



Preparation of shape-stabilized composite phase change materials containing n-nonadecane with modified kaolinite clay-doped poly(styrene-co-divinyl benzene) matrix and determination of their properties

Sena Bayram¹ , Hatice Hande Mert^{1*} , Mehmet Selçuk Mert²

¹Department of Chemical Engineering, Engineering Faculty, Yalova University, 77200, Yalova, Türkiye

²Department of Energy Systems Engineering, Engineering Faculty, Yalova University, 77200, Yalova, Türkiye

Highlights:

- Synthesis of porous support materials by emulsion templating method
- Preparation of shape-stabilized composite phase change materials
- Determination of energy storage capacity for thermal energy storage applications

Keywords:

- Phase change materials
- porous polymers
- emulsion templating
- n-nonadecane
- kaolinite

Article Info:

Research Article

Received: 13.07.2021

Accepted: 11.02.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.970716

Acknowledgement:

The authors would like to thank Yalova University Scientific Research Projects Coordination Unit (Project Number: 2020/YL/0010) for providing master's thesis project support in the realization of this study.

Correspondence:

Author: Hatice Hande Mert
e-mail:
hndmert@yalova.edu.tr
phone: +90 226 815 5397

Graphical/Tabular Abstract

Phase change materials (PCMs) are functional materials that allow thermal energy to be stored as latent heat and can be used in a wide range of thermal energy storage applications with their high latent heat storage capacities. In this study, emulsion-templated porous polymers containing modified aluminum silicate-based nanoparticles to be used in thermal energy storage systems were prepared and the materials obtained were used as support material for the preparation of shape-stabilized phase change materials. The morphological, thermal and chemical characterization of n-nonadecane based shape-stabilized composite phase change materials containing modified kaolinite clay-doped were performed (Figure A) and according to the analysis results obtained, the application potentials of these materials were evaluated.

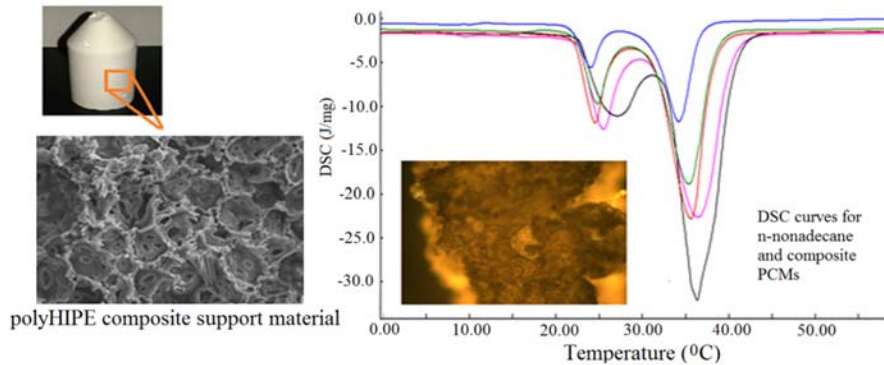


Figure A. Morphological and thermal characterizations of shape-stabilized composite PCMs

Purpose: It was aimed in this work to control the volume change by integrating the paraffin-based phase change material into polymer composite support material, which is not suitable for using in direct heating / cooling applications in building materials due to the leakage problem during phase change process. The shape-stabilized composite phase change materials have been produced that can contribute to the provision of thermal comfort in buildings by adding to the building materials.

Theory and Methods: Kaolinite clay was modified with cationic agent. Porous polymer support materials were synthesized by high internal phase emulsion polymerization method in the presence of modified kaolinite. N-nonadecane based shape-stabilized composite phase change materials were produced by one-step impregnation method.

Results: According to analysis results, the pore morphologies of polymer composite support materials improved with the increase of modified kaolinite nanoparticles, and the composite containing 1% filler had the highest thermal stability and specific surface area. Also, shape-stabilized composite PCMs produced by using porous composites as support materials showed a remarkable thermal energy storage capacity (up to 141.7 J / g) for thermal energy storage applications and leak-proof property.

Conclusion: The produced composite PCMs have the potential to be used especially in smart building applications, as they do not have leakage and volume change problems, have high thermal stability and energy storage capacity.



Modifiye edilmiş kaolinit kil katkılı poli(stiren-ko-divinil benzen) matrise sahip n-nonadekan içeren şekilce kararlı kompozit faz değıştiren maddelerin hazırlanması ve özelliklerinin belirlenmesi

Sena Bayram¹ , Hatice Hande Mert^{1*} , Mehmet Selçuk Mert²

¹Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 77200, Yalova, Türkiye

²Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 77200, Yalova, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Emülsiyon şablonlama yöntemiyle gözenekli destek malzemelerin sentezi
- Şekilce kararlı kompozit faz değıştiren maddelerin hazırlanması
- Isıl enerji depolama uygulamaları için enerji depolama kapasitelerinin belirlenmesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 13.07.2021

Kabul: 11.02.2022

DOI:

10.17341/gazimmd.970716

Anahtar Kelimeler:

Faz değıştiren maddeler,
gözenekli polimerler,
emülsiyon kalıplama,
n-nonadekan, kaolinit

ÖZ

Faz değıştiren maddeler (FDM'ler) ısıl enerjiyi sabit sıcaklıkta faz değışim yoluyla gizli ısı olarak depolayabilen ve yüksek gizli ısı depolama kapasiteleri sayesinde birçok mühendislik alanında kullanılan fonksiyonel akıllı malzemelerdir. Bu çalışmada, ısıl enerji depolama sistemlerinde kullanılmak üzere modifiye edilmiş kaolinit kil içeren poli(stiren-ko-divinil benzen) esaslı gözenekli polimerler emülsiyon şablonlama yöntemiyle sentezlenmiş ve elde edilen malzemeler n-nonadekan esaslı şekilce kararlı faz değıştiren maddelerin hazırlanması için destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Hazırlanan kompozit malzemelerde, hiyerarşik gözenekli yapının elde edildiği, alüminyum silikat esaslı modifiye edilmiş kaolinit dolguların artmasıyla gözenek morfolojisinin düzeldiği, en yüksek ısıl kararlılık ve yüzey alanına %1 dolgu içeren gözenekli kompozitin sahip olduğu görülmüştür. Sentezlenen tüm gözenekli kompozit malzemelere tek adımda emdirme yöntemiyle, n-nonadekan faz değıştiren maddesi yüklenmiş ve şekilce kararlı kompozit FDM'ler üretilmiştir. Destek malzemesi olarak gözenekli kompozitler kullanılarak üretilen n-nonadekan içeren şekilce kararlı tüm FDMlerin, yüksek ısıl enerji depolama kapasitesine sahip oldukları (92-142 J/g arasında değışen) ve ısıl enerji depolama uygulamaları için sızdırmazlık özelliği gösterdikleri tespit edilmiştir.

Preparation of shape-stabilized composite phase change materials containing n-nonadecane with modified kaolinite clay-doped poly(styrene-co-divinyl benzene) matrix and determination of their properties

H I G H L I G H T S

- Synthesis of porous support materials by emulsion templating method
- Preparation of shape-stabilized composite phase change materials
- Determination of energy storage capacity for thermal energy storage applications

Article Info

Research Article

Received: 13.07.2021

Accepted: 11.02.2022

DOI:

10.17341/gazimmd.970716

Keywords:

Phase change materials,
porous polymers,
emulsion templating,
n-nonadecane, kaolinite

ABSTRACT

Phase change materials (PCMs) can store thermal energy as latent heat through phase change at constant temperature and thanks to their high latent heat storage capacity, they can be used in many engineering fields. In this study, poly(styrene-co-divinyl benzene) based porous polymers containing modified kaolinite clay for use in thermal energy storage systems were synthesized by emulsion templating method and the obtained materials were used as support materials for the preparation of n-nonadecane-based stable phase change materials. In the prepared composite materials, it was observed that the hierarchical porous structure was obtained, the pore morphology improved with the increase of aluminum silicate-based modified kaolinite fillers, and the porous composite containing 1% filler had the highest thermal stability and surface area. All synthesized porous composite materials were loaded with n-nonadecane as a phase change material by one step impregnation method and shape-stabilized composite PCMs were produced. It has been determined that all form-stable PCMs containing n-nonadecane produced using porous composites as support materials have high thermal energy storage capacity (ranging between 92-142 J/g) and display leakage-proof property for thermal energy storage applications.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : senaabayram9@gmail.com, *hndmert@yalova.edu.tr, msmert@yalova.edu.tr /
Tel: +90 226 815 5397

1. Giriş (Introduction)

Teknolojik gelişmeler, nüfus yoğunluğunun artması ve yükselen yaşam standartlarına bağlı olarak enerji talebi gün geçtikçe artmaktadır. Bu talebin paralelinde fosil yakıtların aşırı tüketimi, hava kirliliği ve küresel ısınma gibi olumsuz faktörler, bilim insanlarını çevre sorunlarının giderilmesi ve enerji talebinin karşılanması için alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunmasına yönelik çözümleri arayışına yönlendirmiştir [1]. Son yıllarda rağbet gören yeni nesil enerji malzemelerinden biri faz değiştiren maddeler ya da kısaca FDM'lerdir [2, 3]. FDM'ler erimeleri esnasında endotermik bir şekilde ısıyı absorbe ederken, katılaşmaları esnasında ekzotermik bir şekilde ısıyı dışarıya vermektedirler [4, 5]. FDM'ler sürdürülebilir özellikte olmaları ve yüksek ısı enerji depolama potansiyelleri ile yenilenebilir enerji sistemlerinde kullanım açısından cazip malzemelerdir [6]. Ayrıca binaların ısı yönetimi, ısı ayarlamalı tekstil ürünlerinin geliştirilmesi, ısıya duyarlı malzemelerin taşınması, elektronik cihazların soğutulması, ısı değiştirici sistemleri tasarımı gibi birçok mühendislik alanında uygulamaya sahiptir [7].

FDM'ler yüksek gizli ısı kapasitesi ve faz değişimi esnasındaki düşük sıcaklık değişimleriyle ısı enerjinin depolanmasında ön plana çıkan yeni nesil malzemelerdir [8]. Isıl, kimyasal ve ekonomik özelliklerinden dolayı FDM'ler güneş enerjisi sistemleri, bina ısıtma/soğutma ve tekstil ürünleri gibi birçok alanda kullanılabilirlerdir. Ancak, bu malzemelerin uygulama noktasında birtakım kısıtlamaları mevcuttur. FDM'lerin binalardaki termal konforu arttırmak için geleneksel yapı malzemelerine eklenmesi üzerine yapılan ilk çalışmalarda, FDM'lerin faz değişimi esnasında şekil stabilitelelerinin kaybolduğu ve büyük hacim değişiminin gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle, FDM'lerin şekilce kararlılıklarını korumaları için kapsülleme veya destek malzemesi olarak kullanılacak gözenekli bir matris dahil edilmesinin önemi açığa çıkmıştır. Bu malzemelerin kullanım sırasında görülebilecek sızdırma ve hacim değişimi gibi problemlerin çözümü için uygun bir kabuk malzeme veya gözenekli bir matris içinde sınırlanmalarını, bu sayede dış çevreden etkilenmelerinin önlenmesi ve ısı transfer alanının artırılması mümkündür. Kapsülleme işlemleri mikro ve makro kapsülleme şeklinde gerçekleştirilmektedir. Fakat kapsülleme yöntemi düşük ısı transfer hızı ve yüksek maliyetten dolayı sınırlı uygulama alanına sahiptir. Diğer yöntemde FDM'lerin şekilce kararlılıklarını sağlamak için gözenekli malzemeler kullanılmaktadır [9, 10].

