

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

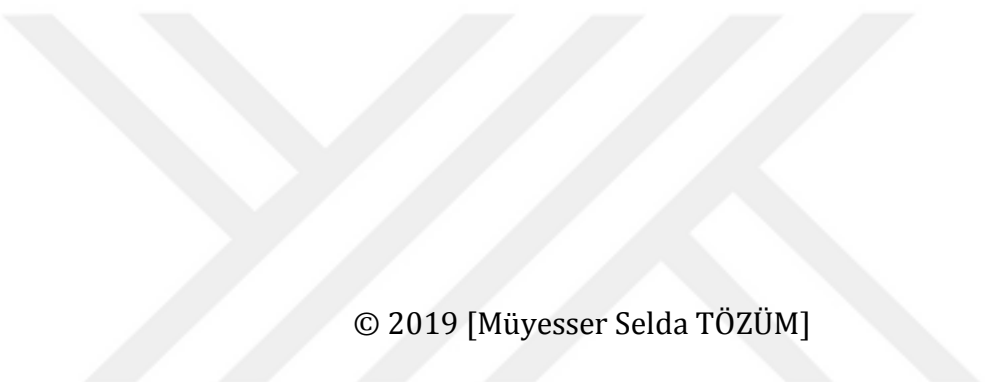
**RENK DEĞİŞTİREN BOYARMADDELERİN MİKROKAPSÜLASYONU
VE TEKSTİL MATERYALLERİNE UYGULANMASI**

Müyesser Selda TÖZÜM

**Danışman
Doç. Dr. Sennur ALAY AKSOY**

**II. Danışman
Prof. Dr. Cemil ALKAN**

**DOKTORA TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2019**



© 2019 [Müyesser Selda TÖZÜM]

TEZ ONAYI

Müeyesser Selda TÖZÜM tarafından hazırlanan **"Renk Değiştiren Boyarmaddelerin Mikrokapsülasyonu ve Tekstil Materyallerine Uygulanması"** adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Doç. Dr. Sennur ALAY AKSOY
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. A. Merih SARIŞIK
Dokuz Eylül Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Hasan Basri KOÇER
Bursa Teknik Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Sibel KAPLAN
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Demet YILMAZ
Süleyman Demirel Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Şule Sultan UĞUR



TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Müyesser Selda TÖZÜM



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	viii
TEŞEKKÜR.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kromizm	6
1.2. Termokromizm	7
1.2.1. İnorganik termokromik sistemler	8
1.2.2. Organik termokromik sistemler	9
1.2.2.1.Sıvıkristaller.....	10
1.2.2.2. Moleküler Yeniden Düzenleme.....	12
1.3. Dolaylı Termokromik Sistemler	14
1.3.1. Renk oluşturuıcı içeren organik termokromik sistemler	15
1.3.2. Renk oluşturuıcı içeren üç bileşenli sistemleri oluşturan bileşenler... 16	
1.3.2.1. Renk oluşturuıcılar.....	16
1.3.2.2. Renk geliştiriciler.....	17
1.3.2.2. Çözücüler (Kosolventler).....	18
1.4. Termokromik Materyallerin Uygulamaları	19
1.5. Termokromik Renklendiricilerin Tekstillere Uygulanmasında Karşılaşılan Problemler	24
1.6. Termokromik Sistemlerin Mikrokapsülasyonu ve Mikrokapsül Üretim Yöntemleri.....	25
1.6.1. Mikrokapsülasyon	26
1.6.2. Mikrokapsül üretim yöntemleri.....	27
1.7. Emülsiyon Polimerizasyonu	27
2. KAYNAK ÖZETLERİ	30
2.1. Termokromik Materyaller Hakkında Yapılan Çalışmalar	30
2.2. Termokromik Özelliğe Sahip Liflerin Üretimi Hakkında Yapılan Çalışmalar.....	39
2.3. Termokromik Özellikli Mikrokapsül Üretimi Konusunda Yapılan Çalışmalar	45
2.4. UV Absorblayıcı Materyallerin Kullanımı İle Termokromik Materyallerin UV Dayanımlarının Artırılmasına Yönelik Yapılan Çalışmalar	51
3. MATERYAL ve YÖNTEM	57
3.1. Materyal	58
3.2. Yöntem	62
3.2.1. Termokromik sistemlerin hazırlanması.....	64
3.2.2. Mikrokapsül üretimi.....	64
3.2.3. Pamuklu kumaşların katyonikleştirilmesi.....	67
3.2.4. Emdirme yöntemi ile mikrokapsüllerin uygulanması	67
3.2.5. Çektirme yöntemi ile mikrokapsüllerin uygulanması	68

