



GÜÇ TUTUŞUR ÖZELLİKTE TEKSTİL MATERYALLERİ GELİŞTİRMEK İÇİN NANOKİL KATKILI ISI DEPOLAMA ÖZELLİKLİ MİKROKAPSÜL ÜRETİMİ

Sena DEMİRBAĞ GENÇ^{1*}, Sennur ALAY AKSOY²

¹Uşak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Uşak, Türkiye

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

Anahtar Kelimeler

*Mikrokapsül,
Faz Değiştiren Madde,
Nanokil,
Güç Tutuşur,
Kompleks Koaservasyon.*

Öz

Bu çalışmada, kompleks koaservasyon yöntemi kullanılarak n-eykosan çekirdek içeren ve jelatin/Arap zamkı duvar yapılı mikrokapsüllerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim sırasında mikrokapsüllerin duvar yapısına nanokil partikülleri ilave edilerek mikrokapsüllerin hem termal stabilitesinin artırılması hem de güç tutuşur özellik kazandırılması planlanmıştır. Üretilen mikrokapsüllerin morfolojileri optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi ile incelenmiştir. Mikrokapsüllerin ısı depolama özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termal stabiliteyi termal gravimetrik (TG) analiz ile incelenmiştir. Jelatin+nanokil/Arap zamkı/n-eykosan mikrokapsüllerin küresel morfolojiye sahip oldukları ve başarılı bir şekilde üretildikleri tespit edilmiştir. Mikrokapsüllerin 98,9 J/g ısı depolama kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Üretilen mikrokapsüller pamuklu dokuma kumaşa emdirme yöntemi ile uygulanmıştır. Mikrokapsül uygulamasının pamuklu dokuma kumaşın güç tutuşurluk performansı üzerindeki etkisi 45° eğimli otomatik güç tutuşurluk test cihazı kullanılarak ASTM D1230-94 standardına göre değerlendirilmiştir. Nanokil katkıli mikrokapsül uygulamasının kumaşa güç tutuşur özellik kazandırdığı ve kumaşın yanma süresini 19,2 s'den 32,1 s'ye yükselttiği tespit edilmiştir.

PRODUCTION OF HEAT STORING MICROCAPSULE WITH ADDITIVE NANOCLAY FOR DEVELOPING FLAME RETARDANT TEXTILE MATERIALS

Keywords

*Microcapsule,
Phase Change Material,
Nano Clay,
Flame Retardant,
Complex Coacervation
Method.*

Abstract

In this study, microcapsules with gelatine/gum Arabic shell structure and containing n-eicosane core were produced using the complex coacervation method. It was planned to increase the thermal stability of the microcapsules and give them flame retardant property by adding nano clay particles to the shell structure of the microcapsules during production. The morphologies of the produced microcapsules were examined by optical microscope and scanning electron microscope (SEM) analysis. The heat storage properties of the microcapsules were investigated by differential scanning calorimeter (DSC), and their thermal stability by thermal gravimetric (TG) analysis. It was determined that gelatine+nanoclay/gum Arabic/n-eicosane microcapsules had spherical morphology were produced successfully. It was determined that the microcapsules have a heat storage capacity of 98.90 J/g. Produced microcapsules were applied to cotton woven fabric by impregnation method. The effect of microcapsule application on the flame-retardant performance of cotton fabric was evaluated according to ASTM D1230-94 standard using a 45° Automatic Flammability Tester. It was determined that nano clay-added microcapsule application made the fabric flame retardant and increased the burning time of the fabric from 19.2 s to 32.1 s.

Alıntı / Cite

Demirbağ Genç, S., Alay Aksoy, S., (2023). Güç Tutuşur Özellikte Tekstil Materyalleri Geliştirmek İçin Nanokil Katkıli Isı Depolama Özellikli Mikrokapsül Üretimi, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 11(3), 976-984.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

S. Demirbağ Genç, 0000-0003-1634-6391
S. Alay Aksoy, 0000-0002-5878-6726

Makale Süreci / Article Process

Başvuru Tarihi / Submission Date	24.01.2023
Revizyon Tarihi / Revision Date	17.05.2023
Kabul Tarihi / Accepted Date	25.05.2023
Yayın Tarihi / Published Date	28.09.2023

* İlgili yazar / Corresponding author: sena.demirbag@usak.edu.tr, +90-276-221-4855

PRODUCTION OF HEAT STORING MICROCAPSULE WITH ADDITIVE NANOCILAY FOR DEVELOPING FLAME RETARDANT TEXTILE MATERIALS

Sena DEMİRBAĞ GENÇ^{1†}, Sennur ALAY AKSOY²

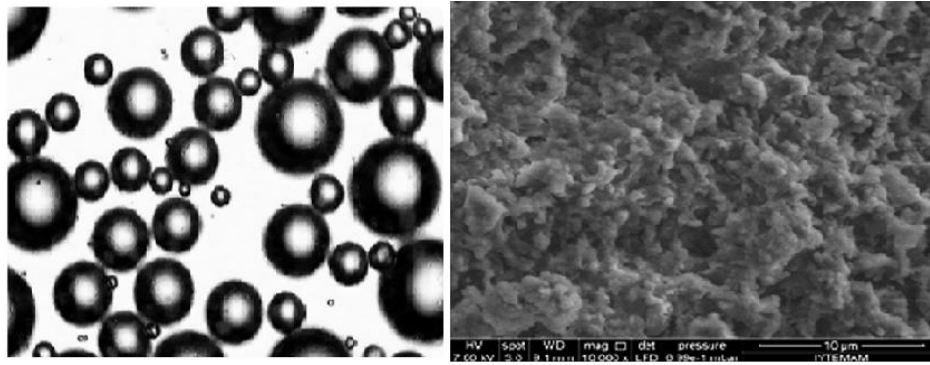
¹Uşak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Uşak, Türkiye

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

Highlights

- Microcapsules having nano clay-doped shell were produced by complex coacervation method.
- Microcapsules with spherical morphology, 98.9 J/g heat storage and improved thermal resistance were obtained.
- The produced microcapsules were applied to the cotton fabrics by impregnation method.
- The microcapsule applied fabrics were exhibited flame retardant property.