Gözenekli malzemeler üstün emilim özelliğine sahiptir. Üstün emilim özelliği düşük yoğunluk, geniş yüzey alanı ve geniş gözenek boyutu dağılımından kaynaklanmaktadır. FDM'lerin şekilce kararlılıklarının sağlanması amacıyla gözenekli karbon yapılar [11], grafit içeren yapılar [12], gözenekli polimerler [13], silika içerikli yapılar [14] ve çeşitli kil mineralleri; sepiyolit [15], vermikülit [16], halloysit [17] vb. kullanılabilirlerdir.

FDM'lerin şekilce kararlılığını sağlamak için kullanılan gözenekli malzemelerden biri de gözenekli karbon temelli malzemelerdir. Bu malzemeler toksik olmayan, yüksek emici ve ekonomik olmakla beraber biyokütle ve atıklardan elde edilebilmektedir. Bu sebeple, ideal destekleyici malzeme olmaktadır. Mezo-gözenekli yapıya sahip karbonlar büyük emme kabiliyetine sahiptir. Mezo-gözenekli yapının bu kabiliyeti, mükemmel kılcalık özelliği sayesinde FDM'ler ile güçlü etkileşim kurmasını sağlamaktadır. Bu sayede gözenekli karbon ile FDM'ler yüksek sınırlama etkisi kazanmaktadır. Makro gözenekli karbonların emme kabiliyetleri mezo gözenekli yapıya göre daha düşük olmakla beraber şekilce kararlılığın sağlanmasında tercih edilebilmektedir. Gözenekli karbon destekli FDM kompozitlerinin en önemli özellikleri yüksek ısı emme özellikleri ve mükemmel şekil

kararlılığıdır. Bu özellikleri sayesinde şekilce kararlı FDM'lerin yüksek enerji dönüşüm verimliliği sağlanmaktadır [18].

Gözenekli malzemeleri hiyerarşik bir yapıda üretebilmek için yüksek iç fazlı emülsiyon (HIPE) şablonlama tekniği geliştirilmiştir. Yüksek iç fazlı emülsiyonlar viskoz kıvamda olan maddelerdir. Yüksek iç fazlı emülsiyonların sürekli fazının polimerizasyonu ile *poliHIPE* diye adlandırılan gözenekli polimerler üretilmektedir [19, 20]. Bu polimerik malzemeler düşük yoğunlukları, açık hücreli yapıları, üstün yapısal özellikleri ve yüksek absorplama kapasitelerinden dolayı son yıllarda enerji depolama uygulamalarındaki yerini almıştır [21].

FDM'lerin şekilce kararlılığının sağlanmasında kullanılabilen kil mineralleri, tetrahedral veya oktahedral tabakaların çoklu birim katmanlarından oluşan alüminyum silikat temelli yapılar [22]. Silisyum ve alüminyum atomları genellikle silika tetrahedron levhalar ve alümina oktahedron levhalar şeklinde oksijen ile benzersiz bir bağ kurar [23, 24]. Tetrahedron levhalar bir metal katyonunu çevreleyen dört oksijen atomundan, oktahedron levhalar ise bir metal katyonunu çevreleyen altı oksijen atomundan oluşurlar [23, 24]. Tetrahedronlar ile oktahedron levhaların üst üste dizilerek oksijen köprüleri ile birbirine bağlanmalarıyla tabakalı bir yapı meydana gelir. Bu yapıların üst üste dizilmesi sonucunda kil mineralleri oluşur [22]. Kil minerallerinin gözenekli olmaları, yüksek spesifik yüzey alanı, iyi absorpsiyon, üstün mekanik/ısı kararlılık, kolay bulunabilirlik ve düşük maliyet gibi birçok avantajı bulunmaktadır [25, 26]. Kil mineralleri, birçok yapı malzemesinin geleneksel bir bileşenidir ve kolayca FDM'e entegre edilebilmektedir. FDM'ler kapiler kuvvet, yüzey gerilimi, hidrojen bağı ve FDM sızıntısını önleyen Van der Waals kuvveti yoluyla kil mineralleriyle etkileşime geçmektedirler [25]. Literatürde kaolinit kilinin kullanıldığı FDM kapsamlı çalışmalar incelendiğinde, kaolinit kiline doğrudan vakumla emdirme yöntemiyle FDM entegrasyonu içeren çalışmalar öne çıkmaktadır. Memon vd. [27], yaptıkları çalışmada, şekilce kararlı FDM hazırlamak için polaritesi yüksek bir FDM olan lauril alkolü vakum emdirme yöntemiyle kaolinit kiline emdirilmesini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada DSC analizine göre, depolanan gizli ısı miktarı 48,08 J/g bulunurken, yüklem veriminin %24 olduğu tespit edilmiştir. Song vd. [28], çalışmalarında kaolinit dimetil sülfoksit (DMSO) ile modifiye edip, laurik asit/kaolinit kompozit FDM hazırlamışlardır. Laurik asidin yüklem verimliliğini %48 olarak tespit etmişler ve hazırlanan kompozitin erime gizli ısı değerini 72,5 J/g olarak bulmuşlardır. Ayrıca, hazırlanan FDM'de hiçbir sızıntı görülmemiş ve kimyasal kararlılığının iyi olduğu ortaya konulmuştur. Sarı [29], kaprik asit, polietilen glikol 600 ve heptadekan FDM'leri kaolinit kiline vakumla emdirme yöntemi ile entegre edip, kompozitlerin termal özelliklerini karşılaştırmıştır. Kaprik asit, polietilen glikol 600 ve heptadekan içerikli kompozitler için kaolinit kiline emprenye edilen FDM miktarları sırasıyla %17,5, 21, 16,5 olarak bulunmuştur. DSC analizine göre, gizli ısı miktarları ise sırasıyla 27,23, 32,80 ve 34,63 J/g olarak tespit edilmiştir. Lv vd. [30], ise vakumla emdirme yöntemiyle hazırlanan parafin temelli kaolinit kompozitinde kaolinitin kütle miktarının ve partikül boyutunun termal özelliklere etkisini incelemiştir. Ağırlıkça farklı oranlardaki FDM/kaolinit kompozitlerin karşılaştırılmasında, en büyük kaolinit partiküllerine sahip kompozitin en yüksek ısı iletkenliğe (0,413 W/mK, 20°C'de) sahip olduğu gözlemlenmiş, gizli ısı miktarının 120 J/g olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada, binalarda kullanılan yapı malzemelerine eklenmek suretiyle ısı konforunun sağlanmasına katkıda bulunabilecek şekilce kararlı kompozit faz değiştiren malzemeler üretilmiştir. Bina ısıtma/soğutma uygulamalarında ısı konfor sıcaklığının karşılanabilmesi amacıyla FDM'nin faz değişim sıcaklık aralığının

genellikle 20-35°C arasında olması tercih edilmektedir. N-nonadekan ($C_{19}H_{40}$), 32°C civarında erime başlangıç sıcaklığına sahip olmakla birlikte bina uygulamalarında tercih edilebilecek parafin yapıda bir faz değiştiren maddedir. Bu çalışmada, literatürden farklı olarak ilk defa kaolinit kili modifiye edildikten sonra n-nonadekan esaslı şekilde kararlı faz değiştiren maddelerin hazırlanması için gerekli gözenekli polimerik destek malzemelerinde dolgu olarak kullanılmıştır. Dolgu olarak kullanılan kaolinit, gözenekli yapıda, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ formülüne sahip 1:1 tipinde iki tabakalı bir kil mineralidir. Bir tetrahedral Si-O katmanı ve bir oktahedral Al-O katmanından oluşmaktadır. Çalışmada ilk olarak modifiye edilmiş kaolinit kil içeren emülsiyon şablonlu gözenekli polimerler (poliHIPEler) hazırlanmış, elde edilen malzemeler n-nonadekan esaslı şekilde kararlı faz değiştiren maddelerin hazırlanması için destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Faz dönüşümü esnasında sızdırma problemi nedeniyle ısıtma/soğutma amaçlı olarak bina yapı malzemelerinde doğrudan kullanımı uygun olmayan parafin temelli faz değiştiren maddesinin, yalıtım amaçlı sıklıkla kullanılan polistiren esaslı gözenekli karbon köpüğe entegre edilmesi sağlanmıştır. Bu sayede, ısı transfer alanının artması ve hacim değişiminin kontrolünün sağlanarak bina yapı malzemesinde kullanım imkanı elde edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, farklı oranlarda polimerizasyon ortamına dahil edilen modifiye kaolinit kilinin, poliHIPE destek materyallerinin ısıl kararlılığına, yüzey alanlarına ve gözenek morfolojisine katkısının belirlenmesi hedeflenmiştir. Tek adımda emdirme yöntemiyle elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin sızdırmazlık özelliği test edilmiş, kapsülasyon oranı hesaplanmış ve enerji depolama kapasiteleri belirlenmiştir.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

2.1. Malzemeler (Materials)

Stiren (St) (Merck, Darmstadt, Almanya), divinilbenzen (DVB) (%80, Aldrich Chemistry, Steinheim, Almanya), Setil trimetil amonyum bromür (STAB) (%98 Sigma), $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (%98, Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), Span80 (Aldrich Kimya, Steinheim, Almanya), Potasyum persülfat (KPS) (%98, Merck, Almanya), SiO_2/Al_2O_3 içerikli kaolinit kil (Sigma Aldrich) ve n-nonadekan (Merck, Darmstadt, Almanya) alındığı gibi herhangi bir saflaştırma işlemi gerçekleştirilmeden kullanılmıştır. Yapılan tüm deneylerde ultra saf su kullanılmıştır.

2.2. Kaolinit Kilinin Katyonik Ajanla Modifikasyonu (Modification of Kaolinite Clay by Cationic Agent)

Hidrofilik yapıli kaolinit kilinin, hidrofilikliğin azaltıp hidrofobikliğin artırılması ve yüksek iç fazlı emülsiyon sistemiyle uyum sağlaması için katyonik yapıda bir ajan olan ve uzun zincirli hidrokarbon grubu içeren setil trimetil amonyum bromür (STAB) molekülü ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu modifikasyon işlemi ile gözenekli poliHIPE desteklerin hazırlanmasında öncü olan yüksek iç fazlı emülsiyon sistemi ile kaolinit killerinin stabilizasyon için gerekli uyumunun sağlanması hedeflenmiştir.