3.2.6. Mikro kapsül uygulanmış kumaşların yıkama haslıklarının geliştirilmesi için farklı çapraz bağlayıcılar ile yapılan uygulamalar	69
3.2.7. Mikro kapsül uygulanmış kumaşların ışık haslıklarının geliştirilmesine yönelik yapılan uygulamalar	70
3.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	71
3.2.9. Parçacık boyutu analizi	72
3.2.10. FT-IR (Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi) analizi	72
3.2.11. TG (Termogravimetrik Analiz) analizi	72
3.2.12. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi	73
3.2.13. Termal history (T-History) analizi	74
3.2.14. Termal kamera analizi	76
3.2.15. UV ve görünür bölge spektroskopisi	77
3.2.16. Renk ölçüm sistemi	81
3.2.16.1. CIE Lab renk sistemi	82
3.2.17. Renkli fotoğraf görüntüleri	85
3.2.18. Yıkama haslığı	85
3.2.19. Sürtme haslığı	86
3.2.20. Işık Haslığı	86
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	88
4.1. Mikro kapsül Karakterizasyonu	88
4.1.1. Termokromik sistem 1 çekirdekli P(MMA) duvarlı mikro kapsüllerin karakterizasyonu	88
4.1.1.1. SEM analiz sonuçları	89
4.1.1.2. Parçacık boyutu analiz sonuçları	89
4.1.1.3. FT-IR analiz sonuçları	91
4.1.1.4. TG analiz sonuçları	96
4.1.1.5. DSC analiz sonuçları	101
4.1.1.6. T-history analiz sonuçları	105
4.1.1.7. Sıcaklığa bağlı UV absorbands analiz sonuçları	109
4.1.1.8. Renkli fotoğraf analiz sonuçları	114
4.1.2. Termokromik sistem 1 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı mikro kapsüllerin karakterizasyonu	116
4.1.2.1. SEM analiz sonuçları	116
4.1.2.2. Parçacık boyutu analiz sonuçları	118
4.1.2.3. FT-IR analiz sonuçları	119
4.1.2.4. TG analiz sonuçları	123
4.1.2.5. DSC analiz sonuçları	126
4.1.2.6. T-history analiz sonuçları	129
4.1.2.7. Sıcaklığa bağlı UV absorbands analiz sonuçları	133
4.1.2.8. Renkli fotoğraf analiz sonuçları	137
4.1.3. Termokromik sistem 1 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikro kapsüllerin karakterizasyonu	138
4.1.3.1. SEM analiz sonuçları	138
4.1.3.2. Parçacık boyutu analiz sonuçları	139
4.1.3.3. FT-IR analiz sonuçları	140
4.1.3.4. TG analiz sonuçları	144
4.1.3.5. DSC analiz sonuçları	147
4.1.3.6. T-history analiz sonuçları	150

4.1.3.7. Sıcaklığa bağlı UV absorbans analiz sonuçları	154
4.1.3.8. Renkli fotoğraf analiz sonuçları	156
4.1.4. Termokromik sistem 2 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı mikrokapsüllerin karakterizasyonu	157
4.1.4.1. SEM analiz sonuçları	157
4.1.4.2. Parçacık boyutu analiz sonuçları	158
4.1.4.3. FT-IR analiz sonuçları	159
4.1.4.4. TG analiz sonuçları	163
4.1.4.5. DSC Sonuçları	165
4.1.4.6. T-history analiz sonuçları	167
4.1.4.7. Sıcaklığa bağlı UV absorbans sonuçları	167
4.1.4.8. Renkli fotoğraf analiz sonuçları	169
4.1.5. Termokromik sistem 2 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllerin karakterizasyonu	170
4.1.5.1. SEM analiz sonuçları	170
4.1.5.2. Parçacık boyutu analiz sonuçları	171
4.1.5.3. FT-IR analiz sonuçları	171
4.1.5.4. TG analiz sonuçları	174
4.1.5.5. DSC analiz sonuçları	175
4.1.5.6. T-history analiz sonuçları	176
4.1.5.7. Sıcaklığa bağlı UV absorbans sonuçları	177
4.1.5.8. Renkli fotoğraf analiz sonuçları	178
4.2. Mikrokapsül Uygulanmış Kumaşların Karakterizasyonu	179
4.2.1. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşların karakterizasyonu	179
4.2.1.1. Kumaş renk değişiminin tespiti	180
4.2.1.2. Kumaş FT-IR analizi	182
4.2.1.3. Kumaş SEM analizi	186
4.2.1.4. Kumaş DSC analizi	188
4.2.1.5. Kumaş T-history testi	190
4.2.1.6. Kumaş renk analizi	194
4.2.2. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşların karakterizasyonu	199
4.2.2.1. Kumaş renk değişiminin tespiti	200
4.2.2.2. Kumaş FT-IR analizi	201
4.2.2.3. Kumaş SEM analizi	205
4.2.2.4. Kumaş DSC Analizi	206
4.2.2.5. Kumaş T-history testi	208
4.2.2.6. Kumaş renk analizi	210
4.2.3. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşların karakterizasyonu	213
4.2.3.1. Kumaş renk değişiminin tespiti	213
4.2.3.2. Kumaş FT-IR analizi	215
4.2.3.3. Kumaş SEM analizi	218
4.2.3.4. Kumaş DSC analizi	219
4.2.3.5. Kumaş T-history testi	220
4.2.3.6. Kumaş renk analizi	222
4.2.4. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşların karakterizasyonu	226

