MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN FONKSİYONEL NANO-YAPILARIN TASARIMI

İNCİ CENİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Polimer Bilimi ve Teknolojisi
Anabilim Dalı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Burcu OKTAY

EŞ-DANIŞMAN
Prof. Dr. NİLHAN KAYAMAN APOHAN

İSTANBUL, 2023

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN FONKSİYONEL NANO-YAPILARIN TASARIMI

İNCİ CENİK

(526619004)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Polimer Bilimi ve Teknolojisi
Anabilim Dalı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Burcu OKTAY

EŞ-DANIŞMAN
Prof. Dr. NİLHAN KAYAMAN APOHAN

ISTANBUL, 2023

TEŞEKKÜR

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Yüksek Lisans Programında gerçekleştirilmiş ve Marmara Üniversitesi BAPKO FHD-2021-10222 proje kapsamında desteklenmiştir.

Çalışmalarımda bilgi ve önerileriyle; bilimsel açıdan gelişmeme katkı sağladıkları için tez danışman hocalarım Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN ve Doç. Dr. Burcu OKTAY başta olmak üzere üzerimde emeği olan tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans deneyimimde, büyük motivasyon kaynağım ve destekçim olan laboratuvar arkadaşlarıma,

Her zaman arkamda olduklarından emin olduğum, saygı ve sabırla beni yetiştirip bugünlere hazırlayan sevgili annem ve babama,

En değerli şanslarım; beni sevgileriyle sarıp sarmalayan kardeşim Bensu ve ablam Cansu'ya,

Eğitim hayatım boyunca olduğu gibi her an bana destek olan Gökçe Ata Büyüker'e tüm içtenliğim ile teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak, 2023 **İnci CENİK**

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR ..... **i**
İÇİNDEKİLER ..... **ii**
ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
SEMBOLLER ..... **vi**
KISALTMALAR ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **ix**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Isı Enerjisi Depolama Yöntemleri 2
1.2 Faz Değişim Malzemeleri 3
1.2.1 FDM Seçiminde Dikkat Edilmesi Gerekenler 5
1.2.2 Faz Değişim Malzemelerinin Sınıflandırılması 6
1.2.3 FDM Kapsülasyonu 9
1.2.3 FDM' lerin Kullanım Alanları 11
1.3 Metal Organik Kafesler 11
2. MATERYAL VE YÖNTEM **14**
2.1 Kimyasallar 14
2.2 Cihazlar 15
2.2.1 FT-IR Spektrofotometre 15
2.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 15
2.2.3 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) 15
2.2.4 Temas Açısı Test Cihazı (Contact Angle Tester) 15
2.2.5 X-Işınları Difraktometresi (XRD) 16
2.2.6 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) 16
2.3 Deneysel Çalışmalar 17
2.3.1 Zeolit İmidazol Kafes (ZIF) Yapısı Sentezi ve Modifikasyonu 17
2.3.2 SMA:GMA Monomerlerinin Polimerizasyonu 19
2.3.3 Polimer-Parafin Karışımlarının Hazırlanması 20
2.3.4 ZIF-NH2'ye Poli(SMA-ko-GMA)(90:10)/Parafin Karışımının Yüklenmesi 20
2.3.5 ZIF-NH_2 İçeresine Poli(SMA-ko-GMA)(95:5)/ ve Parafin Yüklenmesi 21
2.3.6 Tekstil Uygulaması 22
3. TARTIŞMA VE BULGULAR **23**
3.1 ZIF-8 ve ZIF-NH2 Karakterizasyonu 23
3.1.1 ZIF-8 ve ZIF-NH2 Yapısal Karakterizasyonu 23
3.1.2 Metal Organik Kafes (MOF) Sentezi Ve Modifikasyonu XRD Karakterizasyon 23
3.2 Poli(SMA-ko-GMA) Karakterizasyonu 24
3.2.1 Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) yapısal karakterizasyonu 24
3.2.2 Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) GPC Analizi 26
3.2.3 Poli(SMA-ko-GMA) kopolimerlerin DSC analizleri 27
3.3 Polimer-Parafin Karışımlarının DSC Analizleri 27
3.4 ZIF-NH2/Polimer (90:10)/Parafin Karışımlarının Karakterizasyonu 28

3.5 ZIF-NH2/Polimer (95:5)/Parafin Karışımlarının Karakterizasyonu 28
3.6 Tekstil Uygulamalarına Ait Karakterizasyon Çalışmaları 34
3.6.1 Tekstil Uygulamalarına Ait DSC Verileri 34
3.6.2 Tekstil Uygulamalarına Ait Temas Açıları 35
3.6.3 Kumaş Örneklerinin AkmaTesti 37
4. SONUÇLAR 39
KAYNAKLAR 40
EKLER 48

ÖZET

ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN FONKSİYONEL NANO-YAPILARIN TASARIMI

Gelişen toplumların büyük sorunlarından birisi enerji talebidir, artan talebe bağlı olarak çevre kirliliği ortaya çıkmaktadır. Birincil ve ucuz enerji kaynakları olarak fosil yakıtlar, enerji talebinin çok büyük bölümünü karşılamaktadır. Ancak bunların tükenebilir olmalarının yanı sıra kirletici dezavantajları fazladır. Nükleer enerji ise bazı problemlerin aşılması halinde pratik hale getirilebilir, riskli bir kaynaktır. Sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynakları düşük çevresel etkiye sahiptirler. Yenilikçi, sürdürülebilir kaynakların kullanımını genişletmek; verimli ve etkili depolanmayı gerektirmektedir. Termal enerji depolama sistemleri (TED), düşük CO_2 emisyonuna sahip enerji verimliliği sağlayan sistemlerdir ve faz değişim malzemeleri (FDM) ile birincil kaynaktan üretilen enerjiyi depolarlar. Enerji kaynağının bulunmadığı, enerjiye ihtiyaç duyulan şartlarda enerji gereksiniminde kullanılırlar. FDMler; katı-katı, katı-sıvı faz değişimiyle enerjiyi gizli ısı şeklinde depolayabilen; depolamada yüksek yoğunluğa sahip, çift yönlü, yüksek döngüde çalışabilen malzemelerdir. Ancak uygulama alanları ve kullanım aralıkları, faz geçişini sağlayan bileşenin akma probleminden dolayı sınırlıdır. Akma problemi çevresel kirliliğe ve ısı depolama etkinliğinin azalmasına neden olmaktadır. Akma problemini aşmak için yeni fonksiyonel polimerler, kompozit ve çapraz-bağlı sistemler geliştirilmektedir.

Bu çalışmada enerji depolayan fonksiyonel malzemeler hazırlanmıştır. Bu amaçla öncelikle basit ve ucuz bir yöntem kullanılarak amin fonksiyonel gruplarına sahip kendiliğinden gözenekli metal-organik kafes yapıları (MOF) hazırlanmıştır. Farklı oranlarda glisidilmetakrilat, stearilmetakrilat monomerleri kullanılarak poli(GMA-ko-SMA) polimerleri sentezlenmiştir. ,MOF içerisine farklı oranlarda poli(GMA-ko-SMA) ve parafin yüklenerek kumaş örneklerde uygulamalar yapılmıştır.

MOF ve kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform İnfrared Spektrofotometre; uygulaması yapılan polimerin molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi, yapısal aydınlatması Nükleer Manyetik Rezonans; polimer yüklü MOF ve polimer-MOF yüklü kumaş örneklerinin faz geçiş sıcaklıkları, ısı depolama kapasiteleri Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Faz Değişim Malzemesi, Termal Enerji Depolama, Sürdürülebilir Enerji, Metal-Organik Kafes.

Ocak, 2023 **İNCİ CENİK**

ABSTRACT

DESIGN OF FUNCTIONAL NANOSTRUCTURES FOR ENERGY STORAGE SYSTEMS

One of the biggest problems of developing societies is energy demand, environmental pollution arises due to increasing demand. Fossil fuels, as primary, cheap energy sources, meet this. However, in addition to being exhaustible, they have many pollutant disadvantages. Nuclear energy is risky resource; can be made practical if some problems are overcome. Sustainable, renewable energy sources have low environmental impact. Expanding the use of innovative, sustainable resources; requires efficient, effective storage. Thermal energy storage systems (TED) are energy efficient systems with low CO2 emissions; store the energy produced from primary source with phase change materials (FDM). They are used for energy requirements in conditions where there is no energy source, energy is needed. FDMs; able to store energy in the form of latent heat by solid-solid, solid-liquid phase change; with high density in storage, bidirectional, high cycle operation. However, application areas, usage ranges are limited due to flow problem of the phase transition component. Flow problem causes environmental pollution, decrease in heat storage efficiency. New functional polymers, composite and cross-linked systems are being developed to overcome the flow problem.

In this study, energy-storing functional materials were prepared. For this purpose, first of all, self-porous metal-organic-lattice (MOF) with amine functional groups were prepared with simple, inexpensive method. Poly(GMA-co-SMA) synthesized using glycidylmethacrylate, stearylmethacrylate monomers in different ratios. Different ratios of poly(GMA-co-SMA) and paraffin were loaded into MOF and applications were made on fabric samples.

Characterization of MOF and copolymers determined by Fourier Transform Infrared Spectrophotometer. Molecular weight of polymer by gel permeation chromatography; structure of applied copolymer by Nuclear Magnetic Resonance. Phase transition temperatures, heat storage capacities of polymer-loaded MOF and polymer-MOF-loaded fabric samples by Differential Scanning Calorimetry.

Keywords: Phase Change Material, Thermal Energy Storage, Sustainable Energy, Metal-Organic Framework,

January, 2023 **İNCİ CENİK**

SEMBOLLER

C_{ps} **:** Malzemenin Katı Haldeki Öz Isısı

C_{pl} **:** Malzemenin Sıvı Haldeki Öz Isısı

C_{pg} **:** Malzemenin Gaz Haldeki Öz Isısı

L_p **:** Katı-Katı Faz Dönüşümünün Gizli Isısı

L **:** Katı- Sıvı Faz Dönüşümünün Gizli Isısı

L_g **:** Sıvı Gaz Dönüşümünün Gizli Isısı

Kg **:** Kilogram

m^3 **:** Metre Küp

kJ **:** Kilo Joule

K **:** Derece Kelvin

J **:** Joule

m **:** Malzemenin Kütlesi

C **:** Karbon

°C **:** Santigrat Derece

W **:** Watt

G **:** Gram

Tg **:** Camsı Geçiş Sıcaklığı

Tm **:** Erime Sıcaklığı

ΔHm **:** Erime Entalpisi

Tf **:** Donma Sıcaklığı

ΔHf **:** Donma Entalpisi

KISALTMALAR

DSC **:** Diferansiyel taramalı kalorimetre

FDM **:** Faz Değişim Malzemeleri

FTIR **:** Fourier dönüşümlü kızıl ötesi

GMA **:** Glisidil Metakrilat

GPC **:** Jel Geçirgenlik Kromatografisi

MOF **:** Metal Organik Kafes

NMR **:** Nükler manyetik rezonans

NTE **:** Nadir Toprak Elementi

SMA **:** Stearil Metakrilat

TED **:** Termal Enerji Depolama

TES **:** Thermal Energy Storage

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1-1: Enerji Depolama Yöntemleri……...2

Şekil 1.2: Isı Enerjisi Depolama Yöntemleri [4] …….…….....3

Şekil 1.3: FDM sınıflandırılması [9]…….....….....6

Şekil 1.4: Polimer Duvaından Ve Çekirdek Malzemeden Oluşan Mikrokapsül Örneği ……..…10

Şekil 1.5: Metal-organik çerçeve (MOF) yapıları [30]…….12

Şekil 2.1 (a): Hidrofilik, (b): Hidrofobik, (c): Süperhidrofobik Yüzey Üzerinde Temas Açısı….. 16

Şekil 2.2: ZIF-8 Sentez Şeması [78]…….17

Şekil 2.3: ZIF-8 Sentezi ve ZIF-NH_2 Modifikasyon Şeması……...……18

Şekil 2.4: Pol(SMA-ko-GMA) Kopolimer Sentez Reaksiyonu……...19

Şekil 2.5: ZIF-NH_2'ye Polimer (90:10)/Parafin Karışımının Yüklenmesi……..20

Şekil 3.1: ZIF-8 ve ZIF-NH_2 Çakışık FTIR Spektrumu…….23

Şekil 3.2 : ZIF-8 XRD Analizi……24

Şekil 3.3: ZIF-NH_2 XRD Analizi……24

Şekil 3.4: Poli(SMA-ko-GMA) (95:05) Polimerizasyonu FTIR Karakterizasyonu……...25

Şekil 3.5: Poli(SMA-ko-GMA) Polimerizasyonu NMR Karakterizasyonu……26

Şekil 3.6: Poli(SMA-ko-GMA) (95:05) Polimerizasyonu GPC Karakterizasyonu……26

Şekil 3.7: Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH_2'nin A1 Kodlu Deneme Örneklerine Ait Akma Testi Görüntüleri…….29

Şekil 3.8 : Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH_2'nin A2 Kodlu Deneme Örneklerine Ait Akma Testi Görüntüleri…….31

Şekil 3.9: Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH_2'nin A3 Kodlu Deneme Örneklerine Ait Akma Testi Görüntüleri…….32

Şekil 3.10: Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH_2'nin A4 Kodlu Deneme Örneklerine Ait Akma Testi Görüntüleri…….34

Şekil 3.11 : Keten, Pamuk, Kot Örneklerine Ait Akma-Isıl Test Görselleri……...38

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1: Farklı ısı enerjisi depolama malzemelerinin karşılaştırılması [5]……..…….…...4

Tablo 1.2: Parafinlerin Faz Değişim Entalpileri Ve Özellikleri [12]……..…….…...7

Tablo 1-3: Yağ asitlerinin erime sıcaklıkları ve gizli ısıları [6,14, 15]…….……..8

Tablo 1.4: Farklı moleküler ağırlığa sahip olan PEG' lere ait ısıl özellikler……..9

Tablo 2.1: Kopolimer Formülasyonları……..19

Tablo 3.1 : SMA:GMA (95:05) Polimerizasyonu GPC Verileri……27

Tablo 3.2: SMA:GMA Polimerizasyonu DSC Karakterizasyonu……..27

Tablo 3.3: Polimer / Parafin Karışımlarının DSC Analiz Sonuçları……...27

Tablo 3.4: ZIF-NH2'ye Polimer (90:10)/Parafin Karışımına Ait DSC Verileri…….28

Tablo 3.5: Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH_2'nin A1 Kodlu Deneme Örneklerine Ait DSC Sonuçları……...29

Tablo 3.6 : Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH_2'nin A2 Kodlu Deneme Örneklerine Ait DSC Sonuçları……...30

Tablo 3.7: Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH_2'nin A3 Kodlu Deneme Örneklerine Ait DSC Sonuçları……...32

Tablo 3.8: Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH_2'nin A4 Kodlu Deneme Örneklerine Ait DSC Sonuçları……...33

Tablo 3.9 : ZIF-NH_2 İçeresine yüklenmiş Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin örneklerinin uygulandığı kumaş örneklerine ait DSC verileri…….35

Tablo 3.10 Polimer-Parafin yüklü ZIFNH_2 ile kaplanan kumaş örneklerinin ortalama temas açıları……...35

Tablo 3.11: Polimer-Parafin yüklü ZIFNH_2 ile kaplanan kumaş örneklerinin temas açısı görüntüleri……36

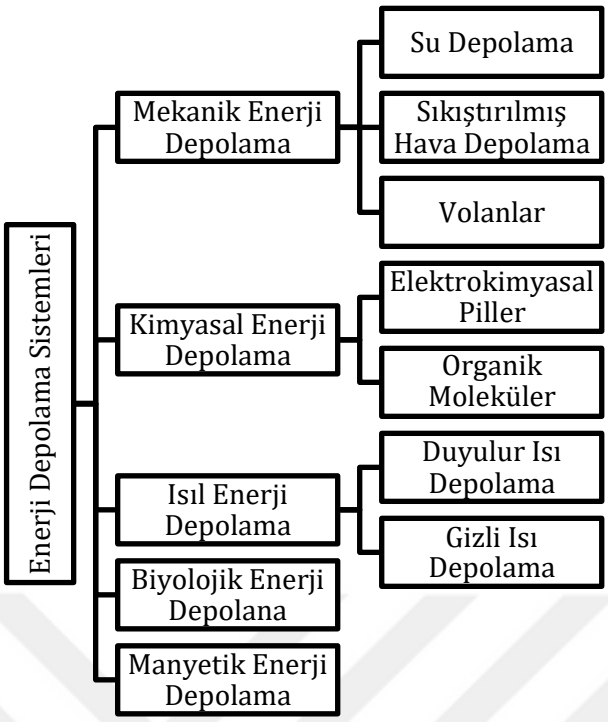
1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojik ilerlemeler, insanların günlük yaşam kalitesinin artırılmasında ve endüstriyel gelişmelerde önemli bir rol oynamaktadır. Bu gelişmeler enerji ve çevre konularını öncelikle önem verilmesi gereken alanlar haline getirmektedir. Ağırlıklı olarak enerji ihtiyacı fosil kaynaklı yakıtlar ile karşılanmaktadır. Fakat fosil kaynaklı yakıtların sınırlı olması ve tüketimi sırasında olumsuz çevresel etkilerinin olmasından dolayı kullanım alanları sınırlandırılmalıdır. Fosil yakıtların kullanımını sınırlayabilmek için daha çevreci bir tür olan yenilenebilir enerji alanında çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş, rüzgâr, akarsu gibi kaynaklar gösterilebilir.

Güneş enerjisi için güneş ışınlarının kesintisiz ve mümkün olduğunca dik açıya yakın bir doğrultuda en yüksek enerji kazanımını sağlanır. Fakat bu optimal şartların her zaman sağlanması mümkün olmamaktadır. Bu sebep ile yenilenebilir enerjinin yüksek verimle elde edildiği periyotlarda enerjinin depolanması ve verimin düştüğü periyotlarda depolanan enerjinin tüketimi fosil yakıtlara olan ihtiyacı azaltmakta atılacak önemli bir adımdır.

Enerjinin, yenilenebilir ve çevreye zararsız olması dışında enerji verimliliği de enerji tüketiminde önemli konulardandır. Enerjinin verimli kullanılmasının etkili yollarından birisi enerjinin depolanmasıdır. Enerjinin kimyasal, mekanik, elektrik ve termal enerji depolama yöntemleriyle depolanması mümkündür.

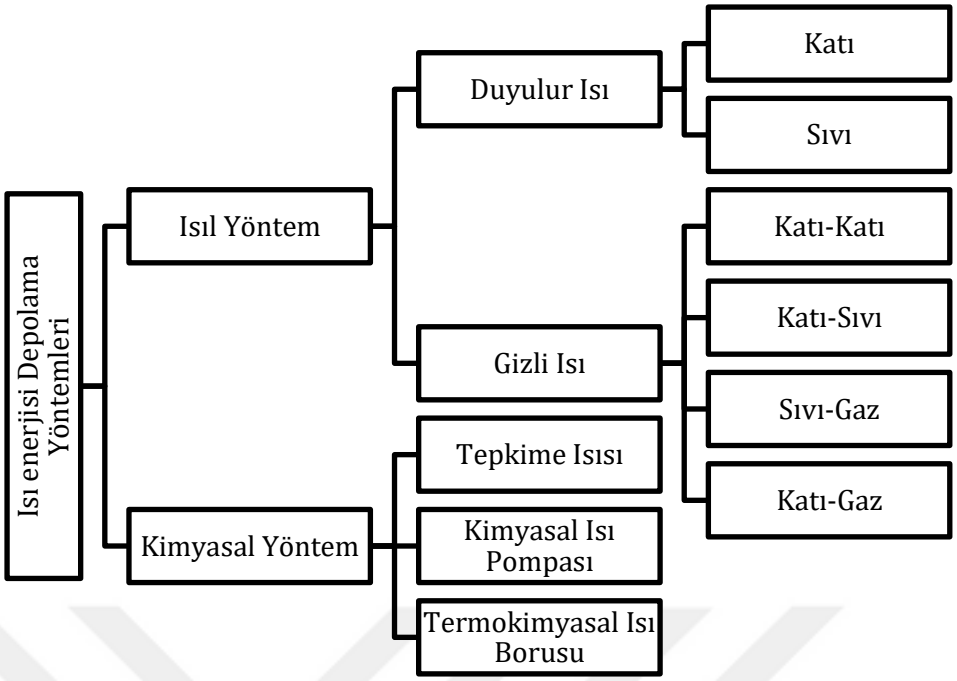
Termal enerji depolama (TED), bir malzemenin ısıtılması veya soğutulmasıyla ısı enerjisinin malzeme bünyesinde depolandığı bir yöntemdir. Bu yöntemle, enerji malzemeye uygulanan ısıl proses ile faz değişim malzemeleri bünyesinde kullanılabilir hale getirilir [1]. Maddelerin faz değişimleri sırasında bulundukları ortamdan aldığı ya da ortama saldığı enerji ısıl enerji olarak tanımlanır. Madde faz değişimi boyunca sabit sıcaklıkta iç enerji artışı ile ısı enerjisini depolar [2]. Enerji depolama yöntemleri Şekil 1.1’ de verilmiştir.



Şekil 1.1: Enerji Depolama Yöntemleri

1.1 Isı Enerjisi Depolama Yöntemleri

Isı enerjisi gizli ısı, duyulur ısı ve termokimyasal olarak 3 farklı şekilde depolanabilir [3]. Enerji depolama bu yöntemlerde malzemenin iç enerjisindeki değişim sonucu gerçekleşir. Duyulur ısı depolama, bir maddenin sıcaklığını artırması ile faz değişimi olamadan depolanmasıdır. Gizli ısı depolama, bir maddenin faz değişimi sırasında ortaya çıkan veya ihtiyaç duyulan ısı olarak depolanmasıdır. Termokimyasal depolama yöntemi çift yönlü bir kimyasal reaksiyonda kırılan ve yeni oluşan bağlarda enerjinin emilmesi ve serbest bırakılmasıyla depolanmadır. Çeşitli ısı depolama yöntemleri Şekil 1.2' de gösterilmiştir.



Şekil 1.2: Isı Enerjisi Depolama Yöntemleri [4]

Isıl enerji depolama yöntemleri arasında verimli ve en ekonomik yöntem gizli ısı enerjisinin depolanmasıdır. Gizli ısının depolanması için kullanılan malzemeler faz değişim malzemeleri (FDM) olarak adlandırılır.

1.2 Faz Değişim Malzemeleri

Faz değişim malzemeleri (FDM) yüksek erime, donma, buharlaşma ve süblimleşme gizli ısılarına sahip malzemelerdir. Bu özellikleri sebebi ile faz değişimi sırasında yüksek miktarda enerji depolama veya tersi durumda enerjiyi ortaya çıkarma kapasiteleri vardır.

Duyulur ısının depolanması yüzyıllardır yapı endüstrisinde kullanılmaktadır. Duyulur ısı depolama malzemeleri ile karşılaştırıldığında gizli ısı depolama malzemelerinin daha fazla kullanıldığı görülmektedir. Bu sebepten dolayı gizli ısı depolama kapasitesine sahip FDMlerin araştırılması ve geliştirilmesi önem kazanmaktadır.