Kaolinit partiküllerinin STAB ajanı ile modifikasyonu mekaniksel olarak çözeltide adsorpsiyon tekniği ile gerçekleştirilmiştir. 1 gram kaolinit üzerine 300 ml ultra saf su eklenerek 55°C sabit sıcaklıkta 1 saat boyunca 450 rpm sabit hızla mekaniksel karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Aynı bir erlende ise 1 gram STAB üzerine 200 ml ultra saf su eklenerek 55°C sabit sıcaklıkta 55 dakika boyunca 750 rpm sabit hızla karıştırma işlemi yapılmıştır. Karıştırma işlemlerinden sonra, STAB ve su karışımı önceden 55°C'ye ayarlanmış ultrasonik su banyosunda 5 dakika boyunca tutulmuş ve homojenizasyonu sağlanmıştır. STAB çözeltisi, kaolinit içeren çözelti üzerine eklenmiştir. Elde edilen karışıma 100 ml ultra saf su eklenerek 55°C

sabit sıcaklıkta 24 saat boyunca 450 rpm sabit hızla mekanik olarak karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. 24 saat sonra karışımdaki modifiye edilmiş kaolinit kilinin çöktürülmesi için karışım 3000 rpm sabit hızda çalışan bir santrifüj cihazında 6 dakika boyunca santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonunda partiküller ultra saf su ile yıkanarak tekrardan santrifüjleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modifiye edilmiş kaolinit killeri 40°C sabit sıcaklıkta 24 saat vakum etüvünde kurutulmuştur. Elde edilen modifiye edilmiş kaolinit kili "STAB-KAO" olarak isimlendirilmiştir.

2.3. Modifiye Edilmiş Kaolinit Dolgunun Karakterizasyonu (Characterization of Modified Kaolinite Filler)

Modifikasyon işlemi sonrasında kaolinit nanodolguların morfolojik ve kimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon işlemi öncesi ve sonrası kaolinit dolguların morfolojik karakterizasyonu SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) (FEI, Ouanta FEG 250 model) cihazı ile yapılmıştır. Kaolinit dolguların spesifik yüzey alanı ölçümleri Micromeritics Gemini VII 2390t Tam Otomatik BET Cihazı (Micromeritics Instrument Corporation, USA) ile Brunauer-Emmet-Teller (BET) adsorpsiyon modeline dayalı olarak gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon işleminin başarısını doğrulamak için elde edilen STAB-KAO dolguların kimyasal karakterizasyonu FT-IR Spektrofotometresi (Perkin Elmer, Spectrum 100) yardımıyla $650-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında yapılmıştır.

2.4. Gözenekli Polimer Kompozitlerin Hazırlanması (Preparation of Porous Polymer Composites)

Şekilce kararlı FDM'lerin üretiminde iskelet yapı olarak kullanılacak gözenekli köpükler diğer bir deyişle poliHIPE malzemeler yüksek iç fazlı emülsiyonların sürekli fazının polimerizasyonu ile üretilmiştir. Elde edilen modifiye nanodolgular (STAB-KAO), yüksek iç fazlı emülsiyonların kalıplanması tekniği ile karbon temelli polimerik köpüklerin hazırlanması esnasında emülsiyon ortamına farklı oranlarda katılmış ve bu yolla üretilen gözenekli destek malzemeleri parafin esaslı kompozit FDM'lerin üretiminde kullanılmıştır. PoliHIPE üretiminde, yüksek iç fazlı emülsiyonlar %80 iç faz (su fazı) ve %20 sürekli fazdan (organik-monomer fazı) oluşturulmuştur. Yapılan deneylerde sürekli faz %90'ı Stiren (St), %10'u divinilbenzenden (DVB) oluşuyorken, su fazı %1'i $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ve 0,1 gram KPS'den oluşmaktadır. Sürekli fazı oluşturmak için, Stiren, DVB, Span80 ve farklı miktarlardaki (%0, %0,25, %0,50, %0,75, %1,0) STAB-KAO dolguları 350 rpm sabit hızla 30 dakika boyunca mekanik olarak karıştırılmıştır. Bu işlemin ardından elde edilen karışım buz banyosuna oturtularak ultrasonik homojenizatör vasıtasıyla (50 Watt -1 sn on 1 sn off modunda) 30 dakika boyunca homojenize edilmiştir. İç fazı oluşturmak için, KPS ve $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ultra saf suda çözdürülmüştür. Hazırlanan iç faz bir peristaltik pompa vasıtasıyla mekaniksel olarak 350 rpm sabit hızla karıştırılan organik faza 50 rpm sabit hızla damlalar halinde eklenip, emülsiyon damlalarının homojen şekilde oluşması için de 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan HIPE'lerin eşit hacimlerde cam kavanozlara aktarımından sonra 60°C sabit sıcaklıktaki etüvde 24 saat boyunca polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonu gerçekleştirilen numuneler sokslet ekstraktöründe etanol ile 24 saat boyunca ekstrakte edildikten sonra 40°C'deki vakum etüvünde kurutulmuştur. Dolgu içermeyen poliHIPE malzemesi de tüm bu aşamalardan geçerek üretilmiştir. Üretilen gözenekli PoliHIPE destek malzemelerinin adlandırılmaları Tablo 1'de verilmiştir.

2.5. Gözenekli Polimer Kompozitlerin Karakterizasyonu (Characterization of Porous Polymer Composites)

Yüksek iç fazlı emülsiyonların sürekli fazının polimerizasyonu ile elde edilen poliHIPE kompozit malzemelerin yüzey morfolojisinin

incelenmesi SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) (FEI, Ouanta FEG 250 model) cihazı ile, spesifik yüzey alanlarının ve gözenek boyutunun belirlenmesi Micromeritics Gemini VII 2390t Tam Otomatik BET Cihazı (Micromeritics Instrument Corporation, USA) ile Brunauer–Emmet–Teller (BET) adsorpsiyon modeline dayalı ölçümlere bağlı olarak yapılmıştır. PoliHIPE kompozit malzemelerin ısıl özelliklerinin belirlenmesi için termal analiz cihazı (Seiko TG/DTA 6300 thermal analysis system instrument, Seiko Instruments, Tokyo, Japan) kullanılmış ve TG analizleri 0-800°C sıcaklık aralığında, 10°C.dk⁻¹ ısıtma hızında ve inert azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Üretilen gözenekli PoliHIPE destek malzemeleri ve dolgu oranları
(Produced porous PolyHIPE support materials and filler ratios)

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

2.6. N-nonadekan İçeren Şekilce Kararlı Kompozit FDM'lerin Hazırlanması
(Preparation of Shape-Stabilized Composite PCMs Containing N-nonadecane)

Farklı yüzdelerde STAB-KAO dolgusu içeren gözenekli PoliHIPE kompozit malzemeler, n-nonadekan içeren şekilce kararlı kompozit FDM üretiminde destek malzemesi olarak kullanılmıştır. N-nonadekan içeren şekilce kararlı kompozit faz değiştiren maddeler tek adımda emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. 1 gr n-nonadekan'a belirli miktarda etanol eklenerek 45°C sabit sıcaklık ve 300 rpm sabit hızda 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Gözenekli poliHIPE kompozit malzeme toz haline getirilmiş ve üzerine hazırlanan FDM

(n-nonadekan+etanol) çözeltisi eklenmiştir. Elde edilen çözelti 45°C sabit sıcaklıktaki ultrasonik banyoda 45 dakika boyunca homojenize edilmiştir. Elde edilen karışım 45°C sabit sıcaklıkta bulunan su banyosuna oturtularak, 24 saat boyunca mekanik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır. Süre sonunda elde edilen malzeme 80°C'de sabit sıcaklıktaki vakum etüvünde 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. STAB-KAO dolgu katkılı n-nonadekan içeren şekilce kararlı faz değiştiren maddenin üretim akım şeması Şekil 1'de gösterilmiştir.

2.7. N-nonadekan İçeren Şekilce Kararlı Kompozit FDM'lerin Karakterizasyonu
(Characterization of Shape-Stabilized Composite PCMs Containing N-nonadecane)

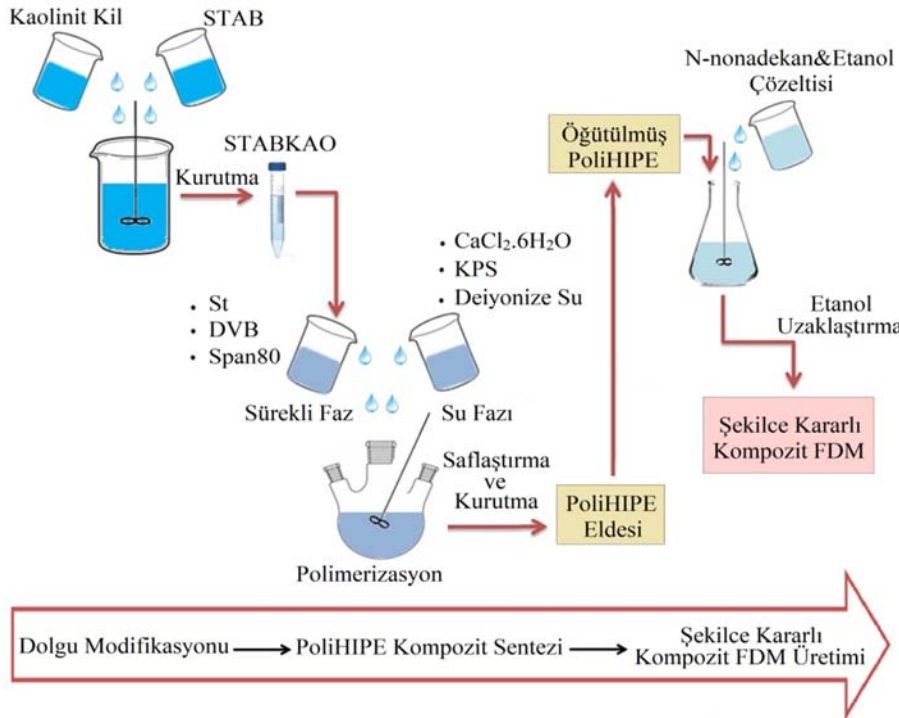
Elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin morfolojisi Leica DM2700P marka polarize optik mikroskop (POM) ile incelenmiştir. Üretilen kompozit FDM'lerin ve saf n-nonadekanın ısıl özelliklerinin belirlenmesi ve erime sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı, erime ve kristallenme entalpilerinin tespiti DSC (Seiko, DSC 7020) cihazı ile 5°C.dk⁻¹ ısıtma hızında ve inert azot atmosferi altında ölçümler ile gerçekleştirilmiştir.

Şekilce kararlı kompozit FDM'lerdeki (% ağırlıkça) FDM içeriği DSC analizi ile belirlenen erime entalpisi değerlerinden, Eş. 1 yardımı ile hesaplanmıştır:

$$\text{FDM İçeriği (\% ağırlıkça)} = [\Delta H_{\text{Kompozit FDM}} / \Delta H_{\text{FDM}}] \times 100 \quad (1)$$

Burada, $\Delta H_{\text{Kompozit FDM}}$, kompozit FDM entalpisini ve ΔH_{FDM} , n-nonadekanın entalpisini ifade etmektedir.

Elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin kimyasal yapıları FT-IR Spektrofotometresi (Perkin Elmer, Spectrum 100) ile 650-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen kompozit FDM'lerin sızdırmazlık testi, vakum etüvünde 45±5°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Şekilce kararlı kompozit FDM üretim akım şeması (The process flow diagrams of shape-stabilized composite PCM).

