



Faz Değiştiren Madde Olarak n-Hekzadekan Esaslı Mikrokapsüllerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Isıl Performansının T-Kayıt Yöntemiyle Belirlenmesi

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

¹ Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye, (ORCID:0000-0003-0743-1981)

² Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-8646-0133)

(İlk Geliş Tarihi 14 Ocak 2020 ve Kabul Tarihi 22 Şubat 2020)

(DOI: 10.31590/ejosat.674613)

ATIF/REFERENCE: Mert, H.H., & Mert, M.S. (2020). Faz Değiştiren Madde Olarak N-Hekzadekan Esaslı Mikrokapsüllerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Isıl Performansının T-Kayıt Yöntemiyle Belirlenmesi. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, (18), 148-161.

Öz

Faz değiştiren maddeler (FDM'ler), ısı enerjisinin gizli ısı olarak depolanabilmesine olanak sağlayan, sıvıdan katıya ya da katıdan sıvıya faz değişimi esnasında büyük miktarda ısının depolanmasına veya salınmasına izin veren yeni nesil enerji depolama malzemeleridir. FDM'lerin faz değişimi esnasında belirli bir hacimde tutmak amacıyla makro veya mikro/nano ölçekte kapsüllemeleri gerekmektedir. Kapsülleme işlemi sayesinde malzemenin dış çevrelerden etkilenme derecesi azaltıldığı gibi malzemenin katıdan sıvıya geçişi esnasında mevcut kabuk hacminde sabit tutulması mümkün olmakta ve ısı transfer yüzeyi de artırılmaktadır. Bu çalışmada, organik FDM'ler sınıfında yer alan bir parafin olan ve binalarda iç ortamın ısı konforunun sağlanması hususunda uygun faz değişim sıcaklık aralığı sayesinde ısı depolama malzemesi olarak kullanım potansiyeli bulunan n-hekzadekan (n-HD), faz inversiyon emülsifikasyonu yöntemiyle mikro boyutta kapsüllemiştir. Faz dönüşümü esnasında sızdırma problemi nedeniyle doğrudan uygulamalarda kullanımı uygun olmayan n-hekzadekanın kapsülleme işleminde, kabuk olarak binalarda yalıtım amaçlı sıklıkla kullanılan stiren (St) ve çapraz bağlayıcı divinilbenzen (DVB) kullanılmıştır. Elde edilen mikrokapsüllerin ısı özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ile incelenirken, morfolojik özellikleri ve kimyasal yapısı ise sırasıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ile belirlenmiştir. Elde edilen mikrokapsüllerin erime entalpisi 131,074 J/g olarak bulunurken, FDM içeriği %68,55 olarak hesaplanmıştır. Mikrokapsüllemiş FDM'nin (MikroFDM) ve saf n-hekzadekanın ısı depolama özellikleri sıcaklık kontrollü sirkülasyonlu bir banyo sisteminde karşılaştırmalı olarak test edilmiştir. T-Kayıt yöntemiyle gerçekleştirilen ölçümlerde elde edilen ısı özellikler DSC analizinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. N-hekzadekan faz değişim maddesini içeren mikrokapsüllerin sahip oldukları boyut aralığı, faz değişim sıcaklık aralığı, ısı depolama kapasitesi ve gösterdikleri ısı performans açısından binalarda iç mekan uygulamalarında ısı konforunun sağlanması noktasında kullanımının uygun olduğu ve binalarda enerji tasarrufu açısından önemli kazanımlar sağlayabilecekleri öngörülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Faz Değiştiren Madde, Mikrokapsülasyon, Isıl Enerji Depolama, T-Kayıt Yöntemi.

Preparation, Characterization of n-Hexadecane-based Microcapsules as a Phase Change Material and Determination of Its Thermal Performance via T-History Method

* Sorumlu Yazar: Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye, ORCID:0000-0003-0743-1981, hndmert@yalova.edu.tr

Abstract

Phase change materials (PCMs) are new generation energy storage materials that allow the storage of thermal energy as latent heat, allowing the storage or release of large amounts of heat during the phase change from liquid to solid or solid to liquid. PCMs have to be encapsulated on a macro or micro / nano scale to maintain a certain volume during phase change. By means of the encapsulation process, the degree to which the material is affected from external environments is reduced and it is possible to keep the material constant volume during the phase change process of the material from solid to liquid and the heat transfer surface is increased. In this study, n-hexadecane (n-HD), which is a paraffin which is in the class of organic PCMs and which has the potential to be used as heat storage material with the appropriate phase change temperature range in order to provide the thermal comfort of the indoor environment in buildings, is encapsulated in micro-dimension by phase inversion emulsification method. Styrene (St) and cross-linker divinylbenzene (DVB), commonly used for insulation purposes in buildings, were used as the shell in the encapsulation process of n-hexadecane, which is not suitable for direct applications due to leakage problems during phase change process. The thermal properties of the obtained microcapsules were investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) whereas morphological properties and chemical structure of them were determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), respectively. The melting enthalpy of the obtained microcapsules was 131,074 J / g, while the PCM content was calculated as 68.55%. The heat storage properties of microencapsulated PCM (MicroPCM) and pure n-hexadecane were comparatively tested in a temperature controlled circulation bath system. The thermal properties obtained in the measurements performed by T-History method are presented in comparison with the results obtained from DSC analysis. It is envisaged that microcapsules containing n-hexadecane phase change material are suitable for use in indoor applications in buildings in terms of particle size range, phase change temperature range, heat storage capacity and thermal performance and they can provide significant gains in terms of energy savings in buildings.

Keywords: Phase Change Material, Microencapsulation, Thermal Energy Storage, T-History Method.

1. Giriş

Enerji bir çok proses için anahtar bileşendir. Artan nüfus, gelişen teknoloji ve sanayileşme, enerjiye olan talebi her geçen gün artırmakta, bu durum da enerjinin verimli ve tasarruflu kullanılmasını gerekli kılmaktadır. Son yıllarda, enerjinin verimli ve tasarruflu kullanılması amacıyla enerji depolama teknolojileri üzerine bilim insanları tarafından birçok çalışma yapılmıştır. Bu teknolojilerden biri olan gizli ısı depolama son zamanlarda dikkat çeken ve umut vadeden bir enerji depolama yöntemidir. Faz değişim maddesi (FDM) adı verilen enerji malzemeleri kullanılarak, enerji gizli ısı formunda depolanabilir. FDM'ler uygulanacakları sistemin özelliklerine ve çalışma aralıklarına uygun olarak çok çeşitli yapılarda ve formlarda tasarlanıp üretilebilirler (Mert ve ark., 2018; Mert ve ark., 2019a; Mert ve ark., 2019b; Sarı ve ark., 2012; Karaipekli ve ark., 2016). Bununla birlikte, FDM özelliği gösteren maddeler, doğrudan kullanılabilirlikleri gibi farklı malzemeler ile karıştırılarak veya mikro/makro boyutlarda kapsülenerak kullanılabilirler. Faz değişim maddesi olarak kullanılan malzemelerin arasında bulunan ve bir tür parafin olan n-hekzadekan, bugüne kadar pek çok çalışmada incelenmiştir. Bo vd., soğutma sistemlerinde kullanılmak üzere tetradekan, hekzadekan ve bunların ikili karışımlarının ısı özelliklerini araştırmış ve soğuk depolama sistemi için kullanılma potansiyelini göstermiştir (Bo ve ark., 1999). Bo vd. bir başka çalışmalarında ise teorik hesaplamalar sonucunda tetradekan-hekzadekan ikili sisteminin sıcaklık-bileşim faz diyagramını elde etmişlerdir (Bo ve ark., 2003). Sarier ve Önder, yüksek ısı depolama kapasitesine sahip parafinler olan n-hekzadekan ve n-oktadekan faz değişim maddelerini farklı oranlarda poliüretan köpük içine entegre ederek ısı yalıtım için tasarlanan ürünün sıcaklık değişimlerine karşı tampon etkisindeki iyileşmeyi araştırmışlardır (Sarier ve ark., 2007). Alay vd., ısı depolama özelliğine sahip tekstil ürünlerinin üretiminde kullanılmak amacıyla n-hekzadekan faz değişim maddesini emülsiyon polimerizasyonu ile üç farklı çapraz bağlayıcı (Allilmetakrilat, Etilen glikol dimetakrilat ve Glisidil metakrilat) varlığında poli(etil akrilat) kabuk ile kapsüllemişler ve üretilen mikrokapsülleri karakterize etmişlerdir (Alay ve ark., 2009). Etilen glikol dimetakrilat ve glisidil metakrilat kullanılarak hazırlanan mikrokapsüllerin sahip oldukları ısı depolama kapasiteleriyle tekstil ürünlerinde kullanımının uygun olduğu sonucunu rapor etmişlerdir. Fang ve arkadaşları, ısı enerji depolama sistemleri için sol-jel yöntemiyle alev geciktirici özelliği olan n-hekzadekan/silisyum dioksit kompozit malzemeleri hazırlamışlar ve kompozitlerin alev geciktirici özelliğini daha da arttırmak için kompozitlere genişletilmiş grafit eklemişlerdir (Fang ve ark., 2010). Gao vd. ise n-hekzadekanı poliüre-melamin formaldehit reçine ile kapsüllemişler ve sadece poliüre kabukla kapsüllemeye kıyasla mikrokapsüllerin termal kararlılığının arttığını ortaya koymuşlardır (Gao ve ark., 2010). Jeon vd. bir başka çalışmada binalarda zemin ısıtmada kullanılmak üzere eksfoliyte grafit nanotabakaları içeren kompozit faz değişim maddeleri hazırlamışlar ve ısı iletkenliği arttırmayı hedeflemişlerdir (Jeon ve ark., 2012). Oktadekan, hekzadekan ve parafinden oluşan üç farklı faz değişim maddesine %3 ve %5 oranlarında eksfoliyte grafit nanodolguları ilave etmişler ve ısı iletkenlikteki en büyük artışın oktadekan temelli kompozit de görüldüğünü rapor etmişlerdir. Literatürde bir destek malzemesine faz değişim maddesinin emdirilmesiyle hazırlanan şekil kararlı faz değişim maddeleri de bulunmaktadır. Kim ve arkadaşları, faz değişim maddesi olarak hekzadekanı vakum sisteminde gözenekli bir malzeme olan eksfoliyte grafit emdirmek suretiyle kompozit malzeme hazırlamışlar ve hazırladıkları malzemeyi bina harcına ekleyerek bunun ısı performansını ısıtma-soğutma testleriyle analiz etmişlerdir (Kim ve ark., 2014). Velez vd., lineer alkanlar olan n-hekzadekan (C16), n-heptadekan (C18) ve n-eikosanın (C20) ısı özelliklerini (termal iletkenlik ve termal difüzyivite) incelemişler ve sonuçları literatürle karşılaştırmışlardır (Velez ve ark., 2015). Sarier ve arkadaşları n-hekzadekan içeren bir başka çalışmalarında n-hekzadekan ve n-oktadekanı ayrı ayrı poli(üre-formaldehid) kabuk ile gümüş nanopartiküller varlığında kapsüllemişler ve özellikle tekstil uygulamalarında kullanım potansiyeli olduğunu bildirmişlerdir (Sarier ve ark., 2015). Literatürde faz değişim maddelerinin kapsülasyonu için biyokütle kaynaklarının kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Gondora ve arkadaşları, biyoyakıt üretiminde yan ürün olarak çıkan ve karbon temelli bir ürün olan pirinç kabuğu külünü n-hekzadekanı kapsüllemek için kullanmışlar ve bu çalışma ile biyokütle kökenli olan karbon temelli malzemelerin ısı enerjinin geri kazanımı ve depolanması uygulamalarında kullanım potansiyelini ortaya koymuşlardır (Gondora ve ark. 2016). Lashgari ve arkadaşları ise kapsülasyon verimi ve mikrokapsüllerin ısı performansına kabuk malzemenin

