



**POLİ (ALKİLOİLETİLAKRİLAT-KO-METİLMETAKRİLAT)
KOPOLİMERLERİNİN ENERJİ DEPOLAMA AMACIYLA
KATI-KATI FAZ DEĞİŞİM MADDESİ OLARAK
SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ömer Faruk ENSARİ

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Doç. Dr. Cemil ALKAN
Tokat-2011
Her hakkı saklıdır.**

T.C
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(ALKİLOİLETİLAKRİLAT-KO-METİLMETAKRİLAT)
KOPOLİMERLERİNİN ENERJİ DEPOLAMA AMACIYLA KATI-KATI FAZ
DEĞİŞİM MADDESİ OLARAK SENTEZLENMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

Ömer Faruk ENSARİ

TOKAT
2011




Her hakkı saklıdır.

Doç. Dr. Cemil ALKAN danışmanlığında, Ömer Faruk ENSARİ tarafından hazırlanan bu çalışma 2/01/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Orhan UZUN

Üye: Prof. Dr. Ahmet SARI

Üye: Doç. Dr. Cemil ALKAN

İmza: 
İmza: 
İmza: 

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum



TEZ BEYANI

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

Ömer Faruk ENSARİ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİ (ALKİLOİLETİLAKRİLAT-KO-METİLMETAKRİLAT)
KOPOLİMERLERİNİN ENERJİ DEPOLAMA AMACIYLA KATI-KATI FAZ
DEĞİŞİM MADDESİ OLARAK SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Ömer Faruk ENSARİ

Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Cemil ALKAN

Faz değişim maddeleri (FDM'ler), enerji depolayan malzemeler içinde yüksek enerji depolama yoğunluğu ve depolama ve salınma aşamasında küçük sıcaklık değişimleri gösteren en popüler maddelerdir. Bu çalışmada, polimerik katı-katı FDM'leri elde etmek için monomer olarak kullanılan 2-hidroksietil akrilat üç farklı yağ asidi ile esterleştirildikten sonra metilmetakrilat ile kopolimerleştirilmiştir. Üretilen monomerlerin farklı oranlarda metilmetakrilat monomerleri ile etkileştirilmesi sonucunda 9 kopolimer sentezlenmiştir. Üretilen kopolimerler yapısal ve ısıl yönden karakterize edilmiştir. Yeni tip FDM sentezlemek için miristik asit, palmitik asit ve stearik asit seçilmiş ve bu materyaller tiyonil klorür ve dimetil formamit katalizörü ortamında açıl klorürlerine dönüştürülmüştür. Yağ asidi açıl klorürleri 2-hidroksietil akrilat monomerine hidroksil grubundan bağlanmıştır. Elde edilen FDM'lerin yapısal olarak karakterize edilmesi için FT-IR spektroskopisi ve NMR spektroskopisi teknikleri kullanılırken molekül ağırlığı tayini GPC tekniği ile yapılmıştır. Sentezlenen FDM'lerin faz geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve bozunma sıcaklıkları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Isıl Gravimetrik Analiz cihazları kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca kristal yapılarının incelenmesi için Polarize Optik Mikroskop kullanılmıştır.

2011, 71 sayfa

Anahtar kelimeler: 2-hidroksietil akrilat, Yağ asidi, Katı-katı faz değişim malzemesi

ABSTRACT

Ms Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(ALKYLOYLETHYLACRYLATE-CO-METHYLMETHACRYLATE) COPOLYMERS AS SOLID SOLID PHASE CHANGE MATERIALS FOR THERMAL ENERGY STORAGE

Ömer Faruk ENSARİ

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

Supervisor: Doç. Dr. Cemil ALKAN

Among energy storage materials, phase change materials (PCMs) with high energy storage density and small temperature variations during storage and release are the most popular materials. In this study, hydroxyethyl acrylate used as monomer has been copolymerized with methylmethacrylate after esterified with three different fatty acids to obtain polymeric solid-solid phase change materials. 9 different polymers have been synthesized as a result of the reaction between produced monomers and methylmethacrylate at different ratios. Produced copolymers were characterized by structural and thermal aspects. For the synthesis of the novel PCMs, miristic acid, palmitic acid, and stearic acid were chosen and they were transformed to acyl chlorides by thionyl chloride in the presence of dimethylformamide catalyst. Fatty acid acyl chlorides were bound to 2-hydroxyethylacrylate monomer from hydroxyl group. FT-IR and NMR spectroscopy techniques were used to characterize the produced PCMs structurally as molecular weight measurements were done using GPC techniques. Phase change temperatures and enthalpies and degradation temperatures of the synthesized PCMs were investigated using Differential Scanning Calorimetry and Thermal Gravimetric Analysis instruments. Besides polarize optical microscopy was used for crystal structures investigation.

2011, 71 pages

Key words: 2-hydroxyethyl acrylate, Fatty acid, Solid-solid phase change material

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam süresince her zaman yanımda olduğunu hissettiğim tavsiyeleri ile bana yol gösteren, bilgilerinden faydalandığım ve ufkumu açan danışman hocam Doç. Dr. Cemil ALKAN'a göstermiş olduğu sabır, anlayış ve destek için teşekkürlerimi sunarım.

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.

Çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan Arş Gör. Dr. Ali KARAIPEKLİ, Derya KAHRAMAN ve Alper BİÇER'e yardımları için teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a (108T865 nolu Proje) teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim ve nerede olurlarsa olsunlar bana sadece bir adım uzaklıkta olan aileme teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Ömer Faruk ENSARİ

Ocak 2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİN	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Enerji depolama metotları.....	4
2.1.1. Duyulur ısı depolama.....	5
2.1.2. Gizli ısı depolama metodu	6
2.2. Gizli ısı depolama maddeleri	9
2.3. FDM'lerin sınıflandırılması.....	10
2.3.1. Parafinler.....	11
2.3.2. Tuz hidratlar.....	13
2.3.3. Polimerler.....	15
2.3.3.1. Çapraz-bağlı polietilen.....	15
2.3.3.2. Polialkoller.....	15
2.3.4. Metaller ve alaşımlar	16
2.3.5. Parafin olmayan organik maddeler	16
2.3.6. Yağ asitleri.....	17
2.3.6.1. Yağ asidi ötektik karışımları.....	20
2.3.6.2. Yağ asidi/inorganik tuz karışımları	22
2.4. Faz değişim maddelerinin uygulama alanları	22
2.5. Polimerik katı-katı faz değişim maddeleri.....	23
3. LİTERATÜR ÖZETLERİ	25
4. MATERYAL ve METOT	27
4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan maddeler	27
4.1.1. Yağ Asitleri.....	27
4.1.1.1. Miristik asit.....	28
4.1.1.2. Palmitik asit	28
4.1.1.3. Stearik asit.....	29
4.1.2. Monomerler	29
4.1.2.1. 2-Hidroksietil akrilat (2-HEA).....	29
4.1.2.2. Metil metakrilat.....	30
4.2. Metod.....	31
4.2.1. Açıl klorür eldesi	31
4.2.2. Yağ asidi bağlanmış monomerlerin hazırlanması.....	32

4.2.3.	KKFDM kopolimerlerinin üretilmesi	32
4.2.3.1.	Üretilen kopolimerlerin genel ve özel adlandırılması.....	33
4.2.4.	Üretilen KKFDM'lerine uygulanan analizler	34
4.2.4.1.	FT-IR analizi.....	34
4.2.4.2.	¹ H NMR analizi	35
4.2.4.3.	Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi.....	36
4.2.4.4.	Termal gravimetrik analiz.....	36
4.2.4.5.	Polarize optik mikroskop analizi	36
4.2.4.6.	GPC analizi.....	36
4.2.4.7.	Viskozite ölçümleri.....	36
5.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	38
5.1.	Katı-katı faz değişim özelliği katan monomerlerin karakterizasyonu	38
5.2.	Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin karakterizasyonu	42
5.3.	Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin karakterizasyonu	50
5.4.	Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin karakterizasyonu	57
	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	65
	KAYNAKLAR	67
	ÖZGEÇMİŞ	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. 2000 yılı verilerine göre Dünya birincil enerji arzının kaynaklara göre dağılımı	2
Şekil 2.1. Gizli ısı depolama maddelerinin sınıflandırılması.....	11
Şekil 2.2. FDM uygulamaları	23
Şekil 2.3. Gizli ısı depolama maddelerinin katı-katı faz değişim maddeleri bakımından sınıflandırılması	24
Şekil 4.1. Yağ asidi açıl klorürü eldesi	31
Şekil 4.2. Yağ asidi açıl klorürü ile 2-HEA monomerinin reaksiyonu	32
Şekil 4.3. Poli (stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerizasyon reaksiyonu..	34
Şekil 5.1. Yağ asitlerinin FT-IR spektrumları	38
Şekil 5.2. Yağ asitleri açıl klorürlerinin FT-IR spektrumları	39
Şekil 5.3. Katı-katı faz değişim malzemesi olarak kullanılacak kopolimerin elde için kullanılan akrilik monomerlerin FT-IR spektrumları	40
Şekil 5.4. Miristoiletilakrilat, palmitoiletilakrilat ve stearoiletilakrilat monomerlerinin FT-IR spektrumları	40
Şekil 5.5. Miristoiletilakrilat, palmitoiletilakrilat ve stearoiletilakrilat monomerlerinin ¹ H NMR spektrumu	41
Şekil 5.6. Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumu.....	42
Şekil 5.7. Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin ¹ H-NMR spektrumu	43
Şekil 5.8. Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC termogramları.....	44
Şekil 5.9. Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG termogramları.....	46
Şekil 5.10. Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin POM görüntüleri	47
Şekil 5.11. Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin viskozite grafikleri	49
Şekil 5.12. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 5.13. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	51

Şekil 5.14. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC termogramları.....	52
Şekil 5.15. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG termogramları.....	53
Şekil 5.16. Palmitik asit ve poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin POM görüntüleri	55
Şekil 5.17. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin viskozite grafikleri	56
Şekil 5.18. Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumu.....	57
Şekil 5.19. Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin ¹ H-NMR spektrumları.....	58
Şekil 5.20. Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC termogramları.....	59
Şekil 5.21. Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG termogramları.....	60
Şekil 5.22. Palmitik asit ve Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin POM görüntüleri	62
Şekil 5.23. Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin viskozite grafikleri	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Enerji depolama çeşitleri	4
Çizelge 2.2. Duyulur ısı depolama maddelerinden bazılarının özellikleri	6
Çizelge 2.3. Bazı parafinlerin erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları	12
Çizelge 2.4. Enerji depolamada en sık kullanılan tuz hidratlar	14
Çizelge 2.5. Parafin olmayan bazı bileşiklerin erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları .	17
Çizelge 2.6. Başlıca yağ asidi kaynakları ve içerdikleri yağ asidi miktarları	18
Çizelge 2.7. Laboratuvar saflıktaki bazı yağ asitlerinin özellikleri	19
Çizelge 2.8. Bazı yağ asidi ikili ötektik karışımları ve DSC ile ölçülen ısı özellikleri .	21
Çizelge 4.1. Miristik asit molekülüne ait fiziksel ve kimyasal özellikler	28
Çizelge 4.2. Palmitik asit molekülüne ait fiziksel ve kimyasal özellikler	28
Çizelge 4.3. Stearik asit molekülüne ait fiziksel ve kimyasal özellikler	29
Çizelge 4.4. 2-HEA monomerinin fiziksel ve kimyasal özellikler	30
Çizelge 4.5. Metil metakrilata ait fiziksel ve kimyasal özellikler	31
Çizelge 4.6. Kullanılan monomer oranları.....	33
Çizelge 4.7. Kopolimerlerin genel ve özel isimlendirilmesi	34
Çizelge 5.1. Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC verileri	45
Çizelge 5.2. Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG bozunma sıcaklık verileri.....	46
Çizelge 5.3. Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin molekül ağırlığı dağılımları	48
Çizelge 5.4. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC verileri.....	53
Çizelge 5.5. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG bozunma sıcaklık verileri.....	54
Çizelge 5.6. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin molekül ağırlığı dağılımları	56
Çizelge 5.7. Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC verileri.....	60
Çizelge 5.8. Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG bozunma sıcaklık verileri.....	61

Çizelge 5.9. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin molekül ağırlığı dağılımları	63
---	----

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
c	<i>Spesifik (özgül) ısı</i> ($J.g^{-1}.^{\circ}C^{-1}$)
C_p	Özgül ısı
T_e	FDM'nin erime sıcaklığı ($^{\circ}C$)
x	Mol kesri (birimsiz)
ΔH_E	Erime gizli ısı ($J.g^{-1}$)
ΔH_k	Karışımın erime gizli ısı ($J.g^{-1}$)
ΔT	Sıcaklık farkı ($^{\circ}C$)
m	Kütle (g)
wt %	Ağırlıkça yüzde miktar
η_{sp}	Relatif viskozite (dL/g)
C	Konsantrasyon (g/dl)
b	Etkileşim parametresi

Kısaltmalar	Açıklama
PET	Plastik şişelerde kullanılan polietilen
KKFDM	Katı-katı faz değişim maddesi
FDM	Faz değişim maddesi
IED	Isıl enerji depolama
GIIED	Gizli ısı ısı enerji depolama
KA	Kaprik asit
LA	Laurik asit
MA	Miristik asit
PA	Palmitik asit
SA	Stearik asit
2-HEA	2-Hidroksietil akrilat
MMA	Metil metakrilat
PEG	Poli etilen glikol
Poli(MEA)	Miristoiletal akrilat polimeri
Poli(PEA)	Palmitoiletal akrilat polimeri

Poli(SEA)	Stearoiletıl akrilat polimeri
PE	Polietilen
WAXD	Geniş Açılı X-ışını spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TDI	Toluen diizosiyanat
MDI	Metilen diizosiyanat
FT-IR	Fourier Transform İnfıred spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
POM	Polarize optik mikroskop
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
DMA	Dinamik mekanik analiz
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
NPG	Neopentil glikol
PET	Plastik şişelerde kullanılan polietilen
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
AIBN	α,α -azobisisobtronitril
DMF	Dimetil formamid
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen

1. GİRİŞ

20. yüzyıl'dan itibaren başlayan teknolojik ve bilimsel alandaki gelişmelerin özellikle baş döndürücü bir hızla ilerlemesi enerji ihtiyacını hızla arttırmış ve buna paralel olarak enerji kaynaklarını da hızla tüketmeye başlamıştır. Enerji ihtiyacının büyük bir kısmının karşılanmasında kullanılan ve birincil enerji kaynağı olarak adlandırılan bu kaynaklar (katı yakıtlar; (kömür ve linyit), petrol, doğalgaz, hidrolik enerji, nükleer enerji) tükenbilir olmalarının yanı sıra kullanımları sırasında çevre problemlerine de yol açmaktadırlar (Keleş, 2003).

Tüm dünyada fosil kökenli yakıtların hızlı bir şekilde azalması insanoğlunu, yenilenebilir enerji kaynakları (güneş, rüzgâr, su gücü, jeotermal v.b) üzerine çalışmalar yapmaya yöneltmiştir. İlerleyen teknolojiyle birlikte enerjiye olan ihtiyacın artması onun sürdürülebilir özellikte olmasını gerektirir. Yenilenebilir enerji kaynakları sürdürülebilir oldukları için bu kaynaklara olan ihtiyaç gittikçe artmaktadır.

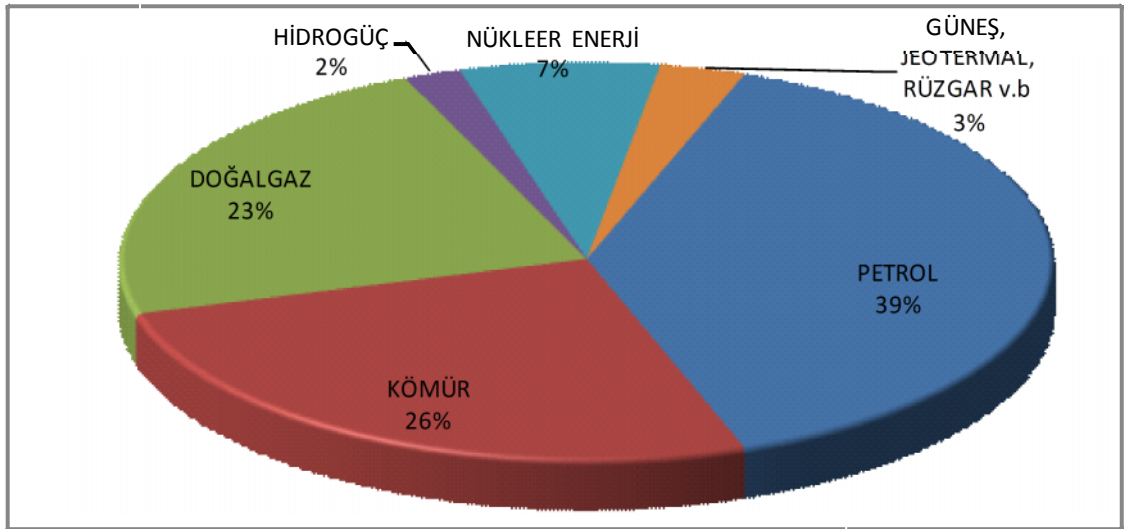
Yenilenebilir enerji kaynakları; dışa bağımlılığı olmayan, maliyeti çok daha düşük olan, çevre kirliliğine sebep olmayan ve sürekli mevcut olan kaynaklardır. Bu kaynaklar 3 gruba ayrılır.

- ✓ Bir ısı yenilenmesinde türeyen enerjiler: “jeotermal, güneş enerjisi, denizlerin yüzeyi ile aşağı kısımlarının sıcaklıkları farkından oluşan okyanusların ısı gücü.”
- ✓ Bir hareket yenilenmesinden türeyen enerjiler: “rüzgâr enerjisi, hidrolik enerji, gelgit enerjisi (med-cezir), dalgalar ve akımlar enerjisi.”
- ✓ Bir madde yenilenmesinden türeyen enerji: “ biokütle grubu yani fotosentez yoluyla türeyen bitkisel maddelerden elde edilen enerjidir” (Tunçbilek, 2005).

Bu alternatif kaynaklardan elde edilen enerjiden, bugüne kadar istenilen düzeyde yararlanılamamıştır. Bununla birlikte, jeotermal, güneş, rüzgâr ve biyokütle enerjisi teknolojilerinin kullanımı yaygınlaşma aşamasındadır. Isıl enerjinin yeraltında

depolanması, özellikle gelişmiş ülkelerde hızlı bir şekilde uygulanırken, güneş enerjisi depolama teknolojisinde yoğun araştırmaların sürdürüldüğü gözlenmektedir.

Şekil 1.1'de 2000 yılı verilerine göre Dünya birincil enerji arzının kaynaklara göre dağılımı görülmektedir. Bu Tabloya göre halen yenilenebilir enerji kaynaklarının toplam enerji tüketimi içerisindeki payı oldukça düşük düzeydedir. Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynaklarından daha yüksek oranlarda faydalanabilmek için daha fazla çalışılması gerekmektedir.



Şekil 1.1. 2000 yılı verilerine göre Dünya birincil enerji arzının kaynaklara göre dağılımı (World Energy Outlook, 2002, IEA)

Enerji, ister yenilenebilir ister yenilenemeyen enerji kaynaklarından elde edilmiş olsun; mevcut enerjinin korunması, depolanması ve depolanan enerjinin ihtiyaç duyulduğu zamanlarda kullanıma sunulması önemli bir konudur. Bu bağlamda yapılan çalışmaların başlıca amacı; enerjinin en verimli şekilde depolanması ve ihtiyacı karşılayacak en uygun dönüşümün geliştirilmesidir. Güneş ve rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kesintili kaynaklar olması nedeniyle, elde edilen enerjinin bu kaynakların olmadığı zamanlarda kullanılabilmesi için, depolanıp saklanabilmeleri gerekir ve bu da ancak enerjinin, başka enerji formlarına dönüştürülmesi ile mümkündür (Tübitak, 2003).

Isıl uygulamalarda elde edilen enerjinin etkili ve yaygın olarak kullanılmasında; verimli, ekonomik ve güvenli bir ısı depolama önemli rol oynamaktadır. Isı; duyulur, gizli ve termokimyasal olmak üzere üç şekilde depolanabilir. Isının bir kimyasal maddede sabit bir faz geçiş sıcaklığında “faz değişimi yoluyla gizli ısı halinde depolanması” diğer depolama metotlarına göre daha caziptir. Faz değişimi yoluyla enerji depolama konusunda yapılan çalışmaların bir kısmı, enerjinin uygun iklim şartlarında depolanabilmesi için uygun faz değişim maddelerinin (FDM) geliştirilmesi ve zenginleştirilmesi konusunda olmuştur. Gizli ısı depolama çalışmaları daha çok katı-sıvı faz değişim malzemeleri üzerinde yapılmıştır. Ancak son zamanlarda yapılan çalışmalar ise, yeni tip enerji depolama maddeleri olarak kullanım alanları bakımından diğer gizli ısı depolama özelliklerine göre daha fazla avantaja sahip olan katı-katı faz değişim malzemeleri (KKFDM) üzerine yoğunlaşmaktadır.

Bu çalışmada, enerji depolama için FDM olarak akrilik monomere (2-HEA) farklı yağ asitleri (miristik asit, palmitik ve stearik asit) takıldıktan sonra metilmetakrilat ile kopolimeştirilerek hazırlanması, ısı özellikleri ve ısıl güvenirliliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Enerji Depolama Metotları

Enerjinin depolanması, teknoloji uzmanlarının ve bilim adamlarının günümüzde yoğun şekilde uğraştıkları konuların başında gelmektedir. Bu konu üzerine yapılan çalışmalarda temel olarak, enerjinin verimli bir şekilde depolanması ve ihtiyaç duyulduğunda depolanan enerjinin kullanılması amaçlanmaktadır. Depolanan enerjinin gerektiği zamanlarda etkili ve yaygın olarak kullanılmasında verimli, ekonomik ve güvenli bir enerji depolama metodu önemli bir rol oynamaktadır. Enerji Çizelge 2.1’de gösterildiği gibi mekanik, elektrik, kimyasal ve ısı enerjisi depolama gibi farklı şekillerde depolanabilir. Bu enerji depolama yöntemleri arasında şüphesiz ki en verimli ve ekonomik olanı ısı enerjisi depolama yöntemidir. Isı enerjisi depolamada enerji; duyulur ve gizli olmak üzere iki şekilde depolanabilir. Gizli ısı enerjisi depolama (GIED) sistemlerinde enerji, bir faz değişim maddesi (FDM)’nin erimesi esnasında depolanır ve soğuması esnasında da geri kazanılır. GIED; yüksek ısı depolama yoğunluğu ve küçük sıcaklık aralığında ısı yüklemesi ve boşaltma özelliklerinden dolayı ısı enerjisi depolama yöntemleri arasında şüphesiz en cazip olan metottur (Abhat, 1983; Zalba ve ark., 2003).

Çizelge 2.1. Enerji depolama çeşitleri (Arslan, 1993)

Isı Enerjisi Depolama	Mekanik Enerji Depolama	Elektrik ve Magnetik Enerji Depolama	Kimyasal Enerji Depolama
a) Duyulur ısı	a) Potansiyel	a) Elektriksel kapasitörlerde	a) Sentetik yakıtlar
b) Gizli ısı	b) Kinetik	b) Elektromagnetlerde	b) Termokimyasal
	c) Sıkıştırılmış gaz içinde depolama	c) Süperiletken bobinler ve magnetlerde depolama	c) Elektrokimyasal
			d) Fotokimyasal

Isı enerjisi; duyulur, gizli ve termokimyasal ya da bunların kombinasyonu olarak bir maddenin iç enerjisinde değişim meydana gelmesiyle depolanır. Duyulur ısı depolamada ısı enerjisi bir katı veya sıvının sıcaklığının artırılması ile depolanır. Gizli

ısı depolama; maddenin katıdan-sıvıya veya sıvıdan gaza ya da tersine bir faz değişimine uğramasıyla enerjinin soğurulması ya da salınmasına dayanır. Termokimyasal enerji depolama ise enerjinin tamamen tersinir bir kimyasal reaksiyonda kopan ve yeniden oluşan kimyasal bağlarda soğurulması ve salınmasına dayanır. Bu durumda sistemde depolanan ısı, reaksiyonun endotermik ısısına, dönüşüm derecesine ve depolama maddesinin miktarına bağlıdır.