Graphical Abstract



Şekil./Figure. Jelatin+nanokil/Arap zamkı/n-eykosan mikrokapsüllerin optik mikroskop (solda) ve SEM (sağda) görüntüleri (Optical microscope (left) and SEM (right) images of the gelatine+nanoclay/gum arabic/n-eicosane microcapsules)

Purpose and Scope

In this study, it was aimed to produce microcapsules that could be used in the textile industry as a functionalizing finishing agent. For this aim, microcapsules containing PCM were encapsulated in the shell structure doped with nano clay particles to be used in the production of heat storage and flame-retardant textiles.

Design/methodology/approach

In this study, nano clay doped microcapsules were fabricated by a complex coacervation method. The morphology, heat storage properties and thermal stability of microcapsules were investigated. The produced microcapsules were applied to cotton fabrics by impregnation method and the flame-retardant performance of the fabric was investigated.

Findings

In this study, microcapsules with spherical morphology and high heat storage properties were successfully produced. Nano clay doping ensured to improve the thermal resistance of the microcapsules. The microcapsules gave flame-retardant properties to the fabric.

Originality

According to the literature survey, there are limited numbers of studies on the development of flame-retardant and heat-storage textile materials using microcapsule technology. This study is different from the studies in the literature in respect of the method used in the production of nano clay-doped microcapsule shells and has the potential to contribute to the literature on the production of flame retardant and heat storage microcapsules and textiles.

[†] Corresponding author: sena.demirbag@usak.edu.tr, +90-276-221-4855

1. Giriş (Introduction)

Günümüzde, gelişen teknoloji ile birlikte yaşam standardı yükselen tüketiciler giysilerde moda ve tasarım haricinde gelişmiş konfor ve fonksiyonel özellikler de aramaktadırlar. Özellikle son yıllarda, kullanıcının fizyolojik ihtiyaçlarındaki değişime uyum sağlayabilen ve çevredeki değişikliklere cevap verebilen tekstil materyallerinin tasarımı gittikçe önem kazanmaktadır (Jocic, 2016). Faz değiştiren madde (FDM) içerikli mikrokapsüllerin ısı düzenleyici malzeme olarak tekstil materyallerine uygulanması bu beklentilere çözüm sunmada önemli fırsatlar sunmaktadır.

FDM'ler belirli ve sabit bir sıcaklık aralığında bir fazdan başka bir faza geçiş yapabilen ve bu faz değişimleri sürecinde gizli ısıyı depolayıp geri salabilen malzemelerdir. Bu maddelerin faz değişimi boyunca büyük miktarda gizli ısıyı depolama ve yayma kapasitesine sahip olması, binalarda, tekstil uygulamalarında, güneş enerji sistemleri vb. birçok alanda sıcaklık düzenleme ve termal enerji depolama kaynağı olarak büyük ilgi görmelerini sağlamaktadır (Cengiz vd., 2018; Tözüm ve Alay-Aksoy, 2016; Alay-Aksoy vd., 2017). Doğal ve sentetik olmak üzere 500'den fazla bilinen FDM bulunmaktadır. Bunların farkı, faz değişim sıcaklıkları ve ısı depolama/yayma kapasiteleridir. Tekstil sektörüne yönelik uygulamalarda erime sıcaklıkları vücut sıcaklığına yakın FDM'ler (erime sıcaklığı 15-35 °C aralığında) tercih edilmektedir (Önder ve Sarier, 2006). Yaygın olarak parafinik esaslı n-hekzadekan, n-oktadekan ve n-eykosan tercih edilirken, bu çalışmada erime sıcaklığı 34 °C olan n-eykosan mikrokapsüllenmiştir.

FDM içerikli mikrokapsül üretimi üzerine son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde, araştırmacıların yüksek ısı depolama kapasitesi yanında farklı fonksiyonel özellikleri sunabilen mikrokapsüllenmiş FDM'lerin geliştirilmesi üzerine odaklandıkları görülmektedir. Yapıya ilave edilen katkı maddeleri ile hem mikrokapsüllerin mekanik ve termal özelliklerini iyileştirilip hem de ilave fonksiyonel özellik kazandırılabilir. Literatürde mevcut çalışmalar incelendiğinde, mikrokapsüllerin yapısına çeşitli inorganik malzemeler ilave edilerek antibakteriyel aktivite, foto-termal dönüşüm, hidrofob karakter, UV absorblama gibi fonksiyonel özellikler kazandırıldığı tespit edilmiştir (Chai vd.,2015; Gao vd.,2017; Liu vd., 2019; Maithya vd. 2020; Yang vd., 2020; Sun vd., 2022). Örneğin Zhang vd.,(2016) gümüş/silika çift katlı duvar yapısına sahip mikrokapsüllerin gizli ısı depolamaya ek olarak yüksek termal iletkenlik ve antibakteriyel aktivite sergilediklerini göstermiştir (Zhang vd. 2016). Cengiz ve arkadaşları (2018), kompleks koaservasyon metodu ile çekirdek madde olarak n-oktadekan parafin içeren jelatin/Arap zamkı/nano çinko oksit ve kitosan/Arap zamkı/nano çinko oksit duvarlı mikrokapsül ürettikleri çalışmalarında mikrokapsüllerin, duvarına katılan nano çinko oksitten dolayı antibakteriyel aktivite sergilediklerini bildirmişlerdir (Cengiz vd., 2018). Farklı bir çalışmada, n-oktadekan/polimetilmetakrilat çekirdek/duvar yapısına sahip mikrokapsüllere TiO₂ ilavesi ile termal enerji depolama ve UV koruma özellikleri kazandırılırken, kaprik asitin melaminürefomaldehit duvar materyali ile kapsülendiği diğer bir çalışmada duvar materyaline silikon karbür ilave edilerek mikrokapsüllere ısı depolama özelliğine ek olarak foto-termal dönüşüm kazandırılmıştır (Zhao vd., 2017; Wang vd. 2021). Wei vd. ürettikleri parafin çekirdekli, grafen oksit/kurşun tungsten çift duvar yapılı mikrokapsüller ile ısı depolama ve gama ışınlarına karşı koruma özellikli multifonksiyonel kapsülleri geliştirmişlerdir (Wei vd., 2021). Zhao ve arkadaşları ise çekirdek madde olarak parafin, duvar materyali olarak ise grafen/melamin formaldehit duvar yapısını tercih ettikleri çalışmalarında hem ısı depolama özellikli hem de foto-termal dönüşüm yapabilen mikrokapsülleri üretmişlerdir (Zhao vd., 2020).

