



FONKSİYONEL GRUPLARA SAHİP POLİMERLERİN

ISIL ENERJİ DEPOLAMA

AMAÇLI FAZ DEĞİŞİM MADDELERİNİN

MİKRO-KAPSÜLLENMESİNDE KULLANILMASI

KASIM AKSOY

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANA BİLİM DALI

PROF.DR. CEMİL ALKAN

Eylül - 2015

Her hakkı saklıdır

T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

FONKSİYONEL GURUPLARA SAHİP POLİMERLERİN ISIL ENERJİ
DEPOLAMA AMAÇLI FAZ DEĞİŞİM MADDELERİNİN MİKRO-
KAPSÜLLENMESİNDE KULLANILMASI

KASIM AKSOY

TOKAT
Eylül - 2015

Her hakkı saklıdır

Kasım AKSOY tarafından hazırlanan "FONKSİYONEL GURUPLARA SAHİP POLİMERLERİN ISIL ENERJİ DEPOLAMA AMAÇLI FAZ DEĞİŞİM MADDELERİNİN MİKRO-KAPSÜLLENMESİNDE KULLANILMASI" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 1 EYLÜL 2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği / Oy Çokluğu İle Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA ANA BİLİM DALI nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

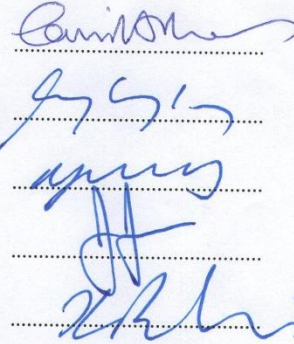
Danışman
Prof.Dr. Cemil ALKAN

Üye
Doç.Dr. Mustafa Oğuzhan ÇAĞLAYAN

Üye
Doç.Dr. Mustafa YAVUZ

Üye
Yrd. Doç. Dr. Sinan EĞRİ

Üye
Yrd. Doç.Dr. Kıymet Berkil AKAR

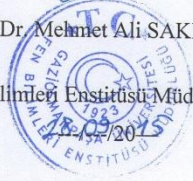


Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ONAY

Prof. Dr. Mehmet Ali SAKİN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Kasım AKSOY

1 Eylül 2015

ÖZET

DOKTORA TEZİ

FONKSİYONEL GURUPLARA SAHİP POLİMERLERİN ISIL ENERJİ DEPOLAMA AMAÇLI FAZ DEĞİŞİM MADDELERİNİN MİKRO- KAPSÜLENMESİNDE KULLANILMASI

KASIM AKSOY

GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. CEMİL ALKAN)

Bu çalışmada, hidroksil, amin ve karboksil reaktif grupları bulunan sentetik polimerler ve biyo-uyumlu doğal polimerler kullanılarak parafin esaslı faz değıştiren maddelerin kompleks koaservasyon yöntemiyle mikrokapsüllenmesi gerçekleştirilmiştir. Kompleks koaservasyon metodunda, yağlı bir çekirdek madde polikasyon ve polianyon zıt yüklü iki polimer kolloid içerisinde emülsiyonlaştırılmakta ve oluşan polimer kompleks yapı ile kapsüllenmektedir. Polimer kompleks duvar yapının oluşumu, belirli pH değeriinde zıt yükle yüklenen polimerler arasındaki iyonik etkileşimler ile sağlanır. Bu sistemde önemli nokta, sistemin pH'nın polimer zincirlerindeki fonksiyonel grupların iyonik karakter gösterdiği değere ayarlanmasıdır. Bu çalışmada mikrokapsül duvar yapısını oluşturmak için polikasyon olarak kitosan, jelatin polimerleri, polianyon olarak polivinil alkol ve sodyum alginat polimerleri kullanılmıştır. Kitosan/sodyum alginat, polivinil alkol/jelatin ve kitosan/polivinil alkol duvarlı, n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan çekirdekli ısı depolama özellikli mikrokapsül üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimer duvar oranları kitosan/sodyum alginat polimer çifti için 1:1 ve 1:2, polivinil alkol/jelatin çifti için 1,5:1 ve kitosan/ polivinil alkol çifti için 1:2 olarak kullanılmıştır. Mikrokapsül duvar ve çekirdek madde oranı tüm mikrokapsüller için 1:1,5 olarak kullanılmıştır. Emülsiyon oluşturmak için farklı HLB (Hidrofilik-Lipofilik Denge) değeriine sahip Span 20, Tween 20, Tween 40 ve Tween 80 yüzey aktif maddeleri kullanılmıştır. Çalışma sonunda elde edilen mikrokapsüllerin ısı depolama ve yayma entalpileri ve sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı ile belirlenirken, kimyasal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile yapılmıştır. Mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutu ve parçacık boyut dağılımı parçacık boyutu analiz edici sistem (PSD) kullanılarak belirlenirken, morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

2015, 197 SAYFA

ANAHTAR KELİMELELER: Kompleks Koaservasyon, Faz Değıştiren Madde, Enerji Depolama, Mikrokapsül, Parafin, Fonksiyonel Grup

ABSTRACT

DOCTORATE THESIS

USEAGE OF POLYMERS HAVING FUNCTIONAL GROUPS FOR MICROENCAPSULATION OF PHASE CHANGE MATERIALS FOR THERMAL ENERGY STORAGE

KASIM AKSOY

GAZIOSMANPASA UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMİSTRY

(SUPERVISOR:) PROF.DR. CEMİL ALKAN

In this study, microencapsulation of parafinic phase change materials by complex coacervation method was carried out by using either synthetic or biocompatible natural polymers having hydroxyl, amine and carboxyl reactive groups. In complex coacervation method, an oil core material was emulsified in a polymer colloid containing polycation and polyanion polymer and encapsulated by polymer complex shell structure. Polymer complex shell structure of the microcapsules was formed by ionic interaction between the oppositely charged polymers at certain pH value. The important point is to adjust the pH to the value that the functional groups on polymer chains have ionic character. In this study, chitosan and gelatin as the polycation polymer, polyvinyl alcohol and sodium alginate as polyanion polymer was used to form the microcapsule wall structure. Production and characterization of heat-storing microcapsules with chitosan/sodium alginate, polyvinyl alcohol/gelatin and chitosan/polyvinyl alcohol wall and n-eicosane, n-hexadecane and n-octadecane core were carried out. Polymer wall material ratios were used as 1:1 and 1:2 for chitosan/sodium alginate, 1.5:1, for polyvinyl alcohol/gelatine, and 1:2 for chitosan/polyvinyl alcohol polymer pairs. Microcapsule wall/core material ratio was used as 1:1.5 for all microcapules. Span 20, Tween 20, Tween 40 and Tween 80 as surface active material having different HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) were used. The chemical characterization of microcapsules was made by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy method as heat storage and release enthalpies and temperatures of microcapsules was determined by a Differential Scanning Calorimeter (DSC). The morphology of microcapsules were analyzed Scanning Electron Microscopy (SEM) instruments as particle size and its distribution (PSD) were studied by particle sizer instrument.

2015,197 PAGE

KEYWORDS: Complex Coacervation, Phase Change Materials, Energy Storage, Mirocapsule, Paraffin, Functional Group.

ÖNSÖZ

Bu çalışmada faz değıştiren madde içeren ısı enerji depolama özellikli mikrokapsül üretimi, kompleks koaservasyon metoduyla gerçekleştirilmiştir. Kompleks koaservasyon metodunda, yağlı bir çekirdek madde hidrofilik karakterli zıt yüklü iki polimer olan polianyon ve polikasyon polimer çözeltisi içerisinde emülsiyonlaştırılmakta ve polimerler tarafından kapsüllenmektedir. Polimerce zengin duvar oluşumu ise pH değışimiyle sağlanmaktadır. Bu sistemde önemli nokta, sistemin pH'nın polianyon polimerinin negatif, polikasyon polimerin pozitif yüklü olacağı pH aralığında olmasıdır. Böylece zıt yüklü polimer makromolekülleri arasında gerçekleşen kompleks yapı ile kapsül duvar yapısı oluşturulmaktadır. Bu kapsamda üretilen ısı enerji depolama özellikli mikrokapsüller farklı alanlarda ısı düzenleme amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar.

Doktora çalışmamın her aşamasında bilimsel destek ve katkılarıyla çalışmalarına yön veren, bana farklı bakış açıları kazandıran, çalışma azmi ve moral veren çok kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Cemil ALKAN'a teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Ders ve tez dönemlerinde benden katkılarını esirgemeyen Sayın hocam Prof. Dr. Ahmet SARI'ya ve üretimini yaptığım malzemelerin FTIR spektroskopisi analizlerini gerçekleştirmem için olanak sağlayan sayın hocam Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmaların yapılmasında ve çalışmanın her safhasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Derya KAHRAMAN DÖĞÜŞCÜ, Arş. Gör Recep TAŞ, Ayşe ALTINTAŞ ve Dr. Alper BİÇER'e teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde bana maddi ve manevi her türlü desteği veren canım aileme ve sevgili eşime en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

KASIM AKSOY

1 Eylül 2015

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Mikrokapsül Ve Mikrokapsül Yöntemleri	3
2.1.1. Mikrokapsül Nedir	3
2.1.2. Mikrokapsül Morfolojileri.....	5
2.1.3. Mikrokapsül Üretim Yöntemleri	6
2.1.3.1. Kimyasal Yöntemler	7
2.1.3.1.1. Ara Yüzey Polimerizasyonu	7
2.1.3.1.2. Emülsiyon Polimerizasyonu	8
2.1.3.1.3. İn-situ Polimerizasyon	9
2.1.3.1.4. Faz Ayrımı Metodu (Koaservasyon)	9
2.1.3.1.4.1. Basit Koaservasyon.	10
2.1.3.1.4.2. Kompleks Koaservasyon.	10
2.1.3.1.5. Süperkritik Akışkan Yöntemi.....	12
2.1.3.1.6. Moleküler Kapsülleme Yöntemi	12
2.1.3.2. Mekanik Yöntemler	13
2.1.3.2.1. Püskürterek Kurutma (Spray-Dry) Yöntemi	13
2.1.3.2.2. Soğutarak Kurutma Yöntemi	14
2.1.3.2.3. Sıcak Eriyik Mikrokapsülasyonu/Ekstrüder Yöntemi.....	14
2.1.3.2.4. Santrifuj Yöntemi.....	14
2.1.3.2.5. Rotasyonel Süspansiyon Ayırma /Döner Disk Metodu	15
2.1.3.2.6 Akışkan Yatak Yöntemi	15
2.2. Enerji Depolama Tipleri	15

2.2.1. Duyulur Isı Depolama	18
2.2.2. Gizli Isı Depolama (GID)	19
2.2.3. FDM'lerin Sınıflandırılması.....	20
2.2.3.1. Tuz Hidratlar	21
2.2.3.2. Parafinler	23
2.2.3.3. Yağ Asitleri	25
2.2.3.4. Ötektik Karışımlar	27
2.2.3.5. Tuz hidrat Ötektik Karışımlar	28
2.2.3.6. Yağ Asidi Ötektik Karışımları.....	29
2.2.4. FDM'lerin Uygulama Alanları.....	30
2.2.4.1. FDM'lerin Teknik Uygulamalarda Kullanımı	31
2.2.4.2. FDM'lerin Yüksek Teknoloji Ürünlerinde Kullanımı	32
2.2.4.3. FDM'lerin Tıp'da Kullanımı	32
2.2.4.4. FDM'lerin Tekstil Ürünlerinde Kullanımı.....	33
3. LİTERATÜR ÖZETİ	34
3.1. Faz Değiştiren Madde İçeren Mikro kapsül Üretimi Üzerine Çalışmalar ...	34
3.2. Kompleks Koaservasyon Metodu Kullanılarak Mikro kapsül Üretimi Üzerine Çalışmalar.....	55
4. MATERYAL ve METOT	64
4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddeler.....	64
4.2. Çalışmada Kullanılan Duvar Polimerlerinin Özellikleri	66
4.2.1. Kitosan	66
4.2.2. Sodyum Alginat	69
4.2.3. Jelatin	71
4.2.4. Polivinil Alkol.....	72
4.3. Çalışmada Kullanılan Yüzey Aktif Maddelerin (Emülgatör) Özellikleri ..	74
4.4. Çalışmada Kullanılan Diğer Kimyasalların Özellikleri	76
4.5. Faz değiştiren madde içeren mikrokapsülün üretimi	77
4.6. Mikro kapsül Karakterizasyonu	80
4.6.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	80
4.6.2. Parçacık Boyutu Analizi (PSD) Analizi	81
4.6.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopi Analizi.....	81

4.6.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi.....	83
5. BULGULARI VE TARTIŞMA	85
5.1. DSC Isıl Analiz Sonuçları	85
5.1.1. Mikrokapsüllerin DSC Isıl Analizleri	85
5.1.2. Mikrokapsüllerin FT-IR ile kimyasal karakterizasyonu.....	114
5.1.3. Mikrokapsüllerin Parçacık boyut analiz sonuçları	140
5.1.4. Mikrokapsüllerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	161
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	174
7. KAYNAKLAR.....	179
8. ÖZGEÇMİŞ	196

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
g	Gram
kg	Kilogram
m^2	Metrekare
m^3	Metreküp
d	Devir
dk	Dakika
cp	Sentipoise
s	Saniye
h	Saat
mm	Milimetre
cm	Santimetre
mg	Miligram
m	Madde miktarı
K	Kelvin
C_k	Katı haldeki özgül ısı (kJ/kgK)
C_s	Sıvı haldeki özgül ısı (kJ/kgK)
H_E	Erime gizli ısı (kJ/kg)
T_e	Erime sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_o	Başlangıç sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_s	Son sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
Q	Isı
C_p	Isı kapasitesi (kJ/kgK)
ΔT	Sıcaklık farkı ($^{\circ}\text{C}$)
v	Madde hacmi
ρ	Yoğunluk (g/cm ₃)
N	Newton
J	Joule

kJ	Kilojoule
µm	Mikrometre
%	Yüzde
cm ⁻¹	Dalga sayısı

Kısaltmalar

Açıklama

FDM	Faz Değişim Maddesi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
PMMA	Polimetil Metakrilat
FT-IR	Fourier Transform Infrared
MİK	Mikrokapsül
KİT	Kitosan
JEL	Jelatin
SA	Sodyum Alginat
PVA	Polivinil Alkol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi
TG	Termogravimetri
e.n	Erime Noktası

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Mikrokapsül yapısına ait şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.2. Mikrokaspüllere ait örnek SEM görüntüsü	4
Şekil 2.3. Mikrokapsüllerin morfolojik görüntüleri.....	5
Şekil 2.4. Mikrokapsül üretim yöntemleri	6
Şekil 2.5. Basit koaservasyon yöntemiyle mikrokapsül üretiminin şematik gösterimi.	10
Şekil 2.6. Kompleks koaservasyon yöntemiyle mikrokapsül üretiminin şematik gösterimi.	11
Şekil 2.7. Püskürtülerek kurutma yönteminin şematik görüntüsü.	14
Şekil 2.8. Kapsül içerisindeki FDM'lerinin ısı absorblaması ve yayılmasının şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.9. Bazı maddelerin birim ünite başına enerji depolama kapasiteleri	20
Şekil 2.10. Isıl enerji depolama amacıyla kullanılan FDM'lerin sınıflandırılması.....	21
Şekil 2.11. FDM'lerin kullanıldığı bazı uygulamalar.....	31
Şekil 4.1. Kitin ve kitosanın yapısal formülü	66
Şekil 4.2. Kitinin deasetilasyonu	67
Şekil 4.3. Sodyum alginatın kimyasal yapısı	69
Şekil 4.4. Polivinil alkolün kimyasal yapısı.....	73
Şekil 4.5. Yüzey aktif maddenin kimyasal yapısı	74
Şekil 4.6. Yüzey aktif maddenin sınıflandırılması.....	75
Şekil 4.7. Emülsiyon sistemi.....	77
Şekil 4.8. Mikrokapsül sentez aşamaları	78
Şekil 4.9. Sodyum alginat ve kitosan polimerleri arasındaki iyonik ve çapraz bağlayıcı ile etkileşimleri.	82
Şekil 4.10. Jelatin ve polivinil alkol polimerleri arasındaki iyonik ve çapraz bağlayıcı ile etkileşimleri.	82
Şekil 4.11. Kitosan ve polivinil alkol polimerleri arasındaki iyonik	

ve çapraz bağlayıcı ile etkileşimleri	83
Şekil 4.12. DSC eğrisi üzerinde faz değişim sıcaklığı ve erime entalpisinin belirlenmesi	84
Şekil 5.1. N-Eykosan,N-hekzadekan ve N-oktadekan'nın DSC termogramı....	85
Şekil 5.2. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül 1 ve mikrokapsül 2'ye ait DSC eğrisi	87
Şekil 5.3. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül 3 ve mikrokapsül 4'e ait DSC eğrisi	88
Şekil 5.4. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül 5 ve mikrokapsül 6'ya ait DSC eğrisi.....	89
Şekil 5.5. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül 7 ve mikrokapsül 8'e ait DSC eğrisi	90
Şekil 5.6. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 9 ve mikrokapsül 10'a ait DSC eğrisi.....	91
Şekil 5.7. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 11 ve mikrokapsül 12'ye ait DSC eğrisi.....	92
Şekil 5.8. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 13 ve mikrokapsül 14'e ait DSC eğrisi	93
Şekil 5.9. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 15 ve mikrokapsül 16'ya ait DSC eğrisi.....	94
Şekil 5.10. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 17 ve mikrokapsül 18'e ait DSC eğrisi.....	95
Şekil 5.11. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 19 ve mikrokapsül 20'ye ait DSC eğrisi.....	96
Şekil 5.12. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 21 ve mikrokapsül 22'ye ait DSC eğrisi.....	97
Şekil 5.13. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 23 ve mikrokapsül 24'e ait DSC eğrisi.....	98
Şekil 5.14. PVA/jelatin/n-eykosan mikrokapsül 25 ve mikrokapsül 26'ya ait DSC eğrisi.....	101
Şekil 5.15. PVA/jelatin/n-eykosan mikrokapsül 27 ve mikrokapsül 28'e ait DSC eğrisi	102

Şekil 5.16. PVA/jelatin/n-hekzadekan mikrokapsül 29 ve mikrokapsül 30'a ait DSC eğrisi	103
Şekil 5.17. PVA/jelatin/n-hekzadekan mikrokapsül 31 ve mikrokapsül 32'ye ait DSC eğrisi.....	104
Şekil 5.18. PVA/jelatin/n-oktadekan mikrokapsül 33 ve mikrokapsül 34'e ait DSC eğrisi	105
Şekil 5.19. PVA/jelatin/n-oktadekan mikrokapsül 35 ve mikrokapsül 36'ya ait DSC eğrisi.....	106
Şekil 5.20. Kitosan/PVA/n-eykosan mikrokapsül 37 ve mikrokapsül 38'e ait DSC eğrisi	108
Şekil 5.21. Kitosan/PVA/n-eykosan mikrokapsül 39 ve mikrokapsül 40'a ait DSC eğrisi.....	109
Şekil 5.22. Kitosan/PVA/n-hekzadekan mikrokapsül 41 ve mikrokapsül 42'ye ait DSC eğrisi.....	110
Şekil 5.23. Kitosan/PVA/n-hekzadekan mikrokapsül 43 ve mikrokapsül 44'e ait DSC eğrisi.....	111
Şekil 5.24. Kitosan/PVA/n-oktadekan mikrokapsül 45 ve mikrokapsül 46'ya ait DSC eğrisi.....	112
Şekil 5.25. Kitosan/PVA/n-oktadekan mikrokapsül 47 ve mikrokapsül 48'e ait DSC eğrisi.....	113
Şekil 5.26. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül 1-4, n-eykosan, kitosan ve sodyum alginata ait FT-IR spektrumları.	117
Şekil 5.27. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül 5-8, n-eykosan, kitosan ve sodyum alginata ait FT-IR spektrumları	119
Şekil 5.28. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 9-12, n-hekzadekan, kitosan ve sodyum alginata ait FT-IR spektrumları	121
Şekil 5.29. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 13-16, n-hekzadekan, kitosan ve sodyum alginata ait FT-IR spektrumları	123
Şekil 5.30. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 17-20, n-oktadekan, kitosan ve sodyum alginata ait	

FT-IR spektrumları	125
Şekil 5.31. Kitosan/sodyum alginat/ n-oktadekan mikrokapsül 21-24, n-oktadekan, kitosan ve sodyum alginat'a ait FT-IR spektrumları	127
Şekil 5.32. PVA/jelatin/ n-eykosan mikrokapsül 25-28, n-eykosan, PVA ve jelatine ait FT-IR spektrumları	129
Şekil 5.33. PVA/jelatin/n-hekzadekan mikrokapsül 29-32, n-hekzadekan, PVA ve jelatine ait FT-IR spektrumları.....	131
Şekil 5.34. PVA/Jelatin/n-oktadekan mikrokapsül 33-36, n-oktadekan, PVA ve jelatine ait FT-IR spektrumları	133
Şekil 5.35. Kitosan/PVA/n-eykosan mikrokapsül 37-40, n-eykosan, kitosan ve PVA'le ait FT-IR spektrumları.....	135
Şekil 5.36. Kitosan/PVA/n-hekzadekan mikrokapsül 41-44, n-hekzadekan, kitosan ve PVA'le ait FT-IR spektrumları	137
Şekil 5.37. Kitosan/PVA/n-oktadekan mikrokapsül 45-48, n-oktadekan, kitosan ve PVA'le ait FT-IR spektrumları	139
Şekil 5.38. Kitosan/sodyum alginat /n-eykosan mikrokapsül 1-4'e ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.	141
Şekil 5.39. Kitosan/sodyum alginat /n-eykosan mikrokapsül 5-8'e ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.	142
Şekil 5.40. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 9-12'ye ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.....	144
Şekil 5.41. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 13-16'ya ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.	145
Şekil 5.42. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 17-20'ye ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.	147
Şekil 5.43. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 21-24'e ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.....	148
Şekil 5.44. PVA/jelatin/n-eykosan mikrokapsül 25-28'e ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.....	152
Şekil 5.45. PVA/jelatin/n-hekzadekan mikrokapsül 29-32'ye ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.	153

Şekil 5.46. PVA/jelatin/n-oktadekan mikrokapsül	
33-36'ya ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.	154
Şekil 5.47. Kitosan/PVA/n-eykosan mikrokapsül	
37-40'a ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.....	157
Şekil 5.48. Kitosan/PVA/n-hekzadekan mikrokapsül	
41-44'e ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.....	158
Şekil 5.49. Kitosan/PVA/n-oktadekan mikrokapsül	
45-48'e ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.....	159
Şekil 5.50. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül	
1-4'e ait SEM görüntüsü	162
Şekil 5.51. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül	
5-8'e ait SEM görüntüsü	163
Şekil 5.52. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül	
9-12'ye ait SEM görüntüsü.....	164
Şekil 5.53. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül	
13-16'ya ait SEM görüntüsü.....	165
Şekil 5.54. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül	
17-20'ye ait SEM görüntüsü.....	166
Şekil 5.55. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül	
21-24'e ait SEM görüntüsü.....	167
Şekil 5.56. PVA/jelatin/n-eykosan mikrokapsül	
25-28'e ait SEM görüntüsü.....	168
Şekil 5.57. PVA/jelatin/n-hekzadekan mikrokapsül	
29-32'ye ait SEM görüntüsü.....	169
Şekil 5.58. PVA/jelatin/n-oktadekan mikrokapsül	
33-36'ya ait SEM görüntüsü.....	170
Şekil 5.59. Kitosan/PVA/n-eykosan mikrokapsül	
37-40'a ait SEM görüntüsü.....	171
Şekil 5.60. Kitosan/PVA/n-hekzadekan mikrokapsül	
41-44'e ait SEM görüntüsü.....	172
Şekil 5.61. Kitosan/PVA/n-oktadekan mikrokapsül	
45-48'e ait SEM görüntüsü.....	173

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Mikrokapsülasyon tekniklerine göre partikül boyutları	7
Çizelge 2.2. Enerji Depolama Çeşitleri	16
Çizelge 2.3. Bazı duyulur ısı depolama maddelerinin 300 K sıcaklığındaki ısı-fiziksel özellikleri.....	19
Çizelge 2.4. Tuz Hidratların avantaj ve dezavantajları	22
Çizelge 2.5. Bazı tuz hidratların ısı özellikleri.....	22
Çizelge 2.5. (Devamı) Bazı tuz hidratların ısı özellikleri	23
Çizelge 2.6. Parafinlerin avantaj ve dezavantajları.....	24
Çizelge 2.7. Parafinlerin erime noktaları ve erime gizli ısıları.....	25
Çizelge 2.8. Yağ Asitlerinin avantaj ve dezavantajları	26
Çizelge 2.9. Yağ asitlerinin erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları.....	26
Çizelge 2.9. (Devamı) Yağ asitlerinin erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları.	27
Çizelge 2.10. Tuz hidrat ötektik karışımlar.....	28
Çizelge 2.11. Yağ asidi ötektik karışımlarının ısı-fiziksel özellikleri.....	29
Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan parafinlerin karbon sayısı ve ısı enerji depolama özellikleri	64
Çizelge 4.2. Çalışmada duvar materyali olarak kullanılan polimerler, çözücüler ve sahip oldukları reaktif grupları.	65
Çizelge 4.3. Alginik asitin molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesi	69
Çizelge 4.4. Polivinil alkol'ün tipi ve molekül ağırlığı.....	72
Çizelge 4.5 Çalışmada kullanılan yüzey aktif maddeler.	75
Çizelge 4.6. Çalışmada kullanılan diğer kimyasallar ve amaçları.	76
Çizelge 4.7. Çalışma kapsamında kullanılan duvar, çekirdek madde, yüzey aktif madde ve çapraz bağlayıcı ve miktarları.	79
Çizelge 4.7. (Devamı) Çalışma kapsamında kullanılan duvar, çekirdek madde, yüzey aktif madde ve çapraz bağlayıcı ve miktarları.....	80
Çizelge 4.8. DSC analiz cihazının teknik özellikleri ve ısı analiz şartları.....	84
Çizelge 5.1. Faz değiştiren maddelerin DSC analizleri ile belirlenen ısı enerji depolama özellikleri	86

Çizelge 5.2. Kitosan/Sodyum Alginat duvarlı mikrokapsüllerin DSC analizleri ile belirlenen ısı enerji depolama özellikleri.....	100
Çizelge 5.3. PVA/Jelatin duvarlı mikrokapsüllerin DSC analizleri ile belirlenen ısı enerji depolama özellikleri.....	107
Çizelge 5.4. Kitosan/PVA duvarlı mikrokapsüllerin DSC analizleri ile belirlenen ısı enerji depolama özellikleri.....	114
Çizelge 5.5. Parafinler ve polimerlere ait FT-IR spektrum bilgileri.....	115
Çizelge 5.6. Kitosan/ Sodyum Alginat duvar yapılı parafin (n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan) içerikli mikrokapsül 1-24'e ait parçacık boyutları..	150
Çizelge 5.7. PVA/ Jelatin duvar yapılı parafin (n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan) içerikli mikrokapsül 25-36'ya ait parçacık boyutları.	155
Çizelge 5.8. Kitosan/PVA duvar yapılı parafin (n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan) içerikli mikrokapsül 37-48'e ait parçacık boyutları.	160

1. GİRİŞ

Enerjinin depolanması, enerjinin üretilmesi ile tüketilmesi arasındaki köprü görevi üstlenmektedir. Enerjinin kullanıldığı alanlarda oluşan atık enerjinin depolanması ve belirli zamanlarda enerji verebilen yenilenebilir enerji kaynaklarının enerjisinin depolanması, enerji temin zamanı ile talebi arasında doğabilecek farkı gidermeyi amaçlamaktadır. Enerji depolama ile enerji sistemlerinin verimliliğini arttırılabilmekte ve enerji tasarrufu sağlanabilmektedir. Enerjinin depolanması ile yardımcı enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç azaltılabilmektedir. Böylece, değerli olan fosil yakıt rezervleri (kömür, petrol ve doğal gaz gibi) daha az tüketilmektedir.

Günümüzde, özellikle teknoloji uzmanları ve bilim adamları enerji depolama ile ilgili yoğun bir şekilde çalışmaktadırlar. Enerji depolama üzerine yapılan çalışmaların temel amacı, enerjinin en verimli şekilde depolanması ve ihtiyacı karşılayabilecek şekilde efektif dönüşünün geliştirilmesidir.

Enerjinin verimli şekilde depolanması ve etkin bir biçimde kullanılmasında enerji depolama metodu önemli bir rol oynamaktadır. Enerji depolama metodu verimli ekonomik ve güvenli bir metottur. Enerji mekanik, elektrik, kimyasal ve ısı enerjisi depolama gibi farklı şekillerde depolanabilmekte olup, bu enerji depolama yöntemleri arasında en verimli ve ekonomik olanı ısı enerjisi depolama yöntemidir. Isı enerjisi depolama, duyulur ve gizli ısı enerjisi olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilir. Gizli ısı depolama; yüksek ısı depolama yoğunluğu ve küçük sıcaklık aralığında ısı yükleme ve boşaltma özelliklerinden dolayı ısı enerjisi depolama yöntemleri arasında en dikkat çekici metottur. Gizli ısı depolamada enerji, bir faz değişim maddesi (FDM)'nin erimesi sırasında depolanmakta donması esnasında da geri kazanılmaktadır.

Faz değişim maddesi faz değiştirme aralığı olarak bilinen belirli bir sıcaklık aralığında bir fazdan başka bir faza geçiş yapan maddedir. Ortam sıcaklığı maddenin erime sıcaklığına kadar yükseldiğinde, erimeye başlayan ve erime süresi boyunca ortamdaki ısı soğutan, tam tersi durumda, sıcaklık maddenin katılma noktasına kadar düştüğünde ise katılma süresinde depoladığı bu ısıyı ortama geri verebilen maddelerdir. FDM'ler gizli ısı kapasitesi oldukça yüksek materyaller olup pek çok alanda ısı enerjisi depolama materyali olarak kullanılmaktadırlar (Boan, 2005; Mondal, 2008).

Faz değiştiren madde kullanılarak gizli ısı enerji konusunda yapılan çalışmaların büyük bir kısmı, yeni tip FDM’lerin geliştirilmesi ve bunların farklı iklim koşullarına göre enerji depolama için ısıl karakteristiklerinin iyileştirilmesi üzerine odaklanmıştır. FDM’lerin kullanım alanlarını genişletmek için bu maddelerin kullanım alanının gereksinimlerini karşılayacak nitelikte depolanması gerekir. Bu amaçla FDM’lerin polimer ve metal yapılar içersinde depolanması sağlanabilmektedir. Ancak son yıllarda yapılan alışmalar, FDM’lerin polimer yapılar içersinde kapsüllenmesi konusuna yoğunlaşmıştır.

Dünya’daki en temiz, en ucuz ve en kolay temin edilebilen enerji, tasarruf edilen enerjidir (Tarakoğlu, 2010). Enerji tasarrufunun ve verimliliğinin artırılması, yeni enerji kaynaklarının devreye sokulmasından daha ekonomiktir (Yılmaz, 2008). Bu amaçla özellikle son yıllarda enerjiyi daha verimli kullanmak amaçıyla faz değiştiren maddelerin kullanımı önem kazanmış ve kısa süreli enerji depolamalarda FDM kullanımı yaygınlaşmıştır. FDM’ler kullanım alanına göre doğrudan veya kapsüllenmiş halde kullanılabilirler (Mondal, 2008). FDM’lerin kapsllenmesindeki amaç, maddenin dış ortamdan korunacak bir yapı içinde faz değiştirmesini gerçekleştirmesidir. Böylece hem FDM’nin artan yüzey alanı sayesinde ısı iletimi arttırılmış olur hem de kullanımı kolaylaşır (Konuklu, 2008).

Bu çalışmada, farklı kullanım alanlarında ısıl enerji depolama malzemesi olarak, ısıl konforu arttırma veya enerjiyi daha verimli kullanmak amaçıyla kullanılabilir mikrokapsüllenmiş FDM retimi amaçlanmıştır. Çalışmada kompleks koaservasyon metoduyla farklı duvar yapıları parafin içerikli mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ilk olarak kompleks koaservasyon metoduyla Kitosan/Sodyum Alginat, Polivinil Alkol(PVA)/Jelatin ve Kitosan/ Polivinil Alkol(PVA) duvarlı, n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan çekirdekli mikrokapsüller üretilmiştir. İkinci olarak üretilen bu mikrokapsüller karakterize edilmiştir. Bu bölümde enerji depolama, mikrokapsüller, mikrokapsüllenmiş parafinler ve kompleks koaservasyon metotları hakkında detaylı bilgiler verilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1.Mikrokapsül Ve Mikrokapsül Üretim Yöntemleri

2.1.1. Mikrokapsül Nedir?

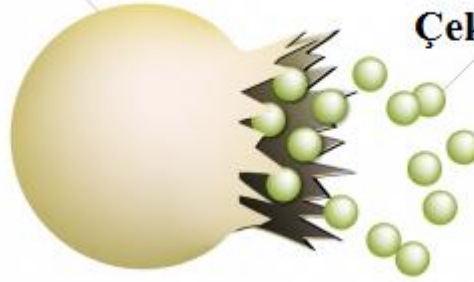
Mikrokapsül inert bir kabuk (duvar) içerisine bir katı, sıvı damlası veya gazın mikro boyutlu olarak kapsüllenmesi ile elde edilen üründür. Maddenin söz konusu kabuğun içerisine kapsüllenmesindeki amaç onu uygun olmayan çevre koşullarına karşı korumak veya kullanım alanına göre uzun süreli veya kontrollü salınımını gerçekleştirmesini sağlamaktır (Boan, 2004; Ghosh, 2006, Alay, 2010). Mikrokapsüller, küçük partikülleri veya damlacıkları kabuk yapı ile kaplayarak küçük mikro boyutlu kapsüller oluşturup; birçok yararlı özellik vermek amacıyla üretilmiş maddelerdir (Övez, 2002).

Doğada bir maddenin çevresel etkenlerden korunması amacıyla kapsül içerisine yerleştirildiği mikro ve makro boyutlu kapsül örnekleri mevcuttur. Makro boyutlu kapsüllere örnek olarak yumurta veya tohumlar, mikro boyutlu doğal kapsüllere örnek olarak hücre verilmektedir. Mikrokapsülasyonların gelişimi ilk olarak karbon kopya kağıdı üretiminde kullanılan boya içeren kapsüllerin üretimi ile başlamıştır. Farmakoloji endüstrisinde mikrokapsülasyon tekniği uzun yıllardır kullanmakta. Son zamanlarda mikrokapsülasyon tekniği tarım, gıda, kozmetik ve tekstil gibi farklı alanlarda uygulama alanı bulmuştur. Mikrokapsülasyon ile farklı tipte materyallerin özelliklerinin kombine edilme olanağı elde edilmektedir (Boan, 2004; Ghosh, 2006; Alay, 2010).

Mikrokapsüller çekirdek ve duvar olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Şekil 2.1’de mikrokapsülün yapısı gösterilmiştir. Kapsüllenen çekirdek maddesi genellikle bir sıvı ve katı olup, çözelti, emülsiyon ve dispersiyon olarak kullanılmaktadır. Çekirdek maddenin onu çevreleyecek duvar maddesi ile uyumu mikrokapsülasyonun verimliliğini geliştirmek için en önemli ölçüttür. Ayrıca çekirdek maddesinin boyutu difüzyon, geçirgenlik ve kontrollü salınım uygulamalarında önemli rol oynamaktadır.

Mikrokapsüller mikro boyutludur ve ideal yapıları mikro kapsüller küresel veya düzgün tanecikli şekillere sahiptirler (Ghosh, 2006; Alay, 2010). Mikrokapsül boyutu 1µm’den 1mm’ye (=1000µm) kadar, kapsül hazırlanışı sırasındaki kullanılan materyal ve yönteme göre değişiklik gösterir. Parçacık boyutu 1000 µm’den büyük kapsüller makro-kapsüller, 1 µm’den küçük olanlar ise nanokapsüller olarak tanımlanır (Konuklu, 2008).

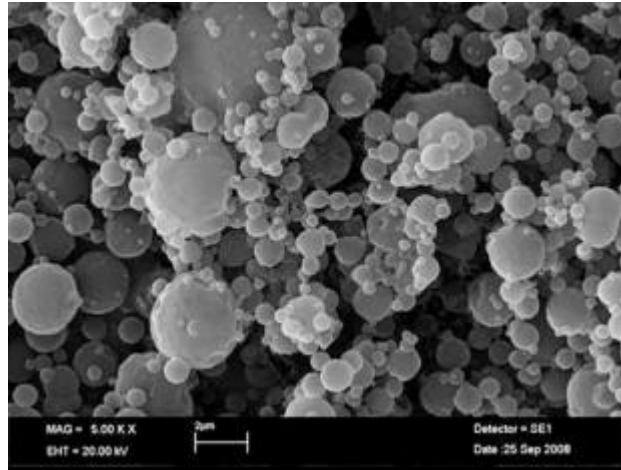
Duvar Materyali



Çekirdek Madde

Şekil 2.1. Mikrokapsül yapısına ait şematik gösterimi (Anonim, 2013)

Uygulama alanına göre boyarmadde, monomer, katalizör, antimikrobiyal madde, koku maddesi, faz değıştiren madde gibi pek çok çekirdek maddesi kapsüllenebilmektedir. Duvar maddesi olarak ise doğal ya da sentetik polimerler kullanılmaktadır (Ghosh, 2006; Alay, 2010). Örnek olarak Şekil 2.2’de Alkan ve arkadaşları 2011 yılında üretmiş olduğu PMMA duvarlı n-eykosan çekirdekli mikrokapsüle ait taramalı elektron mikroskopi (SEM) görüntüsü verilmiştir.



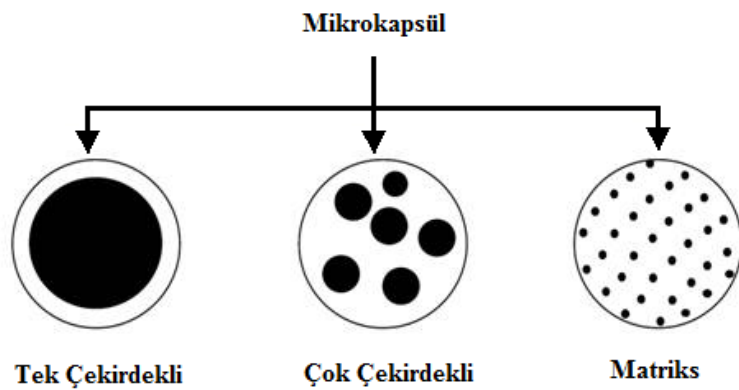
Şekil 2.2. Mikrokapsüllere ait örnek SEM görüntüsü (Alkan ve ark., 2011)

Çekirdek maddeyi dış ortam şartlarından korumak, kontrollü bir şekilde istenilen ortama salmak gibi temel amaçları yerine getirmek için kullanılmakta olan mikrokapsülasyon tekniğı bahsedilen temel özellikleri yanında geniş bir uygulama alanı için pek çok avantajıda beraberinde sunmaktadır. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir (Ghosh, 2006):

- Kullanılacakları çevre koşullarına uyumlu olmayan bazı maddeleri bu çevre koşullarında korumak
- Toksik maddeleri uygun ve güvenli bir ortamda tutmak
- Sıvıları katı form içerisinde tutmak
- Çekirdek maddenin buharlaşma ve difüzyon hızını düşürmek
- Kontrollü, uzun süre korunabilir ve zamanlanmış bir salınım gerçekleştirmek
- Oksidasyon gibi parçalayıcı reaksiyonları önlemek
- Koku veya tatları maskelemek
- Amaca yönelik madde salınımı gerçekleştirmek

2.1.2. Mikrokapsül Morfolojileri

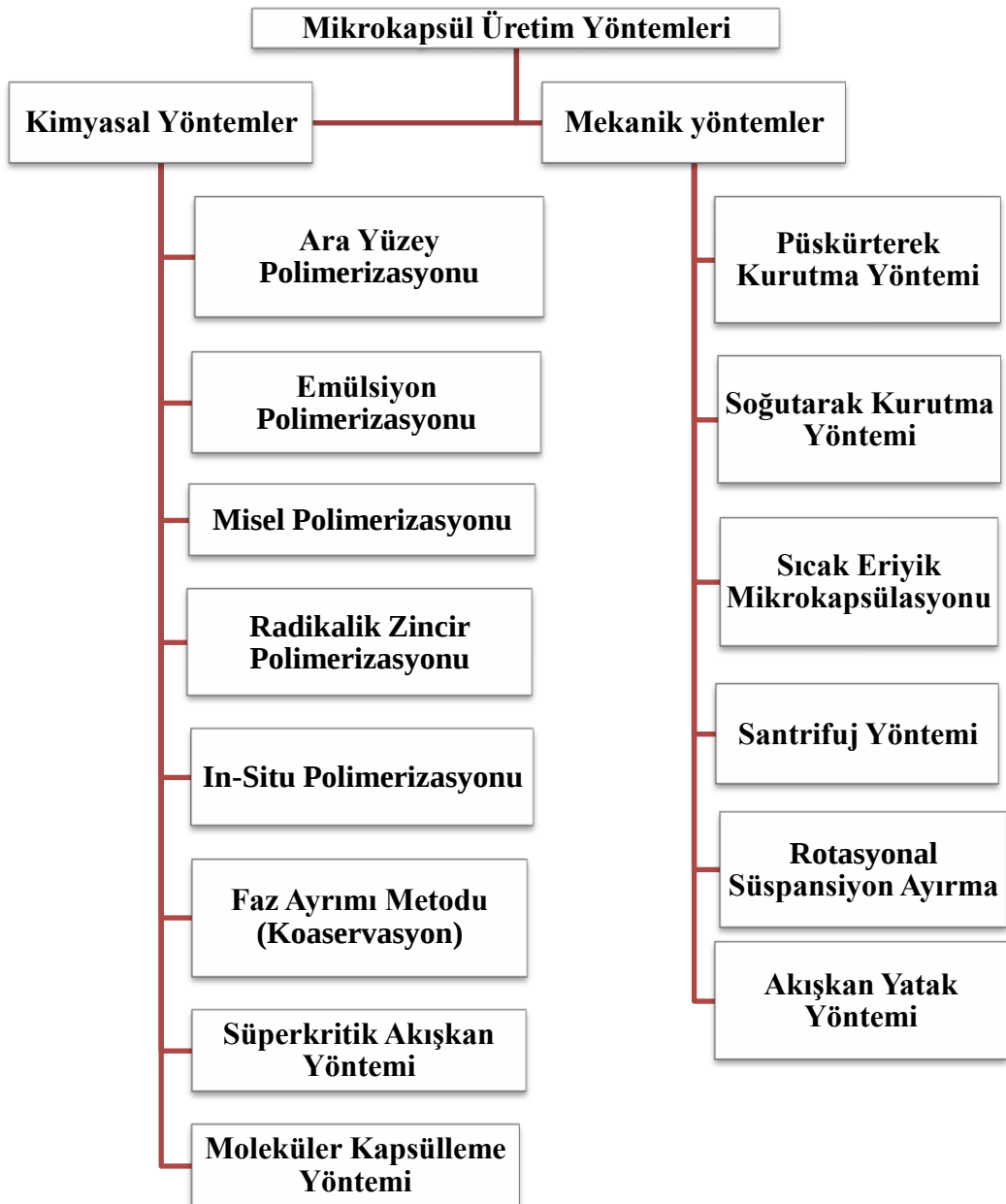
Mikrokapsüllerin morfolojisi çekirdek maddesini yapısına ve duvar materyalinin birikim işlemine göre değişebilmektedir. Genel olarak mikrokapsüller morfolojilerine göre tek çekirdekli, çok çekirdekli ve matriks olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Tek çekirdekli mikrokapsüller çekirdek etrafına sarılmış bir duvar maddeden oluşurken çok çekirdekli mikrokapsüller duvar içerisine yerleşmiş çok sayıda çekirdek maddesinden oluşmaktadır. Matriks mikrokapsüllerde ise çekirdek madde duvar içerisinde homojen bir şekilde dağılmış olarak bulunmaktadır (Ghosh, 2006; Alay, 2010). Şekil 2.3’de mikrokapsüllerin morfolojik görüntüleri şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.3. Mikrokapsüllerin morfolojik görüntüleri

2.1.3. Mikrokapsül Üretim Yöntemleri

Mikrokapsül üretim yöntemleri genel olarak kimyasal ve mekanik üretim yöntemi olarak sınıflandırılmaktadır. Şekil 2.4’de sık kullanılan kimyasal ve mekanik mikrokapsülasyon teknikleri verilmiştir. Mikrokapsülasyon tekniğinin seçiminde, çekirdek materyalinin tipi, istenilen partikül boyutu, duvar materyalinin geçirgenliği vb. özellikler dikkate alınmaktadır. Çizelge 2.1’de mikrokapsülasyon tekniklerine göre elde edilen kapsüllerin partikül boyutları yer almaktadır (Ghosh, 2006).



Şekil 2.4. Mikrokapsül üretim yöntemleri

Çizelge 2.1. Mikrokapsülasyon tekniklerine göre partikül boyutları

Mikrokapsülasyon Tekniği	Partikül Boyutu (µm)
Ekstrüder	250–2500
Püskürterek Kurutma	5–5000
In-situ Polimerizasyon	0.5–1100
Ara Yüzey Polimerizasyonu	0.5–1000
Koaservasyon	2–1200
Döner Disk Metodu	5–1500
Akışkan Yatak Yöntemi	20–1500

Bu bölümde söz edilen mikrokapsül üretim yöntemleri kısaca tanıtılacak ve çalışmada kullanılacak olan fiziko-kimyasal yöntemlerden biri olan kompleks koaservasyon yöntemi ayrıntılı bir şekilde verilecektir.

2.1.3.1. Kimyasal Yöntemler

2.1.3.1.1. Ara yüzey polimerizasyonu

Ara yüzey polimerizasyonu iki faz arasındaki yüzeyde meydana gelmektedir. Bu işlemde monomerlerden biri ve çekirdek materyali bir çözügen içerisinde çözülürken diğer monomer de ikinci bir çözügen içerisinde çözülür. Ara yüzey polimerizasyonu, birbirini ile karışmayan iki sıvı fazın ara yüzeyinde çeşitli monomerlerin birbirleri ile reaksiyona girerek dispers fazı hapsedecek şekilde film oluşturması işlemidir. Duvar polimerinin sentezi için genellikle iki reaktif monomer bulunmaktadır. Reaksiyonun başlatılması için katalizör ilave edilir. Ayrıca su/yağ emülsiyonunun oluşması için uygun bir emülgatörün stabilizatör olarak ilavesi gerekmektedir. Monomerler birlikte difüze olup ara yüzeyde ince bir kaplama oluşturacak şekilde polimerleşmektedir. Ortalama polimerizasyon derecesi; monomerlerin reaktifliğine, konsantrasyonlarına, fazları oluşturan maddelere ve ortam sıcaklığına bağlıdır. Polimerizasyon reaksiyonu monomerler tükenince sona ermektedir (Celep, 2007).

2.1.3.1.2. Emülsiyon polimerizasyonu

Faz değıştiren maddelerin kapsüllenmesinde en fazla kullanılan yöntemlerden biri olan emülsiyon polimerizasyonun ilk aşamasında, kapsüllenecek maddenin yapısına göre su içinde yağ veya yağ içinde su emülsiyonu oluşturulur. Çekirdek madde ve monomerlerden oluşan emülsiyon ortamına başlatıcı ilave edilir ve reaksiyon ortamı başlatıcının bozunma sıcaklığına kadar ısıtılır. Bu sırada yüksek devirlerde (2000-3000 d/dk) mekanik karıştırma yapılmaktadır. Bu emülsiyon stabilizesinin korunması açısından gereklidir.

Serbest radikal emülsiyon polimerizasyon mekanizması şu şekilde özetlenebilir: Bir monomer bir yüzey aktif madde (emülsiyonlaştırıcı) ile su içerisinde büyük monomer damlaları (monomer droplet) oluşturacak şekilde disperse edilir veya emülsiyonlaştırılır. İlave edilen daha fazla yüzey aktif madde su içinde miselleri oluşturur. Az miktarda monomer, monomer damlasından ayrılarak su içerisinde misellere nüfuz eder. Suda çözünebilen bir başlatıcı su fazına ilave edilir ve miseller içerisindeki monomer ile reaksiyona girer (Smith-Ewart birinci zaman aralığı). Misellerin toplam yüzey alanı, büyük monomer damlalarınınkinden daha büyüktür, bu yüzden başlatıcı büyük monomer damlaları yerine misellerle reaksiyona girer. Misel içindeki monomer çabuk bir şekilde polimerize olur ve zincir büyümesi sonlandırılır. Bu noktada monomer ile şişirilmiş misel polimer taneciğine dönüşür. Hem monomer damlası hem de polimer taneciğinin sistemde mevcut olduğu zaman aralığı, Smith-Ewart ikinci zaman aralığı olarak değerlendirilir. Monomer damlalarından daha fazla monomer, büyüyen taneciğin içine nüfuz eder ve daha fazla başlatıcı reaksiyona girer. Sonuç olarak, serbest monomer damlaları kaybolur ve kalan tüm monomer tanecik içinde yerleştirilir. Bu aşama üçüncü Smith-Ewart zaman aralığı olarak değerlendirilir (Saçak, M., 2010). Ürün ve monomere bağlı olarak, ilave monomer ve başlatıcı sürekli olarak ve yavaş bir şekilde ortama ilave edilebilir. Böylece tanecik büyürken bu maddelerin sistemdeki miktarları korunabilir. Son ürün bir polimer taneciğinin sudaki dispersiyonudur. Bu aynı zamanda polimer kolloid, lateks veya yaygın olarak (doğru olmamakla birlikte) emülsiyon olarak bilinir (Alay, 2010).

2.1.3.1.3. In-situ polimerizasyon

İn-situ polimerizasyon, arayüzey polimerizasyonuna oldukça benzemektedir. Arayüzey polimerizasyonunda monomerler her iki fazda bulunmaktadır ve polimerizasyon reaksiyonu kapsülasyon reaktörünün içerisinde meydana gelmektedir. Fakat in-situ polimerizasyonunda çekirdek materyalinin olduğu fazda hiçbir reaktif ajan bulunmamaktadır. Polimerizasyon sadece sürekli fazda ve dispers çekirdek materyali ile sürekli fazın oluşturduğu ara yüzeyin devamlı faz kısmında gerçekleşmektedir. Düşük moleküler ağırlıklı ön polimerin polimerleşmesiyle boyutu büyümekte ve sürekli fazdan dispers çekirdek materyalin üzerine çökmekte ve böylece mikrokapsülasyon gerçekleşmektedir. İn-situ polimerizasyonunda en çok kullanılan monomerler üre-formaldehit, melamin-formaldehit ve üre-melamin-formaldehit monomerleridir. Suda çözünmeyen sıvı çekirdek materyallerinin ve katı çekirdek materyallerinin mikrokapsülasyonunda kullanılır. Ara yüzey polimerizasyonunda olduğu gibi, uygun bir karıştırıcı ve yüzey aktif madde ile çekirdek maddenin sulu emülsiyonu oluşturulur. Emülsiyon oluştuktan sonra ön polimer ilave edilir ve polimerizasyonun devam etmesi için pH ve sıcaklık uygun şartlara getirilir.

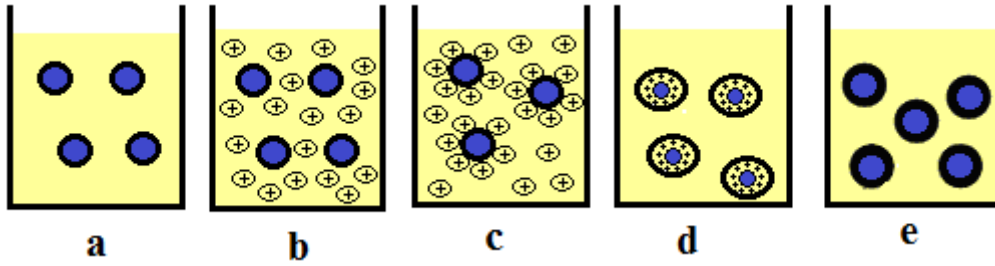
2.1.3.1.4. Faz ayrımı metodu (Koaservasyon)

Fiziko-Kimyasal bir teknik olan koaservasyon metodunun temeli faz ayrımına dayanmaktadır. Faz ayrımının ilk sistematik yaklaşımı Bungenberg ve arkadaşları tarafından 1949 yılında ortaya çıkarılmıştır. Koaservasyon olarak isimlendirdikleri yöntem, polimer-zengin faz (koaservant) ve zayıf polimerik faz (koaservasyon ortamı) içerisinde homojen polimer çözeltisinin kısmi olarak çözünmesidir. Faz ayrımı metodunda çekirdek materyali polimer çözeltisi içerisinde dispers haline getirilmektedir. Polimer çözeltisinin çözülebilirliği karıştırılırken sıcaklığın düşürülmesi, pH'ın değiştirilmesi, iyon gradiyentinin yaratılması vb. yöntemlerle faz ayrımı gerçekleştirilerek çeper materyali oluşturulmaktadır. Birçok doğal polimer bu metoda uygundur (Holme, 2003; Aggarwal ve ark., 1998).

Koaservasyon basit ve kompleks olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir. Bu koaservasyon metodları arasındaki tek fark faz ayrımının oluşma şeklidir. Basit koaservasyonda çözücü madde faz ayrımı için ilave edilirken kompleks koaservasyonda zıt yüklü iki polimer ile kullanılmaktadır.

2.1.3.1.4.1. Basit koaservasyon

Basit koaservasyon, tuz veya alkol gibi suya ilgisi yüksek olan maddelerin eklenmesiyle gerçekleştirilir. Sıcaklık, pH, çözücü ve tuz uygun oranlarda seçilmiş ise herhangi bir sulu polimer çözeltisi basit koaservasyona uğramaktadır. Eklenen maddeler, biri kolloid damlacıklar açısından yoğun, diğeri ise seyreltik, iki fazın oluşmasına neden olmaktadır. Ayrı fazların oluşmasından dolayı polimer katılaşıp çekirdek maddenin çevresini sarmaktadır. Kullanılan polimere ve sisteme göre ilave çapraz bağlayıcılarla çeperi sertleştirilmektedir (Kaş, 2002). Basit koaservasyon yöntemi ile mikrokapsül üretim aşamaları Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Basit koaservasyon yöntemiyle mikrokapsül üretiminin şematik gösterimi

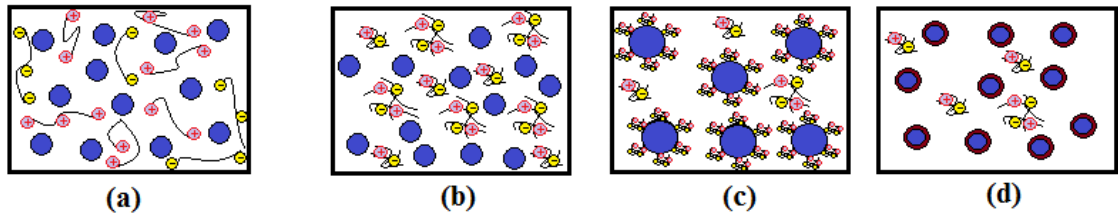
Tipik bir basit koaservasyon işlemi Şekil 2.5.’de şu aşamalardan oluşur;

- Çekirdek maddesi polimer çözeltisinde dispers edilir
- Koaservasyonu sağlayacak kolloid faz çözeltiye eklenir
- Koaservat damlacıkları çekirdek partikülünün yüzeyini sarar
- Koaservat damlacıkları kaplama oluşturacak şekilde birleşir
- Çapraz bağlayıcılar ile kaplama şartleşir

2.1.3.1.4.2. Kompleks koaservasyon

Bu işlem farklı yüklere sahip iki kolloid kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Hidrofilik kolloidin sulu çözeltisi hazırlandıktan sonra ortama farklı yükteki ikinci kolloid ilave edilmektedir. İkinci kolloidin ilavesinden sonra kolloidler çekirdek madde etrafında toplanmaktadır. Böylece kompleks koaservasyona göre mikrokapsülasyon gerçekleşmektedir (Kaş, 2002). Kompleks koaservasyon yöntemi, dispersiyon veya emülsiyonun hazırlanması, çekirdeğin enkapsülasyonu, kapsüllenmiş partiküllerin stabilizasyonu olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada çekirdek madde

(genellikle yağ) katyonik polimerin sulu çözeltisi (sulu katyonik polimer) içinde disperse edilmektedir. İkinci aşamada ikinci polimer (anyonik, suda çözünebilir) hazırlanan dispersiyona ilave edilmekte ve iki polimer kompleks oluşturduğunda, duvar maddesi çekirdek madde üzerine depozite olmaktadır. Kompleks oluşumu, tuz ilavesi, pH ve sıcaklık değişimi veya ortamın seyreltilmesiyle başlatılabilmektedir. Ayrıca ikinci polimer ilavesi kontrol edilerek duvar kalınlığı istenilen şekilde ayarlanabilmekte ve son aşamada ise hazırlanan mikrokapsüller çapraz bağlama ile kararlı hale getirilmektedirler (Sarier, 2012). Şekil 2.6'da kompleks koaservasyon yöntemiyle mikrokapsül üretimi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Kompleks koaservasyon yöntemiyle mikrokapsül üretiminin şematik gösterimi (a: emülsiyon oluşma aşaması, b: İki polimerin kompleks oluşturması, c: polimerlerin çekirdek madde üzerine depozite olması, d: mikrokapsüllerin stabil hale getirilmesi.)

Birçok doğal polimer kompleks koaservasyonla kapsül üretimi için kullanılabilir. Kullanılacak olan kabuk malzemesi uygulanacak olan prosese, istenilen etkilere ve çekirdek maddenin polarizasyonuna, iyon durumuna, reaksiyona girme eğilimine ve parçalanma sıcaklığına göre değişebilmektedir.

Tipik bir kompleks koaservasyon aşağıda belirtilen aşamalarda gerçekleşebilir;

- Belirli orandaki polikasyon polimer suda çözünür.
- Belirli sıcaklıkta çekirdek madde bu çözeltiye ilave edilir.
- Yüzey aktif madde ilave edilir
- Belirli orandaki suda çözülmüş olan polianyon polimer ilave edilir.
- İki koloidin zıt yüklü olacağı pH ayarlanır.
- Çözeltideki kapsülleri çözünmez hale getirip ayırabilmesi için çapraz bağlayıcı ilave edilir.

- Oluşan kapsüller yıkanır, kurutulur ve toplanır.

Kompleks koaservasyon yönteminin pahalı bir teknik olmasına rağmen ilaç, gıda ve matbaacılık sektörlerinde kullanılmaktadır. Bu yöntem kullanılırken öz malzeme cinsine ve polimerlerin birbirine göre yük durumu iyi incelenip seçilmelidir. Genellikle yavaş ilerleyen prosesler koaservasyon yönteminde daha iyi sonuç vermektedir. Koaservasyon yöntemi çok yönlü kullanımı ve kapsül malzemelerinin doğallığı ile avantaj sağlarken kullanılan çözücüler ve sertleştiricilerin çevre açısından etkileri ile dezavantaja sahip olmaktadır (Çimen, 2007). Bu tez çalışmasında ısı depolama özelliğine sahip olan mikrokapsüller kompleks koaservasyon metoduyla üretilmiştir.

2.1.3.1.5. Süperkritik akışkan yöntemi

Süperkritik akışkanlar, hem sıvıların hem de gazların özelliklerini gösteren ve çok fazla sıkıştırılma kabiliyetine sahip gazlardır. En çok kullanılan bileşikler, karbondioksit, alkanlar ve azot oksitlerdir. Sıcaklık veya basınçtaki çok küçük değişimler bile ancak kritik noktaya yakinken, süperkritik akışkanların yoğunluğunda çok büyük değişikliklere yol açmaktadır. Süperkritik CO₂ ucuz ve yüksek saflıkta elde edilebilmesinden ve düşük kritik sıcaklık değerine sahip olmasından dolayı en çok kullanılan süperkritik akışkandır. Pestisitler, pigmentler, ecza maddeleri, vitaminler, koku ve tat veren maddeler ve boyalar bu yöntem ile kapsüllenebilmektedir.

2.1.3.1.6. Moleküler kapsülleme yöntemi

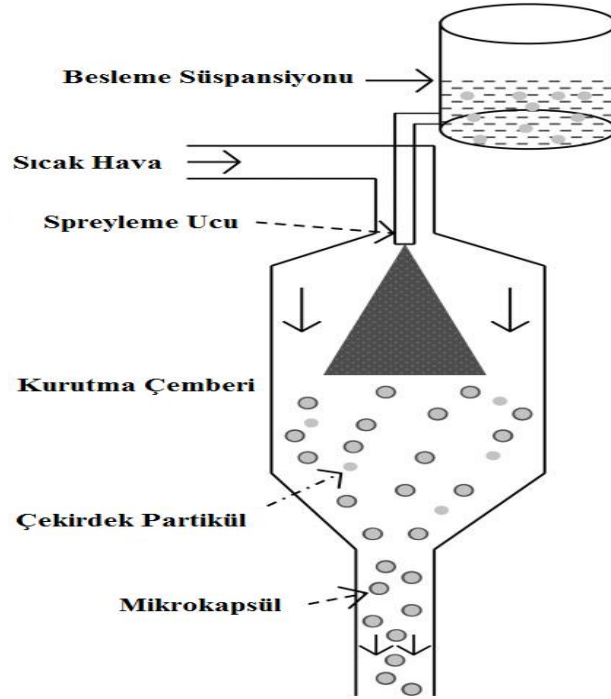
Kapsülasyon yöntemlerinden bir diğeri ise içerik (inklüzyon) kompleksleri hazırlanmasıdır. Bu komplekslerin hazırlanmasında genellikle siklodekstrin adı verilen maddeler kullanılmaktadır. Siklodekstrinler, nişastanın enzimatik degradasyonu ile oluşan hidrofobik bir iç boşluk ve hidrofilik dış yüzeye sahip α -D-glukopiranoz ünitelerinden oluşan halkalı oligosakkaritlerdir. Siklodekstrinler boşluklarının şekline uyabilen moleküller ile inklüzyon kompleksleri oluşturmaktadır (Taneri, 2004). Tekstil materyallerine antimikrobiyal etki, has koku gibi özelliklerin kazandırılmasında siklodekstrinlerin bu özelliklerinden yararlanılmaktadır. Siklodekstrinlerin bazı tiplerinin ise, selülozun hidroksil grupları üzerinden herhangi bir bağlayıcıya gerek olmadan bağlanabilmektedir (Voncina ve Le Marechal 2004; Voncina ve Chen, 2007).

2.1.3.2. Mekanik Yöntemler

2.1.3.2.1. Püskürterek kurutma (Spray-Dry) yöntemi

Püskürterek kurutma (spray-dry) bir koruyucu matriks içerisine etkin maddenin hapsedildiği bir kapsülasyon metodudur. Diğer konvansiyonel mikrokapsülasyon teknikleri ile karşılaştırıldığında, daha basit ve sürekli bir proses ile mikrokapsülasyonu sağlanmaktadır. Püskürterek kurutma yönteminde kapsüllenecek madde bir polimer çözeltisinin içerisinde çözülmemektedir. Şekil 2.7’de püskürterek kurutma yöntemin şematik gösterimi verilmiştir. Elde edilen çözelti sistemi spreyleme ucu içerisinde pompalanarak içinde sıcak hava bulunan bir kabine aerosol halinde püskürtülmektedir. Kabin içerisindeki sıcak hava polimer çözücüsünü uzaklaştırılmakta ve mikrokapsül üretimi tamamlanmaktadır. Proseste çekirdek, materyal oranı, viskozite, konsantrasyon ve başlangıç çözeltisinin sıcaklığı mikrokapsüllerin özelliklerini etkilemektedir (Benitta Thies, 1996).

Bu yöntem ile üretilen mikrokapsüllerin morfolojileri genellikle küreseldir. Mikrokapsülasyon aşamasında kapsül boyutu dağılımı birçok parametreye bağlı olarak değişmekte ve bu yöntemle partikül büyüklüğü 100µm’den küçük olan mikrokapsüller üretilmektedir. Püskürterek kurutma yönteminde atomizerin seçimi önemli olup üretilen kapsülün parçacık boyutu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Atomizerlerin genel formları; basınç atomizerleri, santrifüj atomizerleri ve iki akışkanlı atomizerlerdir (Ré, 1998).



Şekil 2.7. Püskürtülerek kurutma yönteminin şematik gösterimi (Anonim, 2011)

2.1.3.2.2. Soğutarak kurutma yöntemi

Prensip olarak püskürtülerek kurutma ile aynıdır. Kurutma işlemi sıcak hava yerine soğutulmuş olarak gerçekleştirilmektedir.

2.1.3.2.3. Sıcak eriyik mikrokapsülasyonu/ekstrüder yöntemi

Sıcak eriyik mikrokapsülasyonu, kapsüllenecek çekirdek materyalinin, eriyik halindeki polimerin içerisine karıştırılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Prensibi ise, atmosfer gazlarının camsı haldeki karbonhidrat matriksleri içine doğru yavaşça difüze olması ve böylelikle oksijene karşı bir bariyer oluşturulmasıdır (Gouin, 2004). Kabuk materyali uygun bir çözücü içerisinde çözülerek istenen viskozitede ekstrüdere gönderilebilir. Bu uygulamada çözücü, ekstrüder çıkışında sıcak hava ile buharlaştırılarak uzaklaştırılır veya kogülasyon banyosundan aktararak jelleşmesi sağlanır (Benitta Thies, 1996; Ghosh, 2006).

2.1.3.2.4. Santrifüj yöntemi

Uygulama şekli olarak ekstrüder yöntemine benzemektedir. Birbiriyle karışmayan iki sıvı dönen bir düzenden geçirilerek mikrokapsülasyon sağlanmaktadır. Düzenden çıkan materyal hızla soğuyarak katılaşır ve çekirdek materyalinin etrafını kaplar. Kabuk

materyalinin eriyik halde göreceli olarak daha düşük viskoziteye sahip olması, soğutma sırasında hızlı kristalizasyonunu sağlamaktadır. Bu yöntemde çekirdek madde olarak en uygun olanlar sulu çözeltiler gibi polar yapıdaki çözeltilerdir (Ghosh, 2006).

2.1.3.2.5. Rotasyonel süspansiyon ayırma /döner disk metodu

Çekirdek materyali, formülasyonu içerisinde dispers halde döner disk üzerine beslenir. Diskin kenarında kabuk materyali ile fırlayan çekirdek materyali, materyalinin soğutulup katılaşmasıyla kapsül içerisine hapsedilir. Düz, konik veya kâse şeklinde diskler kullanılabilir. Bu yöntemin düşük maliyetli, hızlı ve yüksek besleme hızlarıyla çalıştığı ve elde edilen mikrokapsüllerin 150 µm altında boyutlara sahip olduğu belirtilmektedir. Bu metotta iyi sonuç alınabilmesi için çekirdek materyalinin küre formunda cihaza verilmesi gerekmektedir. Kabuk materyalinin viskozitesi önemlidir. Sıcak eriyik halindeki birçok kabuk materyali ile çalışılabilmesine rağmen, viskozitenin 5000 cP den düşük olması gerekmektedir (Benitta Thies, 1996).

2.1.3.2.6. Akışkan yatak yöntemi

Bu yöntem aynı zamanda Wurster yöntemi olarak da bilinmektedir. Toz halindeki çekirdek madde akışkan yatak kullanılarak havada süspanse edilir ve üzerine kapsül çeperini oluşturacak çözelti, süspansiyon veya emülsiyon halindeki kaplama maddesi püskürtülür. Sonuç olarak çözücü uzaklaştırılarak kaplama maddesinin çekirdek materyalini kaplaması sağlanır. Bu yöntemle etil selüloz, metil selüloz, stearil alkol, selüloz asetat ftalat, zamklar, mumlar ve reçineler kaplama maddesi olarak kullanılabilir. Üretim kapasitesinin yüksek olması, her şeklindeki partikülün kapsüllenmesine olanak sağlaması ve uygun kurutma koşulları bu yöntemin avantajlarından. Ancak 75 µm'den küçük partiküllerin kaplanmasında dispersiyon güçlüğü bulunmaktadır (Kaş, 2002; Erkan, 2008).

2.2. Enerji Depolama Tipleri

Enerji kaynaklarının tükenmesi, insanları yeni arayışlara zorlamaktadır. Yapılan çalışmalar yeni enerji kaynakları keşfetme, yenilenebilir enerji kaynakları geliştirme ve enerjinin verimli bir şekilde depolanması başlıca konuları oluşturmaktadır. Enerjinin çeşitli şekillerde depolanması ve verimli bir şekilde kullanımı günümüzde en önemli konular arasında yer almaktadır. Bu konuda ciddi araştırma ve yatırımlar bulunmaktadır.

Enerji farklı şekillerde depolanmakta ve ihtiyaç duyulduğunda kullanılabilecek şekilde dönüştürülebilmektedir. Çizelge 2.2’de enerji depolama çeşitleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Enerji Depolama Çeşitleri (Arslan, 1993)

Elektrik ve Magnetik Enerji Depolama	Kimyasal Enerji Depolama
• Elektriksel kapasitör içinde depolama • Elektromagnetlerde depolama • Süperiletken bobinler ve magnetlerde depolama	• Sentetik yakıtlar • Termokimyasal • Elektrokimyasal • Fotokimyasal
Isı Enerjisi Depolama (IED)	Mekanik Enerji Depolama
• Duyulur ısı depolanması • Gizli ısı depolanması	• Potansiyel depolama • Kinetik depolama • Sıkıştırılmış gaz içinde depolama

Enerji depolama yöntemleri arasında en verimli ve ekonomik yöntem olan ısıal enerji depolama (IED) duyulur ve gizli ısı depolama olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

a) Duyulur ısı depolama (sıvılar, katılar)

b) Gizli ısı depolama (katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı, sıvı-gaz)

Faz değişimi gerçekleşen bir enerji depolama sisteminde kimyasal bir değişme meydana gelmiyorsa termodinamiğin birinci kanununa göre sabit basınçta ısıal enerji depolama eşitliği (1)’de verildiği şekilde yazılabilir.

$$q_d = \int_{T_0}^{T_e} C_k dT + H_E + \int_{T_e}^{T_s} C_s dT \quad (1)$$

Burada C_k ve C_s (kJ/kg°C) sırasıyla katı ve sıvının sabit basınçtaki özgül ısıları; H_E (kJ/kg) erime gizli ısısı, T_e (K) erime sıcaklığı, T_0 ve T_s sırasıyla FDM’nin ilk ve son sıcaklığını göstermektedir.

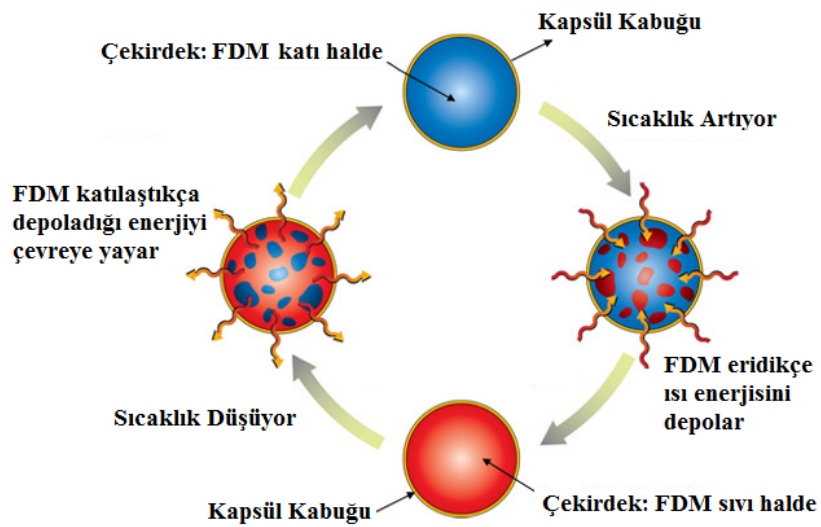
Bu eşitliğe göre enerji; maddenin ısı kapasitesi değiştirilerek yani sıcaklığı arttırılarak depolanıyorsa duyulur ısı depolama, sabit bir faz değiştirme yoluyla depolanıyorsa gizli ısı depolama gerçekleşir (Kılıç ve Öztürk, 1983; Sharma ve Sagara, 2005).

Faz değiştirme yoluyla gizli ısı depolayabilen maddelere faz değiştiren madde (FDM) adı verilmektedir. Bu maddeler, faz değiştirme aralığı olarak bilinen belirli sıcaklık

aralığında, bir fazdan başka bir faza geçiş yaparken kendi sıcaklıklarında önemli değişiklik olmaksızın ısı soğurabilirler veya ısı yayabilirler (Mattila, 2006).

FDM'ler sabit bir faz değişim sıcaklığında faz değişimi gerçekleştiriyorken yüksek miktarda enerji depolama, tam tersi faz değişimi gerçekleştiriyorken ise depoladığı enerjiyi çevreye geri verme özelliğine sahip maddelerdir. Önemli olan hususlardan birisi de ısı enerji depolama ve yayma sırasında sıcaklık değişiminin gerçekleşmemesidir. Dolayısıyla faz değiştiren maddeler, sabit bir sıcaklık aralığında, yüksek miktarda enerjinin depolanmasına olanak tanımaktadırlar (Süpüren, 2007).

FDM'lerin belli bir sıcaklık altında katıdan sıvıya veya tersi durum olan sıvıdan katıya fiziksel değişim yapabilme yetenekleri vardır. Katıdan sıvıya faz değişim boyunca (materyal ısıtıldığında), FDM büyük bir miktar gizli ısı absorbe eder. Gizli ısı, maddenin faz değişim prosesi boyunca depolanan/yayılan ısıdır. Bu ısı sonra FDM içerisinde depolanır ve zıt bir faz değişiminde (sıvıdan katıya) soğutma prosesi boyunca dışarı salınır. Şekil 2.8'de kapsül içerisine hapsedilmiş FDM'nin sıcaklık değişime bağlı olarak ısı absorblaması ve ısı yayması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Kapsül içerisindeki FDM'lerinin ısı absorblaması ve yayılmasının şematik gösterimi (Anonim, 2015b)

Maddenin faz değişimi sırasında depoladığı enerjinin kapasitesi duyulabilir ısı depolama kapasitesine göre çok daha yüksektir. Faz değiştiren maddeler tarafından depolanan enerji gizli ısı miktarı ile duyulabilir ısı miktarı karşılaştırmak için örnek olarak su verilmektedir. Buz erirken yaklaşık olarak 335 J/g gizli ısı soğurmaktadır. Eğer su erime sıcaklığından daha fazla ısıtılırsa, ısınma sırasında, bir derecelik sıcaklık artışında 4 J/g duyulabilir ısı soğurmaktadır. Söz konusu iki değer karşılaştırıldığında, faz değiştirme sırasında soğurulan gizli ısının, ısınma sırasında soğurulan duyulabilir ısının yaklaşık 100 katı olduğu görölmektedir (Mattila, 2006; Alay, 2010).

2.2.1. Duyulur Isı Depolama

Duyulur ısı depolaması enerji depolama amacıyla kullanılan maddenin sıcaklığı artırılarak yapılır. Duyulur ısı depolamada ısı yükleme ve geri kazanım işlemi süresince depolama ortamının sıcaklığı değişir ve depolanabilecek ısı miktarı; depolama maddesinin ısı kapasitesine C_p , sıcaklık değişimine ΔT ve depolama maddesinin miktarına (m) bağlıdır.

$$Q = \int_{T_i}^{T_s} m C_p dT = m C_p (T_s - T_i) = \rho V C_p \Delta T \quad (2)$$

Eşitlik (2)'de V (m^3) maddenin hacmi, ρ (kg/m^3) maddenin yoğunluğu ve C_p (kJ/kgK) sabit basınçtaki özgül ısıdır. Eşitliğe göre belli bir hacimde ve ΔT sıcaklık farkında depolanacak ısının miktarı maddenin hacimsel özgül ısısı ($\rho \cdot C_p$) ile orantılıdır (Dinçer ve Dost, 1996). Çizelge 2.3'de bazı duyulur ısı depolama maddelerinin ısı-fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı duyulur ısı depolama maddelerinin 300 K sıcaklığındaki ısıl-fiziksel özellikleri (Dinçer, 2002; Çengel, 2003)

Malzeme	Yoğunluk (kg/m ³)	Isı iletim kat. (W/mK)	Özgül ısı (J/kg K)	Isı yayılım kat. (10 ⁻⁶ m ² /s)	Isı kapasitesi (10 ⁶ J/m ³ K)
Odun	721	0.159	1260	0.17	0.91
Beton	1600	0.790	840	0.59	1.34
Tuğla	1920	0.900	790	0.59	1.52
Cam	2710	0.760	837	0.33	2.27
Alüminyum	2702	2237.000	903	97.13	2.44
Karbon çeliği (Mn≤%1, Si≤%0,008)	7854	60.500	434	17.75	3.41
Saf demir	7870	80.200	447	22.80	3.52
Çakıl taşı	2050	1.730	1840	0.46	3.77
Su	996	0.615	4178	0.15	4.16

2.2.2. Gizli Isı Depolama (GID)

Sabit bir sıcaklıkta maddenin faz değişimi süresince iç enerjindeki artışla birlikte ısı enerjisi depolamasına gizli ısı depolama denir. Maddenin katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı ve sıvı-gaz şeklindeki faz değişimi gerçekleşirken enerji, gizli ısı olarak absorplanır veya salınır. Katı-gaz ve sıvı-gaz faz geçişleri sırasında depolanan/yayılan enerjinin gizli kapasitesi daha yüksektir. Ancak faz geçişi esnasında büyük hacim değişiminin meydana gelmesi ve yüksek basınca dayanıklı kapların kullanılmasını gerektirdiği için bu tip faz geçişleri yoluyla ısıl enerji depolama sınırlı kullanıma sahiptir. Sıvı-sıvı dönüşümlerinde ise depolanabilecek enerji kapasitesi çok düşüktür. Katı-katı faz değişiminde madde bir kristal yapıdan başka bir kristal yapıya dönüşürken ısı depolar. Bu geçiş genellikle katı-sıvı geçişinden daha küçük gizli ısı değerine ve hacim değişimine sahiptir (Wang ve ark., 2000; Pillai ve Brinkwarth, 1976).