2.1.1. Duyulur Isı Depolama

Duyulur ısı depolamada, enerji katı ya da sıvı maddelerin ısı kapasitesi özelliğinden yararlanılarak bu maddelerin sıcaklarının arttırılmasıyla depolanır. Sıcaklığı T_1 ve kütlesi m olan bir madde T_2 sıcaklığına kadar ısıtılırsa, maddenin ısı kapasitesi özelliğinden dolayı depolanan duyulur ısı miktarı aşağıdaki formülle hesaplanabilir.

$$Q = m.C_p.(T_2 - T_1) = V.\rho.C_p.\Delta T \quad (1)$$

Burada V (m^3) maddenin hacmini, ρ (kg/m^3) maddenin yoğunluğunu ve C_p (kJ/kg) sabit basınçtaki özgül ısıyı göstermektedir. Yukarıdaki bağıntıdan görüldüğü gibi ΔT sıcaklık farkında ve belli bir hacimde daha fazla ısı enerjisi depolamak için maddenin hacimsel özgül ısısı ($\rho.C_p$) büyük olmalıdır. Ancak duyulur şekilde ısı depolanmasında faydalanılan maddenin hacimsel özgül ısısının büyük olmasının yanında, yanma ve alevlenme özelliğinin olmaması, maddenin uzun süre (10-15 yıl) özelliklerini muhafaza etmesi, toksik ve korozyon etkisinin bulunmaması istenir. Bunların yanında maddenin kolay temin edilebilir ve ucuz olması da gerekir. Duyulur ısı depolamada enerji; su, toprak, kum, seramik tuğlalar, kaya yatakları, uygun yağ, hava gibi depolama ortamlarından faydalanılarak depolanır. Pratikte temin edilebilme kolaylığı ve ucuzluğu sebebiyle daha çok su veya çakıl taşı tercih edilmektedir. Çizelge 2.2'de duyulur ısı depolama maddelerinden bazılarının özellikleri verilmiştir.

Duyulur ısı depolama araçlarıyla depolanan enerji miktarı, depo giriş ve çıkış sıcaklıkları arasındaki farkla, depolama ortamının büyüklüğüyle ve ortamın ısı kapasitesiyle orantılıdır (Dinçer ve Dost, 1996).

Duyulur ısı depolama sistemlerinin en cazip özelliklerinden biri, ısı yükleme ve boşaltma işlemlerinin tersinir olmasıdır. Yani, sistemin ekonomik ömrü boyunca bu maddelerin ısıyı depolama ve boşaltma özellikleri devam eder.

Çizelge 2.2. Duyulur ısı depolama maddelerinden bazılarının özellikleri

Madde	Yoğunluk (kg/m ³)	Özgül ısı (kJ/kgK)
Su	1000	4,198
Çakıl taşı	2500-3500	0,88
Demir	7860	0,50
Beton	2250	0,65
Su-Etilen Glikol (50/50)	1050	3,47

Duyulur ısı depolama genel işletimleri sırasında bazı dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlar şu şekilde sıralanabilir:

- i) Isı depolama esnasında depolama sıcaklığı sürekli olarak arttığından sistemdeki ısı kayıpları fazladır.
- ii) Sistemden ısı çekerken depolama sıcaklığı sürekli düştüğünden ısı akış dağılımı oldukça düzensizdir.
- iii) Isı depolama işlemi çevre sıcaklığından oldukça yüksek olduğu için iyi bir izolasyon gereklidir (Keleş, 2003).

2.1.2. Gizli Isı Depolama Metodu

Maddelerin faz değişimi esnasında, iç enerjilerindeki artış ile sabit sıcaklıkta faz değiştirerek enerji depolanması olayına “gizli ısı depolama” denir. Gizli ısı depolama sistemlerinde; sabit sıcaklık aralığında eriyen veya buharlaşan kısacası faz değişimine uğrayan bir faz değişim maddesi (FDM) kullanılır.

Gizli ısı depolama ortamı olarak kullanılan FDM'nin enerji depolama kapasitesi aşağıdaki şekilde verilir.

$$Q = m\Delta h_E + \int_{ilk}^E mC_P dT + \int_E^{son} mC_P dT \quad (2)$$

$$= m[\Delta h_E + C_k(T_{son} - T_{ilk}) + C_s(T_{son} - T_E)] \quad (3)$$

Gizli ısı depolama duyulur ısı depolama ile karşılaştırıldığında edildiğinde bazı üstün özelliklere sahip olduğu görülür. Bunların en önemlisi faz değişimli ısı enerji depolama maddelerinde belirli bir miktarda ısının depolanması için gerekli hacmin, aynı miktar ısının duyulur ısı şeklinde depolanması için gerekli hacimden daha küçük olmasıdır. Böylece çok daha az malzeme kullanılarak daha fazla ısı depolanabilir. Bu yöntemin bir diğer avantajı da, depodan ısı çekilme esnasında depo sıcaklığının yaklaşık olarak sabit kalmasıdır. Fakat duyulur ısı depolamaya göre maliyeti daha yüksektir (Kılıç, 1983).

Gizli ısı depolama metodunun diğer metotlara göre üstün yanlarını genel olarak şöyle sıralamak mümkündür:

- (a) Duyulur ısıya göre ısı depolama kapasitesi daha yüksektir ve kullanılan ısı deposu hacmi daha küçüktür.
- (b) FDM'nin birim kütlelerinin ısı depolama kabiliyeti daha yüksektir.
- (c) FDM'nin faz değişim sıcaklığı, sabit sıcaklıkta depolama ve geri kazanım için uygundur.
- (d) Sabit sıcaklıkta ısı gerektiren uygulamalar için uygundur (Mazman, 2000).

Sabit bir sıcaklıkta ısının soğurulması ya da salıverilmesi şeklinde gerçekleşen gizli ısı depolama metodunda beş farklı faz değişim tipine rastlanır: a) katı-katı b) katı-sıvı c) sıvı-gaz d) katı-gaz e) sıvı-sıvı. Fakat sadece pratikte uygulanabilir olanlar katı-sıvı ve katı- katı faz değişimleridir (Wang ve ark., 2000). Katı-gaz ve sıvı-gaz geçişleri daha yüksek erime gizli ısısına sahiptir ancak faz geçişi esnasında hacim değişiminin büyük olması depolama kabı problemini ortaya çıkarır ve ısı enerji depolama sistemlerinde

potansiyel kullanımını sınırlar. Hacimde meydana gelen büyük değişim sistemi daha karmaşık hale getirir.

Katı-sıvı geçişleri ekonomik bakımından ısı depolama sistemleri için yaygın olarak kullanılan uygun faz değişim tipidir. Bu faz değişimi esnasında hacim değişimi (% 10 veya daha az) oldukça küçüktür. Ancak katı-sıvı faz değişim malzemelerinin daha verimli kullanılabilmesi için kapsüllenmesi ya da uygun kaplara yerleştirelmesi gerekir. Bu durum maliyeti arttırır. Katı-katı geçişlerinde ise enerji; madde bir kristal halinden diğerine dönüştüğü zaman depolanır. Bu geçiş küçük hacim değişimine sahiptir. Katı-katı geçişli FDM'ler daha yumuşak depolama kabı ve daha iyi dizayn esnekliğine sahiptirler (Wang ve ark., 2000; Pillai ve ark., 1976).

Bu tip FDM'ler birçok önemli avantaja sahiptir:

- ✓ Polimerik KKFDM'ler sıcak basma kalıplama, ekstrüzyon ve benzeri yöntemlerle doğrudan kalıplanarak şekillendirilebilme avantajına sahiptirler.
- ✓ Katı-katı FDM'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.
- ✓ Katı-katı faz değişim maddelerinin kullanılması durumunda korozif etki söz konusu olmaz.
- ✓ Katı-katı FDM'lerin muhafazası için depolama kapları gerekmez ve dolayısıyla maliyetleri düşüktür.
- ✓ Katı-katı FDM'lerin faz değişimi boyunca sızması söz konusu değildir.
- ✓ Katı-sıvı faz geçişli FDM'lere nazaran katı-katı faz geçişli FDM'lerin kokusu yok denecek kadar azdır.

Ancak şu ana kadar bilinen katı-katı faz değişim malzemelerinde geçiş sıcaklıklarının genellikle çok yüksek ya da düşük olması gibi ve ısıl davranışın sürekli olmaması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu eksiklikler KKFDM'lerin uygulanabilirliğini sınırlamaktadır.

2.2. Gizli Isı Depolama Maddeleri

Uygun bir sıcaklık aralığında faz değişimine uğrayan maddeler (FDM) aynı zamanda gizli ısı depolama maddeleridir. Ortam sıcaklığı artıyorken FDM katıdan sıvıya faz değiştirir. Faz değişimi endotermik bir işlemdir ve bu nedenle FDM ısı absorplar. Faz değişim sıcaklığına ulaşıldığı zaman depolama maddesinde depolanan ısı maddeyi eritmeye başlar. Erime işlemi tamamlanıncaya kadar sıcaklık sabit kalır. Maddenin faz değişim işlemi (erime) süresince depolanan ısı, gizli ısı olarak adlandırılır. Gizli ısı depolama maddeleri, çok küçük sıcaklık değişimi ile büyük miktarda ısı depolayabilirler ve bu yüzden yüksek depolama yoğunluğuna sahiptirler. Faz değişimleri sabit sıcaklıkta meydana geldiğinden dolayı enerjiyi sabit bir sıcaklıkta depolarlar. Gizli ve duyulur ısı depolama maddeleri mukayese edildiği zaman gizli ısı depolama maddelerinin tipik olarak 5-10 kat daha yüksek bir depolama yoğunluğuna sahip olduğu görülür (Garg ve ark., 1985; Hasnain 1998). Gizli ısı depolama geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilir ve FDM olarak kullanılacak birçok maddenin erime sıcaklıkları ve erime ısıları bilinmektedir. Isıl enerji depolama sistemlerinin dizaynında kullanılacak FDM istenilen termodinamik, kinetik, kimyasal ve ekonomik özelliklere sahip olmalıdır (Hale ve ark., 1971; Garg ve ark., 1985; Budhi ve ark., 1994).

Gizli ısı depolama sistemlerinde kullanılan FDM'lerde olması istenilen özellikler aşağıdaki gibidir (Garg ve ark., 1985; Lane, 1983).

Termodinamik özellikler

İstenilen sıcaklık aralıklarında eriyebilme özelliği olmalı

Birim hacim veya kütleye düşen erime veya katı-katı faz geçişinin gizli ısı yüksek olmalı

Öz ısıları yüksek olmalı

Öz kütleleri yüksek olmalı (az hacim kaplamalı)

Isı iletkenliği yüksek olmalı

Uygun erime sıcaklığına sahip olmalı

Faz değişimi esnasında büyük hacim değişimi göstermemeli

Kinetik özellikler

Aşırı soğuma davranışı göstermemeli ve aynı zamanda hızlı bir çekirdekleşme gerçekleştirilebilmeli

Kimyasal özellikler

Kararlı olmalı, çabuk bozulmamalı

Maddenin kullanım ömrü sabit ve uzun olmalı

Zehirleyici, yanıcı, patlayıcı ve korozif olmamalı

Ekonomik özellikler

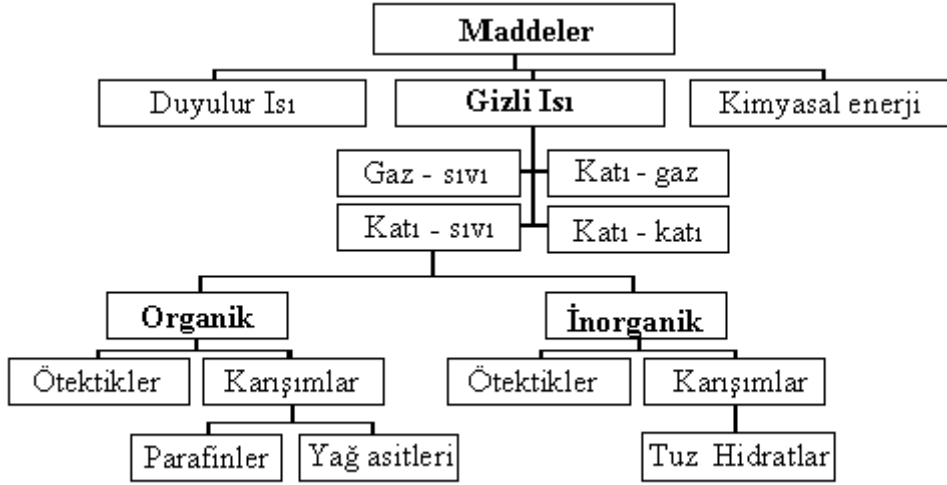
Uygulama alanı geniş olmalı

Madde bol ve ucuz olmalı

2.3. FDM'lerin Sınıflandırılması

FDM'ler genel olarak Şekil 2.1'de gösterildiği gibi sınıflandırılabilirler. Erime sıcaklığı ve erime gizli ısısı bakımından FDM olarak tanımlanabilecek çok sayıda organik, inorganik ve bunların ötektik karışımları mevcuttur. Bu nedenle FDM'lerin birçoğunun erime sıcaklıkları ve depolama ortamı için gerekli özellikleri tatmin edici değildir.

İdeal bir ısı depolama ortamı için gerekli tüm özelliklere sahip FDM mevcut olmadığı için mevcut maddelerin kullanılması gerekir ve sistemin dizaynı ile zayıf olan özelliklerin iyileştirilmesi gereklidir. Örneğin FDM'lerin ısı iletkenliğini arttırmak için metalik kanatçıklar kullanılabilir. Depolama maddelerine çekirdekleştirici ilavesi ile aşırı soğumanın üstesinden gelmek mümkündür. FDM'ler çok farklı ısı ve kimyasal davranış göstermelerinden dolayı her bir alt grubun özellikleri aşağıda detaylı olarak tartışılmıştır.



Şekil 2.1. Gizli ısı depolama maddelerinin sınıflandırılması (Zalba, 2003)

2.3.1. Parafinler

C_nH_{2n+2} tipi normal parafinler çok benzer özelliklere sahip doymuş hidrokarbon ailesindedir. Karbon sayıları C_5 ve C_{15} arasında olan parafinler sıvı haldedirler ve geriye kalanlar katı yağ kıvamındadırlar. Parafin yağ en çok kullanılan ticari organik ısı depolama maddesidir (Lane, 1983; Hale ve ark., 1971). Parafin yağlar başlıca erime sıcaklıkları 23-67 °C arasında olan hidrokarbon zincirlerinden oluşurlar (Abhat, 1983). Ticari derecedeki parafin yağlar petrol destilasyonundan elde edilirler. Bu nedenle saf halde değildirler ve farklı hidrokarbonların bir karışımı şeklindedirler. Parafinlerde genelde ortalama hidrokarbon zinciri ne kadar uzun ise, erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları da o kadar yüksektir (Himran ve ark., 1994). Bazı parafinlerin özellikleri Çizelge 2.3’de verilmiştir. Parafinler bir çok üretici firmadan kolaylıkla temin edilebilirler ve genellikle maliyetleri tuz hidratlardan daha yüksektir (Lane, 1983; Hale ve ark., 1971).

Avantajları: Parafin yağlar erime süresince faz ayrımı göstermezler ve kimyasal olarak kararlıdırlar. Sharma ve ark., (1998,1999;2002); ticari derecedeki parafin yağların 1500 kez tekrarlanan ısıl dönüşümden sonra ısıl fiziksel özelliklerindeki değişimler bakımından oldukça güvenilir olduklarını rapor etmişlerdir. Parafin yağlar tekrarlanan erime/katılaşma dönüşümlerinden sonra ısıl özelliklerinde düzenli azalma göstermezler. Parafin yağlar Çizelge 2.3’de gösterildiği gibi yüksek erime gizli ısısına sahiptirler.

Aşırı soğuma eğilimi göstermezler bu nedenle çekirdekleştirici madde gerektirmezler (Lane, 1983; Budhi ve ark., 1994; Hasnain, 1998). Metalden yapılu bütün depolama kaplarında korozyona neden olmazlar ve ısı depolama sistemlerinde kolaylıkla kullanılabilirler (Lane, 1983).

Çizelge 2.3. Bazı parafinlerin erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları (Lane, 1983; Abhat, 1983; Garg ve ark., 1985; Buddhi, 1994; Hale ve ark., 1971; Sharma, 1999)

Bileşik	“C” atomu sayısı	Erime Sıcaklığı(°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	Isıl iletkenlik (W/mK)	Gizli ısı (kJ/kg)
n-Dodekan	12	-12	750	0,21 ^K	-
n-Tetradekan	14	4,5-5,6	771		231
n-Pentadekan	15	10	768	0,17	207
n-Hekzadekan	16	18,2	774	0,21 ^K	238
n-Oktadekan	18	28,2	814 ^K , 775 ^S	0,35 ^K , 0,149 ^S	245
n-Nonadekan	19	31,9	912 ^K , 769 ^S	0,21 ^K	222
n-Dokosan	22	44			249
n-Trikosan	23	47			234
n-Tetrakosan	24	51			255
n-Pentakosan	25	54			238
Parafin wax	-	32	785 ^K , 749 ^S	0,514 ^K , 0,224 ^S	251
n-Hekzakosan	26	56	770	0,21	257
n-Heptakosan	27	59	773		236
n-Oktakosan	28	61	910 ^K , 765 ^S		255
n-Triakontan	30	65			252
n-Dotrikontan	32	70			-

K: katı; S: sıvı

Dezavantajları: Parafinler Çizelge 2.3'den görülebileceği gibi katı halde düşük ısı iletkenliğe sahiptirler. Düşük ısı iletkenliğe sahip olmaları katılaşıma işlemi süresince ısı transfer hızının yüksek olması gerektiği durumlarda büyük bir problem teşkil etmektedir. Velraj ve ark., (1998); bu problemin kanatçıklı depolama kapları, metalik dolgular ya da gizli/duyulur ısı depolama sistemlerinin bir kombinasyonu kullanılarak azaltılabileceğini rapor etmişlerdir. Hale ve ark., (1971); sistem performansını arttırmak için alüminyumdan yapılmış bal petekleri geliştirmişlerdir. Parafinler katı-sıvı faz değişimi esnasında büyük hacim değişimi gösterirler. Bu özellik depolama kabının tasarımında birçok probleme sebep olur (Hasnain, 1998). Tuz hidratların aksine ticari parafinler genellikle iyi belirlenebilen bir erime noktasına sahip değildirler. Parafinler yanıcıdır fakat bu sorun özel kapların kullanılması ile kolaylıkla giderilebilir (Himran ve ark., 1994; Hale ve ark., 1971, Hasnain, 1998).

2.3.2. Tuz Hidratlar

Tuz hidratlar en eski ve en çok incelenen ısı depolama maddeleridir (Lane, 1983). Tuz hidratlar, katılaştığında bir kristalin matriks ile birleşen tuz ve sudan oluşur. Saf halde veya ötektik karışım şeklinde kullanılabilirler (Abhat, 1983). Enerji depolama amaçlı en sık kullanılan tuz hidratların özellikleri Çizelge 2.4'de verilmiştir. 15-117°C sıcaklık aralığında erime noktasına sahip birçok farklı tuz hidrat vardır (Lane, 1983).

FDM'lerin önemli bir grubunu tuz hidratlar oluştururlar ve bu maddelerin gizli ısı ısı iletkenliği enerji depolama sistemlerinde kullanımı yoğun olarak araştırılmaktadır. Tuz hidratlar düzenli, düzensiz ve yarı düzenli olmak üzere üç tip erime davranışı gösterirler. Düzenli erime susuz tuz erime sıcaklığında hidrat suyunda tamamen çözündüğü zaman meydana gelir. Düzensiz erime susuz tuz erime sıcaklığında hidrat suyunda tamamen çözünmediği zaman meydana gelir. Yarı düzenli erime ise katı ve sıvı faz, faz değişimi süresince dengede olduğu zaman meydana gelir.

Avantajları: Tuz hidratların maliyetlerinin düşük olması ve kolaylıkla temin edilebilir olmaları onları ısı depolama uygulamaları için oldukça cazip yapar (Lane, 1989). $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ maliyeti yüksek olmayan ve bol miktarda bulunan iki tuz hidrattır (Lane, 1983). Tuz hidratlar diğer ısı depolama maddeleri ile mukayese

edildikleri zaman keskin bir erime noktasına ve yüksek ısı iletkenliğe sahiptirler. Isıl iletkenliklerinin yüksek olması depolama ünitesi içinde ve dışında ısı transferini arttırmaktadır. Yüksek erime gizli ısısına sahip olmaları, ısı depolama sisteminin hacmini azaltmaktadır. Tuz hidratlar diğer FDM'lerden daha küçük hacim değişimi gösterirler. Hacim değişiminin küçük olması depolama kabı tasarımı için kolaylık sağlamaktadır.

Dezavantajları: Tuz hidratların sahip oldukları en büyük dezavantajları faz ayrımı ve aşırı soğuma davranışı göstermeleridir. Faz ayrımı diğer tuz hidratların ya da dehidrat tuzların oluşmasıdır ve bu olay mevcut ısı depolama kapasitesini azaltır.

Çizelge 2.4. Enerji depolamada en sık kullanılan tuz hidratlar

Tuz hidratlar	Erime noktası	Yoğunluk (kg/m ³)	Erime ısısı (J/g)
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	31,6 °C	1460,0	252,16
Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O	32-36 °C	1440,0	248,48
CaCl ₂ .6H ₂ O	27-32 °C	1710,0	187,49
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	36,0 °C	1520,0	274,22

Faz ayrımının meydana gelmesi, karışımın ısı depolama karakteristiklerini negatif olarak etkilemesine ve ısı depolama karakteristiklerini zamanla azaltmasına rağmen bu problem jelleştirici ve kalınlaştırıcı karışımların kullanılması ile belirli derecede azaltılabilir (Abhat, 1983; Lane, 1983). Tuz hidratlar aşırı soğuma davranışı gösterirler çünkü diğer FDM'ler gibi donma noktalarında kristallenmeye başlamazlar. Bu sorun ısı depolama ortamında kristal büyümesini başlatmak için uygun çekirdekleştirici maddelerin kullanılmasıyla giderilebilir. Lane (1983); bilinen birçok tuz hidrat için geniş kapsamlı bir çekirdekleştirici madde listesi önermiştir. Abhat (1983); Na₂SO₄.10H₂O'un 1000 erime/katılaşma dönüşümünden sonra erime gizli ısısında %73'ün üzerinde azalma olduğunu ve CaCl₂.6H₂O'un açık havada sadece iki dönüşümden sonra ayrıştığını rapor etmiştir.

Tuz hidratlarla karşılaşılan diğer bir problem ısı enerji depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanılan metal kaplarda korozyona neden olmalarıdır (Abhat, 1983). FDM'nin depolama kabı ile uygunluğu, kullanılmadan önce kontrol edilmelidir.

2.3.3. Polimerler

2.3.3.1. Çapraz-bağlı Polietilen

Çapraz bağli polietilen (PE), sıvı hale dönmesini engelleyen zayıf çapraz bağlara sahip ve plastik şişelerde kullanılan polietilene (PET) çok benzerdir. Kristalin yapısı bozulduğu zaman ve tekrar oluştuğu zaman enerji depoladığı için katı-sıvı FDM'ye benzer. Çapraz bağli polietilen (PE) katı-sıvı FDM'den daha kararlıdır ve başka bir madde içinde depolanmaksızın kullanılabilir.

Avantajları: Çapraz bağli polietilen (PE) diğer FDM'lerden daha yüksek maliyete sahip olmasına rağmen depolama kabı gerektirmez. Bu nedenle ısı depolama sisteminde kullanılabilmesi için düşük maliyette elde edilmeleri gerekir. Çapraz bağli polietilen toksik değildir ve kimyasal olarak inerttir.

Dezavantajları: Çalışma sıcaklıklarının 110-140°C oluşu yüzey ısıtma ve su ısıtma gibi bazı uygulamalar için çok yüksektir. Isı depolama uygulamalarında kullanılacak çapraz bağli polietilen şu an için mevcut değildir.

2.3.3.2. Polialkoller

Polialkoller, daha düşük sıcaklıkta heterojen halden daha yüksek sıcaklıklarda yüzey merkezli kübik şeklinde bir yapı değişimi ile enerjiyi depolar (Wang ve ark., 2000). Polialkoller küçük hacim değişimi gösterme, akma davranışı ve faz ayrışması göstermeme gibi katı-sıvı FDM'lerin üzerinde birçok avantaja sahiptirler (Wang ve ark., 2000). Bu avantajların yanında düşük gizli ısı değerine, yüksek faz değişim sıcaklığına ve yüksek maliyete sahip olma gibi dezavantajları vardır. Wang ve ark., (2000); polialkollerin erime sıcaklığını istenilen bir çalışma sıcaklığına ayarlamak için birbirleriyle karıştırılabileceğini (örneğin Neopentil Glikol(NPG)/Pentaeritritol(PE) ve

Neopentil Glikol(NPG)/Trihidroksi metil–Amino metan (TAM) sistemleri) rapor etmişlerdir.

2.3.4. Metaller ve Alaşımalar

Metaller ve alaşımların faz değiştiren madde olarak kullanılmalarındaki en büyük dezavantajları, maliyetlerinin yüksek olması ve depolama glg göstermeleridir. Buna rağmen ısıl iletkenlikleri çok iyidir. Alaşımların çoğunun faz değişim sıcaklıkları 343 ile 956 °C arasındadır. Fakat metaller ve alaşımlar depolama ortamı olarak pek tatmin edici özelliklere sahip olmadıkları için kullanımları pek tercih edilmemektedir.

