



TEKSTİL VE MÜHENDİS
(Journal of Textiles and Engineer)



<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>

Tekstil Uygulamaları için Fluoran Boyalar İçeren Termokromik Sistemlerin Poli (Metil Metakrilat) Duvar ile Mikrokapsülasyonu

Microencapsulation of Thermochromic Sytems Containing Fluoran Dyes by Poly (Methyl Methacrylate) Wall for Textile Applications

Simge ÖZKAYALAR¹, Sennur ALAY AKSOY¹, M. Selda TÖZÜM², Cemil ALKAN³

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

²Uşak Üniversitesi, Bilimsel Analiz ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi, Uşak, Türkiye

³Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümü, Tokat, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online):30 Haziran 2020 (30 June 2020)

Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):

Simge ÖZKAYALAR, Sennur ALAY AKSOY, M. Selda TÖZÜM, Cemil ALKAN (2020): Tekstil Uygulamaları için Fluoran Boyalar İçeren Termokromik Sistemlerin Poli (Metil Metakrilat) Duvar ile Mikrokapsülasyonu, Tekstil ve Mühendis, 27: 118, 56-63.

For online version of the article: <https://doi.org/10.7216/1300759920202711801>

Sorumlu Yazara ait Orcid Numarası (Corresponding Author's Orcid Number) :

<http://orcid.org/0000-0002-5878-6726>



Arastırma Makalesi / Research Article

**TEKSTİL UYGULAMALARI İÇİN FLUORAN BOYALAR İÇEREN
TERMOKROMİK SİSTEMLERİN POLİ(METİL METAKRİLAT) DUVAR İLE
MİKROKAPSÜLASYONU**

Simge ÖZKAYALAR¹

<http://orcid.org/0000-0002-5390-8317>

Sennur ALAY AKSOY^{1*}

<http://orcid.org/0000-0002-5878-6726>

M. Selda TÖZÜM²

<http://orcid.org/0000-0003-2887-5637>

Cemil ALKAN³

<http://orcid.org/0000-0002-1509-4789>

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

²Uşak Üniversitesi, Bilimsel Analiz ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi, Uşak, Türkiye

³Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümü, Tokat, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 14.11.2019

Kabul Tarihi / Accepted: 20.04.2020

ÖZET: Bu çalışmada, fluoran boya içerikli termokromik sistemlerin mikrokapsülasyonu amaçlanmıştır. Bu amaçla, fluoran boya, Bisfenol A ve 1-tetradekanol içeren termokromik sistemler, emülsiyon polimerizasyonu metodu kullanılarak poli(metilmetakrilat) ile mikrokapsülenmişlerdir. Mikrokapsüllerin ısıl özellikleri ve ısıl stabiliteyi diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termal gravimetrik (TG) analizler ile araştırılmıştır. Sıcaklık sensörü ve veri kaydediciden oluşan T-history analiz ile mikrokapsüllerin ısı düzenleme özelliği test edilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının altında ve üstündeki sıcaklıklarda alınan fotoğraf görüntüleri ile mikrokapsüllerin sıcaklık duyarlı tersinir renk değiştirme özellikleri belirlenmiştir. DSC sonuçlarına göre, mikrokapsüllerin 152,6-185,8 J/g aralığında gizli ısı depoladıkları tespit edilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının altında renkli olan mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının üzerinde renklerini kaybettikleri ve sıcaklıktaki değişime bağlı tersinir renk değişim özelliği sergiledikleri belirlenmiştir. TG analiz sonuçlarından, mikrokapsüllerin tekstil uygulamaları için yeterli ısıl dayanıma sahip olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fluoran boya, termokromik mikrokapsül, renk değişimi, ısı depolama

**MICROENCAPSULATION OF THERMOCHROMIC SYTEMS CONTAINING FLUORAN DYES BY
POLY(METHYL METHACRYLATE) WALL FOR TEXTILE APPLICATIONS**

ABSTRACT: In this study, microencapsulation of thermochromic systems containing fluoran dye was aimed. For this purpose, thermochromic systems containing fluoran dye, Bisphenol A and 1-tetradecanol were microencapsulated with poly(methyl methacrylate) using emulsion polymerization method. Thermal properties and thermal stability of the microcapsules were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetric (TG) analyzes. The thermo-regulation property of the microcapsules was tested by T-history analysis consisting of temperature sensor and data logger. The temperature-sensitive reversible discoloration properties of the microcapsules were determined by photographs taken at temperatures above and below the activation temperature. According to DSC results, microcapsules had latent heat storage in the range of 152.6-185.8 J/g. It was determined that the microcapsules, which were colored below the activation temperature, lost their color above the activation temperature and exhibited reversible color change property depending on change in temperature. From TG analysis results, it was determined that microcapsules had sufficient thermal resistance for textile applications.

Keywords: Fluoran dye, thermochromic microcapsule, color change, heat storage

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: sennuralay@sdu.edu.tr

DOI: <https://doi.org/10.7216/1300759920202711801> www.tekstilmuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Son yıllarda hızla ilerleyen bilim ve teknoloji ile çevresel uyarıları algılayabilen ve cevap verebilen akıllı malzemelerin geliştirilmesine odaklanılmıştır. Akıllı malzemeler, çevresindeki değişimlere karşı kendi başına tepki verebilen malzemelerdir [1]. Akıllı malzemelerin bir örneği kromik malzemelerdir. Çevresindeki değişimi başlatan uyarılara renklerinde tersinir değişim göstererek cevap veren kromik malzemeler, uyarılarının sıcaklık, ışık, basınç, elektrik akımı vb. olmasına göre termokromik, fotokromik, piezokromik ve elektrokromik malzemeler olarak tanımlanmaktadır [2].