Isı enerjisi depolaması aşamaları sırasında FDM ortamdan ısı enerjisi alarak faz değişimi gerçekleştirir. Faz değişimi sırasında malzemenin sıcaklığında kayda değer bir artış gözlenmez. Ardından ortam sıcaklığı azaldığında FDM depoladığı ısı enerjisini ortama geri verir. Tablo 1.1' de FDM ile geleneksel ısı depolama malzemeleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 1.1: Farklı ısı enerjisi depolama malzemelerinin karşılaştırılması [5]

Özellik	Taş	Su	Organik FDM	Anorganik FDM
Yoğunluk kg/m^3	2240	1000	800	1600
Öz ısı kJ/kg.K	1	4.2	2	2
Gizli ısı kJ/kg	-	-	190	230
Gizli Isı kJ/m^3	-	-	152	368
Depolama kütlesi 10^6J.kg	67000	16000	5300	4350
Depolama Hacmi 10^6J.kg	30	16	6.6	2.7
Relatif Depolama kütlesi	15	4	1.25	1
Relatif depolama hacmi	11	6	2.5	1

Tablo 1.1' de verilen verilerden yol çıkıldığında FDM malzemelerinin ısı depolama kapasitesinin geleneksel malzemelere göre çok üstün olduğu görülmektedir.

Bir malzemede depolanan toplam ısı enerjisi Denklem 1.1' de verildiği şekilde tanımlanabilir.

$$Q = m[\int_{T1}^{T2} Cp_s(T)\,dT + L_p + L + \int_{T3}^{T4} Cp_l\,(t)\,dT + L_g + \int_{T5}^{T6} Cpg\,(T)\,dT] \quad (1)$$

Bu denklemde;

m: malzemenin kütlesini

C_{ps}: malzemenin katı haldeki öz ısısı

C_{pl}: malzemenin sıvı haldeki öz ısısı

C_{pg}: malzemenin gaz halindeki öz ısısı

L_p: kati-kati faz dönüşümünün gizli ısısı

L: kati- sıvı faz dönüşümünün gizli ısısı

L_g: sıvı gaz dönüşümünün gizli ısısı

olarak sembolize edilmiştir.

1.2.1 FDM Seçiminde Dikkat Edilmesi Gerekenler

FDM' lerin seçiminde dikkat edilmesi gereken termofiziksel kimyasal ve ekonomik birçok husus bulunmaktadır; [6-8]

Termofiziksel olarak;

- Kullanım aralığı içerisinde erime noktasına sahip olması,
- Yüksek faz değişim gizli ısısına sahip olması,
- Yüksek öz ısı değerlerine sahip olması,
- Yüksek ısıl iletkenliğe sahip olması,
- Faz değişimi sırasında düşük hacim değişimine sahip olması,

Kimyasal olarak;

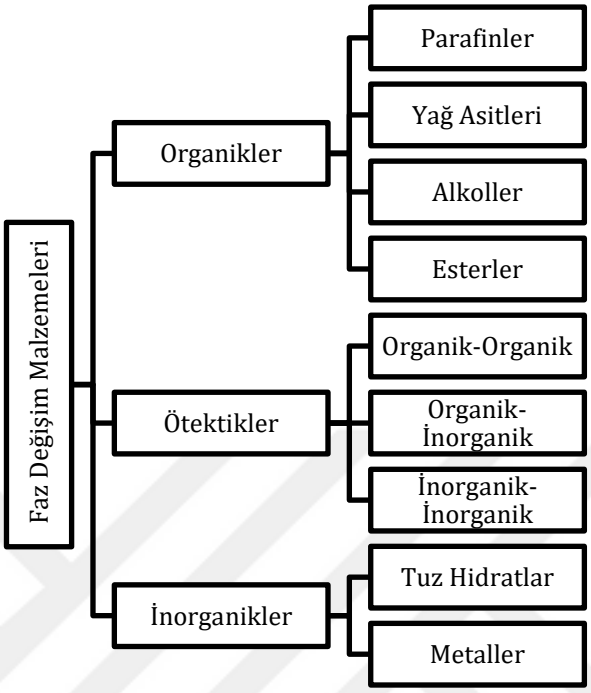
- Donma erime döngüsü sırasında malzemenin bozunmaması,
- Korozyon dayanımının yüksek olması,
- Toksik olmaması,
- Yanıcı olmaması,
- Patlayıcı olmaması,

Ekonomik olarak;

- Uygun maliyette olması,
- Geri dönüştürülebilir olması,
- Kolaylıkla elde edilebilir olması seçim sırasında dikkat edilmesi gereken durumlardır.

1.2.2 Faz Değişim Malzemelerinin Sınıflandırılması

Faz değişim malzemeleri kimyasal yapılarına göre Şekil 1.3 'teki gösterildiği şekilde sınıflandırılır:



Şekil 1.3: FDM sınıflandırılması [9]

Her sınıfın kullanım şartlarına bağlı olarak avantaj ve dezavantajları vardır. Bu detaylar her sınıf için ayrı ayrı alt başlıklar halinde verilmiştir.

1.2.1.1 Organik FDM' ler

1.2.1.1.1 Parafinler

Parafinler katı-sıvı faz değişimi sırasında depoladıkları ısı enerjisi sebebi ile endüstride sıklıkla kullanılan bir faz değişim malzemesidir. Parafinler C_nH_{2n+2} formuna sahip doymuş hidrokarbonlardır. Organik oldukları için çevreye karşı zararsız ve toksik olmayan kimyasallar olarak kabul edilirler. Parafinler yüksek ısı enerjisi depolama özelliğine sahip olsalar da ısıl iletkenlik değerleri düşüktür. Optimal depolama için büyük yüzey alanlarına ihtiyaç duyulur. Bu döngü sırasında ısı tutma ve bırakma hızlarını azalmasına sebep olur. Bu özelliklerinden dolayı parafinlerin kullanım alanlarını sınırlıdır [10]. Bununla birlikte parafinlerin katı- sıvı faz değişimi sırasında faz ayrımı göstermemesi ve gizli ısı değerlerinin ağırlıkları ile orantılı olması FDM olarak kullanılmalarına katkı sağlayan özellikleridir [11].

Tablo 1.2: Parafinlerin Faz Değişim Entalpileri Ve Özellikleri [12]

Bileşik	‘‘C‘‘ Atomu Sayısı	Erime Noktası (°C)	Yoğunluk (kg/m^3)	Isıl İletkenlik (W/Mk)	Gizli Isı (Kj/kg)
n-Dodekan	12	-12	750	$0,21^{K}$	-
n-Tridekan	13	-6	756		-
n-Tetradekan	14	4,5-5,6	771		231
n-Pentadekan	15	10	768	0,17	207
n-Hekzadekan	16	18,2	774	$0,21^{K}$	238
n-Heptadekan	17	22	778		215
n-Oktadekan	18	28,2	814^{K}, 775^{5}	$0,149^{K}$, $0,35^{K}$	245
n-Nonadekan	19	31,9	912^{K}, 769^{5}	$0,21^{K}$	222

Parafinlerin yapılarındaki karbon sayısı faz değişim özelliklerini etkilemektedir Tablo 1.2’de görüldüğü gibi yapıdaki karbon sayısının artmasıyla parafinlerin erime sıcaklığı da artmaktadır. Aynı zamanda 15 karbondan kısa olan zincirler oda sıcaklığında sıvı, 5 karbondan kısa zincirler ise oda sıcaklığında gaz halde bulunurlar [13]. Bu özellikler sebebi ile farklı parafinler karıştırılarak FDM malzemeleri tasarlanabilir.

Parafin sınıfı FDM’ler, farklı uzunluklardaki doymuş hidrokarbonlardan oluşan karışımlarıdır. Yapılan çalışmalarda, yüksek döngü değerlerinde parafinin ısıl özelliklerinin kararlı olduğu görülmüştür [14].

1.2.1.1.2 Yağ Asitleri

Yağ asitleri yapı olarak uçları metil ve karboksil gruplarından oluşan uzun hidrokarbon zincirlerdir. Zincir boyu uzadıkça donma ve erime noktaları, kristalleşme derecesi ve erime ısısı artmaktadır. Yapısında çift sayıda karbon atomu bulunan yağ asitlerinin intermoleküler bağlarının daha kuvvetli olduğu raporlanmıştır [15]. Yağ asitleri düzenli erime ve katılaşma davranışları, yüksek erime gizli ısıları ve kendi kendilerine çekirdekleşebilme özellikleri sebebi ile FDM olarak kullanıma uygun malzemelerdir. Ancak ısıl iletkenliklerinin düşük olması, yanıcı olmaları ve korozif olmaları sebebi ile kullanım alanları sınırlıdır [14]. Isıl enerji depolama amacı ile kullanılan yağ asitleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo 1.3: Farklı FDM'lerin Isıl Değerleri [6,14, 15]

FDM	Erime Sıcaklığı (°C)	Gizli Isı (Kj/kg)	Isil İletkenlik (W/mK)	Yoğunluk (kg/m^3)
Oleik Asit	13,5-16,3	-	$0,1886^{72,5°C}$,$1783^{90°C}$	$863^{60°C}$
Kaprilik Asit	16 16,3	148 149	$0,149^{39°C}$ $0,145^{67,7°C}$,$0,148^{20°C}$	$901^{°C}$, $862^{80°C}$ $981^{13°C}$, $1033^{24°C}$
Kaprik Asit	32 31,5	152,7 153	$0,153^{38,5°C}$, $0,152^{55,5°C}$ $0,149^{40°C}$	$878^{45°C}$ $886^{40°C}$, $1004^{24°C}$
Laurik Asit	42-44	178	$0,1921^{72,5°C}$, $0,1852^{90°C}$	$862^{55°C}$, $1007^{24°C}$
Miristik Asit	49-51 54	205 187	$0,150^{55°C}$	$861^{55°C}$ $844^{80°C}$
Palmitik Asit	64 61	185,4 203,4	$0,162^{68,4°C}$, $0,159^{80,1°C}$	$850^{65°C}$ $847^{80°C}$
Stearik Asit	69 60-61	202,5 186	$0,172^{70°C}$	$848^{70°C}$ $965^{24°C}$

1.2.1.1.3 Polimerler

Düşük ısıl iletkenlikleri ve sıvı fazdayken sızıntı olma ihtimali gibi sorunlar FDM'lerin kullanımlarını sınırlamaktadır. Faz değişim malzemesinin polimer kapsülasyonu yöntemiyle polimerik faz değişim malzemesi hazırlamak, bu sorunun çözümlerindendir. Bu tür çalışmalarda yüksek kristallik derecesi ve erime ısısından dolayı FDM bileşeni, polietilen glikol (PEG) yaygın şekilde kullanılmaktadır. PEG'in molekül ağırlığı bu alanda kullanılmasındaki başlıca sebeptir [14]. PEG tekrarlayan birimlerinde -CH_2-CH_2-O– ve -OH ile sonlandırılmış bir yapıya sahiptir ve yarı kristalin özellik gösterir. PEG in yarı kristallinitesinden dolayı sahip olduğu yüksek erime ısısı ısı enerjisi depolama sistemlerinde kullanım alanı oluşturmaktadır [17]. FDM uygulamalarında kullanılan farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG' lere ait ısıl özellikler Tablo 1.4' te verilmiştir.

Tablo 1.4: Farklı moleküler ağırlığa sahip olan PEG' lere ait ısıl özellikler

Polimerler	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Isısı (J/g)
PEG 400	4,2	117,6
PEG 600	12,5	129,1
PEG 1000	40,0	168,6
PEG 3400	63,4	166,8
PEG 10000	65,9	171,6
PEG 20000	67,7	160,2
PEG 35000	68,7	166,9
PEG 100000	67,0	175,8
PEG 1000000	70,0	174,0

1.2.1.2 İnorganik FDM'ler

İnorganik faz değişim malzemeleri genellikle yüksek sıcaklıkta ve güneş enerjisi elde edilen sistemlerde kullanılır. En büyük dezavantajları bakım maliyetlerinin yüksek olmasıdır. İnorganik FDM' ler düşük sıcaklıkta donma ve yüksek sıcaklıkta işlenme zorluğundan dolayı kullanım alanı sınırlı malzemelerdir. İnorganik FDMler tuz hidratlar ve metaller olmak üzere iki ayrı kategoride sınıflandırılır.

Tuz hidratlar, katı-sıvı geçişi arasında bir hidratlaşma ve dehidrasyon gösteren ve genel formül $AB.nH_2O$ olan kristal yapıdaki malzemelerdir. Tuz hidratların en büyük dezavantajı uyumsuz erime özelliğidir. Uyumsuz erime, faz dönüşümü esnasında açığa çıkan suyun tuz kristallerinin hepsini çözememesi sebebi oluşur. Tuz ile sıvı arasındaki yoğunluk farkından tuz dibe çöker ve homojenlik bozulur. Bu durumu engellemek için kapsülasyon tekniği kullanılır.

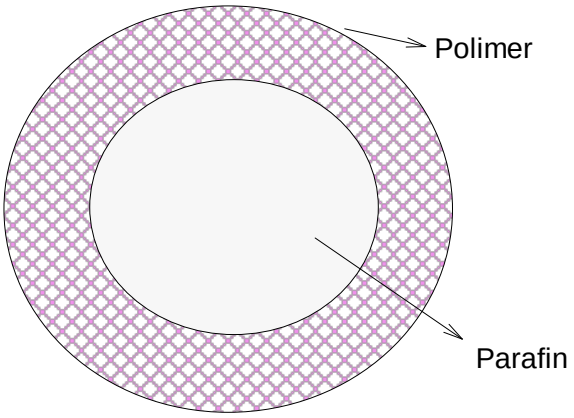
Metaller sınıfında ise düşük erime ısısına sahip metaller ve bu metallerin alaşımları FDM olarak kullanılırlar. Isıl iletkenliklerinin ve erime entalpilerinin yüksek olması önemli avantajlarıdır [14].

1.2.3 FDM Kapsülasyonu

Kapsüller, bir maddenin başka polimerik bir yapı içerisine hapsedilmesi ile üretilen taneciklerdir. Kapsülasyon faz değişim malzemelerinin termal uygulamalarını iyileştirme amacı ile kullanılmaktadır. Kapsülasyon yüzeyi FDM ile dışarısı arasında ısı transferinin sağlandığı yüzey rolünü üstlenir. Isı transfer yüzeyinin özellikleri FDM uygulamasının verimini doğrudan etkilemektedir. Kapsül yüzeyi ısıl iletkenlik gibi değerleri arttırırken FDM lere mekanik stabilite de kazandırır. Bu stabilitenin en önemli parçası katı-sıvı FDM lerinin sıvı fazda akma göstererek difüze

olmasını engellemesidir [15].

Mikrokapsüller 1 ile 1000 mikrometre çapına sahip içlerinde katı veya sıvı madde depolayan katı polimerik kabuklardır.



Şekil 1.4: Polimer Duvarından Ve Çekirdek Malzemeden Oluşan Mikrokapsül Örneği

Mikrokapsülasyon, FDM'lerin sıvı fazda iken yaşadığı akma sorununu çözerek kullanım alanlarını arttırma amaçlı bir ara işlemdir. Mikrokapsülasyonda FDM başka bir malzemenin içerisine hapsedilerek akma problemine alternatif bir çözüm aranır. Mikrokapsüller sprey kurutma, akışkan yataklı fırın ya da kaplama yöntemleri ile üretilebilir. Mikrokapsüller, kapladıkları malzemenin ısıl iletim özelliklerini yüksek yüzey alanı/hacim oranları sayesinde iyileştirir. Ancak mikrokapsüller aynı zamanda aşırı soğuma davranışı riskini de beraberinde getirirler. Mikrokapsüllerin içindeki malzeme basınç, sürtünme, polimer duvardan difüzyon, polimer duvar kaplamasının çözünmesi veya biyolojik bozunma yoluyla salınabilir. FDM, sıvı haldeyken tekstil yüzeyinde difüze olarak kaybolabilir. Bu nedenle mikrokapsüller, FDMnin akmasını engellemek için kullanılan en uygun yöntemdir. Mikrokapsüllenmiş FDM, ya akrilik elyafta sürekli olarak bulunur ya da tekstil yapısının yüzeyine kaplanmış olarak veya poliüretan köpüklerde veya dolgu solüsyonlarında bulunur. Mikrokapsüller fiziksel ve kimyasal yollarla üretilebilir. Mikrokapsül üretimine maliyet, insan sağlığı, çevresel etkiler, ruhsatlandırma işleri gibi bazı faktörler etki etmektedir [16].

FDM mikrokapsüllerin yüksek sıcaklığa, sürtünmeye ve kimyasallara karşı oldukça dayanıklı duvarlara sahip olması gerekir. Üreformaldehit, melamin formaldehit gibi polimerik malzeme kapsülasyon için kabuk malzemesi olarak kullanılabilir. Özonur ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada 40- 60 °C aralığında jelatin çözeltisi içerisinde yağ asidi karışımlarını kapsülleyerek Faz değişim özelliklerini incelemişlerdir. [18]

Mikrokapsüller ve reaktif gruplar, mikrokapsüllerin tekstil ile bağlanmasına katkıda bulunurlar. Kimyasal bağlar, mikrokapsülde fonksiyonel grupların eklenmesiyle oluşturulur. Mikrokapsüllerdeki bu fonksiyonel gruplar, liflerin fonksiyonel grupları ile bağ oluşumunu kolaylaştırır. Buradaki kimyasal bağlar iyonik veya kovalent karakterdedir. İyonik kuvvetler,

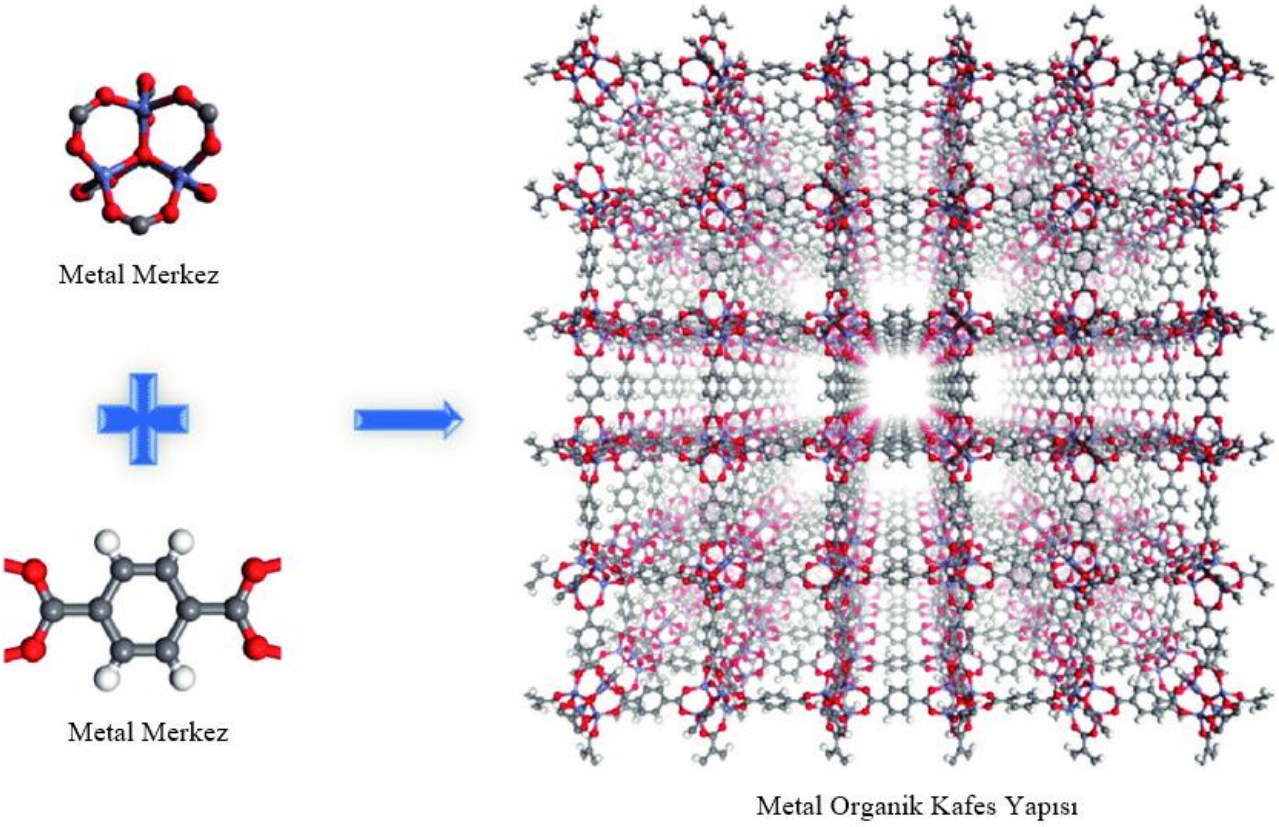
mikrokapsül reaktif grupları ve lifler arasındaki zıt yüklerden oluşur ve mikrokapsüllerin liflere karşı afiniteye sahip olmasını sağlar. Mikrokapsüller ve lifler arasında güçlü iyonik bağlar oluşur. Epoksi grupları ayrıca liflere karşı afinite taşır ve kutupsal kuvvetler mikrokapsülleri liflere bağlar. Selülozik lifler için proses, reaktif boyalarla boyama prosesine benzer. Mikrokapsüller, liflere afinite ileten gruplara sahiptir. Selülozun hidroksil grupları mikrokapsülün fonksiyonel grubu ile reaksiyona girer [19].

1.2.3 FDM' lerin Kullanım Alanları

Enerji depolama uygulamaları için faz değişim malzemelerinin kullanıldığı birçok çalışma literatürde mevcuttur. FDM' lerin kullanımının temel amacı ısının korunması ve enerji giderlerinin en aza düşürülmesidir. FDM' ler kendilerine yalıtkan kaplamalar [20], gıda ürünlerinin saklanması ve taşınması [21], atık ısının geri dönüşüm prosesi [22] gibi teknik alanlarda; mikro elektronik ve pillerin ısı yönetimi [23-25], uzay sektörü [26-28] gibi yüksek teknoloji alanlarında; ısı sensörü ve cerrahi operasyon sırasında dokuların sıcaklık değişimine karşı korunması [29, 30] gibi biyomedikal alanlarda kullanım alanı bulmaktadır.

1.3 Metal Organik Kafesler

Metal-organik kafes (MOF) yapılar, anorganik metal düğümlerin organik bağlayıcılar (ligandlar) ile birleştirilmesiyle oluşan 2 ve 3 boyutlu kristal yapıda oluşan yeni nesil melez malzemelerdir.



Şekil 1.5: Metal-organik çerçeve (MOF) yapıları [31]

MOF yapıları esnek özelliğe sahiptirler. Metal iyonları ve ligandların değiştirilmesi ve modifikasyonu ile farklı MOF yapıları hazırlanabilir [32]. Gözenek boyutları, kimyasal davranışları ve malzeme tutma kapasiteleri gibi özellikleri değiştirilebilir [33]. Bu modifikasyon çeşitliliği MOF' ların kullanım alanlarını arttırmaktadır. Örneğin gözenek boyutları ayarlanarak sadece belirli boyutlardaki moleküllerin yapıya alınması sağlanıp sensör uygulamaları için uygun hale getirilebilir [34].

MOF yapıları birçok yöntemle üretilebilirler. Bunlar solvotermal, elektrokimyasal, mekanokimyasal, ve mikrodalga yöntemleridir. Her yöntem kendi içinde avantaj ve dezavantajlar bulundurur. Örneğin, mekanokimyasal üretim solvente ihtiyaç duymamasına karşın yüksek enerjiye ihtiyaç vardır [35–39]. MOF' lar piller [40], katalist [41], korozyon [42] ve sensörler [43] gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

MOF'lar yapılarına göre 4 ana grupta incelenebilir;

1- UiO ismini Oslo üniversitesinden almış bir MOF türüdür [44]. Zirkonyum bazlı bir yapı olan UiO mükemmel ısıl [45,46] ve su içerisinde [47] stabilite gösterir. UiO'nun adsorpsiyon yeteneğini geliştirmek için, -NH_2, -COOH ve -NH–SO_3H gibi fonksiyonel gruplarla modifikasyonu yapılmaktadır [47-50].