3. Sonuçlar Ve Tartışmalar (Results And Discussion)

3.1. Kaolinit Dolguların Morfolojik Özelliklerinin Karakterizasyonu (Characterization of Morphological Properties of Kaolinite Filler)

Hidrofilik yapıya sahip kaolinit kili yüksek iç fazlı emülsiyon (HIPE) sistemine uyumlaştırılması amacıyla katyonik yapıya sahip modifikasyon ajanı olan STAB kimyasalı ile modifiye edilmiştir. Kaolinit kilinin (KAO) ve STAB ile modifiye edilmiş STAB-KAO nano-dolgununun düşük ve yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 2'de görülmektedir. Şekil 2'den görüldüğü üzere, ticari olarak satın alınan kaolinit kilinin yüzeyinin modifikasyon sonrası farklılaştığı, ancak bu değişimin belirgin olmadığı görülmüştür. Bu sonuç, literatürle uyumludur [31, 32]. Diğer yandan SEM görüntülerinde modifikasyon sonrası daha küçük parçaların bir araya gelmesiyle kümeleşmenin arttığı fark edilmiştir. Bu durum değişen yüzey hidrofobitesinden kaynaklı adhezyon serbest enerjisine atfedilebilir [32, 33].

Bu değişim kaolinit kilinin modifikasyon öncesi ve sonrası ölçülen spesifik yüzey alanı ölçümlerinde de net olarak anlaşılmaktadır. BET spesifik yüzey alanı ölçüm değerleri Tablo 2'de sunulmuştur. BET analizinin sonuçlarına göre modifikasyon işlemi sonrası modifikasyon ajanından kaynaklı yüzeye dahil olan uzun zincirli hidrokarbonların varlığı nedeniyle spesifik yüzey alanında bir miktar düşüş gözlemlenmiştir. Modifikasyon sonucu yüzey alanında görülen bu düşüş literatürle uyumludur [32-35].

Tablo 2. KAO ve STAB-KAO dolgu maddelerine ait spesifik yüzey alanları (Specific surface areas of KAO and STAB-KAO nanofillers)

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

3.2. Kaolinit Dolguların Kimyasal Özelliklerinin Karakterizasyonu (Characterization of Chemical Properties of Kaolinite Filler)

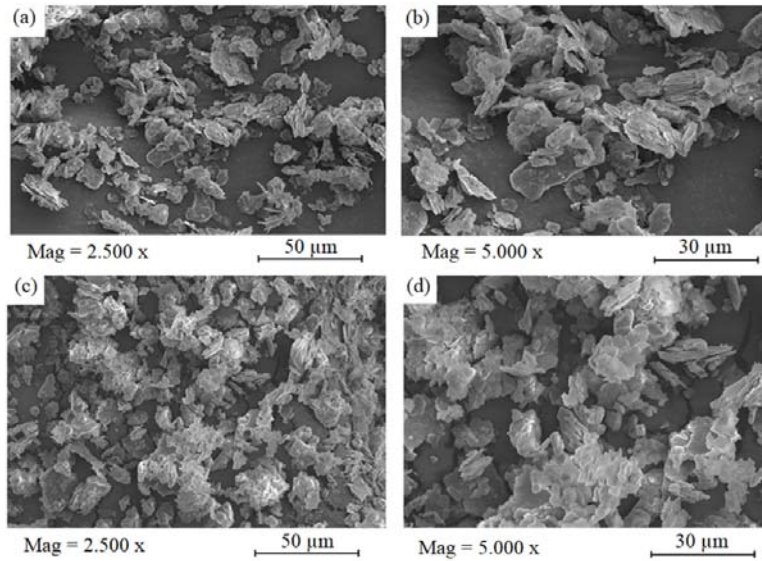
Kaolinit ve modifiye edilmiş kaolinitin (STAB-KAO) FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilen kimyasal yapı analizi ile modifikasyon işleminin başarısı doğrulanmıştır. Ticari olarak satın

alınan ve herhangi bir işlem uygulanmayan kaolinit nanodolgu (KAO) ve modifiye edilmiş STAB-KAO nanodolgunun a ait FT-IR spektrumları Şekil 3'de verilmiştir. Kaolinit kilinin (KAO) spektrumu incelendiğinde yüzeydeki O-H gruplarına ait karakteristik gerilme titreşimleri sırasıyla 3684 ve 3619 cm⁻¹'de bulunmaktadır. KAO'nun Si-O ve Si-O-Al gruplarına ait karakteristik gerilme titreşimi ise 909 cm⁻¹'de bulunmaktadır. Diğer yandan STAB-KAO maddesine ait spektrum incelendiğinde bu piklere ek olarak STAB molekülünün metil ve metilen gruplarından kaynaklanan C-H gerilme titreşimlerinin 2919 ve 2845 cm⁻¹'de ve C-H bükülme titreşimi kaynaklı pikin ise 1469 cm⁻¹'de ortaya çıktığı görülmektedir. Elde edilen FT-IR sonuçlarına göre, kaolinit kilinin STAB katyonik ajanı ile modifikasyon işleminin başarıyla gerçekleştiği görülmüştür. Kaolinit kilinin STAB ajanıyla yapılan modifikasyon işlemi sayesinde, hidrofilikliğı azaltılmış ve artan hidrofobiklik sayesinde destek maddesi olarak kullanılacak poliHIPE kompozit maddelerinin üretiminde öncü olan kararlı yüksek iç fazlı emülsiyonlar (HIPE) için uyumlu hale getirilmiştir.

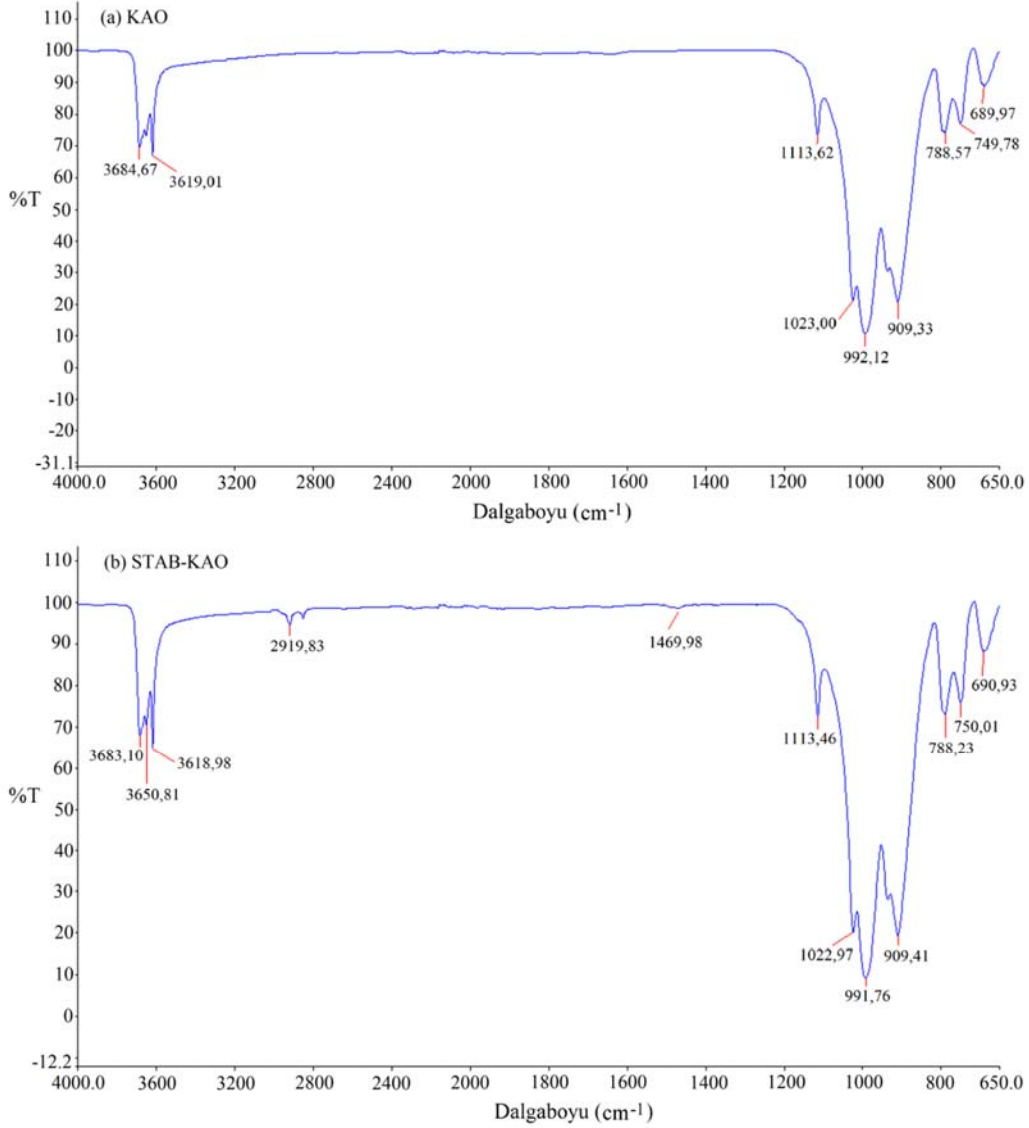
3.3. Gözenekli Polimer Kompozit Destek Malzemelerinin Karakterizasyonu (Characterization of Porous Polymer Composite Support Materials)

Modifiye edilmiş kaolinit dolgu maddesinin (STAB-KAO) farklı oranlarda katılanmasıyla gözenekli polimer kompozit destek maddeleri hazırlanmış ve morfolojik, ısıl ve mekanik özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Dolgu içermeyen ve artan katkı oranlarında (%0,25, %0,50, %0,75, %1,00) STAB-KAO dolgu içeren poliHIPE'lerin morfolojik özellikleri SEM analizi ile belirlenmiştir. Sentezlenen tüm poliHIPE malzemelerde açık hücrelerin ve bu hücreleri birbirine bağlayan gözenek geçitlerinin oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 4).