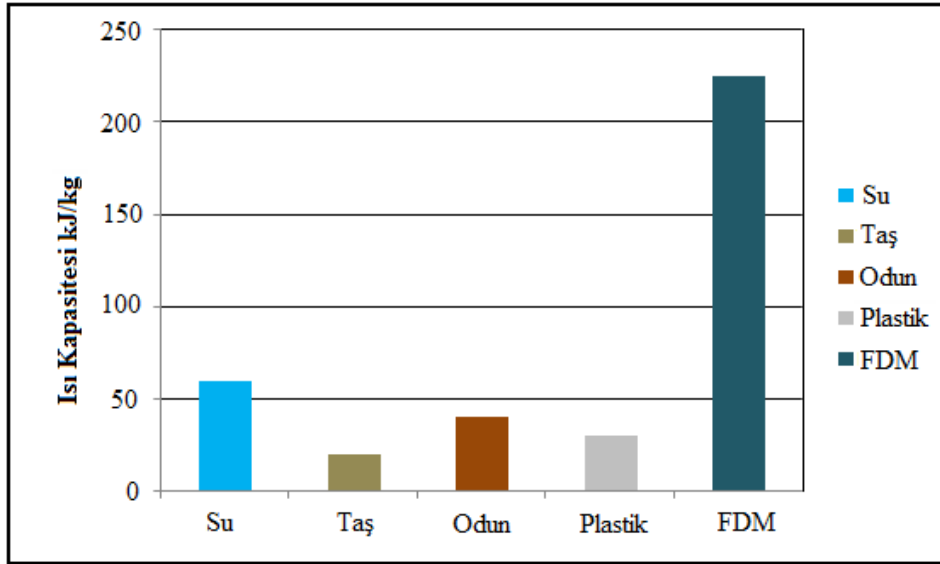
Depolanan ısıl enerji miktarı ortamın özgül ısısına C_p , sıcaklık değişimine ΔT ve depolama maddesinin miktarına (m) bağlıdır. FDM’li bir gizli ısı enerji depolama sisteminin enerji depolama kapasitesi Eşitlik (3) ile ifade edilir.

$$Q = \int_{T_i}^{T_e} mC_p dT + mH_E + \int_{T_e}^{T_s} mC_p dT = m[H_E + C_k(T_e - T_i) + C_s(T_s - T_e)] \quad (3)$$

Bu ifadede C_k ve C_s (kJ/kgK) sırasıyla katı ve sıvı fazın sabit basınçtaki özgül ısıları; T_o (K) başlangıç sıcaklığı, T_e (K) erime sıcaklığı ve T_s (K) son sıcaklık ve H_E (kJ/kg) erime gizli ısıdır (Dinçer ve Dost, 1996).

Gizli ısı depolama metodunun diğer metotlara göre üstün yanlarını genel olarak şöyle sıralamak mümkündür:

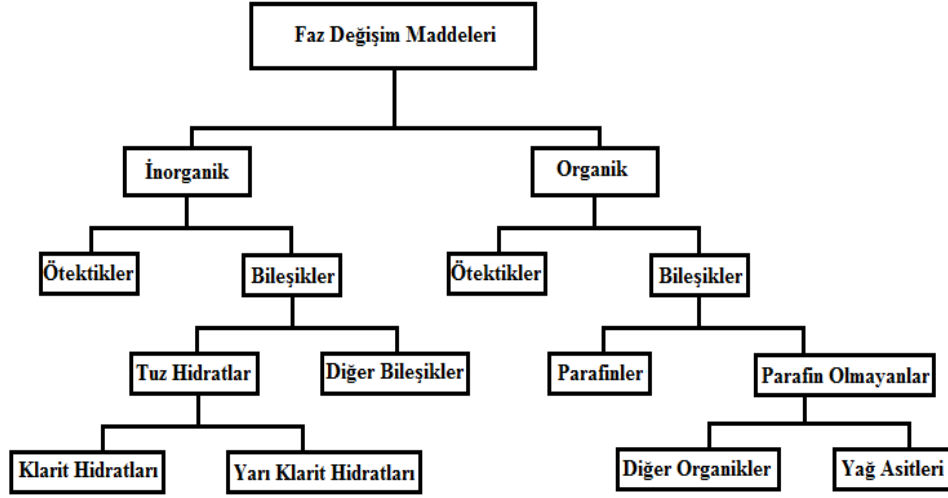
- Duyulur ısıya göre ısı depolama kapasitesi daha yüksektir ve kullanılan ısı deposu hacmi daha küçüktür.
- FDM'nin birim kütlesinin ısı kapasitesi daha yüksektir (Şekil 2.9.)
- FDM'nin faz değişim sıcaklığı, sabit sıcaklıkta depolama ve geri kazanım için uygundur.
- Sabit sıcaklıkta ısı gerektiren uygulamalar için uygundur (Mazman, 2000).



Şekil 2.9. Bazı maddelerin birim ünite başına enerji depolama kapasiteleri (Anonim, 1993)

2.2.3. FDM'lerin Sınıflandırılması

Faz değişim maddelerinin sınıflandırmaları genel olarak Şekil 2.10'da verilmiştir. Fakat erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları bakımından sınıflandırılacak olursa çok sayıda FDM vardır.



Şekil 2.10. Isıl enerji depolama amacıyla kullanılan FDM’lerin sınıflandırılması (Zalba ve ark., 2003)

Şekil 2.10’da FDM seçmede seçeneklerin ne kadar çok olduğu görülmektedir. Ancak uygulamada seçeneğin her FDM’nin bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu yüzden FDM tercih edilirken faz değişim sıcaklığı, faz değişim entalpisi, katı ve sıvı haldeki ısı kapasitesi ve ısıl iletkenlik gibi çok temel bazı parametreleri göz önünde bulundurmak gerekir. 0-120 °C aralığında faz değişimi gösteren maddeler FDM olarak kullanılmaya adaydırlar. Bunlar organik, inorganik ve onların karışımları şeklinde gruplandırılırlar ve kendi içlerinde alt gruplara ayrılırlar (Akçay, 2006). Çeşitli FDM’ler genel hatlarıyla aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

2.2.3.1. Tuz hidratlar

Tuz hidratlar, $M.nH_2O$ formülü ile karakterize edilirler. Burada M bir inorganik bileşiği ifade eder. Yüksek ısı depolama kapasiteleri nedeniyle tuz hidratlar ısı depolama maddelerinin önemli bir sınıfını oluştururlar. Çizelge 2.4’te tuz hidratların avantaj ve dezavantajları verilmiştir. Tuz hidratları özellikle düşük maliyetleri ile ön plana çıkmaktadır. Çizelge 2.5’de ise bazı tuz hidratların ısı-fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Tuz Hidratların avantaj ve dezavantajları (Lane,1989; Lane, 1983; Abhat, 1983)

FDM	Avantaj	Dezavantaj
TUZ HİDRATLAR (M.nH ₂ O)	• Düşük maliyet ve kolay temin edilebilirlik • Yüksek ısı iletkenliği • Yüksek erime gizli ısı • Faz değişimi sırasında küçük hacim değişikliği	• Faz ayrımı gösterirler • Aşırı soğuma • Korozyon

Çizelge 2.5. Bazı tuz hidratların ısı özellikleri (Lane, 1983; Abhat,1983; Garg ve ark., 1985; Buddhi ve Sawhney, 1994; Hale ve ark., 1971; Sharma, 1999)

FDM	Erime Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	Isıl İletkenlik (W/mK)	Gizli ısı (kJ/kg)	Erime Davranışı
KF.4H ₂ O	18	-	-	330	Düzenli
K ₂ HO ₄ .4H ₂ O	18.5	1447(20 °C) 1455(18 °C) 1480(6 °C)	-	231	-
CaCl ₂ .6H ₂ O	29–30	1562(32 °C) 1802(24 °C)	0.561(61.5 °C) 1.008(23 °C)	170–192	Düzensiz
LiNO ₃ .3H ₂ O	30	-	-	189–296	Düzenli
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	32	1485(24 °C)	0.544	251–254	Düzensiz
Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O	33–36	1442	-	247	Düzensiz
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	35	1522	-	256–281	Düzensiz
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	36	1828(36 °C) 1937(24 °C) 2065(14 °C)	0.464(39.9 °C) 0.469(61.2 °C)	134–147	Düzenli
K ₃ PO ₄ .7H ₂ O	45	-	-	145	-
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	48	1600	-	209	-

Çizelge 2.5. (Devamı) Bazı tuz hidratların ısı özellikleri (Lane, 1983; Abhat,1983; Garg ve ark., 1985; Buddhi ve Sawhney, 1994; Hale ve ark., 1971; Sharma, 1999)

FDM	Erime Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	Isıl İletkenlik (W/mK)	Gizli ısı (kJ/kg)	Erime Davranışı
CH ₃ COONa.3H ₂ O	5 8	-	-	270–290	Düzensiz
Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	7 8	1937 (87 °C) 2070 (24 °C) 2180	0.653 (85 °C) 0.678 (98 °C) 1.255 (23 °C)	265–280	Düzenli
Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	8 9	-	-	370	Düzensiz
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	89–90	1550 (94 °C) 1636 (25 °C)	0.490 (95 °C) 0.502 (110 °C) 0.611(37 °C) 0.699(56.6 °C)	162–167	Düzenli

2.2.3.2. Parafinler

Parafinler, oda sıcaklığında mum kıvamında C_nH_{2n+2} kimyasal yapısına sahip büyük oranda ağır hidrokarbonlardan oluşan maddelerdir. Kimyasal olarak parafinler başlıca zincir sonlarında 2-metil grupları gibi düşük miktarda kuvvetli zincire sahip hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Parafinler yapılarında bulunan alkanın zincir uzunluğuna bağlı olarak düz zincirli (n-alkan) ya da dallanmış (izo-alkan) olabilir. Karbon sayıları C₅ ve C₁₅ arasında bulunan parafinler sıvı halde, geriye kalanlar vakslı katılar halinde bulunurlar. Alkanlar yüksek gizli ısı kapasitesinden dolayı tercih edilirler ve kimyasal olarak inerttirler, toksik ve korozyif değildirler. N-oktadekan başta olmak üzere n-eykosan ve n-hekzadekan en çok tercih edilen FDM'lerdir. N-alkanların ikili karışımları ile kimyasal bileşim değiştirilerek erime sıcaklığı yani faz değiştirme sıcaklığı ayarlanabilir. Ancak bu uygulama toplam erime ısısının azalmasına yol açar (Slaun,2011). Parafinlerde genelde ortalama hidrokarbon zinciri ne kadar uzun ise, erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları da o kadar yüksektir (Himran ve ark., 1994). Parafin vaksların başlıca erime sıcaklıkları 23-67 °C arasında olan hidrokarbon zincirlerinden oluşurlar (Abhat, 1983). Parafin vaks en çok kullanılan organik ısı

depolama maddesidir. Ticari olarak parafin vakslar petrol destilasyonundan elde edilmektedirler. Bu nedenle parafin vakslar saf halde değildirler ve farklı hidrokarbonların karışımı şeklindedirler. Parafinlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.6’da verilmiştir. Parafinler tuz hidratlardan daha pahalıdır ancak kolaylıkla temin edilebilirler (Lane, 1983; Hale ve ark., 1971).

Çizelge 2.6. Parafinlerin avantaj ve dezavantajları (Velraj, 1998; Hasnain, 1998; Hale ve ark, 1971)

FDM	Avantaj	Dezavantaj
PARAFİN ($C_n H_{2n+2}$)	✓ Faz ayrımı göstermezler ✓ Kimyasal olarak kararlıdır ✓ Aşırı soğuma eğilimi göstermezler bu nedenle çekirdekleştirici madde gerekmez ✓ Yüksek erime gizli ısı ✓ Korozyon ve toksik değildirler Düşük maliyete sahiptirler ve kolay temin edilirler ✓ Düşük buhar basıncına sahiptir ✓ Erime esnasında büyük hacim değişimi göstermezler ✓ Erime noktaları geniş bir aralık içindedir. ✓ Düşük buhar basıncına sahiptirler	✓ Isıl iletkenlikleri düşüktür ✓ Yanıcıdır ✓ Sabit bir erime sıcaklığına sahip değildirler

Çizelge 2.7’de FDM olarak kullanılan parafinlere ait özellikler verilmiştir. Çizelge de görüldüğü gibi parafinler yüksek erime ısısına sahiptirler. Literatürde, parafin vaksların 1500 kez tekrar eden ısı dönüşümü sonrasında özelliklerini korudukları belirlenmiştir (Sharma ve ark. 1998, 1999, 2002). Parafinlerin en büyük dezavantajları yanıcı olmalarıdır.

Çizelge 2.7. Parafinlerin erime noktaları ve erime gizli ısıları (Lane, 1983; Abhat, 1983; Garg ve ark., 1985; Buddhi ve Sawhney, 1994; Hale ve ark., 1971; Sharma, 1999)

Bileşik	“C” atomu sayısı	Erime Noktası (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	Isıl iletkenlik (W/mK)	Gizli ısı (kJ/kg)
n-Dodekan	12	-12	750	0.21 ^K	-
n-Tridekan	13	-6	756		-
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 ^S	0.35 ^K , 0.149 ^S	245
N-Nonadekan	19	31.9	912 ^K , 769 ^S	0,21 ^K	222
n-Eikosan	20	37			247
Parafin vaks	-	32	785 ^K , 749 ^S	0.514 ^K , 0.224 ^S	251
n-Hekzakosan	26	56	770	0.21	257
n-Heptakosan	27	59	773		236
n-Oktakosan	28	61	910 ^K , 765 ^S		255
n-Nonakosan	29	64			240
n-Triakontan	30	65			252
n-Hentriakontan	31		930 ^K , 830 ^S		-
n-Dotrikontan	32	70			-

K: katı; S: sıvı

2.2.3.3. Yağ asitleri

Yağ asitleri, kimyasal formülleri $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ şeklinde gösterilen organik faz değiştiren maddelerdir. Yağ asitleri, trigliserit adı verilen yağlardan elde edildikleri için bu adı taşırlar. Bütün yağ asitleri bir ucunda bir metil grubu, diğer ucundan ise karboksil grubu ihtiva eden uzun hidrokarbon zinciri şeklinde yapıya sahiptir. Düşük karbon sayısına sahip olanlar oda sıcaklığında sıvı halde bulunurken karbon sayıları arttıkça viskozite de artar. Yüksek karbon sayılı olanlar oda sıcaklığında katı halde bulunurlar. Düşük karbon sayısına sahip olan yağ asitleri suda çözünürler ve çözeltileri zayıf asit özelliği gösterirler. Bu maddeler sıvı fazda bir absorban maddenin (polimer, kil vb.) yapısında tutulabilecek kadar yüksek yüzey gerilimine ($2-3 \times 10^{-4}$ N/m) sahiptirler. Yağ asitlerinin ham maddeleri yenilebilir bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilmektedir (Rozanna ve ark., 2004).

Yağ asitleri, enerji depolama için gerekli tüm termodinamik, kinetik, kimyasal ve ısı kriterlere sahiptirler. Yağ asitleri diğer FDM'lerle mukayese edildiklerinde sahip oldukları bazı avantaj ve dezavantajlar Çizelge 2.8'de verilmiştir. Çizelge 2.9'da ise yağ asitlerinin ısı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.8. Yağ Asitlerinin avantaj ve dezavantajları (Karaipekli, 2010)

FDM	Avantaj	Dezavantaj
YAĞ ASİTLERİ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	✓ Faz değişimi esnasında küçük hacim değişimi gösterirler ✓ Aşırı soğuma davranışı göstermezler ✓ Kimyasal olarak kararlılık ✓ Düşük buhar basıncına sahiptirler ✓ Toksik ve aşındırıcı değildirler ✓ Faz ayrımı gösterirler ✓ Yüksek erime gizli ısı ✓ Kendiliğinden çekirdeklenme özelliğine sahiptirler	✓ Yüksek maliyetlidirler ✓ Düşük ısı iletkenliğe sahiptirler

Çizelge 2.9. Yağ asitlerinin erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları (Lutton, 1967; Formo ve ark., 1979; Bailey 1950; Ferguson ve Lutton, 1941; Malkin, 1952; Zalba ve ark., 2003; Sharma ve Sagara, 2005)

FDM	Erime sıcaklığı (°C)	Gizli ısı (kJ/kg)	Isıl iletkenlik (W/mK)	Yoğunluk (kg/m ³)
Propil palmiat	10	186	-	-
İzopropil palmiat	11	100	-	-
Oleik asit	13.5-16.3	-	0.1886 (72.5 °C) 0.1783 (90 °C)	863(60 °C)
İzopropil stearat	14-19	140-142	-	-
Kaprilik asit	16 16.3	148 149	0.149 (39 °C) 0.145 (67.7 °C) 0.148 (20 °C)	901(30 °C) 862 (80 °C), 981 (13 °C) 1033(10 °C)
Butil stearat	19	140 123-200	-	-

Çizelge 2.9. (Devamı) Yağ asitlerinin erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları (Lutton, 1967; Formo ve ark., 1979; Bailey 1950; Ferguson ve Lutton, 1941; Malkin, 1952; Zalba ve ark., 2003; Sharma ve Sagara, 2005)

FDM	Erime sıcaklığı (°C)	Gizli ısı (kJ/kg)	Isıl iletkenlik (W/mK)	Yoğunluk (kg/m ³)
Vinil stearat	17–29	122	-	-
Metil palmitat	29	205	-	-
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)
Metil–12-hidroksi-stearat	42–43	120–126	-	-
Laurik asit	42–44	178	0.1921 (72.5 °C) 0.1852 (90 °C)	862 (60 °C) 1007 (24 °C)
Miristik asit	49–51 54	205 187	-	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)

2.2.3.4. Ötektik karışımlar

Bir ısı depolama maddesinden istenilen faz değişim sıcaklığı saf bir faz değiştiren maddenin erime sıcaklığına denk gelmiyorsa, ötektik karışım hazırlanması istenerek erime sıcaklığının ayarlanması için kullanılabilecek bir metod almaktadır. Ötektik karışım; kristallenme süresince bileşen kristallerinin bir karışım oluşturduğu, her birinin düzenli olarak eridiği ve katılaştığı iki veya daha fazla bileşenin minimum erime noktalı karışımıdır (Sarı ve ark., 2005).

Saf ötektik karışımlar belirli iklim şartlarına uygun erime sıcaklığına sahip olarak gizli ısı enerji depolama malzemesi olarak kullanılmaktadır (Tunçbilek, 2005). Bu amaçla, birçok tuz hidrat ve yağ asidi ötektik karışımlarının ısıl-kimyasal-fiziksel özellikleri detaylı olarak araştırılmıştır. Literatürde en fazla yer alan inorganik ve organik ötektik karışım tipleri aşağıdaki başlıklar altında incelenebilir.

2.2.3.5. Tuz hidrat ötektik karışımlar

Literatürde en fazla araştırılan ötektik karışım FDM örneği tuz hidrat ötektik karışımlardır. Binaların ısıtılması ve soğutulması, konutlarda sıcak su temini gibi ısı enerji depolama amacına uygun erime noktasına ve erime gizli ısısına sahip tuz hidrat ötektik karışımların hazırlanması ve ısı özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili pek çok çalışma literatürde yer almaktadır (Kimura ve Kai, 1988; Abhat, 1983; Zalba ve ark., 2003). İncelenen bazı tuz hidrat ötektik karışımları ve ısı özellikleri Çizelge 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.10. Tuz hidrat ötektik karışımlar (Zalba ve ark., 2003)

Karışım	Erime sıcaklığı (°C)	Erime gizli ısı (kJ/kg)	Isıl iletkenlik (W/mK)	Yoğunluk (kg/m ³)
%66.6 CaCl ₂ .6H ₂ O + %33.4 MgCl ₂ . 6H ₂ O	25	127	-	1590
%48 CaCl ₂ + %4.3 NaCl + %0.4 KCl + %47.3H ₂ O	26.8	188	-	1640
%47 Ca(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + %53 Mg(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	30	136	-	-
%60 Na(CH ₃ COO).3H ₂ O + %40 CO(NH ₂) ₂	31.5	226	-	-
%61.5 Mg(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O + %38.5 NH ₄ NO ₃	52	125.5	0.494 (65 °C) 0.515 (88 °C) 0.552 (36 °C)	1515 (65 °C) 1596 (20 °C)
%58.7 Mg(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O + %41.3 MgCl ₂ . 6H ₂ O	59	132.2	0.510 (65 °C) 0.565 (85 °C) 0.678 (38 °C)	1550 (50 °C) 1630 (24 °C)
%66 üre + %33.4 NH ₄ Br	76	161	0.331 (79 °C) 0.324 (92 °C) 0.649 (39 °C)	1440 (85 °C) 1548 (24 °C)
%32.5 LiF + %50.5 NaF + %17 MgF ₂	632	-	-	2105 (sıvı) °C

2.2.3.6. Yağ asidi ötektik karışımları

Yağ asitlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri itibarı ile sahip oldukları avantaj nedeniyle, bu asitlerden oluşacak ötektik karışımlardan benzer avantajlar sahip olacağı beklenmektedir. Bir ısı depolama maddesinde faz değişimi için arzu edilen sıcaklık nadiren saf bir maddenin erime noktasıyla çıkarılır. Molekül ağırlığı küçük olan bir FDM'nin molekül ağırlığı yüksek olan FDM'ye istenen mol ya da kütle oranında katılarak ötektik bileşimli karışımlar hazırlanabilir. Bu metotta karışım oranının seçimi tamamen keyfidir. Ancak ötektik bileşim oranının önceden kestirilip bu oranlarda ek karışımlar hazırlanmalıdır. Hazırlanan her bir karışımın erime sıcaklıkları ve erime ısıları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz tekniğiyle belirlenir. Bu metotla, iklim şartlarına uygun erime sıcaklığına sahip ötektik bileşimli yağ asidi karışımları geliştirilebilir. Yağ asitleri diğer FDM'lere kıyasla, üstün bazı ısı, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip oldukları için, bu asitlerden oluşturulacak FDM karışımlarının da benzer özellik göstermesi beklenebilir. Bu sebeple, yağ asidi ötektik karışımları, en çok çalışılan ve literatürde en çok yer alan organik ötektiklerdir (Karaipekli 2010). Çizelge 2.11'de bazı yağ asidi ötektik karışımları ve ısı/fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.11. Yağ asidi ötektik karışımlarının ısı/fiziksel özellikleri (Baran ve Sarı, 2003; Kauranen ve ark., 1991; Zalba ve ark., 2003)

Yağ asidi karışımı	Bileşim oranı (% wt)	Erime sıcaklığı (°C)	Erime ısısı (J/g)	Yoğunluk ³ (kg/m ³)	Isıl iletkenlik (W/mK)
Kaprik – laurik	61.5 - 38.5	18	148	888 (25 °C) 1018 (1 °C)	0.164 (39.1 °C) 0.154 (61.2 °C)
Kaprik – miristik	73.5 - 26.5	24	147.7	-	-
Kaprik – palmitik	75.2 - 24.8	22.1	152	-	-
Kaprik – stearik	86.6 - 13.4	26.8	160	-	-
Laurik – miristik	62.6 - 37.4	32.6	156	-	-
Laurik – palmitik	64.0 - 36.0	32.8	165	-	-
Laurik – stearik	75.5 - 24.5	37.3	171	-	-
Miristik – palmitik	51.0 - 49.0	42.6	169.7	-	-
Miristik – stearik	65.7 - 34.3	44.2	181	-	-
Palmitik – stearik	64.9 - 35.1	52.3	181.7	-	-

2.2.4. FDM'lerin Uygulama Alanları

Gizli ısı depolama/yayma özellikli FDM'lerin kullanım alanları;

- Yapı malzemelerinde, binaların ısıtma ve soğutma yükünün azaltılmasında,
- Fotovoltaik elementlerin soğutulması,
- Tekstil,
- Ev ısıtma ve sıcak su,
- Gıda,
- Medikal alanda (kan üniteleri)
- Motorlu taşıtlar için ısı depolama sistemi
- Taze gıdaların depolanması
- Sıcaklığa duyarlı cihazların soğutulması şeklinde özetlenebilir.

FDM'ler birçok kullanım alanına sahip maddelerdir. Farklı uygulama yöntemleriyle, farklı alanlarda ısı muhafaza ve enerji tasarrufu amacıyla kullanılmaktadırlar. Şekil 2.11'de FDM'lerin kullanıldığı bazı uygulamalar gösterilmiştir.



Şekil 2.11. FDM’lerin kullanıldığı bazı uygulamalar

2.2.4.1. FDM’lerin teknik uygulamalarda kullanımı

FDM’ler ilk olarak teknik alanlarda kullanılmıştır. Bu alanlar şu şekilde sıralanabilir:

- Elektronik parçaların soğutulmasının yanı sıra yüksek hızlarda çalışan makinelerin soğutma sistemlerinde (Sengupta, 1991; Whitney ve ark., 1992)
- Isıl yayılımları önlemek için yalıtkan kaplamalar (Bryant ve ark., 1999)
- Otomobillerin üst tavanları (Pushaw, 1999)
- Soğuğa karşı direnci arttırmak için sıcaklık dengeleyici olarak jel paketler (Sabin, 2000)
- Yiyeceklerin taşınması (Searle, 2003).
- Sanayide oluşan atık ısının depolanması (Demirbaş, 2006)

2.2.4.2. FDM’lerin yüksek teknoloji ürünlerinde kullanımı

FDM’lerin yüksek teknoloji uygulamalarında kullanımını şu şekilde sıralayabiliriz:

- Bitki ve tohumlar için mikro iklim kontrollü çevreye sahip sıvı sistemlerinde ve düşük sıcaklıkta dona karşı koruma sağlanmasında (Colvin ve Cartwright, 2000)
- Dizüstü bilgisayarlar gibi elektronik cihazların soğutulmasında (Fitch ve Hamburg, 2001)
- Hassas elektronik parçalar ve diğer teknik cihazlar için aktif soğutma sistemlerinde (Hayes, 2002)
- Uçakların fren disklerinde kullanılan ve yüksek oranda enerji absorplayan gözenekli karbon maddelerde (Moseley ve ark., 2001)
- Infrared detektörleri tarafından görüntülenebilirliği azaltmak ya da infrared radyasyonu yayan maddelerin kamuflajlarında infrared radyasyonunu absorblamak için kullanılan boyalar, polimerler ve fiberlerde (Mc Kinney ve ark., 2002)

2.2.4.3. FDM’lerin tıp’da kullanımı

Tıbbi uygulamalarda FDM’ler aşağıda belirtilen amaçlar için kullanılabilirler:

- Sıcaklığın muhafazası için ortopedik destek maddelerde (Allenberg ve Scholz, 2001)
- Sıcaklığa duyarlı ilaçların taşınması için mikro gözenekli köpük kompozitlerde (Salyer ve ark., 2002)
- Yaraların iyileşmesini hızlandırmak için sıcak bandajlar ve soğutucu vücut sargılarında (Lachenbruch ve Barnett, 2003 a,b)
- Yatalak hastaların uzun zaman yatmalarından ileri gelen yatak yarasını azaltmak ve derinin serinletilmesi için destek yüzeylerde (Lachenbruch ve Barnett, 2003,c)
- Şişkinlik ve ağrıyı azaltmak amacıyla eldivenlerde, ısıtma ya da soğutma pedlerinde (Lachenbruch ve Barnett, 2003,d)
- Vücut ısısının hızlı bir biçimde normalin altına düşmesini sağlayan soğutucu vücut sargılarında kullanılabilir (Lachenbruch ve Barnett, 2003,e).

2.2.4.4. FDM'lerin tekstil ürünlerinde kullanımı

FDM'ler mikrokapsüller içerisinde hapsedilip kumaşların içerisine katılarak soğuğa karşı koruyucu ve ısı depolayıcı özelliğe sahip akıllı tekstil ürünlerinin hazırlanmasında kullanılabilir (Harlan, 1991; Shim ve ark., 2001). Isıtma amaçlı kullanılan FDM'lerde faz değişim sıcaklığı normal vücut sıcaklığının üzerindedir. Soğutma amaçlı kullanılan FDM'lerin faz değişim sıcaklıkları ise normal vücut sıcaklığının altındadır. Bu maddeler faz değişim sıcaklıklarının altına soğutulduğu zaman vücuttan FDM içerisine ısı akışı olur (Buckley, 1998).

FDM içeren mikrokapsüllerin tekstil uygulamalarında kullanımı şu şekilde sıralanabilir:

- Yalıtkan ayakkabı tabanları ve petlerinde (Colvin, 1997)
- Soğuk sulara dalış giysilerinde (Nuckols ve ark., 2000)
- Giysilerde sıcaklık kontrolü için kumaşlarda (Colvin ve Colvin, 2001)
- İtfaiyeci giysileri, özel çalışma elbiseleri, askeri uniformalar, eldivenler ve ayakkabılarda (Lee, 2002)
- Elektrikli ısıtıcı devre içeren özel tekstil ürünleri (Rock ve Sharma, 2002)
- Mikro deliklere sahip sıcaklık düzenleyici yumuşak ve esnek kumaşlarda (Worley, 2002)
- Isıl özellikleri iyileştirilmiş kıyafetler için yün olmayan lifler gibi birçok tekstil uygulamasında (Bouchette ve Kendall, 2003)

3. LİTERATÜR ÖZETİ

3.1. Faz Değiştiren Madde İçeren Mikrokapsül Üretimi Üzerine Çalışmalar

Cho ve arkadaşları, faz değiştiren madde içeren mikrokapsül üretimi yaptıkları çalışmalarında n-oktadekan parafini emülsiyon sisteminde poliüre duvar materyali içerisine mikrobeyutta kapsüllemişlerdir. Poliüre duvar polimerini emülsiyon sisteminde ara yüzey polikondenzasyon polimerizasyonu metoduna göre toluen-2,4-diizosiyanat (TDI) ve dietilentriamin (DETA) monomerleri kullanılarak sentezlenmiştir. Çalışmada üretilen poliüre/n-oktadekan mikrokapsüllerin ısı depolama kapasitelerinin, n-oktadekan içeriğine bağlı olarak, 62-112 J/g aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Kapsül üretim verimliliğinin tipi ve reaksiyon ortamına ilave edilen n-oktadekan miktarına bağlı olarak % 75.4-87.2 oranında değişmekte olduğu ve başlangıçtaki n-oktadekan miktarı arttıkça kapsüllenme verimliliğinin azaldığı belirlenmiştir. Mikrokapsüllerin, erime ve kristalizasyon sıcaklıklarının n-oktadekanın faz değiştirme sıcaklıkları ile hemen hemen aynı olduğu, parçacık boyutunun boyutlarının 0.1-1 µm arasında değiştiği, şekillerinin düzgün küresel ve yüzeylerinin ise pürüzsüz olduğu belirtilmiştir (Cho ve ark., 2002).

Zou ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, ara yüzey polikondenzasyon polimeri yöntemiyle faz değişim maddesi içeren yaklaşık 2.5 µm çapında mikrokapsüller üretmiştir. Mikrokapsül üretiminde faz değişim maddesi olarak n-hekzadekan, yüzey aktif madde olarak OP (polioksietilen oktilfenil eter), duvar maddesi olarak ise toluen-2,4 diizosiyanat (TDI) ve 1,6 hekzadamin (HDA) monomerlerini kullanmışlardır. Üretilen mikrokapsüllerin termal özellikleri ve kimyasal yapısı üzerine diamin tipinin etkisi FT-IR ve termal analiz yöntemiyle araştırılmıştır. Farklı daimin monomeri kullanarak sentezlenmiş mikrokapsüllerin TG termogramından tüm numunelerde 282-350 °C arasında yaklaşık %50, 450 °C ye kadar ise yaklaşık %90 ağırlık kaybının olduğu tespit edilmiştir. TG termogramlar n-hekzadekan içeren mikrokapsüllerin bozulmadan 300 °C yüksek sıcaklığa kadar dayanabildiğini göstermiştir. Ayrıca termal döngü testlerinden kapsüllenen parafinin 50 döngüden sonra bile ısı depolama kapasitesini koruduğu görülmüştür. Infrared spektrumu poliüre mikrokapsüllerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği ispatlanmıştır. Üretilen mikrokapsüllerin erime sıcaklıkları 15.52 °C, erime entalpileri ise 66.09 J/g olarak belirlenmiştir. Bu özellikleri

ile söz konusu mikrokapsüllerin lif çekimi sırasında FDM içeren lif üretimi için kullanılabileceği belirtilmiştir (Zou ve ark., 2004).

Kim ve arkadaşları, tekstil kumaşlara uygulanmak üzere su bazlı poliüretan (WBPU) ile n-oktadekan içeren mikrokapsül ürettikleri çalışmalarında, mikrokapsüllerin boyutlarının oktadekan miktarı arttıkça arttığını, emülsiyonlaştırıcı miktarı arttığında ise küçüldüğünü belirlemişlerdir. Üretilen mikrokapsüllerin kristalizasyon ve erime sıcaklıklarının sırasıyla 23.5 °C ve 30.5 °C, erime ve kristalizasyon entalpilerinin ise sırasıyla 236.6 J/g ve 227.6 J/g olduğunu tespit etmişlerdir (Kim ve ark., 2005).

Shin ve arkadaşları, ısı düzenleyici tekstil materyalleri üretiminde kullanılmak üzere faz değiştiren madde içeren mikrokapsülleri in situ polimerizasyon yöntemiyle hazırlamışlardır. Faz değiştiren madde olarak n-eykosan, duvar materyali olarak ise melamin ve formaldehit kullanmışlardır. SEM görüntülerinden mikrokapsüllerin küresel morfolojiye sahip olduğu, stabilite testi sonuçlarına göre ise sıcak su ve alkali çözeltisinde karıştırma boyunca yapılarını koruyacak stabiliteye sahip oldukları belirtilmiştir (Shin ve ark., 2005).

Qingwen ve arkadaşları, gümüş nano tanecikler ilave edilmiş birleştirilmiş faz değiştiren madde içeren kompozit mikrokapsüllerin ısı kararlılığını konvansiyonel mikrokapsüllenmiş faz değiştiren maddelerin ısı kararlılığı ile karşılaştırmışlardır. Mikrokapsüller in situ polimerizasyonu ile sentezlemiştir. Faz değiştiren çekirdek madde olarak bromo-hekzadekan (PCM BrC16), duvar maddesi olarak ise aminoplast kullanılmıştır. Konvansiyonel mikroFDMler (mikrokapsüllenmiş FDM'ler) ile karşılaştırıldığında, gümüş katkılı nano kompozit kapsüllenmiş FDM'lerin daha yüksek ısı kararlılığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonucun, yüzeyde dağılan gümüş nano taneciklerinin duvarın dayanıklılığını ve sertliğini artırmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Çalışmada nano kompozit FDMler'in, nano taneciklerin duvar maddesinin yüzeyine dağılması nedeniyle daha kaba yüzey görünümüne sahip oldukları belirlenmiştir. SEM yüzey görüntüleri ve EDX analizleri incelendiğinde gümüş nano taneciklerin duvar maddesinin yüzeyine ve içerisine dağıtıldığı gözlenmiştir (Qingwen ve ark., 2007).

Sánchez ve arkadaşları, süspansiyon polimerizasyonu ile polistiren bir polimer duvar içerisine farklı FDM'lerin mikrokapsülasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Faz değiştiren madde olarak PRS parafin vaksı, tetradekan, PEG 800, PEG 1000, Rubitherm® RT27, Rubitherm® RT20, nanodekan kullanmışlardır. Sürekli faz olarak su ve polivinilpirrolidon, süreksiz faz olarak stiren ve FDM ve başlatıcı olarak ise benzoil peroksit kullanmışlardır. Elde edilen mikrokapsüllerin termal özellikleri, morfolojisi ve partikül boyut dağılımı sırasıyla diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve lazer difraksiyonu ile belirlenmiştir. DSC sonuçlarına göre mikrokapsüllenmiş tetradekan, nanodekan parafinlerin erime ısılarının, mikrokapsüllenmiş PRS parafin vaksa kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. SEM görüntülerinden Rubitherm ile elde edilen mikrokapsüllerin düzensiz şekiller ve pürüzlü yüzeyler gösterdiği, PRS®, nonadekan ve tetradekan ile üretilen mikrokapsüllerin ise geniş bir partikül boyutu dağılımı ve küresel bir şekillere sahip oldukları gözlenmiştir. PEG 800 ve PEG 1000 içeren mikrokapsüllerin 1 µm'den daha küçük çaplara sahip oldukları görülmüştür. Sonuç olarak, PEG polimerinin hidrofil yapısından dolayı kapsüllenmediğini belirtilmiştir (Sánchez ve ark., 2007).

Siddhan ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, ara yüzey polimerizasyonu ile ürettikleri n-oktadekan içeren poliüre mikrokapsüller için çekirdek madde içeriği, enkapsülasyon verimliliğini araştırmışlardır. Bunların yanı sıra enkapsülasyon parametrelerinin kapsül kararlılığına, çekirdek-monomer oranına ve FDM-siklohekzan oranına etkisini araştırmışlardır. Mikrokapsül duvar sentezlemek için toluen-2,4-diizosiyanat ve dietilentriamin monomerleri kullanmışlardır. Elde edilen bulgulara göre, mikrokapsüllerin kararlılığı, enkapsülasyon verimliliği ve çekirdek madde içeriğine en fazla etki eden parametreler çekirdek-monomer oranı ve FDM-siklohekzan oranı olarak belirlenmiştir. Kapsülasyon verimliliği çekirdek monomer oranı azaldıkça artmaktadır. FDM-siklohekzan oranının artışı ile hem çekirdek içeriği hem de kapsülasyon verimliliği artmaktadır. Çalışmada üretilen mikrokapsüllerin 150 °C'de 8 saat muameleye ve tekrar eden sıcak sulu yıkamalara karşı dayanıklı oldukları belirlenmiştir. Ancak üretilen mikrokapsüllerin çözücü ile yıkamaya karşı orta seviyede kararlılığa sahip oldukları tespit edilmiştir (Siddhan ve ark., 2007).

Fang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, ultrasonik karıştırıcı yardımlı miniemülsiyon in situ polimerizasyon yöntemini kullanarak n-oktadekan içeren, polistiren duvarlı nano boyutlu kapsüller üretmişlerdir. Kapsüllerin 100-123 nm boyutlarında düzenli, küresel yapılı ve 124.4 J/g ısı depolama kapasitesine sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca polistiren/n-oktadekan mikrokapsüllerin TG eğrisinin iki aşamalı bozunma gösterdiği ve eğrideki ilk bozunma adımının n-oktadekanın gaz fazına geçişine, ikinci aşamanın ise polistirenin bozunmasına karşılık geldiği belirtilmiştir (Fang ve ark., 2008).

Fei ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, sprej (aerosol) reaksiyon metodu kullanarak çok fonksiyonlu mikrokapsül üretimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada çekirdek madde içeriği yüksek foto katalitik etki gösteren duvara sahip mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, n-oktadekan faz değiştiren madde olarak kullanılmıştır. Titanyum tetra-izopropoksit (TTIP) ise duvar maddesi olarak kullanılmıştır. Üretilen kapsüller, 0.1-5.0 µm çaplarına ve sırasıyla 92 J/g ve -97 J/g erime ve katılaşma entalpilerine sahiptir. Ayrıca kapsül duvarı yapısındaki titanyum nedeniyle mikrokapsüller antibakteriyel aktivite, UV ışınlarına karşı koruyucu özellik ve ortamdaki merkaptan kirliliğini elimine etme özelliklerine de sahip çok fonksiyonlu mikrokapsüllerdir. Bu özellikleri ile söz konusu mikrokapsüllerin binalarda ve yeni jenerasyon sağlık-bakım giysilerinde hem sağlığı koruyucu hem de konfor özelliğini geliştirme amaçlı kullanılabileceği ifade edilmiştir (Fei ve ark., 2008).

Salaün ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, FDM içeren mikrokapsül içerisine yerleştirilmiş polimer nano taneciklerin (NP) mikrokapsüllerin yapı ve termomekanik özelliklerine etkilerini araştırmışlardır. Çalışma neticesinde elde edilen bulgulara göre, polimer nano tanecikler mikrokapsüllerin ısı iletkenliğini azaltmakta, mekanik özelliklerini ise iyileştirmektedir. Öte yandan depolanan gizli ısı miktarını olumsuz yönde etkilememektedir (Salaün ve ark., 2008).

Sanchez ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, kumaşlar için kullanılacak faz değiştiren madde içeren, minimum tanecik boyutuna, maksimum ısı depolama kapasitesine sahip mikrokapsül üretimine olanak sunacak mikrokapsül üretim şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yüksek miktarda PRS (Repsol YPF) parafin vaks içeren mikrokapsüllerin üretiminde parafin vaks/stiren kütle oranı,

polivinilprolidon(PVP)/stiren kütle oranı ve su/stiren kütle oranının faz değiştiren mikrokapsüllerin özeliklerine etkisini sayısal olarak belirlemek için deneysel tasarım yaklaşımı geliştirmişlerdir. Çalışma neticesinde, % PVP/stiren kütle oranının tanecik boyut dağılımını en fazla etkileyen parametre olduğu ve mikrokapsüllerin ısııl enerji depolama kapasitesinin PRS/stiren oranı ile arttığı tespit edilmiştir (Sanchez ve ark., 2008a).

Aynı araştırmacılar başka bir çalışmalarında, süspansiyon polimerizasyonuna benzeyen farklı bir teknik ile PRS faz değiştiren madde içeren polistiren duvarlı mikrokapsül üretimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, reaksiyon sıcaklığının tanecik boyut dağılımını etkilemediği, ancak molekül ağırlığını önemli seviyede etkilediğini belirlemişlerdir. Karıştırma hızı arttıķa monomer damlalarının küçüldüğü, mikrokapsül çapının azaldığı ve 98-113 °C aralığında, daha yüksek karıştırma oranlarında (900 dev/dk) PRS/polistiren mikrokapsüller için en uygun özelliklerin elde edilebileceği belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca, parafin çekirdek/duvar oranı arttıķa üretilen mikrokapsüllerin ortalama çaplarının arttığı, parafin PRS/stiren oranı 1’den daha yüksek olduğunda mikrokapsllenmenin zorlaştığı, parafin vaksın kapsüllenme oranının % 75.6 olduğu belirtilmiştir (Sanchez ve ark., 2008b)

Rui Yang ve arkadaşları, faz değiştiren madde olan n-tetradekan’ı farklı duvar materyalleri kullanarak faz ayrımı metoduyla kapsüllemişlerdir. Çalışmada akrilonitril–stren kopolimer, akrilonitril–stren–bütadien kopolimer ve polikarbonat olmak üzere üç farklı duvarda üretim gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca çalışmada duvar/çekirdek oranı, kapsülasyon verimim ve termal kapasiteleri gibi parametreleri karşılaştırılmıştır. Üç farklı duvar materyalinde başarılı bir şekilde üretilen kapsüllerin erime entalpileri 100 J/g üzerinde, kapslayyon verimi %66-75 arasında ve kapsül partikül bouyutu ise 1 µm’den küçük olduğu sonucuna varmışlardır (Rui Yang ve ark., 2009).

Alay ve arkadaşları, emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile faz değiştiren madde olarak n-hekzadekan içeren, poli(etil akrilat) esaslı mikrokapsül üretimi üç farklı çapraz bağlayıcı (allilmetakrilat, etilen glikol dimetakrilat, glisidil metakrilat) varlığında 2000 d/dk karıştırma hızıyla ve Triton X-100 yüzey aktif maddesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsüller tekstilde kullanılabilecek ölçekte düzgün dağılımlı

olarak üretilmiştir. Çalışma sonucunda üretilen mikrokapsüllerin, özellikle de etilen glikol dimetakrilat ve glisidil metakrilat çapraz bağlayıcıları kullanılarak üretilenlerin yeterli derecede enerji depolama maddesini hapsedebileceği ortaya konulmuştur. Glisidil metakrilat çapraz bağlayıcısı içeren mikrokapsüllerin enerji depolama maddesi hapsetme oranı etilen glikol dimetakrilat içeren mikrokapsüllerinkinden daha fazladır (Alay ve ark., 2009).

Alkan ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada emülsiyon polimerizasyonu ile poli(metil metakrilat)(PMMA) duvarlı, dokasan içerikli mikrokapsül üretimi ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Mikrokapsüllerin yüzey morfolojisini taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile termal özelliklerini, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analizler (TGA) ile son olarak kimyasal yapıları fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FTIR) yöntemi analiz etmişlerdir. Çalışmada, ortalama 0.16 µm çaplı, pürüzsüz ve kompakt yüzeyli, erime ve katılma sıcaklıkları sırasıyla 41 °C ve 40.6 °C olan, erime ve katılma entalpileri ise sırasıyla -54.6 ve -48.7 J/g olan mikrokapsül üretimi gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca kapsüllerin yüksek ısı kararlılığına sahip olduğu tespit edilmiştir (Alkan ve ark., 2009).

Sarı ve arkadaşları, ısı enerji depolayıcı olarak kullanılmak üzere, faz değiştiren madde olarak n-oktakosan içeren, polimetil metakrilat duvarlı mikrokapsüllerin üretimi ve karakterizasyonu konulu çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, erime ve katılma sıcaklıkları sırasıyla 53.2 °C ve 50.6 °C olan, erime entalpisi 86.4 J/g, katılma entalpisi -88.5 J/g olan, kimyasal ve ısı kararlılığı yüksek mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. Söz konusu mikrokapsüllerin yüksek ısı enerji depolama kapasitesine sahip olduğu ifade edilmiştir (Sarı ve ark., 2009).

Liang ve arkadaşları, faz değiştiren madde içeren poliüre mikrokapsülleri ara yüzey polikondenzasyon yöntemi kullanarak üretmişlerdir. Mikrokapsül duvar yapısının sentezinde toluen-2, 4-diizosiyanat (TDI) ve etilen diamin (EDA) monomer olarak seçilmiştir. Çekirdek madde olarak bütül stearat kullanılmıştır. Sonuçlar mikrokapsüllerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini, faz değişim sıcaklığının yaklaşık 29 °C, gizli ısının yaklaşık 80 J/g, partikül çapının 20-35 µm olduğunu göstermiştir. FTIR sonuçları çekirdek madde olarak kullanılan bütül stearatın kimyasal yapısının

hemen hemen hiç değişmediğini ve poliüretan yapı içerisine mikrokapsüllenebildiğini göstermiştir (Liang ve ark., 2009).

Yu ve arkadaşları, n-dodekanol çekirdek maddesinin in situ polimerizasyon yöntemi ile melamin-formaldehit içerisine kapsüllenmesini gerçekleştirmişlerdir. Yüzey aktif madde olarak stiren-maleik anhidrit kopolimeri (SMA), kabuk maddesi olarak ise melamin formaldehit reçinesini kullanmışlardır. Mikrokapsüllenmiş FDM'lerin özellikleri üzerine FDM'nin polaritesi ve SMA yüzey aktif madde miktarı etkisi, Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termogravimetrik analiz (TGA) ve lazer partikül çap analizörü kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar SMA miktarı ve tipinin mikrokapsüllenmiş FDM'lerin morfoloji ve ısı özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Anyonik SMA yüzey aktif maddesinin n-dodekanolün kapsülasyonu için uygun olduğu belirtilmiştir. SMA yüzey aktif madde miktarının artması FDM'nin polaritesinin artmasına yol açmıştır. Yüzey aktif madde miktarının n-dodekanole kütleli oranı % 4.8 olduğunda faz değişim gizli ısı ve kapsülasyon verimliliğinin sırasıyla maksimum 187.5 J/g ve %93.1'e ulaştığı görülmüştür. Sonuç olarak ortalama 30.6 µm çaplı ve 21.5 °C faz değişim sıcaklığına sahip düzensiz yapıda küresel mikrokapsüllerin sentezlendiği ve enerji depolama materyali olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir (Yu ve ark., 2009).

Zhang ve arkadaşları, n-oktadekan ve inorganik bir silika duvardan oluşan mikrokapsüllenmiş faz değiştiren maddelerin faz değişim performansını ve ısı iletkenliğini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Mikrokapsülleri ağırlıkça farklı n-oktadekan/tetraetoksisilan (TEOS) oranlarında ve farklı pH değerlerinde, sol jel prosesi kullanarak sentezlemişlerdir. FTIR spektroskopisi analiz sonuçları n-oktadekanın başarılı bir şekilde silika duvar içerisine kapsüllendiğini kanıtlamıştır. SEM görüntüleri silika mikrokapsüllerinin küresel bir morfoloji sergilediklerini göstermiştir. Ayrıca pH 2.45'te sentezlenen silika mikrokapsüllerin pürüzsüz ve kompakt bir yüzeye sahip oldukları, 7-16 µm aralığında değişen partikül boyut dağılımı gösterdikleri tespit edilmiştir. Geniş açılı X ışın dağılımı (WAXS) analizi silika mikrokapsüllerin içindeki n-oktadekanın kristalinetelerini koruduğunu göstermiştir. Termogravimetrik analiz bu silika mikrokapsüllerin iki adımda bozulduğunu ve ısı kararlılıklarının iyi olduğunu

göstermiştir. Sonuç olarak, sol-jel prosesi kullanılarak reaksiyon çözeltisinin asitliği ve çekirdek madde miktarı kontrol edilerek yüksek kapsülasyon verimliliği ve antiosmos özelliğinin elde edilebileceğini belirtmiştir. Mikrokapsüllenmiş n-oktadekanın ısı iletkenliğinin yüksek ısı iletkenlikteki silika kabuğun varlığıyla önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir (Zhang ve ark., 2010).

Silva ve arkadaşları, çalışmalarında tekstil ürünlerinde termal konforu arttırmak amacıyla süspansiyon polimerizasyonu metoduyla parafin vaks içeren polistiren mikrokapsüller üretmişlerdir. Çalışmada polivinil alkol (PVA), polivinilprolidin (PVP), Arap zımkı ve jelatin olmak üzere dört farklı süspansiyon stabilizatörünün mikrokapsüllerin morfolojilerine, boyut dağılımına ve termal özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Süspansiyon stabilizatör tipinin mikrokapsül boyutu ve morfolojileri üzerinde önemli etkilerinin olduğu ve süspansiyon stabilizatörü olarak jelatin ile PVP kullanılarak elde edilen mikrokapsüllerin küresel ve pürüzsüz yüzeye sahip olduğu tespit edilmiştir. En düşük partikül boyut ortalamasına PVP ile üretilen mikrokapsüller sahipken parafin içeriği en yüksek olarak Arap zımkı ile üretilen mikrokapsüller olduğu sonucuna varılmıştır (Silva ve ark., 2011).

Li ve arkadaşları, süspansiyon polimerizasyonu metodu ile faz değıştiren maddelerin mikrokapsülasyonunu başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Çekirdek madde olarak n-oktadekan, kabuk maddesi olarak ise stiren 1, 4-butilen glikol diakrilat kopolimeri (PSB), stiren divinilbenzen kopolimeri (PSD), stiren-divinilbenzen-1,4-bütillen glikol diakrilat kopolimer (PSDB) ve polidivinilbenzen kullanılmışlardır. Çalışmada mikrokapsül oluşumu üzerine başlatıcı tipinin ve polimerizasyon sıcaklığının etkisi sistematik olarak araştırılmıştır. Farklı kopolimer duvarlardan oluşan mikrokapsüllerin morfolojisi, çekirdek-duvar yapısı ve duvar kalınlıkları SEM ile analiz edilmiştir. TGA eğrileri mikrokapsüllerin ısı kararlılığı üzerine FDM içeriğinin ve farklı kopolimer duvarların etkisinin önemsiz olduğunu göstermiştir. Suda çözünen amonyum persülfat (APS) ile başlatılan sistem ile karşılaştırıldığında yağda çözünen 2.2 azobisisobütironitril (AIBN) ile başlatılan sistemin süspansiyon polimerizasyon prosesi boyunca n-oktadekanın mikrokapsüllenmesi için daha uygun olması gerektiği ve polimerizasyon sıcaklığının AIBN ile başlatılan sistemde 85 °C' nin altında olacağı tespit edilmiştir. SEM analizi ise tüm mikrokapsüllerin 30 dakika 200 °C ısı

uygulamasından sonra bile morfolojisinin bozulmadan kaldığını göstermiştir. Ancak ısı uygulaması görmüş kapsüllerin tümünün entalpiye sahip olmadıkları tespit edilmiştir (Li ve ark., 2011).

Ma ve arkadaşları çalışmalarında, çekirdek madde olarak parafin ve bütül stearat maddelerini ara yüzey polimerizasyon yöntemi ile poliüre/poliüretan duvar yapısı içerisine başarılı bir şekilde kapsüllemişlerdir. Mikrokapsüllerin SEM analizi sonucuna göre, kapsüller küresel şekilli ve 5-15 µm arasında değişen parçacık boyutların da olduğu, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) sonuçlarına göre kapsüllenen çekirdek oranının %40-60'a varan oranlara ulaştığı tespit edilmiştir. Elde edilen mikrokapsüllerin 7 gün boyunca 50 °C'de ve 500 kez ısıl döngü testine maruz bırakıldıktan sonra ısıl performanslarını ve stabilitelelerini korudukları tespit edilmiştir. Ayrıca bu mikrokapsüllerin mükemmel bir ısıl dayanıklılığa sahip oldukları ve 190 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda üç adımda ayrıştıkları görülmüştür (Ma ve ark., 2012a).

Aynı yıl Ma ve arkadaşları başka bir çalışmada ise faz değişim sıcaklıkları birbirlerine yakın olan mikrokapsüllenmiş faz değiştiren maddeleri, in situ polimerizasyon metodu ile sentezlemişlerdir. Çekirdek madde olarak bütül stearat ve parafin kullanmış ve duvar maddesi olarak ise polimetil metakrilat-ko-divinilbenzen kopolimeri sentezlemişlerdir. SEM görüntülerinden mikrokapsüllerin pürüzsüz, kompakt bir yüzeye ve küresel şekillere sahip olduğu görülmüştür. Mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutunun yaklaşık 5-10 µm olduğu, duvar kalınlığının ise duvar maddelerinin bileşenlerine göre değiştiği ve 85-250 nm arasında olduğu görülmüştür. DSC sonuçlarına göre sentezlenen mikrokapsüllerde %50-85 oranında çekirdeğin kapsüllendiği tespit edilmiştir. Mikrokapsüllerin 15-50 °C sıcaklık aralığında, 50 kez ısıl döngüye maruz bırakıldığında bile kararlılığını koruduğu gözlemlenmiştir. Bütül stearat ve divinilbenzen miktarı artırıldığında mikrokapsüllerin duvar kalınlıklarının arttığı ve daha küresel şekillere sahip oldukları görülmüştür (Ma ve ark., 2012b).

Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, çekirdek olarak n-dodekanol faz değişim maddesini polimetil metakrilat (PMMA) duvar içerisine miniemülsiyon polimerizasyonu ile nanokapsüllemişlerdir. Yüzey aktif madde olarak polimerize edilebilir DNS-86 ve ikinci bir yüzey aktif madde olarak ise heksadekan (HD)

kullanmışlardır. Kullanılan yüzey aktif maddelerin nanokapsüllerin özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Polimerize edilebilir yüzey aktif madde miktarının nanokapsüllerin ısı depolama özellikleri, ortalama çapları ve çap dağılımı ve morfolojisi üzerine olumlu etkiye sahip oldukları görülmüştür. Sonuçlar nanokapsüllerin ısı özelliklerinin heksadekan (HD) ilave yöntemleri ve polimerize edilebilir DNS-86 ve HD miktarlarından etkilendiğini göstermiştir. Su fazına heksadekan (HD) ilavesinin n-dodekanolün kapsülasyonu için yardımcı olduğu, DNS-86' nın n-dodekanola kütle oranı %3 ve HD nin n-dodekanola kütle oranı %2 olduğunda nanokapsüllerin faz değişim gizli ısı ve kapsülasyon verimliliğinin sırasıyla maksimum 98.8 J/g ve % 82.2'e ulaştığı görülmüştür. Çalışmada üretilen 150 nm ortalama çaplı ve 18.2 °C faz değişim sıcaklığına sahip nanokapsüllerin enerji depolama için kullanılabileceği görülmüştür. TEM görüntüleri ise 100 nm'den 200 nm'ye değişen partikül boyutu ve çekirdek-kabuk yapısı ile nanokapsüllerin homojen küresel şekilli olduklarını göstermiştir (Chen ve ark., 2012a).

Aynı yıl Chen ve arkadaşları yapmış oldukları başka bir çalışmada ise, çekirdek madde olarak n-dodekanol, duvar olarak stiren-bütül akrilat kopolimerden oluşan nanokapsülleri redoks başlatıcı kullanarak miniemülsiyon polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Başlatıcı olarak benzoil peroksit ve sodyum formaldehit sülfoksilat kullanmışlardır. Yüzey aktif madde olarak ise dodesilbenzen sülfonik asit sodyum tuzu (LAS) kullanmışlardır. Nanokapsüllerin morfolojisi, partikül boyutu, çözülme indeksi, termal özellikleri ve yapısı geçirimli elektron mikroskobu (TEM), lazer partikül çap analizörü, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termogravimetrik analizler (TGA) ve Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FTIR) yöntemleri ile analiz edilmiştir. Ara yüzey redoks başlatıcısı olarak kullanılan benzoil peroksit (yağda çözünen oksidant) ve sodyum formaldehit sülfoksilatın (suda çözünen indirgeyici) n-dodekanolün % 98.4 verimlilikle kapsüllenmesinde katkısı olduğu görülmüştür. 1:1 kütle oranında monomer/n-dodekanol kullanıldığında nanokapsüllerin faz değişim entalpisi ve kapsülasyon verimliliği sırasıyla 109.2 J/g ve % 98.4 olarak ölçülmüştür. Nanokapsüllerin termal bozunma sıcaklığı yaklaşık 195 °C olarak tespit edilmiştir. 18.4 °C faz değişim sıcaklığına sahip, küresel, 100 nm ortalama çapında elde edilen nanokapsüllerin iyi bir enerji depolama potansiyeline sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

TEM görüntülerinden nanokapsüllerin 90-110 nm aralığında değişen partikül boyutu ve homojen küresel şekilli yapıya sahip oldukları ispatlanmıştır (Chen ve ark., 2012b).

Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında, çekirdek madde olarak parafin içeren poli(metil metakrilat) duvarlı mikrokapsül üretiminde başlatıcı olarak ultraviyole radyasyonu kullanımını araştırmışlardır. Mikrokapsüllerin erime ve donma sıcaklıkları sırasıyla 55.8 °C ve 50.1 °C ve gizli ısı değerleri 106.9 J/g ve -112.3 J/g olarak belirlenmiştir. FTIR ve morfoloji analiz sonuçlarından parafinin polimetilmetakrilatın üç boyutlu ağ yapısı içinde başarılı bir şekilde kapsüllendiği görülmüştür. SEM analizi ve partikül boyut dağılımı (PSD) analizlerinden mikrokapsüllerin pürüzsüz, kompakt bir yüzeye ve 0.21 µm ortalama çapa sahip oldukları belirlenmiştir. Uygulanan ısı depolama/salma testi ve hızlandırılmış ısı döngü testine göre mikrokapsüllerin 3000 ısı döngüye maruz kalmalarına rağmen iyi bir ısı ve kimyasal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen mikrokapsüllerin iyi ısı dayanıklılıkları ve ısı özelliklerinden dolayı enerji depolama maddesi olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir (Wang ve ark., 2012).

Zhang ve arkadaşları, termal enerji depolama malzemesi olarak kullanılmak üzere poli(metil metakrilat-ko-akrilik asit) duvarlı, erime sıcaklığı 59–61 °C olan parafin içeren mikrokapsül üretimini emülsiyon polimerizasyonu metodu ile gerçekleştirmişlerdir. Kapsül üretiminde Tween 80 ve Span-60 olmak üzere iki yüzey aktif madde ve başlatıcı olarak AIBN kullanılmıştır. Çalışmada metil metakrilat: akrilik asit oranı 3:1, 4:1, 5:1 ve 6:1 olarak seçilmiş ve üretilen mikrokapsüllerin 60 °C erime sıcaklığında 113 J/g ısı depolayabildikleri belirlenmiştir. Kapsüllerin 400 dev/dk karıştırma hızı ile üretimde ortalama 32 µm boyutlarına sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca mikrokapsüllerin iyi termal dirence ve alkali direncine sahip oldukları da ifade edilmiştir (Zhang ve ark., 2012).

Qiu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, poli(bütül akrilat-ko-metakrilik asit) duvarlı, n-alkan çekirdekli termal enerji depolama için kullanılacak mikrokapsüller üretilmiştir. Üretilen mikrokapsüllerin ısı depolama kapasiteleri n-oktadekan içeren kapsüller için 130.3 J/g ve ticari parafin vaks içeren mikrokapsüller için 123.9 J/g olarak ölçülmüştür. Mikrokapsüllenme sonrası parafinlerin termal direncinin saf haldeki

parafinlere göre önemli derecede arttığı, termal döngü sonrası mikrokapsüllerin ısı depolama kapasitelerinin az da olsa azaldığı belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca mikrokapsüllenmiş parafinler aplike edilmiş alçı taşının ısı düzenleme özelliği gösterdiği ve üretilen mikrokapsüllerin binalarda enerji depolama malzemesi olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Qiu ve ark., 2013).

Mehraliya ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, palmitik asit çekirdekli SiO_2 duvarlı FDM mikrokapsülleri sol-jel metodu ile üretmişlerdir. Çalışmada pH'nın kapsüllenme verimliliği ve parçacık boyutu üzerine etkisi araştırılmıştır. Mikrokapsüllerin termal iletkenliğinin saf palmitik asite göre arttığı belirlenmiştir. Sonuç olarak üretilen mikrokapsüllerin ısı iletkenlik özellikleri, kimyasal ısıl stabilitesi ve morfolojisi gibi özellikleri açısından termal enerji depolama uygulamaları için uygun olduğu ifade edilmiştir (Mehralia ve ark., 2013)

Li arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, emülsiyon ara yüzey hidroliz ve polikondenzasyon metodu kullanılmıştır. Parafin/ SiO_2 üretimi için ön madde olarak tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanılmıştır. Üretilen parafin/ SiO_2 kompozit yapının çaplarının 200-500 nm arasında değişen küreye benzer parçacıklar olduğu görülmüştür. DSC analizi sonuçlarına göre üretilen malzemeler 56.5°C 'de 45.5 J/g ısı depolayabilmektedir (Li ve ark., 2013).

Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, sol-jel metoduyla silisyum dioksit (SiO_2) duvarlı mikrokapsüllenmiş stearik asit üretmiştir. Kompozit termal enerji depolama mikrokapsülünde stearik asit çekirdek, silisyum dioksit duvar materyali olarak kullanılmıştır. DSC analiz sonuçlarına göre silisyum dioksit içeren mikro kapsüllenmiş stearik asit 52.6°C 'de katılaşır ve bu esnada 162.0 kJ/kg ısı yayar, 53.5°C 'de erir ve bu esnada 171.0 ısı soğururlar. Mikrokapsüllenme oranı %90.7 olarak belirlenmiştir. TGA analiz sonuçlarına göre silisyumdioksit duvar mikrokapsüllenmiş stearik asitin ısıl stabilitesini arttırmaktadır (Chen ve ark., 2013a).

Chen ve arkadaşları aynı yıl yaptıkları bir diğer çalışmada, sol-jel metoduyla silisyum dioksit (SiO_2) duvarlı parafin çekirdekli mikrokapsül üretmişlerdir. Silisyum dioksit (SiO_2) duvar yapı metiltrietoksilan (MTES) ile üretilmiştir. Çalışmada 57.96°C 'de 156.86 kJ/kg ısı depolayan, 55.78°C 'de 144.09 kJ/kg ısı yayan SiO_2 duvarlı

mikrokapsüller üretmişlerdir. Çalışmada üretilen mikrokapsüllerin termal enerji depolama materyali olarak iyi ısıl stabiliteye sahip oldukları açıklanmıştır (Chen ve ark., 2013b)

Hu ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, in-situ polimerizasyonu metodu ile karboksilmetil selüloz (CMS) modifiye edilmiş melamin-formaldehit duvarlı ve parafin çekirdekli nanokapsüller üretmişlerdir. Çalışmada emülsiyonlaştırıcı tipi ve karıştırma hızının parafin emülsiyon hazırlamaya etkisi araştırılmıştır. Ön polimer üretimi için kullanılan sentez koşullarının kapsül morfolojisine etkisini de ayrıca araştırmışlardır. Kompakt, prüzsüz kapsül duvar üretimi için reaksiyon sıcaklığının 72.5 °C reaksiyon süresinin 75 dk ve pH'ın 8.5'da olduğu belirlenmiştir. CMC modifiye edilmiş kapsülün 83.46 J/g entalpiye, uniform ve ortalama 50 nm parçacık boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir (Hu ve ark., 2013).

Cortazar ve arkadaşı yapmış oldukları çalışmada, mini emülsiyon polimerizasyonu metodu ile parafin vaksı nanokapsüllemişlerdir. Nanokapsül duvar materyali olarak polimetilmetakrilat (PMMA) sentezlenmiştir. Çalışmada kapsüllemiş parafin içeriği artarken gizli ısı kapasitesinin arttığı ve kapsüllenen parafin miktarı % 60 olduğunda entalpi değerinin 140.3 J/g olarak ölçüldüğü belirtilmiştir (Cortazar ve ark., 2013).

Wang T ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, farklı çapraz bağlı polimer duvarlar içerisine sodyum fosfat dodekahidrat mikrokapsülasyonu in-situ polimerizasyon ve çözücü buharlaştırma yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Metil metakrilat, etil akrilat ile ve üre formaldehit ile çapraz bağlanmış ve çapraz bağlayıcı tipinin kapsül performansına etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak çapraz bağlayıcının çapraz bağlama fonksiyonuna göre mikrokapsüllerin ısıl özelliklerinin ve ısıl dirençlerinin değiştiğini göstermiştir (Wang T ve ark., 2013).

Huang ve arkadaşı yaptıkları çalışmada, çözücü buharlaştırma metodu ile sodyum fosfat dodekahidrat (DSP) yüklü mikrokapsüller üretmişlerdir. Üretilen faz değiştiren mikrokapsüller etil akrilat ile çapraz bağlanmış polimetilmetakrilat duvar yapısına sahiptir. Çalışmada polimerizasyon süresi ve sıcaklığı ile çözücü tipinin mikrokapsüllerin performansına etkisi değerlendirilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, polimerizasyon sıcaklığı ve süresi mikrokapsül boyutunu çok etkilemesine rağmen

mikrokapsül morfolojisini önemli derecede etkilememektedir. Duvar materyalinin farklı organik çözücülerdeki çözünürlüğü değişmektedir ve bu mikrokapsüllerin faz değiştirme entalpilerini de farklılaştırmaktadır. Toluen ve aseton organik çözücüler olarak kullanıldığında, mikrokapsüllenmiş FDM 51.51 °C’de 142.9 J/g gibi yüksek ısı depolama kapasitesine ulaşmıştır (Huang ve ark., 2013).

Wang J.P. ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, iki fazlı çekirdek materyal içeren mikrokapsüllenmiş faz değiştiren madde üretilmiştir. İki fazlı çekirdek madde n-oktadekan içerisinde homojen olarak dağıtılmış polipirol (PPy) parçacıklarından oluşmaktadır. Mikrokapsüllerin duvar materyali poli(metilmetakrilat-ko-allilmetakrilat) polimeri olup iki aşama polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. Sonuçta iki farklı çekirdek materyalinin strien-maleik anhidrit kopolimerinin sodyum tuzu emülsiyonlaştırıcı olarak kullanılarak kapsüllenmiştir. Mikrokapsüllerin ortalama çapı 35 µm’dir ve heterojen çekirdeğin entalpisi PPy konsantrasyonunun artışı ile artmaktadır. PPy’nin mikrokapsüllerin morfolojisi, parçacık boyut dağılımı veya termal dirençlere etkisi tespit edilmiştir (Wang J.P. ve ark., 2013)

Silakhori ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, polianilin duvarlı parafin çekirdekli mikrokapsülleri in-situ polimerizasyon tekniği ile sentezlemiştir. Bu mikrokapsüller çevre dostu olarak nitelendirilmiştir. Çalışma sonucunda kapsüllerin küresel morfolojiye sahip olduğu ve parafin ile polianilin oranına göre üretilen kapsüllerin enerji depolama kapasitesinin 22-121 J/g arasında değiştiği bulunmuştur. Termogravimetrik sonuçlarına göre polianilin mikrokapsüllenmiş parafinin termal stabilitesini arttırmaktadır. Sonuç olarak üretilen mikrokapsüllerin termal enerji depolama uygulamaları için kullanılabileceği belirtilmiştir (Silakhori ve ark., 2014).

Tang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, iki alkoksi silanın polimerizasyonu ile hibrit duvarlı mikrokapsüller üretmişlerdir. Duvar materyali için MPS (3-trimetoksisilil propil metakrilat) ve VTMS (Viniltrimetoksilan) kullanmıştır. Çekirdek madde olarak n-oktadekan faz değiştiren madde kullanılmıştır. DSC sonuçlarına göre, mikrokapsülün kristalizasyon sırasında çekirdek materyalde iki tip kristal oluşmaktadır. MPS-VTMS ağırlık oranı ve pH mikrokapsüllerin performansı üzerinde önemli etkiye sahiptir. MPS: VTMS oranı 8:0’dan 2:6’ya azaldığında kapsülün oktadekan içeriği %58.7’den %76.0’a

artar, mikrokapsül termal bozunma sıcaklığı (%2 ağırlık kaybı) 182.6 °C'den 188.9 °C'ye artar. Sonuç olarak MPS: VTMS ağırlık oranı 2:6 olduğunda en iyi sonuçlar alınmıştır. Bu oranda üretilen kapsüller 166.74 J/g erime 169.35 J/g katılma entalpisine termal işlem ve termal döngü sonrası %7 ve %10.8 oktadekan içeriği kaybına sahiptir (Tang ve ark., 2014).

Lei Cao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, sol-jel metodu ile parafin çekirdekli titanyum dioksit (TiO₂) duvarlı ısı enerji depolama özellikli mikrokapsül üretmişlerdir. TiO₂ tetra n-bütil titanat (TNBT) kullanılarak üretilmiştir. Analiz sonuçları parafinin üretim TiO₂ duvar içerisine kapsüllendiği ve 58.8 °C'de 161.1 kJ/kg ısı depoladığı ve bu depoladığı ısıyı 56.5 °C'de 144.6 kJ/kg ısı yaydığı belirlenmiştir (Lei Cao vd., 2014a).

Lei Cao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, sol-jel metodu ile titanyum dioksit (TiO₂) duvarlı, şekilsel olarak stabilize enerji depolama materyali olarak mikrokapsüllenmiş palmitik asit sentezlemişlerdir. Mikrokapsüllerin küresel ve ortalama 200-400 nm boyutlarda olduğu belirlenmiştir. Çalışmada palmitik asit içeren mikrokapsülün 61.7 °C'de 63.3 kJ/kg ısı depoladığı 56.7 °C'de 47.1 kJ/kg ısı yaydığı açıklanmıştır. Ayrıca duvar yapısının TiO₂ olması itibarı ile kapsüllerin iyi termal stabiliteye sahip oldukları belirtilmiştir (Lei Cao ve ark., 2014b).

Xiong ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, hekzadekanol çekirdekli, çapraz bağlı polistiren duvarlı nanokapsüllenmiş faz değiştiren madde üretmişlerdir. Mikrokapsül üretiminde (one-pot) emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde emülsiyon polimerizasyonu ile nanokapsül üretmek için çok güçlü homejenizasyona gerek yoktur. Çalışmada kullanılan metot ile üretilen hekzadekanol/polistiren nanokapsüllerin yüksek gizli ısı yayma ve iyi termal dirence sahip oldukları ve termal enerji depolama ve ısı transfer uygulamaları için uygun oldukları belirtilmiştir (Xiong ve ark., 2014a).

Xiong ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, kaprik-stearik ötektik karışımını slika duvar içerisine kapsüllemiş ve termal direnci yüksek mikrokapsül üretimi gerçekleştirmiştir. Mikrokapsüllerin 21.4 °C'de erime 22.2 °C'de katılma sıcaklıklarında sırasıyla 91.48 J/g ısı soğurdıkları, 90.52 J/g ısı yaydıklarını belirlemiştir. Mikrokapsüllerin 1100 ısıl döngüye maruz kalmalarına rağmen iyi bir ısıl

ve kimyasal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir. Bunların yanı sıra kapsüllerin duvar yapısındaki slika mikrokapsüllerin termal stabilitelerini arttırdığı belirtilmiştir (Xiong ve ark., 2014b).

Fangyu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, mikrokapsül reçine duvar yapısını ve bileşenlerini optimize ederek mikrokapsüllenmiş faz değıştiren maddelerin aşırı soğuma özelliklerinin engellemek için bir metot geliştirmişlerdir. Mikrokapsüller oktadekan parafin çekirdek ve melamin-formaldehit reçine duvar yapısından oluşmaktadır ve su içinde yağ emülsiyon tekniği kullanılarak üretilmiştir. Ayrıca üretilen mikrokapsüllerin duvar/çekirdek oranlarının yanında ortam pH'sı da araştırılmıştır. Üretilen mikrokapsüllerin parçacık boyutları 5-15 µm arasında bulunmaktadır (Fangyu ve ark., 2014).

Yu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, kalsiyum karbonat duvarlı ve n-oktadekan çekirdekli mikrokapsülleri kendiliğinden düzenleme (moleküllerin kendiliğinden bir araya gelip bağ oluşturması) metodu ile üretmişlerdir. Çalışmada amaç, ısıl iletkenliği, mekanik özellikleri geliştirilmiş ve aynı zamanda daha uygun fiyatlı hammaddeler kullanarak mikrokapsüllenmiş FDM üretmektir. Çalışmada mikrokapsülün kalsiyum karbonat duvar yapısını oluşturmak için ön madde olarak kalsiyumklorür ve sodyum karbonat kullanılmıştır. Çalışma neticesinde, küresel morfolojiye sahip farklı duvar/çekirdek oranında, ısıl iletkenliği yüksek, anti-osmoz özelliğe sahip, kompakt yapılı, yüksek mikrokapsüllenme ve ısıl enerji depolama kapasitesine sahip mikrokapsüllerin üretildiği belirtilmiştir (Yu ve ark., 2014).

Konuklu, termal enerji depolama uygulamaları için yaptığı çalışmada, çekirdek olarak kaprilik asit faz değışim maddesini polietilakrilat (PEA) duvar içerisine emülsiyon polimerizasyonu ile kapsüllemiştir. Çalışmasında etilen glikolu çapraz bağlayıcı olarak kullanmıştır. Mikrokapsüllerin morfolojisi, termal özellikleri ve yapısını, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termogravimetrik analizler (TGA) ve Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FTIR) yöntemleri ile analiz etmiştir. Çalışmada en yüksek mikrokapsül verimliliğinin duvar/çapraz bağlayıcı 1:0.2 oranında belirlendiğinde başarılı bir şekilde kapsülleri sentezlemiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetri ile ölçülen erime ve donma sıcaklıkları sırasıyla 13.3 ve 7.1 °C olarak belirlenmiştir.

Üretilen mikrokapsüllerin partikül boyutu, erime ve katılma entalpileri sırasıyla 0.64 μm , 77.3-77.0 J/g olarak belirlenmiştir. Son olarak üretilen mikrokapsüllerin 400 ısıtma/soğutma termal döngüden sonra bile iyi termal özelliğe sahip olduğunu göstermiştir (Konuklu ve ark., 2014a).

Aynı yıl Konuklu ve arkadaşları yaptıkları bir diğer çalışmada, termal enerji depolama uygulamaları için ısı olarak stabil dekanolik asit mikrokapsüller üretmişlerdir. Çalışmada dekanolik asitin sebze ve hayvansal yağlardan elde edilen yağ asitinin çevre dostu olması itibarı ile tercih edildiği belirtilmiştir. Çalışmada mikrokapsüller tek adımda in situ polimerizasyon tekniği ile üretilmiştir. Poli(üre-formaldehit) duvarlı mikrokapsüllerin poli (melamin-üre-formaldehit) duvarlı mikrokapsüllere göre daha yüksek ısı kapasitesine sahip olmasına rağmen daha düşük termal stabiliteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ancak daha iyi ısı depolama kapasitesi ve yüksek ısı direnç için poli(melamin-üre-folmaldehit) duvarlı kapsüllerin üretildiği ve bu kapsüllerin 88 J/g ısı depolama kapasitesi ve 0.28 μm ortalama partikül çapına sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu kapsüllerin 95 °C'den yüksek sıcaklığa dayanıklı olduğu ifade edilmiştir (Konuklu ve ark., 2014b).

Wang X ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, faz değiştiren madde olarak n-oktadekan sol-jel tekniği kullanılarak silika duvar içerisine kapsüllenmiştir. Çalışmada silika duvar yapısını oluşturmak için ön madde olarak sodyum silikat kullanılmıştır. Çalışmada silika duvar yapısının mikrokapsüllerin termal stabilitesini ve termal iletkenliğini artırdığı, iyi anti-osmos özellik sağladığı ve n-oktadekanın buharlaşarak yapıdan uzaklaşmasını engellediği belirtilmiştir. Ayrıca sodyum silikatın kolay ulaşılabilir olması ve ucuz olması itibarı ile de geliştirilen mikrokapsül üretim prosesinin endüstrileştirme açısından da elverişli olduğu ifade edilmiştir. Çalışmada erime entalpisi 22 ile 87 J/g arasında değişen oranlardan ısı depolama kapasitesine sahip mikrokapsüller üretilmiştir (Wang X ve ark., 2014a).

Wang X ve arkadaşları yaptıkları bir diğer çalışmada, kendiliğinden düzenleme metodu kullanarak n-eykosan çekirdekli kalsiyum karbonat duvarlı faz değiştiren mikrokapsüller üretmişlerdir. Farklı sürfaktant kullanarak üretilen mikrokapsüllerin rombohedral (eş altı yüzlü) ve küresel morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. X-ışını

difraksiyonu ve FT-IR analiz rombohedral morfoloji kapsüllerin kalsit CaCO_3 duvar, küresel morfolojili kapsüllerin vaterit CaCO_3 duvarlı olduğunu göstermiştir. CaCO_3 duvarın kristalin fazının sürfaktant konsantrasyonu ile kontrol edilebileceği ve 3 mmol/L konsantrasyonda sürfaktant kullanıldığında kalsit fazdan vaterit faza kristalin geçişin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca küresel morfolojili kapsüllerin daha yüksek entalpiye sahip olduğu, CaCO_3 duvarın yüksek ısı iletkenliğinden dolayı kapsülün ısı iletkenliğinin önemli derecede geçtiği belirlenmiştir. Sonuç olarak CaCO_3 'ın ucuz ve kolay tedarik edilebilir olması nedeniyle inorganik duvar içeren FDM kapsüllenmiştir. Ayrıca üretilen kapsüllerin endüstriyel üretim içinde uygun olacağı belirtilmiştir (Wang X ve ark., 2014b).