2- HKUST-1, bağlayıcılar olarak Cu merkezlerinden ve (H3BTC)—1.3.5-benzentrikarboksilik asitten oluşur [51]. 1999'da tanıtılan, farklı gözenek boyutlarına ve 1000 m^2/g'den fazla yüzey alanlarına sahip düşük maliyetli bir MOF'tur [52,53]. Bu tip MOF'un bir dezavantajı hidrofilik özellik göstermesidir. Temas açısının neredeyse sıfıra düşmesiyle güçlü hidrofilik özellik gösterirler. Bununla birlikte, MOF yüzeyinde hidrofobik polidimetilsiloksan kullanılarak bu özelliği zıt bir şekilde hidrofobiğe dönüştürmek için çeşitli çalışmalarda bulunmaktadır [54]. Ayrıca sulu çözeltide, HKUST-1 yapısında bulunan yüksek miktardaki karboksilik gruplar, su difüzyonunun bir sonucu olarak stabilitesini azaltabilmektedir. Bu nedenle, stabiliteyi arttırmak için bu MOF'un folik asit ile modifikasyonu incelenmiştir [51]. HKUST-1'i sentezlemek için mikrodalga yöntemi, elektrokimyasal yöntem ve tek pota hidrotermal sentez gibi farklı yöntemler kullanılmıştır [52,55]. HKUST-1'in film büyümesi, katman katman film biriktirme [56,57] veya metal yüzeyde var olan türlerin MOF' a dönüştürülmesi yoluyla elde edilmiştir. Elde dilen ürünün sensor uygulamaları için daha iyi olduğu bildirilmiştir [58].

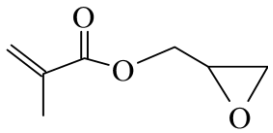
3- ZIF olarak bilinen zeolitik imidazolat kafesi farklı uygulamalar için uygun kimyasal ve termal stabiliteye sahip MOF' ların bir alt sınıfıdır[59]. Mevcut literatürde çoğunlukla ZIF-8 ve ZIF-67 ye ait çalışmalar mevcuttur ancak ZIF-90 ve ZIF-93 gibi başka varyasyonlar da araştırılmaktadır [60, 61]. ZIF-8, ZN^{+2} iyonlarının imidazolat halka koordinasyonu ile oluşur ve yüksek absorpsiyon kabiliyetine sahiptir [62]. 11,6 A◦ çapında boşluklara, 3,4 A◦ çapında kanallara, sodalit yapı kristalleşmesine sahiptir ve Çinko(2-metilimidazolat)2 olarak formülize edilmiştir [63]. ZIF-8'in hümik asit, arsenik için iyi bir adsorban olduğu gösterilmiştir. Örneğin, dietil ftalat ve ftalik asidin adsorpsiyonu ile ilgili olarak, ZIF-8, daha az gözenekli yapısına ve daha küçük yüzey alanına rağmen, ftalik asit durumunda UiO-66 ve NH2-UiO-66(Zr) ile karşılaştırıldığında üstün performans sergilemiştir. [64]. ZIF-8 etkisi, kloramfenikol ve metronidazol [65] gibi analitleri bulmak için sensör olarak kullanılmıştır. Ayrıca ZIF-8, katı faz mikro özütleme fiberi [66], uzun dönemli fiber optik ızgara [58] ve katalitik kullanım için hematit fotoanodu kaplamak [67] için kullanılmıştır. ZIF-8'in diğer uygulamaları, süperhidrofobik kaplama [68], piller [69] ve ilaç salım sistemleridir [70].

4- MOF ile ilgili araştırmalar için nadir toprak elementlerinin (NTE) kullanımı, 1990'lardan beri yıllarca araştırmacıların dikkatini çekmiştir [71]. Fakat toksisite ve yüksek maliyet gibi dezavantajları vardır [72]. NTE-MOF çalışmalarında anahtar rol oynayan önemli bağlayıcılar, NTE düğümleri ile iyi koordine oldukları için polikarboksilat anyonlarıdır [73]. Metal düğümler olarak NTE 'ler MOF'u stabilize edebilirler. Bu durumun nedeni NTE 'lerin koordinasyon sayıları geçiş metallerinden daha yüksek olmasıdır [74].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

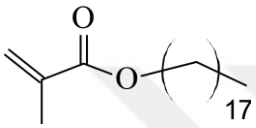
2.1 Kimyasallar

Glisidil metakrilat (GMA)



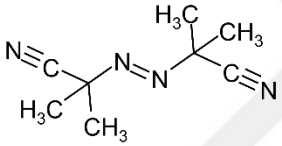
Sigma-Aldrich'ten alınmıştır.

Stearil Metakrilat (SMA)



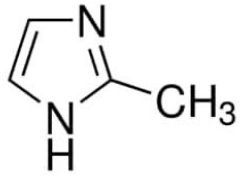
Sigma-Aldrich'ten alınmıştır.

Azobisizobütironitril (AIBN)



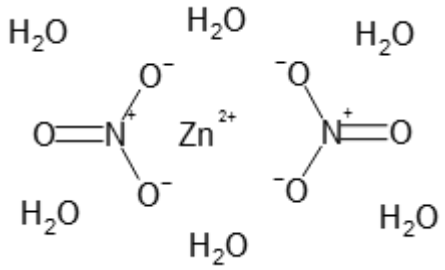
Sigma-Aldrich'ten alınmıştır.

2-Metil İmidazol



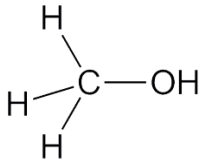
Sigma-Aldrich 'den alınmıştır.

Çinko Nitrat Hekzahidrat ($Zn(NO_3)2.6H_2O$)



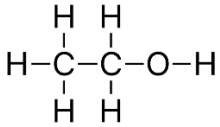
Sigma-Aldrich'ten alınmıştır.

Metanol (MeOH)



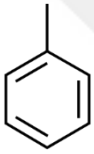
Sigma-Aldrich ‘den alınmıştır..

Etanol (EtOH)



Sigma-Aldrich ‘den alınmıştır.

Toluen



Sigma-Aldrich ‘den alınmıştır.

2.2 Cihazlar

2.2.1 FT-IR Spektrofotometre

Sentezlenen polimerlerin yapı aydınlatmasında Perkin Elmer Spektrum100 ATR-FTIR Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

2.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Sentezlenen malzemelerin camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesi için Perkin Elmer Pyris Diamond marka cihaz kullanılmıştır.

2.2.3 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

Yapı aydınlatmasında kullanılan NMR spektrumları; Varian Mercury-VX 400 BB NMR cihazı ile alınmıştır.

2.2.4 Temas Açısı Test Cihazı (Contact Angle Tester)

Katı yüzeylerde ıslanabilir özellik için bakılan parametre serbest yüzey enerjisinin bir sonucu olarak incelenen temas açısıdır. Yüzey üzerinde gözlenen damlanın yayılma çevresi boyunca oluşturduğu temas çizgisindeki denge Denklem (2)’deki Young eşitliği ile tanımlanmaktadır [75].

$$\cos \theta E = (\gamma SG - \gamma LS)/\gamma GL \quad (2)$$

θE: su damlasının pürüzsüz yüzeydeki denge temas açısı,

γSG, γLS ve γGL sırasıyla; katı-gaz, katı-sıvı, sıvı-gaz fazları arasındaki yüzey gerilimleri

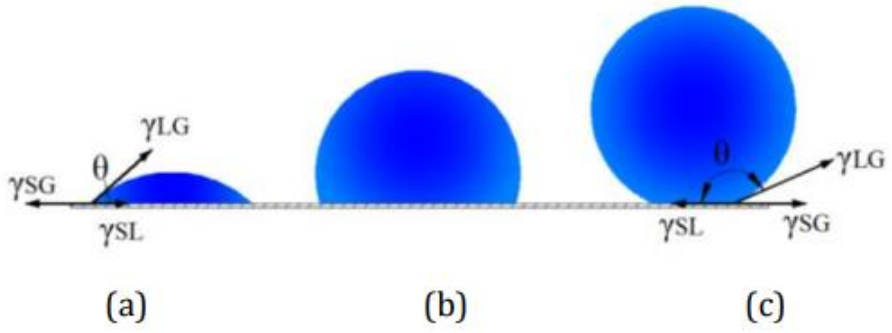
Yüzeyin temas açısı katı yüzeylerde ıslanır özellik hakkında bilgi vermektedir. Temas açısının hesaplanmasında kullanılan en yaygın yöntem, bilgi edinilmek istenen yüzey üzerine yerçekimi kuvvetinden etkilenmeyecek bir boyuttaki sıvı damlasının yüzey ile yaptığı açının ölçülmesidir. Islanabilirlik özelliklerinin belirlenmesi için sıvı damlasının bulunduğu yüzeydeki temas açısına bağlı olarak üç farklı durum genellenerek tanımlanmıştır. Eğer,

temas açısı 90°'den küçük ise hidrofilik (ıslanabilir),

90° ile 150° arasında ise hidrofobik (ıslanmaz),

150°'den büyük ise süperhidrofobik (süper ıslanmaz) yüzey olarak isimlendirilmektedir.

Şekil 2.1'de bu üç farklı durum gösterilmiştir.



Şekil 2.1 (a): Hidrofilik, (b): Hidrofobik, (c): Süperhidrofobik Yüzey Üzerinde Temas Açısı

Hidrofobik yüzeylerin elde edilmesinde sprey, kaplama, mikro yüzey işleme ve düzenli yüzey fabrikasyonu gibi birçok yöntem kullanılmaktadır [76]. Süperhidrofobik yüzey elde etmek için temel hedef, yüzeyde mikro, nano ya da her ikisinin de bulunduğu yapıların elde edilip daha sonrasında yüzeyin serbest yüzey enerjisi düşük bir malzeme ile kaplanmasıdır [77].

Kaplanan kumaş örneklerinin su ile ıslanabilir özelliklerini incelemek amacıyla Krüss DSA 10 cihazı ile damlatma numunesi olarak saf su kullanılarak temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

2.2.5 X-Işınları Difraktometresi (XRD)

Boğaziçi Üniversitesi AR-GE Merkezi'nde bulunan Rigaku'nun D/Max-Ultima+/PC XRD cihazı kullanılmıştır.

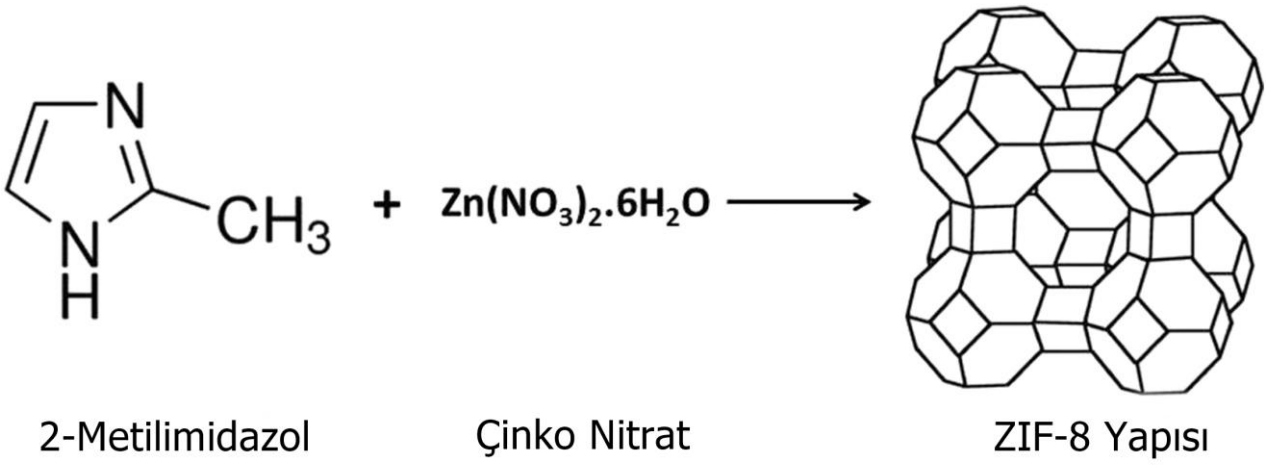
2.2.6 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Agilent 1260 Infinity MultiDetector GPC/SEC System Cihazı kullanılmıştır.

2.3 Deneysel Çalışmalar

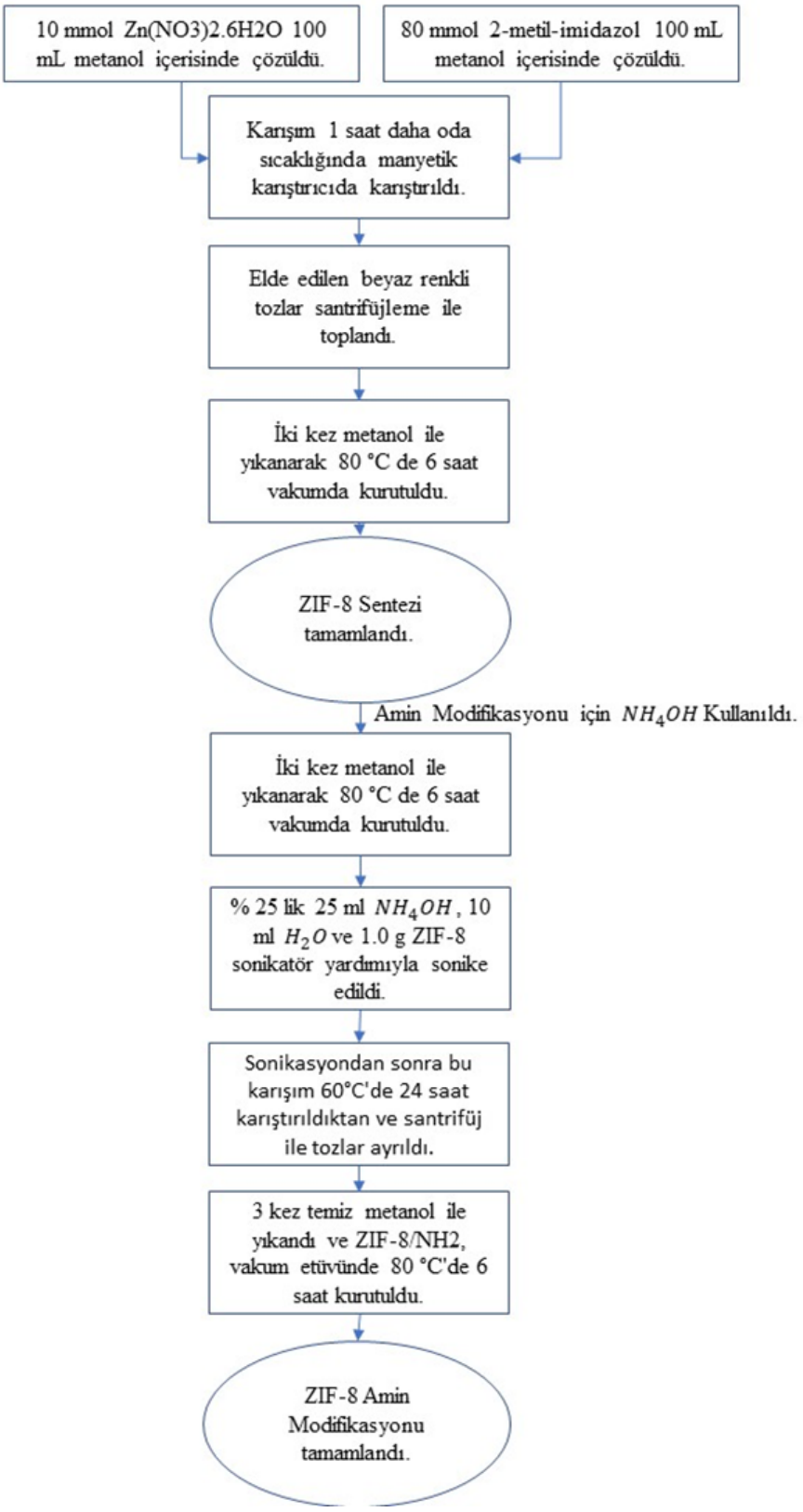
2.3.1 Zeolit İmidazol Kafes (ZIF) Yapısı Sentezi ve Modifikasyonu

10 mmol $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ 100 mL metanol içerisinde çözüldü. 80 mmol 2-metil-imidazol 100 mL metanol içerisinde çözüldü ve $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ çözeltisine eklendi ve 60 dakika daha 25 °C karıştırıldı. Elde edilen beyaz renkli tozlar santrifüj ile ayrıldı. Beyaz toz parçacıklar iki kez metanol ile yıkanarak 80 °C de 6 saat kurutuldu. Şekil 2.2'de sentez şeması verilmiştir.



Şekil 2.2 : ZIF-8 Sentez Şeması [78]

Amin grupları ile modifikasyonu için amonyum hidroksit çözeltisi kullanıldı. % 25 lik 25 ml amonyum hidroksit, 10 ml H_2O ve 1.0 g MOF bir sonikatör yardımıyla dağıtıldı. Sonikasyondan sonra bu karışım 60°C'de 24 saat karıştırıldı ve santrifüj ile tozlar ayrıldı. 3 kez temiz metanol ile yıkandı ve ZIF-8/NH_2, vakum etüvünde 80 °C'de 6 saat kurutuldu. Metal organik kafes olarak $ZIFNH_2$ sentez ve modifikasyonuna ait akış şeması Şekil 2.3'de gösterilmiştir.

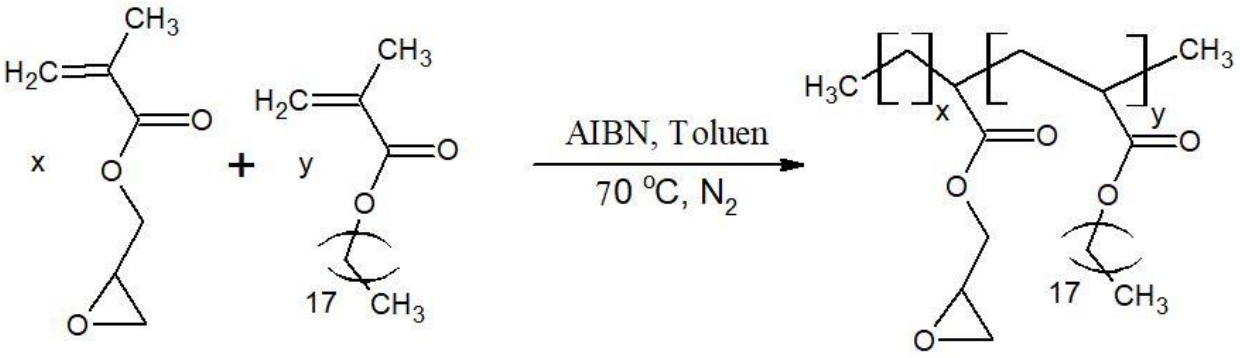


Şekil 2.3: ZIF-8 Sentezi ve ZIF-NH_2 Modifikasyon Şeması

2.3.2 SMA:GMA Monomerlerinin Polimerizasyonu

Stearil metakrilat (SMA) ve glisidil metakrilat (GMA) monomerleri iki farklı oranda (90/10 ve 95/5) ve iki farklı reaksiyon süresinde (4 ve 20 saat) takip edilerek hidrokinon ilavesiz ve hidrokinon ilaveli olarak sentezlendi.

İki boyunlu bir balon içerisinde belirlenen oranlarda GMA, SMA ve başlatıcı (AIBN) eklenerek karışım 70 °C'de azot ile muamele edilmiş toluen ortamında karıştırıldı. Saflaştırma için soğuk etanolde çöktürme yapılarak polimer elde edildi. Poli(SMA-ko-GMA) kopolimer sentez reaksiyonu Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4: Poli(SMA-ko-GMA) Kopolimer Sentez Reaksiyonu

Poli(SMA-ko-GMA) kopolimer formülasyonları Tablo 2.1 de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Kopolimer Formülasyonları

Reaksiyon süresi	Poli(SMA-ko-GMA) Hidrokinonlu		Poli(SMA-ko-GMA) Hidrokinonsuz	
4 saat	90:10	95:5	90:10	95:5
20 saat	90:10	95:5	90:10	95:5

Ağırlıkça 90:10 ve 95:5 oranlarında SMA:GMA monomerlerinden elde edilen kopolimerler hidrokinon ilaveli ve hidrokinon içermeyen olacak şekilde 4 ve 20 saat polimerleşme süreleri sonucunda ayrı ayrı sentezlenmiştir. Reaksiyon süresi 20 saat olan polimerleşme sonrası elde edilen 95:5 ağırlıkça oranındaki kopolimer en yüksek erime entalpisini vermiştir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısmında reaksiyon süresi 20 saat olan örneklerle devam edilmiştir.

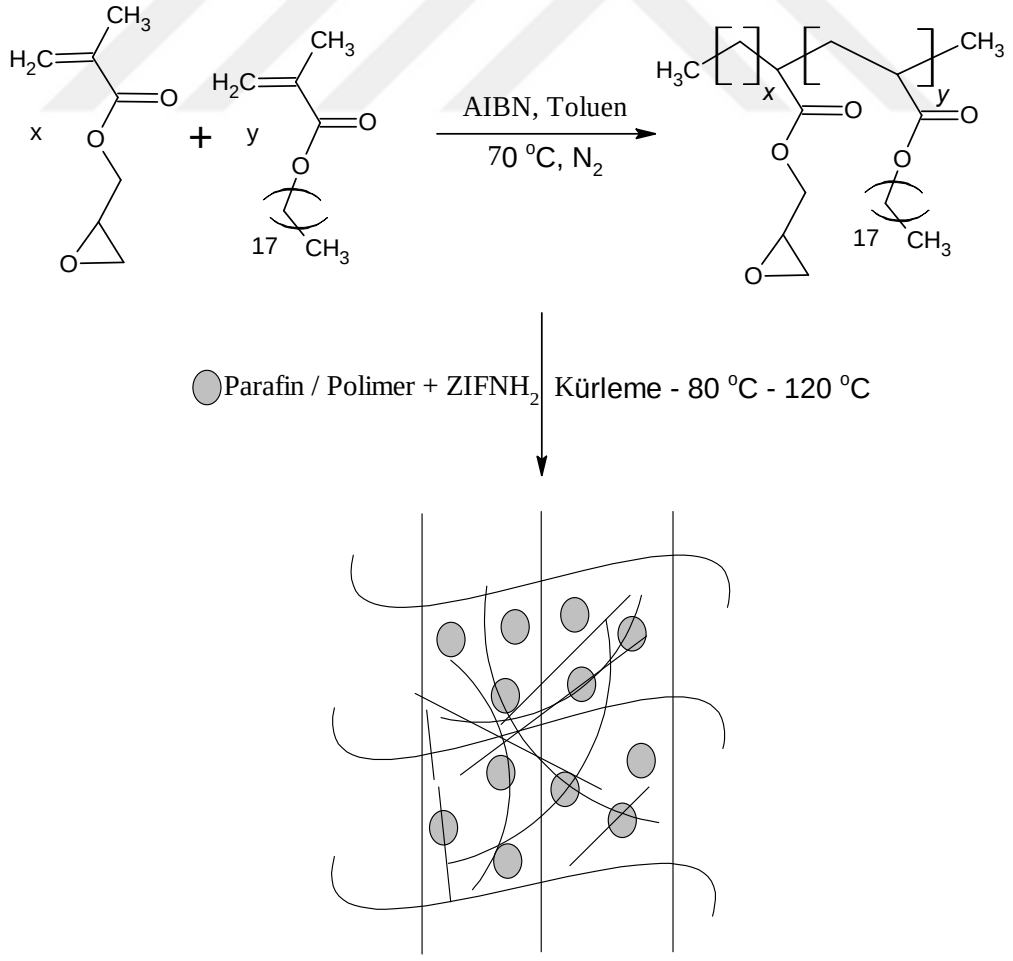
2.3.3 Polimer-Parafin Karışımlarının Hazırlanması

Çalışmanın bu aşamasında yukarıda içerikleri verilen kopolimerden 20 saat polimerizasyon süresi içeren seriler kullanıldı. Poli(SMA-ko-GMA)/parafin oranları 1/1 ve 1/0,5 oranları kullanıldı. Bu amaçla Poli(GMA-ko-SMA)'dan 0,1 gram alınarak 1:1 ve 1:0,5 oranlarında parafin eklendi ve 5 dakika boyunca sonikasyon uygulandı. Tablo 3.3' teki DSC sonuçlarına göre en yüksek entalpi değeri gösteren örnekler seçildi. Hidrokinon içeren örneklerde 95/5, hidrokinon içermeyen örneklerde ise 90/10 oranları kullanıldı.