Ayrıca, poliHIPE'lerdeki STAB-KAO dolgunun artışı ile birlikte gözenek morfolojisinde iyileşme olduğu gözlemlenmiştir. En iyi gözenek morfolojisine PHPK1,00 kompozit destek maddesinin sahip olduğu görülmüştür. Bu malzemenin yakın büyütmedeki SEM görüntüsü (Şekil 5) incelendiğinde gözenek çeperlerine yerleşmiş kaolinit dolgular net olarak görülmektedir. Dolgu oranının artmasıyla iyileşen morfolojinin STAB-KAO dolgunun yardımcı surfaktan benzeri bir görev üstlenmesinden kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 2. Nanodolguların SEM görüntüleri: (a)-(b) kaolinit kili (KAO), (c)-(d) modifiye edilmiş kaolinit kili (STAB-KAO)
(SEM views of nanofillers: (a)-(b) Kaolinite clay (KAO), (c)-(d) modified kaolinite clay (STAB-KAO))



Şekil 3. (a) KAO ve (b) STAB-KAO FT-IR spektrumları (FT-IR spectra of (a) KAO ve (b) STAB-KAO)

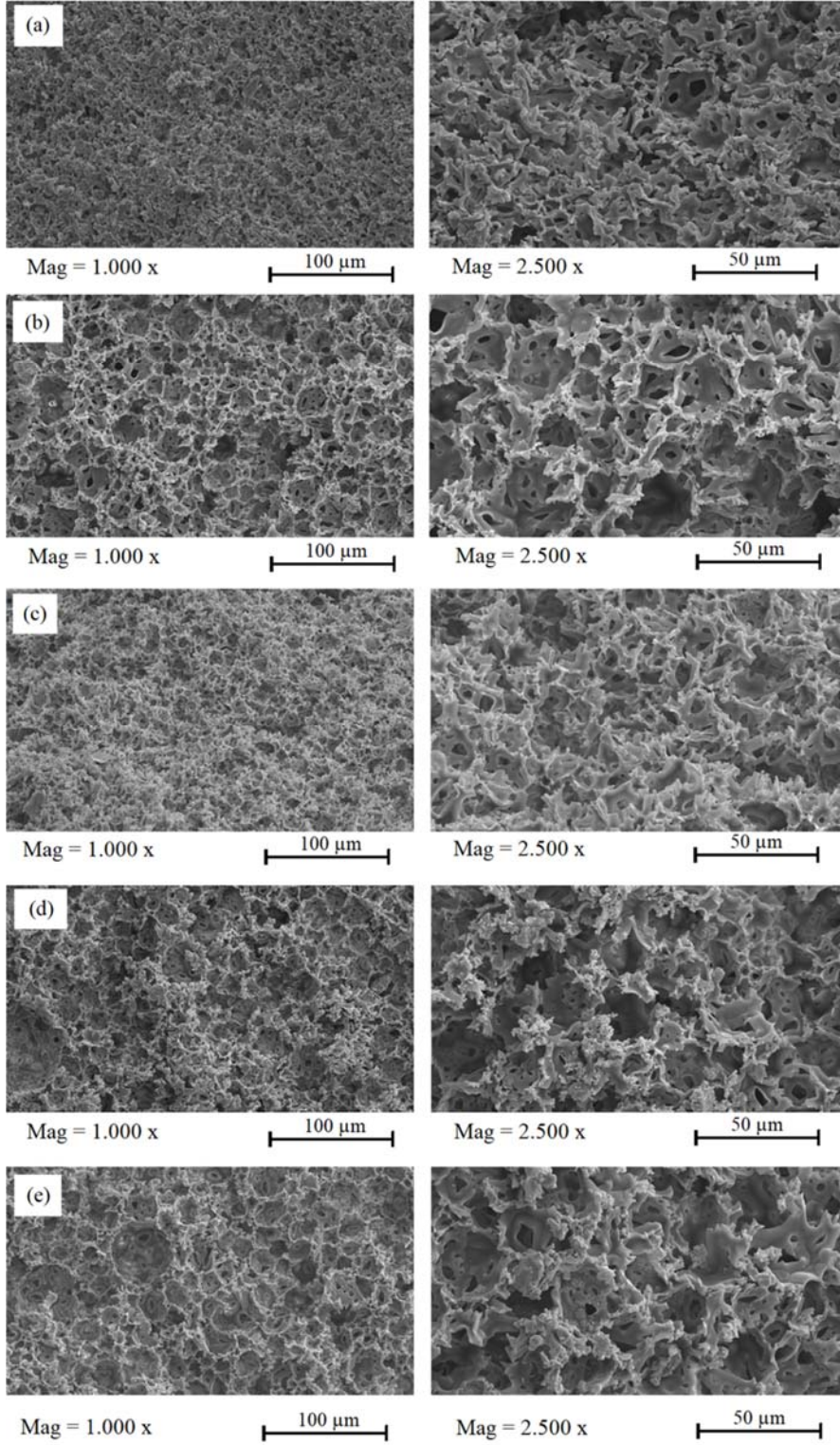
Elde edilen poliHIPE destek maddelerinin spesifik yüzey alanları BET analizi ile ölçülmüştür. Dolgu oranının artmasıyla iyileşen morfolojiden kaynaklı yüzey alanının arttığı Tablo 3'de görülmektedir. Ayrıca en yüksek spesifik yüzey alanına PHPK1,00 kompozit destek maddesinin sahip olduğu görülmüştür. Spesifik yüzey alanı değerinin yüksekliği, gözeneklere n-nonadekanın kolaylıkla entegre edilmesi ve yüksek enerji depolama kapasitesi elde edilmesi amacıyla istenen bir özelliktir.

Tablo 3. Gözenekli polimer destek malzemelerinin spesifik yüzey alanı değerleri
(Specific surface area values of porous polymer support materials)

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

Dolgu içermeyen ve farklı katkı oranlarında dolgu içeren poliHIPE kompozit maddelerinin ısı özellikleri TGA (Termogravimetrik

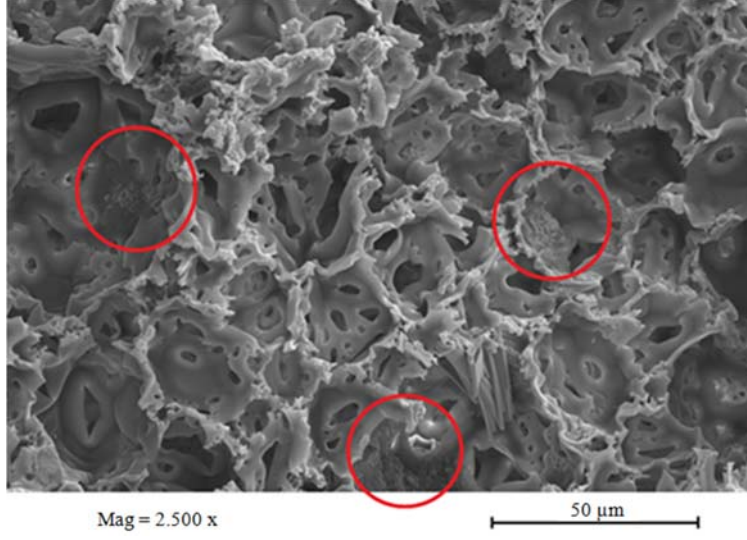
analiz) ile incelenmiş ve termogramları Şekil 6'da gösterilmiştir. Ayrıca, kompozit maddelerin ağırlığının %5'i (Td₅), %10'u (Td₁₀) ve %50'sinin (Td₅₀) kaybının gerçekleştiği sıcaklık değerleri, bozunma hızları ve pik maksimum sıcaklıkları ile Tablo 4'de gösterilmektedir. STAB-KAO dolgu içeren kompozitler incelendiğinde PHPK0,25 ve PHPK1,00 kompozitlerinin ağırlığının %5'i (Td₅) ve %10'unu (Td₁₀) kaybettiği sıcaklık değerlerinin dolguşuz poliHIPE'ye göre artış gösterdiği görülmüştür. Buna karşın, PHPK0,50 ve PHPK0,75 kompozitlerinin daha önce bozunmasının sebebinin gözenekler arasında kalan daha fazla miktardaki su/nemin uzaklaşmasından dolayı olabileceği söylenebilir. Isıl davranıştaki bu farklılık, farklı dolgu oranlarıyla değişiklik gösteren emülsiyon stabilitesi ve SEM görüntülerinden de görüleceği üzere (Şekil 4) nihai gözenek morfolojisiyle doğrudan ilişkilidir. Bozunma başlangıç sıcaklıkları Td₅ ve Td₁₀'da görülen en yüksek artış sırasıyla 10,9°C ve 5,5°C olmak üzere en yüksek dolgu oranına sahip PHPK1,00 kompozitine aittir. Buna göre, dolgu artışıyla birlikte morfolojide görülen iyileşmeyle ilişkili olarak ısıl kararlılıkta da artış görülmüştür. Ayrıca, dolgu ile polimer matris arasındaki güçlü etkileşimler sayesinde, polimer zincirlerinin hareketliliğinin kısıtlanıp, bozunma ürünlerinin difüzyonunun geciktiği ve bozunma başlangıç sıcaklıklarının arttığı



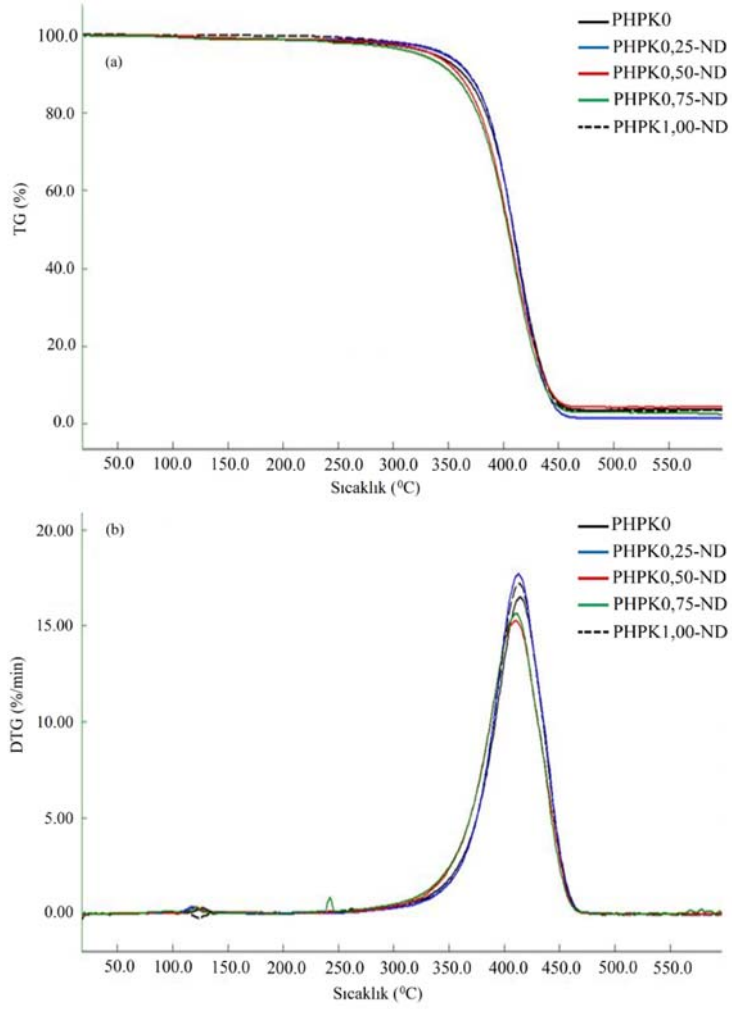
Şekil 4. Gözenekli polimer kompozitlerin SEM görüntüleri: (a) PHPK0 (b) PHPK0,25 (c) PHPK0,50 (d) PHPK0,75 (e) PHPK1,00 (SEM images of porous polymer composites: (a) PHPK0 (b) PHPK0.25 (c) PHPK0.50 (d) PHPK0.75 (e) PHPK1.00).

söylenbilir. Kütle kaybının en fazla olduğu pik maksimum sıcaklık değerlerine göre ise en yüksek sıcaklık değerleri sırasıyla 414,1°C ve 413°C değerleri ile saf PHPK0 ve PHPK1,00 kompozitlerine ait olduğu görülmüştür. Bozunma hızlarında ise dolgu oranının artması ile birlikte belirgin bir değişim görülmemiştir. Dolgu içermeyen saf

gözenekli şablon (PHPK0) ile kıyaslandığında %1 oranında STAB-KAO dolgusu içeren PHPK1,00 kompozitinin diğer kompozitlere kıyasla daha yüksek bozunma başlangıç sıcaklıklarına sahip olması sebebi ile ısıl kararlılığı yüksek bir destek materyali olduğu söylenbilir.