Tekstil alanında en çok uygulanan kromik malzemeler ise fotokromik ve termokromik malzemelerdir [3,4]. Araştırma merkezleri ve ticari kuruluşlar termokromik ve fotokromik sistemlerin formülasyonu, kapsülasyonu ve tekstile uygulamaları üzerine odaklanmışlardır. Bilim adamları ve teknoloji uzmanları, özellikle akıllı giyim endüstrisinde termokromik teknolojileri son kullanıcılar için popüler hale getirmek amacıyla, kromik ürünlerin renk ve sıcaklık aralığını genişletmek, termal ve renk özelliklerini aydınlatmak, maliyetlerini düşürmek, ışık hasırlarını geliştirmek gibi problemleri çözmeye yönelik araştırmalar yapmaktadır [5]. Son birkaç on yılda, fotokromik ve termokromik materyallerin kimyası, mekanizmaları ve uygulamaları konusunda birçok araştırma raporu ve patent yayınlanmış, termokromik materyaller tekstil endüstrisi için en çok ilgi çeken malzemelerden birisi olmuştur. Ancak bu materyallerin tekstile uygulanması konusunda yapılan araştırmaların yetersizliği nedeniyle tekstil uygulamalarında kullanımı yaygın değildir [6-8]. Termokromik materyaller 1960'ların sonlarında ticarileştirilmiştir. Termografik kayıt materyallerinde, beden sıcaklığının ölçülmesinde sıcaklık indikatörü olarak, yiyeceklerde sıcaklık ve son kullanım tarihinin belirlenmesinde, hastalığın teşhis edilmesinde tıbbi termografide, ürün tasarımındaki hataları teşhis etmek için mühendislik materyallerinde, termal haritalamada, kozmetik endüstrisinde (oje ve saç boyaları) kullanım alanı bulunmaktadır [9].

Tekstile uygulanabilen termokromik materyaller, löyko boya esaslı ve sıvı kristal türü materyallerdir [6,7,10,11]. Piyasada bulunan termokromik boyalar genellikle renk oluşturucu, renk geliştirici ve uçucu olmayan bir çözücünden oluşan löyko boya esaslı üç bileşenli termokromik sistemlerdir. Katı formda renkli olan sistem sıcaklık arttıkça rengini kaybederken sıcaklık düştüğünde tekrar renkli haline geri dönmektedir. Sistemin bir bileşeni olan renk oluşturucu pH duyarlı bileşik olup, rensizden renkliye dönmek için proton almaktadır. Renk oluşturucular genellikle N-asil löykometilen mavi türevleri, fluoran boyalar, diarilftalid bileşenler, difenilmetan bileşenler ya da spiropiran bileşenlerdir [6]. En çok kullanılan renk oluşturucular kristal viyoleto lakton analogları (diarilftalid bileşenler) ve fluoran boyalardır [6,12]. Sistemin diğer bir bileşeni olan renk geliştirici ise, renk oluşturucunun renkli olması için gerekli protonu vermektedir. Sistemdeki çözücünün görevi renk oluşturucu ile renk geliştirici arasında etkileşim yaratmak için uygun olan

ortamı oluşturmaktır. Çözücünün erime noktası rengin oluştuğu/açıldığı sıcaklığı kontrol etmekte ve genellikle aktivasyon sıcaklığı olarak tanımlanmaktadır. Çözücü olarak ısı depolama-yayma özelliğine sahip yağ alkoller, yağ asitleri vb. faz değiştiren maddeler kullanılmaktadır. Dolayısıyla, bu sistem termokromik özelliğinin yanında gizli ısı depolama-yayma özelliği göstermesiyle çift fonksiyonlu bir sistemdir. Sıcaklık, çözücünün katılma noktasının altına düştüğünde renk oluşturucu ve renk geliştirici arasında güçlü etkileşim oluşmakta ve bu durum sistemin renkli olmasını sağlamaktadır. Tam tersi durumda, sistem çözücünün erime sıcaklığının üzerindeki sıcaklığa kadar ısıtıldığında, organik çözücü erimekte, renk oluşturucu ve renk geliştirici arasındaki etkileşim sona ermektedir. Bu durum sistemin renginin kaybolmasına neden olmaktadır [6,8,13]. Tekstile uygulanabilen her iki termokromik materyalde de aktif bileşenler mikrokapsüllenmekte ve tekstil materyallerine pigmentlerin uygulandığı yöntem gibi bir çapraz bağlayıcı madde eşliğinde uygulanmaktadır. Böylece, bileşenlerin çevredeki istenmeyen etkilere karşı korunması sağlanmakta ve malzemelerin uygulama alanları genişletilmektedir [7].

Kapsüllenmiş termokromik boyalar, birkaç yıl önce geliştirilmiş olup ilk olarak geniş ticari uygulamalar için plastik veya tekstil renklendiricileri içerisine karıştırılmıştır [14]. Mikrokapsülasyon inert bir kabuk içerisine katı, sıvı damlası veya gazın mikro boyutlu olarak kapsüllenmesidir [15,16]. Dış ortam koşullarına karşı çok hassas olan boyanın korunması, termokromik sistemin sıvı fazda katı olarak tutulabilmesi, renk oluşturma sırasında üçlü sistemin homojen karışımının sağlanabilmesi ve bileşimin oranlarındaki değişimi önlemek için mikrokapsülasyon gereklidir [14]. Termokromik materyaller ile ilgili olarak literatürde mevcut araştırmalar incelendiğinde, çalışmaların genellikle termokromik sistemlerin sıcaklığa bağlı renk ölçümleri, dinamik kolorimetrik özellikleri, stabilitelelerinin incelenmesi üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Çalışmalarda, yaygın olarak löyko boya esaslı termokromik sistemler ve bu sistemlerin özellikle sıcaklığa bağlı olarak ısıtılma ve soğutulma süreçleri sırasında renkli-rensiz geçiş sıcaklıklarının, renk verimliliklerinin (sistemin tamamen renkli olduğu ve rensiz olduğu durumdaki renk farkı), "termal histerisiz" olarak tanımlanan ısınma ve soğuma eğrileri arasında histerisizinin yani sıcaklık farkının belirlenmesine odaklanılmıştır. Termokromik materyallerin mikrokapsülasyonu ve tekstil ürünlerine uygulanması konusundaki çalışmaların ise sınırlı sayıda olduğu görülmektedir. Literatürde termokromik sistemlerin mikrokapsülasyonu için kompleks koaservasyon, ara yüzey polimerizasyonu, in situ, sol-jel ve emülsiyon polimerizasyonu yöntemlerinin kullanıldığı görülmektedir [8,14,17-23]. Bu çalışmalarda mikrokapsül duvar polimeri olarak jelatin/arap zambkı, melamin formaldehit, üre formaldehit, organosilika gibi polimerler kullanılmıştır. Kapsüllenen sistemler tekstil materyallerine pigmentlerin uygulandığı yöntem gibi bir çapraz bağlayıcı madde eşliğinde uygulanmaktadır. Literatürdeki çalışmalarda mikrokapsüllenmiş termokromik sistemlerin daha çok emdirme, kaplama veya baskı gibi aplikasyon yöntemleri ile gerçekleştirildiği görülmektedir [6,7]. Ma ve arkadaşları (2019) termokromik

