

İstanbul Sanayi Odası - İstanbul Teknik Üniversitesi  
Doktora / Yüksek Lisans  
Tezlerine Sanayi Desteği Projesi



# FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ VE ISI ENERJİSİNİN DEPOLANMASI

# VI

"24. Grup Temel Kimya Meslek Komitesi"  
adına desteklenmiştir



İSTANBUL  
SANAYİ ODASI

İstanbul Sanayi Odası - İstanbul Teknik Üniversitesi  
Doktora / Yüksek Lisans Tezlerine Sanayi Desteği Projesi

# Faz Değişim Malzemeleri ve Isı Enerjisinin Depolanması



Kısaltılmış Doktora Tezi

Hazırlayan  
Dr. Ahmet Alper AYDIN  
Kimya Yüksek Mühendisi

Danışman  
Prof. Dr. Hasancan OKUTAN

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği  
Programı: Kimya Mühendisliği

**İSO Yayın No: 2010/19**

**ISBN: 978-9944-60-790-2 (BASILI)**

**ISBN: 978-9944-60-791-9 (ELEKTRONİK)**

**Sertifika no:19176**

**Faz Değişim Malzemeleri ve Isı Enerjisinin Depolanması,  
İstanbul Sanayi Odası, İstanbul**

**Tasarım ve Uygulama:**

**Mürettebat Reklamcılık**

**Badem11 Villa16 Bahçesehir**

**34538, İstanbul**

**Tel: (212) 608 06 08**

**Faks: (212) 608 16 03**

**[www.murettebat.com.tr](http://www.murettebat.com.tr)**

**Basım Yeri:**

**Gezegen Tanıtım Turizm Tekstil San. ve Tic. Ltd. Şti.**

**Tüm Hakları Saklıdır. Bu yayındaki bilgiler ancak kaynak gösterilmek suretiyle kullanılabilir.**

## SUNUŞ

Bu çalışma; İstanbul Sanayi Odası ile İstanbul Teknik Üniversitesi arasında, sanayi-üniversite işbirliğinin geliştirilmesi ve akademik çalışmaların ekonomik kalkınmaya katkısının artırılması amacıyla başlatılan "ISO-İTÜ Doktora / Yüksek Lisans Tezlerine Sanayi Desteği" projesi kapsamında yayınlanmıştır.

Üniversitede doktora ve yüksek lisans tezlerini yürüten araştırmacıların desteklendiği proje ile üniversite ve sanayinin gündemini buluşturarak, ticari ürüne dönüştürülen bilimsel araştırma ve patent sayısının artmasına, küresel rekabet gücümüzün gelişmesine katkıda bulunulması hedeflenmektedir.

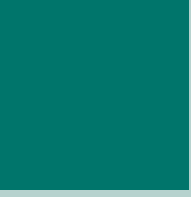
Proje kapsamında, üniversite'de hali hazırda yürütülen doktora/yüksek lisans tez/tezleri arasından uygun bulunanlar ile Meslek Komitelerimizin sektörel ihtiyaçları doğrultusunda belirlediği konulardaki akademik çalışmalara destek verilmektedir.

İstanbul Sanayi Odası 24. Grup Temel Kimya Sanayii Meslek Komitesi adına desteklenen bu çalışmanın sanayinin ihtiyaçlarına yanıt verecek şekilde hayata geçirilmesine yönelik katkılarından dolayı Tez Değerlendirme Komitesi üyelerimiz olan;

Refik Sait Önür (Ak-Kim Kimya),  
Osman Şahit Kanuni (Deteks Kimya),  
Hüseyin Ergün (Linde Gaz),  
Dr. Ercan Önür (Ak-Kim Kimya),  
Bora Uluğ'a (Linde Gaz) teşekkür ediyoruz.

Başta araştırmacı olmak üzere, araştırmacıya danışmanlık yapan öğretim üyesi ve Değerlendirme Komitesi'nin katkılarıyla oluşturulan ve sanayi-üniversite işbirliğinin işlevsel ve somut bir çıktısı olan bu çalışmanın sektöre fayda sağlamasını ümit ediyoruz.

Saygılarımızla,  
İstanbul Sanayi Odası



İÇİNDEKİLER	5
ÖNSÖZ	7
TABLO LİSTESİ	9
ŞEKİL LİSTESİ	10
ÖZET	11
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>13</b>
1.1 Faz Değişim Malzemeleri ile Isı Enerjisi Depolanmasının Temel Termodinamiği	13
1.1.1 Katı-sıvı faz değişim gizli ısı	14
1.1.2 Sıvı-gaz faz değişim gizli ısı	15
1.1.3 Katı-katı faz değişim gizli ısı	15
1.1.4 FDM'lerin sahip olması gereken termo-fiziksel, kimyasal ve ekonomik özellikler	15
1.2 FDM'lerin Ana Kullanım Alanları	16
1.2.1 Güneş enerjisinin termal depolanması	17
1.2.2 Yapılardaki uygulamalar	19
1.2.2.1 FDM - trombe duvarı	19
1.2.2.2 FDM - alçıpan duvar	20
1.2.2.3 FDM - beton duvar	20
1.3 Desteklenen Doktora Çalışmasının Amacı	21
<b>2. KATI - SIVI FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ</b>	<b>23</b>
2.1 Maddelerin Sınıflandırılması	23
2.1.1 Anorganik faz değişim malzemeleri	24
2.1.2 Organik faz değişim malzemeleri	25
2.2 Ticari Faz Değişim Malzemeleri	29
2.3 FDM'lerin Termal Çevrimlerdeki Kararlılığı	29
2.4 Faz Değişim Malzemelerinin Kapsüllenmesi	30
2.4.1 Makrokapsülleme	31
2.4.2 Mikrokapsülleme	32
<b>3. DENEYSEL MATERYAL ve METOD</b>	<b>33</b>
3.1 Enstrümental Cihazlanma	33
3.1.1 Differential scanning calorimeter (DSC)	33
3.1.2 Termogravimetrik analizler (TGA)	33
3.1.3 FT-IR analizleri	33
3.1.4 Optik mikroskop görüntüleme	33
3.1.5 Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleme	33
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA</b>	<b>35</b>
4.1 Yüksek Zincir Yağ Asitlerinin Sentezi	35
4.2 DSC Analizleri	36
4.2.1 Faz değişim sıcaklıklarının ve entalpilerinin analizi	36
4.2.2 FDM'lerin faz değişim döngüleri ile yaşlandırılması ve termal özelliklerdeki değişimler	40
4.2.3 FDM'lerin termo-gravimetrik analizi	42
4.3 Poliüretan Rijit Köpük - FDM (PU - FDM) Kompozitleri	43
4.3.1 PU - FDM kompozitlerinin DSC analizleri	45

4.3.2 PU - FDM kompozitlerinin termo-gravimetrik analizleri	47
4.3.3 PU - FDM kompozitlerinin optik mikroskop ve SEM görüntüleri	47
<b>5. ÖNERİLER</b>	<b>53</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>55</b>

Enerji kaynaklarının ve enerji yollarının ülkeler için stratejik öneme sahip olduğu günümüzde üretilen enerjinin daha verimli kullanılabilmesi enerji talebinin azaltılmasının başlıca yoludur. Enerjinin başlıca harcandığı kalemlerden olan ısınmada daha verimli ısınma için izolasyon ile beraber *ısı depolarının* kullanılması enerji tüketiminde ve dolayısıyla masraflarda düşüş sağlayabilir. Ayrıca, güneş enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ısı enerjisinin sürekliliğinin sağlanabilmesi birincil kaynaklara olan bağımlılığı azaltacaktır. İki durumda da uygun mühendislik tasarımları ile ısı enerjisinin depolanabildiği uygun malzemelerin kullanıldığı sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Desteklenen bu çalışmada, *ısı depolarında* kullanılmak üzere ve özellikle güneş enerjisi ile ısı izolasyonu uygulamalarına yönelik *yeni organik faz değişim malzemeleri* araştırılmış ve 10 adet yeni malzeme sunulmuştur. Ayrıca, ısı izolasyonunda günümüzde sıkça kullanılan poliüretan rijit köpüğün termal performansının iyileştirilmesi için yapısında faz değişim malzemesi içeren yeni kompozit yapılar üzerinde yoğun olarak çalışılmıştır.

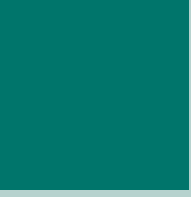
Bu projenin sözleşme ve başlangıç sürecindeki yardım ve katkılarından dolayı İstanbul Sanayi Odası'na, projeye göstermiş oldukları ilgiden dolayı İSO 24. Grup Temel Kimya Meslek Komitesine ve tez danışmanlığımı özenle yürüten Sayın Hocam Prof. Dr. Hasancan OKUTAN'a teşekkür ederim.

Son olarak da doktora çalışmamda, akademik kariyerimde ve hayatımda beni her zaman destekleyen aileme her türlü katkılarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

2010

**Dr. Ahmet Alper AYDIN**  
Kimya Yüksek Mühendisi





## TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 : Isı enerjisi depolama malzemelerin genel karşılaştırması	13
Tablo 1.2 : Bazı FDM'lerin temel termal özellikleri	14
Tablo 1.3 : Bazı katı-katı FDM'lerin temel termal özellikleri	15
Tablo 1.4 : FDM'lerin kullanım alanları	16
Tablo 2.1: Bazı anorganik FDM'lerin ve karışımlarının termal özellikleri	25
Tablo 2.2 : Bazı yağ asitlerinin ve karışımlarının termal özellikleri	26
Tablo 2.3 : Bazı parafinlerin ve polietilenglikollerin termal özellikleri	28
Tablo 2.4 : Bazı düşük-zincirli yağ asidi esterlerinin termal özellikleri	28
Tablo 2.5 : Bazı ticari FDM'lerin termal özellikleri	29
Tablo 2.6 : Tekrarlanan ısısal çevrimler ve entalpi değerleri (kJ/kg)	30
Tablo 4.1 : Yeni organik FDM'lerin faz değiştirme sıcaklıkları	36
Tablo 4.2 : Yeni organik faz değişim malzemelerinin faz değişim entalpileri	37
Tablo 4.3 : Bazı FDM'ler ile çalışma sonuçlarının karşılaştırılması	38
Tablo 4.4 : Yaşlandırma sonrası faz değişim sıcaklıklarının değişimi	40
Tablo 4.5 : Yaşlandırma sonrası faz değişim entalpilerinin değişimi	40
Tablo 4.6 : FDM'lerin termal bozunma sıcaklıkları	42
Tablo 4.7 : PU - FDM kompozitlerinin termal özellikleri	46
Tablo 4.8 : Referans ve PU - FDM kompozitleri tarafından absorplanan toplam ısı	47

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 : Isı enerjisi depolama yöntemleri	13
Şekil 1.2 : Düz plakalar arasına yerleştirilmiş FDM	17
Şekil 1.3 : İki farklı FDM içeren ısı depolama sistemi	17
Şekil 1.4 : Hava ısıtma sisteminin resmi: (A) ısı depolama ve diğer ekipmanları içeren kollektör, (B) ısıtılan hacim	18
Şekil 1.5 : Kollektör sisteminin kesit görünümü	19
Şekil 1.6 : FDM'li ve FDM'siz güney duvarı sıcaklık değişimi	21
Şekil.2.1 : FDM sınıflandırması ve bu sınıfların yaklaşık erime sıcaklıkları ile entalpileri	23
Şekil 2.2 : Kaprik ve palmitik asitlerin ve onların ötektik karışımının ısı akış eğrileri	27
Şekil 2.3 : Üç farklı mum kullanan deneysel FDM depolama sistemi	31
Şekil 4.1 : FT-IR spektrumları: (a) heksadekanoik asit ve (b) tetradekanol	35
Şekil 4.2 : FT-IR spektrumları: (a) Cetiol MM ve (b) 14 - 14	35
Şekil 4.3 : FT-IR spektrumları: (a) 14 - 12, (b) 14 - 16 ve (c) 14 - 17	36
Şekil 4.4 : Değiştirilmiş Mehling ve Cabeza (2008) grafiği	38
Şekil 4.5 : Isı akış grafikleri: (a) 14 - 12, (b) 14 - 17 ve (c) 14 - 16	39
Şekil 4.6 : Isı akış grafikleri: (a) Cetiol MM ve (b) 14 - 14	39
Şekil 4.7 : Isı akışı grafikleri: (a) 14 - 18 yaşlandırılmış ve (b) 14 - 18	41
Şekil 4.8 : Isı akışı grafikleri: (a) Cetiol MM ve (b) Cetiol MM yaşlandırılmış	41
Şekil 4.9 : Termal bozunma grafikleri: (a) 14 - 14 ve (b) Cetiol MM	42
Şekil 4.10 : Termal bozunma grafikleri: (a) 14 - 12, (b) 14 - 16 ve (c) 14 - 17	43
Şekil 4.11 : Farklı malzemelerin ısı izolasyonu performansları	43
Şekil 4.12 : PU - FDM kompozitleri: (a) referans, (b) % 9,2, (c) % 13,9 ve (d) % 22,6 FDM içerikli kompozitler	45
Şekil 4.13 : Isı akışı grafikleri: (a) % 22,6 FDM içerikli kompozit ve (b) referans köpük	46
Şekil 4.14 : Termal bozunma grafikleri: (a) referans, (b) % 9,2, (c) % 13,9 ve (d) % 22,6 FDM içerikli kompozitler	47
Şekil 4.15 : Referans köpüğün optik mikroskop görüntüsü	48
Şekil 4.16 : % 9,2 içerikli PU - FDM kompozitin optik mikroskop görüntüsü	48
Şekil 4.17 : % 13,9 içerikli PU - FDM kompozitin optik mikroskop görüntüsü	49
Şekil 4.18 : % 22,6 içerikli PU - FDM kompozitin optik mikroskop görüntüsü	49
Şekil 4.19 : % 9,2 içerikli PU - FDM kompozitin SEM görüntüsü	50
Şekil 4.20 : % 13,9 içerikli PU - FDM kompozitin SEM görüntüsü	50
Şekil 4.21 : % 22,6 içerikli PU - FDM kompozitin SEM görüntüsü	51

## ÖZET

Son on yılda artan dünya enerji talebi ve bu enerji talebini karşılamaya yönelik enerji arzının sınırlı olmasına karşılık artan fosil kaynaklı yakıt kullanımı sera gazı emisyonlarının artmasına sebep olmaktadır. Ancak, çevresel faktörler, dünya petrol rezervinin sınırlı olması ve bununla beraber yükselen ham petrol varil fiyatları araştırmacıları yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ve enerji verimliliği konularına yönelmiştir. Fosil yakıtlarına bağımlılığın azaltılmaya çalışıldığı günümüzde yenilenebilir enerji ve enerji verimliliği iki önemli konudur. Enerji kayıplarının azaltılarak enerjinin daha verimli kullanılması enerji tüketimini azaltarak enerji maliyetlerini düşürmeye önemli ölçüde yardımcı olmakta ve dolayısıyla sera gazı emisyonlarının ve hava kirliliğinin azaltılmasına önemli destek vermektedir.

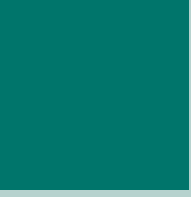
Yaşanan enerji dar boğazı ve buna bağlı çevresel konulardan ötürü bu doktora tezinde, *yeni organik faz değişim malzemelerinin* sentezi ve termal özelliklerinin belirlenmesi ile en yaygın yalıtım malzemelerinden biri olan *poliüretan rijit köpük* malzemesinin termal özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine çalışılmıştır.

Bu çalışmada, ısı enerjisinin depolanmasına yönelik olarak yeni bir madde grubu olan tetradekanol yüksek zincir esterlerinin sentezi ile termal ve kimyasal analizleri başarı ile tamamlanmıştır. 9 adet tetradekanol yüksek esteri, Baykut ve Aydın (1969) tarafından geliştirilen esterleşme metoduna göre sentezlenmiş ve 1 adet ticari ürün ile beraber termal özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Araştırma kapsamında sunulan malzemelerin faz değiştirme sıcaklıkları 38°C ve 53°C arasında ve faz değiştirme entalpileri 201 kJ/kg ve 220 kJ/kg arasında değişmektedir. Bu entalpi değerleri literatürde bilinen organik ve anorganik faz değişim malzemeleri arasında oldukça yüksektir. Malzemelerin 1000 termal döngü sonrasında termal değerlerinin güvenilirliğinin tespiti için yapılan analizler sunulan maddelerin özelliklerinde belirgin değişikliklerin olmadığını göstermiştir.

Ayrıca, bu doktora çalışması kapsamında sunulan yeni organik faz değişim malzemelerinden ticari olan madde, günümüzdeki en yaygın yalıtım malzemelerinden biri olan poliüretan rijit köpüğün termal özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılmıştır. Yapılan analizler sonucunda kompozit malzemenin ısı depolama kapasitesinin % 34'e kadar artış gösterdiği belirlenmiş ve bu artışın faz değişim malzemesi ile doğrudan orantılı olduğu görülmüştür. Bu iyileşme yaklaşık % 30 daha ince köpük katmanının benzer yalıtım kabiliyeti gösterebileceğini belirtmektedir.

Daha büyük boyutta üretim söz konusu olduğunda, faz değişim malzemesinin yapıda homojen ve ince dağılmış olması köpük bloklarının düzgün termal davranım göstermesini sağlayacaktır. Ayrıca, bu sayede bu çalışmada sunulan analiz sonuçlarının pilot ölçek üretim için de geçerli olabileceği sonucunu ortaya çıkaracaktır. Sentezlenmiş olan kompozit malzemelerde faz değişim malzemesinin yapıda homojen dağıldığı ve partikül boyutu dağılımının 2µm ve 4µm arasında olduğu x400 ve x2000 optik mikroskop ve SEM görüntüleri ile sunulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Faz değişim malzemeleri, Enerji, Isı depolama, Ester, Poliüretan, İzolasyon, FDM



# 1. GİRİŞ

## 1. GİRİŞ

Son on yılda petrol fiyatlarında ve sera gazı emisyonlarında yaşanan artış araştırmacıları yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasına yöneltmektedir. Günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ve bu alanda iyileştirilmiş enerji verimliliği konularına yönelik çalışmalar petrol kaynaklarına bağlı karbon dioksit emisyonlarının azaltılmasında önem arz etmektedir. Bu nedenle; verimliliğin arttırılması için enerji depolama ekipmanlarının geliştirilmesi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması kadar önemlidir.

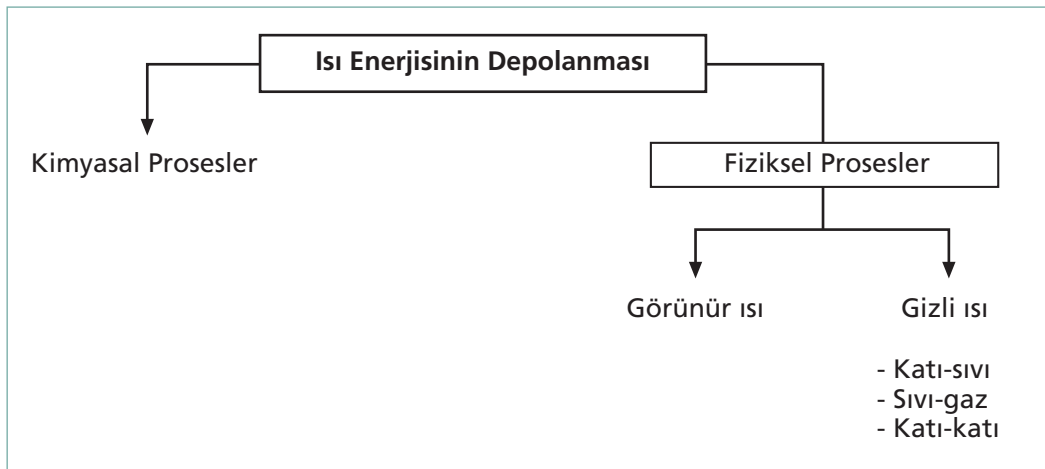
Enerji tüketiminde arz ve talepte yaşanan dengesizlikler söz konusu olduğunda ısı enerjisinin depolanması önem kazanmaktadır. Isı enerjisinin depolanabilmesi enerji tüketiminde tasarruf sağlamaya imkân tanımaktadır. Isıtma, soğutma ve atık ısının kullanımına yönelik uygulamaların öne çıktığı günümüzde ısı enerjisi depolama sistemleri enerji tasarrufu ile arz ve talep arasındaki dengesizliğe çözüm sunabilmektedirler (Prakash, 1985; Maruoka, 2003; Wang, 2008).

Isı enerjisi depolamada en yaygın olarak kullanılan yöntem sıcaklığın yükselmesine bağlı gözlemlenen görünür ısı depolamadır. Sıcak su çevrimli radyatörler veya yerden ısıtma sistemleri ile yaşam ortamlarının ısıtılmasında odayı çevreleyen duvarlar ve taban görünür ısının sıcaklık artışı ile depolandığı hacimlerdir. Ancak, bir malzemenin faz değiştirerek ısıyı gizli ısı olarak depolaması görünür ısı depolama yöntemine göre çok daha etkili ve avantajlı bir yöntemdir. Malzeme sabit sıcaklıkta faz değiştirirken yüksek miktarda ısı enerjisini ortamdaki alırsa veya ortama verir. Isı enerjisinin bu şekilde depolanmasında sıcaklık değişimi gözlemlenmediği için buna *gizli ısı depolama* adı verilir. En eski ve en yaygın kullanılan örnekler buz veya kar ile soğüğün muhafaza edilmesidir.