esnekliğinin etkisini ortaya koymak amacıyla, n-hekzadekan süspansiyon polimerizasyonu polimetil metakrilat (PMMA) ve poli(bütül akrilat-ko-metil metakrilat) (poli(BA-ko-MMA)) kabuklarla kapsüle etmişlerdir. Çalışma sonucunda elde edilen bulgulara göre, ısı enerji depolama özelliği ve kabuk esnekliği açısından ağırlıkça %25'den az miktarda bütül akrilat içeren poli(bütül akrilat-ko-metil metakrilat) kabuğun istenilen performansı ortaya koyduğunu rapor edilmiştir (Lashgari ve ark., 2017).

Bu çalışmada, organik FDM'ler sınıfında yer alan bir parafin olan n-hekzadekan, literatürden farklı olarak faz inversiyon emülsifikasyonu yöntemiyle ve stiren-divinilbenzen çapraz bağlı polimer kabuk içerisine mikro boyutta kapsüllenmiştir. Elde edilen bulgular temelinde, n-HD-St-DVB MikroFDM'in sahip olduğu ısı enerji depolama kapasitesi, faz değişim sıcaklık aralığı, ısı kararlılığı, kapsül boyutları ve çekirdek-kabuk malzeme uyumu araştırılmıştır. Bununla birlikte, elde edilen mikro yapıdaki FDM'nin performansının belirlenmesinde geleneksel yöntemlerin yanısıra T-Kayıt yöntemi kullanılmıştır. Bunun için, saf FDM ve MikroFDM'in ısı performansları sıcaklık kontrollü sirkülasyonlu bir su banyosu sisteminde, deneysel ve sayısal yöntemin birlikte kullanıldığı T-kayıt yöntemi temelinde test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, DSC analizinden elde edilen ısı özellikler ile karşılaştırılabilir olarak sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyaller

Stiren (St) (monomer, Merck, Darmstadt, Almanya), divinilbenzen (DVB) (çapraz bağlayıcı, %80, Aldrich Chemistry, Steinheim, Almanya), Setil trimetil amonyum bromür (CTAB) (katyonik surfaktan, %98 Sigma) ve n-hekzadekan (HD) (parafin, Merck, Darmstadt, Almanya) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) (başlatıcı, %98, Aldrich Kimya, Steinheim, Almanya) etanolde tekrar kristallendirme işlemi yapılarak kullanılmıştır. Yapılan tüm deneylerde deiyonize su kullanılmıştır.

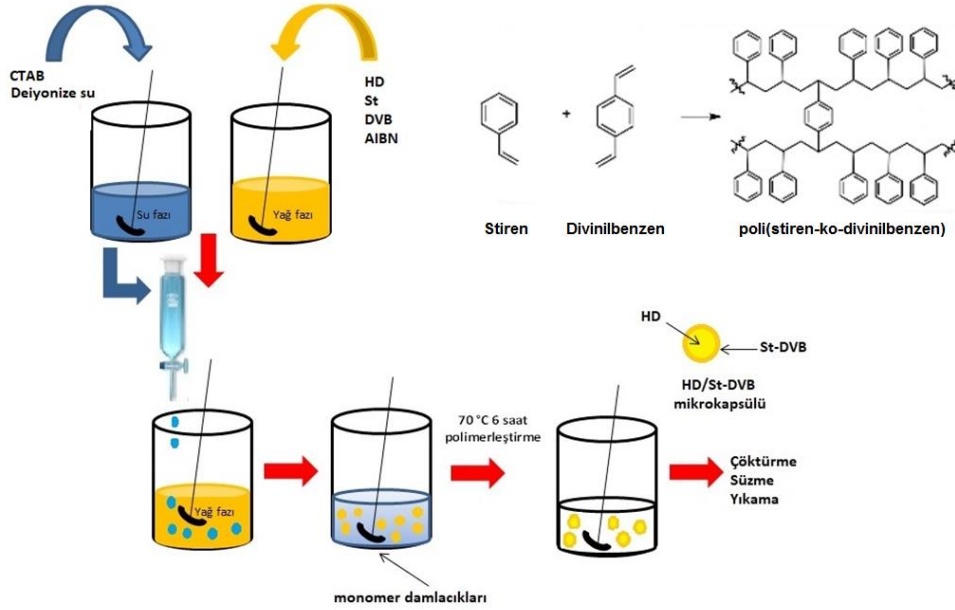
2.2. Deneysel Yöntem

2.1.1. Mikrokapsüllenmiş FDM'nin Hazırlanması

HD/St-DVB mikrokapsülleri aşağıda verilen prosedüre göre (Şekil 1) faz inversiyon emülsifikasyonu yöntemiyle hazırlanmıştır. Mikrokapsüllerin bileşimi Tablo 1'de yer almaktadır. Kapsülasyon işlemi çekirdek/kabuk oranı hacimce 1:1 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsüllerin çekirdek kısmı HD faz değişim maddesinden oluşurken, kabuk malzeme St-DVB kopolimerlerinden oluşmuştur. St ve DVB monomerleri, HD parafini ve AIBN başlatıcısının (0,1 g) oda sıcaklığında karıştırılmasıyla oluşturulan yağ fazına, CTAB içeren su fazının (50 mmol/L) damlatma hunisi yardımıyla damla damla eklenmesiyle hazırlanan emülsiyon, mekanik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan emülsiyon geri soğutucu bağlı üç boyunlu cam bir reaktöre aktarılmış ve 70 °C'deki yağ banyosunda 6 saat süreyle polimerleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün oda sıcaklığına soğutulmuş, etanolde çöktürülmüştür. Süzme ve yıkama işlemlerinin ardından elde edilen mikrokapsüller, 40°C'deki vakum etüvünde 24 saat süreyle kurutulmuştur.