Sarı ve arkadaşları yaptığı çalışmada, faz değişim maddesi n-heptadekan(C17),n-oktadekan (C18), n-nonadekan(C19), n-eykosan(C20) ve n-tetrakosan(C24) maddelerinden oluşan ötektik karışımları polimetilmetakrilat (PMMA) duvar içerisine emülsiyon polimerizasyonu ile mikro/nano kapsüllemişlerdir. Çalışmada PMMA/(C17-C24), PMMA/(C19-C18), PMMA/(C19-C24) ve PMMA/(C20-C24) olmak üzere dört farklı mikro/nano kapsül sentezlemişlerdir. Mikro/nano kapsüllerin yüzey morfolojisini taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve polarize optik mikroskop (POM) ile, partikül boyutlarını (PSD), termal özelliklerini, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analizler (TGA) ile son olarak kimyasal yapıları fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FTIR) yöntemi analiz etmişlerdir. FTIR spektroskopisi analizi sonuçlarına göre çekirdek malzemesi olarak kullanılan parafinlerin varlığı tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre sentezlenen mikro/nano kapsüllerin küresel şekli görünümünde ve nano boyutlarda olduğunu belirtmişlerdir. DSC analizi sonuçlarına göre parafin içeriğine sahip hazırlanmış olan mikro/nano kapsüllerin yaklaşık 20-36 °C'de erime sıcaklığı aralığında 86-169 J/g aralığında gizli ısı kapasitelerine sahip olduğunu belirlenmiştir (Sarı ve ark., 2014a).

Sarı ve arkadaşları yaptığı çalışmada, çekirdek maddesi olarak n-heptadekan(C17)'ı polistren (PS) duvar içerisine emülsiyon polimerizasyonu ile mikro/nano kapsüllemişlerdir. Mikro/nano kapsüllerin yüzey morfolojisini taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve polarize optik mikroskop (POM) ile, partikül boyutlarını PSD, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile son olarak kimyasal yapıları fourier

dönüşüm infrared spektroskopisi (FTIR) yöntemi analiz etmişlerdir. Çalışmada üretilen mikro/nano kapsüllerin analiz sonuçlarına göre, 25.96 °C erime sıcaklığında 156.39 J/g gizli ısı depoladığı belirtilmiştir. Üretilen mikro/nano kapsülün termogravimetrik sonucuna göre kapsülün yüksek termal dayanıklılığa sahip olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak, PS/n-heptadekan mikro/nano-kapsüllerin, tekstil, bina, gıda depolama konteynır, medikal ve elektronik materyallere ısı düzenleme etkisi kazandırılmasında LHTES (gizli ısı termal enerji depolama) materyali olarak kullanımı potansiyelini ortaya koymuştur (Sarı ve ark., 2014b).

Sarı ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, çekirdek maddesi olarak kaprik, laurik ve miristik asitlerinin polistren (PS) duvar içerisine emülsiyon polimerizasyonu ile fiziko-kimyasal karakterizasyon ve termal enerji depolama özelliklere sahip mikro/nano kapsüllemişlerdir. Çalışmada üretilen mikro/nano kapsülün 21.48 °C erime sıcaklığında 136.89 J/g gizli ısı depoladığı belirtilmiştir. Çalışmada üretilen mikro/nano kapsülün termogravimetrik sonucuna göre kapsülün iyi termal dayanıklılığa sahip olduğu belirtilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen PS/n-heptadekan mikro/nano-kapsüllerin, tekstil, bina, gıda depolama konteynır, medikal ve elektronik materyallere ısı düzenleme etkisi kazandırılmasında LHTES (gizli ısı termal enerji depolama) materyali olarak kullanımı potansiyelini ortaya koymuştur (Sarı ve ark., 2014c).

Wang Y ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, ultraviyole foto başlatıcı kullanarak emülsiyon polimerizasyonu metodu ile eikosan-stearik asit ötektik karışımını polimetilmetakrilat (PMMA) duvar içerisine kapsüllemişlerdir. Çalışmada ortalama 46 nm çapa sahip, küresel morfolojili mikrokapsüllerin üretildiği, çekirdek madde sızıntısı olmadan maksimum %68.8 enkapsülasyon verimliliğine ulaşıldığı belirtilmiştir. Mikrokapsüllerin erime ve katılaşma sıcaklıkları sırasıyla 56.9 °C ve 54.5 °C entalpi değeri ise 126.4 j/g ve 128.3 j/g olarak ölçülmüştür. Nanokapsüllerin tekrar eden döngü sonrası iyi ısı kimyasal stabiliteye sahip olduğu, aşırı soğuma probleminin önemli derecede azaldığı gösterilmiştir (Wang Y ve ark., 2014).

Tang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bifonksiyonel mikrokapsüllenmiş FDM üretimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada n-eykosan kristalin titanyum dioksit (TiO₂) duvar içinde kapsüllenmiştir. Tetra butil titan ön madde olarak kullanılarak sol-jel

prosesinde in-situ polikondenzasyon reaksiyonu ile TiO_2 duvar yapı sentezlenmiştir. Sonuçta, mükemmel küresel şekilli ve uniform parçacık boyutlu, boyutları 1.5-2 μm arasında değişen pürüzsüz kompakt duvar yapı sentezlendiği belirtilmiştir. TiO_2 duvar yapısından dolayı mikrokapsüllerin fotokatalitik aktiviteye sahip oldukları, ayrıca bazı gram negatif bakteriye karşı aktiviteye sahip oldukları belirtilmiştir. Mikrokapsüllerin yüksek mikrokapsülasyon verimliliğe ve yüksek ısı kapasitesi gibi özellikleri ile de atık ısı kazanımı, akıllı tekstiller üretimi ve solar enerji depolama ve kazanımı gibi alanlarda kullanılabileceği belirtilmiştir (Tang ve ark., 2015).

Latibari ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, palmitik asit çekirdekli alüminyum hidroksioksit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) duvarlı faz değiştiren mikro kapsüller üretmişlerdir. Mikrokapsül üretimi sol-jel yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Alüminyum izopropoksit (AIP) alüminyum hidroksi oksit duvar yapıyı sentezlemek için ön madde olarak kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca palimit ait (AIP) oranı değiştirilerek kapsüllenme ve kapsülün ısı özellikleride araştırılmıştır. Ortalama çapı 1.689-3.730 μm arasında değişen küresel morfolojili kapsüller üretilmiştir. Palmitik asit/AIP oranının mikrokapsül morfoloji, mikrokapsülasyon verimliliği ve kapsüllenmiş FDM'nin kalıcılığına etki ettiği ve daha yüksek AIP/PA oranı ile daha küçük çaplı, daha stabil, daha termal kapasitesi yüksek kapsüller üretilebildiği belirtilmiştir. Ayrıca alüminyum hidroksi oksidin yüksek ısı iletkenliği nedeniyle kapsüllerin termal iletkenliğinin de yüksek olduğu ifade edilmiştir (Latibari ve ark., 2015).

Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, klasik tek fonksiyonlu kapsüllerden farklı olarak, n-eykosa çekirdekli ve zirkonyum oksit (ZrO_2) duvarlı ısı depolama/yayma özelliğinin yanında foto ısıma (foto parçacıklı) özellikli yeni çift fonksiyonlu kapsüller üretmişlerdir. Kapsüllerin uniform boyut dağılımına sahip küresel morfolojili oldukları belirtilmiştir. X-ışını difraksiyon analizi sol-jel metodu ile sadece amorf ZrO_2 duvarın sentezlenebildiği ancak F-iyonların amorf yapıdan kristalin yapıya faz geçişine neden olduğu belirtilmiştir. Foto ışıınım karakterizasyonu, kristalin ZrO_2 duvarlı kapsüllerin 296 nm dalga boyunda UV radyasyonu ile uyarılmadan sonra mor ve yeşil renkli ışık oluşturduğunu göstermiştir. Mikrokapsüllerin iyi faz değiştirme özelliğine, yüksek ısı iletkenliğine sahip olduğunda ve bu özellikleri ile üretilen mikrokapsüllerin akıllı lif ve

tekstil, elektronik cihaz, ısı duyarlı ve foto duyarlı sensör üretimi için kullanılabileceğini belirtmiştir (Wang X. ve ark., 2015).

Sarı ve arkadaşları yaptığı çalışmada, faz değişim maddesi n-oktadekan ve n-tetrakosan maddelerinin ötektik karışımını polistren (PS) duvar içerisine emülsiyon polimerizasyonu ile mikro/nano kapsüllemişlerdir. Mikro/nano kapsüllerin yüzey morfolojisini taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve polarize optik mikroskop (POM) ile, partikül boyutlarını PSD, termal özelliklerini, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analizler (TGA) ile son olarak kimyasal yapıları fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FTIR) yöntemi analiz etmişlerdir. Çalışmada üretilen mikro/nano kapsülleri partikül boyutları 0.01–115 µm arasında değişmektedir. Yine çalışmada üretilen mikro/nano kapsüllerin ısı özellikleri, ötektik karışımın yüksek bir miktarını ihtiva eden kapsül için 25.96 °C’de 156.39 J/g gizli ısı depoladığı belirtilmiştir. PS/ n-oktadekan-n-tetrakosan oranının 1:2 olduğu mikro/nano kapsüllerin 5000 ısıtma/soğutma termal döngüden sonra iyi termal özelliğe sahip olduğunu belirtilmiştir. Ayrıca üretilen mikro/nano kapsüllerin düşük sıcaklıkta termal enerji depolama uygulamaları için umut verici olduğu belirtilmiştir (Sarı ve ark., 2015a).

Sarı ve arkadaşları aynı yıl yaptıkları bir diğer çalışmada, faz değişim maddesi olan kaprik-stearik asit (C-SEM) ötektik karışımını polimetilmetakrilat (PMMA) duvar içerisine emülsiyon polimerizasyonu ile mikro/nano sentezlemişlerdir. Mikro/nano kapsüllerin yüzey morfolojisini taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve polarize optik mikroskop (POM) ile, partikül boyutlarını PSD, termal özelliklerini, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analizler (TGA) ile son olarak kimyasal yapıları fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FTIR) yöntemi analiz etmişlerdir. Çalışmada üretilen mikro/nano kapsüllerin POM ve SEM sonuçlarına göre sentezlenen kapsüllerin düzgün küresel yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. PSD sonuçlarına göre mikro/nano kapsüllerin %28.1’i 1.3 µm boyutlarında, diğer kalanlarınansa nano boyutta olduğu belirtilmiştir. DSC analizi sonucuna göre sentezlenmiş olan PMMA/C-SEM oranının 1: 2 olduğu mikro/nano kapsüllerin 21.37 °C 116,25 J/g gizli ısı depoladığı ve bu kapsüllerin iklim koşullarına bağlı olarak binaların ücretsiz soğutulması için uygun olduğu belirtilmiştir (Sarı ve ark., 2015b).

3.2. Kompleks Koaservasyon Metodu Kullanılarak Mikrokapsül Üretimi Üzerine Çalışmalar

Meyer 1992 yılında yapmış olduğu çalışmada kompleks koaservasyon metodu yöntemiyle parfümü mikrokapsüllemiştir. Meyer çalışmasında pektin ve jelatin polimerini duvar materyali olarak kullanmıştır. Meyer çalışmasında 1 ay boyunca 60 °C’de beklettiği kapsüllenmiş olan parfümü etkisinin adece %5’nin kaybolduğunu gözlemlemiştir. Daha önceki bir çalışmada arap zımkı/jelatin polimerleri ile kapsüllenmiş olan parfümün ise aynı sıcaklıkta %55’nin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada mayer duvar materyalinin mevcut kapsüllenmede ne kadar etkili olduğunu araştırmış ve olumlu sonuçlar elde etmiştir (Meyer, 1992).

Palmeri ve arkadaşları 1999 yılında yaptıkları çalışmalarında ağrıkesici ve iltahap sökücü bir ilaç özelliği taşıyan metoksibütropat maddesini kompleks koaservasyon yöntemiyle kapsüllemişlerdir. İlaç sanayinde kullanılan bu madde normal kurutma aşamasında ortaya çıkan yapışma olaylarını önlemek için düşünülmüştür. Metoksibütropat ibuprofen ve guaiacol arasındaki esterleşme tepkimesinden meydana gelmektedir. Çalışmada duvar materyali olarak jelatin ve arap zımkı polimerleri kullanılmıştır. Bu çalışmada bu ilacın toz halini kompleks kaservasyon metoduyla mikrokapsüllenmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Palmeri ve ark., 1999).

Hawlader ve arkadaşları 2000 yılında yapmış oldukları çalışmada parafinik faz değıştiren maddeleri jelatin/arap zımkı polimerlerinden oluşan duvar yapı içersine kompleks koaservasyon metodu ile kapsüllenmişlerdir. Çalışmada çapraz bağlayıcı madde olarak ise formaldehit kullanmışlardır. Kapsüllenmiş FDM’lerin performansı kapsülasyon oranı, hidrofilite, parçacık boyutu ve enerji depolama kapasitesi açısından değerlendirilmiştir. Polimerin çekirdek maddeye oranı arttıkça kapsüllenme oranının arttığını belirlemişlerdir. Çalışmada üretilen mikrokapsüllerin parçacık boyutunun 50-100 µm arasında değıştiği ve kapsüllenme oranına göre yüksek ısı depolama ve yayma kapasitesine (20-90 J/g) sahip oldukları belirtilmiştir (Hawlader ve ark., 2000).

Hawlader ve arkadaşları 2003 yılında ise başka bir çalışmalarında güneş enerjisi depolama maddesi olarak kullanmak üzere erime sıcaklığı 60-62 °C olan parafinin kompleks koaservasyon ve sprey-kurutma metotları ile mikrokapsülasyonunu

gerçekleştirmişlerdir. Koaservasyon yöntemi ile mikrokapsülasyonda duvar maddesi olarak jelatin ve Arap zankı, çapraz bağlayıcı madde olarak ise formaldehit ya da gluteraldehit kullanmışlardır. Sprey kurutma yöntemiyle mikrokapsülasyonda ise 25000 devirde çalışan Buchi 191 Mini-Spray Dryer kullanılmıştır. Kullanılan çapraz bağlayıcı maddenin mikrokapsülasyon verimliliğini etkileyen en önemli faktör olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar 8 mL'nin üzerindeki miktarlarda çapraz bağlayıcı maddenin kapsülasyon verimliliğini azalttığını göstermiştir. Duvar/çekirdek madde oranının artmasının kapsülasyon verimliliğini arttırdığı görülmüştür. Emülsiyonun homojenleşme süresinin kritik bir noktaya (10 dakika) kadar artmasıyla da kapsülasyon verimliliğinin arttığı görülmüştür. İki farklı metotla üretilen mikrokapsüllerin ısı depolama ve yayma kapasiteleri DSC ile yüzey morfolojilerini ise (SEM) ile analiz edilmiştir. SEM sonuçları iki yöntemle de elde edilen mikrokapsüllerin uniform bir yapıya ve küresel şekle sahip olduklarını göstermiştir. DSC sonuçlarında ise sprej kurutma metodu ile elde edilen mikrokapsüllerin koaserve edilmiş örneklere göre daha düşük bir ısı kapasitesine sahip oldukları görülmüştür. Her iki yöntem kullanılarak üretilen mikrokapsüllerin çekirdek/duvar oranına bağlı olarak ısı depolama/yayma değerlerinin 145-240 J/g aralığında yer aldığı belirlenmiştir (Hawlder ve ark., 2003).

Övez ve arkadaşları 2002 yılında yapmış oldukları bir araştırma makalelerinde jelatin ve arap zankı polimer karışımları kullanarak koaservasyon yöntemi ile mikrokapsüller oluşturulmuştur. Bu mikrokapsüllerin formaldehit ve formaldehit/üre ile çapraz bağlı jelatin ve arap zankı koaservatları ortamındaki davranışları, menekşe, limon ve şeftali parfümleri kullanılarak incelenmiştir. Yapılan bu incelemede, parfümlerin mikrokapsül duvarından zamana bağlı olarak karbon tetra klorür ortamına salınan konsantrasyonları ölçülmüştür. Mikrokapsül duvarındaki formaldehit miktarı arttıkça mikrokapsüllerden salınan parfüm konsantrasyonunun azaldığı, formaldehit ortamına üre ilave edildiğinde ise bu salımın daha da azaldığı gözlenmiştir. Parfüm cinsine göre yapılan değerlendirmede ise, salımın menekşe > limon > şeftali yönünde azaldığı belirlenmiştir (Övez ve ark., 2002)

Udin ve arkadaşları 2002 yılında mikroFDMler'in özelliklerine periyodik çalışmanın etkisini araştırdıkları çalışmalarında basit koaservasyon metodu ile mikrokapsül üretmişlerdir. Çalışmanın sonucunda, mikrokapsülenmiş parafin vaksların boyutlarının

yaklaşık 500 µm, enerji depolama kapasitelerinin 56-58 J/g olduğu ve 100 ısı devir sonrasında söz konusu mikrokapsüllerin yapılarını, kimyasal özelliklerini ve ısı depolama kapasitelerini koruduklarını belirlemişlerdir. Çalışma neticesinde elde ettikleri bulgulara göre mikrokapsüllerin çabuk boşalan ve dolan solar enerji depolama sistemleri için uygun olduğunu ifade etmişlerdir (Udin ve ark., 2002).

Fubao ve arkadaşları 2003 yılında yapmış oldukları bir çalışmada kırmızı biberden elde edilen bir madde olan kapsaisin maddesini kompleks koaservasyon yöntemiyle mikrokapsüllenmişlerdir. Çalışmada duvar materyali olarak jelatin ve arap zıncı kullanılmıştır. Yapılan çalışmada mikrokapsüllerin boyut dağılımı, morfolojisi ve ilaç içeriği incelenmiştir. Çalışma sonunda üretilen mikrokapsüllerin ortalama boyutları 20-30 µm aralığında olup, ilaç içeriği %19.84, kapsülasyon verimi %88.21 dir. Kapsaisin (acı biberlerdeki ana pigment) ve sentetik türevleri yaygın ilaç, nöroloji ve antimikrobiyal ilaçlar için incelenmiştir (Fubao ve ark., 2003).

Özonur ve arkadaşlarının 2003 yılında yapmış oldukları çalışmada termal enerji depolama için kompleks koaservasyon yöntemleri ile parafinin mikrokapsüllerini hazırlamışlardır. Bu çalışmada, mikrokapsülleme verimini etkileyen parametreler üzerinde durulmuştur. Kapsül boyutunu etkileyici parametrelerin, karıştırma hızı, süresi ve dış duvar materyallerinin sıcaklığı olduğu gözlemlenmiştir. Hazırlanan mikrokapsüllerin erime-donma çevrimi sırasında fiziksel olarak bozulmadığı gözlemlenmiştir (Özonur ve ark., 2003).

Bhattacharyya ve arkadaşları 2005 yılında yaptıkları çalışmalarında bir katyonik yüzey aktif madde varlığında, duvar materyalleri olan jelatin ve arap zıncı kullanılarak parafin yağını kapsüllenmiştir. Bir anyonik yüzey aktif madde varlığında mikrokapsül verimliliğinin önemli ölçüde arttığı bilinmektedir. Bu çalışmada katyonik yüzey aktif maddenin varlığında mikrokapsül verimliliğini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Yüzey aktif madde konsantrasyonu optimum verim ve iyi kalitede mikrokapsüller elde edilmesinde önemli bir parametredir. Bu çalışmada kompleks koaservasyon yöntemiyle bir katyonik yüzey aktif madde varlığında mikrokapsül verimliliğinin %35'ten %80 oranına arttığı gözlemlenmiştir (Bhattacharyya ve ark., 2005).

Özonur ve arkadaşları 2006 yılında termal enerji depolamasında kullanılması amacı ile koko yağ asidinin kompleks koaservasyon yöntemi ile mikrokapsüllenmesine yönelik bir çalışma yapmıştır. Çalışmada yağ asidi duvar maddesi olarak jelatin ve arap zımkı kullanılarak kapsüllenmiştir. Yapılan analizlerle hazırlanan mikrokapsüllerin termal ve kimyasal yönden kararlı olduklarına karar verilmiştir (Özonur ve ark., 2006).

Önder ve arkadaşları 2008 yılında yapmış oldukları çalışmalarında kompleks koaservasyon metodu kullanarak doğal ve biyo bozunabilir polimerler olan arap zımkı-jelatin karışımı ile FDM içeren mikrokapsül üretimi gerçekleştirmiş ve bu mikrokapsüllerin ısı depolama ve yayma kapasitelerini belirlemişlerdir. Çalışmada ayrıca üretilen mikrokapsülleri dokuma kumaşlara kaplama yöntemi ile uygulayarak kumaşlara ısı özellik kazandırıp kazandıramayacaklarını araştırmışlardır. Çalışmada faz değıştiren madde olarak hekzadekan, oktadekan ve nanodekan parafin maddeler kullanılmıştır. Çalışma neticesinde jelatin ve arap zımkı doğal polimerleri kullanılarak kompleks koaservasyon yöntemi ile parafin vaksların kapsüllenmesinin mümkün olduğu, bu mikrokapsüllerin kaplama yöntemi ile dokuma kumaşlara uygulanması ile kumaşların ısı performanslarının geliştirilebileceğı belirtilmiştir (Önder ve ark., 2008)

Deveci ve Basal'ın 2009 yılında yapmış oldukları çalışmalarında faz değıştiren madde içeren mikrokapsüller ipek fibroin ve kitosanın kompleks koaservasyonu ile hazırlanmıştır. Faz değıştiren madde olarak n- eykosan, emülsiyonlaştırıcı olarak Span 20, çapraz bağlayıcı olarak ise gluteralehit kullanmışlardır. İpek proteini/kitosan (SF/CHI) oranının, çapraz bağlayıcı maddenin yüzdesinin ve n-eykosan'nın mikrokapsülasyon verimliliğı üzerine etkisini incelemişlerdir. Mikrokapsüllerin boyut dağılımı ve yüzey morfolojisi optik ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. En yüksek mikrokapsülasyon verimliliğinin %1.5 n-eykosan, % 0.9 çapraz bağlayıcı madde ve SF/CHI oranının 20 olduğu durumda elde edildiğı gözlenmiştir. SF/CHI oranının 5'ten düşük olduğunda mikrokapsüllerin yoğun, homojen ve gözeneksiz bir duvara sahip oldukları, SF/CHI oranının 20'den yüksek olduğunda ise mikrokapsüllerin süngerimsi, kaba bir dış yüzeye ve pürüzsüz bir iç yüzeye sahip oldukları görülmüştür. SF/CHI oranının ve eykosanın artmasının hem mikrokapsülasyon verimliliğini hem de mikrokapsül boyutunu arttırdığı sonucuna varılmıştır. Kapsül duvarının mekanik dayanımını arttırmak için ekstra bir tabakanın

gerektiği belirtilmiştir. Düşük eykosan içeriğinde çapraz bağlayıcı madde içeriğindeki artışın mikrokapsül boyutu ve mikrokapsülasyon verimliliğinde pozitif bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak çalışmada SF/CHI duvar sisteminin faz değiştiren bir maddeyi kapsüllemek için kullanılabileceği kanıtlanmıştır (Deveci ve Basal, 2009).

Saihi ve arkadaşları 2005 yılında yaptıkları araştırmada suda çözünen ve tekstil materyallerinde kullanılan güç alevlenebilir madde olan amonyum fosfatın mikrokapsüllenmesini gerçekleştirmişlerdir. Duvar materyali olarak jelatin-poliüre ve poly(vinil alkol)-polyüretan polimerleri kullanılmıştır. Çekirdek madde olan amonyum fosfat iki farklı duvar materyali içerisine kapsüllenmiştir. Bunlar sırasıyla jelatin-polyüre duvarlı mikrokapsül ve poly(vinil alkol)-polyüretan duvarlı mikrokapsüldür. Mikrokapsüller koaservasyon metodu kullanılarak üretilmiştir. Proseste su içinde çözünmüş olan çekirdek madde ve suda çözünen polimerler (jelatin ve PVA) su fazı olarak yağ (toluen) içerisinde emülsiyonlaştırılmıştır. Sonuç olarak iki farklı duvarlı mikrokapsüllerin başarılı bir şekilde üretilmiştir (Saihi ve ark., 2005).

Bayés-García ve arkadaşlarının 2010 yılında yapmış oldukları çalışmada faz değiştiren maddelerin mikrokapsülasyonu farklı koaservasyon metotları kullanarak gerçekleştirilmiştir. İlk koaservasyonda jelatin ve arap zankı (J/AZ), ikinci koaservasyonda sterilize edilmiş jelatin ve arap zankı (SJ/AZ), son koaservasyonda ise agar-agar ve arap zankı (AA/AZ) kullanmışlardır. Bu üç yöntem ile elde edilen mikrokapsüllerin ısı ve morfolojik özellikleri sırasıyla DSC, termo optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop (SEM) ile incelenmiştir. SEM analiz sonuçları tüm mikrokapsüllerin üniform ve küresel şekle sahip olduklarını fakat AA/AZ ile elde edilmiş mikrokapsüllerin diğer iki yönteme göre daha pürüzsüz ve kompakt bir yüzeye sahip olduklarını göstermiştir. Bu farkın da AA/AZ yönteminde mikrokapsüllerin kurutulma işleminin dondurularak yapılmış olmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir. J/A ile elde edilen mikrokapsüllerin çaplarının 1-45 µm, SJ/AZ ile elde edilen mikrokapsüllerin çaplarının 3-45 µm, AA/AZ ile elde edilen mikrokapsüllerin çaplarının ise 0,5-17 µm arasında olduğu gözlenmiştir. J/AZ ile elde edilen mikrokapsüllerde yaklaşık bir ay depolamadan sonra mikroorganizma oluşumu gözlenirken, SJ/AZ ile elde edilmiş mikrokapsüllerde yaklaşık iki ay depolama süresinde bile mikroorganizma oluşumu gözlenmemiştir. DSC sonuçlarından ise SJ/AZ

ve AA/AZ ile mikrokapsüllenmiş FDM'lerin aynı entalpi değerlerine sahip oldukları sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca SJ/AZ ve AA/AZ'nın mikrokapsülasyon oranlarının birbirlerine yakın değerlerde olduğu görülmüştür (%48-%49). Sonuç olarak üç yöntemle de hazırlanan mikrokapsüllerin enerji depolama için kullanılabilecekleri tespit edilmiştir (Bayés-García ve ark., 2010).

Nori ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmalarında arıların bitkilerden ürettiği ve kovan içi temizlemekte ve kovanın yalıtımında kullandıkları bir madde olan propolisin kompleks koaservasyon yöntemiyle mikrokapsüllenmesi çalışılmıştır. Duvar materyali olarak soya proteini ve pektin polimerleri kullanılmıştır. İnsanlar bu maddeyi taşıdıkları yüksek orandaki antioksidan değerlerinden dolayı sağlık için tüketmektedirler. 1 mg propolis, yaklaşık olarak 20 mg pensilin'e denk gelmektedir. Propolis maddesi alkolde çözünürlüğü yüksektir, aynı zamanda güçlü bir koku özelliğine sahiptir. Nori ve arkadaşları bu problemleri önlemek için propolisi farklı pH'larda mikrokapsüllemişlerdir (Nori ve ark., 2011).

Jun-Xia ve arkadaşlarının 2011 yılında yapmış oldukları çalışmalarında tatlı portakal yağın kapsüllemek için kompleks koaservasyon metodunu kullanmıştır. Çalışmada duvar materyali olarak soya proteini izolatu (SPI) ve arap zımkı kullanılırken pH, iyoniklik gücü, SPI/arap zımkı oranı, çekirdek materyalin kapsüllenmesi araştırılmıştır. Analizler sonucunda SPI/arap zımkı koaservasyonu optimum pH 4 olarak bulunurken iyonik güç arttıkça bu iki biopolimer arasındaki koaservasyonun azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca en yüksek koaservat verimliliğinin SPI/arap zımkı oranı 1:1 iken elde edildiği belirlenmiştir. SEM görüntü sonuçlarına göre ise boşluksuz küresel yapıda mikrokapsüllerin üretildiği görülmüştür (Jun-Xia ve ark., 2011).

Dong ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları çalışmada, jelatin ve arap zımkını duvar materyali olarak kullanarak nane yağın kompleks koaservasyon metoduyla kapsüllemişler ve farklı dispersiyon ortamlarında mikrokapsüllerin salınım oranını araştırmışlardır. Sıcak suda mikrokapsüllerin önce hızlı bir salınım yaparken daha sonra yavaş bir salınım yaptıkları ve bunun çekirdek/duvar materyali oranı ile ilişkili olduğunu bulmuşlardır. Mikrokapsüllerin soğuk suda ise 40 gün boyunca nane yağın sadece %7'sini salıdığını belirlemişlerdir (Dong ve ark., 2011).

Jian ve arkadaşları 2011 yılında gıda sektöründe bir çok fizyolojik fonksiyonlara sahip olan Lutein'nin kompleks koaservasyon metodunu kullanarak jelatin/arap zımkı ile başarılı bir şekilde kapsüllemişler. Daha sonra kapsül verimi için en uygun olan duvar oranı, çekirdek oranı ve pH değerlerini belirlemişlerdir. Çalışmalarında verimin en fazla olduğu duvar/çekirdek oranının 1.25:1, en iyi pH değerinin 4.2 olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonucunda kapsül verimi %86.41-85.32 olarak belirlenmiştir (Jian ve ark., 2011).

Güler ve Kut 2011 yılında yapmış oldukları çalışmada, kompleks koaservasyon yöntemi kullanılarak doğal polimerik malzeme olan jelatin-arap zımkı kabuk materyali içerisine yağ asidi ötektik karışımları (kaprik asit-palmitik asit) hapsedilerek, mikrokapsül eldesi sağlanmıştır. Elde ettikleri bu mikrokapsüllenmiş FDM'lerin, ev tekstili amaçlı kullanılacak %100 poliester perdelik kumaşa emdirme yöntemi ile aplikasyonu gerçekleştirilmiş ve ortamın ısıtma-soğutma yükünün azaltılması amaçlamışlardır. Sonuç olarak kapsül eldesinde kullanılan malzemelerin kumaşa aktarılması sonrasında, ortamın ısıl konforunu 0.5-1.5 °C iyileştirdiği gözlenmiştir (Güler ve Kut, 2011).

Guangling ve arkadaşları 2012 yılında yapmış oldukları çalışmalarında zeytin yağını kapsüllemek için kompleks koaservasyon metodunu kullanmıştır. Çalışmada duvar materyali olarak jelatin ve arap zımkı kullanarak yavaş salınımlı mikrokapsüller üretilmiştir. Çalışmalarında çapraz bağlayıcı miktarı, pH değeri ve çekirdek madde/duvar oranı ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Çalışmada duvar maddesi konsantrasyonunun % 3 olduğu 1:1 duvar oranında, çapraz bağlayıcı miktarının 3 ml olduğu, pH 4'te en verimli kapsüllerin üretimi gerçekleşmiştir. Üretilen mikrokapsülün partikül boyutu 3-8 µm olup içerdikleri yağ oranı %60 olarak gerçekleştirilmiştir (Guangling ve ark., 2012).

Li ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada, jelatin-arap zımkı, poliüretan ve stiren esaslı kopolimer kabuklar ile çekirdek madde olarak n-oktadekan içeren mikrokapsüller üretmişlerdir. Mikrokapsüller sırasıyla kompleks koaservasyon, ara yüzey polimerizasyon ve süspansiyon polimerizasyon ile üretilmiştir. Ayrıca dış duvar olarak poliüretan ve iç duvar olarak stiren-divinilbenzen kopolimer yapısına sahip yeni bir mikrokapsül üretimi araştırılmıştır. Bu araştırmada stiren ve divinilbenzen hem

yardımcı çözücü hem de duvar oluşturuucu monomer olarak kullanılmıştır. Mikrokapsül ve makrokapsüllerin morfolojisi ve yapısı taramalı elektron mikroskop (SEM) ve optik mikroskop (POM) ile karakterize edilmiştir. Farklı kopolimer duvarlarının kimyasal yapılarını belirlemek için FTIR kullanılmıştır. Faz değişim sıcaklıklarını ve entalpilerini ölçmek için DSC kullanılmıştır. Mikrokapsül duvarı olarak PU sentezinde 2,4-diizosiyanat toluen kullanıldığında mikrokapsüllerin erime entalpilerinin 60 J/g'dan düşük olduğu belirlenmiştir. Öte yandan izoporen diizosiyanat monomeri kullanılarak sentezlenen PU duvarlı mikrokapsüller ile jelatin/arap zımkı duvarlı mikrokapsüllerin mekanik özelliklerinin zayıf olduğu belirlenmiştir. Mikrokapsül duvar olarak stiren divinilbenzen esaslı kopolimer (PSD) ve PU dış duvarlı, stiren divinilbenzen kopolimer iç duvarlı kompozit (PUSD) yapı oluşturulduğunda mikrokapsül erime ısılarında çok az fark olduğu ancak morfolojik özellikler açısından PUSD duvarlı mikrokapsüllerin avantajlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Sonuç olarak PSD duvarlı mikrokapsüllerin ısı düzenleyici tekstil ve giyim, ısı enerji depolama alanlarında umut verici olacağı sonucuna ulaşılmıştır (Li ve ark., 2012).

Yanga ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmalarında vanilya yağı içren koku mikrokapsüllerini üretmişlerdir. Duvar materyali olarak kitosan ve arap zımkını kullandıkları çalışmalarında vanilyanın kontrollü salınımını ve gıda sektöründe baharat uygulamaları için termostabilitesini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Mikrokapsüllerin karakterizasyonu için SEM, FT-IR, kontrollü salınım analizleri, termal analiz ve partikül boyut analizi uygulamışlardır. Vanilya yağı/kitosan oranı 2:1 olduğunda mikrokapsüllenme veriminin %92.4 olduğu ve 30 gün sonunda mikrokapsüllerde % 60 oranında vanilya yağının kaldığı görülmüştür (Yanga ve ark., 2013).

Sadrameli ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmada, parafin çekirdekli jelatin/arap zımkı duvarlı mikrokapsülleri kompleks koaservasyon metoduyla üretmişlerdir. Mikrokapsüllenmiş parafinlerin üretiminde sentez parametrelerinin kapsüllerin performansına etkisi araştırılmıştır. Bu parametrelerin yanı sıra çapraz bağlayıcı maddesinin çekirdek/kabuk oranı, emülsiyonlaştırma süresi ve kapsülleme verimliliği üzerine etkisi analiz edilerek incelenmiştir. Çalışmada kapsülleme verimliliği, çekirdek / kabuk oranının artması, çapraz bağlayıcı miktarının azaltılması ve emülsiyon süresinin azaltılması ile kapsül veriminde azalma göstermektedir. Çalışmada

yüksek erime entalpisi (116 kJ / kg) ile PCM içerikli mikrokapsülleri başarılı bir şekilde üretimi gerçekleştirilmiştir. Optik mikroskop ve parçacık boyutu analiz sonuçlarına göre düzgün ve küresel yapıya sahip olan mikrokapsüller ortalama parçacık boyutları 300 µm arasında çapa sahip oldukları başarılı bir şekilde belirtilmiştir (Sadrameli ve ark., 2014).

Konuklu ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmada, termal enerji depolama uygulamaları için uygun üre-formaldehit, melamin formaldehit, üre+melamin-formaldehit reçinelerden ibaret farklı duvar yapılı, kaprilik asit (kaprik asit, oktanoik asit) çekirdekli mikrokapsülleri koaservasyon metodu kullanarak üretmişlerdir. Çalışma neticesinde, üre-formaldehit reçinenin kaprilik asit için en uygun duvar materyali olduğunu, erime ve katılma entalpisinin sırasıyla 93.9 ve 106.1 J/g, parçacık boyutlarının 200 nm ile 1.5 µm aralığında olan mikrokapsüllerin üretildiğini ifade etmişlerdi (Konuklu ve ark., 2014c).

Salaün ve arkadaşı 2014 yılında yapmış oldukları çalışmalarında kompleks koaservasyon metodu kullanarak doğal biyopolimerler olan arap zımkı-kitosan karışımı ile ticari olarak elde edilen bir karışım olan triglycerides (Miglyol 812 N) üretimini başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir. Sentez koşulları faz oranı, karışım hızı ve süresi, ortam pH'ı, reaksiyon süresi, biyopolimer oranı ve çapraz bağlayıcı miktarı parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonunda emülsiyon için seçilen uygun hacim oranı 0.10 karıştırma hızı 11,000 rpm'de 15 dakika olarak belirlenmiştir. Yine çalışmada kapsül üretim için en uygun pH 3.6, ağırlıkça kitosan/arapzımkı duvar oranının ise 0,25 olduğu tespit edilmiştir (Salaün, 2014)

Konuklu ve Paksoy yapmış oldukları çalışmalarında, çekirdek madde olarak yağ asiti olan kaprilik asit ve dekanolik asit maddelerini kullanarak kompleks koaservasyon yöntemini ile Kitosan/Arap zımkı duvar yapısı içerisine başarılı bir şekilde kapsüllemişlerdir. Yapılan çalışmada çaprazbağlayıcı olan glutaraldehitin kütle oranının etkisi, her iki yağ asiti ile üretilen kapsüllerin fiziksel ve termal özellikleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda kaprilik asit içeren mikroPCMs için 11.5 °C de 79 J/g, dekanolik asit içeren mikroPCMs için 24.2 °C de ve 73 J/g enerji depoladığı sonucuna ulaşılmıştır (Konuklu ve Paksoy, 2015).

4. MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışmasında, kompleks koaservasyon metodu ile ısı depolama özelliğine sahip parafin içeren mikrokapsül üretimi amaçlanmıştır. Üretilen mikrokapsüllerin ısı özellikleri, morfolojileri, ortalama parçacık boyutları, parçacık boyut dağılımları ve kimyasal yapıları karakterize edilmiştir

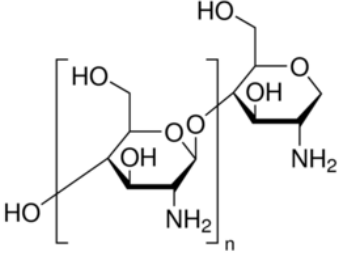
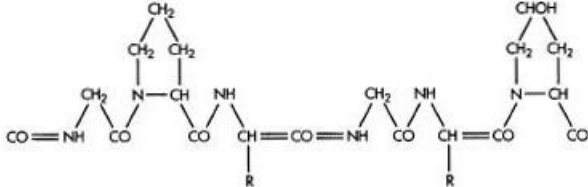
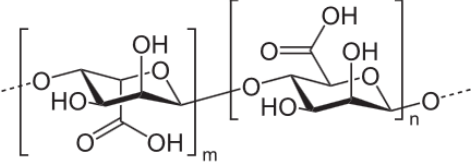
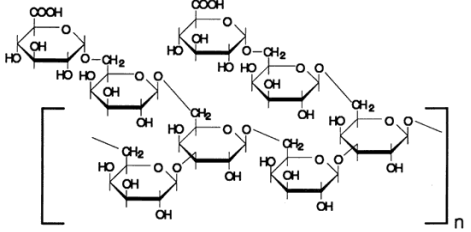
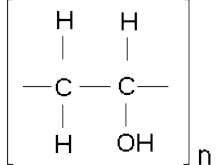
4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddeler

Çalışmanın mikrokapsül üretim aşamasında faz değiştiren madde olarak n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan kullanılmıştır. Mikrokapsül üretim aşamasında kullanılan faz değiştiren maddeler Merck ve Fluka şirketlerinden temin edilmiştir. Söz konusu bu faz değiştiren maddelerinin DSC analizleriyle belirlenen ısı enerji depolama özellikleri ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Duvar materyalleri olarak kitosan (100000-300000), sodyum alginat, polivinil alkol (30000-72000), jelatin polimerleri kullanılmış olup, kitosan polimeri Acros Organics firmasından diğer polimerler Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Mikrokapsül duvar yapısını stabil hale getirmek için ise glutaraldehit çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan glutaraldehit Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Son olarak çalışmada pH ayarlamak için kullanılan sodyum bikarbonat ve asetik asit, yüzeyi nötralize etmek için kullanılan tannik asit kimyasalları Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Aşağıda Çizelge 4.2’de mikrokapsül üretim sırasında duvar materyali olarak kullanılan polimerlere ait özellikler verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan parafinlerin karbon sayısı ve ısı enerji depolama özellikleri.

FDM	Karbon Atom Sayısı	ΔH_m , kJ/kg	ΔH_c , kJ/kg	T_b , °C	T_m , °C
n-hekzadekan	16	237.29	-239.15	15.21	20.53
n-oktadekan	18	247.89	-238.51	24.01	28.58
n-eykosan	20	276.65	-274.57	31.54	36.73

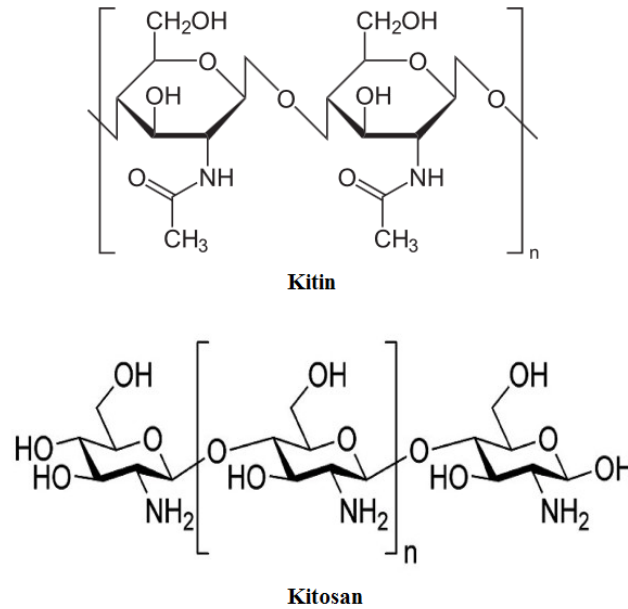
Çizelge 4.2. Çalışmada duvar materyali olarak kullanılan polimerler, çözücüler ve sahip oldukları reaktif grupları.

Polimer	Kimyasal Yapısı	Çözücü	Reaktif Grup
Kitosan		%2-3'lük Asetik Asit	Hidroksil Amin
Jelatin		Su (H2O)	Amino- Karboksil Hidroksil
Sodyum Alginat		Su (H2O)	Hidroksil Karboksil
Arap Zamkı		Su (H2O)	Hidroksil Karboksilik Asit
Polivinil Alkol		Su (H2O) (30 °C)	Hidroksil

4.2. Çalışmada Kullanılan Duvar Polimerlerinin Özellikleri

4.2.1. Kitosan

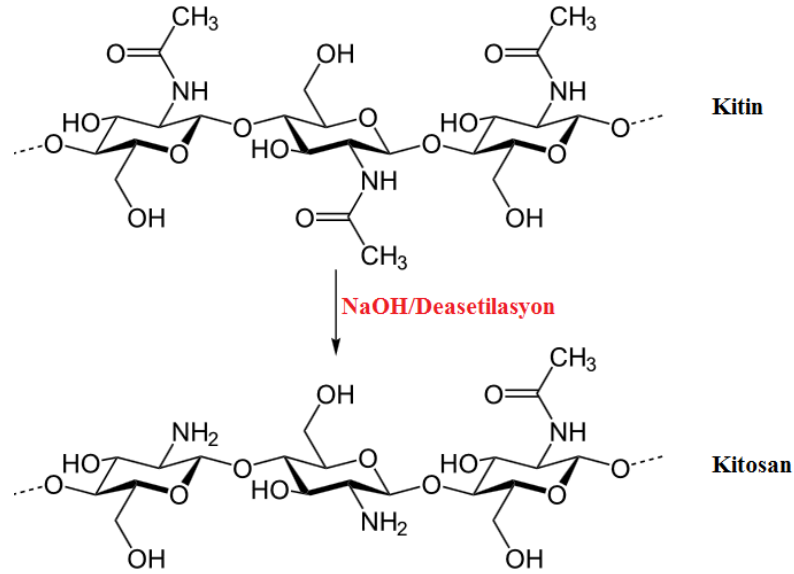
Kitin, poly-(164)-N-asetil-D-glukozamin yapısında ve selüloza benzeyen bu doğal polimer selülozdan sonra dünyada en yaygın olarak bulunan ikinci yenilebilir biyopolimerdir (Barış, 2011; Ayhan, 2002). Genel olarak yengeç, karides, midye gibi bazı deniz kabuklularının ana bileşeni olup, sinek, çekirge, örümcek gibi bazı böceklerin iskeletinde ve mantarların hücre civarında olduğu belirtilmektedir. Kitinin eldesi en çok karidesten daha sonra deniz kabuklularından, mantarlardan ve istiridyelerden elde edilmektedir (Barış, 2011). Kitinin birçok türevi bulunmakla beraber, bunlar arasında en önemlisi kitosandır. Kitosan, kitinin alkalın deasetilasyonu ile elde edilen amorf yapıda bir poliaminosakkarit ve doğal olarak meydana gelebilen birkaç katyonik polielektrolitten biridir (Guang, 2002). Kitosanın kimyasal yapısı, poli-[b-(1,4)-2-amino-2-deoksi-b-D-glukopiranoz] şeklindedir. Kitinde asetamid (-NHCOCH₃), kitosanda ise amin (-NH₂) grubu bulunmaktadır. Kitin ve kitosan'ın yapısal formülü Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Kitin ve kitosanın yapısal formülü.

Kitosan, ilk kez 1811 yılında Henri Bracannot tarafından keşfedilmiştir. Bracannot, mantarlarda bulunan kitini sülfürik asitte çözmeye çalışmış ancak başarılı olamamıştır. 1894'de Hoppe-Seyler, kitini potasyum hidroksit içerisinde 180 °C'de işleme sokmuş

(deasetilasyon) ve asetil içeriği azaltılmış bir ürün olan kitosan'ı elde etmiştir (Kubota, 1992). Kitinin deasetilasyon tepkimesi Şekil 4.2'de verilmiştir. Kitinin deasetilasyonu iyi biyouyumluluk, düşük toksisite ve biyobozunurluk gibi olumlu özellikleri nedeniyle son yıllarda biyomedikal ve ilaç alanında kitosan polimerinin kullanımı artmıştır (Öztürk, 2007).



Şekil 4.2. Kitinin deasetilasyonu

Kitosan kullanımı kolay, ucuz, antifungal ve bakteriyostatik özelliklere sahip olduğu için tıptan gıdaya, ziraatten kozmetiğe, eczacılıktan atık su arıtımına ve tekstil sektörüne kadar sayısız alanda kullanılabilmektedir. Biyouyumluluğu ve biyolojik olarak kolay parçalanma özelliği kimyasal modifikasyonlarda kullanımda kolaylık sağlamaktadır. Biyouyumluluk özelliğine sahip kitosan, çeşitli ilaç formülasyonlarında uygun bir matris maddesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Çeşitli ilaçlar, kitosan matris içerisine (film, mikroküre, kaplanmış tablet vb.) yerleştirilmektedir. Kitosanın serbest amin grubu katyonik özellik kazandırması nedeniyle negatif yüklü ilaçlar, polimerler ve biyoaktif moleküllerle etkileşimini sağlamaktadır (Barış, 2011). Kitosanın uygulama alanları şöyle sıralanabilir (Demir, 2009);

Medikal Alan;

- Yapay deri ve yara iyileştirme elbiseleri
- Kanı pıhtılaştırıcı madde
- Hidrojel yapımı
- Antikoagülant ve antitrombojenik materyaller (sülfatlanmış-kitin türevleri olarak)
- Kan diyaliz membranları
- Kontakt lens yapımı
- İlaç salım teknolojinde

Kozmetik Alanı;

- Kozmetik Saç şekillendirici yapımı
- Nemlendirici kremlerde
- Antikolestrol ve yağ bağlayıcı olarak zayıflama maddesi

Biyoteknoloji alanı;

- Kromatografik yöntemlerde
- Enzim immobilizasyonunda
- Sentetik lif üretimi

Gıda Alanı;

- Doğal kıvam arttırıcı
- Yiyecek işlemede (örneğin şeker işleme)
- Filtreleme ve temizleme
- Zayıflama ürünleri
- Atık yiyeceklerin tekrar işlenmesi

Ziraat Alanı;

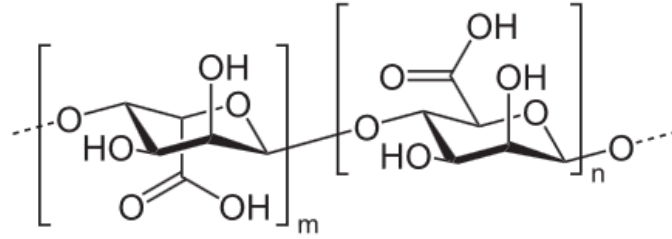
- Bitki katkı maddesi
- Antimikrobiyal madde
- Bitki tohumu kaplanması
- Gübre yapımı
- İnsektisid ve nematositlerde

Su Arıtma Alanı;

- Kirlenmiş atık sular için koagülasyon ve flokülasyon
- Atık sudaki metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanım

4.2.2. Sodyum alginat

Sodyum alginat kahverengi su yosunları, doğal veya bakteriyel kaynaklardan elde edilebilen anyonik bir polisakkarittir. Sodyum alginatın kimyasal yapısı Şekil 4.3’de yer almaktadır. Alginatın ilk olarak mannuronik asidin düzenli bir polimerinden meydana geldiği düşünülmektedir. Daha sonraki çalışmalarda yapıda guluronik asit birimlerinin de olduğu gözlenmiştir. Alginatın α -L-guluronik asit (G) ve β -D-mannuronik asitin (M) düzgün bir kopolimeri olduğu belirlenmiştir. Bloklar değişik boyutlarda olmakla birlikte birbirini izleyen G ve M kısımlarından hem de rastgele bloklardan oluşabilir. Yosunların kaynaklarına ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak G ve M oranı değişebilmektedir (İnal, 2007).



Şekil 4.3. Sodyum alginatın kimyasal yapısı (Anonim, 2015a)

Alginatın molekül ağırlıkları 12000-190000 arasında hazırlama yöntemlerinin değiştirilmesiyle farklı molekül ağırlıklarına, viskozite ve polimerizasyon derecelerine göre değişebilmektedir. Literatürde alginik asitin viskozite, molekül kütlesi ve polimerleşme derecesi arasındaki iliksi Çizelge 4.3’de verilmektedir (Kelco, 1992).

Çizelge 4.3. Alginik asitin molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesi (Diemair, 1958; Annon, 1992).

Alginat tipi	Molekül ağırlığı	Polimerizasyon derecesi
Düşük viskoziteli aljinatlar	12000-80000	60-400
Orta viskoziteli aljinatlar	80000-120000	400-600
Yüksek viskoziteli aljinatlar	120000-190000	600-1000

Alginatın, yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir, biyolojik olarak uyumlu, bitkisel oluşu ve hayvan kökenli olmaması gibi yararlı özellikleri vardır. Bilinen bütün araştırmalara göre vücut için zararsızdır, oral yolla verildiği zaman vücutta birikim yapmaz ve herhangi bir toksik veya iltihap oluşturuıcı yan etkiye sebep olmaz (Liu, 2005).

Sodyum alginat'ın uygulama alanları şöyle sıralanabilir (İnal, 2007; Karaca, 2006);

Tekstil ve kağıt sanayinde;

- Baskı ve boyamada
- Boyaların akış özelliklerini kontrol etmek için kullanılır.

Gıda endüstrisinde;

- Meyve ve etlerin uygun koşullarda saklanması için kullanılmaktadır.
- Dondurma endüstrisinde stabilizatör olarak
- Kıvam artırıcı
- Jelleştirici madde
- Kolloidal kararlaştırıcı olarak puding ve kremalarda kullanılmaktadır.

Tıp alanında;

- Yaraların iyileşmesindeki olumlu etkileri nedeniyle bazı hazır ticari pansuman malzemelerinin yapımında kullanılmaktadır.
- Diş hekimliğinde, diş tedavilerinde dolgu maddesi olarak ve ölçü alma maddesi olarak kullanılmaktadır.

Tarımda;

- Küre haline getirilerek pestisitlerin salınımında kullanılmaktadır.

Eczacılıkta;

- Çeşitli moleküllerin veya partiküllerin kapsüllenmesi ve salımı için bir matriks olarak
- İlaç salımı ve ilaçların yarılanma ömrünün uzatılması için,
- Tabletlerde dağıtıcı ve bağlayıcı ajan olarak,
- Emülsiyon sistemlerinde stabilizatör olarak,
- Yarı katı ve kozmetik preparatlarda kalınlaştırıcı ve süspansiyon ajanı olarak kullanılmaktadır.

4.2.3. Jelatin

Jelatin, hayvan kemik, bağ dokuları, bağırsak ve organlarındaki kolajenlerin kısmi hidrolize edilmesi ile üretilir. Farklı zincir uzunlukları içeren polipeptit bir yapıdır, suda ve organik çözücülerde çözünmez, ancak su çeker. Bu özelliğinden dolayı kıvam artırıcı, jelleştirici, film oluşturuucu madde olarak kullanılmaktadır (Kocabay, 2011).

Jelatin, 3000 ile 20000 arasında değişen molekül ağırlığına sahip, kolejen hidroliz ürünlerinin heterojen bir karışımıdır. Polipeptit bağında sıralı şekilde lizin-prolin-prolin ve glisin-prolin-hidroksiprolin amino asitlerinin tekrarı ile oluşan lineer bir polimerdir.

Jelatin %26.4-30.5 glisin, %14.8-18 prolin, %13.3-14.5 hidroksiprolin, % 11.1-11.7 glutamik asit, % 8.6-11.3 alanin ve azalan miktarlarda arjinin, aspartik asit, lizin, serin, lözin, valin, fenilalanin, izolözin, hidroksilisin, histidin, metiyonin ve tirozin içerir. Jelatinin en belirgin özelliği, sıcaklığa bağlı geri dönüşümü olan jel oluşturma özelliğine sahiptir. Çözeltiden jele, jelden çözeltiliye dönüşme işlemi, çok kısa bir sıcaklık aralığında gerçekleşir ve bu işlem tekrarlanabilir bir dönüşüm işlemidir. Bu özelliği, jelatinin sayısız uygulamada kullanılmasına olanak verir. Jelatin, en temel sınıflandırma jel gücü ya da jel sıkılığını tanımlayan ve bloom adı verilen sınıflandırmadır. Diğer sınıflandırmalar ise, jelleşme noktası ve erime noktasına göre yapılan sınıflandırmalardır. Jelatinlerin jel gücü, genelde 50-300 bloom arasında değişmektedir. Jel gücü 120 ve daha altı düşük bloom; jel gücü 120 ile 220 arası orta bloom; jel gücü 220 ve üstü yüksek bloom olarak sınıflandırılır (Kocabay, 2011).

Kolloidal yapıyı koruma gücü yüksek olan jelatin, emülsiyonların ve süspansiyonların oluşumunu kolaylaştırır ve örneğin dondurmada ve dondurulmuş tatlılarda buz kristallerinin oluşumunu engeller. Protein molekül zincirleri iki farklı fazın ara yüzeyine doğru hareket eder ve parçacıkların etrafında mono-moleküler bir film oluşturur. Buna ek olarak, protein molekül zincirleri sıvı fazın viskozitesini artırır ve böylece emülsiyonların ve süspansiyonların oluşmasını ve bu yapının muhafazasını sağlar (Kocabay, 2011).

Jelatin yapısındaki aminoasit molekülleri, sulu ortamda kutuplu iyonlar gibi davranırlar. Karboksil (-COOH), hidroksil (-OH) ve amin (-NH₂) fonksiyonel gruplarına sahiptir.

Jelatin, izoelektrik nokta altında pozitif özellik göstermektedir. Ticari jelatin temiz, şeffaf, ince bir tabaka halindedir. Jelatin kuru formda çok açık sarı renge sahiptir.

Jelatin'nin uygulama alanları şöyle sıralanabilir (Kocabay, 2011);

- Yemeklerde,
- Fotoğraf filmlerinde,
- İlaçlarda kapsülleme materyali olarak,
- Jelatinler, agarlar, alginatlar, karagenanlar ve pektinler gibi diğer kıvam arttırıcılar ile mısır nişastası, dekstrozu ve glikoz gibi mısır şurupları ile yenilebilir asitlerle ve aromalar ile birlikte,
- Şekerlemeler, jöleler, süt ürünleri (yoğurt çeşitleri, fermente sütler, sütlü tatlılar, dondurmalar), et ürünleri gibi sektörlerde birçok işlevi ile kullanılmasının yanı sıra, şarap ve meyve suyu sektörlerinde de kullanılır.

4.2.4. Polivinil alkol

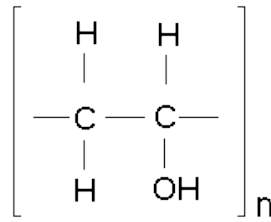
Polivinil alkol (PVA) dünyada en fazla üretilen sentetik ve suda çözülebilen polimerdir. PVA zehirli değildir ve birçok alanda kullanılmaktadır. PVA tekrarlayan vinil alkol biriminden oluşan bir polimerdir ve moleküler ağırlığı 25000 den 300000'e kadar değişebilir. Polivinil alkoller 3 grupta sınıflandırılmaktadır. Çizelge 4.4'de bu gruplar yer almaktadır (Moreland, 1995; Nehrenberg, 1995). Polivinil alkol (PVA), vinil asetatın, polivinil asetata (PVAc) polimerizasyonu ve sonra da PVAc'nin hidrolizi sonucunda üretilir. Özgül ağırlığı 1.19-1.31 g/cm³ arasındadır. Sulu çözeltisi, nötr veya hafif asidik karakterdedir. Erime noktası 200 °C (392 °F)'dir. Camısı geçiş sıcaklığı 85 °C'dir. PVA, çoğunlukla sentetik olarak üretilen, polihidroksi polimer bir reçinedir (Taşkın, 2008; Parlak, 2011).

Çizelge 4.4. Polivinil alkol'ün tipi ve molekül ağırlığı.

PVA Tipi	Molekül Ağırlığı
Düşük Viskozite Tipi	22000-31000
Orta Viskozite Tipi	77000-79000
Yüksek Viskozite Tipi	106000-110000

PVA hidrofil kısmı kristalize bir polimerdir. İyi kimyasal direnci, iyi termal stabilitesi, iyi fiziksel özellikleri, mükemmel biyouyumluluk ve ucuzluğundan dolayı çok dikkat

çektığı kabul edilmektedir (Supaphol, 2008). PVA yıllardır esas olarak lif ve film üretiminde kullanılmaktadır. Aynı zamanda kağıt kaplama, yapıştırıcı ve kolloid sabitleyici olarak da kullanılmaktadır. Son yıllarda, kontak lensler, yapay organlar ve ilaç taşıyıcı sistemlerde dahil olmak üzere PVA hidrojellerinin biyomedikal uygulamaları üzerinde yoğunlaştığı oldukça dikkat çekmektedir (Zhang, 2005). Şekil 4.4’de polivinil alkolün kimyasal yapısı yer almaktadır.



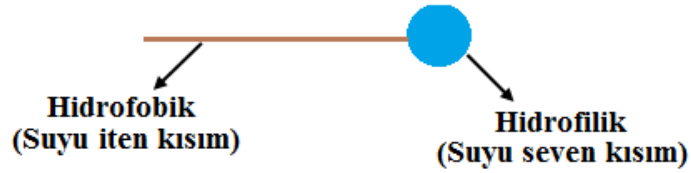
Şekil 4.4. Polivinil alkolün kimyasal yapısı

Polivinil alkol’ün uygulama alanları şöyle sıralanabilir (Zhang, 2005);

- Diğer reçinelerin hazırlığı için bir başlangıç maddesi olarak,
- Süngerlerin üretiminde kullanılan elastomerlerin bir komponenti olarak,
- Kağıt veya tekstiller üzerinde yağlar ve makine yağlarına dayanıklılık veren aharlama ajanları olarak kullanılırlar, filmleri solventler veya oksijen tarafından saldırıya dayanıklı yapmak için kullanılır.
- Yapıştırıcıların, emülsifiyerlerin, süspanse edici ve kalınlaştırıcı (kıvam verici) ajanların bir komponenti olarak,
- İlaç endüstrisinde, polivinil alkol optalmik yağlayıcı ve viskozite artırıcı ajan olarak,
- Gözlerdeki gözyaşının doğal filmini kalınlaştırmada,
- Lif ve film üretiminde,
- Kağıt kaplama, yapıştırıcı ve kolloid sabitleyici olarak,
- Son yıllarda, kontak lensler, yapay organlar ve ilaç taşıyıcı sistemlerde,
- Hidrojellerinin biyomedikal uygulamaları üzerinde yoğunlaştığı oldukça dikkat çekmektedir.

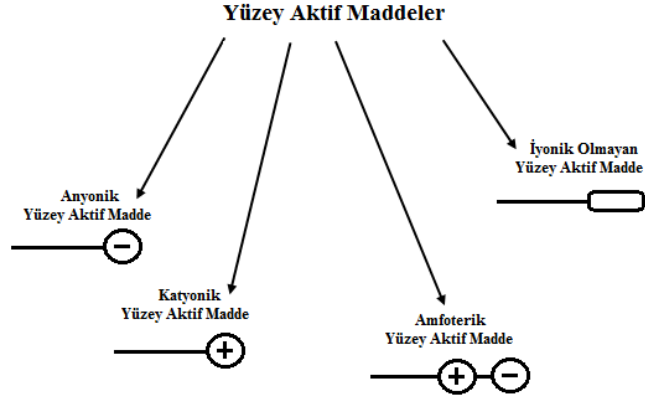
4.3. Çalışmada Kullanılan Yüzey Aktif Maddelerin (Emülgatör) Özellikleri

Yüzey aktif maddeler (YAM) belli bir yüzey aktivitesine sahip olduklarından suda çözündüklerinde düşük konsantrasyonlarda bile olsalar içerisinde çözündükleri çözücülerin yüzey enerjisini ani olarak ve büyük ölçüde değiştirirler (çoğunlukla düşürürler). Çözücü sıvının yüzey veya ara yüzey özelliğini belirgin bir şekilde değiştirirler. Yüzey aktif maddelerinin yüzey aktiviteleri, çeşitli yüzey özelliklerinin (yüzey gerilimi vb.) ölçülmesiyle belirgin hale getirilebilir. Yüzey aktif maddelerle diğer çözünmüş maddeler arasındaki fark, yüzey aktif maddelerin farklı bir koloidal çözelti tipi oluşturmalarıdır (Çeltiç, 2013). Yüzey aktif madde molekülü hidrofilik bir öncü ve hidrofobik bir kuyruktan ibarettir. Şekil 4.5’de yüzey aktif maddelerin yapısı yer almaktadır.



Şekil 4.5’de Yüzey aktif maddenin kimyasal yapısı

Şekil 4.6’da yüzey aktif maddelerinin sınıflandırmaları yer almaktadır. Yüzey aktif maddelerde kuyruk genellikle bir hidrokarbon zincirinden oluşur. Eğer suyu seven öncü grup bir net elektrik yükü taşıyorsa, yüzey aktif madde iyonik yüzey aktif madde olarak tanımlanır. Eğer iyonik lider grubun yükü pozitif ise katyonik yüzey aktif madde olarak tanımlanır (Ece, 2005). Yüzey aktif maddelerin hidrofilik-lipofilik denge değeri anlamına gelen HLB değerlerine sahiptir. Bu HLB değerleri ise yüzey aktif maddenin çözünürlüğünün göstergesidir. Yüksek HLB değeri YAM’nin hidrofilik karakter gösterdiği ve sudaki çözünürlüğünün yüksek olduğu, düşük HLB değeri ise YAM’nin lipofilik karakter gösterdiği ve yağdaki çözünürlüğünün yüksek olduğu anlamına gelmektedir (Griffin, 1954). Çizelge 4.5’de çalışmada kullanılan yüzey aktif maddelere ait tür, kimyasal yapı ve HLB değerleri yer almaktadır.



Şekil 4.6.Yüzey aktif maddenin sınıflandırılması

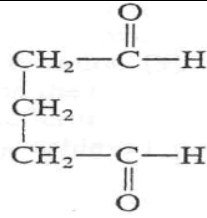
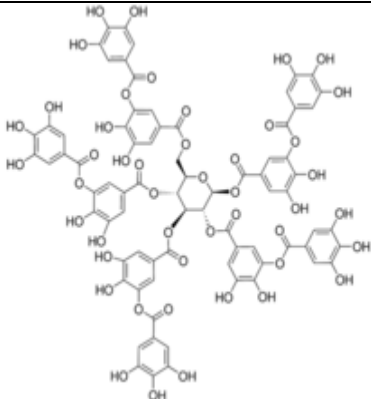
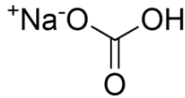
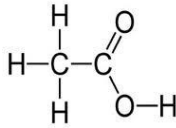
Çizelge 4.5 Çalışmada kullanılan yüzey aktif maddeler.

Yüzey Aktif Madde	Türü	Kimyasal Yapısı	HLB değeri
Span 20	Noniyonik		8.6
Tween 20	Noniyonik		16.7
Tween 40	Noniyonik		15.6
Tween 80	Noniyonik		15.0

4.4. Çalışmada Kullanılan Diğer Kimyasalların Özellikleri

Mikrokapsül üretimi aşamasında kapsülün duvar yapısını stabil hale getirmek için çapraz bağlayıcı olan %25’lik sulu glutaraldehit çözeltisi kullanılmıştır. Çalışmada pH düzenleyici olarak sodyum bikarbonat ve asetik asit kullanılmıştır. Son olarak yüzeyi nötralize etmek için ise tannik asit kullanılmıştır. Çizelge 4.6’da mikrokapsül üretim sırasında kullanılan diğer kimyasallara ait özellikler verilmiştir.

Çizelge 4.6. Çalışmada kullanılan diğer kimyasallar ve kullanım amaçları.

Kimyasal Adı	Kimyasal yapısı	Kullanım Amacı
Glutaraldehit(%25)		Mikrokapsül üretimi sırasında çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır.
Tanik asit		Yüzeyi nötralize etmek için kullanılmıştır.
Sodyum bikarbonat		pH ayarı için kullanılmıştır.
Asetik Asit		Çözücü ve pH ayarı için kullanılmıştır.

4.5. Faz Değiştiren Madde İçeren Mikrokapsülün Üretimi

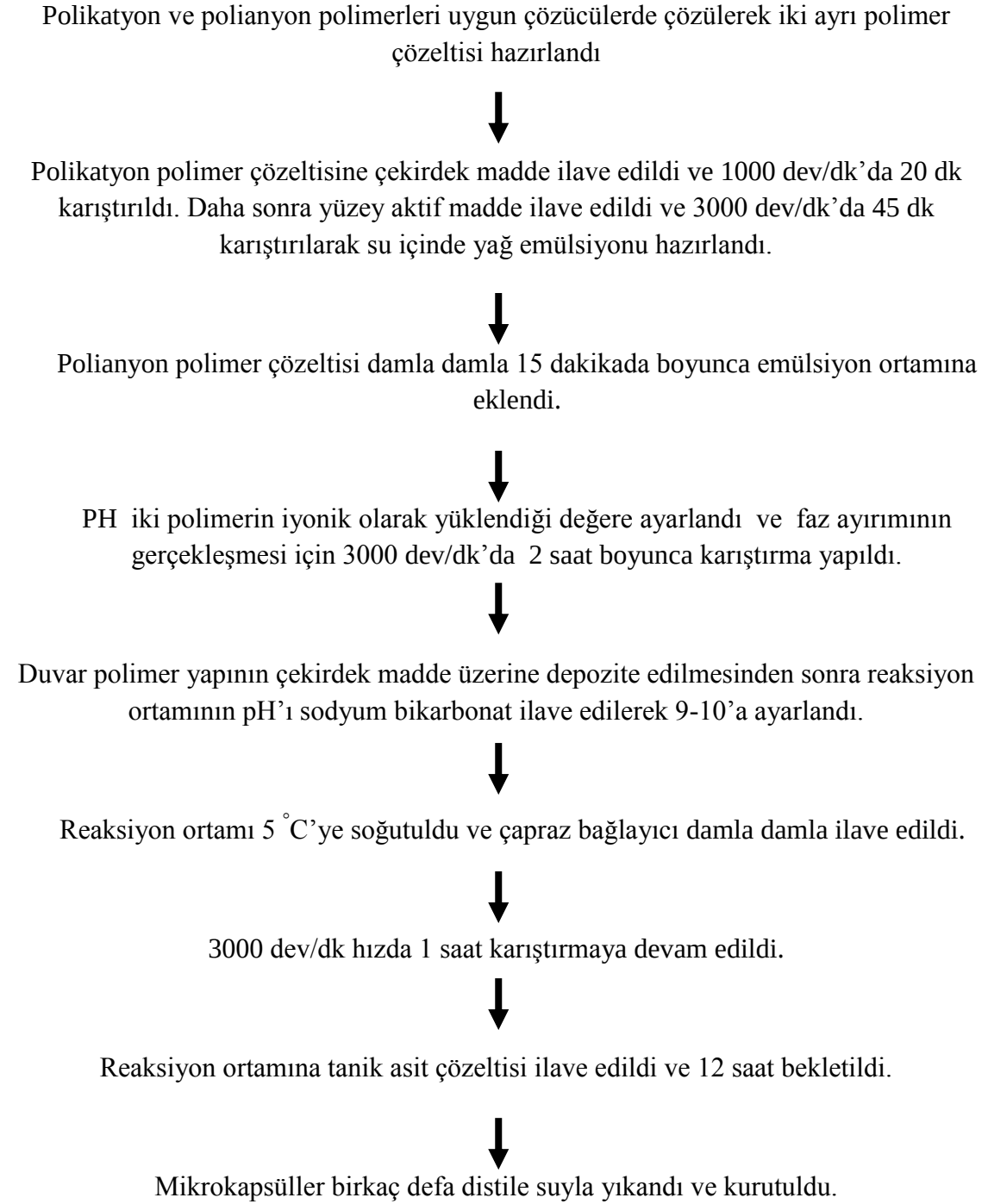
Kompleks koaservasyon metodunda, yağlı bir çekirdek madde hidrofilik karakterli zıt yüklü iki polimer kolloid içerisinde emülsiyonlaştırılmakta ve polimerler tarafından kapsüllenmektedir. Polimerce zengin duvar oluşumu pH değışimiyle sağlanır. Sistemin pH'ı iki koloidin zıt yüklü olacağı pH aralığına ayarlanmakta ve böylece zıt yüklü polimer makro molekülleri arasında gerçekleşen kompleks yapı ile kapsül duvar yapısı oluşturulmaktadır. Çalışmada dört farklı polimer ile farklı duvar oranları ve farklı yüzey aktif maddeler içeren toplam 48 mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsül üretimi SDÜ Tekstil Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Wise Stir HS-50A2 marka mekanik karıştırıcı, sirkülasyonlu su banyosu ve reaksiyon kabından oluşan emülsiyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7'de emülsiyon sistemine ait fotoğraf verilmiştir.



Şekil 4.7. Emülsiyon sistemi

Mikrokapsül üretiminin ilk aşamasında çekirdek madde olan FDM (Faz değıştiren madde) polikasyon polimeri içerisinde bir süre karıştırıldıktan sonra yüzey aktif madde ilave edilerek su içinde yağ emülsiyonu oluşturulmuştur. İkinci aşamada ise polianyon polimer çözeltisi ilk aşamada oluşturulan emülsiyona damla damla ilave edilmiş ve pH her iki polimerin de iyonik olarak yüklendiği pH'a ayarlanmıştır. Böylece polimer-polimer kompleks oluşumu başlatılmış ve bu polimerlerin çekirdek madde üzerinde depozite olması sağlanmıştır. Çözelti yaklaşık 1,5 saat karıştırıldıktan sonra Na₂CO₃ (sodyum karbonat) ilavesi ile pH 9-10'a ayarlanmış ve kompleks oluşumu durdurulmuştur. Bu aşamada reaksiyon ortamı 5 °C'ye soğutulup çapraz bağlayıcı ilave

edilmiş ve 15 dakika karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu aşamadan sonra tanik asit çözeltisi mikrokapsül çözeltisine ilave edilmiş ve 12 saat bu çözelti içerisinde bekletilmiştir. Yıkama, filtreleme ve kurutma prosesleri ile mikrokapsül üretimi tamamlanmıştır. Mikrokapsül üretimi aşamaları Şekil 4.8’de gösterilmektedir.



Şekil 4.8 Mikrokapsül sentez aşamaları

Mikrokapsül üretiminde kullanılan duvar, çekirdek madde, yüzey aktif madde ve çapraz bağlayıcı miktarları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Çalışma kapsamında kullanılan duvar, çekirdek madde, yüzey aktif madde ve çapraz bağlayıcı ve miktarları.

Mikrokapsül	Duvar Materyali	Duvar polimer oranı (g)	Çekirdek Madde ve miktarı (g)	Yüzey Aktif Madde ve Miktarı (g)	Çapraz bağlayıcı (mL)
MİK 1	KİT/SA	0.6/1.2	n-eykosan, (2.55)	Span 20, (1.5)	2
MİK 2	KİT/SA	1.2/1.2	n-eykosan, (2.55)	Span 20, (1.5)	2
MİK 3	KİT/SA	0.6/1.2	n-eykosan, (2.55)	Tween 20, (1.5)	2
MİK 4	KİT/SA	1.2/1.2	n-eykosan, (2.55)	Tween 20, (1.5)	2
MİK 5	KİT/SA	0.6/1.2	n-eykosan, (2.55)	Tween 40, (1.5)	2
MİK 6	KİT/SA	1.2/1.2	n-eykosan, (2.55)	Tween 40, (1.5)	2
MİK 7	KİT/SA	0.6/1.2	n-eykosan, (2.55)	Tween 80, (1.5)	2
MİK 8	KİT/SA	1.2/1.2	n-eykosan, (2.55)	Tween 80, (1.5)	2
MİK 9	KİT/SA	0.6/1.2	n-hekzadekan, (2.55)	Span 20, (1.5)	2
MİK 10	KİT/SA	1.2/1.2	n-hekzadekan, (2.55)	Span 20, (1.5)	2
MİK 11	KİT/SA	0.6/1.2	n-hekzadekan, (2.55)	Tween 20, (1.5)	2
MİK 12	KİT/SA	1.2/1.2	n-hekzadekan, (2.55)	Tween 20, (1.5)	2
MİK 13	KİT/SA	0.6/1.2	n-hekzadekan, (2.55)	Tween 40, (1.5)	2
MİK 14	KİT/SA	1.2/1.2	n-hekzadekan, (2.55)	Tween 40, (1.5)	2
MİK 15	KİT/SA	0.6/1.2	n-hekzadekan, (2.55)	Tween 80, (1.5)	2
MİK 16	KİT/SA	1.2/1.2	n-hekzadekan, (2.55)	Tween 80, (1.5)	2
MİK 17	KİT/SA	0.6/1.2	n-oktadekan, (2.55)	Span 20, (1.5)	2
MİK 18	KİT/SA	1.2/1.2	n-oktadekan, (2.55)	Span 20, (1.5)	2
MİK 19	KİT/SA	0.6/1.2	n-oktadekan, (2.55)	Tween 20, (1.5)	2
MİK 20	KİT/SA	1.2/1.2	n-oktadekan, (2.55)	Tween 20, (1.5)	2
MİK 21	KİT/SA	0.6/1.2	n-oktadekan, (2.55)	Tween 40, (1.5)	2
MİK 22	KİT/SA	1.2/1.2	n-oktadekan, (2.55)	Tween 40, (1.5)	2
MİK 23	KİT/SA	0.6/1.2	n-oktadekan, (2.55)	Tween 80, (1.5)	2
MİK 24	KİT/SA	1.2/1.2	n-oktadekan, (2.55)	Tween 80, (1.5)	2
MİK 25	PVA/JEL	1.5/1	n-eykosan, (3.75)	Span 20, (2.5)	2
MİK 26	PVA/JEL	1.5/1	n-eykosan, (3.75)	Tween 20, (2.5)	2
MİK 27	PVA/JEL	1.5/1	n-eykosan, (3.75)	Tween 40, (2.5)	2
MİK 28	PVA/JEL	1.5/1	n-eykosan, (3.75)	Tween 80, (2.5)	2
MİK 29	PVA/JEL	1.5/1	n-hekzadekan, (3.75)	Span 20, (2.5)	2
MİK 30	PVA/JEL	1.5/1	n-hekzadekan, (3.75)	Tween 20, (2.5)	2
MİK 31	PVA/JEL	1.5/1	n-hekzadekan, (3.75)	Tween 40, (2.5)	2
MİK 32	PVA/JEL	1.5/1	n-hekzadekan, (3.75)	Tween 80, (2.5)	2
MİK 33	PVA/JEL	1.5/1	n-oktadekan, (3.75)	Span 20, (2.5)	2
MİK 34	PVA/JEL	1.5/1	n-oktadekan, (3.75)	Tween 20, (2.5)	2
MİK 35	PVA/JEL	1.5/1	n-oktadekan, (3.75)	Tween 40, (2.5)	2
MİK 36	PVA/JEL	1.5/1	n-oktadekan, (3.75)	Tween 80, (2.5)	2

Çizelge 4.7. (Devamı) Çalışma kapsamında kullanılan duvar, çekirdek madde, yüzey aktif madde ve çapraz bağlayıcı ve miktarları.

Mikroka psül	Duvar Materyali	Duvar materyali oranı (g)	Çekirdek Madde ve miktarı (g)	Yüzey Aktif Madde ve Miktarı (g)	Çapraz bağlayıcı (mL)
MİK 37	KİT/PVA	0.5/1	n-eykosan, (2.25)	Span 20, (1.5)	1.5
MİK 38	KİT/PVA	0.5/1	n-eykosan, (2.25)	Tween 20, (1.5)	1.5
MİK 39	KİT/PVA	0.5/1	n-eykosan, (2.25)	Tween 40, (1.5)	1.5
MİK 40	KİT/PVA	0.5/1	n-eykosan, (2.25)	Tween 80, (1.5)	1.5
MİK 41	KİT/PVA	0.5/1	n-hekzadekan, (2.25)	Span 20, (1.5)	1.5
MİK 42	KİT/PVA	0.5/1	n-hekzadekan, (2.25)	Tween 20, (1.5)	1.5
MİK 43	KİT/PVA	0.5/1	n-hekzadekan, (2.25)	Tween 40, (1.5)	1.5
MİK 44	KİT/PVA	0.5/1	n-hekzadekan, (2.25)	Tween 80, (1.5)	1.5
MİK 45	KİT/PVA	0.5/1	n-oktadekan, (2.25)	Span 20, (1.5)	1.5
MİK 46	KİT/PVA	0.5/1	n-oktadekan, (2.25)	Tween 20, (1.5)	1.5
MİK 47	KİT/PVA	0.5/1	n-oktadekan, (2.25)	Tween 40, (1.5)	1.5
MİK 48	KİT/PVA	0.5/1	n-oktadekan, (2.25)	Tween 80, (1.5)	1.5

4.6. Mikrokapsül Karakterizasyonu

Çalışmada mikrokapsül karakterizasyonu için Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), parçacık boyutu analizi, Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi (FT-IR) analizi olmak üzere dört farklı analiz uygulanmıştır.