Bu çalışmada, tekstil sektöründe çoklu fonksiyonel özelliği bir arada sunabilen fonksiyonelleştirici apre maddesi olarak kullanılacak özellikte mikrokapsül üretimi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, nanokil katkılı jelatin-Arap zamkı duvar yapılı mikrokapsüllerin üretimi kompleks koaservasyon metodu ile gerçekleştirilmiştir. Daha önceki çalışmalarımızda, jelatin/sodyum alginat ve jelatin/Arap zamkı doğal polimer duvarlı mikrokapsüllerin üretim prosesinin farklı aşamalarında nanokil, alüminyum oksit (Al₂O₃) gibi nano malzemeler ilave edilerek kompleks duvar yapıları oluşturulmuştur. Bu çalışmalarda, inorganik malzemeler ya ikinci bir duvar materyali olarak kullanılmış ya da iyonik durumları göz önünde bulundurularak anyonik veya katyonik polimer çözeltilerine karıştırılmıştır. n-Eykosan çekirdekli jelatin/sodyum alginat duvar yapılı mikrokapsülleri üretmiş olduğumuz çalışmamızda, nanokil partikülleri anyonik ve katyonik polimer çözeltisine ilave edilmiştir. Üretilen her iki mikrokapsülün de termal stabilitesinin önemli seviyede arttığı ve uygulandıkları pamuklu kumaşlara güç tutuşur özelliği kazandırdığı tespit edilmiştir (Demirbağ ve Alay-Aksoy, 2016). Diğer bir çalışmamızda, Al₂O₃ nanopartikülleri jelatin/Arap zamkı ve jelatin/sodyum alginat duvar yapısına polianyon polimer çözeltisine karıştırılarak ilave edilmiştir. Mikrokapsüllerin duvar yapısına Al₂O₃ ilavesinin, jelatin/sodyum alginat duvar yapılı mikrokapsülün termal stabilitesini arttırırken, jelatin/Arap zamkı duvar yapılı mikrokapsülün termal stabilitesini arttırmada etkili olmadığı tespit edilmiştir (Demirbağ ve Alay-Aksoy, 2013a). Nanokil partiküllerinin ikinci duvar materyali olarak kullanıldığı başka bir çalışmamızda ise jelatin/nanokil duvar yapılı mikrokapsüllerin termal özelliklerinin terbiye prosesleri ile tekstillere uygulanabilirliği için yeterli olduğu tespit edilmiştir (Demirbağ ve Alay-Aksoy, 2013b). Bu çalışmada, nanokil malzemesi polikasyon jelatin polimer çözeltisi içerisine ilave edilerek jelatin+nanokil/Arap zamkı duvarlı FDM mikrokapsüllerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Uygulamada, pH 4'te anyonik karakterde bulunan nanokil katyonik jelatin polimer çözeltisine ilave edilerek malzemeler arasında elektrostatik bir çekim kuvveti oluşturulması planlanmıştır. Üretilen mikrokapsüllerin morfolojileri ve ısı depolama özelliklerinin yanı sıra nanokil partiküllerin duvar yapısına ilavesinin termal stabiliteye etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, mikrokapsüller pamuklu dokuma kumaşa emdirme yöntemi ile uygulanmış ve nanokil katkılı mikrokapsüllerin kumaşların güç tutuşurluk performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

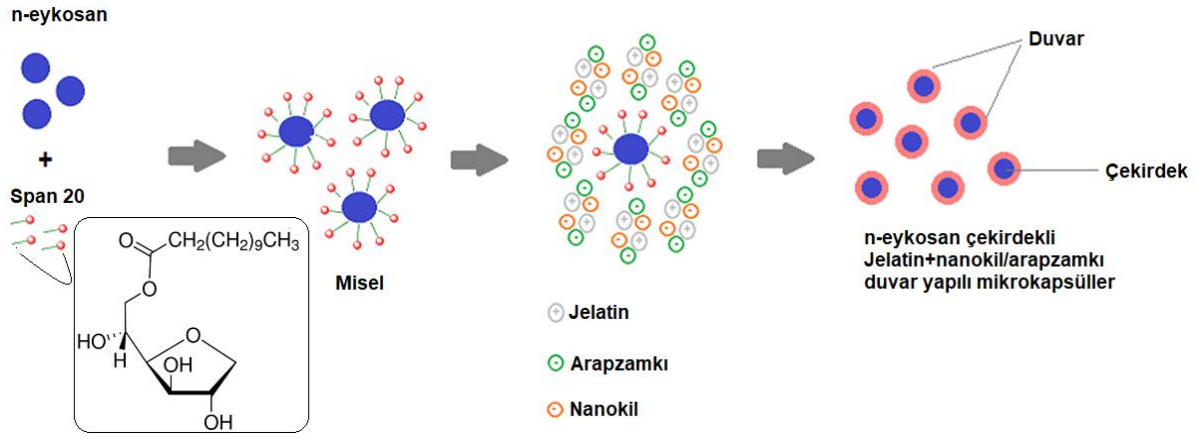
2.1. Materyal (Material)

Mikrokapsül üretiminde çekirdek madde olarak parafin esaslı n-eykosan (Alfa Aesar) faz değiştirilen maddesi kullanılmıştır. Mikrokapsüllerin duvar yapısını oluşturmak için jelatin (Tip A, jel gücü 300, Sigma Aldrich) ve Arap zamkı (Sigma Aldrich) polimer çifti kullanılmıştır. Mikrokapsüllerin üretiminde emülsiyon oluşturmak için non-iyonik yüzey aktif madde olan Span 20 (HLB: 8,6) kullanılırken, üretimin son aşamasında mikrokapsüllerin duvar yapısının stabilizasyonu için glutaraldehit (%2,5 Sigma Aldrich) çapraz bağlayıcısı kullanılmıştır. Mikrokapsüllerin termal stabilitesini arttırmak ve aplik edildikleri kumaşa güç tutuşur özellik kazandırmalarını sağlamak için inorganik katkı malzemesi olarak nanokil ($\leq 25 \mu\text{m}$, nanopartikül, Sigma Aldrich, hidrofilik bentonit) kullanılmıştır. Üretim sırasında çözeltinin pH'ı asetik asit ve sodyum karbonat kullanılarak ayarlanmıştır.