Tablo 1. Mikrokapsüllenmiş FDM'nin kimyasal bileşimi

Mikrokapsüllenmiş FDM	Kimyasal	Hacim Yüzdesi (% v/v)
Çekirdek Malzeme	HD	50
Kabuk Malzeme	St	45
	DVB	5



Şekil 1. Mikrokapsüllerin Hazırlanması

2.2.2. Mikrokapsüllenmiş FDM'nin Karakterizasyonu

HD/St-DVB mikrokapsüllerinin ve boş kabuk malzeme St-DVB kopolimerinin morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (FEI Inc. Inspect S50 SEM-EDAX) kullanılarak belirlenmiştir. Mikrokapsüllerin partikül boyut dağılımı, SEM görüntüleri kullanılarak CoralDRAW X8 programı ile elde edilen partikül boyut ölçüm verilerinin histogramları oluşturularak bulunmuştur. Mikrokapsüllenmiş FDM'nin, saf n-hekzadekanın ve St-DVB boş kabuk malzemenin kimyasal yapılarının saptanması amacıyla, Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak oda sıcaklığında $650-4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında FT-IR spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen malzemelerin ısı özellikleri termal analiz cihazı (Seiko TG / DTA 6300, Seiko Instruments, Tokyo, Japan) yardımıyla $0-600^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, $10^\circ\text{C}.\text{dk}^{-1}$ ısıtma hızında ve azot (N_2) atmosferi altında belirlenmiştir. Saf n-hekzadekanın, boş kabuk malzemenin ve mikrokapsüllenmiş FDM'nin ısı enerji depolama kapasiteleri (erime entalpisi, ΔH_e ve kristallenme entalpisi, ΔH_k) ve faz değişim sıcaklıkları (erime sıcaklığı, T_e ve kristallenme sıcaklığı, T_k) ise Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı (DSC 7020 HITACHI) ile -20 ila 80°C sıcaklık aralığında, $10^\circ\text{C}.\text{dk}^{-1}$ ısıtma/soğutma hızında ve azot (N_2) atmosferi altında ölçülmüştür. N-hekzadekanın kapsüllenme oranı diğer bir ifadeyle FDM içeriği (%) ise ölçülen entalpi değerlerinden aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

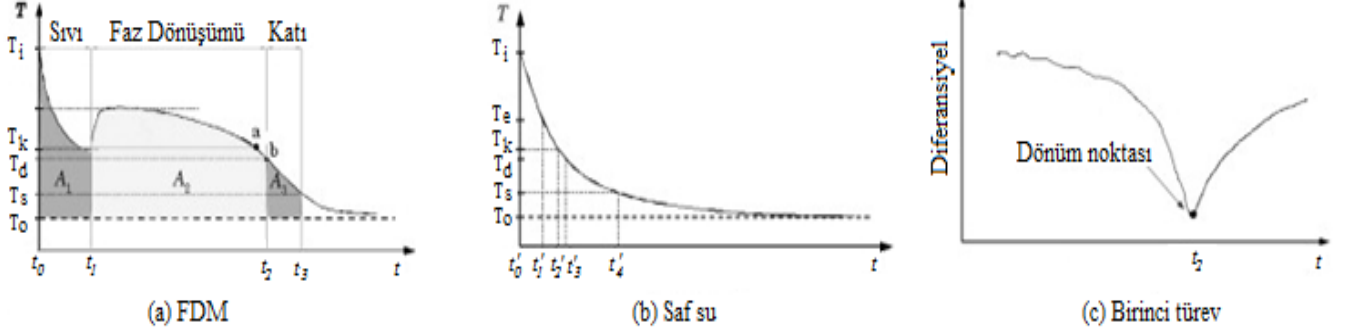
$$\text{Mikrokapsüllenmiş FDM (\%)} = \left[\frac{\Delta H_{\text{mikroFDM}}}{\Delta H_{\text{FDM}}} \right] \times 100 \quad (1)$$

Burada $\Delta H_{\text{mikroFDM}}$ mikrokapsüllenmiş faz değiştiren maddenin erime entalpisini gösterirken, ΔH_{FDM} kapsülenmemiş faz değiştiren maddenin erime entalpisini ifade etmektedir.

2.2.3 Isı Depolama Kapasitesinin Sıcaklık-Kayıt (T-History) Yöntemiyle Belirlenmesi

Sıcaklık-Kayıt (T-Kayıt) Yöntemi (Temperature-History (T-History)) ilk olarak Yinping ve ark. tarafından 1999 yılında önerilmiş ve kullanılmıştır (Yinping ve ark., 1999). Bu yöntem ile analiz edilen maddenin, erime-donma sıcaklıkları, erime gizli ısı, ısı iletkenliği ve özgül ısı deneysel ve sayısal yöntem birlikte kullanılarak tayin edilebilmektedir. T-Kayıt yöntemi temelde özellikleri bilinen bir referans madde kullanılarak başka bir maddenin ısı özelliklerinin belirlenmesi prensibine dayanmaktadır. T-Kayıt ile ısı özellikleri belirlemek için iki adet test tüpüne ihtiyaç vardır. Bu tüplerden bir tanesine analizde kullanılacak referans madde konur. Genellikle, referans madde olarak özellikleri iyi bilinen saf su tercih edilmektedir. Diğer tüp ise, ısı özellikleri belirlenmek istenen madde ile doldurulur. T-Kayıt'ın ilk önerildiği çalışmada (Yinping ve ark., 1999) tüpler, maddenin erime sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta bulunan bir su banyosuna batırılmış ve tüplerin banyo ile ısı dengeye gelmesi beklenilmiştir. Daha sonra, tüpler aniden banyodan çıkarılarak atmosferik koşullara maruz bırakılmış ve tüp sıcaklıklarının zamanla değişimi ısı-çift (thermocouple) ve veri kayıt cihazı (data logger) kullanılarak kayıt edilmiştir. Sonuçta, elde edilen veriler kullanılarak sayısal yöntem ile istenilen özellikler hesaplanmıştır. Bugüne kadar, T-Kayıt yöntemi pek çok çalışmada kullanılmıştır (Lasgari ve ark., 2017; Yinping ve ark., 1999; Hong ve ark., 2004; Peck ve ark., 2006). Bu çalışmalar incelendiğinde, temel prensibi aynı olmak birlikte küçük farklılıklarla başka şekillerde de uygulanabildiğine rastlamak mümkündür.

T-Kayıt yönteminde araştırılan maddenin soğuma eğrisi ve sayısal yöntem kullanılarak hesap yapılabilmekte ve bazı özellikler bu şekilde tespit edilebilmektedir. Aşırı soğuma (subcooling) özelliği olan bir maddenin tipik T-Kayıt eğrisi Şekil 2a'da, genellikle referans madde olarak kullanılan saf suyun soğuma eğrisi Şekil 2b'de ve hesaplamalarda kullanılan dönüm noktasını (katılaşma sonunu) gösteren birinci türev Şekil 2c'de gösterilmiştir. Şekil 2a'ya göre madde erime noktasının altına soğutulmasına rağmen katılaşma işlemi hemen başlamamaktadır. Bu olay, aşırı soğuma (supercooling) veya bazen aşırı ergime (supercooling) olarak da adlandırılmaktadır ki katılaşma sürecini tetikleyen ve başlatan bu aşırı soğuma prosesidir. Katılaşmanın başlamasıyla birlikte faz değişimi gösteren maddenin sıcaklığı bir miktar yükselmekte ve bir noktadan sonra sıcaklığın tekrar düşmesiyle beraber tamamen katı faz elde edilmektedir.



Şekil 2. (a) Aşırı soğuma özelliği olan bir maddenin tipik T-Kayıt soğuma eğrisi (b) Referans madde olarak saf suyun soğutma sırasındaki tipik T- Kayıt eğrisi (c) dönüm noktasının (katılaşma sonu) birinci türevine ait eğri (Hong ve ark., 2004)

Aşırı soğuma özelliği olan bir maddenin tipik T-Kayıt soğuma eğrisi kullanılarak ve sıvı fazdan katı faza olan değişim süreci dikkate alınarak enerji denklemleri matematiksel olarak aşağıdaki gibi yazılır (Hong ve ark., 2004):

$$(m_{tüp,FDM} \cdot C_{p,tüp} + m_{FDM} \cdot C_{p,sıvı})(T_o - T_k) = hA_{tüp}A_1 \quad (2)$$

$$(m_{tüp,FDM} \cdot C_{p,tüp} + m_{FDM} \cdot \frac{C_{p,sıvı+katı}}{2})(T_e - T_d) + m_{FDM} \cdot h_e = hA_{tüp}A_2 \quad (3)$$

$$(m_{tüp,FDM} \cdot C_{p,tüp} + m_{FDM} \cdot C_{p,katı})(T_d - T_s) = hA_{tüp}A_3 \quad (4)$$

Burada, Eşitlik (2) sıvı fazı, Eşitlik (3) katı -sıvı faz geçişini ve Eşitlik (4) katı faz süreçlerini ifade etmektedir. Eşitlik (5-7) ise referans madde olarak kullanılan saf su için yazılmıştır (Hong ve ark., 2004):

$$(m_{tüp,su} \cdot C_{p,tüp} + m_{su} \cdot C_{p,su})(T_o - T_k) = hA'_{tüp}A'_1 \quad (5)$$

$$(m_{tüp,su} \cdot C_{p,tüp} + m_{su} \cdot C_{p,su})(T_e - T_d) = hA'_{tüp}A'_2 \quad (6)$$

$$(m_{tüp,su} \cdot C_{p,tüp} + m_{su} \cdot C_{p,su})(T_d - T_s) = hA'_{tüp}A'_3 \quad (7)$$