4.2.4.1. Kumaş renk değişiminin tespiti	226
4.2.4.2. Kumaş FT-IR analizi.....	227
4.2.4.3. Kumaş SEM analizi	231
4.2.4.4. Kumaş DSC analizi	232
4.2.4.5. Kumaş T-history testi.....	233
4.2.4.6. Termal kamera testi.....	235
4.2.4.7. Kumaş renk analizi.....	237
4.3. Mikrokapsül Uygulanmış Kumaşların Yıkama, Sürtme ve Işık Haslıklarının Araştırılması	241
4.3.1. Yıkama haslığı test sonuçları.....	245
4.3.2. Sürtme haslığı test sonuçları	250
4.3.3. Işık haslığı test sonuçları.....	254
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	261
KAYNAKLAR.....	267
ÖZGEÇMİŞ	277



ÖZET

Doktora Tezi

RENK DEĞİŞTİREN BOYARMADDELERİN MİKROKAPSÜLASYONU VE TEKSTİL MATERYALLERİNE UYGULANMASI

Müyesser Selda TÖZÜM

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sennur ALAY AKSOY

II. Danışman: Prof. Dr. Cemil ALKAN

Bu çalışmada, sıcaklık değişimi ile renk değiştirebilen leyko boya esaslı üç bileşenli termokromik sistemlerin mikrokapsülasyonu ve tekstil materyallerine uygulanması amaçlanmıştır. Bu amaç için mikrokapsülün çekirdek maddesini oluşturan, sıcaklığa bağlı tersinir renk değişimi gösteren, üç bileşenli termokromik sistemler hazırlanmıştır. Termokromik sistemlerin hazırlanmasında, renk oluşturucu olarak kristal viyoleto lakton boya, geliştirici olarak Bisfenol-A ve fenolftalein, çözücü olarak 1-tetradekanol kullanılmıştır. Termokromik sistem içeren poli(metil metakrilat), poli(metil metakrilat-ko-metakrilik asit) ve poli(metil metakrilat-ko-glisidilmetakrilat) duvarlı mikrokapsüller emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile farklı duvar/çekirdek madde oranlarında üretilmiştir. Çalışma kapsamında üçüncü olarak, seçilen mikrokapsüllerin pamuklu örme ve yün dokuma kumaşlara emdirme ve çekirme yöntemi ile uygulanmasıyla termokromik özellikli kumaşlar elde edilmiştir. Ayrıca kumaşlara kazandırılan termokromik etkinin yıkama ve sürtme sonrası kalıcılıkları araştırılmıştır. Çalışmada termokromik materyallerin düşük olan ışık haslığını geliştirmeye yönelik çalışmalar da yapılmıştır.