Mikrokapsüllerin kumaşa uygulanmasında ön terbiye işlemi görmüş 112 g/m^2 ağırlığında, 55 tel/cm çözgü sıklığına, 28 tel/cm atkı sıklığına sahip %100 pamuklu dokuma kumaş kullanılmıştır. Mikrokapsüllerin kumaşa bağlanmasını sağlamak için çapraz bağlayıcı olarak modifiye edilmiş dimetiloldihidroksi etilen üre bazlı reçine olan Fixapret Resin F-ECO (BASF), katalizör olarak magnezyum klorür (MgCl_2) kullanılmıştır.

2.2. Metot (Method)

Çalışmada nanokil katkılı jelatin/Arap zamkı duvar yapıları mikrokapsüllerin üretimi kompleks koaservasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kompleks koaservasyon yöntemi, zıt yüklere sahip iki polimer arasında kompleks oluşturma esasına dayanmaktadır. Mikrokapsül üretiminde jelatin polikasyon polimeri olarak, Arap zamkı polianyon polimeri olarak kullanılmıştır. Üretim sırasında polikasyon polimer çözeltisinin içerisine nanokil partikülleri ilave edilerek jelatin+nanokil/Arap zamkı organik-inorganik kompozit duvar yapısı elde edilmiştir. Üretimin ilk aşamasında, n-eykosan (3,75 g) çekirdek maddesi, Span 20 (2,5 g) emülgatörü kullanılarak jelatin+nanokil-su çözeltisinin içerisinde emülsiyonlaştırılmıştır. İkinci aşamasında, anyonik karakterdeki Arap zamkı çözeltisi emülsiyon ortamına ilave edilmiş ve pH iki polimerin elektrolit olduğu pH 4-5'e ayarlanarak zıt yüklü polimer molekülleri arasında elektrostatik kuvvetler etkisiyle kompleks oluşumu başlatılmıştır. Reaksiyon 1 saat devam ettirilmiştir. Üçüncü adımda, kompleks oluşumunu durdurmak için ortam pH'ı sodyum karbonat ile pH 9'a ayarlanmıştır. Sonrasında reaksiyon ortamı $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutularak 0,8 g glutaraldehit ilave edilmiş ve mikrokapsüllerin duvar yapılarını stabil hale getirilmek üzere çapraz bağlama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Üretimin son aşamasında mikrokapsül çözeltisine tanik asit çözeltisi (%10) eklenmiş ve 10 saat bekletilmiştir. Mikrokapsüller saf su ile yıkanmış, filtrelenerek süzölmüş ve kurutulmuştur. Üretim prosesinde polimer çözelti derişimi % 2,5 (ağırlık/hacim) olarak kullanılırken 6,75 g mikrokapsülenmiş FDM sentezi için 0,5 g nanokil partikülleri ilave edilmiştir. Çekirdek madde/duvar maddesi oranı ise 1,5:1 olarak seçilmiş ve proses boyunca 1500 devir/d karıştırma hızında çalışılmıştır (Demirbağ, 2014). Şekil 1'de kompleks koaservasyon yöntemi ile mikrokapsüllerin üretiminin şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 1. Jelatin+nanokil/Arap zamkı/n-eykosan mikrokapsüllerinin kompleks koaservasyon prosesinin şematik görünümü (Schematic illustration of the complex coacervation process for gelatin+nanoclay/gum arabic/n-ecosane microcapsules)

Üretilen mikrokapsüllerin morfolojileri optik mikroskop görüntüleri ve SEM analizi (Phillips XL-30S FEG SEM) ile incelenmiştir. Optik mikroskop görüntüleri 10X büyütme ile Olympus CX41 marka mikroskop kullanılarak alınmıştır. SEM analizi öncesinde numunelerin yüzeyi altın kaplama ile iletken hale getirilmiştir. Mikrokapsüllerin ısı depolama ve yayma kapasiteleri ile erime ve katılaşma sıcaklıkları DSC (Perkin Elmer) analizi ile araştırılmıştır. Analiz, azot atmosferi altında, -10 ile 80 °C aralığında 10 °C/d ısıtma/soğutma hızında gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsüllerin termal stabiliteleri TG analizi (Perkin Elmerdiomand TG/DTA) ile incelenmiştir. TG ölçümleri azot gazı kullanılarak 0- 400 °C aralığında gerçekleştirilmiştir.

