

**ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ISI TRANSFER UYGULAMALARI İÇİN NANOKAPSÜLENMİŞ FAZ
DEĞİŞTİREN MADDE İÇEREN SÜSPANSİYONLARIN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

KİMYA ANABİLİM DALI

**ÇANKIRI
2017**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Taner ERDOĞAN tarafından hazırlanan “Isı Transfer Uygulamaları İçin Nanokapsüllenmiş Faz Değiştiren Madde İçeren Süspansiyonların Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile ankırı Karatekin Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ali KARAIPEKLİ

Jüri Üyeleri :

Prof. Dr. Osman Nuri şARA,
(Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı)

Doç. Dr. Ali KARAIPEKLİ,
(Çankırı Karatekin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı)

Doç. Dr. Volkan EYÜPOğLU,
(Çankırı Karatekin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı)

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. Tamer KEÇELİ

Enstitü Müdürü V.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ISI TRANSFER UYGULAMALARI İÇİN NANOKAPSÜLLENMİŞ FAZ DEĞİŞTİREN MADDE İÇEREN SÜSPANSİYONLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Taner ERDOĞAN

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali KARAIPEKLİ

Bu çalışmada, mini emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle nonadekan içeren poli(stiren-ko-metakrilik asit) nanokapsülleri sentezlendi. Üretilen nanokapsüllerin kimyasal karakterizasyonu, yapısal karakterizasyonu, yüzey morfolojileri ve parçacık dağılım analizleri FTIR ve SEM analizleri ile gerçekleştirildi. Nanokapsüllerin termal özellikleri ve termal kararlılıkları sırasıyla DSC ve TG analiz teknikleri ile belirlendi. SEM görüntülerinden sentezlenen nanokapsüllerin küresel şekle ve ortalama 212 nm kapsül çapına sahip oldukları belirlendi. DSC analizleri sentezlenen nanokapsüller içerisindeki nokadekanın erime ve katılaşma sıcaklığının ve gizli ısılarının sırasıyla, 32,86° C, 33,22 °C ve 89,78 J/g, 86,45 J/g olduğunu gösterdi. TG sonuçları nanokapsüllerin 110 °C'ye kadar termal açıdan kararlılığa sahip olduklarını gösterdi. Isı transfer sistemlerinde ısı transfer akışkanı olarak kullanılmak üzere su ve kütlece %0,5, %1, %1,5 ve %2 oranlarında nanokapsül içeren süspansiyonlar hazırlandı. Hazırlanan süspansiyonların kararlılık, yoğunluk, özgül ısı, termal iletkenlik ve viskozite gibi özellikleri incelendi. Ayrıca süspansiyonların kararlılığı ve sürekliliği de değerlendirildi.

2017, 67 sayfa

ANAHTAR KELİMELELER: Nanokapsülleme, Faz değıştiren madde, Termal akışkan, Isı transferi, Enerji depolama

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SUSPENSIONS CONTAINING NANO ENCAPSULATED PHASE CHANGE MATERIAL FOR HEAT TRANSFER APPLICATIONS

Taner ERDOĞAN

Çankırı Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry Sciences

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali KARAIPEKLİ

In this work, poly (styrene-co-methacrylic acid) nanocapsules containing nonadecane were synthesized using mini emulsion polymerization method. The chemical characterization, structural characterization, surface morphology and particle size distribution analysis of produced nanocapsules were performed by using FTIR and SEM techniques, respectively. The thermal properties and thermal stability of the nanocapsules were determined by DSC and TG analysis. From the SEM images, it was determined that the synthesized nanocapsules had a spherical shape and an average capsule diameter of 212 nm. DSC analyzes showed that the melting and solidification temperatures and latent heat of the nanocapsules were 32.86 °C, 33.22 °C and 89.78 J / g, 86.45 J / g, respectively. TG results indicated that the nanocapsules were thermally stable up to 110 °C. Suspensions consisting of water and 0.5%, 1%, 1.5% and 2% nanocapsules were prepared as heat transfer fluids in heat transfer systems. The stability, density, specific heat capacity, thermal conductivity and viscosity of the prepared suspensions were determined. Moreover, the stability and continuity of the suspension were considered.

2017, 67 pages

Key Words: Nanoencapsulation, Phase change material, Thermal fluid, Heat transfer, Energy storage

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisansımın tüm aşamalarında bilgi ve tecrübesiyle bana her konuda destek veren, ufkumu genişleten ve yol gösteren danışman hocam Doç. Dr. Ali KARAIPEKLİ'ye teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince desteklerini gördüğüm Kimya Bölümü Fizikokimya Laboratuvarındaki tüm hocalarıma ve öğrenci arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Çalışmamı maddi olarak destekleyen Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (Proje No: 2014L08) teşekkür ederim.

Sadece yüksek lisans tezim süresince değil hayatımın her anında bana her konuda destek olan annem Yüksel ERDOĞAN'a, varlığıyla hayatıma anlam katan ve hep daha iyisini yapabileceğime inandıran sevgili eşim Selina ERDOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Taner ERDOĞAN
Çankırı, Ocak 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER.....	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Faz Değiştiren Maddeler	3
2.2. FDM Çeşitleri ve FDM'lerin Seçimi.....	5
2.2.1. Organik FDM'ler	5
2.2.2. İnorganik FDM'ler	9
2.2.3. Metal ve Metal Alaşımli FDM'ler.....	10
2.3. FDM'lerin Kapsüllemesi	11
2.4. Nanokapsül Hazırlama Yöntemleri.....	13
2.4.1. Ara Yüzey Polimerizasyonu	14
2.4.2. Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemi	15
2.4.3. Miniemülsiyon Polimerizasyonu Yöntemi	16
2.4.4. Yerinde(In situ) Polimerizasyon Yöntemi	18
2.4.5. Sol-Jel Yöntemi	19
2.5. Mikro ve Nano Boyutta Kapsüllemiş FDM'lerin Fonksiyonel Termal Akışkanlarda Uygulamaları.....	21
2.6. Nano Parçacık İçeren Süspansiyonların Kararlılıkları.....	23
2.6.1. Nano Parçacık İçeren Süspansiyonların Kararlılıklarını Belirleme Yöntemleri	23
2.6.1.1. Sedimentasyon ve Santrifüj Yöntemleri	23
2.6.1.2. Zeta Potansiyeli Analizi	24
2.6.1.3. Spektral Absorbans Analizi	24
2.7. Nano Parçacık İçeren Süspansiyonların Kararlılığını Arttırma Yöntemleri	25
2.7.1. Yüzey Aktif Madde İlavesi	25
2.7.2. Yüzey Modifikasyon Yöntemi.....	26
2.7.3. Nano Parçacık İçeren Süspansiyonların Kararlılık Mekanizmaları	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1. Nanokapsül Üretiminde Kullanılan Kimyasallar	29
3.2. Nanokapsüllerin Üretimi	30
3.3. Nano Kapsüllerin Karakterizasyonu	31
3.3.1. Morfoloji ve Boyut Dağılımı Analizi	31
3.3.2. FTIR Analizi	32
3.3.3. Termal Özelliklerin Belirlenmesi	32
3.3.4. Nanokapsüllemiş FDM'lerin Termal Kararlılığının Belirlenmesi.....	33
3.3.5. Nanokapsüller ve Sudan Oluşan Süspansiyonların Hazırlanması ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	33
4. BULGULAR	37

4.1. PS-MAA/nonadekan Nanokapsüllerinin Karakterizasyonu	37
4.1.1. SEM Analiz Sonuçları.....	37
4.1.2. FTIR Analizleri	41
4.1.3. DSC Analiz Sonuçları	46
4.1.4. TG Analiz Sonuçları	48
4.2. Nanokapsül İçeren Süspansiyonların Özellikleri.....	52
4.2.1. Süspansiyonların Kararlılıkları.....	52
4.2.2. Viskozite Ölçümleri.....	53
4.2.3. Hazırlanan Süspansiyonların Termal İletkenlikleri.....	56
4.2.4. Yoğunluk.....	57
4.2.5. Özgül Isı Kapasitesi	58
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	60
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ.....	67



SİMGELER DİZİNİ

°C	Santigrat derece
kg	Kilogram
J	Jul
kJ	Kilojul
g	Gram
ρ	Yoğunluk
C	Özgül ısı
m	Metre
nm	Nanometre
W	Watt
K	Kelvin
k	Termal iletkenlik katsayısı
Pa	Paskal
s	Saniye
V	Volt
φ	Kapsül yüzdesi
%	Yüzde
vd	ve diğerleri
H	Entalpi
η	Viskozite
T	Termodinamik sıcaklık derecesi
E_v	Viskozluk enerjisi
R	Gaz sabiti
M_w	Molekül kütlesi
SEM	Taramalı elektron mikroskop
FTIR	Fourier transform infrared
PSD	Parçacık boyut dağılım
XRD	X-Işınları kırınımı
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
EDS	Enerji dağılım spektroskopisi
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
TGA	Termogravimetrik analiz
UV-vis	Ultraviyole görünür
PS	Polistiren
MAA	Metakrilik asit
SBA	Stiren butil akrilat
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PVP	Poli(vinil pirolidon)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Erime ve katılma işlemleri.....	3
Şekil 2.2. Standart ısıtma eğrisi.....	4
Şekil 2.3. Parafin wax (a) ve yağ asidinin (b) fotoğraf görüntüsü	6
Şekil 2.4. Parafin için örnek bir DSC eğrisi.....	7
Şekil 2.5. Kapsül morfolojileri.....	12
Şekil 2.6. Ara yüzey polimerizasyonu ile üretilen (a) Fe ₃ O ₄ içeren ve (b) içermeyen nanokapsüllerin SEM ve TEM görüntüleri	15
Şekil 2.7. Farklı miktarlarda emülsiyon yapıcı ile sentezlenen SBA/n-dodekanol nanokapsüllerinin TEM mikrografları (a) %2, (b) %3, (c) %4 ve (d) %5.....	17
Şekil 2.8. Farklı pH ortamında (a) 11, (b) 11,5 ve (c) 12 hazırlanan SiO ₂ /palmitik asit nanokapsülenmiş FDM'lerin SEM görüntüleri	20
Şekil 2.9. Kolloidal kararlılık tipleri	28
Şekil 3.1. (a) Stiren ve (b) metakrilik asit monomerlerinden inhibitörlerin uzaklaştırılması işlemleri	30
Şekil 3.2. Nanokapsül sentez düzeneği	31
Şekil 3.3. Termal özellik ölçüm cihazının fotoğraf görüntüsü.....	34
Şekil 3.4. Farklı sıcaklıklarda su için elde edilen termal iletkenlik değerleri ile referans değerlerinin karşılaştırılması (Hata çubukları %5)	35
Şekil 3.5. Viskozite ölçüm cihazının fotoğraf görüntüsü.....	36
Şekil 3.6. Farklı sıcaklıklarda su için elde edilen viskozite değerleri ile referans değerlerinin karşılaştırılması (Hata çubukları %1)	36
Şekil 4.1. PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin 20.000 büyütmedeki SEM görüntüsü	38
Şekil 4.2. PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin 75.000 büyütmedeki SEM görüntüsü	38
Şekil 4.3. PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin 150.000 büyütmedeki SEM görüntüsü	39
Şekil 4.4. PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin SEM görüntüsünden boyut sayma işlemi.....	40
Şekil 4.5. PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin boyut dağılım grafiği	41
Şekil 4.6. Metakrilik asit monomerinin FTIR spektrumu	42
Şekil 4.7. Stiren monomerinin FTIR spektrumu	43
Şekil 4.8. Boş PS-MAA nanokapsüllerinin FTIR spektrumu	44
Şekil 4.9. Saf nonadekanın FTIR spektrumu	45
Şekil 4.10. PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin FTIR spektrumu.....	45
Şekil 4.11. Saf n-nonadekanın DSC termogramı	46
Şekil 4.12. PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerin DSC termogramı	47
Şekil 4.13. Saf nonadekanın TGA eğrisi.....	49
Şekil 4.14. Nonadekan içermeyen PS-MAA nanokapsüllerinin TGA eğrisi.....	50
Şekil 4.15. PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin TGA eğrisi	50
Şekil 4.16. Hazırlanan süspansiyonların fotoğraf görüntüleri	52
Şekil 4.17. PS-MAA/nonadekan nanokapsülleri içeren süspansiyonların viskozitelerinin sıcaklıkla değişim grafikleri	54

Şekil 4.18. $\ln\eta$ 'nin $1/T$ 'ye göre değişim grafikleri	54
Şekil 4.19. η_{fta}/η_{ta} oranlarının sıcaklık ile değişimi	55
Şekil 4.20. Farklı oranlarda nanokapsüllenmiş FDM içeren fonksiyonel termal akışkanların termal iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi	56



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Termal enerji depolama için FDM seçiminde ölçütler	5
Çizelge 2.2. Bazı yaygın organik FDM'lerin termal özellikleri	8
Çizelge 2.3. Bazı yaygın inorganik FDM'lerin termal özellikleri	9
Çizelge 2.4. Bazı yaygın metalik FDM'lerin termal özellikleri.....	11
Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları	29
Çizelge 4.1. Nonadekan, PS-MAA ve PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin bozunma sıcaklıkları ve % kütle kayıpları	51
Çizelge 4.2. Farklı katkı oranlarında hazırlanan fonksiyonel termal akışkanların hesaplanan yoğunlukları.....	58
Çizelge 4.3. Hazırlanan fonksiyonel termal akışkanların özgül ısılarının sıcaklık ve nanokapsül oranı ile değişimi.....	59

1. GİRİŞ

Enerjinin daha etkili ve verimli bir şekilde kullanılmasına günümüzde alternatif bir enerji kaynağı olarak yaklaşılmaktadır. Bu kapsamda mevcut ısı değiştircilerde, ısı transferini iyileştirmeye yönelik çalışmalar enerji tasarrufu açısından dikkate değer bir literatür oluşturmuştur (şahin vd. 2006). Birçok ısı değiştirici sistemi bir akışkan içermekte ve bu akışkan ısı transfer akışkanı olarak adlandırılmaktadır. Su, etilen glikol (antifriz) ve motor yağı gibi akışkanlar ısı değiştircilerde kullanılan geleneksel ısı transfer akışkanlarıdır. Ancak söz konusu bu akışkanlar, dūřuk ısı iletim katsayısına ve sınırlı ısı kapasitesine sahiptir. Isı değiştircilerde kullanılan temel akışkan içerisine katı partiküllerin süspansiyon şeklinde katılması, pasif şekilde ısı transferi iyileştirme yöntemlerinden biridir (Bergles 1998, Xuan and Li 2000, Das *et al.* 2006). Bu yöntemle, geleneksel akışkanın ısı iletim katsayısı arttırılarak akışkanın ısı transfer karakteristikleri iyileştirilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda çeşitli akışkanlar içerisine nano parçacıkların ilave edilmesiyle akışkanın ısı transfer katsayısının önemli ölçüde arttırılabildiğini rapor edilmiştir (Yu *et al.* 2008, Choi 2009). Bu nedenle bu konuda yapılan çalışmaların sayısında gittikçe artmaktadır.

Isı transfer ve depolama sistemlerinde faz değiştiren maddeler (FDM'ler) gibi fonksiyonel maddelerin kullanımı, katı-katı ya da katı-sıvı dönüşümlerin gizli ısılarıyla ısı transfer akışkanına ilave bir termal enerji depolama kapasitesi sağlayabilir. Termal olarak kararlı ve inert bir kabuk içerisinde kapsüllenmiş bir FDM, ısı transfer akışkanı içerisinde disperse edilirse akışkanın hacimsel termal enerji depolama kapasitesi artacaktır (Nakagawa *et al.* 2010, Cingarapu *et al.* 2014). Böylece ısı transfer ve depolama sisteminin etkinliği de arttırılabilir. Isı transfer akışkanı içerisine FDM'ler mikro ve nano boyutta kapsüllenerak ilave edilirler. Mikro boyutta kapsüllenmiş FDM'lerin kullanılması ile tekrarlanan dönüşümler altında iyi bir performans elde edilememektedir. Çünkü mikro boyuttaki kapsüller pompalama süresince sıklıkla parçalanırlar. Aynı zamanda mikrokapsüllenmiş FDM içeren akışkanların dūřuk termal iletkenliğinden dolayı kapsül içerisindeki FDM'nin faz değişimi tam olarak

gerçekleşmez (Rao *et al.* 2007). Nanokapsüllenmiş FDM'ler mikro kapsüllenmiş FDM'lere kıyasla daha büyük kullanım potansiyeline sahiptir. Isı transfer uygulamalarında nanokapsüllenmiş FDM'lerin kullanımının sağladığı avantajlar şu şekilde sıralanabilir: (1) Isı değişiminin yaklaşık olarak sabit bir sıcaklıkta olmasını sağlarlar. (2) Akışkan içerisine süspansiyon edilen nanokapsüller, akışkanın yüzey alanını ve ısı aktarım hızını artırır. (3) Nanokapsüllenmiş FDM'nin gizli ısıyla, ısı transfer akışkanının hacimsel termal enerji depolama kapasitesi artar. (4) Isı depolama kapasitesinin artması ile kütle akışındaki azalmadan dolayı pompalama gücünü düşürürler. (5) Kapsüller arasındaki etkileşim ve çarpışmalar, akışkanın ve akış geçitinin yüzeyinin artmasına neden olur. (6) Enerji transferi ve depolama işlemlerinde ısı kaybını azaltmak için aynı ortamın kullanılmasına olanak sağlarlar. Bu nedenle ikinci bir ısı değiştirici gerektirmezler.

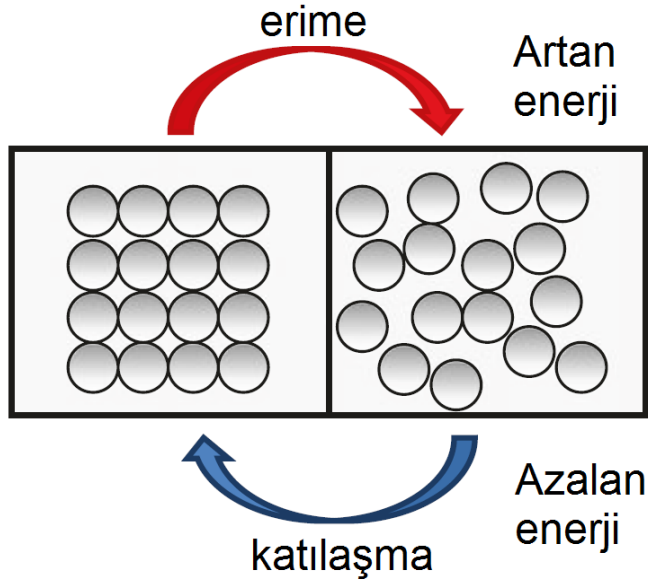
Bugüne kadar nano boyutta kapsüllenmiş FDM'ler üzerine yapılan çalışmaların büyük bir kısmı bu kapsüllerin üretilmesi, karakterizasyonu ve farklı termal enerji depolama uygulamalarında kullanılmaları üzerine yapılmıştır. Bu nedenle, nanokapsüllenmiş FDM'lerin ısı transfer akışkanı içerisine katılmasıyla ısı transfer verimini arttırmak amacıyla yapılan çalışmaların sayısı sınırlıdır. Isı transfer akışkanı içerisine nanokapsüllenmiş FDM'lerin süspansiyon oluşturacak şekilde ilavesiyle yüksek performanslı fonksiyonel ısı transfer akışkanı elde edilebilmektedir. Nanokapsüllenmiş FDM içeren termal akışkan teknolojisi nispeten yeni bir teknolojidir. Bu teknoloji endüstrinin her alanında, ev ve ofislerde yer alan ısıtma ve soğutma sistemlerinde ısı transferini iyileştirme amacıyla büyük bir potansiyel taşımaktadır.

Bu çalışmada, akrilik polimer kabuk malzemeli belli sıcaklık aralığında yüksek enerji depolama özelliğine sahip n-nonadekan içeren nano kapsüllerin üretilmesi, karakterizasyonu, ısı transfer sistemlerinde fonksiyonel termal akışkan olarak kullanılmak üzere farklı oranlarda su ile süspansiyonlarının hazırlanması, fiziksel özelliklerinin ve kararlılıklarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Faz Değiştiren Maddeler

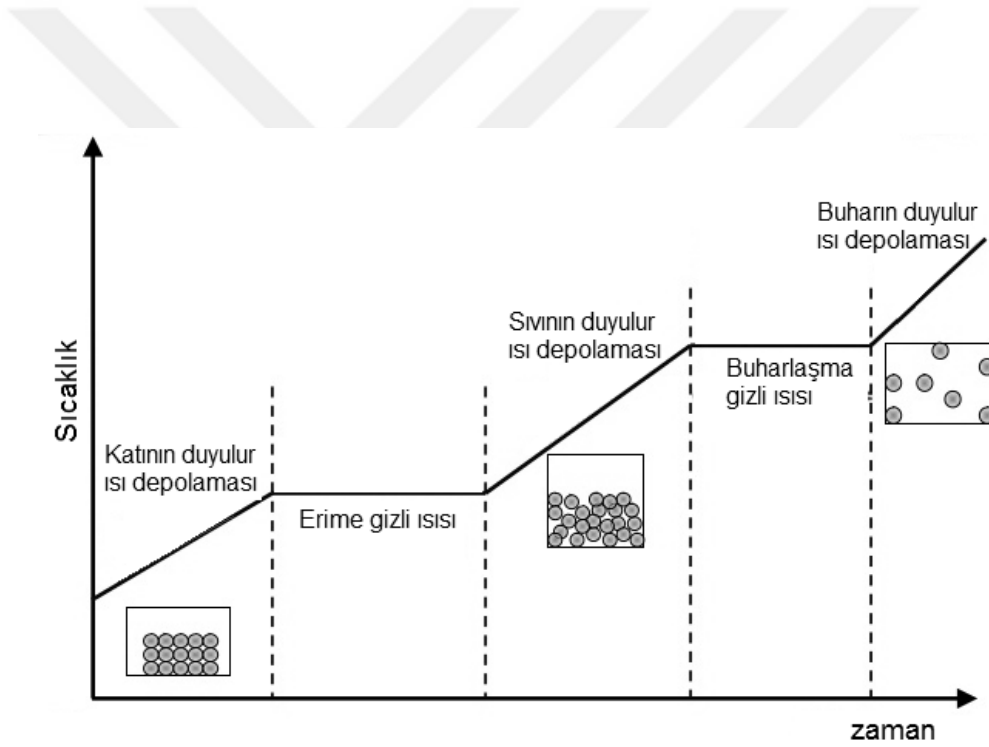
Faz değiştiren maddeler belirli bir sıcaklık aralığında hal değişimine (örneğin, sıvı ↔ katı) uğrayan maddelerdir. Madde katı halden sıvı hale faz dönüşümüne uğradığı için çevreden enerji absorplar. Madde tarafından absorplanan bu enerji atomların veya moleküllerin enerjilerini artırır. Erime sıcaklığında atomlar ya da moleküller arasındaki bağlar zayıflar ve madde katıdan sıvı hale geçer. Katılaşma ise bu işlemin tam tersidir. Katılaşma işleminde madde absorpladığı enerjiyi çevresine aktarır ve moleküller enerjilerini kaybederek katı faza geğerler. Bu prosesler Şekil 2.1'de Őematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Erime ve katılaşma işlemleri

Erime ve katılaşma dönüşümü sırasında absorplanan veya salınan enerji gizli ısı olarak bilinir. Gizli ısı, maddenin sıcaklığı değişmeden madde tarafından absorplanan enerjidir. Erime sürecinde absorplanan enerji erime gizli ısısı, sıvı fazdan gaz fazına

geçiş sürecinde absorplanan enerji ise buharlaşma gizli ısısı olarak tanımlanır. Gizli ısının aksine maddenin sıcaklığının değişimiyle absorplanan ya da salınan ısı duyulur ısıdır. Aşırı soğutulmuş bir katıya sürekli ısıtma işlemi uygulandığında katının sıcaklığı erime sıcaklığına ulaşıncaya kadar duyulur ısı depolanır. Isıtma işlemine devam edilirse gizli ısı depolamayla (erime gizli ısısı) birlikte madde katı halden sıvı hale geçer. Erime işlemi tamamlandıktan sonra kaynama sıcaklığına kadar madde duyulur ısı depolamaya devam eder. Kaynama noktasına ulaşıldığında gizli ısı depolamayla (buharlaşma gizli ısısı) birlikte madde sıvı halden gaz haline geçer. Isıtma işlemine devam edilirse absorplanan duyulur ısı buharın sıcaklığını artırır. Bu ısıtma işlemleri boyunca elde edilen standart ısıtma eğrisi Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Standart ısıtma eğrisi

Erime ve katlaşma süresince absorplanan ya da salınan enerjinin miktarını maddenin erime gizli ısısının değeri belirler. Erime gizli ısısı genellikle J/g veya kJ/kg biriminde ifade edilir ve bu nedenle erime esnasında maddenin depolayabildiği enerji miktarı onun kütlesine bağlıdır. FDM’ler birim hacim başına su, taş ya da kaya gibi duyulur ısı depolama maddelerinden 5-14 kat daha fazla ısı depolayabilmektedirler. Buna rağmen

bir enerji depolama sisteminde kullanılabilen FDM, istenilen termo fiziksel, kinetik ve kimyasal özelliklere sahip olmalıdır. Bu özellikler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Termal enerji depolama için FDM seçiminde ölçütler