4.6.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Çalışmada üretilen mikrokapsüllerin yüzey özelliklerini incelemek için SEM kullanılmıştır. Çalışmadaki analizler Leo 440 Computer Controlled Digital Sem cihazı ile Erciyes Üniversitesi, Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde hizmet alımı karşılığında yapılmıştır. Analizler öncesi numunelerin yüzeyini iletken hale getirmek için C-Au-Pd alaşımı ile kaplanmıştır. SEM, yüksek enerjili elektron bombardımanı ile yüzeyi tarayarak, mikro veya nano boyutta numune yüzey görüntüsünü veren bir tür elektron mikroskobudur. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune yapısındaki atomlarla etkileşimi sonucu numunenin yüzey topografyası, bileşimi ve elektrik iletkenliği gibi özellikleri hakkında da bilgi verici sinyaller alınmaktadır. Bu 42 sinyallerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla görüntü elde edilmektedir.

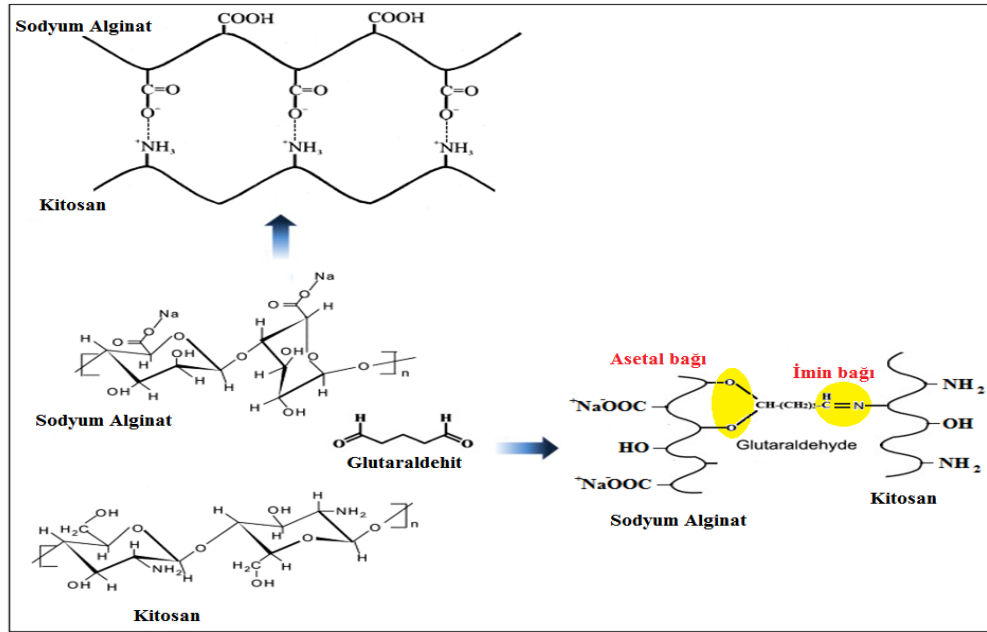
4.6.2. Parçacık boyutu analizi (PSD)

Kurutularak toz haline getirilmiş mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutları ve parçacık boyut dağılım diyagramları, parçacık boyutu analiz cihazı (Malvern Marka MS2000E model) ile belirlenmiştir. Parçacık boyutu ölçümü öncesi mikrokapsüller su içerisinde homojenizatör ile 10000 dev/dk hızda 45 dakika karıştırılmış ve homojen mikrokapsül dispersiyonu elde edilmesi amaçlanmıştır. Böylece mikrokapsüllerin kümeleşmesi neticesinde oluşan büyük partiküllerin dağıtılmasına çalışılmıştır.

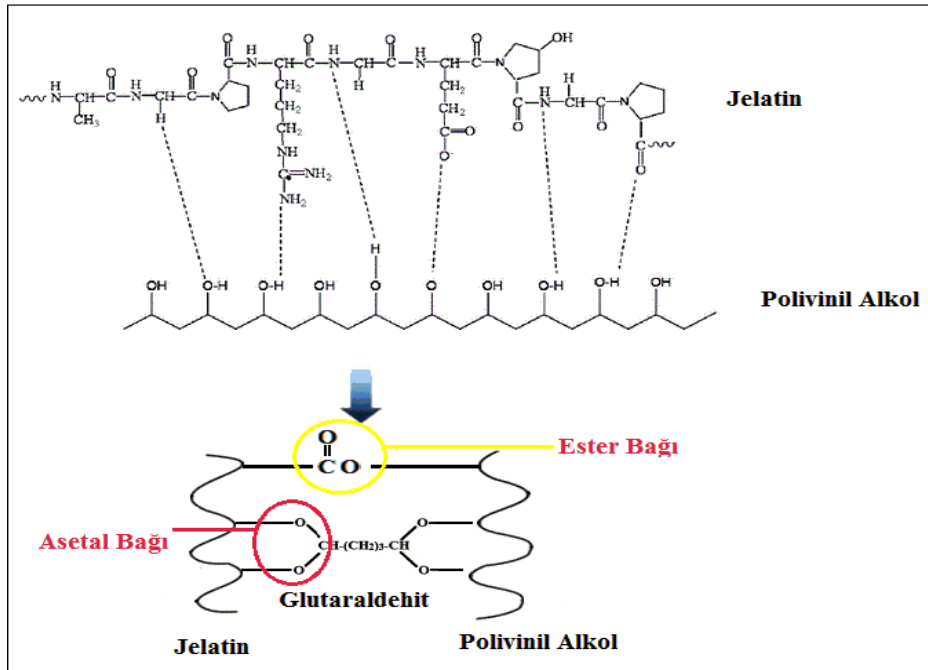
4.6.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi analizi

FT-IR spektrumları spektroskopik potasyum bromür (KBr) yardımı ile 13 tonluk basınç altında ince şeffaf bir tablet oluşturulup Jasco FT/IR 340 spektrofotometre cihazı ile 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. IR spektrogramunda elde edilen bilgiler genellikle maddenin yapısındaki kimyasal grupların varlığını belirlemede kullanılmaktadır. Bu çalışmada üretilen mikrokapsüllerin çekirdek madde varlığını ve duvar madde kimyasal yapılarını analiz etmek için FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. Analizlere mikrokapsüllerin duvar materyalleri ile çapraz bağlayıcı arasında meydana gelecek muhtemel etkileşimler Şekil 4.9-4.11’de belirlenmiştir.

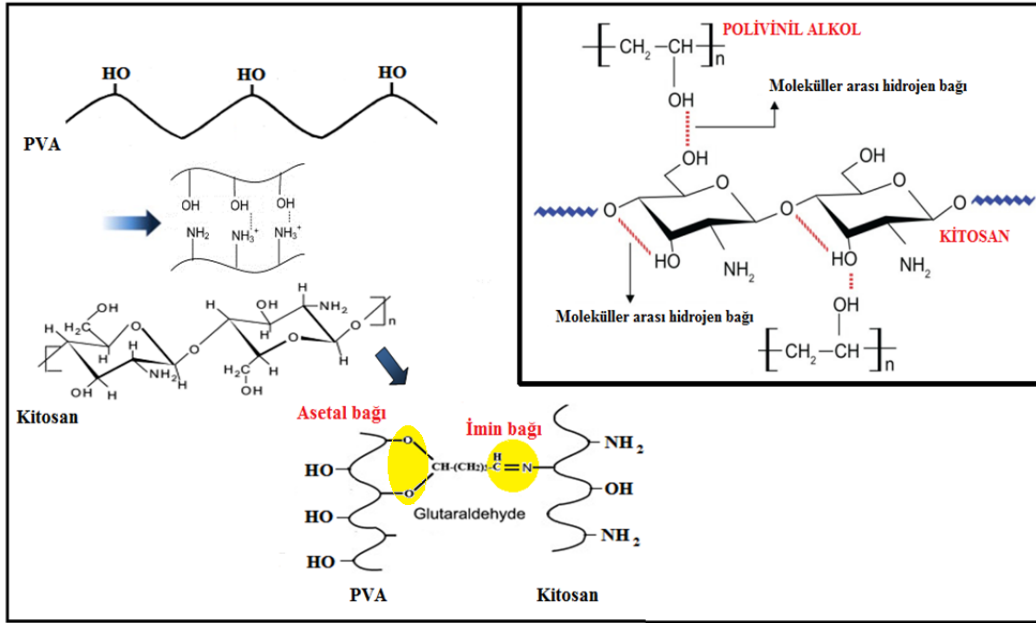
Şekil 4.9-4.11’de sırasıyla kitosan/sodyum alginat, jelatin/polivinil alkol ve kitosan/polivinil alkol polimerleri arasındaki iyonik etkileşimlerini ve yine bu duvar materyallerinin çapraz bağlayıcı ile aralarındaki etkileşimler yer almaktadır. Şekil 4.9’da polikasyon polimer olan kitosan ile polianyon polimer olan sodyum alginat polimeri arasındaki iyonik etkileşim ve bu etkileşim sonucunda çapraz bağlayıcı ile aralarında oluşan asetal ve imin bağları verilmektedir. Şekil 4.10’da ise polikasyon polimer olan jelatin ile polianyon polimer olan polivinil alkol polimeri arasındaki iyonik etkileşim ve bu etkileşim sonucunda oluşan ester bağları ve çapraz bağlayıcı ile aralarında oluşan asetal bağları verilmektedir. Son olarak Şekil 4.11’de ise polikasyon polimer olan kitosan ile polianyon polimer olan polivinil alkol polimeri arasındaki iyonik etkileşim ve bu etkileşim sonucunda çapraz bağlayıcı ile aralarında oluşan asetal bağları ve imin bağları görülmektedir.



Şekil 4.9. Sodyum alginat ve kitosan polimerleri arasındaki iyonik ve çapraz bağlayıcı ile etkileşimleri.



Şekil 4.10. Jelatin ve polivinil alkol polimerleri arasındaki iyonik ve çapraz bağlayıcı ile etkileşimleri.

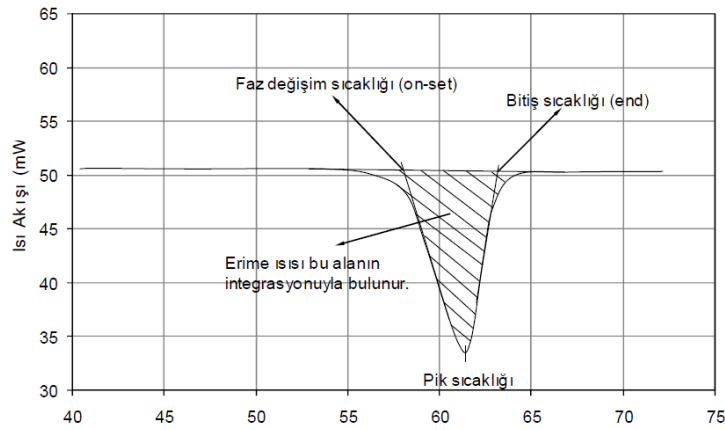


Şekil 4.11. Kitosan ve polivinil alkol polimerleri arasındaki iyonik ve çapraz bağlayıcı ile etkileşimleri.

4.6.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi

Çalışmada kompleks koaservasyon metoduyla üretimi gerçekleştirilen mikrokapsüllerin, erime ve katılaşma sıcaklık derecelerini ve entalpi değerlerini tespit etmek için Perkin-Elmer Jade DSC (GOP, Kimya Bölümü) cihazı kullanılmıştır. Isıl analizler 5 °C/dk ısıtma/soğutma oranında azot (N₂) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri sırasında bu işlemler cihaza ait Pyris isimli software yardımıyla yapılmış ve numuneler hassas terazide tartılarak 5-10 mg arasında olacak şekilde hazırlanmıştır. Alüminyum bir kap içerisine konulan numunelerin üstü özel bir presleme ünitesinde kapaklandıktan sonra ölçümler başlatılmıştır. DSC analiz metodu, önceden belirlenmiş bir programa göre numune ve referans ısıtılırken numune ve referans arasındaki enerji farkının, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelendiği bir ısıl yöntemdir. Bundan dolayı bu yöntemin adı diferansiyel taramalı kalorimetridir. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemi, ısı akışı ve güç kontrollü olmak üzere ikiye ayrılır. Perkin Elmer Jade marka DSC cihazında “güç kontrolü” tekniği kullanılır. Bu teknikte numune ve referans kapları birbirine denk iki ayrı ısıtıcı tarafından ısıtılmaktadır. Bu ısıtılma sürecinde her iki kabın sıcaklığı birbirine eşit olacak şekilde tutulur. Numunede olabilecek endotermik veya ekzotermik bir reaksiyonda veya faz değişiminde ısıtıcının enerjisi artırılıp azaltılarak referans ile aynı sıcaklığa gelmesi sağlanır. Bu enerji değeri doğrudan

grafiğe aktarılır. Sıcaklık ölçümleri platin dirençli sensörlerle yapılır. Isı akışının sıcaklığa karşı grafiklerinden elde edilen pikler analiz edilerek maddenin termal davranışı hakkında bilgi sağlanır. Piklerin başlangıç (on-set) değeri numunenin faz değişim sıcaklığını ve bitiş (end) sıcaklıkları faz değişiminin tamamlandığı sıcaklığı gösterir. Pikin altındaki alandan ise faz değişimi sırasında absorplanan (soğurulan) veya salınan ısı hesaplanır. Başlangıç ve bitiş noktaları elde edilen pike çizilen maksimum eğimli doğruların temel çizgi (base line) ile kesiştiği noktalardan elde edilir. Şekil 4.12’de DSC eğrisi üzerinde erime entalpisi hesaplanması gösterilmektedir.



Şekil 4.12. DSC eğrisi üzerinde faz değişim sıcaklığı ve erime entalpisinin belirlenmesi (Karaipekli, 2010)

Analizlerde kullanılan DSC cihazının teknik özellikleri ve analiz şartları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. DSC analiz cihazının teknik özellikleri ve ısı analiz şartları

DSC analiz cihazının teknik özellikleri	
Marka	Perkin Elmer, Jade
Sıcaklık aralığı	(-180) – 450 °C
Numune kapları	Alüminyum
Diferansiyel termoçift	Cr-Al/Al
Kalorimetrik algılama	0.05 – 50 m kal/s
Kalorimetrik hassasiyet	± % 0.1
Isıl Analiz Şartları	
Numune miktarı	5-8 mg.
Ölçüm ortamı	Azot Atmosferi
Isıtma hızı	5 °C /d
Isıtma aralığı	10-60 °C

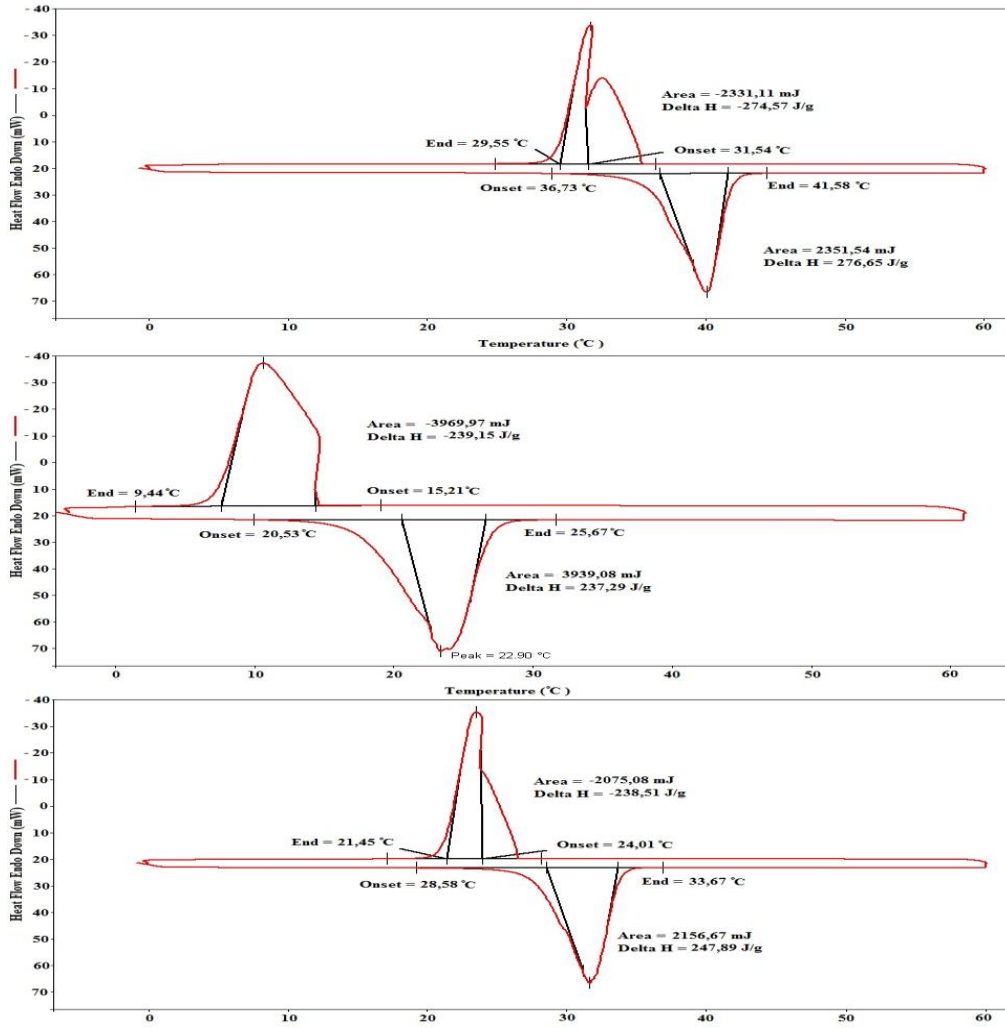
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, çalışma kapsamında üretilen n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan çekirdekli kitosan/sodyum alginat, polivinil alkol/jelatin ve kitosan/polvinil alkol duvar yapısına sahip mikrokapsüllerin ısı özelliklerini, morfolojilerini, tanecik boyutlarını ve kimyasal yapılarını belirlemek için uygulanan analiz sonuçları verilmiştir.

5.1. DSC Isıl Analiz Sonuçları

5.1.1. Mikrokapsüllerin DSC ısı analizleri

Çalışma kapsamında çekirdek madde olarak kullanılan n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan'ın DSC eğrileri sırasıyla, Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Ayrıca bu DSC eğrilerinden elde edilen veriler Çizelge 5.1'de yer almaktadır.

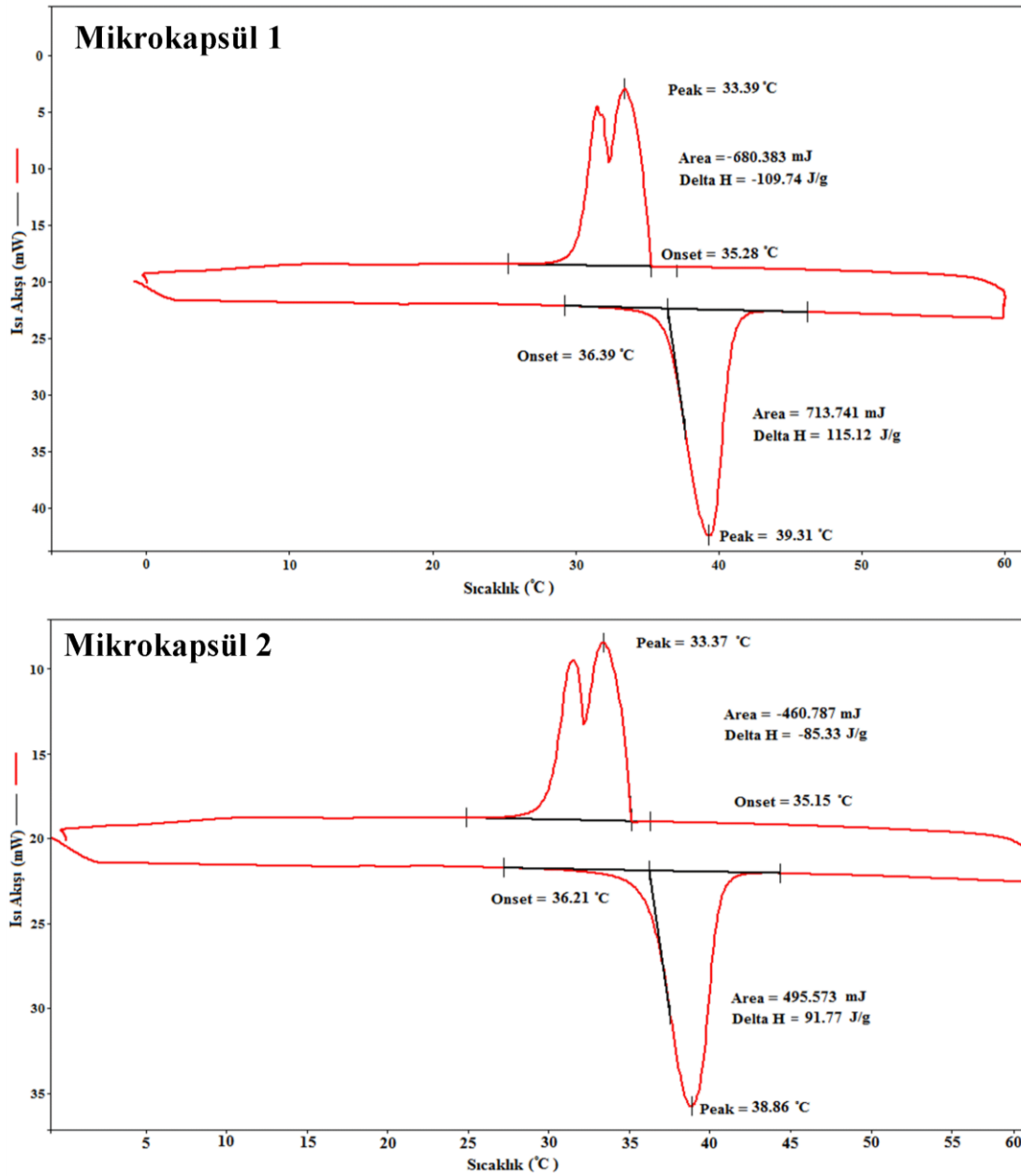


Şekil 5.1. N-eykosan, N-hekzadekan ve N-oktadekan'ın DSC termogramı

Çizelge 5.1. Faz değıştiren maddelerin DSC analizleri ile belirlenen ısıı enerji depolama özellikleri

FDM'ler	Isıl özellikler			
	$T_m, ^\circ C$	$\Delta H_m, kJ/kg$	$\Delta H_c, kJ/kg$	$T_f, ^\circ C$
n-Eykosan	36.73	276.65	-274.57	31.54
n-Hekzadekan	20.53	237.29	-239.15	15.21
n-Oktadekan	28.58	247.89	-238.51	24.01

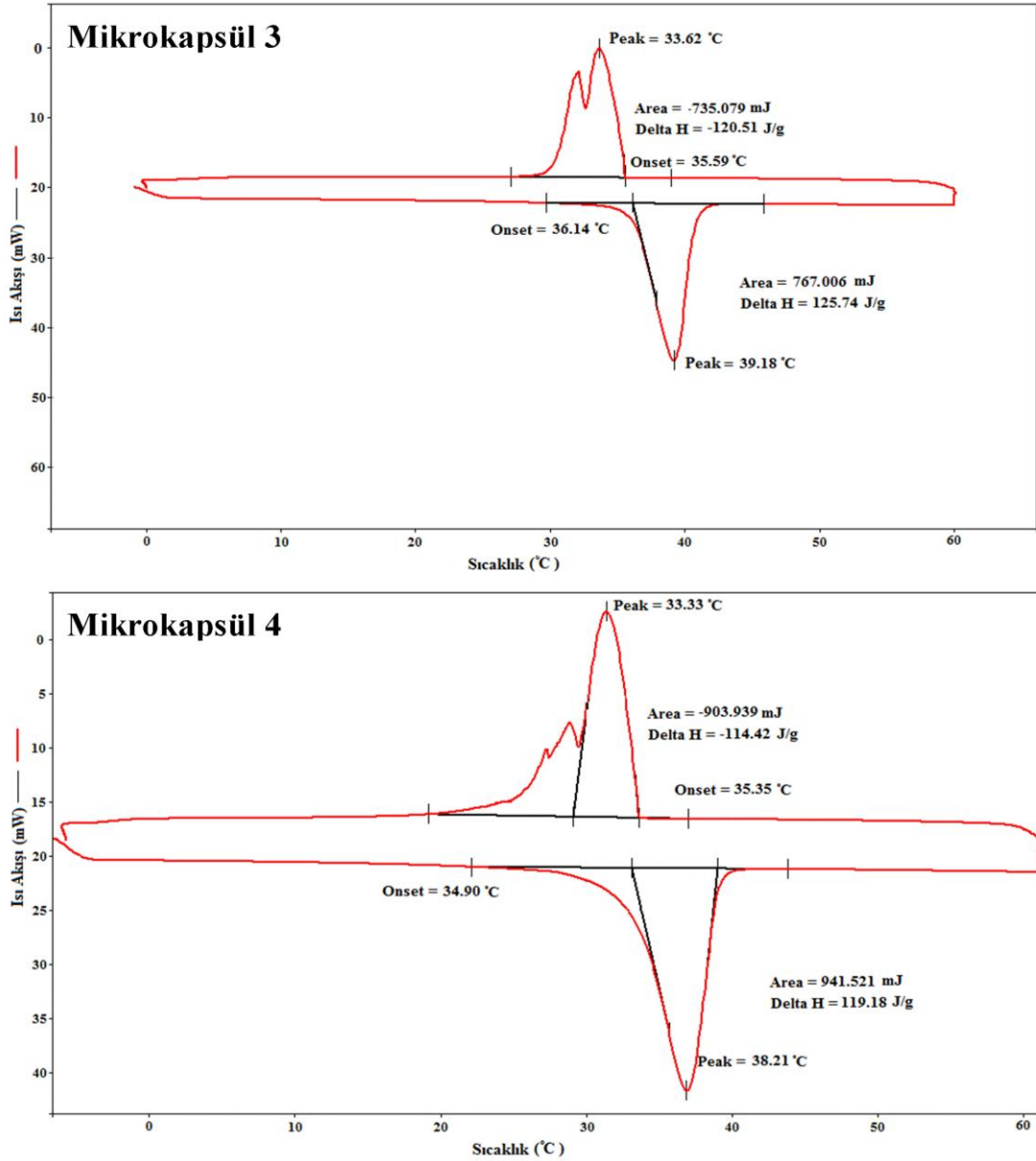
Şekil 5.2'de Span 20 yüzey aktif madde kullanılarak üretilen, kitosan/sodyum alginat oranı sırasıyla 1:2 ve 1:1 olan kitosan/sodyum alginat duvarlı, n-eykosan çekirdekli mikrokapsül 1 ve mikrokapsül 2'ye ait DSC eğrileri yer almaktadır. Şekil'de mikrokapsül 1'e ait DSC sonuçları incelendiğinde, kapsülün 36.39 °C'de 115.12 J/g ısıı depoladığı ve 35.28 °C'de -109.74 J/g ısıı yaydığı belirlenmiştir. Şekil'de DSC eğrisi verilen mikrokapsül 2'ye ait sonuçlar incelendiğinde, kapsülün 36.21 °C'de 91.77 J/g ısıı depoladığı ve 35.15 °C'de -85.33 J/g ısıı yaydığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuca göre kapsül üretim prosesinde aynı miktar sodyum alginat polimeri için kullanılan kitosan polimer miktarının artırılması durumunda kapsüllerin ısıı depolama kapasitelerinin azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 5.2. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikro kapsül 1 ve mikro kapsül 2'ye ait DSC eğrisi (Aksoy ve Alkan, 2013)

Şekil 5.3'te Tween 20 yüzey aktif madde kullanılarak üretilen 1:2 ve 1:1 oranlarında kitosan/sodyum alginat duvar oranlı, n-eykosan çekirdekli ve mikro kapsül 3 ve mikro kapsül 4'e ait DSC eğrileri yer almaktadır. Mikro kapsül 3'e ait DSC sonuçları incelendiğinde, kapsülün 36.14 °C'de 125.14 J/g ısı depoladığı ve 35.59 °C'de -120.51 J/g ısı yaydığı, mikro kapsül 4'e ait DSC sonuçları incelendiğinde ise kapsülün 34.90 °C'de 119.18 J/g ısı depoladığı ve 33.33 °C'de -114.42 J/g ısı yaydığı sonucuna

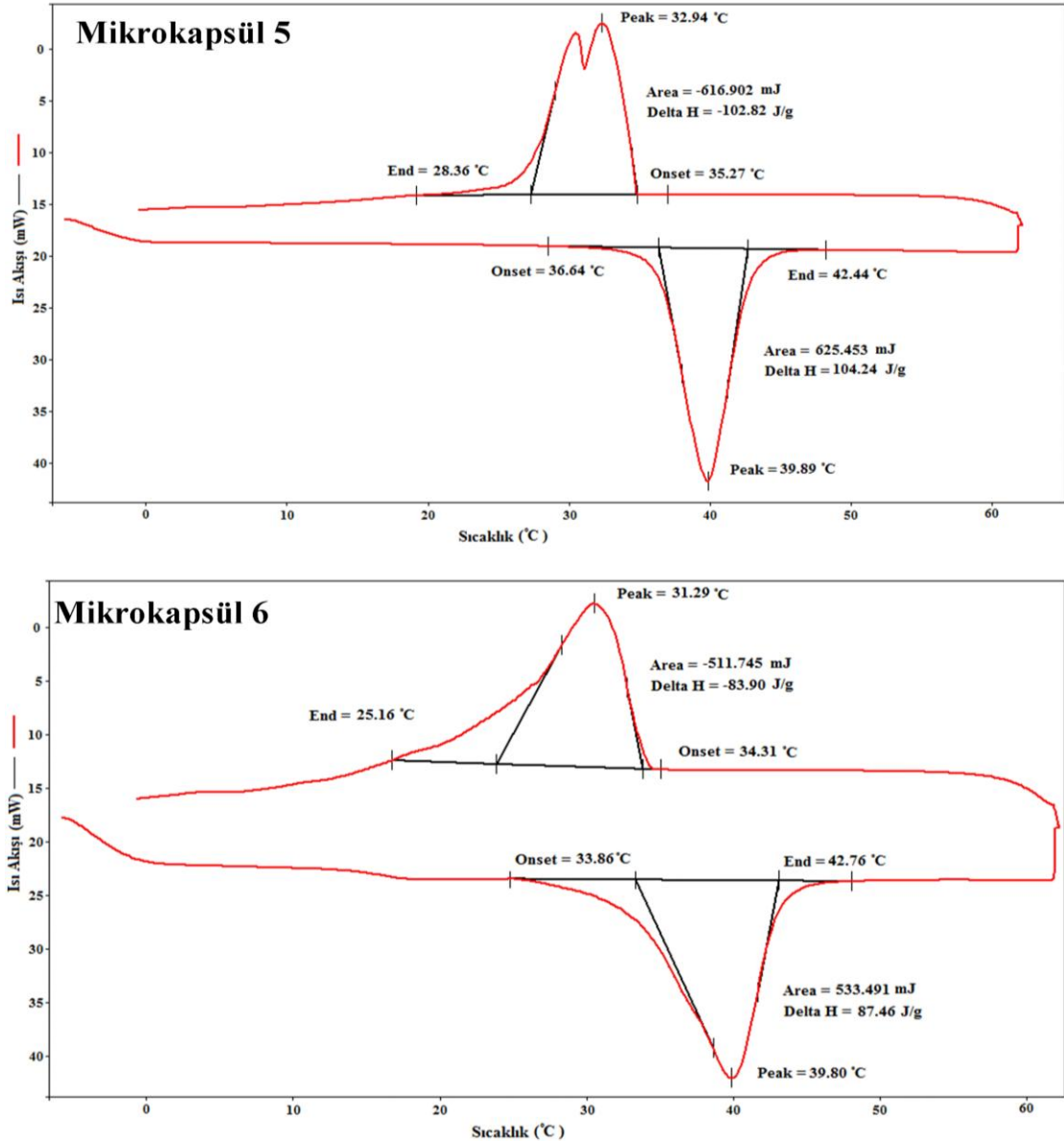
ulaşılmıştır. Span 20 kullanılarak üretilen mikrokapsüller için elde edilen sonuçlara benzer, şekilde kitosan polimer miktarının artırılması kapsül ısı depolama kapasitesinde azalmaya neden olmuştur.



Şekil 5.3. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül 3 ve mikrokapsül 4'e ait DSC eğrisi (Aksoy ve Alkan, 2014)

Şekil 5.4'de ise Tween 40 yüzey aktif madde kullanılarak üretilen iki farklı oranda kitosan/sodyum alginat duvarlı mikrokapsül 5 ve mikrokapsül 6'ya ait DSC eğrileri yer almaktadır. Şekil'de verilen DSC eğrisine göre 1:2 oranında kitosan/sodyum alginat duvara sahip mikrokapsül 5 kapsülü 36.64 °C'de 104.24 J/g ısı depolarken 35.27 °C'

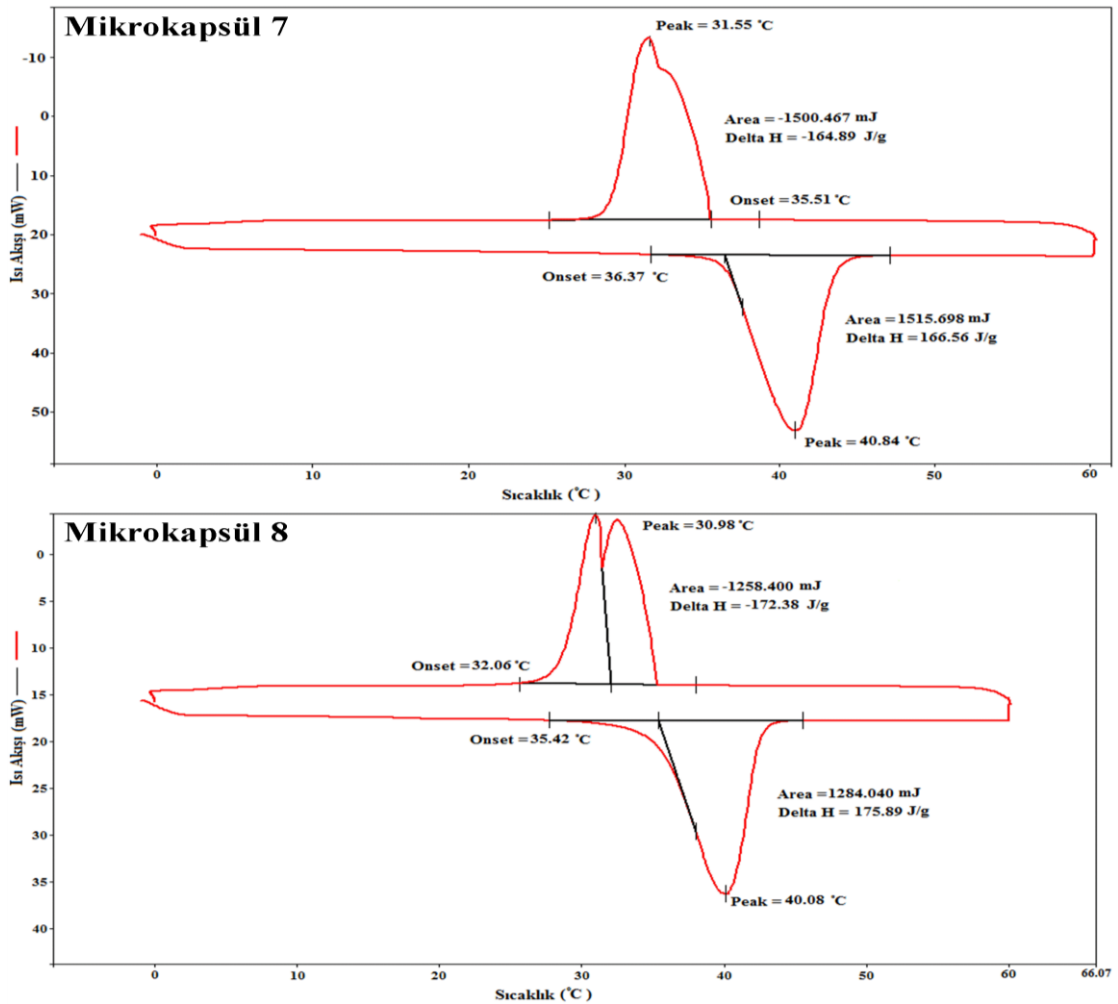
de -102.82 J/g ısı yaymaktadır. Aynı duvar yapısına ancak daha yüksek kitosan polimeri kullanılarak üretilen mikrokapsül 6'ya ait DSC sonuçları incelendiğinde ise kapsülün 33.86 °C'de 87.46 J/g ısı depoladığı ve 34.31 °C'de -83.90 J/g ısı yaydığı sonucuna ulaşılmıştır. Benzer şekilde kitosan polimeri miktarındaki artış entalpi değerlerinde azalmaya neden olmuştur.



Şekil 5.4. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül 5 ve mikrokapsül 6'ya ait DSC eğrisi

Şekil 5.5'de iki farklı kitosan/sodyum alginat duvar oranlı, n-eykosan çekirdekli ve Tween 80 yüzey aktif madde kullanılarak üretilen mikrokapsül 7 ve mikrokapsül 8'e ait

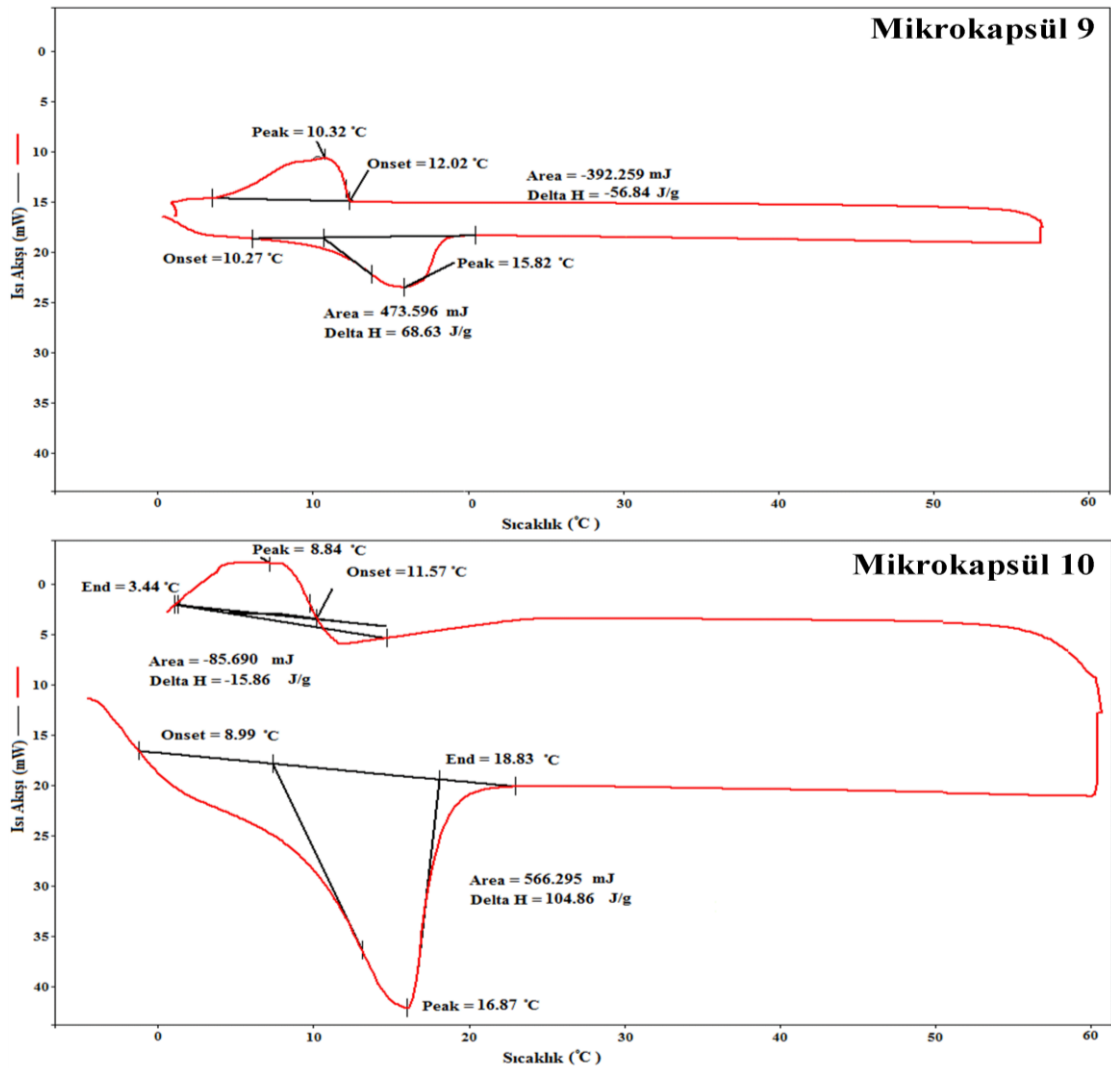
DSC eğrileri yer almaktadır. 1:2 oranında kitosan/sodyum alginat polimerleri kullanılarak üretilen mikrokapsül 7'ye ait DSC sonuçları incelendiğinde, kapsülün 36.37 °C'de 166.56 J/g ısı depoladığı ve 35.51 °C'de -164.89 J/g ısı yaydığı tespit edilmiştir. Aynı polimerler 1:1 oranında kullanılarak mikrokapsül 8 kodlu kapsülün 35.42 °C'de 175.90 J/g ısı depoladığı ve 32.06 °C'de -172.38 J/g ısı yaydığı sonucuna ulaşılmıştır. Twen 80 kullanılarak üretilen mikrokapsüllere ait ısı depolama ve yayma kapasitesi değerlerine göre mikrokapsül üretimi sırasında aynı miktar polianyon sodyum alginat için kullanılan kitosan miktarının artırılması entalpi değerinin artmasını sağlamıştır.



Şekil 5.5. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül 7 ve mikrokapsül 8'e ait DSC eğrisi

Şekil 5.6'da sırasıyla çekirdek madde olarak n-hekzadekan parafinin kullanıldığı ve iki farklı oranda kitosan/sodyum alginat duvar yapısına sahip mikrokapsüllere ait DSC

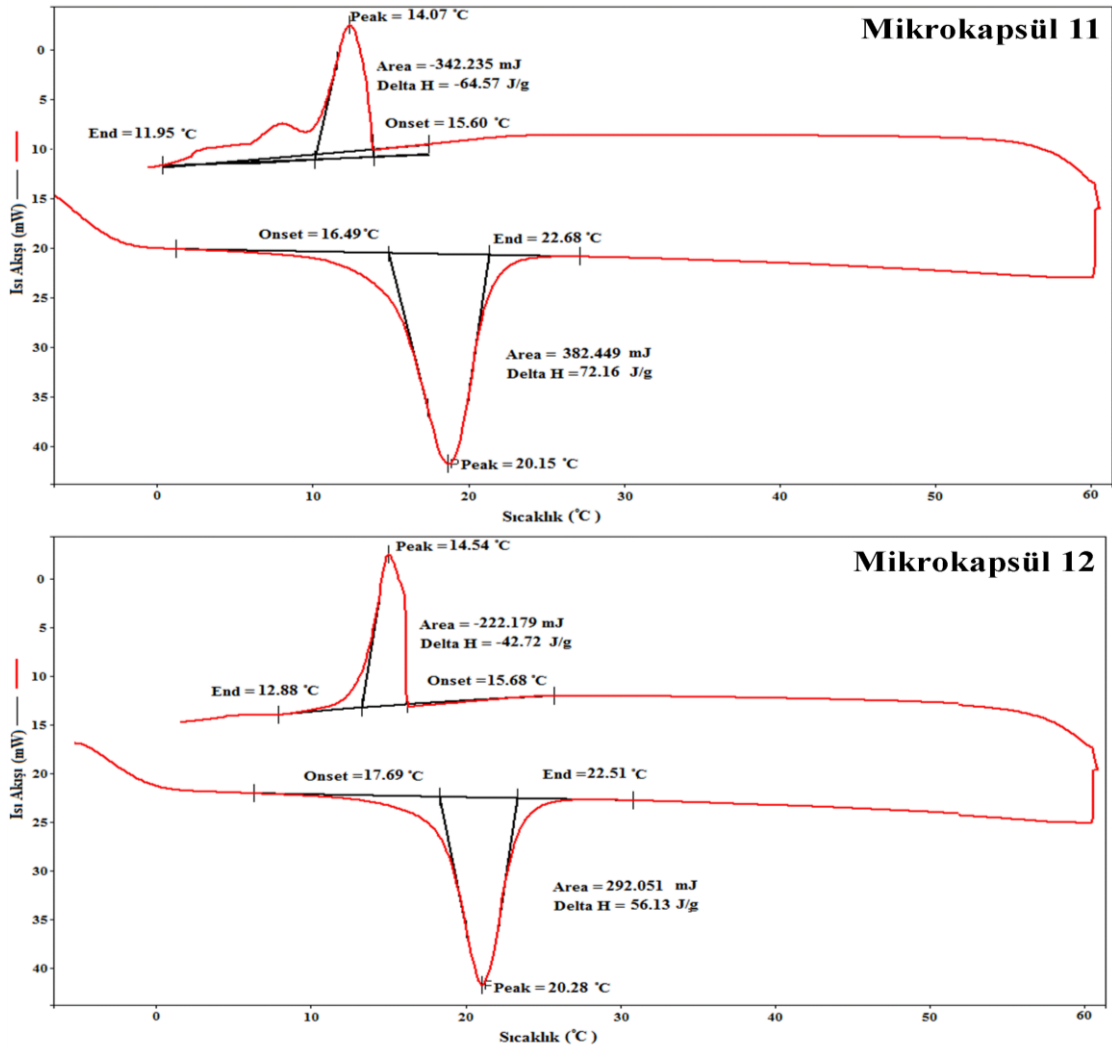
eğrileri verilmiştir. Söz konusu mikrokapsüllerin üretiminde yüzey aktif madde olarak Span 20 kullanılmıştır. 1:2 oranında kitosan/sodyum alginat polimer çifti kullanılarak üretilen mikrokapsül 9'a ait DSC sonuçları incelendiğinde, kapsülün 10.27 °C'de 68.63 J/g ısı depoladığı ve 12.02 °C'de -56.84 J/g ısı yaydığı tespit edilmiştir. 1:1 oranında duvar yapısına sahip mikrokapsül 10'a ait DSC sonuçları incelendiğinde ise kapsülün 8.99 °C'de 104.86 J/g ısı depoladığı ve 11.57 °C'de -15.86 J/g ısı yaydığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5.6. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 9 ve mikrokapsül 10'a ait DSC eğrisi

Şekil 5.7'de sırasıyla iki farklı kitosan/sodyum alginat duvar oranlı, n-hekzadekan çekirdekli ve Tween 20 yüzey aktif madde kullanılarak üretilen mikrokapsül 11 ve mikrokapsül 12'ye ait DSC eğrileri yer almaktadır. Şekil 5.7'de verilen mikrokapsül

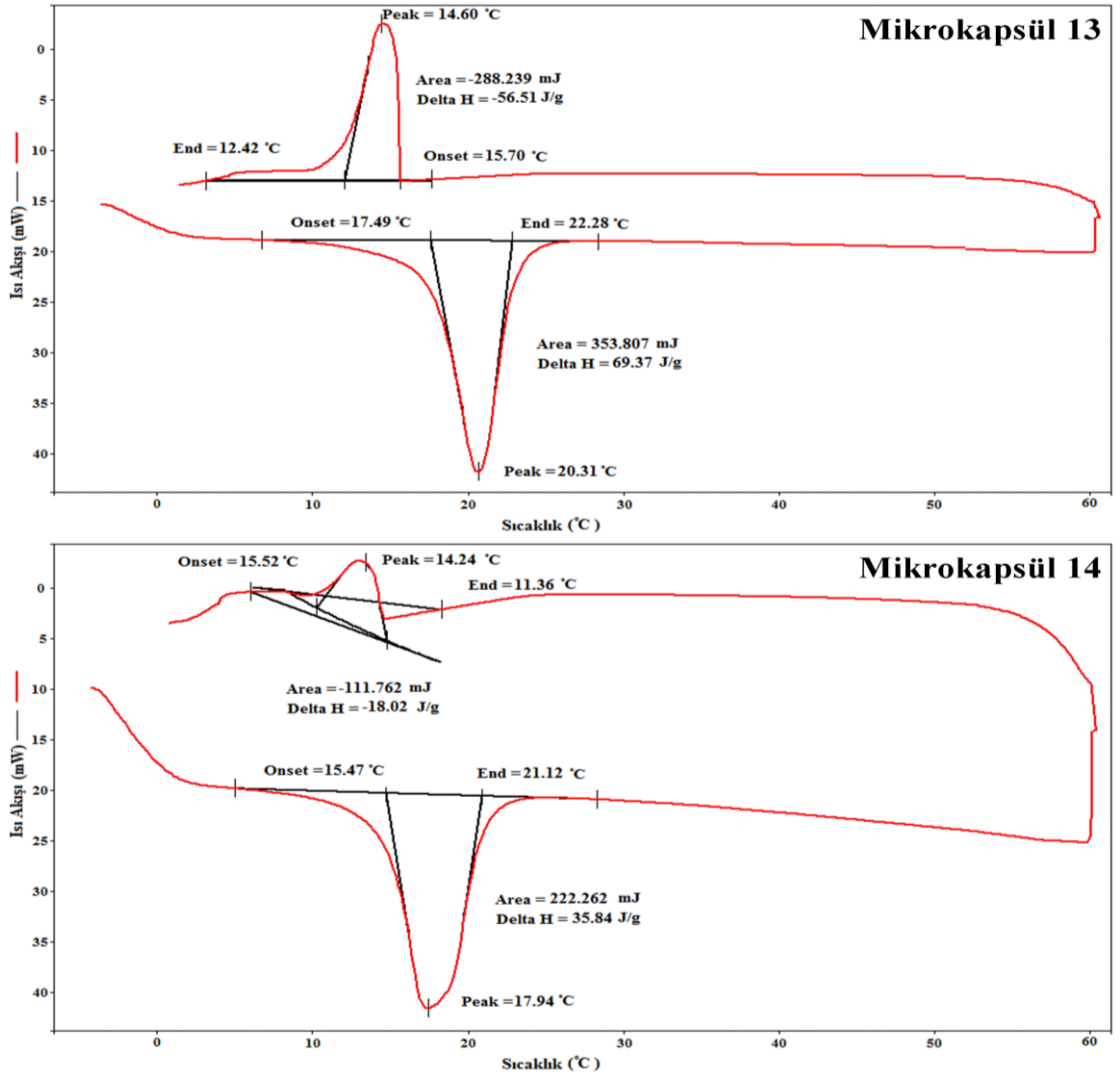
11'e ait DSC sonuçları incelendiğinde, kapsülün 16.49 °C'de 72.16 J/g ısı depoladığı ve 15.60 °C'de -64.57 J/g ısı yaydığı görülmektedir. Şekil'de verilen DSC eğrisine göre 1:1 oranında kitosan/sodyum alginat duvarlı, n-hekzadekan çekirdekli mikrokapsül 12 kodlu mikrokapsüllerin 17.69 °C'de 56.16 J/g ısı depoladığı ve 15.68 °C'de -42.72 J/g ısı yaydığı sonucuna ulaşılmıştır. Kapsül üretiminde kitosan polimer miktarının artırılması entalpi değerlerinin azalmasına neden olmuştur.



Şekil 5.7. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 11 ve mikrokapsül 12'ye ait DSC eğrisi

Şekil 5.8'de yüzey aktif madde olarak Tween 40'ın kullanıldığı, sırasıyla 1:2 ve 1:1 olmak üzere iki farklı oranlı kitosan/sodyum alginat duvar ve n-hekzadekan çekirdekli mikrokapsüllere ait DSC eğrileri verilmiştir. Şekil 5.8'de verilen mikrokapsül 13'e ait DSC sonuçları incelendiğinde, kapsülün 17.49 °C'de 69.37 J/g ısı depoladığı, 15.70

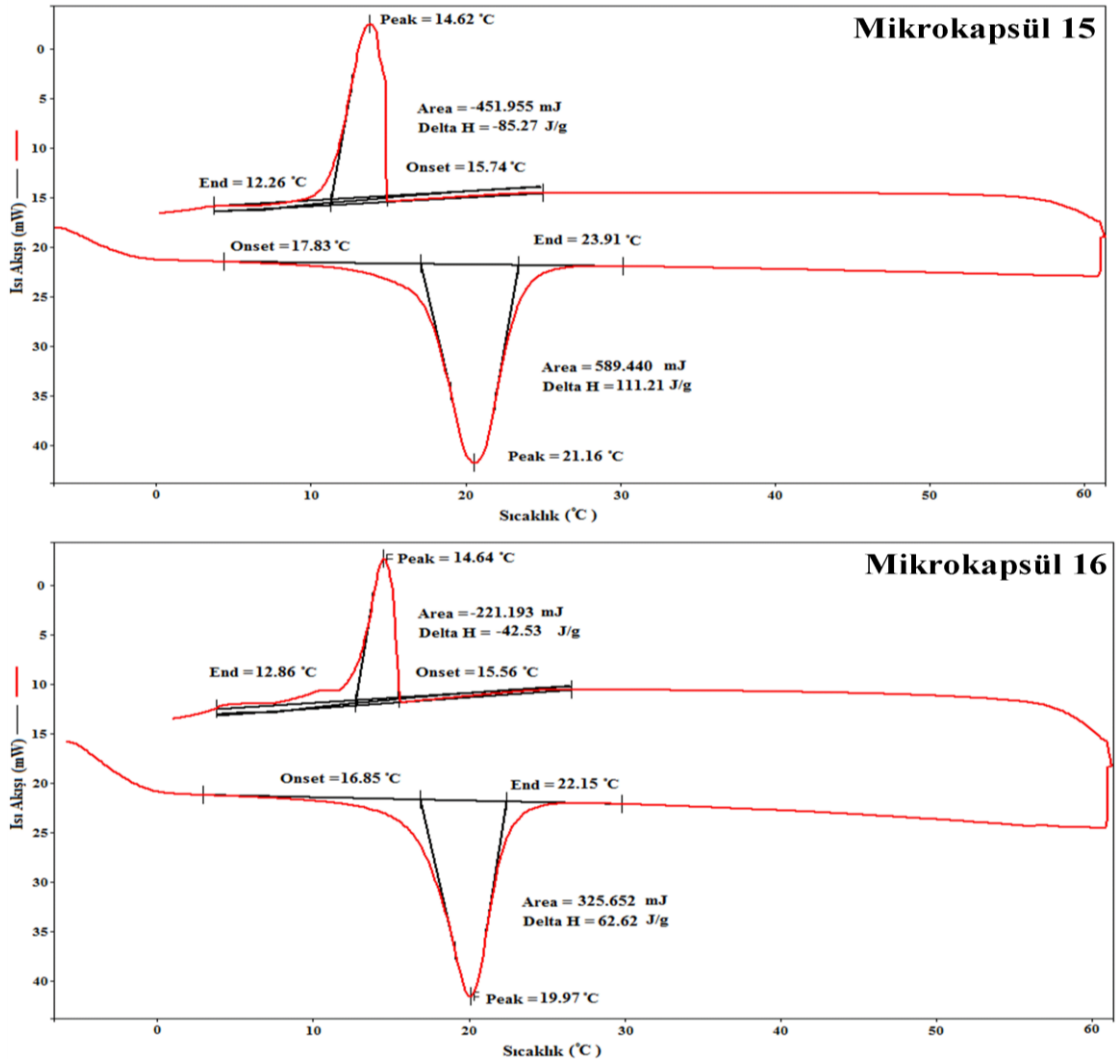
°C'de -56.51 J/g ısı yaydığı belirlenmiştir. Öte yandan Şekil'de verilen 1:1 oranında, kitosan/sodyum alginat duvarlı mikrokapsül 14'e ait DSC sonuçları incelendiğinde kapsülün 15.47 °C'de 35.85 J/g ısı depoladığı ve 15.52 °C'de -18.02 J/g ısı yaydığı sonucuna ulaşılmıştır. DSC analizi sonuçlarına göre kitosan miktarı arttığında kapsüllenmenin önemli derecede azaldığı ve üretilen mikrokapsüllerin düşük ısı depolama/yayma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 5.8. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 13 ve mikrokapsül 14'e ait DSC eğrisi

Şekil 5.9'da Tween 80 yüzey aktif maddesi kullanılarak üretilmiş, sırasıyla 1:2 ve 1:1 oranlarında kitosan/sodyum alginat duvar oranlı ve n-hekzadekan çekirdekli mikrokapsül 15 ve mikrokapsül 16'ya ait DSC eğrileri yer almaktadır. Şekil'de

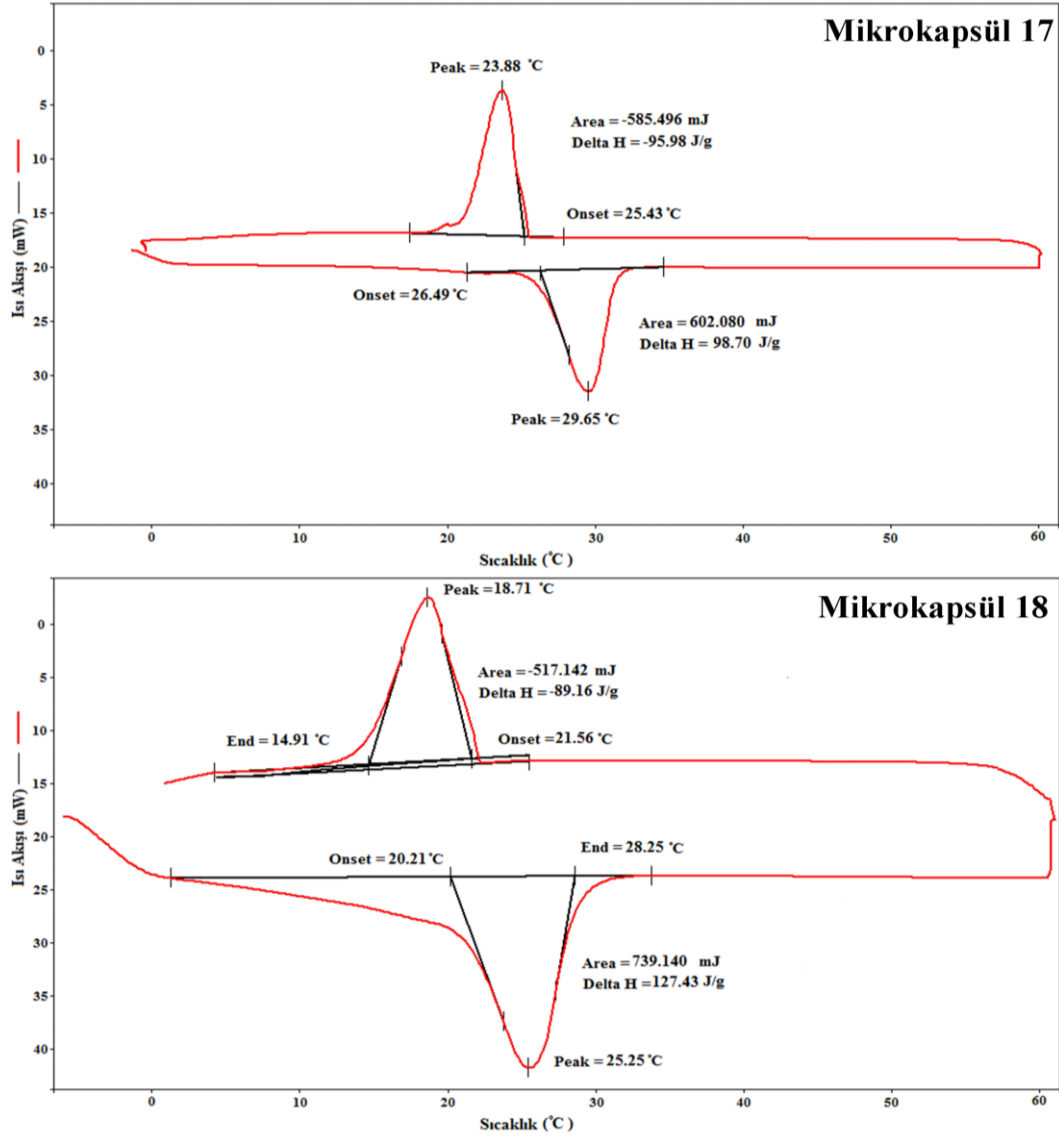
gösterilen mikrokapsül 15'e ait DSC sonuçları incelendiğinde, kapsülün 17.83 °C'de 111.21 J/g ısı depoladığı ve 15.74 °C'de -85.27 J/g ısı yaydığı sonucuna varılmıştır. Şekil 5.19'da verilen mikrokapsül 16'ya ait DSC sonuçları incelendiğinde ise kapsülün 16.85 °C'de 62.62 J/g ısı depoladığı ve 15.56 °C'de -42.53 J/g ısı yaydığı sonucuna ulaşılmıştır. DSC analizi sonuçlarına göre mikrokapsül üretiminde artan kitosan polimer miktarı entalpi değerlerinde azalmaya neden olmuştur.



Şekil 5.9. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 15 ve mikrokapsül 16'ya ait DSC eğrisi

Bu bölümde ise çekirdek madde olarak n-oktadekan parafin içeren, farklı tür yüzey aktif maddeler kullanılara farklı duvar oranlarında üretilmiş kitosan/sodyum alginat duvarlı mikrokapsüllere ait sonuçlar verilmiştir. Yüzey aktif madde olarak Span 20'nin kullanıldığı 1:2 oranında kitosan/sodyum alginat duvarlı mikrokapsül 17'ye ait DSC

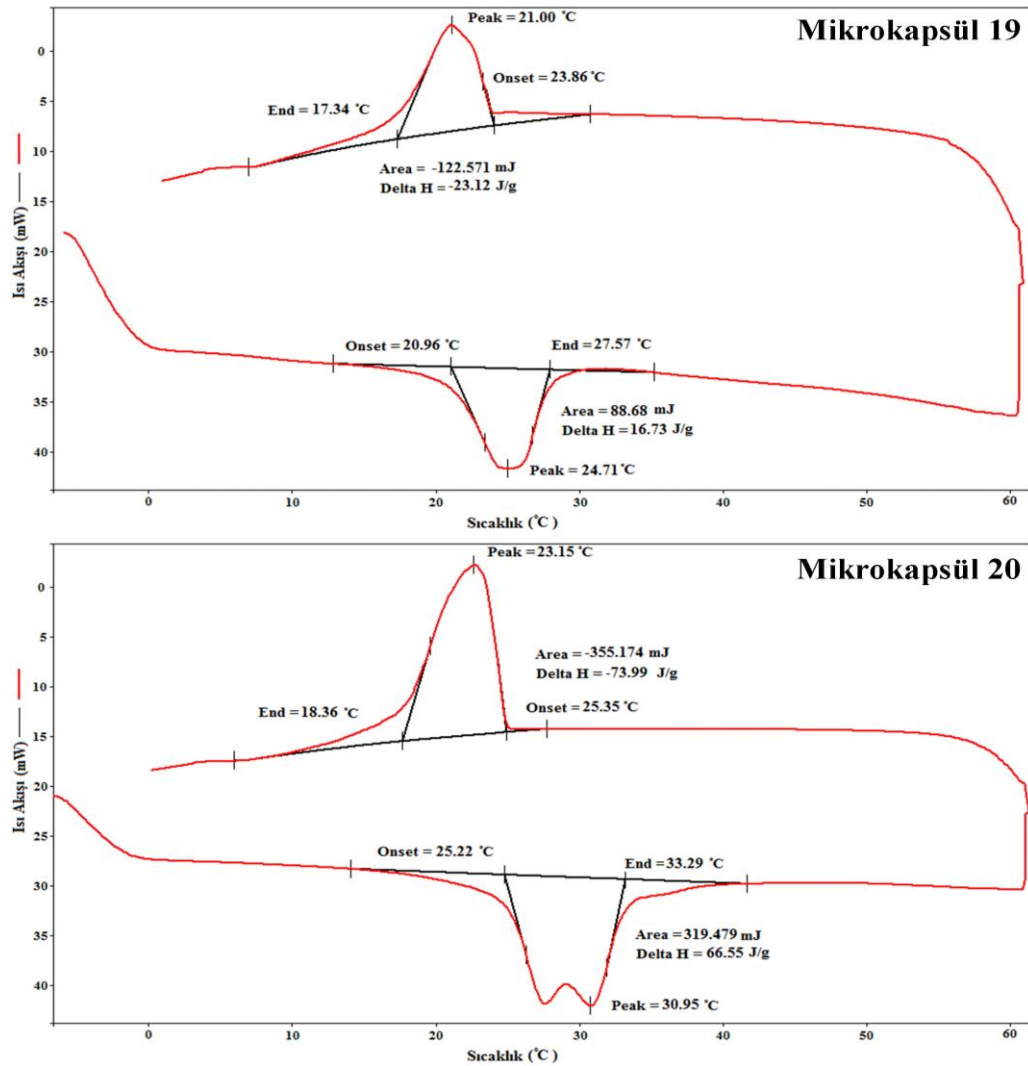
analizi sonuçlarına göre kapsüller 26.49 °C’de 98.70 J/g ısı depolamakta ve 25.43 °C’de -95.99 J/g ısı yaymaktadır (Şekil 5.10). Aynı miktarda kitosan ve sodyum alginat polimerleri kullanılarak üretilen Mikrokapsül 18’e ait değerlere göre kapsüller 20.21 °C’de 127.43 J/g ısı depolarken 21.56 °C’de -89.16 J/g ısı yaymaktadır.



Şekil 5.10. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 17 ve mikrokapsül 18’e ait DSC eğrisi

Şekil 5.11’de Tween 20 yüzey aktif madde kullanılarak üretilen, sırasıyla iki farklı kitosan/sodyum alginat duvar oranlı (1:2 ve 1:1), n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül 19 ve mikrokapsül 20’ye ait DSC eğrileri yer almaktadır. Şekil 5.11’de verilen mikrokapsül 19’a ait DSC sonuçları incelendiğinde, kapsülün 20.96 °C’de 16.73 J/g ısı

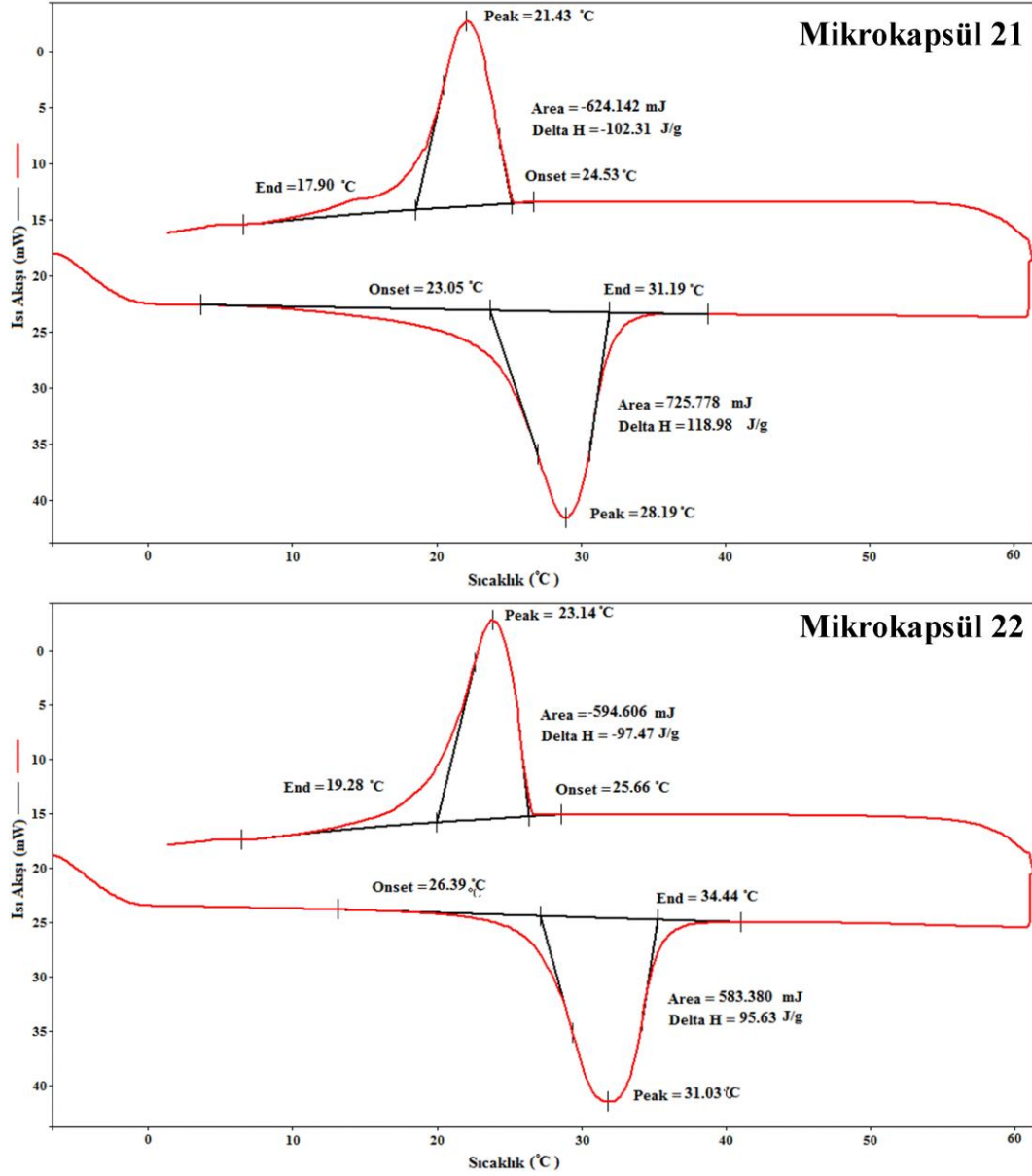
depoladığı ve 23.86 °C’de -23.12 J/g ısı yaydığı belirlenmiştir. Şekil’de verilen mikrokapsül 20’e ait DSC sonuçları incelendiğinde ise kapsülün 25.22 °C’de 66.56 J/g ısı depoladığı ve 25.35 °C’de -73.99 J/g ısı yaydığı sonucuna ulaşılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde, kitosan miktarının artışı ile kapsüllenme oranının arttığı ve 1:1 kitosan/sodyum alginat duvarlı mikrokapsüllerin çok düşük ısı depolama ve yayma kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.11. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 19 ve mikrokapsül 20’ye ait DSC eğrisi

Şekil 5.12’de yüzey aktif madde olarak Tween 40 kullanılarak üretilmiş, sırasıyla 1:2 ve 1:1 olmak üzere iki farklı kitosan/sodyum alginat duvar oranlı, n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül 21 ve mikrokapsül 22’ye ait DSC eğrileri yer almaktadır. Mikrokapsül 21’e ait DSC sonuçları incelendiğinde, kapsülün 23.05 °C’de 118.98 J/g ısı depoladığı

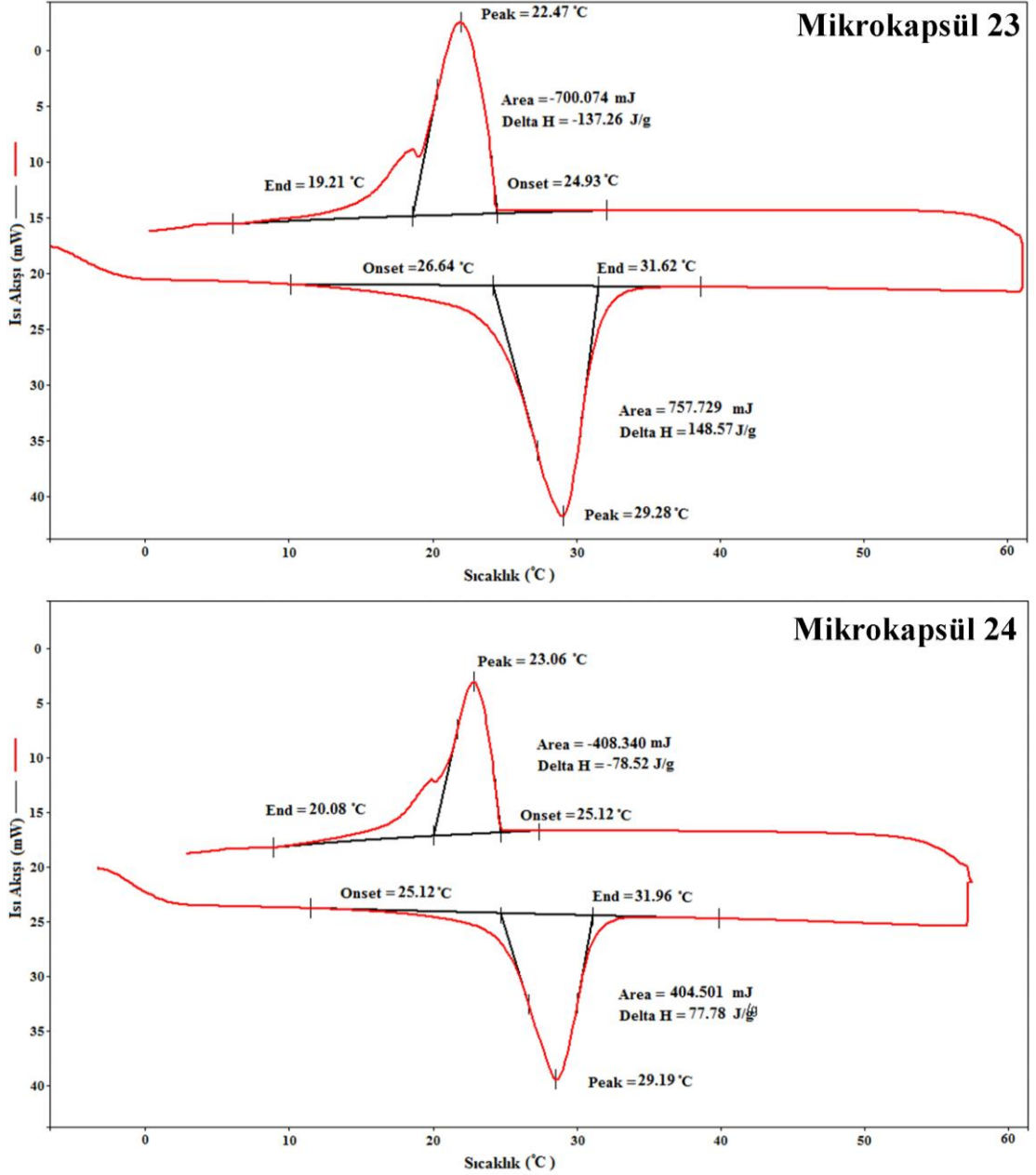
ve 24.53 °C'de -102.31 J/g ısı yaydığı, mikrokapsül 22'ye ait DSC sonuçları incelendiğinde ise kapsülün 26.39 °C'de 95.63 J/g ısı depoladığı ve 25.66 °C'de -97.47 J/g ısı yaydığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5.12. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 21 ve mikrokapsül 22'ye ait DSC eğrisi

Şekil 5.13'de sırasıyla iki farklı kitosan/sodyum alginat duvar oranlı, n-oktadekan çekirdekli, Tween 80 yüzey aktif maddesi kullanılarak üretilen mikrokapsül 23 ve mikrokapsül 24'e ait DSC eğrileri yer almaktadır. Şekil 5.13'de mikrokapsül 23'e ait DSC sonuçları incelendiğinde, kapsülün 24.64 °C'de 148.57 J/g ısı depoladığı ve 24.93

$^{\circ}\text{C}$ 'de -137.26 J/g ısı yaydığı sonucuna varılmıştır. Şekil'de verilen mikrokapsül 24'e ait DSC sonuçları incelendiğinde ise kapsülün $25.12 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 77.79 J/g ısı depoladığı ve $25.12 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de -78.52 J/g ısı yaydığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5.13. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 23 ve mikrokapsül 24'e ait DSC eğrisi

Çalışma kapsamında üretilen kitosan/sodyum alginat duvarlı, n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan çekirdekli mikrokapsüllere ait DSC eğrilerinden elde edilen bulgular Çizelge 5.2’de özetlenmiştir. Tabloda verilen sonuçlar değerlendirildiğinde, genel olarak n-eykosan çekirdekli mikrokapsüller için ölçülen entalpi değerlerinin en yüksek, n-hekzadekan çekirdekli kapsüller için ölçülen entalpi değerlerinin ise en düşük olduğu belirlenmiştir. Bu sonuca göre n-eykosan parafinin kitosan/sodyum alginat duvar yapısı ile kapsüllenme oranının yüksek olduğunu söylemek mümkün olacaktır. Aynı yapıda mikrokapsül üretimi için farklı yüzey aktif maddeler kullanıldığı durumda, tüm parafinler için yüksek entalpi değerleri genellikle Span20, Tween 40 ve Tween 80 yüzey aktif maddelerinin kullanıldığı durumda belirlenmiştir. Üretilen mikrokapsüllerde büyük çoğunluğunun enerji depolama malzemesi olarak kullanılabilir nitelikte yüksek ısı depolama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca kitosan/sodyum alginat polimer çifti için kitosan polimer oranındaki artışın kapsül entalpi değerlerinde azalmayla sonuçlandığı ve yüzey aktif madde olarak özellikle Tween 40 ve Tween 80 kullanıldığında en yüksek entalpi değerlerinin ölçüldüğü belirlenmiştir. Mikrokapsüllere ait faz değiştirme sıcaklıklarının saf parafinlere ait sıcaklıklarla karşılaştırılması durumunda, n-eykosan çekirdekli mikrokapsüller için erime sıcaklıklarının yakın, katılaşma sıcaklıklarının yaklaşık 4 °C yüksek, n-hekzadekan çekirdekli kapsüller için erime sıcaklığının 3 °C civarında daha düşük, katılaşma sıcaklığının hemen hemen aynı, n-oktadekan çekirdekli kapsüller için ise erime sıcaklığının 5 °C’ye varan oranlarda düşük, katılaşma sıcaklığının ise yakın olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

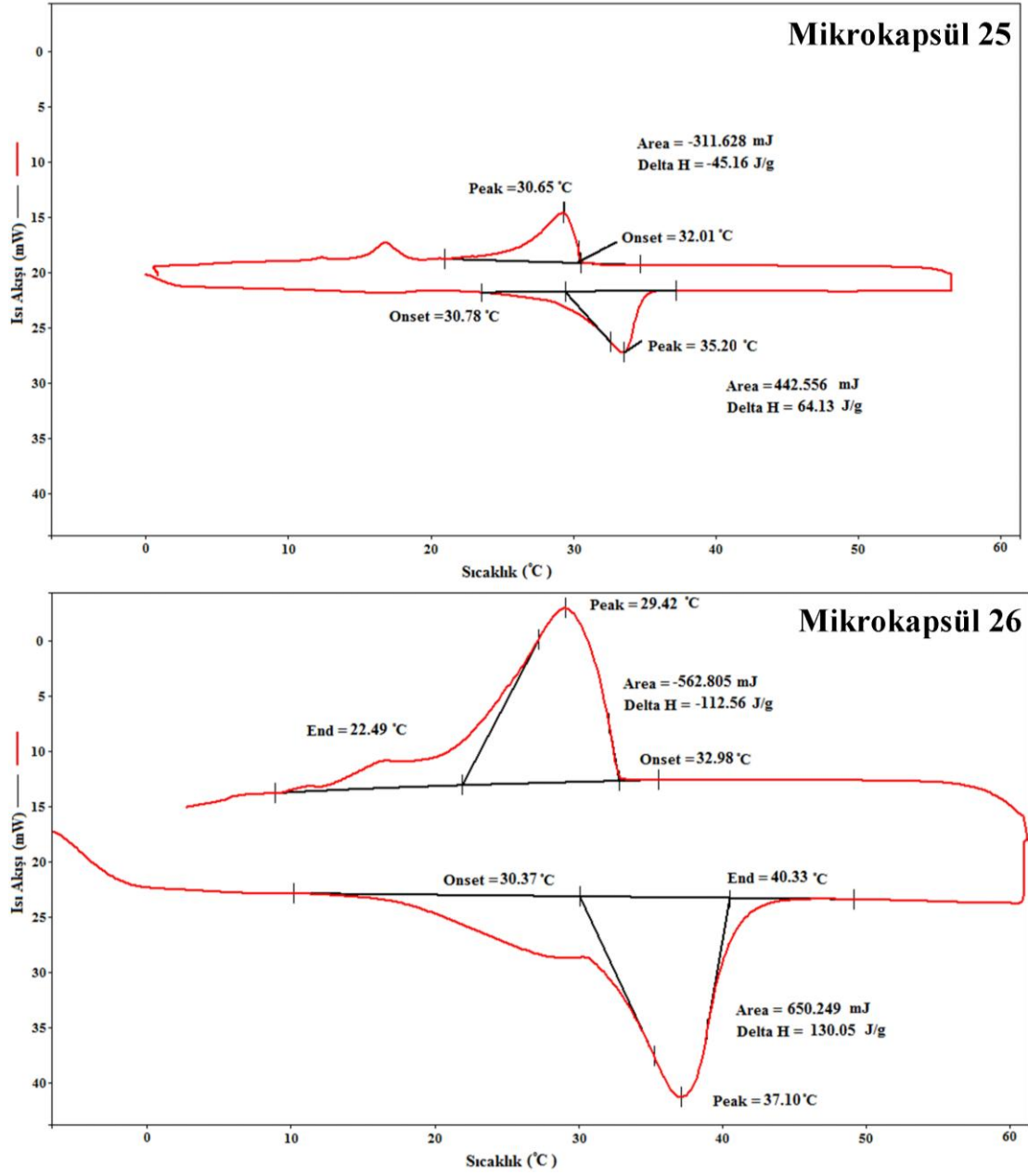
Çizelge 5.2. Kitosan/sodyum alginat duvarlı mikrokapsüllerin DSC analizleri ile belirlenen ısı enerji depolama özellikleri

Mikrokapsül	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{kJ/kg}$	$\Delta H_c, \text{kJ/kg}$	$T_b, ^\circ\text{C}$
Mikrokapsül 1*	36.39	115.120	-109.74	35.28
Mikrokapsül 2*	36.21	91.772	-85.33	35.15
Mikrokapsül 3**	36.14	125.74	-120.51	35.59
Mikrokapsül 4**	34.90	119.18	-114.42	33.33
Mikrokapsül 5	36.64	104.24	-102.82	35.27
Mikrokapsül 6	33.86	87.46	-83.90	34.31
Mikrokapsül 7	36.37	166.56	-164.89	35.51
Mikrokapsül 8	35.42	175.90	-172.38	32.06
Mikrokapsül 9	10.27	68.63	-56.84	12.02
Mikrokapsül 10	8.99	104.86	-15.86	11.57
Mikrokapsül 11	16.49	72.16	-64.57	15.60
Mikrokapsül 12	17.69	56.16	-42.72	15.68
Mikrokapsül 13	17.49	69.37	-56.51	15.70
Mikrokapsül 14	15.47	35.85	-18.02	15.52
Mikrokapsül 15	17.83	111.21	-85.27	15.74
Mikrokapsül 16	16.85	62.62	-42.53	15.56
Mikrokapsül 17	26.49	98.70	-95.99	25.43
Mikrokapsül 18	20.21	127.43	-89.16	21.56
Mikrokapsül 19	20.96	16.73	-23.12	23.86
Mikrokapsül 20	25.22	66.56	-73.99	25.35
Mikrokapsül 21	23.05	118.98	-102.31	24.53
Mikrokapsül 22	26.39	95.63	-97.47	25.66
Mikrokapsül 23	24.64	148.57	-137.26	24.93
Mikrokapsül 24	25.12	77.79	-78.52	25.12

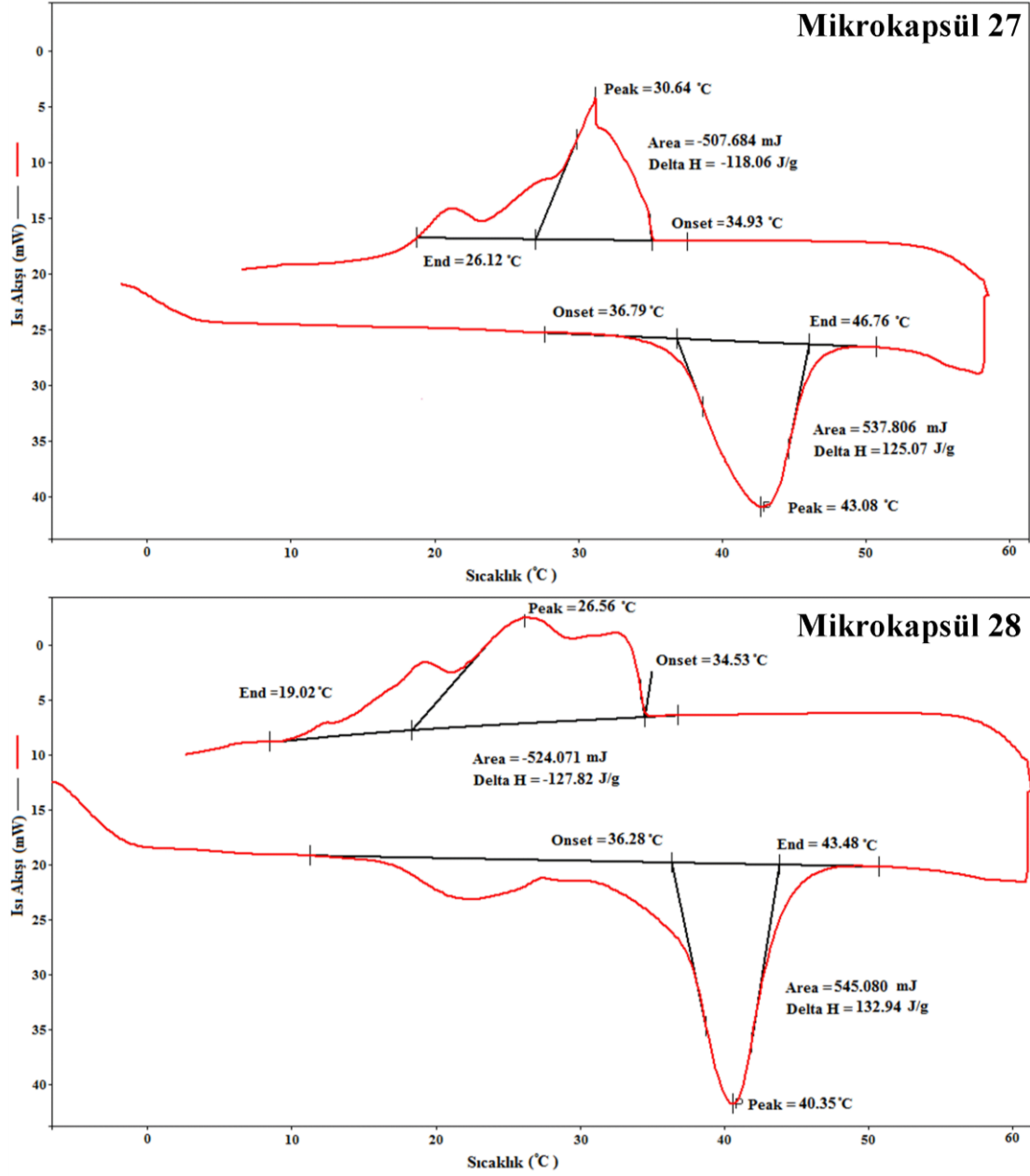
* VIII International Conference-TEXSCI 2013, September 23-25, Liberec, Çek Cumhuriyeti'nde sözlü olarak sunuldu.