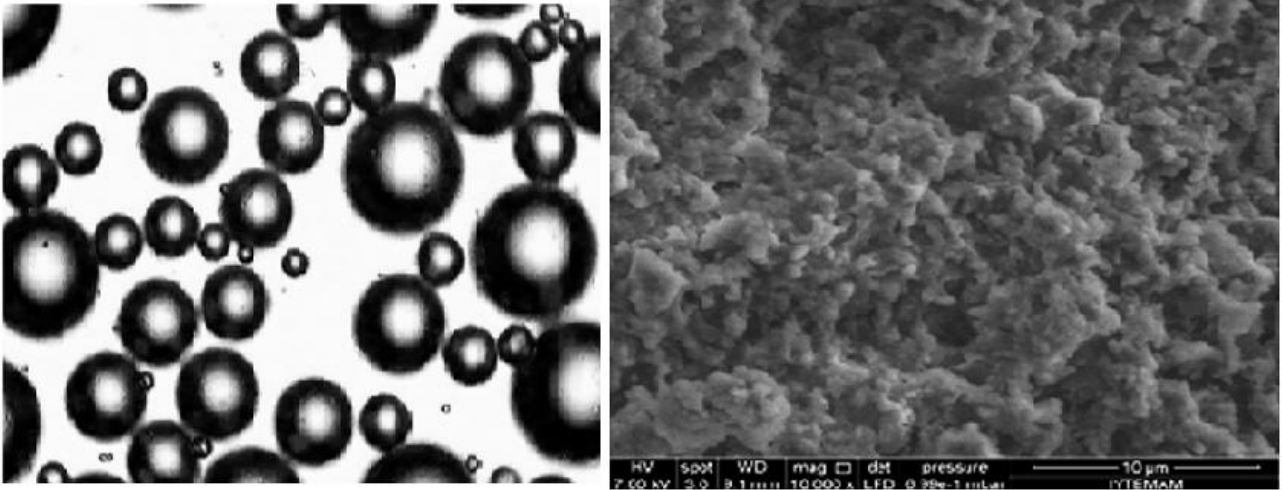
Üretilen mikrokapsüller pamuklu dokuma kumaşa emdirme yöntemi ile uygulanmıştır. Emdirme işlemi öncesinde mikrokapsül derişimi 350 g/L olan mikrokapsül sulu dispersiyonları hazırlanmış ve su içerisinde homojen bir şekilde dağılımını sağlamak için 5000 devir/dakika hızda 1 saat homojenizatör ile karıştırılmıştır. Sonrasında mikrokapsül çözeltisine F-ECO çapraz bağlayıcısı (60 g/L) ve katalizör (15 g/L) ilave edilerek kumaş numunesine uygulanacak flotte hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan flotte Ataç-FY 350 Laboratuvar Tipi Yatay Fulard cihazında 2 bar basınç altında 2 m/d hız ile pamuklu kumaşa uygulanmıştır. Sonrasında kumaşlar sırasıyla 80 °C de 5 dakika ve 120 °C de 1 dakika kurutma ve fikse işlemlerine tabi tutularak mikrokapsüllerin kumaş yapısına sabitlenmesi sağlanmıştır.

Mikrokapsül uygulanmış kumaşların güç tutuşurluk performansları BV AFC Auto marka 45° güç tutuşurluk test cihazı kullanılarak ASTM D1230-94 (Giyim Tekstillerinin Yanabilirliği için Standart Test Yöntemi) standardına göre araştırılmıştır. Testte alev beki kumaşın yüzeyinin alt ucuna 1, 2, 3 ve 4 saniye süreyle uygulanmış ve tutuşmanın başladığı süre tutuşma süresi olarak kaydedilmiştir. Ayrıca kumaşın yanma süresi ve yanma özellikleri de test süresince kaydedilmiştir. Test her bir numune için beş defa tekrarlanmış ve yanma sürelerinin aritmetik ortalamaları alınarak numunelerin tutuşma sınıfları belirlenmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. Optik mikroskop ve SEM Analiz Sonuçları (Optical Microscope and SEM Analysis Results)

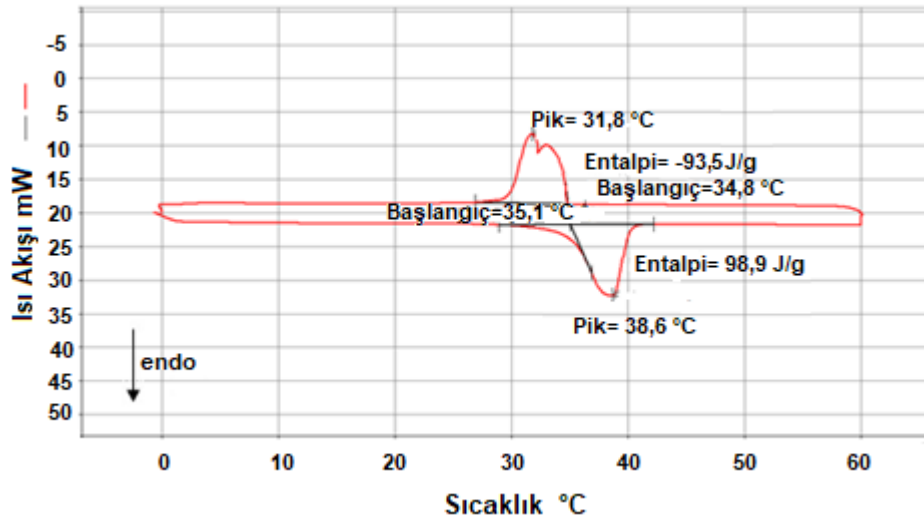
Mikrokapsüllerin morfolojilerini araştırmak için SEM ve optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. SEM görüntüleri kurutulmuş mikrokapsül örneğinden alınırken, optik mikroskop görüntüleri mikrokapsül üretim prosesinin son aşaması olan çapraz bağlama prosesi tamamlanır tamamlanmaz sulu ortamdan alınan numune üzerinden alınmıştır. Şekil 2'de optik mikroskop ve SEM analizine ait görüntüler verilmiştir. Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde, n-eykosan çekirdekli jelatin+nanokil/Arap zamkı duvar yapılı mikrokapsüllerin küresel morfolojiye sahip oldukları görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde ise tanecikli mikrokapsül oluşumu gözlemlenirken mikrokapsül oluşumunun gerçekleşmediği polimer parçacıklarının da olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, mikrokapsüllerin optik mikroskop görüntülerinde görülen küresel morfolojilerinin SEM görüntülerinde bozulduğu dikkat çekmektedir. Bu durum, mikrokapsüllerin kurutulmaları sırasında birbirlerine tutunmalarından ve kümeleşmelerinden kaynaklanmaktadır. Özetle, geliştirilen proses ile tanecikli yapıda, toz halinde mikrokapsüllerin elde edildiği belirlenmiştir. Öte yandan SEM görüntüleri üzerindeki skaladan mikrokapsüllerin boyutlarının 1 µm civarında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2. Jelatin+nanokil/Arap zamkı/n-eykosan mikrokapsüllerin optik mikroskop (solda) ve SEM (sağda) görüntüleri (Optical microscope (left) and SEM (right) images of the gelatin+nanoclay/gum arabic/n-eicosane microcapsules)