### 1.1 Faz Değişim Malzemeleri ile Isı Enerjisinin Depolanmasının Temel Termodinamiği

Faz Değişim Malzemeleri (FDM) sabit sıcaklıkta faz değişimi esnasında yüksek miktarda ısıyı enerji olarak depolayabilen özel malzemelerdir.

Gizli ısı depolamaya göre çok daha zayıf olan görünür ısı depolama yaşam ortamlarının ısıtılmasında yüzyıllardır kullanılmaktadır. Ancak, aynı miktarda ısının depolanması için yüksek sıcaklık farklılıklarının veya büyük hacimlerin gerekmesi termal enerjinin gizli ısı şeklinde depolanmasını çok daha etkili yapmaktadır. Görünür ve gizli ısı depolama şeklinde gerçekleşen termal enerji depolama süreçleri Şekil 1.1'de özetlenmektedir.



Şekil 1.1 : Isı enerjisi depolama yöntemleri (Sharma, 2009).

Isı enerjisinin depolanması esnasında FDM öncelikle sıradan bir ısı depolama malzemesi gibi davranarak ısıyı emdikçe sıcaklığını artırır. Fakat sıradan malzemelerden farklı olarak faz değişim sıcaklığına ulaştığında çok daha büyük miktarlardaki enerjiyi belirgin bir sıcaklık değişimi göstermeden bünyesine alır. Malzemenin etrafındaki sıcaklık düşerken de malzeme ters yönde davranarak bünyesindeki gizli ısıyı ortama verir. Bu tarz malzemeler su, tahta, taş gibi sıradan malzemelere göre birim kütlelerinde çok daha fazla ısıyı bulundurabilirler (Hasnain, 1998). Tablo 1.1'de sıradan malzemeler ile FDM'ler arasındaki farklar genel olarak verilmiştir.

Özellik	Taş	Su	Organik FDM	Anorganik FDM
Yoğunluk, kg/m <sup>3</sup>	2240	1000	800	1600
Görünür Isı, kJ/kg.K	1	4,2	2	2
Gizli Isı, kJ/kg	-	-	190	230
Gizli Isı, kJ/m <sup>3</sup>	-	-	152	368
10 <sup>6</sup> J için Depolama, kg	67000	16000	5300	4350
Oransal Depolama Kütleli	15	4	1,25	1

**Tablo 1.1 :** Isı enerjisi depolama malzemelerin genel karşılaştırması (Hasnain, 1998).

### 1.1.1 Katı-sıvı faz değişim gizli ısı

Katı-sıvı faz değişimi gizli ısı, ısı enerjisi depolamada en sık kullanılan fiziksel özelliktir. FDM'lerde sıvı faza geçiş esnasında sabit sıcaklıkta gerçekleşen ısı depolama işlemi sabit hacimde ve tersinir olarak gerçekleşmektedir. Ancak, katı-sıvı faz değişim ısısının kullanılabilmesindeki önemli nokta bu tersinir ısı akışının sürekli olabilmesidir. Bu nedenle, malzeme araştırmalarında hızlandırılmış malzeme yaşlandırılmaları sonrası termal özelliklerdeki değişimlerin izlenmesi önemlidir. Bu konuda daha detaylı bilgi sonraki bölümlerde verilmektedir.

Farklı uygulamalarda kullanılmak üzere değişik faz değişim sıcaklıklarına ve gizli ısı değerlerine sahip birçok katı-sıvı FDM literatürde bulunmaktadır. Farklı kimyasal yapılarıdaki katı-sıvı FDM'lerin farklı termal özellikleri Tablo 1.2'de verilen örneklerde gösterilmektedir.

Madde	Erime Sıcaklığı (°C)	Gizli Isı (kJ/kg)
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O (Naumann, 1989)	48	201,0
Ba(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O (Lane, 1980)	78	265,7
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (Lane, 1980)	117	168,6
Poliglikol E600 (Lane, 1980)	22	127,2
Eritritol (Kakuichi, 1998)	118	339,8
Kaprik Asit (Lane, 1980)	32	152,7

**Tablo 1.2 :** Bazı FDM'lerin temel termal özellikleri.

### 1.1.2 Sıvı-gaz faz değişim gizli ısı

Yüksek gizli ısı değerlerine karşılık sıvı-gaz faz değişimi termal depolamada kullanılmamaktadır. Faz değişimi esnasında meydana gelen yüksek hacim değişiklikleri sabit basınçlı sistemlerde büyük, karışık ve kullanışsız tasarımlara, sabit hacimli sistemlerde ise yüksek buhar basıncına sebep olmaktadır (Mehling ve Cabeza, 2008).

### 1.1.3 Katı-katı faz değişimi gizli ısı

Katı-katı faz değişiminde ısı enerjisi gizli ısı olarak malzemenin kristal yapısındaki değişimler ile depolanmaktadır. Madde bir kristal formundan diğerine geçerken ısıyı almakta veya ortama vermektedir. Ancak, bu tip faz değişimi katı-sıvı faz değişimi ile karşılaştırıldığında daha düşük gizli ısıya sahiptir.

Bazı hidrokarbon moleküler kristalleri tersinir katı faz değişimini ısı absorplaması esnasında göstermektedir. Bu malzemelerden bir kısmı güneş enerjisi ile ısıtılan binalarda kullanım potansiyeline sahiptir. Pentaeritritol, pentagliserin ve neopentil glikol tersinir olarak kristal yapılarını ısı ile tekrar düzenleyebilirler. Özellikle bu malzemeler güneş enerjisi uygulamalarında kullanılmak için uygun termal özelliklere sahiptirler (Benson, 1986). Pentaeritritol, pentagliserin ve neopentilglikol'e ait termal özellikler Tablo 1.3'de verilmiştir.

Madde	Katı Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)	Gizli Isı (kJ/kg)
Pentaeritritol	187	269
Pentagliserin	82	174
Neopentilglikol	48	139

**Tablo 1.3 :** Bazı katı-katı FDM'lerin temel termal özellikleri (Benson, 1986).

Literatürde sunulmakta olan katı-katı FDM'leri arasında son on yıldır araştırmacılar tarafından incelenen yüksek dallanmış poliüretan yapılar bu alandaki en yeni polimer temelli FDM'lerdir. Yumuşak kısım olarak kullanılan farklı ortalama molekül ağırlığındaki çeşitli polietilenglikoller ile yapının sert kısmını oluşturan alifatik veya aromatik diisosiyanatlar yüksek zincir poliüretanın ana bileşenleridir. Sabit sıcaklıkta düzenli faz değiştirme sahip olan bu malzemelerin gizli ısı değerleri formülasyonunda kullanılan polietilen glikolün termal değerlerinden daha düşüktür ve bu özellik bu malzemelerin bir dezavantajını oluşturmaktadır (Cao, 2006).

### 1.1.4 FDM'lerin sahip olması gereken termo-fiziksel, kimyasal ve ekonomik özellikler

Bir malzemenin yüksek gizli ısı entalpisine ve uygun faz değişim sıcaklığına sahip olması cazip bir FDM için en önemli iki unsurdur. Bu iki özellik bir malzemenin temel termo-fiziksel özelliklerinin sınırlarını belirler (Mehling, 2008). Ancak, bu temel özellikler haricinde bir malzemenin sahip olması gereken diğer özellikler aşağıda termo-fiziksel, kimyasal ve ekonomik alt gruplarında sıralanmıştır.

Termo-fiziksel özellikler:

- İstenilen sıcaklıkta faz değiştirme
- Birim hacim/kütle başına yüksek gizli ısı entalpisi
- Yüksek görünür ısı katsayısı
- Yüksek termal iletkenlik
- Faz değişimi esnasında düşük hacim değişikliği ve buhar baskısı



- Düzenli faz değiştirme karakteristiği
- Düşük erime ve donma sıcaklık farkı (Tyagi, 2007; Sharma,2009).

Kimyasal özellikler:

- Tersinir donma ve erime döngüsü
- Yüksek sayıda faz değiştirme döngüsü sonrası kimyasal bozunmaya uğramamak
- Malzemenin aşındırıcı etkisinin bulunmaması
- Malzemenin güvenlik sebebiyle zehirli, alev alıcı veya patlayıcı olmaması (Tyagi, 2007).

Ekonomik Özellikler:

- Düşük fiyat
- Çevresel ve ekonomik nedenlerden ötürü malzemenin yeniden kullanılabilmesi
- Malzemenin kolay temin edilebilmesi (Kennisarın, 2007).

### 1.2 FDM'lerin Ana Kullanım Alanları

Günümüzde termal enerji depolamada kullanılmak üzere yeni maddelerin araştırılmasına yönelik yürütülen çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Ancak, bu çalışmalar haricinde mevcut FDM'ler kullanılarak uygulamaya yönelik çalışmalar da malzemelerin kullanım alanlarının genişletilmesi için yürütülmektedir.

Tablo 1.4'de FDM'lerin potansiyel kullanım alanları ve ısı kullanım veriminin bu maddeler yardımı ile arttırılabileceği yerler özetlenmiştir. Tabloda sıralanan kullanım alanlarından bazıları ileriki bölümlerde detaylı olarak anlatılmıştır.

1	Soğutma: Kurulu gücün azaltılması
2	Gıda, şarap ve süt ürünlerinin soğuk tutulması
3	Motorların soğutulması: elektrikli ve içten yanmalı motorlar
4	Isınma ve kullanma sıcak suyu
5	Tıbbi uygulamalar: Kan, ilaç, vb. taşınması
6	Binalarda pasif ısı depolama
7	Yaşam ortamlarında sıcaklığın sabit tutulması
8	Kimyasal reaksiyonlarda ekzotermik piklerin etkisinin azaltılması
9	Güneş enerjisinin termal depolanması
10	Arabalarda termal konfor
11	Elektrikli aletlerin termal korunması
12	Uzay mekiği termal uygulamaları
13	Sıcak ve soğuk iklim kıyafetler

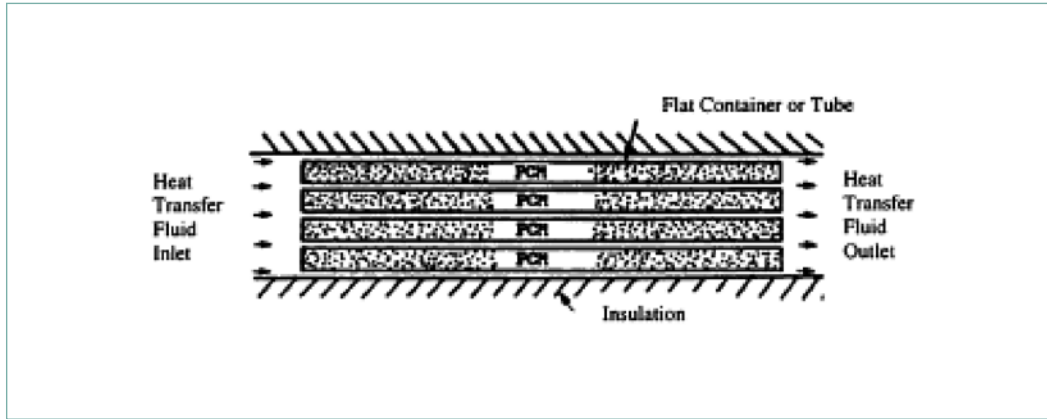
**Tablo 1.4 :** FDM'lerin kullanım alanları (Zalba, 2003).

### 1.2.1 Güneş enerjisinin termal depolanması

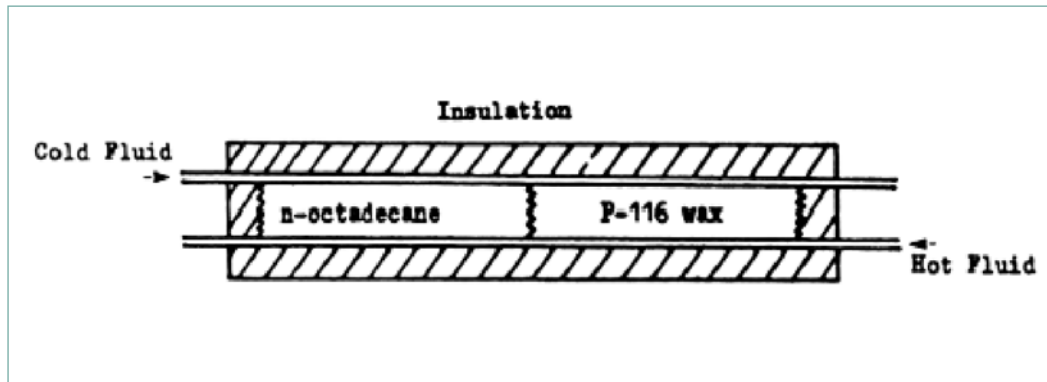
Dünyadaki enerji talebindeki artış, petrol kaynaklarındaki azalma ve çevresel etkenler yenilenebilir enerji kaynaklarını ön plana çıkartmaktadır. Önemli bir yenilenebilir enerji kaynağı olarak güneş enerjisi etkin ve verimli depolama sistemlerine ihtiyaç duymaktadır.

FDM kullanılarak gerçekleştirilen ısı enerjisinin depolanması sürecinin güneş enerjisi sistemlerinde uygulanması için yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Bu çalışmaların amacı gün içerisinde depolanan ısının hava karardıktan sonra kullanılabilmesidir. Gün içerisinde sistem içerisindeki akışkan sıvı ısınır ve ısısının bir kısmını sistemde temas ettiği FDM'ye aktarır. FDM ısı enerjisini gizli ısı olarak toplar ve erir. Bulutlu saatlerde ve akşamları ise sistemdeki akışkan sıvının sıcaklığı FDM'nin gizli ısı olarak depoladığı ısıyı donarken ortama vermesi ile sabit tutulabilir.

Bu konudaki çalışmalar temel ısı transferi hesaplamalarından tam boyutlu ısı depolama sistemlerinde farklı FDM'lerin test edilmesine kadar çok çeşitlilik göstermektedir. FDM plaka tipi ısı değiştiricilerde ince düz plakalar arasına yerleştirilebildiği gibi küçük kürecikler veya bal peteği şeklinde yapılar içerisinde ısı değiştiricide akan ısı transfer sıvısı ile temasta bulunabilir veya daha komplike sistemlerde iki farklı FDM aynı ısı değiştirici içerisine yerleştirilebilir (Lacroix, 1993; Abe, 1986; Riahi, 1993; Ismail, 1999; Farid, 1986). Şekil 1.2 ve Şekil 1.3'de FDM'lerin ısı değiştiricilerde kullanılmasının basit çizimleri verilmektedir.



Şekil 1.2 : Düz plakalar arasına yerleştirilmiş FDM (Bailey, 1976).



Şekil 1.3 : İki farklı FDM içeren ısı depolama sistemi (Farid, 1986).

FDM'lerin kullanıldığı gizli ısı depolama destekli çalışan güneş enerjisi sistemleri ile görünür ısı depolama ile çalışan klasik sistemler arasındaki farklar yapılan araştırmalarda incelenmektedir. Karşılaştırmalı yürütülen bir çalışmada iki adet aynı sistemden biri FDM olarak alüminyum plakalar arasında parafin yüklü, bir diğeri ise su ile çalışan klasik sistem incelenmiştir. Birbiri ile eş ve düz güneş kolektörleri ile ısıtılan sistemlerle yapılan çalışmada modifiye ısı depolama sisteminin klasik sisteme göre ertesi günün sabahında daha fazla sıcak su sağladığı görülmüştür (Chaurasia, 2000).

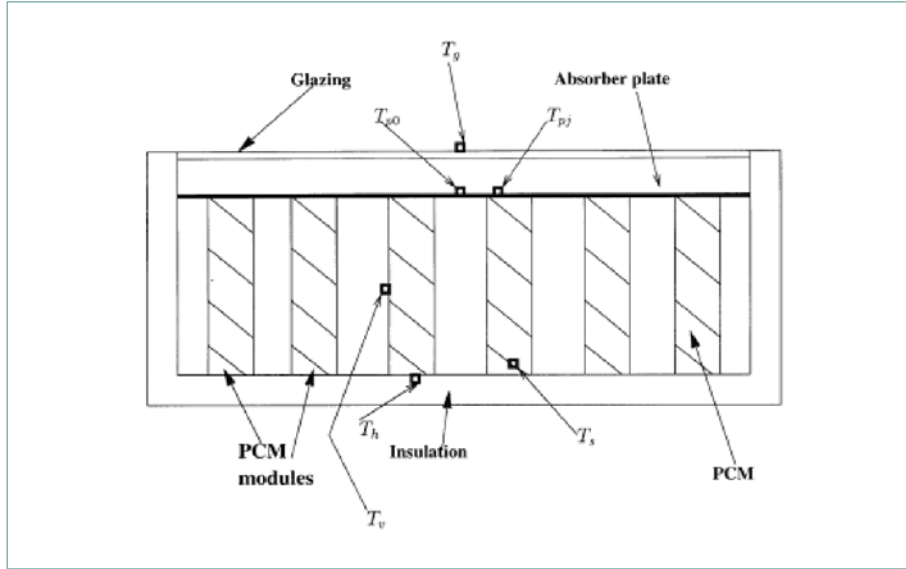
Mettawee ve Assassa (2006), kompakt FDM güneş kolektörlerinin termal performanslarını incelemiştir. Bu çalışmada enerjinin yüklenmesi ve boşaltılması süreçlerinde sıcaklık değişimleri güneşin gün içerisindeki yoğunluğu ile birlikte kaydedilmiştir. Kullanılabilir ısının kazanılması ile su akış hızı ve toplam ısı transfer katsayısı hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar enerji yükleme sırasında artan FDM kalınlığı ile ortalama ısı transfer katsayısının artan doğal konveksiyon sonucunda arttığını göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre kullanılabilir ısı kazanılması ısı boşaltılması sırasında artırılacak su akış hızı ile artmaktadır.

Sıvı akışkan ısıtmaya yönelik tasarlanabilen güneş enerjisi sistemleri, bunun haricinde havanın ısı aktarım akışkanı olarak kullanılmasına yönelik de tasarlanabilirler. Morrison (1978) ile Khalik ve Jurinak (1979), FDM içeren hava ısıtma sistemlerini incelemişlerdir. İki çalışmanın da ana hedefi FDM gizli ısısının ve erime sıcaklığının hava ısıtma sistemlerinde etkisini gözlemleyerek güneş enerjisi sistemlerinin verimlerine katkılarını incelemektir. Deneysel çalışmaların sonucunda iki grubunda vardığı nokta malzemelerin gizli ısıları yerine erime sıcaklıkları göz önünde bulundurularak seçilmeleri gerektiğidir.

Enibe (2002), doğal konveksiyonla çalışan hava ısıtma güneş enerjisi sistemlerinin gün içerisindeki performanslarını izlemiştir. FDM içeren sistemler 19°C ile 41°C arasında değişen sıcaklıklarda ve 4,9 - 19,9 MJ.m<sup>-2</sup> aralığında değişen günlük güneş radyasyonunda incelenmiştir. Isıtma ortamı olarak havanın kullanıldığı sistemlerde hava sıcaklığı 15°C arttırılabilmiş ve en yüksek termal verim % 50 düzeyinde gerçekleşmiştir. Bu tarz sistemler özellikle ekinlerin kurutulmasında, mesela güneş ışığı ile doğrudan temasa uygun olmayan aromatik veya tıbbi bitkiler için kullanılabilir. Aşağıda Şekil 1.4 ve Şekil 1.5'de çalışmada kullanılan sistemin fotoğrafı ve yan kesit çizimi bulunmaktadır.



**Şekil 1.4 :** Hava ısıtma sisteminin resmi: (A) ısı depolama ve diğer ekipmanları içeren kollektör, (B) ısıtılan hacim (Enibe, 2002).



Şekil 1.5 : Kollektör sisteminin kesit görünümü (Enibe, 2002).

### 1.2.2 Yapılardaki uygulamalar

FDM'lerin yapılarda kullanılmasının iki farklı amacı vardır. Bunlardan biri gündüzleri güneşin yaydığı doğal ısının kullanılması veya geceleri olan soğukun soğutma için kullanılması ile bunlar haricinde ısıtıcılar veya klimalar gibi ikincil kaynakların veriminin artırılmasıdır. Her iki durumda da sıcaklığın veya soğukun depolanması zamana ve enerji gücüne bağlı uygunluğu ve talebi karşılamak için avantajdır. Temel olarak üç farklı durum FDM'lerin kullanılması için uygundur.

- (i) Yapı duvarlarında FDM'ler
- (ii) Diğer yapı bileşenlerinde FDM'ler
- (iii) Sıcak ve soğuk depolama bileşenlerinde FDM'ler

#### 1.2.2.1 FDM - trombe duvarı

Trombe duvarı, sandviç şeklinde cam ve hava kanalları ile paketlenmiş bir pasif güneş enerjisi sistemidir. Yapının güneşe bakan kısmında bulunan kalın beton duvar bu sistemin bir parçasıdır ve tek veya çift kat cam ya da plastik takma kat ile paketlenmiştir. Güneş enerjisi duvar ile takma katlar arasında toplanır ve genellikle siyah renkte olan duvar toplanan ısıyı emer. Ortam sıcaklığının düştüğü akşam saatlerinde duvar yüzeyinden toplanan ısı yapının içerisine radyasyon şeklinde yayılır.