Bu eşitliklerde bulunan alanlar ise aşağıdaki gibi hesaplanabilir (Eşitlik (8-10)) (Hong ve ark., 2004):

$$A_1 = \int_0^{t_1} (T_o - T_k) dt \quad (8)$$

$$A_2 = \int_{t_1}^{t_2} (T_e - T_d) dt \quad (9)$$

$$A_3 = \int_{t_2}^{t_3} (T_d - T_s) dt \quad (10)$$

Böylece, T-Kayıt Yöntemi ile yukarıda verilen eşitlikler kullanılarak, sıvı faz özgül ısısı ($c_{p,sıvı}$), katı faz özgül ısısı ($c_{p,katı}$) ve kristallenme gizli ısısı (h_k), sırasıyla, Eşitlik (11), Eşitlik (12) ve Eşitlik (13) vasıtasıyla bulunabilir (Hong ve ark., 2004):

$$c_{p,sıvı} = \frac{m_{tüp,su} \cdot c_{p,tüp} + m_{su} \cdot c_{p,su} \frac{A_{tüp} A_1}{A'_{tüp} A'_1}}{m_{FDM}} - \frac{m_{tüp,FDM}}{m_{FDM}} c_{p,tüp} \quad (11)$$

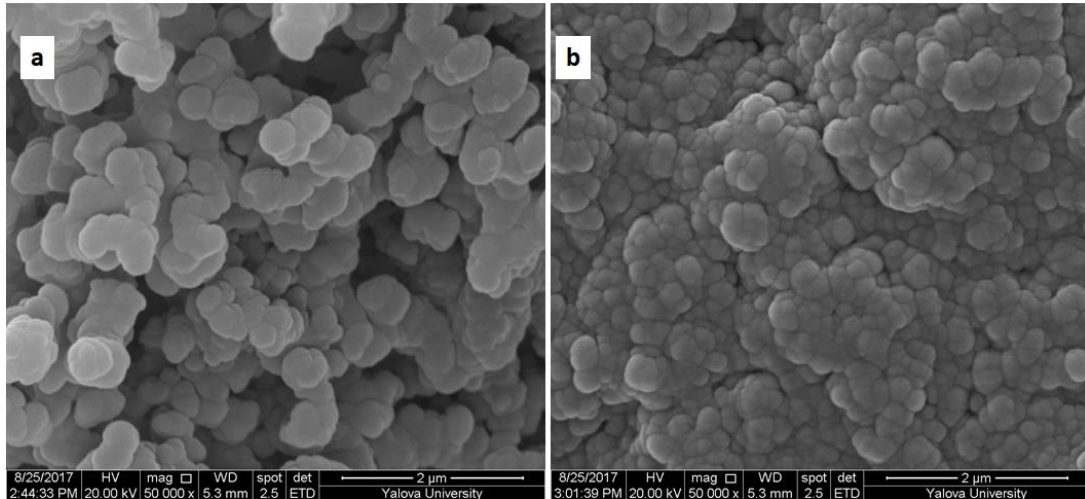
$$c_{p,katı} = \frac{m_{tüp,su} \cdot c_{p,tüp} + m_{su} \cdot c_{p,su} \frac{A_{tüp} A_3}{A'_{tüp} A'_3}}{m_{FDM}} - \frac{m_{tüp,FDM}}{m_{FDM}} c_{p,tüp} \quad (12)$$

$$h_k = - \left(\left(\frac{m_{tüp,FDM}}{m_{FDM}} c_{p,tüp} + \frac{c_{p,sıvı} + c_{p,katı}}{2} \right) (T_e - T_d) + \frac{m_{tüp,su} \cdot c_{p,tüp} + m_{su} \cdot c_{p,su} \frac{A_{tüp} A_2}{A'_{tüp} A'_2}}{m_{FDM}} (T_e - T_d) \right) \quad (13)$$

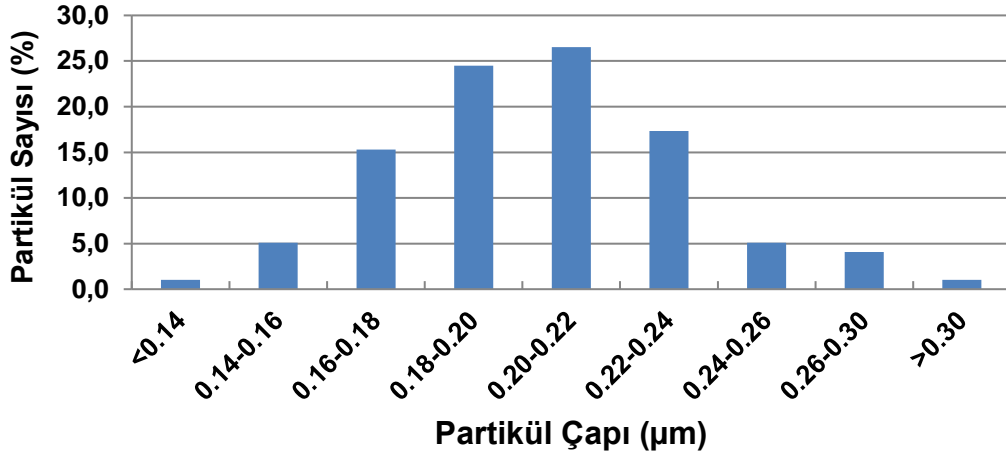
3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Mikrokapsüllenmiş FDM'nin Morfolojisi ve Partikül Boyut Dağılımı

N-hekzadekanın St-DVB kabuk ile mikro boyutta kapsülenmesi ile beyaz renkte ve toz formunda ürün elde edilmiştir. Uygulama alanı için oldukça önemli bir kriter olan parçacık büyüklüğünün ve boyut dağılımının belirlenmesi amacıyla mikrokapsüllerin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüsü, boş kabuk malzeme St-DVB ile karşılaştırmalı olarak Şekil 3'de yer almaktadır. Şekil 3'den de görüldüğü üzere HD/St-DVB mikrokapsülleri oldukça pürüzsüz bir yüzeye sahip olmakla beraber küresele şekle yakın bir oluşum göstermiştir. Tanecikli yapının oluşumu mikrokapsüllerin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Boş kabuk malzemeye kıyasla mikrokapsüllenmiş FDM'nin agregasyona daha eğilimli olduğu görülmekle beraber, görüntülerde n-hekzadekanın mikrokapsüllerin dışında kaldığına dair bir bulgu yer almamaktadır. Ayrıca elde edilen DSC sonuçları da mikrokapsüllerin FDM içeriklerinin nispeten yüksek olduğunu göstermiştir. Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden yapılan hesaplamalar sonucunda HD/St-DVB mikrokapsüllerinin ortalama partikül çapı $0,206 \pm 0,035 \mu\text{m}$ bulunurken, partikül boyut dağılımının $0,14 \mu\text{m}$ ile $0,30 \mu\text{m}$ arasında oldukça düzgün ve dar bir dağılım sergilediği görülmüştür (Şekil 4). Partiküllerin $1,0 \mu\text{m}$ 'nin altında ($0,206 \mu\text{m} < 1 \mu\text{m}$) bir boyuta sahip olması nedeniyle elde edilen kapsüllerin nano boyutta ($206 \pm 35 \text{ nm}$) olduğu da ifade edilebilir.



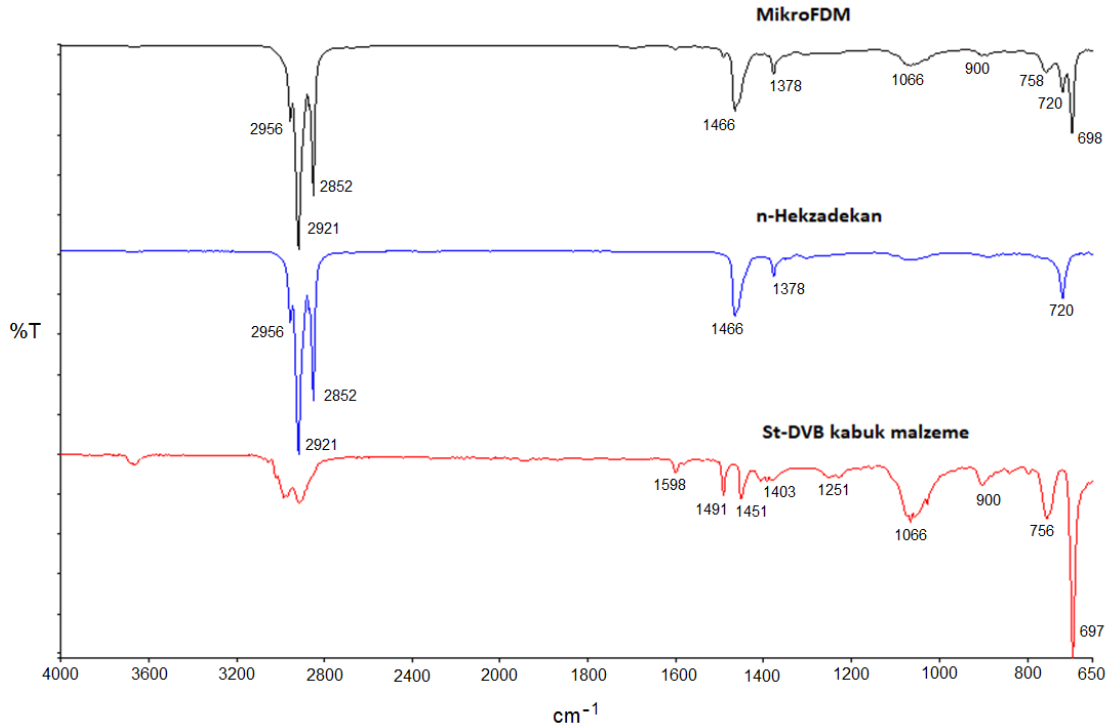
Şekil 3. (a) St-DVB boş kabuk malzemenin, (b) Mikrokapsüllenmiş FDM'nin (MikroFDM) taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