2.3.5. Parafin Olmayan Organik Maddeler

Parafin olmayan organik maddeler; yağ asitleri, esterler, alkoller ve glikoller gizli ısı depolama için aday maddelerin en geniş kategorisini oluştururlar. Lane (1983;1989), Abhat (1983) ve Buddhi ve ark., (1994); organik maddeler üzerine yoğun bir araştırma yürütmüşlerdir ve enerji depolama için uygun çok sayıda ester, yağ asitleri, alkoller ve glikoller belirlemişlerdir. Bu organik maddeler yağ asitleri ve diğer parafin olmayan organik maddelerin alt gruplarıdır. Parafin olmayan organik maddeler çeşitli özelliklere sahip çok sayıda FDM'den oluşur. Bu maddelerin her biri çok benzer özelliklere sahiptirler. Parafin olmayan organik maddelerin bazıları izelge 2.5'de listelenmiştir. Çizelge 2.5'de parafin olmayan bazı organik bileşiklerin erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları verilmiştir.

Enerji depolama ortamı olarak kullanılan parafin olmayan organik maddeler genellikle aşağıdaki özelliklere sahiptirler.

- Yüksek füzyon ısıları vardır.
- Alevlenme zellikleri yoktur.
- Düşük ısıl iletkenliğe sahiptirler.
- Düşük oranda zehirlenme özelliğine sahiptirler ve yüksek sıcaklıklara dayanıksızdırlar (Keleş, 2003).

Çizelge 2.5. Parafin olmayan bazı bileşiklerin erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları (Lane, 1983; Abhat, 1983; Garg ve ark., 1985; Buddhi, 1994; Hale ve ark., 1971; Sharma, 1999)

Bileşik adı	Erime Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	Gizli Isı (kJ/kg)
Formik asit	7,8	1226,7 (15°C)	247
Asetik asit	16,7	1050 (20°C)	187
Gliserin	17,9	1260 (20°C)	198,7
Polietilen glikol 600	20-25	1100 (20°C)	146
Kaprilon	40	-	259
1-Sikloheksiloktadekan	41	-	218
4-Heptadekanon	41	-	197
3-Heptadekanon	48	-	218
2-Heptadekanon	48	-	218
Metil behenat	52	-	234
Bal mumu	61,8	950	177
Asetamit	81	1159	241
4-Heptadekanon	41	-	197

2.3.6. Yağ Asitleri

Yağ asitleri trigliserit denilen yağlardan elde edildikleri için bu adı taşırlar. Genel kimyasal formülü; $CH_3(CH_2)_nCOOH$ şeklindedir. Yağ asitleri hidrolizle ayrıştırıldığında yağ asidi karışımı ve seyreltik gliserin oluşur. Daha sonra ele geçen yağ asitleri ayrıştırılır, rafine edilir ve istenilen saflık derecesine saflaştırılır. Yağ asitleri ticari olarak elde edilebilirler. Yağ asitlerinin üretimleri için gereken ham maddelerin doğal olması (bitkisel ve hayvansal kaynaklı) önemli bir avantajdır. Bu durum, dünyanın giderek azalan mineral ve fosil yakıtı rezervlerinden bağımsız olarak sürekli bir kaynak sağlar.

Trigliseridler büyük çoğunlukla hayvansal yağlarda ve sebzelerde yenilemez yağ formunda bulunurlar. Çizelge 2.6'da, başlıca yağ asidi kaynakları ve içerdikleri yağ asidi miktarları (yüzde olarak) verilmiştir (Feldman ve ark., 1989).

Çizelge 2.6. Başlıca yağ asidi kaynakları ve içerdikleri yağ asidi miktarları (Feldman ve ark., 1989)

Doymuş yağ asitleri	Hindistan Cevizi(%)	Hurma Yağı(%)	Buğday yağı(%)	Domuz eti yağı(%)	Sığır eti Yağı(%)
Kaprik	4-9	–	–	–	–
Laurik	43-50	–	–	–	–
Miristik	15-21	0-2	–	0-2	2-6
Palmitik	7-11	38-48	7-19	20-28	20-35
Stearik	2-4	3-6	2-4	15-25	15-25

Ayrıca, yağ asidi esaslı FDM'ler başlıca dört kategoride üretilebilir:

- (1) Doğal olarak meydana gelen trigliseritler;
- (2) Trigliseritlerin asitlerinin hidratları ve onların karışımları;
- (3) Doğal olarak meydana gelen trigliseritlerin yağ asidi esterleri;
- (4) Arıtılmış/sentezlenmiş trigliserit ürünlerin ayrılma ve transesterleşme işlemleri

Isıl enerji depolama sisteminde enerji depolama amacıyla en sık kullanılan yağ asitlerinin erime sıcaklıkları 30-70°C ve erime gizli ısıları ise, 150-210 J.g⁻¹ aralığındadır. Laboratuar saflıktaki (>%98 saflık) bazı yağ asitlerinin üretici firmalar tarafından belirlenmiş erime sıcaklıkları ve erime ısıları Çizelge 2.7'de verilmiştir (Feldman ve ark., 1989).

Çizelge 2.7. Laboratuvar saflıktaki bazı yağ asitlerinin özellikleri (Feldman ve ark., 1989)

Yağ asidi	Kimyasal formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime sıcaklığı (°C)	Donma sıcaklığı (°C)	Erime ısısı (J/g)
Miristik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	228,37	54,4	51,4	198,3
Palmitik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	256,43	62,9	62,4	215,9
Stearik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	284,49	69,6	69,4	252,7

Yağ asitleri, özellikle tuz hidratlar için belirtilen problemlerin hiç birini taşımazlar ve ayrıca, enerji depolama için gerekli tüm termodinamik, kinetik, kimyasal ve ısı özelliklerine sahiptirler. Yağ asitlerinin erime ısıları parafinlerle karşılaştırılabilecek kadar yüksektir. Yağ asitleri, birçok parafin ve tuz hidrata göre daha uygun erime sıcaklığına sahiptir. Yağ asitleri ayrıca, faz değişimi esnasında küçük hacim değişimi gösterirler. Aşırı soğuma davranışı göstermeyen, iyi bir kimyasal kararlılığa, oda sıcaklığında düşük buhar basıncına sahip bu maddeler toksik ve aşındırıcı değildirler (Feldman ve ark., 1989;; Sarı ve Kaygusuz, 2001a,b). Yağ asitleri genellikle inorganik tuz hidratlar ve ham parafinlerden daha pahalıdır. Ancak, talepteki bir dalgalanmayla iyileştirilmiş ihracat ve ekonomisiyle, yağ asitlerinin maliyetinin düşmesi beklenmektedir.

Baran ve Sarı (2003), Sarı (2003), Sarı ve Kaygusuz (2001a,b; 2002); yağ asitlerinin ısı enerji depolaması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Hem yağ asitlerinin ısı-fiziksel özelliklerini hem de silindirik kapsüller içinde depolanan yağ asitlerinin tekrarlanan ısı dönüşüm sayısının artışının faz değişim sıcaklığı üzerindeki etkisini incelediler. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde; FDM'lerin erime gizli ısıları ve erime sıcaklıklarının, ısı dönüşüm sayısının artmasıyla azaldığını belirlediler.

2.3.6.1. Yağ Asidi Ötektik Karışımları

İklim şartları bakımından bir IED sisteminde arzu edilen erime sıcaklığına sahip FDM'ni bulmak zordur. Bu yüzden, erime sıcaklığını istenilen bir sıcaklığa ayarlayacak bir metodu kullanmak gerekir. Bu metod, molekül ağırlığı küçük olan bir FDM'nin molekül ağırlığı yüksek olan FDM'ye istenen mol ya da kütle oranında katılması şeklinde tanımlanabilir. Karışım oranının seçimi tamamen keyfidir. Ancak, ötektik bileşim oranının önceden kestirilip bu oranlarda ek karışımlar hazırlanmalıdır. Hazırlanan her bir karışımın erime ısıları ve erime sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz tekniğiyle belirlenir. Daha sonra, sıcaklık-bileşim oranı diyagramı oluşturularak karışımın ötektik bileşim oranı ve ötektik erime noktası belirlenir.

Yağ asitleri ötektik karışımları kullanılarak iklim şartlarına uygun erime sıcaklığına sahip FDM'ler hazırlanabilir. Yağ asitleri diğer FDM'lere kıyasla, üstün bazı ısı, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip oldukları için, bu asitlerden oluşturulacak ötektik FDM karışımlarının da benzer özellik göstermesi beklenebilir. Bu sebeple, yağ asidi ötektik karışımları, literatürde en fazla yer alan organik ötektiklerdir. Yağ asitleri ötektik karışımları konusunda literatürde birçok çalışmaya rastlamak mümkündür. Zhang ve ark., (2001); laurik, palmitik, stearik asit ve bunların ikili sistemlerinin katı-sıvı faz değişimini DSC ve IR metotları ile incelediler. İkili sistemler için katı-sıvı faz geçiş sıcaklığının $32,84 \pm 0,71$ °C ve erime ısısının $146,5 - 195,1$ J.g⁻¹ aralığında olduğunu belirlediler. Ayrıca, laurik asit (%77 LA) - palmitik asit (%23 PA) ötektik karışımının 100 kez ısı dönüşüme (erime-katılaşma) maruz kalması sonucunda erime sıcaklığında ve erime gizli ısısında çok az bir değişimin olduğu gözlenmiştir. Bu sonuca bağlı olarak, LA-PA ötektik karışımının iyi bir ısı kararlılığına sahip olduğu ifade edilmiştir. Dimaano ve Escato (1998); kaprik asit (%65 mol KA) ve laurik asit (%35 mol LA) karışımını, düşük sıcaklık (soğutma amaçlı) IED uygulamaları için uygun bir FDM olarak belirlemişlerdir. Ayrıca, bu asitlerin farklı bileşimlerdeki karışımlarının ısı özelliklerini DSC analizi ile belirleyerek, mevcut literatür bilgileriyle karşılaştırmışlardır. Bununla birlikte, KA-LA ötektik karışımını 120 kez tekrarlanan ısı

dönüşüm işlemine maruz bırakarak, karışımın fiziksel olarak kararlı davrandığını gözlemiştir.

Kauranen ve ark., (1991); belirli iklim şartlarına göre güneş enerjisinin ısıtma ve soğutma amaçlı depolanması için uygun erime noktasına sahip yağ asidi ikili ötektik karışımları hazırlamışlar ve karışımların ısıl özelliklerini DSC metoduyla ölçmüşlerdir. DSC analizleri ile elde ettikleri ısıl özellikler Çizelge 2.8’de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Bazı yağ asidi ikili ötektik karışımları ve DSC ile ölçülen ısıl özellikleri (Kauranen ve ark., (1991))

Yağ asit karışımı	Bileşim oranı (% wt)	Erime sıcaklığı (°C)	Erime ısısı (J/g)
Kaprik asit – laurik asit	61,5 - 38,5	19,1	132,0
Kaprik asit – miristik asit	73,5 - 26,5	21,4	152,0
Kaprik asit – palmitik asit	75,2 - 24,8	22,1	152,0
Kaprik asit – stearik asit	86,6 - 13,4	26,8	160,0
Laurik asit – miristik asit	62,6 - 37,4	32,6	156,0
Laurik asit – palmitik asit	64,0 - 36,0	32,8	165,0
Laurik asit – stearik asit	75,5 - 24,5	37,3	171,0
Miristik asit–palmitik asit	51,0 - 49,0	39,8	174,0
Miristik asit – stearik asit	65,7 – 34,3	44,2	181,0
Palmitik asit – stearik asit	64,9 – 35,1	50,4	179,0

Feldman ve ark., (1989); kaprik (KA) - laurik (LA), laurik (LA) - palmitik (PA), laurik (LA) - stearik (SA), ve palmitik (PA) - stearik (SA) asit ikili ötektik karışımlarını hazırlamışlar ve ısıl özelliklerini DSC analiz tekniği (ısıtma hızı: 2°C/dakika) ile belirlemişlerdir.

Dimaano ve Watanabe (2002); %65 - %35 (mol) bileşimine sahip KA/LA ötektik karışımının ısı performansını inceleyerek bu karışımın yüzey soğutma amaçlı enerji depolama uygulamaları için büyük bir potansiyele sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Sarı ve ark., (2004); LA/SA, MA/PA ve PA/SA ikili karışımlarının ısı-fiziksel özelliklerini DSC ısı analiz metoduyla incelemiş ve 75,5/24,5 (%w/w) bileşimli LA-SA ötektik karışımının 37,0°C'de, 58.0/42.0 (%w/w) bileşimli MA-PA ötektik karışımının 42,60°C'de ve 64,2/35,8 (%w/w) bileşimli PA-SA ötektik karışımının 52,30°C'de eridiğini belirlemişlerdir. Ayrıca, silindirik bir enerji depolama ünitesi içerisinde depolanan bu karışımların IED karakteristiklerini incelemişler ve iklim şartlarına göre yüzey ısıtma ve sera ısıtma uygulamaları için uygun birer enerji depolama maddesi olarak kullanılabileceklerini rapor etmişlerdir.

2.3.6.2. Yağ Asidi /İnorganik Tuz Karışımları

Tayeb (1995); SA/Na₂SO₄.10H₂O (Glauber tuzu) karışımının ısı özelliklerini ve IED performansını inceledi. En yüksek IED veriminin elde edildiği karışım oranını; % 40 SA/% 60 Na₂SO₄.10H₂O şeklinde belirledi. Ayrıca, bu çalışmada karışıma koyulaştırıcı madde (kil) ve çekirdekleştirici madde (boraks) ilave edilerek karışımın tabakalaşma ve aşırı soğuma problemi ortadan kaldırılmaya çalışıldı. Domanski ve ark., (1995); SA/Mg(NO₃)₂.6H₂O karışımının FDM olarak kullanıldığı bir güneş fırını oluşturarak güneş ışınlarının olmadığı saatler boyunca pişirme olanaklarını araştırdılar. Katılaşma esnasında, Mg(NO₃)₂.6H₂O'nun sıcaklığı 82,3 °C'ye ve stearik asit'in sıcaklığı 60,2 °C'ye ulaştığını ve elde edilen bulgulara dayanarak stearik asidin tek başına FDM olarak güneş fırınında pişirme amaçlı kullanılmasının uygun olmadığını rapor ettiler.

2.4. Faz Değişim Maddelerinin Uygulama Alanları

FDM'lerin en çok kullanım alanları;

Binaların ısıtma soğutma yükünün azaltılmasında çeşitli yapı malzemelerinde,

Elektronik cihazların aşırı ısınmasının engellenmesinde,

Tekstil endüstrisinde,

Gıda taşınmasında,

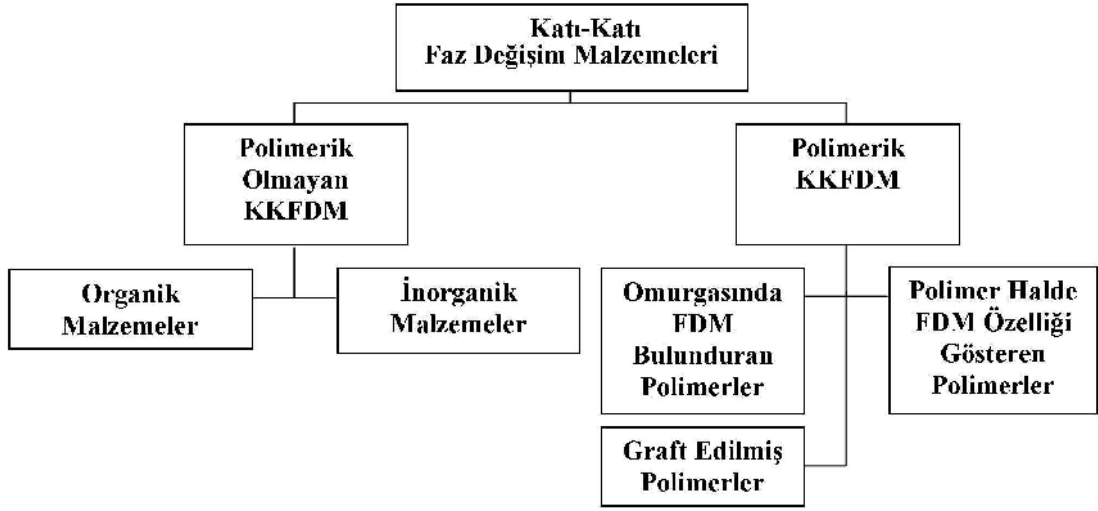
Medikal alanda (kan ve organ taşınması) şeklinde özetlenebilir (Konuklu,2008). Şekil 2.2’de FDMlerin uygulama alanlarına örnekler verilmiştir.



Şekil 2.2. FDM uygulamaları

2.5. Polimerik Katı-Katı Faz Değişim Maddeleri

Katı-katı faz değişim maddeleri (KKFDM), sentetik olarak katı-sıvı faz değişim maddelerinin kimyasal yolla çok daha yüksek sıcaklıkta eriyen bir malzemeye bağlanması ile elde edilirler. Bu sayede üretilen polimer, katı - sıvı faz geçişi gösteren malzemenin erime sıcaklığı civarında erimemesine rağmen erime entalpisini soğurur. Sıcaklık düşerken de aynı ısıyı hiçbir deformasyon göstermeden ortama salar. Şekil 2.3’te katı-katı faz değişim malzemelerinin sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 2.3. Gizli ısı depolama maddelerinin katı-katı faz değişim maddeleri bakımından sınıflandırılması

Polimerik KKFDM'ler sıcak kalıplama, ekstrüzyon, şişirme, film oluşturma ve ısıllı şekillendirme yöntemleriyle doğrudan şekillendirilebilme avantajına sahip olabilirler. Katı-katı FDM'lerin yüzey alanları fiziksel yöntemlerle artırabilme potansiyeli bulunmaktadır. Bu sayede enerji transfer hızı makro ve mikro kapsüllenmiş FDM'lere nazaran çok daha yüksek hale getirilebilir. Katı-katı faz değişim maddelerinin kullanılması durumunda korozif etki söz konusu olmaz. Katı-katı FDM'lerin muhafazası için depolama kapları gerekmez ve dolayısıyla maliyetleri düşüktür. Katı-katı FDM'lerin faz değişimi boyunca sızmaları söz konusu değildir. Katı-sıvı faz geçişli FDM'lere nazaran katı-katı faz geçişli FDM'lerin kokusu yok denecek kadar azdır. KKFDM'lerin istenen maddelerle karıştırılabilmeleri, boyanabilmeleri ve hatta köpük haline getirilebilmeleri mümkündür.

3. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Vigo ve arkadaşları, PEG'i doğrudan doğal selüloz elyafın üzerine graft ederek KKFDM elde ettiler (Vigo ve ark., 1999). Bu FDM'nin entalpisi, 15 J/g'dan daha düşük olarak okunmuştur. Bu durum, nano kristal selülozun yüzey alanının daha yüksek olması ve yüksek kimyasal reaktiflik yüzeyde bulunan çok sayıdaki OH gruplarından kaynaklanmaktadır (Ding ve ark., 2000, Ding ve ark., 2001, Li ve ark., 2003). Dolayısıyla nano kristal selüloz KKFDM'ler için iskelet olarak seçilmiştir.

Jiang ve ark. (2002), PEG/CDA katı-katı FDM'lerinde farklı molekül ağırlıklarındaki PEG sentezlemişler ve sentezlenen bu polimerleri PEG'in molekül ağırlığının artmasıyla faz geçiş entalpilerinin de arttığını gözlemledir.

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

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

Gou ve Liang, PEG/Selüloz karışımlarını ve bileşenlerin uyumluluklarını incelerken ürettikleri karışımları katı-katı faz geçişli karışımlar olarak ifade etmişlerdir. 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 bağlanmıştır (Guo ve Liang, 1999).

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

Zang ve Ding, klorlanmış polipropileni PEG 6000 ve PEG 10000 ile graft ettiler. Üretilen polimerleri FT-IR spektroskopisi ile karakterize ederek faz geçişlerini DSC yöntemiyle incelediler (Zang ve Ding, 2004).

Bu çalışmada 2-hidroksietlakrilat monomeri yağ asitleri ile etkileştirilerek bir seri yani monomer üretilmesi ve bu monomerlerin methylnmethacrylat monomeri ile birlikte polimerleştirilerek faz değişim maddesinin polimer zincirine sarkaç durumunda bağlı olduğu ve faz değişim malzemesi olarak yağ asiti kaynaklı parafinik uçların kullanıldığı bir seri yeni nesil KKFDM maddelerinin üretilmesi ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır.

4. MATERYAL ve METOT

4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddeler

Deneysel çalışmalarda akrilik polimerlere ısı enerjisi depolama maksadıyla katı-katı faz değişim maddesi özelliği katmak için 2-hidroksietil akrilat (2-HEA, %96) monomeri miristik asit (MA), palmitik asit (PA) ve stearik asit (SA) ile etkileştirilerek 2-miristoiletalakrilat, 2-palmitoiletalakrilat ve 2-stearoiletalakrilat monomerleri üretilmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan kimyasallardan 2-HEA monomeri (Aldrich) saflaştırılarak kullanılırken yağ asitleri (Merck) temin edildiği şekilde kullanılmıştır. Kopolimerizasyon için kullanılan metilmetakrilat (MMA) (Merck) monomeri de saflaştırılarak kullanılmıştır. Monomerlerin saflaştırılması için dietiler (Carlo Elba), deiyonize su ve kurutucu ($MgSO_4$) kullanıldı. Açıl klorür eldesi için de dimetil formamid (Merck) ve tiyonil klorür (Merck) kullanıldı. Polimerleşme reaksiyonları toluen (Merck) çözücüsü içerisinde α,α -azobisisobütronitril (AIBN) başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirildi.

4.1.1. Yağ Asitleri

Bu çalışmada hedeflenen özelliğin elde edilebilmesi için polimer zincirine bağlı düşük sıcaklıklarda kristallenebilen bir birime ihtiyaç duyulmaktadır. Öyle ki faz değişim sıcaklığının üzerinde polimer zinciri sabit yapısını korurken bu birim kristal özelliğini değiştirebilmelidir. Bu çalışmada polimer yapısı üzerinde faz değişim enerjisi soğurmak üzere yağ asitlerinin parafinik kısmının kullanılması amaçlanmıştır. Zincir uzunluğu faz değişim sıcaklığı ve entalpisi ile ilgili olduğundan ve polimere bağlı olan zincirin bir kısmının sterik etki nedeniyle faz değişim yeteneğini kaybedeceğini düşünerek mümkün olduğunca uzun ve kolay temin edilen yağ asitleri tercih edilmiştir.

4.1.1.1 Miristik Asit

Miristik asit (tetradekanoik asit) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$) süt ürünlerinde yaygın bulunan bir doymuş yağ asididir. Çizelge 4.1'de miristik aside ait bazı bilgiler verilmektedir.

Çizelge 4.1. Miristik asit molekülüne ait fiziksel ve kimyasal özellikler (Anonim, 2011)

zellikler	Miristik Asit
Molekl Formülü	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$
Molar Kütle	$228.37 \text{ g.mol}^{-1}$
Yoğunluk	0.8622 g/cm^3
Erime Noktası	$58.8 \text{ }^\circ\text{C}$
Kaynama Noktası	$250.5 \text{ }^\circ\text{C}$

4.1.1.2. Palmitik Asit

IUPAC adlandırmasına göre hegzadekanoik olarak bilinen palmitik asit ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$) bitki ve hayvanlarda bulunan ve çok yaygın olarak bilinen bir yağ asididir. Ana bileşeni hurma ağacı yağıdır (Hurma yağı ve hurma çekirdeği yağı). Çizelge 4.2'de palmitik aside ait fiziksel ve kimyasal bilgiler bulunmaktadır.

Çizelge 4.2. Palmitik asit molekülüne ait fiziksel ve kimyasal özellikler (Anonim, 2011)

zellikler	Palmitik Asit
Molekl Formülü	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$
Molar Kütle	$256.42 \text{ g.mol}^{-1}$
Yoğunluk	0.853 g/cm^3
Erime Noktası	$63-64 \text{ }^\circ\text{C}$
Kaynama Noktası	$351-352 \text{ }^\circ\text{C}$

4.1.1.3. Stearik Asit

Stearik asit, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ formülüyle gösterilen doymuş bir yağ asididir. Çoğu hayvan ve bitkiden elde edilen katı-sıvı yağlarda, genellikle gliserid stearin şeklinde bulunur. Stearik asit ve bileşikleri, özellikle tuzları ticari öneme haizdirler. Uzun zincirli alkol esterleri, mum olarak bilinmektedir. Stearik asit hayvani yağlardan hidrolizle elde edilir. Ticari ürün stearik, palmitik ve diğer yağ asitlerinin bir karışımıdır. Saf madde olarak fraksiyonlu destilasyonla ayrılabilir. Saf stearik asit, beyaz kristaller halindedir. Stearik asidin bazı özellikleri Çizelge 4.3'te görülmektedir.