3.2.DSC Analiz Sonuçları (DSC Analysis Results)

Mikrokapsüllerin ısıl özellikleri DSC analizi ile incelenmiş ve analizde elde edilen DSC grafiği Şekil 3'te verilmiştir. DSC grafiğine göre, jelatin+nanokil/Arap zamkı/n-eykosan mikrokapsüllerin erime sıcaklığı 35,1 °C iken katılaşma sıcaklığı 34,8 °C olarak ölçülmüştür. Mikrokapsüllerin faz değiştirme sıcaklıklarının çekirdek madde n-eykosanın faz değiştirme sıcaklıklarına ($T_e=36,1$ °C ve $T_k=30,6$ °C) yakın olduğu görülmüştür. Mikrokapsüllerin erimeleri sırasında 98,9 J/g ısı depolarken katılaşmaları sırasında -93,5 J/g ısı yaydıkları belirlenmiştir.

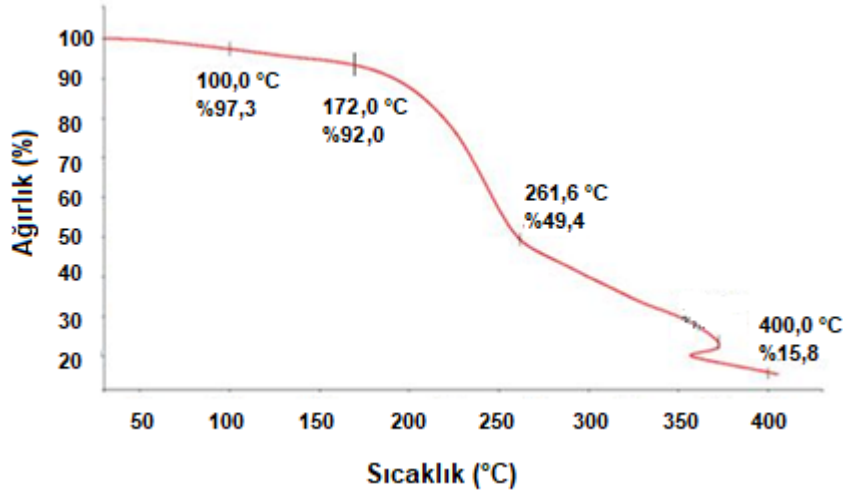


Şekil 3. Jelatin+nanokil/Arap zamkı/n-eykosan mikrokapsüle ait DSC eğrisi (DSC results of of gelatin+nanoclay/gum arabic/n-eicosane microcapsules)

3.3.TG Analiz Sonuçları (TG Analysis Results)

Üretilen jelatin+nanokil/Arap zamkı/n-eykosan mikrokapsüllerin TG eğrisi Şekil 4'te verilmiştir. TG eğrisi incelendiğinde, mikrokapsüllerin üç aşamalı bozunma sergiledikleri görülmüştür. İlk bozunma 100-172 °C arasında gerçekleşirken, mikrokapsüllerin yapısında absorbe edilen suyun buharlaşmasından kaynaklı toplam yüzde 7'lik bir kütle kaybı meydana gelmiştir. İkinci bozunma adımı 172 °C'de başlamış olup yaklaşık yüzde 43'lük bir kütle kaybı ile sonuçlanmıştır. Kapsüllerde görülen bu kütle kaybı, mikrokapsülün çekirdek maddesi olan n-eykosanın sıcaklık artışına bağlı buharlaşması ve gaz fazından duvar yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (Basal vd, 2011). Yaklaşık 261 °C'de başlayan son termal bozunma adımı ise mikrokapsüllerin duvar yapısının parçalanmasından kaynaklanmakta olup yaklaşık yüzde 34'lük kütle kaybı ile neticelenmiştir. 400 °C sonunda mikrokapsül kütlelerinin halen yüzde 15'i kalmıştır. Daha önceki çalışmamızda üretmiş olduğumuz jelatin/Arap zamkı/n-eykosan mikrokapsüllerinin ise iki aşamada bozunduğu görülmüş olup n-eykosanın uzaklaşmasından kaynaklı kütle kaybının meydana geldiği ilk adımın 172°C'de başladığı ve yüzde 43'lük bir kütle kaybının olduğu görülmüştür. İkinci bozunma adımının ise 240-400°C arasında gerçekleştiği ve yüzde 27,16 kütle kaybının olduğu tespit edilmiştir (Demirbağ ve Alay-Aksoy, 2013a). Sonuçlar değerlendirildiğinde,

mikrokapsüllerin duvar yapısına katılan nanokil partiküllerinin duvar yapının bozunmaya başladığı sıcaklığı 240°C'den 261°C'ye yükselttiği ve mikrokapsüllerin termal dayanımını geliştirmeye olumlu katkı sağladığı tespit edilmiştir. Mikrokapsüllerin duvar yapısına ilave edilen nanokil partiküllerin termal dayanıma etkisini daha ayrıntılı incelemek amacıyla, TG analizinde 150 °C ve 250 °C arasındaki kalan kütle miktarları araştırılmış ve Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 4. Mikrokapsüle ait TG eğrisi (TG curve of microcapsule)

Tablo 1'de verilen nanokil içeren ve içermeyen mikrokapsüllerin 150-250 °C sıcaklık aralığında kalan kütle miktarları karşılaştırıldığında, nanokil içerikli mikrokapsüllerin özellikle yüksek sıcaklıklarda kalan kütle miktarlarının daha fazla olduğu görülmektedir. Bu değerler, mikrokapsül üretimi sırasında katyonik karakterli polimer çözeltisine nanokil ilavesinin mikrokapsülün termal stabilitesini arttırmada etkili olduğunu ortaya koyan bulgu olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 1. Mikrokapsüllerin 150-250 °C aralığındaki kalan kütle miktarları (Residual weight of microcapsules between 150-250 °C)