** V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, TOKAT, 2014, Sözlü Sunum

Farklı tür yüzey aktif maddeler kullanılarak üretilmiş, çekirdek madde olarak n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan içeren 1,5:1 duvar oranında PVA/jelatin duvar yapılarına sahip mikrokapsüllere ait DSC eğrileri sırasıyla Şekil 5.14-5.19'da gösterilmiştir. Şekil 5.14'de verilen DSC eğrisine göre, Span 20 kullanılarak üretilmiş PVA/jelatin duvarlı, n-eykosan çekirdekli mikrokapsül 25 30.76 °C'de 64.13 J/g ısı depolamakta, 32.01 °C'de -45.16 J/g ısı yaymaktadır. Tween 20 kullanılarak üretilmiş mikrokapsül 26 30.07 °C'de 130.05 J/g ısı depolamakta ve 32.98 °C'de -112.56 J/g ısı yaymaktadır (Şekil 5.14). Öte yandan Tween 40 ve Tween 80 kullanılarak üretilmiş PVA/jelatin duvarlı, n-eykosan çekirdekli mikrokapsül 27 ve mikrokapsül 28 ise sırasıyla 36.79 °C'de 125.07 J/g ve 36.28 °C'de 132.94 J/g ısı depolama ve 34.93 °C'de -118.06 J/g ve 34.53 °C'de -127.82 J/g ısı yayma kapasitelerine sahiptir (Şekil 5.15).

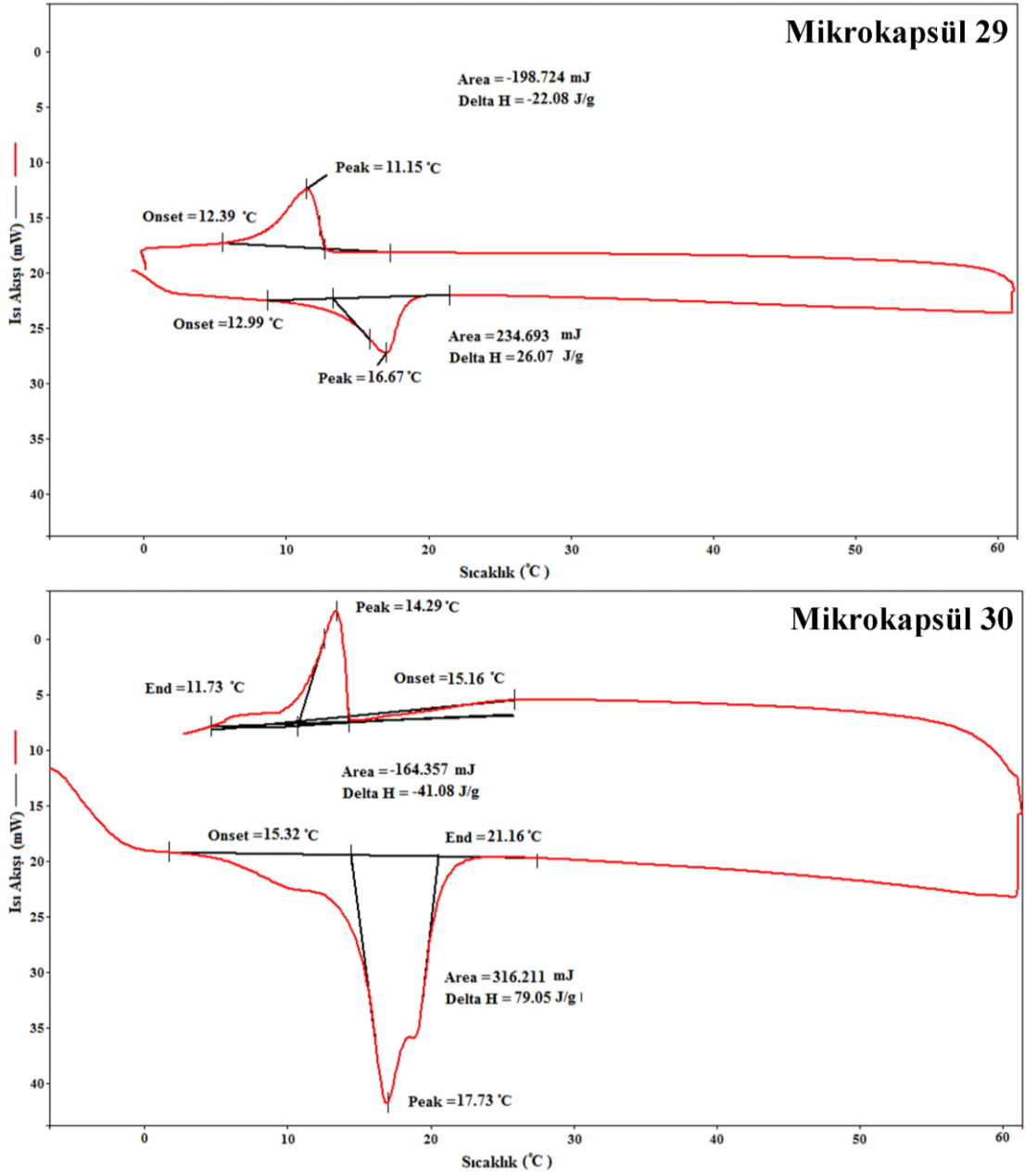


Şekil 5.14. PVA/jelatin/n-eykosa n mikrokapsül 25 ve mikrokapsül 26'ya ait DSC eğrisi



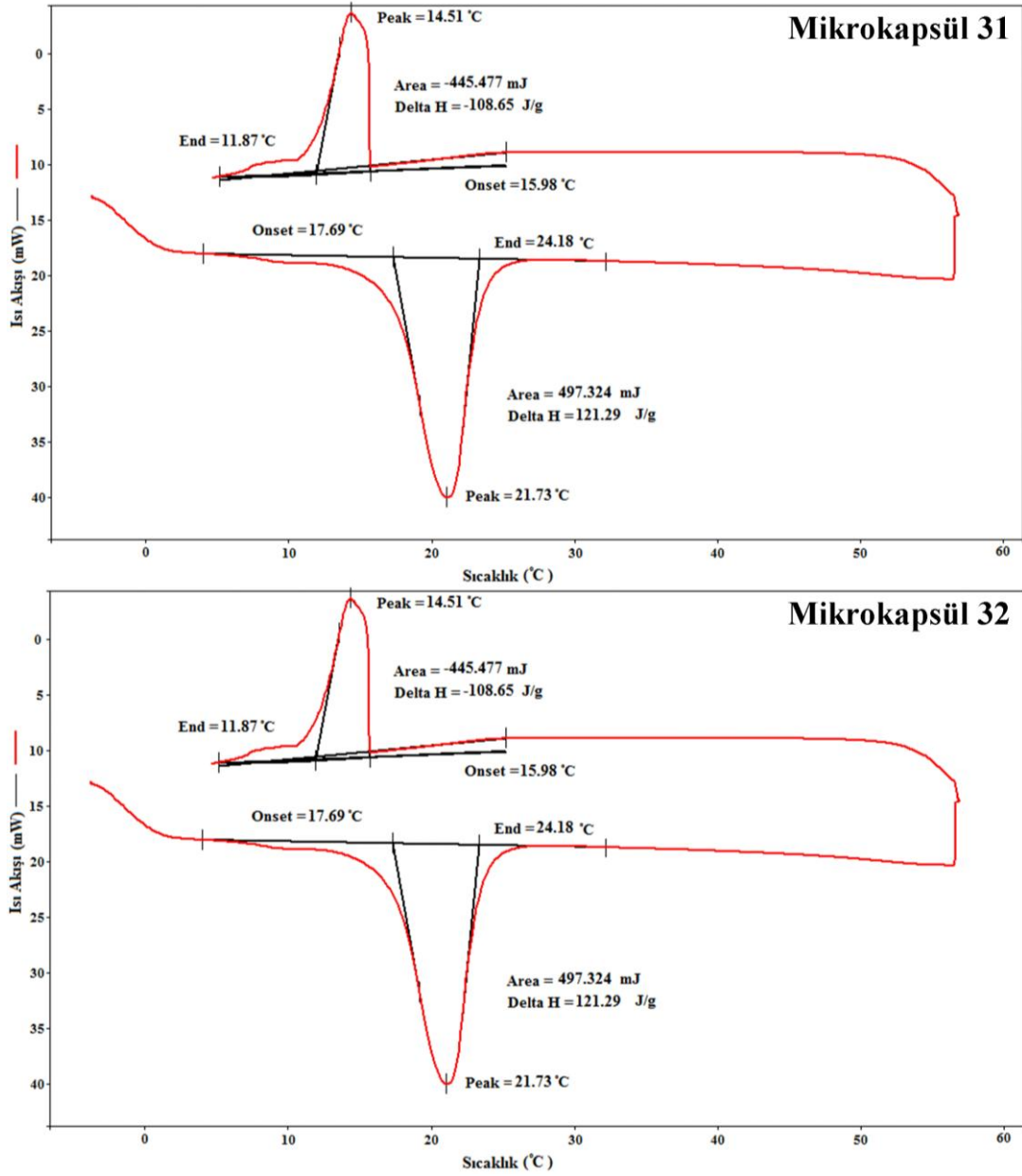
Şekil 5.15.PVA/jelatin /n-eykosan mikro kapsül 27 ve mikro kapsül 28'e ait DSC eğrisi

Şekil 5.16'da sırasıyla Span 20 ve Tween 20 kullanılarak üretilmiş PVA/jelatin duvarlı, n-hekzadekan çekirdekli mikro kapsül 29 ve mikro kapsül 30'a ait DSC eğrileri yer almaktadır. Mikro kapsül 29'a ait DSC sonuçları incelendiğinde kapsülün 12.99 °C'de 26.07 J/g ısı depoladığı ve 12.39 °C'de -22.09 J/g ısı yaydığı, Şekil'de verilen mikro kapsül 30'a ait DSC sonuçları incelendiğinde ise kapsülün 15.32 °C'de 79.05 J/g ısı depoladığı ve 15.16 °C'de -41.08 J/g ısı yaydığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5.16.PVA/jelatin /n-hekzadekan mikro kapsül 29 ve mikro kapsül 30'a ait DSC eğrisi

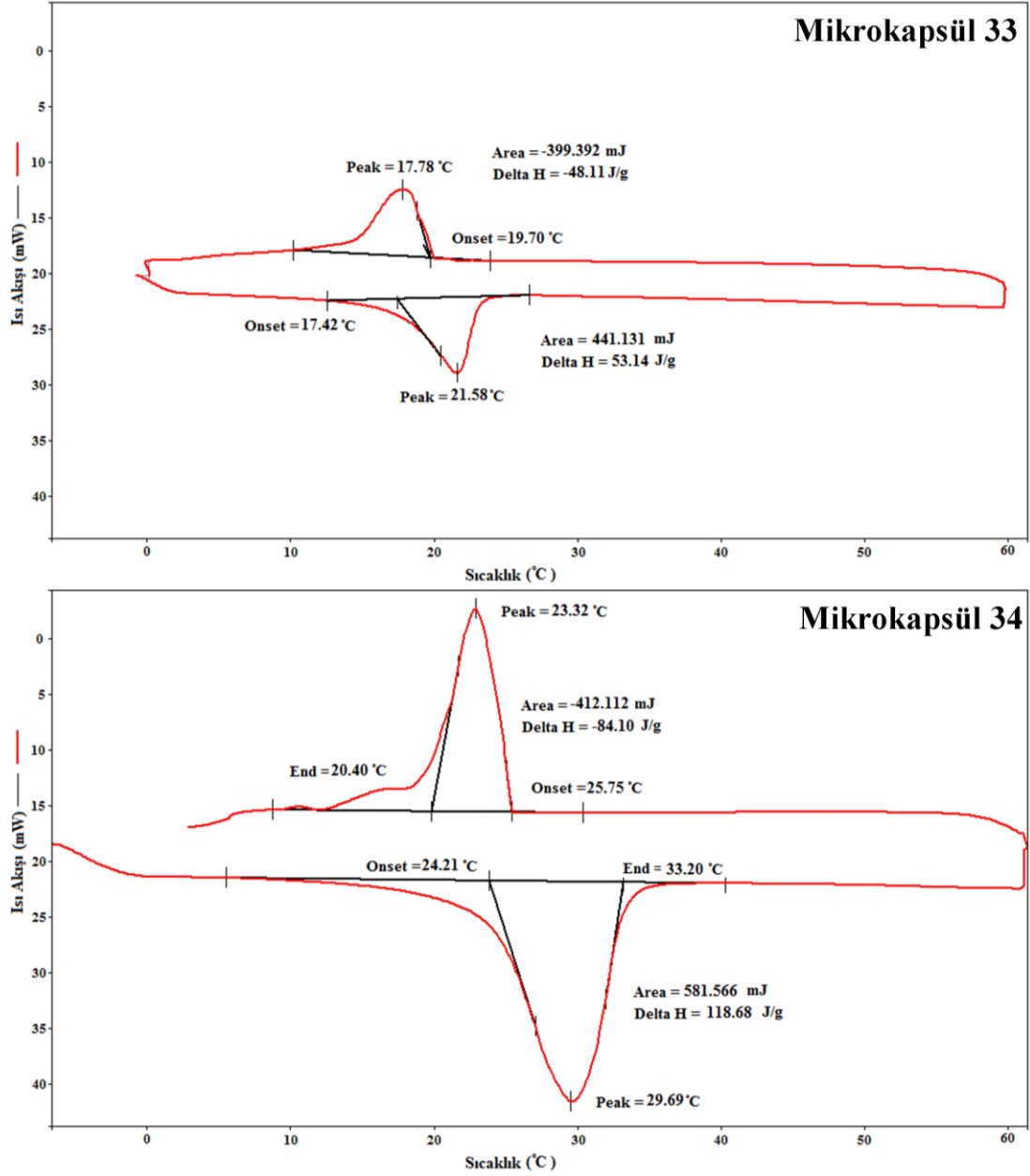
Şekil 5.17'de sırasıyla Tween 40 ve Tween 80 yüzey aktif maddeleri kullanılarak üretilen PVA/jelatin duvarlı, n-hekzadekan çekirdekli mikro kapsül 31 ve mikro kapsül 32'ye ait DSC eğrileri yer almaktadır. Şekil 5.17'de gösterilen mikro kapsül 31'e ait DSC sonuçları incelendiğinde kapsülün 15.73 °C'de 121.02 J/g ısı depoladığı ve 15.86 °C'de -42.28 J/g ısı yaydığı, Şekil'de verilen mikro kapsül 32'ye ait DSC sonuçları incelendiğinde ise kapsülün 17.69 °C'de 121.29 J/g ısı depoladığı ve 15.98 °C'de -108.65 J/g ısı yaydığı sonucuna ulaşılmıştır.



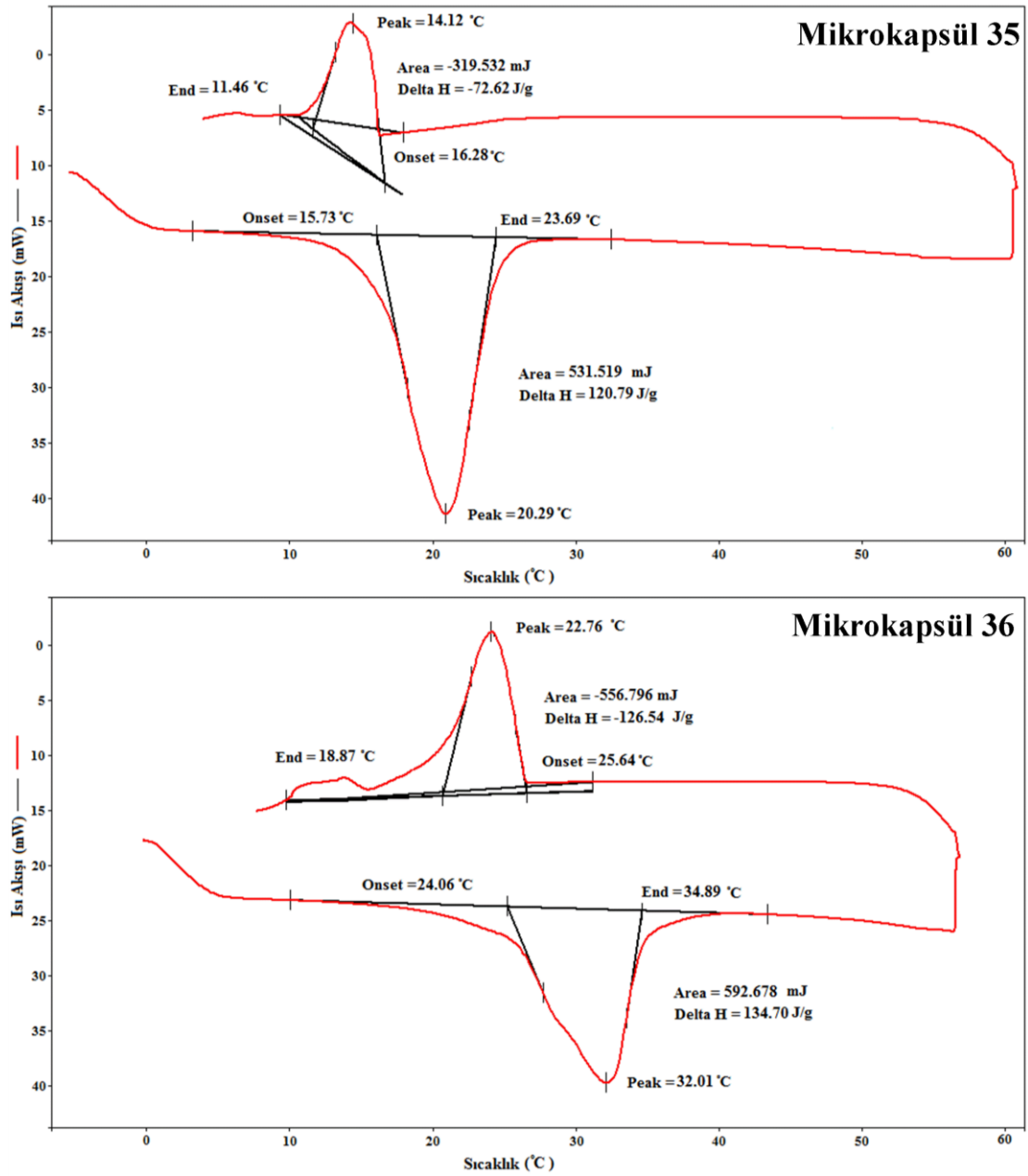
Şekil 5.17. PVA/jelatin/n-hekzadekan mikro kapsül 31 ve mikro kapsül 32'ye ait DSC eğrisi

Şekil 5.18 ve 5.19'da sırasıyla Span 20, Tween 20, Tween 40 ve Tween 80 kullanılarak üretilmiş, n-oktadekan çekirdekli, PVA/jelatin duvarlı mikro kapsüllere ait DSC termogramları görülmektedir. DSC analiz sonuçlarına göre, mikro kapsüllerin (mikro kapsül 33-36) sırasıyla 17.42 °C, 24.21 °C, 15.73 °C ve 24.06 °C erime ve 19.70 °C, 25.75 °C, 16.28 °C ve 25.64 °C katılma sıcaklığına sahip oldukları belirlenmiştir. Mikro kapsüllere ait erime entalpileri sırasıyla 53.14 J/g, 118.68 J/g, 120.80 J/g ve

134.70 J/g, katılma entalpileri ise -48.12 J/g, -84.10 J/g, -72.62 J/g ve -126.54 J/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.18.PVA/jelatin/n-oktadekan mikrokapsül 33 ve mikrokapsül 34'e ait DSC eğrisi



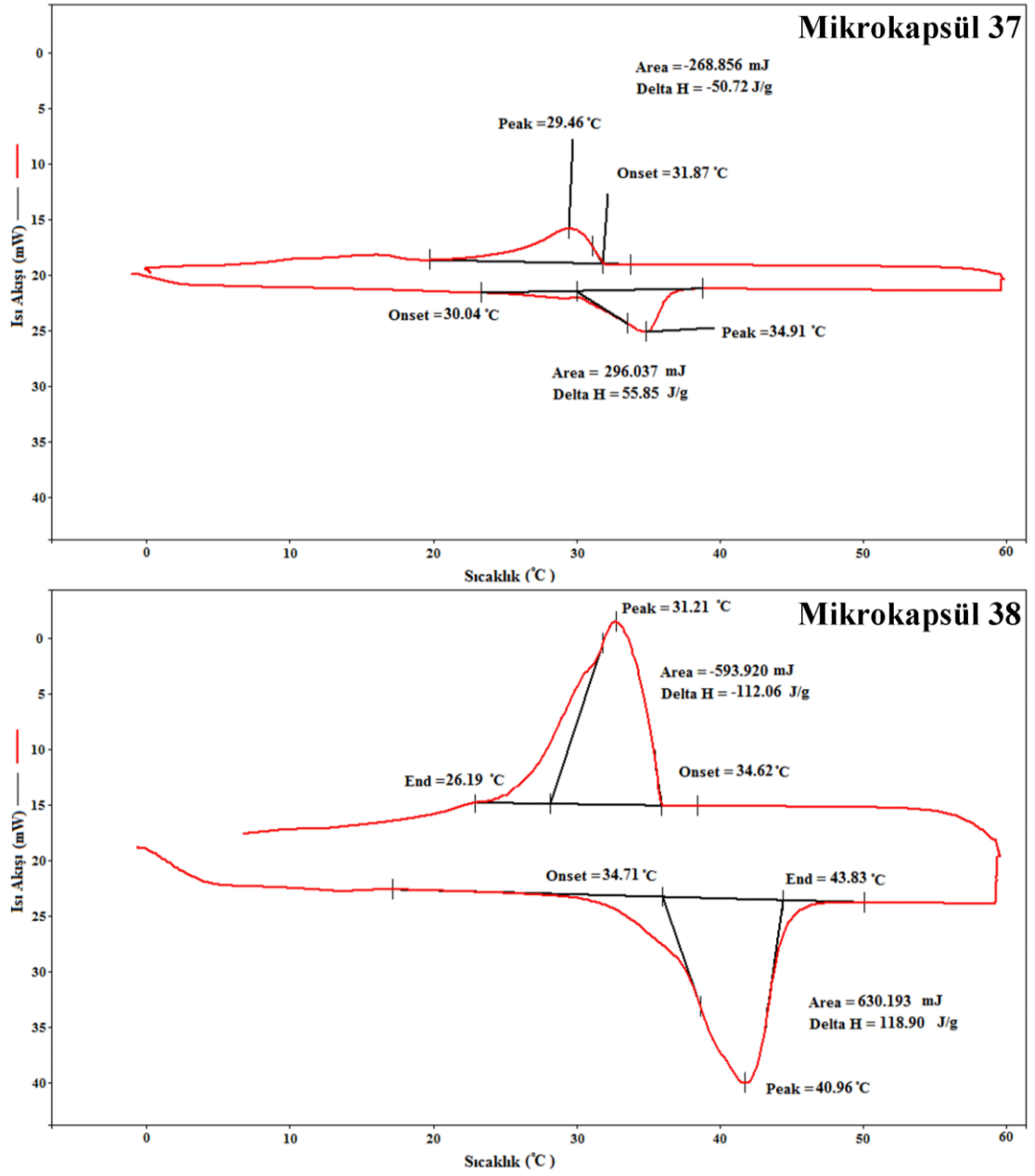
Şekil 5.19. PVA/jelatin /n-oktadekan mikro kapsül 35 ve mikro kapsül 36'ya ait DSC eğrisi

Çalışma sonucunda elde edilen PVA/jelatin duvar yapılarına sahip mikro kapsüllere ait DSC eğrilerinden elde edilen bulgular Çizelge 5.3'de verilmiştir. Tabloda verilen değerler incelendiğinde, mikro kapsüllerin genellikle yüksek ısı depolama kapasitesine sahip oldukları görülmektedir. Ancak mikro kapsüllere ait faz değiştirme sıcaklıkları parafinlere ait sıcaklık dereceleri ile kıyaslandığında, özellikle n-oktadekan içeren mikro kapsüller için farklı eğilimler tespit edilmiş olup erime sıcaklıkları için 10 °C kadar fark tespit edilmiştir.

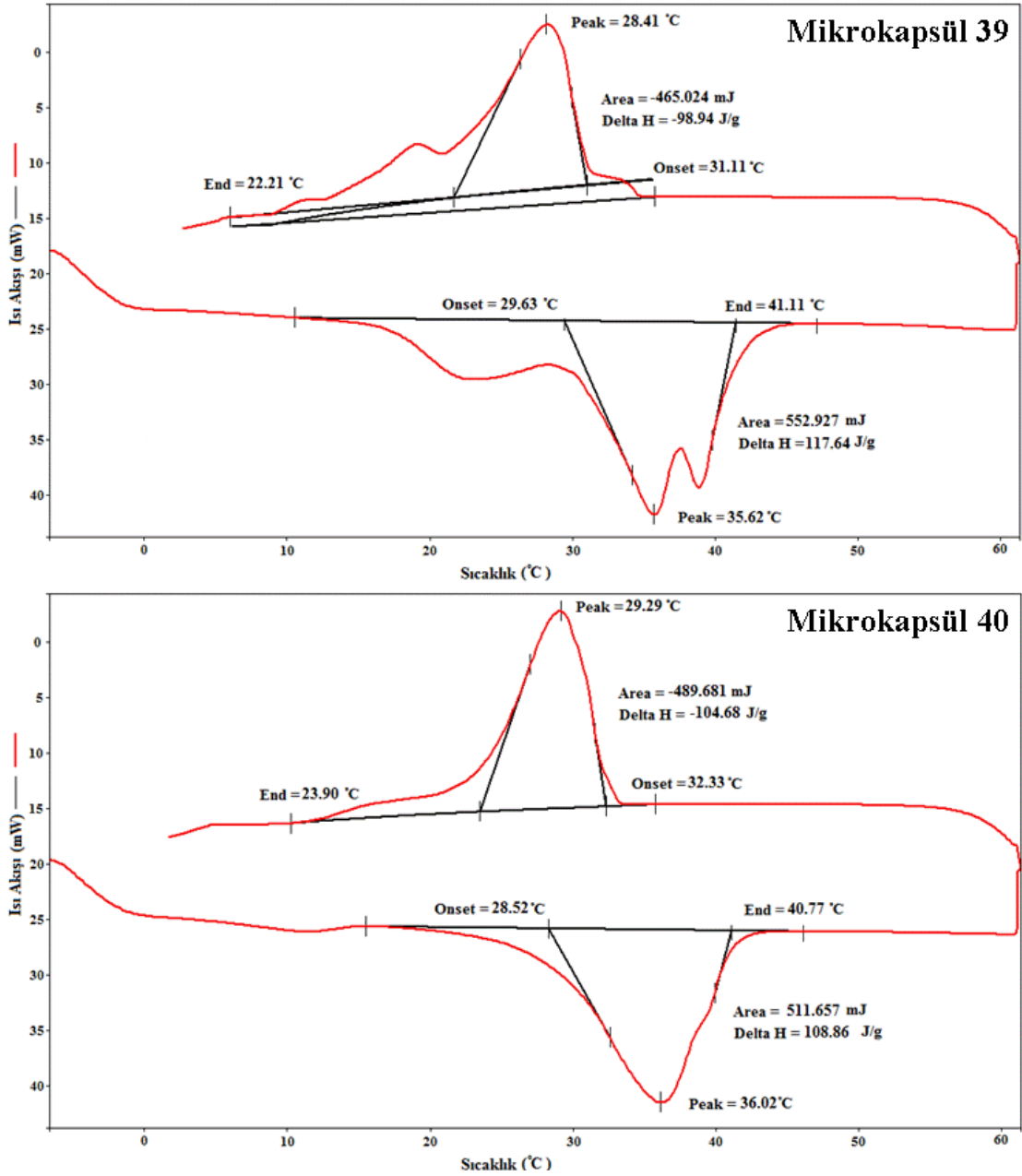
Çizelge 5.3. PVA/jelatin duvarlı mikrokapsüllerin DSC analizleri ile belirlenen ısı depolama özellikleri

Mikrokapsül	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{kJ/kg}$	$\Delta H_c, \text{kJ/kg}$	$T_f, ^\circ\text{C}$
Mikrokapsül 25	30.76	64.13	-45.16	32.01
Mikrokapsül 26	30.37	130.05	-112.56	32.98
Mikrokapsül 27	36.79	125.07	-118.06	34.93
Mikrokapsül 28	36.28	132.94	-127.82	34.53
Mikrokapsül 29	12.99	26.07	-22.08	12.39
Mikrokapsül 30	15.32	79.05	-41.08	15.16
Mikrokapsül 31	15.73	121.02	-42.28	15.86
Mikrokapsül 32	17.69	121.29	-108.65	15.98
Mikrokapsül 33	17.42	53.14	-48.12	19.70
Mikrokapsül 34	24.21	118.68	-84.10	25.75
Mikrokapsül 35	15.73	120.80	-72.62	16.28
Mikrokapsül 36	24.06	134.70	-126.54	25.64

Bu bölümde ise Kitosan/PVA duvar yapılarına sahip mikrokapsüllere ait DSC eğrileri sırasıyla, Şekil 5.20-5.25’de gösterilmiştir. Şekil 5.20’de verilen DSC eğrisine göre, Span 20 kullanılarak üretilmiş, 0,5:1 oranında Kitosan/PVA duvarlı ve n-eykosan çekirdekli mikrokapsül (Mikrokapsül 37) 30.04 °C’de 55.86 J/g ısı depolarken 31.87 °C’de -50.72 J/g ısı yaymaktadır. Şekil’de verilen DSC eğrisine göre ise Tween 20 kullanılarak üretilen n-eykosan çekirdekli mikrokapsül (mikrokapsül 38) 34.71 °C’de 118.90 J/g ısı depolamakta ve 34.62 °C’de -112.06 J/g ısı yaymaktadır. Şekil 5.21’de verilen DSC sonucuna göre Tween 40 kullanılarak üretilmiş mikrokapsül 39 kodlu kapsül 29.63 °C’de 117.64 J/g ısı depolarken, 31.11 °C’de -98.94 J/g ısı yaymaktadır. Tween 80 kullanılarak üretilmiş mikrokapsülün (Mikrokapsül 40) ise 28.52 °C’de 108.86 J/g ısı depoladığı ve 32.33 °C’de -104.18 J/g ısı yaydığı sonucuna ulaşılmıştır (Şekil 5.21).



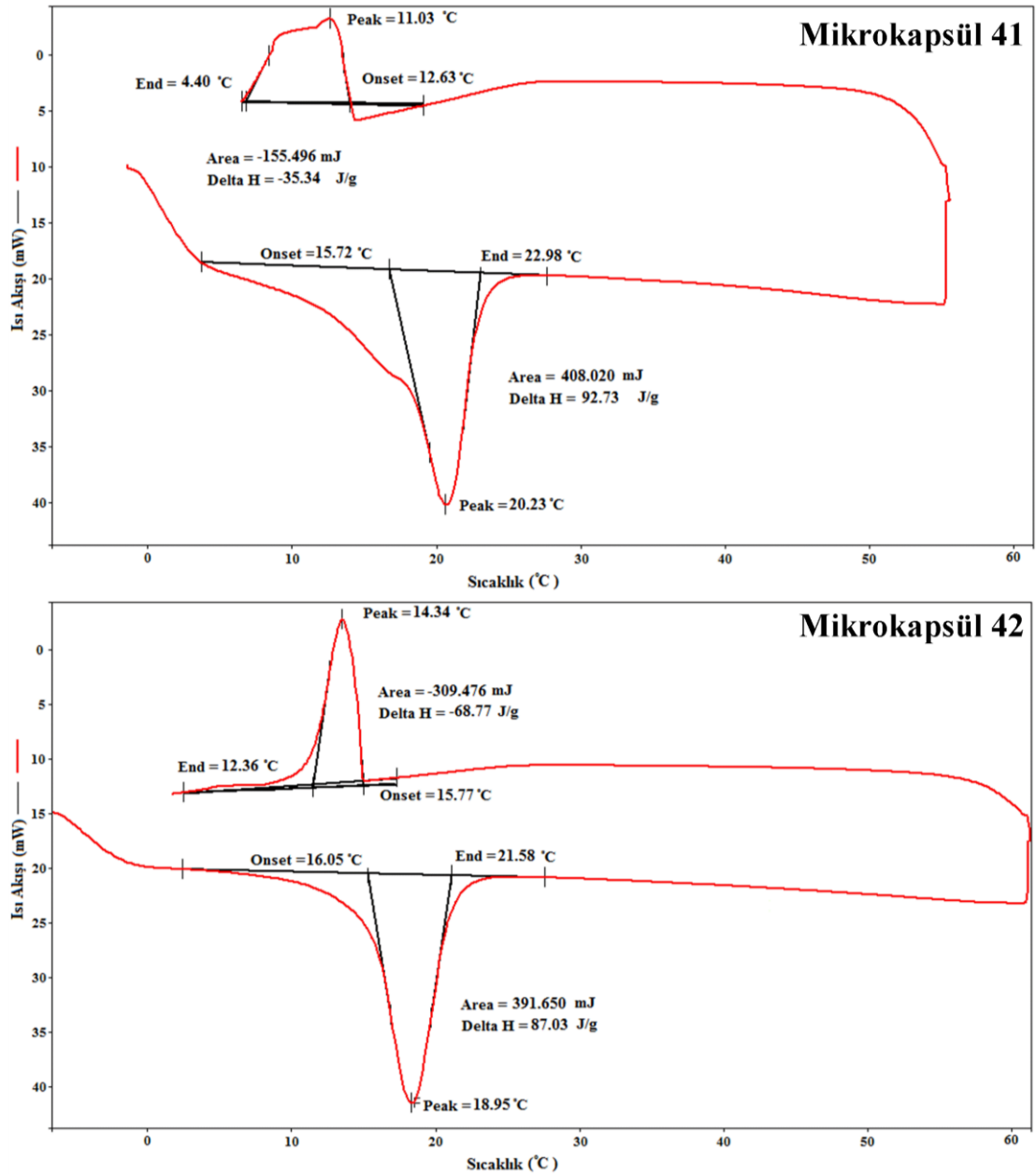
Şekil 5.20.Kitosan/PVA/n-eykosan mikro kapsül 37 ve mikro kapsül 38'e ait DSC eğrisi



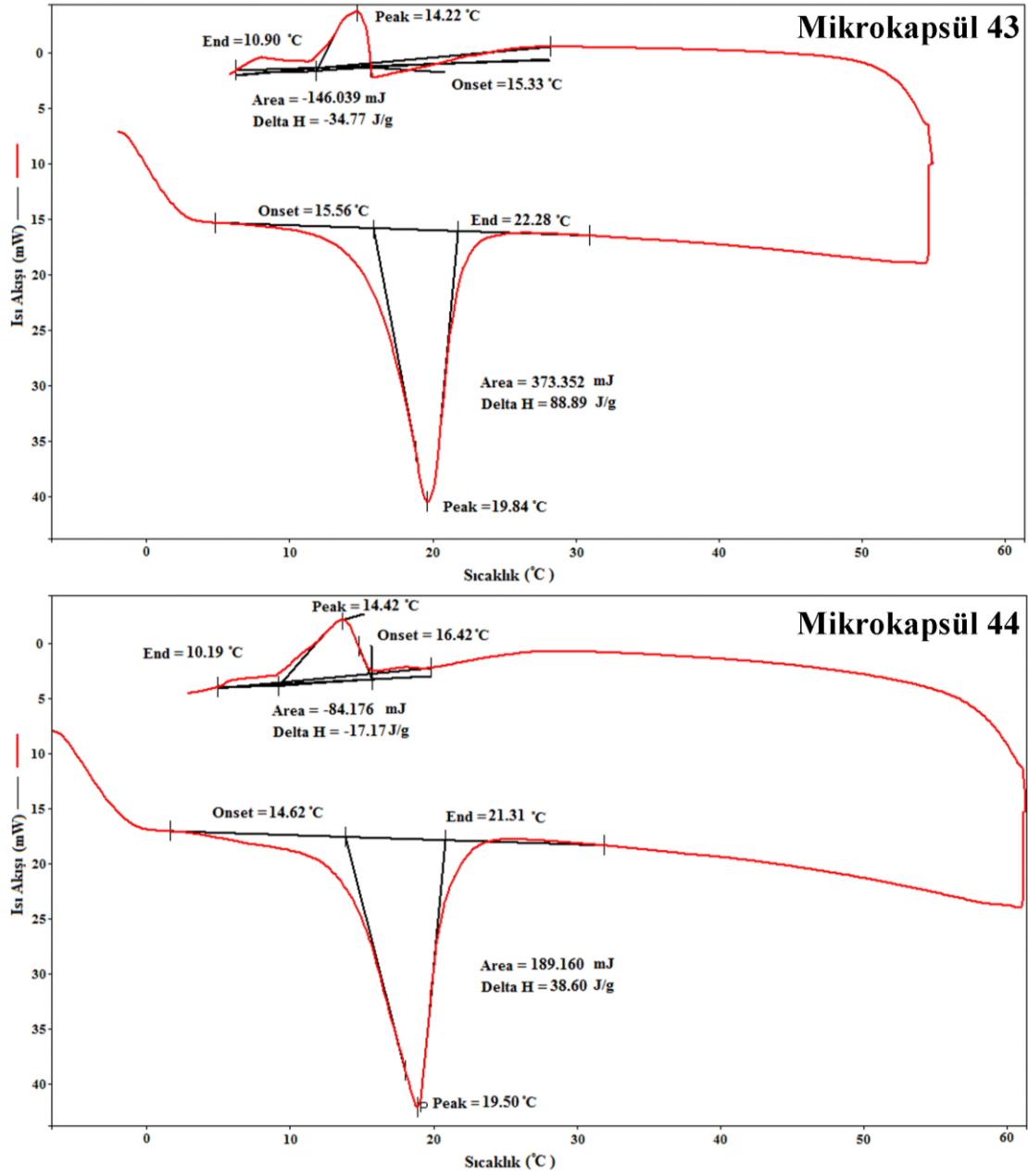
Şekil 5.21. Kitosan/PVA /n-eykosan mikro kapsül 39 ve mikro kapsül 40'a ait DSC eğrisi

Şekil 5.22 ve 5.23'de sırasıyla Mikro kapsül 41-44 kodlu, Kitosan/PVA duvarlı ve n-hezadekan çekirdekli mikro kapsüllere ait DSC termogramları verilmiştir. Şekil 5.22'de verilen DSC eğrisinden Span 20 kullanılarak üretilmiş mikro kapsül 41'in 17.72 °C'de 92.73 J/g ısı depoladığı ve 12.63 °C'de -35.34 J/g ısı yaydığı görülmektedir. Şekil'de verilen DSC eğrisinden Tween 20 kullanılarak üretilmiş mikro kapsül 42'nin 16.05 °C'de 87.03 J/g ısı depoladığı ve 15.77 °C'de -68.07 J/g ısı yaydığı sonucuna

ulaşılmıştır. Şekil 5.23’de verilen DSC eğrisinden Tween 40 kullanılarak üretilen Mikrokapsül 43’ün 15.56 °C’de 88.89 J/g ısı depoladığı ve 15.33 °C’de -34.77 J/g ısı yaydığı ve Şekil’de verilen DSC eğrisinden ise Tween 80 kullanılarak üretilen Mikrokapsül 44’ün 14.62 °C’de 38.60 J/g ısı depoladığı ve 16.42 °C’de -17.17 J/g ısı yaydığı görülmektedir.



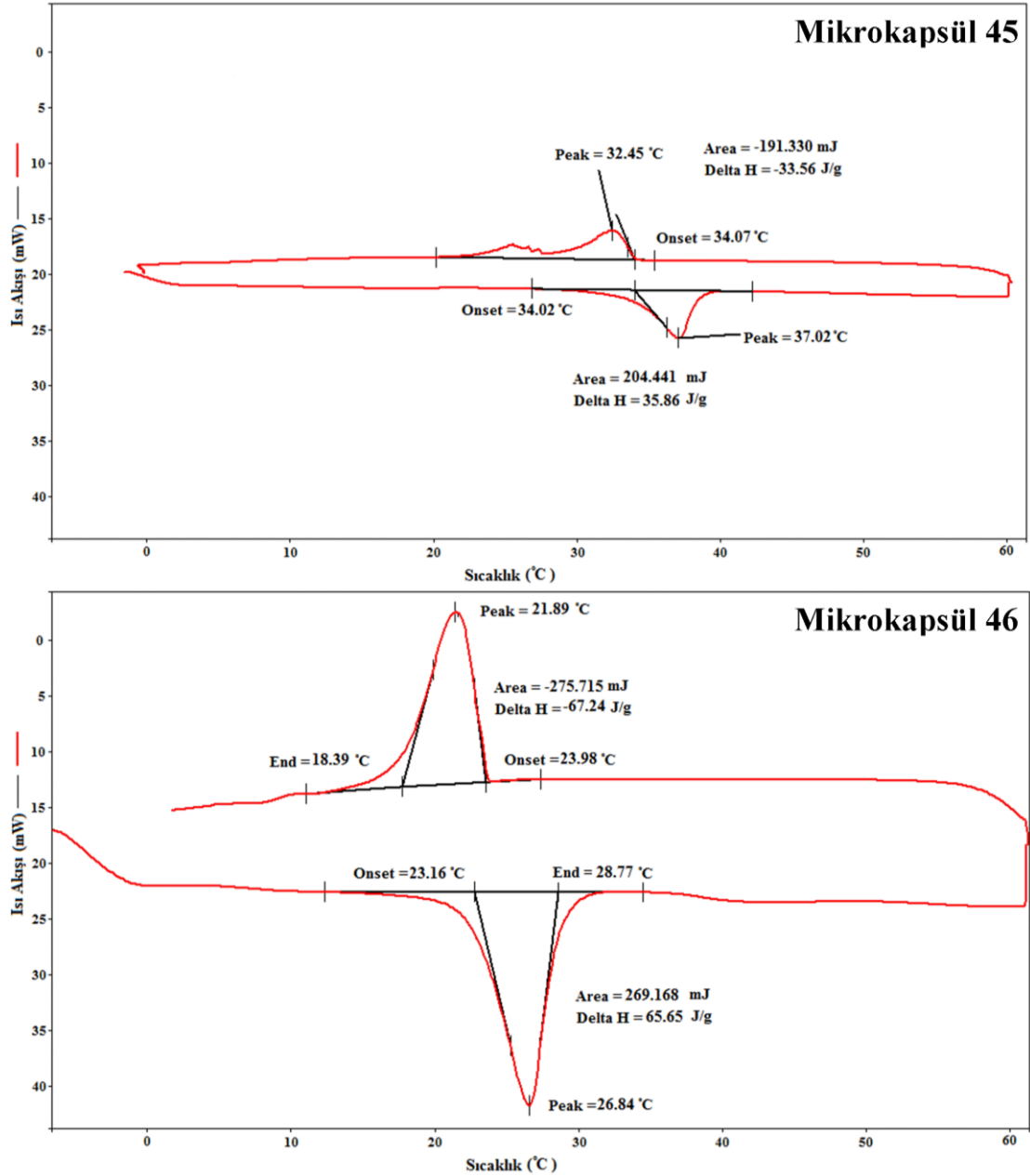
Şekil 5.22. Kitosan/PVA/n-hekzadekan mikrokapsül 41 ve mikrokapsül 42’ye ait DSC eğrisi



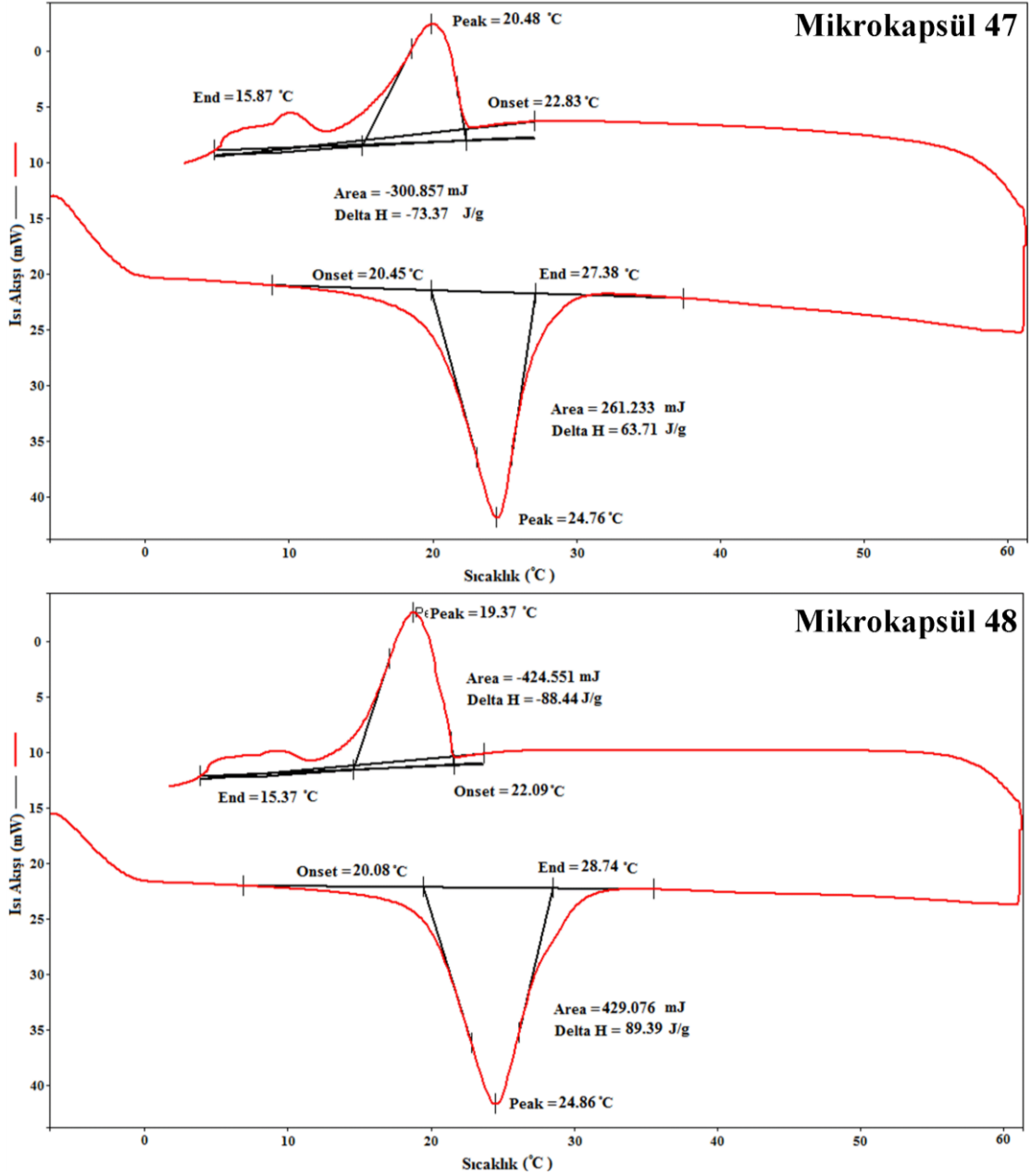
Şekil 5.23. Kitosan/PVA/n-hekzadekan mikroapsül 43 ve mikroapsül 44'e ait DSC eğrisi

Farklı tür yüzey aktif madde kullanılarak üretilmiş, n-oktadekan çekirdekli Kitosan/PVA duvarlı mikroapsüllere ait DSC termogramları Şekil 5.24 ve 5.25'de gösterilmiştir. DSC analizi sonucunda, Span 20 kullanılarak üretilmiş mikroapsül 45 kodlu kapsülün 34.02 °C'de 35.87 J/g ısı depoladığı ve 34.07 °C'de -33.56 J/g ısı yaydığı, Tween 20 kullanılarak üretilen mikroapsül 46'nın 23.16 °C'de 65.65 J/g ısı depoladığı ve 23.98 °C'de -67.24 J/g ısı yaydığı sonucuna ulaşılmıştır (Şekil 5.24). Şekil

5.25’de verilen DSC termogramına göre Tween 40 kullanılarak üretilmiş n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül 47’nin 20.45 °C’de 63.71 J/g ısı depoladığı ve 22.83 °C’de -73.37 J/g ısı yaydığı tespit edilmiştir. Şekil’de verilen DSC termogramın göre ise Tween 80 kullanılarak üretilmiş mikrokapsül 48’in 20.08 °C’de 89.39 J/g ısı depoladığı ve 22.09 °C’de -88.44 J/g ısı yaydığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5.24. Kitosan/PVA/n-oktadekan mikrokapsül 45 ve mikrokapsül 46’ya ait DSC eğrisi



Şekil 5.25. Kitosan/PVA/n-oktadekan mikro kapsül 47 ve mikro kapsül 48'e ait DSC eğrisi

Çizelge 5.4'de farklı tür yüzey aktif maddeler kullanılarak üretilmiş, farklı tür parafinler içeren Kitosan/PVA duvarlı mikro kapsüllere ait DSC analizi sonuçları özetlenmiştir. Tabloda verilen değerler incelendiğinde, n-eykosan içeren mikro kapsül içinde yüzey aktif madde olarak Tween 20, Tween 40 ve Tween 80 kullanıldığında en yüksek entalpi değerleri ölçülmüştür. N-hekzadekan içeren mikro kapsüllerde ise Tween 80 dışındaki yüzey aktif maddelerde (Span20, Tween20 ve Tween 40) yüksek entalpi değerleri

ölçülmüştür. N-oktadekan içeren mikrokapsüllerde ise Span 20 yüzey aktif madde ile üretilen mikrokapsül 45 dışındaki kapsüllerde yüksek entalpi değerleri ölçülmüştür. Mikrokapsüllere ait faz değiştirme sıcaklıkları saf parafinlere ait değerler ile karşılaştırıldığında, n-eykosan içeren kapsüller için erime sıcaklıklarının düşük, katılma sıcaklığının hemen hemen aynı olduğu, n-hekzadekan içeren mikrokapsüller için erime sıcaklıklarının düşük, katılma sıcaklıklarının genellikle aynı, n-oktadekan içeren mikrokapsüller için erime sıcaklıklarının düşük katılma sıcaklıklarının yakın olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Sonuç olarak, mikrokapsüllere ait ısı depolama kapasitesi değerleri dikkate alındığında, mikrokapsül 44 ve mikrokapsül 45 hariç diğer tüm mikrokapsüllerin yüksek ısı depolama kapasitesine sahip olduğu ve termal enerji depolama malzemesi olarak kullanılabileceğini söylemek mümkün olacaktır.

Çizelge 5.4. Kitosan/PVA duvarlı mikrokapsüllerin DSC analizleri ile belirlenen ısı depolama özellikleri

Mikrokapsül	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{kJ/kg}$	$\Delta H_c, \text{kJ/kg}$	$T_f, ^\circ\text{C}$
Mikrokapsül 37	30.04	55.86	-50.72	31.87
Mikrokapsül 38	34.71	118.90	-112.06	34.62
Mikrokapsül 39	29.63	117.64	-98.94	31.11
Mikrokapsül 40	28.52	108.86	-104.18	32.33
Mikrokapsül 41	17.72	92.73	-35.34	12.63
Mikrokapsül 42	16.05	87.03	-68.07	15.77
Mikrokapsül 43	15.56	88.89	-34.77	15.33
Mikrokapsül 44	14.62	38.60	-17.17	16.42
Mikrokapsül 45	34.02	35.87	-33.56	34.07
Mikrokapsül 46	23.16	65.65	-67.24	23.98
Mikrokapsül 47	20.45	63.71	-73.37	22.83
Mikrokapsül 48	20.08	89.39	-88.44	22.09

5.1.2. Mikrokapsüllerin FT-IR ile kimyasal karakterizasyonu

FT-IR spektroskopisi ile kimyasal yapı analizinde mikrokapsüller, mikrokapsül üretiminde kullanılan duvar materyalleri çekirdek maddelere ait spektrumlar incelenmiş ve mikrokapsül yapısında parafin ve duvar polimerlerin mevcut olup olmadığı araştırılmıştır. Spektrumlarda mikrokapsül duvar polimeri olarak kitosan, sodyum alginat, polivinil alkol ve jelatin polimerleri kullanılmıştır. Çekirdek maddesi olarak ise sırasıyla n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan parafinler kullanılmıştır. Analizlerde

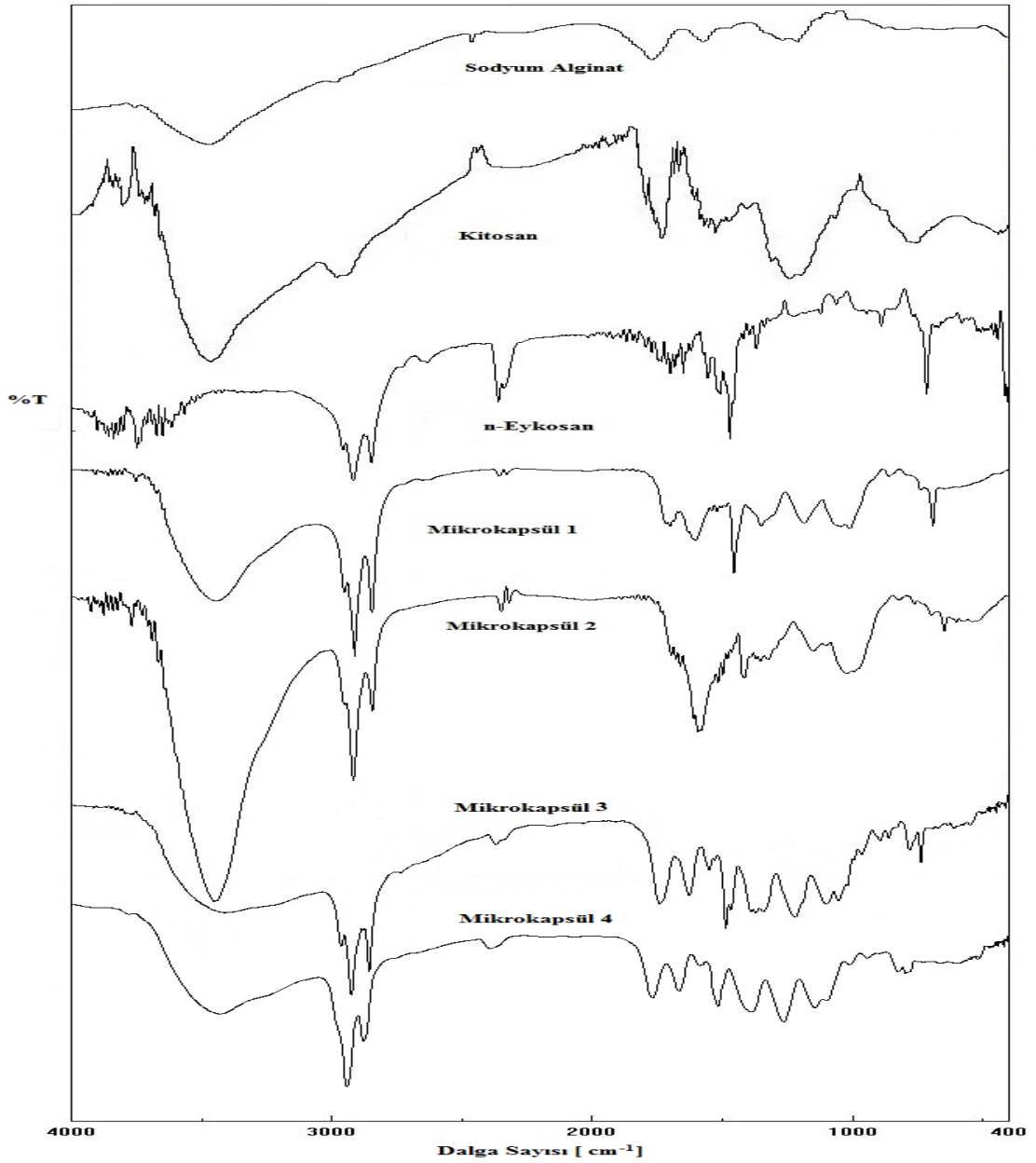
Üretilen mikrokapsüllerin FT-IR spektrumlarındaki parafine ait karakteristik pikler ve duvar materyallerinin yapısındaki fonksiyonel gruplara ait karakteristik pikler dikkate alınmıştır. Çizelge 5.5'te çekirdek madde olarak kullanılan parafinler ve duvar materyali olarak kullanılan polimerlere ait karakteristik pikler zet olarak verilmiştir.

Çizelge 5.5. Parafinler ve polimerlere ait FT-IR spektrum bilgileri

n-hekzadekan (C16)	2923-2859 cm ⁻¹ C-H gerilmesine ait piklerdir. 1457 - 1369 cm ⁻¹ C-H eğilme pikleridir
n-oktadekan (C18)	2919 - 2859 cm ⁻¹ C-H gerilmesine ait piklerdir. 1459 - 1369 cm ⁻¹ C-H eğilme pikleridir.
n-eykosan (C20)	2917 - 2840 cm ⁻¹ C-H gerilmesine ait piklerdir. 1467 - 1375 cm ⁻¹ C-H eğilme pikleridir.
Kitosan	3450-3448 cm ⁻¹ OH gerilmesi (Alkol) 3295-3295 cm ⁻¹ N – H gerilmesi (2° ikincil amid) 2926-2626 cm ⁻¹ CH ₂ 'nin Asimetrik gerilme 2870-2874 cm ⁻¹ CH ₂ 'nin Simetrik gerilme 1660-1661 cm ⁻¹ Amid N-H eğilmesi 1591 cm ⁻¹ Amin N – H eğilmesi
PVA (Polivinil Alkol)	3040.35 cm ⁻¹ OH gerilmesi (Alkol) 2941.44 cm ⁻¹ Alifatik CH gerilme 1095.56 cm ⁻¹ Alifatik CO gerilme
Jelatin	3500 cm ⁻¹ OH gerilmesi 3450-3423 cm ⁻¹ Sekonder amid 1690 cm ⁻¹ COO ⁻ gerilmesi 1640 cm ⁻¹ C=O amid gerilmesi 1540 cm ⁻¹ N-H bandı amid II 1240 cm ⁻¹ NH bandı amid III
Sodyum Alginat	3450 cm ⁻¹ OH gerilmesi 1618 - 1440 cm ⁻¹ -COO gerilmesi 1050 cm ⁻¹ C=O gerilmesi 819 cm ⁻¹ Na-O

şekil 5.26'da Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül 1-4 ve kitosan, sodyum alginat ve n-eykosana ait FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumuna bakıldığında, n-eykosana ait olan spektrumda 2917 cm⁻¹ ve 2840 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler C-H gerilmesine ait pikler olup, bu pikler sırasıyla mikrokapsül 1'e ait olan spektrumda 2924 ve 2848 cm⁻¹ dalga boyunda, mikrokapsül 2'ye ait spektrumda 2923 ve 2852 cm⁻¹ dalga boyunda, mikrokapsül 3'e ait spektrumda 2915 cm⁻¹ ve 2848 cm⁻¹ dalga boylarında ve mikrokapsül 4'e ait spektrumda ise 2917 cm⁻¹ ve 2844 cm⁻¹ dalga boylarında gözükmektedir. Bu bilgiler mikrokapsül 1-4'n yapısındaki n-eykosaanın varlığını göstermektedir. şekilde sodyum alginatın FT-IR spektrumunda

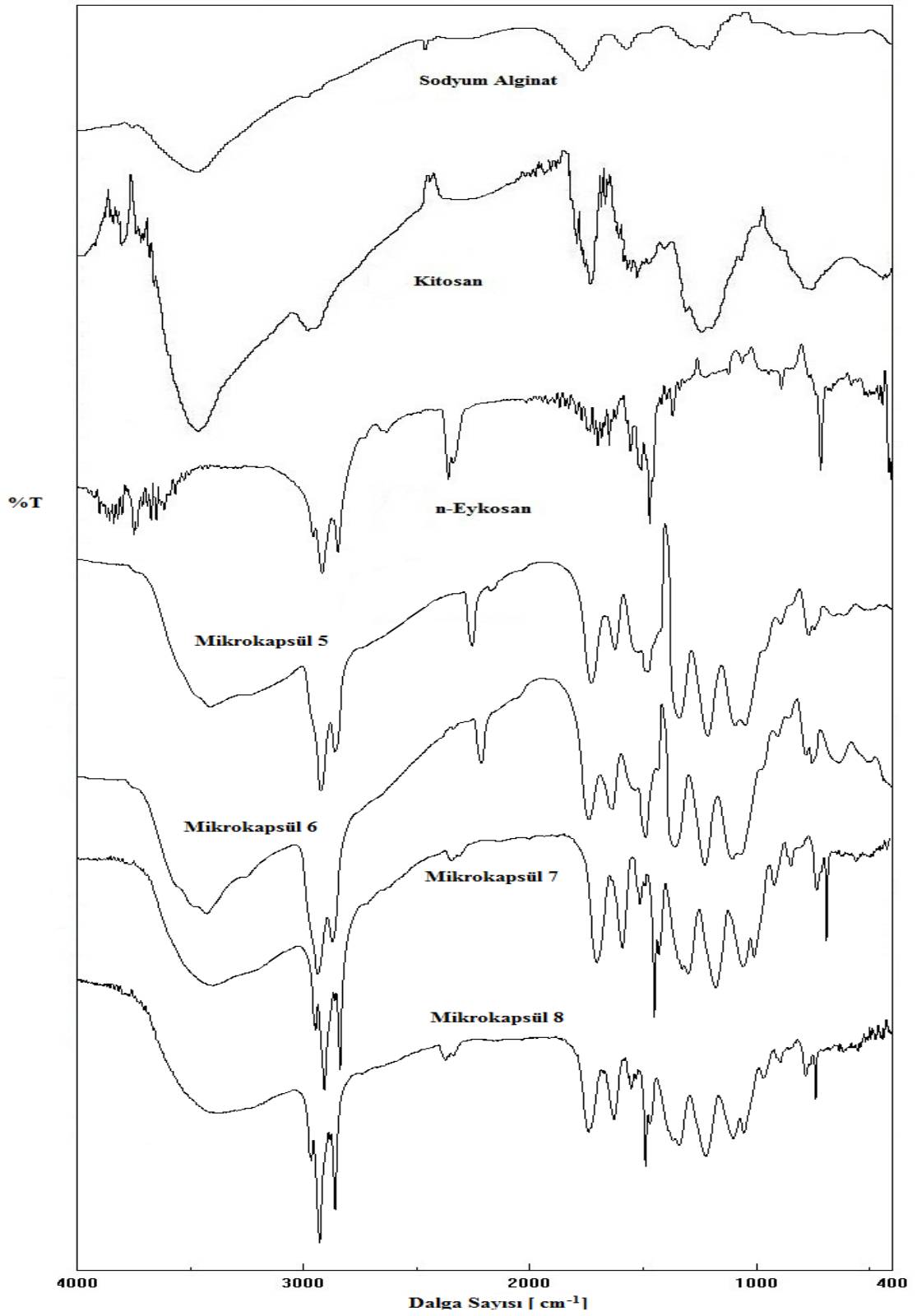
3450 cm^{-1} 'de ve kitosana ait FT-IR spektrumunda 3450-3448 cm^{-1} 'de görülen pikler -OH grubu ve hidrojen bağlarına ait piklerdir. Kitosana ait -OH grupları ve sodyum alginata ait -OH grupları ile çapraz bağlayıcı glutaraldehit arasında meydana gelen asetal bağlarının varlığını gösteren pikler sırasıyla mikrokapsül 1'e ait spektrumda 1735 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 2'ye ait spektrumda 1736 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 3'e ait spektrumda 1722 cm^{-1} dalga boyunda ve mikrokapsül 4'e ait spektrumda ise 1724 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkmıştır. Bunların yanı sıra kitosana ait FT-IR spektrumuna bakıldığında 1660 cm^{-1} 'deki amid N-H eğilme piki gözükmemektedir. Mikrokapsül 1-4'e ait FT-IR spektrumunda sırasıyla 1624 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} da oluşan yeni bir tepe glutaraldehit ve kitosan reaksiyonu ile oluşan Schiff baz C = N (imin) bağı gerilme titreşimini temsil eder. Tüm bu bilgiler mikrokapsül yapısındaki kitosan ve sodyum alginat varlığını açıklamaktadır.



Şekil 5.26. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül 1-4, n-eykosan, kitosan ve sodyum alginata ait FT-IR spektrumları.

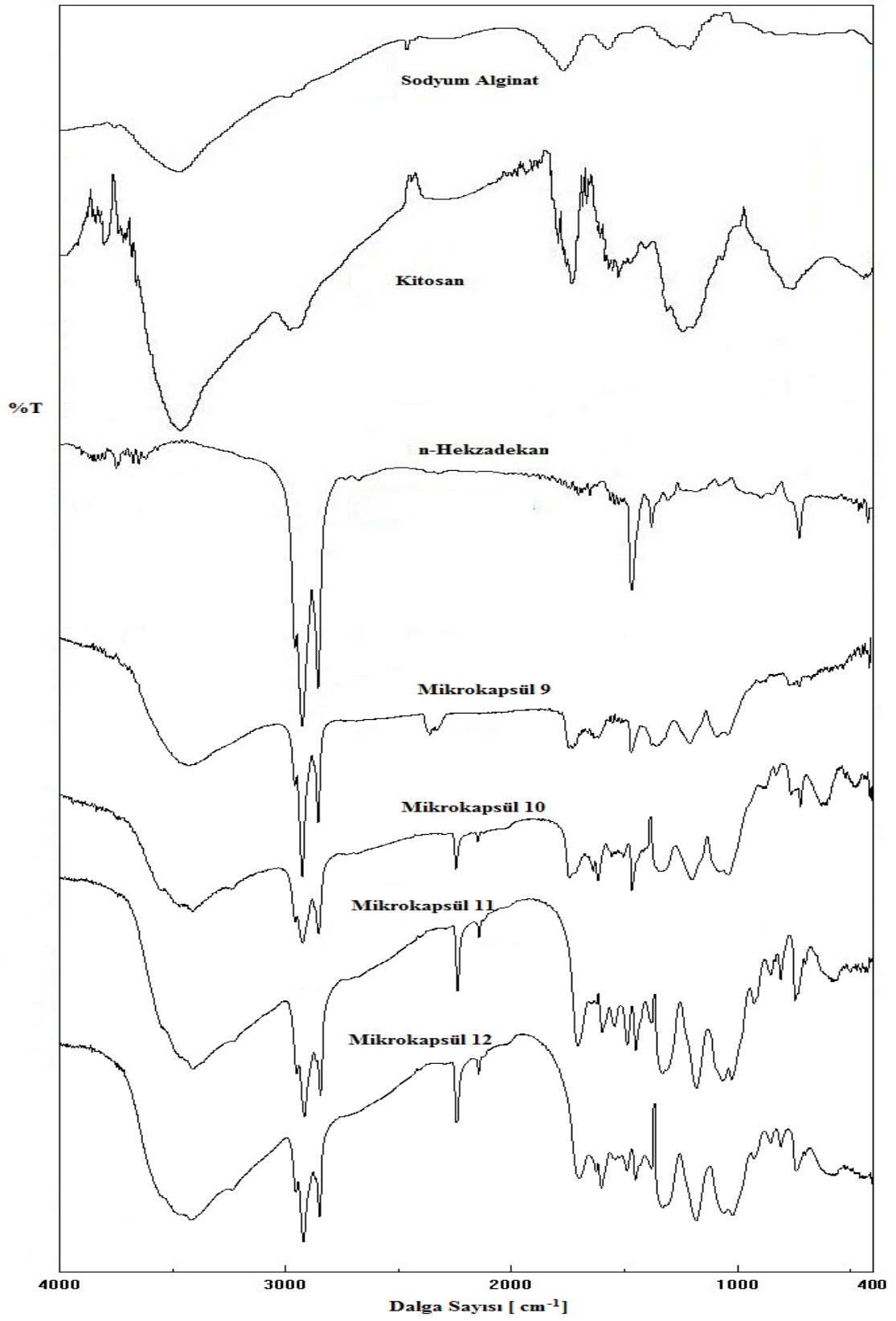
Şekil 5.27’de Kitosan/sodyum alginat duvarlı ve n-eykosan çekirdekli mikrokapsül 5-8’e ait FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumuna bakıldığında, n-eykosana ait olan spektrumda 2917 cm^{-1} ve 2840 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler C-H gerilmesine ait pikler olup bu pikler sırasıyla mikrokapsül 5’e ait spektrumda 2915 cm^{-1} ve 2846 cm^{-1} , mikrokapsül 6’ya ait spektrumda 2919 cm^{-1} ve 2848 cm^{-1} , mikrokapsül 7’de 2919 cm^{-1} ve 2846 cm^{-1} mikrokapsül 8’de ise 2917 cm^{-1} ve 2844 cm^{-1} dalga boylarında

gözükmektedir. Bu bilgiler mikrokapsül 5-8'in yapısındaki n-eykosaanın varlığını göstermektedir. Şekil'de Sodyum alginatin FT-IR spektrumunda 3450 cm^{-1} 'de ve kitosana ait FT-IR spektrumunda $3450\text{-}3448\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler -OH grubu ve hidrojen bağlarına ait piklerdir. Kitosan'a ait -OH grupları ve sodyum alginata ait -OH grupları ile çapraz bağlayıcı glutaraldehit arasında meydana gelen asetal bağlarının varlığını gösteren pikler sırasıyla mikrokapsül 5'e ait spektrumda 1721 cm^{-1} , mikrokapsül 6'ya ait spektrumda 1724 cm^{-1} , mikrokapsül 7'de 1720 cm^{-1} ve mikrokapsül 8'e ait spektrumda ise 1724 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkmıştır. Bunların yanı sıra kitosana ait FT-IR spektrumuna bakıldığında 1660 cm^{-1} deki amid N-H eğilme piki gözükmektedir. Mikrokapsüle 5-8'e ait FT-IR spektrumunda sırasıyla 1620 cm^{-1} , 1618 cm^{-1} , 1614 cm^{-1} ve 1617 cm^{-1} dalga boylarında oluşan yeni bir tepe glutaraldehit ve kitosan reaksiyonu ile oluşan Schiff baz C = N (imin) bağı gerilme titreşimini temsil eder. Tüm bu bilgiler mikrokapsül yapısındaki kitosan ve sodyum alginat varlığını açıklamaktadır.