2.3.4 ZIF-NH2'ye Poli(SMA-ko-GMA)(90:10)/Parafin Karışımının Yüklenmesi

Yukarıda hazırlama aşaması anlatılan polimer/parafin örneklerinin ZIF yapısı içerisine yüklenmesi için 0,001 gram ZIF-NH_2 kullanılmıştır. ZIF-NH_2 ve 90:10 oranında hazırlanan polimer/parafin karışımı 1 mL toluen içerisinde 3 dakika boyunca bir sonikatör yardımıyla dağıtıldı. Bir teflon kalıp içerisine dökülen örnekler etüvde bekletildi.

Reaksiyon Şeması Şekil 2-5' te verilmiştir.



Şekil 2.5: ZIF-NH_2'ye Polimer (90:10)/Parafin Karışımının Yüklenmesi

2.3.5 ZIF-NH_2 İçeresine Poli(SMA-ko-GMA)(95:5)/ ve Parafin Yüklenmesi

İkinci seri FDMlerin hazırlanmasında 95:5 oranında kopolimerler kullanıldı.
Bu amaçla 4 farklı içerikte örnekler hazırlandı:

A1 Serisi: Bu seride kopolimer ve ZIF-NH_2 miktarları 20:1 oranında sabit tutularak içerisindeki parafin miktarları artırılmıştır.

- 1:1 olarak belirtilen oranda 0,02 gram poli(SMA-ko-GMA), 0,02 gram parafin ve 0,001 gram ZIF-NH_2 1 mL toluen içerisinde sonikasyon ile dağıtıldı. Teflon kalıba dökülen karışım etüvde 80℃'de 1 saat, 120℃'de 30 dakika bekletildi.
- 1:2 olarak belirtilen oranda 0,02 gram poli(SMA-ko-GMA), 0,04 gram parafin ve 0,001 gram ZIF-NH_2 1 mL toluen içerisinde sonikasyon ile dağıtıldı. Teflon kalıba dökülen karışım etüvde 80℃'de 1 saat, 120℃'de 30 dakika bekletildi.

A2 Serisi: Bu seride kopolimer ve ZIF-NH_2 miktarları 50:1 oranında sabit tutularak içerisindeki parafin miktarları artırılmıştır

- 1:1 olarak belirtilen oranda 0,05 gram poli(SMA-ko-GMA), 0,05 gram parafin ve 0,001 gram ZIF-NH_2 1 mL toluen içerisinde sonikasyon ile dağıtıldı. Teflon kalıba dökülen karışım etüvde 80℃'de 1 saat, 120℃'de 30 dakika bekletildi.
- 1:2 olarak belirtilen oranda 0,05 gram poli(SMA-ko-GMA), 0,1 gram parafin ve 0,001 gram ZIF-NH_2 1 mL toluen içerisinde sonikasyon ile dağıtıldı. Teflon kalıba dökülen karışım etüvde 80℃'de 1 saat, 120℃'de 30 dakika bekletildi.

A3 Serisi: Bu seride kopolimer ve ZIF-NH_2 miktarları 75:1 oranında sabit tutularak içerisindeki parafin miktarları artırılmıştır.

- 1:1 olarak belirtilen oranda 0,075 gram Polimer, 0,075 gram parafin ve 0,001 gram ZIF-NH_2 1 mL toluen içerisinde sonikasyon ile dağıtıldı. Teflon kalıba dökülen karışım etüvde 80℃'de 1 saat, 120℃'de 30 dakika bekletildi.
- 1:2 olarak belirtilen oranda 0,075 gram Polimer, 0,15 gram parafin ve 0,001 gram ZIF-NH2; 1 mL toluen içerisinde sonikasyon ile dağıtıldı. Teflon kalıba dökülen karışım etüvde 80℃'de 1 saat, 120℃'de 30 dakika bekletildi.

A4 Serisi: Bu seride kopolimer ve ZIF-NH_2 100:1 oranında miktarları sabit tutularak içerisindeki parafin miktarları artırılmıştır.

- 1:1 olarak belirtilen oranda 0,1 gram poli(SMA-ko-GMA), 0,1 gram parafin ve 0,001 gram ZIF-NH_2 1 mL toluen içerisinde sonikasyon ile dağıtıldı. Teflon kalıba dökülen karışım

etüvde 80℃'de 1 saat, 120℃'de 30 dakika bekletildi.

- 1:2 olarak belirtilen oranda 0,1 gram poli(SMA-ko-GMA), 0,2 gram parafin ve 0,001 gram ZIF-NH_2 1 mL toluen içerisinde sonikasyon ile dağıtıldı. Teflon kalıba dökülen karışım etüvde 80℃'de 1 saat, 120℃'de 30 dakika bekletildi.

2.3.6 Tekstil Uygulaması

A3 serisi için keten ve pamuk kumaşlarda denemeler gerçekleştirildi. Kumaş örnekleri aşağıda miktarları verilen karışımlar içerisine daldırılarak 1 saat boyunca bekletilmiştir. Daha sonra kumaşlar 50℃'de etüvde 3 saat boyunca bekletilmiştir.

A3-1: 0,05 gram ZIF-NH_2 + 3,75 gram (95:5 SMA:GMA) Polimer (akma yok) (1:75:0)

A3-2: 0,05 gram ZIF-NH_2 + 3,75 gram (95:5 SMA:GMA) Polimer + 1,25 Parafin (1:75:25) (akma yok)

A3-3: 0,05 gram ZIF-NH_2 + 3,75 gram (95:5 SMA:GMA) Polimer + 2,50 Parafin (1:75:50) (akma yok)

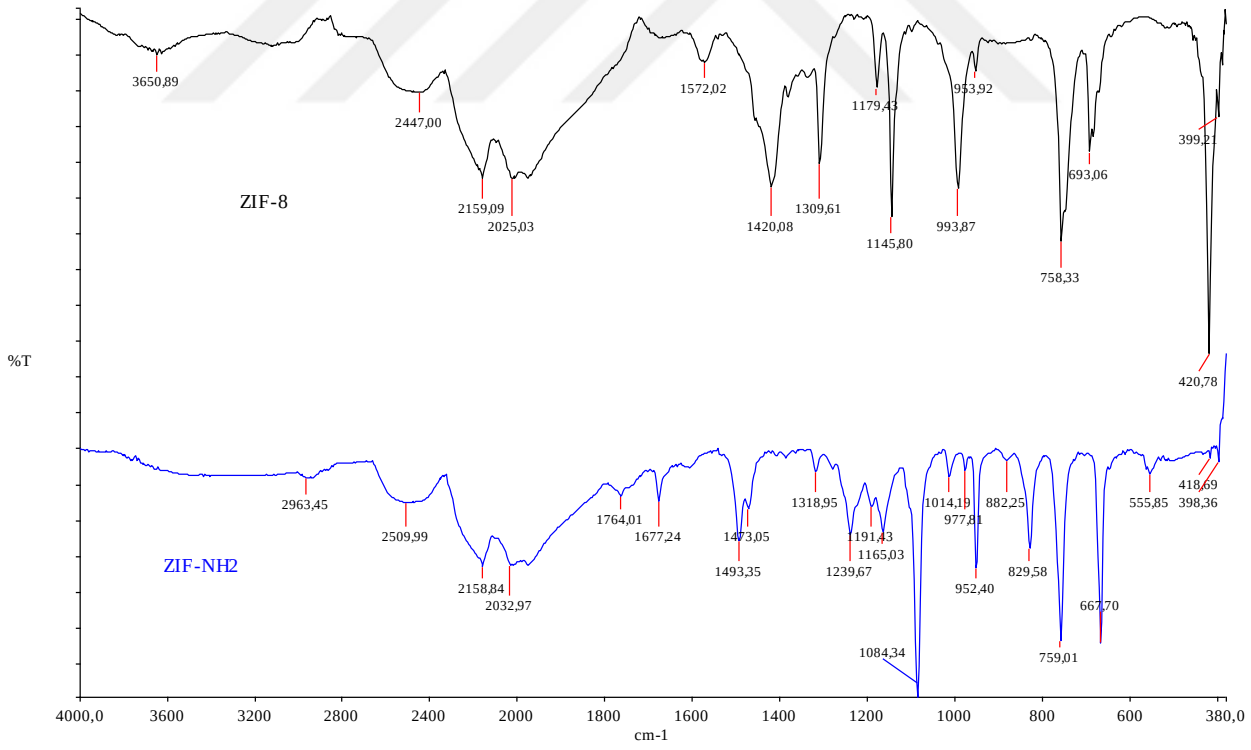
3. TARTIŞMA VE BULGULAR

3.1 ZIF-8 ve ZIF-NH_2 Karakterizasyonu

3.1.1 ZIF-8 ve ZIF-NH_2 Yapısal Karakterizasyonu

Metal organik kafes olarak sentezlenen ZIF-8 ve sonrasında -NH_2 ile modifiye edilerek elde edilen ZIF-NH_2'nin yapısal analizi FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. İlgili analizlere ait verilerin spektrumları Şekil 3.1'den Şekil 3.4'e kadar gösterilmiştir.

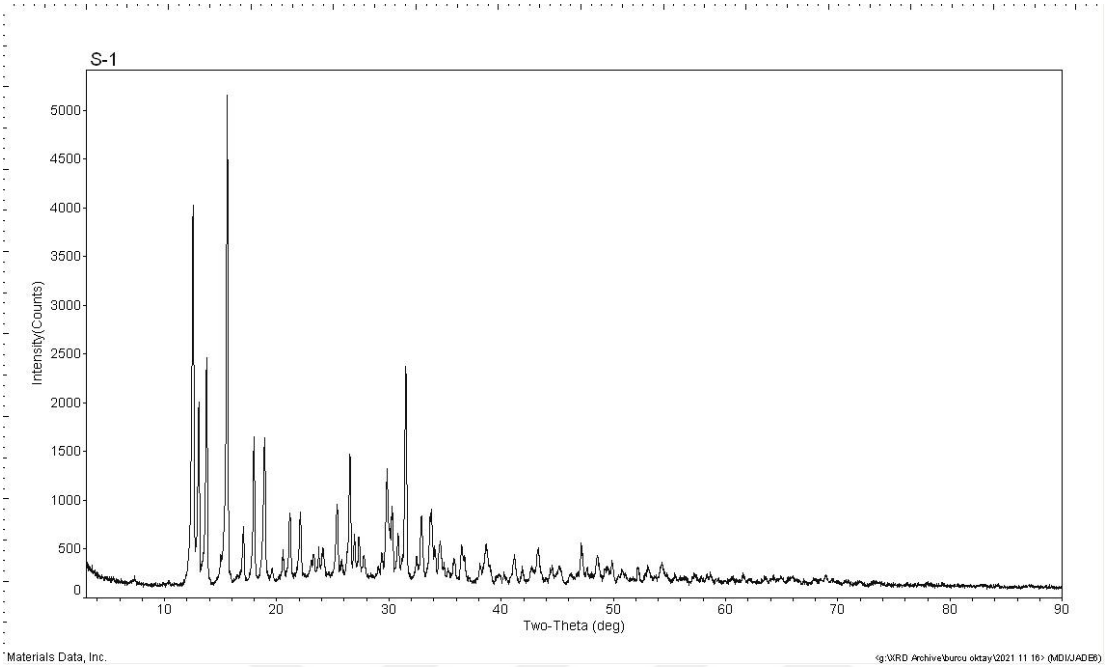
Şekil 3.1 FTIR spektrumunda, 2-metilimidazolün C-H gerilme titreşimleri 2963 cm^{-1} de görülmektedir. İmidazol halkasına ait karakteristik gerilmeler 1473, 1145, 759 cm^{-1} de gözlenmektedir. 1014 ve 995 cm^{-1} 'deki pikler ZIF-8 ve ZIF-NH_2'nin Zn-N erilmesine aittir. Karakteristik bu pikler 2-metilimidazolün protonlandığı ve Zn^{2+} ile 2-metilimidazolün kompleks oluşturduğunu göstermektedir [79]. Zn-N'nin gerilme titreşimi ZIF-NH_2'de 418 cm^{-1} bölgesine kaymıştır. ZIF-NH_2 spektrumunda 1318 ve 667 cm^{-1} de oluşan iki yeni pik, ZIF-8yapısına bağlı -NH_2 grubunun kovalent olarak bağlandığını göstermektedir [80].



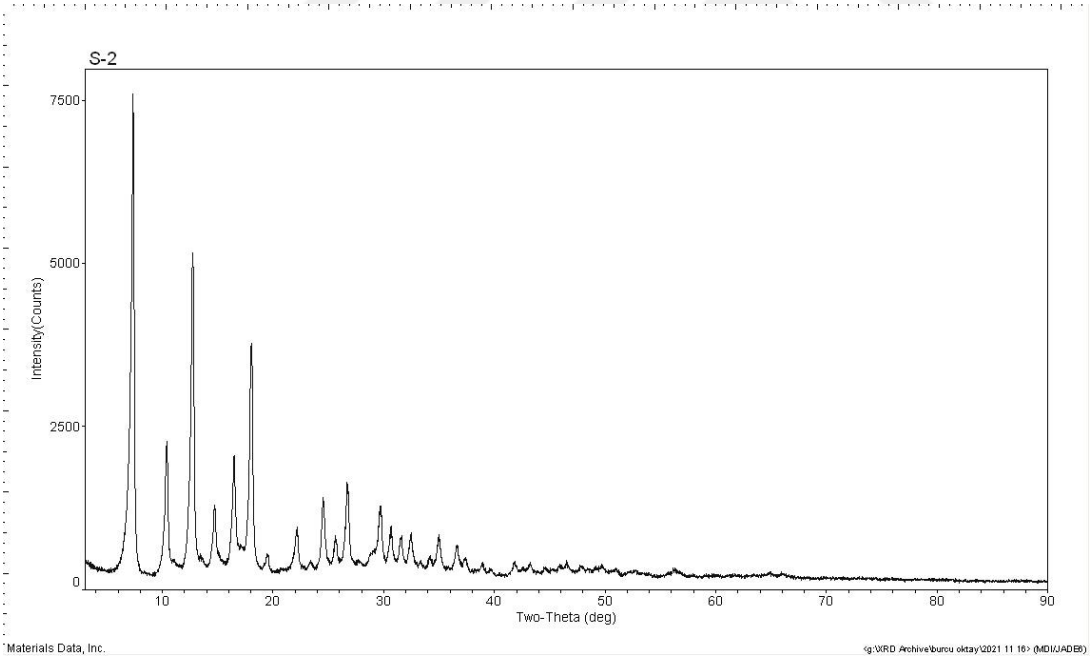
Şekil 3.1: ZIF-8 ve ZIF-NH_2 Çakışık FTIR Spektrumu

3.1.2 ZIF-8 ve ZIF-NH_2 XRD Karakterizasyon

Şekil 3.3 ve 3.4 de ZIF-8 ve ZIF-NH_2'nin XRD spektrumları verilmiştir. 2θ=7,3°, 10,4°, 12,7°, 16,4° ve 18,0°'de ZIF-8 ve ZIF-NH_2 ye ait karakteristik piklere gözlenmiştir [80].



Şekil 3.2: ZIF-8 XRD Analizi



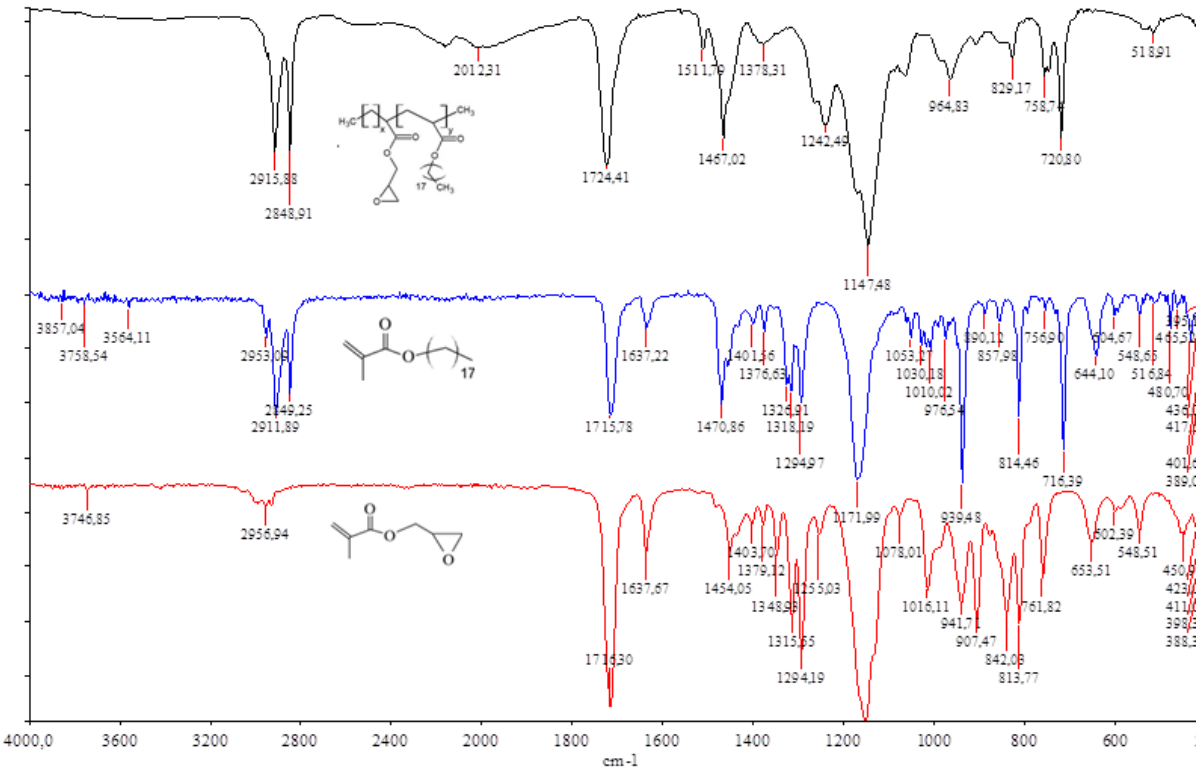
Şekil 3.3 : ZIF-NH_2 XRD Analizi

3.2 Poli(SMA-ko-GMA) Karakterizasyonu

3.2.1 Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) yapısal karakterizasyonu

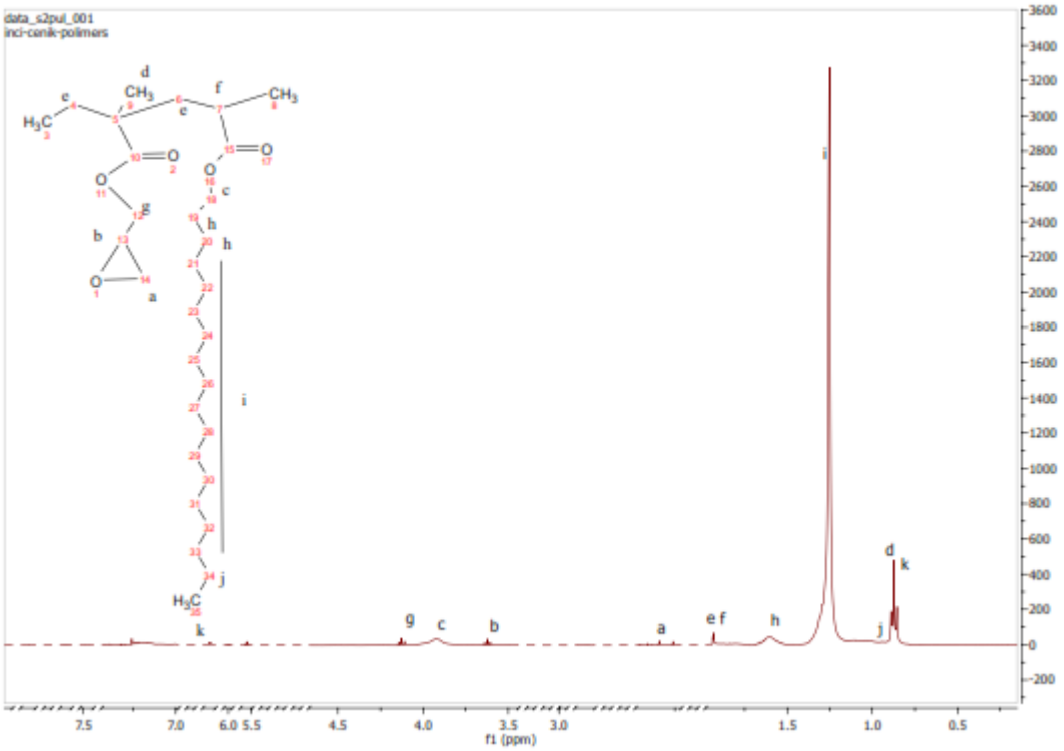
Poli(SMA-ko-GMA) kopolimerinin yapısal analizi FTIR ve NMR spektroskopisi teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Spektrum Şekil 3.5'te FTIR spektrumu gösterilmiştir. 2915 ve 2848 cm^{-1} de

gözlenen pikler stearil metaksilatın alifatik C-H gerilmelerini göstermektedir. Karbonil esterin gerilme titreşimi 1724 cm^{-1}'de gözlenmektedir. GMA birimlerinin epoksi gruplarının C-O bağlarının asimetrik gerilme titreşimleri 829 ve 964 cm^{-1} de görülmektedir. C-O gerilme titreşimlerinin 1242 ve 1148 cm^{-1} de gözlenmektedir [81]. 1637 cm^{-1} ve 907 cm^{-1}'deki pikler sırasıyla GMA'ın vinil -CH=CH_2 grubuna ve epoksi halkasına aittir [82]. Vinil grubunun 1637 cm^{-1}'de gözlenen piklerinin kaybolması ve 905 cm^{-1}'de gözlenen karakteristik epoksi halkasının varlığı sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.4: Poli(SMA-ko-GMA) (95:05) Polimerizasyonu FTIR Karakterizasyonu

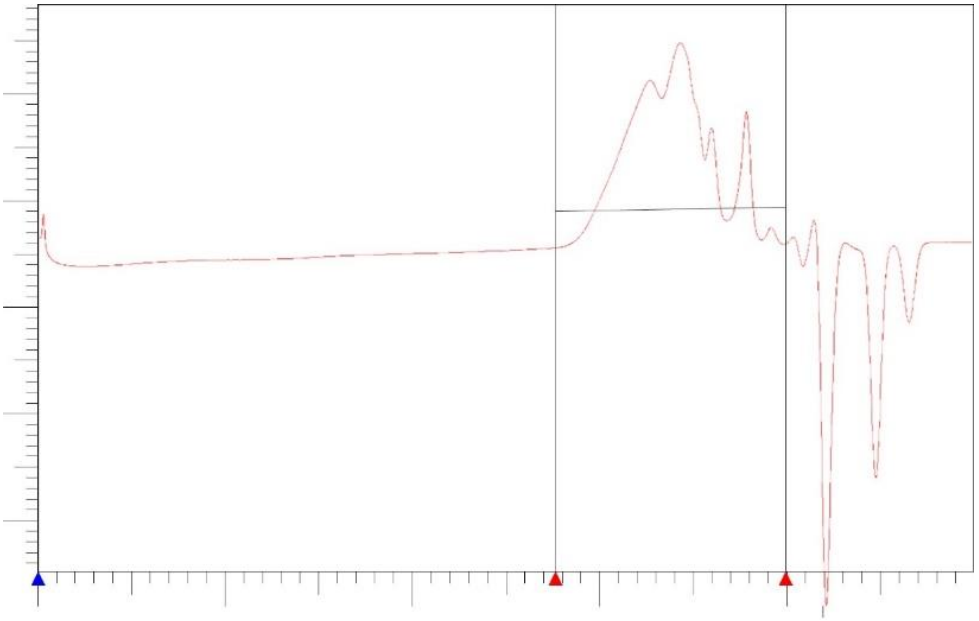
Poli(SMA-ko-GMA) kopolimerinin yapısal analizi NMR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.6'da NMR spektrumu gösterilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde 2.80 ve 2.66 ppm de sinyaller epoksi halkasında bağlı protonlarını göstermektedir. 1.25 ppm deki sinyal oktadesil gruplarının metilen protonlarını göstermektedir [83].