Mikrokapsülün adı	İlave edilen Nanokil miktarı	Termal bozunma sonrası kalan ağırlık yüzdesi (%)						
		150 °C	200 °C	210 °C	220 °C	230 °C	240 °C	250 °C
jelatin/Arap zamkı/ n-eykosan *	--	96	83	76	67	56	49	45
jealtin+nanokil/Arap zamkı/ n-eykosan	0,5 gr	94	87,5	84	79	73,5	66	56

* jelatin/Arap zamkı/ n-eykosan mikrokapsülü daha önceki çalışmamızda üretilmiş ve karşılaştırma için burada kullanılmıştır (Demirbağ ve Alay-Aksoy, 2013a)

3.4.Güç Tutuşurluk Test Sonuçları (Flammability Of Test Results)

Mikrokapsül uygulanmış kumaşlara ait güç tutuşurluk test sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Mikrokapsül uygulamasının pamuklu kumaşın güç tutuşurluk performansı üzerindeki etkisini araştırmak için daha önceki çalışmamızda test ettiğimiz ham kumaş ve F-ECO uygulanmış kumaşın güç tutuşurluk test sonuçları ile karşılaştırılmıştır (Demirbağ ve Alay-Aksoy, 2016). Tablo 2'de verilen kumaşların tutuşma süreleri ve yanma sürelerine göre, tüm kumaşlar "Sınıf 1"olarak sınıflandırılmıştır. Sınıf 1, bu numunelerin 7 s'den fazla yanma süresine sahip olduğunu ve bu kumaşların tekstil giyimleri için uygun olduğunu göstermektedir (ASTM D1230-94). Ancak, kumaşlar tutuşma süreleri ve yanma süreleri açısından farklılık göstermiştir. Pamuklu ham kumaş numunesi 2,4 s'de tutuşmaya başlamış 19,2 s'de tamamen yanmıştır. Buna karşın sadece F-ECO çapraz bağlayıcısı uygulanmış kumaşın tutuşma ve yanma süresi sırasıyla 2,2 s ve 15,2 s olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan mikrokapsül uygulanmasında kullanılan çapraz bağlayıcısının pamuklu kumaşın güç tutuşurluk özelliğini düşürdüğü belirlenmiştir (Demirbağ ve Alay-Aksoy, 2016). Ancak, mikrokapsül uygulaması sonrasında hem tutuşma süresi hem de yanma süreleri artmıştır. Mikrokapsül içerikli pamuklu kumaşın tutuşma süresi, ham kumaş için belirlenen 2,4 s'den 3,6 s'ye, yanma süresi ise 19,2'den 32,1 s'ye yükseltmiştir. Elde edilen sonuçlardan

nanokil katkılı mikrokapsül uygulamasının pamuklu kumaşın güç tutuşurluk performansını geliştirdiği sonucuna varılmıştır.

Tablo 2. Kumaşların tutuşma ve yanma süreleri (Ignition and burning times of the fabrics)

Numune kodu	Ortalama tutuşma süresi (s)	Ortalama yanma süresi (s)
Ham kumaş*	2,4	19,2
F-ECO uygulanmış kumaş*	2,2	15,2
Mikrokapsül uygulanmış kumaş	3,6	32,1

* Ham kumaş ve F-ECO uygulanmış kumaşların testleri daha önceki çalışmamızda gerçekleştirilmiş ve karşılaştırma için tabloda verilmiştir (Demirbağ ve Alay-Aksoy, 2016)

4. Sonuçlar (Conclusion)

Bu çalışmada güç tutuşur özellikte tekstil materyallerinin geliştirilmesinde kullanılmak üzere ısı depolama özellikli mikrokapsüllerin üretimi hedeflenmiştir. Bu amaç için kompleks koservasyon metodu kullanılarak jelatin/Arap zamkı duvar yapılı mikrokapsüller üretilmiş ve nanokil partikülleri üretim aşamasında polikasyon çözeltisinin içerisine ilave edilerek duvar yapısına takviye edilmiştir. Üretilen mikrokapsüllerin SEM ve optik mikroskop görüntülerine göre, homojen boyut dağılımına sahip oldukları ve küresel morfolojiye sahip oldukları ancak kümelenme eğilimi gösterdikleri belirlenmiştir. DSC analiz sonuçlarına göre, mikrokapsüllerin 98,9 J/g ile oldukça yüksek ısı depolama kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. TG analiz sonuçlarına göre, üretilen mikrokapsüllerin duvar yapısına katılan nanokil partiküllerinin mikrokapsüllerin özellikle yüksek sıcaklıklara karşı termal stabilitesini geliştirmede etkili olduğu tespit edilmiştir. Özellikle 150-250 °C sıcaklık aralığında, inorganik madde içeren ve içermeyen jelatin/Arap zamkı duvar yapılı mikrokapsüllerin kalan kütle miktarları arasındaki farkın arttığı, nanokil katkılı mikrokapsülün kütle kaybının daha az olduğu tespit edilmiştir.

Üretilen mikrokapsüller pamuklu dokuma kumaşa emdirme yöntemiyle uygulanmış ve kumaşların güç tutuşurluk performansı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, inorganik madde katkılı mikrokapsüllerin pamuklu kumaşlara güç tutuşur özellik kazandırdığı ve yanma süresini 19,2 s'den 32,1 s'ye arttırdığı belirlenmiştir. Bu çalışmada özellikle tekstil materyaline hem ısı depolama hem de güç tutuşur özellik kazandırabilecek nanokil katkılı mikrokapsül üretimine odaklanılmıştır. Bu yüzden sadece mikrokapsül karakterizasyonu ve kumaşların güç tutuşurluk özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmanın devamı olarak, kapsüllerin giysi termal konfor performansı açısından sunacağı katkıyı değerlendirmek için söz konusu mikrokapsüllerin uygulandığı kumaşların ısı düzenleme özelliklerinin yanı sıra sıvı transfer ve hava geçirgenlik özelliklerinin araştırılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 3235-YL1-12 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir (No conflict of interest was declared by the authors).