Geleneksel trombe duvarı güneş enerjisinin görünür ısı şeklinde depolanması esasına dayanır. Ancak, FDM trombe duvarı birim kütle başına daha fazla depolanabilir ısıya olanak sağladığı için geleceği olan bir yaklaşımdır. FDM yerleştirilmiş ve binanın güney cephesinde bulunan bu duvar geleneksel trombe duvarı gibi ısıyı radyasyon ile emer ve duvarın içerisindeki malzeme sıcaklık artışı ile erir. Faz değişim sıcaklığında malzemenin yüksek gizli ısı değeri birim kütle başına toplanan ısıyı arttırmaya önemli katkı sağlar. Bu durumda duvarda toplanan toplam ısı miktarı duvar ve FDM tarafından alınan görünür ısı ile FDM tarafından alınan gizli ısının toplamıdır.

Bourdeau (1980), bir anorganik FDM olan yedi sulu kalsiyum klorürü içeren trombe duvarını incelemiştir. Yapılan çalışmanın sonuçları göstermiştir ki 8,1 cm kalınlığındaki FDM'li duvar

40 cm kalınlığındaki normal trombe duvara göre daha iyi termal sonuçlar ve ısıtma performansı göstermektedir. Literatürde bugüne kadar yapılan çeşitli deneysel çalışmalara göre binaların güneş alan cephelerine yerleştirilen FDM'li trombe duvarları daha ince olmaları ve daha iyi termal performansları ile ısınmada arzu edilen sonuçlar sunmaktadırlar (Swet 1980; Ghoneim, 1991; Chandra, 1985).

### 1.2.2.2 FDM - alçıpan duvar

Alçıpan duvarlar hafif yapıların inşasında sıkça kullanılan malzemelerdir. Bu kadar sık kullanılan malzemelerde FDM'lerin kullanılması hafif yapıların termal özelliklerinin iyileştirilmesinde avantajlıdır.

Kedli ve Stovall (1989) ile Salyer ve Sircar (1990), parafin mum içerikli alçıpan duvarları ortam sıcaklığının pasif termal iklimlendirilmesi için kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmalarda sıvı FDM'nin alçıpanın gözenekli yapısına sonradan veya üretim esnasında eklenmesi ile yapılan yeni ürünlerin başarılı bir şekilde çalıştıklarını göstermişlerdir.

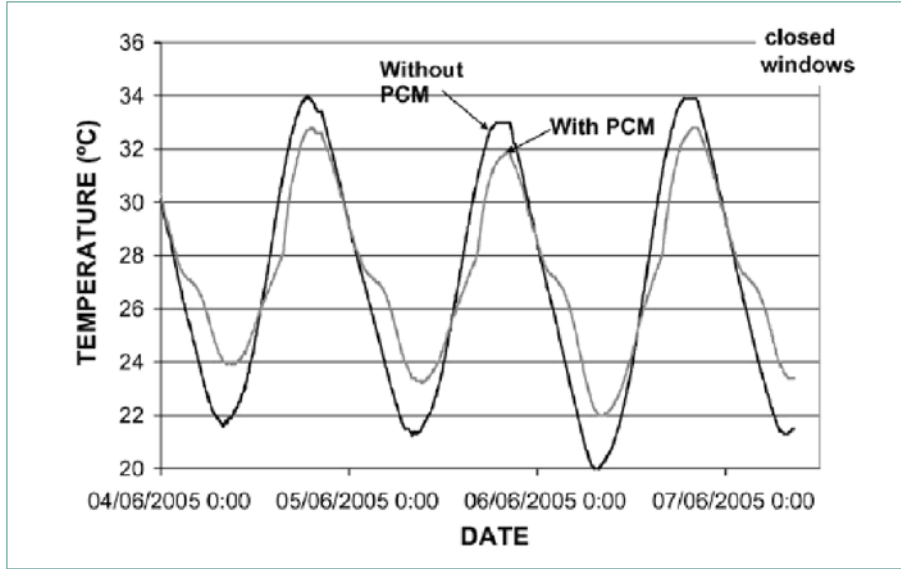
Neeper (2000), FDM alçıpan duvarların günlük sıcaklık değişimlerinde gösterdiği termal dinamikleri incelemiş ve FDM seçimi ile malzemenin katkısını özetlemiştir. Bu çalışmaya göre FDM'li duvarın günlük depolama kapasitesi 300 - 400 kJ/m<sup>2</sup>'dir ve aşırı yüklenme durumunda duvara gömülü malzeme tümüyle eriyememekte ve ısı değer sınırlanmaktadır.

1998 ve 2004 yılları arasında Almanya Devleti tarafından finanse edilen iki araştırma projesi sonucunda Knauf ve BASF firmaları bu alanda ürettikleri ürünler ile ticari çözümler sunmaktadırlar. BASF firması *Micronal PCM Smartboard* adı ile mikroenkapsüle FDM partikülleri içeren alçıpan duvarları piyasaya sunmaktadır. Standart boyutlarında 2,0 m x 1,25 m x 15 mm boyutlarında olan duvarlar 11,5 kg/m<sup>2</sup> birim ağırlığa sahiptir. İçlerinde kütlece % 26 FDM içeren ürün 28,7 kJ/kg ısı depolama hacmine sahiptir. Bu ısı depolama hacmi 1,5 cm kalınlığındaki alçıpan duvarı 9 cm kalınlığındaki beton duvara veya 12 cm kalınlığındaki tuğla duvara eş yapmaktadır (Mehling ve Cabeza, 2008).

### 1.2.2.3 FDM - beton duvar

Hadjieva ve arkadaşları (2000), sodyum tiyosülfat pentahidratın FDM olarak kullanıldığı beton-FDM kompozitlerinin termal özelliklerini ve performanslarını incelemişlerdir. Çalışmanın sonuçlarına göre gözenekli beton yapısının yüksek absorpsiyon alanı FDM'nin yapı içerisine yerleşimi için iyi bir destek matriksi oluşturmakta ve termal performansını olumlu etkilemektedir.

Cabeza ve arkadaşları (2007), gerçek boyutlardaki iki beton test binasını incelemişlerdir. Bu çalışmada kullanılan FDM BASF firmasının Micronal ürünüdür ve 26°C'de erime sıcaklığına sahip olan ürün 110 kJ/kg faz değişim entalpisine sahiptir. Çalışmada kullanılan her bir panel kütlece % 5 Micronal FDM içermektedir. Çalışmanın sonucuna göre FDM içeriği referans test binasına göre 4°C'ye kadar daha düşük ortam sıcaklığı sağlamış ve erime ve donma döngüleri 2005 senesi yaz ve ilkbahar dönemlerinde başarı ile gerçekleşmiştir. Şekil 1.6'da sıcaklık değişimi verilmektedir.



Şekil 1.6 : FDM'li ve FDM'siz güney duvarı sıcaklık değişimi (Cabeza, 2007).

### 1.3 Desteklenen Doktora Çalışmasının Amacı

Enerji ihtiyacının oldukça yükseldiği günümüzde sınırlı fosil yakıt kaynakları ve çevresel etkiler daha verimli enerji sistemlerinin geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Enerjinin yeni teknolojiler ile daha verimli kullanılması fosil yakıtlara olan bağımlılığın azalması açısından belli önemler arz etmektedir. Uygun teknolojiler ile ısı enerjisinin belli hacimlerde depolanabilmesi on yıllardır araştırmacıların üzerinde durduğu bir noktadır. Enerji giderlerinin azaltılması için önemli olan depolama ısı enerjisinin gizli ısı formunda depolanması ile sağlanabilir. Bu noktada Faz Değişim Malzemeleri ısı depolama araçları olarak kullanılabilir.

Bu araştırmada, yüksek ısı değerlere sahip yeni *Organik Faz Değişim Malzemelerinin* sentezlenmesi ile termal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmış ve 80°C'nin altında çalışacak malzemelerin geliştirilmesi ana hedef olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık aralığı güneş enerjisi için kullanılan sistemler ile ısı izolasyonu için kullanılan sistemlerin çalışma sıcaklıklarına karşılık gelmektedir. Bu alanda, ilk defa Baykut ve Aydın (1969) tarafından sentezlenen tetradekanolün yüksek zincir yağ asidi esterleri çalışma madde grubu olarak belirlenmiştir.

Yeni organik FDM'lerin araştırılması haricinde, çok iyi bir ısı izolasyon malzemesi olan poliüretan rijit köpüğün izolasyon kabiliyetinin iyileştirilmesine yönelik olarak FDM içerikli kompozitlerin araştırılmasına dönük çalışmalar da bu araştırmanın ikinci hedefini oluşturmaktadır. Bu ikinci hedefin amacı FDM'lerin ısı depolama özelliği ile köpüğün ısı depolama özelliğinin birleştirilerek daha iyi ısı depolama kabiliyeti olan yeni malzemelerin geliştirilmesidir. Bu sayede, katma değeri daha yüksek yeni ticari ürünlerin geliştirilmesine yönelik bu alanda ilk çalışma yapılmış olacaktır. Tümüyle ticari hammaddeler kullanılarak yapılması planlanan bu çalışmanın sonuçları ile *pilot ölçek üretim denemesine* hazır bir potansiyel yeni ürünün sunulması hedeflenmiştir.



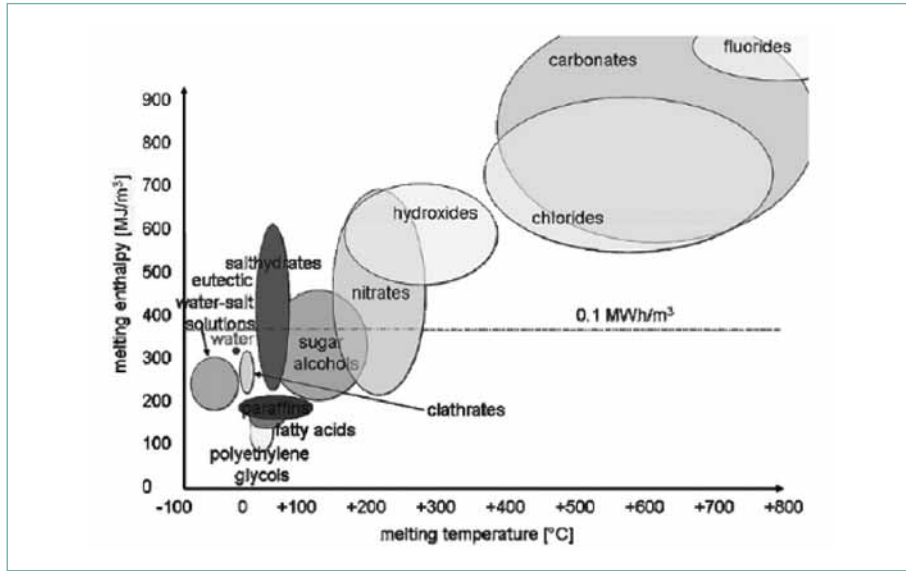
## 2. KATI - SIVI FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ

### 2. KATI - SIVI FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ

Binlerce yıldan beri en iyi bilinen ve en eski FDM *buz* dur. Buz, 0°C'de erir ve gizli ısı 333,5 kJ/kg'dır. Buz ile yapılan soğuk depolama gizli ısı kapasitesinin büyüklüğü yönünden çok etkilidir ve bugün, halen kullanılmaktadır. 0°C'nin altındaki sıcaklıklar için, genellikle su-tuz ötektik karışımları kullanılmaktadır.

19. yüzyılda, faz değişim malzemelerinin kullanımı nakil araçlarında ve demiryolu vagonlarında hacimsel ısıtmaya kadar genişlemiş ve 19. yüzyılın sonuna doğru soğuk alanların ateşle ısıtılmış tuğla veya taşlarla yapılan ısıtılmasına alternatif olarak ortaya çıkmıştır (Lane, 1983).

Yağ asitleri, parafinler, şeker alkollerini gibi organik maddeler ile yüksek oranda kristal suyu içeren tuz hidratları gibi anorganik maddeler 0°C ile 150°C sıcaklık aralığında kullanılmaktadırlar. Şekil 2.1'de FDM olarak kullanılabilen madde sınıflarını ve kullanıldıkları sıcaklık ile gizli ısı aralıkları verilmiştir.



Şekil 2.1 : FDM sınıflandırması ve bu sınıfların yaklaşık erime sıcaklıkları ile entalpileri (Mehling ve Cabeza, 2008).

### 2.1 Maddelerin Sınıflandırılması

Faz Değişim Malzemeleri genel olarak organik, anorganik ve ötektik malzemeler olmak üzere üç grupta sınıflandırılırlar.

Organik maddelerin erime noktaları, kendiliğinden kristallenme (çekirdeklenme) ve genel olarak içinde buldukları kaba karşı korozif olmama özellikleri ile uygundur. Kendiliğinden kristallenme organik maddelerin önemli bir özelliğidir ve donma sırasında aşırı soğumanın çok az olması veya hiç olmaması anlamına gelir.

Organik maddelerle karşılaştırıldığında, anorganik maddeler genellikle birim kütle için onlarınkine yakın erime entalpilerine sahiptirler. Ancak, yüksek yoğunlukları nedeni ile birim hacim için daha büyük erime entalpilerine sahiptirler ve aynı büyüklükte termal yük için daha küçük hacim işgal ederler. Bu maddelerin başlıca dezavantajı korozif davranışlarıdır. Anorganik maddeler kimyasal su içeriklerini birkaç termal çevrim periyodu sonunda kaybetmeye başlarlar ve depolama ortamını asidik ve korozyon yapıcı kılarlar. Bazı FDM - metal bileşimlerinde ciddi korozyon gelişebilir (Farid, 2004).



Bir ötektik, iki veya daha fazla bileşenin en düşük erime bileşimidir. Bileşenlerden her biri kristallenme sırasında bu bileşenlerin uygun karışımını oluşturacak şekilde erir ve donar. Bu nedenle, faz ayrılması olmaksızın hepsi aynı anda katılırlar. Ötektik su - tuz çözeltileri 0°C'nin altında erime sıcaklığıdır, çünkü tuz eklenmesi ile suyun erime sıcaklığı düşmektedir. Ötektik su - tuz çözeltilerinin termal iletkenliği suyunkine yakındır ve su gibi onlar da erime ve katılma sırasında benzer hacimsel değişimler gösterirler (Kenisarin, 2007).

### 2.1.1 Anorganik faz değişim malzemeleri

Hidrate tuzlar yüksek hacimsel depolama yoğunlukları ve göreceli yüksek ısısal iletkenlikleri nedeni ile ısı enerjisini depolamada ilgi çekici malzemelerdir. Öte yandan, bunların kararlı olmamalarından, termal çevrim işlemleri sırasında su kayıplarından ve yüksek aşırı soğuma özelliklerinden dolayı dezavantajları vardır. Tuz genellikle buhar basıncını düşürdüğünden buhar baskıları sudan düşüktür. Bunlar erime katılma sırasında % 10'a kadar hacim değişikliğine uğrarlar (Kenisarin, 2007).

Ağırlıkça %44 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve %56 H<sub>2</sub>O içeren Glauber tuzu (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O) araştırmacılar tarafından çalışılan en eski anorganik FDM den biridir (Telkes, 1952). Erime sıcaklığı yaklaşık 32,4°C'dir ve gizli ısı yüksek olup 254 kJ/kg'dır. Bu madde ısısal enerji depolaması için en ucuz malzemelerden biridir. Ancak, faz ayrılması ve aşırı soğuma özellikleri kullanımını sınırlar (Biswar, 1977).

Bu noktada, faz ayrılmasını ve anorganik FDM'nin aşırı soğuma sorunlarını etrafıca analizlemek anlamlıdır. Daha düşük kristal suyu içerikli tuz hidratlarının oluşmasının işlemleri tersinir olmaktan çıkarması ve onların depolama etkinliklerinin azalması ile sonuçlandığından tuz hidratların yüksek depolama yoğunluğunu sağlamak ve korumak zordur ve bu kabiliyeti çevrimlerle genellikle düşer. Ayrıca, düşük hidratlı tuzların oluşması açığa çıkan kimyasal su içeriği nedeni ile ortamın asitliğini artırır. Korozyon yapıcı özelliği nedeni ile bu durum kapsülleme materyali için ciddi olabilir.

Bu sorunları yenmek için birçok araştırmacı, birbiriyle karışmayan bir ısı aktarım sıvısı ile hidrate tuz çözeltilisi arasında yapılan doğrudan temaslı ısı aktarımı üzerinde çalışmışlardır. Sıvıyla sağlanan karışma aşırı soğumayı en aza indirmekte ve faz ayrılmasını engellemektedir (Fouda, 1984; Farid, 1994).

Karıştırılmayan ısı depolama sistemlerinde, aşılama ajanlarının ve stabilizörlerin gelişmesi faz ayrılması ve aşırı soğumayı önlemek için önem kazanmıştır. Ryu ve arkadaşları (1992), bir çok hidrate tuz için kullanılabilir uygun kalınlaştırıcı ve çekirdeklendirme ajanı üzerine yoğun çalışmalar yapmıştır.

Gelişmiş özellikli veya farklı erime sıcaklıklı anorganik malzemeler, farklı anorganik maddelerin karışımlarını hazırlayarak geliştirilmiştir. CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O nun erime davranışı NaCl ve KCl eklenmesi ile erime sıcaklığında önemli bir değişim olmaksızın iyileştirilmiştir (Lane, 1992). Ağırlıkça, % 58,7 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ve % 41,3 MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 'dan oluşan ötektik karışım onu oluşturan anorganik bileşenlerden çok daha düşük erime sıcaklığına sahiptir. Oluşan yeni ötektik karışımın erime noktası 58°C'dir ve gizli ısı 120-132 kJ/kg'dır. Ana bileşen Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O nın erime noktası 89,5°C'den 58°C'ye düşmektedir (Zhang, 1999). Birçok anorganik FDM'nin ve karışımlarının ısısal özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Madde	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Gizli Isısı (kJ/kg)	Kaynak
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	117	168,6	(Lane, 1980)
Mg(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O	89	162,8	(Zhang, 1999)
Ba(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	78	265,7	(Lindner, 1996)
CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	29	190,8	(Lane, 1980)
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	48	201-206	(Zhang, 1999)
Na(CH <sub>3</sub> COO).3H <sub>2</sub> O	58	245 ± 9	(Hong, 2004 )
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	36	265	(Telkes, 1975)
Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O	70	184	(Heckenkamp, 1997)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O	33	247	(Heckenkamp, 1997)
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	36,4	147	(Hawes, 1993)
CaBr <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	34	115,5	(Dincer, 2002)
(NH <sub>4</sub> )Al(SO <sub>4</sub> ).6H <sub>2</sub> O	95	269	(Heckenkamp, 1997)
K F.4H <sub>2</sub> O	18,5	231	(Hawes, 1993)
60% Na(CH <sub>3</sub> COO).3H <sub>2</sub> O +40% CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	30	200,5	(Li, 1991)
61.5% Mg(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O + 38.5% NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	52	125,5	(Lane, 1980)
47% Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O + 33% Mg(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O	30	136	(Abhat, 1983)
53% Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O + 47% Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .9H <sub>2</sub> O	61	148	(Abhat, 1983)
66.6% CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O + 33.3% MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	25	127	(Heckenkamp, 1997)

**Tablo 2.1 :** Bazı anorganik FDM'lerin ve karışımlarının termal özellikleri.

### 2.1.2 Organik faz değişim malzemeleri

Organik maddeler arasında yağ asitleri ve parafinler araştırmacılar tarafından en fazla ilgi gösterilen maddelerdir. Bu maddelerin anorganik maddelere göre ana üstünlükleri, onların termal kararlılıkları ve korozyon yapıcı olmamalarıdır.

Yağ asitleri yüksek gizli ısıları, enerjiyi absorbe etme ve geri salma sırasındaki sabit sıcaklık karakteristikleri ve enerji depolamadaki düşük maliyetleri nedeni ile tercih edilmektedir. Yağ asitleri uygun erime noktaları, iyi kimyasal kararlılıkları ve zehirli olmamaları nedeni ile birçok FDM'den daha üstün özelliklere sahiptir (Sarı, 2001). Yağ asitlerinin erime sıcaklıkları -5°C'den 71°C'ye ve gizli ısıları 45 kJ/kg'dan 210 kJ/kg'a kadar değişmektedir (Kenisarin, 2007). Ek olarak, inşaat malzemelerinin FDM'ler ile uyumluluğu uzun süre başarılı ısı depolama uygulamaları için çok önemli bir kriterdir. Duvarlarda yağ asitleri ile empenye karışımların kullanılması oda sıcaklığını rahatlık verici bir aralıkta tutmak için gerekli soğutma fonksiyonlarını yerine getirir (Neeper, 2000).