mikrokapsülleri polyester/pamuk karışımı kumaşlara su bazlı bir poliüretanla kaplama yöntemiyle uygulamışlardır. Mikrokapsül uygulanmış kumaşların morfolojileri, termokromik ve termal özelliklerini araştırmışlardır [24]. Tözüm ve arkadaşları (2019) kristal viyole lakton boya, Bisfenol-A ve 1-tetradekanolden oluşan bir termokromik sistemi poli(metilmetakrilat-ko-glisidilmetakrilat) esaslı duvar yapısı içerisine emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile kapsüllemiş, üretilen mikrokapsülleri emdirme yöntemiyle çapraz bağlayıcı eşliğinde pamuklu kumaşlara uygulamışlardır. Kumaşlara ait SEM görüntüleri, flotte hazırlama aşamasında 10.000 dev/dakika hızda bir saat süre ile mekanik karıştırma işlemine ve ardından fluard silin-dirlerinde 2 bar sıkma basıncına maruz kalan mikrokapsüllerin kumaş yapısında küresel morfolojilerini ve duvar yapılarının bütünlüğünü koruduklarını ortaya koymuştur. Mikrokapsül uygulanmış kumaşların termokromik özellikleri farklı sıcaklıkta çekilen fotoğraf görüntüleri ve kalorimetrik ölçümler ile ispatlanmıştır. Ayrıca, mikrokapsül uygulanmış kumaşların termal enerji depolama ve termoregülasyon özellikleri ispatlanmıştır [25].

Bu çalışmada araştırmacılar, önceki çalışmalarından farklı olarak lakton boya yerine diğer bir löyko boyarmaddeler olan fluoran tipte boyarmaddelerin üç bileşenli sistem içerisinde termokromik boyarmadde performansının değerlendirilmesine odaklanmıştır. Böylece kristal viyole lakton (mavi renk) boya dışında fluoran boyarmaddeler ile farklı renkte termokromik boyarmaddelerin üretimi hedeflenmiştir. Çevre sıcaklığındaki değişim ile tersinir renk dönüşümü yapabilen termokromik mikrokapsüllerin üretimi emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen mikrokapsüllerin termokromik özellikleri ile birlikte sistemin yapısındaki faz değiştiren maddenin mikrokapsüllere kazandırdığı ısı depolama/yayma ve ısı düzenleme özellikleri de araştırılmıştır. Bunun yanında mikrokapsüllerin ısıl bozunma davranışları incelenmiştir.

2. MATERYAL

Termokromik sistemlerin hazırlanmasında renk oluşturucu olarak TCI Chemicals firmasından temin edilen 2'-(Dibenzilamino)-6'-(diethylamino) fluoran (Fluoran-1); abcr GmbH firmasından temin edilen 6'-(Diethylamino)-1',2'-benzofluoran (Fluoran-2) ve abcr GmbH firmasından temin edilen 6'-(Dibutylamino)-3'-methyl-2'-(phenylamino)-3H-

spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one (Fluoran-3) fluoran boyalar kullanılmıştır. Renk geliştirici olarak Bisfenol-A (BFA) (>99 %; Sigma-Aldrich), çözücü olarak ise 35-39 °C erime sıcaklıklı 1-tetradekanol (TD) (>97 %; Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile mikrokapsüllerin üretiminde duvar polimer yapısını oluşturmak için metil metakrilat (Sigma-Aldrich) monomeri kullanılmıştır. Emülsiyonlaştırıcı olarak PEG1000 (Alfa Aesar), çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Mikrokapsül sentezinde radikal katılma polimerizasyonunun başlatılması için 2,2'-azobis (2-metilpropionamid) dihidroklorür (AMPA) (Sigma-Aldrich) başlatıcı kullanılmıştır.

3. METOT

3.1. Termokromik Sistemlerin Hazırlanması

Mikrokapsül çekirdek maddesi olarak kullanılmak üzere üç farklı boya içeren termokromik sistemler hazırlanmıştır. Termokromik sistemin oluşturulmasında renk oluşturucu:geliştirici:çözücü bileşenlerinin oranı sırasıyla 1:4:70 olarak seçilmiştir. 7 g 1-tetradekanol (35-39 °C) içerisinde 0,4 g Bisfenol-A ve 0,1 g fluoran boya çözülene kadar 70 °C sıcaklıkta yarım saat boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan bu sistemler aktivasyon sıcaklığının altında renklenmekte, sıcaklık aktivasyon sıcaklığının üzerine çıktığında ise renklerini kaybetmektedir.

3.2. Termokromik Mikrokapsüllerin Üretimi

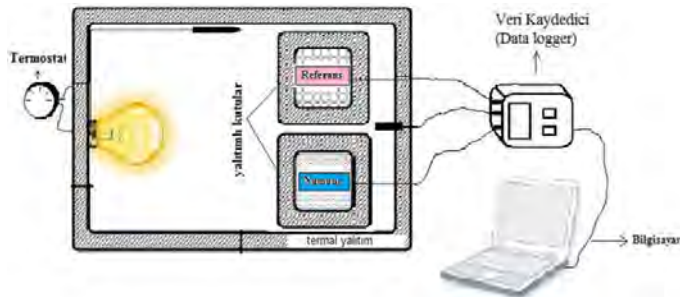
Termokromik sistem içeren poli (metilmetakrilat) duvarlı mikrokapsüllerin üretimi su içerisinde yağ emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Duvar/çekirdek madde oranı 1:2 olarak seçilmiştir. 80 mL deiyonize su içerisine 12,40 g üç bileşenli termokromik sistem ve 4 g PEG1000 yüzey aktif madde eklenerek, 50 °C'de yarım saat boyunca 2000 devir/dakika karıştırma hızında karıştırılarak su içerisinde yağ emülsiyonu oluşturulmuştur. Hazırlanan emülsiyona 6,20 g metil metakrilat monomer, 2,5 g etilenglikol dimetakrilat, ilave edilerek yarım saat daha karıştırmaya devam edilmiştir. Son olarak karışıma 2 g AMPA başlatıcısı ilave edilerek sıcaklık 80 °C'ye artırılmış ve karıştırma hızı 1000 devir/dakikaya düşürülerek üç saat boyunca karıştırmaya devam edilmiştir. Üretilen mikrokapsüllere ait bilgiler Tablo 1'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 1. Mikrokapsüllere ait bilgiler