Şekil 4. Mikrokapsülenmiş FDM'nin (MikroFDM) partikül boyut dağılımı grafiği

3.2. Mikrokapsülenmiş FDM'nin Kimyasal Karakterizasyonu

Mikrokapsülenmiş FDM (MikroFDM), n-hekzadekan ve St-DVB boş kabuk malzemenin FT-IR spektroskopisi ile elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 5'de yer almaktadır. Saf n-hekzadekan piki incelendiğinde 2956, 2921 ve 2852 cm^{-1} de görülen pikler alifatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanırken, 1466 cm^{-1} ve 1378 cm^{-1} de görülen pikler sırasıyla C-H bükülme titreşimi ve metil bükülme titreşiminden ileri gelmektedir. 720 cm^{-1} de ise uzun-zincir metil bükülme titreşimi yer almaktadır. Bunun yanında St-DVB kopolimer kabuk malzemeye ait spektrum incelendiğinde polistirenin karakteristik pikleri olan aromatik C=C ve C-H gerilmelerinin sırasıyla 1600-1450 cm^{-1} ve 750-700 cm^{-1} bandında olduğu görülmektedir. Çekirdek kısmında n-hekzadekan ve kabuk kısmında ise St-DVB içeren MikroFDM'e ait spektrum incelendiğinde ise hem n-hekzadekana hem de St-DVB kabuğa ait tüm karakteristik piklerin spektrumda yer alması n-hekzadekanın başarılı bir şekilde St-DVB kabuk ile kapsüle edildiğini doğrulamaktadır.



Şekil 5. Mikrokapsülenmiş FDM'nin (MikroFDM), n-Hekzadekanın ve St-DVB kopolimer boş kabuk malzemenin FT-IR spektrumları

3.3. Mikrokapsüllenmiş FDM'lerin Isıl Özellikleri ve Gizli Isı Depolama Kapasiteleri

St-DVB kopolimer boş kabuk malzemenin, n-Hekzadekanın ve mikrokapsüllenmiş FDM'nin (MikroFDM) DSC grafikleri Şekil 6'da verilmiştir. N-hekzadekanın ve MikroFDM'nin DSC eğrilerinden elde edilen ısıl veriler ise Tablo 2'de özetlenmiştir. Şekil 6 ve Tablo 2'den görüldüğü üzere mikroPCM için erime ve kristallenme pik sıcaklıkları sırasıyla 23,54 °C ve 14,61°C olarak bulunurken, n-hekzadekan için bu değerler sırasıyla 25,51°C ve 12,86°C olarak ölçülmüştür. Buna göre n-hekzadekan ile mikrokapsüllerin erime ve kristallenme sıcaklıkları arasında küçük bir fark bulunmaktadır. Bundan başka, örneklerin erime entalpileri karşılaştırıldığında n-hekzadekanın erime ve kristallenme entalpileri sırasıyla 191,18 J.g⁻¹ ve -192,56 J.g⁻¹ iken, MikroFDM'nin erime entalpisinin 131,07 J.g⁻¹ ve kristallenme entalpisinin -129,68 J.g⁻¹ olduğu görülmüştür. MikroFDM'nin erime ve kristallenme entalpi değerlerinin daha düşük bulunması polistiren kabuğun varlığının doğal bir sonucudur. Şekil 6a'da görüldüğü gibi St-DVB kopolimer kabuk FDM içermediğinden dolayı söz konusu sıcaklık aralığında DSC grafiğinde herhangi bir pik vermemiştir. FDM kapsülasyon işleminde elde edilen kapsüllerin yüksek FDM içeriğine sahip olmaları, o derece yüksek ısıl depolama kapasitesine de sahip olacaklarının bir göstergesidir. Yüksek ısı depolama kapasitesine sahip mikrokapsüllerin ise buna bağlı olarak uygulama alanının genişleyebileceği söylenebilir. Buna göre üretilen mikrokapsüllerin yüksek gizli ısı depolama kapasitesine (131,07 J.g⁻¹) sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca elde edilen mikrokapsüllerin Eşitlik (1) kullanılarak hesaplanan ve Tablo 2'de verilen %FDM içeriği (%n-hekzadekan içeriği) %68,55 olarak bulunmuştur.

Tablo 2. N-Hekzadekan ve mikrokapsüllenmiş FDM'nin (MikroFDM) DSC eğrilerinden alınan ısıl özellikleri

Malzeme	^a T _{ie} (°C)	^b T _{pe} (°C)	^c T _{se} (°C)	^d ΔH _e (J.g ⁻¹)	^e T _{ik} (°C)	^f T _{pk} (°C)	^g T _{sk} (°C)	^h ΔH _k (J.g ⁻¹)	n-hekzadekan içeriği (%ağır.)
N-hekzadekan	20,22	25,51	33,00	191,18	16,04	12,86	8,00	-192,56	100,0
MikroFDM	18,47	23,54	34,00	131,07	16,51	14,61	0,00	-129,68	68,55

^aDSC ısıtma eğrisinde ilk erime sıcaklığı

^bDSC ısıtma eğrisinde pik erime sıcaklığı

^cDSC ısıtma eğrisinde son erime sıcaklığı

^dDSC ısıtma eğrisinde erime entalpi

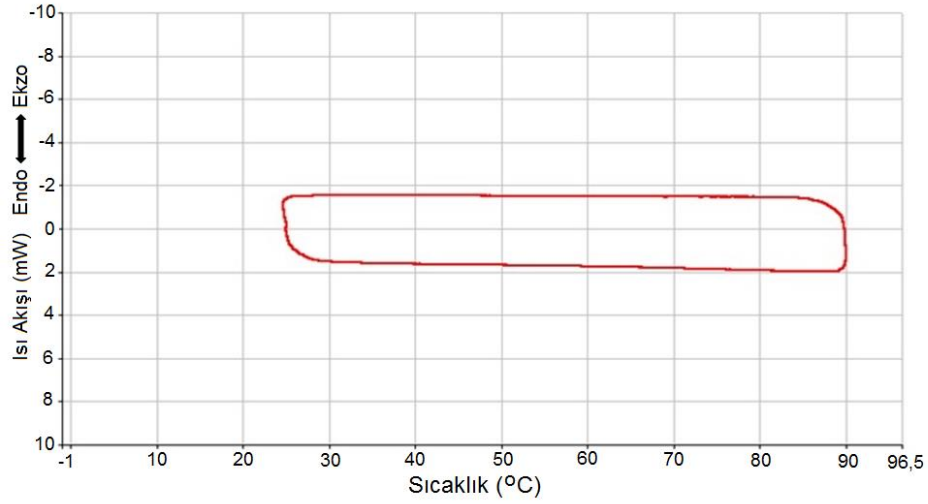
^eDSC soğutma eğrisinde ilk kristallenme sıcaklığı

^f DSC soğutma eğrisinde pik kristallenme sıcaklığı

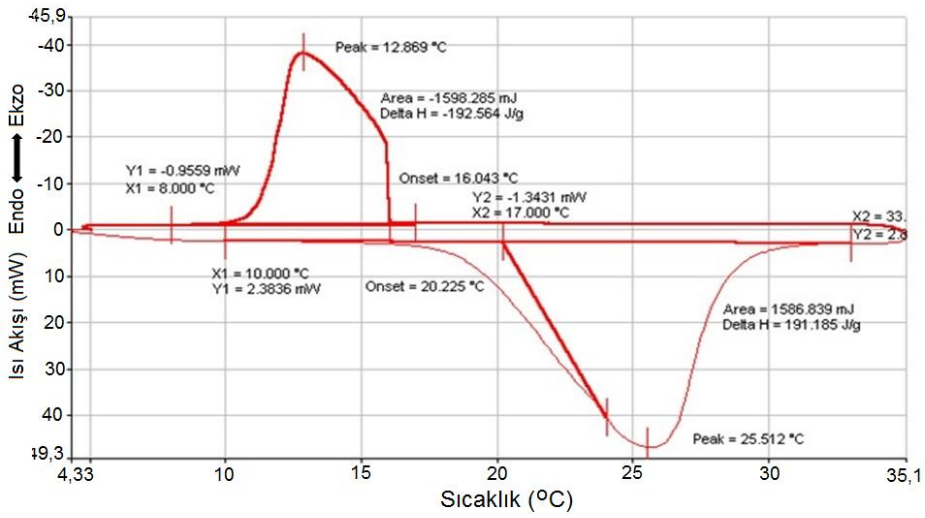
^gDSC soğutma eğrisinde son kristallenme sıcaklığı