Mikrokapsüllerin morfolojileri ve parçacık boyut dağılımları Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve parçacık boyut analizi ile araştırılmıştır. Isıl özellikleri Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve ısıl stabiliteleri Termogravimetrik (TG) analiz yöntemleri ile analiz edilmiştir. Yapısındaki çekirdek maddenin varlığının belirlenebilmesi için Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FT-IR) spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. Termokromik özellikleri UV-Vis spektrofotometre cihazı ile sıcaklık değişimine bağlı absorpsiyon değerlerindeki değişim ve farklı sıcaklıklarda çekilen fotoğraf görüntüleriyle belirlenmiştir. Mikrokapsüllerin ve mikrokapsül uygulanmış kumaşların ısı düzenleme özellikleri sıcaklık ölçüm sensöründen ve veri kaydedici sistemden oluşan düzenek kullanılarak geliştirilen T-history testi ile incelenmiştir. Mikrokapsül uygulanmış kumaşların ısı özellikleri DSC analizi, kumaş yapısındaki mikrokapsül varlığı ve dağılımı SEM analizi ile araştırılmıştır. Ayrıca, FT-IR

analizi ile kumaş yapısındaki mikrokapsüllerin varlığı belirlenmiştir. Mikrokapsül uygulanmış kumaşların termokromik özellikleri farklı sıcaklıklarda alınan fotoğraf görüntüleri ve CIELab sistemine dayalı renk ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Kumaşların yıkama, sürtme ve ışık haslığı testleri sonrası renklerdeki değişim ise test öncesi ve sonrası ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* ve K/S değerlerinin karşılaştırılması ile belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda, SEM görüntüleri ve parçacık boyutu testi sonuçlarına göre, küresel ve tanecik yapılı mikrokapsül üretiminin gerçekleştiği ve mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutlarının $11,21\ \mu\text{m}$ - $35,16\ \mu\text{m}$ arasında değiştiği belirlenmiştir. DSC sonuçlarından, mikrokapsüllerin kabuk/çekirdek oranına göre $145,5$ - $207,1\ \text{j/g}$ aralığında ısı depoladıkları tespit edilmiştir. Sıcaklığa bağlı ölçülen UV absorpsiyon analiz sonuçları, mavi rengin görünür olduğu dalga boyu aralığında mikrokapsüllerin absorpsiyonlarının sıcaklık artışı ile birlikte azaldığını göstermiştir. Farklı sıcaklıklarda kamera ile alınan fotoğraf görüntülerinden $25\ ^\circ\text{C}$ 'de mavi renkte olan mikrokapsüllerin $50\ ^\circ\text{C}$ 'de açık mavi renge dönüştükleri gözlenmiştir. TG analiz sonuçları, mikrokapsüllerin kumaş kurutma ve fikse sıcaklıklarına dayanıklı olduklarını göstermiştir.

Mikrokapsül uygulanmış pamuk ve yün kumaşların fotoğrafları, SEM ve DSC analiz sonuçları en verimli mikrokapsül uygulama yönteminin çekirme yöntemi olduğunu göstermiştir. $50\ ^\circ\text{C}$ 'de renksiz halde olan mikrokapsül uygulanmış kumaşlar $25\ ^\circ\text{C}$ 'de mavi renktedir. SEM görüntüleri ve FT-IR analizi ile kumaşların yapısındaki mikrokapsül varlığı ispatlanmıştır. Mikrokapsül uygulanmış pamuklu ve yün kumaşların gizli ısı depolama kapasiteleri sırasıyla $23,4$ - $76,1\ \text{j/g}$ ve $62,1$ - $89,2\ \text{j/g}$ aralığındadır. Renk analizi sonuçları, mikrokapsül uygulanmış kumaşlara ait L^* değerinin sıcaklık ile arttığını yani kumaş renginin açıldığını göstermiştir. a^* ve b^* değerlerinden hesaplanan renk açısı (h) değerleri incelendiğinde, $25\ ^\circ\text{C}$ 'de mavi renk tonuna karşılık gelen renk açısı $50\ ^\circ\text{C}$ 'de sarı yada soluk mavi renk tonunu gösteren renk açısına dönüşmüştür. Kumaşların yıkama ve sürtme haslıkları, gri skalaların değerlendirilmesi ve test öncesi ve sonrası spektrofotometre ile ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* ve K/S değerlerinin karşılaştırılması ile belirlenmiştir. Yıkama ve sürtme sonrası kumaşların L^* ve b^* değerlerinin artışı ve K/S değerinin azalması, kumaş yapısından bir miktar mikrokapsülün uzaklaştığını göstermiştir. Işık haslığı testi sonrası değerlendirme, test öncesi ve sonrası ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* ve K/S değerlerindeki değişim incelenerek yapılmıştır. Mikrokapsül üretimi ve kumaş uygulaması aşamalarında eklenen UV absorblayıcının ışığa karşı dayanımı düşük olan termokromik materyallerde meydana gelen bozulmayı geciktirdiği sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında pamuklu ve yün kumaşlara uygulanabilecek termokromik ve ısı depolama özellikli mikrokapsül üretimi farklı duvar/çekirdek oranlarında emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Kumaşlara aplikasyon için, en verimli renk değişimi ve maksimum ısı depolama/yayma kapasitesinin elde edildiği $0,5:1$ duvar/çekirdek oranında üretilen mikrokapsüller seçilmiştir. Mikrokapsüller kumaşlara emdirme ve çekirme yöntemiyle uygulanmıştır. En verimli