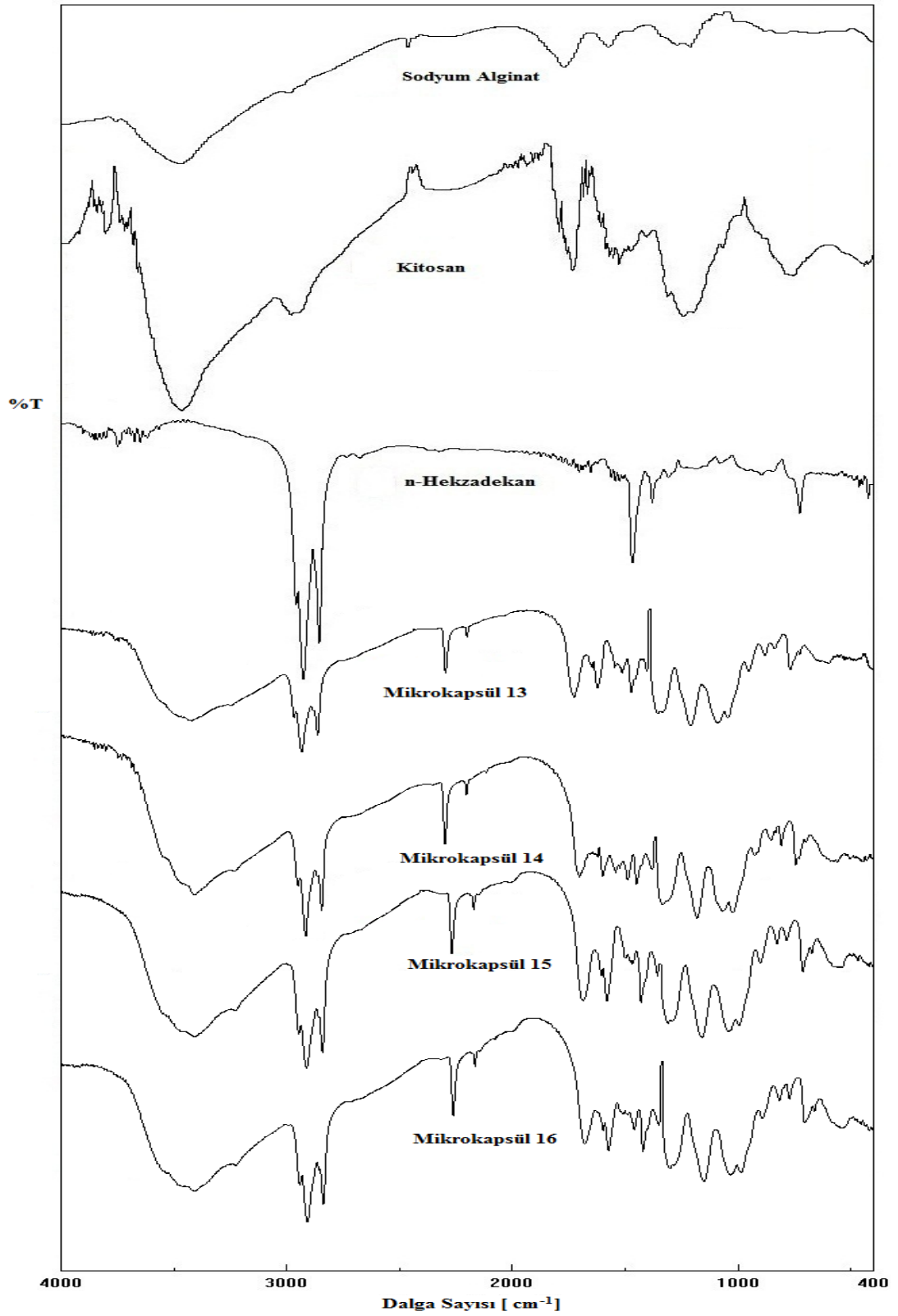
5.27. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikro kapsül 5-8, n-eykosan, kitosan ve sodyum alginat'a ait FT-IR spektrumları

Şekil 5.28’de Kitosan/sodyum alginat duvarlı ve n-hekzadekan çekirdekli mikrokapsül 9-12’ye ait FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumuna bakıldığında, n-hekzadekana ait olan spektrumda 2923 cm^{-1} ve 2859 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler C-H gerilmesine ait pikler olup bu pikler sırasıyla mikrokapsül 9’da 2923 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1} , mikrokapsül 10’da 2923 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} , mikrokapsül 11 ve 12’de ise 2923 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1} dalga boylarında gözükmemektedir. Bu bilgiler mikrokapsüllerin yapısındaki n-hekzadekanın varlığını göstermektedir. Şekil’de Sodyum alginatın FT-IR spektrumunda 3450 cm^{-1} ’de ve kitosana ait FT-IR spektrumunda $3450\text{-}3448\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pikler -OH grubu ve hidrojen bağlarına ait piklerdir. Kitosan’a ait -OH grupları ve sodyum alginata ait -OH grupları ile çapraz bağlayıcı glutaraldehit arasında meydana gelen asetal bağlarının varlığını gösteren pikler sırasıyla mikrokapsül 9’da 1722 cm^{-1} , mikrokapsül 10’da 1735 cm^{-1} , mikrokapsül 11’de 1722 cm^{-1} ve mikrokapsül 12’de ise 1720 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkmıştır. Bunların yanı sıra kitosana ait FT-IR spektrumuna bakıldığında 1660 cm^{-1} deki amid N-H eğilme piki gözükmemektedir. Mikrokapsüle 9 ve 10’a ait FT-IR spektrumunda 1616 cm^{-1} , mikrokapsül 11 ve 12’ye ait FT-IR spektrumunda ise sırasıyla 1614 cm^{-1} ve 1616 cm^{-1} ’de oluşan yeni bir tepe glutaraldehit ve kitosan reaksiyonu ile oluşan Schiff baz C = N (imin) bağı gerilme titreşimini temsil eder. Tüm bu bilgiler mikrokapsül yapısındaki kitosan ve sodyum alginat varlığını açıklamaktadır.



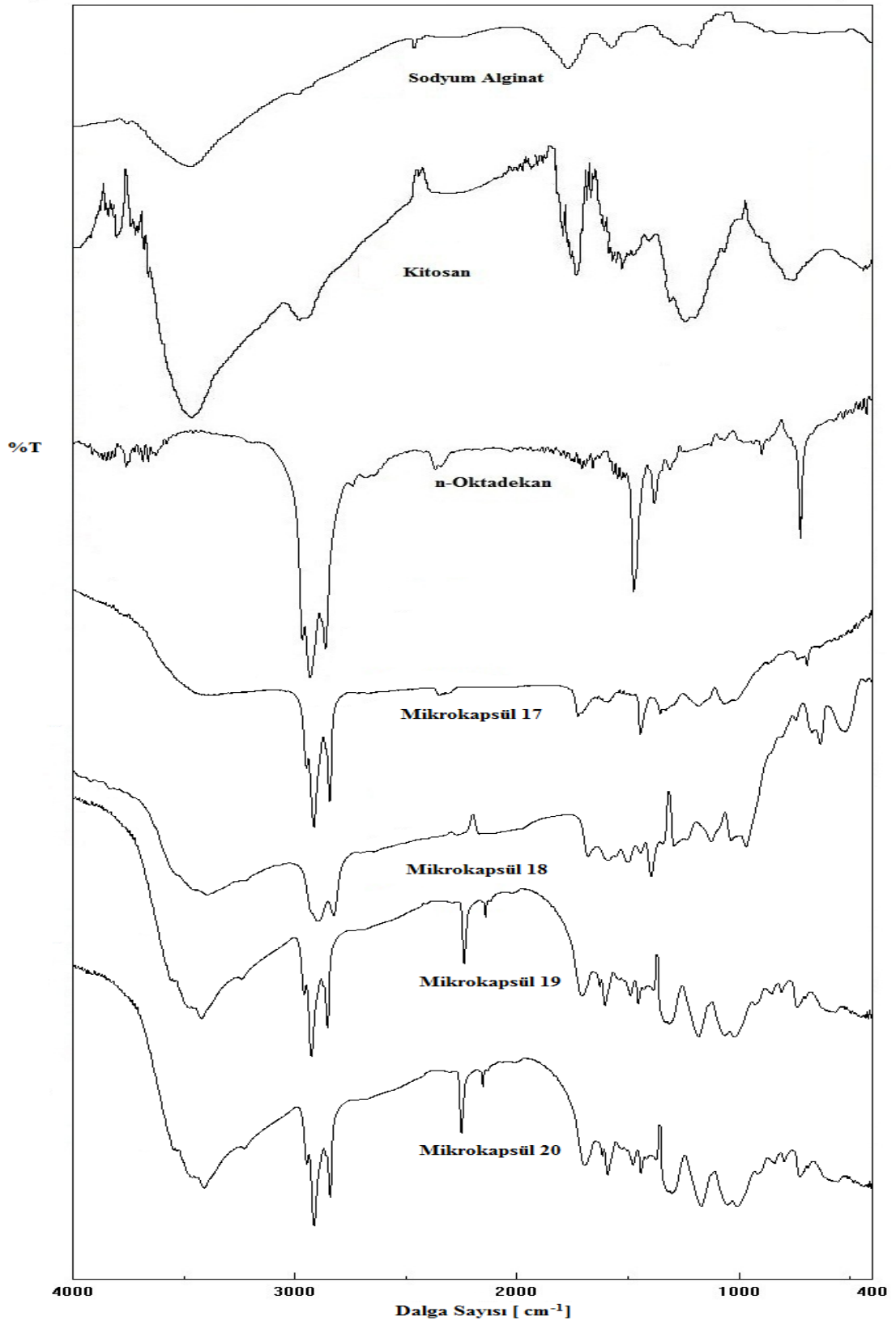
Şekil 5.28. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikro kapsül 9-12, n-hekzadekan, kitosan ve sodyum alginata ait FT-IR spektrumları

Şekil 5.29’da Kitosan/sodyum alginat duvarlı ve n-hekzadekan çekirdekli mikrokapsül 13-16’ya ait FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumuna bakıldığında, n-hekzadekana ait olan spektrumda 2923 cm^{-1} ve 2859 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler C-H gerilmesine ait pikler olup bu pikler sırasıyla mikrokapsül 13’te 2923 cm^{-1} ve 2856 cm^{-1} dalga boylarında, mikrokapsül 14’te 2921 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1} dalga boylarında, mikrokapsül 15 ve 16’da ise 2923 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1} dalga boylarında gözükmemektedir. Bu bilgiler mikrokapsüllerin yapısındaki n-hekzadekanın varlığını göstermektedir. Şekil’de Sodyum alginatın FT-IR spektrumunda 3450 cm^{-1} ’de ve kitosana ait FT-IR spektrumunda $3450\text{-}3448\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pikler -OH grubu ve hidrojen bağlarına ait piklerdir. Kitosan’a ait -OH grupları ve sodyum alginata ait -OH grupları ile çapraz bağlayıcı glutaraldehit arasında meydana gelen asetal bağlarının varlığını gösteren pikler sırasıyla mikrokapsül 13’te 1724 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 14’te 1722 cm^{-1} dalga boylarında, mikrokapsül 15 ve 16’da ise 1722 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkmaktadır. Bunların yanı sıra kitosana ait FT-IR spektrumuna bakıldığında 1660 cm^{-1} deki amid N-H eğilme piki gözükmemektedir. Mikrokapsüle 13 ve 14’e ait FT-IR spektrumunda sırasıyla 1617 cm^{-1} ve 1614 cm^{-1} ’de, mikrokapsül 15 ve 16’ya ait FT-IR spektrumunda 1616 cm^{-1} oluşan yeni bir tepe glutaraldehit ve kitosan reaksiyonu ile oluşan Schiff baz C = N (imin) bağı gerilme titreşimini temsil eder. Tüm bu bilgiler mikrokapsül yapısındaki kitosan ve sodyum alginatın varlığını açıklamaktadır.



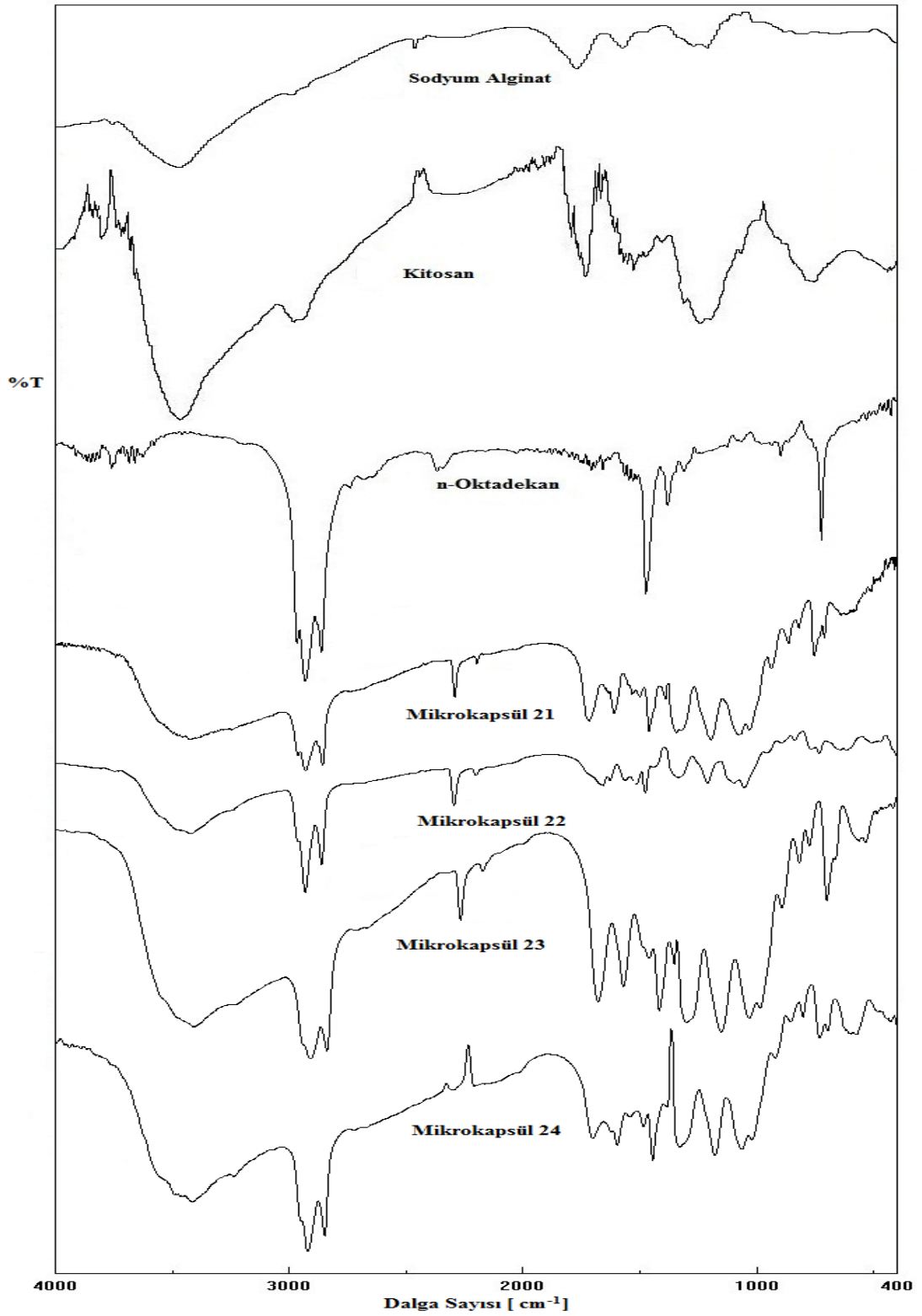
Şekil 5.29. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 13-16, n-hekzadekan, kitosan ve sodyum alginata ait FT-IR spektrumları

Şekil 5.30'da Kitosan/sodyum alginat duvarlı ve n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül 17-20'ye ait FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumuna bakıldığında, n-oktadekana ait olan spektrumda 2919 cm^{-1} ve 2859 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler C-H gerilmesine ait pikler olup bu pikler sırasıyla mikrokapsül 17'de 2920 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1} dalga boylarında, mikrokapsül 18'de 2921 cm^{-1} ve 2857 cm^{-1} dalga boylarında, mikrokapsül 19 ve 20'de ise 2921 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1} dalga boylarında gözükmemektedir. Buda bize n-oktadekanın mikrokapsüllerin yapısında varlığını göstermektedir. Şekil'de Sodyum alginatın FT-IR spektrumunda 3450 cm^{-1} 'de ve kitosana ait FT-IR spektrumunda $3450\text{--}3448\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler -OH grubu ve hidrojen bağlarına ait piklerdir. Kitosan'a ait -OH grupları ve sodyum alginata ait -OH grupları ile çapraz bağlayıcı glutaraldehit arasında meydana gelen asetal bağlarının varlığını gösteren pikler sırasıyla mikrokapsül 17'de 1725 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 18'de 1737 cm^{-1} dalga boylarında, mikrokapsül 19 ve 20'de ise 1722 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkmaktadır. Bunların yanı sıra kitosana ait FT-IR spektrumuna bakıldığında 1660 cm^{-1} deki amid N-H eğilme piki gözükmemektedir. Mikrokapsüle 17 ve 18'e ait FT-IR spektrumunda sırasıyla 1621 cm^{-1} ve 1616 cm^{-1} 'de, mikrokapsül 19 ve 20'ye ait FT-IR spektrumunda ise 1617 cm^{-1} de oluşan yeni bir tepe glutaraldehit ve kitosan reaksiyonu ile oluşan Schiff baz C = N (imin) bağı gerilme titreşimini temsil eder. Tüm bu bilgiler mikrokapsül yapısındaki kitosan ve sodyum alginatın varlığını açıklamaktadır.



Şekil 5.30. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 17-20, n-oktadekan, kitosan ve sodyum alginata ait FT-IR spektrumları

Şekil 5.31’de Kitosan/sodyum alginat duvarlı ve n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül 21-24’e ait FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumuna bakıldığında, n-oktadekana ait olan spektrumda 2919 cm^{-1} ve 2859 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler C-H gerilmesine ait pikler olup bu pikler sırasıyla mikrokapsül 21’de 2918 cm^{-1} ve 2856 cm^{-1} dalga boylarında, mikrokapsül 22’de 2917 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1} dalga boylarında, mikrokapsül 23’te 2917 cm^{-1} ve 2856 cm^{-1} dalga boylarında ve mikrokapsül 24’de ise 2917 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1} dalga boylarında gözükmemektedir. Buda bize n-oktadekanın mikrokapsüllerin yapısında varlığını göstermektedir. Şekil’de Sodyum alginatın FT-IR spektrumunda 3450 cm^{-1} ’de ve kitosana ait FT-IR spektrumunda $3450\text{-}3448\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pikler -OH grubu ve hidrojen bağlarına ait piklerdir. Kitosan’a ait -OH grupları ve sodyum alginata ait -OH grupları ile çapraz bağlayıcı glutaraldehit arasında meydana gelen asetal bağlarının varlığını gösteren pikler sırasıyla mikrokapsül 21’de 1725 cm^{-1} dalga boyunda mikrokapsül 22’de 1735 cm^{-1} dalga boylarında, mikrokapsül 23’te 1725 cm^{-1} dalga boyunda ve mikrokapsül 24’te ise 1724 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkmaktadır. Bunların yanı sıra kitosana ait FT-IR spektrumuna bakıldığında 1660 cm^{-1} deki amid N-H eğilme piki gözükmemektedir. Mikrokapsüle 21 ve 22’ye ait FT-IR spektrumunda sırasıyla 1618 cm^{-1} ve 1619 cm^{-1} ’de, mikrokapsül 23 ve 24’e ait FT-IR spektrumunda ise 1616 cm^{-1} de oluşan yeni bir tepe glutaraldehit ve kitosan reaksiyonu ile oluşan Schiff baz C = N (imin) bağı gerilme titreşimini temsil eder. Tüm bu bilgiler mikrokapsül yapısındaki kitosan ve sodyum alginat’ın varlığını açıklamaktadır.

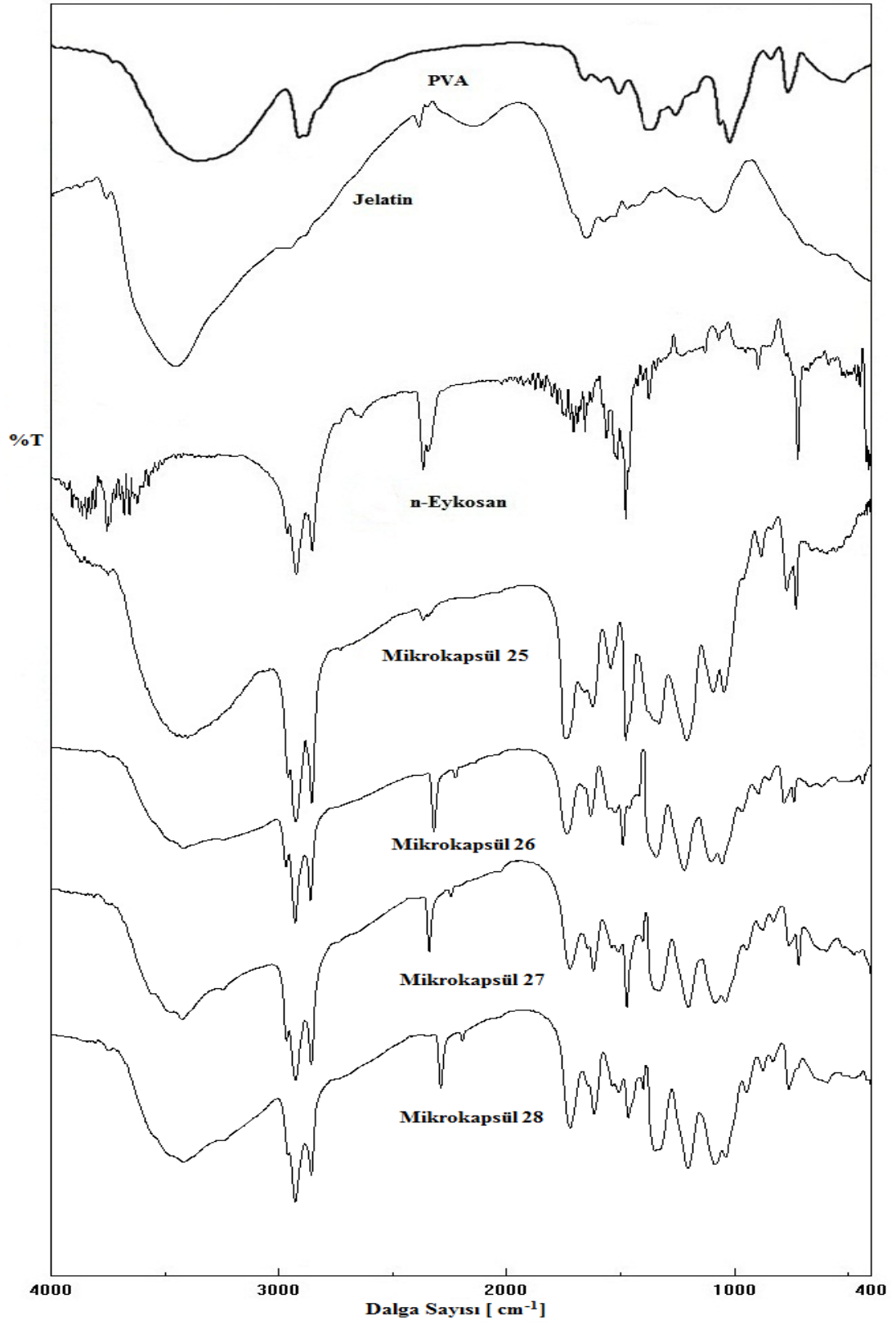


Şekil 5.31. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 21-24, n-oktadekan, kitosan ve sodyum alginata ait FT-IR spektrumları

Şekil 5.32’de polikasyon olarak jelatin, polianyon olarak PVA polimerinin kullanıldığı PVA/jelatin duvarlı, n-eykosa çekirdekli mikrokapsül 25-28’e ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil 5.32’de verilen FT-IR spektrumuna bakıldığında, n-eykosana ait spektrumda 2917 cm^{-1} ve 2840 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan pikler C-H gerilmesine ait pikler olup bu pikler sırasıyla mikrokapsül 25’e ait spektrumda $2919-2849\text{ cm}^{-1}$ ’de, mikrokapsül 26’ya ait spektrumda $2919-2848\text{ cm}^{-1}$ ’de ve mikrokapsül 27 ve 28’e ait spektrumlarda ise $2917-2848\text{ cm}^{-1}$ ’de görülmektedir. Bu bulgular n-eykosa’nın mikrokapsüllerin yapısındaki varlığını kanıtlamaktadır.

Şekil 5.32’de verilmiş olan polivinil alkol polimerine ait spektrumda 3040 cm^{-1} ’de ortaya çıkan geniş pik -OH grubu ve hidrojen bağlarına ait piklerdir. Jelatin polimerine ait FT-IR spektrumunda 3500 cm^{-1} dalga boyunda görünen büyük ve geniş pik yapıdaki -OH grubuna ait gerilme pikidir. Polivinil alkol ve jelatin polimelerindeki -OH gruplarının çapraz bağlayıcı (glutaraldehit) ile reaksiyonu sonucu oluşan asetal bağları sırasıyla mikrokapsül 25’de 1736 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 26’da 1730 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 27’de 1725 cm^{-1} dalga boyunda ve mikrokapsül 28’de ise 1722 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan pikler ile kanıtlanabilmektedir.

Jelatin’e ait FT-IR spektrumunda $3450-3423\text{ cm}^{-1}$ ’de ortaya çıkan pik jelatin yapısındaki sekonder amid ait karakteristik pikdir. Mikrokapsül 25’e ait FT-IR spektrumunda 1616 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 26’ya ait FT-IR spektrumunda 1619 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 27’ye ait FT-IR spektrumunda 1617 cm^{-1} dalga boyunda ve mikrokapsül 28’e ait FT-IR spektrumunda ise 1619 cm^{-1} dalga boyunda oluşan yeni bir tepe, glutaraldehit ve jelatinin reaksiyonu ile oluşan Schiff baz C = N (imin) bağı gerilme titreşimini temsil eder. Tüm bu bilgiler mikrokapsül yapısında jelatin ve polivinil alkolün varlığını açıklamaktadır.

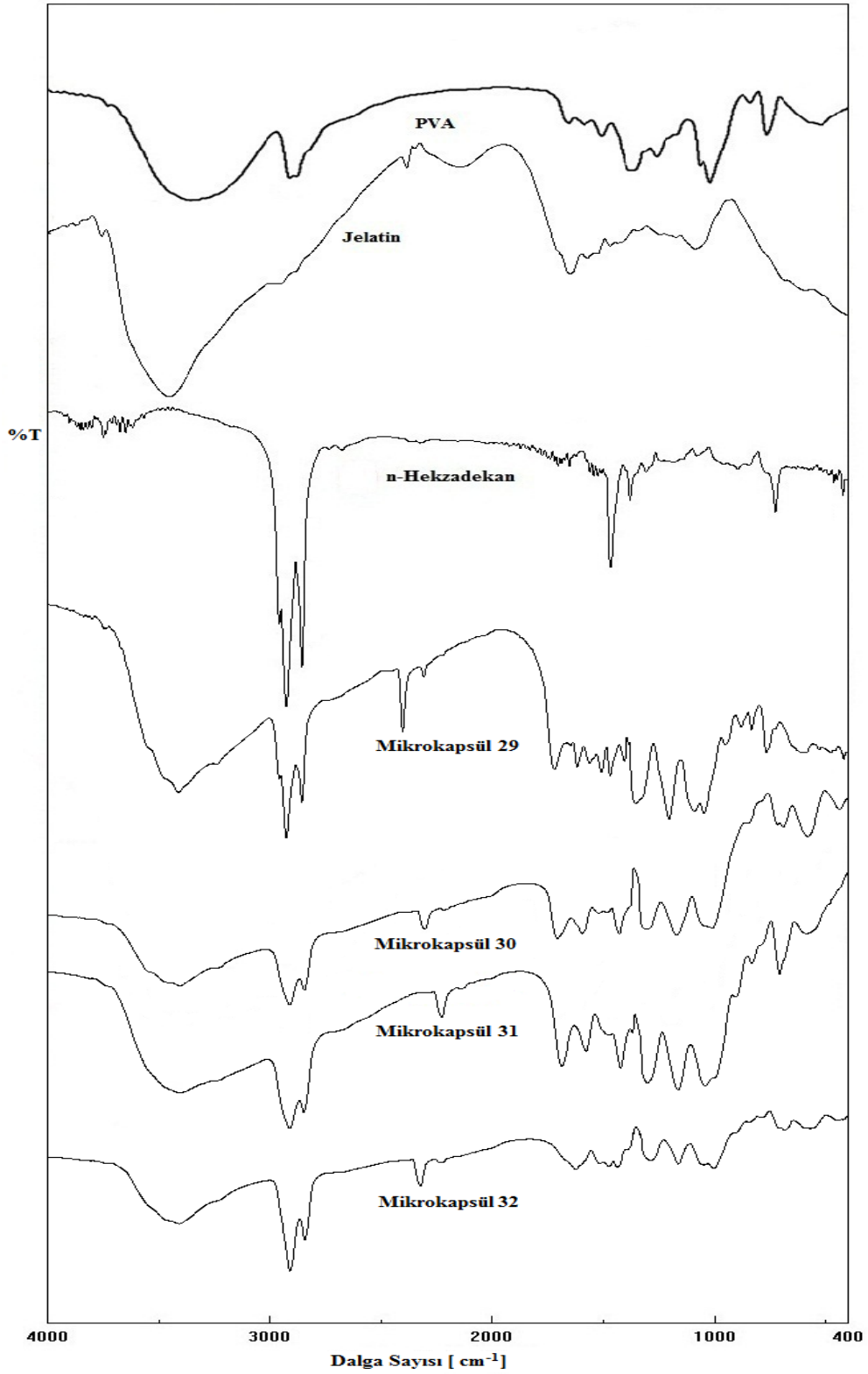


Şekil 5.32. PVA/jelatin/n-eykosan mikrokapsül 25-28, n-eykosan, PVA ve jelatine ait FT-IR spektrumları

Şekil 5.33’de PVA/jelatin duvarlı n-hekzadekan çekirdekli mikrokapsül 29-32’ye ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil 5.33’de verilen FT-IR spektrumuna bakıldığında, n-hekzadekana ait olan spektrumda 2923 cm^{-1} ve 2859 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler C-H gerilmesine ait pikler olup bu pikler sırasıyla mikrokapsül 29’a ait spektrumda $2919\text{--}2857\text{ cm}^{-1}$ ’de, mikrokapsül 30’a ait spektrumda $2923\text{--}2856\text{ cm}^{-1}$ ’de, mikrokapsül 31’e ait spektrumda $2923\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$ ’de ve mikrokapsül 32’ye ait spektrumda ise $2923\text{--}2856\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda görülmektedir. Buda bize n-hekzadekanın mikrokapsül 29-32’de varlığını göstermektedir.

Şekil 5.33’de verilmiş olan polivinil alkolün FT-IR spektrumuna bakıldığında 3040 cm^{-1} ’de ortaya çıkan geniş pik -OH grubu ve hidrojen bağlarına ait piklerdir. Jelatin polimerine ait FT-IR spektrumunda 3500 cm^{-1} dalga boyunda görünen büyük ve geniş pik yapıdaki -OH grubuna ait gerilme pikidir. Polivinil alkol ve jelatin polimelerindeki -OH gruplarının çapraz bağlayıcı (glutaraldehit) ile reaksiyonu sonucu oluşan asetal bağları sırasıyla mikrokapsül 29’da 1735 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 30 ve 31’de 1722 cm^{-1} dalga boyunda ve mikrokapsül 32’de ise 1721 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan pikler ile kanıtlanabilmektedir.

Yine jelatine ait FT-IR spektrumuna bakıldığında, $3450\text{--}3423\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik jelatine ait karakteristik pik olan sekonder amid piki gözükmemektedir. Mikrokapsül 29’a ait FT-IR spektrumunda 1616 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 30’a ait FT-IR spektrumunda 1614 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 31’e ait FT-IR spektrumunda 1616 cm^{-1} dalga boyunda ve son olarak, mikrokapsül 32’ye ait FT-IR spektrumunda 1617 cm^{-1} dalga boyunda oluşan yeni bir tepe glutaraldehit ve jelatinin reaksiyonu ile oluşan Schiff baz $\text{C} = \text{N}$ (imin) bağı gerilme titreşimini temsil eder. Tüm bu bilgiler mikrokapsül yapısında jelatin ve polivinil alkolün varlığı açıklamaktadır.

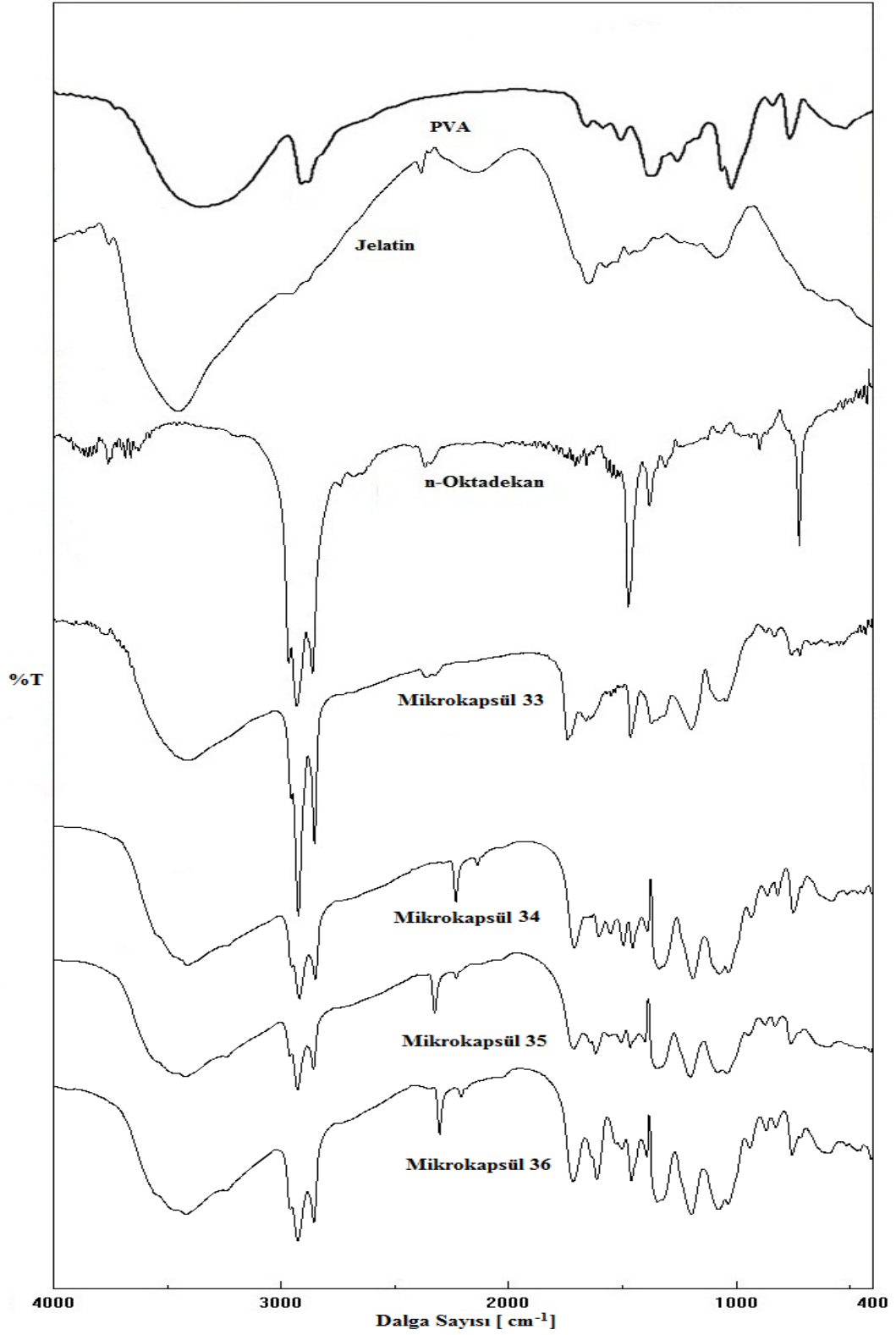


Şekil 5.33. PVA/jelatin/n-hekzadekan mikro kapsül 29-32, n-hekzadekan, PVA ve jelatine ait FT-IR spektrumları

Şekil 5.34’de PVA/jelatin duvarlı n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül 33-36’ya ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil 5.34’de verilen FT-IR spektrumuna bakıldığında, n-oktadekana ait olan spektrumda 2919 cm^{-1} ve 2859 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler C-H gerilmesine ait pikler olup bu pikler sırasıyla mikrokapsül 33’e ait spektrumda $2919-2857\text{ cm}^{-1}$ ’de, mikrokapsül 34’e ait spektrumda $2919-2854\text{ cm}^{-1}$ ’de mikrokapsül 35’e ait spektrumda $2918-2854\text{ cm}^{-1}$ ’de ve mikrokapsül 36’ya ait spektrumda ise $2919-2857\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında görülmektedir. Buda bize n-oktadekanın mikrokapsül 33-36’da varlığını göstermektedir.

Şekil 5.34’de verilen polivinil alkolün FT-IR spektrumuna bakıldığında 3040 cm^{-1} ’de ortaya çıkan geniş pik -OH grubu ve hidrojen bağlarına ait piklerdir. Jelatin polimerine ait FT-IR spektrumunda 3500 cm^{-1} dalga boyunda görünen büyük ve geniş pik yapıdaki -OH grubuna ait gerilme pikidir. Polivinil alkol ve jelatin polimelerindeki -OH gruplarının çapraz bağlayıcı (glutaraldehit) ile reaksiyonu sonucu oluşan asetal bağları sırasıyla mikrokapsül 33’e ait FT-IR spektrumunda 1733 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 34’e ait FT-IR spektrumunda 1724 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 35’e ait FT-IR spektrumunda 1720 cm^{-1} dalga boyunda ve mikrokapsül 36’ya ait FT-IR spektrumunda ise 1721 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan pikler ile kanıtlanabilmektedir.

Yine jelatine ait FT-IR spektrumuna bakıldığında $3450-3423\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik jelatine ait karakteristik pik olan sekonder amid pikini gözükmemektedir. Mikrokapsül 33 ve 34’e ait FT-IR spektrumunda 1617 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 35’e ait FT-IR spektrumunda 1616 cm^{-1} dalga boyunda son olarak mikrokapsül 36’ya ait FT-IR spektrumunda ise 1618 cm^{-1} dalga boyunda oluşan yeni bir tepe glutaraldehit ve jelatinin reaksiyonu ile oluşan Schiff baz $C = N$ (imin) bağı gerilme titreşimini temsil eder. Tüm bu bilgiler mikrokapsülün duvar yapısında jelatin ve polivinil alkolün varlığını açıklamaktadır.

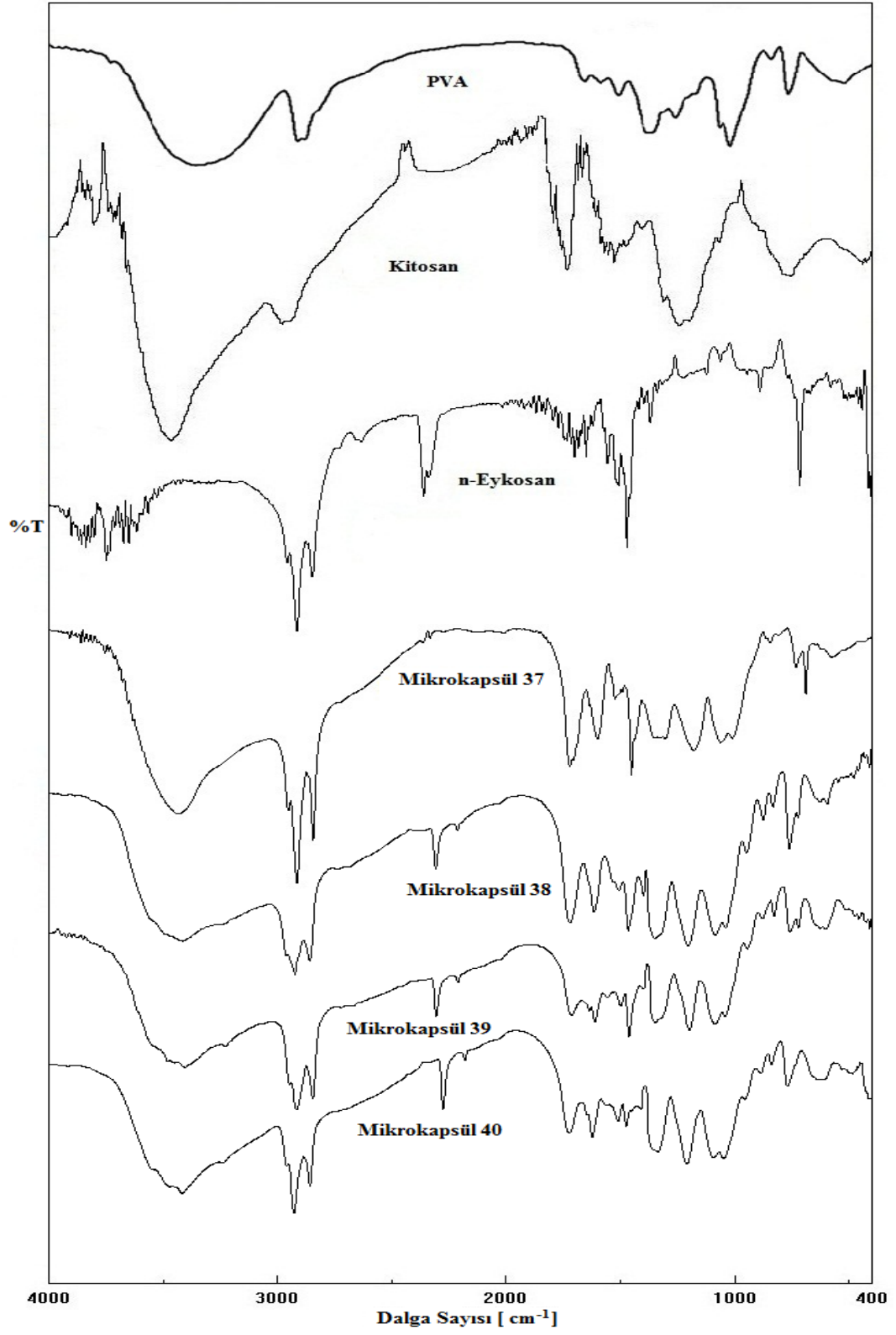


Şekil 5.34. PVA/jelatin/n-oktadekan mikrokapsül 33-36, n-oktadekan, PVA ve jelatine ait FT-IR spektrumları

Şekil 5.35’de polikasyon olarak kitosan, polianyon olarak PVA polimerinin kullanıldığı Kitosan/PVA duvarlı, n-eykosa çekirdekli mikrokapsül 37-40’a ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil 5.35’de verilen FT-IR spektrumuna bakıldığında, n-eykosa ait spektrumda 2917 cm^{-1} ve 2840 cm^{-1} dalga boylarında görünen pikler C-H gerilmesine ait pikler olup bu pikler sırasıyla mikrokapsül 37’ye ait spektrumda $2918\text{-}2846\text{ cm}^{-1}$ ’de, mikrokapsül 38’e ait spektrumda $2917\text{-}2844\text{ cm}^{-1}$ ’de, mikrokapsül 39’a ait spektrumda $2918\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$ ’de ve mikrokapsül 40’a ait spektrumda ise $2919\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda görülmektedir. Mikrokapsül spektrumlarındaki bu piklerin varlığı n-eykosa’nın mikrokapsüllerin yapısındaki varlığı ispatlamaktadır.

Şekil 5.35’de verilmiş olan polivinil alkolün FT-IR spektrumunda 3040 cm^{-1} ’de görünen geniş pik ve kitosan polimerine ait FT-IR spektrumunda $3450\text{-}3448\text{ cm}^{-1}$ ’de görünen pikler -OH grubu ve hidrojen bağlarına ait piklerdir. Polivinil alkol’e ait -OH grupları ve kitosandaki -OH gruplarının çapraz bağlayıcı (glutaraldehit) ile birleşmesiyle oluşan asetal bağları sırasıyla mikrokapsül 37’de 1738 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 38’de 1725 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 39’da 1722 cm^{-1} dalga boyunda ve mikrokapsül 40’da ise 1720 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan pikler ile açıklanabilir.

Kitosan polimerine ait FT-IR spektrumuna bakılığında 1660 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan pik amid N-H eğilme pikidir. Mikrokapsül 37’ye ait FT-IR spektrumunda 1618 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 38’e ait FT-IR spektrumunda 1616 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 39’a ait FT-IR spektrumunda 1619 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 40’a ait FT-IR spektrumunda ise 1616 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan tepe glutaraldehit ve kitosa reaksiyonu ile oluşan Schiff baz C = N (imin) bağı gerilme titreşimini temsil eder. Tüm bu bilgiler ışığında mikrokapsül yapısında kitosa ve polivinil alkolün varlığını açıklamaktadır.

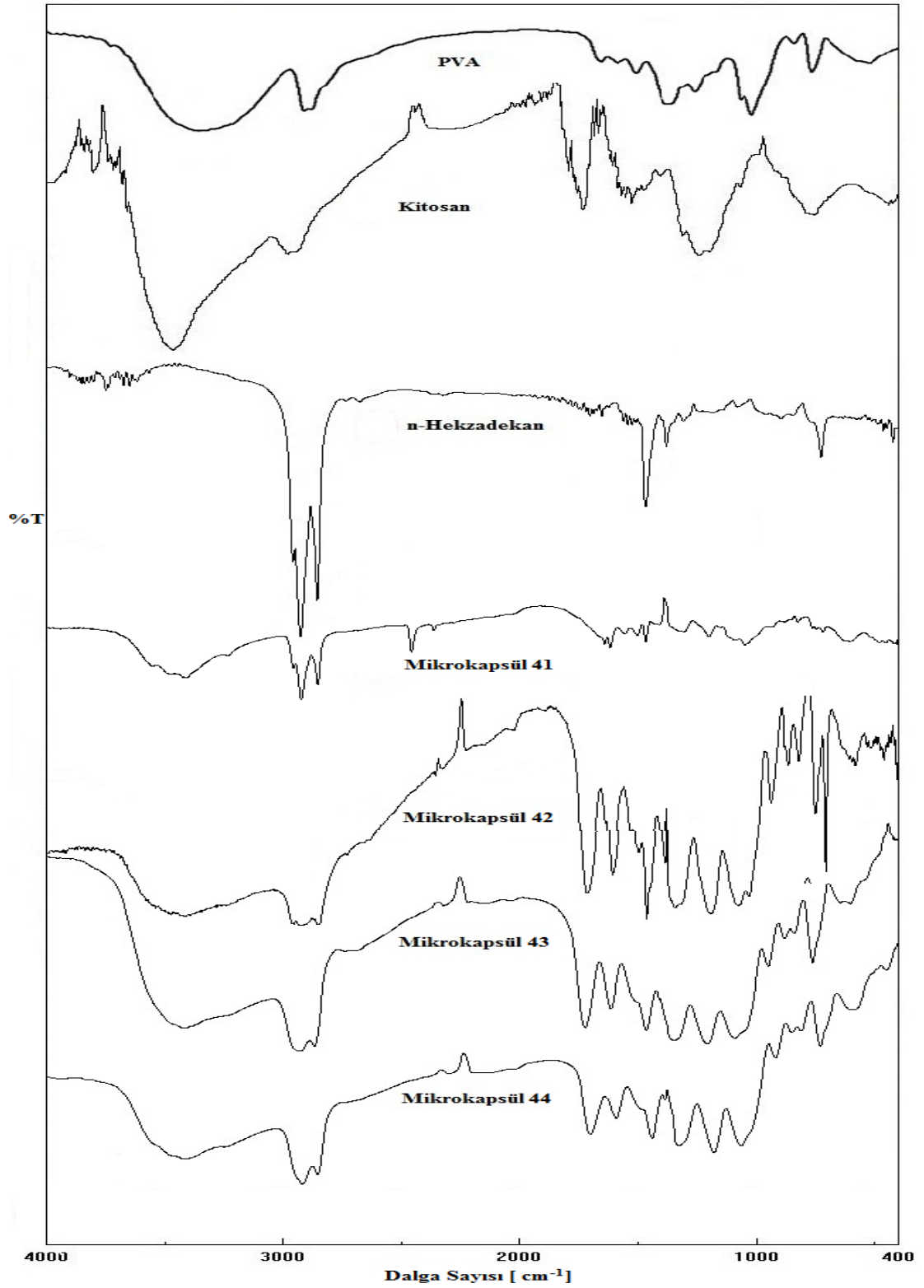


Şekil 5.35. Kitosan/PVA/n-eykosan mikro kapsül 37-40, n-eykosan, kitosan ve PVA'le ait FT-IR spektrumları

Şekil 5.36'da Kitosan/PVA duvarlı n-hekzadekan çekirdekli mikrokapsül 41-44'e ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil 5.36'da verilen FT-IR spektrumuna bakıldığında, n-hekzadekana ait olan spektrumda 2923 cm^{-1} ve 2859 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler C-H gerilmesine ait pikler olup bu pikler mikrokapsül 41'e ait spektrumda $2918-2846\text{ cm}^{-1}$ 'de, mikrokapsül 42'ye ait spektrumda $2917-2844\text{ cm}^{-1}$ 'de mikrokapsül 43'e ait spektrumda $2918-2848\text{ cm}^{-1}$ 'de ve mikrokapsül 44'e ait spektrumda ise $2919-2848\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda görülmektedir. Burda bize n-hekzadekanın mikrokapsül 41-44'de varlığını göstermektedir.

Şekil 5.36'da verilen polivinil alkolün FT-IR spektrumunda 3040 cm^{-1} 'de görünen geniş pik ve kitosan polimerine ait FT-IR spektrumunda $3450-3448\text{ cm}^{-1}$ 'de görünen pikler -OH grubu ve hidrojen bağlarına ait piklerdir. Polivinil alkol'e ait -OH grupları ve kitosandaki -OH gruplarının çapraz bağlayıcı (glutaraldehit) ile birleşmesiyle oluşan asetal bağları sırasıyla mikrokapsül 41'de 1735 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 42'de 1720 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 43'te 1722 cm^{-1} dalga boyunda ve mikrokapsül 44'de ise 1724 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan pikler ile açıklanabilir.

Kitosan polimerine ait FT-IR spektrumuna bakılığında 1660 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan pik amid N-H eğilme pikidir. Mikrokapsül 41'e ait FT-IR spektrumunda 1618 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 42'ye ait FT-IR spektrumunda 1616 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsüle 43'e ait FT-IR spektrumunda 1619 cm^{-1} dalga boyunda ve mikrokapsül 44'e ait FT-IR spektrumunda 1616 cm^{-1} dalga boyunda oluşan yeni bir tepe glutaraldehit ve kitosan reaksiyonu ile oluşan Schiff baz C = N (imin) bağı gerilme titreşimini temsil eder. Tüm bu bilgiler mikrokapsül yapısındaki kitosan ve polivinil alkolün varlığını açıklamaktadır.

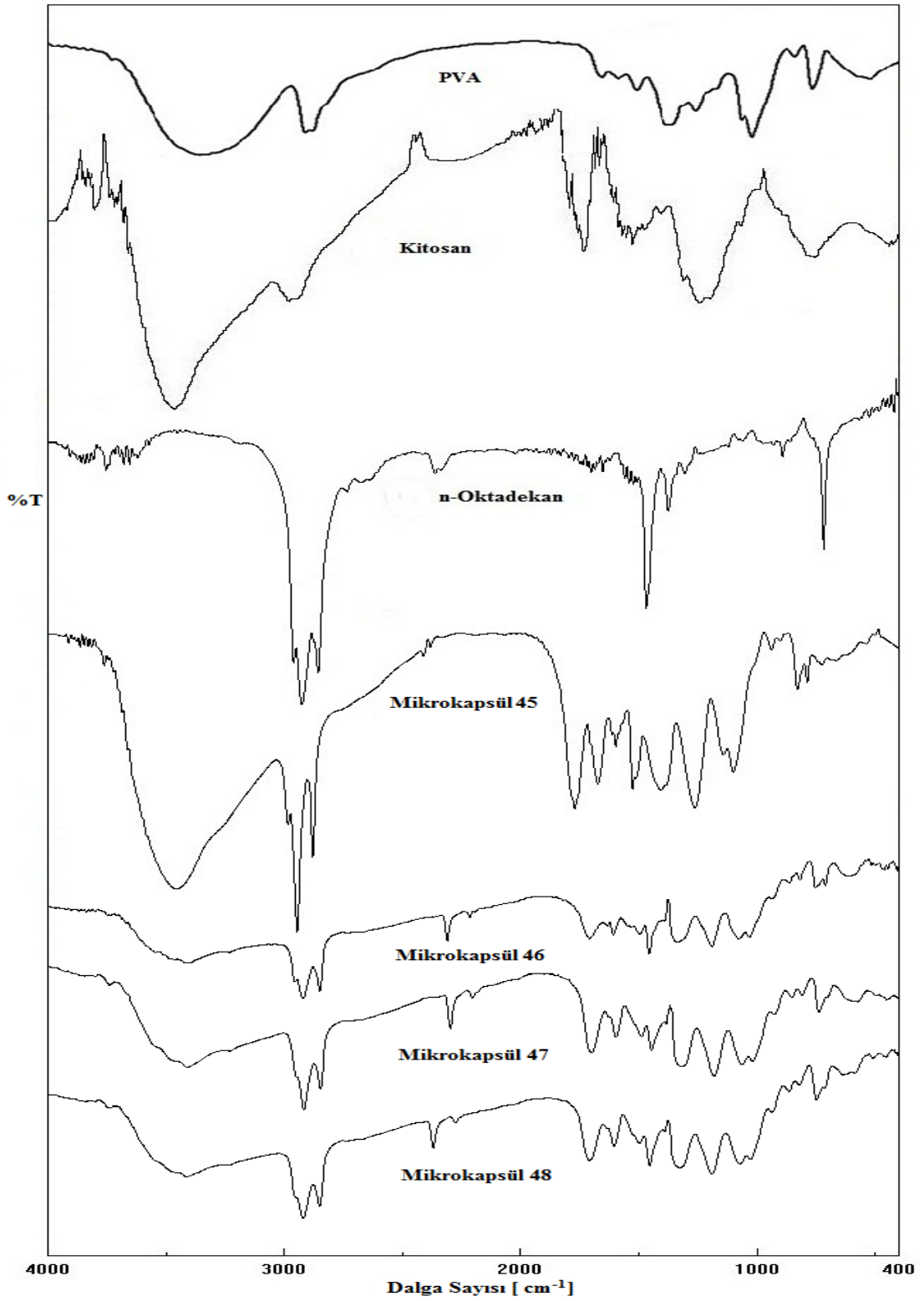


Şekil 5.36. Kitosan/PVA/n-hekzadekan mikrokapsül 41-44, n-hekzadekan, kitosan ve PVA'le ait FT-IR spektrumları

Şekil 5.37’de Kitosan/PVA duvarlı n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül 45-48’e ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil 5.37’deki FT-IR spektrumuna bakıldığında, n-oktadekana ait olan spektrumda 2919 cm^{-1} ve 2859 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler C-H gerilmesine ait pikler olup bu pikler sırasıyla mikrokapsül 45’e ait spektrumda 2919 cm^{-1} ’de, mikrokapsül 46’ya ait spektrumda 2918 cm^{-1} ’de mikrokapsül 47’ye ait spektrumda 2920 cm^{-1} ’de ve mikrokapsül 48’e ait spektrumda ise 2920 cm^{-1} dalga boyunda görülmektedir. Buda bize n-oktadekanın mikrokapsüllerin yapısında yer aldığını göstermektedir.

Şekil 5.37’de verilen polivinil alkol FT-IR spektrumunda 3040 cm^{-1} ’de görünen geniş pik ve kitosan polimerine ait FT-IR spektrumunda 3450 cm^{-1} ’de görünen pikler -OH grubu ve hidrojen bağlarına ait piklerdir. Polivinil alkol’e ait -OH grupları ve kitosandaki -OH gruplarının çapraz bağlayıcı (glutaraldehit) ile birleşmesiyle oluşan asetal bağları sırasıyla mikrokapsül 45’de 1724 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 46’da 1722 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 47’de 1720 cm^{-1} dalga boyunda ve mikrokapsül 48’de ise 1723 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan pikler ile açıklanabilir.

Kitosan polimerine ait FT-IR spektrumuna bakılığında 1660 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan pik amid N-H eğilme pikidir. Mikrokapsül 45’e ait FT-IR spektrumunda 1620 cm^{-1} dalga boyunda mikrokapsül 46’ya ait FT-IR spektrumunda 1616 cm^{-1} dalga boyunda, mikrokapsül 47’ye ait FT-IR spektrumunda 1619 cm^{-1} dalga boyunda ve mikrokapsül 48’e ait FT-IR spektrumunda 1612 cm^{-1} dalga boyunda oluşan yeni bir tepe glutaraldehit ve kitosan reaksiyonu ile oluşan Schiff baz C = N (imin) bağı gerilme titreşimini temsil eder. Tüm bu bilgiler mikrokapsül yapısındaki kitosan ve polivinil alkolün varlığını açıklamaktadır.

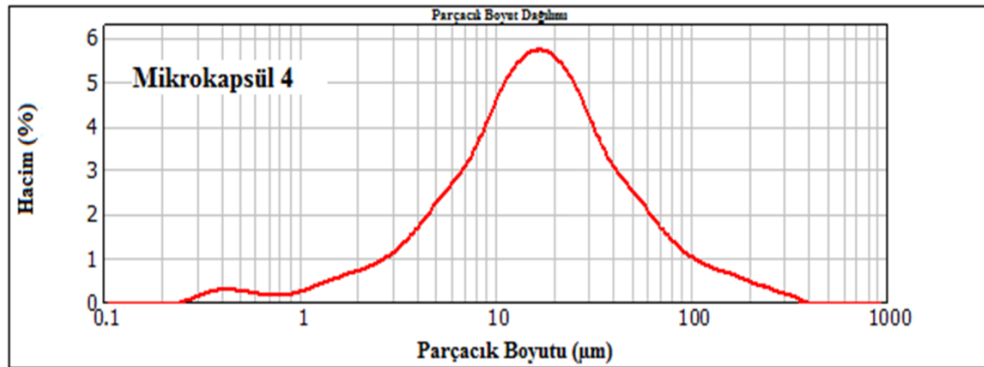
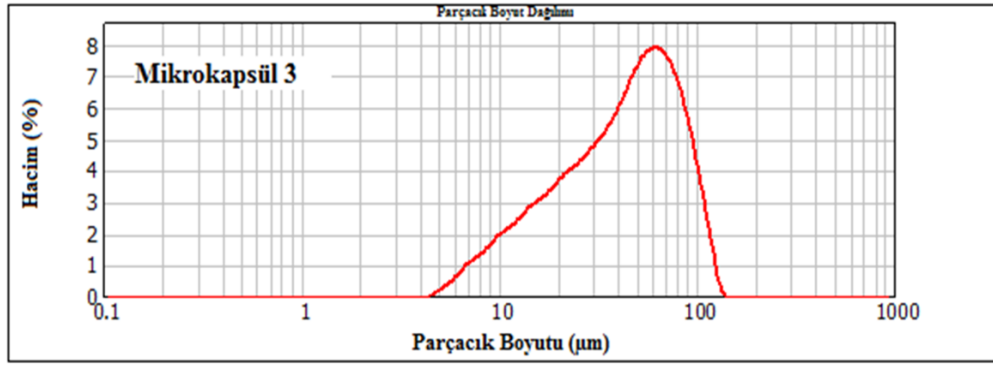
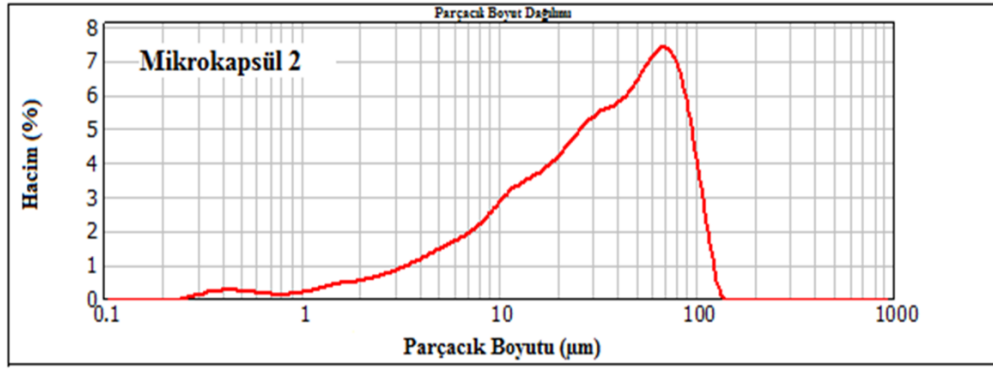
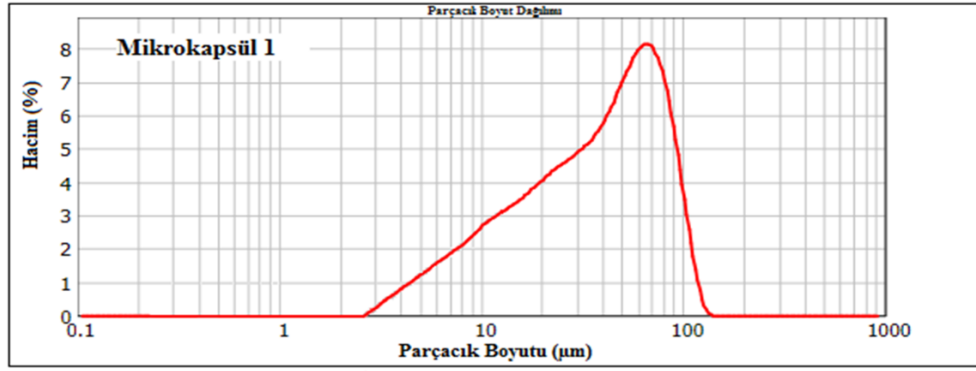


Şekil 5.37. Kitosan/PVA/n-oktadekan mikro kapsül 45-48, n-oktadekan, kitosan ve PVA'le ait FT-IR spektrumları

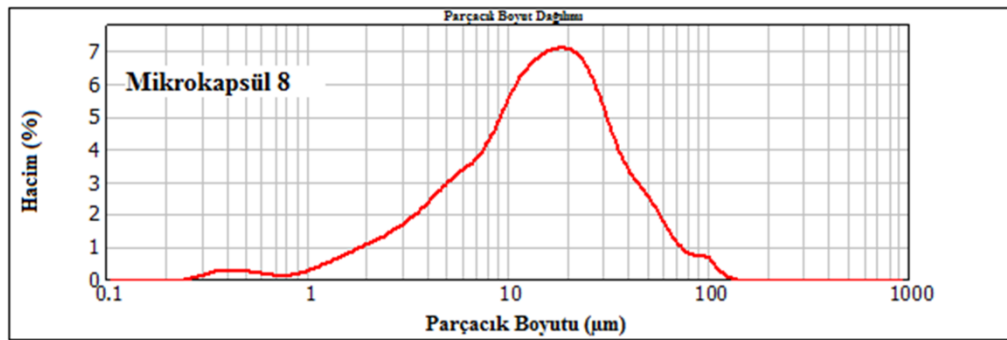
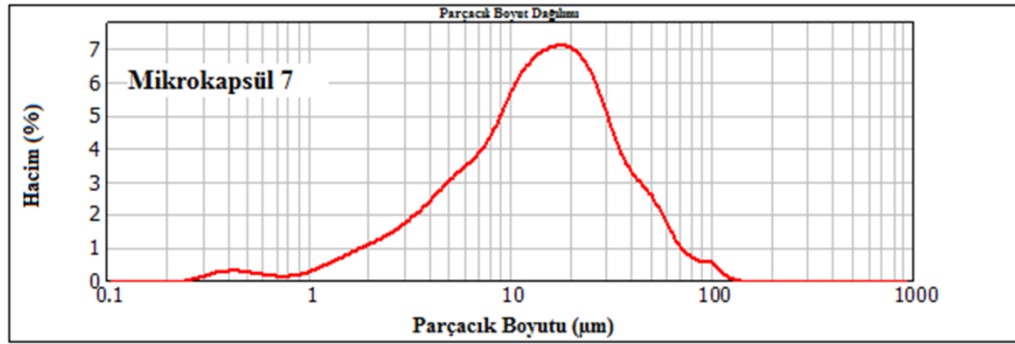
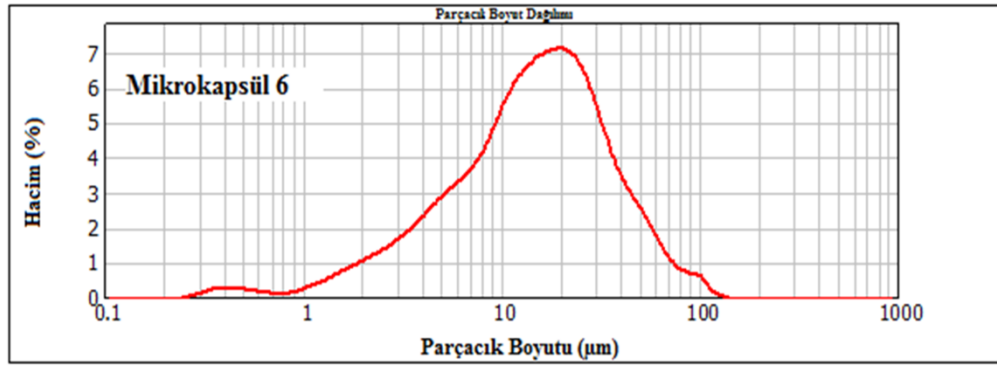
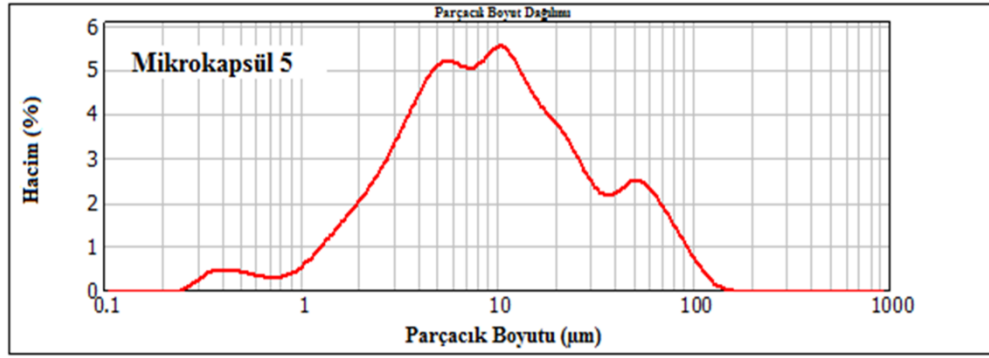
5.1.3. Mikrokapsüllerin parçacık boyut analiz sonuçları

Farklı duvarlı ve farklı parafin içerikli, kurutularak toz haline getirilmiş mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutları ve parçacık boyut dağılım diyagramları, parçacık boyutu analiz cihazı (Malvern Marka MS2000E model) ile belirlenmiştir. Parçacık boyutu ölçümü öncesi mikrokapsüller su içerisinde homojenizatör ile 10.000 dev/dk hızda 45 dakika karıştırılmış ve homojen mikrokapsül dispersiyonu elde edilmesi amaçlanmıştır. Böylece mikrokapsüllerin birbirlerine tutunması sonucu oluşan kümelerin dağıtılmasına çalışılmıştır. Su içerisinde dağıtılmış mikrokapsüllerin parçacık boyutu analizi sonucunda elde edilen parçacık boyutu dağılım histogramları Şekil 5.38-Şekil 5.49’de verilmiştir.

Span 20 yüzey aktif madde kullanılarak üretilmiş kitosan/sodyum alginat duvarlı, n-eykosan çekirdekli mikrokapsül 1 için ortalama parçacık boyutu 34 μm olarak belirlenmiştir. Mikrokapsüllerin parçacık boyutları 4.91 μm ile 81.91 μm aralığında değişmekte olup, parçacık boyutları ağırlıklı olarak 17-80 μm rasında değişmektedir. Span 20 kullanılarak üretilmiş mikrokapsül 2’ye ait parçacık boyut diyagramı incelendiğinde, mikrokapsüllerin ortalama 32.89 μm boyuta sahip oldukları ve parçacık boyutlarının ağırlıklı olarak 20-100 μm arasında değiştiği belirlenmiştir. Tween 20 kullanılarak üretilmiş, n-eykosan çekirdekli mikrokapsüller (mikrokapsül 3) için ortalama parçacık boyutu 35.27 μm , ağırlıklı boyut dağılım aralığı 10-40 μm olarak belirlenmiştir. Tween 20 kullanılarak üretilmiş mikrokapsül 4 için ise ortalama parçacık boyutu 19.58 μm , ağırlıklı parçacık dağılım aralığı 7-40 μm arasında bulunmuştur (Şekil 5.38). Şekil 5.39’da ise Tween 40 ve Tween 80 yüzey aktif maddeleri kullanılarak üretilmiş iki farklı oranda kitosan/sodyum alginat duvarlı, n-eykosan çekirdekli mikrokapsüllere (mikrokapsül 5-8) ait parçacık boyutu dağılım diyagramları verilmiştir. Analiz sonucuna göre, mikrokapsüllerin sırasıyla 9.12 μm , 15.36 μm , 14.55 μm ve 14.89 μm ortalama parçacık boyutuna sahip oldukları tespit edilmiştir. Ağırlık parçacık boyutu dağılım aralığı ise sırasıyla mikrokapsül 5 için 2-30 μm , mikrokapsül 6 için 8-40 μm , mikrokapsül 7 için 5-30 μm , mikrokapsül 8 için 6-50 μm olarak belirlenmiştir.



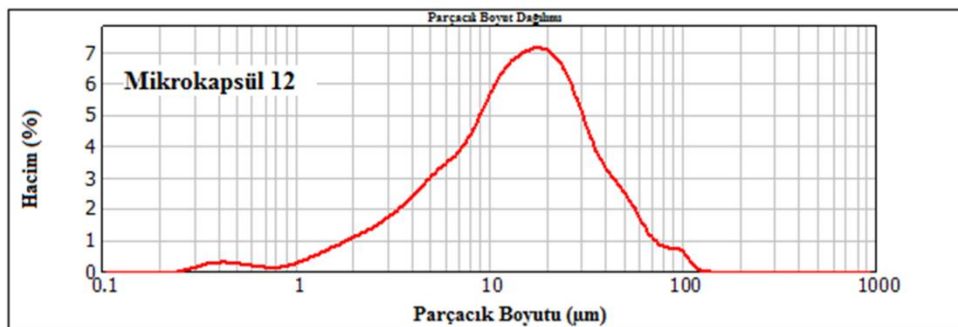
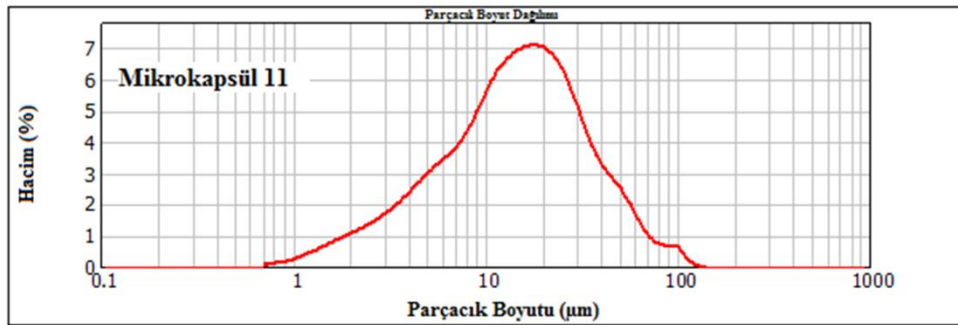
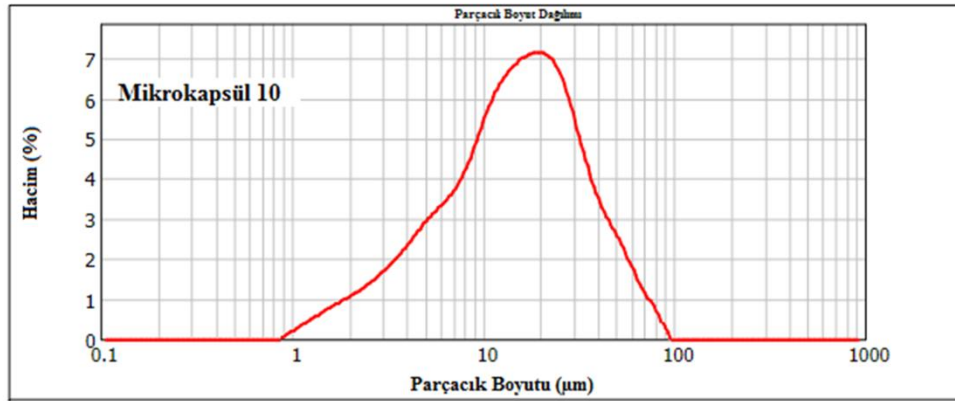
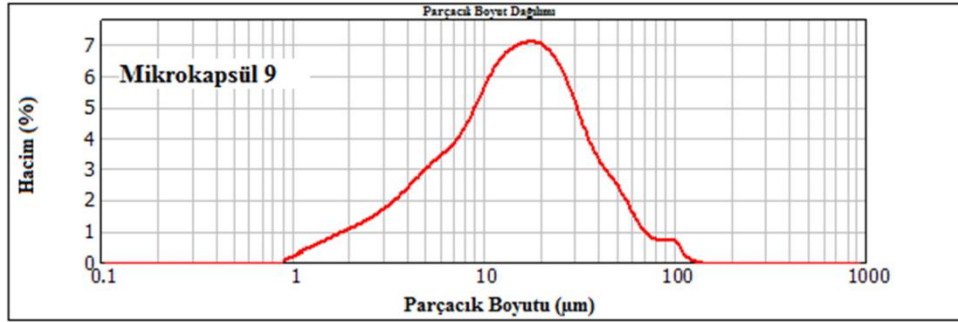
Şekil 5.38. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan içerikli mikro kapsül 1-4'e ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.



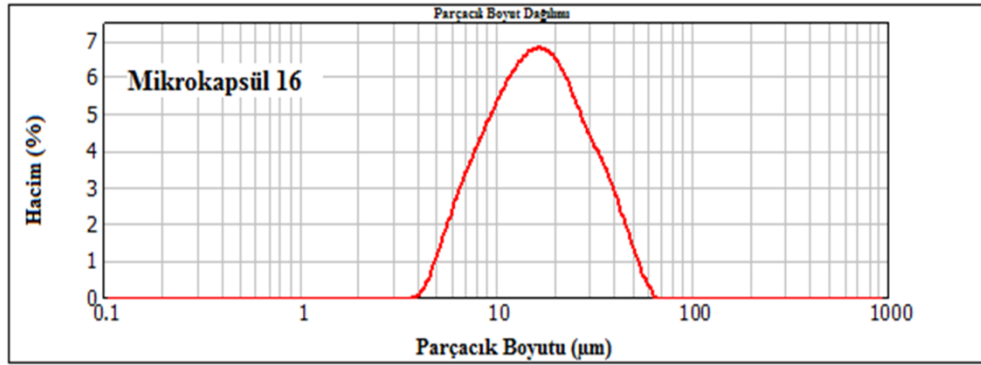
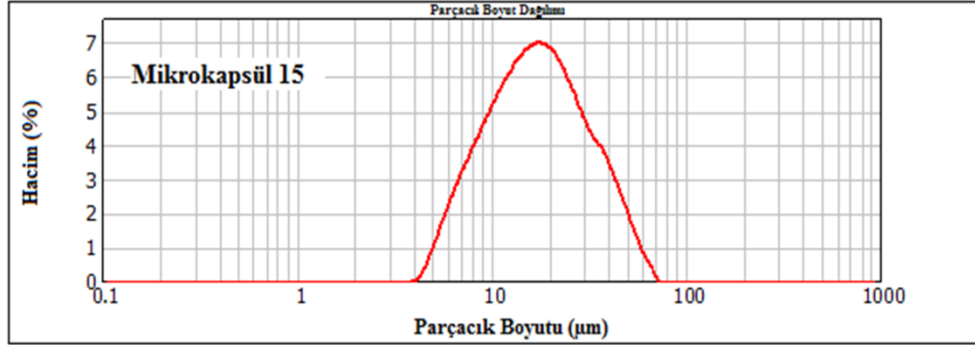
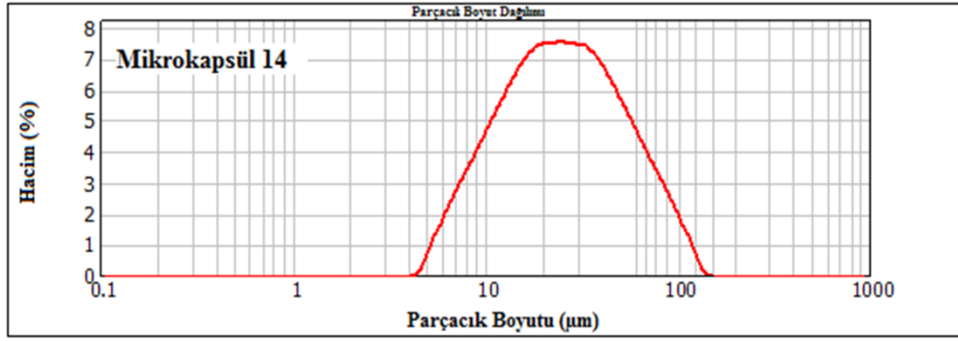
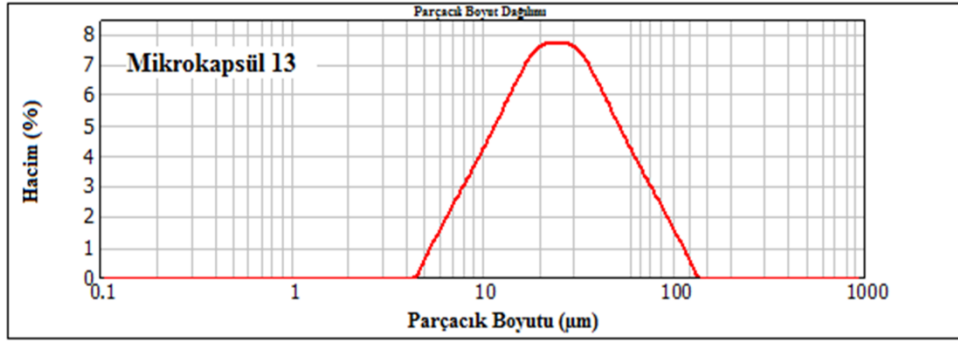
Şekil 5.39. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül 5-8'e ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.