Mikrokapsüller	Kısaltma	Çekirdek madde (Termokromik sistem)			Duvar materyal
		Renk oluşturucu	Renk geliştirici	Çözücü	
Poli metilmetakrilat/ termokromik sistem-1	PMMA-TS1	Fluoran-1	Bisfenol-A	1-tetradekanol	PMMA
Poli metilmetakrilat/ termokromik sistem -2	PMMA-TS2	Fluoran-2			
Poli metilmetakrilat/ termokromik sistem -3	PMMA-TS3	Fluoran-3			

3.3. Mikrokapsüllerin Karakterizasyonu

Üretilen mikrokapsüllerin morfolojilerini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi kullanılmıştır. Analizler Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan LEO 440 Computer Controlled Digital cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesi numunelerin yüzeyi altın kaplama ile kaplanarak iletken hale getirilmiştir. Mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı gösterdikleri renk değişimleri aktivasyon sıcaklığının altında ve üzerinde bir sıcaklıkta çekilen fotoğraf görüntüleri ile belirlenmiştir. DSC analizi, mikrokapsüllerin faz değişim sıcaklıkları ve gizli ısı depolama/yayma kapasitelerini belirlemek için yapılmıştır. Analiz için, Perkin-Elmer Jade marka DSC cihazı kullanılmıştır. Isıl analizler 1 °C/dakika ısıtma/soğutma oranında, 0-60 °C aralığında, azot (N₂) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsüllerin ısıl stabiliteleri Perkin Elmer Diamond cihazı kullanılarak termal gravimetrik analiz ile araştırılmıştır. Analizler, 0-500 °C aralığında, azot atmosferinde, 10 °C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır. Üretilen mikrokapsüllerin ısı düzenleme özelliklerinin belirlenmesi için T-history ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde kullanılan T-history sistemi Şekil 1'de verilmiştir. Ölçüm için, yalıtımlı büyük poliüretan bir kutu kullanılmıştır. Kutu iç sıcaklığını artırmak için 40 watt'lık ampül



Şekil 1. Mikrokapsüllerin ısı düzenleme özelliğini belirlemek için kullanılan T-history sistemine ait şematik görüntü

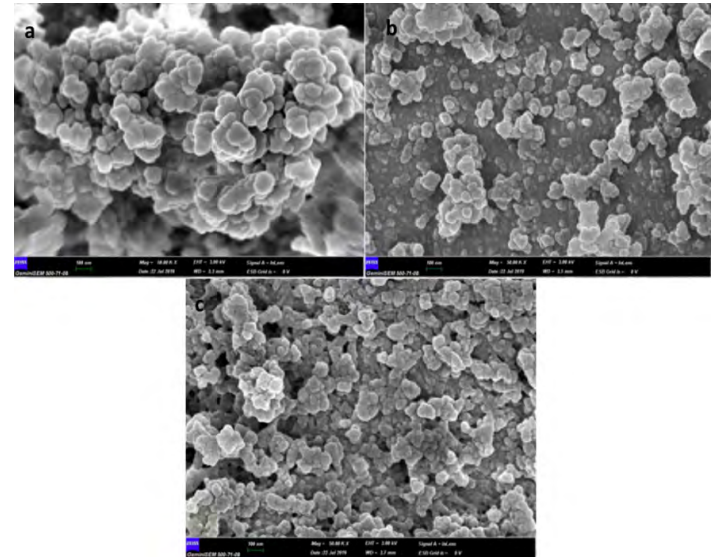
ısı kaynağı olarak kullanılmıştır ve kutu iç sıcaklığını sabit tutabilmek için ampul bir termostata bağlanmıştır. Ortam sıcaklığı ayarlanan belirli bir değere kadar yükseldiğinde termostata bağlı sıcaklık sensörü ısı kaynağını kapatmaktadır. Kutu içerisine birbirinin aynısı yalıtımlı iki küçük kutu daha yerleştirilmiştir. Ölçüm sırasında numune ve referans mikrokapsüller bu kutular içerisine yerleştirilmekte ve böylece ısıtma kaynağından kapsüller üzerine konveksiyon ile ısı iletimi engellenmiş olmaktadır. Ölçüm sistemi, iki adet K tipi termokupl ve ortam sıcaklık ve nemini ölçen sensör ve Ahlborn marka MA25903S model veri kaydediciden (Data-logger) oluşmaktadır. Mikrokapsüllerin ölçümünde, mikrokapsüller kilitli polietilen poşetler içerisine yerleştirilmiştir. Termokupulların biri termokromik sistem içermeyen referans mikrokapsüllerin olduğu poşet içerisine daldırılırken, diğeri termokromik sistem içeren numune mikrokapsüllerin olduğu poşet içerisine daldırılmıştır. Ölçüm öncesi referans ve numune mikrokapsüller kutu içerisinde buz kalıpları arasına

yerleştirilerek, yüzey sıcaklıkları sabitleninceye kadar kondisyonlanmaktadır. Termokupulların biri referans mikrokapsüllerin diğeri numune mikrokapsüllerin sıcaklığını ölçmektedir. Sonuçların değerlendirilmesinde, termokromik sistem içermeyen referans kapsüllerin yüzeyinde ölçülen sıcaklık değişimi ile numune kapsüllerin yüzeyinde ölçülen sıcaklık değişimi karşılaştırılmıştır.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. SEM analizi

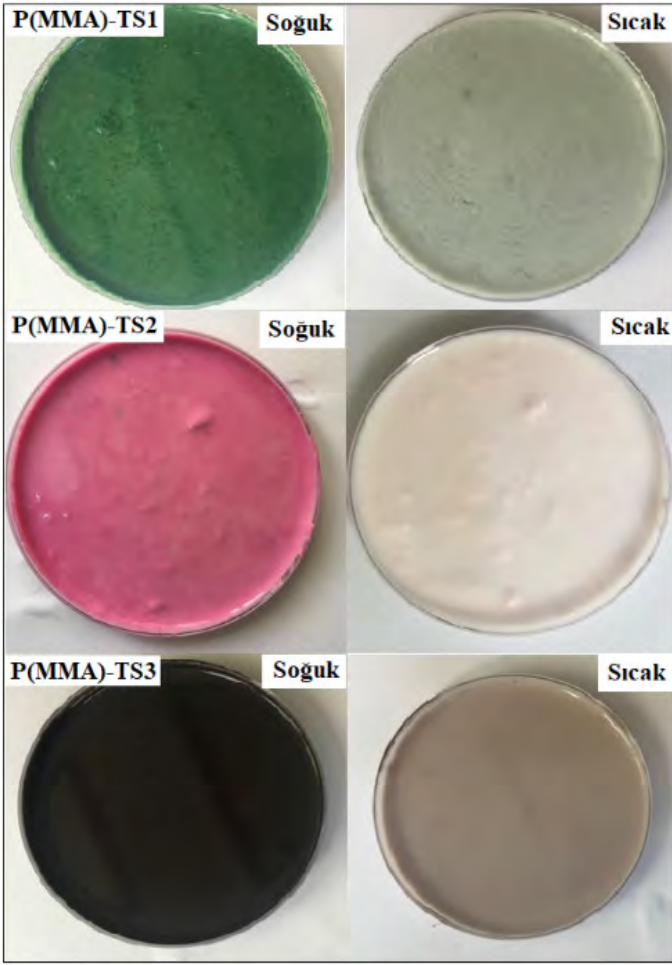
Mikrokapsüllerin morfolojisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen SEM analizine ait görüntüler Şekil 2'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, parçacıkların homojen boyutlarda, küresel şekilli ve düzgün yüzeyli oldukları görülmektedir. Görüntüler üzerinde verilen boyut skalaları incelendiğinde mikrokapsüllerin parçacık boyutlarının 100 nm ve altında parçacık boyutlarına sahip oldukları belirlenmiştir.