Çizelge 4.3. Stearik asit molekülüne ait fiziksel ve kimyasal özellikler (Anonim, 2011)

Özellikler	Stearik Asit
Molekül Formülü	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2$
Molar Kütle	$284.49 \text{ g.mol}^{-1}$
Yoğunluk	0.847 g/cm^3
Erime Noktası	$69,6 \text{ }^\circ\text{C}$
Kaynama Noktası	383°C

4.1.2. Monomerler

4.1.2.1. 2-Hidroksietil Akrlat (2-HEA)

2-HEA akrilik omurgası üzerinde fonksiyonel hidroksil grubu bulundurur. 2-HEA homopolimer veya kopolimere dönüştürülebilir. 2-HEA'nın kopolimerleri stiren, bütadien, vinil klorür, vinil asetat, maleik asit esterleri, akrilonitril, metilmetakrilatlar, akrilik asit ve tuzları, amidler ve esterlerle hazırlanabilir. 2-HEA aynı zamanda çok sayıda organik ve inorganik bileşiklerle kolayca reaksiyona girdiğinden dolayı kimyasal sentezler için kullanışlı bir hammaddedir. 2-HEA monomerine ait bazı bilgiler Çizelge 4.4'te verilmektedir.

Çizelge 4.4. 2-HEA monomerinin fiziksel ve kimyasal özellikler (Anonim, 2011)

Özellikler	2-HEA
Molekül Formülü	C ₅ H ₈ O ₃
Molar Kütle	116.12 g.mol ⁻¹
Yoğunluk	1.106 g/cm ³
Erime Noktası	-60 °C
Kaynama Noktası	190-192 °C

Çalışmada kullanılan 2-HEA şu şekilde saflaştırılmıştır:

- ✓ 2-HEA'ın üzerine hacminin 3 katı kadar deiyonize su ilave edilip karıştırıldı.
- ✓ Çözeltiye 2-HEA hacmi kadar hekzan ilave edildikten sonra 4 defa ekstraksiyon yapıldı. Böylece 2-HEA içerisinde zamanla oluşmuş etilenglikol diakrilat (EGDA) çapraz bağlayıcısının hekzan fazıyla uzaklaştırıldığı düşünülmektedir.
- ✓ Hekzan fazı uzaklaştırıldıktan sonra çözeltiye 2-HEA monomerinin kütesinin yarısı kadar NaCl ilave edildi ve NaCl çözelti içerisinde çözüldü.
- ✓ NaCl ilavesinden sonra 2-HEA çözeltisi üzerinde çözeltinin hacmi kadar dietiler 5 defa ekstraksiyon yapılacak şekilde ilave edilip ekstraksiyon yapıldı. Bu işlem sonunda 2-HEA içerisinde bulunan akrilik asit ve etilen glikolün çözelti ortamından uzaklaştırıldığı varsayılmaktadır.
- ✓ Eter fazına geçen 2-HEA çözeltisi içerisinde MgSO₄ ilave edilerek kurutuldu.
- ✓ Son olarak eter evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı.

4.1.2.2. Metil Metakrilat

Metil metakrilat (MMA) (CH₂=C(CH₃)COOCH₃) metakrilik asidin esteri olup renksiz ve büyük ölçekli poli(metil metakrilat) üretimi için kullanılan bir monomerdur. Katı-katı faz değişim malzemeleri olarak üretilen polimerlerin özelliklerini geliştirmesi amacıyla kullanılan metil metakrilat monomeri evaporatör yardımıyla saflaştırılmıştır. Çizelge 4.5'te metil metakrilat monomerine ait fiziksel ve kimyasal özellikler bulunmaktadır.

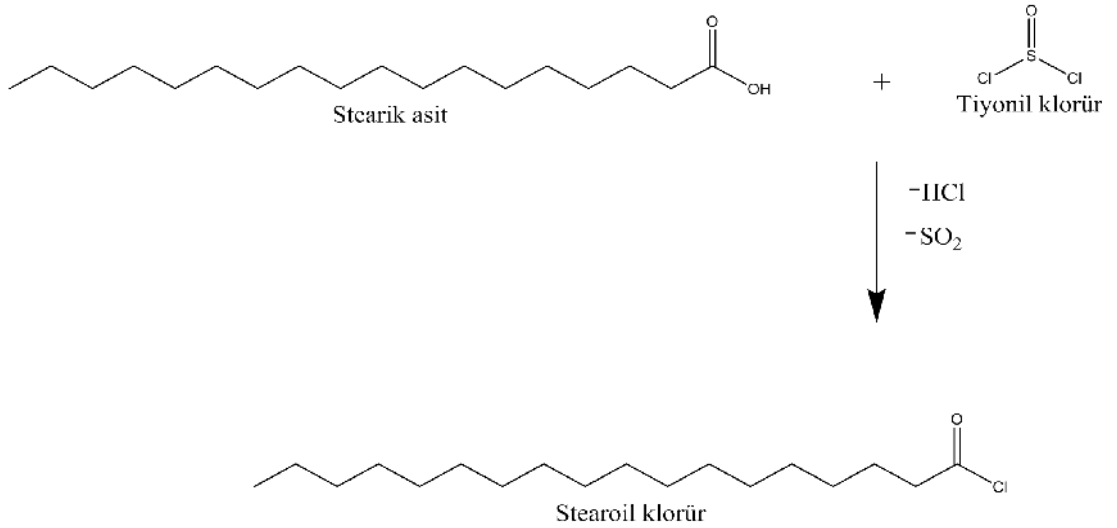
Çizelge 4.5. Metil metakrilata ait fiziksel ve kimyasal özellikler (Anonim, 2011)

Özellikler	Metilmetakrilat
Molekül Formülü	C ₅ H ₈ O ₂
Molar Kütle	100.12 g.mol ⁻¹
Yoğunluk	0.94 g/cm ³
Erime Noktası	-48 °C
Kaynama Noktası	101 °C

4.2. Metod

4.2.1. Açıl Klorür Eldesi

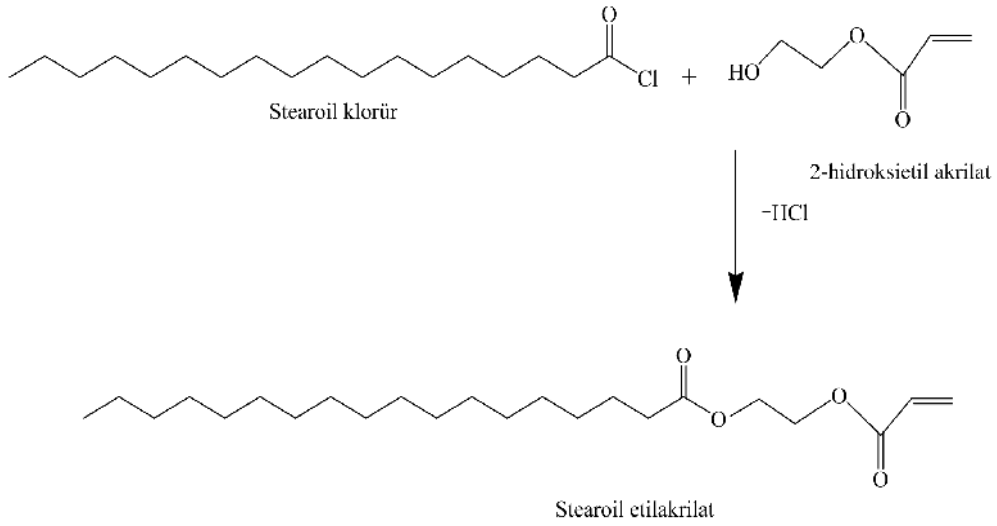
Açıl klorür elde etmek için; miristik asit, palmitik asit ve stearik asit tiyonil klorürün aşırıyla 1-2 damla DMF (dimetil formamit) katarizörlüğünde 60-70 °C sıcaklıkta yaklaşık olarak 2 saat boyunca geri soğutucuda karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamdaki tiyonil klorürün fazlası uzaklaştırılarak saflaştırma yapıldı. Şekil 4.1’de açıl klorür eldesi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.1. Yağ asidi açıl klorürü eldesi

4.2.2. Yağ Asidi Bağlanmış Monomerlerin Hazırlanması

Çalışmanın bu aşamasında daha önce hazırlanmış olan yağ asitlerinin açıl klorürleri (miristoil klorür, palmitoil klorür ve stearoil klorür) 2-HEA monomerinin hidroksil grubuyla etkileştirildi. Yağ asitlerinin monomer üzerine ilavesi sıcaklığın aniden yükselip artık monomerin polimerleşmemesi için sıcaklık kontrolü altında zamana yayılarak yapıldı. Aşağıdaki Şekil 4.2’de 2-HEA monomeri ile yağ asidinin açıl klorürün reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Yağ asidi açıl klorürü ile 2-HEA monomerinin reaksiyonu

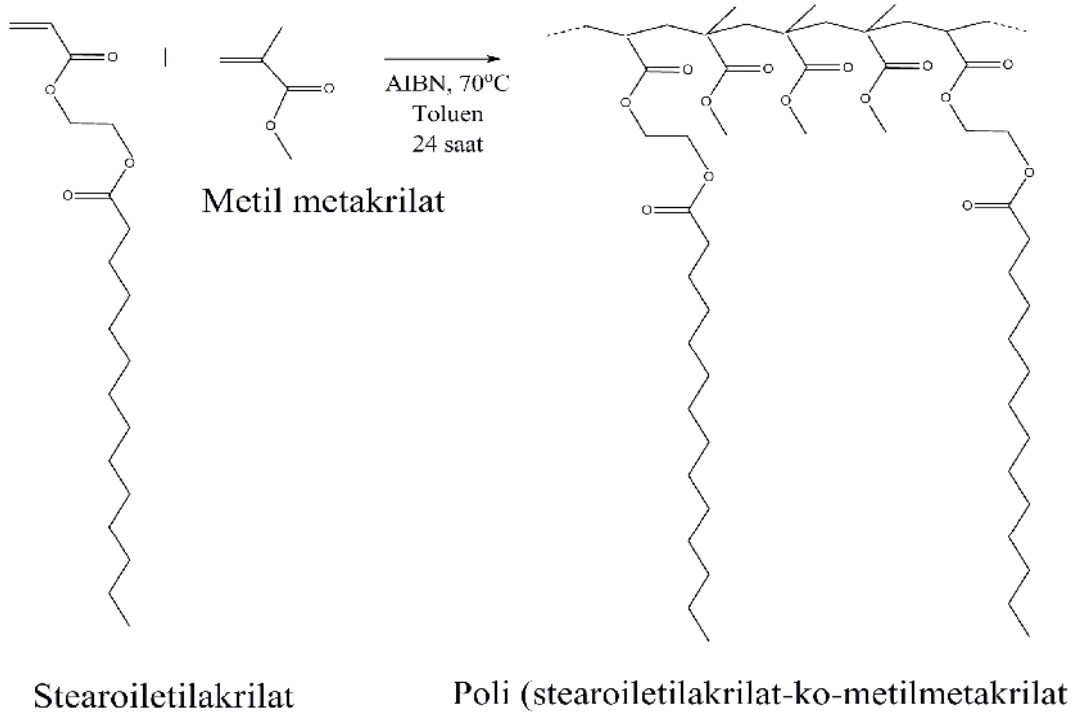
4.2.3. KKFDMD Kopolimerlerinin Üretilmesi

Deneysel kısımlardaki ilk aşamaların tamamlanmasının ardından kopolimerlerin üretimi için çeker ocak içerisinde polimerleştirilmenin yapılacağı geri soğutucu sistemi kuruldu. Daha önceden oranları belirlenmiş olan maddeler hazırlandıktan sonra 500 mL'lik içinde toluen bulunan bir balon içerisinde konuldu. Polimerleşme için kullanılan malzeme miktarları Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Kullanılan monomer oranları

Kullanılan Alkiloetilakrilat Monomer	Kullanılan Monomer
2,5 g MEA (%25)	7,5 g MMA (%75)
5 g MEA (%50)	5 g MMA (%50)
7,5 g MEA (%75)	2,5 g MMA (%25)
2,5 g PEA (%25)	7,5 g MMA (%75)
5 g PEA (%50)	5 g MMA (%50)
7,5 g PEA (%75)	2,5 g MMA (%25)
2,5 g SEA (%25)	7,5 g MMA (%75)
5 g SEA (%50)	5 g MMA (%50)
7,5 g SEA (%75)	2,5 g MMA (%25)

Çalışmada kopolimerleşme için 30 mL toluen çözücüsü ve toplam monomer mol miktarının %1'i kadar AIBN kullanıldı. Polimerleşme reaksiyonu başlamadan önce monomerler azot atmosferinde uzun süre tutuldu. Polimerleşme reaksiyonu 24 saat boyunca 400 rpm karıştırma hızında 70-80 °C sıcaklık altında yapıldı. Elde edilen kopolimerlerin analizlerinin yapılması için çözücüsü uzaklaştırıldı. Şekil 4.3'te poli (stearoiletalakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerinin sentezi verilmektedir.



Şekil 4.3. Poli (stearoiletalakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerizasyon reaksiyonu

4.2.3.1. Üretilen Kopolimerlerin Genel ve Özel Adlandırılması

Bu çalışma sonunda belli oranlarda kullanılan iki farklı monomerden 9 adet kopolimer hazırlanmıştır. Bu kopolimerlerin Igenel ve özel isimlendirilmesi Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.7. Kopolimerlerin genel ve özel isimlendirilmesi

Monomerlerin IUPAC'a göre adlandırılması	Polimerlerin IUPAC'a göre adlandırılması
2-(acryloyloxy)ethyl tetradecanoate	Poli(2-(acryloyloxy)ethyl tetradecanoate)
2-(acryloyloxy)ethyl hexadecanoate	Poli(2-(acryloyloxy)ethyl hexadecanoate)
2-(acryloyloxy)ethyl octadecanoate	Poli(2-(acryloyloxy)ethyl octadecanoate)
Monomerlerin özel adlandırılması	Kopolimerlerin özel adlandırılması
Miristoiletil akrilat (MEA)	Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) (Poli(MEA-ko-MMA))
Palmitoiletil akrilat (PEA)	Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) (Poli(PEA-ko-MMA))
Stearoiletil akrilat (SEA)	Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) (Poli(SEA-ko-MMA))

4.2.4. Üretilen KKFDMM'lerine Uygulanan Analizler

Sentezlenen KKFDMM'lerin yapısal karakterizasyonu FT-IR ve NMR spektroskopisi ile yapıldı. Erime-katılma sıcaklıkları ve entalpileri, ısıtıp-soğutma neticesindeki yapısal kararlılıkları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı kullanılarak ölçüldü. Isıl dayanımları TGA analizi yöntemi ile belirlendi. Kristal yapısının incelenmesi için Polarize Optik Mikroskop kullanıldı. Molekül ağırlığı tayini GPC ile yapıldı. Ayrıca KKFDMM'lerin viskozite ölçümleri de yapılmıştır.

4.2.4.1. FT-IR Analizi

Yağ asitleri, yağ asitlerinin açıl klorürleri, üretilen monomerler ve kopolimerler JASCO-430 Fourier Transform Infrared Spektroskopi cihazı kullanılarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında analiz edildi. FT-IR spektrumları katı KBr disk üzerinde alındı.

4.2.4.2. ¹H NMR Analizi

NMR spektroskopisi analiz edilen materyallerin çekirdeklerinin 4–900 MHz (75m - 0,33m) 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 olan 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 spektrofotometre kullanılarak elde edildi. Kopolimerlerin ¹H NMR spektrumları döteryumlu kloroform (CDCl₃) çözeltisi içerisinde çözülerek ve karşılaştırma maddesi olarak %5 oranında tetrametil silan [TMS, Si(CH₃)₄] kullanılarak alındı. Monomerde bulunan karbonlar arasında bulunan çift bağın kopolimerde bulunmaması ya da eser miktarda bulunmasıyla kopolimer sentezinin gerçekleştiği ispatlandı.

4.2.4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (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 krozeleri arasındaki diferansiyel ısı akışı her iki sıcaklık sensörünün çıkışları arasındaki fark ile doğru orantılıdır. KKFDM olarak sentezlenen olan kopolimerlerin ısıl fiziksel özellikleri DSC (Perkin-Elmer Jade DSC) cihazı kullanılarak ölçüldü.

4.2.4.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Kopolimerlerin ısıl bozunma analizleri Perkin - Elmer Diamond TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak 10 °C/dak ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. TGA ölçümleri platin krozede Aliminyum oksit (Al_2O_3) ile kalibre edilmiş ve 200 ml/dak gaz akış hızına ayarlanmış sistemde gerçekleştirilmiştir.

4.2.4.5. Polarize Optik Mikroskop Analizi

Polarize optik mikroskop analizleri Leica DMP EP model polarize optik mikroskop cihazı ile alınmıştır. Görüntüler Leica model kamera sistemi ile kaydedilmiştir. Üretilen KKFDMD polimerlerin polarize optik mikroskop görüntüleri, kullanılan yağ asitlerinin görüntüleri ile kıyaslanmak üzere yerleştirilerek alınmıştır.

4.2.4.6. GPC Analizi

Büyükölçek Ayırma Kromatografisi (SEC) olarak ta bilinen Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), molekülleri tanecik boyutlarına göre ayırıştıran bir kromatografik yöntemdir. Bu yöntem polimerlerin moleköl ağırlığı ve moleköl ağırlığı dağılımı tayininde hızlı ve kesin sonuç almak için kullanılır. Üretilen kopolimerlerin GPC analizleri Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde tetrahidrofur (THF) sürükleyici fazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.4.7. Viskozite 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 moleköl ağırlığındaki türlerin ya da iyonik yapıdaki çözünenin polar çözücüde çözünmesi durumunda gerçekleşir. Yüksek moleköl ağırlığındaki türlerin ya da

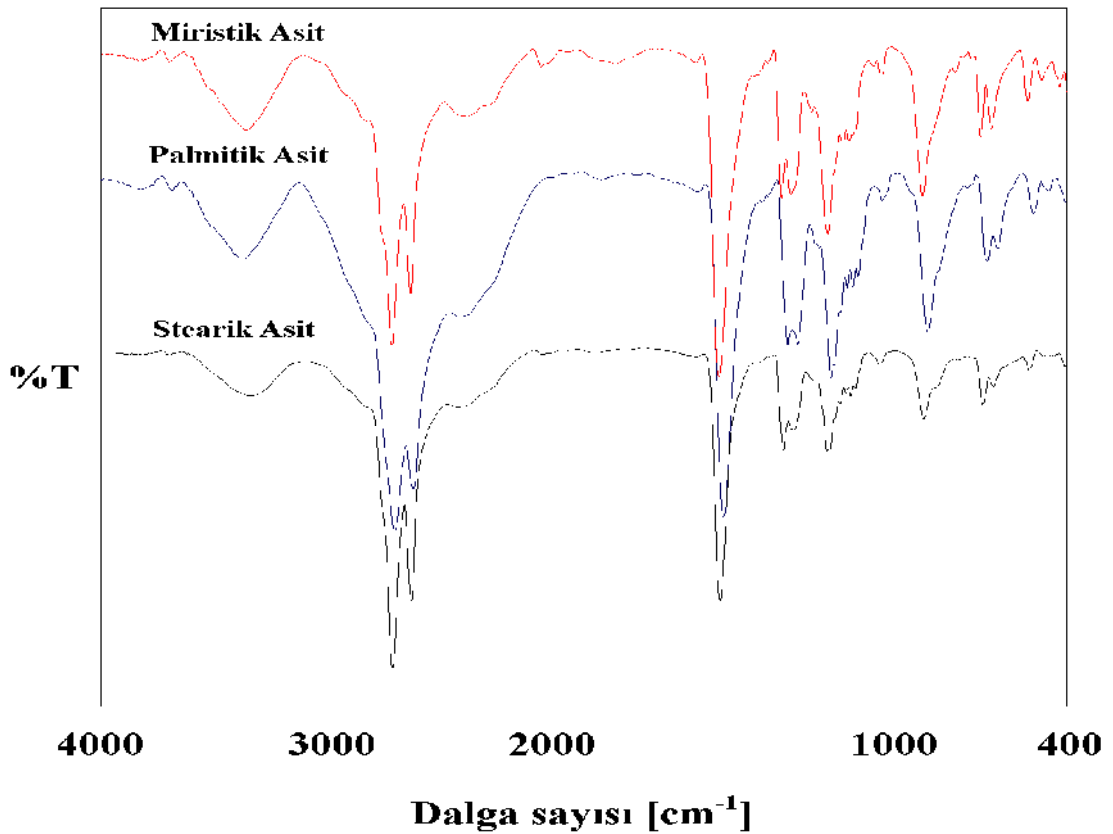
polimerlerin çözeltilerinde molekül ağırlığı yüksek türün derişimi arttıkça çözünlmezlik daha fazla desteklenecektir.

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

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Katı-Katı Faz Feğişim Özelliği Katan Monomerlerin Karakterizasyonu

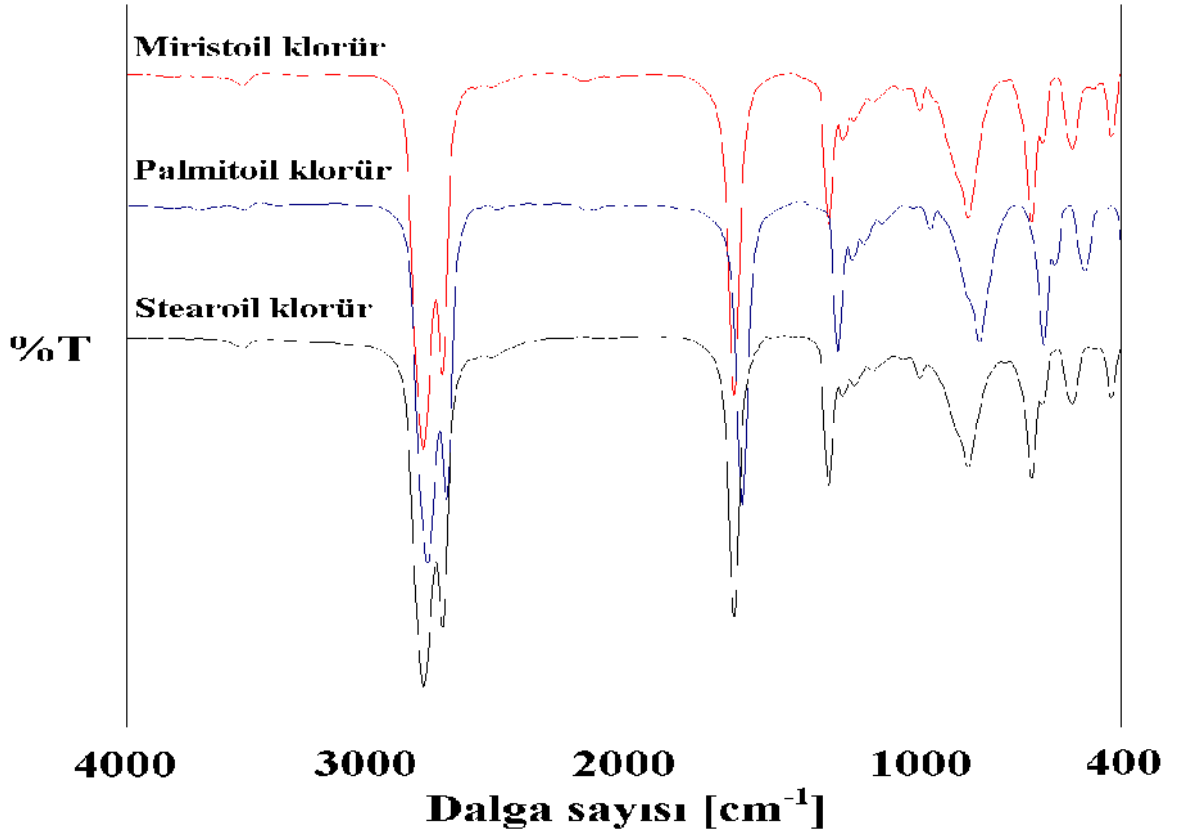
Monomerlerin üretimi için yağ asitleri önce açil klorürlerine dönüştürülmüş ardından da 2-HEA monomerleriyle etkileştirilmişlerdir. Sonuç olarak ortaya parafinik sarkaç gurubuna sahip yeni bir monomer çıkmıştır. Bu monomerin MMA monomeri ile kopolimerleştirilmesi neticesinde ise polimer zincir omurgasına sarkaç durumunda bağlı birbirleriyle kristallenebilen parafinik uçlar temin edilmiştir. Başlangıç materyali olarak seçilen yağ asitlerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Yağ asitlerinin FT-IR Spektrumları

Miristik asit, palmitik asit ve stearik asidin FT-IR spektrumlarına bakıldığında hidroksil grubunun oluşturduğu titreşim frekansı $3200-3650\text{ cm}^{-1}$ aralığında, karbonil (C=O) pikinin ise 1750 cm^{-1} ’de olduğu görülmektedir.