Şekil 3.5 Poli(SMA-ko-GMA) Polimerizasyonu NMR Kromatogramı

3.2.2 Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) GPC Analizi

Hidrokinon ilavesiz, 95:05 oranında poli(SMA-ko-GMA) polimerinin molekül ağırlığı GPC analizi ile belirlenmiştir. Analize ait grafik ve molekül ağırlığı değerleri Şekil 3.6 ve Tablo 3.1 de verilmiştir. Kopolimer 4646400 g/mol molekül ağırlığında başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.



Şekil 3.6: Poli(SMA-ko-GMA) (95:05) Polimerizasyonu GPC Karakterizasyonu

Tablo 3.1: Poli(SMA-ko-GMA) (95:05) Polimerizasyonu GPC Verileri

Mp	**Mn**	**Mv**	**Mw**	**Mz**	**D**
4596900	4646400	4658700	4658700	4670800	1.0026

3.2.3 *Poli(SMA-ko-GMA)* kopolimerlerin DSC analizleri

Sentezlenen 8 farklı kopolimerin erime ve donma sıcaklıkları ve entalpileri DSC analizi ile belirlenmiştir. Polimerlerin erime sıcaklığı (Tm), erime entalpisi (ΔHm), donma sıcaklığı (Tf), ve donma entalpisi (ΔHf) Tablo 3.2de verilmiştir.

Tablo 3.2: Poli(SMA-ko-GMA) DSC analiz sonuçları

		Reaksyion süresi : 4 saat				Reaksyion süresi : 20 saat			
	Polimerler	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g)	Donma sıcaklığı (°C)	Donma entalpisi (J/g)	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g)	Donma sıcaklığı (°C)	Donma entalpisi (J/g)
HQlu	90:10	41	43	20	34	34	5	20	8
	95:5	35	42	24	46	36	45	23	36
HQsuz	90:10	34	7	20	4	38	48	20	34
	95:5	36	47	23	40	36	41	21	37

En yüksek erime entalpisine 95:5 ağırlıkça oranındaki 20 saat reaksiyon süresinde sentezlenen kopolimer sahiptir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısmında bu örnek üzerinden devam edildi. 20 saatlik örneklerle devam edilmiştir.

3.3 Polimer-Parafin Karışımlarının DSC Analizleri

Poli(GMA-ko-SMA) (90:10) ve iki farklı orandaki (1 ve 0.5) parafin yüklü örneklerin DSC değerleri aşağıda gösterilmiştir.

Tablo 3.3: Polimer / Parafin Karışımlarının DSC Analiz Sonuçları

		Polimer : Parafin ; 1:1				Polimer : Parafin ; 1:0,5			
	Polimerler	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g)	Donma sıcaklığı (°C)	Donma entalpisi (J/g)	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g)	Donma sıcaklığı (°C)	Donma entalpisi (J/g)
HQlu/ Parafin	90:10	Sonuç alınamadı.				Sonuç alınamadı.			
	95:5	34	13	24	-10,5	35	10	24	-9
HQsuz/ Parafin	90:10	34	20	24	-32	Sonuç alınamadı.			
	95:5	Sonuç alınamadı.				Sonuç alınamadı.			

3.4 ZIF-NH_2/Polimer (90:10)/Parafin Karışımlarının Karakterizasyonu

Hazırlanan karışımlara ait DSC sonuçları; erime sıcaklığı (Tm), erime entalpisi (ΔHm), donma pik sıcaklığı (Tf), ve donma entalpisi (ΔHf) olarak Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4: ZIF-NH_2'ye Polimer (90:10)/Parafin Karışımına Ait DSC Verileri

ZIF-NH2/Polimer-parafin karışımı	Erime sıcaklığı (℃)	Erime entalpisi (J/g)	Donma sıcaklığı (℃)	Donma entalpisi (J/g)
1/1 (0,2g/1mL)	36	17	25	-15
1/0,5 (0,15 g/1 mL)	35	20	24	-16
1/0,25 (0,125 g/1 mL)	36	37	-28	24

Bu seride polimer ve parafin önce karıştırılmış daha sonra ZIF içerisine yüklenmiştir. Parafin oranın artmasıyla beraber erime ve donma entalpilerinde azalma meydana gelmiştir. Bununla birlikte erime ve donma sıcaklıklarında çok fazla değişim meydana gelmemiştir.

3.5 ZIF-NH_2/Polimer (95:5)/Parafin Karışımlarının Karakterizasyonu

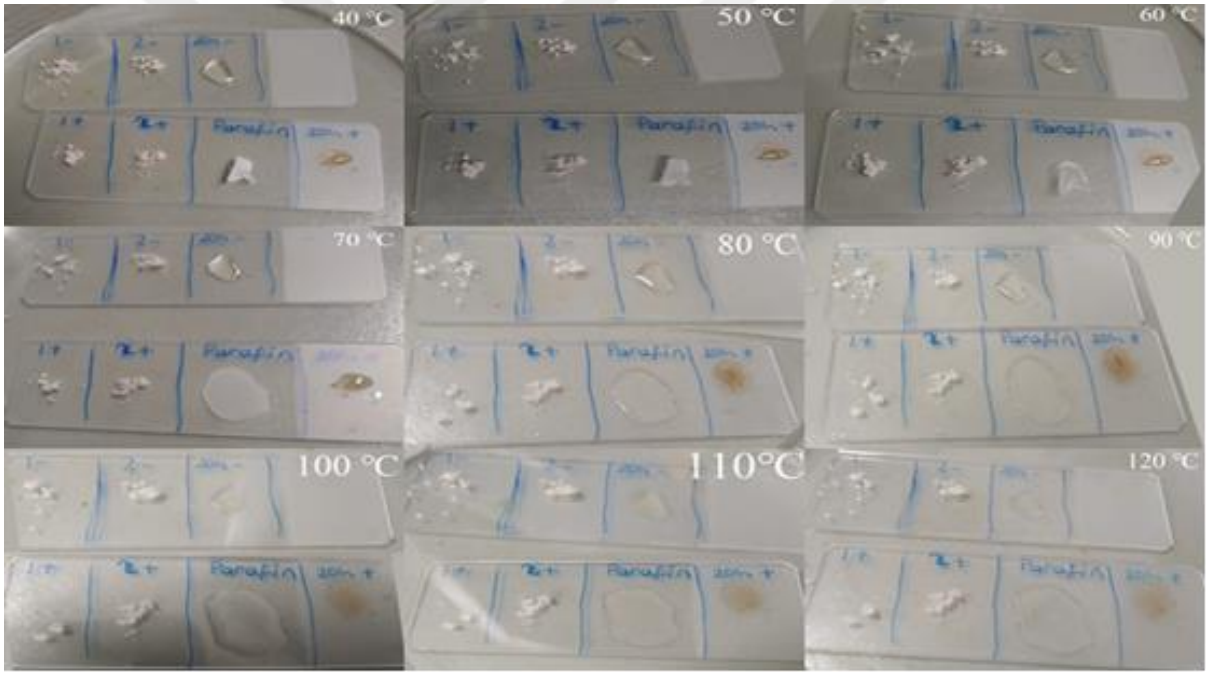
İkinci seride ZIF, polimer (95:5) ve parafin aynı anda karıştırılıp kurutulması sonucunda hazırlanan FDM'ler e ait DSC sonuçları ve akma denemeleri Tablo 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8 de ve Şekil 3.7, 3.8, 3.9 ve 3.10' da verilmiştir.

A1 Serisi Bu seride kopolimer ve ZIF-NH_2 miktarları 20:1 oranında sabit tutularak içerisindeki parafin miktarları artırılmıştır.

DSC sonuçları ve akma denemeleri Tablo 3.5'de ve şekil 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.5 : Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH_2'nin A1 Kodlu Deneme Örneklerine Ait DSC Sonuçları

ZIF-NH2/Polimer-parafin karışımı	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g)	Donma sıcaklığı (°C)	Donma entalpisi (J/g)	Donma sıcaklığı (°C)	Donma entalpisi (J/g)
1:1 (Hidrokinonsuz) (0,04g /1 mL)	57	44	9	5	50	-49	2	-9
1:1 (Hidrokinonlu) (0,04g/1 mL)	56	61	-	-	48	63	-	-
1:2 (Hidrokinonsuz) (0,06/1 mL)	46	49	-9	5	18	-4	40	-50
1:2 (Hidrokinonlu) (0,06g/1 mL)	41	41	-11	2,5	34	-44	-20	-3
Parafin	63	221	-	-	54	-208	-	-



Şekil 3.7: Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH2'nin A1 Kodlu Deneme Örneklerine Ait Akma Testi Görüntüleri

1+ : ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilaveli 95:5 Poli(GMA-ko-SMA)/Parafin : 1/1)

1-: ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilavesiz 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) / Parafin: 1/1)

2+: ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilaveli 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) / Parafin : 1/2)

2-: ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilavesiz 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) / Parafin : 1/2)

20h+: Hidrokinon ilaveli 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) sentezi (20 saat)

20h-: Hidrokinon ilavesiz 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) sentezi (20 saat)

Parafin: Yüklemelerde kullanılan saf parafin

Akma denemeleri için hazırlanan örnekler 40℃ ile 120℃ arasında 15dakika/10℃ sıcaklık artışı ile gözlemler yapılmıştır. En son aşamada numuneler 120℃'de 30 dakika boyunca tutularak gözlemlenmiştir.

Bu testten elde edilen sonuçlar;

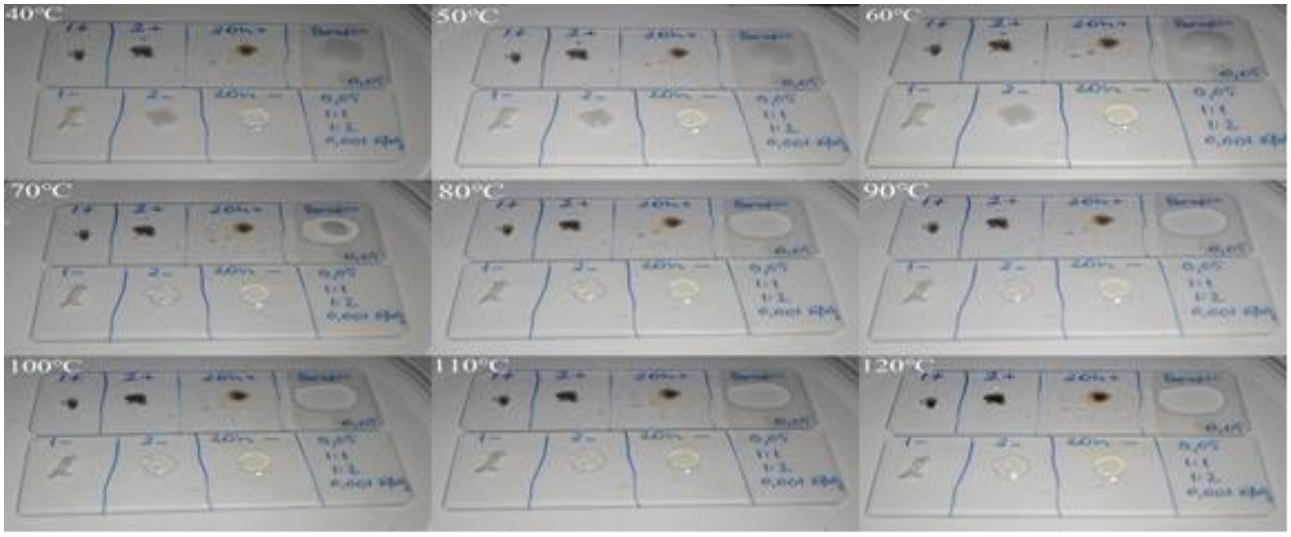
- Polimerler 40℃'de erimişlerdir.
- Erime noktası 63℃ olarak belirtilen, kullanılan saf parafinde 60-70℃'de erime göstermiştir.
- Yüklü ZIF-NH_2'de 120℃ ye kadar herhangi bir akma gözlemlenmemiştir.

A2 Serisine ait DSC sonuçları ve akma denemeleri Tablo 3.6'da ve şekil 3.8'de verilmiştir.

Bu seride kopolimer ve ZIF-NH_2 miktarları 50:1 oranında sabit tutularak içerisindeki parafin miktarları artırılmıştır.

Tablo 3.6: Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH_2'nin A2 Kodlu Deneme Örneklerine Ait DSC Sonuçları

ZIF-NH2/Polimer-parafin karışımı	Erime sıcaklığı Tm_1 (℃)	Erime entalpisi $(\Delta Hm)_1$ (J/g)	Tm_2 (℃)	$(\Delta Hm)_2$ (J/g)	Tm_3 (℃)	$(\Delta Hm)_3$ (J/g)	Donma sıcaklığı Tf_1 (℃)	Donma entalpisi $(\Delta Hf)_1$ (J/g)	Tf_2 (℃)	$(\Delta Hf)_2$ (J/g)	Tf_3 (℃)	$(\Delta Hf)_3$ (J/g)
1:1 (Hidrokinonsuz) (0,04g /1 mL)	57	44	9	5	60	134	50	-49	2	-9	54	-88
1:1 (Hidrokinonlu) (0,04g/1 mL)	56	61	-	-	61	85	48	63	-	-	55	-99
1:2 (Hidrokinonsuz) (0,06/1 mL)	46	49	-9	5	60	81	18	-4	40	-50	52	-92
1:2 (Hidrokinonlu) (0,06g/1 mL)	41	41	-11	2,5	62	52	34	-44	-20	-3	56	-110
Parafin	63	221	-	-	-	-	54	-208	-	-	-	-



Şekil 3.8: Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH2'nin A2 Kodlu Deneme Örneklerine Ait Akma Testi Görüntüleri

1+ : ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilaveli 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) / Parafin : 1/1)

1-: ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilavesiz 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) / Parafin: 1/1)

2+ ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilaveli 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) / Parafin : 1/2)

2- ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilavesiz 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) / Parafin : 1/2)

20h+: Hidrokinon ilaveli 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) sentezi (20 saat)

20h-: Hidrokinon ilavesiz 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) sentezi (20 saat)

Parafin: Yüklemelerde kullanılan saf parafin 40℃ ile 120℃ arasında 15dakika/10℃ ile gözlemler yapılmış, en son aşamada numuneler 120℃'de 30 dakika boyunca tutularak gözlemlenmiştir.

Akma denemeleri için hazırlanan örnekler 40℃ ile 120℃ arasında 15dakika/10℃ sıcaklık artışı ile ile gözlemler yapılmıştır. En son aşamada numuneler 120℃'de 30 dakika boyunca tutularak gözlemlenmiştir.

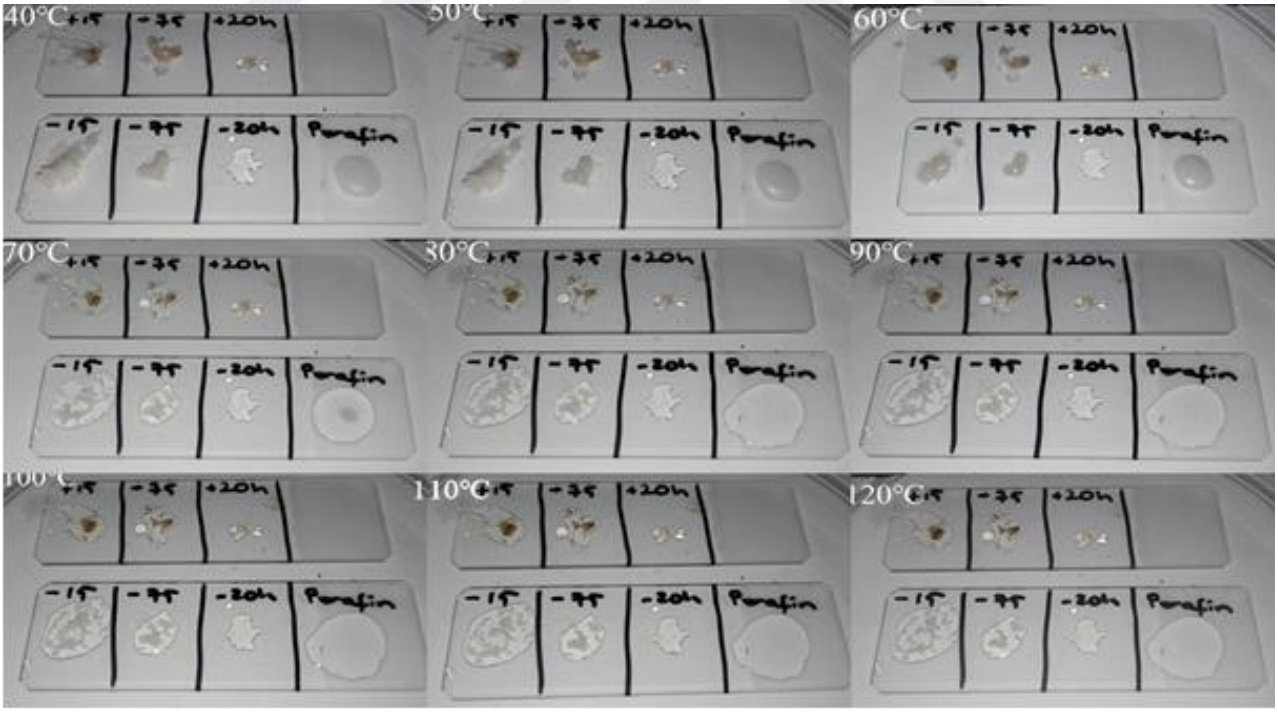
Bu testten elde edilen sonuçlar;

- Polimerler 40℃'de erimişlerdir.
- Parafinde ve 1:2 oranındaki hidrokinonsuz polimer yüklü ZIF-NH_2'de erime 70℃'de gözlemlendi.
- Hidrokinonlu polimer yüklü ZIF-NH_2 'de ve 1:1 oranındaki hidrokinonsuz polimerde erime gözlemlenmedi.

A3 Serisine ait DSC sonuçları ve akma denemeleri Tablo 3.7'de ve şekil 3.9'da gösterilmiştir. Bu seride kopolimer ve ZIF-NH_2 miktarları 20:1 oranında sabit tutularak içerisindeki parafin miktarları artırılmıştır.

Tablo 3.7: Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH_2'nin A3 Kodlu Deneme Örneklerine Ait DSC Sonuçları

ZIF-NH2/Polimer-parafin karışımı	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g)	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g)	Donma sıcaklığı (°C)	Donma entalpisi (J/g)	Donma sıcaklığı (°C)	Donma entalpisi (J/g)
1:1 (Hidrokinonsuz) (0,15g /1 mL)	25	5	32	0,5	58	45	17	-3	51	-48
1:1 (Hidrokinonlu) (0,15g/1 mL)	23	13	38	22	60	49	23	-20	55	-68
1:2 (Hidrokinonsuz) (0,2256/1 mL)	23	14	59	105	-	-	15	-14	52	-107
1:2 (Hidrokinonlu) (0,225g/1 mL)	20	13	56	92	-	-	11	-14	50	-94
Parafin	63	221	-	-			54	-208	-	-



Şekil 3.9: Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH2'nin A3 Kodlu Deneme Örneklerine Ait Akma Testi Görüntüleri

75+: ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilaveli 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) / Parafin : 1/1)

75-: ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilavesiz 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) / Parafin: 1/1)

15+: ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilaveli 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) / Parafin : 1/2)

15-: ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilavesiz 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) / Parafin : 1/2)

20h+: Hidrokinon ilaveli 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) sentezi (20 saat)

20h-: Hidrokinon ilavesiz 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) sentezi (20 saat)

Parafin: Yüklemelerde kullanılan saf parafin

Akma denemeleri için hazırlanan örnekler 40℃ ile 120℃ arasında 15dakika/10℃ sıcaklık artışı ile ile gözlemler yapılmıştır. En son aşamada numuneler 120℃'de 30 dakika boyunca tutularak gözlemlenmiştir.

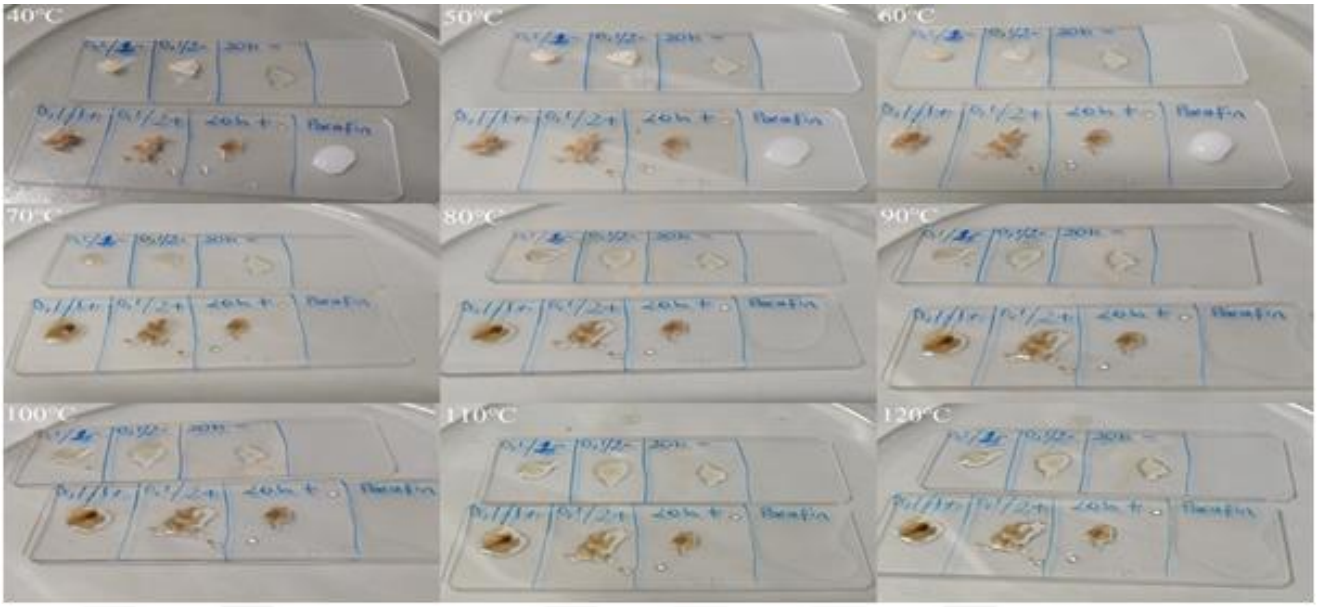
Bu testten elde edilen sonuçlar;

- Polimerler 40℃'de erimişlerdir.
- Parafinde ve polimer yüklü ZIF-NH_2 örneklerinde erime 70℃'de başlamıştır.