^hDSC soğutma eğrisinde kristallenme entalpi

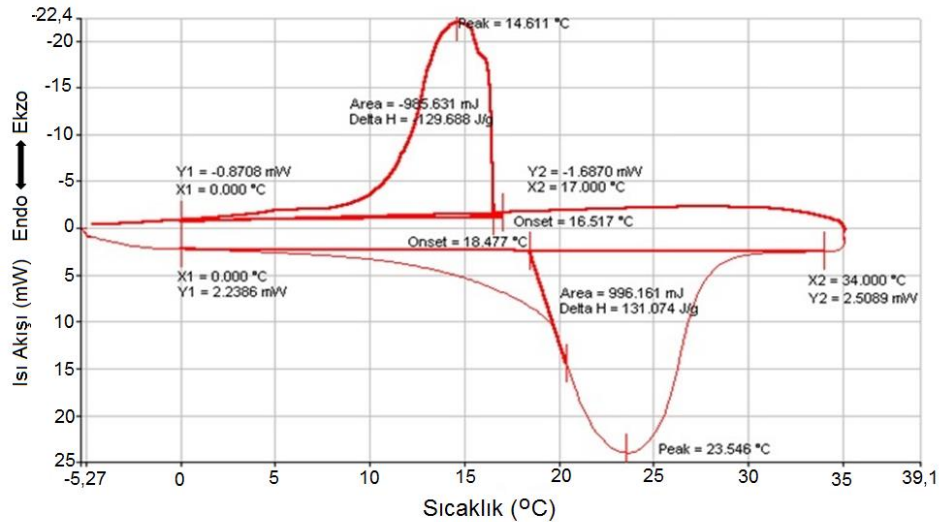
Mikrokapsüllenmiş FDM'nin (MikroFDM), n-Hekzadekanın ve St-DVB kopolimer boş kabuk malzemenin termogravimetrik analiz (TGA) ile elde edilen ısıl bozunma eğrileri Şekil 7'de verilmiş ve bunlara ait sonuçlar Tablo 3'de özetlenmiştir.



(a)



(b)

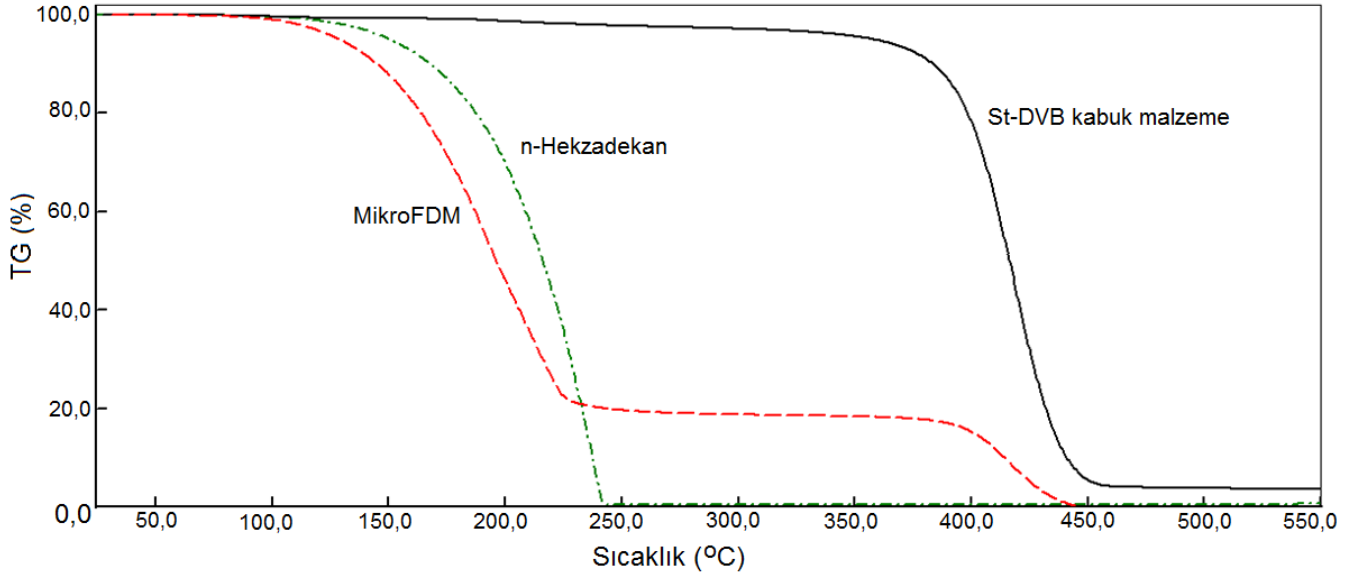


(c)

Şekil 6. (a) St-DVB kopolimer boş kabuk malzemenin, (b) n-Hekzadekanın ve (c) mikrokapsüllemiş FDM'nin (MikroFDM) DSC eğrileri

Şekil 7 ve Tablo 3'den görüldüğü üzere boş St-DVB kabuk malzeme 382,5-450,8 °C sıcaklık aralığında tek adımda bozunmakta ve bu sıcaklık aralığında ağırlığının %96,2'sini kaybetmektedir. Benzer şekilde n-hekzadekan faz değişim maddesi de tek adımda

bozunmakta ve 170,7-244,4°C sıcaklık aralığında ağırlığının %99,6'sını kaybetmektedir. Bununla birlikte mikrokapsüllenmiş FDM'nin (MikroFDM) ısıl bozunması iki adımda gerçekleşmiştir (Şekil 7). Mikrokapsüllerin ilk ısıl bozunma adımı 122,2-232,2 °C sıcaklık aralığında meydana gelirken, ağırlık kaybı %81,2 olmuştur. Mikrokapsüllerin 384,7-450,6 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci ısıl bozunma adımıdaki bozunma sıcaklıkları boş kabuk malzemenin bozunma adımı ile uyumludur. Bu sonuçlara göre ikinci ısıl bozunma adımıdaki bozunma sıcaklıkları boş kabuk malzemeyle neredeyse aynıdır ve mikrokapsüllenmiş FDM'nin (MikroFDM) ve kabuk malzemenin benzer ısıl kararlılığa sahip olduğu söylenebilir.



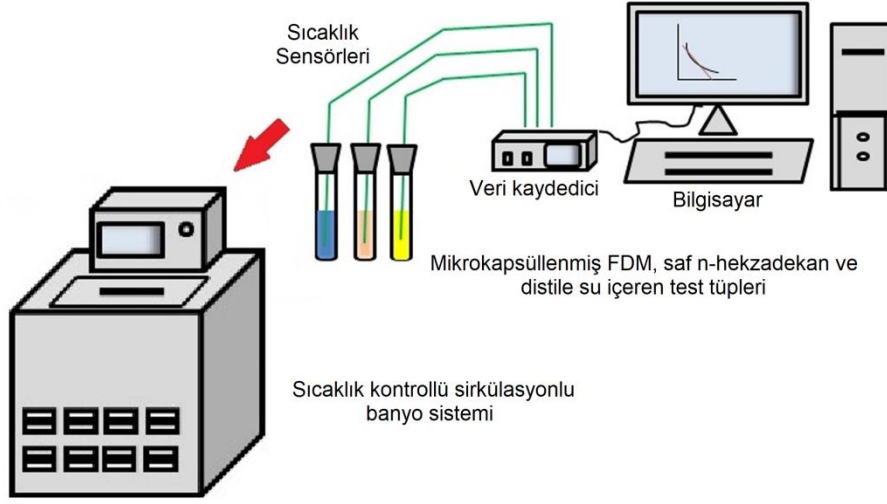
Şekil 7. Mikrokapsüllenmiş FDM'nin (MikroFDM), n-Hekzadekanın ve St-DVB kopolimer boş kabuk malzemenin termogravimetrik analiz (TGA) ile elde edilen ısıl bozunma eğrileri

Tablo 3. Mikrokapsüllenmiş FDM'nin (MikroFDM), n-Hekzadekanın ve St-DVB kopolimer boş kabuk malzemenin TGA/DTG sonuçları

Örnek No	Örnekler	TGA bozunma sıcaklık aralığı 1.kademe (°C)	DTG pik 1.kademe (°C)	Kütle kaybı (%)	Bozunma hızı (%.dk ⁻¹)	TGA bozunma sıcaklık aralığı 2.kademe (°C)	DTG pik 2.kademe (°C)	Kütle kaybı (%)	Bozunma hızı (%.dk ⁻¹)
1	St/DVB kopolimer kabuk	-	-	-	-	382,5-450,8	418,9	96,2	21,28
2	Mikrokapsüllenmiş FDM (MikroFDM)	122,2-232,2	191,4	81,2	11,84	384,7-450,6	418,7	18,5	4,72
3	n-Hekzadekan	170,7-244,4	239,4	99,6	23,77	-	-	-	-