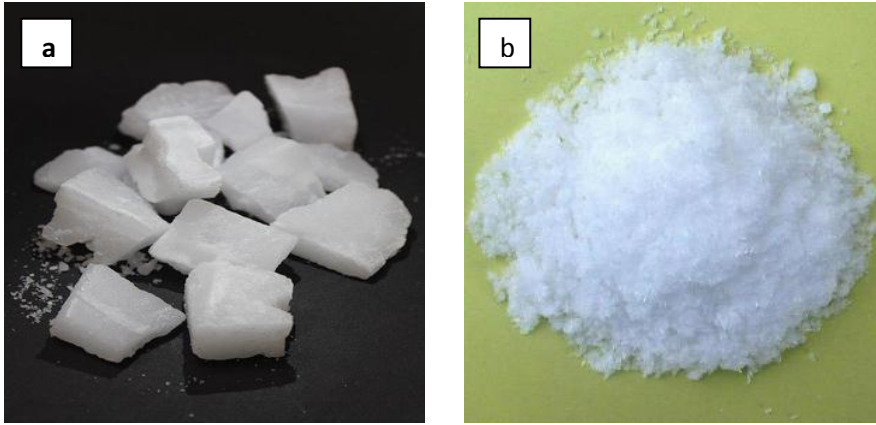
Özellikler	Gereksinimler
Termal özellikler	<ul style="list-style-type: none">• Uygun faz değişim sıcaklığı• Yüksek faz değişim entalpis• Yüksek termal iletkenlik
Fiziksel özellikler	<ul style="list-style-type: none">• Yüksek yoğunluk• Küçük hacim değişimi• Düşük buhar basıncı
Kinetik özellikler	<ul style="list-style-type: none">• Düşük aşırı soğuma• Yeterli kristallenme hızı
Kimyasal özellikler	<ul style="list-style-type: none">• Uzun süreli kararlılık• Yapı malzemeleriyle uygunluk• Bozulmadan yeniden kristalleşebilme• Korozif olmama• Toksik olmama• Yanıcı olmama
Ekonomi	<ul style="list-style-type: none">• Düşük maliyet• Kolay temin edilebilirlik

2.2. FDM Çeşitleri ve FDM’lerin Seçimi

2.2.1. Organik FDM’ler

FDM’ler içerisinde en yaygın olarak kullanılanlar organik yapıları FDM’lerdir. Organik FDM’ler nispeten ucuz ve bol miktarda temin edilebilirler. Ayrıca bu maddelerin kullanımı kolaydır. Organik FDM’ler alkanlar (parafin) (C_nH_{2n+2}) ve yağ asitleri ($CH_3(CH_2)_{2n}COOH$) gibi çok geniş bir madde sınıfına sahiptirler. Alkanlar ve yağ asitleri görünüm olarak benzer fiziksel karakteristiklere (her iki madde yumuşak ve

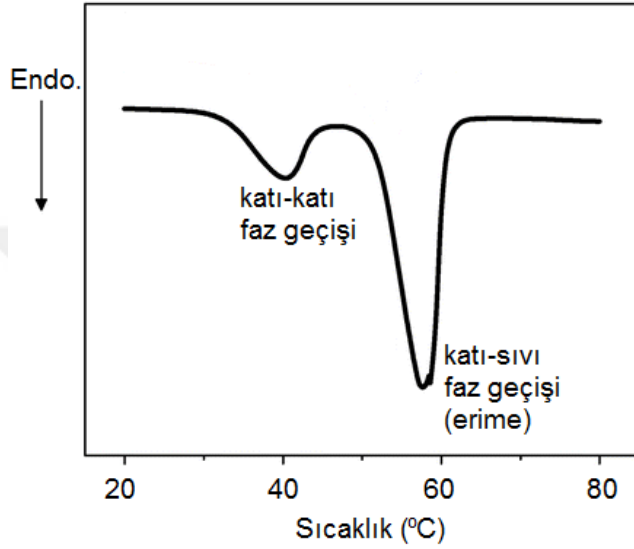
mumlu bir beyaz yüzey) sahiptir (Şekil 2.3). Organik FDM'ler içerisinde özellikle parafinler, elektronik cihazların termal kontrolü için yapılan çalışmalarda en çok tercih edilen FDM'dir. Parafinler içinde spesifik hidrokarbon yapısına bağlı olarak erime sıcaklığı 35 °C ile 70 °C arasında olanlar elektronik cihazlarda kullanım için oldukça uygundur. Bu amaçla birçok araştırmacı, elektronik cihaz bileşenlerinin termal yönetimi için parafin esaslı FDM'leri kullanmaktadır. Parafinlerin bu tür sistemlerde etkin olarak kullanımını sağlamak için hem katı hem de sıvı halde termal özelliklerini tam olarak belirlemek ve bunları sınıflandırmak amacıyla yapılan birçok çalışma bulunmaktadır (Warzoha *et al.* 2013, O'Connor *et al.* 2014, Warzoha *et al.* 2015). Parafinler çok yaygın olarak kullanılmalarına rağmen, sıvı halde onların termal özelliklerini tam olarak belirlemek oldukça zordur. Yağ asitleri, parafinlere kıyasla daha düşük erime noktasına sahiptir ve bu da onları insan konforu ile ilgili uygulamalar için daha uygun olmalarını sağlar. Örneğin, stearik asit, laurik asit ve kaprik asit gibi yağ asitlerinin karışımları, poliakrilonitril lifleri (Cai *et al.* 2013), diatomit, perlit ve vermikülit (Sarı ve Biçer 2012) içerisine hapsedilerek kompozitler hazırlanmıştır. Yağ asidi veya onların ötektik karışımlarını içeren bu kompozitler ısıtma, soğutma ve havalandırma (HVAC) maliyetlerini düşürme amacıyla enerji depolayıcı yapı malzemeleri olarak kullanılabilirler.



Şekil 2.3. Parafin wax (a) ve yağ asidinin (b) fotoğraf görüntüsü

Organik FDM'ler için, genellikle bir erime sıcaklığından ziyade erime sıcaklık aralığından bahsetmek daha doğrudur. Spesifik erime sıcaklığında madde keskin bir faz

dönüşüm davranışı gösterir. Ancak organik FDM'lerin birçoğunda erime işlemi erime sıcaklık aralığının biraz daha üzerinde meydana gelir. Bu durum, organik yapıda olan bir FDM'ye ait termogram göz önüne alınarak açık bir şekilde görülebilir. Şekil 2.4'de bir organik FDM olan parafinin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizinden elde edilen bir ısıtma eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Parafin için örnek bir DSC eğrisi

DSC yönteminde bir maddenin sıcaklığı artıyor ya da azalırken ısı kapasitesindeki değişimler ölçülür. Bu yöntem incelenen madde tamamen katı veya sıvı olduğu durumda da kapasitedeki değişimleri izler. Böylece maddenin hem özgül ısısının hem de katıdan sıvıya geçerken absorpladığı erime gizli ısısının belirlenmesine olanak sağlar. Şekil 2.4'de verilen DSC eğrisinden görülebileceği gibi parafinlerin katı-katı faz dönüşümüne ait termal özellikler de bu yöntemle belirlenebilir.

Organik FDM'leri kullanmanın birçok avantajı vardır. Organik FDM'lerin gizli ısılarının yüksek olması, birim kütlede daha fazla enerji depolamalarını sağlar. Parafinler, 200-300 kJ/kg aralığında, yağ asitleri ise 100-200 kJ/kg aralığında gizli ısı depolama kapasitesine sahiptir.

FDM seçimi için diğer kriterler göz önüne alındığında, organik FDM'ler kimyasal ve fiziksel olarak oldukça yüksek kararlılık gösterirler. Bu maddeler birçok depo malzemesi ile uyumludur ve korozyona neden olmazlar. Organik FDM'ler, hidrokarbon yapılarından dolayı yanıcı özelliğe sahiptir. Buna rağmen alevlenme sıcaklıkları 200 °C'ye yakındır ve bu sıcaklık onların yaygın olarak kullanıldığı çalışma aralığının çok üzerindedir. Organik FDM'lerin temel dezavantajı, düşük termal iletkenliğe sahip olmalarıdır. Düşük termal iletkenlik (örneğin parafin waxlar için ~0,2 W/mK) hem enerji depolama sistemleri hem de termal düzenleme uygulamalarında etkinliği azaltır. Aynı zamanda düşük termal iletkenlik, erime işleminin başlamasını geciktiren ve ısının FDM'ye etkili bir şekilde nüfuz etmesini önleyen bir termal direnç oluşmasına neden olur. Bu yüzden birçok araştırmacı, yüksek termal iletkenliğe sahip maddeler ile organik FDM'lerin termal difüzyon ve termal iletkenliklerinin artırılmasına yönelik çalışmalar üzerine odaklanmıştır. Yaygın olarak kullanılan bazı organik FDM'lerin termal özellikleri Çizelge 2.2'de listelenmiştir. Bazı durumlarda organik FDM'lerin karışımlarının kullanılması belirli bir erime sıcaklık aralığına ve özgül termal özelliklere sahip yeni FDM'lerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

Çizelge 2.2. Bazı yaygın organik FDM'lerin termal özellikleri (Fleischer 2015)

FDM	Tipi	Erime sıcaklığı (°C)	Gizli ısı (kJ/kg)	ρ (kg/m ³)	C (kJ/kg)	k (W/mK)
Oktadekan	Parafin	29	244	814 (katı)	2150 (katı)	0,358 (katı)
				724 (sıvı)	2180 (sıvı)	0,152 (sıvı)
Heneikosan	Parafin	41	294,9	773 (sıvı)	2386 (sıvı)	0,145 (sıvı)
Trikosan	Parafin	48,4	302,5	777,6 (sıvı)	2181 (sıvı)	0,124 (sıvı)
Tetrakosan	Parafin	51,5	207,7	773,6 (sıvı)	2924 (sıvı)	0,137 (sıvı)
IGI 1230A	Parafin karışımı	54,2	278,2	880 (katı)	2800 (sıvı)	0,25 (katı)
				770 (sıvı)		0,135 (sıvı)
Oleik asit	Yağ asidi	13	75,5	871 (sıvı)	1744 (sıvı)	0,103 (sıvı)
Kaprik asit	Yağ asidi	32	153	1004 (katı)	1950 (katı)	0,153 (sıvı)
				878 (sıvı)	1720 (sıvı)	
Laurik asit	Yağ asidi	44	178	1007 (katı)	1760 (katı)	0,147 (sıvı)
Palmitik asit	Yağ asidi	64	185	989 (katı)	2200 (katı)	0,162 (sıvı)
				850 (sıvı)	2480 (sıvı)	
Stearik asit	Yağ asidi	69	202	965 (katı)	2830 (katı)	0,172 (sıvı)
				848 (sıvı)	2380 (sıvı)	

2.2.2. İnorganik FDM'ler

İnorganik FDM'ler tuzlar veya tuz hidratlarından oluşur. Tuz hidratları; inorganik tuzların (oksitler, karbonatlar, sülfatlar, nitratlar ve halojenürler) belirli oranlarda su molekülleri ile birleşmesiyle oluşur. Tuz hidratlar genellikle $M.nH_2O$ formülü ile gösterilmektedir. Bu formüldeki M yüksek hacimsel gizli ısı depolama yoğunluğu sağlayan bir inorganik bileşiktir. Gizli ısı depolama maddeleri olarak tuz hidratlar birçok çalışmada deneysel olarak incelenmektedir. Tuz hidratlarının bu kadar yoğun bir şekilde incelenmesinin nedeni $0\text{ }^{\circ}\text{C} - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında erime sıcaklığına sahip madde çeşitliliğine ve termal enerji depolama uygulamaları için yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olmalarıdır. Bina ısıtma uygulamalarında kullanılabilecek $18,5\text{ }^{\circ}\text{C} - 36,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında erime noktasına sahip çok sayıda tuz hidratları bulunmaktadır. Bazı yaygın inorganik FDM'lerin termal özellikleri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı yaygın inorganik FDM'lerin termal özellikleri (Fleischer 2015)

Kimyasal Formül	Bileşik adı	Erime sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Gizli ısı (kJ/kg)	ρ (kg/m^3)	k (W/mK)
$\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$	Magnezyum klorür heksahidrat	117	168,6	1450 (sıvı) 1569 (katı)	0,579 0,694
$\text{CaCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$	Kalsiyum klorür heksahidrat	29	192	1562 (sıvı) 1802 (katı)	0,561 1,008
$\text{NaSO}_4.10\text{H}_2\text{O}$	Glauber tuzları	32	251	1485 (katı)	0,544
NaNO_3	Sodyum nitrat	307	172	2260 (katı)	0,5
KNO_3	Potasyum nitrat	333	266	2110 (katı)	0,5
MgCl_2	Magnezyum klorür	714	452	2140 (katı)	-
NaCl	Sodyum klorür	802	492	2160 (katı)	5
KF	Potasyum florür	857	452	2370 (katı)	-

Tuz hidratların su içeren ve içermeyen birçok çeşidi bulunmaktadır. Su içeren tuz hidratları genellikle düzensiz erime davranışı gösterirler. Erime esnasında katı faz, yoğunluk farkından dolayı depolama kabının alt kısmında birikir ve bu durum faz ayrışmasına neden olur. Bu yüzden tuz hidratları aşırı soğuma gösterme eğilimindedirler ve kullanılmaları esnasında performans zenginleştirici ilaveler ile kullanılmaları gerekmektedir. Bu ilaveler onların bozunmalarının geciktirilmesine de yardımcı olur. Tuz hidratları, depolama amacıyla kullanılan metal kaplarda korozyona neden olabilirler (Farrell *et al.* 2006). Buna rağmen uygun depolama kaplarının kullanılmasıyla bu sorun ortadan kaldırılabilir.

2.2.3. Metal ve Metal Alaşımli FDM'ler

Metal ve metal alaşımları, kullanımı kısıtlı olan bir diğer FDM sınıfını oluştururlar. Ancak metaller bazı uygulamalarda ümit verici sonuçlar gösteren maddelerdir. Metal ve metal alaşımli FDM'ler termal uygulamalarda kullanım için organik ve inorganik yapıli FDM'lere kıyasla daha geniş bir erime sıcaklık aralığına sahiptir. Ayrıca bu sınıfı oluşturan FDM'lerin faz geçişleri daha keskin ve termal iletkenlikleri oldukça yüksektir. Metalik FDM'lerin en büyük dezavantajları, yoğunluklarının yüksek ve erime gizli ısılarının ise düşük olmasıdır. Bazı yaygın metalik FDM'lerin termal özellikleri Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Bazı yaygın metalik FDM'lerin termal özellikleri

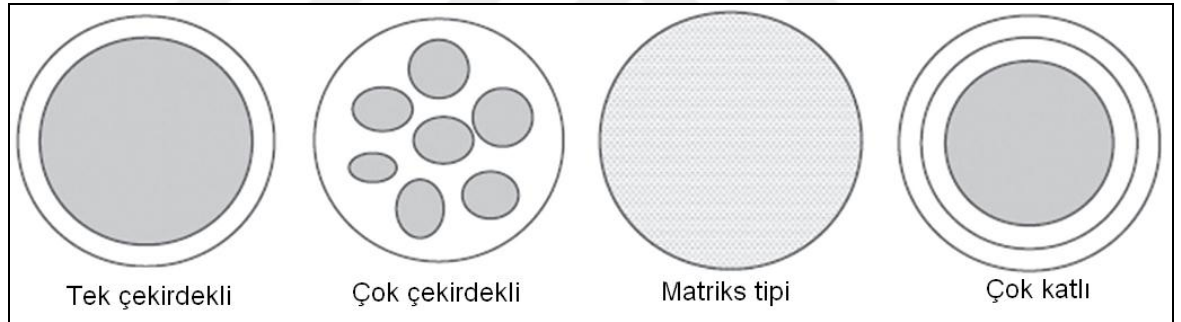
FDM	Erime sıcaklığı (°C)	Gizli ısı (kJ/kg)	ρ (kg/m ³)	C (kJ/kg.K)	k (W/mK)
Sezyum	28,65	16,4	1796	0,236	17,4
Galyum	29,8	80,1	5907	0,237	29,4
İndiyum	156,8	28,59	7030	0,230	36,4
Kalay	232	60,5	730	0,221	15,08
Bizmut	271,4	53,3	979	0,122	8,1
Çinko	419	112	7140	0,39 (katı) 0,48 (sıvı)	116
Al59-35Mg-6Zn	443	310	2380	0,39 (katı) 0,48 (sıvı)	-
Al54-22Cu- 18Mg-6Zn	520	305	3140	1,51 (katı) 1,13 (sıvı)	-
Al65-30Cu-5Si	571	422	2730	1,30 (katı)	-
Al88-Si12	576	560	2700	1,04 (katı) 1,74 (sıvı)	-
Mg	648	365	1740	1,27 (katı)	-
Al	661	388	2700	0,9	-

2.3. FDM'lerin Kapsüllemesi

Faz değişimi yoluyla enerji depolama uygulamalarında sistem performansı, kullanılan FDM'nin özelliklerine bağlıdır. FDM'ler sahip oldukları özelliklere göre organik, inorganik ve ötektikler olarak sınıflandırılabilir. Organik sınıfta bulunan FDM'ler, yüksek termal kararlılığa sahip oldukları için son yıllarda enerji depolama amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ancak organik FDM'ler, düşük termal iletkenlik ve faz değişimi sırasında sızma gösterme gibi bazı dezavantajlara sahiptirler. FDM'nin sızması enerji depolama sistemine ve çevreye zararlıdır. Bu durum daha ileri düzey uygulamalarında kullanılmasını sınırlar. FDM'ler, kabuk/iç malzeme yapılı kompozit

madde oluşturmak için bir kapsül içerisine hapsedilerek bu sorunlar çözülebilir. Üretilen bu malzemelere kapsüllenmiş FDM adı verilir.

Kapsüllenmiş FDM'lerin dış kısımda bulunan kabuk, kapsül içerisinde FDM'nin muhafaza edilmesini sağlayan bir çeşit taşıyıcı kap görevindedir. FDM'nin erime ve katılaşması tamamıyla bu kapsüller içerisinde gerçekleşir. Kapsüllenmiş FDM, içerisine hapsedilen maddenin kararlılığını ve ısı transfer katsayısını artırır. Buna ek olarak FDM'nin daha kolay depolanması ve taşınmasını sağlar. Şekil 2.5'den görülebileceği gibi kapsüllenmiş FDM'ler bir dış kabuk malzeme (polimer ya da inorganik yapıda) ve iç malzemeden (FDM gibi) oluşur. Kapsüllenmiş FDM'ler, düzenli veya düzensiz şekilli, tüp şeklinde, küresel ve oval formda üretilebilirler. Bu kapsüller; tek çekirdekli, çok çekirdekli, matriks ya da çok katlı morfolojiye sahip olabilirler (Ma *et al.* 2013).



Şekil 2.5. Kapsül morfolojileri (Ma *et al.* 2013)

Kapsül boyutlarına göre kapsüllenmiş FDM'ler :

- (1) Nano kapsüllenmiş FDM'ler (boyutları 1 ve 100 nm arasında)
- (2) Mikro kapsüllenmiş FDM'ler (boyutları 1 ve 1000 μm arasında)
- (3) Makro kapsüllenmiş FDM'ler (boyutları 1mm'den büyük)

olarak üç gruba ayrılırlar.

Kapsüllenmiş FDM teknolojisi 50 yılı aşkın süredir geliştirilmekte olan bir teknolojidir. Kapsüllerin kararlılıkları onların boyutlarına bağlıdır. Mikrokapsüllenmiş FDM

katılarak hazırlanan bir akışkanın kullanılması esnasında bu mikrokapsüller kolaylıkla kırılabilir. Ayrıca mikrokapsüller akışkanın viskozitesini de arttırabilirler ve bu durum mikrokapsüllenmiş FDM'lerin uygulamalarını sınırlar. Yamagishi *et al.* (1996) mikrokapsüllenmiş FDM'lerin boyutları ve kapsül kararlılıkları arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Çalışmada su içerisine hacmen %20 oranında mikrokapsüllenmiş FDM katılarak oluşturulan akışkan, bir sirkülasyon sisteminde pompalamayla sirküle edilmiştir. Boyutları 1000-1500 µm aralığında olan mikrokapsüllerin, sirkülasyon süresince kısa sürede kırıldığı gözlenmiştir. 500 sirkülasyondan sonra boyutları 75-300 µm aralığında olan mikrokapsüllerin kırılma oranı ise %40'dır. Boyutları 20-100 µm arasındaki mikrokapsüllerin 400 sirkülasyondan sonra %10 kırılma oranına sahip oldukları belirlenmiştir. Fakat boyutları 5-10 µm olan mikrokapsüllerin, 7000'den fazla sirkülasyon işlemi boyunca hemen hemen hiç kırılmadığı görülmüştür. Çalışmanın sonuçları, mikrokapsüllenmiş FDM'lerin parçacık boyutları azalırken kırılma oranının da azaldığını ve daha küçük boyutlu mikrokapsüllerin pompalamaya daha dayanıklı olduğunu göstermiştir.

Mikrokapsüllenmiş FDM'lere kıyasla nanokapsüllenmiş FDM'ler daha küçük parçacık boyutu, büyük yüzey alanı, daha iyi süspansiyon kararlılığı ve düşük kırılma oranına sahip olduklarından gün geçtikçe yoğun ilgi toplamaktadırlar. Nanokapsüllenmiş FDM'ler, hacim etkisi, yüzey etkisi ve makroskopik kuantum tünelleme etkisi gibi bazı eşsiz özelliklere de sahiptir. Bu özellikler onların termal akışkan içerisinde kolaylıkla dağılmalarını ve enerji depolama veya termal düzenleme uygulamalarında rahatlıkla kullanılmasını sağlar.

2.4. Nanokapsül Hazırlama Yöntemleri

Mikrokapsüllenmiş FDM'leri hazırlamak amacıyla kimyasal, fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler olmak üzere 3 yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerde FDM'lerin kapsüllenmesi amacıyla inorganik veya polimerik yapılı kabuk malzemeleri

kullanılmaktadır. Mikrokapsüllenmiş FDM'lerin kapsül büyüklükleri 5-40 µm aralığında değişmektedir. Nanokapsüllenmiş FDM'lerin kapsül çapı ise mikrokapsüllenmiş FDM'lerden çok daha küçüktür ve bu nedenle mikrokapsüllerin üretilmesinde kullanılan yöntemler, nanokapsüllenmiş FDM'lerin üretimi için uygun değildir. FDM'lerin nanoboyutta kapsüllemesi için mevcut yöntemler aşağıda verilmiştir:

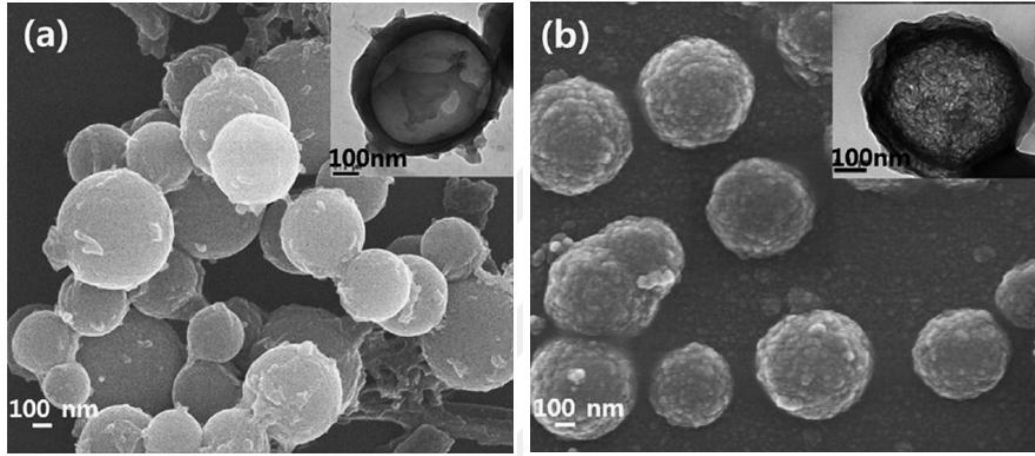
- Ara yüzey polimerizasyon yöntemi
- Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi
- Mini emülsiyon polimerizasyonu yöntemi
- Yerinde (in situ) polimerizasyon yöntemi
- Sol-jel yöntemi

2.4.1. Ara Yüzey Polimerizasyonu

Arayüzey polimerizasyonu yönteminde kapsüllenecek madde uygun bir sürfaktant ile yağ/su ya da su/yağ emülsiyonu oluşturularak polimerleşmenin gerçekleşeceği ortam içerisinde dağıtılır. Daha sonra monomerlerin polimerleştirilmesiyle kapsüllenecek maddenin yüzeyinde polimer bir kabuk oluşturulur. Polimerizasyon işlemi tamamlandıktan sonra kapsül yağ fazından ya da su fazından ayrılır. Bu yöntem kullanılarak nanokapsüllenmiş FDM'leri hazırlamak için kapsüllenecek madde bir kapiler tüp ile enjektöre ilave edilmelidir. Bu proses, yüksek voltaj ve doğru akım kullanılmasını gerektirir. Ayrıca, monomer çözeltisinin sıvı seviyesi ile enjektörün uç kısmı arasındaki mesafenin de mümkün olduğu kadar yakın olması gerekir.

Arayüzey polimerizasyon yöntemi hem yağda hem de suda çözünen FDM'lerin kapsüllemesi için uygun bir yöntemdir. Şimdiye kadar arayüzey polimerizasyonu yöntemiyle nanoFDM üretiminde iç malzeme olarak parafin ve kabuk malzemesi olarak poliüre kullanılmıştır. Park *et al.* (2014) iç ve kabuk malzemeleri sırasıyla parafin ve poliüreden oluşan nanoFDM'leri, arayüzey polikondenzasyon yöntemiyle

hazırlamışlardır. DSC analiz sonuçları, hazırlanan bu nanoFDM'lerin erime sıcaklığı ve erime entalpisinin 56,54 °C ve 101,1 J/g, katılma sıcaklığı ve katılma entalpisinin ise 47,82 °C ve 105,6 J/g olduğunu göstermiştir. Şekil 2.6'da bu çalışmada üretilen nanokapsüllerin SEM ve TEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden nanoFDM'lerin küresel bir yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca, kapsül boyutlarının 400-600 nm aralığında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.6. Ara yüzey polimerizasyonu ile üretilen (a) Fe₃O₄ içeren ve (b) içermeyen nanokapsüllerin SEM ve TEM görüntüleri (Park *et al.* 2014)

2.4.2. Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemi

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi, organik yapıları nanokapsüllenmiş FDM'ler üretmek için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem ile nanokapsül üretimi aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır. İlk olarak çözücü içerisinde çözünmeyen monomer, emülsiyon yapıcı madde ile mekanik karıştırıcı yardımıyla homojen bir biçimde dağıtılır. Daha sonra polimerizasyon reaksiyonunu başlatmak için başlatıcı ilave edilir ve iç maddenin yüzeyi üzerinde polimer kabuk oluşturulması sağlanır.