Şekil 2. Mikrokapsüllere ait SEM görüntüleri (50,00 kX) (a): PMMA-TS1, b: PMMA-TS2 ve c: PMMA-TS3)

4.2. Renkli fotoğraf analizi

PMMA-TS1, PMMA-TS2 ve PMMA-TS3 mikrokapsüllerinin aktivasyon sıcaklığının altında (oda sıcaklığı) ve üzerinde (50 °C) bir sıcaklıkta alınan görüntüleri, Şekil 3'te verilmiştir. Mikrokapsüllere ait görüntüler incelendiğinde, aktivasyon sıcaklığının altında sırasıyla yeşil, pembe ve siyah renkte olan PMMA-TS1, PMMA-TS2 ve PMMA-TS3 mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının üzerinde renklerini büyük oranda kaybettiği görülmektedir. Aktivasyon sıcaklığının üzerinde, PMMA-TS1 mikrokapsüller açık yeşil, PMMA-TS2 mikrokapsüller krem ve PMMA-TS3 mikrokapsüller ise açık kahverengi renge dönüşmüştür. Mikrokapsüllerin sıcaklık değişimine bağlı olarak renklerindeki değişim termokromik özelliklerini ortaya koymaktadır.

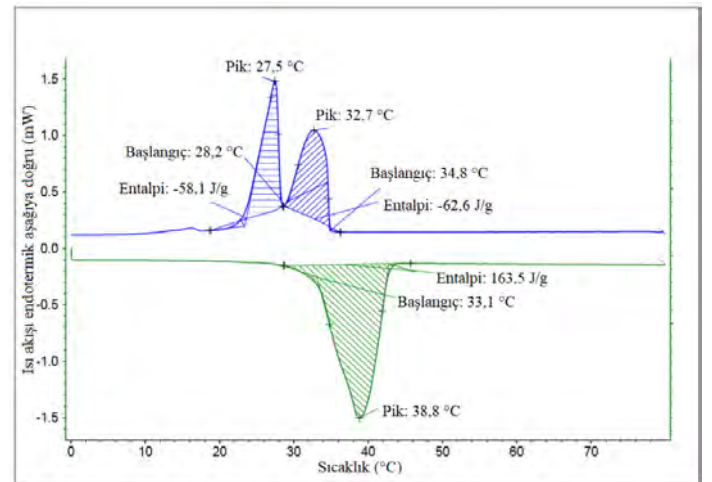


Şekil 3. PMMA-TS1, PMMA-TS2 ve PMMA-TS3 mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının altındaki (soldaki) ve üzerindeki (sağdaki) görüntüsü

4.3. DSC analiz sonuçları

Mikrokapsüllerin faz değişim sıcaklıkları ve entalpi değerleri DSC analizi ile belirlenmiştir. Şekil 4’de analiz sonucu elde edilen PMMA-TS1 mikrokapsüllerine ait DSC eğrisi örnek olarak verilmiştir. Şekil incelendiğinde soğuma döngüsünde iki ayrı pik görülürken, ısıtma döngüsünde tek bir pik görülmektedir. Literatür bulgularına göre, 1-alkoller düşük ve yüksek sıcaklık kristalin formuna sahiptir. β ve γ formları kristalin yapıya düşük sıcaklık formunu ifade ederken, α formu rotator faz olarak bilinen yüksek sıcaklık formunu ifade etmektedir. Soğuma döngüsünde ilk olarak sıvı-katı geçişi meydana gelmekte ve

erime sıcaklığının altında bir rotator faz oluşmaktadır. Soğuma arttıkça rotator faz kristal β faza dönüşmekte, katı-katı geçişi meydana gelerek çözücünün kristal yapısı oluşmaktadır. Bu faz geçişleri soğuma döngüsünde DSC spektrumunda görüldüğü gibi iki ayrı pik şeklinde ortaya çıkmakta, ısıtma döngüsünde ise bu iki pik üst üste çıkışarak tek bir pik olarak görülmektedir [26-28]. PMMA-TS1-3 mikrokapsüllerin DSC eğrilerinden elde edilen veriler Tablo 2’de verilmiştir. Mikrokapsüller 32,8-33,2 °C sıcaklık aralığında 152,6-185,8 J/g ısı depolamaktadır. Soğutulduğunda ortaya çıkan sıvı-katı ve katı-katı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 34,8-35,8 °C ve 27,4-28,7 °C sıcaklık aralığında değişmektedir. Sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri için mikrokapsüllerin kristallenme entalpileri sırasıyla -37,7-67,9 J/g ve -55,8-58,1 J/g aralığındadır. DSC sonuçları değerlendirildiğinde, üretilen mikrokapsüllerin entalpi değerlerinin literatüre göre oldukça yüksek olduğu ve tekstil ürünlerinde yüksek ısı depolama kapasitesi sunabilecek potansiyele ve uygun faz değiştirme sıcaklık aralıklarına sahip oldukları görülmüştür. Termokromik sistemlerin mikrokapsülasyonu hakkında yapılan çalışmalarda, farklı duvar yapılarında ve farklı termokromik sistem kullanılarak üretilen mikrokapsüllerde yaklaşık 45 J/g - 167 J/g arasında değişen entalpi değerlerinin elde edildiği görülmüştür [29-33,22,23].