Yağ asitlerinden üretilen açıl klorürlerin FT-IR spektrumları da Şekil 5.2’de yer almaktadır. Burada üretilen monomerlerin yapısal benzerlikleri açıkça görülmektedir.

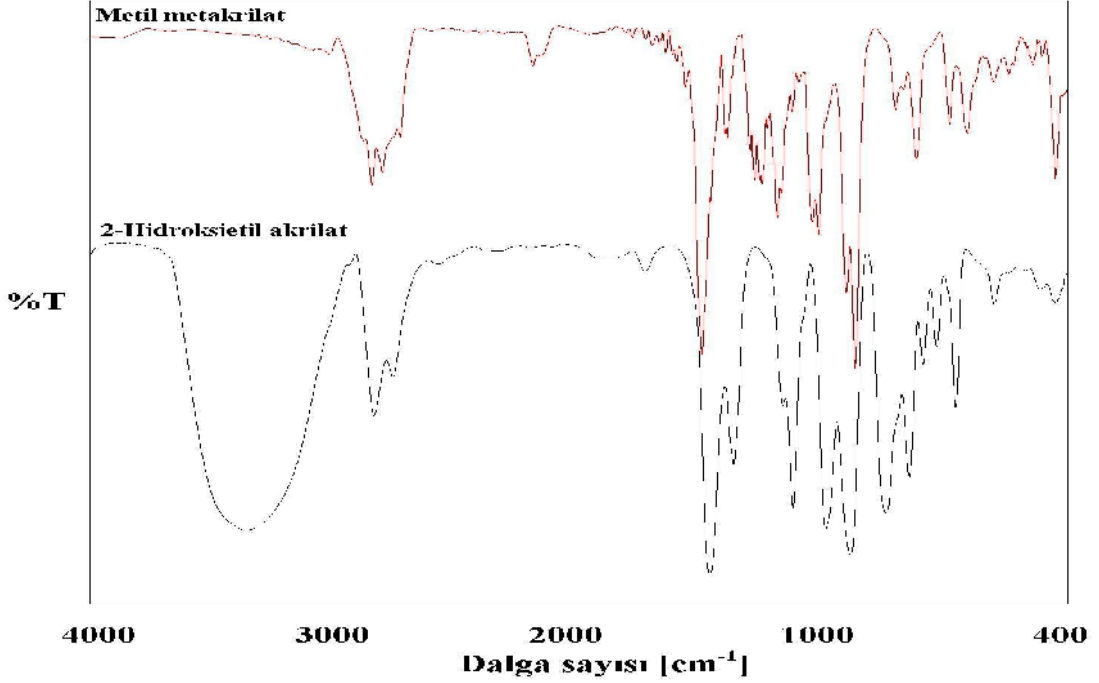


Şekil 5.2. Yağ asitleri açıl klorürlerinin FT-IR Spektrumları

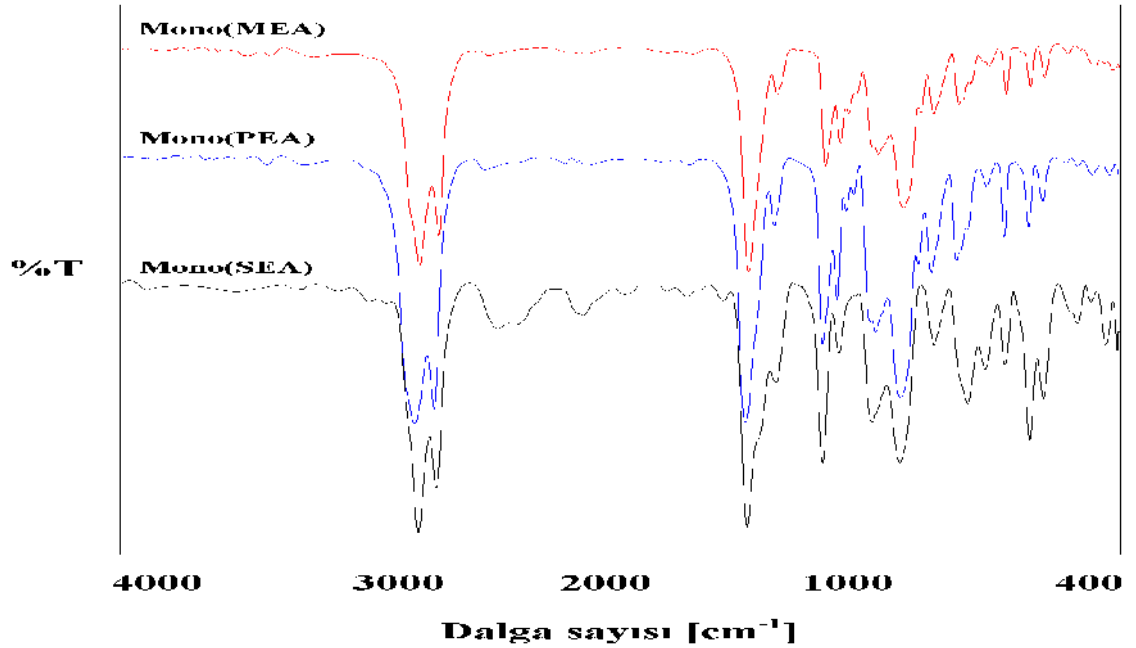
Şekil 5.2 incelendiğinde yağ asitlerinin 3600 cm^{-1} civarındaki hidroksil pikinin kaybolduğu ve 1750 cm^{-1} ’de pik veren yağ asidindeki hidroksil bağlı karbonil grubunun yerinin 1800 cm^{-1} ’ye kaydığı izlenebilir.

Şekil 5.3’te kopolimer üretim sürecinde kullanılan 2-HEA ve MMA monomerlerinin FT-IR spektrumları yer almaktadır. Kopolimerlerin üretilmesi için 2-HEA yağ asitleri kullanmak suretiyle yeni tip monomerlere dönüştürülürken MMA doğrudan kullanılmaktaydı. Dolayısı ile 2-HEA monomeri yeni monomerlerin üretiminin ispatlanması için kullanılırken MMA spektrumu polimer yapısına kıyaslanmak üzere alınmıştır. Katı-katı faz değişim malzemesi olarak kullanılacak kopolimerlerin hazırlanması için üretilen yağ asidi guruplarından üretilmiş monomerlerin

karakterizasyonu içinde üretilen monomerlerin FTIR spektrumları Şekil 5.3'te verilmiştir. Şekil 5,4'teki FT-IR spektrumlarında hidroksil gurubu içeren bütün materyallerde 3000-3600 cm^{-1} aralığında görülebilen piklerin beklendiği üzere monomer spektrumlarında kaybolduğu görülmektedir.



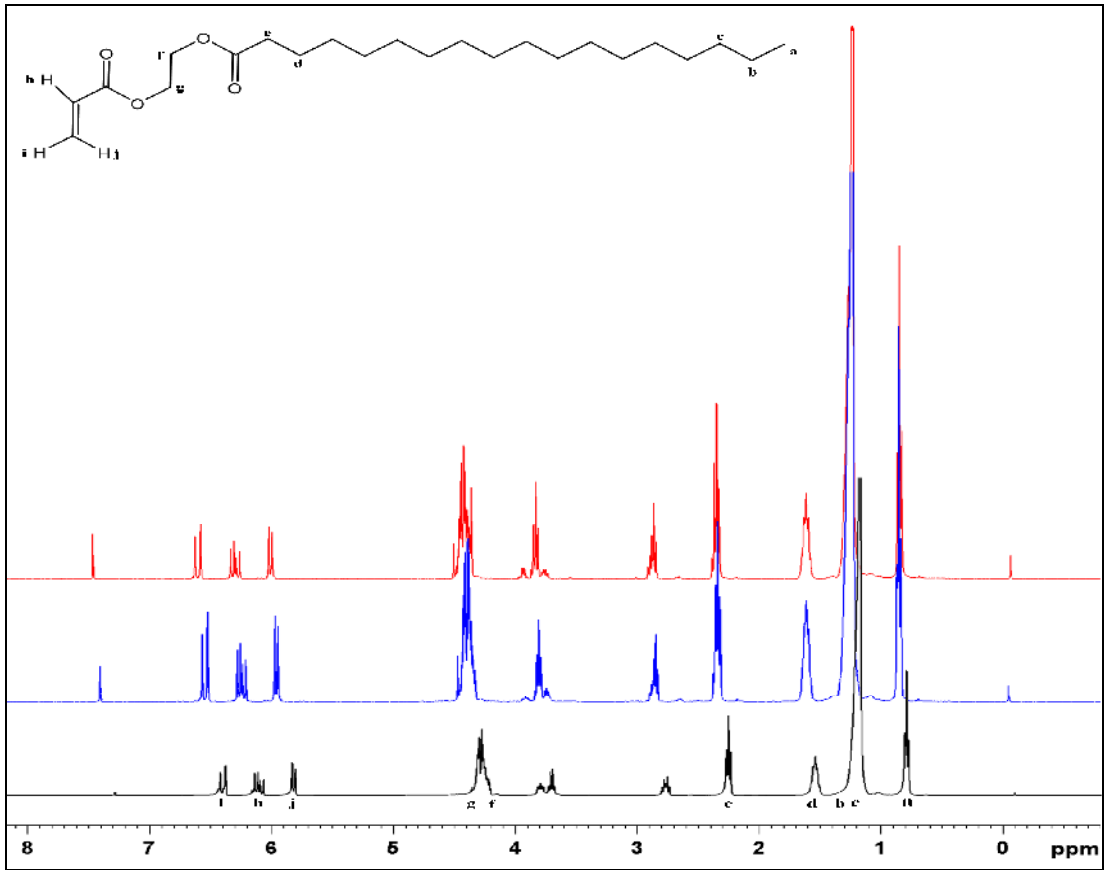
Şekil 5.3. Katı-katı faz değişim malzemesi olarak kullanılacak kopolimerin elde için kullanılan akrilik monomerlerin FT-IR spektrumları



Şekil 5.4. Miristoiletillakrilat, palmitoiletillakrilat ve stearoiletillakrilat monomerlerinin FT-IR spektrumları

Diğer taraftan yağ asidi açil klorürlerinde 1800 cm^{-1} bölgesine kayan karbonil piklerinin üretilen kopolimerlere katı-katı faz değişim özelliği katacak monomerlerde 1750 cm^{-1} civarına kaydığı ve daha geniş biçimde gözlemlenmiştir. Çünkü üretilen monomerlerde 2 karbonil grubu bulunmaktadır. Bu durum monomer spektrumunda karbonil gruplarının üst üste gelmesi hatta bazen hafifçe omuz vermesi şeklinde ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak, FT-IR spektroskopisi monomer sentezinin başarıyla gerçekleştirilebildiğini ortaya koymuştur.

Ancak organik bileşiklerin tanımlanmasında NMR spektroskopisi daha net sonuç verebilmektedir. Şekil 5,5'te miristoiletalakrilat, palmitoiletalakrilat ve stearoiletalakrilat monomerlerinin ^1H NMR spektrumları verilmiştir.



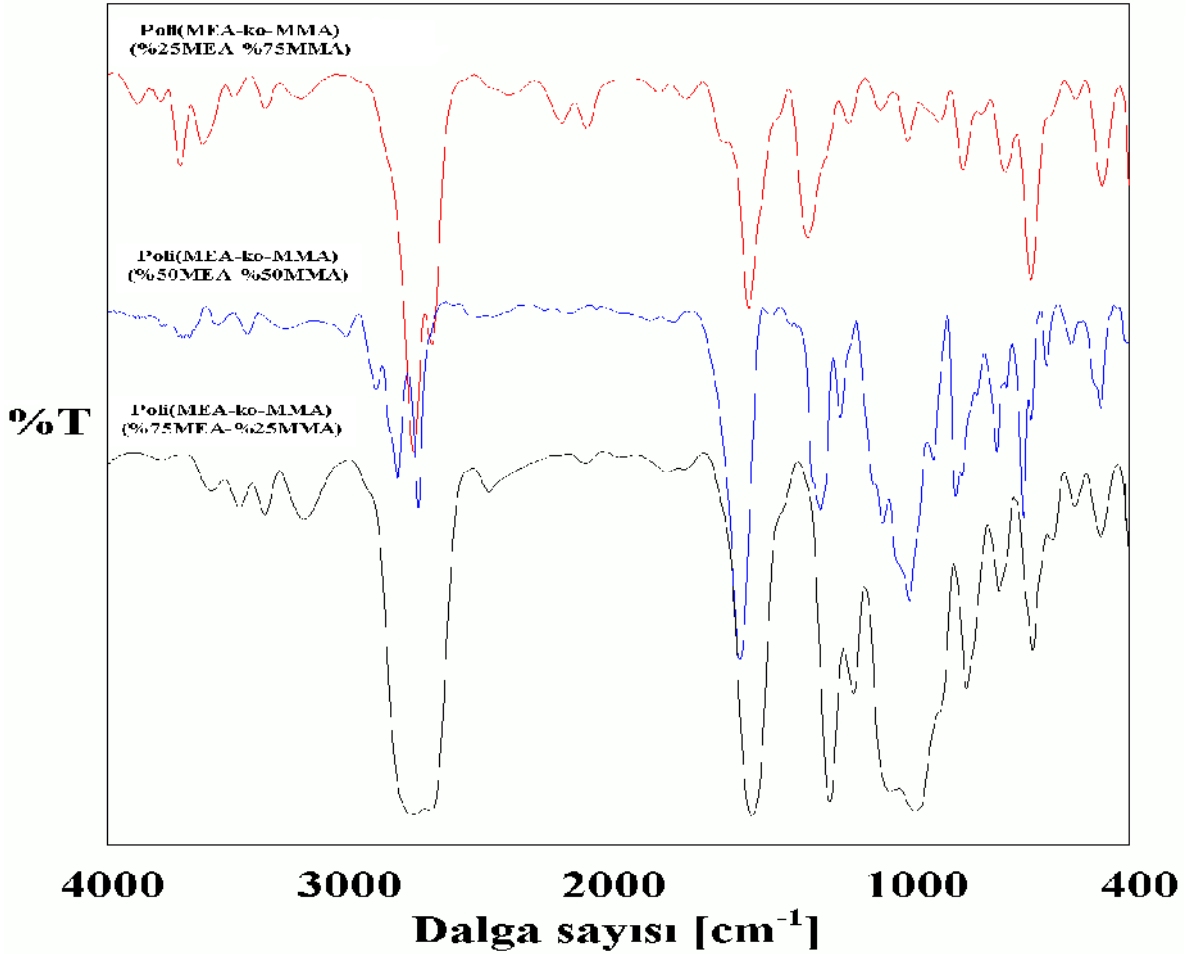
Şekil 5.5. Miristoiletalakrilat, palmitoiletalakrilat ve stearoiletalakrilat monomerlerinin ^1H NMR spektrumu

Şekil 5.5'te monomerlerin kimyasal yapısı üzerinde farklı kimyasal çevrelere sahip protonlara harf verildikten sonra spektrum üzerinde ait oldukları piklerin altına aynı harf

konulmuştur. Monomerdeki mevcut fonksiyonel gruplardan biri olan hidroksil grubunun (OH) monomerin yağ asidi açıl klorürü ile etkileşiminden sonra kaybolması, diğer fonksiyonel grup olan C=C bağının ise korunması beklenmektedir. Spektrum incelendiğinde 3.5-4 ppm arasında görülmesi beklenen hidroksil grubundaki protonun kaybolduğu ve 5.8-6.5 ppm arasındaki piklerin C=C bağındaki üç farklı protona ait olduğu anlaşılmıştır. Spektrumdaki önemli piklerden biri de ϵ olarak işaret edilen piktir. Bu pik yağ asidinde bulunan ve aynı kimyasal çevreye sahip olan CH₂ gruplarına aittir.

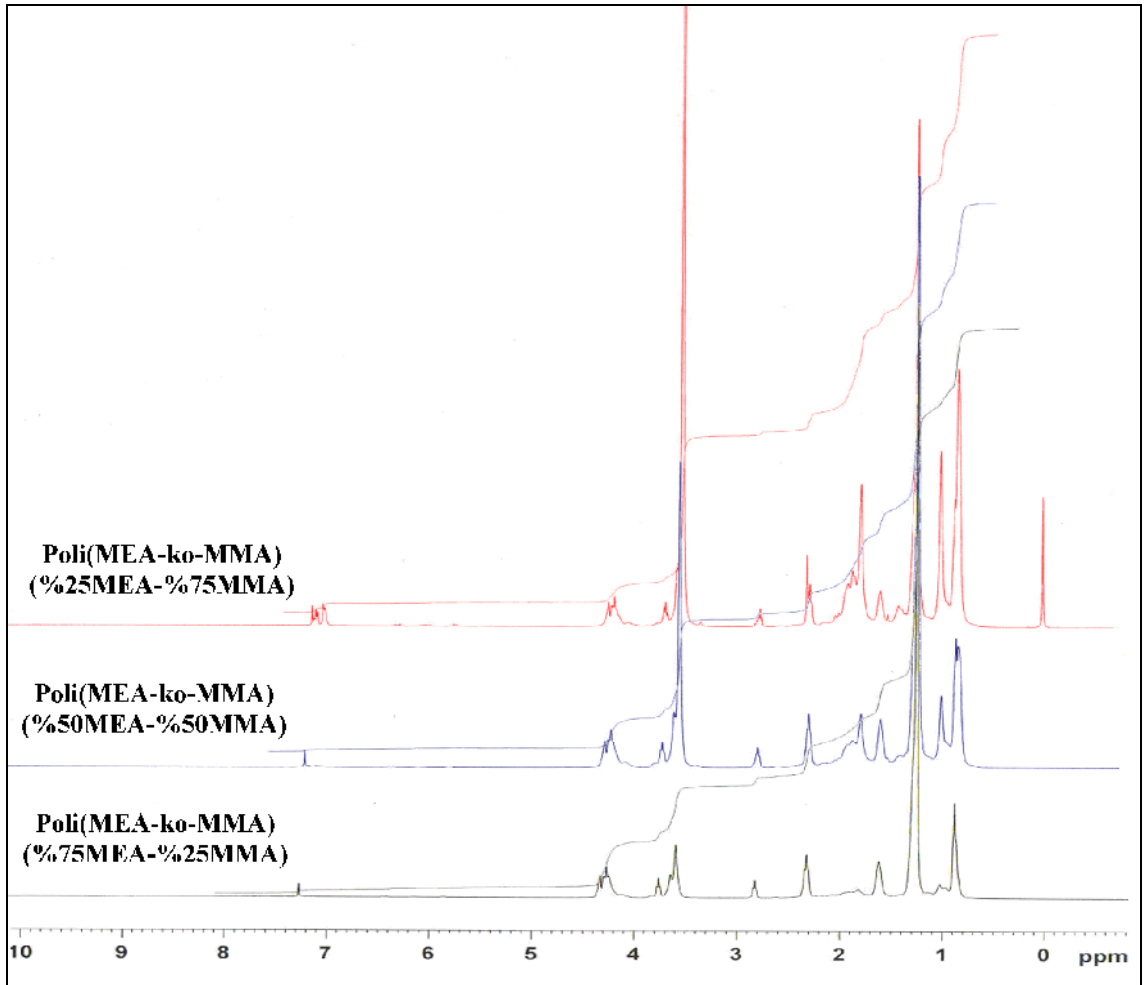
5.2. Poli(miristoilettilakrilat-ko-metilmetakrilat) Polimerlerinin Karakterizasyonu

Üretilen polimerlerin yapılarının ispatlanmasında da aynı yöntemlerden faydalanılmıştır. Şekil 5.6'da poli(miristoilettilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.6. Poli(miristoilettilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumları

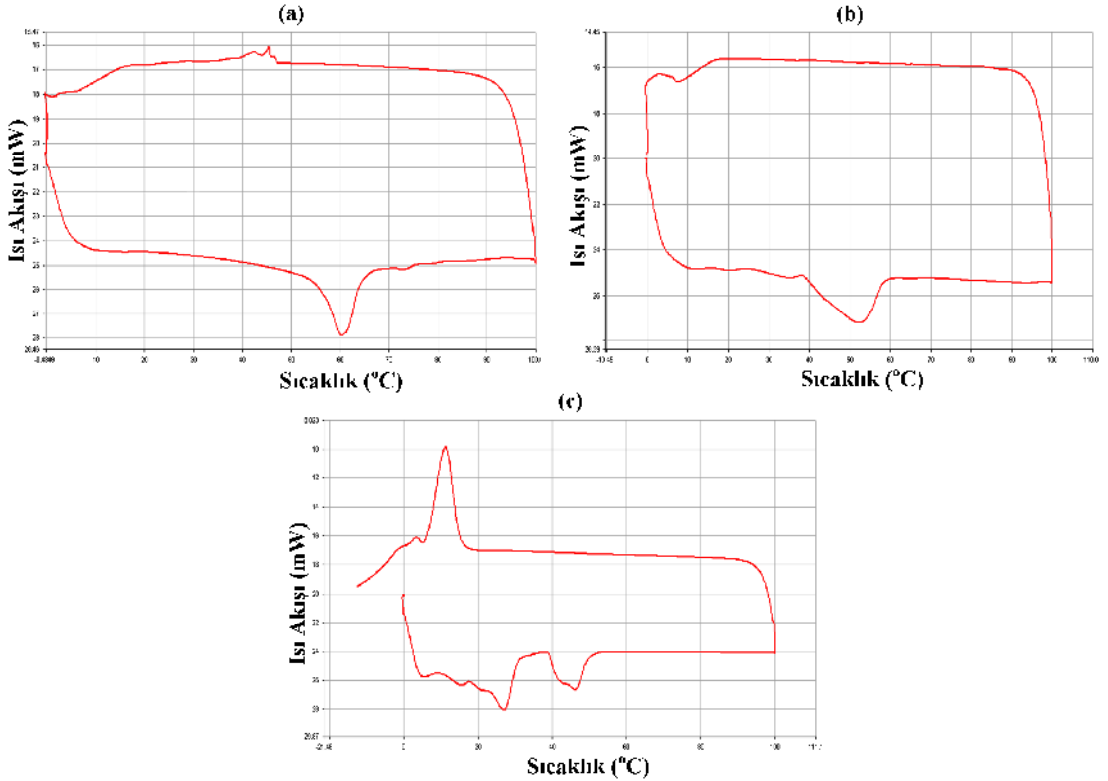
Polimerleşme işleminden sonra monomerlerin yapısında bulunan ve $1610-1680\text{ cm}^{-1}$ aralığında beklenen $\text{C}=\text{C}$ bağına ait pik polimerleşmeden sonra alınan FT-IR spektrumunda görülmemektedir. Bu poli(miristoiletalakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin beklendiği gibi üretildiğinin ispatıdır. Farklı oranlardaki kopolimerlerin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında pikler arası şiddetin dışındaki küçük değişikliklerden başka önemli bir fark görülmemektedir. Polimerin ana zincirlerine yan dal olarak bağlanmış olan yağ asidinin yapısında bulunan $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmesi beklenen CH_2 piklerinin FT-IR spektrumunda istenilen bölgede gözlemlenmesi de istenilen sonucun elde edildiğinin delilidir. Ayrıca yapıda bulunan karbonil pikinin yerinin de değişmediği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.7. Poli(miristoiletalakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 5.7'deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.5'teki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile kıyaslandığında iki spektrum arasında görülen en önemli değişim monomerlerde bulunan $\text{C}=\text{C}$ bağına ait protonların 5,8-6,5 ppm de piklerinin polimerlerin spektrumlarında ise görülmemesi ya da eser miktarda görülmesidir. Bu durum monomerlerin polimerleştiğinin delilidir.