Şekil 5.40’da ise Span 20 ve Tween 20 yüzey aktif maddeleri kullanılarak üretilmiş iki farklı oranda kitosan/sodyum alginat duvarlı, n-hekzadekan çekirdekli mikrokapsüllere (mikrokapsül 9-12) ait parçacık boyutu dağılım diyagramları verilmiştir. Analiz sonucuna göre, mikrokapsüllerin sırasıyla 14.57 µm, 15.06 µm, 14.51 µm ve 14.58 µm ortalama parçacık boyutuna sahip oldukları tespit edilmiştir. Ağırlık parçacık boyutu dağılım aralığı ise sırasıyla mikrokapsül 9 için 8-30 µm, mikrokapsül 10 için 7-40 µm, mikrokapsül 11 için 5-40 µm, mikrokapsül 12 için ise 6-40 µm olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.41’de ise Tween 40 ve Tween 80 yüzey aktif maddeleri kullanılarak üretilmiş iki farklı oranda kitosan/sodyum alginat duvarlı, n-hekzadekan çekirdekli mikrokapsüllere (mikrokapsül 13-16) ait parçacık boyutu dağılım diyagramları verilmiştir. Analiz sonucuna göre, mikrokapsüllerin sırasıyla 25.35 µm, 23.99 µm, 22.88 µm ve 27.79 µm ortalama parçacık boyutuna sahip oldukları tespit edilmiştir. Ağırlık parçacık boyutu dağılım aralığı ise tüm kapsüller için 10-40 µm olarak belirlenmiştir.



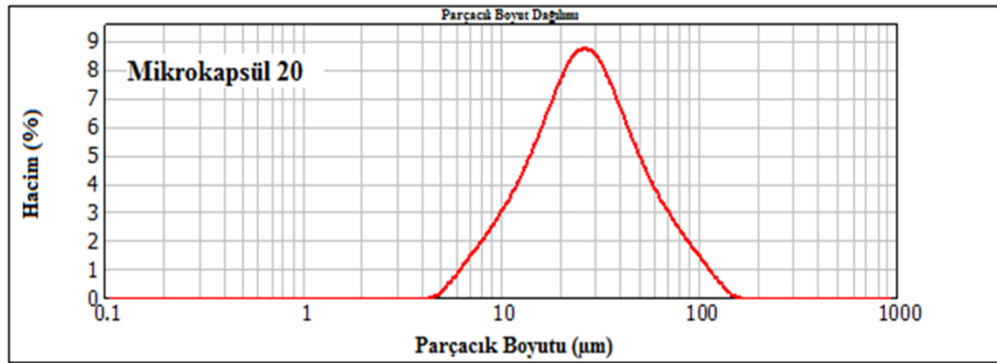
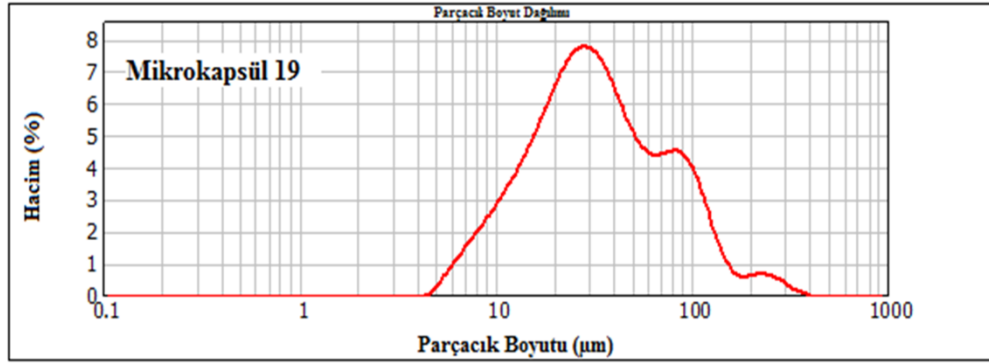
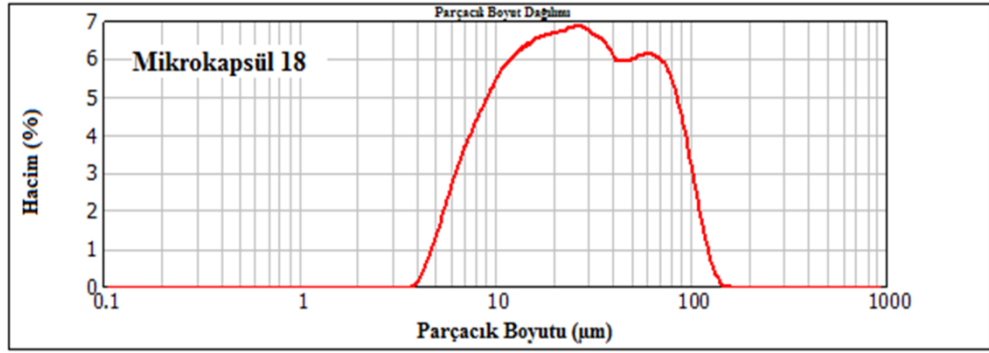
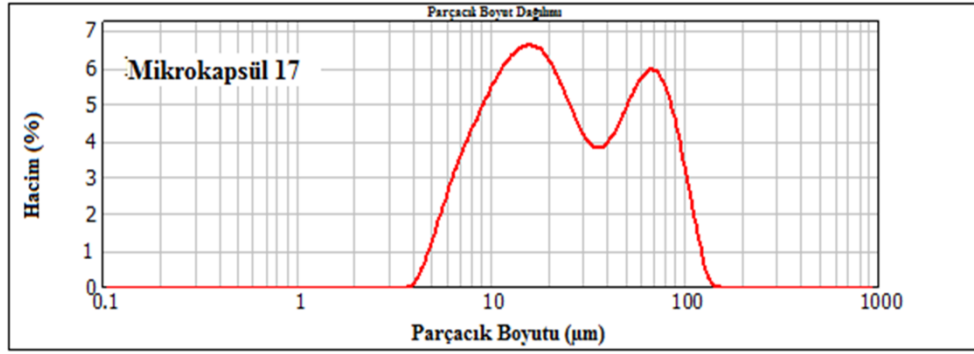
Şekil 5.40. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 9-12'ye ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.



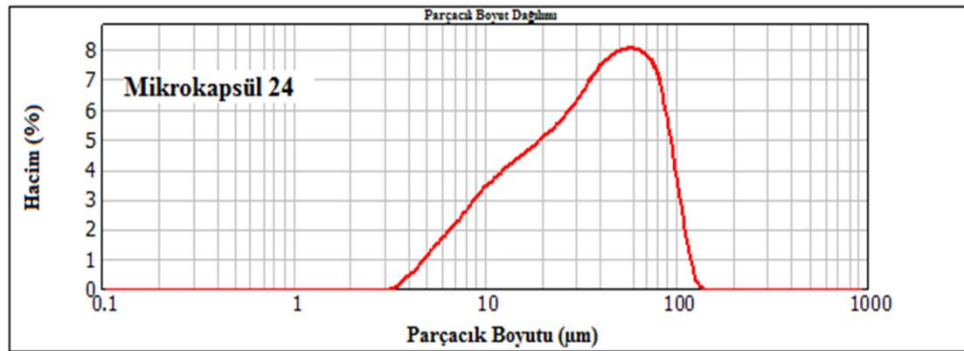
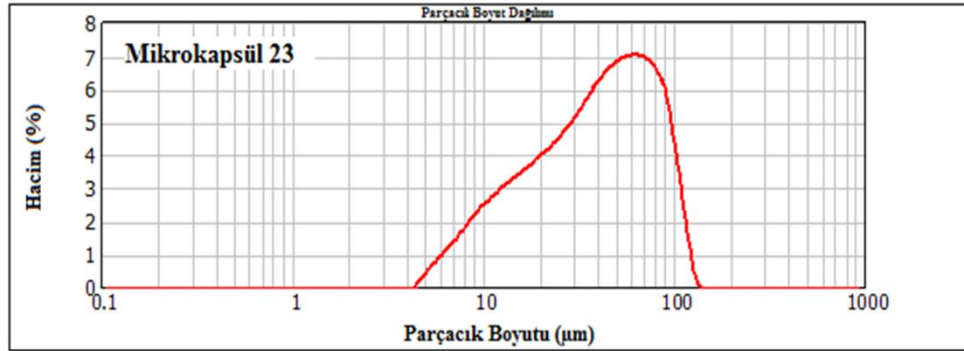
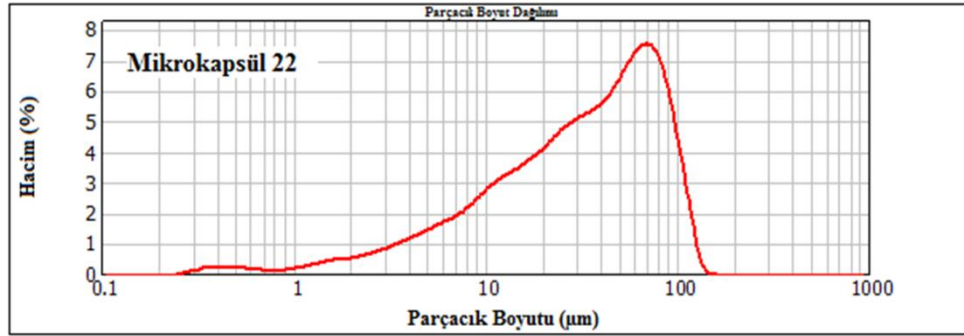
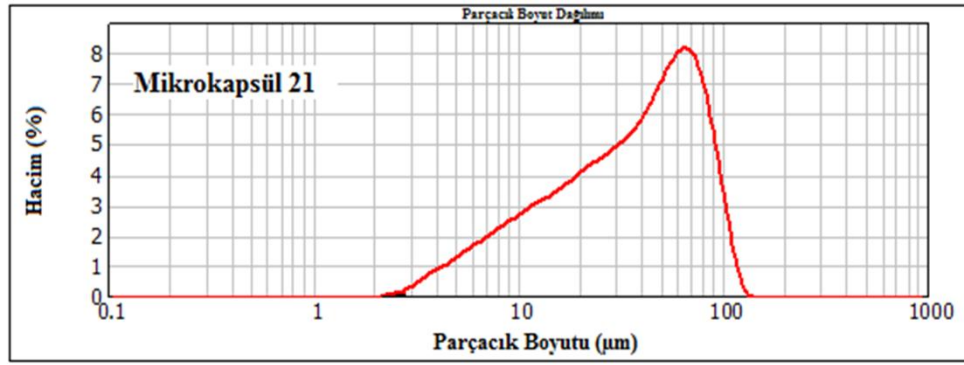
Şekil 5.41. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikro kapsül 13-16'ya ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.

Şekil 5.42’de ise Span 20 ve Tween 20 yüzey aktif maddeleri kullanılarak üretilmiş iki farklı oranda kitosan/sodyum alginat duvarlı, n-oktadekan çekirdekli mikrokapsüllere (mikrokapsül 17-20) ait parçacık boyutu dağılım diyagramları verilmiştir. Analiz sonucuna göre, mikrokapsüllerin sırasıyla 22.66 μm , 23.17 μm , 29.35 μm ve 28.81 μm ortalama parçacık boyutuna sahip oldukları tespit edilmiştir. Ağırlık parçacık boyutu dağılım aralığı ise sırasıyla mikrokapsül 17 ve mikrokapsül 18 için 10-80 μm , mikrokapsül 19 ve mikrokapsül 20 için 15-80 μm olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.43’de ise Tween 40 ve Tween 80 yüzey aktif maddeleri kullanılarak üretilmiş iki farklı oranda kitosan/sodyum alginat duvarlı, n-oktadekan çekirdekli mikrokapsüllere (mikrokapsül 21-24) ait parçacık boyutu dağılım diyagramları verilmiştir. Analiz sonucuna göre, mikrokapsüllerin sırasıyla 33.86 μm , 34.03 μm , 32.91 μm ve 33.90 μm ortalama parçacık boyutuna sahip oldukları tespit edilmiştir. Ağırlık parçacık boyutu dağılım aralığı ise mikrokapsül 21 için 10-100 μm , mikrokapsül 22 ve 23 için 15-100 μm , mikrokapsül 24 için 20-100 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.42. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikro kapsül 17-20'ye ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.



Şekil 5.43. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikroksül 21-24'e ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.

Çizelge 5.6’da ise farklı tür yüzey aktif maddeler kullanılarak üretilmiş, kitosan/sodyum alginat duvar yapılı, farklı parafin (n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan) içerikli mikrokapsül 1-24’e ait ölçülen ortalama parçacık boyutu (d_{50}), yüzey ağırlıklı ortalama parçacık boyutu ($D[3,2]$), hacim ağırlıklı ortalama parçacık boyutu ($D[4,3]$) ve mikrokapsüllerin ağırlıklı olarak sahip oldukları boyut değerleri verilmiştir. Tabloda verilen değerlere bakıldığında, farklı oranlarda kitosan/sodyum alginat duvarlı, n-eykosan çekirdekli mikrokapsül 1-8’e ait ortalama parçacık boyutların 2.20-84.18 μm aralığında değiştiği görülmektedir. Kitosan/sodyum alginat duvar oranlarına sahip olan ve n-hekzadekan içeren mikrokapsül 9-16’ya ait kapsüllerin parçacık boyutları 3.42-84.78 μm aralığında değişmektedir. Aynı duvar yapılarına sahip n-oktadekan içeren mikrokapsül 17-24’e ait ortalama parçacık boyutları ise 4.89-92.45 μm aralığında değişmektedir. Tabloda verilen değerler ve boyut dağılım diyagramları incelendiğinde Kitosan/sodyum alginat duvar oranlarına sahip ve n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan içeren mikrokapsül 1-24’e ait hem ortalama parçacık boyutu hem de boyut dağılımları açısından uygun boyutlara sahip oldukları sonucuna ulaşılmaktadır.

Çizelge 5.6. Kitosan/ sodyum alginat duvar yapılı parafin (n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan) içerikli mikrokapsül 1-24'e ait parçacık boyutları.

Mikrokapsül	d10 [µm]	d50 [µm]	d90 [µm]	D[3,2] µm	D[4,3] µm
Mikrokapsül 1*	4.91	34.00	81.90	9.34	39.42
Mikrokapsül 2*	5.52	32.89	84.18	9.87	39.67
Mikrokapsül 3**	5.37	35.27	83.08	9.83	40.36
Mikrokapsül 4**	4.39	19.58	82.73	8.03	31.63
Mikrokapsül 5	2.20	9.12	47.25	4.51	17.17
Mikrokapsül 6	3.55	15.36	42.06	6.96	20.08
Mikrokapsül 7	3.43	14.55	41.10	6.71	19.36
Mikrokapsül 8	3.48	14.89	41.96	6.82	19.80
Mikrokapsül 9	3.44	14.57	41.01	6.71	19.41
Mikrokapsül 10	3.51	15.06	41.72	6.88	19.82
Mikrokapsül 11	3.42	14.51	40.99	6.70	19.24
Mikrokapsül 12	3.44	14.58	41.32	6.73	19.42
Mikrokapsül 13	9.65	25.35	84.78	20.22	37.79
Mikrokapsül 14	9.14	23.99	82.59	19.24	35.71
Mikrokapsül 15	8.51	22.88	80.21	18.20	34.83
Mikrokapsül 16	8.32	27.79	80.88	17.98	35.55
Mikrokapsül 17	8.12	22.66	80.01	17.69	34.93
Mikrokapsül 18	8.02	23.17	82.13	17.73	37.02
Mikrokapsül 19	11.14	29.35	92.45	23.12	43.36
Mikrokapsül 20	11.58	28.81	87.14	23.27	40.49
Mikrokapsül 21	4.89	33.86	81.11	9.31	39.11
Mikrokapsül 22	5.56	34.03	86.42	9.99	40.88
Mikrokapsül 23	5.92	32.91	85.07	10.20	40.07
Mikrokapsül 24	4.90	33.90	82.46	9.32	39.50

* VIII International Conference-TEXSCI 2013,September 23-25,Liberec,Çek Cumhuriyetin’de sözlü olarak sunuldu.

** V.Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi,TOKAT,2014,Sözlü Sunum

d10 [µm]: Parçacık boyutlarının % 10’u

d50 [µm]: Parçacık boyutlarının % 50’si, (ortalama parçacık boyutu)

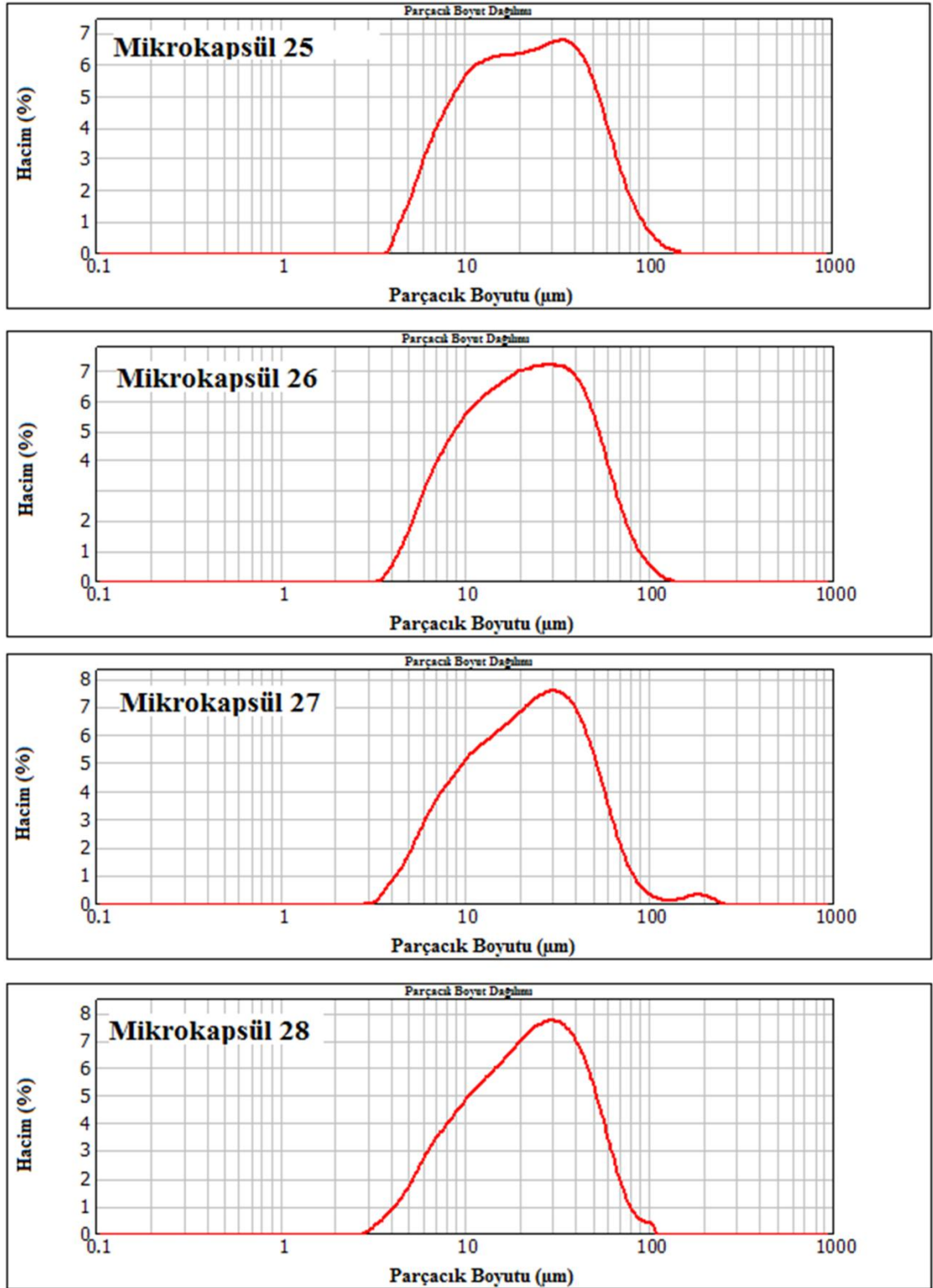
d90 [µm]: Parçacık boyutlarının % 90’nı

D[3,2] µm: Yüzey ağırlıklı ortalama parçacık boyutları

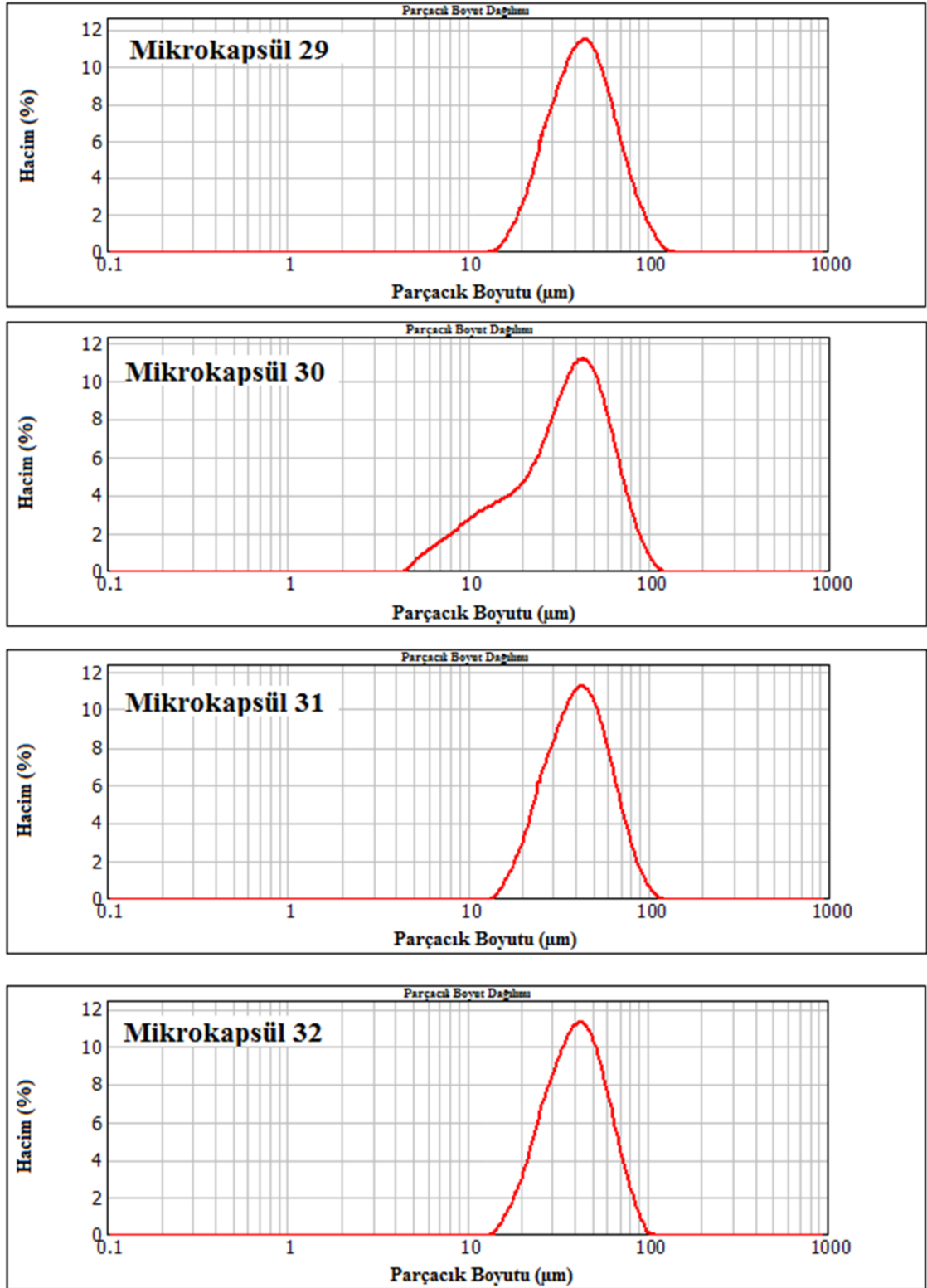
D[4,3] µm: Hacim ağırlıklı ortalama parçacık boyutları

Şekil 5.44-5.46’da farklı yüzey aktif maddeleri (Span 20, Tween20, Tween 40 ve Tween 80), PVA/jelatin duvar yapılı parafin (n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan) içerikli mikrokapsül 25-36’ya ait parçacık boyutu dağılım diyagramları yer almaktadır. Şekil 5.44’de PVA/jelatin duvarlı, n-eykosan çekirdekli Span 20, Tween 20, Tween 40 ve Tween 80 kullanılarak üretilmiş olan mikrokapsül 25-28’in parçacık boyutu dağılım

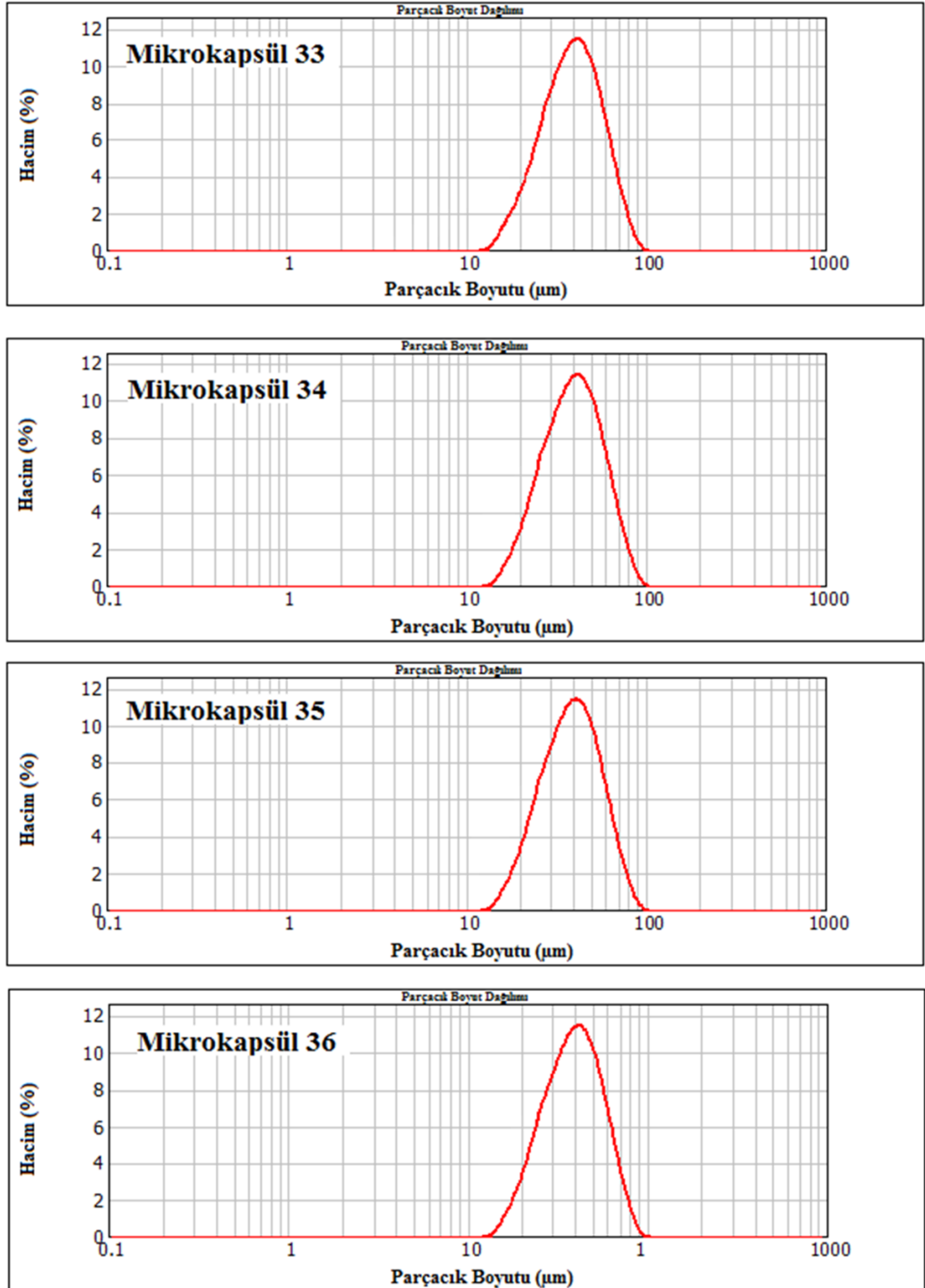
diyagramı yeralmaktadır. Span 20 kullanılarak üretimi gerçekleştirilen mikrokapsül 25 için ortalama parçacık boyutu 21.87 μm , ağırlıklı olarak parçacık boyut dağılımı ise 6-90 μm arasında değişmektedir. Tween 20 kullanılarak üretilmiş mikrokapsül 26'ya ait parçacık boyut diyagramı incelendiğinde, mikrokapsüllerin ortalama 21.58 μm boyuta sahip oldukları ve parçacık boyutlarının ağırlıklı olarak 9-90 μm arasında değiştiği belirlenmiştir. Tween 40 kullanılarak üretilmiş, n-eykosan çekirdekli mikrokapsül 27 için ortalama parçacık boyutu 22.00 μm , ağırlıklı boyut dağılım aralığı 10-90 μm olarak belirlenmiştir. Son olarak Tween 80 kullanılarak üretilmiş mikrokapsül 28 için ise ortalama parçacık boyutu 22.52 μm , ağırlıklı parçacık dağılım aralığı 10-100 μm arasında değişmektedir (Şekil 5.44). Şekil 5.45'de ise Span 20, Tween 20, Tween 40 ve Tween 80 yüzey aktif maddeleri kullanılarak üretilmiş PVA/Jelatin duvarlı, n-hekzadekan çekirdekli mikrokapsüllere (mikrokapsül 29-32) ait parçacık boyutu dağılım diyagramları verilmiştir. Partikül boyut analizi sonucuna göre, mikrokapsüllerin sırasıyla 38.15 μm , 35.43 μm , 34.78 μm ve 33.93 μm ortalama parçacık boyutuna sahip oldukları tespit edilmiştir. Ağırlık parçacık boyutu dağılım aralığı ise mikrokapsül 29-32 için 25-70 μm olarak belirlenmiştir. Şekil 5.46'da ise farklı yüzey aktif maddeleri kullanılarak üretilmiş PVA/jelatin duvarlı, n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül 33-36'ya ait parçacık boyutu dağılım diyagramları verilmiştir. Analiz sonucuna göre, mikrokapsüllerin sırasıyla 32.81 μm , 33.13 μm , 32.35 μm ve 32.59 μm ortalama parçacık boyutuna sahip oldukları tespit edilmiştir. Ağırlık parçacık boyutu dağılım aralığı ise mikrokapsüller için 15-60 μm aralığında belirlenmiştir.



Şekil 5.44. PVA/jelatin/n-eykosan mikro kapsül 25-28'e ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.



Şekil 5.45. PVA/jelatin/n-hekzadekan mikro kapsül 29-32'ye ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.



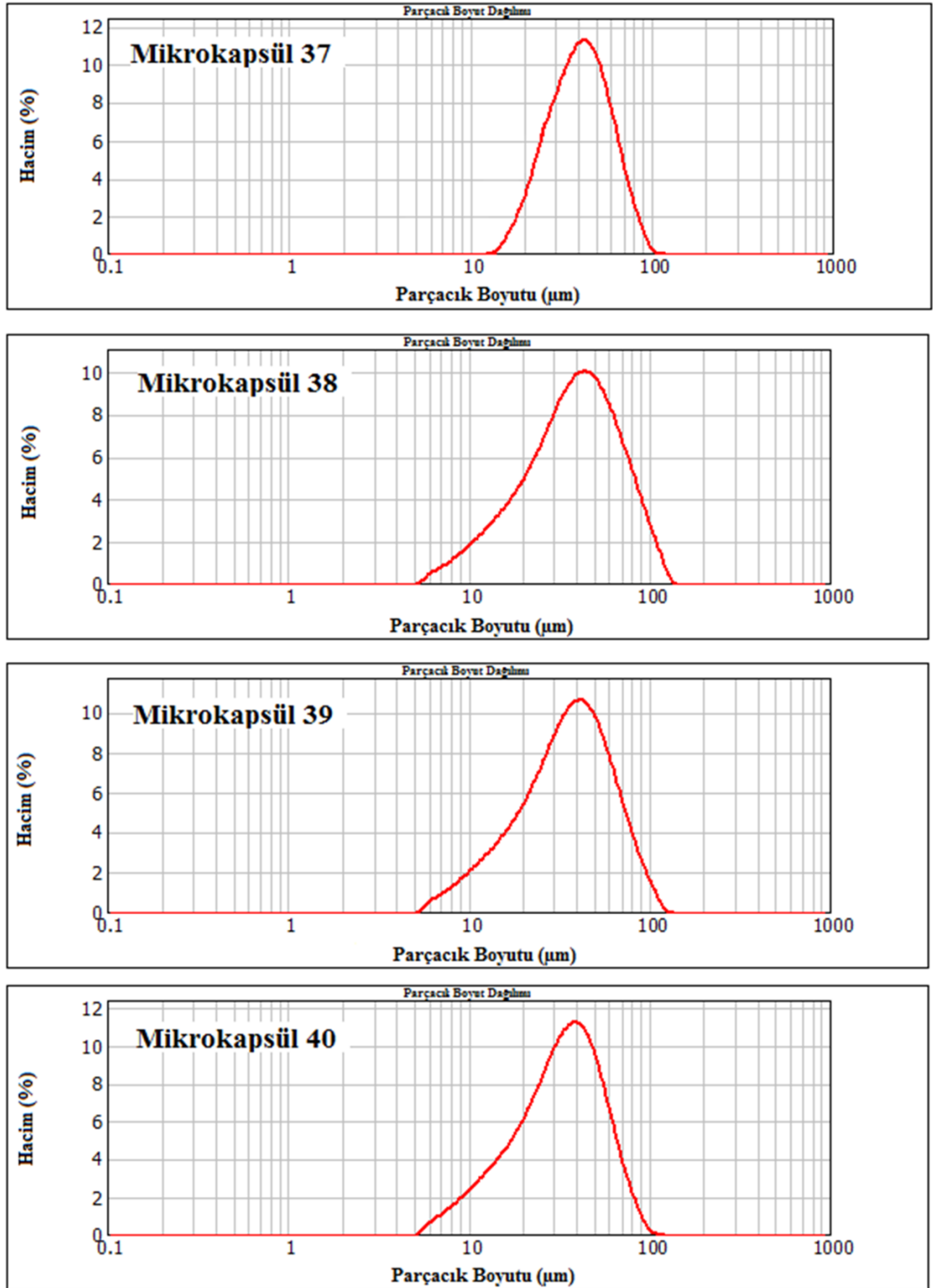
Şekil 5.46. PVA/jelatin/n-oktadekan mikrokapsül 33-36'ya ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.

Çizelge 5.7’de PVA/ jelatin duvar yapılı, farklı parafin (n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan) içerikli ve farklı yüzey aktif madde kullanılarak üretilen mikrokapsül 25-36’ya ait ölçülen ortalama parçacık boyutu (d50), yüzey ağırlıklı ortalama parçacık boyutu (D[3,2]), hacim ağırlıklı ortalama parçacık boyutu (D[4,3]) ve mikrokapsüllerin ağırlıklı olarak sahip oldukları boyut değerleri verilmiştir. Şekil 5.44’de PVA/jelatin duvar oranlarına sahip, n-eykosan çekirdekli mikrokapsül 25-28’e ait mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutları 7.07-57.71 µm aralığında değişmektedir. Şekil 5.45’de ise yine PVA/Jelatin duvar oranlarına sahip olan ve n-hekzadekan içeren mikrokapsül 29-32’ye ait kapsüllerin parçacık boyutları 10.93-70.11 µm aralığında değişmektedir. Son olarak Şekil 5.46’da aynı duvar yapılarına sahip n-oktadekan içeren mikrokapsül 33-36’ya ait ortalama parçacık boyutları ise 10.33-59-66 µm aralığında değişmektedir. Tabloda verilen değerler ve boyut dağılım diyagramları incelendiğinde PVA/jelatin duvar yapılı ve n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan içeren mikrokapsül 25-36’ya ait hem ortalama parçacık boyutunun hem de boyut dağılımlarının uygun boyutlara sahip oldukları sonucuna ulaşılmaktadır.

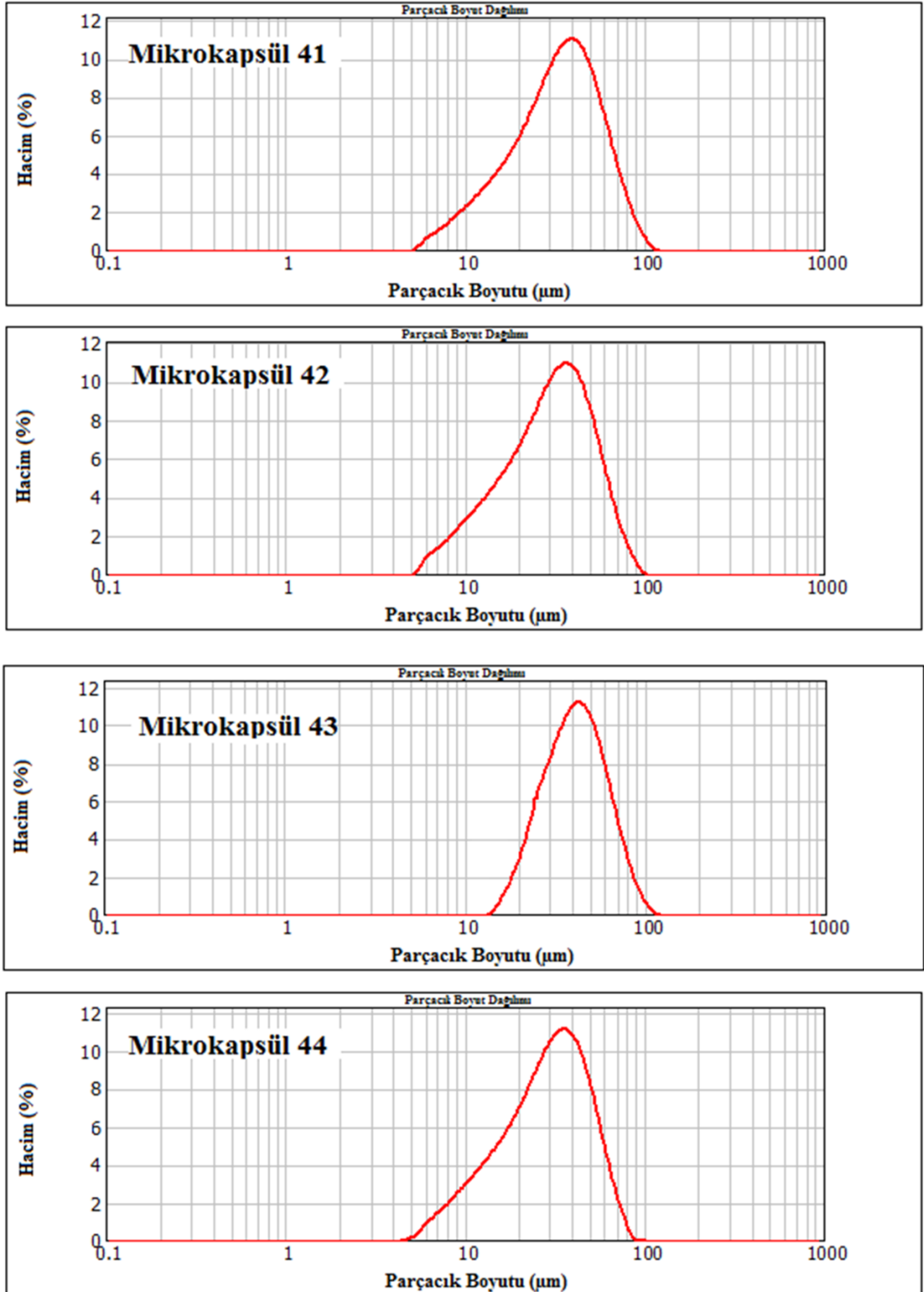
Çizelge 5.7. PVA/Jelatin duvar yapılı parafin (n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan) içerikli mikrokapsül 25-36’ya ait parçacık boyutları.

Mikrokapsül	d10 [µm]	d50 [µm]	d90 [µm]	D[3,2] µm	D[4,3] µm
Mikrokapsül 25	7.07	21.87	57.71	16.37	29.12
Mikrokapsül 26	7.55	21.58	54.51	16.00	27.44
Mikrokapsül 27	7.46	22.00	52.93	15.93	27.79
Mikrokapsül 28	7.50	22.52	53.77	16.10	29.34
Mikrokapsül 29	13.10	38.15	70.11	27.01	40.49
Mikrokapsül 30	11.52	35.43	65.18	24.50	37.32
Mikrokapsül 31	11.24	34.78	63.67	23.98	36.51
Mikrokapsül 32	10.93	33.93	61.54	23.33	35.38
Mikrokapsül 33	10.50	32.81	58.90	22.41	33.99
Mikrokapsül 34	10.62	33.13	59.66	22.66	34.39
Mikrokapsül 35	10.33	32.35	58.17	22.08	33.54
Mikrokapsül 36	10.42	32.59	58.34	22.23	33.69

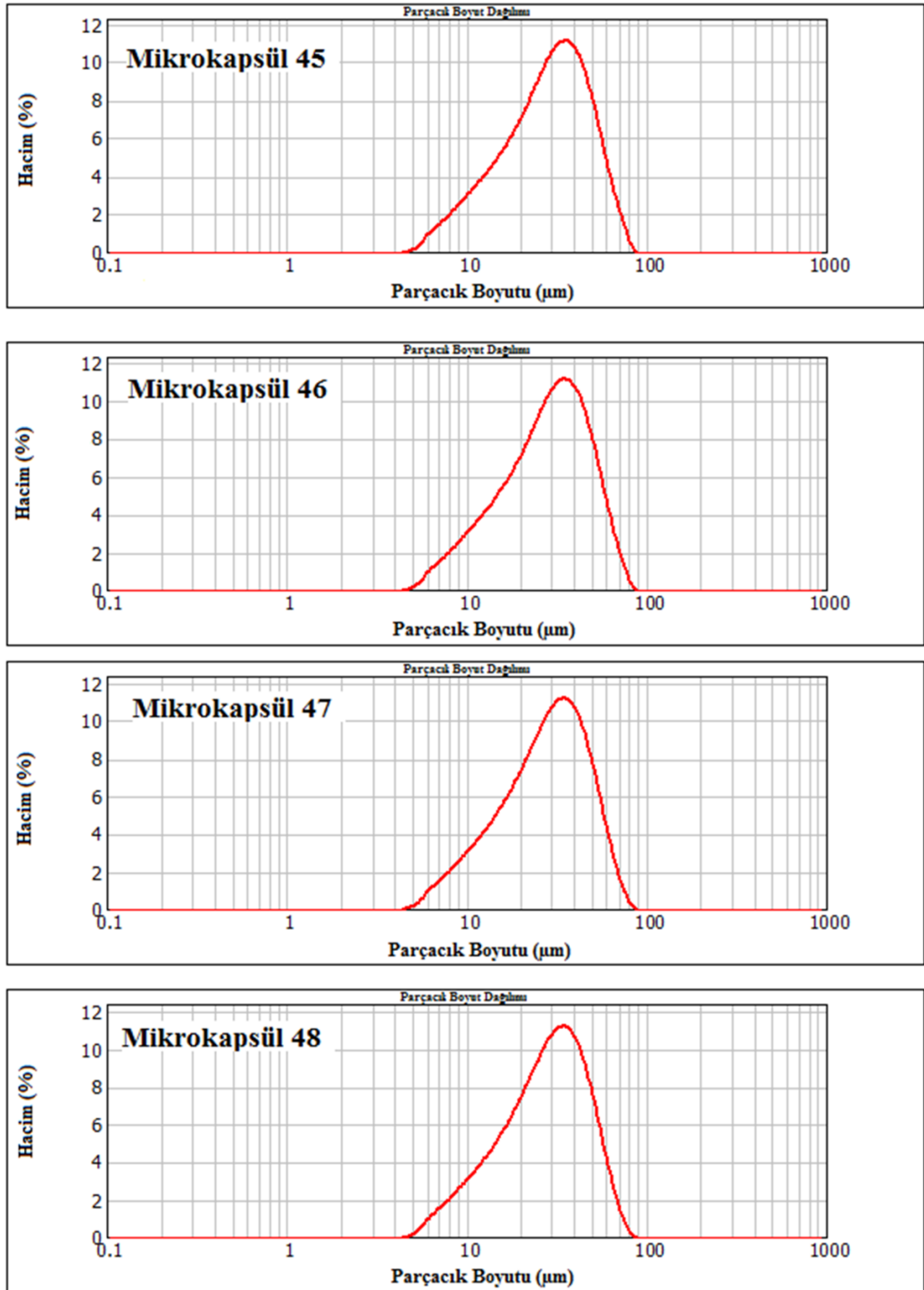
Şekil 5.47-5.49’da farklı yüzey aktif maddeleri, Kitosan/PVA duvar yapılı farklı parafin (n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan) içerikli mikrokapsül 37-40’a ait parçacık boyutu dağılım diyagramları yer almaktadır. Şekil 5.47’de Kitosan/PVA duvarlı, n-eykosan çekirdekli Span 20, Tween 20, Tween 40 ve Tween 80 kullanılarak üretilmiş olan mikrokapsül 37-40’ın parçacık boyutu dağılım diyagramı yer almaktadır. Span 20 kullanılarak üretilimi gerçekleştirilen mikrokapsül 37 için ortalama parçacık boyutu 34.23 μm , ağırlıklı olarak parçacık boyut dağılımı ise 25-60 μm arasında değişmektedir. Tween 20 kullanılarak üretilmiş mikrokapsül 38’e ait parçacık boyut diyagramı incelendiğinde, mikrokapsüllerin ortalama 38.56 μm boyuta sahip olduğu ve parçacık boyutlarının ağırlıklı olarak 20-80 μm arasında değiştiği belirlenmiştir. Tween 40 kullanılarak üretilmiş, n-eykosan çekirdekli mikrokapsül 39 için ortalama parçacık boyutu 35.76 μm , ağırlıklı boyut dağılım aralığı 25-70 μm olarak belirlenmiştir. Son olarak Tween 80 kullanılarak üretilmiş mikrokapsül 40 için ise ortalama parçacık boyutu 32.72 μm , ağırlıklı parçacık dağılım aralığı 20-60 μm arasında değişmektedir (Şekil 5.47). Şekil 5.48’de ise farklı yüzey aktif maddeleri kullanılarak üretilmiş Kitosan/PVA duvarlı, n-hekzadekan çekirdekli mikrokapsül 41-44’e ait parçacık boyutu dağılım diyagramları verilmiştir. Partikül boyut analizi sonucuna göre, mikrokapsüllerin sırasıyla 33.54 μm , 30.41 μm , 29.79 μm ve 29.29 μm ortalama parçacık boyutuna sahip oldukları tespit edilmiştir. Ağırlık parçacık boyutu dağılım aralığı ise mikrokapsül 41-44 için 15-60 μm olarak belirlenmiştir. Şekil 5.49’da ise farklı yüzey aktif maddeleri kullanılarak üretilmiş Kitosan/PVA duvarlı, n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül 45-48’e ait parçacık boyutu dağılım diyagramları verilmiştir. Analiz sonucuna göre, mikrokapsüllerin sırasıyla 29.06 μm , 28.87 μm , 28.39 μm ve 28.20 μm ortalama parçacık boyutuna sahip oldukları tespit edilmiştir. Ağırlık parçacık boyutu dağılım aralığı ise mikrokapsüller için 15-50 μm aralığında belirlenmiştir.



Şekil 5.47. Kitosan/PVA/n-eykosan mikrokapsül 37-40'a ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.



Şekil 5.48. Kitosan/PVA/n-hekzadekan mikrokapsül 41-44'e ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.



Şekil 5.49. Kitosan/PVA/n-oktadekan mikro kapsül 45-48'e ait parçacık boyutu dağılım diyagramları.

Çizelge 5.8’de Kitosan/PVA duvar yapılı, farklı parafin (n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan) içerikli ve farklı yüzey aktif madde kullanılarak üretilen mikrokapsül 37-48’e ait ölçülen ortalama parçacık boyutu (d_{50}), yüzey ağırlıklı ortalama parçacık boyutu ($D[3,2]$), hacim ağırlıklı ortalama parçacık boyutu ($D[4,3]$) ve mikrokapsüllerin ağırlıklı olarak sahip oldukları boyut değerleri verilmiştir. Şekil 5.47’de Kitosan/PVA duvar oranlarına sahip, n-eykosan çekirdekli mikrokapsül 37-40’a ait mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutları 11.04-77.46 μm aralığında değişmektedir. Şekil 5.48’de Kitosan/PVA duvar yapılı ve n-hekzadekan çekirdek içeren mikrokapsül 41-44’e ait kapsüllerin parçacık boyutları 11.60-62.62 μm aralığında değişmektedir. Son olarak şekil 5.49’da aynı duvar yapılarına sahip n-oktadekan içeren mikrokapsül 45-48’e ait ortalama parçacık boyutları ise 11.37-52.93 μm aralığında değişmektedir. Tabloda verilen değerler ve boyut dağılım diyagramları incelendiğinde Kitosan/PVA duvar yapılarına sahip ve n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan içeren mikrokapsül 37-48’e ait hem ortalama parçacık boyutu hem de boyut dağılımları açısından uygun boyutlara sahip oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

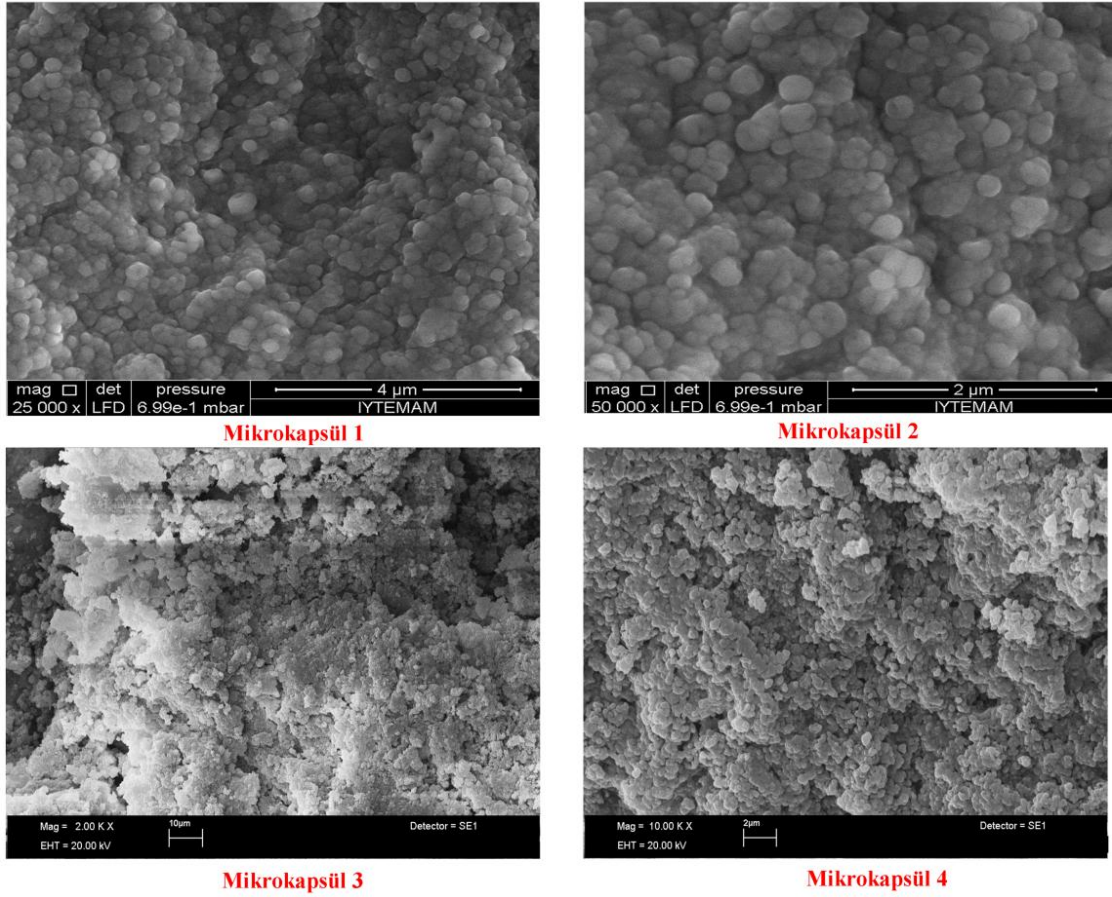
Çizelge 5.8. Kitosan/PVA duvar yapılı parafin (n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan) içerikli mikrokapsül 37-48’e ait parçacık boyutları.

Mikrokapsül	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	$D[3,2]$ μm	$D[4,3]$ μm
Mikrokapsül 37	11.04	34.23	62.13	23.54	35.72
Mikrokapsül 38	14.73	38.56	77.46	29.01	42.88
Mikrokapsül 39	13.94	35.76	69.15	27.18	89.20
Mikrokapsül 40	13.04	32.72	60.03	25.10	35.06
Mikrokapsül 41	13.29	33.54	62.62	25.67	26.23
Mikrokapsül 42	11.95	30.41	56.45	23.29	32.71
Mikrokapsül 43	11.73	29.79	54.56	22.77	31.81
Mikrokapsül 44	11.60	29.29	53.34	22.46	31.20
Mikrokapsül 45	11.52	29.06	52.93	22.30	30.94
Mikrokapsül 46	11.46	28.87	52.51	22.16	30.72
Mikrokapsül 47	11.41	28.39	51.44	21.92	30.21
Mikrokapsül 48	11.37	28.20	50.99	21.80	29.99

5.1.4. Mikrokapsüllerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları

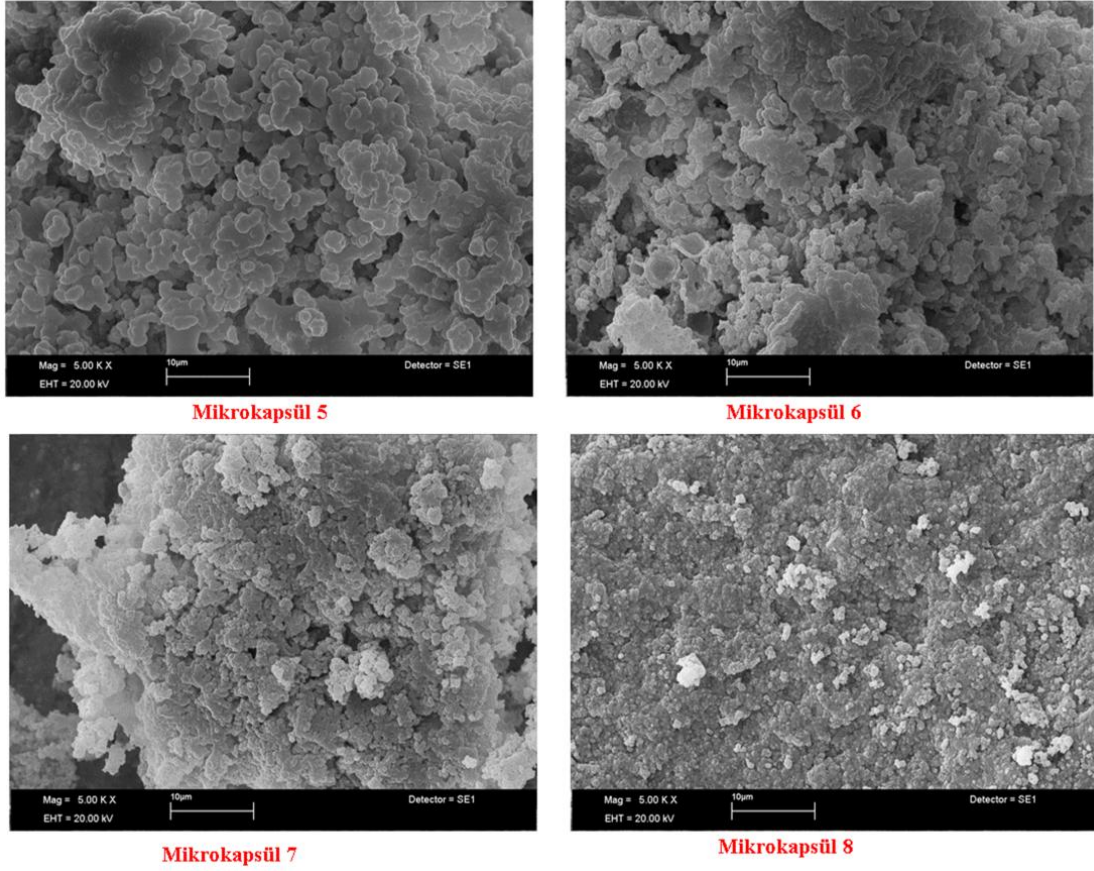
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) maddelerin yüzey özelliklerini mikro ve nano boyutta belirlemek için kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu tez çalışmasında, üç farklı duvar maddesi kullanılarak üretilen n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan çekirdek maddesi içeren 48 farklı mikrokapsülün morfolojisini incelemek için elektron mikroskobu görüntüleri incelenmiştir.

Şekil 5.50’de sırasıyla Span 20 ve Tween 20 yüzey aktif madde kullanılarak üretilmiş farklı duvar oranlarında kitosan/sodyum slginat duvarlı ve n-eykosan çekirdekli mikrokapsül 1-4’e ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, mikrokapsüllerin küresel formda tanecikli yapıda oldukları ve tanecik boyutlarının homojen olduğu açıkça görülmektedir. SEM görüntülerine göre mikrokapsüllerin tanecik boyutlarının 1 µm’nin altında nanoboyutlarda olduğu da görülmektedir. Parçacık boyutu ölçüm sonuçlarına göre söz konusu kapsüllerin ortalama boyutlarının yaklaşık 19-34 µm civarında olduğu belirlenmiştir. Ölçülen parçacık boyutu değerleri ile SEM görüntülerinde belirlenen parçacık boyutu değerleri arasındaki farkın nano boyutlu malzemelerin artan yüzey alanından dolayı kümelenme eğilimi göstermelerinden kaynaklanabileceği sonucuna ulaşılmıştır.



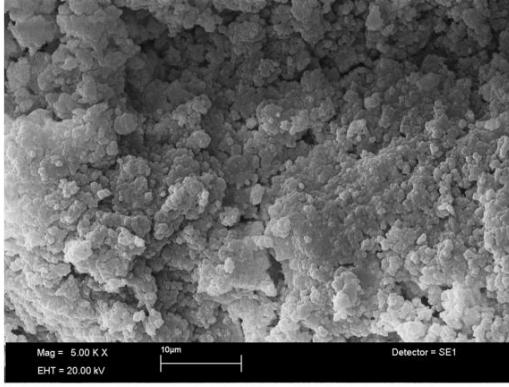
Şekil 5.50. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül 1-4'e ait SEM görüntüsü (Aksoy ve Alkan, 2013; Aksoy ve Alkan, 2014)

Şekil 5.51'de sırasıyla Tween 40 ve Tween 80 yüzey aktif maddeleri kullanılarak üretilmiş, farklı polimer oranında kitosan/sodyum alginat/ duvar yapısına ve n-eykosan çekirdeğe sahip mikrokapsül 5-8'e ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül 5-8 mikrokapsüllerinin tanecikli yapıda ve küresel bir morfolojiye sahip oldukları açıkça görülmektedir. Bunların yanı sıra SEM görüntülerine göre, parçacık boyutu ölçüm sistemi ile tespit edilen μm (9.12-14.89 μm aralığında değişen) boyutların aksine, mikrokapsüllerin birkaç μm ve altı boyutlarda oldukları ve homojen boyut dağılımlarına sahip oldukları görülmektedir.

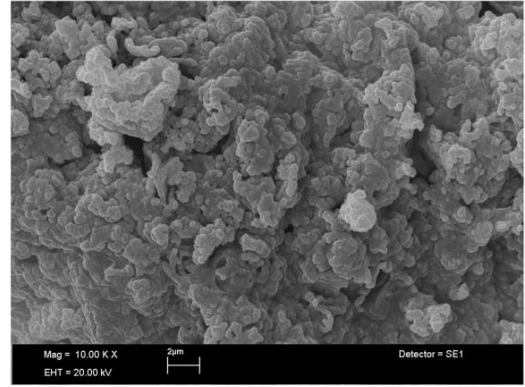


Şekil 5.51. Kitosan/sodyum alginat/n-eykosan mikrokapsül 5-8'e ait SEM görüntüsü

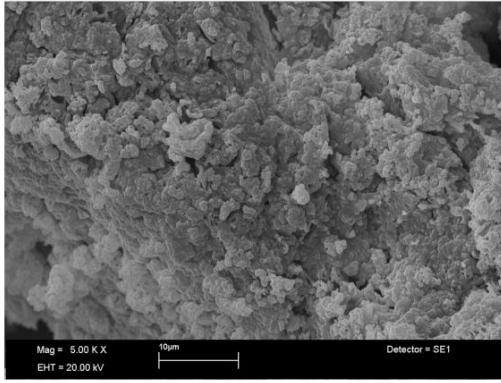
Şekil 5.52'de ise sırasıyla Span 20 ve Tween 20 kullanılarak üretilmiş kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 9-12'ye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, mikrokapsüllerin tanecikli yapıda ve küresel bir morfolojiye sahip oldukları açıkça görülmektedir. SEM görüntüleri üzerinde verilen boyut skalası dikkate alındığında ise oluşan küresel taneciklerin nano boyutlarda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kapsül taneciklerinin homojen boyut dağılımı sergiledikleri dikkat çekmektedir.



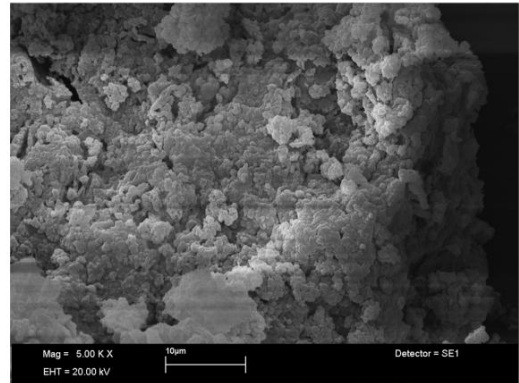
Mikroapsül 9



Mikroapsül 10



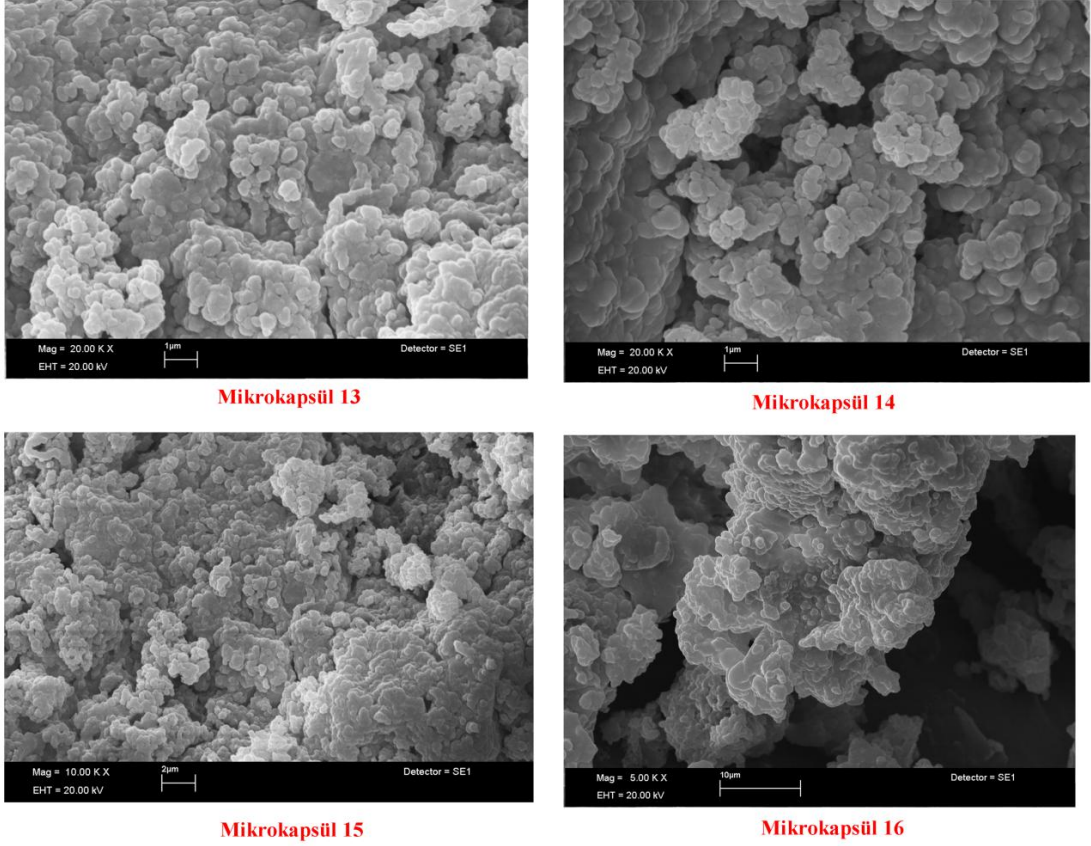
Mikroapsül 11



Mikroapsül 12

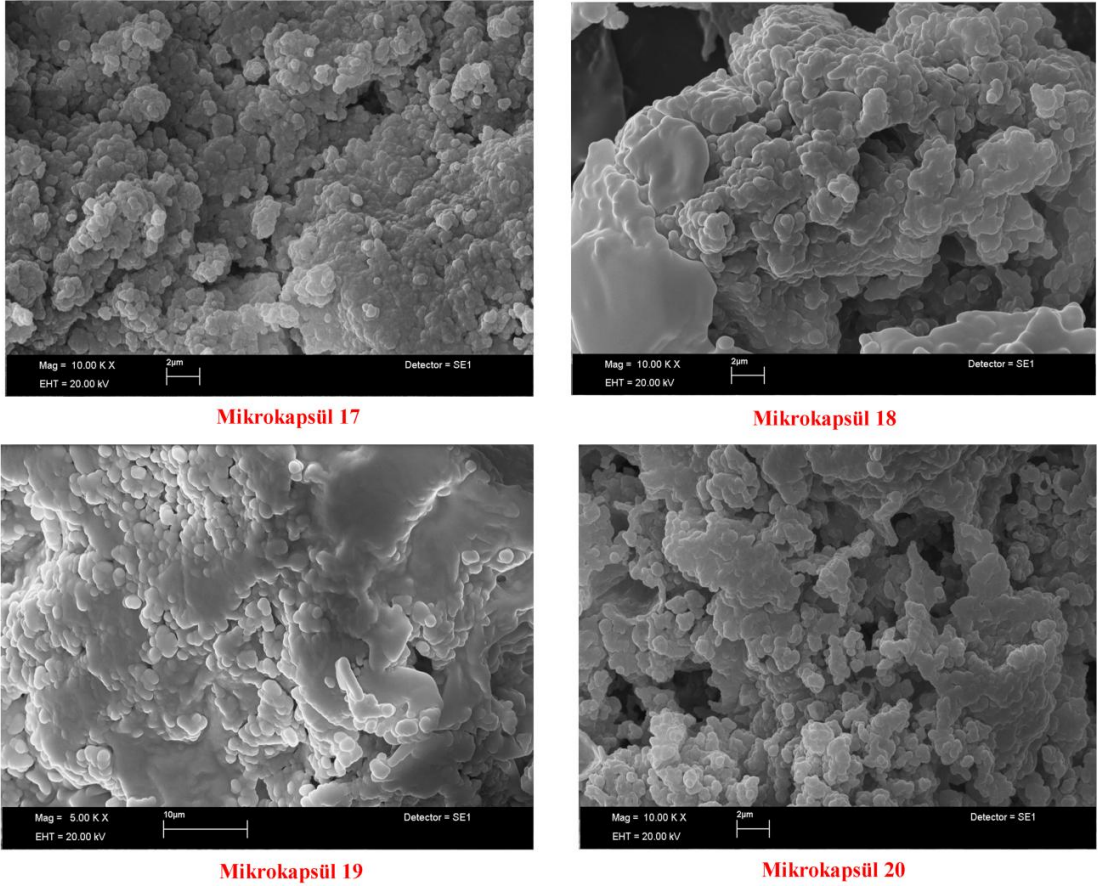
Şekil 5.52. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikroapsül 9-12'ye ait SEM görüntüsü

Şekil 5.53'de ise sırasıyla Tween 40 ve Tween 80 kullanılarak üretilen kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikroapsül 13-16'ya ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde verilen SEM görüntüleri incelendiğinde kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikroapsüllerinin mikroapsül 16 hariç küresel yapılı, homojen boyut dağılımı sergileyen taneciklerden oluştuğu görülebilmektedir. Bunların yanı sıra yine SEM görüntülerine göre mikroapsüllerin nano boyutlarda oldukları görülmektedir.



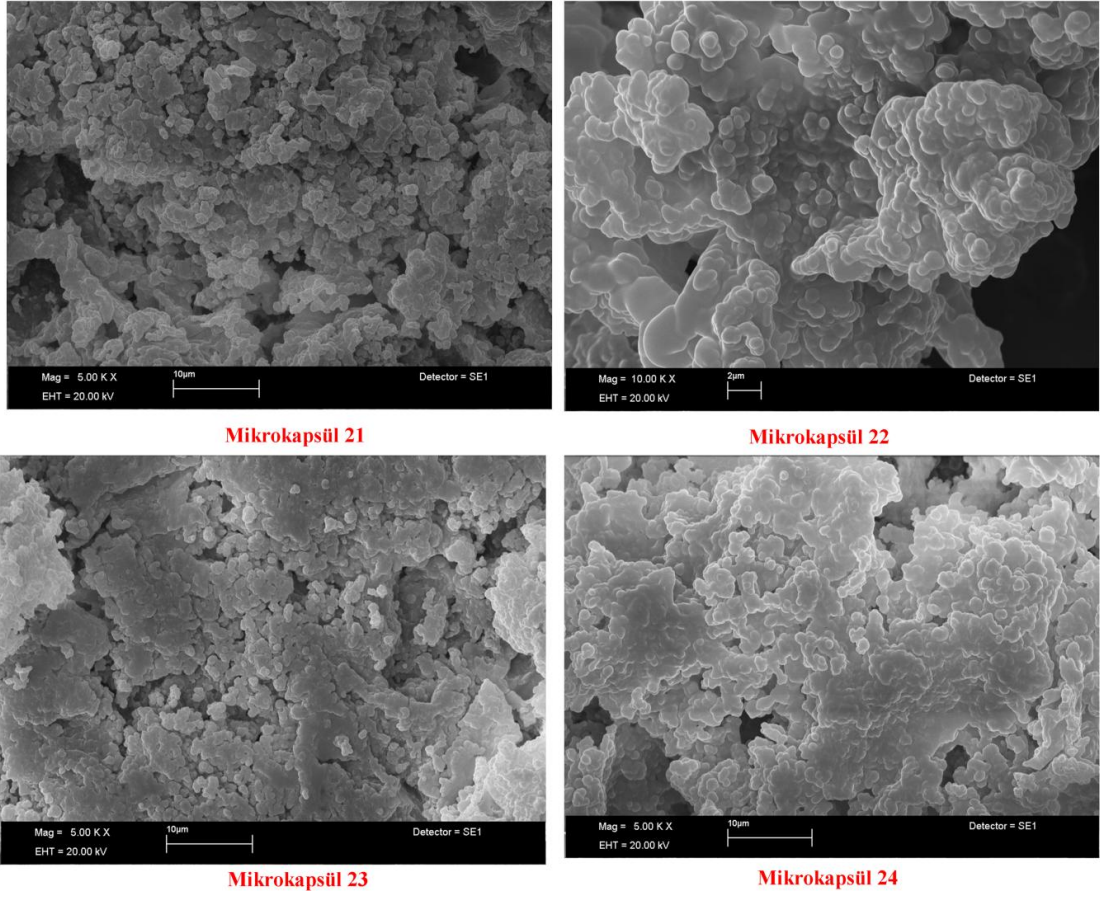
Şekil 5.53. Kitosan/sodyum alginat/n-hekzadekan mikrokapsül 13-16'ya ait SEM görüntüsü

Şekil 5.54'de ise sırasıyla çalışmada üretilen kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 17-20'ye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Çalışmada mikrokapsül 17 ve 18 üretimi için Span 20, mikrokapsül 19 ve 20 için ise Tween 20 yüzey aktif maddeleri kullanılmıştır. Şekilde verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsüllerin küresel morfolojili tanecikli yapıda olduğu ve tanecik boyutlarının $1\ \mu\text{m}$ 'nin altına olduğu sonuçlarına ulaşılmaktadır. Ancak mikrokapsül 18 ve 19 mikrokapsüllerinin SEM görüntüleri incelendiğinde tanecikli yapı oluşumu görülmesine rağmen kapsüllenmemiş polimer kalıntılarının veya bozunmuş kapsül yapılarının varlığı da dikkat çekmektedir. Bu durumun mikrokapsüllerin üretimi sonrası nötürleştirme işleminin yetersiz olması nedeniyle kuruma sırasında kapsüllerin yapışmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



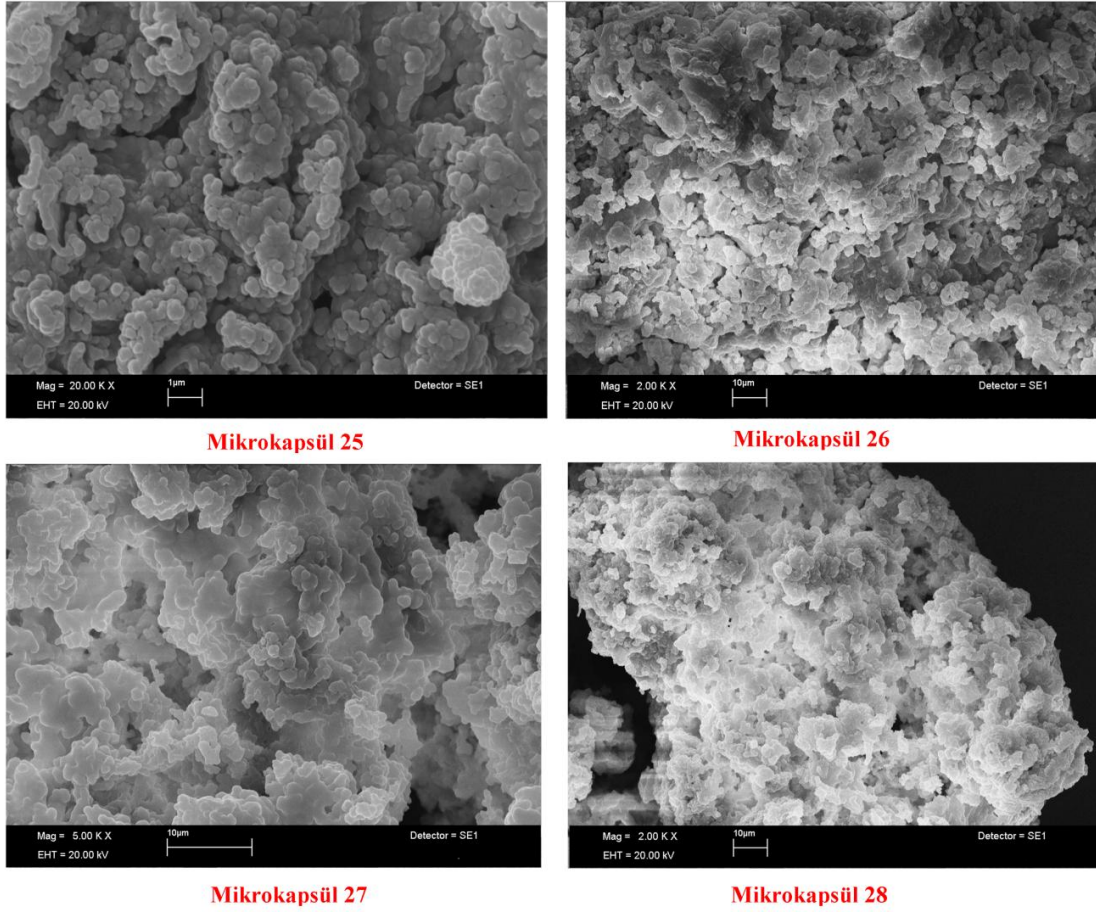
Şekil 5.54. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 17-20'ye ait SEM görüntüsü

Şekil 5.55'de ise sırasıyla Tween 40 ve Tween 80 kullanılarak üretilmiş, iki farklı duvar polimer oranlı, kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan yapıli mikrokapsüllere (mikrokapsül 21-24) ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, sırasıyla Tween 40 ve Tween 80 kullanılarak 1:2 duvar oranında üretilmiş kitosan/sodyum alginat duvarlı mikrokapsül 21 ve 23 mikrokapsüllerinin tanecikli yapıda, küresel morfolojiye sahip oldukları açıkça görülmektedir. Duvar oranı 1:1 ve aynı yüzey aktif madde kullanılarak üretilen mikrokapsül 22 ve 24 mikrokapsüllerinin SEM görüntüleri incelendiğinde ise tanecikli yapı oluşumu görülmesine rağmen, küresel morfolojide bozunmalar görülmektedir. SEM görüntülerinden ayrıca tanecik boyutlarının genellikle birkaç μm ve altında olduğu ve boyut dağılımlarının ise homojen olduğunu söylemek mümkün olacaktır.