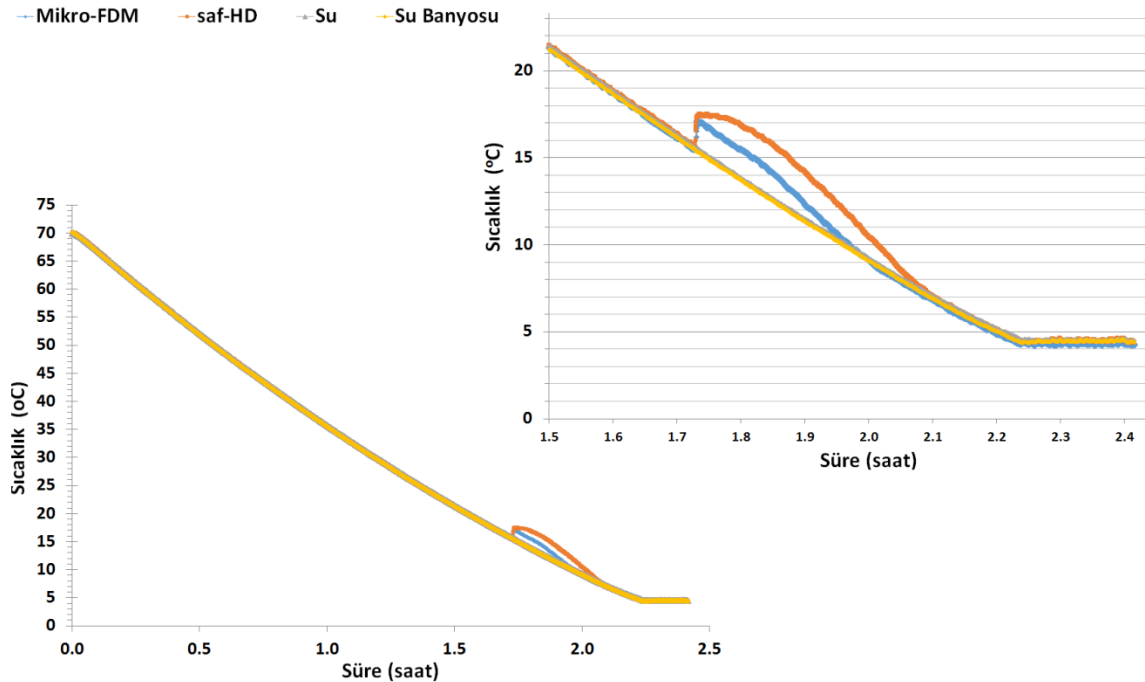
3.4 Isıl Özelliklerin T-Kayıt Yöntemi ile Belirlenmesi ve Test Edilmesi

Bu çalışmada, n-hekzadekan/poli(stiren-ko-divinil benzen) mikrokapsüllerinin ısıl performansının incelenmesinde T-Kayıt yöntemi kullanılmıştır. Mikrokapsüllenmiş FDM'nin ve saf n-hekzadekanın ısı depolama performansları Şekil 8'de görülen sıcaklık kontrollü sirkülasyonlu bir su banyosu ve veri kaydediciden (data logger) oluşan deneysel sistemde test edilmiştir. Bunun için, saf su (referans madde), saf n-hekzadekan ve mikroFDM deney tüpleri içerisine konularak sıcaklık kontrollü-sirkülasyonlu bir su banyosuna daldırılmıştır. Tüpler su banyosu kullanılarak ilk önce belirli bir sıcaklıktan numunelerin donma noktalarının altına soğutulmuş ve sonrasında erime noktalarının üzerindeki bir noktaya ısıtılmıştır. Bu sayede, tüp içinde bulunan maddelerin sıcaklık ve faz değişimleri gözlemlenerek ısıl-çiftler (termokupullar) vasıtasıyla sıcaklığın zamanla değişimi veri kayıt cihazı ile kayıt edilmiştir.

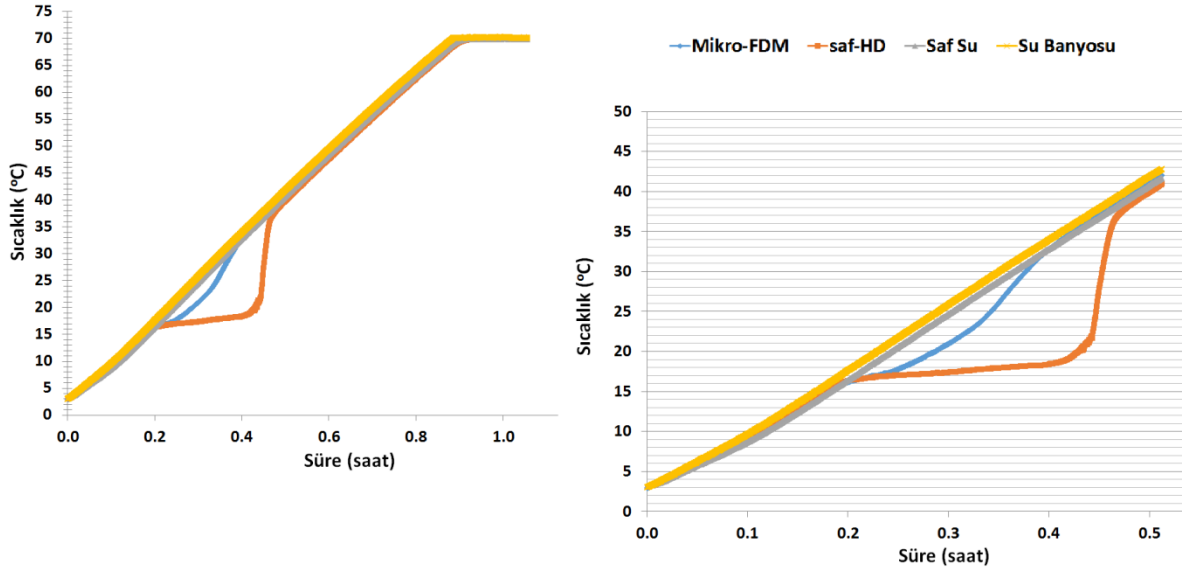


Şekil 8. Mikrokapsüllenmiş FDM'nin ve saf n-hekzadekanın ısıl performanslarının değerlendirildiği deneysel test sistemi

Deneysel çalışma sırasında banyo içinde homojen sıcaklık dağılımının sağlanması için bir pompa vasıtasıyla banyo akışkanı sürekli devir daim ettirilmiştir. Aynı zamanda, numunelerin ve banyonun anlık sıcaklık değişimleri K tipi ısıl çiftler (termokupullar) kullanılarak ölçülmüş ve veri toplama sistemi ile kaydedilmiştir. Test için deney tüplerine eşdeğer miktarlarda tartılan numuneler konulmuştur. İlk olarak, FDM'lerin soğutma esnasındaki ısıl performansının belirlenmesi amacıyla soğutma prosesi incelenmiştir. Bunun için, banyo sıcaklığı 70°C civarına getirilmiş ve ısıl dengenin sağlanması beklenilmiştir. Bundan sonra, banyo hızla 4°C civarına soğutulmuştur. Böylece, soğutma prosesi boyunca saf-HD, mikro-FDM, saf su ve su banyosu sıcaklıklarının zamanla değişimi elde edilmiştir. Soğutma prosesindeki numunelerin sıcaklık değişimleri Şekil 9'da gösterilmiştir. Şekil 9 incelendiğinde, soğutma prosesi esnasında saf-HD ve mikro-FDM'e ait faz değişim sıcaklıklarının DSC analizi ile elde edilen değerler (Şekil 6b ve Şekil 6c) ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra, soğutma esnasındaki faz değişim süreleri tespit edilmiştir. İkinci olarak, saf-HD ve mikro-FDM'nin ısıtma esnasındaki ısıl performanslarını belirlemek üzere ısıtma prosesi çalışılmıştır. Bunun için, su banyosunun 4°C civarında ısıl dengeye gelmesi beklenilmiştir. Sonrasında ise banyo 70°C civarına ısıtılmıştır. Böylece, ısıtma prosesi boyunca saf-HD, mikro-FDM, saf su ve su banyosu sıcaklıklarının zamanla değişimi elde edilmiştir. Isıtma prosesinde, numunelere ait anlık sıcaklık değişimleri Şekil 10'da gösterilmiştir. Şekil 10 incelendiğinde, ısıtma prosesi esnasında saf-HD ve mikro-FDM ait faz değişim sıcaklıklarının DSC analizi ile elde edilen değerleri (Şekil 6b ve Şekil 6c) teyit ettiği görülmüştür. Bununla beraber, ısıtma prosesi için faz değişim süreleri gözlemlenmiştir.



Şekil 9. Soğutma prosesi boyunca Saf-HD, mikro-FDM, Saf Su ve Su Banyosu sıcaklıklarının zamanla değişimi



Şekil 10. Isıtma prosesi boyunca Saf-HD, mikro-FDM, Saf Su ve Su Banyosu sıcaklıklarının zamanla değişimi

Bu çalışmada, T-kayıt yöntemi kullanılarak soğutma prosesi verileri kullanılarak elde edilen soğutma eğrilerinin altında kalan alanlar yardımıyla ve Eşitlik (2-13) kullanılarak mikrokapsüllenmiş faz değişim maddesi için (MikroFDM) kristallenme gizli ısı değeri hesaplanmıştır. Tablo 4'te T-kayıt yöntemi kullanılarak MikroFDM için elde edilen bulgular DSC analizi ile belirlenen bulgular ile karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Görüldüğü üzere T-kayıt yöntemiyle elde edilen sonuçlar, DSC verileri ile uyumludur.