A4 Serisi DSC sonuçları ve akma denemeleri Tablo 3.8'da ve şekil 3.9'de verilmiştir.

Tablo 3.8 : Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH_2'nin A4 Kodlu Deneme Örneklerine Ait DSC Sonuçları

ZIF-NH2/Polimer-parafin karışımı	Erime sıcaklığı (℃)	Erime entalpisi (J/g	Erime sıcaklığı (℃)	Erime entalpisi (J/g)	Donma sıcaklığı (℃)	Donma entalpisi (J/g)	Donma sıcaklığı (℃)	Donma entalpisi (J/g)	Donma sıcaklığı (℃)	Donma entalpisi (J/g)
1:1 (Hidrokinonsuz) (0,2g /1 mL)	19	19	56	69	49	-59	12	-10	24	-3
1:1 (Hidrokinonlu) (0,2g/1 mL)	20	13	57	88	51	-78	25	-2	13	-8
1:2 (Hidrokinonsuz) (0,3/1 mL)	18	14	57	108	52	-109	12	-9	-	-
1:2 (Hidrokinonlu) (0,3g/1 mL)	19	17	57	91	12	-16	50	-98	-	-
Parafin	63	221	-	-	54	-208	-	-		



Şekil 3.10 : Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin Yüklü ZIF-NH_2'nin A4 Kodlu Deneme Örneklerine Ait Akma Testi Görüntüleri

1+ : ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilaveli 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) / Parafin : 1/1)

1-: ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilavesiz 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) / Parafin: 1/1)

2+ ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilaveli 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) / Parafin : 1/2)

2- ZIF-NH_2 (Hidrokinon ilavesiz 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) / Parafin : 1/2)

20h+: Hidrokinon ilaveli 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) sentezi (20 saat)

20h-: Hidrokinon ilavesiz 95:5 Poli(GMA-ko-SMA) sentezi (20 saat)

Parafin: Yüklemelerde kullanılan saf parafin

Akma denemeleri için hazırlanan örnekler 40℃ ile 120℃ arasında 15dakika/10℃ sıcaklık artışı ile gözlemler yapılmıştır. En son aşamada numuneler 120℃'de 30 dakika boyunca tutularak gözlemlenmiştir.

Bu testten elde edilen sonuçlar;

- Polimerler 40℃'de erimişlerdir.
- Erime noktası 63℃ olarak belirtilen, kullanılan saf parafinde 60-70℃'de erime göstermiştir.
- Yüklü ZIF-NH_2'de 60℃ der erimeye başlamıştır.

3.6 Tekstil Uygulamalarına Ait Karakterizasyon Çalışmaları

3.6.1 Tekstil Uygulamalarına Ait DSC Verileri

Aşağıdaki formülasyonlara ait denemeler keten, kot ve pamuk örneklerine uygulanmıştır. Kumaş örnekleri sıvı formülasyonlar içerisine daldırılarak 50℃'de kurutulmuştur. DSC verileri aşağıda

gösterilmiştir.

Tablo 3.9: ZIF-NH2 içeresine yüklenmiş Poli(SMA-ko-GMA) (95:5) ve Parafin örneklerinin uygulandığı kumaş örneklerine ait DSC verileri

	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g)	Donma sıcaklığı (°C)	Donma entalpisi (J/g)	Donma sıcaklığı (°C)	Donma entalpisi (J/g)	Polimer+Parafin/ ZIF-NH_2 (g/g)
1	31	59	-	-	20	-53	-	-	75
1-KOT	29	-1	46	40	18	-49	-	-	75
1-KETEN	48	44	-	-	20	-52	-	-	75
1-PAMUK	45	51	-	-	24	-58	-	-	75
2	31	32	54	25	48	-31	20	-45	100
2-KOT	44	68	-	-	45	20	-34	20	100
2-KETEN	42	83	23	92	45	-68	-20	-33	100
2-PAMUK	43	96	-	-	23	-100	23	-47	100
3	31	14	59	55	51	-67	22	-36	125
3-KOT	19	15	66	65	46	-46	20	-34	125
3-KETEN	41	87	-	-	23	-98	47	-60	125
3-PAMUK	42	99	-	-	24	-97	-	-	125

Kodlar:

1: 0,05 gram ZIF-NH2+3,75 gram (95:05 SMA:GMA) Polimer (akma yok) (1:75:0)

2: 0,05 gram ZIF-NH2+3,75 gram (95:05 SMA:GMA) Polimer+1,25 Parafin (1:75:25) (akma yok)

3: 0,05 gram ZIF-NH2+3,75 gram (95:05 SMA:GMA) Polimer+2,50 Parafin (1:75:50) (akma yok)

3.6.2 Tekstil Uygulamalarına Ait Temas Açıları

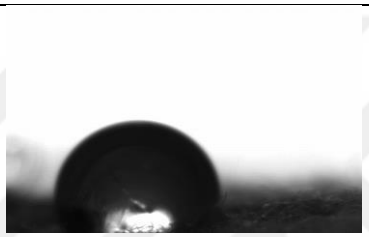
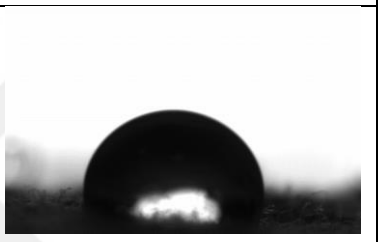
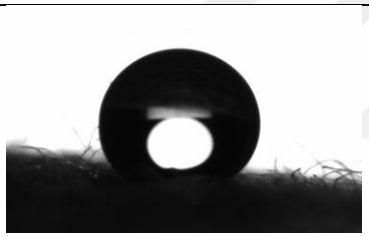
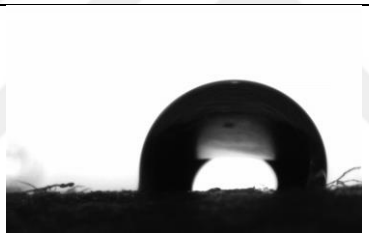
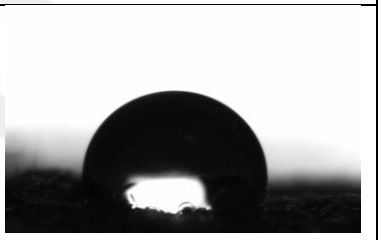
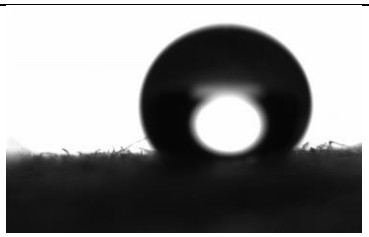
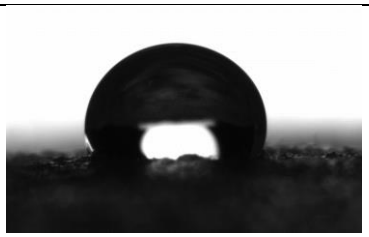
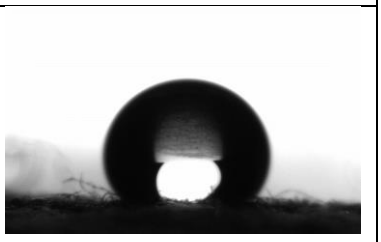
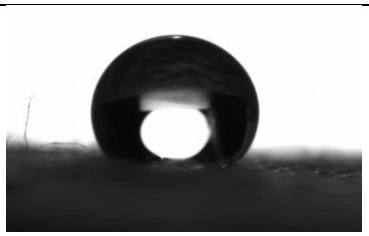
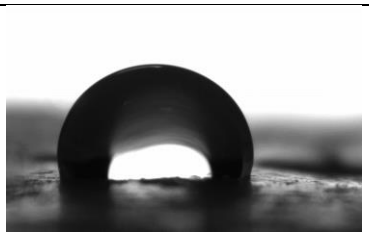
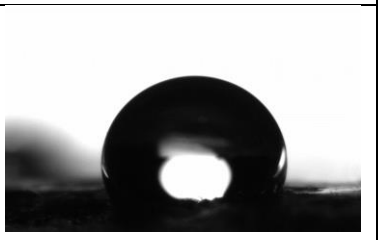
3 farklı oranda hazırlanan Polimer-Parafin yüklü ZIFNH_2 ile kaplanan 3 farklı kumaş örneğinden toplam 9 kaplama denemesi yapılmıştır. Kumaşların kaplamasız haliyle de incelenen 12 adet ortalama temas açıları Tablo3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10: Polimer-Parafin yüklü ZIFNH_2 ile kaplanan kumaş örneklerinin ortalama temas açıları

Numune	Temas Açısı
KOT BASE	-
KOT 1	114
KOT 2	120
KOT 3	122
PAMUK BASE	83
PAMUK 1	90
PAMUK 2	98
PAMUK 3	97

KETEN BASE	73
KETEN 1	95
KETEN 2	112
KETEN 3	104

Kumaşlara ait ortalama temas açıları incelendiği zaman, kaplama yapılan kumaşların kaplama öncesinde hidrofilik olduğu görülmüştür. Kaplama sonrası artan hidrofobik özellik ile ıslanırlık özelliğinin azaldığı ve tasarlanan tekstil örneklerinin hidrofobik özelliğe sahip olduğu görülmektedir. Polimer-Parafin yüklü ZIF-NH_2 ile kaplanan kot, pamuk ve keten kumaş örneklerine yapılan temas açısı ölçümleri alınan damla-yüzey görüntüleri tablo 3.11'de toplanarak verilmiştir:

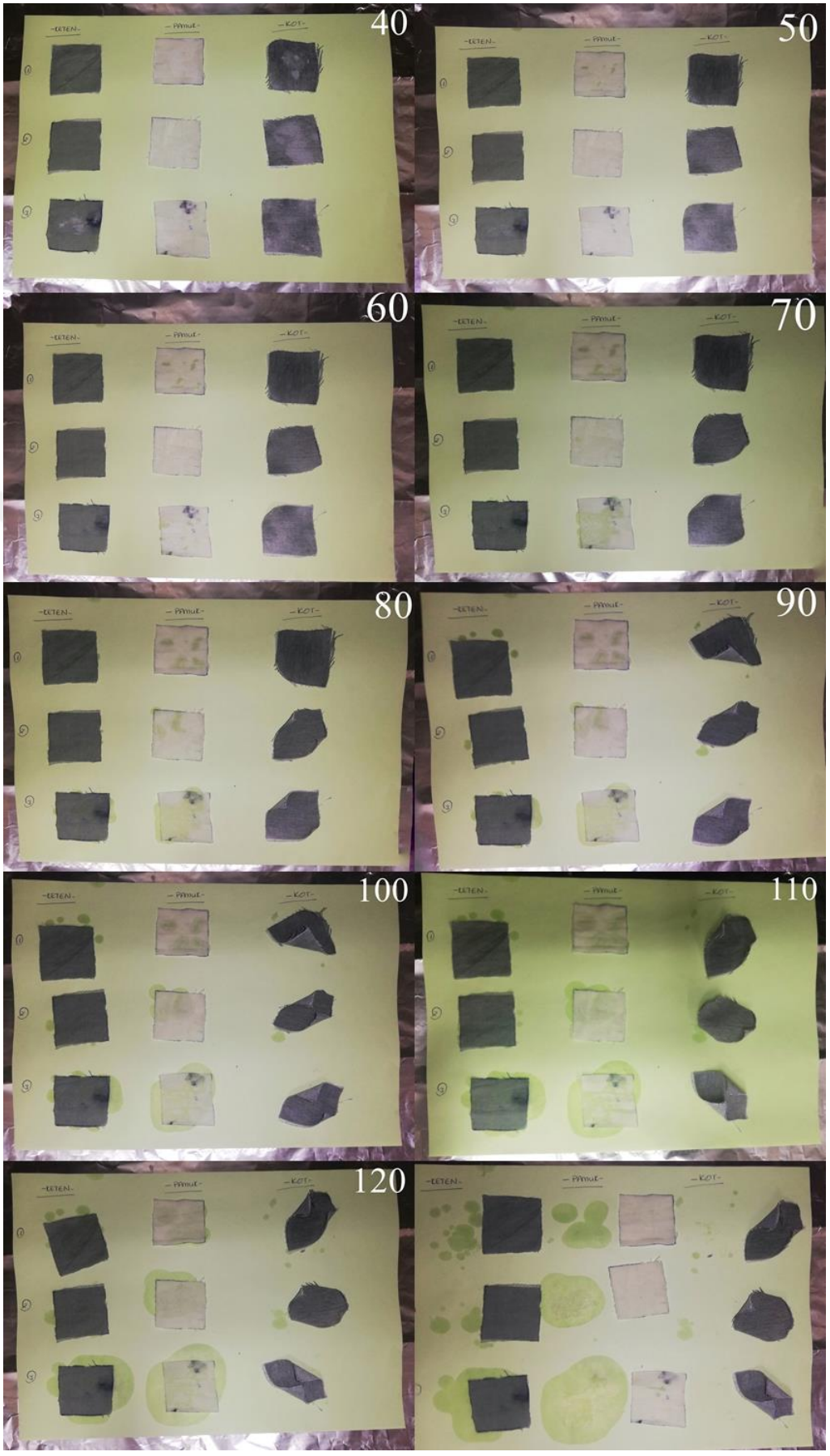
	Kot	**Pamuk**	**Keten**
Base	-		
1			
2			
3			

Tablo 3.11: Polimer-Parafin yüklü ZIFNH_2 ile kaplanan kumaş örneklerinin temas açısı görüntüleri

3.6.3 Kumaş Örneklerinin AkmaTesti

Farklı oranlarda hazırlanan Polimer-Parafin yüklü ZIF-NH_2 ile kaplanan kot, pamuk ve keten kumaş örneklerine akma denemeleri için 40℃ ile 120℃ arasında 15dakika/10℃ sıcaklık artışı ile gözlemler yapılmıştır. En son aşamada numuneler 120℃'de 30 dakika boyunca tutularak gözlemlenmiştir. Kumaş örneklerinden akma olması durumunda kâğıtta renk ve ıslaklık fark edilmesi açısından numuneler renkli bir kağıt üzerinde etüvde ısıtılmış, sıcaklık karşısındaki davranışları incelenmiştir.

Teste ait görseller Şekil 3.11'de verilmiştir. Parafinin erime sıcaklığının da yakın olduğu 60 ℃'ye kadar pamuk kumaş haricinde akma gözlenmezken keten örneklerinde akma 90 ℃ sonrasında gözlemlenmiştir. Kot uygulamasında ise 100℃ sonrasında akma başlangıcı gözlemlenmiştir. Buna karşın uygulanan kaplamanın ısı karşısında gösterdiği akma sorunu dışında kumaştaki kıvrılma uygulamayı kısıtlamıştır.



Şekil 3.11: Keten, Pamuk, Kot Örneklerine Ait Akma Test Görselleri

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, özellikle kapsülasyon gibi zor proses şartlarına alternatif olarak ucuz ve kolay bir proses ile hazırlanan metal-organik kafes yapıları içerisine farklı zincir boylarına ve farklı içerik oranlarına sahip SMA/GMA kopolimerleri ve parafin başarılı bir şekilde yüklenmiştir. FDM'lerde karşılaşılan en büyük problemlerden birisi olan akma problemi bu kafes yapısı sayesinde ortadan kaldırılmıştır.

Parafin yağı için erime ve donma faz değişimi sıcaklıkları sırasıyla 62°C ve 54°C olarak bulunmuştur. Isıtma ve donma entalpisi sırasıyla 221 J/g ve 208 J/g olduğu bulundu. Stearil metakrilat-ko-glisidil metakrilat kopolimerinin (95:5 , 20 saat) erime entalpisi 36 °C de 45 J/g ve donma entalpisi 23°C da 36 J/g olarak bulunmuştur. Kopolimerle parafin karıştırıldığında erime entalpisinin düştüğü ve 34°C de 13 J/g ve donma entalpisinin 24°C da 10,5 J/g olduğu tespit edildi. Aynı polimere ZIF-NH_2 eklendiğinde iki endotermik pik 56°C ve 9 °C da 44 J/g ve 5 J/g olarak tespit edilmiştir. Erime entalpisindeki artış polimer ve parafinin ZIF gözenekleri içerisinde iyi dağıldığını göstermektedir. ZIF-NH_2 ile kovalent bağlanan epoksi fonksiyonel kopolimer ile erime sıcaklığının yükseldiği ve entalpinin arttığı görülmüştür. Polimer ve parafin toplam ağırlığının ZIF-NH_2'ye oranı arttıkça erime entalpisinin arttığı görülmüştür Oran 20 iken 44 J/g olan erime entalpisinin 50, 75, 100 kat oranlarda 49 J/g, 68 J/g ve 108 J/g olduğu görüldü. Polimer ve parafin toplam ağırlığının ZIF-NH_2'ye oranı 20 kat gibi düşük olduğunda akmanın olmadığı tespit edildi. Öte yandan 200 ve 300 kat polimer ve parafin toplamı kullanıldığında akmanın 60 °C de başlaması parafininin ZIF yüklü polimerden bağımsız eriyerek ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle tekstil üzerine yapılan kaplamada daha düşük Polimer / parafin / ZIF-NH_2 oranı kullanılmıştır. 75,100 ve 125 kat polimer+parafin/ZIF-NH_2 oranlarında karışımlarla farklı kumaş örneklerine kaplama yapılmıştır. Tekstil üzerinde FDM' lerin farklı yüksek sıcaklıklarda akma gösterdiği ve polimer ile parafinin ZIF kafesler içerisine bağlanmasıyla akma probleminin önüne geçilip; kumaşa yapıla uygulamada da ısıtma sonrası akma belli sıcaklıklara kadar olmamıştır.

Polimer yapı kafes yapısı içerisine belirli noktalardan kovalent olarak bağlanmıştır. Kovalent bağlanma polimer sert segmenti üzerinden gerçekleştiği için faz geçişini sağlayan yumuşak segmentin hareket etme özelliğini etkilememiştir. Bu durumda akma problemi olmadan daha yüksek faz geçiş entalpi özelliği sergileyen malzemelerin hazırlanmasına olanak sağlamıştır. Yapıya kazandırılan düzenli glisidil fonksiyonel grupları tekstil malzemesi içerisine ek bir bileşene gerek kalmadan entegrasyonu kolaylaştıracak ve uzun stearil grupları termal enerji depolama kapasitesini artıracaktır. Bu malzemeler akıllı tekstil uygulamaları alanına önemli katkılar sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Sârbu, Ioan and Călin Sebarchievici. "Using Ground-Source Heat Pump Systems for Heating/Cooling of Buildings." (2016).

[2] Fleischer, A. S., 2015. Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials Fundamentals and Applications. Cham: Springer International Publishing.

[3] Mofijur, M., Mahlia, T.M.I. Silitonga, A.S., Ong, H.C. Silakhori, M., Hasan, M.H., Putra, N. ve Rahman, S.M.A., 2019. Phase change materials (PCM) for solar energy usages and storage: an overview. Energies, 12, 3167.

[4] Zeinelabdein, R., Omer, S. ve Gan,G., 2018. Critical review of latent heat storage systems for free cooling in buildings. Renew Sustain Energy Rev, 82, 2843-2868.

[5] Hasnain, S. M., 1998. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part 1: heat storage materials and techniques, Energy Convers Mng, 39, 1127-1138.

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

[7] 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.

[8] Kenisarin, M., and Mahkamov, K., 2007. Solar energy storage using phase change materials, Renew. Sus. Energy Rev., 11, 1913-1965.

[9] Zhou, D., Zhao, C.Y. ve Tian, Y., 2012. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. Applied Energy. 92, 593-605

[10] Kaygusuz, K. ve Sarı, A., 2007. High density polyethylene/paraffin composites as form–stable phase change material for thermal energy storage. Energy Sources Part A. 29, 261-270,

[11] Alkan, C., 2006. Enthalpy of melting and solidification of sulfonated paraffins as phase change materials for thermal energy storage. Thermochim Acta. 451, 126-130,

[12] Sharma, S.D., 1999. Study of thermal energy storage in phase change materials for low temperature solar applications. (Ph. D. Diss.), Devi Ahilya University, Indore, India.

[13] Shukla, A., Buddhi, D., Sharma, S ve Sagara, K., 2003. Accelerated thermal cycle test of erythritol for the latent heat storage application. In: Proceedings of the EM4 Indore workshop IEA ECES IA annex; 21–24.

[14] Ensari, Ömer Faruk. Yağ Alkolleri Bazlı Faz Değişim Malzemelerinin Sentezi Karakterizasyonu Ve Isıl Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, 2020

[15] Aydin, Ahmet Alper. The Synthesis and Thermal Properties of Novel Organic Phase Change Materials . Doktora Tezi, Istanbul Teknik Üniversitesi ,2010.

[16] Özcelik, Mert. Study On Textiles with Phase Change Materials. Yüksek Lisans Tezi, Istanbul Teknik Üniversitesi, 2014.

[17] Pielichowski, K., Flejtuch, K. ve Pielichowski, J., 2004. Step-scan alternating DSC study of melting and crystallisation in poly(ethylene oxide). Polymer, 45, 1235-1242.

[18] 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.

[19] J. I. N. R. Gomes, R. M. M. V. Vieira, and S. M. P. C. Barros, „Microcapsules With Functional Reactive Groups For Binding To Fibres And Process Of Application And Fixation“, U.S. Patent US 200801937612008.

[20] Bryant, Y., Colvin, D., Driscoll, J. ve Mulligan, J., 1999. Thermal insulating coating employing microencapsulated phase change material and method. PCT patent WO9941067A1, Triangle Research and Development Corporation.

[21] Searle, M., 2003. Device for the heating of products. PCT patent application WO03007767A1, Thermotic Developments Limited

[22] Demirbaş, M.F., 2006. Thermal energy storage and phase change materials: an overview. Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy, 1, 85-95

[23] Samimi, F., Babapoor, A., Azizi, M. ve Karimi, G., 2016. Thermal management analysis of a Li-ion battery cell using phase change material loaded with carbon fibers. Energy, 96, 355-371.

[24] Zhao, J., Lv, P. ve Rao, Z., 2017. Experimental study on the thermal management performance of phase change material coupled with heat pipe for cylindrical power battery pack. Exp. Therm. Fluid Sci., 82, 182-188.

[25] Garimella, S.V., 2006. Advances in mesoscale thermal management technologies for microelectronics. Microelectronics J, 37, 1165-1185.

[26] Yimer, B. ve Adami, M., 1997. Parametric study of phase change thermal energy storage systems for space application. Energy Convers. Manag., 38, 253-262.

[27] Lafdi, K., Mesalhy, O. ve Elgafy, A., 2008. Graphite foams infiltrated with phase change materials as alternative materials for space and terrestrial thermal energy storage applications. Carbon N Y, 46, 159-168.

[28] Wu, W., Liu, N., Cheng, W. ve Liu, Y., 2013. Study on the effect of shape-stabilized phase change materials on spacecraft thermal control in extreme thermal environment. Energy Convers. Manag., 69, 174-180,

[29] Wang, C., Hossain, M., Ma, L., Ma, Z., Hickman, J.J. ve Su, M., 2010, Highly sensitive thermal detection of thrombin using aptamer-functionalized phase change nanoparticles. Biosens Bioelectron, 26, 437-443.