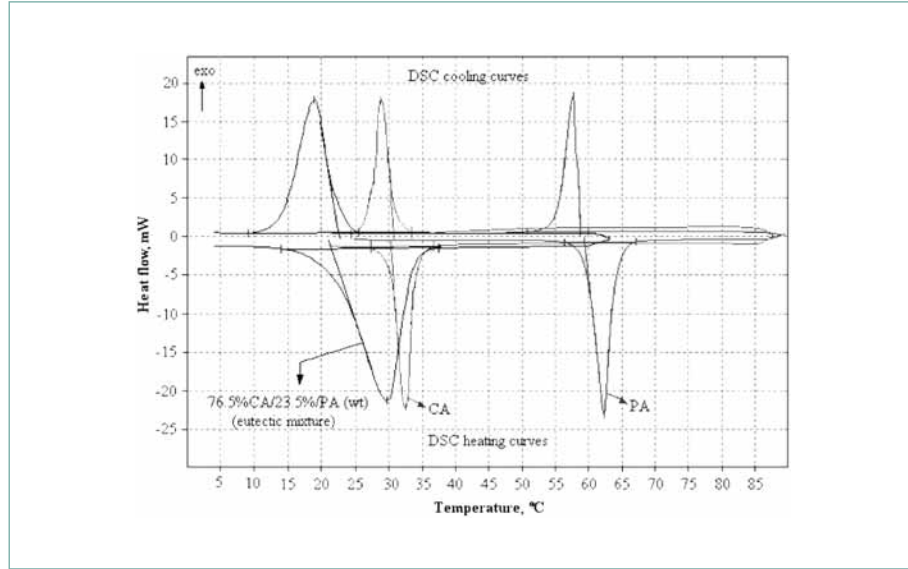
Kaprik, laurik, palmitik ve stearik asitlerin ve onların ikili karışımlarının termal özellikleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Sonuçlar, onların alan ısıtma uygulamalarında gizli ısı termal

enerji depolanması için çekici malzemeler olduğunu göstermiştir. Yağ asitlerinin erime sıcaklıkları 30°C'den 65°C'ye ve gizli ısıları 153 kJ/kg'dan 182 kJ/kg'a kadar değişmektedir (Feldman, 1989).

Yağ asitlerinin ötektik karışımlarının termal özellikleri de geniş olarak araştırılmıştır. Kaprik ve palmitik asitlerin ötektik karışımı % 76,5 kaprik ve % 23,5 palmitik asit bileşimindedir. Ötektik karışımın erime noktası 21,85°C ve gizli ısı 171,22 kJ/kg'dır (Sarı, 2008). Bir diğer ötektik karışım % 61,5 kaprik asit ve % 38,5 laurik asitten oluşmaktadır. Bu bileşim 19,1°C'de sabit sıcaklıkta erimekte olup gizli ısı 132 kJ/kg'dır (Kauranen, 1991). Şekil 2.2, kaprik ve palmitik asitlerin ötektik karışımının onu oluşturan bileşenlerine karşı ısı akış eğrilerini göstermektedir. Bazı yağ asitlerinin ve ötektik karışımlarının ısıl özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Madde	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Gizli Isısı (kJ/kg)	Kaynak
n-Oktanoik Asit (Kaprilik Asit)	16	149	(Abhat, 1983)
n-Dekanoik Asit (Kaprik Asit)	21,5	153	(Lane, 1980)
n-Dodekanoik Asit (Laurik Asit)	42-44	178	(Abhat, 1983)
n-Tetradekanoik Asit (Miristik Asit)	58	187	(Lane, 1980)
n-Hekzadekanoik Asit (Palmitik Asit)	64	185	(Lane, 1980)
n-Oktadekanoik Asit (Stearik Asit)	69	202,5	(Lane, 1980)
Oleik Asit (cis-2-Oktadesenoik Asit)	-5	75,5	(Cedeno, 2001)
62.6 % Laurik Asit + 37.4 % Miristik Asit	32,6	156	(Kauranen, 1991)
34 % Miristik Asit + 66 % Kaprik Asit	24	147,7	(Lane, 1980)
64 % Miristik Asit + 36 % Stearik Asit	44	182	(Sarı, 2005)
58 % Miristik Asit + 42 % Palmitik Asit	43	170	(Sarı, 2005)

**Tablo 2.2 :** Bazı yağ asitlerinin ve karışımlarının termal özellikleri.



**Şekil 2.2 :** Kaprik ve palmitik asitlerin ve onların ötektik karışımının ısı akış eğrileri (Sarı, 2008).

Parafinler kütlelerine göre iyi depolama yoğunluğu ve az aşırı soğuma ile uygun erime ve katılaşma gösterirler. Öte yandan, bunların termal iletkenlikleri anorganik malzemelere göre çok düşüktür. Ancak, bunlar kimyasal olarak çok kararlıdır ve çoğu kimyasal reaksiyon vermezler.

Saf parafin pahalı bir maddedir. Bu nedenle, bugün gizli ısı depolaması için parafin mumları (vaksları) çoğunlukla kullanılırlar. Parafin mumu çoğunlukla düz zincirli n-alkanların bir karışımıdır. Artan zincir uzunluğu ile erime sıcaklığı ve gizli ısı değerleri yükselir. Ucuz olup, yaklaşık 200 kJ/kg civarında iyi termal depolama kapasitelerine sahiptirler. Aşırı soğumaları ihmal edilebilir düzeydedir, faz geçişleri sırasında faz ayrılmaları olmaz ve kararlılıkları onların en büyük avantajıdır. Ancak, parafin mumlarının termal iletkenlikleri saf parafinlerde olduğu gibi düşüktür ve yaklaşık 0,2 W/m°C'dir. Parafin mumları ılımlı derecede alevlenebilirler. Bu istenmeyen özellikleri mumun veya depolama ortamının biraz iyileştirilmesi ile kısmen giderilebilir (Farid, 2004; Sharma, 2009). Bazı parafinlerin termal özellikleri Tablo 2.3'de verilmiştir.

Polietilenglikoller bir diğer malzeme grubu olup, ticari olarak üretilen ve oldukça ucuz olan malzemelerdir. Bu maddeler parafin mumları gibi etraflıca araştırıldıklarından ısısal enerji depolaması için kolayca temin edilirler. Bu maddeler ortalama 200 g/mol'den 35000 g/mol'e kadar molekül tartılı olarak temin edilebilirler. 200 g/mol ve 400 g/mol ortalama molekül tartılı polietilenglikoller oda sıcaklığında sıvıdır. 4000 g/mol'ün üzerindeki molekül tartılı bütün polietilenglikollerin erime sıcaklığı 58 - 65°C'dir (Mehling ve Cabeza, 2008). Bazı polietilenglikollerin ısısal özellikleri Tablo 2.3'de verilmiştir.

Madde	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Gizli Isısı (kJ/kg)	Kaynak
Tetradekan	5,8	227	(Himran, 1994)
Hekzadekan	18	236	(Himran, 1994)
Oktadekan	28	244	(Himran, 1994)
Dokosan	44	252	(Himran, 1994)
Parafin C <sub>16</sub> -C <sub>28</sub>	42-44	189	(Abhat, 1983)
Parafin C <sub>20</sub> -C <sub>33</sub>	48-50	189	(Abhat, 1983)
Parafin C <sub>22</sub> -C <sub>45</sub>	58-60	189	(Abhat, 1983)
Poliglikol E400	8	99,6	(Dinçer, 2002)
Poliglikol E600	22	127,2	(Dinçer, 2002)
Poliglikol E6000	66	190	(Dinçer, 2002)

**Tablo 2.3 :** Bazı parafinlerin ve polietilenglikollerin termal özellikleri.

Yağ asidi esterleri oldukça yeni bir sınıftır ve literatürdeki ısıl veriler çok sınırlıdır. Ancak, bu maddeler, literatür verilerine göre, parafinler ve tuz hidratları için bir rakip olarak kabul edilebilir. Bugün, araştırmacılar çoğunlukla stearik ve palmitik asitlerin düşük zincirli yağ asidi esterlerine odaklanmışlardır. Bu yeni malzemelerin erime noktaları 20°C'den 40°C'ye, gizli ısıları ise 180 kJ/kg'dan 200 kJ/kg'a kadar değişmektedir (Suppes, 2003). Bu ısıl özellikler ticari ürünlerde artan safsızlık konsantrasyonu ile düşmektedir (Feldman, 1986; Feldman, 1995). Düşük zincirli diesterler bir diğer yağ asidi türevidir ve son yıllarda araştırılmaktadır (Li, 2007; Alkan, 2008). Bazı düşük zincirli yağ asidi esterlerinin ısıl özellikleri Tablo 2.4'de verilmiştir.

Madde	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Gizli Isısı (kJ/kg)	Kaynak
Metil Palmitat	29	199	(Suppes, 2003)
Metil Stearat	38	208	(Suppes, 2003)
Etil Palmitat	23	182	(Suppes, 2003)
Etil Stearat	33	188	(Suppes, 2003)
Metil Oleat	-36	144	(Suppes, 2003)
Etilenglikol Distearat	65	215	(Alkan, 2008)
Etandiol Distearat	56	189	(Li, 2007)
Butandiol Distearat	46,5	181	(Li, 2007)
Hekzandiol Distearat	38,5	164	(Li, 2007)
Oktandiol Distearat	41,4	156	(Li, 2007)
Dekandiol Distearat	49,8	134	(Li, 2007)

**Tablo 2.4 :** Bazı düşük-zincirli yağ asidi esterlerinin termal özellikleri.

## 2.2 Ticari Faz Değişim Malzemeleri

Bugün, piyasadaki faz değişim malzemelerinin başlıca üreticileri ve pazarlamacıları Cristopia (Fransa), TEAP Energy (Avustralya), Rubitherm GmbH (Almanya), EPS Ltd. (İngiltere), PCM Thermal Solutions (ABD), Climator (İsveç) ve Mitsubishi Chemical (Japonya) dir. Ticari FDM'nin çoğu tuz hidratları, parafinler ve ötektik su-tuz çözeltileridir. Ancak, bunlar saf kalitede materyaller değildir. Tuz hidratlarına ekseriya bir aşılandırıcı eklenmiştir ve materyal farklı baz materyalleri ile jelleştirilmiş veya kalınlaştırılmıştır. Öte yandan, parafin esasına dayanan bir ürün saf alkanlar çok pahalı olduğu için farklı alkanların bir karışımıdır (Farid, 2004).

Ticari FDM'ler -40°C ile 120°C arasında çalışmaktadırlar. Ticari FDM'nin fiyatları 0,5 Euro/kg ile 10 Euro/kg arasında değişmektedir ve bu durum FDM'nin uygulamalarında fiyat ve uygunluğu etkilemektedir. Bugün İstanbul'da elektrik enerjisi fiyatı evsel kullanım için yaklaşık 0,065 Euro/kWh dir. Bunun anlamı 3600 kJ enerjinin fiyatının 0,065 Euro olmasıdır. Eğer, 180 kJ/kg lık ortalama depolama yoğunluğuna sahip bir FDM dikkate alınır, 20 kg FDM 3600 kJ veya 1 kWh depolamak için gerekli olacaktır. Bu miktarda FDM'nin bedeli 20 kg x 0,5 Euro = 10 Euro'dur. Eşdeğer enerjideki ısıyı depolamak için 154 termal çevrim gereklidir. Burada ek ilk yatırım bedelleri dikkate alınmamıştır. Bu durum, bugünün enerji fiyatları ile irdelenirse, FDM kullanarak mevsimsel depolamanın ekonomik olmaktan uzak olduğunu gösterir. Ancak, eğer bir uygulama enerji şebekesi ile ilişkili değilse ekonomik durum çok daha anlamlı olur. Örneğin, FDM'lerin güneş enerjisi uygulamalarında kullanılması, sıcak ve soğuk iklimler için termal depolar veya yeni tür tekstil malzemesinin imali gibi durumlar ticari FDM'lerin kar getirici olduğu iyi alanlardır. Bazı ticari FDM'lerin ısısal özellikleri Tablo 2.5'de verilmiştir.

Üretici Firma / Ürün	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Gizli Isısı (kJ/kg)	Kaynak
A 32 / EPS Ltd.	32	215	Url-1
A 39 / EPS Ltd.	39	190	Url-1
A 42 / EPS Ltd.	42	195	Url-1
S 7 / EPS Ltd.	7	120	Url-1
S 32 / EPS Ltd.	32	186	Url-1
S 46 / EPS Ltd.	46	190	Url-1
RT 21 / Rubitherm	21	134	Url-2
RT 27 / Rubitherm	27	179	Url-2
RT 42 / Rubitherm	41	174	Url-2
RT 52 / Rubitherm	52	173	Url-2
ClimSel C7 / Climator	7	140	Url-3
ClimSel C28 / Climator	28	162	Url-3
ClimSel C32 / Climator	32	162	Url-3
ClimSel C48 / Climator	48	227	Url-3

**Tablo 2.5 :** Bazı ticari FDM'lerin termal özellikleri.

## 2.3 FDM'lerin Termal Çevrimlerdeki Kararlılığı

İdeal bir FDM'nin Bölüm 1.1.4'de verilen özelliklerinin dışında FDM, termal çevrim sayısına bağımlı olarak onun ısısal güvenilirliğini göstermek üzere uzun dayanımlı termal performansa sahip olmalıdır. Tekrarlanan erime ve donma işlemlerinden sonra gizli ısı değerlerindeki ve faz değişim sıcaklıklarındaki değişikliklerin en düşük düzeyde olduğu gözlenmek istenir.

Bu bakımdan, gerçek bir termal enerji sisteminde kullanılmasından önce erime gizli ısısındaki ve erime sıcaklığındaki değişimleri araştırmak üzere hızlandırılmış ısısal çevrim denemeleri yapılmalıdır.

Farklı FDM'lerin termal güvenilirliğini denemek üzere bir çok çalışma vardır.  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ya kararlılığını arttırmak üzere NaCl ilavesinin 1000 termal çevrimden sonra dahi çok kararlı bir materyal olduğu bulunmuştur (Kimura, 1984). Gibbs ve Hasnain (1995), parafinlerin çok iyi termal kararlılığa sahip olduğunu teyit etmişlerdir. Sharma ve arkadaşları (2002), ticari asetamid, stearik asid ve parafin mumunun erime gizli ısısındaki ve erime sıcaklığındaki değişimleri çalışmak üzere 1500 hızlandırılmış termal çevrim denemesi yapmışlardır. Araştırmacılar, ısısal çevrim işlemleri sırasında parafin ve asetamidin anlamlı derecede iyi ısısal kararlılık gösterdiğini bulmuşlardır.

Sarı (2003), stearik, palmitik, miristik ve laurik asitlerin ısısal güvenilirliğini çalışmışlardır. Yağ asitleri 120, 560, 850 ve 1200 termal çevrime tabi tutulmuş ve termal performanstaki değişimler tayin edilmiştir. 1200 termal çevrim sonunda erime sıcaklıkları yukarıdaki sıra ile  $7,87^\circ\text{C}$ ,  $5,84^\circ\text{C}$ ,  $6,78^\circ\text{C}$  ve  $1,38^\circ\text{C}$  azalmıştır. Gizli ısı değerlerindeki değişimler de aynı sıra ile - % 1,0, -% 12,9, -% 12,1 ve -% 11,3 olarak bulunmuştur. Deneme sonuçlarına göre, artan termal çevrim sayısı ile yağ asitlerinin gizli ısısının azaldığı sonucuna varılmıştır. Ancak, bunun kuralı gözlenmemiştir. Azalma derecesi artan çevrim sayısı ile ilişkili değil, düzensiz bulunmuştur. Örneğin, miristik asidin gizli ısısındaki azalma 560, 850 ve 1200 termal çevrim sonucunda sırasıyla -% 1,3, -% 20,2 ve -% 12,1'dir. Bazı yağ asitleri için değişik çevrim sayılarından sonra gözlenen gizli ısı değerleri Tablo 2.6'da verilmiştir.

Döngü Sayısı	Stearik Asit	Palmitik Asit	Miristik Asit	Laurik Asit
0	159,3	197,9	181,0	176,6
120	164,6	188,4	179,4	169,7
560	131,7	175,4	178,6	127,6
850	163,4	169,5	144,5	153,4
1200	157,7	172,4	159,1	156,6

**Tablo 2.6 :** Tekrarlanan ısısal çevrimler ve entalpi değerleri (kJ/kg) (Sarı, 2003).

Sarı (2004), bazı yağ asitlerinin ötektik karışımlarının 360 termal çevrime kadar termal güvenilirliğini incelemiştir. Ötektik karışımların erime sıcaklıklarında artan termal çevrim sayısı ile değişiminin düzgün olmadığı bulunmuştur. Ancak, erime noktalarında önemli değişim gözlenmemiştir. Öte yandan, gizli ısı değerlerindeki değişimler 360 termal çevrimden sonra - % 18'den % 2,9'a kadar olmaktadır.

#### 2.4 Faz Değişim Malzemelerinin Kapsüllenmesi

FDM'nin sıvı fazının kaybını engellemek ve FDM materyalini çevresinden izole etmek için, FDM'ler ısısal uygulamalardan önce kapsüle alınma ihtiyacı gösterebilirler. Bu yüzden, kapsüle almanın ve materyallerin tasarımı uygun bir kullanım için şarttır. Kapsülün yüzeyi bir ısı aktarım yüzeyi olarak görev yapar ve bazı hallerde, bu yüzey örneğin mekanik kararlılığı arttıran bir yapısal element gibi davranır.

Uygulama alanına bağlı olarak, FDM depolama ortamının ihtiyaçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Kuvvet, esneklik, korozyona dayanıklılık ve ısısal kararlılık gereksinimlerinin karşılanması;
- FDM'nin çevre ile zararlı etkileşimlerinden korunması için bir engel görevi yapmak;
- Isı aktarımı için yeterli yüzeyi sağlamak;

- Yapısal kararlılığı ve kolayca ele alınabilirliğini sağlamak.

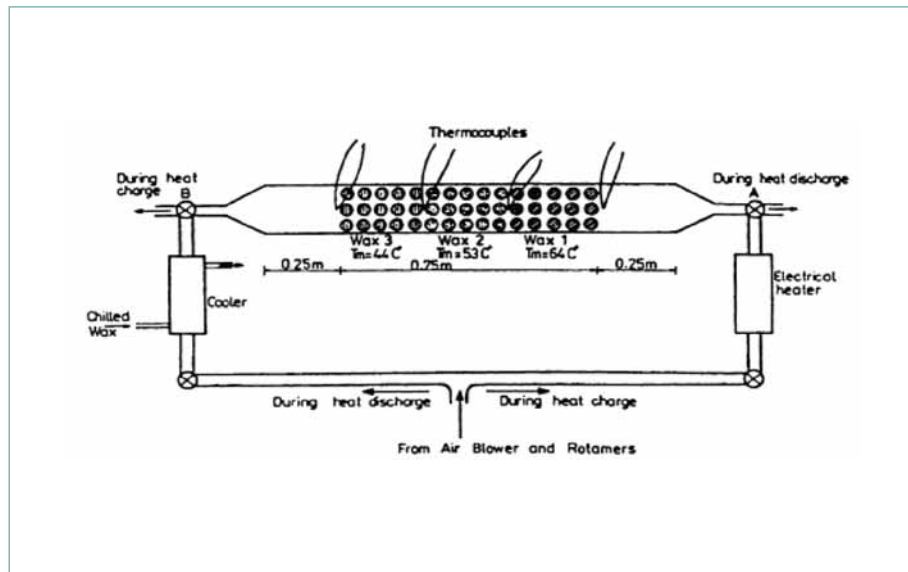
Kapsülendirme için başlıca iki farklı teknik kullanılır. Bunlar *makrokapsülleme* ve *mikrokapsülleme* dir.

#### 2.4.1 Makrokapsülleme

Makrokapsülleme, FDM'yi birkaç mililitreden birkaç litreye kadar değişen büyüklükte bir makroskopik kaba doldurmak demektir. Makrokapsüllerin şekli, doğru açılı panellerden kürelere veya belirgin bir şekli olmayan küçük keselere kadar değişir. Makrokapsülleme, FDM'lerin konulacağı keseler ve kaplar birçok tip ve boyutta olduğundan çok yaygındır. Başarılı bir makrokapsüllemenin sırrı istenen uygulamaya en uygun olacak şekilde planlanmış olanı yapmaktır. Sıvı FDM'nin kaybını en aza indirmek ve çevresi ile temas etmesi ile bileşiminin değişimini engellemek daima tercih edilir.

Makrokapsülleme ısı değiştiricilerin yer aldığı pasif veya hava ile soğutmalı sistemlerde ve güneş enerji sistemlerinde yaygın olarak kullanılır. FDM genellikle kaplar arasındaki boşluklardan ısı aktarım sıvısının aktığı düz tipli ısı değiştiricilere benzeyen bir dizi ince düz kabın içine konulur (Farid, 1998; Vakılaltojjar, 2001). Bir başka seçenek olarak, FDM tüpler boyunca veya enine olarak ısı aktarım sıvısının boş hacimlerden aktığı küçük çaplı tüplere konulur (Farid, 1989). FDM ler bir tüp ısı değiştiricisi ve onun dış kabı arasına konulabilir (İsmail,1999). Isı aktarım hızında en büyük gelişme, ısı aktarım yüzeyindeki artışın ısı aktarım hızını iyileştirmesi nedeni ile, FDM'leri küçük plastik küreler içinde bir yüklü yatak ünitesi vermek üzere kapsüllemekle (sarmakla) elde edilebilir (Saitoh, 1986).

Daha sonra Farid ve arkadaşları (1990) tarafından iyileştirildiği gibi, farklı erime sıcaklıklı üç tip mum ile doldurulmuş düşey tüplerden oluşan bir ısı değiştirme ünitesi kullanılabilir. Üç farklı mum ile doldurulmuş bir ısı değiştirme ünitesi Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : Üç farklı mum kullanan deneysel FDM depolama sistemi (Farid, 1990).