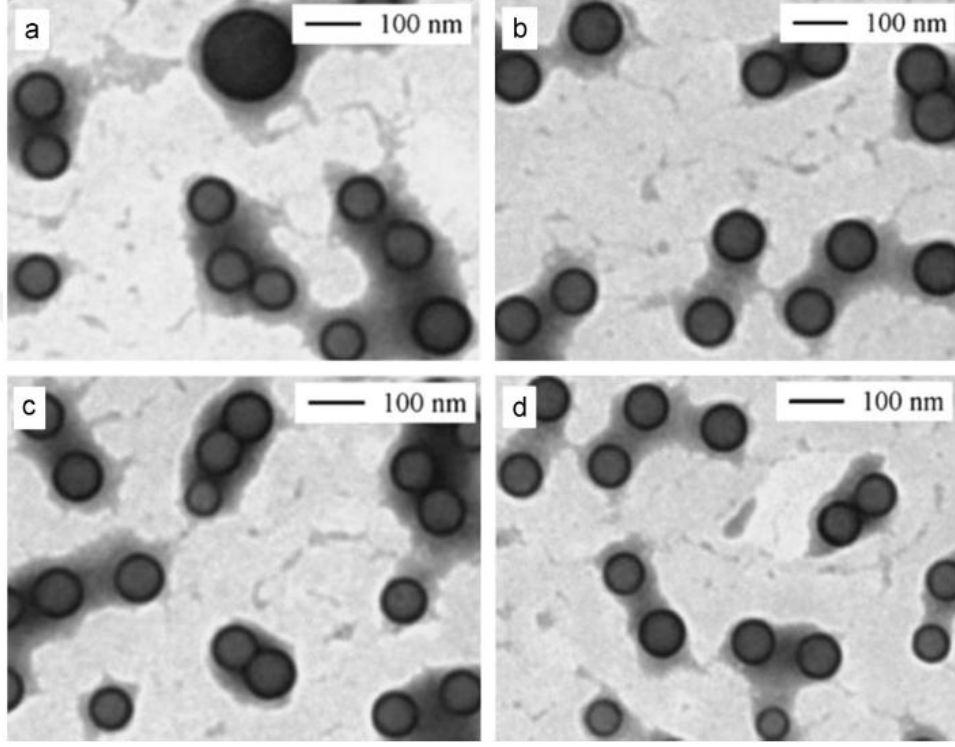
Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi iç madde olarak sıvı FDM'lerin nanokapsüllenmesi için de uygun bir yöntemdir. Şimdiye kadar emülsiyon polimerizasyonu yöntemi alkanların polistiren ve poli(metil metakrilat) kabuk malzemesi ile kapsüllenmesinde kullanılmıştır. Sarı vd. (2014) iç madde olarak heptadekan ve kabuk malzeme olarak polistirenden oluşan mikro/nano kapsüllemiş FDM'leri bu yöntemle sentezlemişlerdir.

2.4.3. Miniemülsiyon Polimerizasyonu Yöntemi

Miniemülsiyon polimerizasyon yöntemi şu anda nanoFDM üretimi için en yaygın ve en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde polimerizasyon reaksiyonu çok küçük emülsiyon damlaları içerisinde gerçekleştirilmektedir. Bu damlalar yüksek karıştırma kuvveti, su, monomer, emülsiyon yapıcı ve başlatıcı etkisi altında nanometre boyutunda olan bağımsız damlacıklardır. Miniemülsiyon polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan monomer, elde edilecek polimerik kapsülün özelliklerini ve kimyasal bileşimini belirler. Polimer emülsiyonunun boyutu ve morfolojisi başlangıçta oluşturulan damlalarinki ile aynıdır. Emülsiyon polimerizasyonu ile mukayese edildiğinde bu yöntem nanokapsüllemiş FDM'lerin hazırlanmasında daha az enerji kullanımı ve yüksek kararlılık avantajlarına sahiptir. Miniemülsiyon polimerizasyonu yöntemi, alkanların polistiren, poliüre, stiren-bütül akrilat (SBA), stiren (S)-metil metakrilat (MMA) kopolimeri gibi kabuk malzemeleri ile kapsüllenmesi için en uygun yöntemdir (Sajjadi and Jahanzad 2003, Wang *et al.* 2009, Galindo-Alvarez *et al.* 2011).

Chen *et al.* (2012) miniemülsiyon polimerizasyonu yöntemini kullanarak, n-dodekanol ve stiren butil akrilat (SBA) kopolimerinden oluşan nanokapsüllemiş FDM'ler sentezlemişlerdir. NanoFDM'lerin parçacık boyutunu, morfolojisini ve termal performansını PSD, TEM ve DSC analizleri ile belirlediler. Nanokapsüllemiş FDM'lerin kapsüllenme verimi %98,4'dür. Şekil 2.7'de verilen TEM görüntüleri, üretilen nanokapsüllerin küresel yapıya sahip olduklarını açıkça göstermektedir. Bu

çalışmada ayrıca monomer/n-dodekanol'ün kütle oranı 1:1 olduğunda, ortalama parçacık boyutunun 100 nm, termal bozunma sıcaklığının 195 °C ve faz değişim sıcaklığının 18,4 °C olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.7. Farklı miktarlarda emülsiyon yapıcı ile sentezlenen SBA/n-dodekanol nanokapsüllerinin TEM mikrografları (a) %2, (b) %3, (c) %4 ve (d) %5 (Chen *et al.* 2012)

Fang *et al.* (2008, 2009, 2013, 2014) miniemülsiyon yöntemi ile iç malzeme olarak n-tetradekan, n-oktadekan ve dotriakontan, kabuk malzeme olarak polistirenden oluşan nanokapsüller hazırladılar. Sentezlenen nanokapsüllerin küresel yapıya sahip olduğu ve ortalama kapsül boyutlarının sırasıyla; 132 nm, 124 nm ve 168,2 nm olduğunu belirlediler. DSC analiz sonuçları, polistiren/n-tetradekan nanokapsüllerinin erime sıcaklığı ve gizli ısısının sırasıyla; 4,04 °C ve 98,71 J/g olduğunu, donma sıcaklığı ve entalpisinin ise 3,43 °C ve 91,27 J/g olduğunu göstermiştir. Polistiren/oktadekan nanokapsüllerinin erime gizli ısısı 124,4 J/g olarak ölçülmüştür. Polistiren/n-

dotriakontan nanokapsüllerinin erime-katılma sıcaklıklarının sırasıyla 70,9 °C ve 63,3 °C, erime-katılma entalpilerinin ise 174,8 J/g ve 177,1 J/g olduğu bulunmuştur.

Tumirah *et al.* (2014) miniemülsiyon yöntemi ile kabuk malzemesi olarak stiren-metilmetakrilat, iç malzeme olarak n-oktadekan'dan oluşan nanokapsüller üretmişlerdir. Nanokapsüllerin yüzey morfolojilerini, parçacık boyutunu ve termal özelliklerini; sırasıyla SEM, dinamik ışık saçılması ve DSC yöntemleri ile belirlemişlerdir. Kabuk/iç malzeme kütle oranı 3:1 olduğunda küresel nanokapsülün ortalama çapı ve erime/katılma sıcaklıkları sırasıyla 102 nm, 29 °C ve 24,6 °C olarak bulunmuştur. Nanokapsüllerin erime ve katılma gizli ısılarının ise 107,9 J/g ve 104,9 J/g olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada üretilen nanokapsüllerin 360 kez ısıtma/soğutma dönüşümünden sonra termal güvenilirliği incelenmiş, kapsüllerin kimyasal ve termal açıdan kararlı oldukları rapor edilmiştir.

2.4.4. Yerinde(In situ) Polimerizasyon Yöntemi

Yerinde polimerizasyon yöntemiyle faz değiştiren kapsüllerin hazırlanması sürecinde monomer ve katalizör, kapsüllenecek maddenin dışındadır. Monomer sürekli fazda çözülmüş durumdadır. Monomer dağıtıcı fazda çözünür, ancak polimer bu faz ile karışmaz. Bu nedenle, polimerizasyon reaksiyonu kapsüllenecek maddenin yüzeyinde gerçekleşir. Polimerizasyon reaksiyonunun ilerlemesiyle, ön polimer kapsüllenecek maddenin yüzeyinde aşamalı olarak üretilir ve sonunda kapsül kabuğu oluşturulur. Şimdiye kadar yerinde polimerizasyon yönteminde, üre-formaldehit reçinesi, melamin-formaldehit, karboksimetilselüloz, poli(metil metakrilat) ve poli(alil metakrilat) gibi yaygın polimerler kapsül kabuk malzemesi olarak kullanılmıştır (Zhao and Zhang 2011). Hu *et al.* (2014) yerinde polimerizasyon yöntemi ile iç malzeme olarak parafin, kabuk olarak karboksimetil selüloz-modifiye edilmiş melamin formaldehit kullanarak nanokapsüllenmiş FDM sentezlemişlerdir. Elde edilen nanokapsüller ortalama 50 nm çapında küreseldir. Nanokapsüller içerisindeki parafinin kütlece yüzdesi sırasıyla

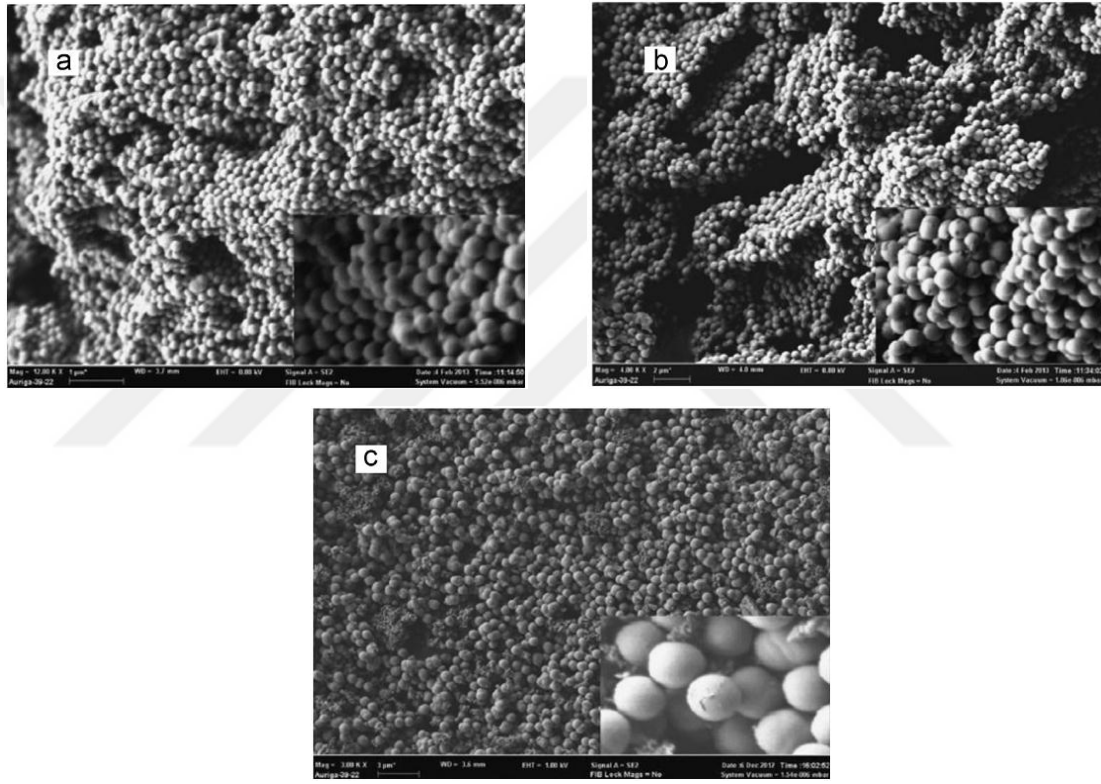
%31,6, %46,1 ve %63,1 olduğunda, karşılık gelen faz değişim entalpileri sırasıyla 41,79 J/g, 64,85 J/g ve 83,46 J/g'dir. Nan *et al.* (2014) serbest radikal emülsiyon polimerizasyon ve yerinde polimerizasyon yöntemi ile poli(metilmetakrilat-ko-allilmetakrilat) ve oktadekandan oluşan nanokapsüller sentezlediler. Fang *et al.* (2009) yerinde polimerizasyon yöntemini kullanarak n-tetradekanı kapsüllemişlerdir. Kabuğun bileşimi, üre ve formaldehitin polimerizasyon ürünüdür. SEM sonuçları, nanokapsüllerin yaklaşık olarak 100 nm boyutunda olduğunu ve n-tetradekanın kabuk içerisine iyi bir şekilde kapsüllendiğini göstermiştir. Bu çalışmada ayrıca nano kapsüller içerisindeki n-tetradekanın kütlece yüzdesinin %60'dan fazla olduğu ve faz değişim entalpisinin 134,16 J/g olduğu bulunmuştur.

2.4.5. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, nano kapsül hazırlama esnasında diğer yöntemlere göre daha hafif koşullar gerektiren bir yöntemdir. Bu yöntemde ait temel prosesler şu şekildedir: Öncelikle öncü madde olarak metal alkoksit çözücü, katalizör ve kompleksleştirici ajan ile birlikte homojen bir şekilde karıştırılır. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonundan sonra kararlı ve şeffaf koloidal bir çözelti elde edilir. Sol'un bekletilmesinden sonra 3 boyutlu ağ yapıya sahip jel oluşur. Kurutma, sinterleme ve vulkanizasyon işlemlerinden sonra makro veya nano boyutta kapsüllemiş FDM'ler elde edilir. Sol-jel yöntemi alkan, palmitik asit ve indiyum ile silisyumdioksit kabuk malzemeli nanokapsüllemiş FDM'ler üretmek için uygun bir yöntemdir (Kaneko *et al.* 2002, Macwan *et al.* 2011, Jamekhorshid *et al.* 2014).

Latibari *et al.* (2013) sol-jel yöntemi ile SiO₂ ve palmitik asitten oluşan nanokapsüllemiş FDM'ler sentezlemişlerdir. Çalışmada üç farklı pH ortamında (11, 11,5 ve 12) üç farklı SiO₂/palmitik asit nanokapsülü hazırlanmıştır. Şekil 2.8'de verilen SEM görüntülerinde, elde edilen nanokapsüllemiş FDM'lerin küresel şekle sahip oldukları görülmektedir. FTIR, XRD ve EDS, sonuçları nanokapsüllerin başarılı bir

şekilde sentezlendiğini ve sert ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduklarını göstermiştir. SEM ve TEM analizleriyle, pH=11, pH=11,5 ve pH=12’de üretilen nanokapsüllerin boyutlarının sırasıyla 183,7 nm, 466,4 nm ve 722,5 nm olduğu belirlenmiştir. Üretilen nanokapsüller içerisindeki palmitik asidin kapsülleme oranı sırasıyla %82,53, %84,28 ve %88,53 olarak bulunmuştur. pH=12’de üretilen nano kapsüller 2500 kez termal dönüşüme maruz bırakılmış ve bu testin sonunda nanokapsüllerin termal ve kimyasal açıdan kararlı oldukları rapor edilmiştir.



Şekil 2.8. Farklı pH ortamında (a) 11, (b) 11,5 ve (c) 12 hazırlanan SiO₂/palmitik asit nanokapsüllemiş FDM’lerin SEM görüntüleri

Hong *et al.* (2011) sol-jel yöntemini kullanarak silika kabuk ve indiyumdan oluşan nanokapsüller sentezlemişlerdir. Çalışmada nanokapsüllerin hazırlanmasında iki farklı tip silika (tetra etil orto silikat ve sodyum silikat) kullanılmıştır. Bu iki tip nanokapsüllemiş FDM’nin, kapsül boyutları ve aşırı soğuma dereceleri incelenerek birbirleriyle mukayese edilmiştir. Sonuçlar, kabuk malzemesi olarak tetra etil orto

silikat kullanılarak hazırlanan nanokapsüllerin iç çapı ve kabuk kalınlığının sırasıyla 200 nm ve 100 nm olduğunu, sodyum silikat kullanılarak üretilen kapsüllerin ise 200 nm iç yarıçapına ve 50 nm kabuk kalınlığına sahip olduğunu göstermiştir.

Yukarıda açıklanan yöntemler arasında arayüzey polimerizasyon yöntemi, boya ve pestisitlerin kapsüllenmesinde de yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem kolay üretim ve ticari uygulama avantajlarına sahiptir. Buna rağmen, çok az sayıda araştırmacı arayüzey polimerizasyonu üzerine odaklanmıştır. Yerinde polimerizasyon yöntemi ile daha iyi kapsül morfolojisine ve termal özelliklerine sahip nanokapsüllenmiş FDM'ler üretilmektedir. Ancak bu yöntem basit değildir ve endüstriyel boyutta nanokapsül üretimi için oldukça pahalı bir yöntemdir. Miniemülsiyon yöntemi polimer kabuk ile nano kapsüllenmiş FDM üretmek için en basit yöntemlerden biridir. Bu yöntem kullanılarak üretilen nanokapsüllenmiş FDM'lerin, çok iyi termal performans ve termal kararlılık gösterdikleri birçok araştırmacı tarafından kanıtlanmıştır. Ayrıca üretilen nanokapsüllerin boyutları, stabilizatör miktarı kontrol edilerek ayarlanabilmektedir. Mini emülsiyon polimerizasyonu yönteminin avantajları nanokapsüllenmiş FDM üretiminin kolay ve endüstriyel boyuta taşınabileceğini göstermektedir.

2.5. Mikro ve Nano Boyutta Kapsüllenmiş FDM'lerin Fonksiyonel Termal Akışkanlarda Uygulamaları

Fonksiyonel termal akışkanlar; mikro veya nano boyutta kapsüllenmiş FDM ve termal akışkandan oluşan bir tür katı-sıvı süspansiyonlarıdır. Tek fazlı termal akışkanlardan daha yüksek ısı depolama kapasitesine ve ısı transfer katsayısına sahip olduklarından dolayı fonksiyonel termal akışkanlar, son yıllarda birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Mikro veya nano kapsüllenmiş kapsüllenmiş FDM içeren fonksiyonel termal akışkanlar, kullandıkları sistemin sadece ısı depolama kapasitesini ve ısı transfer hızını arttırmakla kalmaz aynı zamanda ısı değiştiricinin boyutunu, akışkan taşıyıcı borunun

uzunluğunu ve taşıma için gerekli enerjiyi de azaltır. Bu nedenle bu tip fonksiyonel termal akışkanlar, ısı depolama ve ısı transfer sistemlerinde yaygın bir şekilde kullanılabilir.

Fonksiyonel termal akışkan olarak mikrokapsüllenmiş FDM içeren akışkanlar, günümüzde birçok araştırmacı tarafından incelenmektedir. Wang *et al.* (2007) kütlece %5 - %27,6 aralığında değişen oranlarda mikro kapsüllenmiş 1-bromohekzadekan ve sudan oluşan fonksiyonel termal akışkanlar hazırlamışlardır. Deney sonuçları, mikrokapsül ilavesinden sonra termal akışkanın ısı depolama kapasitesinin ve ısı transfer katsayısının arttığını göstermiştir. Geleneksel ısı transfer akışkanlarına kıyasla mikrokapsüllenmiş FDM içeren termal akışkanlar, yüksek ısı depolama kapasitesi ve ısı transfer performansı sağlamalarına rağmen bazı dezavantajlara da sahiptir. Bu dezavantajlar; pompalama esnasında akış sürecinde kesintilerin olması, akışkanın viskozitesinde artış meydana gelmesi ve basınç düşüştür. Nanokapsüllenmiş FDM'ler daha küçük boyuta ve daha büyük özgül yüzey alanına sahiptirler. Ayrıca, nano kapsüllenmiş FDM'ler yapısal olarak mikro kapsüllenmiş FDM'lerden daha kararlıdır. Pompalama esnasında kesinti hızı, akışkan viskozitesini artırma ve boru üzerine aşındırma etkileri mikrokapsüllenmiş FDM'lere göre daha azdır. Bu nedenle nanokapsüllenmiş FDM içeren termal akışkanlar; akıllı bina, termal düzenleyici tekstil ürünleri ve elektronik cihazların termal kontrolleri gibi alanlarda da geniş bir uygulama potansiyeli göstermektedir.

Fang *et al.* (2013) ultrasonik destekli yerinde polimerizasyon yöntemini kullanarak polistiren/n-tetradekan nanokapsülleri sentezlemişlerdir ve bu nanokapsülleri su içerisine ilave ederek termal enerji depolama sisteminde kullanılabilecek bir fonksiyonel termal akışkan hazırlamışlardır. Su içerisine kütlece %15 oranında nanokapsüllenmiş FDM ilavesinden sonra termal iletkenliğin; 5 °C'de 0,6226 W/mK'den 0,6381 W/mK'e, 25 °C'de 0,7296 W/mK'den 0,8467 W/mK'e arttığını belirlemişlerdir. Aynı çalışmada kütlece %3,75, %7,5 ve %15 oranlarında nanokapsül içeren akışkanların viskoziteleri 5°C'de sırasıyla 8,56 mPas, 12,18 mPas ve 16,16 mPas

olarak ölçülmüştür. Nanokapsül içeren akışkanlar içerisinde düşük viskoziteye sahip olanların, ısı transfer akışkanı olarak kullanımı için uygun oldukları rapor edilmiştir. Wu *et al.* (2011) miniemülsiyon polimerizasyon yöntemini kullanarak polimer/parafin nanokapsüllerini üretmişlerdir. Bu nanokapsüllenmiş FDM'ler, jet sıkıştırma ve sprej soğutma sistemlerinin ısı transfer katsayılarının arttırılmasında kullanılabilir termal akışkan elde etmek için, su içerisine ilave edilmiştir. Araştırmanın sonuçları su içerisine ilave edilen nanokapsüllerin hacim kesitinin ısı transfer katsayısı üzerine büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Suya kıyasla hacimce %28 nanokapsüllenmiş FDM içeren akışkanın, jet sıkıştırma ve sprej soğutma için sırasıyla %50 ve %70 ısı transfer katsayısı artışı sağladığı rapor edilmiştir.

2.6. Nano Parçacık İçeren Süspansiyonların Kararlılıkları

Nano parçacıkların dağıtıcı faz içerisinde bir araya gelerek kümeleşmeleri termal akışkanların kullanıldığı mikrokanalların tıkanmasına ve akışkanın termal iletkenliğinin azalmasına neden olmaktadır. Nano parçacık içeren fonksiyonel termal akışkanların kararlılığı, akışkanların özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir. Bu nedenle akışkanların dispersiyon kararlılıklarına etki eden faktörlerin incelenmesi ve analiz edilmesi gerekmektedir.

2.6.1. Nano Parçacık İçeren Süspansiyonların Kararlılıklarını Belirleme Yöntemleri

2.6.1.1. Sedimentasyon ve Santrifüj Yöntemleri

Süspansiyonların kararlılıklarını değerlendirmek amacıyla kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında en basit olanı sedimentasyon yöntemidir.

Dışarıdan uygulanan harici bir güç altında süspansiyonda nanoparçacıkların çöken kütlesi veya çöken hacmi, karakterize edilen süspansiyonun kararlılığının bir göstergesidir. Sıvı içerisinde dağılan parçacık konsantrasyonunun veya parçacık boyutunun çökme zamanı ile değişimi özel bir cihaz yardımıyla belirlenir. Sıvı içerisinde yüzen parçacıkların konsantrasyonu veya parçacık boyutları sabit kaldığı zaman süspansiyonların kararlı oldukları düşünülebilir. Bir kamera vasıtasıyla test tüpleri içerisinde tutulan süspansiyonların çökme görüntülerinin elde edilmesi ve bu görüntülerin değerlendirilmesi, süspansiyon kararlılığını belirlemek için kullanılan yaygın bir yöntemdir (Zhou *et al.* 2009).

2.6.1.2. Zeta Potansiyeli Analizi

Zeta potansiyeli; akışkan içerisinde kayma düzleminden uzaktaki bir noktaya karşılık, arayüzey çift tabakasındaki elektrik potansiyelidir. Bu potansiyel, dispersiyon ortamı ve disperse edilen parçacığa tutunan sabit sıvı tabakası arasındaki potansiyel farkını gösterir. Zeta potansiyeli, kolloidal dağılımların kararlılığı ile ilişkili olduğundan son derece önemlidir. Bu yüzden düşük zeta potansiyeline sahip kolloidler koagüle ya da foliküle olma eğilimindeyken, yüksek zeta potansiyeline sahip olanlar (negatif ya da pozitif) elektriksel olarak kararlıdır. Genellikle aşırı yüklü yüzeylerden düşük yüklü yüzeyleri ayıran keyfi bir değer olarak 25 mV değeri alınabilir. Zeta potansiyeli 40 ile 60 mV arasında olan kolloidlerin iyi bir kararlılığa sahip oldukları, 60 mV'dan fazla olanların ise mükemmel kararlılığa sahip oldukları söylenebilir (Kim *et al.* 2009).

2.6.1.3. Spektral Absorbans Analizi

Spektral absorbans analizi, nano parçacık içeren akışkanların kararlılığını değerlendirmek için kullanılan etkili bir yöntemdir. Genellikle absorbans şiddeti ve akışkan içerisindeki nano parçacıkların konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki

bulunmaktadır. Akışkanlar içerisinde dağıtılan nano parçacıklar 190-1100 nm dalga boyu aralığında karakteristik absorpsiyon bantlarına sahip ise, ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon analizleri bu akışkanların kararlılıklarını değerlendirmek için kolay ve güvenilir bir yöntem olmaktadır.