aplikasyon yöntemi ise çektirme yöntemi olarak belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda, kumaşlara termokromik ve ısı düzenleme özelliklerinin tek bir uygulama ile kazandırılmasının mümkün olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Termokromik sistem, leyko boya, kristal viyoleto lakton, mikrokapsül, emülsiyon polimerizasyonu, termokromik kumaş

2019, 279 sayfa



ABSTRACT

Ph.D. Thesis

MICROENCAPSULATION AND TEXTILE APPLICATIONS OF COLOUR CHANGE DYES

Müyesser Selda TÖZÜM

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Textile Engineering**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sennur ALAY AKSOY

Co-Supervisor: Prof. Dr. Cemil ALKAN

In this study, it was aimed the microencapsulation of leuco dye based three-component thermochromic systems which can change color by temperature change and their application onto textile materials. For this purpose, three-component thermochromic systems which show reversible color change depending on temperature, forming the core material of microcapsule were prepared. In preparation of thermochromic systems, crystal-violet lactone dye, Bisphenol-A or phenolphthalein, and 1-tetradecanol was used as color former, color developer, and solvent respectively. Microcapsules with poly (methyl methacrylate), poly (methyl methacrylate-co-methacrylic acid) and poly (methyl methacrylate-co-glycidylmethacrylate) shells containing thermochromic systems were produced by emulsion polymerization method at different ratios of shell/core material. In the scope of study, the fabrics with thermochromic properties were obtained by application of the selected microcapsules to cotton knitted and wool woven fabrics by the impregnation and exhaustion method. In addition, the durability of the thermochromic effect on fabrics after washing and rubbing was investigated. In the study, studies on improving the low light fastness of thermochromic materials were also done.

The morphology and particle size distributions of the microcapsules were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and particle size analysis. The thermal properties of the microcapsules were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal stability were analyzed by thermal gravimetric (TG) analysis. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy method was used to determine the presence of core material in the structure of microcapsules. The thermochromic properties of microcapsules were determined by the changes in the measured absorbance values depending on the temperature change using the UV-Vis spectrophotometer device and the photographs were taken at different temperatures. The thermo-regulation properties of microcapsules and microcapsule applied fabrics were investigated by T-history tester which was composed of temperature measuring sensor and data logger system. Thermal properties of microcapsule applied fabrics and

microcapsule presence and distribution in fabric structure were investigated by DSC and SEM analysis respectively. In addition, the presence of microcapsules in fabric structure was determined chemically by FT-IR analysis. Thermochromic properties of microcapsule applied fabrics were determined by photographic images taken at different temperatures and color measurement device based on CIELab system. The color changes of the fabrics after washing, rubbing and light fastness tests were determined by comparing the measured L^* , a^* , b^* , C^* and K/S values before and after the test.

At the end of the study, according to the SEM images and the particle size test results, it was determined that spherical and granular microcapsules were produced, the mean particle sizes of microcapsules ranged from 11.21 μm to 35.16 μm . From the DSC results, it was determined that the microcapsules stored heat energy in a range of 145.5-207.1 j/g according to core/shell ratio. The results of UV absorbance analysis results depending on temperature indicated that the absorbance of the microcapsules decreased with the temperature increase in the wavelength range where the blue color was visible. From the photographs taken with camera at different temperatures, it was observed that the microcapsules which were blue at 25 °C were converted to light blue color at 50 °C. TG analysis results showed that the microcapsules were stable up to fabric drying and fixation temperatures.