Şekil 4. PMMA-TS2 mikrokapsüllere ait DSC eğrisi

Tablo 2. PMMA-TS1-3 mikrokapsüllerine ait DSC eğrilerinden alınan ısıl özellikler

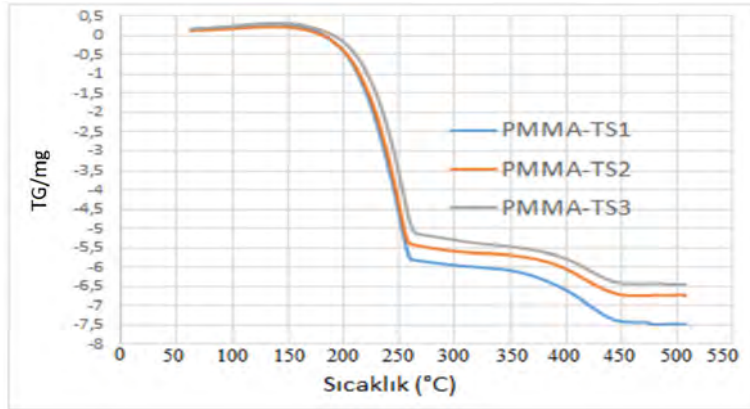
Mikrokapsüller	Erime Entalpisi (J/g)	Katı-Katı ve Katı-Sıvı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş için Entalpi (J/g)	Katı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Katı-Katı Geçiş için Entalpi (J/g)
PMMA-TS1	185,8	32,8	35,8	-67,9	28,7	-56,1
PMMA-TS2	163,5	33,1	34,8	-62,6	28,2	-58,1
PMMA-TS3	152,6	33,2	35,5	-37,7	27,4	-55,8

4.2. TG analiz sonuçları

Mikrokapsüllerin ısı dayanımlarının belirlenmesi için TG analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5’de PMMA-TS1-3 mikrokapsüllerine ait TGA termogramları, Tablo 3’te ise TGA termogramlarından elde edilen bulgular özet halinde verilmiştir. Mikrokapsüller iki basamaklı bozunmaya maruz kalmıştır. İlk basamak, 200-260 °C sıcaklık aralıklarında gerçekleşmiş olup, bu basamakta kaybedilen kütle kaybı PMMA-TS1, PMMA-TS2 ve PMMA-TS3 mikrokapsülleri için sırasıyla %79,74, %76,26 ve %74,10 olarak belirlenmiştir. Bu kütle kaybı tetradekanolün buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. TG analizindeki ilk basamak kütle kayıpları ile DSC analiz bulgularındaki entalpi değerleri ilişkilendirildiğinde, içerdikleri 1-tetradekanol miktarı yüksek olan (yüksek entalpiye sahip) kapsüllerde birinci adım kütle kaybı daha yüksek olarak gerçekleşmiştir. Bu bulgu ilk basamak bozunmanın tetradekanol buharlaşması ile ilişkili olduğu görüşünü de desteklemektedir. Termogramda gözlenen ikinci kütle kaybı 364-441 °C arasında gerçekleşmiştir ve bu basamaktaki kütle kaybı tamamen kapsül duvar materyalinin bozunmasıyla ilişkilidir. Bu sonuçlara dayanarak, termokromik sistem içerikli mikrokapsüllerin kumaşa aplikasyon sırasında karşılaşılabilecekleri kumaş kurutma ve fikse sıcaklıklarına karşı yeterli ısı dayanımı sergileyecekleri belirlenmiştir.

4.4. T-history sonuçları

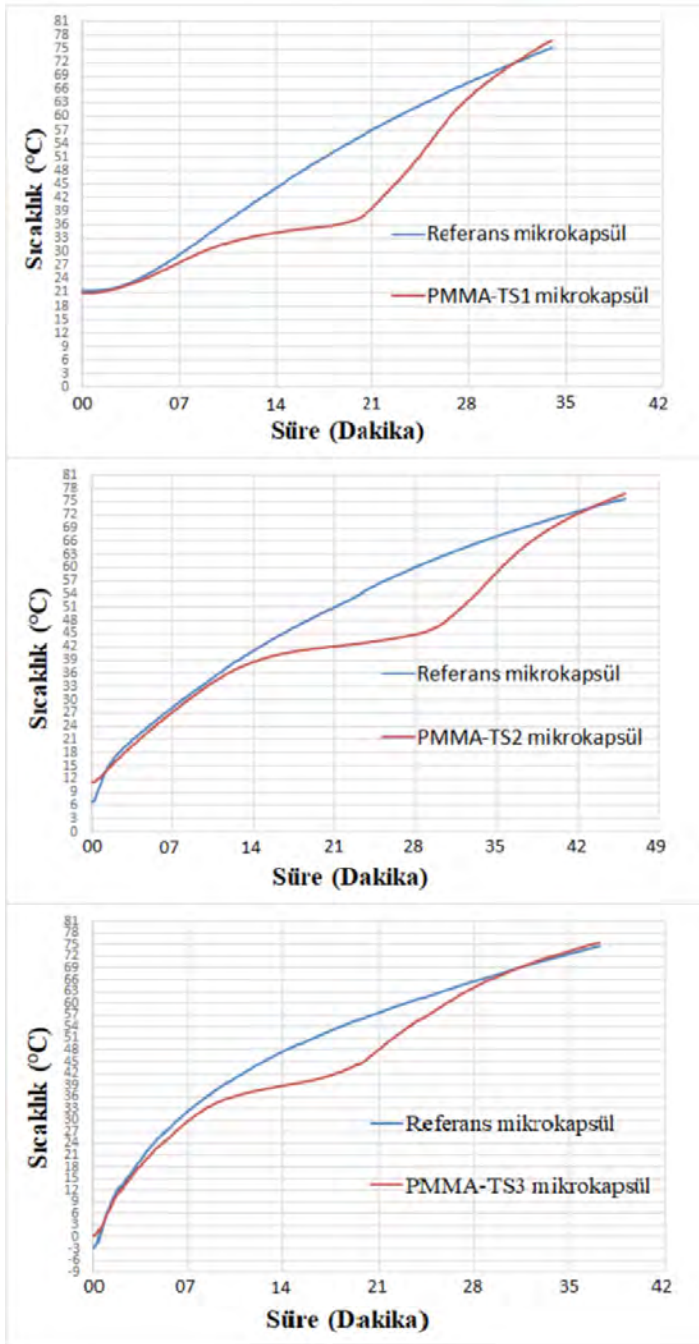
Mikrokapsüllerin ısı düzenleme özelliklerinin belirlenmesi için yapılan T-history test sonuçları Şekil 6’da verilmiştir. Şekilde soğuk ortamda kondisyonlanan PMMA-TS1, 2 ve 3 mikrokapsüllerin ısıtılan bir ortama alındığındaki yüzey sıcaklıklarındaki değişimi gösteren zamana bağlı sıcaklık değişim grafiği verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, termokromik sistem içermeyen referans mikrokapsüllerin yüzey sıcaklıklarının termokromik sistem içeren numune mikrokapsüllere göre daha hızlı yükseldiği görülmektedir. Yaklaşık 30 °C’den itibaren PMMA-TS1 ve PMMA-TS3 mikrokapsüllerinin yüzey sıcaklıkları çok yavaş bir şekilde yükselmektedir. Test süresince referans ve numune mikrokapsül yüzeyleri arasındaki hesaplanan maksimum sıcaklık farkları PMMA-TS1, PMMA-TS2 ve PMMA-TS3 mikrokapsülleri için sırasıyla 17,9 °C, 15,7 °C ve 11,5 °C’dir. Bu sıcaklık farkları mikrokapsül yapısındaki tetradekanolün erimesiyle soğurduğu ısıdan kaynaklanmaktadır ve mikrokapsüllerin ısı düzenleme özelliği sergilediğini göstermiştir. Belirlenen maksimum sıcaklık farkı değerleri mikrokapsüllere ait ısı depolama kapasiteleri ile de uyumlu bulunmuştur. Artan entalpi değerleri ısınma sırasında mikrokapsüllerin daha fazla ısı enerjisi soğurması ve yüzeyde daha yüksek bir sıcaklık farkı oluşması ile neticelenmiştir.