[30] Lv, Y., Zou, Y. ve Yang, L., 2011. Feasibility study for thermal protection by microencapsulated phase change micro/nanoparticles during cryosurgery. Chem Eng Sci, 66, 3941-3953

[31] The Promise of Metal–Organic Frameworks for Use in Liquid Chromatography. Bell, D. S. . LCGC North Am. 36, 352–354 (2018).

[32] H. Ghasempour, K.Y. Wang, J.A. Powell, F. ZareKarizi, X.L. Lv, A. Morsali, et al., Metal–organic frameworks based on multicarboxylate linkers, Coord. Chem. Rev. 426 (2021) 213542, https://doi.org/10,1016/j.ccr.2020,213542.

[33] X. Ren, Y. Han, Y. Xu, T. Liu, M. Cui, L. Xia, et al., Diversified strategies based on nanoscale metal-organic frameworks for cancer therapy: the leap from monofunctional to versatile, Coord. Chem. Rev. (2020) 213676, https://doi.org/ 10,1016/j.ccr.2020,213676.

[34] Y. Zhang, S. Yuan, G. Day, X. Wang, X. Yang, H.C. Zhou, Luminescent sensors based on metal-organic frameworks, Coord. Chem. Rev. 354 (2018) 28–45, https://doi.org/10,1016/j.ccr.2017.06.007.

[35] T. Saeed, A. Naeem, I. Ud Din, M.A. Alotaibi, A.I. Alharthi, I. Wali Khan, et al., Structure, nomenclature and viable synthesis of micro/nanoscale metal organic frameworks and their remarkable applications in adsorption of organic pollutants, Microchem. J. 159 (2020) 105579, https://doi.org/10,1016/j. microc.2020,105579.

[36] K. Pirzadeh, A.A. Ghoreyshi, M. Rahimnejad, M. Mohammadi, Electrochemical synthesis, characterization and application of a microstructure Cu3(BTC)2 metal organic framework for CO2 and CH4 separation, Kor. J. Chem. Eng. 35 (2018) 974–983, https://doi.org/10,1007/s11814-017-0340-6.

[37] U. Ryu, S. Jee, P.C. Rao, J. Shin, C. Ko, M. Yoon, et al., Recent advances in process engineering and upcoming applications of metal–organic frameworks, Coord. Chem. Rev. 426 (2021) 213544, https://doi.org/10,1016/j.ccr.2020,213544.

[38] S.M. Morozova, A. Sharsheeva, M.I. Morozov, A.V. Vinogradov, E. Hey-Hawkins, Bioresponsive metal–organic frameworks: rational design and function, Coord. Chem. Rev. (2020) 213682, https://doi.org/10,1016/j.ccr.2020,213682.

[39] D.A. Haynes, T. le Roex, This article is part of the Mechanochemistry : fundamentals and applications in synthesis web themed issue Guest editors, Stuart James and Tomislav Friˇs ˇc i ´c All articles in this issue will be gathered together 48 (2012).

[40] F. Guo, H. Chen, Y. Chen, W. Zhang, Z. Li, Y. Xu, et al., Dual-metal-organic frameworks derived manganese and zinc oxides nanohybrids as high performance anodes for lithium-ion batteries, J. Alloys Compd. 852 (2021) 156814, https:// doi.org/10,1016/j.jallcom.2020,156814.

[41] A.S. Gabriel, R.J. Erickson, J.M. Diefendorff, D. Krantz, D. Krantz, Recent advances of metal-organic frameworks and their composites towards oxygen evolution electrocatalysis, J. Vocat. Behav. (2020) 103415, https://doi.org/ 10,1016/j.mtener.2020,100597.

[42] Y. Wang, J. Yan, N. Wen, H. Xiong, S. Cai, Q. He, et al., Metal-organic frameworks for stimuli-responsive drug delivery, Biomaterials 230 (2020) 119619, https:// doi.org/10,1016/j.biomaterials.2019.119619.

[43] C. Zhu, R.E. Gerald, Y. Chen, J. Huang, Metal-organic framework portable chemical sensor, Sensor. Actuator. B Chem. 321 (2020) 128608, https://doi.org/ 10,1016/j.snb.2020,128608.

[44] Y. He, Z. Wang, H. Wang, Z. Wang, G. Zeng, P. Xu, et al., Metal-organic framework-derived nanomaterials in environment related fields: fundamentals, properties and applications, Coord. Chem. Rev. 429 (2021) 213618, https://doi. org/10,1016/j.ccr.2020,213618.

[45] X. Yang, X. Jiang, Y. Huang, Z. Guo, L. Shao, Building nanoporous metal–organic frameworks “armor” on fibers for high-performance composite materials, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 5590–5599, https://doi.org/10,1021/ acsami.6b15098.

[46] M. Nemiwal, D. Kumar, Metal organic frameworks as water harvester from air: hydrolytic stability and adsorption isotherms, Inorg. Chem. Commun. 122 (2020) 108279, https://doi.org/10,1016/j.inoche.2020,108279.

[47] X. Zhao, X. Yu, X. Wang, S. Lai, Y. Sun, D. Yang, Recent advances in metal-organic frameworks for the removal of heavy metal oxoanions from water, Chem. Eng. J. (2020) 127221, https://doi.org/10,1016/j.cej.2020,127221.

[48] D.K. Yoo, B.N. Bhadra, S.H. Jhung, Adsorptive removal of hazardous organics from water and fuel with functionalized metal-organic frameworks: contribution of functional groups, J. Hazard Mater. 403 (2021) 123655, https://doi.org/ 10,1016/j.jhazmat.2020,123655.

[49] A. Amini, S. Kazemi, V. Safarifard, Metal-organic framework-based nanocomposites for sensing applications – a review, Polyhedron 177 (2020) 114260, https://doi.org/10,1016/j.poly.2019.114260,

[50] F. Wang, L. Chen, D. Liu, W. Ma, P. Dramou, H. He, Nanozymes based on metal-organic frameworks: construction and prospects, TrAC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.) 133 (2020) 116080, https://doi.org/10,1016/j. trac.2020,116080,

[51] Q. Zheng, J. Li, W. Yuan, X. Liu, L. Tan, Y. Zheng, et al., Metal–organic frameworks incorporated polycaprolactone film for enhanced corrosion resistance and biocompatibility of Mg alloy, ACS Sustain. Chem. Eng. 7 (2019) 18114–18124, https://doi.org/10,1021/acssuschemeng.9b05196.

[52] S. Salehi, S. Mandegarzad, M. Anbia, Preparation and characterization of metal organic framework-derived nanoporous carbons for highly efficient removal of vanadium from aqueous solution, J. Alloys Compd. 812 (2020) 152051, https:// doi.org/10,1016/j.jallcom.2019.152051.

[53] Y. Luo, M. Ahmad, A. Schug, M. Tsotsalas, Rising up: hierarchical metal-organic frameworks in experiments and simulations, Adv. Mater. 31 (2019), e1901744, https://doi.org/10,1002/adma.201901744.

[54] W. Zhang, Y. Hu, J. Ge, H.-L. Jiang, S.-H. Yu, A facile and general coating approach to moisture/water-resistant metal–organic frameworks with intact porosity, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 16978–16981, https://doi.org/10,1021/ ja509960n.

[55] N. Yuan, X. Zhang, L. Wang, The marriage of metal–organic frameworks and silica materials for advanced applications, Coord. Chem. Rev. 421 (2020) 213442, https://doi.org/10,1016/j.ccr.2020,213442.

[56] L.M. Monta˜nez, K. Müller, L. Heinke, H.J. Osten, Integration of thin film of metal-organic frameworks in metal-insulator-semiconductor capacitor structures, Microporous Mesoporous Mater. 265 (2018) 185–188, https://doi.org/10,1016/ j.micromeso.2018.02.018.

[57] K.J. Kim, Y. Zhang, P.B. Kreider, X. Chong, A.X. Wang, P.R. Ohodnicki, et al., Nucleation and growth of oriented metal-organic framework thin films on thermal SiO2 surface, Thin Solid Films 659 (2018) 24–35, https://doi.org/ 10,1016/j.tsf.2018.05.026.

[58] H. Ji, S. Hwang, K. Kim, C. Kim, N.C. Jeong, Direct in situ conversion of metals into metal-organic frameworks: a strategy for the rapid growth of MOF films on metal substrates, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 32414–32420, https://doi. org/10,1021/acsami.6b12755.

[59] J. Hromadka, B. Tokay, R. Correia, S.P. Morgan, S. Korposh, Highly sensitive volatile organic compounds vapour measurements using a long period grating optical fibre sensor coated with metal

organic framework ZIF-8, Sensor. Actuator. B Chem. 260 (2018) 685–692, https://doi.org/10,1016/j.snb.2018.01.015.

[60] N. Zhang, C. Huang, Z. Feng, H. Chen, P. Tong, X. Wu, et al., Metal-organic Framework-Coated Stainless Steel Fiber for Solid-phase Microextraction of Polychlorinated Biphenyls, vol. 1570, Elsevier B.V., 2018, https://doi.org/ 10,1016/j.chroma.2018.07.065.

[61] L. Paseta, M. Navarro, J. Coronas, C. T´ellez, Greener processes in the preparation of thin film nanocomposite membranes with diverse metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration, J. Ind. Eng. Chem. 77 (2019) 344–354, https:// doi.org/10,1016/j.jiec.2019.04.057.

[62] Z. Jafari, M.R. Hadjmohammadi, In situ growth of zeolitic imidazolate framework-8 on woven cotton yarn for the thin film microextraction of quercetin in human plasma and food samples, Anal. Chim. Acta 1131 (2020) 45–55, https://doi.org/10,1016/j.aca.2020,07.037.

[63] A. Samadi-Maybodi, S. Ghasemi, H. Ghaffari-Rad, Application of nano-sized nanoporous zinc 2-methylimidazole metal-organic framework for electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline solution, J. Power Sources 303 (2016) 379–387, https://doi.org/10,1016/j.jpowsour.2015.10,060,

[64] T. Rasheed, A.A. Hassan, M. Bilal, T. Hussain, K. Rizwan, Metal-organic frameworks based adsorbents: a review from removal perspective of various environmental contaminants from wastewater, Chemosphere 259 (2020) 127369, https://doi.org/10,1016/j.chemosphere.2020,127369.

[65] Y. Baikeli, X. Mamat, F. He, X. Xin, Y. Li, H.A. Aisa, et al., Electrochemical determination of chloramphenicol and metronidazole by using a glassy carbon electrode modified with iron, nitrogen co-doped nanoporous carbon derived from a metal-organic framework (type Fe/ZIF-8), Ecotoxicol. Environ. Saf. 204 (2020) 111066, https://doi.org/10,1016/j.ecoenv.2020,111066.

[66] P. Rocío-Bautista, A. Guti´errez-Serpa, A.J. Cruz, R. Ameloot, J.H. Ayala, A. M. Afonso, et al., Solid-phase microextraction coatings based on the metal-organic framework ZIF-8: ensuring stable and reusable fibers, Talanta 215 (2020) 120910, https://doi.org/10,1016/j.talanta.2020,120910,

[67] D.H. Hong, D.A. Reddy, K.A.J. Reddy, M. Gopannagari, D.P. Kumar, T.K. Kim, Synergetic catalytic behavior of dual metal-organic framework coated hematite photoanode for photoelectrochemical water splitting performance, J. Catal. 391 (2020) 471–479, https://doi.org/10,1016/j.jcat.2020,09.014.

[68] D. Li, Z. Guo, Metal-organic framework superhydrophobic coating on Kevlar fabric with efficient drag reduction and wear resistance, Appl. Surf. Sci. 443 (2018) 548–557, https://doi.org/10,1016/j.apsusc.2018.03.030,

[69] J. Qian, Y. Li, M. Zhang, R. Luo, F. Wang, Y. Ye, et al., Protecting lithium/sodium metal anode with metal-organic framework based compact and robust shield, Nanomater. Energy 60 (2019) 866–874, https://doi.org/10,1016/j. nanoen.2019.04.030,

[70] S.-Z. Ren, D. Zhu, X.-H. Zhu, B. Wang, Y.-S. Yang, W.-X. Sun, et al., Nanoscale metal–organic-frameworks coated by biodegradable organosilica for pH and redox dual responsive drug release and high-performance anticancer therapy, ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 20678–20688, https://doi.org/10,1021/ acsami.9b04236.

[71] X. Sun, K. Yuan, Y. Zhang, Advances and prospects of rare earth metal-organic frameworks in catalytic applications, J. Rare Earths 38 (2020) 801–818, https:// doi.org/10,1016/j.jre.2020,01.012.

[72] S.A. Younis, N. Bhardwaj, S.K. Bhardwaj, K.-H. Kim, A. Deep, Rare earth metal–organic frameworks (RE-MOFs): synthesis, properties, and biomedical applications, Coord. Chem. Rev. 429 (2021) 213620, https://doi.org/10,1016/j. ccr.2020,213620

[73] T. Yang, Q. Xiang, L. Feng, C. Dong, X. Zhang, Z. Ning, et al., Yttrium-based metal-organic frameworks: controllable synthesis, growth mechanism and the phase transformation to Y2O3:Eu3+ phosphors, J. Lumin. 214 (2019) 116567, https:// doi.org/10,1016/j.jlumin.2019.116567.

[74] K. Liu, X. Li, D. Ma, Y. Han, B. Li, Z. Shi, et al., A microporous yttrium metal-organic framework of an unusual: nia topology for high adsorption selectivity of C2H2 and CO2 over CH4 at room temperature, Mater Chem Front 1 (2017) 1982–1988, https://doi.org/10,1039/c7qm00164a.

[75] Young T. "An Essay on the cohesion of fluids". Philosohical Transactions of the Royal of London, 95, 65- 87, 1804.

[76] He Y, Jiang C, Cao X, Chen J, Tian W, Yuan W. "Reducing ice adhesion by hierarchical micro-nano-pillars". Applied Surface Science, 305, 589-595, 2014.

[77] Süperhidrofobik ve hidrofobik yüzeyler üzerinde sıvı damlası gaz kabarcığı ve sıvı jeti dinamiğinin incelenmesi, Ali Kibar, Pamukkale Univ Muh Bilim Derg, 22(7), 613-619, 2016

[78] Harpreet Kaur, Girish C. Mohanta, Vandana Gupta, Deepak Kukkar, Sachin Tyagi, Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug,Journal of Drug Delivery Science and Technology, Volume 41, 2017, Pages 106-112, ISSN 1773-2247, https://doi.org/10,1016/j.jddst.2017.07.004.

[79] Wang S and Zhang S 2017 Study on the structure activity relationship of ZIF-8 synthesis and thermal stability J. Inorg. Organomet. Polym. 27 1317–22

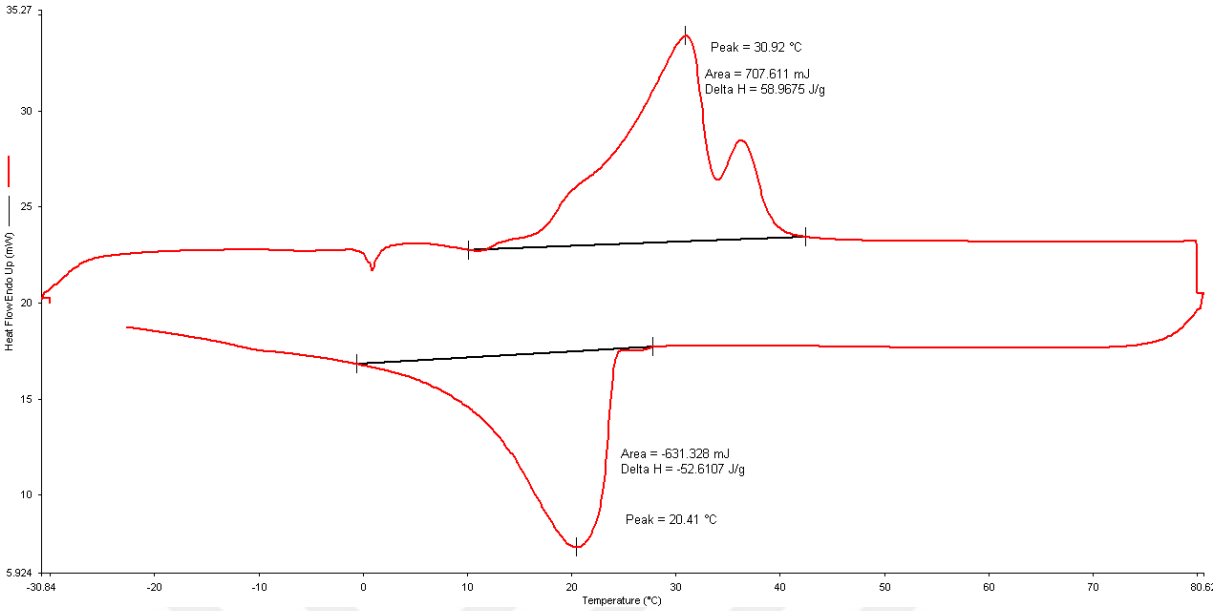
[80] Wang, S. et al. (2020) “Enhancement thermal stability and co2 adsorption property of zif-8 by pre-modification with polyaniline,” Materials Research Express, 7(2), p. 025304.

[81] Prodip K. Goswami, Monsum Kashyap, Pranjal P. Das, Prakash J. Saikia & Jyotirekha G. Handique (2019): Poly(Glycidyl Methacrylate-co-Octadecyl Methacrylate) particles by dispersion radical copolymerization, Journal of Dispersion Science and Technology, DOI: 10,1080/01932691.2019.1635026

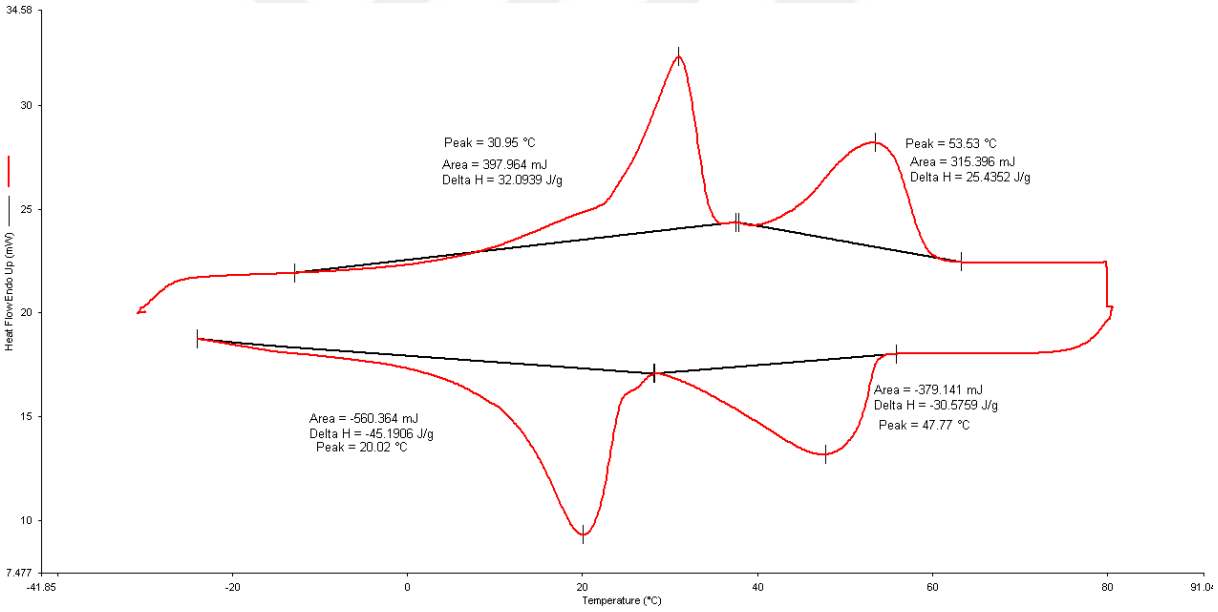
[82] Liu, J., Wang, S., Su, Q., He, J., Li, Y., Xie, J., & Yi, G. (2021). Synthesis of a novel hyperbranched polyester with carboxyl end groups applied to UV-curable waterborne coating. Journal of Coatings Technology and Research, 18(1), 259-269.

[83] Atefeh Darvishi , Mohammad J. Zohuriaan Mehr , Gholam Bagheri Marandi , Kourosh Kabiri , Hossein Bouhendi & Hadi Bakhshi (2013) Copolymers of glycidyl methacrylate and octadecyl acrylate: synthesis, characterization, swelling properties, and reactivity ratios, Designed Monomers and Polymers, 16:1, 79-88.