Şekil 5. PHPK1,00 gözenekli polimer destek malzemesinin yakın büyütmedeki SEM görüntüsü (SEM image of PHPK1.00 porous polymer support material).



Şekil 6. Üretilen kompozitlerin (a) TGA termogramları (b) türevsel TGA termogramları ((a) TGA (b) derivative TGA thermograms of produced composites)

3.4. N-nonadekan İçeren Şekilce Kararlı Kompozit FDM'lerin Karakterizasyonu

(Characterization of Shape-Stabilized Composite PCMs Containing N-nonadecane)

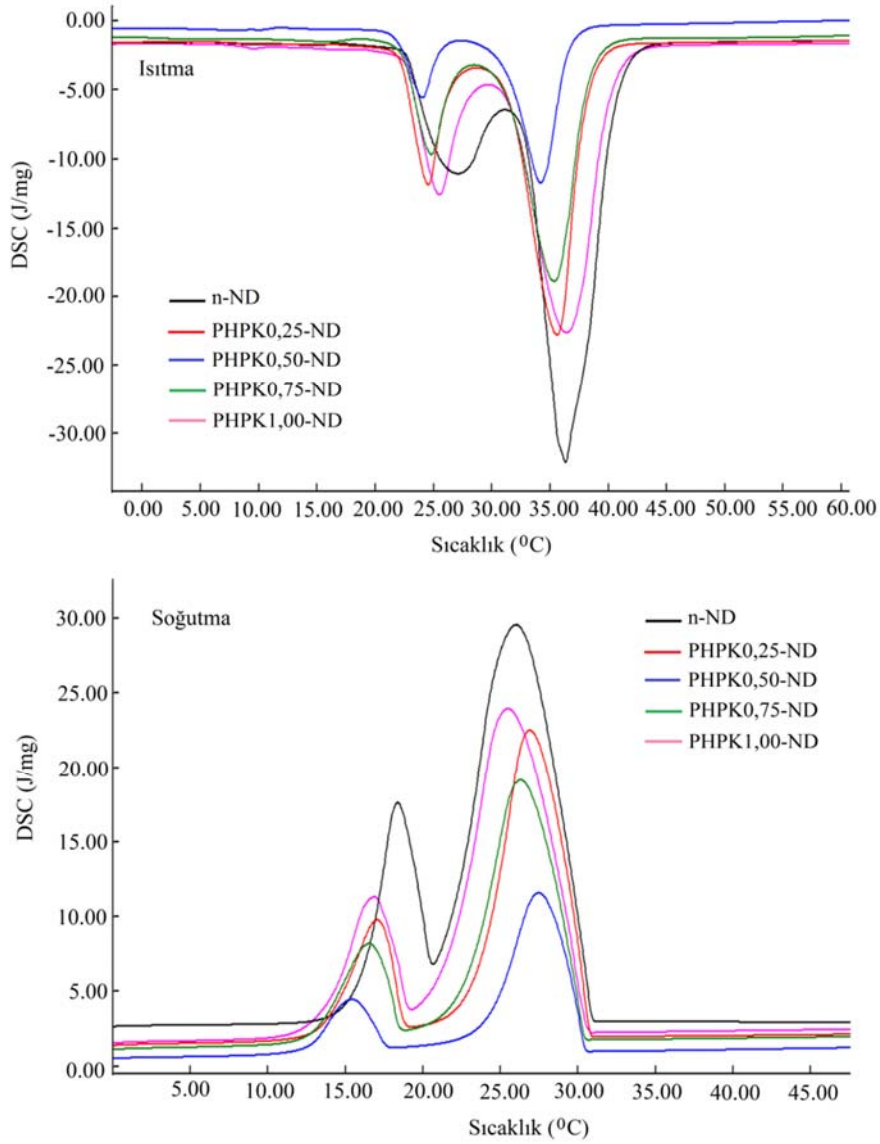
FDM olarak n-nonadekan, değişik katkı oranlarında STAB-KAO dolgusu içeren gözenekli kompozit destek malzemelerine tek adımda emdirme yöntemiyle entegre edilerek şekilce kararlı kompozit faz değıştiren maddeler üretilmiştir. FDM olarak kullanılan n-nonadekanın ve elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin DSC

analizi sonucunda elde edilen ısıtma ve soğutma eğrileri Şekil 7'de verilmiş, ısıtma ve soğutma eğrilerinden belirlenen ısı verileri ise Tablo 5'de sunulmuştur.

Tablo 5'de görüldüğü üzere, n-nonadekanın erime ve kristallenme pik sıcaklıkları sırasıyla 36,29 °C ve 26,00 °C olarak belirlenirken, şekilce kararlı kompozit FDMlerin (PHPK0,25-ND, PHPK0,50-ND, PHPK0,75-ND ve PHPK1,00-ND) sırasıyla 35,62°C, 34,18°C, 35,38°C ve 36,37°C'de eridiği; 26,89°C, 27,46°C, 26,24°C ve 25,49°C'de donduğu görülmüştür. Buna göre n-nonadekanın aşırı

Tablo 4. Üretilen destek malzemelerin TGA sonuçları (TGA results of produced support materials)

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



Şekil 7. N-nonadekan ve şekilce kararlı kompozit faz değıştiren maddelerin DSC ısıtma ve soğutma eğrileri (DSC heating and cooling curves of n-nonadecane and shape-stabilized phase change materials)

soğuma derecesi 10,29°C bulunurken, şekilce kararlı kompozit FDMlerin (PHPK0,25-ND, PHPK0,50-ND, PHPK0,75-ND ve PHPK1,00-ND) aşırı soğuma dereceleri sırasıyla 8,83°C, 6,72°C, 9,14°C ve 10,88°C olarak tespit edilmiştir. Bu sonuca göre, FDM'nin, kompozit bir yapıda sınırlandırılmasının, aşırı soğuma derecesinde değişikliğe neden olduğu ve genel olarak bir düşüş olduğu söylenebilir. Bulunan bu sonuç literatürle uyumludur [36, 37].

N-nonadekanın ısıtma ve soğutma periyotlarına ait toplam gizli ısı değerleri ise sırasıyla 252 J/g ve -248 J/g olarak ölçülmüş ve Tablo 5'te sunulmuştur. Diğer yandan üretilen tüm şekilce kararlı kompozit FDM'lerin 92,9-141,7 J/g arasında değişen yüksek ısı depolama kapasitesine sahip oldukları görülmüştür. Literatürde ısı enerjisi depolama amaçlı n-nonadekanın kullanıldığı ve şekilce kararlılığının sağlanmasına yönelik işlemlerin yapıldığı sınırlı sayıda çalışmada bulunmaktadır. Literatürdeki çalışmalarda [36, 38-41] yer alan ve n-nonadekan kullanılarak hazırlanan şekilce kararlı FDM'lerin ısı özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 6'da sunulmuştur. Tablo 6'dan görüleceği üzere bu çalışmada elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'ler sahip oldukları ısı özellikleriyle ısı depolama uygulamaları için önemli bir potansiyele sahiptir.

Elde edilen n-nonadekan içeren şekilce kararlı kompozit FDM'nin n-nonadekan içeriği (% ağırlıkça) Eş. 1'e göre hesaplanmıştır. Bu hesaba göre, üretilen kompozitler içinde en yüksek FDM içeriğine PHPK0,25-ND ve PHPK1,00-ND kompozitleri, sırasıyla %56,23 ve %52,5 oranlarına sahiptir. Bu kompozitlerin ısı depolama kapasitesi ise PHPK0,25-ND için 141,7 J/g, PHPK1,00-ND için 132,3 J/g bulunmuştur. Diğer yandan üretilen destek materyallerinin poliHIPE temelinde özellikleri kıyaslandığında, poliHIPE destek materyalleri arasında en iyi matris morfolojisine, en yüksek ısı stabiliteye ve en yüksek yüzey alanına PHPK1,00 poliHIPE destek materyali sahiptir. Bu destek materyali kullanılarak hazırlanan PHPK1,00-ND kompozitinin aynı zamanda ısı depolama kapasitesinin de (132,3 J/g) yüksek olduğu görülmüştür. Bu şekilce kararlı kompozit FDM'nin pik erime ve kristallenme sıcaklıkları sırasıyla 36,37°C; 25,49°C olarak belirlenmiş, erime ve kristallenme toplam entalpileri ise sırasıyla 132,3 J/g; -145,8 J/g olarak ölçülmüştür. Gerçekleştirilen emdirmeye işleminin başarısını doğrulamak için, bu yöntemde kullanılan FDM maddesi n-nonadekan (ND) destek materyali (PHPK1,00), kompozit FDM'nin (PHPK1,00-

ND) kimyasal yapısı FT-IR analizi ile aydınlatılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 8'de verilmiştir. N-nonadekana ait olan spektrum incelendiğinde 2956, 2915, 2871, 2847 cm⁻¹'de görülen gerilme titreşimleri n-nonadekanın yapısında bulunan alifatik zincirdeki C-H gruplarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 1472, 1461, 1374, 730,718 cm⁻¹'de görülen pikler C-H bükülme titreşimi ve metil ve uzun zincirli metil bükülme titreşimlerinden dolayı oluşmaktadır. Diğer yandan polistiren-ko-divinilbenzen esaslı PHP1,00 kompozit destek materyaline ait spektrumunda 755 ve 696 cm⁻¹'de görülen pikler aromatik C-H gruplarından kaynaklı bükülme titreşimlerini gösterirken, 1600, 1492 ve 1451 cm⁻¹'deki pikler aromatik C=C gruplarından dolayı oluşan bükülme titreşimleridir. Elde edilen PHPK1,00-ND kompozit FDM'sine ait spektrum incelendiğinde ise bu spektrumun hem n-nonadekan (ND) ve hemde poliHIPE kompozit matristeki (PHPK1,00) tüm karakteristik pikleri içerdiği görülmüştür. Ayrıca poliHIPE kompozit destek maddesi ve n-nonadekan (ND) arasında herhangi bir kimyasal reaksiyonun olduğunu gösteren yeni bir pik görülmemektedir. Tüm bu verilere göre, parafin esaslı şekilce kararlı kompozit maddenin başarılı bir şekilde üretildiği doğrulanmıştır.

PHPK1,00 gözenekli destek matrisi ve elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM, PHPK1,00-ND'nin polarize optik mikroskop (POM) altında oda sıcaklığında elde edilen görüntüleri Şekil 9'da verilmiştir. Şekil 9 (a)'da destek matrisi olarak üretilen gözenekli PHPK1,00 polimerik malzemesine ait POM görüntüsü, Şekil 9 (b)'de ise n-nonadekan içeren PHPK1,00-ND kompozitine ait POM görüntüsü görülmektedir. Şekil 9a ve 9b'den görüldüğü gibi parafin tipinde bir faz değişim malzemesi olan n-nonadekanın gözeneklere emdirilmesi sonucunda ışığın kırılmasını engelleyen daha yoğun opak bölgelerin oluştuğu görülmüştür. Bu görüntü n-nonadekanın gözenekli matrise dahil edildiğini açıkça göstermektedir. Şekil 10'da verilen ve PHPK1,00 polimerik malzemesine n-nonadekanın emdirilmesi işlemi öncesi ve sonrasında ait SEM görüntülerinde görülen kapanmış gözenek geçitleri bulunan bu sonucu desteklemektedir.