Kaynaklar (References)

- Alay Aksoy, S., Alkan, C., Tözüm, M. S., Demirbağ, S., Altun Anayurt, R., Ulçay, Y. 2017. Preparation and textile application of poly (methyl methacrylate-co-methacrylic acid)/n-octadecane and n-eicosane microcapsules. The Journal of the Textile Institute, 108(1), 30-41.
- Basal, G., Deveci, S., Yalçın, D., Bayraktar, O. 2011. Properties of n-Eicosane-Loaded Silk Fibroin-Chitosan Microcapsules. Journal of Applied Polymer Science, 121, 1885–1889.
- Cengiz, Ö.F., Erkale, İ., Özkayalar, S., Alay-Aksoy, S., Boyacı, B. 2018. Nano çinko oksit takviyeli jelatin/arap zamkı ve kitosan/arap zamkından üretilen ve n-oktadekan içeren mikrokapsüllerin karakterizasyonu ve tekstil uygulaması. Tekstil ve Mühendis Dergisi, 25(110), 86-95.
- Chai, L., Wang, X., Wu, D. 2015. Development of bifunctional microencapsulated phase change materials with crystalline titanium dioxide shell for latent-heat storage and photocatalytic effectiveness. Applied Energy, 138, 661-674.
- Demirbağ, S. 2014. Kompleks Koservasyon Metodu İle Isı Depolama Ve Güç Tutuşur Özellikli Mikrokapsül Üretimi ve Tekstil Uygulamaları. Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Türkiye.

- Demirbağ S., Alay Aksoy, S., 2013a. İnorganik Madde İlave Edilerek Geliştirilmiş Termal Stabiliteye Sahip Isı Depolama Özellikli Mikrokapsül Üretimi ve Karakterizasyonu. *Tekstil ve Mühendis Dergisi*, 20(92), 27-35. Doi: 10.7216/130075992013209203.
- Demirbağ, S., Alay Aksoy, S., 2013b. Isı Depolama Özellikli Jelatin-Nanokil/n-Eykosan Mikrokapsüllerin Üretimi ve Karakterizasyonu. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(3), 30-36.
- Demirbağ, S., Alay Aksoy, S., 2016. Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances and flame retardant properties of the cotton fabrics. *Fibers and Polymers*, 17(3), 408-417. Doi: 10.1007/s12221-016-5113-z.
- Gao, F., Wang, X., Wu, D. 2017. Design and fabrication of bifunctional microcapsules for solar thermal energy storage and solar photocatalysis by encapsulating paraffin phase change material into cuprous oxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 168, 146-164.
- Jocic, D., 2016. Polymer-Based Smart Coatings for Comfort in Clothing. *Tekstilec*, 59(2), 107-114
- Liu, J., Chen, Z., Liu, Y., Liu, Z., Ren, Y., Xue, Y., Zhu, B., Wang, R., Zhang, Q. (2019). Preparation of a PCM microcapsule with a graphene oxide platelet-patched shell and its thermal camouflage applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(41), 19090-19099.
- Maithya, O.M., Li, X., Feng, X., Sui, X., Wang, B. 2020. Microencapsulated phase change material via Pickering emulsion stabilized by graphene oxide for photothermal conversion. *Journal of materials science*, 55(18), 7731-7742.
- Önder, E., Sarıer N. 2006. Sıcaklık Düzenleme İşlevi Olan Akıllı Tekstil Ürünlerinin Tasarımı. TÜBİTAK Projesi, No: MİSAG-238, İstanbul, 113.
- Sun, Z., Shi, T., Wang, Y., Li, J., Liu, H., Wang, X. 2022. Hierarchical microencapsulation of phase change material with carbon-nanotubes/polydopamine/silica shell for synergistic enhancement of solar photothermal conversion and storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 236, 111539.
- Tözüm, M.S., Alay-Aksoy, S. 2016. Investigation of tactile comfort properties of the fabrics treated with microcapsules containing phase change materials (PCMs microcapsules). *The Journal of The Textile Institute*, 107(9), 1203-1212.
- Wang, X., Zhang, C., Wang, K., Huang, Y., Chen, Z. 2021. Highly efficient photothermal conversion capric acid phase change microcapsule: Silicon carbide modified melamine urea formaldehyde. *Journal of Colloid and Interface Science*, 582, 30-40.
- Wei, H., Yang, W., He, F., Li, Y., Lou, L., Wang, R., He, R., Fan, J., Zhang, K. 2021. Core@ double-shell structured multifunctional phase change microcapsules based on modified graphene oxide Pickering emulsion. *International Journal of Energy Research*, 45(2), 3257-3268.
- Yang, L., Yuan, Y., Zhang, N., Dong, Y., Sun, Y., Ji, W. 2020. Photo-to-thermal conversion and energy storage of lauric acid/expanded graphite composite phase change materials. *International Journal of Energy Research*, 44(11), 8555-8566.
- Zhang, X., Wang, X., Wu, D. 2016. Design and synthesis of multifunctional microencapsulated phase change materials with silver/silica double-layered shell for thermal energy storage, electrical conduction and antimicrobial effectiveness. *Energy*, 111, 498-512.
- Zhao, J., Yang, Y., Li, Y., Zhao, L., Wang, H., Song, G., Tang, G. 2017. Microencapsulated phase change materials with TiO₂-doped PMMA shell for thermal energy storage and UV-shielding. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 168, 62-68.
- Zhao, Q., Yang, W., Li, Y., He, Z., Li, Y., Zhou, Y., Wang, R., Fan, J., Zhang, K. (2020). Multifunctional phase change microcapsules based on graphene oxide Pickering emulsion for photothermal energy conversion and superhydrophobicity. *International Journal of Energy Research*, 44(6), 4464-4474.