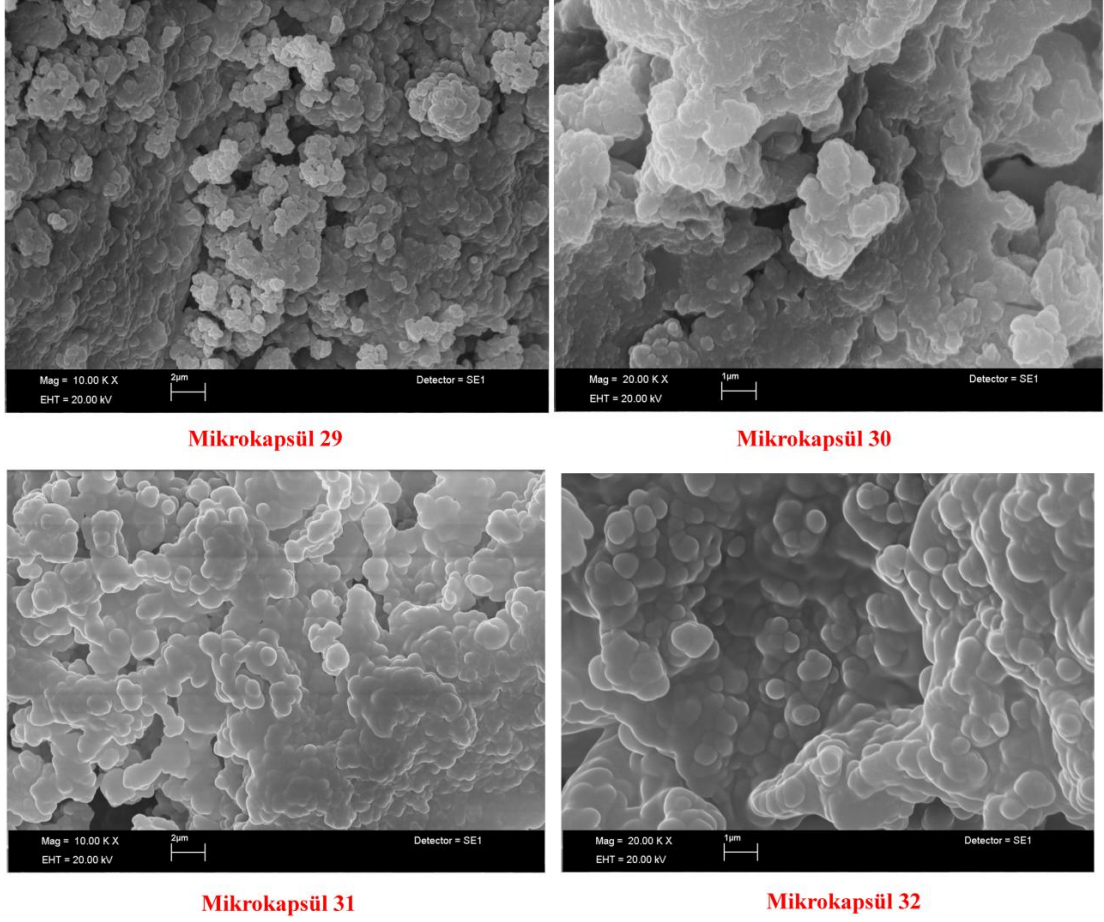
Şekil 5.55. Kitosan/sodyum alginat/n-oktadekan mikrokapsül 21-24'e ait SEM görüntüsü

Bu bölümde ise farklı tür yüzey aktif maddeler kullanılarak üretilmiş, PVA/jelatin duvarlı, n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan çekirdekli mikrokapsüllere (mikrokapsül 25-36) ait SEM görüntüleri analiz edilmiştir. Şekil 5.56'da sırasıyla n-eykosan çekirdekli Span 20, Tween 20, Tween 40 ve Tween 80 kullanılarak üretilmiş mikrokapsül 25, mikrokapsül 26, mikrokapsül 27, ve mikrokapsül 28'e ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülere göre Span 20 kullanılarak üretilmiş PVA/jelatin/n-eykosan mikrokapsüller 25 nano boyutlu küresel taneciklerden oluşmaktadır. Ayrıca mikrokapsüllere ait parçacık boyutlarının birbirine çok yakın olduğu ve homojen boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Ancak Tween grubu yüzey aktif maddeler kullanılarak üretilen mikrokapsüllere ait SEM görüntülerinden küresel olmayan tanecikli kapsül yapısının mevcut olduğu bununla beraber yer yer tanecikli yapıda bozunmaların olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



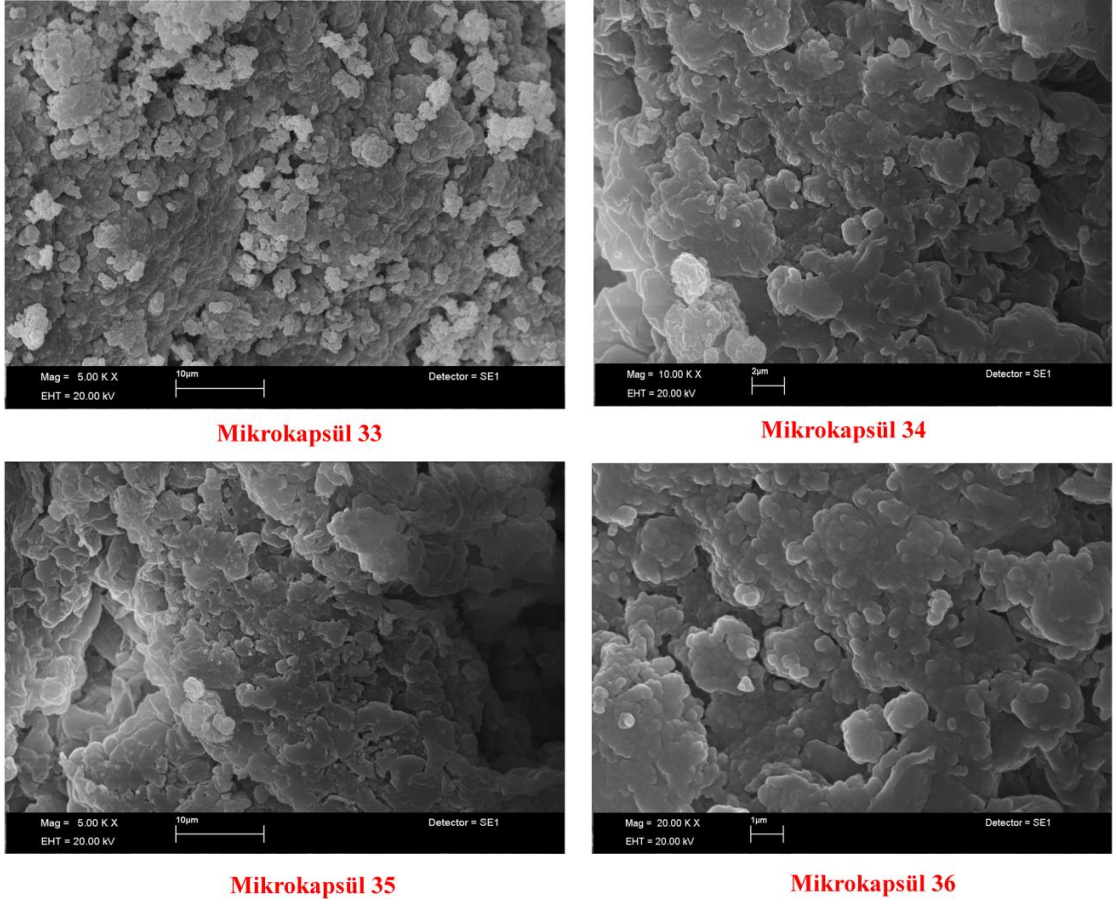
Şekil 5.56. PVA/jelatin/n-eykosan mikrokapsül 25-28'e ait SEM görüntüsü

Şekil 5.57'de ise sırasıyla çalışmada üretilen PVA/jelatin/n-hekzadekan mikrokapsül 29-32'ye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, PVA/jelatin/n-hekzadekan mikrokapsül 29, mikrokapsül 31 ve mikrokapsül 32 mikrokapsüllerinin küresel morfolojiye sahip tanecikli yapıda oldukları görülmektedir. Tween 20 kullanılarak üretilen mikrokapsül 30'a ait SEM görüntüsüne göretanecikli yapı oluşumuna rağmen küresel tancikli yapıda bozunmaların varlığı da dikkat çekmektedir. Görüntüler üzerinde verilen boyut skalasına göre ise mikrokapsül 31 hariç diğer kapsüllerin 1µm ve altı boyutlara sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 5.57. PVA/jelatin/n-hekzadekan mikrokapsül 29-32'ye ait SEM görüntüsü

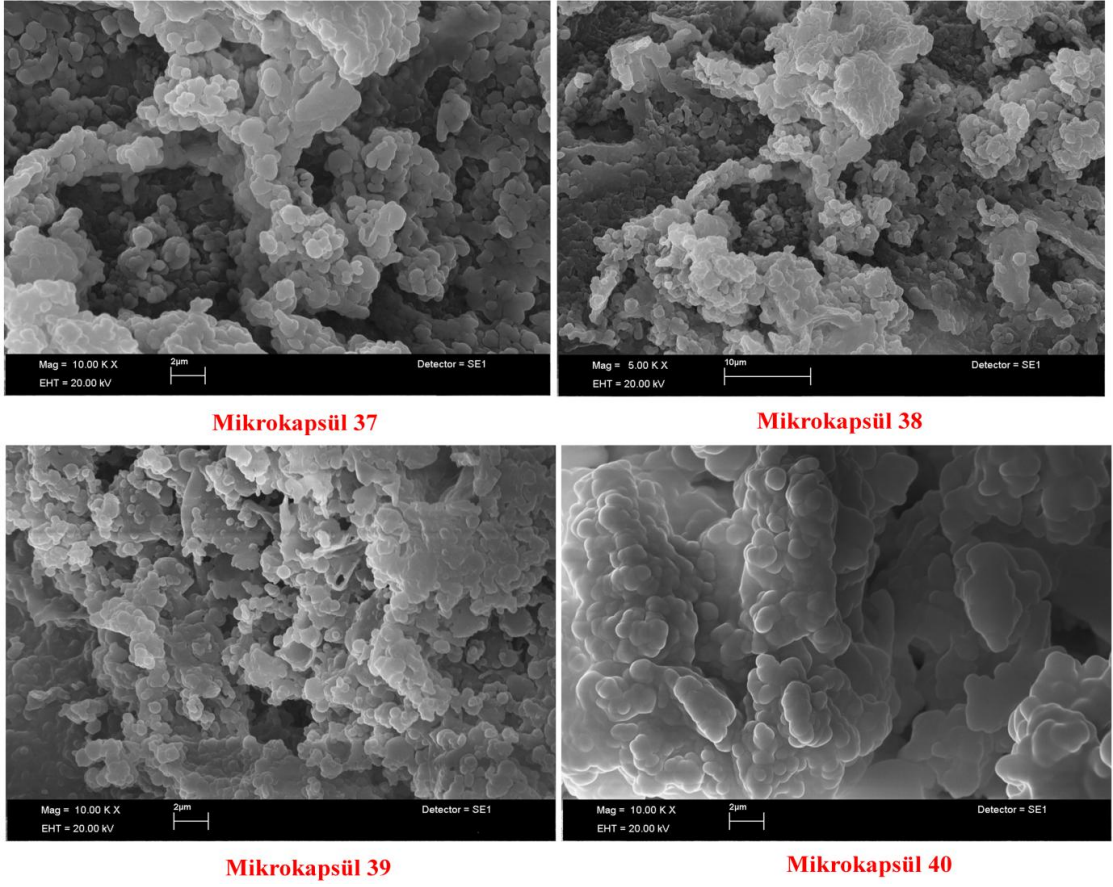
Şekil 5.58'de ise sırasıyla aynı duvar yapılı, çekirdek madde olarak n-oktadekan içeren mikrokapsül 33-36 mikrokapsüllerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde PVA/jelatin/n-oktadekan mikrokapsül 33 ve 36 mikrokapsüllerinin tanecikli yapıda ve küresel formda oldukları görülmektedir. PVA/jelatin/n-oktadekan mikrokapsül 34 ve 35 mikrokapsüllerinin SEM görüntüleri incelendiğinde ise tanecikli yapı oluşumu görülürken kümeleşme eğilimi ve morfolojik bozunmalar da görülmektedir.



Şekil 5.58. PVA/jelatin/n-oktadekan mikrokapsül 33-36'ya ait SEM görüntüsü

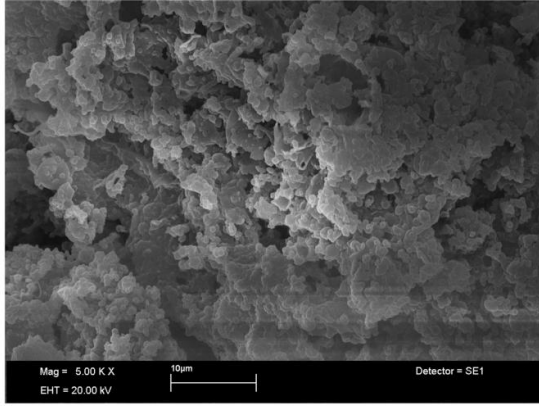
Bu bölümde Kitosan/PVA duvarlı, n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan çekirdekli, farklı tür yüzey aktif madde kullanılarak üretilmiş mikrokapsüllere ait SEM görüntüleri incelenmiştir.

Şekil 5.59'da sırasıyla Kitosan/PVA/n-eykosan yapılı mikrokapsül 37-40'a ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde verilen SEM görüntüleri incelendiğinde Kitosan/PVA/n-eykosan mikrokapsüllerin tanecikli yapıda, küresel forma sahip oldukları görülmektedir. Ancak özellikle mikrokapsül 39'a ait SEM görüntüsünde küresel tanecikli kapsül yapısının oluşumuna ilave olarak yer yer tanecikli yapının oluşmadığı polimer parçacıklarının varlığı da görülmektedir. Ayrıca üretilen kapsüllerin 1 µm'nin altında nano boyutlarda olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

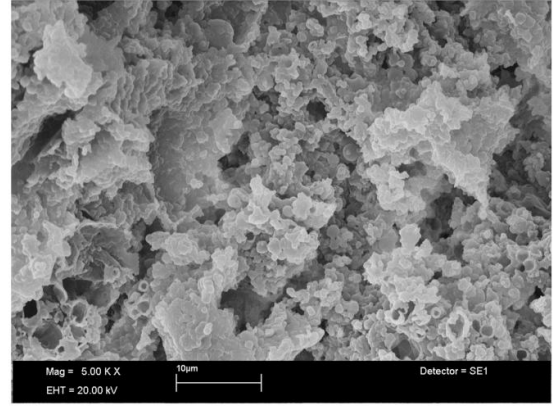


Şekil 5.59. Kitosan/PVA/n-eykosan mikrokapsül 37-40'a ait SEM görüntüsü

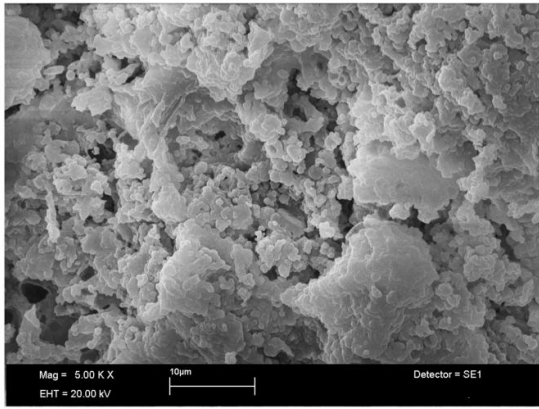
Şekil 5.60'da ise Span 20, Tween 20, Tween 40 ve Tween 80 yüzey aktif maddeler kullanılarak üretilmiş Kitosan/PVA/n-hekzadekan mikrokapsül 41-44'e ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde verilen SEM görüntüleri incelendiğinde mikrokapsüllerinin tanecikli yapıda, küresel formda ve homojen nano boyutlarda olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



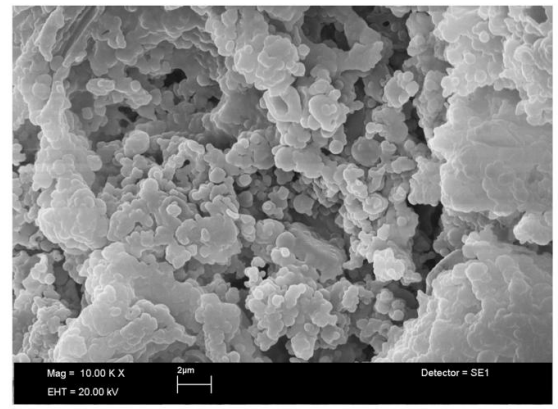
Mikro kapsül 41



Mikro kapsül 42



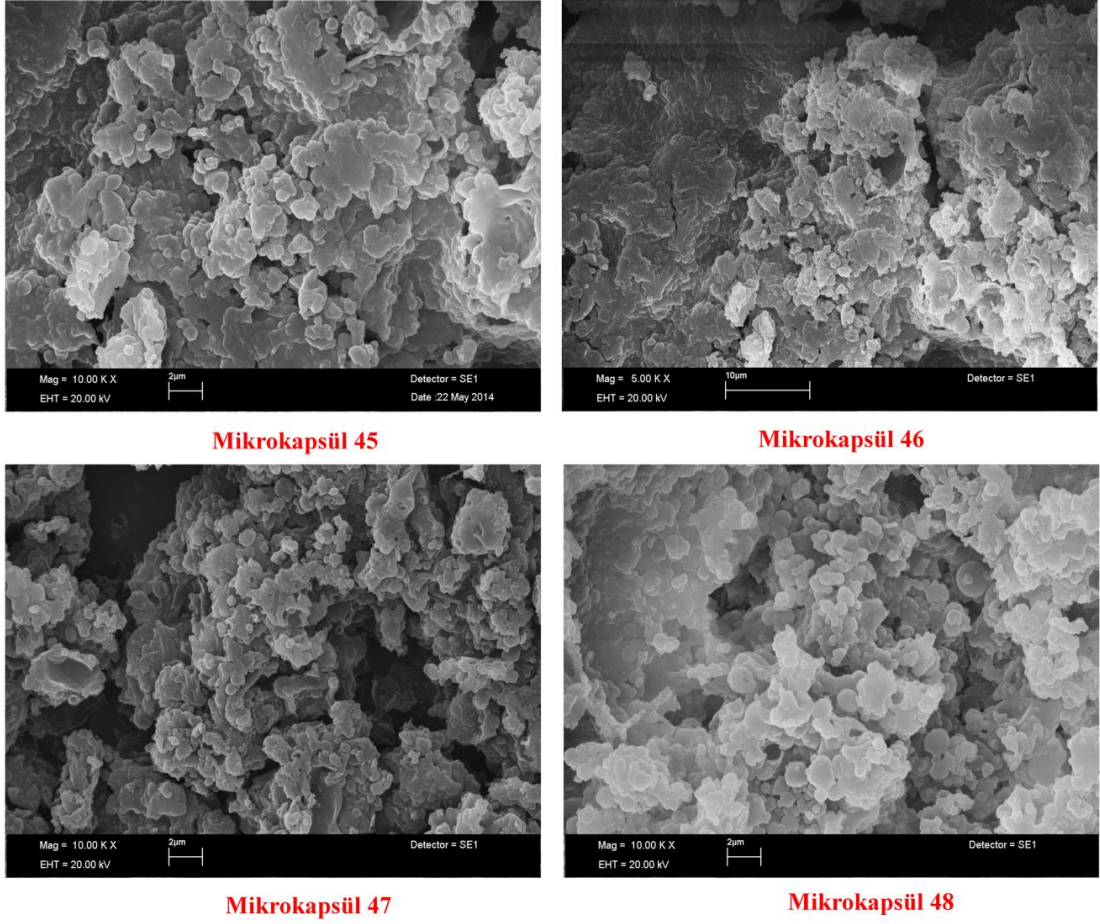
Mikro kapsül 43



Mikro kapsül 44

Şekil 5.60. Kitosan/PVA/n-hekzadekan mikro kapsül 41-44'e ait SEM görüntüsü

Şekil 5.61'de ise çekirdek madde olarak n-oktadekan içeren Kitosan/PVA duvarlı mikro kapsül 45-48'e ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, mikro kapsüllerinin tanecikli yapıda, küresel morfolojiye sahip oldukları görülmektedir. Ancak Tween 40 yüzey aktif maddesi kullanılarak üretilen mikro kapsül 47'ye ait SEM görüntüsünde küresel tanecikli kapsül yapısı oluşumuna ilave olarak kapsül oluşumunun gerçekleşmediği polimer parçalarının varlığı da dikkat çekmektedir.



Şekil 5.61. Kitosan/PVA/n-oktadekan mikrokapsül 45-48'e ait SEM görüntüsü

Çalışmada üretilen mikrokapsüllerin genel olarak SEM görüntüleri incelendiğinde mikrokapsüllerin küresel yapıya ve homojen boyut dağılımına sahip oldukları görülürken tanecikli mikrokapsül oluşumu gözlenmesine rağmen bazı mikrokapsüllerin küresel morfolojilerinde bozulmaların meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca SEM görüntülerinde mikrokapsül oluşumunun gerçekleşmediği polimer parçacıkları da görülmektedir. SEM görüntüleri mikrokapsüller yıkanıp kurutulduktan sonra alınmaktadır. Bazı SEM görüntülerinde tespit edilen farklı mikrokapsül şekil ve yapısı arasındaki farklılık mikrokapsüllerin kurutulmaları sırasında birbirlerine tutunmalarından ve kümeleşmelerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Ancak süreç sonucunda üretilen kapsüller tanecikli yapıda toz halinde elde edilmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kompleks koaservasyon metodu kullanılarak ısı enerjisi depolama malzemesi olarak kullanılmak üzere faz değiştiren madde içeren mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen mikrokapsüller içerdikleri faz değiştiren maddenin sabit bir sıcaklık aralığında erimesi ve tam tersi durumda katılaşması sırasında ısı soğurup depolamakta ve yaymaktadırlar. Bu özellikleri ile ısı depolama özellikli mikrokapsüller solar enerji sistemlerinde, binalarda iklimlendirme ve ısıtma sistemlerinde, gıda paketlerinde, organ nakil araçlarında, tekstil ürünlerinde vb pek çok alanda ve üründe ısı konforu geliştirme, koruma, ısı düzenleme gibi amaçlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı alanlarda kullanılmak üzere tasarlanmış ısı depolama özellikli mikrokapsüller için en önemli karakteristik özellikler ısı depolama/yayma sıcaklık ve kapasitesi, ortalama parçacık boyutu ve boyut dağılımı, termal ve mekanik stabilite ve morfolojik özelliklerdir. Isı depolama özellikli mikrokapsüller açısından önemli olan diğer bir özellik ise mikrokapsüllerin polimerik duvar yapılarının kimyasal olarak reaktif özellik gösterip göstermemesidir. Bu amaçla bu projede yapısında, hidroksil, amin, karboksil grubu vb. kimyasal olarak reaktif gruplar bulunan sentetik polimerler ve biyoyumlu doğal polimerler kullanılarak parafin esaslı faz değiştiren maddelerin mikrokapsüllenmesi gerçekleştirilmiştir. Böylece farklı uygulama alanları için hem ısı depolama özellikli hem de kimyasal olarak taşıyıcı malzemeye tutunabilme özelliğine sahip farklı tür parafinler içeren farklı tür duvarlı mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, kitosan, sodyum alginat, jelatin ve polivinil alkol polimerleri kullanılarak n-eykosan, n-oktadekan ve n-hekzadekan duvarlı mikrokapsüller kompleks koaservasyon metodu ile üretilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

- ✓ Çalışmada farklı tür yüzey aktif madde kullanılarak üretilen kitosan/sodyum alginat duvarlı, n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan çekirdekli ilk 24 mikrokapsüllere ait DSC analiz sonuçlarına göre, n-eykosan çekirdekli mikrokapsüllerin ısı depolama kapasiteleri 175.90-87.46 J/g aralığında, ısı yayma kapasiteleri ise -172.38-83.90 J/g aralığında değişmektedir. Aynı duvar yapılı n-hekzadekan çekirdekli mikrokapsüllerin ısı depolama kapasiteleri 111.21-35.85 J/g aralığında, ısı yayma kapasiteleri ise -85.27-15.86 aralığında değişmiştir. DSC analizi

sonuçlarına göre ayrıca söz konusu mikrokapsüller içinde Span 20 kullanılarak üretilmiş 1:1 duvarlı kapsülde katılaşması sırasında akma (faz ayrımı) gözlenmiştir. Çekirdek madde olarak n-oktadekan kullanıldığı durumda ise mikrokapsüllerin ısı depolama kapasiteleri 148.57-16.73 J/g aralığında, ısı yayma kapasiteleri -137.26-23.12 J/g aralığında değişmektedir. Kitosan/sodyum alginat duvarlı kapsüller için kullanılan polimerlerin oranlarındaki değişime bağlı olarak mikrokapsüllerde ısı depolama kapasitesi değişmiştir. Kitosan/sodyum alginat oranı 1:2 kullanıldığında genellikle daha yüksek ısı depolama kapasitelerine ulaşılmıştır. Üretilen mikrokapsüllerin faz değiştirme sıcaklık aralıklarına bakıldığında, farklı tür parafinler için farklı eğilimler tespit edilmiştir. Yüzey aktif maddelerin değişimine bağlı olarak kapsül ısı depolama/yayma sıcaklıklarındaki değişime bakıldığında özellikle n-eykosan çekirdek için fark tespit edilmez iken n-hekzadekan ve n-oktadekan için fark ortaya çıkmıştır. Öte yandan kapsül duvar polimer oranlarındaki değişime göre faz değiştirme kapasitesinin yanında faz değiştirme sıcaklıklarında da fark ortaya çıkmıştır. Bu grup mikrokapsüller için en yüksek entalpi değerlerinin genellikle Span20, Tween 40 ve Tween 80 yüzey aktif maddeler kullanıldığında elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır. Kitosan/sodyum alginat duvarlı mikrokapsüllerin parçacık boyutu analizi ve SEM görüntünden elde edilen bulgulara göre kapsüllerin genellikle küresel morfolojili, homojen boyut dağılımına sahip oldukları belirlenmiştir. SEM analizi sonucuna göre üretilen tüm kapsüller parçacık boyutlarının genellikle 1 µm'nin altında nano boyutlara sahip oldukları ancak parçacık boyutu analiz edici sisteme ait bulgulara göre kapsüllerin minimum 2.20-92.45 µm arasında değiştiği görülmektedir. SEM görüntülerinden belirlenen ve parçacık boyut analiz edici sistemde ölçülen parçacık boyutları arasındaki farkın, birkaç µm ve nano metre boyutlardaki kapsüllerin artan yüzey alanından dolayı kümelenmesinden ve parçacık boyutu analiz edici sistemde daha büyük tanecik gibi davranmasından kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır. FT-IR spektroskopisi analizi sonuçlarına göre mikrokapsül yapılarında hem çekirdek hem de duvar polimerlerin varlığı tespit edilmiştir.

- ✓ PVA/jelatin duvar yapılarına sahip, n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül 25-36'ya ait DSC analiz sonuçlarına göre, n-eykosan

çekirdekli mikrokapsüllerin ısı depolama kapasiteleri 132.94-64.13 J/g aralığında, ısı yayma kapasiteleri ise -127.82-45.16 J/g aralığında, n-hekzadekan çekirdekli mikrokapsüllerin ısı depolama kapasiteleri 121.29-26.07 J/g aralığında, ısı yayma kapasiteleri ise -108.65-22.08 aralığında ve n-oktadekan kullanıldığı mikrokapsüllerin ısı depolama kapasiteleri ise 134.70-53.14 J/g aralığında, ısı yayma kapasiteleri -126.54-48.12 J/g aralığında değişmektedir. DSC analizi sonuçlarına göre söz konusu mikrokapsüllerin faz değiştirme sıcaklık aralıklarına bakıldığında, farklı tür parafinler ve farklı yüzey aktif maddeler için farklı eğilimler gösterdiği tespit edilmiştir. Yüzey aktif maddelerin değişimine bağlı olarak kapsül ısı depolama/yayma sıcaklıklarındaki değişime bakıldığında n-eykosa çekirdekli, Tween 20, Tween 40 ve Tween 80 yüzey aktif maddeler kullanılarak üretilen mikrokapsüller (mikrokapsül 26-27-28) için yüksek entalpi değerlerinin elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır. Aynı duvar yapılı farklı yüzey aktif maddelerin kullanılarak n-hekzadekan çekirdek maddesi ile üretimi gerçekleştirilen mikrokapsüller (mikrokapsül 29-32) için yüksek entalpi değerlerinin Tween 40(mikrokapsül 31) ve Tween 80 (mikrokapsül 32) ile elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır. Son olarak aynı duvar yapılı farklı yüzey aktif maddeleri kullanılarak, n-oktadekan çekirdek maddesiyle üretilen mikrokapsül 33-36'nın mikrokapsül 33 dışında diğer kapsüllerde yüksek entalpi değerlerinin elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır. DSC analizi sonuçlarına göre ayrıca söz konusu mikrokapsüller içinde n-hekzadekan çekirdekli Tween 40 kullanılarak, n-oktadekan çekirdekli, Tween 20 ve Tween 40 kullanılarak üretilen kapsüllerde katılaşması sırasında akma (faz ayrımı) gözlenmiştir. PVA/Jelatin duvarlı mikrokapsüllerin parçacık boyutu analizi ve SEM görüntünden elde edilen bulgulara göre kapsüllerin genellikle küresel morfolojili, homojen boyut dağılımının yanı sıra küresel olmayan tanecikli kapsül yapısının ve yer yer tanecikli yapıda bozunmaların olduğu sonucuna ulaşılmıştır. SEM analizi sonuçlarına genel olarak bakıldığında kapsüllerin parçacık boyutlarının genellikle 1 µm'nin altında nano boyutlara sahip oldukları fakat parçacık boyutu analiz edici sisteme ait bulgulara göre kapsüllerin minimum 7.46-70.11 µm arasında değiştiği görülmektedir. Burada da SEM ve parçacık boyut analiz edici sistemde ölçülen parçacık boyutları arasındaki

farkın, birkaç μm ve nano metre boyutlardaki kapsüllerin artan yüzey alanından dolayı meydana gelen kümelenmenin ve parçacık boyutu analiz edici sistemde daha büyük tanecik gibi davranmasından kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır. FT-IR spektroskopisi analizi sonuçlarına göre mikrokapsül yapılarında hem duvar hem de çekirdek maddesinin varlığı tespit edilmiştir.

- ✓ Kitosan/PVA duvar yapılarına sahip, n-eykosan, n-hekzadekan ve n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül 37-48'e ait DSC analiz sonuçlarına göre, n-eykosan çekirdekli mikrokapsüllerin ısı depolama kapasiteleri 118.90-55.86 J/g aralığında, ısı yayma kapasiteleri ise -112.06-50.72 J/g aralığında, n-hekzadekan çekirdekli mikrokapsüllerin ısı depolama kapasiteleri 92.73-38.60 J/g aralığında, ısı yayma kapasiteleri ise -68.07-34.77 J/g aralığında ve n-oktadekan kullanıldığı mikrokapsüllerin ısı depolama kapasiteleri ise 89.39-35.37 J/g aralığında, ısı yayma kapasiteleri -88.44-33.56 J/g aralığında değişmektedir. DSC analizi sonuçlarına göre söz konusu mikrokapsüllerin faz değiştirme sıcaklık aralıklarına bakıldığında, farklı tür parafinler ve farklı yüzey aktif maddeler için farklı eğilimler gösterdiği tespit edilmiştir. Yüzey aktif maddelerin değişimine bağlı olarak kapsül ısı depolama/yayma sıcaklıklarındaki değişime bakıldığında n-eykosan çekirdekli, Tween 20, Tween 40 ve Tween 80 yüzey aktif maddeler kullanılarak üretilen mikrokapsüller (mikrokapsül 38-40) için yüksek entalpi değerlerinin elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır. Aynı duvar yapılı farklı yüzey aktif maddelerin kullanılarak n-hekzadekan çekirdek maddesi ile üretimi gerçekleştirilen mikrokapsüller (mikrokapsül 41-43) için yüksek entalpi değerlerinin elde edilemediği sonucuna ulaşılmıştır. Entalpi değerlerinde kapsüllerin akma gösterdiği görülmektedir. Son olarak aynı duvar yapılı farklı yüzey aktif maddeleri kullanılarak, n-oktadekan çekirdek maddesiyle üretilen mikrokapsül 45-48'in, mikrokapsül 45 dışında diğer kapsüllerde iyi ısı depolama kapasitesine sahip olduğu ve termal enerji depolama malzemesi olarak kullanılabileceğini söylemek mümkün olacaktır. DSC analizi sonuçlarına göre ayrıca söz konusu mikrokapsüller içinde n-hekzadekan çekirdekli Span20, Tween 40 kullanılarak üretilen kapsüllerde katılaşması sırasında akma (faz ayrımı) gözlenmiştir. Kitosan/PVA duvarlı mikrokapsüllerin parçacık boyutu

analizi ve SEM görüntünden elde edilen bulgulara göre kapsüllerin genellikle tanecikli yapıda homojen boyut dağılımının yanı sıra, küresel formda ve kapsül oluşumunun gerçekleşmediği polimer parçalarının varlığı da dikkat çekmektedir. SEM analizi sonuçlarına genel olarak bakıldığında ise kapsüllerin parçacık boyutlarının genellikle 1 µm'nin altında nano boyutlara sahip oldukları fakat parçacık boyutu analiz edici sisteme ait bulgulara göre kapsüllerin minimum 11.04-77.46 µm arasında değiştiği görülmektedir. Burada da SEM ve parçacık boyut analiz edici sistemde ölçülen parçacık boyutları arasındaki farkın, birkaç µm ve nano metre boyutlardaki kapsüllerin artan yüzey alanından dolayı meydana gelen kümelenmenin ve parçacık boyutu analiz edici sistemde daha büyük tanecik gibi davranmasından kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır. FT-IR spektroskopisi analizi sonuçlarına göre mikrokapsül yapılarında hem duvar hem de çekirdek maddesinin varlığı tespit edilmiştir.

Genel sonuç, kapsüllerin ısı depolama kapasiteleri dikkate alındığında kapsüllenme oranı en fazla olan faz değiştiren maddenin n-eykosan olduğu, en düşük kapsüllenmenin n-hekzadekan parafin kullanıldığında elde edildiği görülmüştür. Çalışmada üretilen farklı duvar yapıları için kapsül üretiminde farklı tür yüzey aktif madde kullanılması durumunda farklı ısı depolama kapasitelerinin elde edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Ancak yüzey aktif madde türünün kapsül parçacık boyutu ve morfolojisi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışma ile farklı tür doğal ve yapay polimerler duvar materyali, farklı karbon atom sayısına sahip parafinik faz değiştiren maddeler çekirdek maddesi olarak, farklı tür yüzey aktif maddeler emülgatör olarak kullanılarak kompleks koaservasyon metodu ile ısı depolama kapasiteleri yüksek ısı depolama özellikli mikrokapsüller başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar ve bulgular dikkate alınarak aynı duvar yapılarında farklı tür çekirdek maddelerin kapsüllenmesi, duvar ve çekirdek madde oranlarının çeşitlendirilmesi ile üretilen kapsül içerik ve yapısındaki değişimlerin araştırılması, geliştirilen prosedür ile farklı tür duvar yapılarına faz değiştiren maddelerin kapsüllenmesi, kapsül duvar yapılarının ısı iletkenlik ve termal direnci artıracak nitelikte organik veya inorganik madde ilavesi ile modifiye edilmesi şeklinde çalışmaların yapılması önerilmektedir.

7. KAYNAKLAR

- Abhat, A., 1983. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar Energy*, 30 (4), 313–331.
- Aggarwal, A.K., Dayal, A.ve Kumar, N.1998. Microencapsulation processes and applications in textile processing. *Colourage*, August, 15-24.
- Akçay, M., 2006. Isıl Enerji Depolama Amaçlı Bazı Polimer/Yağ Asidi Karışımlarının Hazırlanması ve Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi.(Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.
- Aksoy, K., Alkan, C., 2013. Preparation Of Microencapsulated Pcms In Chitosan And Sodium Alginate By Complex Coacervation,8th International Conference Textile Science-TEXSCI 2013, 50-51, Liberec, Czech Republic.
- Aksoy, K., Alkan, C., 2014. Kompleks Koaservasyon Metoduyla Faz Değiştiren Maddenin Kitosan/Sodyum Alginat İle Mikroenkapsülasyonu,V. Ulusal Polimer Bilim Ve Teknolojisi Kongresi, Tokat, Türkiye.
- Alay, S., 2010. Isıl Enerji Depolama Özellikli Mikrokapsüller İçeren Akıllı Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi.(Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- Alay, S., Göde, F., Alkan, C., 2009. Isıl Enerji Depolama İçin Poli(etil akrilat)/Hekzadekan Mikrokapsüllerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3, (3), 33-46.
- Alkan C., Sarı C., Karaipekli A., 2011. Preparation Thermal Properties and Thermal Reliability Of Microencapsulated N-Eicosane As Novel Phase Change Material For Thermal Energy Storage. *Energy Conversion and Management*, 52(1), 687-692.
- Alkan, C., Sarı, A., Karaipekli, A., Uzun, O., 2009. Preparation, Characterization and Thermal Properties of Microencapsulated Phase Change Materials For Thermal Energy Storage. *Solar Energy Material Solar Cells*, 93(1), 143-47.
- Allenberg, K., Scholz, M., 2001. Orthopedic support material containing a heatabsorbing phase change material. PCT patent application WO0119420A1. 3M Innovative Properties Company.
- Anon, K., 1992. Alginate products for scientific water control, *Division of Merck & Co.Inc.*, Third ed., England, 193-212 (1992).
- Anonim, 1993.PCM's in Thermal Energy Storage Applications. Heat storage capacity. [http://www.rubitherm.com/english/pages/04b_glossary_02.htm-\(02.06.2015\)](http://www.rubitherm.com/english/pages/04b_glossary_02.htm-(02.06.2015)).

- Anonim, 2011. Formulation.TECHNIQUES TO MANUFACTURE MICROCAPSLES BY PHYSİCO-MECHANİCAL PROCESS. Spray-Drying. http://formulation.vinensia.com/2011/10/techniques-to-manufacture-microcapsules_8696.html- (11.03.2015).
- Anonim, 2013. Our technology, microencapsulation. <http://www.proneem.com/en/2013/01/our-technology-microencapsulation-> (10.03.2015).
- Anonim, 2015a. Alginic Acid.http://en.wikipedia.org/wiki/Alginic_acid-(29.05.2015)
- Anonim, 2015b. Understanding PCMs. How do PCMs work. <http://www.microteklabs.com/how-do-pcms-work.html>-(04.06.2015).
- Arslan, Ö., 1993. Enerjinin Faz Değişimiyle Tuz Hidratlarda Depolanması.(Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü , Fırat Üniversitesi.Ü., Elazığ.
- Ayhan, H., 2002. Yeni Ufuklara-Biyomalzemeler.Bilim Teknik Dergisi, 11, 7.
- Bailey, A. E., 1950. Melting and Solidification of Fats and Fatty Acids Interscience. New York.146-152.
- Baran, G., Sarı, A., 2003. Phase change and heat transfer characteristics of a eutectic mixture of palmitic and stearic acids as PCM in a latent heat storage system. Energy Conversion and Management, 44, 3227–3246.
- Barış, S.M., 2011. Antikolinesteraz İlaç Piridostigmin Bromürün Kitosan/Sodyum Aljinat Emulsiyon Çapraz Bağlı Ve Kitosan/Metil Selüloz İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Mikrokürelerden Salımı.(Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Bayés-García, L., Ventolá, L., Cordobilla, R., Benages, R., Calvet, T., Cuevas-Diarte, M.A., 2010. Phase Change Materials (PCM) Microcapsules with Different Shell Compositions: Preparation, Characterization and Thermal Stability. Solar Energy Materials & Solar Cells 94, 1235-1240.
- Benita, S., C. 1996. A survey of microencapsulation processes. S. Benita, (Ed.), Microencapsulation methods and industrial applications.(Thies),New York, NY, USA: Marcel Dekker Incorporated.
- Bhattacharyya, A., Argillier, J-F., 2005. Microencapsulation by Complex Coacervation : Effect of Cationic Surfactants. J.Surface Sci.Technol , (21), 3-4, 161-168.
- Boan, Y., 2005. Physical Mechanism and Charactarization of Smart Thermal Clothing.(PhD Thesis), The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong.

- Boan, Y., Yi-Lin K., Yi L., Chap –Yung Y., Qingwen S., 2004. Thermal Regulating Functional Performance Of PCM Garments. *International Journal Of Clothing Science And Technology*, Vol. 16 Iss: 1/2, pp.84 – 96.
- Bouchette, M., Kendall, D., 2003. Process for preparing a non-woven fibrous web. US patent 6517648, Appleton Papers.
- Bryant, Y., Colvin, D., Driscoll, J., Mulligan, J., 1999. Thermal insulating coating employing microencapsulated phase change material and method. PCT patent WO9941067A1, Triangle Research and Development Corporation.
- Buckley, T., 1998. Phase change thermal materials, method and apparatus. US Patent 722482.
- Buddhi, D., Sawhney, R.L., 1994. Proceeding of thermal energy storage and energy conversion. School of energy and environmental studies, Devi Ahilya University. Indore, India. February 24–25.
- Cao, L., Tang, F., Fang, G., 2014a. Synthesis and characterization of microencapsulated paraffin with titanium dioxide shell as shape-stabilized thermal energy storage materials in buildings. *Energy and Buildings*, 72, 31–37.
- Cao, L., Tang, F., Fang, G., 2014b. Preparation and characteristics of microencapsulated palmitic acid with TiO_2 shell as shape-stabilized thermal energy storage materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 123, 183–188.
- Celep, Ş., 2007. Nano Teknoloji ve Tekstil Uygulama Alanları. (Yüksek lisans tezi), Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Chen, C., Chen, Z., Zeng, X., Fang, X., Zhang, Z., 2012b. Fabrication and Characterization of Nanocapsules Containing N-Dodecanol by Miniemulsion Polymerization Using Interfacial Redox Initiation. *Colloid Polymer Science*, 290, 307–314.
- Chen, Z., Cao, L., Shan, F., Fang, G., 2013a. Preparation and characteristics of microencapsulated stearic acid as composite thermal energy storage material in buildings. *Energy and Buildings*, 62, 469–474.
- Chen, Z.H., Yu, F., Zeng, X.R., Zhang, Z.G., 2012a. Preparation, Characterization and Thermal Properties of Nanocapsules Containing Phase Change Material N-Dodecanol by Miniemulsion Polymerization with Polymerizable Emulsifier. *Applied Energy*, 91, 7-12.
- Chen, Z., Cao, L., Fang, G., Shana, F., 2013b. Synthesis and Characterization of Microencapsulated Paraffin Microcapsules as Shape-Stabilized Thermal Energy Storage Materials. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 17, (2), 112-123.

- Cho, J.S., Kwon, A., Cho, C.G., 2002. Microencapsulation of Octadecane as a Phase-Change Material by Interfacial Polymerization in a Emulsion System. *Colloid Polymer Science*, 280, 260-266.
- Colvin, D., 1997. Thermally enhanced foam insulation. US patent 5637389.
- Colvin, D., Cartwright, D., 2000. Microclimate environmental control on vegetation and seeds employing microencapsulated water and phase change materials and method. Delta Thermal Systems, US patent 6057266.
- Colvin, V, Colvin D., 2001. Microclimate temperature regulating pad and products made therefrom. Delta Thermal Systems,US patent 6298907.
- Cortazar, M.G., Raquel, R., 2013. Thermal storage nanocapsules by miniemulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 127, (6), 5059–5064.
- Çeltiç, O., D., 2013. Anyonik Ve Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Toprak Ortamında Parçalanabilirliklerinin Tarla Koşullarında Belirlenmesi.(Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Namık Kemal Üniversitesi.
- Çengel, Y. A., 2003. Heat Transfer A Pratical Approach (Second Edition), McGraw-Hill.
- Çimen, E., 2007. Mikrokapsülleme Yöntemiyle Dokuma Kumaşlara Yeni Özellikler Katma Olanakları.(Yüksek Lisans Tezi),Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Demir, A., Seventekin N., 2009. Kitin ve kitosan gemel kullanım alanları. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(2), 92-103.
- Demirbaş, M.F., 2006. Thermal energy storage and phase change materials: an overview. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 1, 85-95.
- Deveci, S.S., Başal, G., 2009. Preparation of PCM Microcapsules by Complex Coacervation of Silk Fibroin And Chitosan. *Colloid Polymer Science*, 287(12), 1455-67.
- Diemair, W., Weichel, H. H.1958. Alginate products for scientific water control, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 54, 51-55, 76-79.
- Dinçer, İ., Dost, S., 1996. A perspective on Thermal Energy Storage Systems for Solar Energy Applications. *International Journal of Energy Research*, 20 (6), 547-557.
- Dinçer, İ., 2002. Thermal energy storage and phase-change materials. *Course on Porous Media*, 17-21 June, Evora, Portugal.

- Dong Z., Maa Y., Hayatc K., Jiab C., Xiab S., Zhangb X., 2011. Morphology and Release Profile Of Microcapsules Encapsulating Peppermint Oil By Complex Coacervation. *Journal of Food Engineering*, 104, 3, 455–460.
- Ece, M., 2005. Yüzey Aktif Maddelerin Kimyasal Oksidasyon Sürecinde Giderimi. (Yüksek Lisans Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Isparta.
- Erkan, G., 2008. Bazı antifungal ajanların mikrokapsülasyonu ve tekstil materyallerine uygulaması. (Doktora Tezi), Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Fang, Y., Kuang, S., Gao, X., Zhang, Z., 2008. Preparation and Characterization of Novel Nanocapsulated Phase Change Materials. *Energy Conversion and Management*, 49, 3704-3707.
- Fangyu, C., Yang, B., 2014. Supercooling suppression of microencapsulated phase change materials by optimizing shell composition and structure. *Applied Energy*, 113, 1512–1518.
- Fei, B., Lu, H., Qi, K., Shi, H., Liu, T., Li, X., Xin, J.H., 2008. Multi-Functional Microcapsules Produced by Aerosol Reaction. *Aerosol Science*, 39 (12), 1089-1098.
- Ferguson, R. H., Lutton, E.S., 1941. The polymorphic forms or phases of triglyceride fats. *Chem. Rev.* 29, 355–384.
- Fitch, J., Hambrun, W., 2001. Lap-top enclosure having surface coated with heat absorbing phase change material. US patent 6317321, Compaq Computer Corporation.
- Formo, M.W., Jungermann, E., Norris, F.A., Sonntag, N.O.V., 1979. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products* John Wiley & Sons: New York.
- Fubao, X., Guoxiang, C., Bingxing, Y., Linrong, M., 2003. Microencapsulation of Capsaicin by the Complex Coacervation of Gelatin, Acacia and Tannins. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 2669–2675.
- Garg, H.P., Mullick, S.C., Bhargava, A.K., 1985. *Solar Thermal Energy Storage*. Dordrecht, Holland: D. Reidel Publishing Co.
- Ghosh, S.K., 2006. *Functional Coatings by Polymer Microencapsulation*. Wiley- VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, 357p., Germany.
- Gouin, S., 2004. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science and Technology* 15 (7–8), 330–347.
- Griffin, W.C., 1954, Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. *Journal Of The Society Of Cosmetic Chemists*, 249-256.

- Guang, W.Y., 2002. The effect of chitosan and its derivatives on the dyeability of silk.(Ph.D. Thesis), Hong Kong Polytechnic University.
- Guangling, P., Danfeng, Y., Wenjing, Q., Qiuyu, L., 2012. Preparation and Properties of Olive Oil Microcapsules. *Journal of Fiber Bioengineering & Informatics*, (5:1), 67-76.
- Güler, Z., Kut, D., 2011. Poliester perdelik kumaşta ısı regülasyon sağlamaya yönelik mikrokapsül hazırlanması ve uygulanması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 16, (1), 105-115.
- Hale, D.V., Hoover, M.J., O'Neill, M.J., 1971. Phase Change Materials Hand Book. Report no. HREC- 5183-2LMSC-HREC D225138. NASA. Marshal Space Flight Center. Alabama.
- Harlan, S.L., 1991. Temperature-adaptable fabrics containing polyethylene glycol. *ACS Symposium Series 457*, American Chemical Society, USA. 248-259.
- Hasnain, S., 1998. Review On sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques. *Energy Conservation and Management*, 39, 1127-1138.
- Hawladar, M.N.A., Uddin, M.S., Khin, M.M., 2003. Microcapsulated PCM Thermal-Energy Storage System. *Applied Energy*, 1-2, 74, 195-202.
- Hawladar, M.N.A., Uddin, M.S., Zhu, H.J., 2000. Preperation and Evaluation of A Novel Solar Storage Material: Microencapsulated Parafin. *International Journal of Sustainable Energy*, 20 (4), 227-238.
- Hayes, C., 2002. Heat absorbing temperature control devices and method. US patent 20020100894A1, Hayes C.
- Himran, S., Suwondo, A., Mansoori, G., 1994. Characterization of alkanes and parafin waxes for application as phase change energy storage medium. *Energy Sources*, 16, 117-128.
- Holme, I., 2003. Versatile technology comes of age. *Internetalional Dryer*, 9-13.
- Hu, X., Huang, Z., Yu, X., Li, B., 2013. Preparation and Thermal Energy Storage of Carboxymethyl Cellulose-Modified Nanocapsules. *BioEnergy Research*, 6, (4), 1135-1141.
- Huang, J., Wang, T.Y., 2013. Synthesis and characterization of microencapsulated sodium phosphate dodecahydrate. *Journal of Applied Polymer Science*, 130, (3), 1516-1523.

- İnal, M., 2007. Sodyum Aljinat Ve Vinil Prolidon Aşılantı Sodyum Aljinat Kürelerden İndometasinin Kontrollü Salımı (Yüksek Lisans Tezi), Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Jiang, J-G., Zeng, Z-P., Qv, X-Y., 2011. Preparation of lutein microencapsulation by complex coacervation method and its physicochemical properties and stability. Food Hydrocolloids, Volume 25, Issue 6, Pages 1596–1603.
- Jun-xia, X., Hai-yana, Y., Jiana Y., 2011. Microencapsulation Of Sweet Orange Oil By Complex Coacervation With Soybean Protein İsolat/Gum Arabic. Food Chemistry, 125, 4, 1267–1272.
- Karaca, İ., 2006. Poli(vinil alkol/sodyum aljinat ve poli(vinil alkol)/kitosan mikrokürelerden salisilik asitin kontrollü salımı. (Yüksek Lisans Tezi), Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Karaıpekli, A., 2010. Yağ Asidi Ötektik Karışımları/Yapı Malzemeleri Kompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Isıl Enerji Depolama Performanslarının Belirlenmesi.(Doktora Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Fen Bili. Enst.
- Kaş, S. H., 2002. İlaç taşıyıcı partiküler sistemler. A.Z. Gürsoy, (Ed.), Kontrollü salım sistemleri. (65-99). İstanbul: Kontrollü Salım Derneği Yayınları, No:1.
- Kauranen P, Peippo K, Lund Pd., 1991. An Organic System with Adjustable Melting Temperature.Solar Energy, 46 (5), 275–278.
- Kelco, A., 1992. Alginate Products for Scientific Water Control. Division of Merck & Co. Inc., England, 1-41.
- Kılıç, A., Öztürk, A., 1983. Güneş Enerjisi Kipaş basımevi, İstanbul 207.
- Kim, E.Y., Kim, H.D., 2005. Preperation and Properties of Microencapsulated Octadecane with Waterborne Polyurethane. Journal of Applied Polymer Science, 96, 1596-1604.
- Kimura, H., Kai J., 1988. Mixtures of calcium chloride hexahydrate with some salt hydrates or anhydrous salts as latent heat storage materials. Energy Conversion and Management, 28 (3), 197-200.
- Kocabay, Ö., 2011. Jelatin-Karboksimetilselüloz-Süperoksit Dismutaz Biyosensörünün Geliştirilmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Konuklu, Y., 2008. Mikrokapsüllenmiş Faz Değişiren Maddelerde Termal Enerji Depolama ile Binalarda Enerji Tasarrufu.(Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi,Adana.

- Konuklu, Y., 2014a. Microencapsulation of phase change material with poly(ethylacrylate) shell for thermal energy storage. *International Journal Of Energy Research*, 38, 2019-2029.
- Konuklu, Y., Paksoy, H.O., 2015, The Preparation and Characterization of Chitosan-Gelatin Microcapsules and Microcomposites with Fatty Acids as Thermal Energy Storage Materials. *Energy Technology*, 3, (5), 503-508.
- Konuklu, Y., Paksoy, H.O., Unal, M., Konuklu, S., 2014b. Microencapsulation of a fatty acid with Poly(melamine-urea-formaldehyde). *Energy Conversion and Management*, 80, 382-390.
- Konuklu, Y., Unal, M., Paksoy, H.O., 2014c. Microencapsulation of caprylic acid with different wall materials as phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120, 536-542.
- Kubota N., Kikuchi, Y., 1992. Preparation and properties of macromolecular complexes consisting of chitosan derivatives and potassium metaphosphate. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 193(2), 559-566.
- Lachenbruch, C., Barnett, R., 2003a. Cooling body wrap with phase change material. US patent 20030109911A1, Lachenbruch C, Barnett R.
- Lachenbruch, C., Barnett, R., 2003b. Heating or cooling pad or glove with phase change material. US patent 20030109910A1, Lachenbruch C, Barnett R.
- Lachenbruch, C., Barnett, R., 2003c. Support surface with phase change material or heat tubes. US patent 20030109908A1, Lachenbruch C, Barnett R.
- Lachenbruch, C., Barnett, R., 2003d. Warmable bandage for promoting bandage for promoting wound healing. US patent 20030109816A1, Lachenbruch C, Barnett R.
- Lachenbruch, C., Barnett, R., 2003e. Cooling body wrap with phase change material. US patent 20030109911A1, Lachenbruch C, Barnett R.
- Lane, G.A., 1983. *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials*, Vol. I. Boca Raton, Florida: Crc Press.
- Lane, G.A., 1989. Phase Change Thermal Storage Materials. In: *Hand Book of Thermal Design*. In: Guyer, C., Ed. McGraw Hill Book Co.
- Latibari, S.T., Mehrli, M., Mehrli, M., Mahlia, T.M.I., 2015. Fabrication and Performances of Microencapsulated Palmitic Acid with Enhanced Thermal Properties. *Energy Fuels*, 29, (2), 1010-1018.
- Lee, W., 2002. Microcapsule containing phase change material and article having same. PCT patent application WO02053370A1, Lee Won Mok.

- Li, B., Liu, T., Hu, L., Wang, Y., Gao, L., 2013. Fabrication and Properties of Microencapsulated Paraffin@SiO₂ Phase Change Composite for Thermal Energy Storage. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Sustainable Chem. Eng., 1, 374–380.
- Li, W., Song, G., Tang, G., Chu, X., Ma, S., Liu, C., 2011. Morphology, Structure and Thermal Stability of Microencapsulated Phase Change Material with Copolymer Shell. *Energy*, 36, 785-791.
- Li, W., Zhang, X., Wang, X., Tang, G., Hai, F.S., 2012. Fabrication and Morphological Characterization of Microencapsulated Phase Change Materials (MicroPCMs) and Macrocapsules Containing MicroPCMs for Thermal Energy Storage. *Energy*, 38, 249-254.
- Liang, C., Lingling, X., Hongbo, S., Zhibin, Z., 2009. Microencapsulation of Butyl Stearate as A Phase Change Material by Interfacial Polycondensation in A Polyurea System. *Energy Conversion and Management*, 50, 723-729.
- Liu, Y., Yang, L., Li, J., Shi, Z., 2005. Grafting of methyl methacrylate onto sodium alginate initiated by potassium ditelluratoargentate(III). *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 97, Issue 4, pages 1688–1694.
- Lutton, E. S., 1967. *Fatty Acids: Their Chemistry, Properties, Production and Uses.*, Part 4. 2nd ed.; Markley, K. S., Ed.; Interscience: New York.
- Ma, Y., Chu, X., Li, W., Tang, G., 2012b. Preparation and Characterization of Poly (Methyl Methacrylate-co-Divinylbenzene) Microcapsules Containing Phase Change Temperature Adjustable Binary Core Materials. *Solar Energy*, 86, 2056-2066 .
- Ma, Y., Chu, X., Tang, G., Yao, Y., 2012a. Adjusting Phase Change Temperature of Microcapsules by Regulating Their Core Compositions. *Materials Letters*, 82, 39-41.
- Malkin, T., 1952. *Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids* Pergamon Press: New York. Vol. 1.
- Mattila, H.R., 2006. *Intelligent Textiles And Clothing*. Woodhead Publishing In Textiles, 506p, Cambridge, England.
- Mazman, M., 2000. Güneş enerjisinin faz değiştiren organik kimyasallarda gizli ısı şeklinde depolanması.(Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Fen Bili. Enst., Adana.
- McKinney, R., Bryant, I., Colvin, D., 2002. Method of reducing infrared viewability of objects. US patent 6373058, McKinney R et al.

- Mehralia, M., Mehralia, Meh., Meurah, T.I.M., Hendrik, S.C.M., 2013. Synthesis, characterization and thermal properties of nanoencapsulated phase change materials via sol-gel method Sara Tahan Latibaria. *Energy*, 61, 664–672.
- Meyer, A., 1992. Perfume Microencapsulation by Complex Coaservation. *Forschung*, 46, 101-102.
- Mondal, S., 2008. Phase Change Materials For Smart Textiles-An Overview. *Applied Thermal Engineering*, 28, 1536-1550.
- Moreland, J.E., 1995. Polyvinyl Alcohol Warp Sizes, AATCC Warp Sizing Handbook, 1-9.
- Moseley, D., Fate, D., Lake, M., Tang, C., Burton, D., Hager, J., 2001. Method of containing a phase change material in a porous carbon material and articles produced thereby. PCT patent application WO0196061A1, Aircraft Braking Systems Corporation.
- Nehrenberg, D.L., 1995. Polyvinyl Alcohol For Warp Sizing, AATCC Warp Sizing Handbook, sf: 1-13.
- Nori, M.P., Favaro-Trindade, C.S., De Alencar, S.M., Thomazini, M., De Camargo Balieiro, J.C., Castillo, C.J.C., 2011. Microencapsulation of propolis extract by complex coacervation. *Food Science and Technology*, 44,429-435.
- Nuckols, M., Hughes, R., Grupe, C., Fitzgibbon, S., 2000. Passive thermal capacitor for cold water diving garments. US patent 6120530, The United States of America as represented by the Secretary of the Navy.
- Önder, E., Sarier, N., Çimen, E., 2008. Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics. *Thermochimica Acta*, 467, 63-72.
- Övez, B., Yüksel, M., 2002. Parfümlerin Çapraz Bağlı Mikrokapsüllerden Yavaş Salgılanmaları.Çevre ve Koruma Dergisi:Araştırma Dergisi, 10, (40), 26-29.
- Özonur, Y., Mazman M., Paksoy H.Ö., 2003. Termal enerji depolaması için parafinin mikrokapsüllenmesi, Türkiye 9. Enerji Kongresi, İstanbul, Türkiye.
- Özonur, Y., Mazman M., Paksoy, H.O., Evliya, H., 2006. Microencapsulation of coco fatty acid mixture for thermal energy storage with phase change material. *International Journal Of Energy Research*, 30 S, 741–749.
- Öztürk, E., 2007. Preparation and characterization of biochemically modified polymeric carriers for cancer therapy.(Doctor of Philosophy in Chemistry Thesis), Institute of Science of Hacettepe University, Ankara.

- Palmeri, G.F., Dario, L., Sante, M., Pascal, W., 1999. Methoxybutropate microencapsulation by gelatin-acacia complex coacervation. *Drug Dev Ind Pharm*, 25(4):399-407.
- Parlak, R., 2011. Elektro Çekim Yöntemi İşlem Parametrelerinin Polivinilalkol (PVA) Nano Liflerin Yapısal Özelliklerine Etkileri.(Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Pillai, K.K., Brinkwarth, B.J., 1976. The storage of low grade thermal energy using phase change materials. *Applied Energy*, 2, 205-216.
- Pushaw, R., 1999. Skived foam article containing energy absorbing phase change material. US patent 5955188, Outlast Technologies.
- Qingwen, S., Yi, L., Jianwei, X., Hu, J.Y., Yuen, M., 2007. Thermal Stability of Composite Phase Change Material Microcapsules Incorporated With Silver Nano-Particles. *Polymer*, 48, 3317-3323.
- Qiu, X., Song, G., Chu, X., Li, X., Tang, G., 2013. Microencapsulated n-alkane with p(n-butyl methacrylate-co-methacrylic acid) shell as phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy*, 91, 212–220.
- Ré, M.I., 1998. Microencapsulation by spray drying. *Drying Technology*, 16(6), 1195-1236.
- Rock, M., Sharma, V., 2002. Heating/warming textile articles with phase change components. US patent 20020086204A1, Rock M, Sharma V.
- Rozanna, D., Chuah, T.G., Salmiah, A., Thomas Choong, S.Y., Saari, M., 2004. Fatty acids as phase change materials (PCMs) for thermal energy storage: Review *International Journal of Green Energy* Vol, 1-19.
- Rui, Y., Yan, Z., Xin, W., Yinping, Z., Qingwu, Z., 2009. Preparation of n-tetradecane containing microcapsules with different shell materials by phase separation method. *Solar Energy Materials*, 93, 1817-1822.
- Sabin, M., 2000. Gelling cold pack. US patent 6099555, Tempra Technology.
- Saçak, M., 2010. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, 90-92, Ankara.
- Sadrameli, S.M., Malekipirbazari, M., Dorkoosh, F., Sharifi, H., 2014. Synthetic and physical characterization of phase change materials microencapsulated by complex coacervation for thermal energy storage applications. *International Journal of Energy Research*, 38, (11), 1492–1500.
- Saihi ,D., Vroman, I., Giraud, S., Bourbigot, S., 2005. Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell part I: Coacervation technique. *Functional Polymers*, 64, 127-138.

- Salaün, F., 2011. The Manufacture of Microencapsulated Thermal Energy Storage Compounds Suitable for Smart Textile. *Heat Transfer Book*, 171-198.
- Salaün, F., Chole, B., 2014. Preparation of microcapsules by complex coacervation of gum Arabic and chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 608-616.
- Salaün, F., Devaux, E., Bourbigot, S., Rumeau, P., Chapuis, P.O., Saha, S.K., Volz, S., 2008. Polymer Nanoparticles to Decrease Thermal Conductivity of Phase Change Material. *Thermochimica Acta*, 477, 25-31.
- Salyer, I., Wynne, N., Swank, M., 2002. Micropore open cell foam composite and method for manufacturing same. US patent 20020147242A1, Salyer I et al.
- Sánchez, L., Lacasa, E., Carmona, M., Rodriguez, J.F., Sanchez, P., 2008a. Applying and Experimental Design to Improve the Characteristics of Microcapsules Containing Phase Change Materials for Fabrics Uses. *Industrial Engineering Chem, Research*, 47 (23), 9783-9790.
- Sánchez, L., Sánchez, P., Lucas, A., Carmona, M., Rodríguez, J.F., 2007. Microencapsulation of PCMs with A Polystyrene Shell. *Colloid Polymer Science*, 285, 1377-1385.
- Sánchez, L., Sánchez, P., Carmona, M., Lucas, A., Rodriguez, J.F., 2008b. Influence of Operation Conditions on The Microencapsulation of PCMs by Means of Suspension-Like Polymerization. *Colloid Polymer Science*, 286:1019–1027.
- Sarı, A., 2005. Eutectic mixtures of some fatty acids for low temperature solar heating applications: Thermal properties and thermal reliability. *Applied Thermal Engineering* 25, 2100–2107.
- Sarı, A., Alkan, C., Altuntaş, A., 2014c. Preparation, characterization and latent heat thermal energy storage properties of micro-nanoencapsulated fatty acids by polystyrene shell. *Applied Thermal Engineering*, 73, 1160-1168.
- Sarı, A., Alkan, C., Bilgin, C., 2014a. Micro/nano encapsulation of some paraffin eutectic mixtures with poly(methyl methacrylate) shell: Preparation, characterization and latent heat thermal energy storage properties. *Applied Energy*, 136, 217-227.
- Sarı, A., Alkan, C., Kahraman, D., Biçer, A., 2014b. Micro/nanoencapsulated n-heptadecane with polystyrene shell for latent heat thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126, 42-50.
- Sarı, A., Alkan, C., Kahraman, D., Kızıl, Ç., 2015a. Micro/nano encapsulated n-tetracosane and n-octadecane eutectic mixture with polystyrene shell for low-temperature latent heat thermal energy storage applications. *Solar Energy*, 115, 195-203.

- Sarı, A., Alkan, C., Karaipekli, A., Uzun, O., 2009. Microencapsulated N-Octacosane As Phase Change Material For Thermal Energy Storage. *Solar Energy*, 83 (10), 1757-1763.
- Sarı, A., Alkan, C., Özcan, A.N., 2015b. Synthesis and characterization of micro/nano capsules of PMMA/capric–stearic acid eutectic mixture for low temperature-thermal energy storage in buildings. *Energy and Buildings*, 90, 106-113.
- Sarıer, N., Önder, E., 2012. Organic Phase Change Materials and Their Textile Applications: An Overview, 540, 7-60.
- Searle, M., 2003. Device for the heating of products. PCT patent application WO03007767A1. Thermotic Developments Limited.
- Sengupta, S., 1991. Microencapsulated phase change material slurry heat sinks. US patent 5007478, University of Miami.
- Sharma, A., Sharma, S.D., Buddhi, D., 2002. Accelerated Thermal cycle test of acetamide, stearic acid and paraffin wax for solar thermal latent heat storage applications. *Energy Conversion and Management*, 43, 1923-1930.
- Sharma, S. D., Sagara, K., 2005. Latent Heat Storage Materials and Systems: A Review. *International Journal of Green Energy* 2, 1-56.
- Sharma, S.D., 1999. Study of thermal energy storage in phase change materials for low temperature solar applications.(Ph.D Thesis.) Dissertation, Devi Ahilya University, Indore, India.
- Sharma, S.D., Buddhi, D., Sawhney, R.L., 1998. Accelerated thermal cycle tests of industrial grade phase change materials. *Proc. National Solar Energy Convention-97: Towards Commercialization of Clean Energy*. Chennai. India. Anna University, 73-77.
- Shim, H., McCullough, E.A., Jones, B.W., 2001. Using phase change materials in clothing. *Textile Research Journal*, 71, 495-502.
- Shin, Y., Yoo, D.I., Son, K., 2005. Development of Thermoregulating Textile Materials with Microencapsulated Phase Change Materials (PCM). II. Preparation and Application of PCM Microcapsules. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 2005-10.
- Siddhan, P., Jassal, M., Agrawal, A.K., 2007. Core Content and Stability of N-Octadecane-Containing Polyurea Microcapsules Produced by Interfacial Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 786-792.

- Silakhori, M., Metselaar, H.S.C., Mahlia, T.M.I., Fauzi, H., 2014. Preparation and characterisation of microencapsulated paraffin wax with polyaniline-based polymer shells for thermal energy storage. *Materials Research Innovations*, 18, (6), 480-484.
- Silva, L., Rodríguez, J., Sánchez, P., 2011. Influence Of Different Suspension Stabilizers On The Preparation Of Rubitherm RT31 Microcapsules. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 62-66.
- Supaphol, P., 2008. Chuangchote, S., on The Electrospinning of Poly(vinyl alcohol) Nanofiber Mats: A Revisit. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 969-978.
- Süpüren, G., 2007. Faz Değiştiren Maddelerle Kombine Edilen Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi.(Yüksek Lisans Tezi), Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.
- Taneri, F., 2004. Bazı antimikrobiyal maddelerin siklodekstrin komplekslerinin hazırlanması ve bunların farmasötik formülasyonlarda kullanımı. (Doktora Tezi), Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Tang, G., Li, W., Song, G., Li, S., Yao, Y., 2014. Preparation and characterization of novel MicroPCMs (microencapsulated phase-change materials) with hybrid shells via the polymerization of two alkoxy silanes. *Energy*, 70, 298–306.
- Tang, G., Li, W., Song, G., Li, S., Yao, Y., 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.
- Tarakçıoğlu, I., 2010. En büyük tehlike ve tekstiller, Ege Üniversitesi Tekstil ve konfeksiyon Dergisi, 4, 274.
- Taşkın, N., 2008. Yakıt Pillerinde Kullanılmak Üzere Polivinil Alkol Bazlı Kompozit Memran Sentezi.(Yüksek Lisans Tezi), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tunçbilek, K., 2005. Laurik-palmitik asit ötektik karışımının enerji depolama karakteristiklerinin belirlenmesi.(Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Tokat.
- Udin, M., Zhu, H., Hawlader, M., 2002. Effects Of Cyclic Operation On The Characteristics Of A Microencapsulated PCM Storage Material. *International Journal of Solar Energy*, 22, 3-4, 105-114.
- Velraj, R., Seeniraj, B., Hafner, B., Faber, C., Schwarzer, K., 1998. Heat transfer enhancement in a latent heat storage system. *Solar Energy*, 65, 171-180.

- Voncina, B. ve Le Marechal, A. M. 2004. β -Cyclodextrin in medical and hygienic textiles, Textile Institute 83rd World Conference, China, 23-27 Mayıs 2004, 775-778.
- Voncina, B., Chen, W., 2007. Aktif bileşiklerin salınımı için tekstillerin kapsülasyonu, XI. Uluslararası İzmir Tekstil ve Hazır Giyim Sempozyumu, Çeşme, 26-29 Ekim 2007, 489-496.
- Wang, J.P., Wang, H., Wang, X., Li, W., Zhang, X., 2013. Preparation and Properties of Microencapsulated Phase Change Materials Containing Two-Phase Core Materials. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, (41), 14706–14712.
- Wang, T., Huang, J., Zhu, P., Xiao, J., 2013. Fabrication and characterization of micro-encapsulated sodium phosphate dodecahydrate with different crosslinked polymer shells. *Colloid and Polymer Science*, 291, (10), 2463-2468.
- Wang, X., He, F.H., Wu, D., 2014a. New approach for sol–gel synthesis of microencapsulated n-octadecane phase change material with silica wall using sodium silicate precursor. *Energy*, 67, 223–233.
- Wang, X., Lu, E., Lin, W., Liu, T., Shi, Z., Tang, R., Wang, C., 2000. Heat storage performance of the binary systems neopentyl glycol/pentaerythritol and neopentyl glycol/trihydroxy menthylaminomethane as solid phase change materials. *Energy Conservation and Management* 41, 129-134.
- Wang, X., Yu, S., Wu, D., 2014b. Self-Assembly Synthesis of Microencapsulated n-Eicosane Phase-Change Materials with Crystalline-Phase-Controllable Calcium Carbonate Shell. *Energy Fuels*, 28 (5), 3519–3529.
- Wang, X., Zhang, Y., Wu, D., 2015. Design and fabrication of dual-functional microcapsules containing phase change material core and zirconium oxide shell with fluorescent characteristics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 133, 56–68.
- Wang, Y., Shi, H., Xia, T.D., Zhang, T., Feng, H.X., 2012. Fabrication and Performances of Microencapsulated Paraffin Composites with Polymethylmethacrylate Shell Based on Ultraviolet Irradiation-Initiated. *Materials Chemistry and Physics*, 135, 181-187.
- Wang, Y., Zhang, Y., Xia, T., Zhao, W., Yang, W., 2014. Effects of fabricated technology on particle size distribution and thermal properties of stearic–eicosanoic acid/polymethylmethacrylate nanocapsules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120, 481–490.
- Whitney, R., Colvin, V., Colvid, D., Mulligan, J., 1992. Two component cutting/cooling fluids for high speed machining. US patent 5141079, Triangle Research and Development Corporation.

- Worley, J., 2002. Micro-perforated temperature regulating fabrics, garments and articles having improved softness, flexibility, breathability and moisture vapor transport properties. US patent 20020132091A1, Worley J.
- Xiong, C., Li, H., Jiang, M., Li, Q., Li, D., Huang, J., Hu, W., Dong, L., Xie, H., 2014a. Facile preparation and thermal performances of hexadecanol/crosslinked polystyrene core/shell nanocapsules as phase change material. *Polymer Composites*, 35, (11), 2154–2158.
- Xiong, C., Song, S., Dong, L., Qu, Z., Ren, J., 2014b. Microencapsulated capric–stearic acid with silica shell as a novel phase change material for thermal energy storage. *Applied Thermal Engineering*, 70, (1), 546–551.
- Yanga, Z., Penga, Z., Li, J., Li, S., Kongc, L., Li, P., Wang, Q., 2013. Development and Evaluation Of Novel Flavour Microcapsules Containing Vanilla Oil Using Complex Coacervation Approach. *Food Chemistry*, 272–277.
- Yılmaz, 2008. Soğutma Uygulamaları İçin Faz Değiştiren Maddelerde Termal Enerji Depolama.(Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Yu ,S., Wang, X., Wu, D., 2014. Microencapsulation of n-octadecane phase change material with calcium carbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: Synthesis, microstructure, and performance evaluation. *Applied Energy*, 114, 632–643.
- Yu, F., Chen, Z.H., Zeng, X.R., 2009. Preparation, Characterization, and Thermal Properties of MicroPCMs Containing N-Dodecanol by Using Different Types of Styrene-Maleic Anhydride As Emulsifier. *Colloid Polymer Science*, 287:549–560.
- Zalba, B., Marin J.M., Cabeza, L.F., Mehling, H., 2003. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering* 23, 251-283.
- Zhang, C., Yuan, X., Wiu, L., Han, Y., Sheng, J., 2005. Study on Morphology of Electrospun Poly(Vinyl Alcohol) Mats. *European Polymer Journal*, 41,423- 432.
- Zhang, H., Wang, X., Wu, D., 2010. Silica Encapsulation of N-Octadecane Via Sol–Gel Process: A Novel Microencapsulated Phase-Change Material with Enhanced Thermal Conductivity and Performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343, 246-255.
- Zhang, M., Tong, X.M., Zhang, H., Qiu, J.H., 2012.Preparation and Characterization of Poly (MMA-co-AA)/Paraffin Microencapsulated Phase Change Material for Thermal Energy. *Energy Sources, Part A: Recovery,Utilization, and Environmental Effects*, 34:5, 396-403,

Zou, G.L., Tan, Z.C., Lan, X.Z., Sun, L.X., Zhang, T., 2004. Preparation and Characterization of Microencapsulated Hexadecane Used for Thermal Energy Storage. *Chinese Chemical Letters*, 15 (6), 729-732.

8. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Kasım AKSOY
Doğum Tarihi ve Yer: 1982, Nizip
Medeni Hali: Evli
Yabancı Dili: İngilizce
e-mail: kasimaksoy@sdu.edu.tr,
aksoykasim@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Yılı
Doktora	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	2010-
Yüksek Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	2007-2009
Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	2002-2007
Önlisans	Harran Üniversitesi	2000-2002
Lise	Nizip Hüseyin Yalçın Çapan Lisesi	1996-1999

Yayınlar

Sivri, Ç., Aksoy, K., Demirbağ, S., Production of Bicomponent Gelatin/Olive Oil Nanofiber for Biomedical Application Using Coaxial Spinneretacc,JOURNAL XIX, 2013, 103-110

Yelkovan, S., Yılmaz, D., Aksoy, K., 2014.A study of organo-modified clay type on pet-clay based nanocomposite properties, UU Journal of Material Sciences,June,Vol.3,İssue 1,p.33-46

Özek,S.,Çiftçi,Ş.,Göde,F.,Aksoy,K.,A.Aksoy,S., 2015. Nanokil Katkılı PAN Nanolif Sentezi ve Karakterizasyonu, SDÜ Fen Dergisi, 10(1), 107-117.

Çiftçi,Ş.,Özek,S.,A.Aksoy,S.,Aksoy,K.,Göde,F.,2015,Nanokil Katkılı PVA/Kitosan Nanolif Sentezi ve Karakterizasyonu, SDÜ Fen Dergisi, 10(1), 118-128

Bildiriler

Alkan, C., Kahraman, D., Aksoy, K., Sülfonlanmış Polistiren İyonmerleri/Poli(Etilen Glikol) Karışımlarının Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, 12-14 Mayıs, Kocaeli-Türkiye,2010

Aksoy, K., Alkan, C., Altıntaş, A., Elektro Lif Çekim Metodu İle Üretilmiş Dekanoik Asit/Pan Esaslı Isı Depolama Özellikli Lifler,V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 1-4 Eylül, Tokat-Türkiye, 2014

- Aksoy, K., Alkan, C., Kompleks Koaservasyon Metoduyla Faz Değiştiren Maddenin Kitosan/Sodyum Alginat İle Mikroenkapsülasyonu, V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 1-4 Eylül, Tokat-Türkiye, 2014
- Çiftci, Ş., Özek, S., Göde, F., Alay Aksoy, S., Aksoy, K., Nanoliflerin Adsorpsiyon Uygulamaları, VII ulusal Analitik Kimya Kongresi, 1-5 Eylül, Kahramanmaraş-Türkiye, 2014
- Kayahan, E., Aksoy, K., Önem, E., The Production Of Antibacterial Microcapsule Containing Rosemary Oil Using Complex Coacervation Method, 14. Ulusal & 1. Uluslararası Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu 8-9-10 Mayıs 2013, BAOB Yerleşkesi, Bursa
- Kayahan, E., Aksoy, K., Önem, E., Microencapsulation Of Peppermint Oil By The Complex Coacervation Of Chitosan And Sodium Alginate For Antibacterial Applications, 13th AUTEX World Textile Conference May 22nd to 24th 2013, Dresden, Germany
- Kayahan, E., Aksoy, K., Önem, E., The Production Of Natural Based Microcapsules Having Antibacterial Activity, 6th TEXTEH International Conference, Bucharest, Romania, October 17-18, 2013
- Kayahan, E., Aksoy, K., Önem, E., Preparation Of Antibacterial Microcapsules Containing Clove Oil For Textile Applications, 8th International Conference-TEXSCI 2013, September 23-25, Liberec, Czech Republic
- Aksoy, K., Alkan, C., Preparation Of Microencapsulated Pcms In Chitosan And Sodium Alginate By Complex Coacervation, 8th International Conference-TEXSCI 2013, September 23-25, Liberec, Czech Republic.
- Sivri, Ç., Aksoy, K., Alay Aksoy, S., Kayahan, E., Tözüm, M.S., Demirbağ, S., Production Of Kitchen Curtain Absorbing Malodour And Releasing Fragrance, The International Istanbul Textile Congress, 1 Haziran 2013, İstanbul
- Alkan, C., Işıldak, Ö., Aksoy, K., A Temperature-Regulating Nanofibers Made Of Peg-Based Polyurethane, 8th International Conference-TEXSCI 2013, September 23-25, Liberec, Czech Republic
- Aksoy, K., Kayahan, E., Bitkisel Ürünler İçeren Anti-Bakteriyel ve Güzel Koku Salınım Özelliklerine Sahip Mikrokapsül Üretimi, V. Uluslararası Arge Proje Pazarı, 4-5 Nisan 2013, Bursa/TÜRKİYE