### 2.4.2 Mikrokapsülleme

Mikrokapsülleme, 1 µm'den 1000 µm'ye kadar çaplı katı ve sıvı taneciklerin katı bir kabukla kaplanmasıdır. Mikrokapsüllemede kullanılan fiziksel işlemler püskürtmeli kurutma, santrifüj ve akışkan yataklı işlemler ile kaplama işlemleridir. Kullanılan kimyasal işlemler jelatin ile birlikte kaplama, bir poliamid veya poliüretan kabuk elde etmek üzere ara yüzde polikondensasyon, amino reçineleri ve diğerleri ile polikondensasyondan dolayı çöktürme gibi işlemlerdir.

Mikrokapsüllemenin üstünlükleri kapsüllerin yüksek (yüzey:hacim) oranından ve faz ayrılması mikro ölçek boyutunda sınırlı olduğundan daha iyi termal güvenilirliğe sahip olmasından dolayı çevreye olan ısı aktarımındaki iyileşmelerden ileri gelmektedir. Ancak, mikrokapsüller için potansiyel çekince aşırı soğuma davranışlarının gerçekleşme olasılığının artmasıdır.

Birlikte çökmede, üre - formaldehid reçinesi veya melamin - formaldehid reçinesi gibi birçok ürün duvar materyali olarak kullanılabilir. Birinci adım çekirdek materyali sulu bir jelatin çözeltisi içinde duvar materyalinin çözeltisinin sıvı olduğu 40 - 60°C aralığında disperse etmektir. İşleme pH'ı ve polimer konsantrasyonunu sıvı bir kompleks ortak karışım oluşacak şekilde ayarlamaktır. Bu oluşum gerçekleştikten sonra, sıvı oda sıcaklığına soğutulur. Son adım sertleştirme ve mikrokapsüllerin ayrılmasıdır. Sertleştirme işlemi duvar materyalini zincirdeki amino grupları ile reaksiyona girerek çapraz bağlanma yapacak olan formaldehid kullanarak yapılır. Bundan sonra, pH NaOH çözeltisi kullanarak 9 - 11'e yükseltilir. Sonra kapsüller 5-10°C'ye soğutulur ve bu sıcaklıkta 2 - 4 saat tutulur (Özonur, 2006).

FDM'lerin düzenli bir polimer filmin mikrogözenekleri içinde kapsüllemesi Stark (1990) tarafından araştırılmıştır. Parafin mumunun ve yüksek yoğunluklu polietilen mumun solvent değiştirme tekniği kullanarak düzenli bir ekstrude polimer filmi içine başarı ile sokulması ile hacimsal olarak % 40 düzeyinde FDM içeren mikrokapsüller elde edilmiştir.

Royon ve arkadaşları (1997), düşük sıcaklık depolaması için yeni bir malzeme geliştirmişlerdir. Polimerizasyon işlemi sırasında poliakrilamidin üç boyutlu ağı içine su, FDM olarak sokulmaktadır. Son materyal iyi şekillenmiş, destek yapı ve kaplama istemeyen ve dolayısıyla doğrudan kullanılabilen bir malzemedir.

Hong ve Xin-shi (2000), yüksek yoğunluklu polietilenin (HDPE) destek materyali olduğu ve parafinin ince dağılmış bir faz değişim materyali olduğu bir faz değişim bileşimi geliştirmişlerdir. Bu yeni jenerasyon faz değişim materyali doğrudan temaslı ısı değiştiricilerdeki uygulamalar için çok uygundur. % 75 parafin ve % 25 HDPE karışımı gizli ısı 157 kJ/kg olan bir ötektik faz değişim materyalidir ve bu ısı depolama kapasitesi parafinin 199 kJ/kg değerinden düşük olmakla birlikte 57°C'deki geçiş sıcaklığı parafinininkine yakındır.

## 3. DENEYSEL MATERYAL VE METOD

### 3. DENEYSEL MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada 9 adet yüksek saflıkta laboratuvar sentez yüksek zincir yağ asidi esteri ve 1 adet ticari ürün olmak üzere toplam 10 organik malzeme, farklı mühendislik tasarımlarında kullanılmak üzere ısı enerjisinin depolanması amacıyla incelenmiştir. İlk defa Baykut ve Aydın (1969) tarafından sentezlenen bu maddeler bu çalışma kapsamında aynı sentez yöntemi kullanılarak yeniden sentezlenmiş ve termal analizleri yapılmıştır. Bu kapsamda, miristil alkolün 12 karbonlu laurik asitten 20 karbonlu arahidik aside kadar olan yüksek zincir ester grubu araştırılmıştır. Laboratuvar sentez için kullanılan hammaddeler Sigma-Aldrich firmasından alınmış yüksek saflıktaki alkol ve asitlerdir.

Ticari ürün, Cognis Kimya A.Ş. (Gebze/Kocaeli)'nin *Cetiol MM* isimli ürünüdür ve laboratuvar sentez malzemelerin bir tanesinin ticari ölçekte üretilen karşılığıdır. İçerdiği safsızlıklar haricinde ürünün ana yapısı uygundur ve bu malzeme ayrıca çalışmanın ikinci kısmında da yoğun olarak kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmını oluşturan poliüretan rijit köpük - FDM kompozitlerinin sentezi ile daha iyi ısı izolasyonu kabiliyetine sahip malzemelerin üretilmesi ve termal araştırmalarının yapılmasına yönelik kısımda poliüretan hammaddeleri Flokser Grup (Hadımköy/İstanbul) tarafından temin edilmiştir.

#### 3.1 Enstrümantal Cihazlanma

##### 3.1.1 Differential scanning calorimeter (DSC)

Perkin-Elmer Jade DSC bu çalışmada yoğun olarak kullanılmıştır. Çalışmalar 20 ml/dakika azot akışı altında ve FDM analizleri için 2°C/dakika, poliüretan - FDM numuneleri için ise 5°C/dakika ısıtma ve soğutma hızlarında yapılmıştır.

Çalışmalarda, ASTM E 792-06 ve D 2766-95 numaralı standart test metotları takip edilmiştir.

##### 3.1.2 Termogravimetrik analizler (TGA)

Perkin-Elmer STA 6000 cihazı bu çalışmada sıcaklığa bağlı madde bozunmasının incelenmesinde kullanılmıştır. 20 ml/dakika azot akışı altında ve 10°C/dakika ısıtma hızında yapılan çalışmalarda BS EN ISO 11358:1997 numaralı standart göz önüne alınmıştır.

##### 3.1.3 FT-IR analizleri

Perkin-Elmer FT-IR Spectrum 100 spektrometresi ile ATR kullanılarak 380 - 4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyları arasında analizler yapılmıştır.

##### 3.1.4 Optik mikroskop görüntüleme

Olympus BX51 optik mikroskopu poliüretan-FDM kompozitlerinin x400 büyütmedeki resimlerinin alınmasında kullanılmıştır. Mikroskop üzerinde Evolution LC renkli kamera ve Image Proexpress programı bulundurmaktadır

##### 3.1.5 Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleme

JEOL JSM-6390LV taramalı elektron mikroskopu poliüretan-FDM kompozitlerinin x2000 büyütmedeki resimlerinin alınmasında kullanılmıştır.



## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

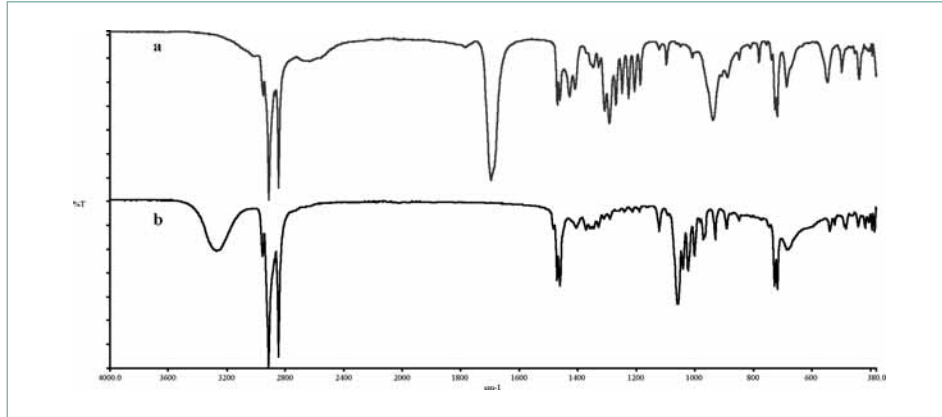
### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

#### 4.1 Yüksek Zincir Yağ Asitlerinin Sentezi

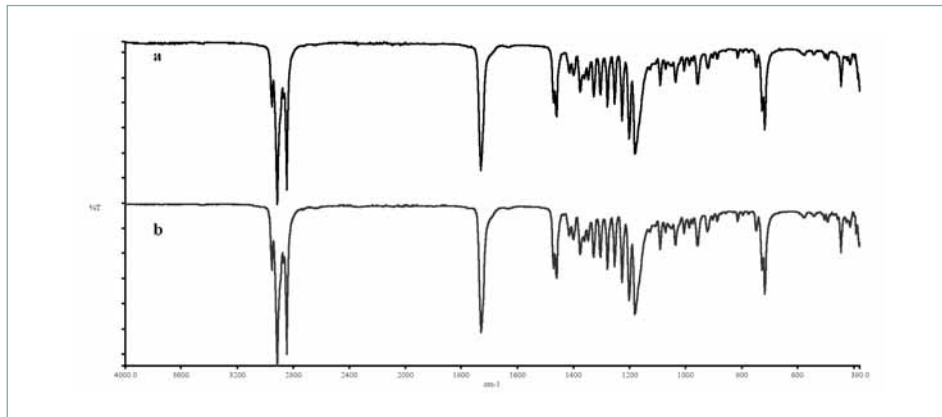
Baykut ve Aydın (1969) tarafından geliştirilen sentez yöntemi kullanılarak sentezlenen malzemeler 5 - 10 mmHg vakum basıncında eş molar alınan yağ asidi ve alkol karışımları kullanılarak yaklaşık 2 gramlık esterler sentezlenmiştir. Baykut ve Aydın (1969) belirttiğine göre geliştirilmiş olan bu yöntem % 85'den daha yüksek verim vermektedir ve diğer katalizörlü yöntemlere göre daha avantajlıdır. Aseton ve eterin saf ester eldesinde kristalizasyon çözücüleri olarak kullanıldığı yöntemde yüksek saflıkta ester eldesi için laboratuarda 8 defa kristalizasyon yapılmıştır.

Bu çalışmada ester oluşumu ve kristalizasyon sonrası saf ester eldesi FT-IR spektroskopisi ile izlenmiştir. Ester hammaddelerinden biri olan yağ asitleri oksijen-hidrojen gerilme titreşimlerini 2500 - 2700  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, alkoller ise 3230 - 2550  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında geniş pikler şeklinde vermektedirler. Doymuş yağ asitleri ayrıca 1700 - 1725  $\text{cm}^{-1}$  aralığında karbonil titreşimleri vermektedir. Reaksiyona girmemiş yağ asidi ve alkol içermeyen saf esterlerde bu piklerin görünmemesi gerekmektedir. Yağ asidi esterleri ise 1735 - 1750  $\text{cm}^{-1}$  aralığında doymuş ester bağının karbonil titreşimleri vermektedir (Dyer, 1985).

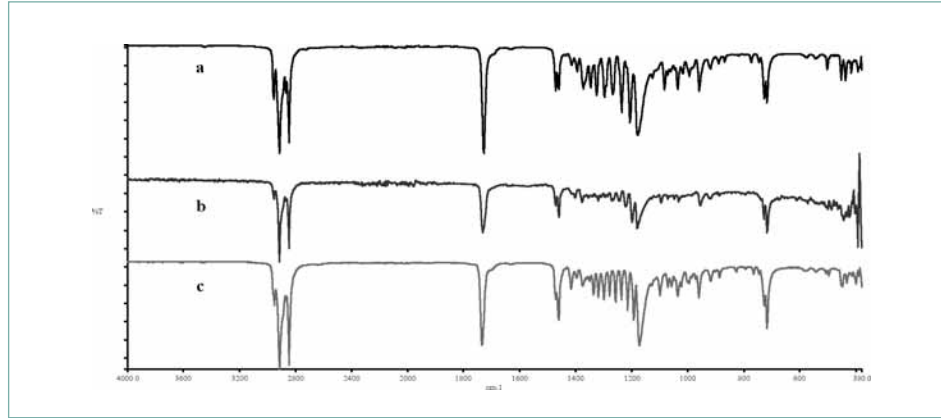
Hammaddelerden tetradekanol, heksadekanoik asit ve sentezlenen esterlerden bazılarının FT-IR spektrumları Şekil 4.1 - 4.3'de verilmektedir. FT-IR spektrumları sentezlenen esterlerin hiçbirinin reaksiyona girmemiş herhangi bir artık yapıyı içermediğini göstermektedir.



Şekil 4.1 : FT-IR spektrumları: (a) heksadekanoik asit ve (b) tetradekanol.



Şekil 4.2 : FT-IR spektrumları: (a) Cetiol MM ve (b) 14 - 14.



Şekil 4.3 : FT-IR spektrumları: (a) 14 - 12, (b) 14 - 16 ve (c) 14 - 17.

## 4.2 DSC Analizleri

### 4.2.1 Faz değişim sıcaklıklarının ve entalpilerinin analizi

Bu çalışma kapsamında faz değişim sıcaklıklarının ve entalpilerinin analizi için kullanılan yöntem ASTM E 793-06 numaralı standardına uygun yürütülmüştür. Analizler 20 ml/dakika azot akışı altında ve 2°C/dakika ısıtma ve soğutma hızlarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında incelenen malzemelerin erime ve donma sıcaklıkları aşağıda Tablo 4.1'de verilmektedir.

FDM	Erime Sıcaklığı (°C)	Donma Sıcaklığı (°C)
14-12	38,05	36,10
14-14	41,60	40,03
Cetiol MM	39,92	39,34
14-16	48,08	47,37
14-18	49,58	48,30
14-20	52,84	51,84
14-13	40,03	38,71
14-15	45,43	44,66
14-17	46,69	46,02
14-19	50,19	49,56

Tablo 4.1 : Yeni organik FDM'lerin faz değiştirme sıcaklıkları.

Ölçülen erime ve donma sıcaklıkları göz önüne alındığında bu yeni FDM'lerin önemli bir aşırı soğuma göstermediği görülmektedir. Bu durum malzemeleri katı - sıvı faz değişimi sırasında çift yönlü olarak uygun ısı aktarımına olanak sağladığını göstermektedir. Literatürde de belirtildiği üzere uygun bir FDM'nin düşük aşırı soğuma eğilimi olması gerekmektedir (Kenisarin ve Mahmudov, 2007). Sharma ve arkadaşları (2009), birkaç derecelik fark haricinde faz değişim sıcaklıkları arasında görülebilecek 5 - 10°C farkların ısı aktarımını tümüyle etkilediğini belirtmektedir.

Çalışmada incelenen malzemeler 0,6°C ile 1,95°C faz değişim sıcaklığı farkı göstermektedir ve bu düşük fark, faz değişiminin homojen ve sürekli gerçekleştiğini ve soğuma esnasında kristal büyümesinin 2°C/dakika hızda düzenli olduğuna işaret etmektedir. Bu tarz bir termal davranım, yüksek zincirli yağ asidi esterlerinin uygulamalarda kullanılması için uygun bir alt yapıyı oluşturmaktadır.

Düşük aşırı soğuma eğilimi ve 38°C ile 53°C arasındaki faz değişim sıcaklıkları haricinde bu yeni faz değişim malzemelerinin yüksek entalpi değerler mevcuttur. 200 kJ/kg değerinden daha yüksek faz değişim entalpisine sahip bu maddeler literatürde sunulan organik ve anorganik malzemelerin çoğundan daha yüksek entalpiye sahiptirler. Tablo 4.2'de bu çalışma kapsamında incelenen malzemelerin faz değişim entalpileri ve istatistiksel hesaplamaları verilmektedir.

FDM	Erime Gizli Isısı (kJ/kg)	± % 95 Güven Aralığı	Donma Gizli Isısı (kJ/kg)	± % 95 Güven Aralığı
14 – 12	208,03	± 3,21	- 207,82	± 3,20
<b>Relatif SS</b>	% 0,62		% 0,62	
14 – 14	210,00	± 6,02	- 210,68	± 5,57
<b>Relatif SS</b>	% 1,80		% 1,66	
Cetiol MM	201,54	± 5,46	- 202,03	± 5,86
<b>Relatif SS</b>	% 3,52		% 3,77	
14 – 16	216,71	± 2,87	- 217,14	± 2,24
<b>Relatif SS</b>	% 0,53		% 0,42	
14 – 18	219,17	± 6,86	- 219,45	± 6,66
<b>Relatif SS</b>	% 1,97		% 1,91	
14 – 20	201,18	± 6,76	- 200,16	± 6,90
<b>Relatif SS</b>	% 2,11		% 2,17	
14 – 13	205,71	± 2,73	- 205,26	± 3,14
<b>Relatif SS</b>	% 1,07		% 1,23	
14 – 15	212,82	± 7,10	- 213,35	± 7,73
<b>Relatif SS</b>	% 2,10		% 2,27	
14 – 17	216,16	± 2,61	- 217,06	± 2,57
<b>Relatif SS</b>	% 1,00		% 0,97	
14 – 19	204,97	± 2,09	- 205,01	± 2,95
<b>Relatif SS</b>	% 1,10		% 1,55	

**Tablo 4.2 :** Yeni organik faz değişim malzemelerinin faz değişim entalpileri.

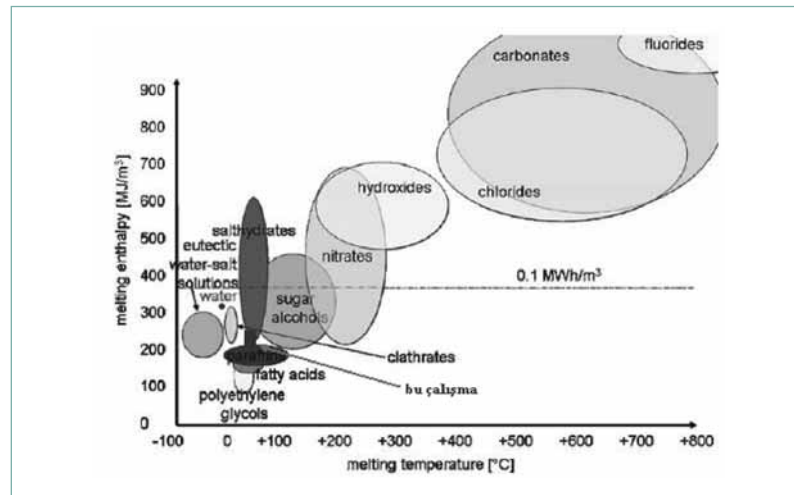
Tablo 4.2'de de görüldüğü üzere malzemeler 38°C ile 53°C arasında 201 kJ/kg ile 220 kJ/kg aralığında faz değişim entalpisine sahiplerdir. Literatüre bakıldığında 60°C sıcaklığın altında 200 kJ/kg entalpi değerlerinin üzerinde fazla FDM bulunmamaktadır ve bu nedenle bu çalışmada sunulan malzemeler önem arz etmektedir. Tablo 4.3'de ise bu malzemelerin literatürde bulunan bazı anorganik ve organik FDM'ler ile karşılaştırmalı tablosu verilmektedir.

Madde	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Gizli Isısı (kJ/kg)	Yeni Organik FDM'lerin Erime Sıc. & Gizli Isı Aralığı	
<chem>Na2S2O3.5H2O</chem> (Zhang, 1999)	48	201–206	38–53°C	201–220 kJ/kg
<chem>CaCl2.6H2O</chem> (Lane, 1980)	29	190,8		
<chem>Zn(NO3)2.6H2O</chem> (Hawes, 1993)	36,4	147		
Poliglikol E6000 (Dincer, 2002)	66	190		
Parafin <chem>C20-C33</chem> (Abhat, 1983)	48–50	189		
Metil Stearat (Suppes, 2003)	38	208		
Etil Stearat (Suppes, 2003)	33	188		

**Tablo 4.3 :** Bazı FDM'ler ile çalışma sonuçlarının karşılaştırılması.

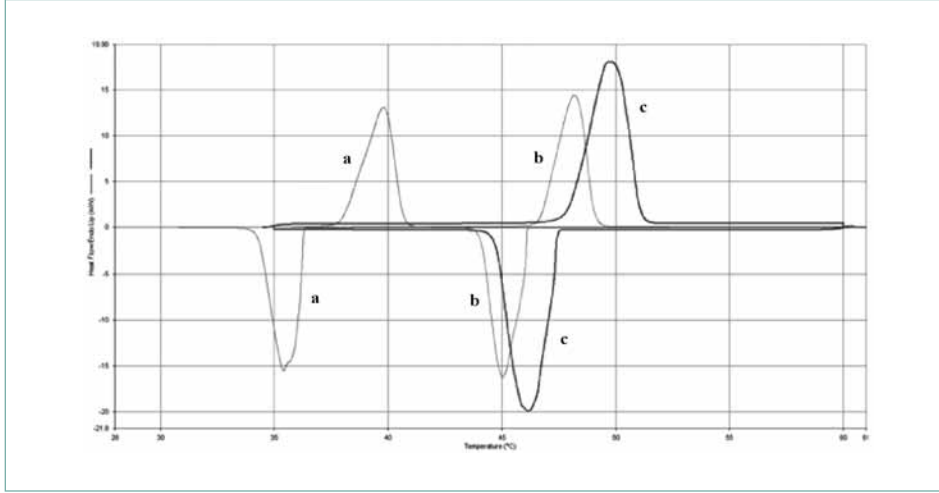
Literatürde sunulan FDM'ler içerisinde anorganikler, yüksek faz değişim entalpileri ve sıfır derecenin altından 800°C düzeylerine kadar değişen faz değişim sıcaklıkları ile en büyük grubu oluşturmaktadırlar. Ancak, korozyon ve aşırı soğuma eğilimleri bu madde grubunun iki önemli dezavantajıdır. Bu nedenle, günümüzde 200 kJ/kg ve yukarı entalpiye sahip yeni organik malzemeleri literatüre sunmak anorganik malzemelere alternatifler yaratmak için önemlidir.