Katı-katı faz değişim malzemesi olarak üretilen %25 (a), %50 (b) ve %75 (c) oranlarda miristoiletil akrilat monomeri içeren Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerin Şekil 5.8'deki DSC eğrileri incelendiğinde üretilen malzemelerin düşünüldüğü gibi iki farklı faz geçişine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.8. Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC eğrileri

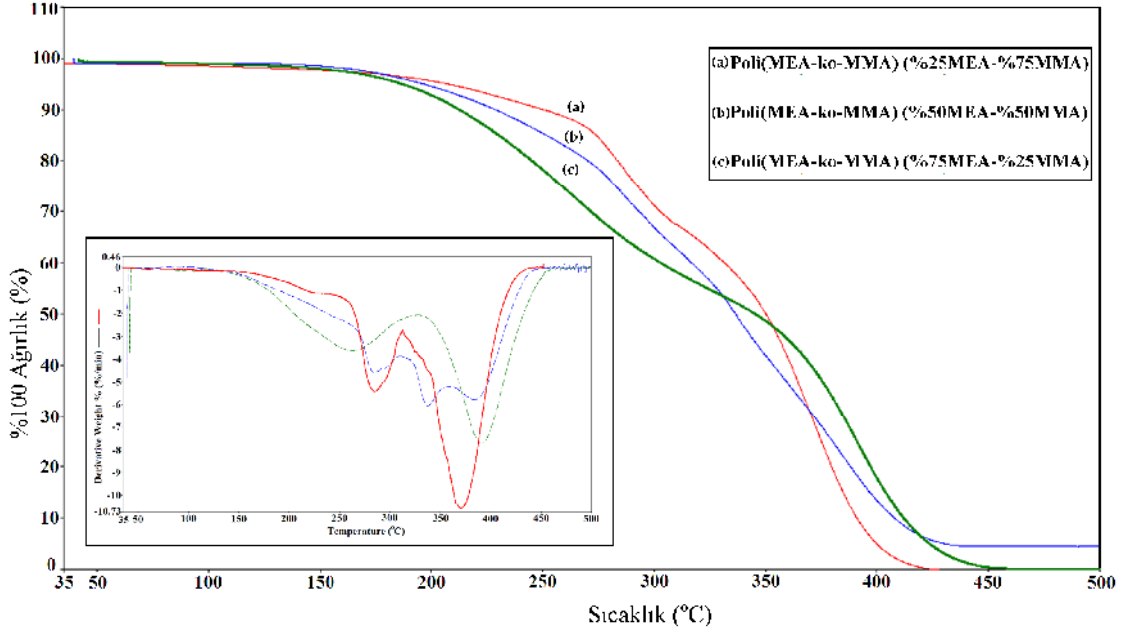
Şekil 5.8'de izlenen faz geçişlerinden birinci faz geçişi katı-katı faz geçişine ikincisi ise beklendiği gibi katı sıvı faz geçişine aittir. %25 (a), %50 (b) ve %75 (c) oranlarda miristoiletil akrilat monomeri içeren Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC verileri dikkate alındığında yağ asitlerinden üretilmiş katı-katı faz geçiş sıcaklığına neden olabilen monomerin yüzdesi arttıkça genellikle entalpisinin

arttığı söylenilebilir. Çizelge 5.1’de farklı oranlarda üretilen Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC eğrilerinden elde edilen katı-katı faz geçiş sıcaklık ve katı-katı faz geçiş entalpi değerleri verilmektedir.

Çizelge 5.1. Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC verileri

DSC VERİLERİ				
Polimerler	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(MEA-ko- MMA) (%25MEA-%75 MMA)	54,60	10,70	35,51	-12,78
Poli(MEA-ko- MMA) (%50 MEA-%50 MMA)	42,86	11,78	32,85	-11,41
Poli(MEA-ko- MMA) (%75 MEA-%25 MMA)	-7,85	63,28	14,91	-36,59

Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin Şekil 5.9’da yer alan TG eğrileri incelendiğinde en az iki bozunma basamağına sahip olduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağı genel olarak kullanılan yağ asidinin zincir uzunluğuna ya da üretilen polimer içerisindeki içeriğine bağlı olarak artmıştır. İkinci bozunma basamaklarında ise ortamda kalan akrilik monomerin ayrışması hemen hemen bütün polimerlerde aynı sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Farklı yüzdelerde farklı tür yağ asidi grupları bağlanarak sentezlenen katı-katı FDM’lerin her birinin bozunma karakteristikleri beklenildiği gibi birbirlerine benzemektedirler. Fakat bozunma sıcaklıklarında küçük farklılıklar olmakla birlikte bozunma mekanizmalarının aynı olduğunu söylemek mümkündür.

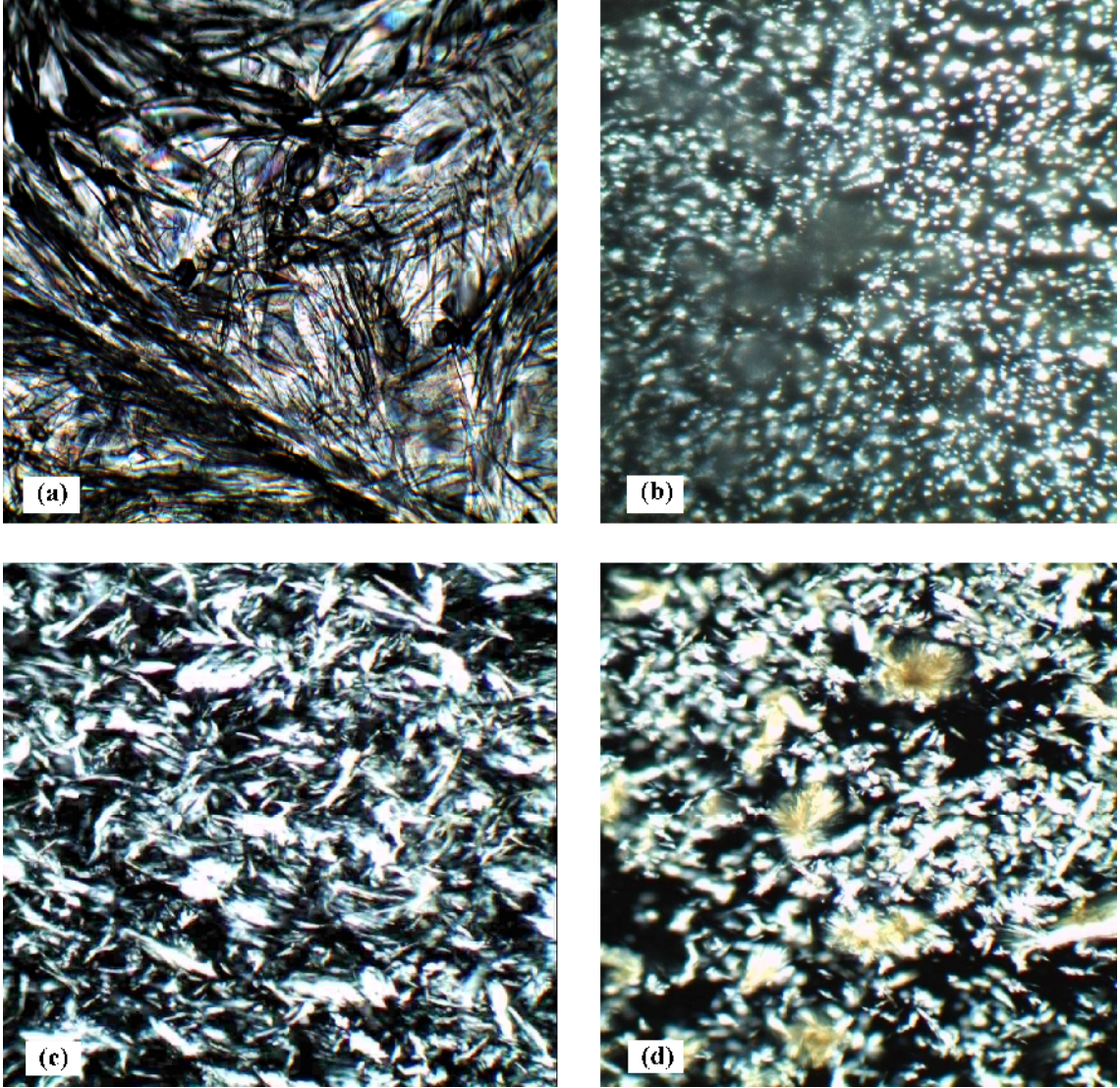


Şekil 5.9. Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG termogramları

Bozunma sıcaklıklarının yüksek olması üretilen kopolimerlerin kullanım için uygun olduğunu desteklemektedir. Çizelge 5.2’de Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG bozunma sıcaklık değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.2. Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG bozunma sıcaklık verileri

Madde No	Sıcaklık Aralığı	%Kütle Kaybı	DTG _{max}	%5 Bozunma Sıcaklığı
Poli(MEA-ko-MMA) (%25 MEA-%75 MMA)	155-246	7,03	225	228
	246-313	24,13	285	
	313-443	66,71	371	
Poli(MEA-ko-MMA) (%50 MEA-%50 MMA)	160-311	35.78	285	210
	311-361	62.42	337	
	361-437	66.87	385	
Poli(MEA-ko-MMA) (%75 MEA-%25 MMA)	140-328	44.25	263	198
	328-448	53.54	391	



Şekil 5.10. Poli(miristoyletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin POM görüntüleri

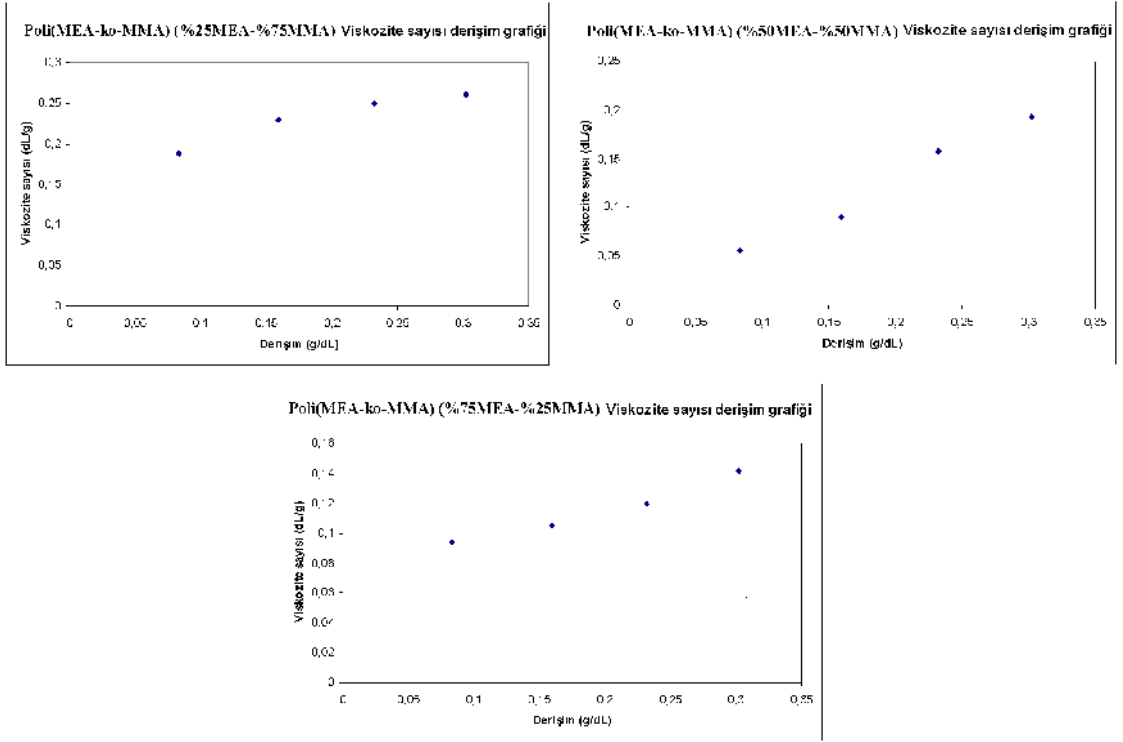
Şekil 5.10'da görüldüğü gibi sırasıyla miristik asit (a), poli(miristoyletilakrilat-ko-metilmetakrilat) %25 miristoyletilakrilat içerikli (b), poli(miristoyletilakrilat-ko-metilmetakrilat) %50 miristoyletilakrilat içerikli (c) ve poli(miristoyletilakrilat-ko-metilmetakrilat) %75 miristoyletilakrilat içerikli (d)'in polarize optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Miristik asit görüntüsündeki kristal boyutunun büyük ancak polimerlerdeki kristal boyutunun küçük olması yağ asidini kuşatıldığını ve bu nedenle yağ asidinin kristal boyutundaki bozulmayla birlikte kristal yapının önemli ölçüde değişime yol açtığını görülmektedir.

Katı-katı faz değişim sıcaklığının üzerinde yapılan analizlerde kristallerin yok olarak (amorf yapının oluşması) üretilen malzemelerin karakteristik özelliğini ortaya koymuştur.

Çizelge 5.3. Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin molekül ağırlığı dağılımları (Mn: sayıca averaj molekül ağırlığı, Mw: Kütlece averaj molekül ağırlığı, Mz: z-averaj molekül ağırlığı, HI: Heterojenlik indeksi değeri)

POLİMERLER	Mn	Mw	Mz	HI
Poli(MEA-ko-MMA) (%25 MEA-%75 MMA)	23000	47000	82000	2.05
Poli(MEA-ko-MMA) (%50 MEA-%50 MMA)	11000	19000	28000	1.68
Poli(MEA-ko-MMA) (%75 MEA-%25 MMA)	13000	20000	29000	1.59

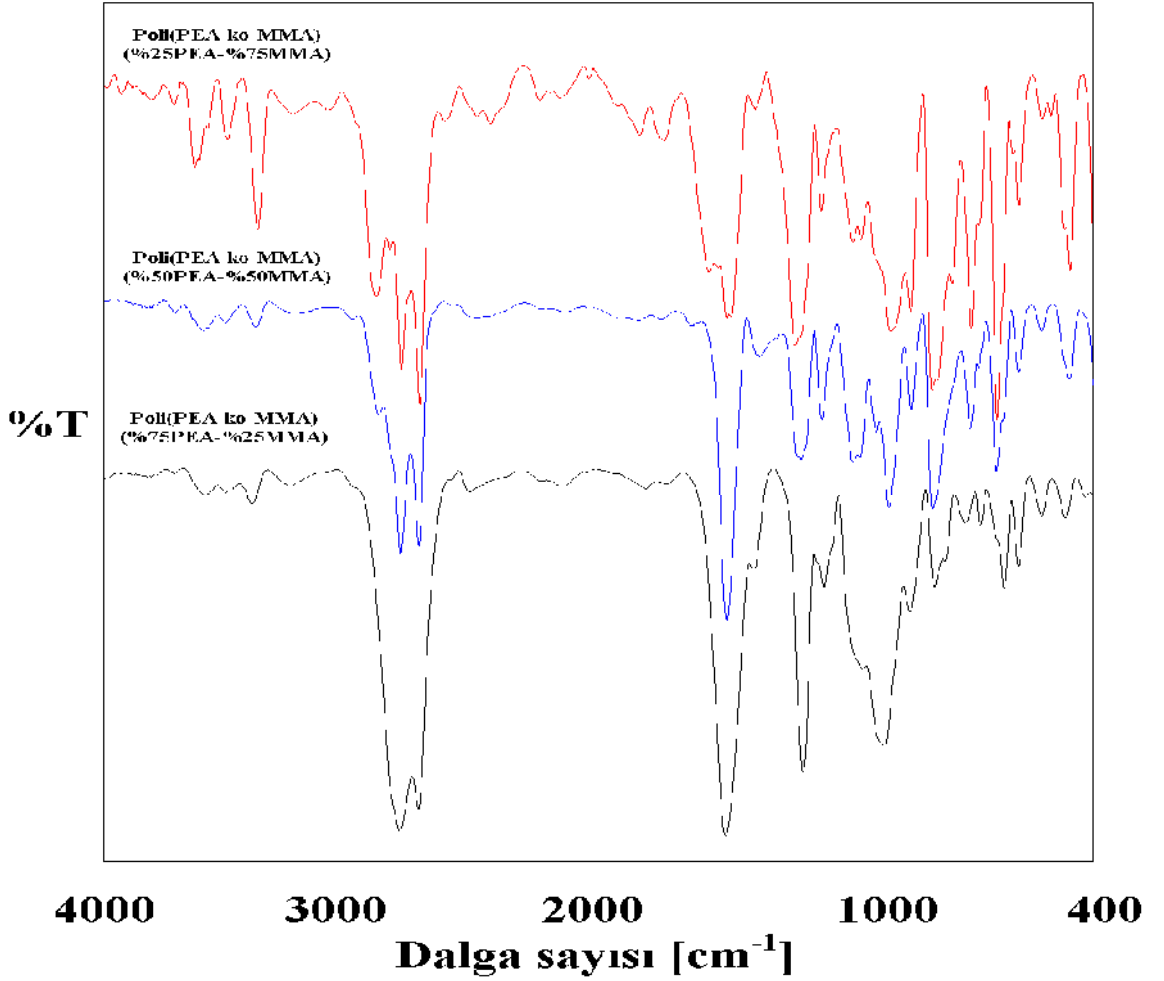
Poli(miristoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin GPC analizleri neticesinde üretilen malzemelerin polimer olduğunu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar incelendiğinde üretilen polimerlerin bilinen tekniklerle üretilebileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.11. Poli(miristoiletalakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin viskozite grafikleri

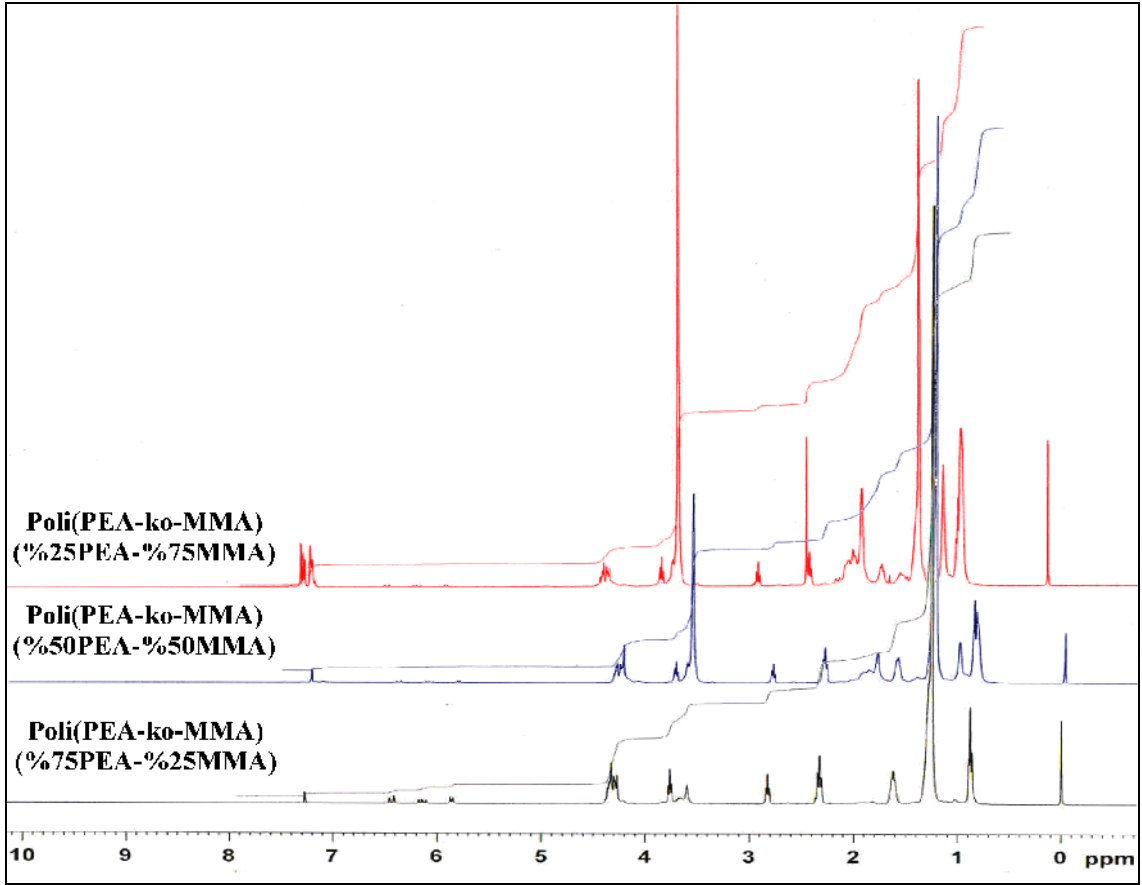
Şekil 5.11’de farklı derişimlerde hazırlanan Poli(miristoiletalakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin çözeltisinin viskozite sayısı derişim grafikleri verilmektedir. Ölçümler toluen çözeltisi kullanılarak farklı derişimlerdeki polimerlerin akma süreleri ölçülerek alınmıştır. Grafikler incelendiğinde çözeltileri hazırlanan farklı oranlarda üretilen katı katı FDM’lerin viskozite ölçümleri polimerlerin çözeltilerinin derişimleri arttıkça viskozite katsıyısında da bir artış olduğu görölmektedir. Bu durum göz önüne alındığında polimerlerin moleköl ağırlıklarının arttığı söylenebilir. Viskozite katsıyı kullanılarak moleköl ağırlığı tayini yapılabilmesi için Mark Houwink Sakurada ilişkisinin kullanılması gerekmektedir. Bunun için ise heterojenlik katsıyası kullanılması gerekir. Ancak üretilen yapıların literatürde bulunmaması nedeniyle ilgili sabitlere ulaşmak mümkün olmadığından moleköl ağırlığı tespiti yapmak mümkün değildir.

5.3. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) Polimerlerinin Karakterizasyonu



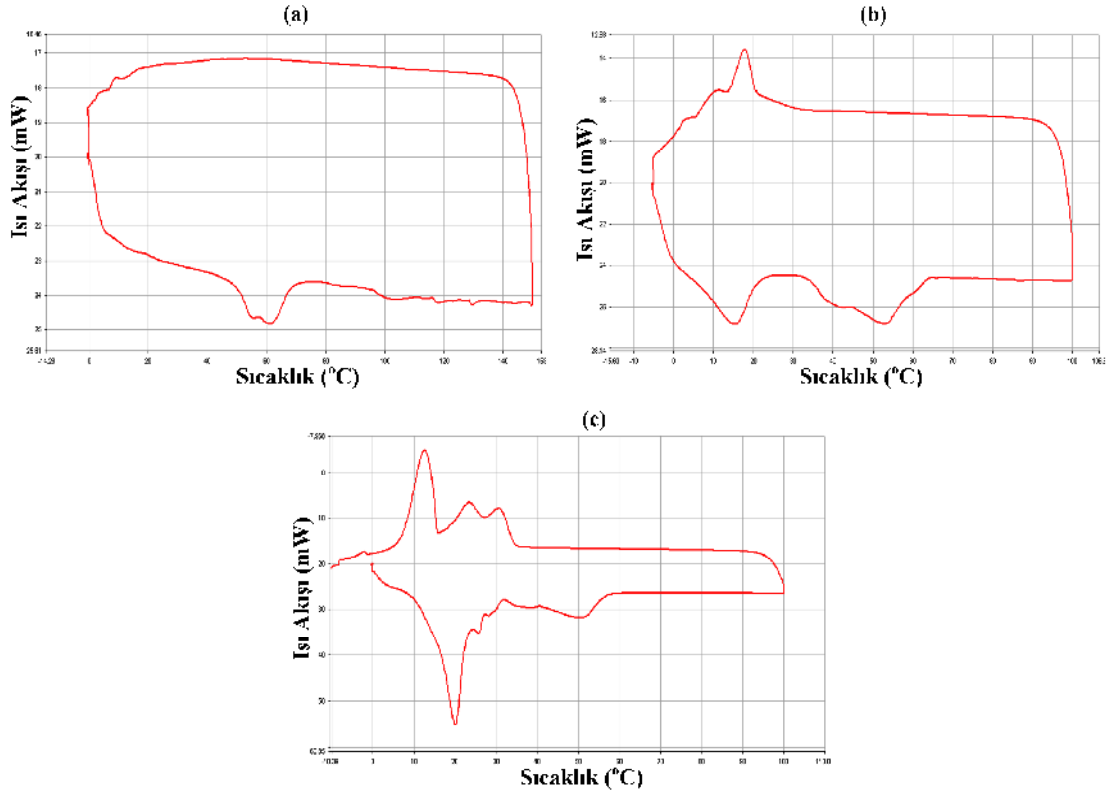
Şekil 5.12. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumu

Polimerleşme işleminden sonra monomerlerin yapısında bulunan ve $1610-1680\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında beklenen $\text{C}=\text{C}$ bağına ait pik polimerleşmeden sonra alınan FT-IR spektrumunda görülmektedir. Bu poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin beklendiği gibi üretildiğinin ispatıdır. Farklı oranlardaki kopolimerlerin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında pikler arası şiddetin dışındaki küçük değişikliklerden başka önemli bir fark görülmektedir. Polimerin ana zincirlerine yan dal olarak bağlanmış olan yağ asidinin yapısında bulunan $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmesi beklenen CH_2 piklerinin FT-IR spektrumunda istenilen bölgede gözlemlenmesi de istenilen sonucun elde edildiğinin delilidir. Ayrıca yapıda bulunan karbonil bağının ($\text{C}=\text{O}$) yerinin de değişmediği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.13. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) Kopolimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 5.13'teki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.5'teki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile kıyaslandığında iki spektrum arasında önemli farklar olduğu görülmektedir. En önemli değişim monomerlerde bulunan $\text{C}=\text{C}$ bağına ait protonların 5,8-6,5 ppm de görülmesi beklenen piklerinin polimerlerin yukarıdaki spektrumda görülmemesi ya da çok az görülmesidir. Bu durum monomerlerin polimerleştiğinin delilidir.