Nano parçacık içeren akışkanların parçacık konsantrasyonunun çöktürme süresi ile değişimi, akışkanların absorpsiyonlarının ölçülmesiyle elde edilebilir. Çünkü yüzen parçacık konsantrasyonu ve asılı olan parçacıkların absorpsiyonu arasında doğrusal bir ilişki vardır. UV-Vis spektral analiz yöntemi, nanoparçacık içeren akışkanların kantitatif analizi hakkında bilgi vermesi nedeniyle, diğer yöntemlere göre daha büyük avantaja sahiptir (Yu and Xie 2012).

2.7. Nano Parçacık İçeren Süspansiyonların Kararlılığını Artırma Yöntemleri

2.7.1. Yüzey Aktif Madde İlavesi

Nanoparçacık içeren süspansiyonların hazırlanmasında kullanılan yüzey aktif maddeler dağıtıcılar olarak tanımlanmaktadır. İki fazlı sistemlere dağıtıcıların katılması süspansiyon kararlılığını arttırmak için kolay ve ekonomik bir yöntemdir. Dağıtıcılar çok küçük miktarlarda sisteme ilave edilse bile sistemin yüzey karakteristiklerini önemli derecede etkilerler. Dağıtıcılar iki maddenin birbiriyle temasını arttırmak için kullanılır ve dağıtıcı iki fazlı bir sistemde fazların ara yüzeyinde bulunur. Bu ara yüzeyde konumlanan dağıtıcı, nano parçacıklar ve akışkanlar arasında süreklilik sağlar. Genellikle dağıtıcılar bir hidrofobik kuyruk ve hidrofilik polar baş gruptan oluşurlar. Hidrofilik baş kısmın bileşimine göre sürfaktantlar 4 sınıfa ayrılır: İyonik olmayan sürfaktantlar (yüksüz grup içeren, polietilenoksit, alkoller ve diğer polar gruplar), negatif yüklü baş gruba sahip anyonik sürfaktantlar (uzun zincirli yağ asitleri, alkil sülfatlar, fosfatlar ve sülfonatlar), pozitif yüklü baş gruba sahip katyonik sürfaktantlar

(katyonik sürfektantlar protonlanmış uzun zincirli aminler ve uzun zincirli (kuarterner) amonyum bileşikleri) ve zwitter iyonik baş gruba sahip amfoterik sürfektantlar (baş grubun yükü ortamın pH'ına bağlıdır ve amfoterik yüzey aktif maddeler sınıfı betainler ve bazı lesitinler ile temsil edilir). Uygun dağıtıcıların seçimi önemli bir konudur. Genel olarak temel akışkan polar bir çözücü olduğunda suda çözünür sürfektantlar seçilmelidir; aksi takdirde yağda çözünen sürfektantlar seçilecektir. İyonik olmayan sürfektantlar için hidrofilik/lipofilik denge değeri kullanılarak çözünürlük değerlendirilebilir. Daha düşük hidrofilik/lipofilik denge değerine sahip sürfektantlar yağda daha çok çözünürler. Aynı şekilde daha yüksek denge değere sahip olanlar ise suda çok çözünürler. Sürfektantların hidrofilik/lipofilik denge değerleri laboratuvar el kitaplarından kolaylıkla bulunabilir. Akışkanlar içerisine sürfektant katılması nanoparçacıkların dağılılabirliğini artırmak için etkili bir yol olmasına rağmen sürfektantlar bazı sorunlara neden olabilir. Örneğin sürfektantların katılması ısı transfer ortamını kirletebilir. Ayrıca ısı değıştirici sistemlerinde ısıtma ve soğutma işlemleri sürekli olarak yapılan işlemlerdir ve ısıtma işlemi esnasında sürfektantlar köpük oluşturabilir. Nanoparçacıkların yüzeyi üzerine tutunan sürfektant molekülleri, nanoparçacıklar ve temel akışkan arasındaki termal direnci arttırabilir. Bu durum etkili termal iletkenliğin iyileştirilmesini engelleyebilir (Chen *et al.* 2008).

2.7.2. Yüzey Modifikasyon Yöntemi

Termal akışkan içerisinde yüzeyi fonksiyonel hale getirilmiş nanoparçacıkların kullanılması, akışkanlara uzun süre kararlılık sağlamak için umut vadeden bir yaklaşımdır. Bu yöntem sürfektantın kullanılmadığı bir yöntemdir. Yang and Liu (2010), nanoparçacık çözeltisi içerisinde silika nanoparçacıkların yüzeyine doğrudan silan bağlayarak fonksiyonel silika (SiO₂) sentezi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Hwang *et al.* (2007) mekanik kimyasal reaksiyonla nanotüplerin yüzeyi üzerine hidrofilik gruplar bağlamayı başarmışlardır. Hazırlanan bu akışkanlar, iyi bir akıcılığa, düşük viskoziteye, yüksek kararlılığa ve yüksek termal iletkenliğe sahiptir ve ileri düzey termal sistemlerde soğutucu olarak bir potansiyel uygulaması vardır. Yaş

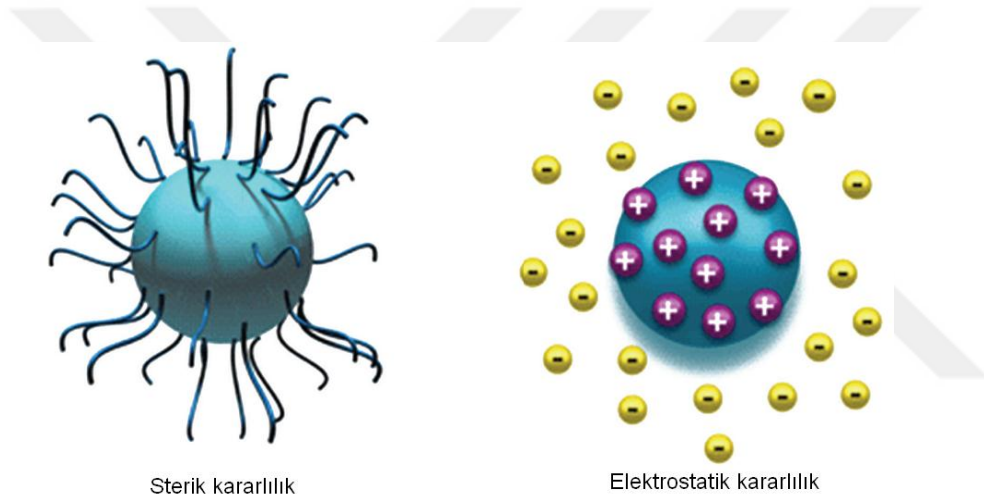
mekanokimyasal reaksiyon, çift ve tek duvarlı karbon nanotüpleri içeren fakat sürfektan içermeyen akışkanlar hazırlamak için uygulanan alternatif bir yöntemdir. Chen *et al.* (2008) sulu ortamda mekanokimyasal reaksiyon ile karbon nanotüpler içeren sürfaktantsız akışkanlar hazırlamışlardır. FTIR ve zeta potansiyel ölçümlerinden elde edilen sonuçlar, karbon nanotüp yüzeyleri üzerine hidroksil guruplarının başarıyla bağlandığını göstermiştir. Kimyasal modifikasyon yöntemi de, karbon nanotüplerin yüzeyini fonksiyonel hale getirerek çözücü içerisinde kararlılığını arttırmak amacıyla kullanılan yaygın bir yöntemdir.

2.7.3. Nano Parçacık İçeren Süspansiyonların Kararlılık Mekanizmaları

Akışkan içerisine dağıtılan nano parçacıklar birbirleriyle birleşerek daha büyük boyutlu kümeler oluşturabilir ve bu kümeler yer çekiminden dolayı akışkan içerisinde çöker. Süspansiyonların kararlı olmaları, akışkan içerisine dağıtılan nano boyuttaki parçacıkların önemli oranda kümeleşme göstermeyeceği anlamına gelir. Birikme oranı genel olarak çarpışma sıklığı ve çarpışma sırasında birleşme olasılığı tarafından belirlenir. Derjaguin, Verwey, Landau, ve Overbeek (DVLO), kolloidal kararlılığı ele alan bir teori geliştirdiler (Verwey *et al.* 1955, Missana and Adel, 2000, Popa *et al.* 2010). DVLO teorisi, bir parçacığın çözelti içerisindeki kararlılığının, Brown hareketinden dolayı parçacıklar arasında meydana gelen van der Waals etkileşiminin ve elektriksel çift tabaka itme kuvvetlerinin toplamıyla belirlendiğini ileri sürmektedir. Çekme kuvvetleri itme kuvvetlerinden daha büyükse, iki parçacık birbiri ile çarpışır ve süspansiyon kararsız hale gelir. Parçacıklar arasındaki itme kuvveti yüksek ise bu parçacıklarla oluşturulan süspansiyon kararlıdır. Bu nedenle kararlı akışkanlar ya da kolloidler elde edebilmek için parçacıklar arasındaki itme kuvvetleri baskın olmalıdır.

İtme kuvvetlerinin tipine göre kolloidal kararlılığı etkileyen temel mekanizmalar, sterik kararlılık ve elektrostatik (yük) kararlılık olmak üzere ikiye ayrılır (Şekil 2.9). Sterik kararlılık için süspansiyon sistemine daima polimerler dahil edilir. Bu polimerler,

parçacıkların yüzeyi üzerine adsorbe olur ve yüzeyde ek bir sterik itme kuvveti oluştururlar. Örneğin, PMMA ile modifiye edilmiş çinko oksit nanoparçacıklar polar çözücüler ile iyi uyumludur. Poli(vinil piroolidon) (PVP), sterik etki ile gümüş nanoparçacıkların büyümesini ve topaklaşmasını geciktirdiği için kararlı bir akışkan elde edilebilmiştir. PVP aynı zamanda grafit süspansiyonlarının kararlılığını arttırmak için de etkili bir maddedir. Polimer dağıtıcısının sterik etkisi, dağıtıcı konsantrasyonuna göre belirlenir. PVP konsantrasyonu düşükse, grafit parçacıklarının yüzeyi PVP miktarının artmasıyla birlikte yavaş yavaş kaplanacaktır (Yu and Xie 2012).



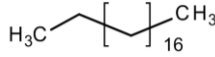
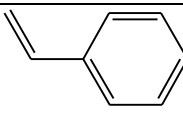
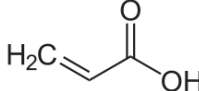
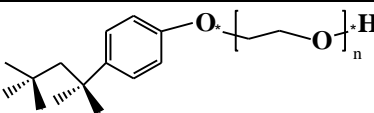
Şekil 2.9. Kolloidal kararlılık tipleri

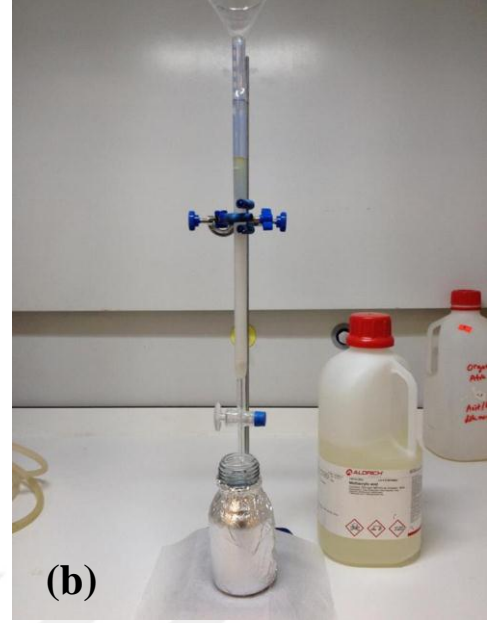
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Nanokapsül Üretiminde Kullanılan Kimyasallar

Nanokapsüllerin üretilmesi için kabuk malzemesi olarak stiren (Mw: 104,15 g.mol⁻¹) (Sigma Aldrich) ve metakrilik asit (Sigma Aldrich) monomerlerinden oluşan polimer tercih edilmiştir. Kapsüllenecek çekirdek malzemesi olarak n-nonadekan (Mw: 647 g.mol⁻¹) (Merck) kullanılmıştır. Yüzey aktif madde olarak Triton X-100 (Mw: 647 g.mol⁻¹) (Merck), polimerizasyon başlatıcısı olarak amonyum persülfat (Mw: 228,2 g.mol⁻¹) (Sigma-Aldrich) ve demir sülfatın (Mw:151,908 g.mol⁻¹) (Merck) sulu çözeltisinden oluşan redoks başlatıcı sistemi kullanılmıştır. Stiren monomeri kullanılmadan önce içerisinde bulunan inhibitörün (4-tert-butil katekol) uzaklaştırılması amacıyla 10,0 mL %10'luk NaOH çözeltisi ile 4 kez yıkandı. Metakrilik asit ise alümina kolonundan geçirilerek saflaştırıldı (Şekil 3.1). Nanokapsül sentezinde kullanılan diğer kimyasallar temin edildiği şekliyle kullanılmıştır. Çizelge 3.1'de nanokapsüllerin üretilmesinde kullanılan kimyasalların yapı ve kullanım amaçları verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Kullanım Amacı
n-nonadekan		FDM
Stiren		Kabuk Materyal (Monomer)
Metakrilik asit		Kabuk Materyal (Monomer)
Triton X-100		Sümfektant
Amonyum persülfat	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Reaksiyon başlatıcı
Demir sülfat	FeSO ₄ .7H ₂ O	Reaksiyon başlatıcı



Şekil 3.1. (a) Stiren ve (b) metakrilik asit monomerlerinden inhibitörlerin uzaklaştırılması işlemleri

3.2. Nanokapsüllerin Üretimi

N-nonadekan içeren nanokapsüllenmiş FDM'ler, iyonik metakrilik asidin stiren ile komonomer karışımlarının mini emülsiyon polimerizasyonu yöntemi uygulanarak polimerleştirilmesi ile hazırlandı. Nanokapsülleme işlemleri Şekil 3.2'de gösterilen homojenizatör ve inert gaz sistemi ile donatılmış, 100,0 mL'lik üç-boyunlu cam ceketli reaktör içerisinde gerçekleştirildi. Öncelikle PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin sentezi için 8,0 g stiren monomeri ve 5,0 g nonadekan, içerisinde 50,0 mL su ve 2,0 g metakrilik asit bulunan reaktöre ilave edildi. Karışım mini emülsiyon oluşturmak için homojenizatör ile 6000 rpm/dakika karıştırma hızında 30 dakika boyunca homojenize edildi. Daha sonra reaktör içerisine 3,0 g sürfaktant (Triton X-100) ilave edilerek 40 °C'de 6000 rpm/dakika karıştırma hızında 1 saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra polimerizasyonun başlatılması için reaktör içerisine 1,0 mL FeSO_4 çözeltisi ve 0,1 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ilave edildi. Polimerizasyon işleminin tamamlanması için sıcaklık 70 °C'ye çıkarılarak 5 saat süreyle 300 rpm/dakika karıştırma hızında karıştırma işlemine devam edildi. Polimerleşme tamamlandıktan

sonra reaktör içerisindeki bulamaç halindeki sıvı, adi süzgeç kâğıdından süzüldü ve deiyonize saf su ile birkaç kez yıkandı. Yıkama işleminden sonra elde edilen lateks parçacıklar etanol ile seyreltilip 5000 rpm’de santrifüj edilerek ayrıldı. Saflaştırılan nanokapsüller 24 saat boyunca 45 °C’de etüv içerisinde kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.2. Nanokapsül sentez düzeneği

3.3. Nanokapsüllerin Karakterizasyonu

3.3.1. Morfoloji ve Boyut Dağılımı Analizi

Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen nanokapsüllenmiş FDM’lerin yüzey morfolojileri, SEM analizleri ile incelendi. SEM cihazı Üniversitemizde mevcut olmadığından dolayı, bu analizler Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü Araştırma Merkezi’nde hizmet alımı şeklinde gerçekleştirildi. Nanokapsüllerin boyut dağılımı analizi, ticari bir bilgisayar programı yardımı ile SEM görüntüleri kullanılarak yapıldı.

3.3.2. FTIR Analizi

Bu çalışmada sentezlenen nanokapsüllenmiş FDM'lerin dış kısmını oluşturan polimerik kabuğun kimyasal yapısını analiz etmek ve kapsüller içerisindeki nonadekan içeriğini teyit etmek amacıyla FTIR spektroskopi yöntemi kullanıldı. Nanokapsüllerin FTIR spektrumları bölümümüz altyapısında mevcut olan Perkin Elmer Spectrum 100 model cihazı kullanılarak $650-4500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedildi. Polimerik nanokapsülü oluşturan monomerler, saf nonadekan, nonadekan içermeyen polimerik kapsül ve nonadekan içeren nanokapsüllerin FTIR spektrumları birbirleriyle mukayese edilerek, kapsüllerin kabuk yapısı ve üretilen nanokapsüllerin nonadekan içerip içermediği hakkında yorum yapıldı.

3.3.3. Termal Özelliklerin Belirlenmesi

Üretilen PS-MAA/nonadekan nanokapsülleri faz değişimi yoluyla enerji depolama özelliğine sahip olduğundan, söz konusu nanokapsüllerin termal enerji depolama özellikleri DSC cihazı ile belirlendi. DSC analizleri Fakültemiz Fizik Bölümü alt yapısında bulunan SETARAM DSC 131 EVO model DSC cihazı kullanılarak yapıldı. Analiz öncesi cihazın kalibrasyonu, referans madde olarak indiyum kullanılarak yapıldı. Analizler, yüksek saflıktaki (%99,9) argon gazı atmosferinde $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ve $10\text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ ısıtma hızında yapıldı. Ölçüm yapılan numuneler için erime ve katılaşma sıcaklıkları, DSC eğrilerinde söz konusu faz geçişine ait pikin maksimum eğimli kısmından temel çizgiye teğet çizilerek belirlendi. Faz değişim entalpileri ise erime ve katılaşma pikleri ile temel çizgi arasında kalan alanın integrasyonu ile hesaplandı.

3.3.4. Nanokapsüllenmiş FDM'lerin Termal Kararlılığının Belirlenmesi

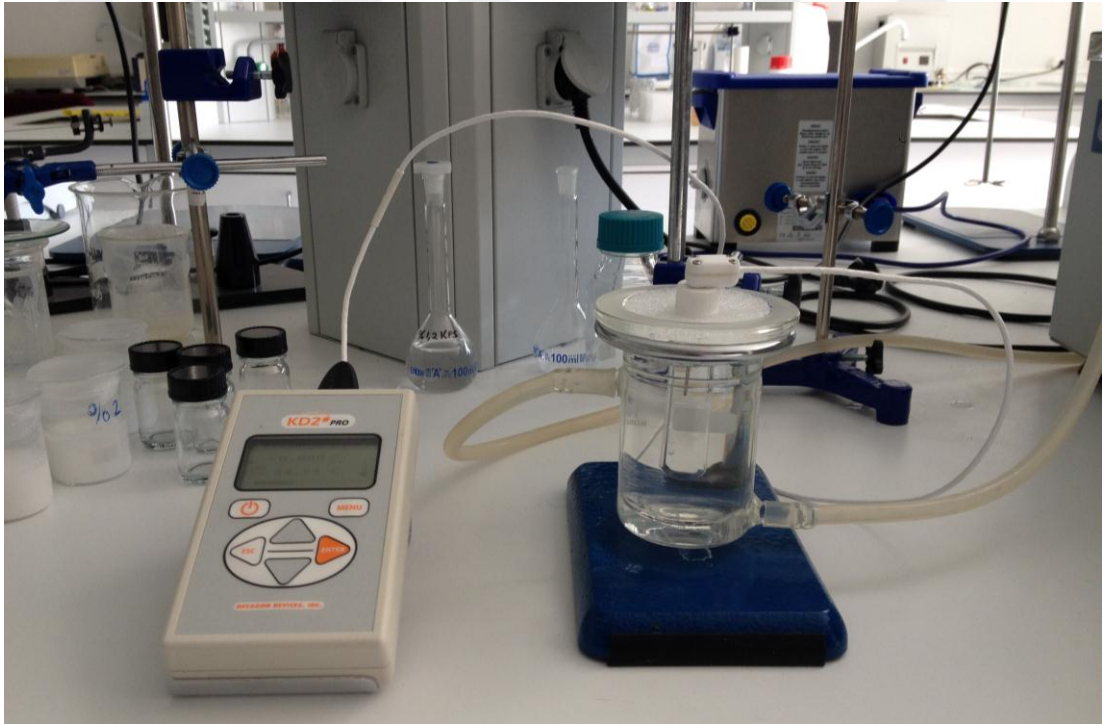
Fonksiyonel termal akışkanlar, belli sıcaklık aralığında ısı transfer uygulamalarında kullanılacağı için, üretilen nanokapsüllenmiş FDM'ler bu akışkanların kullanılabilceği sıcaklık aralığında termal olarak bozunmaya uğramamalıdır. Üretilen nanokapsüllenmiş FDM'lerin termal bozunma sıcaklıkları termo gravimetri analizleriyle (TGA) belirlendi. Analizler, Çankırı Karatekin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde mevcut TA SDT Q600 model TGA cihazında gerçekleştirildi. Termo gravimetrik ölçümler 10 mL/dak akış hızına sahip azot atmosferi ortamında 10 °C/dak ısıtma hızında 20 °C ile 650 °C sıcaklık aralığında yapıldı. Cihaz kullanılmadan önce kalsiyum oksalat ile 20 °C ile 650 °C sıcaklık aralığında kalibre edildi.

3.3.5. Nanokapsüller ve Sudan Oluşan Süspansiyonların Hazırlanması ve Özelliklerinin Belirlenmesi

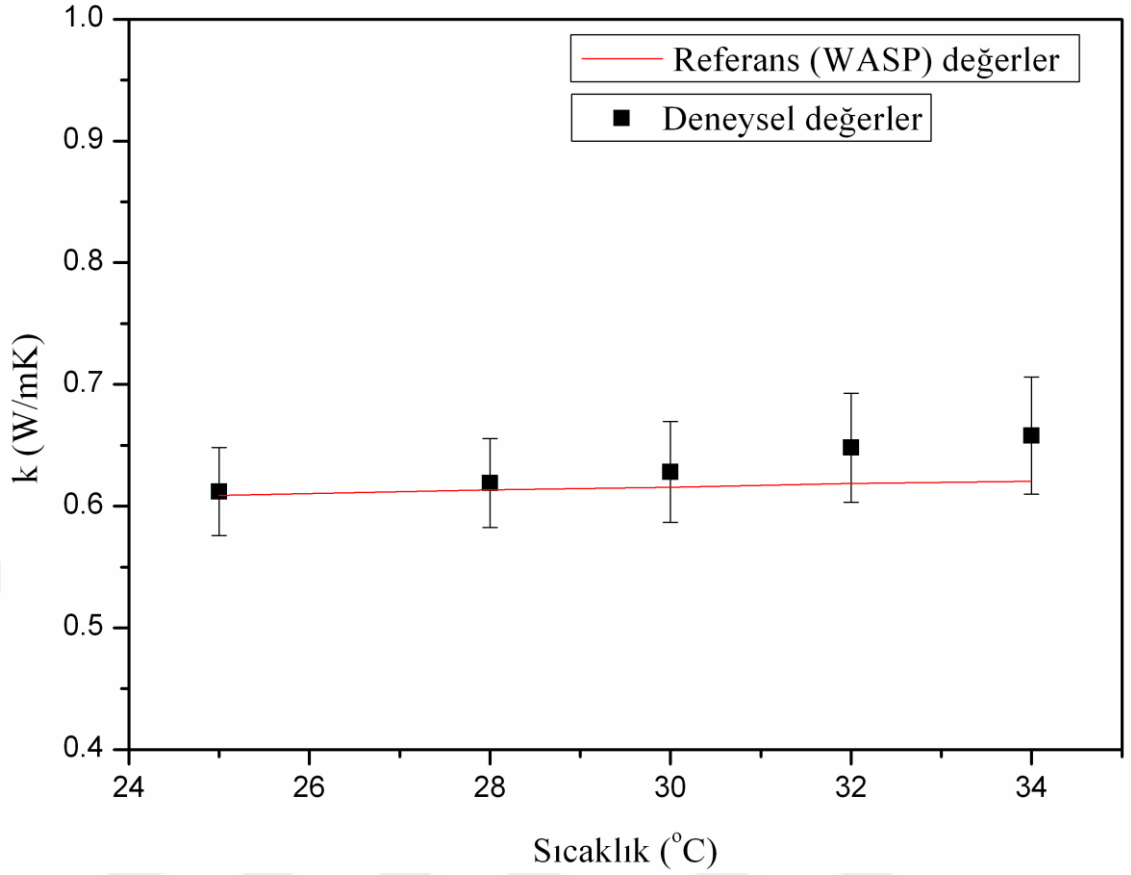
Bu çalışmada temel akışkan olarak su kullanıldı. Fonksiyonel termal akışkanlar, temel akışkan içerisine kütlece %0,5, %1, %1,5 ve %2 oranlarında üretilen nanokapsüllenmiş FDM'ler ilave edilerek hazırlandı. Nanokapsüllerin temel akışkan içerisinde homojenizasyonu, Elmasonic S 300 (H) model ultrasonik su banyosunda %40 gücünde 37 kHz frekansta yapıldı. Temel akışkan olarak kullanılan saf suyun yoğunluğu, yoğunluk ölçüm kiti bulunan Radwag AS 220 R2 model terazi kullanılarak belirlendi. Cihazın ölçüm doğruluğu \pm %0,03'dür ve sonuçların güvenilirliği için ölçümler 5 kez tekrarlanarak ortalama değer alınmıştır. Üretilen nanokapsüllenmiş FDM'lerin yoğunlukları ise Quantachrome marka yoğunluk ölçer kullanılarak belirlendi. Hazırlanan süspansiyonlar, saf su içerisinde asılı nanokapsüllenmiş FDM'lerden oluştuğundan, süspansiyonların özellikleri bileşenlerinin özelliklerine bağlıdır. Nanokapsül içeren süspansiyonların etkin yoğunluğu, iki fazlı bir karışım için türetilen Eşitlik (1) kullanılarak hesaplandı (Xuan ve Roetzel, 2000).

$$\rho_{sp} = (1-\phi)\rho_{ta} + \phi\rho_{nk} \quad (1)$$

Burada ρ_{sp} süspansiyonun yoğunluğunu (kg/m^3), ϕ süspansiyon içerisindeki nanokapsül yüzdesini, ρ_{nk} nanokapsül yoğunluğunu (kg/m^3), ρ_{ta} ise karışımdaki sıvının yoğunluğunu (kg/m^3) göstermektedir. Nanokapsüllenmiş FDM içeren akışkanların termal iletkenlikleri ve özgül ısı kapasiteleri Decagon KD2 Pro marka termal özellik analizörü ile belirlendi (Şekil 3.3). Cihaz $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ile $100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında katı ve sıvı numuneler için ölçüm yapabilmektedir ve cihazın ölçüm doğruluğu üretici firma tarafından $\pm\%5$ olarak verilmektedir. Bu çalışmada ölçümlerden meydana gelebilecek hatayı minimuma indirmek amacıyla termal iletkenlik ve özgül ısı kapasitesi ölçümleri sabit sıcaklıkta 10 kez tekrarlandı ve elde edilen sonuçların ortalaması alındı. Hazırlanan akışkanların termal iletkenlik ölçümleri yapılmadan önce saf suyun termal iletkenliği farklı sıcaklıklarda ölçülerek referans değerler ile karşılaştırıldı (Şekil 3.4). Şekil 3.4'den görülebileceği gibi ölçülen termal iletkenlik değerleri ile literatürde verilen değerler, cihazın doğruluk değeri olan $\pm\%5$ aralığında kalmaktadır.