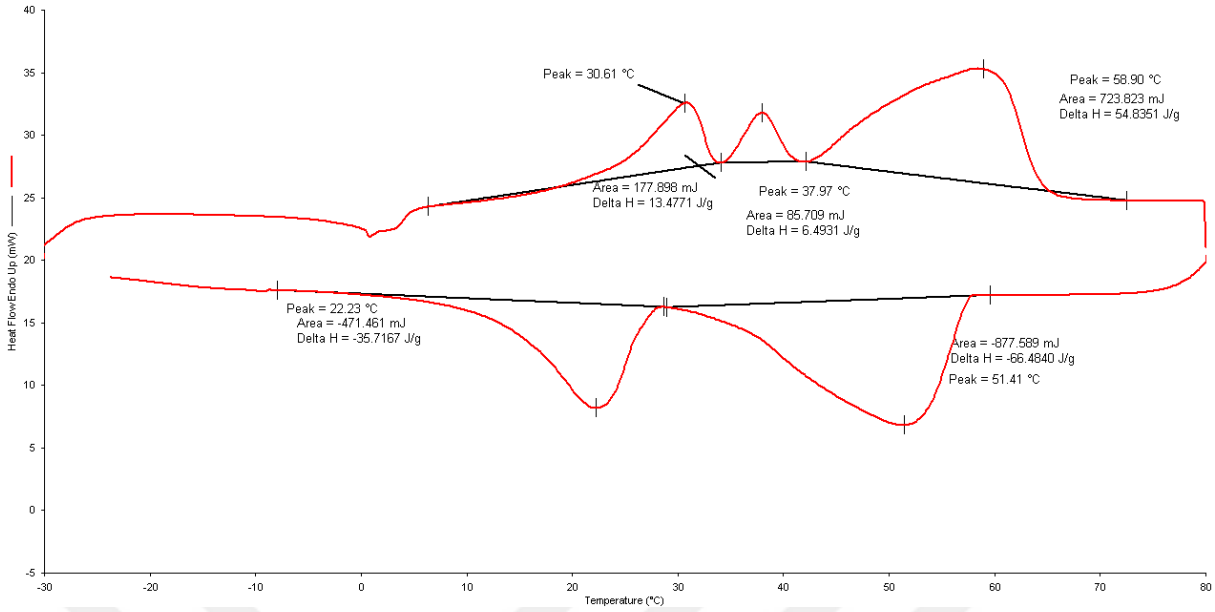
EKLER



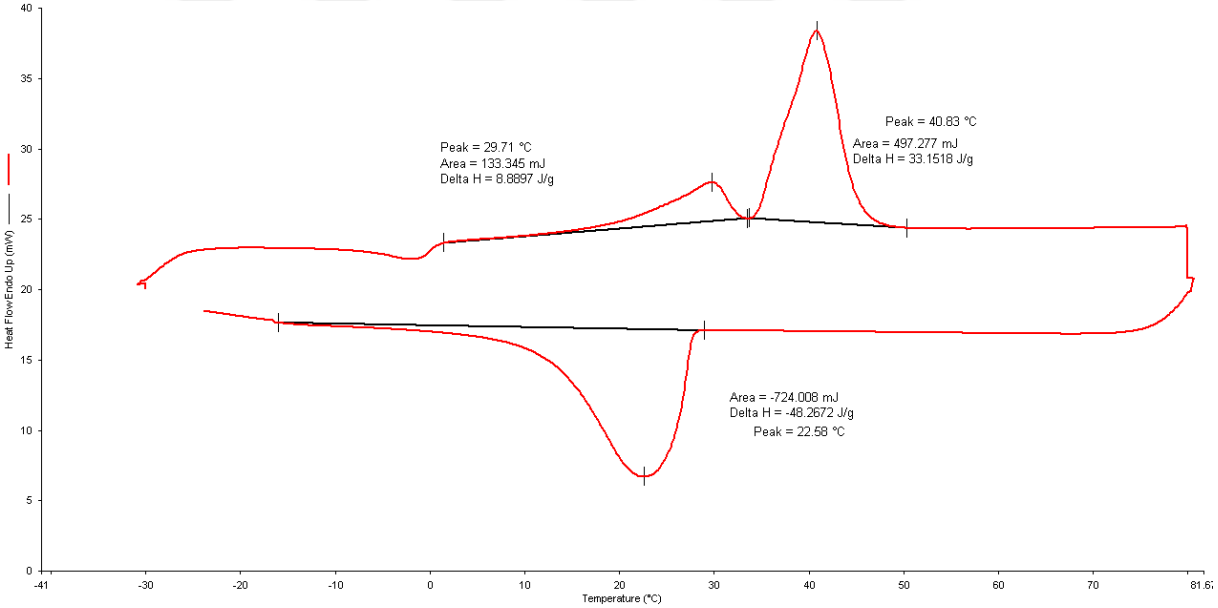
EK-1 Şekil 1: 1 Numaralı Örneğe Ait DSC Analiz Verisi



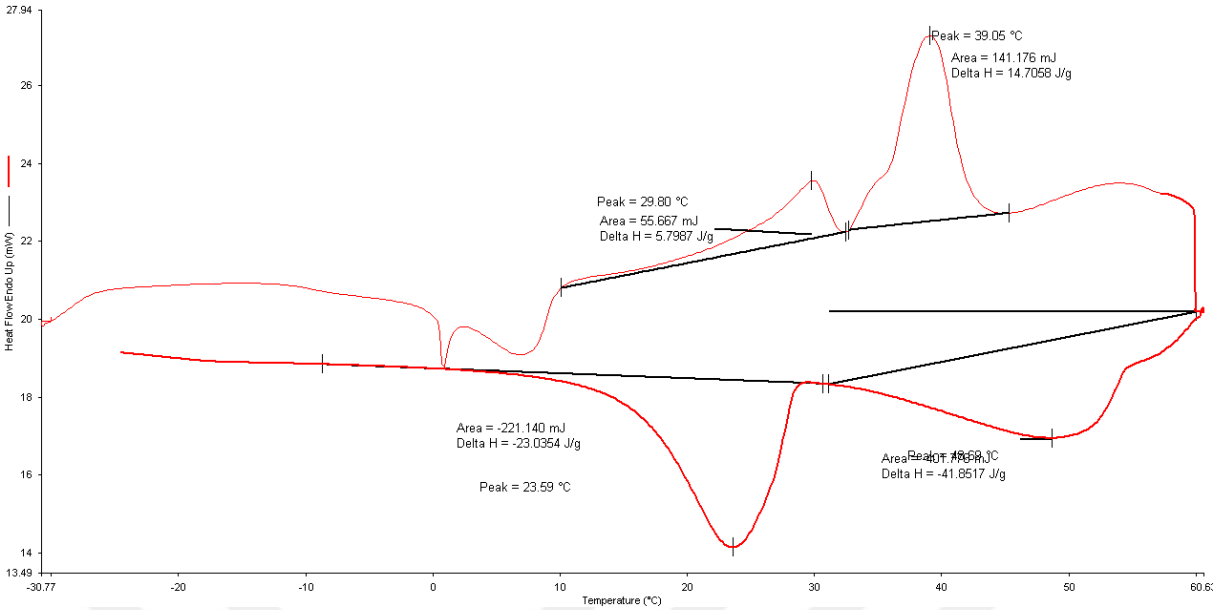
EK-1 Şekil 2: 2 Numaralı Örneğe Ait DSC Analiz Verisi



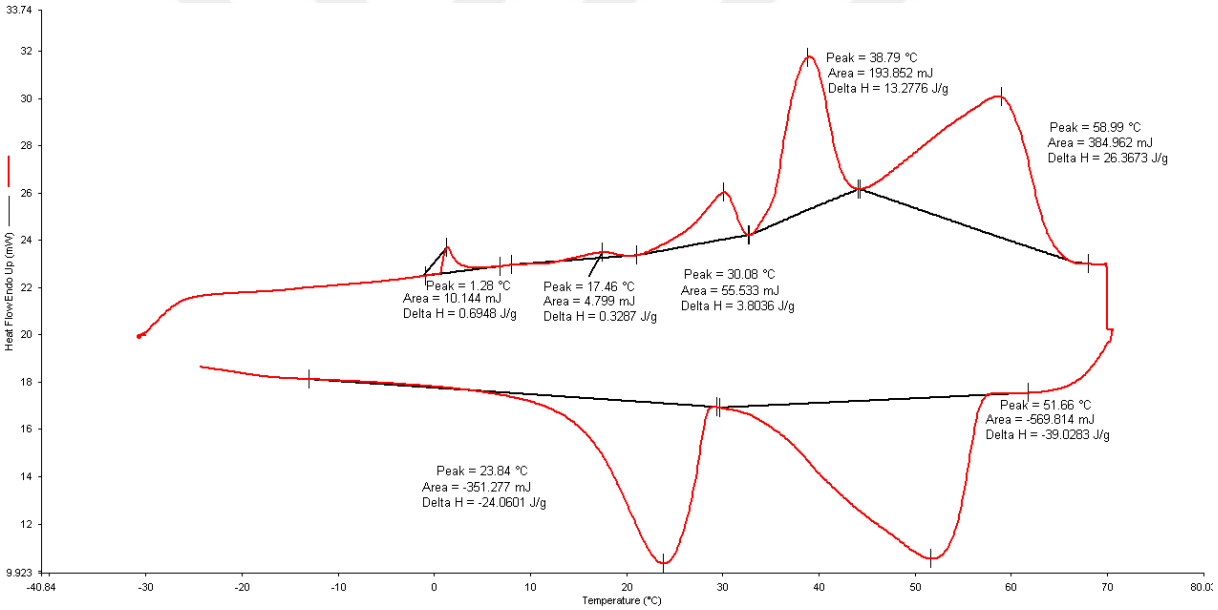
EK-1 Şekil 3 : 3 Numaralı Örneğe Ait DSC Analiz Verisi



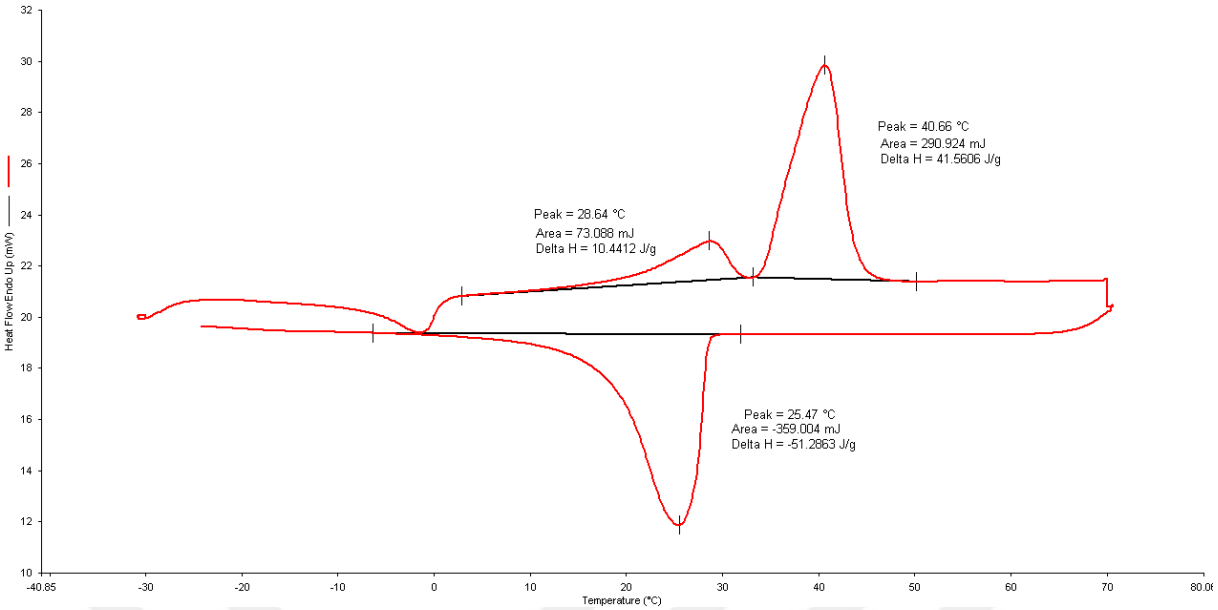
EK-1 Şekil 4 : 1-Keten Numunesine Ait DSC Analiz Verileri



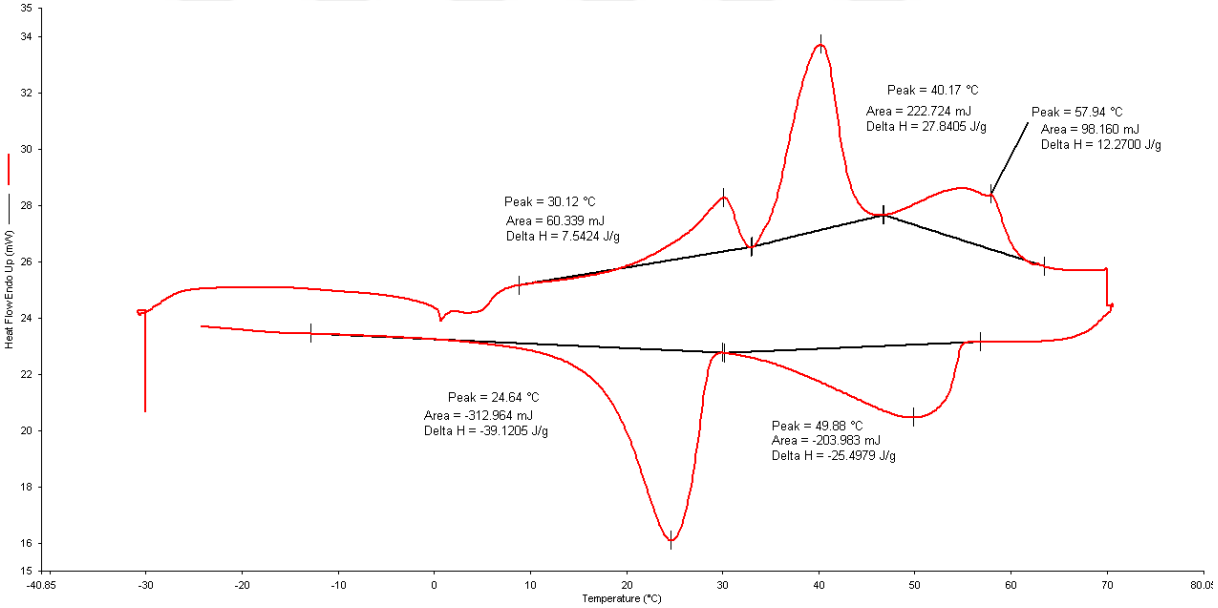
EK-1 Şekil 5 : 2-Keten Numunesine Ait DSC Analiz Verileri



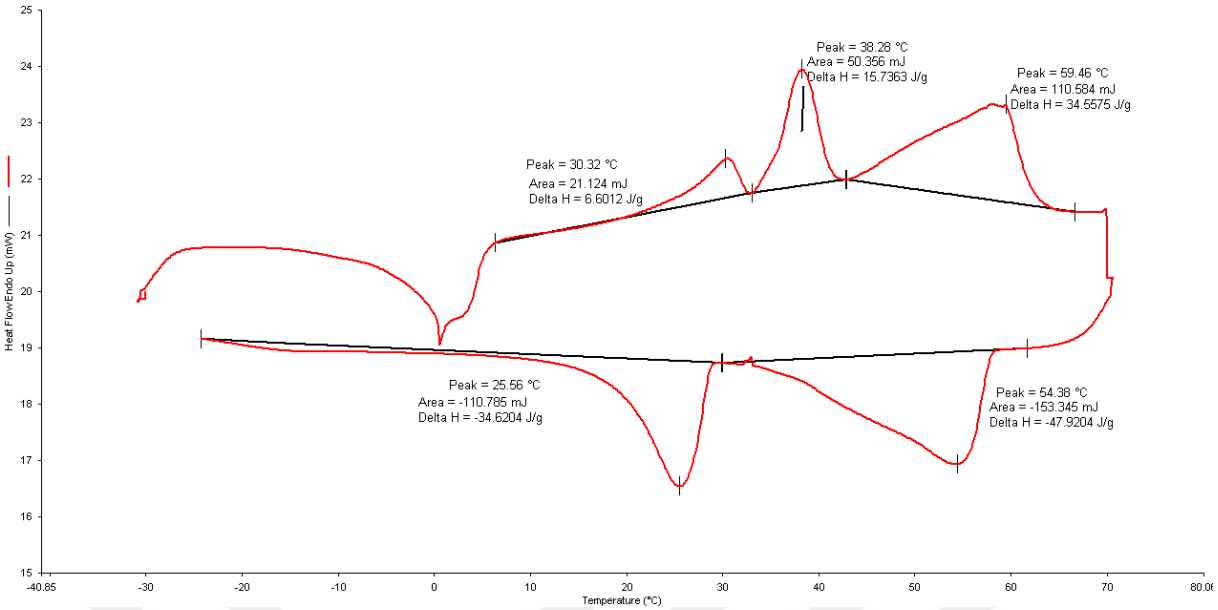
EK-1 Şekil 6 : 3-Keten Numunesine Ait DSC Analiz Verileri



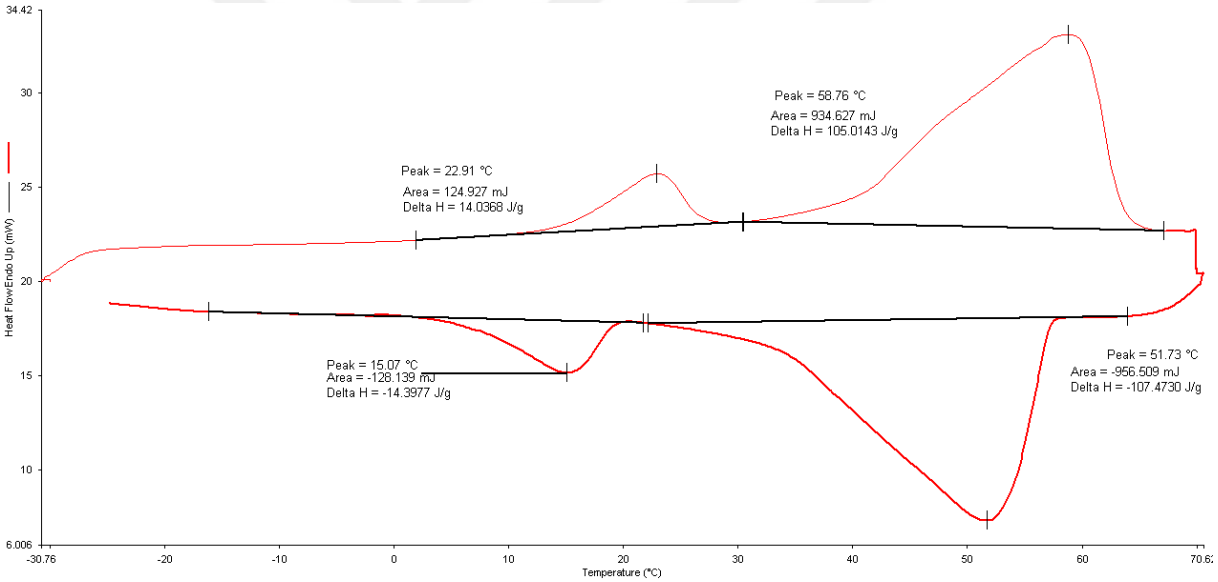
EK-1 Şekil 7 : 1-Pamuk Numunesine Ait DSC Analiz Verileri



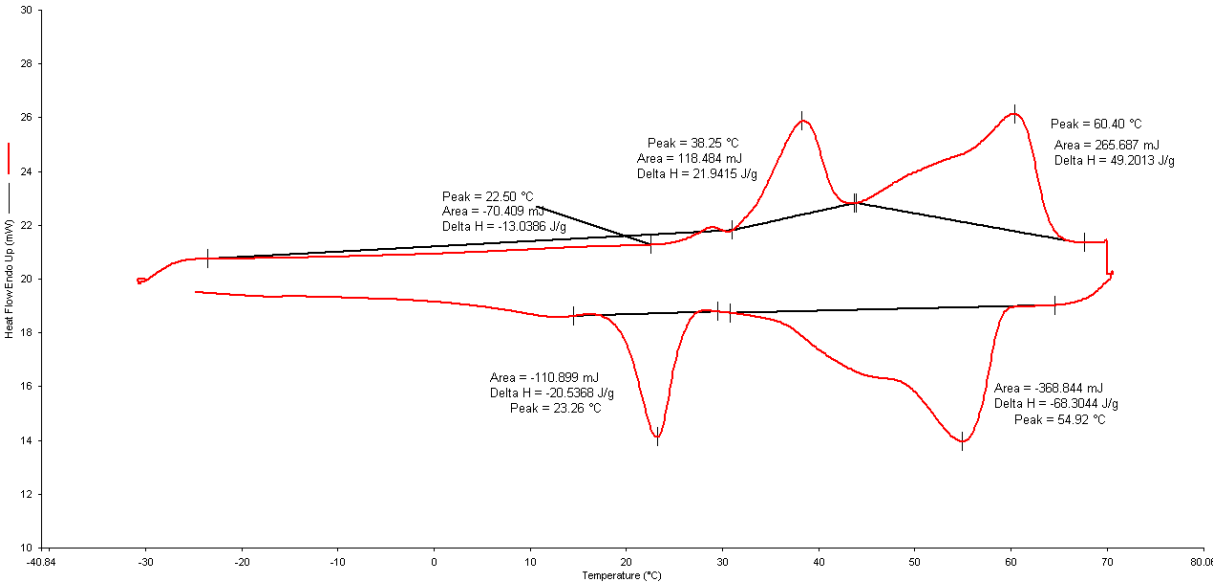
EK-1 Şekil 8 : 2-Pamuk Numunesine Ait DSC Analiz Verileri



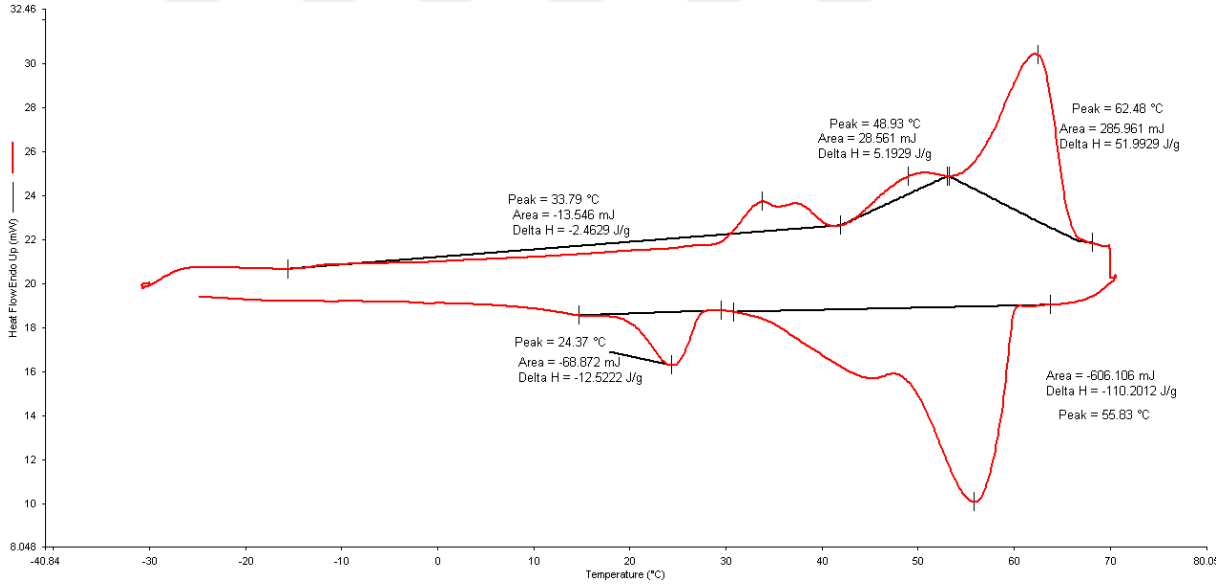
EK-1 Şekil 9 : 3-Pamuk Numunesine Ait DSC Analiz Verileri



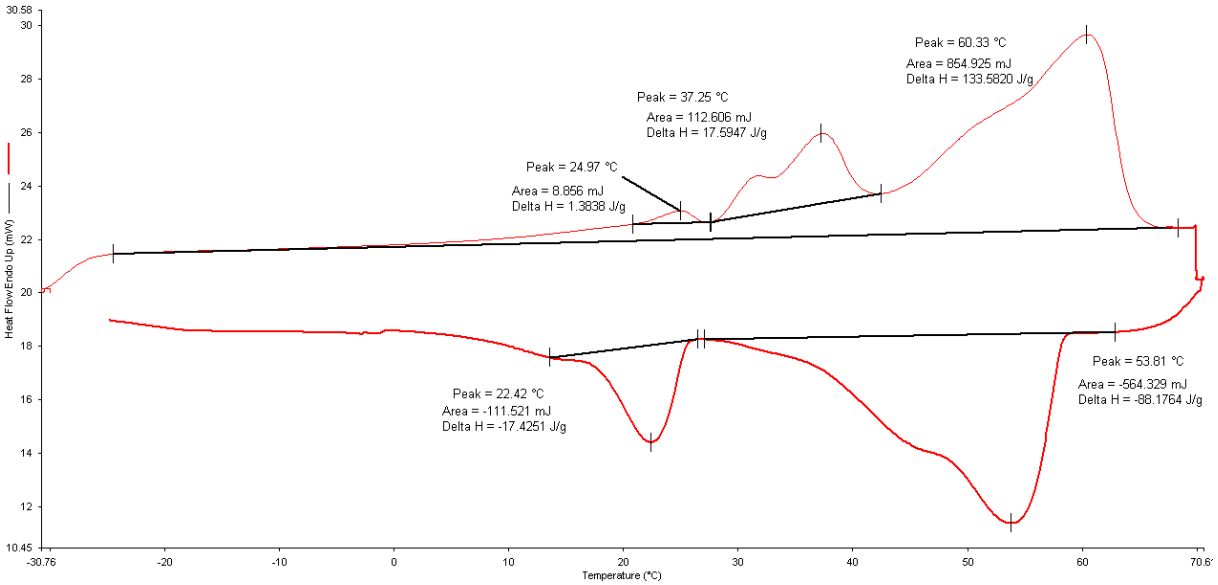
EK-1 Şekil 10: ZIF-NH_2 İçeresine Polimer (95:5) ve Parafin Yüklenmesi A4 1:2 Sentezi



EK-1 Şekil 11: ZIF-NH_2 İçeresine Polimer (95:5) ve Parafin Yüklenmesi A4 1:1 Sentezi



EK-1 Şekil 12: ZIF-NH_2 İçeresine Polimer (95:5) ve Parafin Yüklenmesi A3 1:2 Sentezi



EK-1 Şekil 13: ZIF-NH_2 İçeresine Polimer (95:5) ve Parafin Yüklenmesi A3 1:1 Sentezi