The photographs, SEM and DSC analysis results of microcapsule applied cotton and wool fabrics, indicated that the most efficient microcapsule application method is extraction method. The microcapsule applied fabrics which were colorless at 50 °C, was blue at 25 °C. The presence of microcapsules in the fabric structure had been proven with SEM images and FT-IR analysis. The latent heat storage capacities of the microcapsule applied cotton and wool fabrics were in the ranges of 23.4-76.1 j/g and 62.1-89.2 j/g respectively. Color analysis results showed that the L value of the microcapsule applied fabrics increased with the increasing temperature that is the color of the fabric was lightened. According to the color angle (h) values calculated from a^* and b^* values, the color angle corresponding to the blue hue at 25 °C changed into to a color angle indicating a yellow or pale blue hue at 50 °C. Washing and rubbing fastness of the fabrics were determined by evaluating gray scale and comparing L^* , a^* , b^* , C^* and K/S values measured by spectrophotometer before and after test. The increase of L^* and b^* values and decrease of K/S values of the fabrics after washing and rubbing showed that some amount of microcapsules were removed from the fabric structure. It was concluded that the added UV absorber during microcapsule production and fabric application process delayed the deterioration of thermochromic materials which had low light resistance.

As a result, in this thesis, production of thermochromic and heat storing microcapsules which can be applied to cotton and wool fabrics have been successfully carried out with emulsion polymerization method at different shell/core ratios. For application to fabrics, microcapsules produced at a shell/core ratio of 0.5: 1 where the most efficient color change and maximum heat storage/release capacity were obtained were selected. Microcapsules were applied to fabrics by impregnation and exhaustion method. The most efficient

application method was determined as exhaustion method. As a result of the study, it was concluded that it was possible to impart thermochromic and heat regulation properties to the fabrics with a single application.

Keywords: Thermochromic system, leuco dye, crystal violet lactone, microcapsule, emulsion polymerization, thermochromic fabric

2019, 279 pages



TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince ilgi, hoşgörü ve sonsuz sabrı ile desteğini ve emeğini hiçbir zaman esirgemeyen, bilimsel katkılarıyla yol gösteren çok kıymetli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Sennur Alay Aksoy'a teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Deney çalışmamda analizlerimin gerçekleştirilmesine olanak sağlayan, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ikinci danışman hocam Sayın Prof. Dr. Cemil Alkan'a teşekkür ederim.

Tez izleme komitemde yer alarak görüş ve önerileriyle beni yönlendiren, bilgi ve tecrübeleriyle çalışmama katkı sağlayan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Hasan Basri Koçer ve Sayın Doç. Dr. Sibel Kaplan'a teşekkür ederim. Mikrokapsül uygulanmış kumaşların sıcaklığa bağlı renk ölçümlerinin gerçekleştirilmesine olanak sağlayan Sayın Prof. Dr. Atif Can SEYDİM'e teşekkür ederim.

SDÜ BAP 4602-D2-16 numaralı *“Renk Değiştiren Boyarmaddelerin Mikrokapsülasyonu ve Tekstil Materyallerine Uygulanması”* başlıklı proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (BAP) teşekkür ederim. Doktora çalışmam boyunca TÜBİTAK 2211 Yurt İçi Lisansüstü Bursları adı altında 2228-B Yüksek Lisans Öğrencileri için Doktora Burs Programı ile maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca ve hayatımın her alanında yanımda olan ve desteğini esirgemeyen çok değerli arkadaşım Öğr. Gör. Sena Demirbağ'a çok teşekkür ederim. Gerçekleştirdiğim araştırmalarda ve laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan Sayın Dr. Kimyager Kasım Aksoy ve Sayın Arş. Gör. Nazife Korkmaz'a teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde yanımda olan, maddi ve manevi her türlü desteği veren canım aileme en içten sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Müyesser Selda TÖZÜM
ISPARTA, 2019