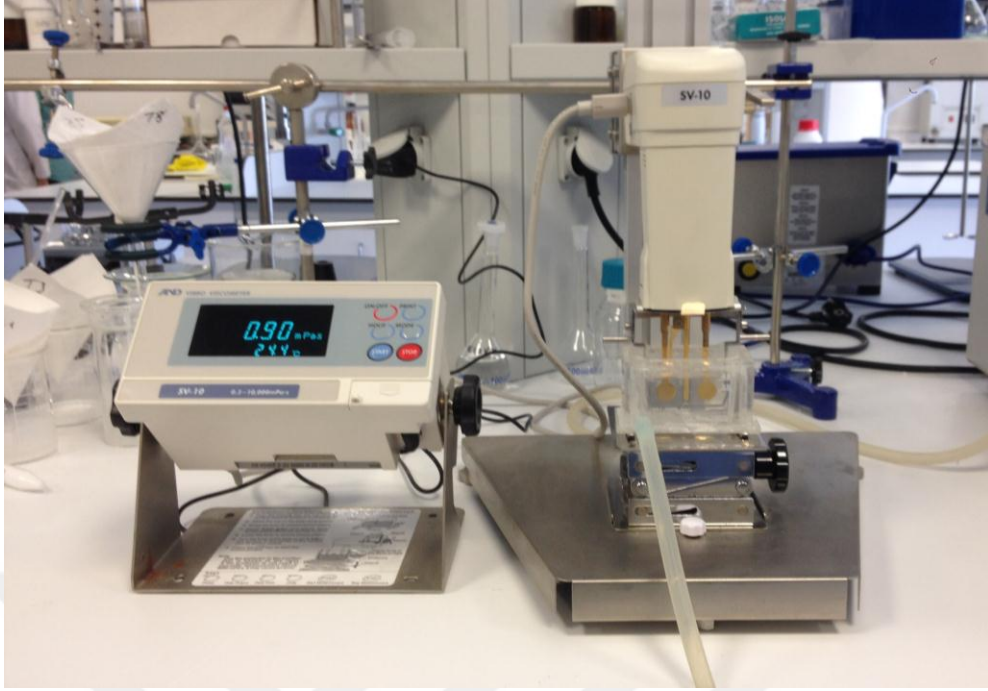


Şekil 3.3. Termal özellik ölçüm cihazının fotoğraf görüntüsü

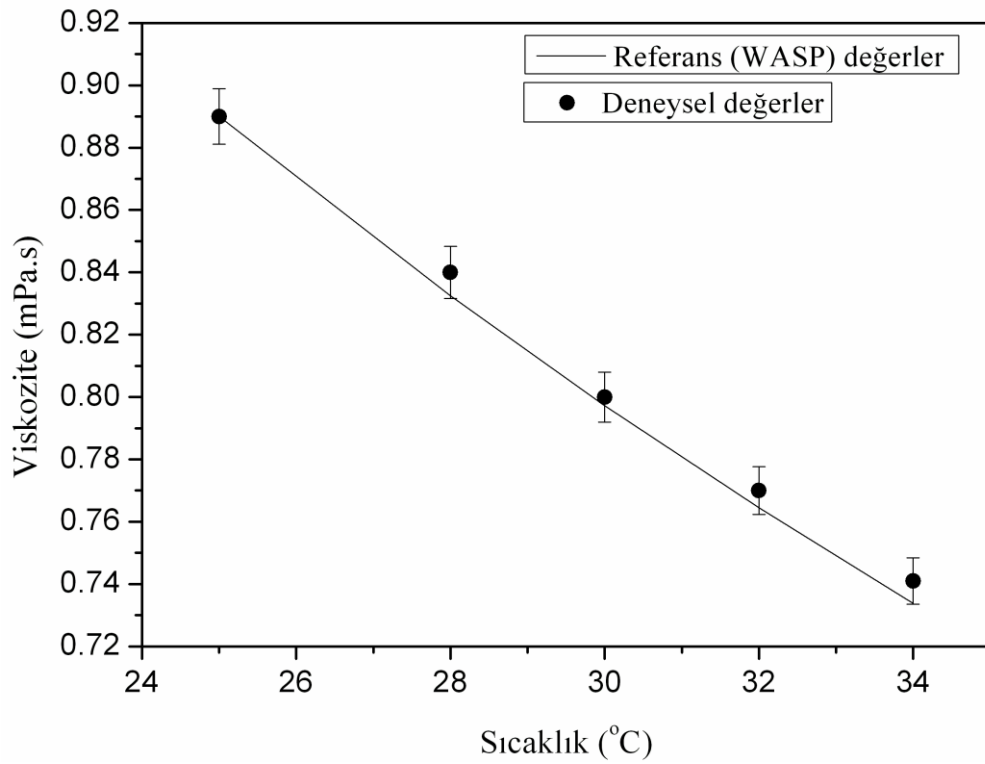


Şekil 3.4. Farklı sıcaklıklarda su için elde edilen termal iletkenlik değerleri ile referans değerlerinin karşılaştırılması (Hata çubukları %5)

Hazırlanan akışkanların viskoziteleri, SV-10 model viskozimetre cihazı ile belirlendi (Şekil 3.5). Viskozite değerleri, kütlece farklı yüzdelerde nanokapsül içeren akışkanlar için 25 °C ile 34 °C sıcaklık aralığında sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldü. Cihazın doğruluk değeri üretici firma tarafından \pm %1 olarak verilmektedir. Ölçüm sonuçlarının doğruluğunu belirlemek amacıyla farklı sıcaklıklarda saf su için ölçülen viskozite değerleri literatürde verilen değerler ile mukayese edildi (Şekil 3.6). Şekil 3.6'dan görülebileceği gibi elde edilen viskozite değerleri ile literatürde verilen değerler, cihazın doğruluk aralığında bulunmaktadır.



Şekil 3.5. Viskozite ölçüm cihazının fotoğraf görüntüsü



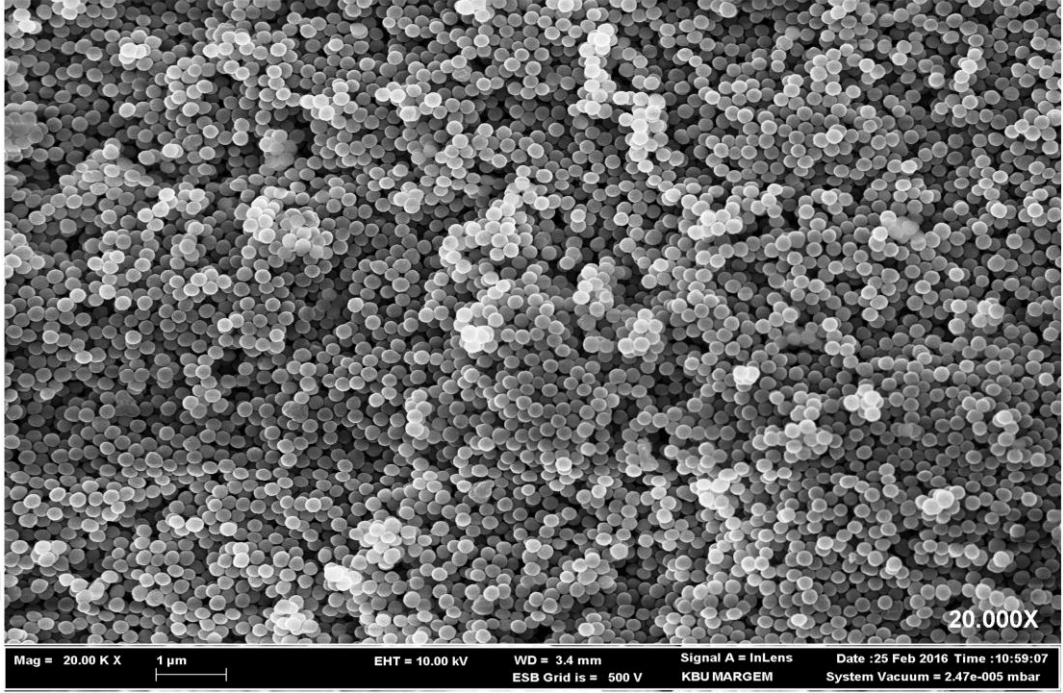
Şekil 3.6. Farklı sıcaklıklarda su için elde edilen viskozite değerleri ile referans değerlerinin karşılaştırılması (Hata çubukları %1)

4. BULGULAR

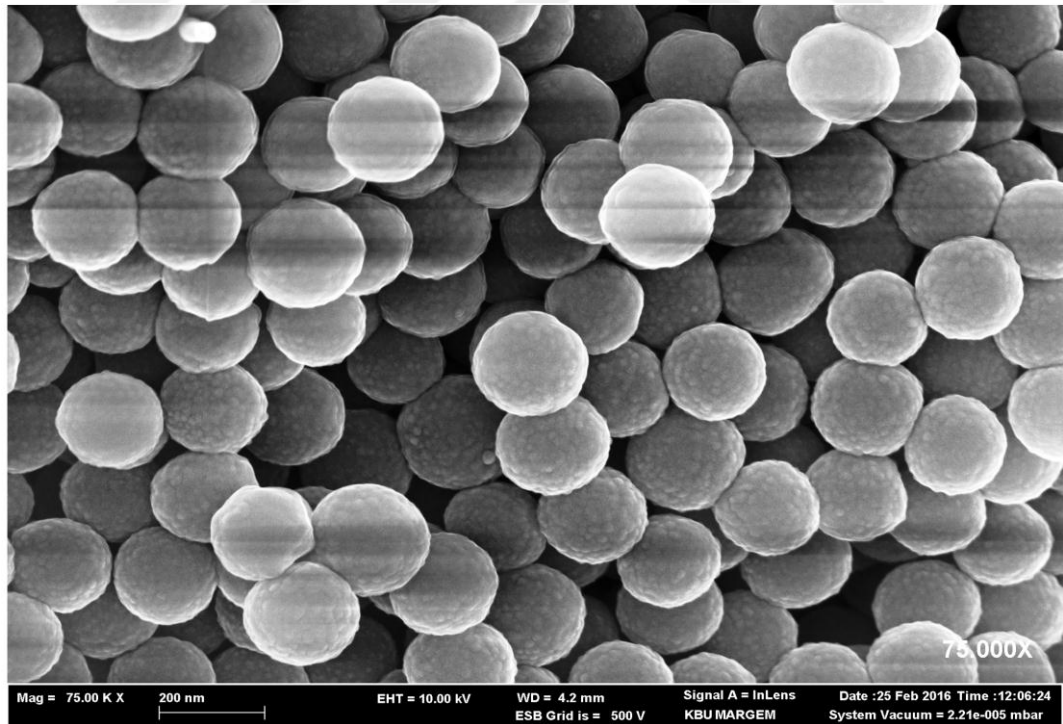
4.1. PS-MAA/nonadekan Nanokapsüllerinin Karakterizasyonu

4.1.1. SEM Analiz Sonuçları

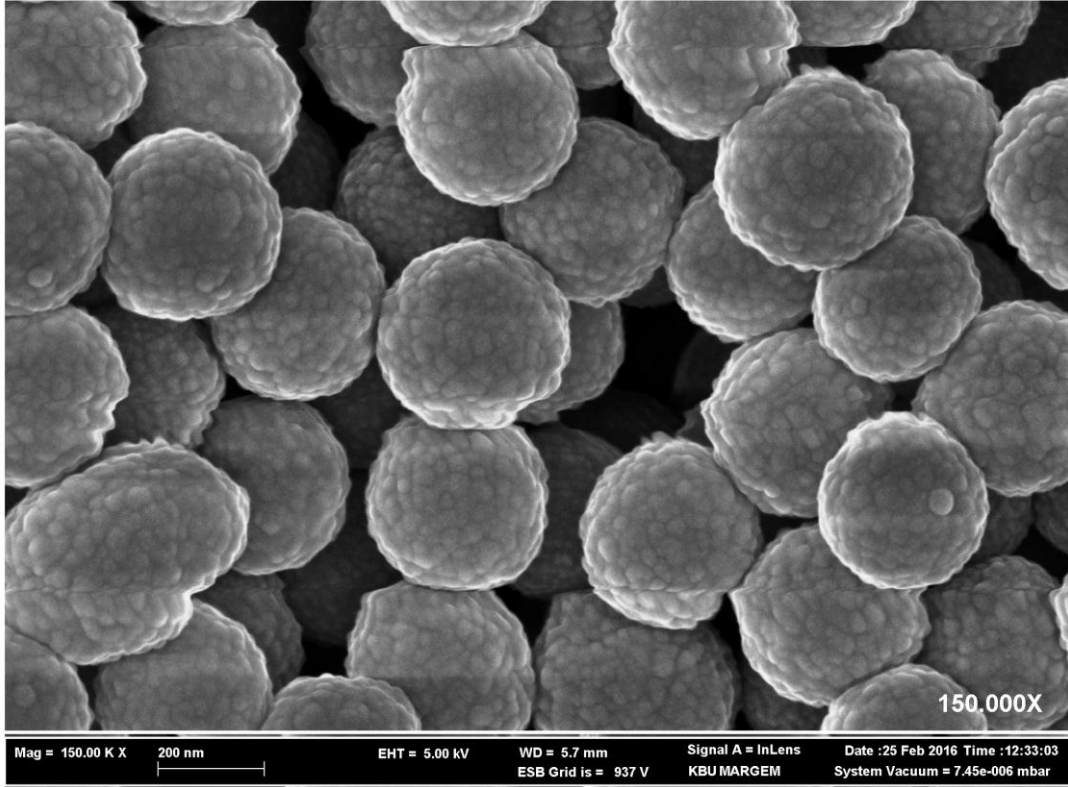
Elde edilen nanokapsüllerin yüzey morfolojilerinin ve tanecik büyüklüklerinin belirlenmesi amacıyla, yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra SEM cihazı ile görüntüleri çekildi. PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerine ait farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’de verilmiştir. Nanokapsüllerin küresel formda olduğu ve kapsüller arasında topaklaşma probleminin bulunmadığı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Ancak 75.000 ve 150.000 büyütmede elde edilen SEM görüntülerinde, üretilen nanokapsüllerin yüzeylerinin pürüzsüz olmadığı görülmektedir. Bu sonuç, üretilen nanokapsüllerin aynı boyutta pürüzsüz yüzeye sahip nanokapsüllere kıyasla, daha büyük bir yüzey alanına sahip olduklarını göstermektedir. Daha büyük yüzey alanına sahip nanokapsüllerin daha yüksek ısı transferi sağlayacağı da aşıkardır.



Şekil 4.1. PS-MAA/nonadegan nanokapsüllerinin 20.000 büyütmedeki SEM görüntüsü



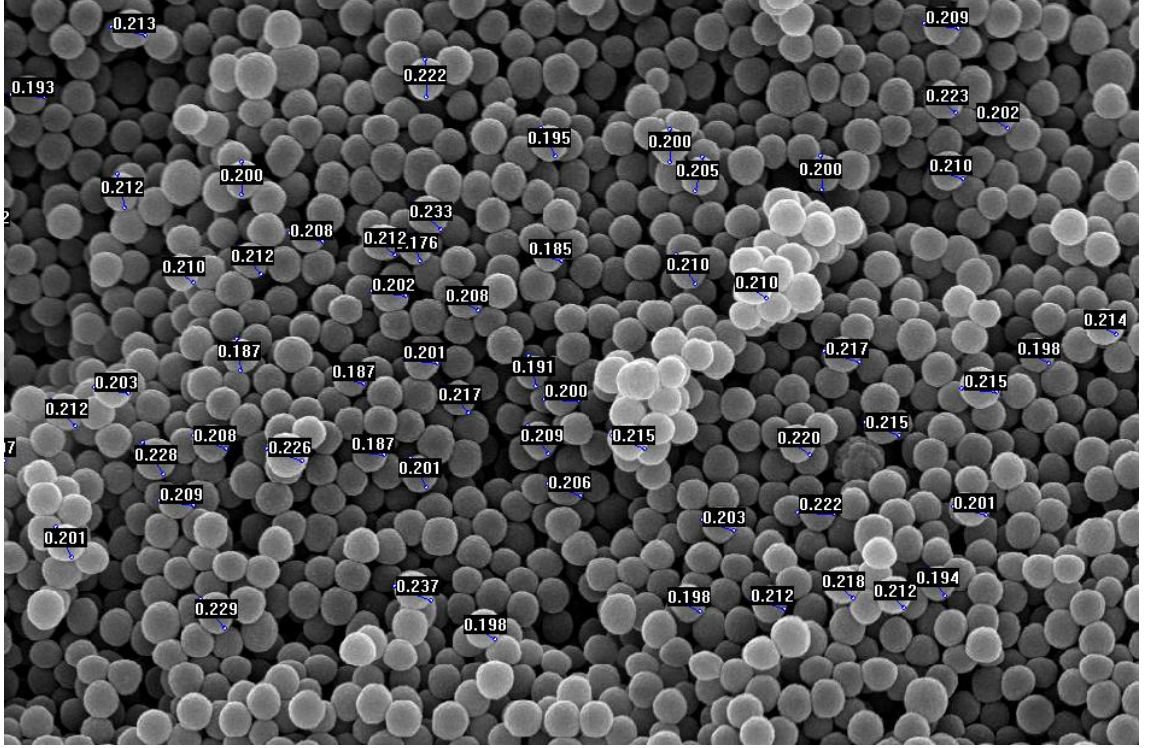
Şekil 4.2. PS-MAA/nonadegan nanokapsüllerinin 75.000 büyütmedeki SEM görüntüsü



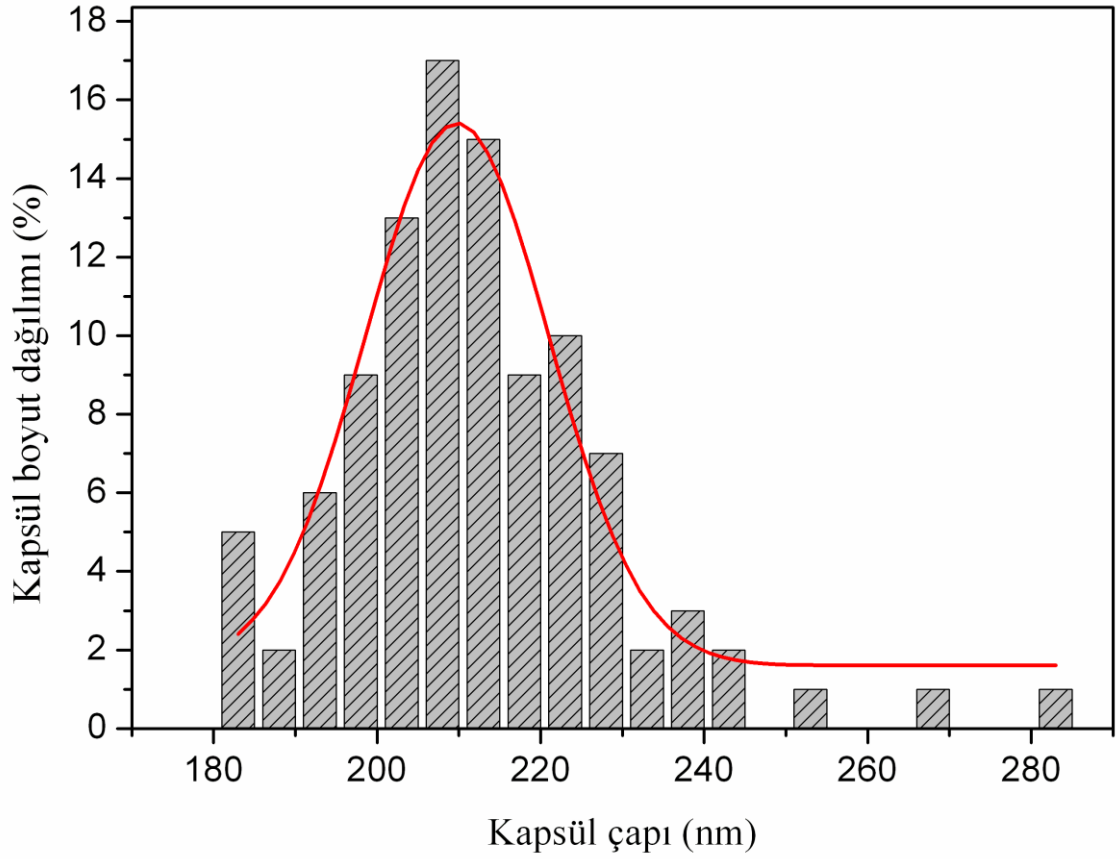
Şekil 4.3. PS-MAA/nonadegan nanokapsüllerinin 150.000 büyütmedeki SEM görüntüsü

SEM görüntülerinden görülebileceği gibi üretilen kapsüllerin boyutları nanometre mertebesindedir. Kapsüllenmiş FDM'lerin boyut dağılımı ve boyut analizi için literatürde birçok farklı yöntem bulunmaktadır. Nanometre mertebesinde kapsüller için kullanılan yöntemlerden birisi de SEM görüntülerinden tanecik sayarak boyutların ölçülmesidir. Bu çalışmada üretilen nanokapsüllerin boyut analizleri, ticari bir program yardımı ile SEM fotoğrafları kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.4'de SEM fotoğrafı üzerinde gerçekleştirilen nanokapsül boyutu sayma işlemi örnek olarak gösterilmiştir. Nanokapsüllerin boyut dağılım analizlerinde, 200'den fazla kapsülün çapı ölçülmüş ve ortalama çapları aritmetik ortalamaları alınarak hesaplanmıştır. Bu yöntem belirli oranda belirsizlik içermesine rağmen, yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu program vasıtasıyla elde edilen veriler grafiğe geçirilerek üretilen PS-MAA/nonadegan nanokapsüllerine ait boyut dağılım grafiği Şekil 4.5'de verilmiştir. Bu grafikten görülebileceği gibi nanokapsüllerin boyutları 180-280 nm aralığında olup boyut dağılımı neredeyse homojendir. Nanokapsüllerin ortalama çapı ise 212 nm'dir ve

nanokapsüllenmiş FDM içeren fonksiyonel termal akışkanlar üretmek için uygun büyüklüktedir.