Organik malzemelerin çoğunluğu 200°C'den sonra bozunmaktadır ve bu sebeple 250°C'nin üzerinde çalışacak malzeme bulmak mümkün değildir. Buna karşılık daha düşük sıcaklıklarda çalışacak organikler anorganik malzemelere alternatif olmaları için geliştirilebilir. Bu çalışmanın sonuçları, 60°C'nin altında çalışan yüksek entalpiye sahip yeni organik FDM'lerin benzer sıcaklıklarda çalışan tuz hidratlarına alternatif olarak sunulması açısından önemlidir. Eğer bu çalışmada sunulan yeni organik FDM'lerin yoğunluğunun 1 g/ml'ye yakın olduğu kabulünü yaparsak çalışmada kullanılan malzemelerin Şekil 4.4'de verilen grafikteki yerini kabaca görebiliriz.



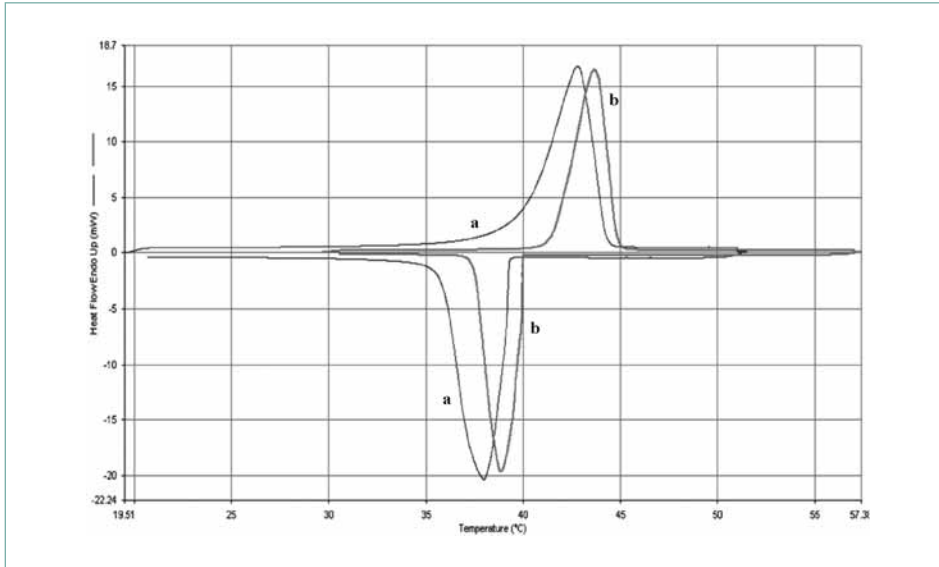
**Şekil 4.4 :** Değiştirilmiş Mehling ve Cabeza (2008) grafiği.

Sentezlenen organik FDM'ler faz değişim davranımı olarak DSC analizlerinde tek ve keskin bir pik vermektedirler ve bu durum malzemelerin uygulamada kullanılmasında avantajlıdır. Tek ve keskin pik bu malzemelerin saf olduklarını göstermektedir. Ayrıca, malzemelerin gizli enerjilerini bir defada ortama verme veya ortamdan bu enerjiyi alma kapasitelerinin bulunduğunu göstermektedir. Şekil 4.5'de çalışmada incelenen yeni FDM'lerin bazılarının DSC grafikleri sunulmaktadır.



Şekil 4.5 : Isı akış grafikleri: (a) 14 - 12, (b) 14 - 17 ve (c) 14 - 16.

Çalışma kapsamında laboratuvar sentez malzemeler haricinde çalışılmış olan ticari ürün, Cetiol MM, Cognis Kimya A.Ş.'nin bir ürünüdür. Laboratuvar sentez malzemelerinin bir tanesinin ticari karşıtı olan bu malzeme ticari olmasından kaynaklı içerisinde bulundurduğu bazı safsızlıklar sebebiyle saf malzemeye göre daha yumuşak faz değişim davranımı göstermektedir ve faz değişim entalpisi biraz daha düşüktür. Karşılaştırmalı DSC grafikleri Şekil 4.6'da verilmektedir.



Şekil 4.6 : Isı akış grafikleri: (a) Cetiol MM ve (b) 14 - 14.



#### 4.2.2 FDM'lerin faz değişim döngüleri ile yaşlandırılması ve termal özelliklerdeki değişimler

Uygun bir FDM yüksek sayıda faz değişim döngüsü sonrasında orijinal termal özelliklerini muhafaza edebilir olmalıdır. Faz değişim entalpisi ve sıcaklığında mümkün olan en az değişim gözlemlenebilmesi FDM'nin uygulamalarda kullanılabilmesi açısından önemlidir. Bu nedenle, bu çalışmada sunulan malzemelerin termal döngüler sonrası analizleri tekrar yapılmış ve orijinal malzemeler ile karşılaştırmaları sunulmuştur.

Malzemelerin hepsi 1000 defa erime - donma döngüsüne 25°C sıcaklık aralığında sokulmuş ve DSC analizleri değişimi gözlemek için tekrar yapılmıştır. Uygulamalarda malzemelerin günde 1 defa erime - donma döngüsüne gireceği kabulü yapılırsa, 1000 döngü yaklaşık 3 yıllık kullanıma tekabül etmektedir. Ancak, bu zaman aralığı uygulamaya göre değişiklik gösterebileceği gibi daha uzun veya daha kısa da olabilir.

Yaşlandırılmış malzemelerin DSC analizlerine göre bu esterler herhangi bir belirgin termal performans kaybına uğramamaktadırlar. Faz değişim entalpilerindeki ve sıcaklıklarındaki değişimler % 1'den daha azdır ve piklerin karakteristiği orijinal malzemelerinkine ile aynı kalmaktadır. Malzemelerde faz değişim sıcaklıklarında ve entapilerinde gözlemlenen değişimler Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'de verilmektedir.

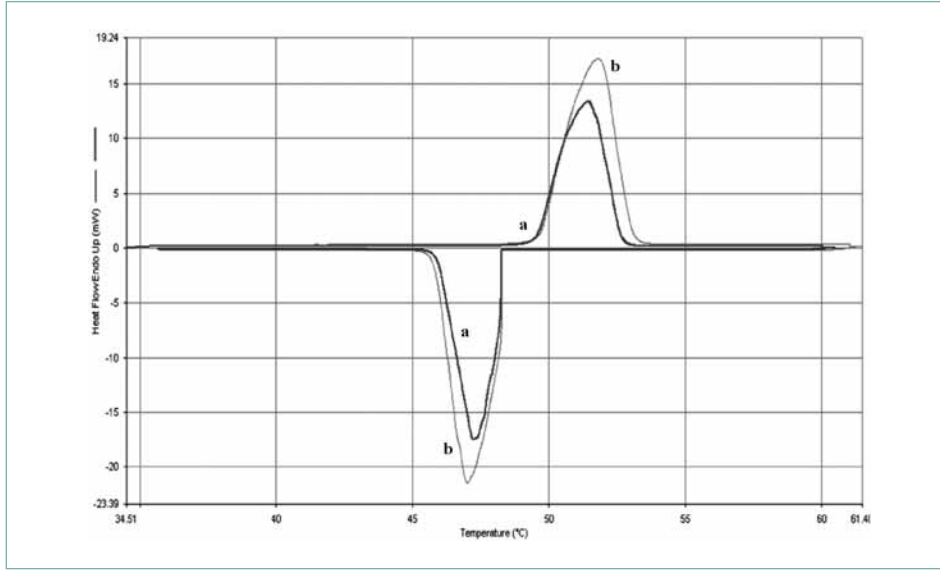
FDM	Erime Sıcaklığı Farkı	Donma Sıcaklığı Farkı
14- 12	% 0,01	% 0,71
14- 14	% - 0,34	% 0,14
Cetiol MM	% - 0,64	% - 0,14
14- 16	% - 0,18	% - 0,27
14- 18	% - 0,10	% - 0,07
14- 20	% 0,42	% 0,54
14- 13	% 0,09	% - 0,21
14- 15	% 0,26	% - 0,12
14- 17	% 0,60	% - 0,38
14- 19	% - 0,16	% - 0,02

**Tablo 4.4 :** Yaşlandırma sonrası faz değişim sıcaklıklarının değişimi.

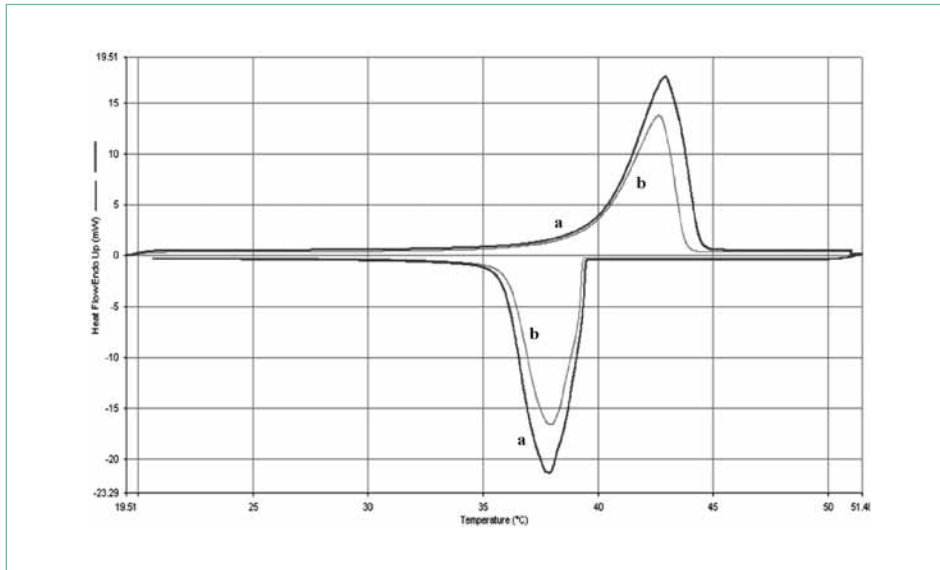
FDM	Erime Sıcaklığı Farkı	Donma Sıcaklığı Farkı
14- 12	% - 0,78	% - 0,90
14- 14	% 0,12	% 0,18
Cetiol MM	% - 0,08	% - 0,39
14- 16	% - 0,66	% - 0,86
14- 18	% 0,54	% 0,52
14- 20	% 0,68	% 0,87
14- 13	% 0,03	% 0,51
14- 15	% 0,24	% 0,33
14- 17	% 0,43	% 0,64
14- 19	% - 0,86	% - 0,94

**Tablo 4.5 :** Yaşlandırma sonrası faz değişim entalpilerinin değişimi.

Karşılaştırmalı DSC grafikleri yaşlandırılmış numunelerin de orijinal numuneler ile aynı faz değişim davranımı gösterdiğini kanıtlamaktadır. Piklerin eğimleri, başlangıç noktaları ve ikincil piklerin gözlemlenmemesi malzemelerin 1000 termal döngü sonrasında stabil kalabildiklerini göstermektedir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de karşılaştırmalı DSC grafikleri verilmektedir.



Şekil 4.7 : Isı akışı grafikleri: (a) 14 - 18 yaşlandırılmış ve (b) 14 - 18.



Şekil 4.8 : Isı akışı grafikleri: (a) Cetiol MM ve (b) Cetiol MM yaşlandırılmış.

#### 4.2.3 FDM'lerin termo-gravimetrik analizi

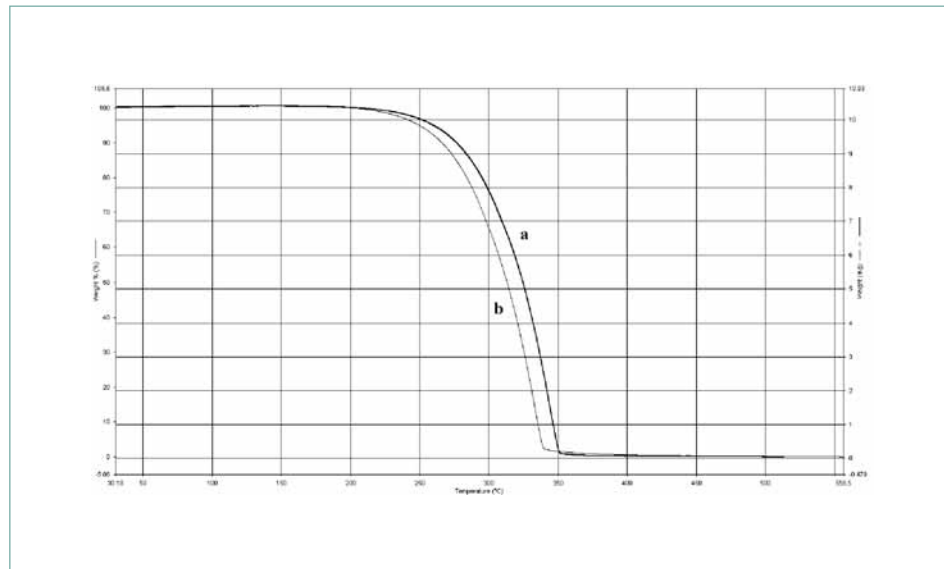
Termo-gravimetrik analiz numunelerin sıcaklık artışı ile kütle kayıplarının gözlemlenmesine dayanır. Bu sayede malzemelerin bozunma sıcaklıkları ve bozunma karakteristikleri belirlenebilmektedir.

FDM'lerin bozunma sıcaklıklarının ve yüksek sıcaklıklardaki davranışlarının belirlenmesi bu malzemelerin ne tip uygulamalarda kullanabileceğinin görülmesi açısından önemlidir. Örneğin, FDM içerikli kompozit bir malzeme yapılırken reaksiyon koşulları sebebiyle ortam sıcaklıkları yüksek olabilir ve bu durumda malzemelerin reaksiyon tamamlanana kadar bu yüksek ortam sıcaklığına dayanabilir olmaları gerekmektedir. Aksi takdirde, FDM'ler kimyasal bozunmaya uğrayacağı için termal performans göstermeleri beklenemez.

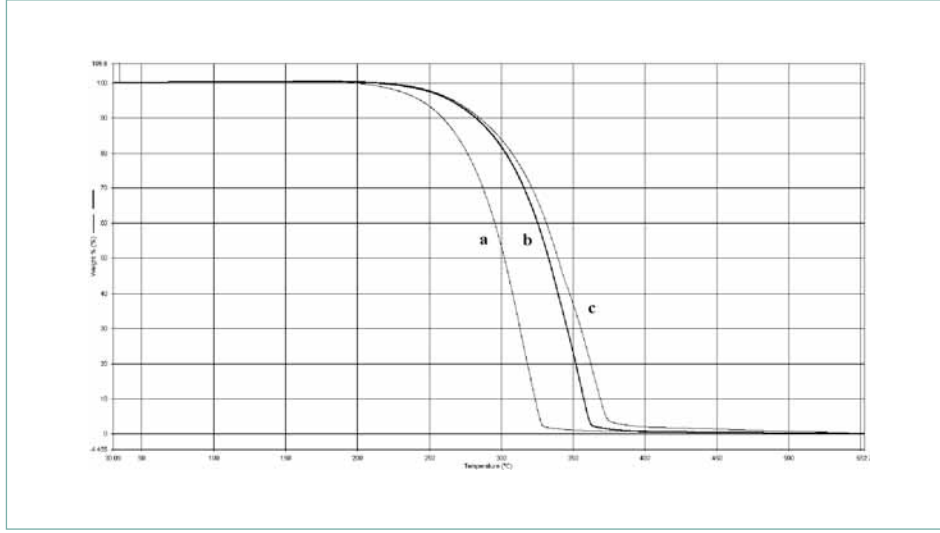
Termo-gravimetrik analizler BS EN ISO 11358:1997'de belirtilen standartlar göz önünde tutularak yapılmıştır. Tablo 4.6'da numunelerin bozunma onset sıcaklıkları ve % 5 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar verilmektedir.

FDM	Bozunma Onset Sıc. (°C)	% 5 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)
14- 12	278,86	244,01
14- 14	302,49	259,53
Cetiol MM	292,18	249,78
14- 16	304,22	264,77
14- 18	321,43	279,50
14- 20	309,32	260,57
14- 13	296,34	253,94
14- 15	308,90	264,23
14- 17	307,85	267,01
14- 19	307,32	265,01

**Tablo 4.6 :** FDM'lerin termal bozunma sıcaklıkları.



**Şekil 4.9 :** Termal bozunma grafikleri: (a) 14 - 14 ve (b) Cetiol MM.

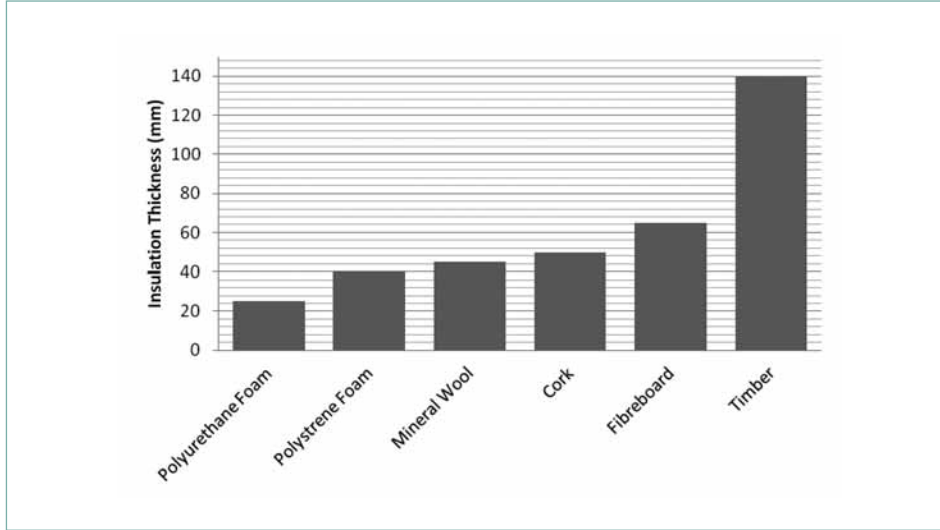


Şekil 4.10 : Termal bozunma grafikleri: (a) 14 - 12, (b) 14 - 16 ve (c) 14 - 17.

#### 4.3 Poliüretan Rijit Köpük - FDM (PU - FDM) Kompozitleri

Poliüretan rijit köpük bilindiği üzere en iyi izolasyon malzemesidir ve çeşitli alanlarda ısı izolasyonu amacıyla yoğun olarak kullanılmaktadır. Şekil 4.11'de poliüretan rijit köpüğün diğer izolasyon malzemeleri ile karşılaştırmalı grafiği verilmektedir.

Çalışmanın bu kısmında amaçlanan nokta, bu malzemenin ısı izolasyonu kapasitesini belli sıcaklıklar için FDM kullanarak daha da arttırmak ve daha ince malzeme ile daha iyi izolasyon sayabilecek çözümler yaratabilmektedir. Bu nedenle, PU - FDM kompozitlerinin yapılmasına yönelik çalışmalar ilk defa bu araştırmada yürütülmüştür.



Şekil 4.11 : Farklı malzemelerin ısı izolasyonu performansları (Szycher, 1999).

Genel olarak poliüretan rijit köpüğün sentezlenmesi katalizör ve şişirme ajanı varlığında kendiliğinden yürüyen basit bir ekzotermik reaksiyondur. Formülasyon olarak farklı alanlarda kullanılmak üzere farklı özelliklerde son ürünler elde etmek için çeşitli reçeteler ve hammaddeler mevcuttur.

Temel bir poliüretan rijit köpük formülasyonu iki ana kısımdan oluşur. Birinci kısım polimerik izosiyanat, ikinci kısım ise polioliol, silikon, su, katalizör ve şişirme ajanı içeren karışımdır. Bu iki grup birbirine eklenip kısa süre için karıştırıldığında polimerik izosiyanat ile polioliol arasındaki reaksiyon başlar ve köpük şişer. Ancak, ekzotermik köpük reaksiyonu kimyasal açıdan inert ama termal açıdan aktif bir maddenin reaksiyon ortamında olması ile kolayca bozulabilir. Bu nedenle, FDM içerikli köpük sentezi için klasik poliüretan rijit köpük sentez yöntemi reaksiyon termodinamiğinin etkilenmeyeceği şekilde değiştirilmelidir.