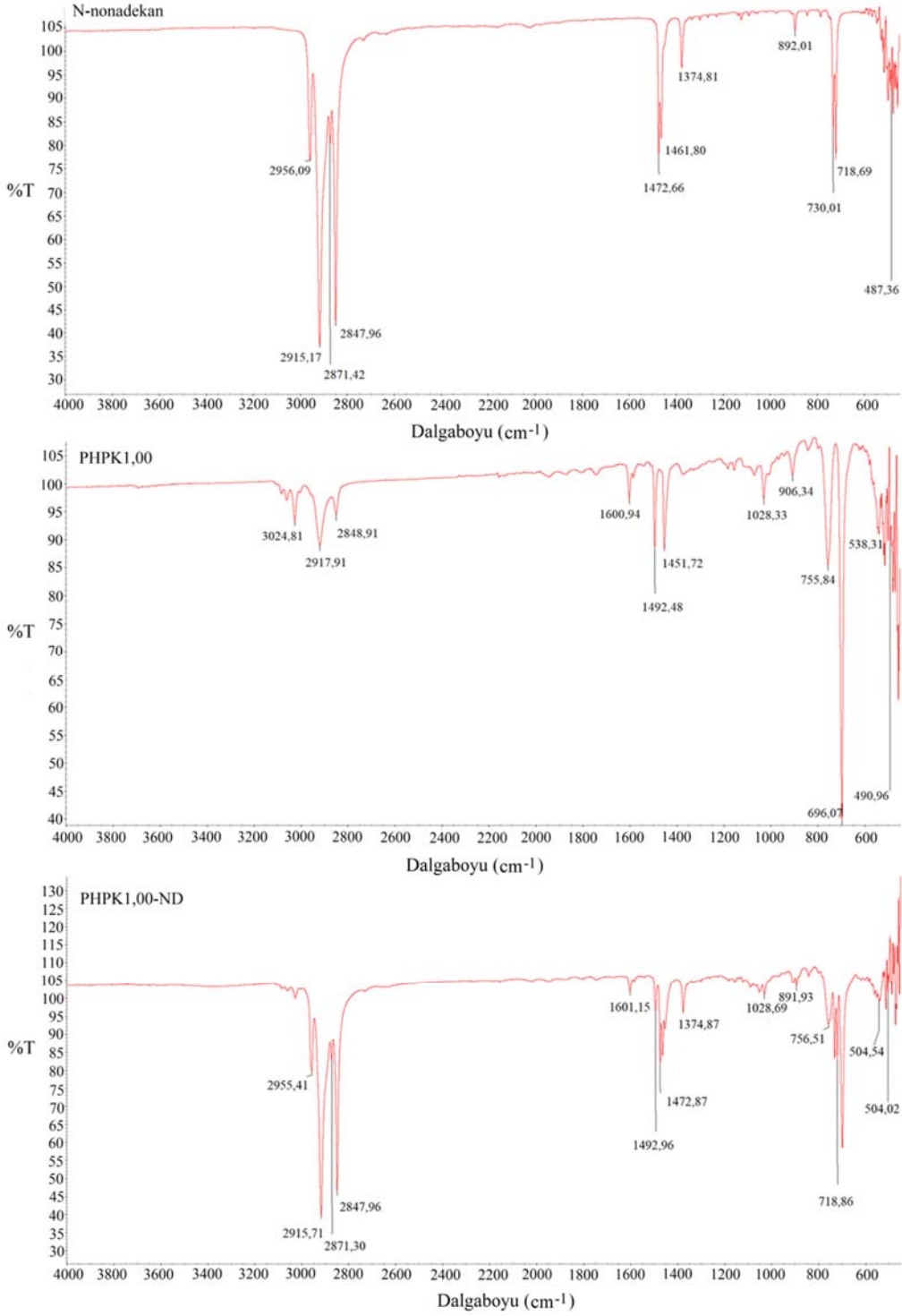
Gözenekli malzemelerin FDM'leri gözeneklerde tutmasını sağlamak ve FDM sızıntısını önlemek için sorumlu olan kapiler, yüzey gerilimi, hidrojen bağı, Van der Waals kuvveti vb. gibi kuvvetler vardır. N-nonadekan, kapiler ve yüzey gerilimi kuvvetlerine bağlı olarak sentezlenen polimerik destek matrislerinin gözeneklerine kolayca

Tablo 5. N-nonadekan ve şekilce kararlı kompozit FDM'lerin DSC ölçümlerinden elde edilen ısı verileri (Thermal data of n-nonadecane and shape-stabilized composite PCMs obtained from DSC measurement).

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

Tablo 6. N-nonadekan içeren şekilce kararlı FDM'lerin karşılaştırılması (Comparison of shape-stabilized PCMs containing n-nonadecane)

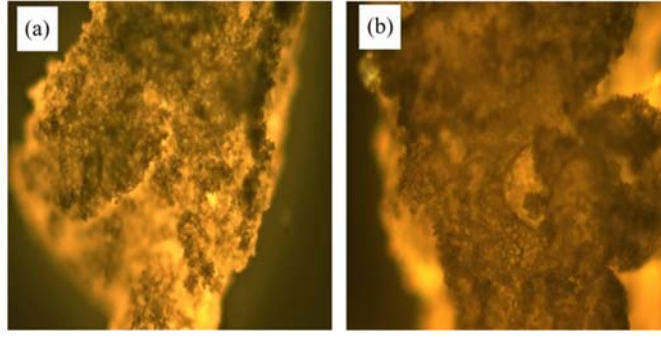
Şekilce Kararlı FDM	Katı-Sıvı Erime Pik Sıcaklığı (°C)	Toplam Erime Gizli Isısı (J.g ⁻¹)	Referans
n-nonadekan/stiren-metilmetakrilat	33,1	76,9	[36]
n-nonadekan/kalsiyum aljinat	35,6	137,8	[38]
n-nonadekan/arap zamkı-jelatin karışımı	34,0	57,5	[39]
n-nonadekan/ dolomit	32,2	43,3	[40]
n-nonadekan/portland çimentosu	33,6	69,1	[41]
Şekilce kararlı kompozit FDMler	34,1-36,3	92,9-141,7	Bu çalışma



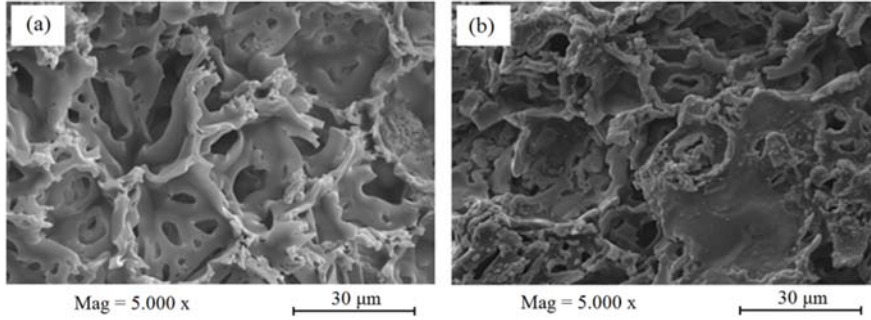
Şekil 8. N-nonadekan (ND), PHPK1,00 ve PHPK1,00-ND kompozitinin FT-IR spektrumları (FT-IR spectra of n-nonadecane (ND), PHPK1,00 ve PHPK1,00-ND composites).

emdirilmiştir. Buna göre üretilen stiren-divinilbenzen matrisin gözenekli ağı, erimiş n-nonadekanın sızmasını önlemek için etkili kılcal ve adsorpsiyon özellikleri sağlamıştır. Bu durum yapılan sızdırma testi ile kanıtlanmıştır. Oda sıcaklığında katı halde bulunan saf n-nonadekan ve tek adımda emdirme işlemi ile üretilen PHPK-ND kompozit (%0,25, %0,50, %0,75, %1,00 oranlarında) serisine sızdırmazlık testi uygulanmış ve testin aşamaları Şekil 11’de gösterilmiştir.

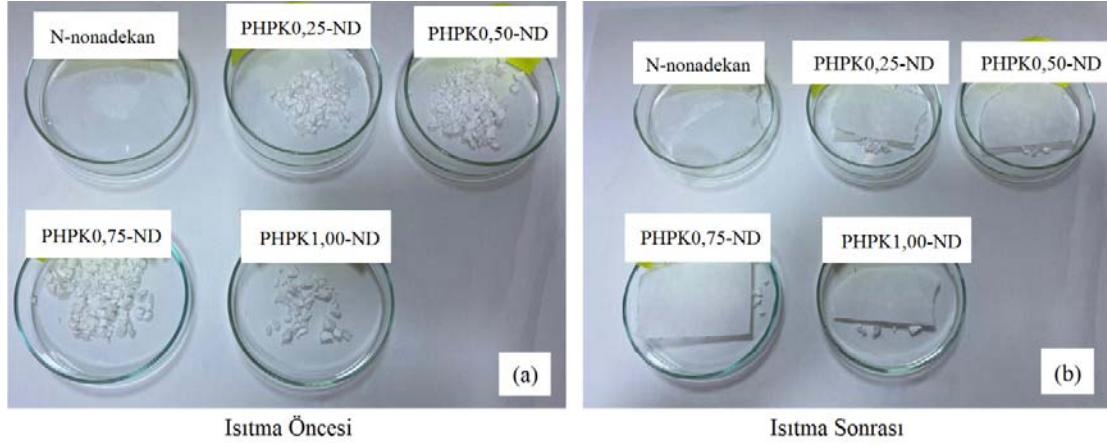
Öncelikle katı haldeki saf n-nonadekan ve üretilen kompozit maddeler saat camına konulmuş ve erime sıcaklığının üstü olan 45°C sabit sıcaklıktaki etüvde 1 saat boyunca tutulmuştur. 1 saatin sonunda etüvden alınan maddelerin üzerine filtre kağıdı koyularak kompozit FDMler ile filtre kağıdının temas etmesi sağlanmıştır. Söz konusu maddelere ait filtre kağıtları incelendiğinde katı haldeki saf n-nonadekanın tamamen erimesinin bir sonucu olarak filtre kağıdının ıslandığı, buna karşın kompozit maddelere ait filtre kağıtlarında n-



Şekil 9. (a) PHPK1,00 destek materyali ve (b) PHPK1,00-ND kompozit FDM'e ait POM görüntüleri (POM images of (a) PHPK1,00 support material ve (b) PHPK1,00-ND composite PCM)



Şekil 10. (a)PHPK1,00 destek malzemesine n-nonadekanın emdirilmesi işlemi öncesi ve (b)sonrasına ait SEM görüntüleri (SEM images of PHPK1,00 support material (a) before and (b) after n-nonadecane impregnation)