Şekil 4.4. PS-MAA/nonadecan nanokapsüllerinin SEM görüntüsünden boyut sayma işlemi

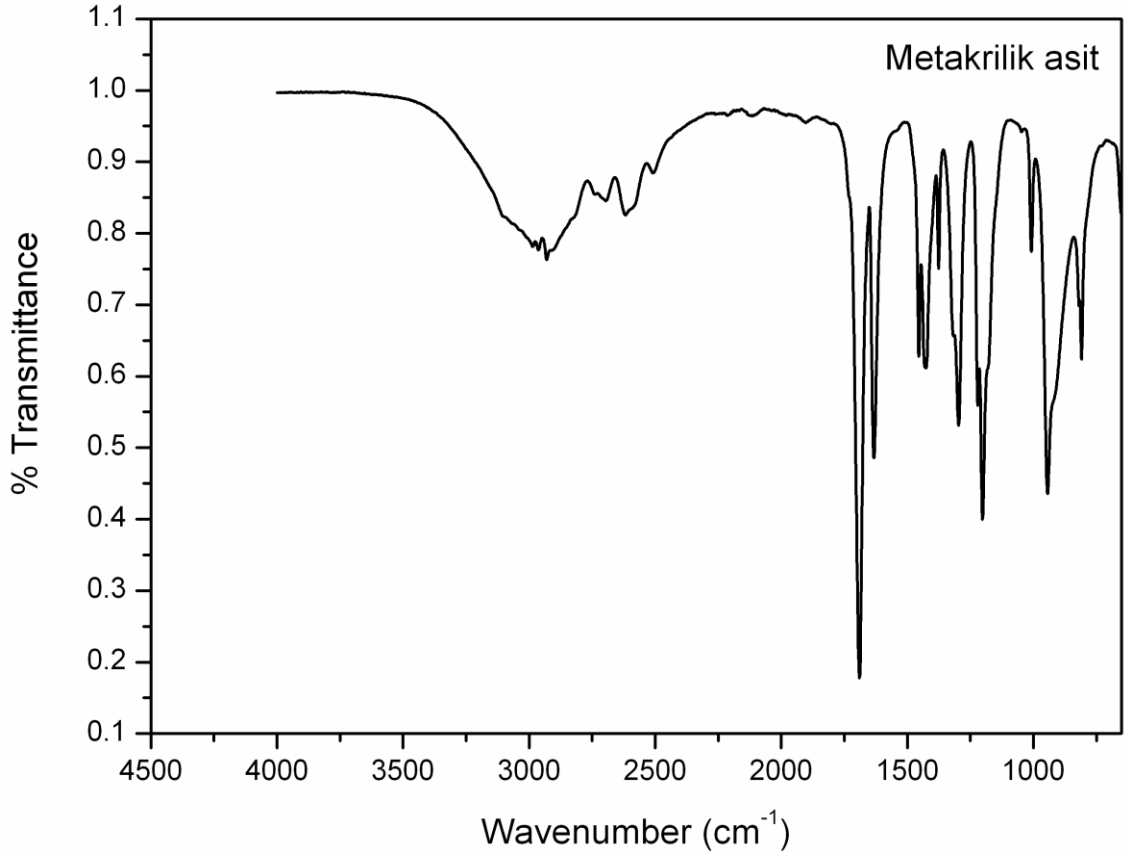


Şekil 4.5. PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin boyut dağılım grafiği

4.1.2. FTIR Analizleri

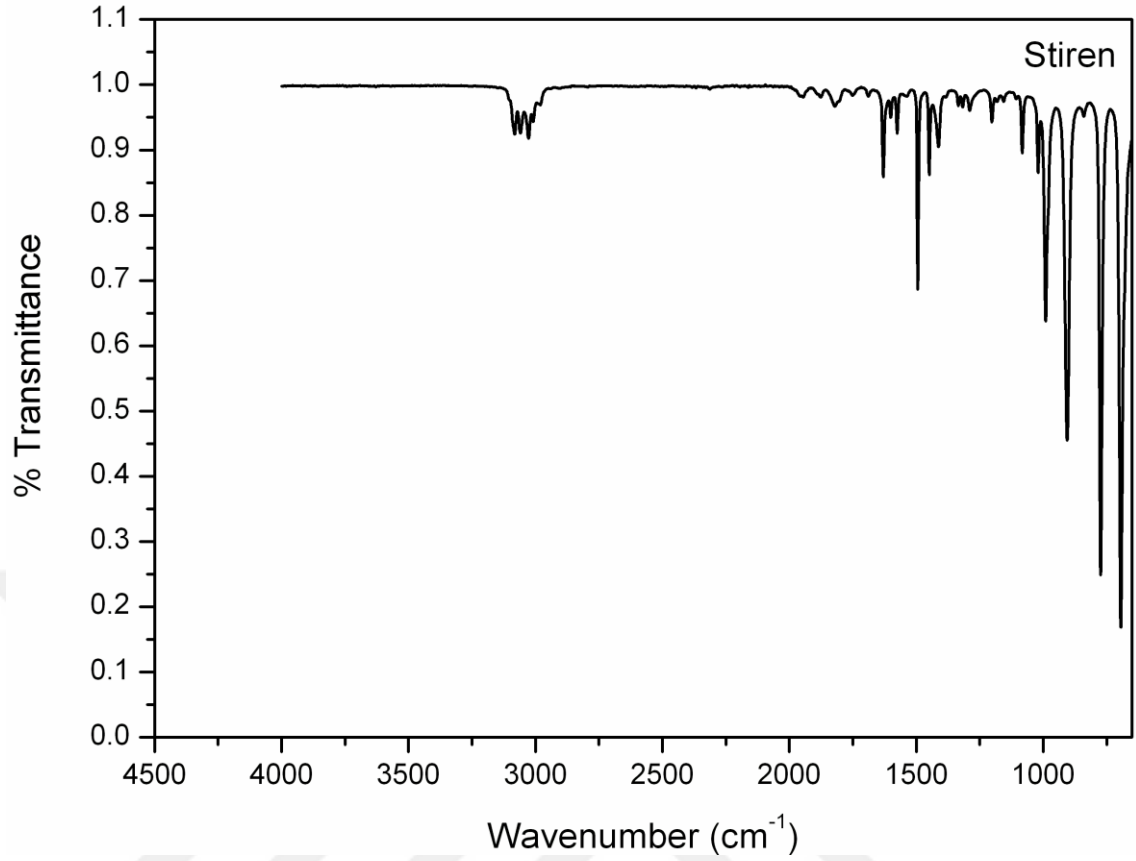
FTIR analizleri, kapsüllenmiş FDM'lerin polimerik kabuk malzemesinin kimyasal yapılarının belirlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Metakrilik asit, stiren ve n-nonadekan içermeyen saf haldeki PS-MAA nanokapsüllerinin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8'de verilmiştir. Metakrilik aside ait FTIR spektrumunda 1698 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen karakteristik pik, metakrilik asidin yapısında bulunan karboksilik asit gruplarının karbonil gerilme titreşimini gösterir. $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında C-O bağından dolayı iki karakteristik pik bulunmaktadır. $2500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenen geniş pik ise karboksilik asit gruplarının O-H gerilme titreşimlerine aittir. Bu aralıkta, etkili C-H gerilme titreşimleri de bulunmaktadır. Ancak bu pikler O-H gerilme titreşimleri ile

çakıştığı için pikin uç kısmında kısmen görülebilmektedir. Metakrilik asidin C=C çift bağına ait gerilme titreşimi 1634 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir.



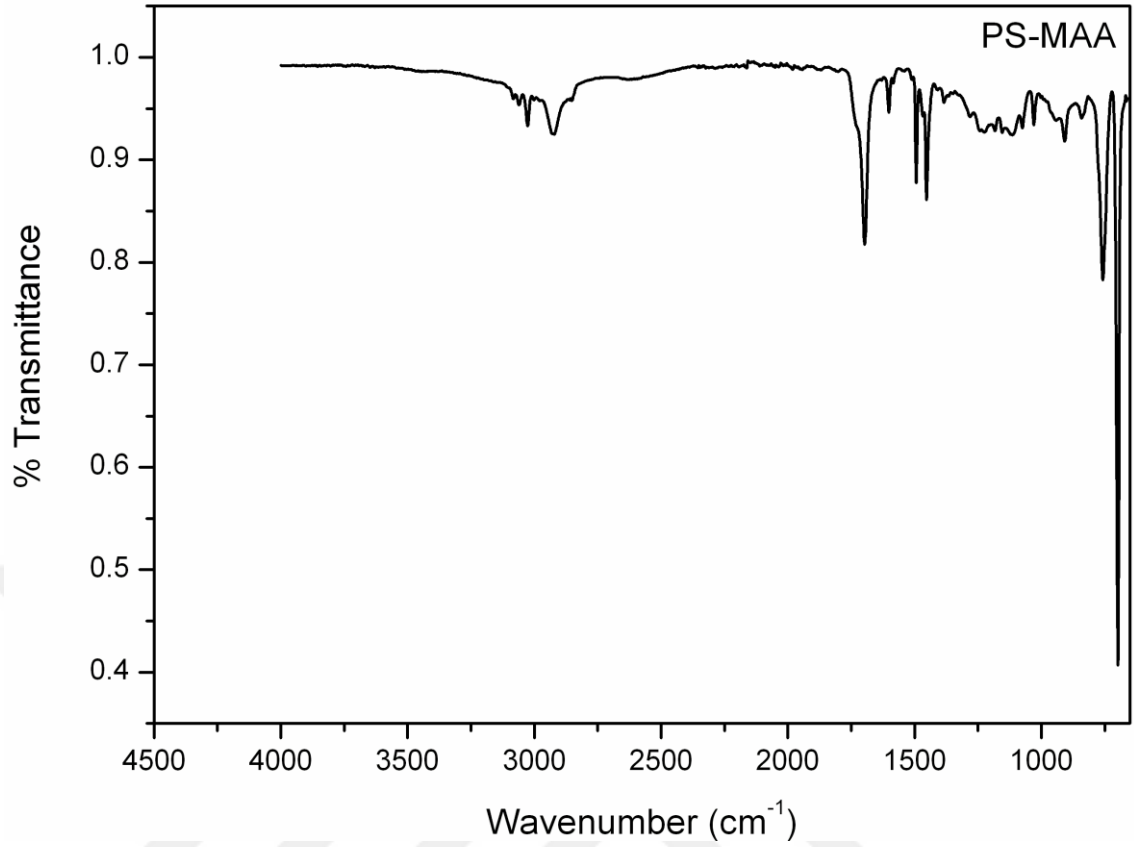
Şekil 4.6. Metakrilik asit monomerinin FTIR spektrumu

Stirenin FTIR spektrumunda (Şekil 4.7) C-H aromatik gerilme titreşimleri 3001 cm^{-1} - 3081 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, $-\text{CH}_2$ gruplarına ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri ise 2850 cm^{-1} ve 2923 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. 1450 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pikler sırasıyla aromatik C=C gerilme titreşimlerini ve vinil grubuna ait C=C gerilme titreşimlerini gösterir. Ayrıca spektrumda benzen halkasının eğilmesinden dolayı 690 cm^{-1} dalga sayısında önemli bir pik bulunmaktadır.



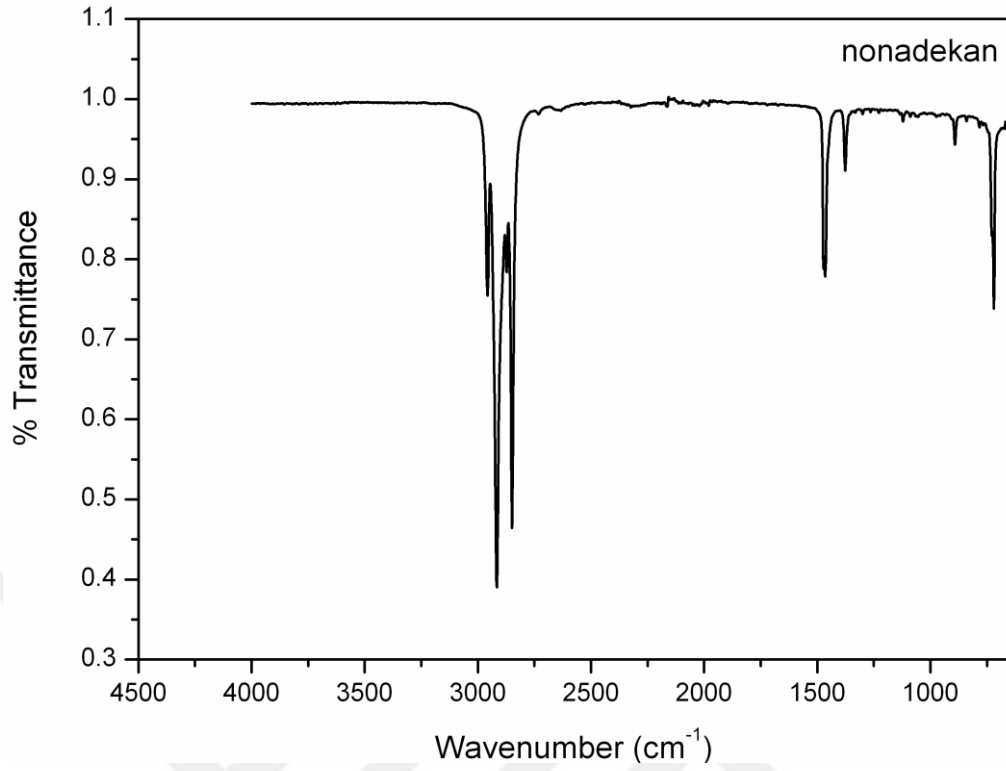
Şekil 4.7. Stiren monomerinin FTIR spektrumu

Şekil 4.8’de verilen nonadekan içermeyen PS-MAA nanokapsüllerinin FTIR spektrumu saf haldeki monomerlerin spektrumları ile mukayese edildiğinde bu spektrumlarla iyi uyum içinde olduğu görülebilir. 1695-1700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında karbonil gruplarına ait karakteristik güçlü pikler tekrar gözlenmiştir. -OH, -C-O ve -C-H gruplarına ait pikler beklendiği gibi bu spektrumda da bulunmaktadır. Stiren ve metakrilik asit monomerlerinin spektrumlarında 1635 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen vinil C=C bağına ait piklerin, PS-MAA nanokapsüllerinin spektrumunda bulunmadığı görülmektedir. Bu sonuç, stiren ve metakrilik asit monomerlerinin polimerleşmeye katıldığını ve üretilen nanokapsüllerin kabuk yapılarının PS-MAA polimerinden meydana geldiğini göstermektedir.

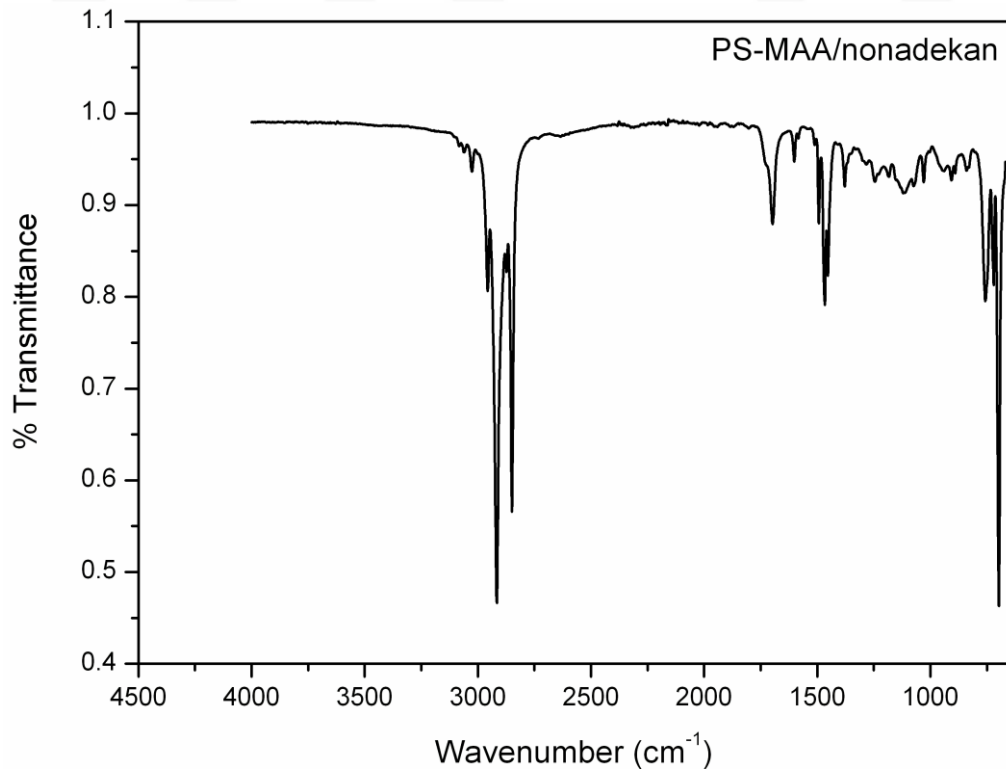


Şekil 4.8. Boş PS-MAA nanokapsüllerinin FTIR spektrumu

FTIR analizleri üretilen kapsüllerin içeriklerinin teyit edilmesine de olanak sağlayan bir yöntemdir. Saf haldeki n-nonadekan ve sentezlenen PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.9 ve 4.10’da verilmiştir. Saf n-nonadekanın spektrumu, üretilen nanokapsüller içerisinde n-nonadekanın olup olmadığını kontrol etmek amacıyla alınmıştır. Şekil 4.9’da n-nonadekana ait spektrumda 2922 ve 2852 cm^{-1} dalga sayısında görülen pikler C-H soğurma piklerini, 1449 cm^{-1} dalga sayısında görülen tekli pik alifatik gerilme titreşimlerini ve 720 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik ise C-H eğilme titreşimini temsil etmektedir. PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin FTIR spektrumunda görülen nonadekana ait bu spesifik pikler, PS-MAA nanokapsülleri içerisinde hapsedilen nonadekanı karakterize etmektedir. Ayrıca nonadekana ait söz konusu bu piklerin konumlarında önemli bir değişim bulunmamaktadır. Sonuç olarak FTIR spektrumları, üretilen PS-MAA nanokapsülleri içerisinde nonadekanın başarılı bir şekilde kapsüllendiğini göstermektedir.



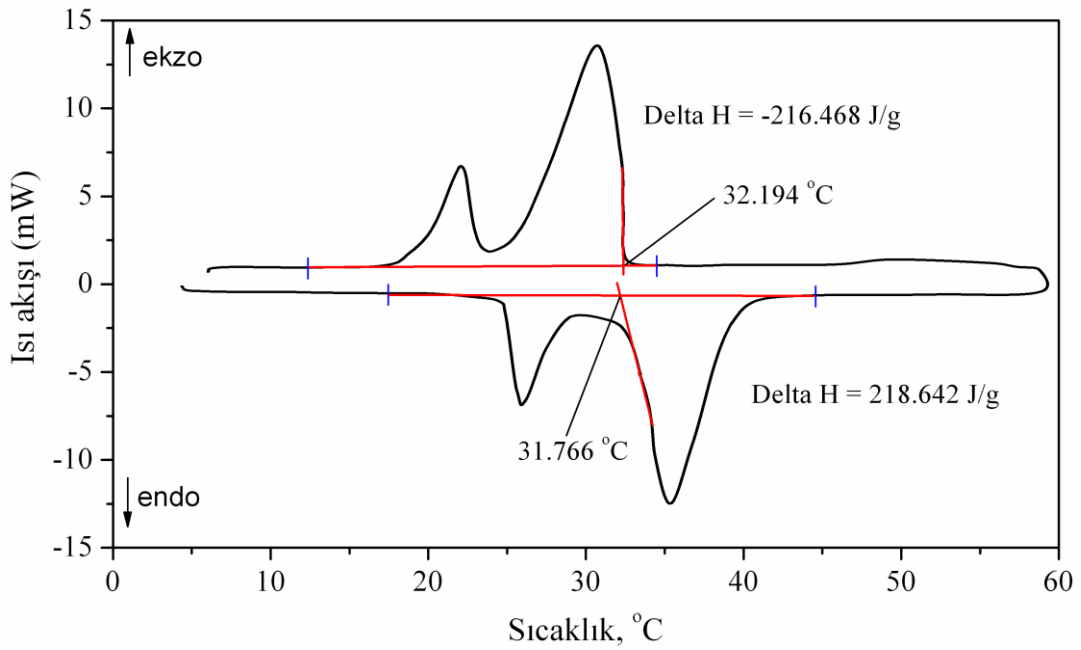
Şekil 4.9. Saf nonadekanın FTIR spektrumu



Şekil 4.10. PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin FTIR spektrumu

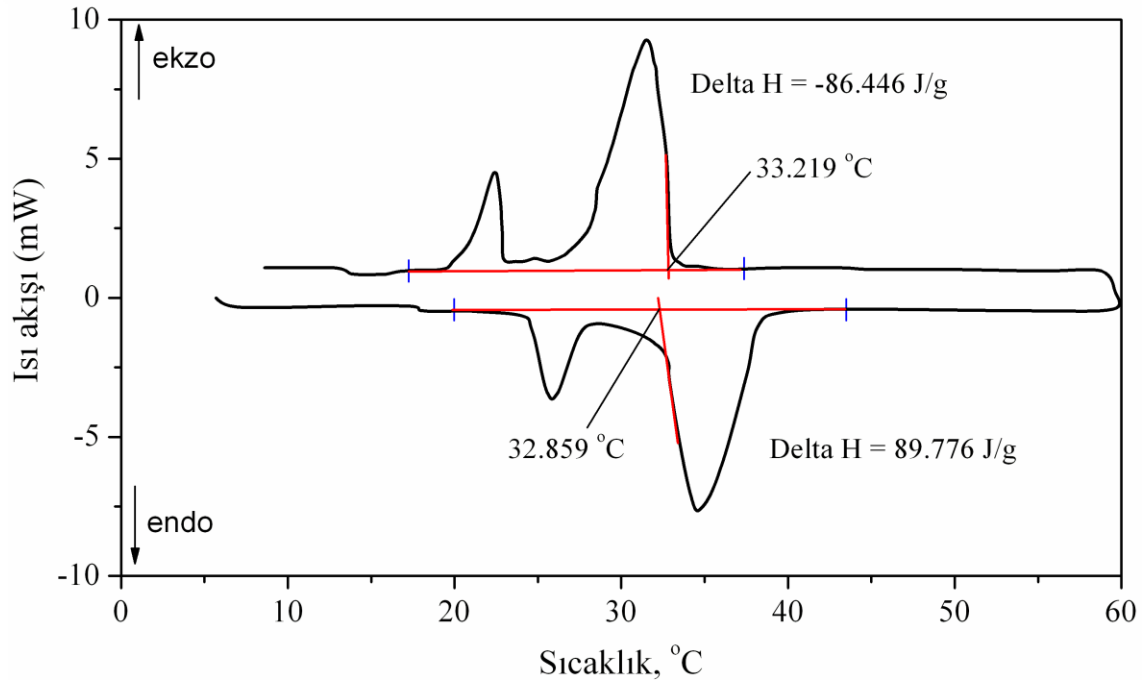
4.1.3. DSC Analiz Sonuçları

n-nonadekan ve PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin erime ve katılaşma sıcaklıkları, DSC termogramlarında faz geçişinin meydana geldiği pikin maksimum eğimli kısmının çizilen teğetin temel çizgiyi kestiği nokta olarak alındı. Faz değişim entalpileri ise erime ve katılaşma eğrilerinin, temel çizgi ile arasında kalan alanlarının, sayısal integrasyonu ile belirlendi. Ölçüm sonuçlarının güvenilirliğini arttırmak amacıyla DSC analizleri 2 kez tekrarlandı. Şekil 4.11’de saf nonadekanın ısıtma ve soğutma işlemleri süresince elde edilen DSC termogramı verilmiştir. Bu termogramdan görülebileceği gibi ısıtma ve soğutma periyotlarında iki endotermik ve iki ekzotermik pik bulunmaktadır. Literatüre göre n-nonadekan gibi doğrusal zincire sahip bazı parafinler erimeden önce, monoklinik kristalin yapıdan düzensiz hekzagonal (pseudo) kristal yapıya geçişinden dolayı katı-katı faz geçiş piki gösterirler (Chazhengina *et al.* 2003). Termogramın sol kısmında gözlenen küçük pikler katı-katı faz geçişlerini, sağ kısımda gözlenen temel pikler ise katı-sıvı ya da sıvı-katı faz geçişlerini gösterir. N-nonadekanın erime ve katılaşma sıcaklıklarının sırasıyla 31,77 ve 32,19 °C, erime ve katılaşma entalpilerinin ise 218,64 J/g ve 216,45 J/g olduğu DSC termogramından belirlenmiştir.



Şekil 4.11. Saf n-nonadekanın DSC termogramı

Şekil 4.12’de PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin DSC termogramı verilmiştir. PS-MAA/nonadekan nanokapsülleri için elde edilen termogramın, saf n-nonadekanın DSC termogramına benzer olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuca göre PS-MAA polimeri ile kapsüllemiş n-nonadekanın kararlı ve tersinir bir faz değişimi gösterdiği söylenebilir. DSC termogramından, PS-MAA/nonadekan nanokapsülleri için erime ve katılma sıcaklıkları sırasıyla 32,86 °C ve 33,22 °C, erime ve katılma gizli ısıları ise 89,78 J/g ve 86,45 J/g olarak belirlenmiştir. Nano boyutta kapsüllemiş n-nonadekanın erime ve katılma sıcaklıkları, saf n-nonadekanın erime ve katılma sıcaklıkları ile mukayese edildiğinde kayda değer bir değişimin olmadığı görülebilir.



Şekil 4.12. PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerin DSC termogramı

Nanokapsüller içerisindeki nonadekanın kapsülleme oranı, entalpi ölçümüne göre Eşitlik (2) ile belirlenmiştir.

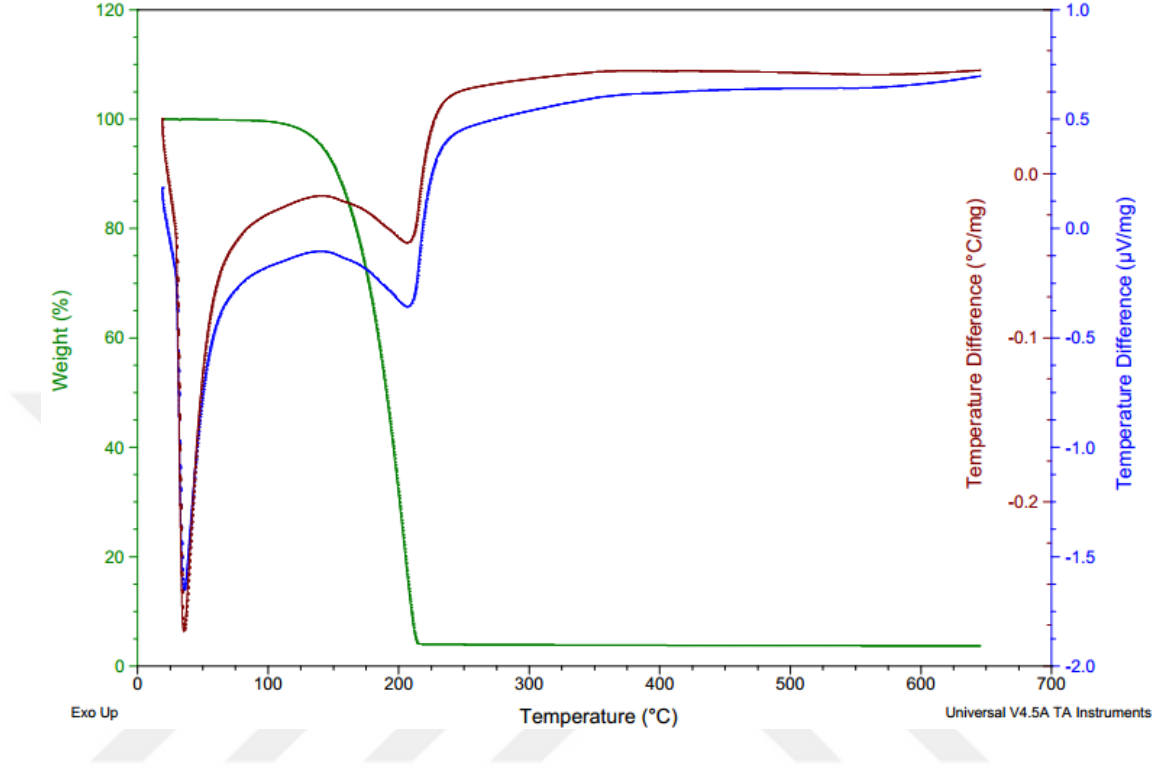
$$\% \text{ nonadekan içeriği } (a/a) = (\Delta H_{\text{NEPCM}} / \Delta H_{\text{PCM}}) \times 100 \quad (2)$$

Bu eşitlikte; ΔH_{NEPCM} nonadekan içeren nanokapsüllerin erime entalpisini (J/g), ve ΔH_{PCM} ise saf nonadekanın erime entalpisini (J/g) göstermektedir. PS-MAA polimerik kabuk malzemesi kullanılarak nano boyutta maksimum hangi oranda n-nonadekan kapsüllenebileceğini belirlemek için deney parametreleri sabit tutulup, sadece n-nonadekan miktarı değiştirilerek nanokapsül sentezi yapılmıştır. Bu çalışmada mümkün olan en yüksek oran 2:1 olarak belirlenmiştir. Bu oranda üretilen nanokapsüllerin, faz değişim entalpileri temelinde kütlece %41 oranında nonadekan içerdiği belirlenmiştir.