Şekil 5. PMMA-TS1-3 mikrokapsüllerin TG termogramı

Tablo 3. PMMA-TS1-3 mikrokapsüllerine ait TG verileri

Mikrokapsüller	Bozunma sıcaklık aralığı (°C)		Kütle kaybı %
PMMA-TS1	213,93-258,13	(Birinci basamak)	79,74
	364,56-441,56	(İkinci basamak)	20,57
PMMA-TS2	215,61-256,88	(Birinci basamak)	76,26
	369,69-438,25	(İkinci basamak)	17,35
PMMA-TS3	222,15-260,60	(Birinci basamak)	74,10
	365,02-440,18	(İkinci basamak)	17,28



Şekil 6. P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği

5. SONUÇ

Bu çalışmada, emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile fluoran boya içerikli termokromik sistemlerin mikrokapsülasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretilen mikrokapsüller çekirdek maddeyi oluşturan termokromik sistemde kullanılan fluoran boya türüne bağlı olarak aktivasyon sıcaklığının altında yeşil, pembe ve siyah olmak üzere farklı renkler sunmuştur. Sıcaklıkları aktivasyon sıcaklığının üzerine yükseldiğinde PMMA-TS1 mikrokapsüllerin rengi koyu yeşilden açık yeşile,

PMMA-TS2 mikrokapsüllerin rengi pembeden krem renge, PMMA-TS3 mikrokapsüllerin rengi ise siyahtan açık kahverengine dönüşmüştür. Mikrokapsüller termokromik özellikleri yanında renk değişimi sırasında termokromik sistemin çözücü bileşeni olan tetradekanolün faz değiştiren malzeme özelliği nedeniyle gizli ısı depolama ve yayma özeliği de sunmaktadır. DSC sonuçlarından mikrokapsüllerin tekstil ürünlerine uygulanabilecek seviyede, yüksek ısı depolama/yayma kapasitelerine ve uygun faz değiştirme sıcaklık aralığına sahip oldukları görülmüştür. Zamana karşı kapsül yüzey sıcaklık değişimleri incelendiğinde, termokromik sistem içeren mikrokapsüllerin yüzey sıcaklıklarının referans kapsüllere göre daha düşük olduğu ve kapsüllerin absorbladıkları ısı ile ilişkili olarak serinletme etkisi sunabildikleri belirlenmiştir. Yaklaşık olarak 30-45 °C arasında belirgin bir sıcaklık farkı ortaya çıkmış olup, bu sıcaklık aralığı termokromik sistemlerin erime sıcaklık aralığına karşılık gelmektedir. Bu bulgu, mikrokapsüllerin yapısındaki tetradekanolün erimesi sırasında soğurduğu ısıdan kaynaklanan serinletme yani sıcaklık düzenleme fonksiyonunu ortaya koymuştur. Üretilen mikrokapsüller görsel etki ve moda amaçlı olarak klasik tekstil ürünlerine uygulanmalarının yanında, fonksiyonel özellik sunmak amacıyla teknik tekstil yapılarının geliştirilmesinde de kullanılabilir. Örneğin, ani sıcaklık değişiminin izlenmesi gereken durumlarda tekstil tabanlı termal sensör üretiminde kullanılabilirlerdir. Ayrıca, geliştirilen mikrokapsüllerin applike edildiği tekstiller termokromik özelliklerine ilave olarak ısı depolama/yayma özellikleri sayesinde termal sensör, görsel efekt, ısı düzenleme ve termal konfor geliştirme amaçlı ev tekstil ürünleri, otomotiv tekstilleri, koruyucu tekstiller gibi yapıların üretiminde de kullanılabilirlerdir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 118M012 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir. Finansal desteğinden ötürü TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

1. Talbot, D., (2003), *Smart Textiles*, The Institute of Materials, Minerals & Mining, 17.
2. Bamfield, P., (2001), *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
3. Christie, R.M., (2013), *Chromic Materials For Technical Textile Applications*, Woodhead Publishing.
4. Erdem İşmal, Ö., Yüksel, E., (2016), *Tekstil ve Moda Tasarımına Teknolojik Bir Yaklaşım: Akıllı ve Renk Değiştiren Tekstiller*, Yedi: Sanat, Tasarım ve Bilim Dergisi, 16, 87-98.
5. Ajeeb, F., Younes, B., Khsara, A.K., (2017), *Investigating the Relationship between Thermochromic Pigment Based knitted Fabrics Properties and Human Body Temperature*, IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering, 4(3), 44-52.
6. Ibrahim, W., (2012), *An Investigation into Textile Applications of Thermochromic Pigments*, Heriot-Watt University, School of Textiles and Design, PhD Thesis, 280p, Edinburgh.