Tablo 4. MikroFDM için DSC analizi ve T-kayıt yöntemi ile belirlenen ısı özelliklerinin karşılaştırılması

Malzeme	^a T _{ik} (°C)	^b T _{pk} (°C)	^c T _{sk} (°C)	^d ΔH _k (J.g ⁻¹)
MikroFDM (DSC analizi: Deneysel Yöntem)	16,51	14,61	0,00	129,68
MikroFDM (T-Kayıt Yöntemi: Deneysel + Sayısal yöntem)	15,50	14,00	6,80	122,48

^aT-kayıt soğutma eğrisinde ilk kristallenme sıcaklığı

^bT-kayıt soğutma eğrisinde pik kristallenme sıcaklığı

^cT-kayıt soğutma eğrisinde son kristallenme sıcaklığı

^dT-kayıt soğutma eğrisinde kristallenme entalpisi

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, faz değişim maddesi olarak n-hekzadekan, binalarda yalıtım amaçlı sıklıkla kullanılan St-DVB kopolimer kabuk ile mikro boyutta faz inversiyon emülsifikasyonu yöntemiyle kapsülenmiştir. Elde edilen kapsüllerin %FDM içeriği (%n-hekzadekan içeriği) DSC analiz sonuçlarından yararlanılarak yapılan hesaplama sonucu %68,55 olarak bulunmuş, FT-IR analiz sonucu ise kapsülleme işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini ortaya koymuştur. Mikrokapsüllenmiş FDM'nin (MikroFDM) Taramalı Elektron Mikroskopunda gerçekleştirilen analizleri, mikrokapsüllenmiş FDM'nin (MikroFDM) hemen hemen küresel formda meydana geldiğini ve ortalama partikül çapının 0,206±0,035 µm olduğunu göstermiştir. Kapsüllerin boyutunun 1,0 µm'nin altında olması nedeniyle nano boyutta elde edildikleri söylenebilir. Ayrıca, FDM kapsüllerin boyutları 0,14 µm ile 0,30 µm arasında değişen dar ve homojen bir dağılım sergilediği görülmüştür. TGA sonuçları, mikrokapsüllenmiş FDM'nin (MikroFDM) yüksek ısı kararlılığına sahip olduğunu ortaya koymuştur. DSC analiz sonuçları ise St-DVB ile kapsüle edilmiş n-hekzadekanın sahip olduğu faz değişim sıcaklık aralığı (14,61-23,54 °C) ve erime entalpisi (131,074 J/g) ile düşük sıcaklıklı ısı enerji depolama uygulamaları için potansiyel bir aday olduğunu göstermiştir. Bu verilere göre, üretilen mikrokapsüller ve saf n-hekzadekanın ısı performansı laboratuvar ölçekli bir sıcaklık kontrollü sirkülasyonlu bir banyo sisteminde test edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, DSC analizinden bulunan entalpi değeri (129,68 J/g) ile T-Kayıt (deneysel + sayısal yöntem) ile bulunan entalpi değeri birbirine oldukça yakındır ve bu çalışma için yaklaşık %5,5'lik bir farkla 122,48 J/g olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar temelinde, hazırlanan mikrokapsüllerin görece yüksek ısı enerji depolama kapasitesine sahip oldukları bulunmuştur. Bunun yanı sıra, T-Kayıt yöntemi ile yapılan uygulamada erime ve katılma sıcaklıklarının DSC analizi ile uyumlu olduğu teyit edilmiştir. Sonuç olarak, elde edilen mikrokapsüllerin sahip olduğu ısı enerji depolama kapasiteleri, faz değişim sıcaklık aralığı, boyutları ve kabuk malzemenin uyumu dikkate alındığında binalarda yalıtım amaçlı iç mekan ısı konforunun sağlanması ve enerji tüketiminin azaltılması konusunda fayda sağlayabileceği ve yapı malzemesine entegre edilerek kullanımının uygun olabileceği değerlendirilmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmanın DSC analizlerinin gerçekleştirilmesindeki yardımlarından ötürü Dr. Ali Karaipekli'ye (Çankırı Karatekin Üniversitesi) teşekkür ederiz.

Simge Listesi

A	: Alan (br^2)
AIBN	: 2,2'-azobisisobütironitril
$c_{p,katı}$: katı faz özgül ısısı ($kJ/kg.°C$)
$c_{p,sıvı}$: sıvı faz özgül ısısı ($kJ/kg.°C$)
CTAB	: Setil Trimetil Amonyum Bromür
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTG	: Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
DVB	: Divinilbenzen
FDM	: Faz Değişim Maddesi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kıvı Ötesi Spektrometresi
HD	: n-hekzadekan
h	: Konveksiyon ısı transfer katsayısı (W/m^2K)
h_e	: erime gizli ısısı (kJ/kg)
h_k	: kristallenme gizli ısısı (kJ/kg)
m	: Madde miktarı (g)
MikroFDM	: Mikrokapsüllenmiş Faz Değişim Maddesi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
St	: Stiren
TGA	: Termogravimetrik Analiz
t	: Zaman (Saniye)
T	: Sıcaklık ($°C$)
ΔH	: Entalpi Değişimi

Alt Simgeler

d	:donma
e	:erime
i	:ilk
k	:kristallenme
o	:referans
s	:son
ie	:ilk erime
pe	:pik erime
se	:son erime
ik	:ilk kristallenme
pk	:pik kristallenme
sk	:son kristallenme

Kaynakça

- Alay, S. Göde, F., Alkan, C. (2009). Isıl Enerji Depolama İçin Poli(etil akrilat)/Hekzadekan Mikrokapsüllerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Cilt: 3, No: 3, 33-46.
- Bo, H., Gustafsson, E.M., Setterwall, F. (1999). Tetradecane and hexadecane binary mixtures as phase change materials (PCMs) for cool storage in district cooling systems. *Energy*, 24, 1015–1028.
- Bo, H., Martin, V., Setterwall, F. (2003). Liquid–solid phase equilibrium study of tetradecane and hexadecane binary mixtures as phase change materials (PCMs) for comfort cooling storage. *Fluid Phase Equilibria*, 212, 97–109.
- Fang, G., Li, H., Chen, Z., Liu, X. (2010). Preparation and characterization of flame retardant n-hexadecane/silicon dioxide composites as thermal energy storage materials. *Journal of Hazardous Materials*, 181,1004–1009.
- Gao, G.B., Qian, C.X., Gao, M.J. (2010). Preparation and characterization of hexadecane microcapsule with polyurea–melamine formaldehyde resin shell materials. *Chinese Chemical Letters*, 21,533–537.
- Gondora, W., Doudin, K., Nowakowski, D.J., Xiao, B., Ding, Y., Bridgwater, T., Yuan, Q. (2016). Encapsulation of phase change materials using rice-husk-char. *Applied Energy*, 182, 274–281.

- Hong, H., Kim, S.K., Kim, Y-S. (2004). Accuracy improvement of T-history method for measuring heat of fusion of various materials, *International Journal of Refrigeration*, 27, 360–366.
- Jeon, J., Jeong, S.G., Lee, J-H., Seo, J., Kim, S. (2012). High thermal performance composite PCMs loading xGnP for application to building using radiant floor heating system. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 101, 51–56.
- Karaipekli, A., Sarı, A. (2016). Development and thermal performance of pumice/organicPCM/gypsum composite plasters for thermal energy storage in buildings, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 149, 19–28.
- Kim, S., Chang, S.J., Chung, O., Jeong, S-G., Kim, S. (2014). Thermal characteristics of mortar containing hexadecane/xGnPSSPCM and energy storage behaviors of envelopes integrated with enhanced heat storage composites for energy efficient buildings. *Energy and Buildings*, 70, 472–479.
- Lashgari, S., Arabi, H., Mahdavian, A.R., Ambrogi, V. (2017). Thermal and morphological studies on novel PCM microcapsules containing n-hexadecane as the core in a flexible shell. *Applied Energy*, 190, 612–622.
- Mert M.S., Sert M., Mert H.H. (2018). Isıl Enerji Depolama Sistemleri İçin Organik Faz Değişiren Maddelerin Mevcut Durumu Üzerine Bir İnceleme. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 6(1), 161-174.
- Mert H.H., Mert M.S. (2019a). Preparation and characterization of encapsulated phase change materials in presence of gamma alumina for thermal energy storage applications. *Thermochimica Acta*, 681, 178382.
- Mert M.S., Mert H.H., Sert, M. (2019b). Microencapsulated Oleic–Capric Acid/Hexadecane Mixture as Phase Change Material for Thermal Energy Storage. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136, 1551-1561.
- Peck, J.H., Kim, J-J., Kang, C., Hong, H. (2006). A study of accurate latent heat measurement for a PCM with a low melting temperature using T-history method. *International Journal of Refrigeration*, 29, 1225-1232.
- Sarı, A., Karaipekli, A. (2012). Fatty acid esters-based composite phase change materials for thermal energystorage in buildings, *Applied Thermal Engineering*, 37, 208-216.
- Sarıer, N. Onder, E. (2007). Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials. *Thermochimica Acta*, 454, 90–98.
- Sarıer, N., Onder, E., Ukuser, G. (2015). Silver incorporated microencapsulation of n-hexadecane and n-octadecane appropriate for dynamic thermal management in textiles. *Thermochimica Acta*, 613, 17–27.
- Velez, C., Khayet, M., Zárate, J.M.O. (2015). Temperature-dependent thermal properties of solid/liquid phase change even-numbered n-alkanes: n-Hexadecane, n-octadecane and n-eicosane. *Applied Energy*, 143, 383–394.
- Yinping, Z., Yi, J., Yi, J. (1999). A simple method, the T –history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials. *Measurement Science and Technology*, 10, 201–205.