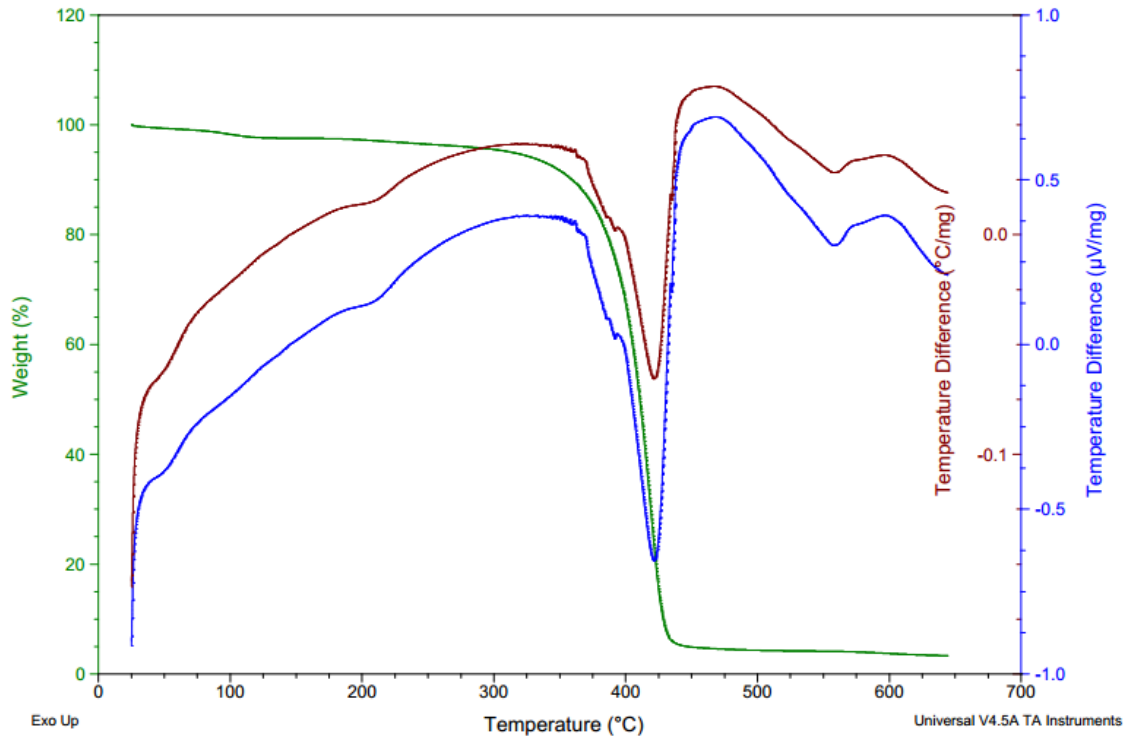
4.1.4. TG Analiz Sonuçları

Bu çalışmada, fonksiyonel ısı transfer akışkanlarının hazırlanmasında kullanılan nanokapsüllenmiş FDM'ler, organik yapılı olduklarından belli bir sıcaklığın üzerinde bozunmaya uğrayabilirler. Bu nedenle nanokapsüllerin bozunmaya başladıkları sıcaklığın, akışkanların kullanılacağı sıcaklık aralığının üzerinde olması gerekmektedir. Üretilen PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin termal bozunma sıcaklıkları, Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen bozunma sıcaklık değerleri göz önüne alınarak nanokapsüllerin termal kararlılıkları değerlendirilmiştir. Saf nonadekan, nonadekan içermeyen PS-MAA nanokapsülleri ve PS-MAA/nonadekan nanokapsülleri için elde edilen TGA grafikleri sırasıyla Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'de gösterilmiştir. Çizelge 4.1'de bu eğrilerden elde edilen bozunma sıcaklık aralıkları ve kütlece % kayıpları verilmiştir. Saf n-nonadekanın termogramından açıkça görülebileceği gibi n-nonadekan tek bir basamakta bozunmaktadır. TG eğrisine göre n-nonadekan 100 °C'ye kadar kararlılığını muhafaza etmiş ve bu sıcaklıktan sonra n-nonadekan 220 °C'ye kadar bozunmaya uğramıştır. DTG'ye göre n-nonadekanın asıl bozunması 148 °C'nin üzerinde başlamış ve 250 °C'nin üzerinde kütlece %3 oranında kalıntı bırakacak şekilde bozunmuştur. Nonadekan kullanılmadan üretilen PS-MAA nanokapsüllerine ait TG eğrisinde iki bozunma basamağı görülmektedir. 95 °C - 110 °C sıcaklık aralığında gözlenen birinci bozunma basamağı, PS-MAA örneğinde kalan suyun ortamdan uzaklaştığını göstermektedir. 386 °C - 445 °C sıcaklık aralığında gözlenen basamak ise boş nanokapsüllerin bozunma

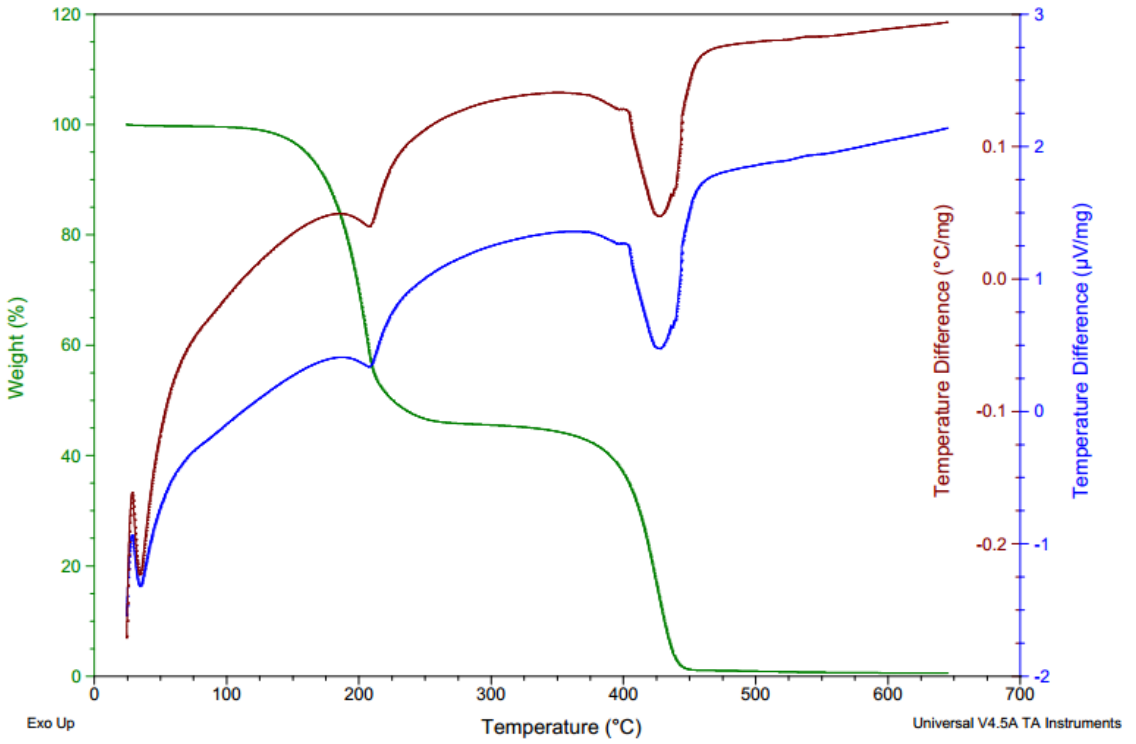
basamağına aittir. 445 °C sıcaklığın üzerinde PS-MAA nanokapsülleri yaklaşık kütlece % 3 oranında bozunmayan katı kalıntı bırakmaktadır.



Şekil 4.13. Saf nonadekanın TGA eğrisi



Şekil 4.14. Nonadekan içermeyen PS-MAA nanokapsüllerinin TGA eğrisi



Şekil 4.15. PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin TGA eğrisi

Çizelge 4.1. Nonadekan, PS-MAA ve PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin bozunma sıcaklıkları ve % kütle kayıpları

Numune	Bozunma sıcaklık aralığı, °C	% kütle kaybı
n-nonadekan	100-220	97
PS-MAA	1. Basamak : 95-110	2,5
	2. Basamak : 386-445	94,5
PS-MAA/nonadekan	1. Basamak : 110-270	55
	2. Basamak : 300-558	45

Mini emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle üretilen PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin bozunması, TG ve DTG grafiklerine göre iki farklı basamakta gerçekleşmektedir. Birinci bozunma basamağı 110 °C - 270 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Üretilen nanokapsüllenmiş FDM'ler kabuk polimeri ve n-nonadekan olmak üzere iki bileşenden meydana geldiği için, birinci bozunma basamağı sıcaklık etkisiyle kapsüllerden uzaklaşabilen nonadekana ait olan bozunma basamağıdır. Bu aralıkta kütle kaybı yaklaşık olarak %55 civarındadır. Bu sonuç, DSC analizleri ile belirlenen kapsülleme oranından fazladır. Bunun nedenlerinin, analizde kullanılan numune miktarlarının miligram mertebesinde olması, nanokapsüllerin tam olarak kurutulmaması ve polimerizasyon esnasında bir miktar monomerin kapsül içerisinde hapsedilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 300 °C - 558 °C sıcaklık aralığında gözlenen ikinci bozunma basamağı ise kapsül kabuk malzemesi PS-MAA'ya aittir. 558 °C'den daha yüksek sıcaklıkta üretilen PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin, geride kalıntı bırakmayacak biçimde bozunduğu görülmektedir. Çizelge 4.1'de verilen TGA bulgularından açıkça görülebileceği gibi üretilen PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin birinci bozunma basamağının başladığı sıcaklık değeri, bu kapsüller kullanılarak hazırlanacak fonksiyonel ısı transfer akışkanlarının çalışma sıcaklık aralıklarının oldukça üzerindedir. Bu sonuç, nanokapsüllerin yaklaşık olarak 100 °C'ye kadar bozunmaya uğramadan, pratik uygulamalarda rahatlıkla kullanılabilceğini göstermektedir.

4.2. Nanokapsül İçeren Süspansiyonların Özellikleri

4.2.1. Süspansiyonların Kararlılıkları

Nanokapsüllenmiş FDM içeren fonksiyonel termal akışkanların kullanımında karşılaşılabilecek en önemli sorunlardan biri bu akışkanların kararlılıklarını uzun süre koruyamamalarıdır. Fonksiyonel termal akışkanların süspansiyon kararlılıkları, akışkan içerisine ilave edilen kapsüllerin çapı, akışkanın yoğunluğu, kapsüllerin yüzey yükü gibi farklı etkenlere bağlıdır. Temel akışkan olarak saf su içerisine kütlece %0,5, %1, %1,5 ve %2 oranlarında PS-MAA/nonadekan nanokapsülleri ilave edilerek hazırlanan süspansiyonların fotoğrafları Şekil 4.16'da verilmiştir. Süspansiyonların fotoğrafları, laboratuvar ortamında bir ay bekletildikten sonra çekilmiştir. Hazırlanan süspansiyonlarda faz ayrılmasının meydana gelmediği Şekil 4.16'da verilen fotoğraf görüntülerinden anlaşılmaktadır. Bu sonuç, hazırlanan süspansiyonların kararlılıklarını koruduğunu göstermektedir. Süspansiyon yapısının kararlılık göstermesinin, üretilen nanokapsüllerin yüzeyinde bulunan ve FTIR analizleri ile karakterize edilen karboksilik asit guruplarının etkisi ile olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.16. Hazırlanan süspansiyonların fotoğraf görüntüleri

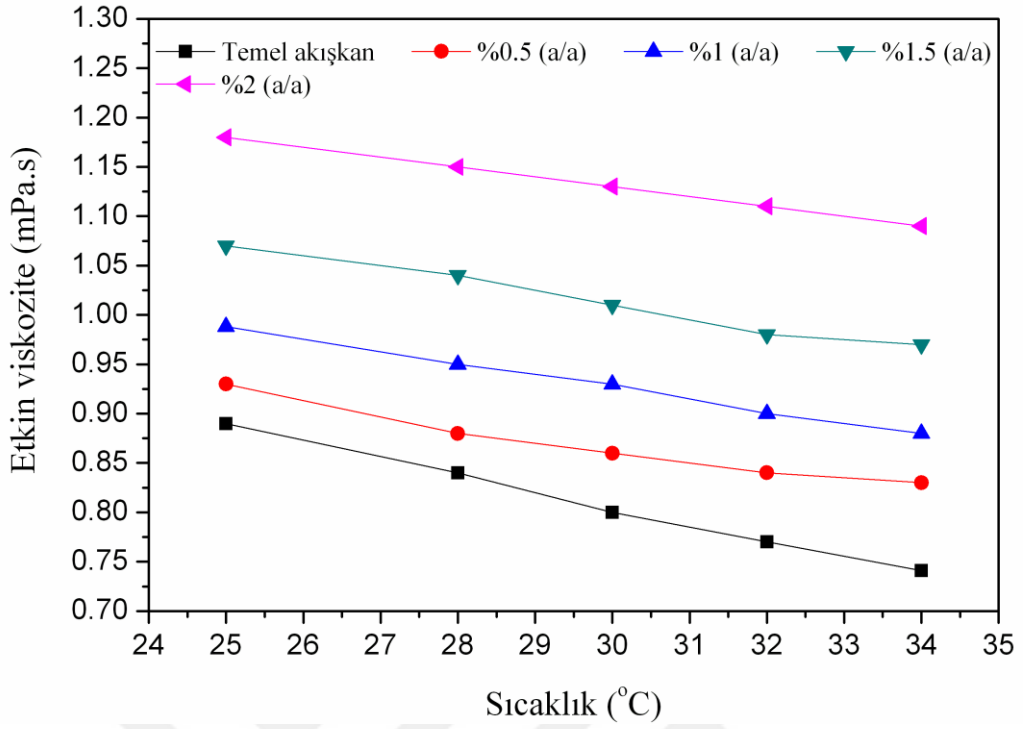
4.2.2. Viskozite Ölçümleri

Fonksiyonel termal akışkan olarak nanokapsüllemiş FDM içeren süspansiyonların viskozitesi, temel akışkanın özellikleri üzerine önemli bir etkiye sahiptir. Temel akışkan olarak kullanılan su ve kütlece farklı oranlarda nanokapsül ilave edilerek hazırlanan süspansiyonların viskoziteleri ölçülmüş ve viskozite-sıcaklık grafikleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Temel akışkan olarak kullanılan suyun viskozitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişim değerleri de mukayese etmek amacıyla Şekil 4.17’de verilmiştir. Temel akışkan içerisine ilave edilen nanokapsüllemiş FDM miktarının artışıyla viskozite değerlerinin de arttığı Şekil 4.17’den anlaşılmaktadır. Hazırlanan süspansiyonların viskozite değerlerinin ise, temel akışkana benzer şekilde sıcaklık artışı ile azaldığı görülmektedir. Literatürde poliüretan/nonadekan nanokapsülleri kullanılarak hazırlanan akışkanların da nanokapsül oranı ve sıcaklık artışına bağlı olarak, bu çalışmada olduğu gibi benzer viskozite davranışı gösterdikleri rapor edilmiştir (Barlak vd. 2016).

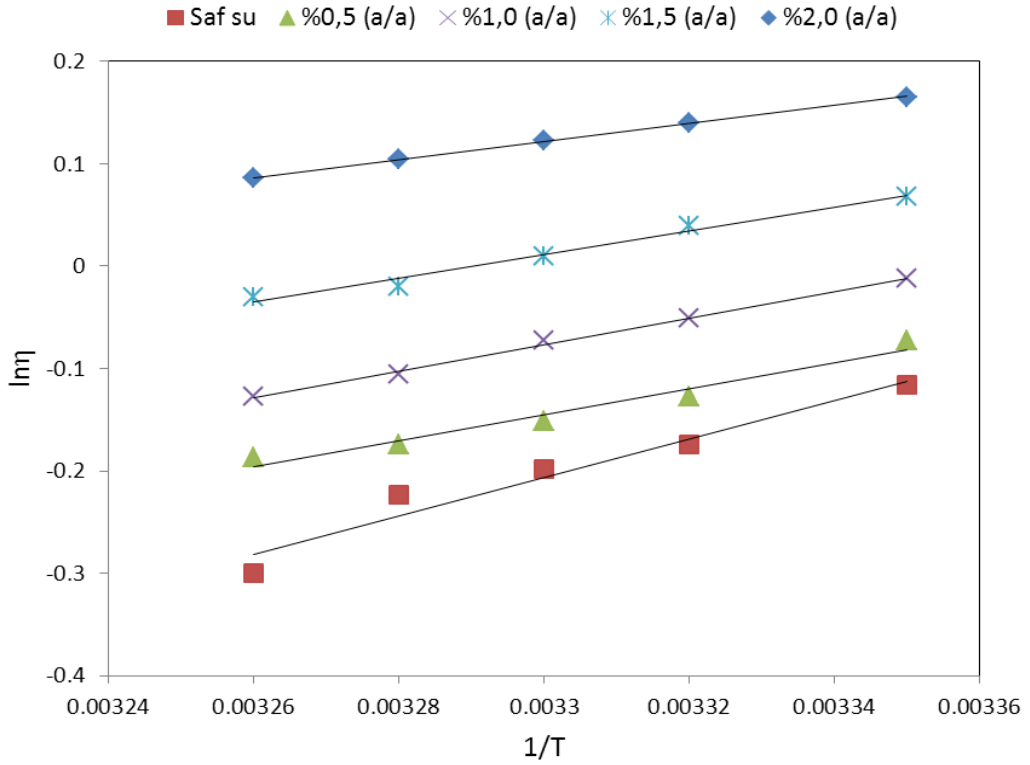
Sıvıların viskoziteleri ve sıcaklık arasındaki ilişki genellikle Arrhenius eşitliği ile gösterilmektedir.

$$\eta = Ae^{(E_v / RT)} \quad (3)$$

Burada, η , viskozite, A, bir sabit, E_v , sıvının akması için gerekli olan minimum enerji, R, gaz sabiti ve T, mutlak sıcaklıktır. Bu eşitliğe göre, farklı sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerlerinin doğal logaritmasının $1/T$ 'ye karşı çizilen grafik sonucunda bir doğru elde edilmektedir. Şekil 4.18’de hazırlanan süspansiyonların $\ln\eta-1/T$ grafikleri verilmiştir. Süspansiyonların viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişiminin Arrhenius yaklaşımına uyduğu Şekil 4.18’deki grafiklerden anlaşılmaktadır.

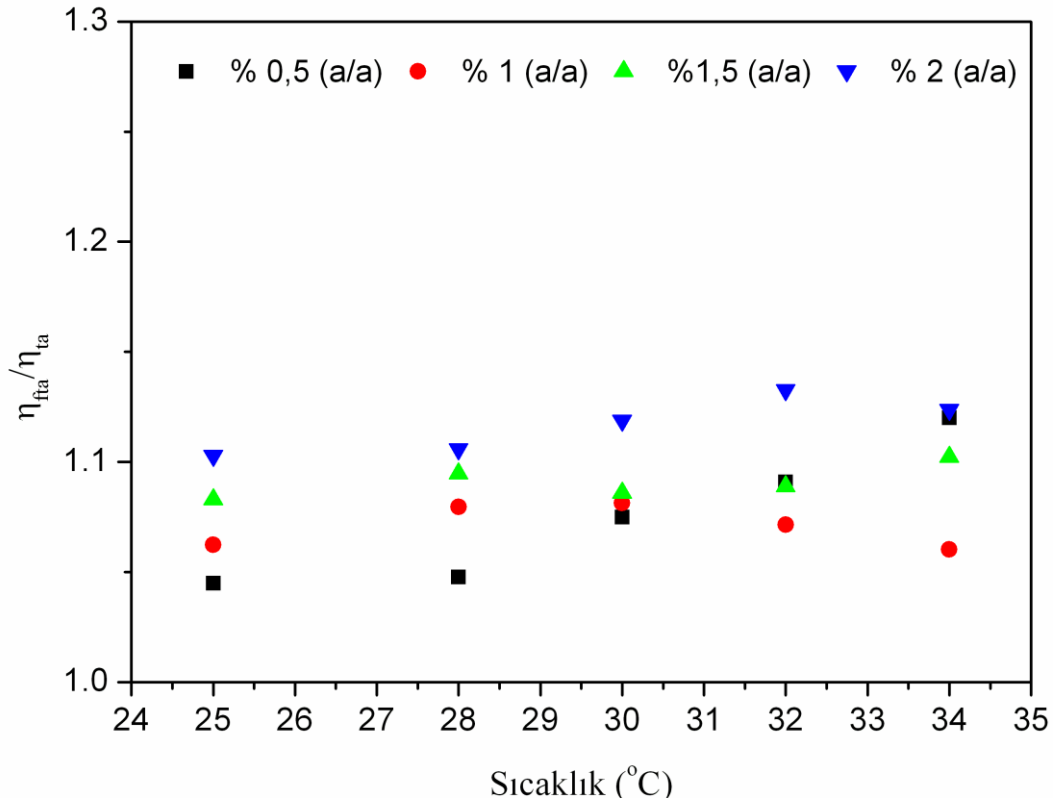


Şekil 4.17. PS-MAA/nonadekan nanokapsülleri içeren süspansiyonların viskozitelerinin sıcaklıkla değişim grafikleri



Şekil 4.18. $\ln\eta$ 'nin $1/T$ 'ye göre değişim grafikleri

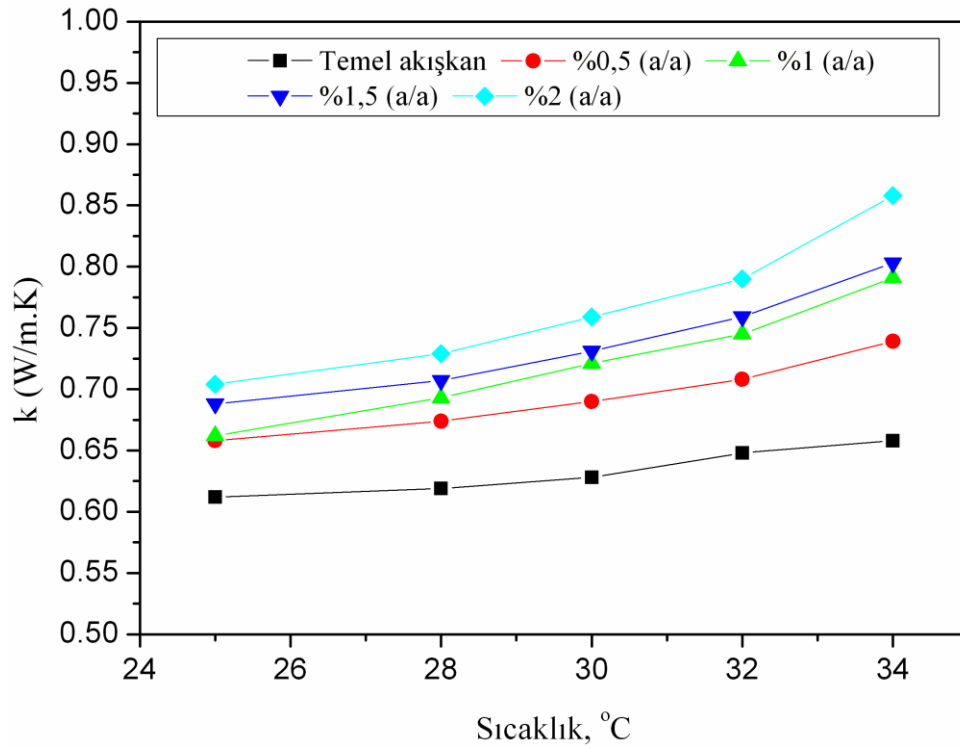
Temel akışkana kıyasla, hazırlanan süspansiyonların viskozitelerinde meydana gelen artış oranlarının (η_{fta}/η_{ta}) sıcaklığa bağlı olarak değişim grafikleri Şekil 4.19’da verilmiştir. η_{fta}/η_{ta} oranları kütlece % 0,5 nanokapsül içeren akışkan için 1,05-1,12, % 1 nanokapsül içeren akışkan için 1,06-1,08, %1,5 nanokapsül içeren akışkan için 1,08-1,10 ve %2 nanokapsül içeren akışkan için ise 1,10-1,13 aralıklarında değişmektedir. Bu sonuçlar, hazırlanan fonksiyonel termal akışkanların viskozite oranlarının, ilave edilen nanokapsül miktarına bağlı olarak arttığını ancak sıcaklık ile çok fazla değişmediğini göstermektedir.