Şekil 11. Şekilce kararlı kompozit FDM'lerin sızdırma testi aşamalarına ait görüntüler (Leakage test steps images of shape-stabilized composite PCMs)

nonadekan sızıntısına atfedilebilecek herhangi bir yağ tabakasının olmadığı görülmüştür. Testin sonucuna göre üretilen kompozit maddelerin faz değişim sıcaklığının üstündeki sıcaklık değerlerinde de kararlı yapısını koruduğu ve modifiye edilmiş kaolinit dolgu içeren gözenekli matris yapısı sayesinde FDM'nin gözeneklerde tutulup herhangi bir FDM sızıntısının olmadığı sonucuna varılmıştır.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, ısıl enerji depolama sistemlerinde kullanılmak üzere modifiye edilmiş kaolinit dolgular içeren emülsiyon şablonlu gözenekli polimerler hazırlanmış ve elde edilen malzemeler n-nonadekan esaslı şekilce kararlı faz değiştiren maddelerin hazırlanması için destek malzemesi olarak kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen FTIR ve SEM analizleri ile kaolinit kilinin STAB katyonik ajanı ile modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Üretilen tüm kompozitlerde gözeneklerin ve gözenek geçitlerinin oluştuğu, kompozit FDM'lerdeki dolgu artışı ile birlikte morfolojik yapıda iyileşme olduğu kanıtlanmış ve en iyi morfolojiye, en yüksek spesifik yüzey alanına, en yüksek ısıl kararlılığı PHPK1,00 kompozit destek maddesinin sahip olduğu görülmüştür. Şekilce kararlı kompozit faz değiştiren maddelerin üretimi amacıyla faz değiştiren madde olarak n-nonadekan, STAB-KAO dolgulu poliHIPE kompozit malzemelerine tek adımda emdirme yöntemiyle entegre edilmiştir. Elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin morfolojik, ısıl ve kimyasal karakterizasyonları sonucunda elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin bina ısıtma ve soğutma uygulamalarındaki ısıl konfor sıcaklığını karşılayabilecek faz geçiş

sıcaklıklarına (20-35°C) ve yüksek ısı enerji depolama kapasitelerine (92,9 J/g ve 141,7 J/g) sahip oldukları görülmüştür. Üretilen bu kompozit FDM'lerin sızdırma ve hacim değişimi probleminin olmaması, yüksek ısı kararlılık ve enerji depolama kapasitesine sahip olmaları sayesinde, özellikle akıllı bina uygulamalarında faydalanılması konusunda literatüre katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde yüksek lisans tez projesi desteği sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje Numarası: 2020/YL/0010) teşekkür ederiz.

Kaynaklar (References)

- Bulut H., Demirtaş Y., Beyazıt N.İ., Investigation of the effect of different materials on thermal performance of earth - air heat exchanger (EAHX), Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 33 (4), 1505-1516, 2018.
- Asker M., Günerhan H., Parametric study of phase change material heat exchanger, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 31 (3), 555-565, 2016.
- Palomba V., Brancato V., Frazzica A., Experimental investigation of a latent heat storage for solar cooling applications, Appl. Energy, 199, 347-358, 2017.
- Umair M.M., Zhang Y., Iqbal K., Zhang S., Tang B., Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage, A review, Appl. Energy, 235, 846-873, 2019.
- Mert H.H., Mert M.S., Design of n-octadecane-based form-stable composite phase change materials embedded in porous nano alumina for thermal energy storage applications, J. Therm. Anal. Calorim., 147, 4925-4934, 2022.
- Sarı A., Alkan C., Karaipekli A., Önal A., Preparation, characterization and thermal properties of styrene maleic anhydride copolymer (SMA)/fatty acid composites as form stable phase change materials, Energy Convers. Manage., 49 (2), 373-380, 2008.
- Mert M.S., Sert M., Mert H.H., Isıl Enerji Depolama Sistemleri İçin Organik Faz Değiştiren Maddelerin Mevcut Durumu Üzerine Bir İnceleme, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 6 (1), 161-174, 2018.
- Zalba B., Marín J.M., Cabeza, L. F., Mehling, H., Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, Appl. Therm. Eng., 23 (3), 251-283, 2003.
- Cabeza L., Castell A., Barreneche C., Gracia A., Fernández A., Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review, Renewable Sustainable Energy Rev., 15 (3), 1675-1695, 2011.
- Teggar M., Ajarostaghi S.S.M., Yıldız Ç., Arıcı M., İsmail K.A.R., Niyas H., Lino F.A.M., Mert M.S., Khalid M., Performance enhancement of latent heat storage systems by using extended surfaces and porous materials: A state-of-the-art review, Journal of Energy Storage, 44, 103340, 2021.
- Wang C., Feng L., Li W., Zheng J., Tian W., Li X., Shape-stabilized phase change materials based on polyethylene glycol/porous carbon composite: The influence of the pore structure of the carbon materials, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 105, 21-26, 2012.
- Kim D., Jung J., Kim Y., Lee M., Seo J., Khan S.B., Structure and thermal properties of octadecane/expanded graphite composites as shape-stabilized phase change materials, Int. J. Heat Mass Transf., 95, 735-741, 2016.
- Liang W., Zhang G., Sun H., Zhu Z., Li A., Conjugated microporous polymers/n-carboxylic acids composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage, RSC Adv., 3, 18022-18027, 2013.
- Qian T., Li J., Min X., Fan B., Integration of pore confinement and hydrogen-bond influence on the crystallization behavior of C18 PCMs in mesoporous silica for form-stable phase change materials, ACS Sustainable Chem. Eng., 6 (1), 897-908, 2018.
- Konuklu Y., Ersoy O., Erzin F., Development of pentadecane/diatomite and pentadecane/sepiolite nanocomposites fabricated by different compounding methods for thermal energy storage, Int J Energy Res., 43, 6510-6520, 2019.
- Guan W., Li J., Qian T., Wang X., Deng, Y., Preparation of paraffin/expanded vermiculite with enhanced thermal conductivity by implanting network carbon in vermiculite layers, Chem. Eng. J., 277, 56-63, 2015.
- Zhang J., Zhang X., Wan Y., Mei D., Zhang B., Preparation and thermal energy properties of paraffin/halloysite nanotube composite as form-stable phase change material, Sol. Energy, 86, 1142-1148, 2012.
- Wei Y., Li J., Sun F., Wu J., Zhao L., Leakage-proof phase change composites Supported by biomass carbon aerogels from succulents, Green Chem., 20, 1858-1865, 2018.
- Mert E.H., Mert H.H., Preparation of polyHIPE nanocomposites: Revealing the influence of experimental parameters with the help of experimental design approach, Polym. Compos., 42 (2), 724-738, 2021.
- Mert H.H., Mert, M.S., Mert, E.H., A statistical approach for tailoring the morphological and mechanical properties of polystyrene PolyHIPEs: looking through experimental design, Mater. Res. Express, 6, 115306, 2019.
- Mert H.H., PolyHIPE composite based-form stable phase change material for thermal energy storage, Int. J. Energy Res., 44, 6583-6594, 2020.
- Murray H.H., Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties, Developments in Clay Science, Cilt 2, Editör: Murray H.H., Elsevier, 7-31, 2006.
- Muhammed N.S., Olayiwola T., Elkhatatny S., A review on clay chemistry, characterization and shale inhibitors for water-based drilling fluids, J. Pet. Sci. Eng., 206, 109043, 2021.
- Ombaka O., Characterization and classification of clay minerals for potential applications in Rugi Ward, Kenya, Afr. J. Environ. Sci. Technol., 10 (11), 415-431, 2016.
- Lv P., Liu C., Rao Z., Review on clay mineral-based form-stable phase change materials: Preparation, characterization and applications, Renewable Sustainable Energy Rev., 68, 707-726, 2017.
- Huang, X., Chen X., Li A., Atinafu D., Gao H., Dong W., Wang G., Shape-stabilized phase change materials based on porous supports for thermal energy storage applications, Chem. Eng. J., 356, 641-661, 2019.
- Memon S.A., Lo T.Y., Shi X., Barbhuiya S., Cui H., Preparation, characterization and thermal properties of Lauryl alcohol/Kaolin as novel form-stable composite phase change material for thermal energy storage in buildings, Appl. Therm. Eng., 59, 336-347, 2013.
- Song S., Dong L., Zhang, Y., Chen, S., Li Q., Guo Y., Deng S., Si S., Xiong C., Lauric acid/intercalated kaolinite as form-stable phase change material for thermal energy storage, Energy, 76, 385-389, 2014.
- Sarı A., Fabrication and thermal characterization of kaolin-based composite phase change materials for latent heat storage in buildings, Energy Build., 96, 193-200, 2015.
- Lv P., Liu C., Rao Z., Experiment study on the thermal properties of paraffin/kaolin thermal energy storage form-stable phase change materials, Appl. Energy, 182, 475-487, 2016.
- Adewuyi A., Pereira F.V. Adewuyi O.A., Amine modified kaolinite clay from Nigeria: A resource for removing Cd²⁺ and Pb²⁺ ions from aqueous solution, J. Appl. Res. Technol., 17, 78-91, 2019.
- Mudzielwana R., Gitari M.W., Ndungu O., Performance evaluation of surfactant modified kaolin clay in As (III) and As (V) adsorption from groundwater: adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics, Heliyon, 5 (11), e02756, 2019.
- Sun K., Shi Y., Chen H., Wang X., Li Z., Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water, J. Hazard. Mater., 323, 567-574, 2017.
- Zhu L., Zhu R., Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic-organic bentonites from water, Sep. Purif. Technol., 54, 71-76, 2007.
- Lee S.M., Lalmunsiana, Thanhmingliana, Tiwari D., Porous hybrid materials in the remediation of water contaminated with As(III) and As (V), Chem. Eng. J., 270, 496-507, 2015.
- Khadiran T., Hussein M.Z., Zainal Z., Rusli R., Nano-Encapsulated n-nonadecane using vinyl copolymer shell for thermal energy storage medium, Macromol. Res., 23 (7), 658-669, 2015.
- Wang Y., Zhang Y., Xia T., Zhao W., Yang W., Effects of fabricated technology on particle size distribution and thermal properties of

- stearic-eicosanic acid/polymethylmethacrylate nanocapsules, Sol. Energy Mater Sol. Cells., 120, 481-490, 2014.
38. Moghaddam M.K Mortazavi S.M., Preparation, characterisation and thermal properties of calcium alginate/nnonadecane microcapsules fabricated by electro-coextrusion for thermoregulating textiles, J. Microencapsul., 32 (8), 737-744, 2015.
39. Onder E., Sarier N., Cimen E., Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics. Thermochem. Acta, 467, 63-72, 2008.
40. Khosrojerdi M., Mortazavi S.M., Impregnation of a porous material with a PCM on a cotton fabric and the effect of vacuum on thermoregulating textiles, Therm Anal Calorim., 114, 1111-1119, 2013.
41. Li H., Liu X., Fang G., Preparation and characteristics of n-nonadecane/cement composites as thermal energy storage materials in buildings, Energy Build., 42, 1661-1665, 2010.