Klasik yöntem ile sentezde FDM'siz koşullarda çok düzgün köpük elde edilmesine karşılık FDM'nin bulunduğu reaksiyon ortamında köpük oluşumu reaksiyon termodinamiği etkilendiği için tümüyle başarısız olmakta ve yüzeyinde büyük delikler bulunan ve sönük bir malzeme ele geçmektedir. Bu ters etki FDM'nin ekzotermik reaksiyonda erimesi ve reaksiyon ısısını absorbe etmesi sebebiyle açıklanabilir.

Köpük oluşumu sırasında sıcaklık ekzotermik reaksiyon ile artar ve şişirme aşanı buharlaşırken kapalı hücre yapısı su ve izosiyanatın da reaksiyona girip karbondioksit oluşturması ile oluşur. Ancak, bu reaksiyon adımları ortamda katı halde bulunan FDM'nin erimesi ve sıcaklığın yükselmesini engelleyici şekilde ısıyı emmesi ile bozulur ve şişirme ajanı buharlaşmadığı için köpük şişip kapalı hücre yapısını oluşturamaz.

Bu çalışma sürecinde yapılan ön çalışmalar ile bu probleme çözüm bulunmuş ve köpük sentezi sorunsuz bir şekilde yapılabilmiştir. Polimer matriksine farklı oranlarda katılan FDM bu çalışmada incelenmiş ve termal özellikleri önceki bölümlerde verilmiş olan *Cetiol MM* adlı ticari ürün kullanılmıştır.

FDM'nin poliüretanın izolasyon kapasitesine yapmış olduğu katkının izlenebilmesi için kütlece % 9,2, % 13,9 ve % 22,6 FDM içeren kompozit malzemeler sentezlenmiştir. % 22,6 FDM içeriği geliştirilmiş sentez yönteminin izin verdiği en yüksek sınırdır. Şahit köpük numunesi ile karşılaştırılan bu malzemeler 8 cm x 8 cm x 1 cm ebatlarındaki kalıplarda sentezlenmiştir. PU - FDM kompozit köpükleri ve şahit köpüğün fotoğrafları Şekil 4.12'de verilmektedir.



**Şekil 4.12 :** PU - FDM kompozitleri: (a) referans, (b) % 9,2, (c) % 13,9 ve (d) % 22,6 FDM içerikli kompozitler.

#### 4.3.1 PU - FDM kompozitlerinin DSC analizleri

ASTM standart yöntemlerinden E 793-06 ve E 1269-05 numaralı standartlara göre 5°C/dakika ısıtma ve soğutma hızlarında ve 20 ml/dakika azot akışı altında gerçekleştirilen DSC analizleri ile polimer matrisi içerisinde gömülü FDM'nin termal davranımı ve poliüretan köpüğün izolasyon kabiliyeti üzerindeki etkisi incelenmiştir. FDM'nin reaksiyon sırasında inert davranım gösterip göstermediği steokiometrik oran ile hesaplanan ısı değerle analizler ile bulunan ısı değerler arasındaki farktan anlaşılabilir. Bu iki değer birbirine yakın olması FDM'nin ekzotermik reaksiyon ortamında reaksiyon bitimine kadar etkilenmeden kalmasının ölçütüdür.

DSC analizlerine göre Cetiol MM'in kendisi yaklaşık 40°C'de faz değiştirmektedir ve  $201,54 \pm 5,46$  kJ/kg ve  $-202,03 \pm 5,57$  kJ/kg erime ve donma gizli ısı değerlerine sahiptir. Steokiometrik orana göre kütlece % 9,2, % 13,9 ve % 22,6 FDM içerikli kompozitler, sırasıyla,  $18,54 \pm 0,5$

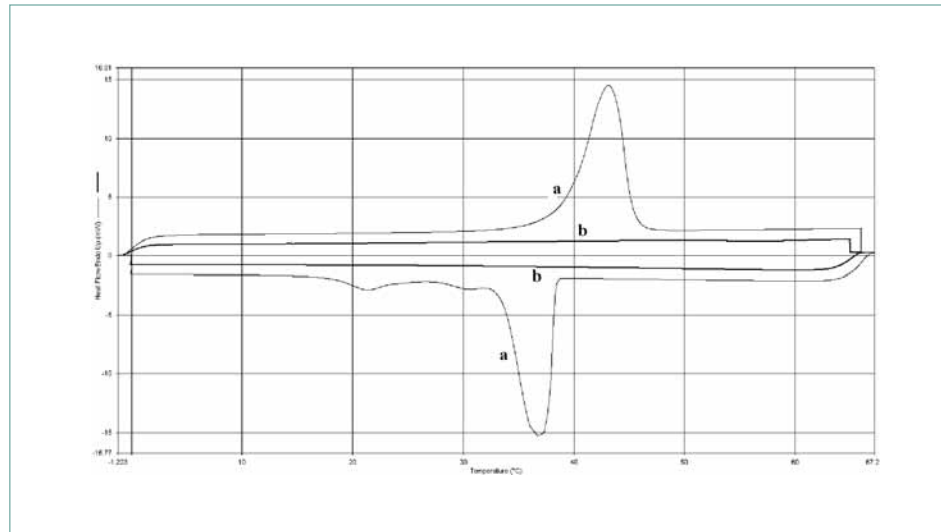
kJ/kg,  $28,01 \pm 0,76$  kJ/kg ve  $45,55 \pm 1,23$  kJ/kg ısı değerlere sahip olmalıdırlar. Stekiyometrik değerler ile DSC analizlerinde ölçülen değerler Tablo 4.7'de verilmektedir.

Tablo 4.7'de açıkça görüldüğü üzere hesaplanan ve ölçülen değerler birbirlerine çok yakındırlar ve FDM termal özelliklerini tam anlamıyla polimer matrisi içerisinde yerine getirebilmektedir. Ayrıca, faz değişim sıcaklıklarının birbirine yakın çıkması da FDM'nin reaksiyon koşullarından etkilenmediğinin bir göstergesidir.

Kütlece Yüzde	Erime Gizli Isısı (kJ/kg)	Erime Sıcaklığı (°C)	Donma Gizli Isısı (kJ/kg)	Donma Sıcaklığı (°C)
% 9,2	$18,52 \pm 1,01$	36,56	$- 17,91 \pm 0,33$	36,95
<b>Hesaplanan</b>	$18,54 \pm 0,50$		$- 18,59 \pm 0,54$	
% 13,9	$28,46 \pm 1,12$	37,62	$- 28,59 \pm 2,81$	37,08
<b>Hesaplanan</b>	$28,01 \pm 0,76$		$- 28,08 \pm 0,81$	
% 22,6	$45,69 \pm 1,90$	39,25	$- 45,55 \pm 1,92$	38,36
<b>Hesaplanan</b>	$45,55 \pm 1,23$		$- 45,66 \pm 1,32$	

**Tablo 4.7 :** PU - FDM kompozitlerinin termal özellikleri.

Referans köpüğün DSC analizi FDM içermeyen yapının herhangi bir termal gizli ısı etkisi bulunmadığını göstermektedir. Malzemenin ek ısı depolama kapasitesinin matrisi içerisinde gömülü FDM'den ileri geldiği bu yolla görülmektedir. Şekil 4.13'de referans köpük ile kütlece % 22,6 FDM içerikli kompozit malzemenin karşılaştırmalı DSC grafikleri verilmektedir.



**Şekil 4.13 :** Isı akışı grafikleri: (a) % 22,6 FDM içerikli kompozit ve (b) referans köpük.

FDM'nin poliüretan köpüğe katmış olduğu gizli ısı etkisi haricinde görünür ısı ile gizli ısının toplamı olan toplam ısı depolama değeri malzemenin belli sıcaklık aralığında çalışırken yapısında saklayabildiği enerjidir. Bu enerji değeri aslında malzemenin izolasyon kabiliyetinin de bir ölçütüdür. Bu amaçla, çalışmada PU - FDM kompozit numuneler ile referans köpük numune 4 - 87°C arasında taramış ve yapıların bu sıcaklık aralığında emdikleri toplam ısı değerleri hesaplanmıştır. Tablo 4.8'de verilen sonuçlara göre % 34 oranına kadar yapı içerisinde toplanabilen ısı değeri artırılabilir. Bu değer PU - FDM kompozit malzemenin referans

köpüğe göre % 34 daha ince uygulandığında referans köpük ile benzer izolasyon kabiliyeti gösterebileceği anlamına gelmektedir. Yapılan analizlerde malzemelerin tutabildiği ısı miktarının yapı içerisindeki FDM oranı ile doğru orantılı olduğu bulunmuştur.

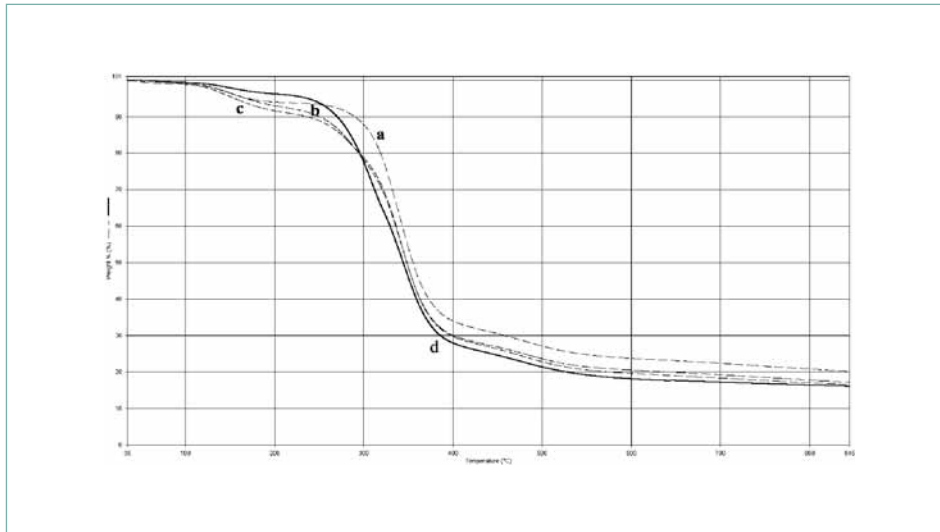
Kompozit	Toplam Entalpi Değişimi ± % 95 Güven Aralığı	Isı Depolama Artışı
Referans	156,82 ± 14,69 kJ/kg	–
% 9,2	190,63 ± 19,82 kJ/kg	~ % 21
% 13,9	197,40 ± 13,50 kJ/kg	~ % 26
% 22,6	210,08 ± 12,25 kJ/kg	~ % 34

**Tablo 4.8 :** Referans ve PU - FDM kompozitleri tarafından absorplanan toplam ısı.

#### 4.3.2 PU - FDM kompozitlerin termo-gravimetrik analizleri

Numunelerin termo-gravimetrik analizleri BS EN ISO 11358:1997'de belirtilen standartlar göz önünde tutularak yapılmıştır. 10°C/dakika ısıtma hızında ve 20 ml/dakika azot akışı altında gerçekleştirilen analizlerde PU - FDM kompozit malzemelerin ve poliüretan referans köpüğünün termal bozunma davranımları ve bozunma sıcaklıkları izlenmiştir. Artan FDM içeriğinin malzemelerin sıcaklık dayanımına etkisi bu yolla netlik kazanmıştır.

Formülasyonunda herhangi bir yanma geciktirici ajan içermeyen kompozit köpük numunelerinin bozunma sıcaklıklarının bu ajanların etkisi ile daha yukarıya çekilmesi mümkündür. Analiz sonuçlarına göre kompozit malzemelerin 110°C düzeyine kadar dayanabildiği görülmektedir. Şekil 4.14'de PU - FDM kompozit numunelerinin referans köpüğün termal bozunma grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

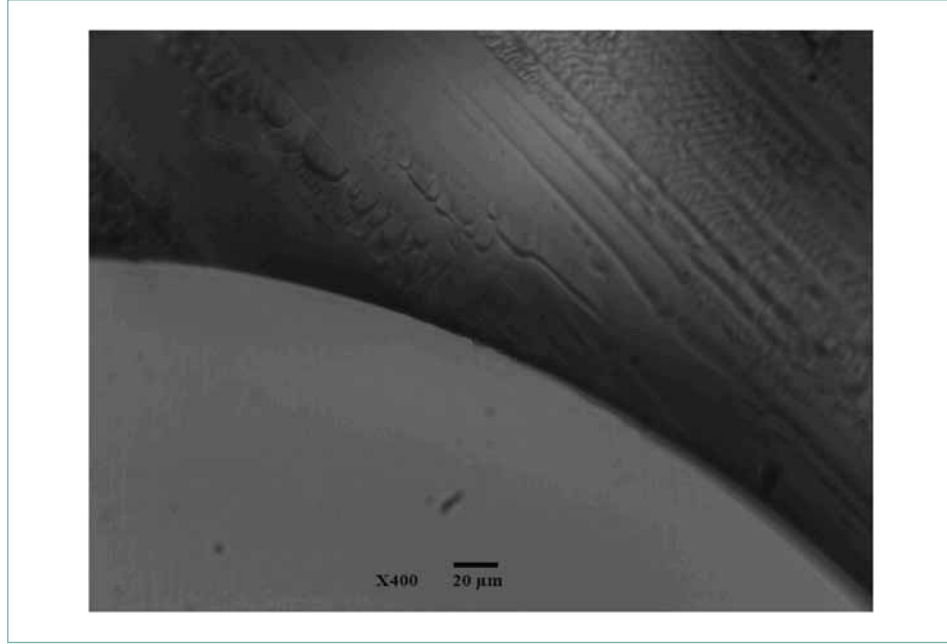


**Şekil 4.14 :** Termal bozunma grafikleri: (a) referans, (b) % 9,2, (c) % 13,9 ve (d) % 22,6 FDM içerikli kompozitler.

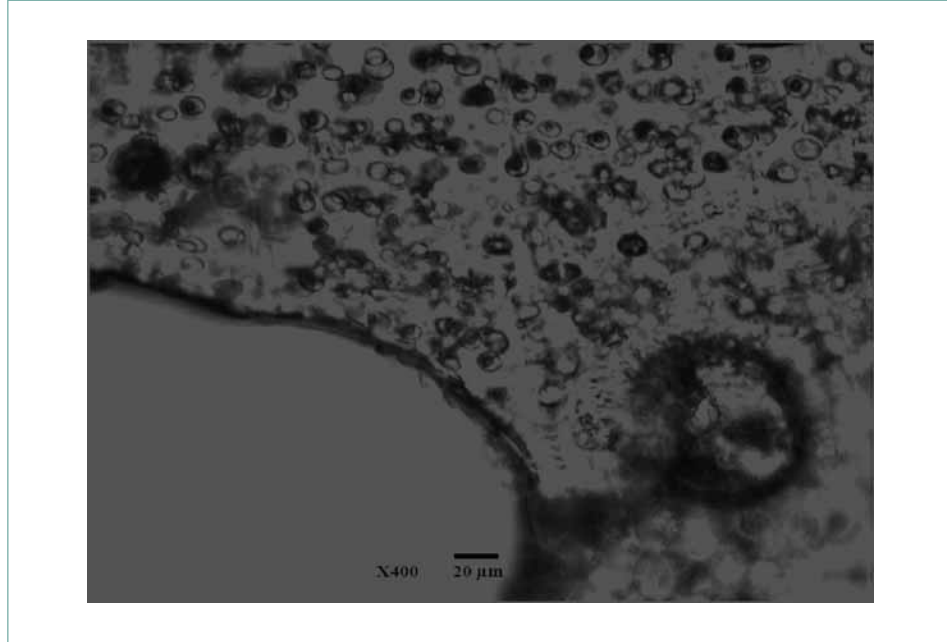
#### 4.3.3 PU - FDM kompozitlerinin optik mikroskop ve SEM görüntüleri

FDM'nin polimer matrisi içerisindeki homojen dağılımı ve tanecik boyutu optik mikroskop ve SEM görüntüleri ile belirlenmiştir. Optik mikroskop görüntülerine göre (x400) FDM yapı içerisinde oldukça düzenli bir dağılım göstermekte ve küresel geometriye sahiptir. Referans köpüğe göre karşılaştırıldığında FDM tanecikleri net olarak görülmektedir. Optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.15 - 4.18'de verilmektedir.

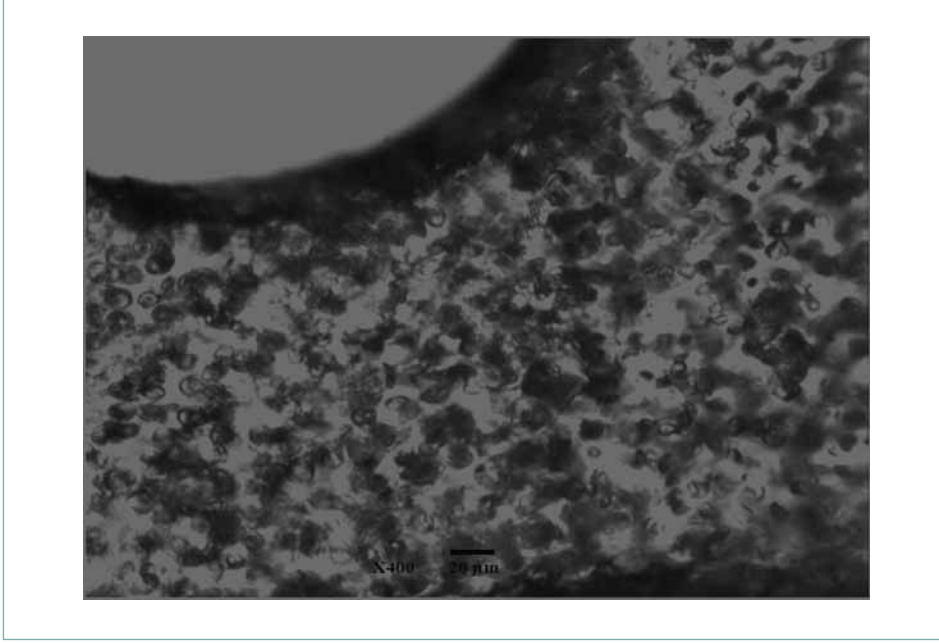




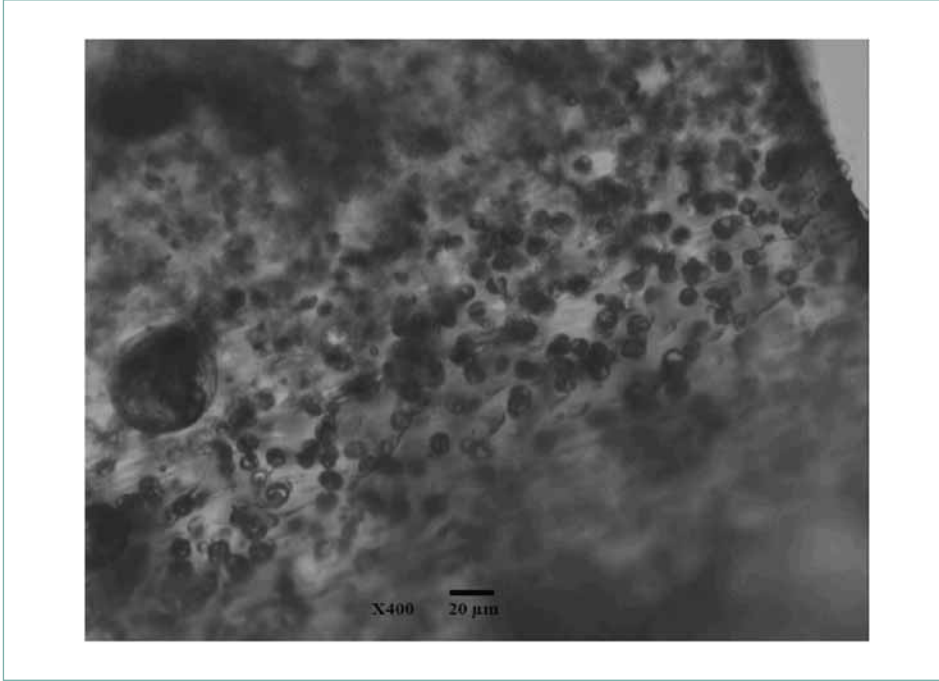
şekil 4.15 : Referans köpüğün optik mikroskop görüntüsü.



şekil 4.16 : % 9,2 ierikli PU - FDM kompozitin optik mikroskop görüntüsü.