Şekil 4.19. η_{fta}/η_{ta} oranlarının sıcaklık ile değişimi

4.2.3. Hazırlanan Süspansiyonların Termal İletkenlikleri

Isı transfer sistemlerinde kullanılan fonksiyonel termal akışkanların ısı depolama ve boşaltma hızları, ısı transferi bakımından önemli parametrelerden biridir. Akışkan içerisine nanokapsüllenmiş FDM ilavesiyle hazırlanan süspansiyonların ısı transfer uygulamalarında yüksek performans gösterebilmeleri için, ısı transfer hızlarının yüksek olmaları gerekir. Kütlece %0,5, %1,0, %1,5 ve %2,0 oranlarında PS-MAA/nonadekan nanokapsülleri kullanılarak hazırlanan fonksiyonel termal akışkanların termal iletkenliklerinin sıcaklık ile değişim grafikleri Şekil 4.20’de gösterilmiştir. Ayrıca bu grafikte karşılaştırma amacıyla temel akışkan olarak kullanılan suyun ısı iletim katsayısı değerleri de verilmiştir. Farklı oranlarda nanokapsül ilavesiyle hazırlanan akışkanların termal iletkenliklerinin sıcaklık artışıyla birlikte arttığı Şekil 4.20’den anlaşılmaktadır. Ayrıca faz değişimi etkisinden dolayı, 32 °C’den sonra termal iletkenliklerdeki artış oranının daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20. Farklı oranlarda nanokapsüllenmiş FDM içeren fonksiyonel termal akışkanların termal iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi

Nanokapsüllerin hazırlanmasında kullanılan PS-MAA kabuk polimeri ve n-nonadekan'ın termal iletkenlikleri, temel akışkan olarak kullanılan suyun termal iletkenlik değerinden küçüktür. Şekil 4.20'den görülebileceği gibi hazırlanan fonksiyonel termal akışkanların ölçülen termal iletkenlik değerleri, temel akışkan olarak kullanılan suyun iletkenlik değerinden daha büyüktür. Bu sonuçlar fonksiyonel termal akışkanların hazırlanmasında kullanılan nanokapsüllerin termal iletkenlik değerleri, temel akışkanın termal iletkenliğinden düşük olsa bile iletkenlik değerinde bir iyileşme görülebileceğini göstermektedir. Literatürde rapor edildiği gibi akışkanların termal iletkenliklerinde meydana gelen iyileşme, sadece ilave edilen katı parçacıkların termal iletkenliklerinin yüksek olmasından kaynaklanmaz. Bu iyileşme diğer faktörlere de bağlıdır (Kleinstreuer and Feng 2011, Azizian *et al.* 2012). Nano parçacık içeren akışkanların termal iletkenlikleri; parçacıkların Brownian hareketi ve difüzyon ısı iletimi etkilerinin birlikte yaptığı katkıdan oluşmaktadır. Aynı zamanda termal iletkenlik, sıcaklık, ilave edilen katı parçacık oranına, parçacık boyutuna, parçacıkların yüzeyindeki elektrik yüküne ve parçacık türüne de bağlıdır. Bu çalışmada hazırlanan fonksiyonel termal akışkanların ısı iletim katsayılarını etkileyen en önemli faktörlerin, nanokapsüllerin Brownian hareketi ve fonksiyonel yüzeye sahip nanokapsüller ile temel akışkan arasında meydana gelen etkileşimler olduğu düşünülmektedir.

4.2.4. Yoğunluk

Temel akışkan olarak kullanılan saf suyun 25 °C'deki yoğunluğu, literatürde 997,05 kg/m³ olarak verilmektedir. Bu çalışmada kullanılan saf suyun yoğunluğu 25 °C'de 998,26 kg/m³ olarak hesaplandı. Toz haldeki nanokapsüllerin 25 °C'deki yoğunlukları ise 1160 kg/m³ olarak ölçüldü. Farklı katkı oranlarında nanokapsülendirilmiş FDM ilave edilerek hazırlanan süspansiyonların yoğunluklarının nanokapsül oranına bağlı olarak Eşitlik (1) yardımı ile hesaplanan değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bu çizelgeden görülebileceği gibi temel akışkan içerisine ilave edilen nanokapsül miktarına bağlı olarak elde edilen süspansiyonların yoğunluğu artmaktadır.

Çizelge 4.2. Farklı katkı oranlarında hazırlanan fonksiyonel termal akışkanların hesaplanan yoğunlukları

Akışkan	Yoğunluk (kg/m ³)
Su	998,26
%0,5 NanoFDM'li termal akışkan	999,07
%1,0 NanoFDM'li termal akışkan	999,88
%1,5 NanoFDM'li termal akışkan	1000,69
%2,0 NanoFDM'li termal akışkan	1001,49

4.2.5. Özgül Isı Kapasitesi

Özgül ısı kapasitesi, termal iletkenliğe ek olarak ısı transfer akışkanlarının termal performanslarının belirlenmesinde yer alan önemli özelliklerden biridir. Kütlece farklı yüzdelerde PS-MAA/nonadekan nanokapsülleri ilave edilerek hazırlanan fonksiyonel termal akışkanların farklı sıcaklık değerlerinde ölçülen özgül ısı kapasiteleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Karşılaştırma amacı ile temel akışkana ait özgül ısı kapasitesi değerleri de Çizelge 4.3'de yer almaktadır. DSC analizi sonuçlarına göre nanokapsüllenmiş FDM'ler içerisindeki n-nonadekan 32 °C'ye kadar katı fazda bulunmaktadır. Söz konusu sıcaklığa kadar, fonksiyonel akışkanların özgül ısı kapasiteleri sıcaklığın artması ile artar. Buna rağmen fonksiyonel akışkanların özgül ısı kapasiteleri ilave edilen nanokapsüllerin miktarının artışı ile azalmaktadır. Katı-sıvı arayüzey etkileşimi, duyulur ısı depolama için oldukça önemlidir ve bu etkileşim katı-sıvı arasındaki fonon titreşim modunu değiştirmektedir (Zhou *et al.* 2010). Bu nedenle, nanokapsül içeriğindeki artış ile su ve nanokapsül arayüzeyindeki etkileşimlerin artması, termal akışkanın özgül ısı kapasitesinin azalmasına neden olmuştur. Nonadekanın sıvı fazda bulunduğu 34 °C'de, fonksiyonel termal akışkanların özgül ısı kapasitesilerinin, sıcaklığa bağlı olarak keskin bir şekilde arttığı görülebilir. Nanokapsüller içerisinde bulunan n-nonadekan faz değişim sıcaklığının üzerinde, katı-sıvı dönüşümüyle gizli ısı depolar. Bu nedenle 34 °C'de fonksiyonel akışkanın özgül ısı kapasitesi, n-nonadekanın katı halde bulunduğu sıcaklıklardaki özgül ısı kapasitesinden

çok daha büyüktür. Ayrıca nanokapsüller içerisinde nonadekanın sıvı fazda bulunduğu bu sıcaklıkta, fonksiyonel akışkanların özgül ısı kapasitelerinin temel akışkanın özgül ısı kapasitesinden de yüksek olduğu görülebilir. Bu sonuç nanokapsüllenmiş FDM'lerin gizli ısısının, fonksiyonel akışkanın özgül ısı kapasitesinin artırılmasına katkıda bulunduğunu gösterir.

Çizelge 4.3. Hazırlanan fonksiyonel termal akışkanların özgül ısılarının sıcaklık ve nanokapsül oranı ile değişimi

Akışkan	C (J/g.°C)				
	25 °C	28 °C	30 °C	32 °C	34 °C
Temel akışkan (saf su)	3,847	3,832	3,826	3,823	3,818
%0,5 NanoFDM'li akışkan	3,802	3,808	3,823	3,831	3,846
%1,0 NanoFDM'li akışkan	3,769	3,773	3,780	3,825	3,929
%1,5 NanoFDM'li akışkan	3,744	3,749	3,758	3,820	4,028
%2,0 NanoFDM'li akışkan	3,611	3,618	3,637	3,722	4,075

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, akrilik kopolimer kabuk malzemeli belli sıcaklık aralığında yüksek enerji depolama özelliğine sahip parafin içeren nanokapsüllenmiş FDM'ler üretildi ve karakterize edildi. Nanokapsüllenmiş FDM'lerin çekirdek malzemesi n-nonadekan ve kabuk malzemesi poli(stiren metakrilik asit) (PS-MAA) polimerinden oluşmaktadır. Nanokapsüllerin yüzey morfolojileri SEM analizleri ile belirlenmiştir. Ayrıca, SEM görüntülerinden nanokapsüllerin boyut dağılım analizi yapılmıştır. Nanokapsüllerin kabuk polimerinin karakterizasyonu ve kapsül içeriğinin belirlenmesi FTIR yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Nanokapsüllerin enerji depolama özellikleri ve termal kararlılıkları DSC ve TG analizleri ile belirlenmiştir. Üretilen nanokapsüllenmiş FDM'ler farklı oranlarda su içerisine ilave edilmiş ve ısı transfer uygulamalarında fonksiyonel termal akışkan olarak kullanılabilen süspansiyonlar hazırlanmıştır. Temel akışkan olarak seçilen saf su içerisine kütlece %0,5, %1, %1,5 ve %2 oranlarında nanokapsül ilave edilmiştir. Hazırlanan süspansiyonların kararlılık, yoğunluk, termal iletkenlik, viskozite ve özgül ısı kapasitesi gibi fiziksel özellikleri deneysel olarak ölçülmüştür. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar sırasıyla aşağıda özetlenmiştir:

- (1) SEM görüntülerinden yararlanılarak nanokapsüllerin küresel şekle, pürüzlü bir yüzeye sahip oldukları ve kapsüller arasında topaklanma meydana gelmediği gözlemlenmiştir. Ayrıca, SEM görüntülerinin analizi sonucunda elde edilen kapsüllerin ortalama çapının 213 nm civarında olduğu ve n-nonadekanın nano boyutta kapsüllendiği doğrulanmıştır.
- (2) FTIR spektrumlarında stiren ve metakrilik asit monomerlerine ait C=C grubuna ait piklerin sentezlenen nanokapsüllerin spektrumunda görülmemesi, monomerler arasında polimerleşmenin meydana geldiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca, saf nonadekana ait FTIR spektrumunda gözlenen karakteristik piklerin, sentezlenen nanokapsüllerin spektrumunda da görülmesi, bu kapsüllerin içerisinde n-nonadekanın bulunduğunu göstermektedir.
- (3) DSC analizleriyle, PS-MAA/nonadekan nanokapsüllerinin erime ve katılma sıcaklıkları sırasıyla 32,86 °C ve 33,22 °C ve gizli ısıları ise sırasıyla 89,78 J/g ve 86,45 J/g olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, üretilen nanokapsüller içerisindeki n-

nonadekanın erime ve katılaşıma sıcaklığında (31,77 ve 32,19 °C) çok az bir değişimin meydana geldiğini göstermektedir. Entalpiler temelinde n-nonadekanın kapsülleme oranı kütlece %41 olarak bulunmuştur.

- (4) TGA sonuçlarına göre, sentezlenen nanokapsüllerin iki bozunma basamağına sahip oldukları belirlenmiştir. Bu basamaklardan birincisinde nanokapsüller içerisindeki n-nonadekanın kapsül yapısından ayrıldığı, diğer basamakta ise nanokapsülü oluşturan polimerik yapının geride kalıntı bırakmayacak şekilde tamamen bozunduğu görülmüştür. Üretilen nanokapsüllerin birinci bozunma basamağının başladığı sıcaklık değeri (100 °C), bu kapsüllerin çalışma sıcaklık aralıklarının oldukça üzerindedir. Bu sonuç, sentezlenen nanokapsüllerin yaklaşık olarak 100 °C'ye kadar bozunmaya uğramadan ısı depolama ve transfer uygulamalarında rahatlıkla kullanılabileceğini göstermektedir.
- (5) Sentezlenen nanokapsüllerin, farklı oranlarda su içerisine ilavesiyle hazırlanan fonksiyonel termal akışkanların bir ay boyunca kararlılıklarını korudukları gözlenmiştir.
- (6) Hazırlanan termal akışkanların termal iletkenlik değerlerinin, çalışılan aralıkta ilave edilen kapsül oranının ve sıcaklığın artması ile arttığı görülmüştür.
- (7) Fonksiyonel termal akışkanların ölçülen viskozite değerlerinin nanokapsül oranının artması ile arttığı belirlenmiştir. Sıcaklığa bağlı viskozite değişimlerinin ise temel akışkaninkine benzer şekilde sıcaklık ile azaldığı, ancak viskozite oranlarının sıcaklık ile çok fazla değişmediği görülmüştür.
- (8) Hazırlanan termal akışkanların farklı sıcaklık değerlerinde ölçülen özgül ısı kapasiteleri, n-nonadekanın katı-sıvı faz dönüşümüyle gizli ısı depolamasından dolayı fonksiyonel akışkanın özgül ısı kapasitesini arttırabildiğini göstermiştir.

Sonuç olarak bu çalışmadan elde edilen bulgular, sentezlenen nanokapsüllemiş FDM'ler ile hazırlanan süspansiyonların enerji depolama ve ısı transfer sistemlerinde fonksiyonel termal akışkan olarak kullanılabilme potansiyeli taşıdığını göstermektedir. Ancak, süspansiyonların sahip oldukları özelliklere bakarak ısı transfer performansı konusunda kesin bir yargıya varılamaz. Bu nedenle, hazırlanan süspansiyonların ısı transfer karakteristikleri ve termal performansı, yapılacak kapsamlı bir çalışmayla ortaya konulmalıdır.

KAYNAKLAR

- Agyenim, F., Hewitt, N., Eames, P. and Smyth, M. 2010. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 615-628.
- Azizian, R., Doroodchi, E. and Moghtaderi, B. 2011. Effect of nanoconvection caused by Brownian motion on the enhancement of thermal conductivity in nanofluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(4), 1782-1789.
- Barlak, S., Sara, O.N., Karaipekli, A. and Yapıcı, S. 2016. Thermal conductivity and viscosity of nanofluids having nanoencapsulated phase change material. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 1-12.
- Bergles, A.E. 1998. The Imperative to Enhance Heat Transfer Proceeding of the NATO Advanced Study on Heat Transfer Enhancement of Heat Exchangers. Çeşme-İzmir, Turkey, May 25- June 5, 13-29.
- Cai, Y., Gao, C., Zhang, T., Zhang, Z., Wei, Q., Du, J., Hu, Y. and Song, L. 2013. Influences of expanded graphite on structural morphology and thermal performance of composite phase change materials consisting of fatty acid eutectics and electrospun PA6 nanofibrous mats. *Renewable energy*, 57, 163-170.
- Chazhengina, S.Y., Kotelnikova, E.N., Filippova, I.V. and Filatov, S.K. 2003. Phase transitions of n-alkanes as rotator crystals. *Journal of Molecular Structure*, 647(1), 243-257.
- Chen, L., Xie, H., Li, Y. and Yu, W. 2008. Nanofluids containing carbon nanotubes treated by mechanochemical reaction. *Thermochimica Acta*, 477(1-2), 21-24.
- Chen, C., Chen, Z., Zeng, X., Fang, X. and Zhang, Z. 2012. Fabrication and characterization of nanocapsules containing n-dodecanol by miniemulsion polymerization using interfacial redox initiation. *Colloid and Polymer Science*, 290(4), 307-314.
- Choi, S.U.S. and Eastman, J.A. 1995. Enhancing thermal conductivity of fluids withnanoparticles. International mechanical engineering congress and exhibition, San Francisco, CA.
- Choi, S.U.S. 2009. Nanofluids: From Vision to Reality Through Research. *Journal of Heat Transfer*, 131(3), 033106-9.
- Cingarapu, S., Singh, D., Timofeeva, E.V. and Moravek, M.R. 2014. Nanofluids with encapsulated tin nanoparticles for advanced heat transfer and thermal energy storage. *International Journal of Energy Research*, 38(1), 51–59.
- Das, S.K., Choi, S.U.S. and Patel, H.E. 2006. Heat Transfer in Nanofluids-A Review. *Heat Transfer Engineering*, 27(10), 3–19.
- Fang, Y., Kuang, S., Gao, X. and Zhang, Z. 2008. Preparation and characterization of novel nanoencapsulated phase change materials. *Energy conversion and management*, 49(12), 3704-3707.
- Fang, G., Li, H., Yang, F., Liu, X. and Wu, S. 2009. Preparation and characterization of nano-encapsulated n-tetradecane as phase change material for thermal energy storage. *Chemical Engineering Journal*, 153(1), 217-221.
- Fang, Y., Yu, H., Wan, W., Gao, X. and Zhang, Z. 2013. Preparation and thermal performance of polystyrene/n-tetradecane composite nanoencapsulated cold

- energy storage phase change materials. *Energy Conversion and Management*, 76, 430-436.
- Fang, Y., Liu, X., Liang, X., Liu, H., Gao, X. and Zhang, Z. (2014). Ultrasonic synthesis and characterization of polystyrene/n-dotriacontane composite nanoencapsulated phase change material for thermal energy storage. *Applied Energy*, 132, 551-556.
- Farrell, A.J., Norton, B. And Kennedy, D.M. 2006. Corrosive effects of salt hydrate phase change materials used with aluminium and copper. *Journal of materials processing technology*, 175(1), 198-205.
- Galindo-Alvarez, J., Boyd, D., Marchal, P., Tribet, C., Perrin, P., Marie-Bégué, E., Durand, A. and Sadtler, V. 2011. Miniemulsion polymerization templates: A systematic comparison between low energy emulsification (Near-PIT) and ultrasound emulsification methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 374(1), 134-141.
- Hong, Y., Wu, W., Hu, J., Zhang, M., Voevodin, A. A., Chow, L. and Su, M. 2011. Controlling supercooling of encapsulated phase change nanoparticles for enhanced heat transfer. *Chemical Physics Letters*, 504(4), 180-184.
- Hwang, Y., Lee, J.K., Lee, C.H., Jung, Y.M., Cheong, S.I., Lee, C.G., Ku, B.C. and Jang, S.P. 2007. Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids. *Thermochimica Acta*, 455(1), 70-74.
- Hu, X., Huang, Z. and Zhang, Y. 2014. Preparation of CMC-modified melamine resin spherical nano-phase change energy storage materials. *Carbohydrate polymers*, 101, 83-88.
- Jamekhorshid, A., Sadrameli, S. M. and Farid, M. 2014. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 531-542.
- Kaneko, R., Suzuki, E., Jikei, M. and Kakimoto, M.A. 2002. Preparation and properties of hyperbranched aromatic polyamide-silica composites by sol-gel method. *High Performance Polymers*, 14(2), 105-114.
- Khudhair, A.M. and Farid, M.M. 2004. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials. *Energy Conversion and Management*, 45, 263-275.
- Kim, H.J., Bang, I.C. and Onoe, J. 2009. Characteristic stability of bare Au-water nanofluids fabricated by pulsed laser ablation in liquids. *Optics and Lasers in Engineering*, 47(5), 532-538.
- Kleinstreuer, C. and Feng, Y. 2011. Experimental and theoretical studies of nanofluid thermal conductivity enhancement: a review. *Nanoscale research letters*, 6(1), 1-13.
- Lane, G.A. 1989. Phase Change Thermal Storage Materials. In: *Hand Book of Thermal Design*. In: Guyer, C., Ed. McGraw Hill Book Co.
- Latibari, S.T., Mehrali, M., Mehrali, M., Mahlia, T.M.I. and Metselaar, H.S.C. 2013. Synthesis, characterization and thermal properties of nanoencapsulated phase change materials via sol-gel method. *Energy*, 61, 664-672.
- Le-Ping, Z., Bu-Xuan, W., Xiao-Feng, P., Du, X. Z. and Yong-Ping, Y. 2010. On the Specific Heat Capacity of CuO Nanofluid. *Advances in Mechanical Engineering*.

- Li, Y., Tung, S., Schneider, E. and Xi, S. 2009. A review on development of nanofluid preparation and characterization. *Powder Technology*, 196(2), 89-101.
- Macwan, D. P., Dave, P. N. and Chaturvedi, S. 2011. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*, 46(11), 3669-3686.
- Missana, T. and Adell, A. 2000. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 230(1), 150-156.
- Nan, G.H., Wang, J.P., Wang, Y., Wang, H., Li, W. and Zhang, X.X. 2014. Preparation and Properties of Nanoencapsulated Phase Change Materials Containing Polyaniline. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 30(2), 338-344.
- Nakagawa, S., Hashimoto, T., Hayashi, T., Hatakeyama, T. and Ishizuka, M. 2010. Fundamental study on heat transfer characteristics of microencapsulated phase change material suspensions flowing in circular mini-pipe. 2010 12th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, 1-4.
- O'Connor, W.E., Warzoha, R., Weigand, R., Fleischer, A.S. and Wemhoff, A.P. 2014. Thermal property prediction and measurement of organic phase change materials in the liquid phase near the melting point. *Applied Energy*, 132, 496-506.
- Park, S., Lee, Y., Kim, Y.S., Lee, H.M., Kim, J.H., Cheong, I.W. and Koh, W.G. 2014. Magnetic nanoparticle-embedded PCM nanocapsules based on paraffin core and polyurea shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 450, 46-51.
- Popa, I., Gillies, G., Papastavrou, G. and Borkovec, M. 2010. Attractive and repulsive electrostatic forces between positively charged latex particles in the presence of anionic linear polyelectrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(9), 3170-3177.
- Rao, Y., Lin, G., Luo, Y., Chen, S. and Wang, L. 2007. Preparation and Thermal Properties of Microencapsulated Phase Change Material for Enhancing Fluid Flow Heat Transfer. *Heat Transfer-Asian Research*, 36(1), 28-37.
- Sajjadi, S. and Jahanzad, F. 2003. Comparative study of monomer droplet nucleation in the seeded batch and semibatch miniemulsion polymerisation of styrene. *European polymer journal*, 39(4), 785-794.
- Sarı, A. and Biçer, A. 2012. Thermal energy storage properties and thermal reliability of some fatty acid esters/building materials composites as novel form stable PCMs. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101, 114-122.
- Sarı, A., Alkan, C., Döğüşcü, D.K. and Biçer, A. 2014. Micro/nano-encapsulated n-heptadecane with polystyrene shell for latent heat thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126, 42-50.
- Sharma, S.D. and Sagara, K. 2005. Latent heat storage materials and systems: a review. *International Journal of Green Energy*, 2, 1-56.
- Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C.R. and Buddhi, D. 2009. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 318-345.

- Suppes, G.J., Goff, M.J. and Lopes, S. 2003. Latent heat characteristic of fatty acid derivatives pursuant phase change material applications. *Chemical Engineering Science*, 58, 1751-1763.
- Şahin, B., Çomaklı, K., Çomaklı, Ö. ve Yılmaz, M. 2006. Nanoakışkanlar ile Isı Transferinin İyileştirilmesi. *Mühendis ve Makine*, 47, 29-30.
- Tumirah, K., Hussein, M.Z., Zulkarnain, Z. and Rafeadah, R. 2014. Nano-encapsulated organic phase change material based on copolymer nanocomposites for thermal energy storage. *Energy*, 66, 881-890.
- Verwey, E. J. W., & Overbeek, J. T. G. (1955). Theory of the stability of lyophobic colloids. *Journal of Colloid Science*, 10(2), 224-225.
- Wang, X., Niu, J., Li, Y., Wang, X., Chen, B., Zeng, R., Song, Q. and Zhang, Y. (2007). Flow and heat transfer behaviors of phase change material slurries in a horizontal circular tube. *International journal of heat and mass transfer*, 50(13), 2480-2491.
- Wang, H., Wang, M. and Ge, X. 2009. Graft copolymers of polyurethane with various vinyl monomers via radiation-induced miniemulsion polymerization: Influential factors to grafting efficiency and particle morphology. *Radiation Physics and Chemistry*, 78(2), 112-118.
- Warzoha, R., Sanusi, O., McManus, B. and Fleischer, A.S. 2013. Development of methods to fully saturate carbon foam with paraffin wax phase change material for energy storage. *Journal of Solar Energy Engineering*, 135(2), 021006.
- Warzoha, R.J., Weigand, R.M. and Fleischer, A.S. 2015. Temperature-dependent thermal properties of a paraffin phase change material embedded with herringbone style graphite nanofibers. *Applied Energy*, 137, 716-725.
- Wu, W., Bostanci, H., Chow, L.C., Ding, S.J., Hong, Y., Su, M., Kizitoc, J.P., Gschwender, L. and Snyder, C.E. 2011. Jet impingement and spray cooling using slurry of nanoencapsulated phase change materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(13), 2715-2723.
- Xuan, Y. and Roetzel, W. 2000. Conceptions for heat transfer correlation of nanofluids. *International Journal of heat and Mass transfer*, 43(19), 3701-3707.
- Yamagishi, Y., Sugeno, T., Ishige, T., Takeuchi, H. and Pyatenko, A.T. 1996. An evaluation of microencapsulated PCM for use in cold energy transportation medium. In *Energy Conversion Engineering Conference, 1996. IECEC 96., Proceedings of the 31st Intersociety*, 3, 2077-2083.
- Yang, X. and Liu, Z.H. 2010. A kind of nanofluid consisting of surface-functionalized nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 5(8), 1324-1328.
- Yu, W., France, D.M., Routbort, J.L., Choi, S.U.S. 2008. Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements. *Heat Transfer Engineering*, 29(5), 432-460.
- Yu, W. and Xie, H. 2012. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials*, (2012), 1-17.
- Zalba, B., Marín, J.M., Cabeza, L.F. and Mehling, H. 2003. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 23(3), 251-283.

Zhao, C.Y. and Zhang, G.H. 2011. Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): fabrication, characterization and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3813-3832.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Taner ERDOĞAN
Doğum Yeri : Şişli
Doğum Tarihi : 12.6.1986
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
Adres : 19 Mayıs Mah. Güven 1 Sk. Keban Apt. Blok No: 6 İç Kapı
No: 10 Şişli / İstanbul
Tel : 0 537 243 60 22
E-posta : taner.erdogan@outlook.com
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)
Lise : Şişli Süper Lisesi (2000-2004)
Lisans : Kocaeli Üni. Çevre Müh. Bölümü (2005-2010)
Yüksek Lisans : Çankırı Karatekin Üni. Kimya Fakültesi (2013-....)
Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl
ÇDD Denetim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti. (2011-2015)
Yayımları (SCI ve diğer)
-