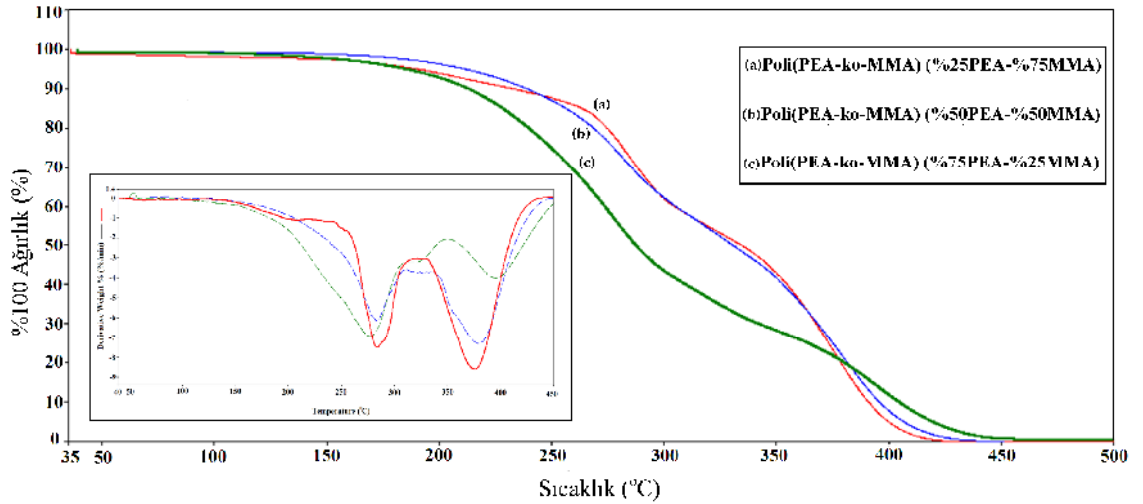


Şekil 5.14. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC termogramları

Katı-katı faz değişim malzemesi olarak üretilen %25 (a), %50 (b) ve %75 (c) oranlarda miristoiletil akrilat monomeri içeren poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerin Şekil 5.14'deki DSC eğrileri incelendiğinde üretilen malzemelerin düşünüldüğü gibi iki farklı faz geçişine sahip olduğu görülmektedir. Bu faz geçişlerinden birinci faz geçişi katı-katı faz geçişine ikincisi ise beklendiği gibi katı sıvı faz geçişine aittir. Kopolimerlerin DSC verileri dikkate alındığında yağ asitlerinden üretilmiş katı-katı faz geçiş sıcaklığına neden olabilen monomerin yüzdesi arttıkça genellikle entalpisinin arttığı söylenilebilir. Çizelge 5.4'de farklı oranlarda üretilen Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC eğrilerinden elde edilen katı-katı faz geçiş sıcaklık ve katı-katı faz geçiş entalpi değerleri verilmektedir.

Çizelge 5.4. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC verileri

DSC VERİLERİ				
Polimerler	Erime Esaslı Kati-Kati Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)	Erime Esaslı Faz Geçiş Entalpisi (J/g)	Katılma Esaslı Kati- Kati Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)	Katılma Esaslı Faz Geçiş (J/g)
Poli (PEA-ko-PEA) (%25 PEA-%75 MMA)	47,96	19,9605	54,55	-19,7535
Poli (PEA-ko-PEA) (%50 PEA-%50 MMA)	22,48	40,6360	22,27	-38,6018
Poli (PEA-ko-PEA) (%75 PEA-%25 MMA)	14,05	134,6200	16,24	-112,0418



Şekil 5.15. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG termogramları

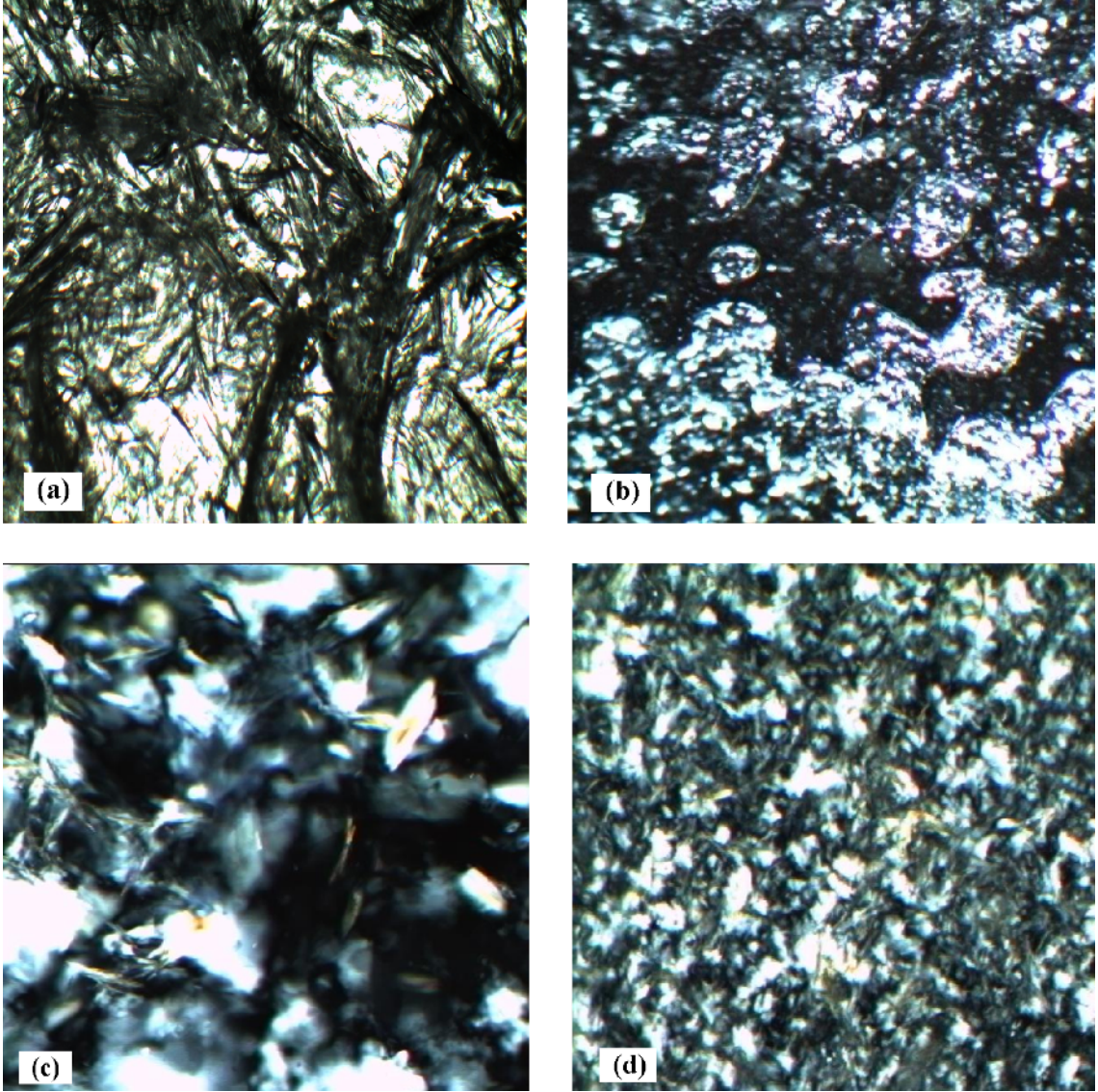
Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG eğrileri incelendiğinde iki bozunma basamağına sahip olduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağı genel olarak kullanılan yağ asidinin zincir uzunluğuna ya da üretilen polimer içerisindeki içeriğine bağlı olarak artmıştır. İkinci bozunma basamaklarında ise ortamda kalan akrilik monomerin ayrışması hemen hemen bütün polimerlerde aynı sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Farklı yüzdelerde farklı tür yağ asidi grupları bağlanarak sentezlenen

katı-katı FDM'lerin her birinin bozunma karakteristikleri beklenildiği gibi birbirlerine benzemektedirler. Fakat bozunma sıcaklıklarında küçük farklılıklar olmakla birlikte bozunma mekanizmalarının aynı olduğunu söylemek mümkündür.

Bozunma sıcaklıklarının yüksek olması üretilen kopolimerlerin kullanım için uygun olduğunu desteklemektedir. Çizelge 5.5'te Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG bozunma sıcaklık değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.5. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG bozunma sıcaklık verileri

Polimerler	Sıcaklık Aralığı	%Kütle Kaybı	DTG _{max}	%5 Bozunma Sıcaklığı
Poli (PEA-ko-PEA) (%25 PEA-%75 MMA)	138-236	8,13	209	210
	236-323	35,65	284	
	323-445	54,04	376	
Poli (PEA-ko-PEA) (%50 PEA-%50 MMA)	144-325	46,45	283	219
	325-449	52,42	380	
Poli (PEA-ko-PEA) (%75 PEA-%25 MMA)	148-313	58.96	278	201
	313-350	59.64	320	
	350-356	86.55	396	



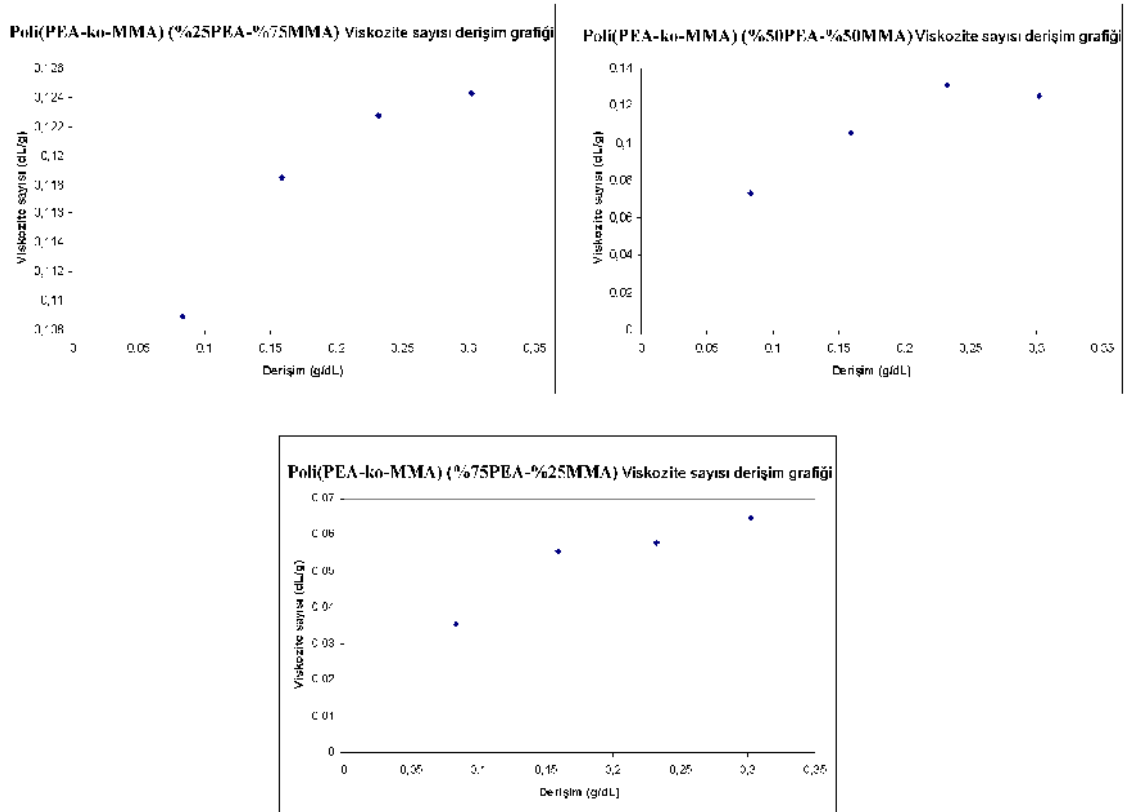
Şekil 5.16. Palmitik asit ve poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin POM görüntüleri

Şekil 5.16’da görüldüğü gibi sırasıyla palmitik asit (a), poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) %25 (b), poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) %50 (c) ve poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) %75 (d)’in polarize optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Palmitik asit görüntüsündeki kristal boyutunun büyük ancak polimerlerdeki kristal boyutunun küçük olması yağ asidini kuşatıldığını ve bu nedenle yağ asidinin kristal boyutundaki bozulmayla birlikte kristal yapının önemli ölçüde değişime yol açtığını görülmektedir. Bu durum literatür ile uyumludur. Katı-katı faz değişim sıcaklığının üzerinde yapılan analizlerde kristallerin yok olarak (amorf yapının oluşması) üretilen malzemelerin karakteristik özelliğini ortaya koymuştur.

Çizelge 5.6. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin molekül ağırlığı dağılımları (Mn: sayıca averaj molekül ağırlığı, Mw: Kütüce averaj molekül ağırlığı, Mz: z-averaj molekül ağırlığı, HI: Heterojenlik indeksi değeri)

POLİMERLER	\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{M}_z	HI
Poli (PEA-ko-MMA) (%25 PEA-%75 MMA)	16000	27000	39000	1.72
Poli (PEA-ko-MMA) (%50 PEA-%50 MMA)	12000	20000	28000	1.57
Poli (PEA-ko-MMA) (%75 PEA-%25 MMA)	10000	12000	13000	1.11

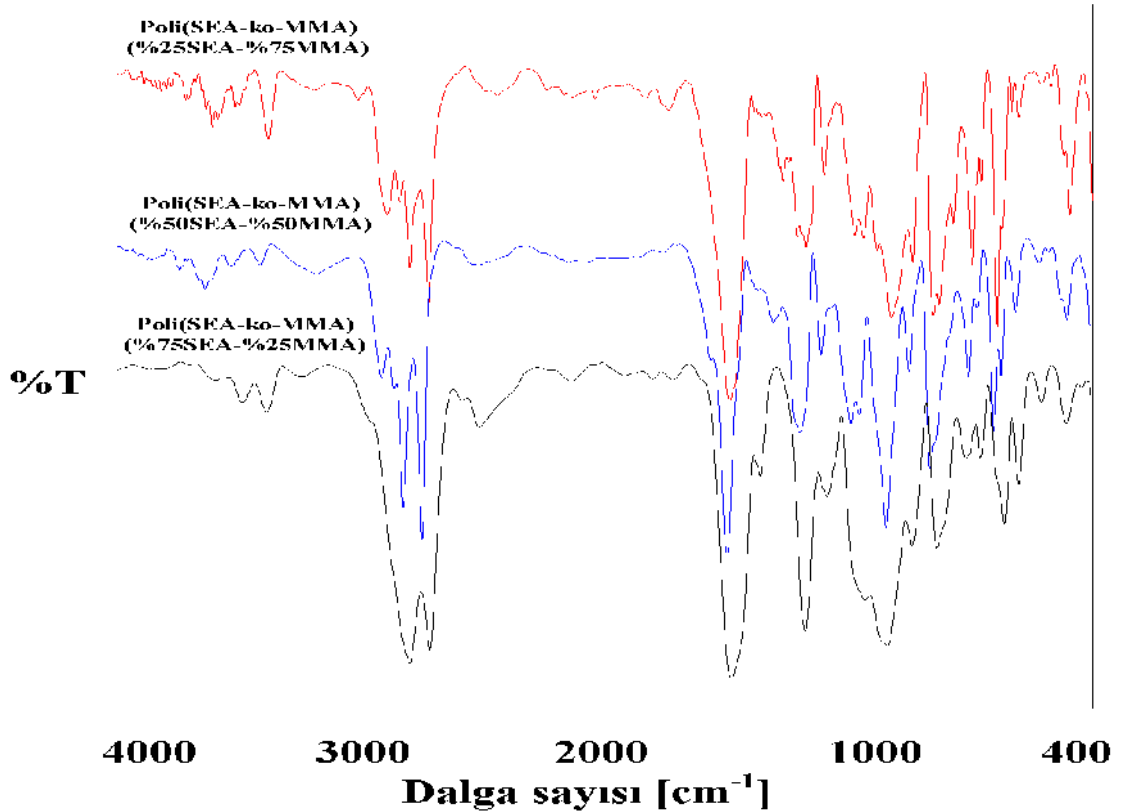
Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin GPC analizleri neticesinde üretilen malzemelerin polimer olduğunu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar incelendiğinde üretilen polimerlerin konvansiyonel tekniklerle üretilebileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.17. Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin viskozite grafikleri

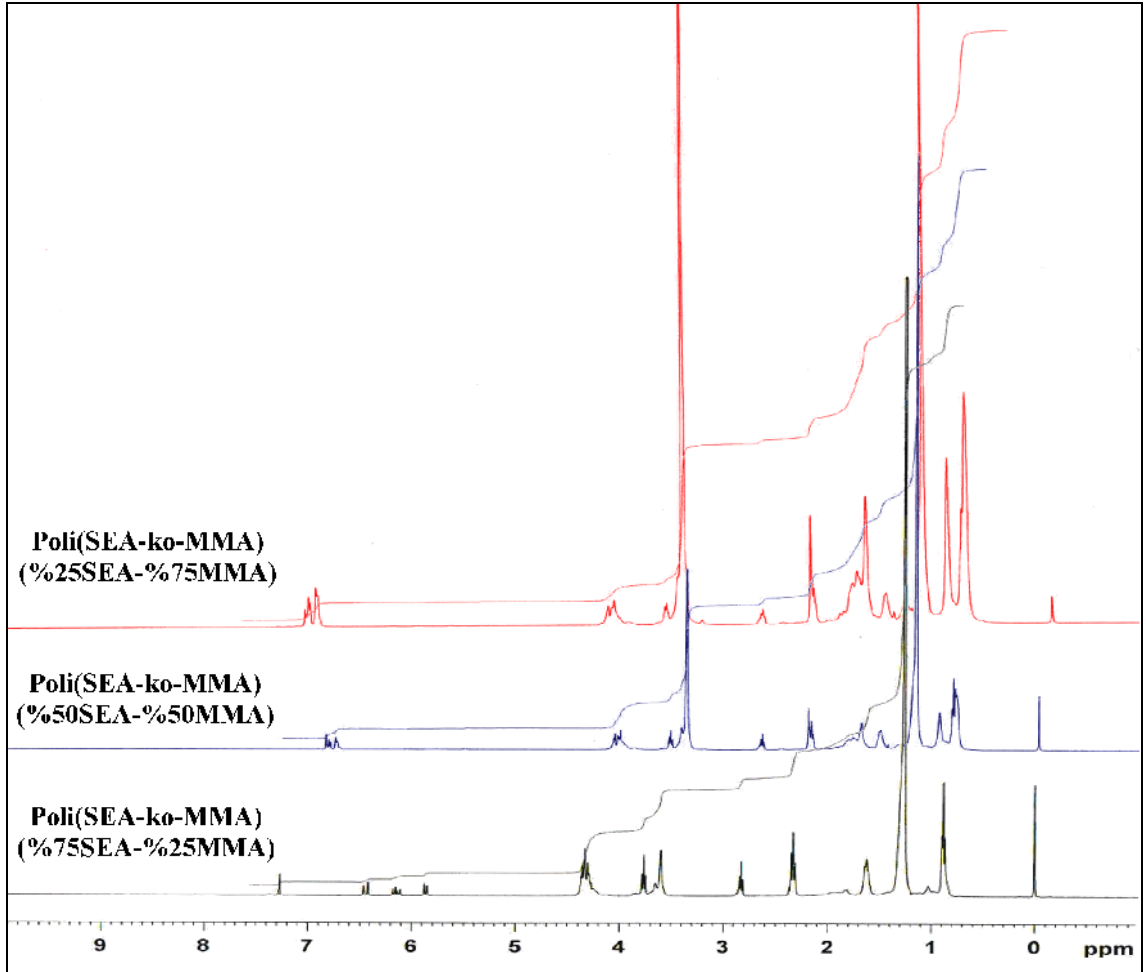
Şekil 5.17’de farklı derişimlerde hazırlanan Poli(palmitoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin çözeltisinin viskozite sayısı derişim grafikleri verilmektedir. Ölçümler toluen çözeltisi kullanılarak farklı derişimlerdeki polimerlerin akma süreleri ölçülerek alınmıştır. Grafikler incelendiğinde çözeltileri hazırlanan farklı oranlarda üretilen katkı FDM’lerin viskozite ölçümleri polimerlerin çözeltilerinin derişimleri arttıkça viskozite katsıysında da bir artış olduğu görülmektedir. Bu durum göz önüne alındığında polimerlerin moleköl ağırlıklarının arttığı söylenebilir. Viskozite katsıyı kullanılarak moleköl ağırlığı tayini yapılabilmesi için Mark Houwink Sakurada ilişkisinin kullanılması gerekmektedir. Bunun için ise heterojenlik katsıyası kullanılması gerekir. Ancak üretilen yapıların literatürde bulunmaması nedeniyle ilgili sabitlere ulaşmak mümkün olmadığından moleköl ağırlığı tespiti yapmak mümkün değildir.

5.4. Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) polimerlerinin Karakterizasyonu



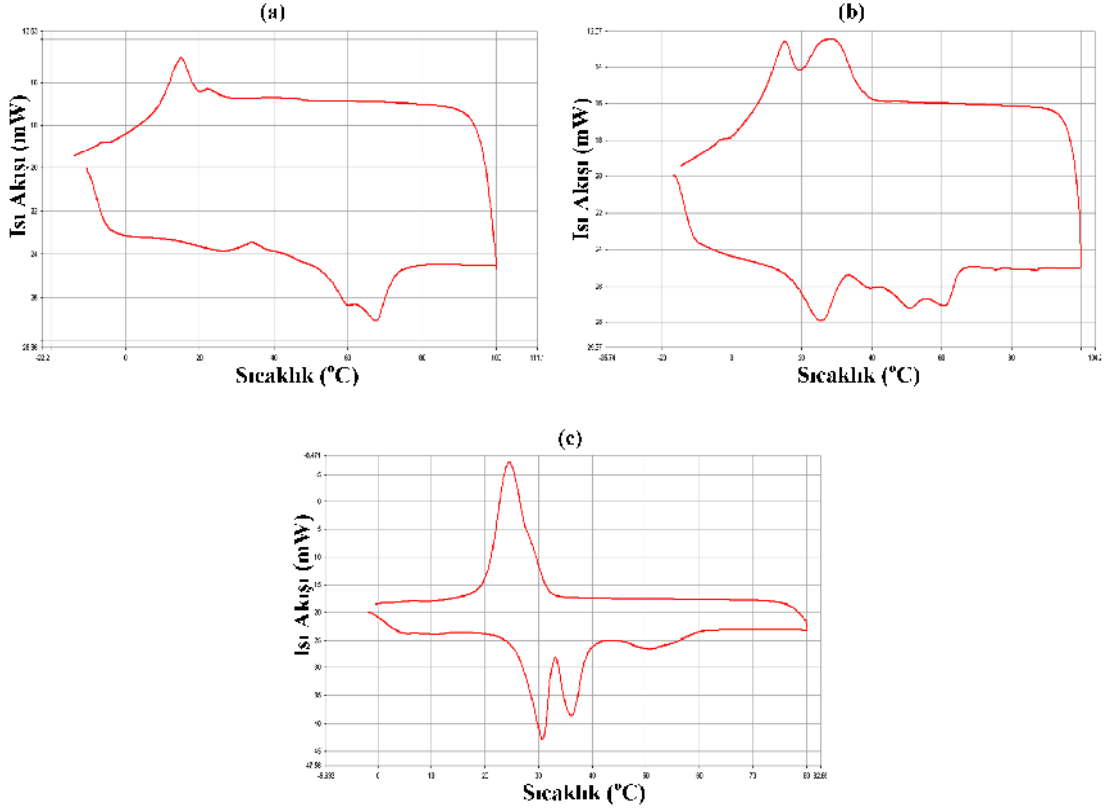
Şekil 5.18. Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumu

Şekil 5.18 incelendiğinde monomerlerin yapısında bulunan ve $1610-1680\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ortaya çıkan C=C bağına ait pik polimerleşmeden sonra alınan FT-IR spektrumunda görülmemektedir. Bu poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin üretildiğinin ispatıdır. Farklı oranlardaki kopolimerlerin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında pikler arası şiddetin dışındaki küçük değişikliklerden başka fark görülmemektedir. Polimerin ana zincirlerine yan dal olarak bağlanmış olan yağ asidinin yapısında bulunan $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmesi beklenen CH_2 piklerinin FT-IR spektrumunda istenilen bölgede gözlemlenmesi de istenilen sonucun elde edildiğinin delilidir. Ayrıca yapıda bulunan karbonil bağının (C=O) yerinin de değişmediği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.19. Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

Şekil 5.19'deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.5'teki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile kıyaslandığında iki spektrum arasında önemli farklar olduğu görülmektedir. En önemli değişim monomerlerde bulunan $\text{C}=\text{C}$ bağına ait protonların 5,8-6,5 ppm de görülmesi beklenen piklerinin polimerlerin yukarıdaki spektrumda görülmemesi ya da çok az görülmesidir. Böylece monomerlerin polimerleştiği söylenebilir.