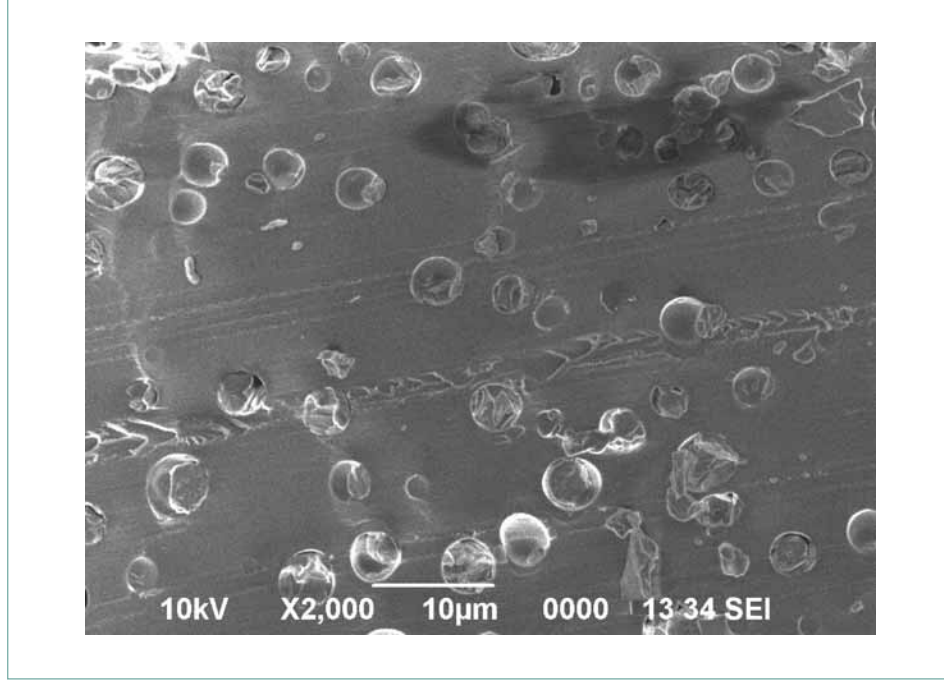


şekil 4.17 : % 13,9 içerikli PU - FDM kompozitin optik mikroskop görüntüsü.

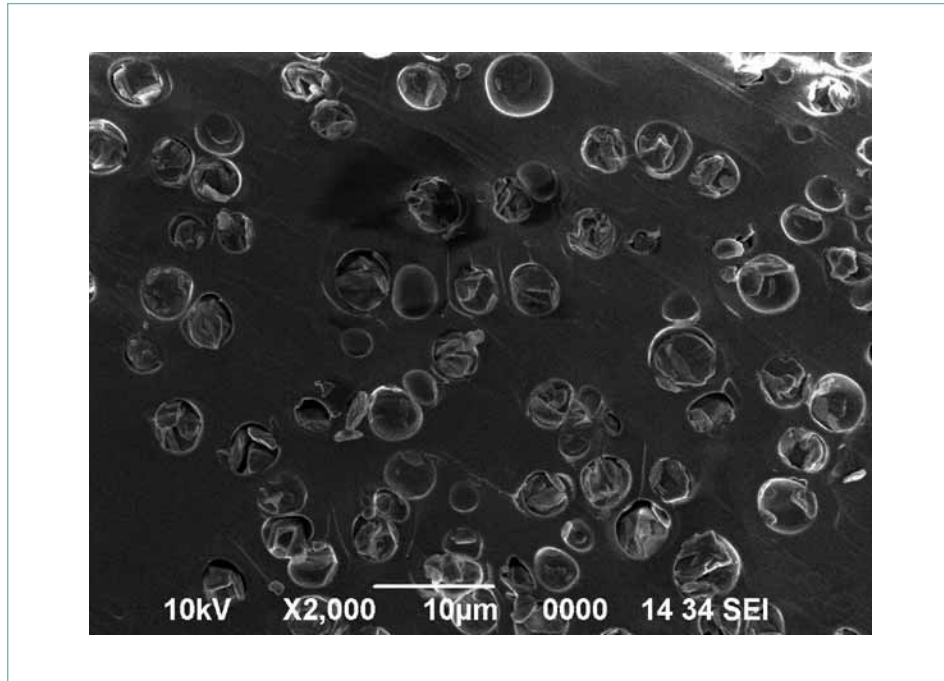


şekil 4.18 : % 22,6 içerikli PU - FDM kompozitin optik mikroskop görüntüsü.

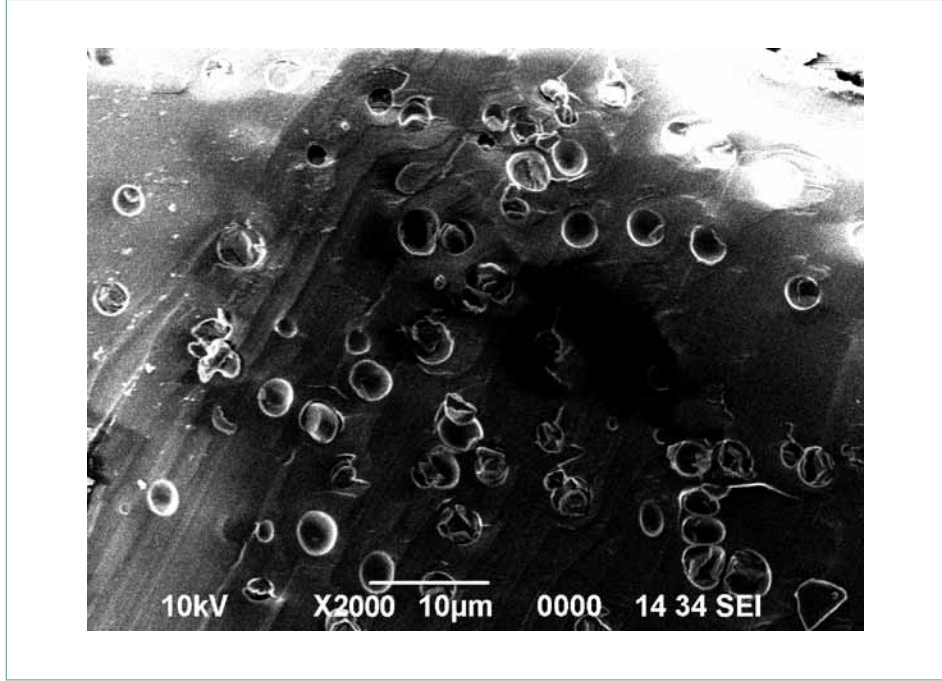
SEM görüntüleri yardımı ile yaklaşık tanecik boyutu dağılımı gözlemlenebilmektedir. SEM görüntülerine (x2000) göre yapı içerisinde 1  $\mu\text{m}$  çapında tanecikler mevcuttur. Ancak, ana tanecik boyutu dağılımının 2 - 4  $\mu\text{m}$  boyutları arasında olduğu belirtilebilir. İnce tanecik boyutu dağılımı malzemelerin ısı aktarım yüzey alanlarını arttırdığı için malzemelerin ısıl davranımlarına artı etki yapmaktadır. Kompozit numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.19 - 4.21'de verilmektedir.



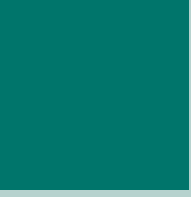
Şekil 4.19 : % 9,2 içerikli PU - FDM kompozitin SEM görüntüsü.



Şekil 4.20 : % 13,9 içerikli PU - FDM kompozitin SEM görüntüsü.



şekil 4.21 : % 22,6 içerikli PU - FDM kompozitin SEM görüntüsü.



## 5. ÖNERİLER

### 5. ÖNERİLER

Doktora çalışması kapsamında bir tanesi ticari olmak üzere 10 tane yeni organik FDM literatüre sunulmuştur. 38°C ile 53°C arasında faz değişim sıcaklığına ve 200 kJ/kg ve üzeri gizli ısı değerine sahip malzemeler sahip oldukları termal özellikler açısından uygulamalarda kullanılmak üzere uygundurlar.

Baykut ve Aydın (1969) tarafından geliştirilen ve ilk defa onlar tarafından sentezlenen bu malzemeler bu çalışma kapsamında yeniden aynı yöntem ile sentezlenmiş ve termal özelliklerine açıklık getirilmiştir. Detaylı olarak termal özellikleri ve davranımları incelenmiş olan bu malzemelerin uygulamalarda kullanılması için ısı performanslarının 1000 döngü sonunda da aynı kaldığı ve herhangi bir bozunmanın gözlemlenmediği bu çalışmada sunulmuştur. Bu sayede, bu malzemelerin uygulama esnasında günde bir defa erime - donma döngüsü yaşayacağı kabulü göz önüne alınırsa 3 yıl boyunca sorunsuz çalışabilecekleri görülmektedir.

Cognis Kimya A.Ş.'nin ürünü olan ticari malzeme içerdiği safsızlıklar sebebiyle laboratuvar sentez malzemeye göre biraz daha düşük termal özelliklere sahiptir. Ancak, bu malzeme de diğer dokuz saf malzeme gibi 1000 döngü sonrasında çok düşük değişimler göstermiş ve termal performansı sabit kalmıştır.

Literatürde mevcut bulunan organik FDM'ler ile karşılaştırıldığında 30°C ile 60°C arasında çalışabilen malzemeler içerisinde oldukça iyi termal özelliklere sahip olan bu malzemeler literatürde sunulan ve benzer sıcaklık aralığında çalışan anorganik FDM'lere göre de daha avantajlıdır. Elde edilen bu sonuçlar çerçevesinde çalışmada sunulmuş olan 10 adet yeni organik FDM'nin farklı mühendislik yaklaşımlarında termal uygulamalarda kullanılması oldukça mümkündür.

Yeni organik FDM'lerin araştırılması haricinde FDM'lerin ısı izolasyonu alanında kullanılmasına yönelik olarak, çok iyi bir izolasyon malzemesi olan poliüretan rijit köpüklerin izolasyon kabiliyetinin PU - FDM kompozitleri sentezleyerek artırılması da bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Bu noktada ticari ürün olan *Cetiol MM* ile çalışılmış ve farklı oranlarda FDM içerikli kompozit köpükler sentezlenmiştir. FDM içermeyen referans köpük ile karşılaştırılan kompozit köpüklerin ısı depolama kabiliyeti % 34'e kadar FDM yardımı ile artırılabilmiştir. SEM görüntülerine göre 2 - 4 µm arasında partikül boyutu dağılımı gösteren FDM taneciklerinin polimer matrisi içerisinde homojen dağılmış olduğu optik mikroskop görüntülerinde anlaşılmaktadır.

Isı depolama kabiliyeti iyileştirilmiş olan bu kompozit malzemeler uygulamalarda daha ince bloklar halinde kullanılabileceği gibi daha yüksek ısı izolasyonu sağlayabilmektedirler. PU - FDM kompozit köpük malzeme sentezi açısından bir ilk olan bu çalışma ***Yeni Nesil Isı İzolasyon Malzemelerine Giriş*** olarak da algılanabilir. Çünkü, bu çalışma ile bir FDM'nin termal özellikleri ile bir izolasyon malzemesinin performansının iyileştirilebileceği gösterilmiş ve bunu farklı sıcaklıklarda çalışan ve farklı termal özelliklere sahip başka FDM'ler ile de tekrarlanabileceği kanıtlanmıştır. Burada önemli olan nokta ısı izolasyonu alanına göre doğru sıcaklıklarda çalışan ve uygun termal ve kimyasal özelliklere sahip FDM'nin seçilebilmesidir.



### KAYNAKLAR

- Abe, Y., Takahashi, Y., Kanari, K., Kamimoto, M., Sakamoto, R., and Ozawa, T., 1986. Molten salt latent thermal energy storage for load following generation in nuclear power plants, Proceedings of 21st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, San Diego, California, USA, 856-861.
- Abhat, A., 1983. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials, Solar Energy, 30, 313-332.
- Alkan, C., Kaya, K., and Sarı, A., 2008. Preparation and thermal properties of ethylene glycol distearate as a novel phase change material for energy storage, Materials Letters, 62, 1122-1125.
- Bailey, J., Mulligan J., Liao, C., Guceri, S., and Reddy, M., 1976. Research on solar energy storage sub-system utilizing the latent heat of phase change of paraffin hydrocarbons for the heating and cooling of the buildings, Report to the National Science Foundation, North Carolina University, USA.
- Baykut, F., and Aydın, A., 1969. The synthesis and physical properties of the homologous series of fatty acids' esters, Revue De La Faculte Des Sciences De L'Universite D'Istanbul, Serie C, 119-148.
- Biswar, D. R., 1977. Thermal energy storage using sodium sulphate decahydrate and water, Solar Energy, 19, 99-100.
- Bourdeau, L. E., 1980. Study of two passive solar systems containing phase change materials for thermal storage, Proceedings of the fifth national passive solar conference, 297-301.
- Cao, Q., and Liu, P., 2006. Hyperbranched polyurethane as novel solid-solid phase change material for thermal energy storage, European Polymer Journal, 42, 2931-2939.
- Chandra, S., Kumar, R., Kaushik, S., and Kaul, S., 1985. Thermal performance of a non A/C building with PCM thermal storage wall, Energy Convers Manage, 25, 15-20.
- Chaurasia, P. B. L., 2000. Phase change material in solar water heater storage system, Proceedings of the 8th International Conference on Thermal Storage.
- Diğer, I., and Rosen, M. A., 2002. Thermal Energy Storage, Systems and Applications, John Wiley & Sons, Chichester, UK.
- Enibe, S. O., 2002. Performance of a natural circulation solar air heating system with phase change material energy storage, Renewable Energy, 27, 69-86.
- Farid, M. 1986. Solar energy storage with phase change, Journal of Solar Energy Research, 4, 11-29.
- Farid, M. M., Kim, Y., and Kanzawa, A., 1990. Thermal performance of heat storage module using PCMs with different melting temperatures-experimental, Journal of Solar Energy Engineering, 112, 125-131.
- Farid, M. M., and Khalaf, A. N., 1994. Performance of direct contact latent heat storage units with two hydrated salts, Solar Energy, 52, 179-189.
- Farid, M. M., Hamad, F. A., and Abu-Arabi, M., 1998. Phase change cool storage using dimethylsulfoxide, Energy Conversion and Management, 39, 819-826.



- Fouda, A. E., Despault, G. J., Taylor, J. B., and Capes, C. E., 1984. Solar storage system using salt hydrate latent heat and direct contact heat exchange-II, characteristics of pilot operating with sodium sulfate solution, *Solar Energy*, 32, 57-65.
- Ghoneim, A. A., Killein, S. A., and Duffie, J. A., 1991. Analysis of collector - storage building walls using phase change materials, *Solar Energy*, 47, 15-20.
- Hadjieva, M., Stoykov, R., and Filipova, T., 2000. Composite salt-hydrate concrete system for building energy storage, *Renewable Energy*, 19, 111-115.
- Hasnain, S. M., 1998. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part 1: heat storage materials and techniques, *Energy Convers Mng*, 39, 1127-1138.
- Hawes, D. W., Feldman, D., and Banu, D., 1993. Latent heat storage in building materials, *Energy Buildings*, 20, 77-83.
- Heckenkamp, J., and Baumann, H., 1997. Laetenwaermespeicher, *Sonderdruck aus Nachrichten*, 11, 1075-1081.
- Himran, S., Suwono, A., and Manssori, G., 1994. Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium, *Energy Sources*, 16, 117-128.
- Hong, H., Kim, S. K., and Kim, Y. S., 2004. Accuracy improvement of T-history method for measuring heat of fusion of various materials, *Int. J. Refrig.*, 27, 360-366.
- Hong, Y., and Xin-shi, G., 2000. Preparation of polyethylene-paraffin compounds as a form stable solid-liquid phase change material, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 64, 37-44.
- Ismail, K., and Concalves, M. M., 1999. Thermal performance of a PCM storage unit, *Energy Conversion and Management*, 40, 115-138.
- Kakuichi, H., Yamazaki, M., Yabe, M., Chihara, S., Terunuma, Y., and Sakata, Y., 1998. A Study of Erythrol as Phase Change Material, *Proceedings of the 2nd workshop IEA annex 10, phase change materials and chemical reactions for thermal energy storage*, Sofia, Bulgaria.
- Kauranen, P., Peippo, K., and Lund, P. D., 1991. An organic PCM storage system with adjustable melting temperature, *Solar Energy*, 46, 275-278.
- Kedl, R. J., and Stovall, T. K., 1989. Activities in support of the wax-impregnated wallboard concept, *Thermal energy storage activity review*, New Orleans, Louisiana, USA, US Department of Energy.
- Kenisarin, M., and Mahkamov, K., 2007. Solar energy storage using phase change materials, *Renew. Sus. Energy Rev.*, 11, 1913-1965.
- Lacroix, M., 1993. Numerical simulation of a shell and tube latent heat thermal energy storage unit, *Solar Energy*, 50, 357-367.
- Lane, G. A., 1980. Low temperature heat storage with phase change materials, *Int. J. Ambient Energy*, 1, 155-168.
- Lane, G. A., 1992. Phase-change materials for energy storage nucleation to prevent supercooling, *Solar Energy & Solar Materials*, 27, 135-160.
- Li, W. D., and Ding, E., 2007. Preparation and characterization of a series of diol di-stearates as phase change materials, *Materials Letters*, 61, 4325-4328.
- Lindner, F., 1996. Waermespeicherung mit salzen und salzhydraten, *Ki Luft- und Kaeltetechnik*, 10, 462-467.

- Maruoka, N., and Akiyama, T., 2003. Thermal stress analysis of PCM encapsulation for heat recovery of high temperature waste heat, *J. Chem. Eng. Japan*, 36, 794-798.
- Mehling, H., Cabeza L. F., 2008. Heat and cold storage with PCM: An up to date introduction into basics and applications, Springer, Berlin, Germany.
- Mettawee, E. B. S., Assassa G. M. R., 2006. Experimental study of a compact PCM solar collector, *Energy*, 31, 2958-2968.
- Morrison, D. J., Khalik, S. I., 1978. Effects of phase change energy storage on the performance of air-based and liquid-based solar heating systems, *Solar Energy*, 20, 57-67.
- Naumann, R., Emons, H. H., 1989. Results of thermal analysis for investigation of salt hydrates as latent heat-storage materials, *J. Thermal Analysis*, 35, 1009-1031.
- Neeper, D. A., 2000. Thermal dynamics of wallboard with latent heat storage, *Solar Energy*, 68, 393-403.
- Ozonur, Y., Mazman, M., Paksoy, H. O., and Evliya, H., 2006. Microencapsulation of coco fatty acid mixture for thermal energy storage with phase change material, *International Journal of Energy Research*, 30, 741-749.
- Prakash, J., Garg, H. P., and Datta G., 1985. A solar heater with a built-in latent heat storage, *Energy Convers. Manage.*, 25, 51-56.
- Riahi M., 1993. Efficiency of heat storage in solar energy systems, *Energy Conversion and Management*, 34, 677-685.
- Royon, L., Guiffant, G., and Flaud, P., 1997. Investigation of heat transfer in a polymeric phase change material for low level heat, *Energy Conversion*, 38, 517-524.
- Ryu, H. W., Woo, S. W., Shin, B. C., and Kim, S. D., 1992. Prevention of subcooling and stabilization of inorganic salt hydrates as latent heat storage materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 27, 161-172.
- Saitoh, T., Hirose, K., 1986. High performance of phase change thermal energy storage using spherical capsules, *Chemical Engineering Communications*, 41, 39-58.
- Salyer, I. O., Sircar, A. K., 1990. Phase change material for heating and cooling of residential buildings and other applications, *Proceedings of 25th intersociety energy conservation engineering conference*, 236-243.
- Sarı, A., Kaygusuz, K., 2001. Thermal energy storage system using stearic acid as a phase change material, *Solar Energy*, 71, 365-371.
- Sarı, A., Sarı, H., and Onal, A., 2004. Thermal properties and thermal reliability of eutectic mixtures of some fatty acids as latent heat storage materials, *Energy Conversion and Management*, 45, 365-376.
- Sarı, A., 2003. Thermal reliability test of some fatty acids as PCMs used for solar thermal latent heat storage applications, *Energy Conversion and Management*, 44, 2277-2287.
- Sarı, A., 2005. Eutectic mixtures of some fatty acids for low temperature solar heating applications: thermal properties and thermal reliability, *Appl Therm. Eng.*, 25, 2100-2107.
- 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.

Stark, P., 1990. PCM-impregnated polymer microcomposites for thermal energy storage, SAE Transactions, 99, 571-588.

Suppes, G. J., Goff, M. J., and Lopes, S., 2003. Latent Heat Characteristics of Fatty Acid Derivatives Pursuant Phase Change Material Applications, Chemical Engineering Science, 58, 1751 - 1763.

Swet, C. J., 1980. Phase change storage in passive solar architecture, Proceedings of the fifth national passive solar conference, 282-286.

Szycher, M., 1999. Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Press, New York.

Telkes, M., 1952. Nucleation of super saturated inorganic salt solution, Indust. Eng. Chem., 44, 1308.

Telkes, M., 1975. Thermal storage for solar heating and cooling, Proceedings of the Workshop on Solar energy Storage Subsystems for the Heating and Cooling of Buildings, Charlottesville, USA.

Tyagi, V. V., Buddhi, D., 2007. PCM Thermal Storage in Buildings: A State of Art, Renewable and Sustainable Energy Review, 11, 1146 - 1166.

Url-1 < <http://www.epsltd.co.uk/>>, accessed at 21.11.2009.

Url-2 < <http://www.rubitherm.de/>>, accessed at 21.11.2009.

Url-3 < <http://www.climator.com/>>, accessed at 21.11.2009.

Vakilaltojjar, S. M., and Saman, W., 2001. Analysis and modeling of a phase change storage system for air conditioning applications, Applied Thermal Engineering, 21, 249-263.

Wang, X. C., Niu, J. L., and van Paassen A. H. C., 2008. Raising evaporative cooling potentials using combined cooled ceiling and MPCM slurry storage, Energy and Buildings, 40, 1691-1698.

Zalba, B., Marin, J., Cabeza, L., and Mehling, H., 2003. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, Applied Thermal Engineering, 23, 251-283.

Zhang, Y., and Jiang, Y., 1999. A simple method, the T-History method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase change materials, Meas. Sci. Technol., 10, 201-205.