7. Chowdhury, M.A., Butola, B.S., Joshi, M., (2013), *Application Of Thermochromic Colorants On Textiles: Temperature Dependence Of Colorimetric Properties*, Coloration Technology, 129(3), 232-237.
8. Chowdhury, M.A., Joshi, M., Butola, B.S., (2014), *Photochromic and Thermochromic Colorants in Textile Applications*, Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 9(1), 107-123.
9. Vik, M., Periyasamy, A.P., (2011), *Chromic Materials: Fundamentals, Measurements, and Applications*, Apple Academic Press.
10. Christie, R.M., Bryant, I.D., (2005), *An Evaluation Of Thermochromic Prints Based On Microencapsulated Liquid Crystals Using Variable Temperature Colour Measurement*, Coloration Technology, 121, 187-192.
11. Christie, R.M., Robertson, S., Taylor, S., (2007), *Design Concepts For A Temperature-Sensitive Environment Using Thermochromic Colour Change*, Colour: Design & Creativity, 1(5), 1-11.
12. Bourque, A.N., (2014), *Investigations of Reversible Thermochromism in Three-Component Systems*, Dalhousie University, PhD Thesis, 373p, Halifax, Nova Scotia.
13. Crano, J.C., Guglielmetti, R.J., (2002), *Organic Photochromic And Thermochromic Compounds, Volume 2: Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism*, Kluwer Academic Publishers.
14. Periyasamy, S., Khanna, G. *Thermochromic Colors in Textiles*, <http://www.fibre2fashion.com/industryarticle/3059/thermochromic-colors-in-textiles?page=1>, 22.09.2017.
15. Boan, Y., (2005), *Physical Mechanism and Characterization of Smart Thermal Clothing*, The Hong Kong Polytechnic University, PhD Thesis, 267p, Hong Kong.
16. Ghosh, S.K., (2006), *Functional Coatings by Polymer Microencapsulation*, Wiley-Vch Verlag GmbH& Co. KGaA, 357p, Germany.
17. Ma, Y., Zhu, B., Wu, K., (2000), *Preparation of Reversible Thermochromic Building Coatings and Their Properties*, Journal of Coatings Technology, 72(911), 67-71.
18. Burt, M.C., Dave, B.C., (2005), *An Optical Temperature Sensing System Based on Encapsulation Of A Dye Molecule in Organosilica Sol-Gels*, Sensors and Actuators B, 107, 552-556.
19. Wei, N., Hao, X., Sun, C., Lan, J., Yang, S., (2010), *Reversible Thermochromism Materials Micro-Encapsulation and Application in Offset Printing Ink*, Proceedings of the 17th IAPRI World Conference on Packaging, 168-171.
20. Dong, C., Liu, Y., Long, Z., Pang, Z., Luo, Y., Li, X., (2011), *Effect of Papermaking Conditions on the Retention of Reversible Thermochromic Microcapsule in Paper*, BioResources, 7(1), 66-77.
21. Kulcar, R., Klanjšek Gunde, M., Knešaurek, N., (2012), *Dynamic Colour Possibilities and Functional Properties of Thermochromic Printing Inks*, Acta Graphica, 23(1-2), 25-36.
22. Geng, X., Li, W., Wang, Y., Lu, J., Wang, J., Wang, N., Li, J., Zhang, X., (2018a), *Reversible Thermochromic Microencapsulated Phase Change Materials For Thermal Energy Storage Application in Thermal Protective Clothing*, Applied Energy, 217, 281-294.
23. Geng, X., Li, W., Yin, Q., Wang, Y., Han, N., Wang, N., Bian, J., Wang, J., Zhang, X., (2018b), *Design and Fabrication of Reversible Thermochromic Microencapsulated Phase Change Materials For Thermal Energy Storage and Its Antibacterial Activity*, Energy, 159, 857-869.
24. Ma, X., Wang, L., Li, L., Bian, L., Yang, W.F., Meng, Q.T., (2019). *The novel thermochromic and energy-storage microcapsules with significant extension of color change range to different tones*, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 56(6), 588-596.
25. Tözüm, M.S., Alkan, C., Alay-Aksoy, S., (2019). *Preparation of Poly(methyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate-co-glycidyl methacrylate) Walled Thermochromic Microcapsules and Their Application to Cotton Fabrics*, Journal of Applied Polymer Science, DOI: 10.1002/app.48815. (First Published: 18 December 2019)
26. Ventola, L., Ramirez, M., Calvet, T., Solans, X., Cuevas-Diarte, M.A., (2002), *Polymorphism Of N-Alkanols: 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol, 1-Nonadecanol, And 1-Eicosanol*, Chemistry of Materials, 14(2), 508-517.
27. Panák, O., Držková, M., Svoboda, R., Klanjšek Gunde, M., (2017a), *Combined Colorimetric And Thermal Analyses Of Reversible Thermochromic Composites Using Crystal Violet Lactone As A Colour Former*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 127(1), 633-640.
28. Panák, O., Držková, M., Kaplanová, M., Novak, U., Klanjšek Gunde, M., (2017b), *The Relation Between Colour And Structural Changes In Thermochromic Systems Comprising Crystal Violet Lactone, Bisphenol A, And Tetradecanol*, Dyes and Pigments, 136, 382-389.
29. Chen, Z.H., Yu, F., Zeng, X.R., Zhang, Z.G., (2012), *Preparation, Characterization And Thermal Properties Of Nanocapsules Containing Phase Change Material N-Dodecanol By Miniemulsion Polymerization With Polymerizable Emulsifier*, Applied Energy, 91(1), 7-12.
30. Ma, Y., Zong, J., Li, W., Chen, L., Tang, X., Han, N., Wang, J., Zhang, X., (2015), *Synthesis And Characterization Of Thermal Energy Storage Microencapsulated N-Dodecanol With Acrylic Polymer Shell*, Energy, 87, 86-94.
31. Guo, X., Cao, J., Peng, Y., Liu, R., (2016), *Incorporation Of Microencapsulated Dodecanol Into Wood Flour/ High-Density Polyethylene Composite As A Phase Change Material For Thermal Energy Storage*, Materials and Design, 89, 1325-1334.
32. Hu, L., Lyu, S., Fu, F., Huang, J., Wang, S., (2016), *Preparation And Properties Of Multifunctional Thermochromic Energy-Storage Wood Materials*, Journal of Materials Science, 51(5), 2716-2726.
33. Wu, B., Shi, L., Zhang, Q., Wang, W.J., (2017), *Microencapsulation Of 1-Hexadecanol As A Phase Change Material With Reversible Thermochromic Properties*, The Royal Society of Chemistry, 7(67), 42129-42137.