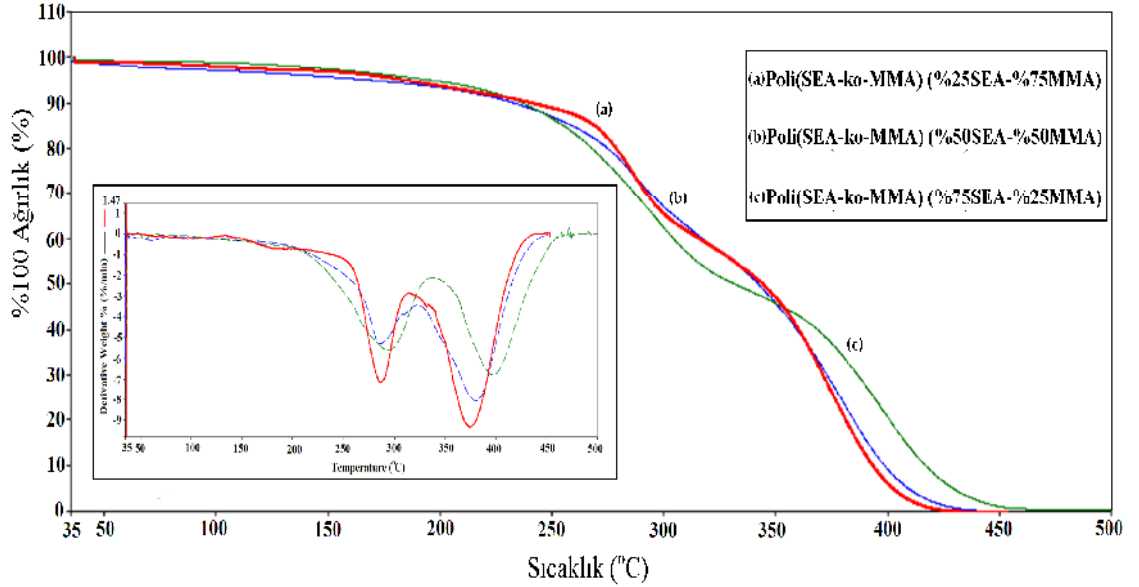


Şekil 5.20. Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC eğrileri

Katı-katı faz değişim malzemesi olarak üretilen %25 (a), %50 (b) ve %75 (c) oranlarda stearoiletil akrilat monomeri içeren Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerin Şekil 5.20'deki DSC eğrileri incelendiğinde üretilen malzemelerin düşünüldüğü gibi iki farklı faz geçişine sahip olduğu görülmektedir. Kopolimerlerin DSC verileri dikkate alındığında yağ asitlerinden üretilmiş katı-katı faz geçiş sıcaklığına neden olabilen monomerin yüzdesi arttıkça genellikle entalpisinin arttığı söylenilebilir. Çizelge 5.7'de farklı oranlarda üretilen Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC eğrilerinden elde edilen katı-katı faz geçiş sıcaklık ve katı-katı faz geçiş entalpi değerleri verilmektedir.

Çizelge 5.7. Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC verileri

DSC VERİLERİ				
Polimerler	Erime Esaslı Katı-Katı Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)	Erime Esaslı Faz Geçiş Entalpisi (J/g)	Katılaşma Esaslı Katı-Katı Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)	Katılaşma Esaslı Faz Geçiş (J/g)
Poli(SEA-ko-MMA) (%25 SEA-%75 MMA)	53,33	20,84	23,51	-10,73
Poli(SEA-ko-MMA) (%50 SEA-%50 MMA)	31,53	38,40	37,13	-44,36
Poli(SEA-ko-MMA) (%75 SEA-%25 MMA)	26,98	101,46	30,47	-108,09



Şekil 5.21. Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG termogramları

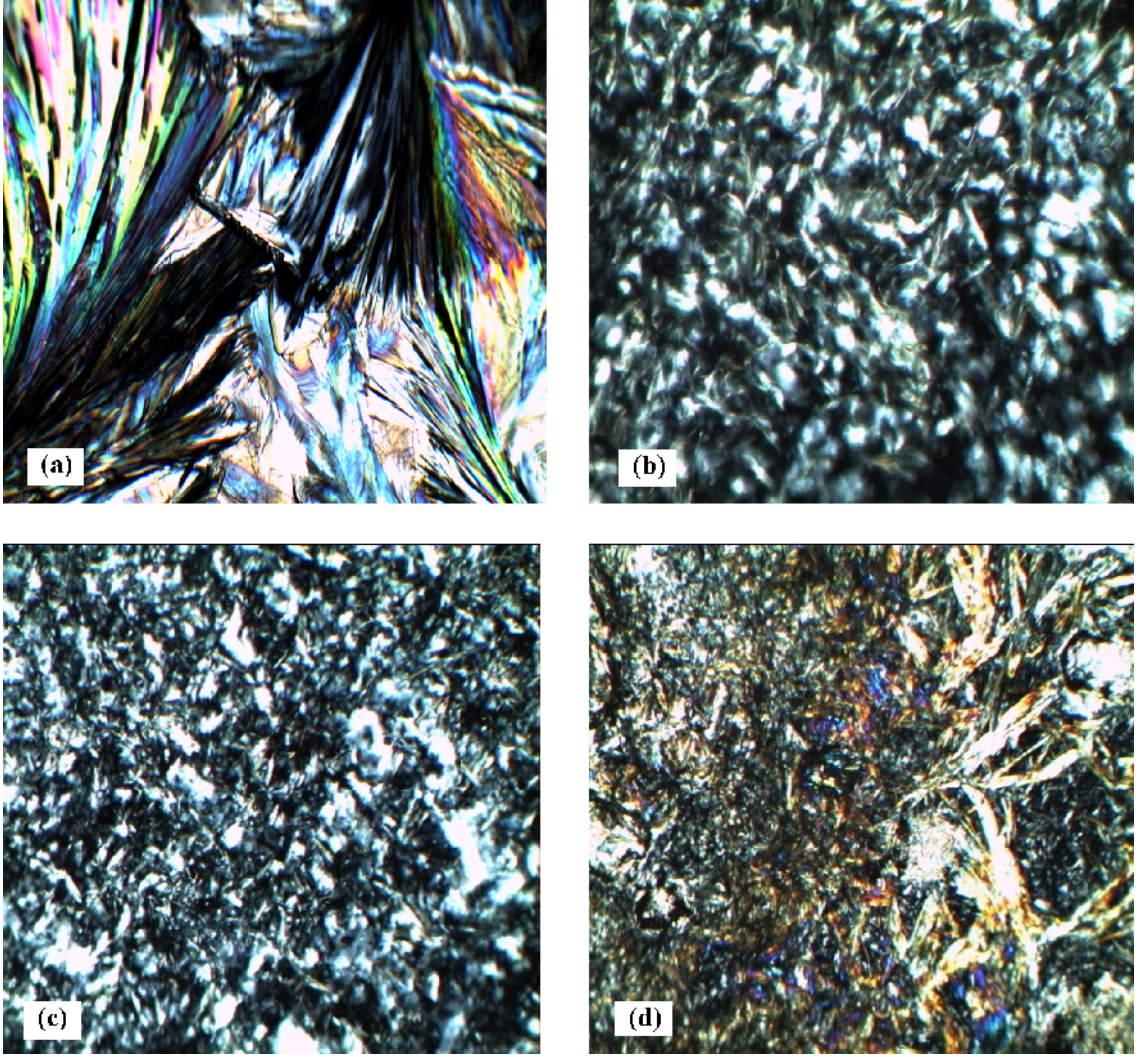
Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG termogramları incelendiğinde iki bozunma basamağına sahip olduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağı genel olarak kullanılan yağ asidinin zincir uzunluğuna ya da üretilen polimer içerisindeki içeriğine bağlı olarak artmıştır. İkinci bozunma basamaklarında ise ortamda kalan akrilik monomerin ayrışması hemen hemen bütün polimerlerde aynı sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Farklı yüzdelerde farklı tür yağ asidi grupları bağlanarak sentezlenen

katı-katı FDM'lerin her birinin bozunma karakteristikleri beklenildiği gibi birbirlerine benzemektedirler. Fakat bozunma sıcaklıklarında küçük farklılıklar olmakla birlikte bozunma mekanizmalarının aynı olduğunu söylemek mümkündür.

Bozunma sıcaklıklarının yüksek olması üretilen kopolimerlerin kullanım için uygun olduğunu desteklemektedir. Çizelge 5.8'de Poli(stearoiletalakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG bozunma sıcaklık değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.8. Poli(stearoiletalakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin TG bozunma sıcaklık verileri

Polimerler	Sıcaklık Aralığı	%Kütle Kaybı	DTG _{max}	%5 Bozunma Sıcaklığı
Poli(SEA-ko-MMA) (%25SEA-%75MMA)	70-135	1,46	100	İlk bas. Göre 201 İkinci bas. Göre 219
	135-211	4,35	179	
	211-317	33,21	287	
	317-444	59,78	375	
Poli(SEA-ko-MMA) (%50SEA-%50MMA)	42-103	1,67	62	İlk bas. Göre 194 İkinci bas. Göre 222
	131-323	38,51	287	
	323-449	57,89	380	
Poli(SEA-ko-MMA) (%75SEA-%25MMA)	86-339	50,63	293	209
	339-473	48,00	397	



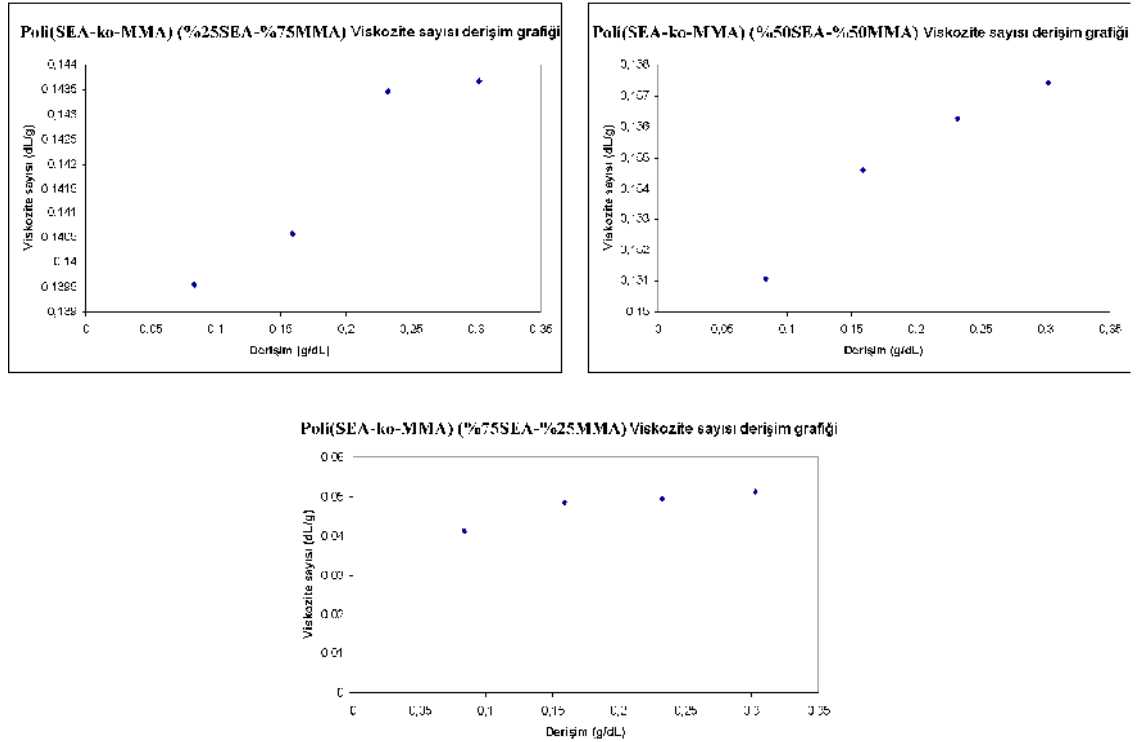
Şekil 5.22. Stearik asit ve poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin POM görüntüleri

Şekil 5.22’de görülde sırasıyla stearik asit (a), poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) %25 (b), poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) %50 (c) ve poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) %75 (d)’in polarize optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Miristik asit görüntüsündeki kristal boyutunun büyük ancak polimerlerdeki kristal boyutunun küçük olması yağ asidini kuşatıldığını ve bu nedenle yağ asidinin kristal boyutundaki bozulmayla birlikte kristal yapının önemli ölçüde değişime yol açtığını görülmektedir.

Çizelge 5.9. Polistearoiletalakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin molekül ağırlığı dağılımları (Mn: sayıca averaj molekül ağırlığı, Mw: Kütlece averaj molekül ağırlığı, Mz: z-averaj molekül ağırlığı, HI: Heterojenlik indeksi değeri.)

POLİMERLER	Mn	Mw	Mz	HI
Poli(SEA-ko-MMA) (%25SEA-%75 MMA)	16000	27000	40000	1.72
Poli(SEA-ko-MMA) (%50SEA-%50MMA)	13000	20000	29000	1.57
Poli(SEA-ko-MMA) (%75SEA-%25MMA)	10000	12000	13000	1.11

Poli(stearoiletalakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin GPC analizleri neticesinde üretilen malzemelerin polimer olduğunu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar incelendiğinde üretilen polimerlerin bilinen tekniklerle üretilebileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.23. Poli(stearoiletalakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin viskozite grafikleri

Şekil 5.23'te farklı derişimlerde hazırlanan Poli(stearoiletilakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin çözeltilerinin viskozite sayısı derişim grafikleri verilmektedir. Ölçümler toluen çözeltileri kullanılarak farklı derişimlerdeki polimerlerin akma süreleri ölçülerek alınmıştır. Grafikler incelendiğinde çözeltileri hazırlanan farklı oranlarda üretilen katı-katı FDM'lerin viskozite ölçümleri polimerlerin çözeltilerinin derişimleri arttıkça viskozite katsayısında da bir artış olduğu görülmektedir. Bu durum göz önüne alındığında polimerlerin molekül ağırlıklarının arttığı söylenebilir. Viskozite katsayısı kullanılarak molekül ağırlığı tayini yapılabilmesi için Mark Houwink Sakurada ilişkisinin kullanılması gerekmektedir. Bunun için ise heterojenlik katsayısı kullanılması gerekir. Ancak üretilen yapıların literatürde bulunmaması nedeniyle ilgili sabitlere ulaşmak mümkün olmadığından molekül ağırlığı tespiti yapmak mümkün değildir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Katı-katı faz değişim özelliğine sahip 9 farklı kopolimer 2-HEA'dan üretilen 3 farklı monomer ve MMA monomerleri kullanılmak suretiyle 3 farklı kompozisyonda üretilerek yapısal bakımdan FTIR ve H-NMR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Üretilen kopolimerlerde kristallenebilme özelliğine sahip parafinik guruplar sarkaç durumunda yer almaktadır. Parafinik uçların uzunluklarının artmasına bağlı olarak faz değişim sıcaklıklarında ve entalpilerinde belli oranda bir artma gözlemlenmiştir.

Üretilen kopolimerlerin bozunmaları kullanılabilme noktasında yeterince yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Bozunma eğrilerinden kopolimerlerin tamamı 2 ayrıık bozunma basamakta gerçekleştiği görülmüştür.

Üretilen polimerlerin POM görüntüleri katı-katı faz değişim özelliği katan monomerlerin üretildiği yağ asitleriyle kıyaslanmıştır. Yağ asitlerinin kristal görüntüleri etkileşim bölgelerinin oldukça uzun olduğunu ortaya koymuştur. Kopolimerlerin POM görüntüleri dikkate alındığında ise polimer içeriğindeki MMA kütlece yüzdesindeki artışa bağlı olarak kristal boyutlarında bir küçülme olduğu söylenebilir. Bu durum kristal etkileşim bölgelerinin MMA içeriğine bağlı olarak kısaldığı şeklinde açıklanabilir.

MMA kütlece yüzdesi arttıkça molekül ağırlıklarının arttığı gözlemlenmiştir. Ancak heterojenlik indeksi değerleri tersi şekilde değişmektedir. Aslında yüksek molekül ağırlığı için heterojenlik indeksi değerlerinin de yüksek olması beklenen bir durumdur. Viskozite analizlerine göre ise parafinik uç gurupların miktarı arttıkça ya da parafinik ucun uzunluğunun artmasına bağlı olarak eğim değerlerinin genellikle yükseldiği izlenmiştir. Bu durum çözücünün parafinik uçları çözmek noktasında akrilik yapıyı çözmekten daha elverişli olduğu şeklinde açıklanabilir.

Üretilen kopolimerlerin bazı divinil monomerleri kullanılmak suretiyle daha yüksek molekül ağırlığında ve çapraz bağlı olarak üretilmesi sayesinde kullanılabilme noktasında daha elverişli polimerlerin üretilmesi denenebilir.

KAYNAKLAR

- Abhat, A., 1983. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar Energy* 30 (4): 313–331.
- Anderson, O., Hellström, G., ve Nordell, B., 2000, Recent Utes Development in Sweden, Terrastock 2000, Stuttgart, Germany, August 28 – September 1, 2000, s. 75-80.
- Arslan, Ö., 1993. Enerjinin faz değişimi ile tuz hidratlarda depolanması. F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- Anonim, 2011. tr.wikipedia.org. 10.01.2011
- Baran, G., Sarı, A., 2003. Phase change and heat transfer characteristics of a eutectic mixture of palmitic and stearic acids as PCM in a latent heat storage system. *Energy Conversion and Management* 44: 3227–3246.
- Buddhi, D., Sawhney, R.L., 1994. Proceeding of thermal energy storage and energy conversion. School of energy and environmental studies. Devi Ahilya University. Indore, India. February 24–25.
- Cedeno, F.O., Prieto, M. M., Espinac, A. Garcia, J. R., 2001. Measurements of temperature and ary and ternary mixtures by differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta*, 369 pp.39-50.
- Dimaano, R. M. N., Escoto, A.D., 1998. Preliminary assesment of a mixture of capric and lauric acids for low temperature thermal enegy storage, *Energy*, 23 pp. 421-427.
- Dimaano, R. M. N., Watanabe, T., 2002. Performance investigation of the capric and lauric acid mixture as latent heat energy storage for a cooling system, *Solar Energy*, 72 pp.205-215.
- Dinçer, Ğ., Dost, S., 1996. A perspective on Thermal Energy Storage Systems for Solar Energy Applications. *International Journal of Energy Research*, 20 (6): 547557.
- Domanski, R., El-Sebail, A.A., Jaworski, M. 1995. Cooking during off-sunshine hours using pcms as storage media. *Energy* 20: 607–616.
- Feldman, D., Shapiro, M., Banu, D., Fuks, C.J., 1989b. Fatty acids and their mixtures as phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy Materials*, 18, 201-216.
- Feldman, D., Khan, M. A. Banu, D., 1989. Energy storage composite with an organic PCM, *Solar Energy Materials*, 18(6), pp.333-341.
- Feldman, D., Shapiro, M.M, Fazio, P., 1985. Heat storage module with a polymer structural matrix. *Polymer Engineering and Science* 25:406-411.
- Garg, H.P., Mullick, S.C., Bhargava, A.K., 1985. *Solar Thermal Energy Storage*. Dordrecht, Holland: D. Reidel Publishing Co.
- Guo Y. G., Liang X. H. Phase Transition Properties of Polyethylene Glycole-Cellulose Blends and Their Miscibility Mixed Solvents *Journal of Macromol Science Physics*, (1999) 449.
- Guo Y., Tong Z., Chen M., Liang X. Solution Miscibility and Phase Change Behaviour of a Polyethylene Glycole-Diacetate Cellulose Composite *Journal of Applied Polymer Science* 88, (2003) 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 SpaceFlight Center. Alabama.
- Hasnain, S., 1998. Review On sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques. *Energy Conservation and Management*.39, 1127-1138.
- Himran, S., Suwondo, A., Mansoori, G., 1994. Characterization of alkanes and parafin waxes for application as phase change energy storage medium. *Energy Sources*, 16, 117-128.
- Hong K., Park S., Preparation of polyurethane microcapsules with different soft segments and their characteristics. *Reactive and Functional Polymers* 42, (1999) 193.
- Jiang Y., Ding E. Y., Li G. Study on transition characteristics of PEG/CDA solid-solid phase change materials *Polymer* 43 (2002) 117–122.
- Karaipekli, A., 2006. Faz değişimli enerji depolama maddelerinde ısı iletkenliğin zenginleştirilmesi. GOÜ. Fen Bilimleri Enst. Yük. Lis. Tezi.
- Kauranen, P., Peippo, K., Lund, P.D., 1991. An organic system with adjustable melting temperature. *Solar Energy*, 46 (5), 275-278.
- Keleş, S., 2003. Laurik-Miristik Asit Ötektik Karışımlarının Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi. (Yüksek Lisans Tezi) Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Konuklu, Y., 2008. Mikrokapsüllenmiş Faz Değiştiren Maddelerde Termal Enerji Depolama İle Binalarda Enerji Tasarrufu. (Doktora Tezi), Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Lane, G.A., 1983. *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials*, Vol. I. Boca Raton, Florida: Crc Press.
- Lane, G.A., 1989. Phase Change Thermal Storage Materials. In: *Hand Book of Thermal Design*. In: Guyer, C., Ed. Mcgraw Hill Book Co.
- Mazman, M .2006 Gizli Isı Depolaması Ve Uygulamaları. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi. Adana
- Pillai, K.K., Brinkwarth, B.J., 1976. The storage of low grade thermal energy using phase change materials. *Applied Energy*, 2, 205-216.
- Sarı, A., 2003. Thermal Reliability Test of Some Fatty Acids as PCMs Used for Solar Thermal Energy Storage Applications. *Energy Conversion and Management*.
- Sarı, A., 2003. Thermal reliability test of some fatty acids as PCMs used for solar thermal latent storage applications. *Energy Conversion and Management*, 44, 2277-2287.
- Sarı, A., Kaygusuz, K., 2001a. Thermal performance of myristic acid as a phase change material for energy storage application. *Renewable Energy* 24:303-317.
- Sarı, A., Kaygusuz, K., 2001b. Thermal energy storage system using stearic acids as a phase change material. *Solar Energy* 71 (6): 365-376.
- Sharma, S.D., Buddhi, D., Sawhney, R.L., 1998. Accelerated thermal cycle tests of industrial grade phase change materials. *Proc. National Solar Energy Convention-97: Towards Commercialization of Clean Energy*. Chennai. India. Anna University, 73-77.

- Sharma, S.D., 1999. Study of thermal energy storage in phase change materials for low temperature solar applications. (Ph. D. Diss.), Devi Ahilya University, Indore, India.
- Sharma, A., Sharma, S.D., Buddhi, D., 2002. Accelerated Thermal cycle test of acetamide, stearic acid and paraffin wax for solar thermal latent heat storage applications. *Energy Conversion and Management*, 43, 1923-1930.
- Su J. C., Liu P. S. A novel solid-solid phase change heat storage material with polyurethane block copolymer structure *Energy Conversion and Management* 47, (2006) 3185.
- 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.
- Velraj, R., Seeniraj, B., Hafner, B., Faber, C., Schwarzer, K., 1998. Heat transfer enhancement in a latent heat storage system. *Solar Energy*, 65, 171-180.
- Vigo T. L., Danna G. F., Bruno J. S. US P5897952, Vigo T. L., Danna G. F., Bruno J.S. 1999.
- Yuan X. P., Ding E. Y. Synthesis and Characterization of Storage Energy Materials Prepared from Nano-Crystalline Cellulose/Polyethylene Glycole *Chinese Chemical Letters* 17(8), (2006) 1129.
- Yılmaz, S. 2008. Soğutma uygulamaları için faz değiştiren maddelerde termal enerji depolama. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. Adana
- Zalba, B., Marin, J.M., Cabeza, L.F., Mehling, H., 2003. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 23, 251-283.
- Zhang, J.J., Zhang, J.L., He, S.M., Wu, K.Z., Liu, X.D., 2001. Thermal studies on the solid-liquid phase transition in binary systems of fatty acids. *Thermochimica Acta*, 369 (1-2), 157-160.

ÖZGEÇMİŞ**Kişisel Bilgiler**

Adı Soyadı: Ömer Faruk ENSARİ

Doğum Tarihi ve Yer: 01.04.1984 - BATMAN

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Telefon: 0506-411-14-94

e-mail : farukensari@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü	2008-
Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2004-2008
Lise	Esenyurt Lisesi	2000-2003