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Spiro bir bileşenin SP formu ve MS formu arasındaki tautomerik (totomerik) halka açma dengesinin şematik gösterimi	13
Şekil 1.2. Asit duyarlı Floran boya S-205'in halka açılım dengesi	13
Şekil 1.3. Kristal viyoleto laktonun renksiz SP (soldaki) ve renkli MS formu (sağdaki)	14
Şekil 1.4. Termokromik sistemin renklenme ve renksizlenme prosesi	19
Şekil 1.5. Su ısıtıcısının sıcaklığa bağlı gösterdiği renk değişimi	21
Şekil 1.6. Mama kaşığının oda sıcaklığında ve kaynamış suya daldırıldığında görüntüsü	21
Şekil 1.7. Diş fırçasının oda sıcaklığında ve elle tutulduğunda gösterdiği renk değişimi	22
Şekil 1.8. Mikrokapsül yapısına ait şematik gösterim	26
Şekil 3.1. Çalışmaya ait iş akış planı	63
Şekil 3.2. Emülsiyon sistemi ve reaksiyon kabına ait görüntü	65
Şekil 3.3. Fulard (soldaki) ve fikse (sağdaki) cihazına ait görüntüler	67
Şekil 3.4. DSC ölçüm metoduna ait şematik gösterim	74
Şekil 3.5. Mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış kumaşların ısı düzenleme özelliğini belirlemek için kullanılan T-history sistemine ait şematik görüntü	75
Şekil 3.6. I_0 şiddetinde gelen ışık demetinin çözeltiyi I şiddetinde terk etmesi	77
Şekil 3.7. Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri	79
Şekil 3.8. CIELab renk uzayı	83
Şekil 4.1. P(MMA)/TS1-1 (a); P(MMA)/TS1-2 (b) ve P(MMA)/TS1-3 (c) mikrokapsüllere ait SEM görüntüleri	89
Şekil 4.2. P(MMA)/TS1-1, P(MMA)/TS1-2 ve P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllere ait parçacık boyut dağılım diyagramı	91
Şekil 4.3. Sıcak ve soğuk haldeki termokromik sistem 1'e ait FT-IR spektrumu	93
Şekil 4.4. P(MMA) duvarlı, TS1 çekirdekli mikrokapsüller ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrumları (a: MMA; b: TS1; c: P(MMA)/TS1-1 mikrokapsül, d: P(MMA)/TS1-2 mikrokapsül, e: P(MMA)/TS1-3 mikrokapsül)	95
Şekil 4.5. Termokromik sistem 1'in TG termogramı	97
Şekil 4.6. Termokromik sistem içermeyen boş mikrokapsüllerin TG termogramı	98
Şekil 4.7. P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin TG termogramı	99
Şekil 4.8. P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin TG termogramı	99
Şekil 4.9. P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin TG termogramı	100
Şekil 4.10. Termokromik sistem 1'e ait DSC grafiği	102
Şekil 4.11. P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllere ait DSC grafiği	103
Şekil 4.12. P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüllere ait DSC grafiği	103
Şekil 4.13. P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllere ait DSC grafiği	104
Şekil 4.14. Referans mikrokapsül ve numune mikrokapsüllerin yerleştirildiği boş kutuların T-history kullanılarak ölçülen	

zamana karşı sıcaklık değişim grafiği	106
Şekil 4.15. P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği	107
Şekil 4.16. P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği	108
Şekil 4.17. P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği	109
Şekil 4.18. Termokromik sistem 1'in 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu	111
Şekil 4.19. P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu	112
Şekil 4.20. P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu	113
Şekil 4.21. P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu	114
Şekil 4.22. TS1'in aktivasyon sıcaklığının altındaki (soldaki) ve üzerindeki (sağdaki) görüntüsü	115
Şekil 4.23. a) P(MMA)/TS1-1 b) P(MMA)/TS1-2 c) P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının altındaki (soldaki) ve üzerindeki (sağdaki) görüntüsü	115
Şekil 4.24. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 (a), P(MMA-ko-MA)/TS1-2 (b), P(MMA-ko-MA)/TS1-3 (c), P(MMA-ko-MA)/TS1-4 (d) mikrokapsüllere ait SEM görüntüsü	117
Şekil 4.25. P(MMA-ko-MA)/TS1-1, P(MMA-ko-MA)/TS1-2, P(MMA-ko-MA)/TS1-3 ve P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllere ait parçacık boyut dağılım diyagramı	119
Şekil 4.26. P(MMA-ko-MA) duvarlı, TS1 çekirdekli mikrokapsüller ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrumları (a: MMA; b: MA; c: TS1; d: P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsül, e: P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsül, f: P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsül, g: P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsül)	121
Şekil 4.27. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerin TG termogramı	124
Şekil 4.28. P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerin TG termogramı	125
Şekil 4.29. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllere ait DSC grafiği	126
Şekil 4.30. P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüllere ait DSC grafiği	127
Şekil 4.31. P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsüllere ait DSC grafiği	127
Şekil 4.32. P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllere ait DSC grafiği	128
Şekil 4.33. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği	130
Şekil 4.34. P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği	131
Şekil 4.35. P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği	132
Şekil 4.36. P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği	133
Şekil 4.37. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu	134
Şekil 4.38. P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu	135

Şekil 4.39. P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu.....	136
Şekil 4.40. P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu.....	136
Şekil 4.41. a) P(MMA-ko-MA)/TS1-1 b) P(MMA-ko-MA)/TS1-2 c) P(MMA-ko-MA)/TS1-3 d) P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının altındaki (soldaki) ve üzerindeki (sağdaki) görüntüsü.....	138
Şekil 4.42. P(MMA-ko-GMA) duvarlı, TS1 çekirdekli mikrokapsüllere ait SEM görüntüleri (a: P(MMA-ko-GMA)/TS1-1; b: P(MMA-ko-GMA)/TS1-2; c: P(MMA-ko-GMA)/TS1-3).....	139
Şekil 4.43. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllere ait parçacık boyut dağılım diyagramı.....	140
Şekil 4.44. P(MMA-ko-GMA) duvarlı, TS1 çekirdekli mikrokapsüller ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrumları (a: MMA; b: GMA; c: TS1; d: P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsül, e: P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsül, f: P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsül)	142
Şekil 4.45. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin TG termogramı.....	145
Şekil 4.46. P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin TG termogramı.....	146
Şekil 4.47. P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin TG termogramı.....	146
Şekil 4.48. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllere ait DSC grafiği	148
Şekil 4.49. P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllere ait DSC grafiği	148
Şekil 4.50. P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllere ait DSC grafiği	149
Şekil 4.51. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği.....	151
Şekil 4.52. P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği.....	152
Şekil 4.53. P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği.....	153
Şekil 4.54. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu.....	154
Şekil 4.55. P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu.....	155
Şekil 4.56. P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu.....	156
Şekil 4.57. a) P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 b) P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 c) P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının altındaki (soldaki) ve üzerindeki (sağdaki) görüntüsü	157
Şekil 4.58. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllere ait SEM görüntüsü	158
Şekil 4.59. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllere ait parçacık boyut dağılım diyagramı.....	158
Şekil 4.60. Sıcak ve soğuk haldeki termokromik sistem 2'ye ait FT-IR spektrumu.....	160
Şekil 4.61. P(MMA-ko-MA) duvarlı, TS2 çekirdekli mikrokapsüller ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrumları (a: MMA; b: MA;	

c: TS2; d: P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsül).....	162
Şekil 4.62. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerin TG termogramı.....	164
Şekil 4.63. TS2'ye ait DSC grafiği.....	165
Şekil 4.64. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllere ait DSC grafiği.....	166
Şekil 4.65. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği.....	167
Şekil 4.66. TS2'nin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu.....	168
Şekil 4.67. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu.....	169
Şekil 4.68. TS2'nin aktivasyon sıcaklığının altındaki (soldaki) ve üzerindeki (sağdaki) görüntüsü	169
Şekil 4.69. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının altındaki (soldaki) ve üzerindeki (sağdaki) görüntüsü	170
Şekil 4.70. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllere ait SEM görüntüsü.....	171
Şekil 4.71. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllere ait parçacık boyut dağılım diyagramı.....	171
Şekil 4.72. P(MMA-ko-GMA) duvarlı, TS2 çekirdekli mikrokapsüller ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrumları (a: MMA; b: GMA; c: TS2; d: P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsül).....	173
Şekil 4.73. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerin TG termogramı.....	175
Şekil 4.74. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllere ait DSC grafiği.....	176
Şekil 4.75. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği.....	177
Şekil 4.76. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu.....	178
Şekil 4.77. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının altındaki (soldaki) ve üzerindeki (sağdaki) görüntüsü	178
Şekil 4.78. Emdirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları	180
Şekil 4.79. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları	181
Şekil 4.80. Emdirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-1 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları	181
Şekil 4.81. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları	182
Şekil 4.82. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk kumaşlara ait FT-IR spektrumları (a: katyonikleştirilmiş pamuk, b: mikrokapsül, c: Pamuk-1, d: Pamuk-2).....	183
Şekil 4.83. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları (a: ham yün, b: mikrokapsül, c: Yün-2)	185

Şekil 4.84. Emdirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri.....	187
Şekil 4.85. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri.....	187
Şekil 4.86. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri.....	187
Şekil 4.87. Emdirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaşa ait DSC grafiği.....	188
Şekil 4.88. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaşa ait DSC grafiği.....	189
Şekil 4.89. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşa ait DSC grafiği.....	189
Şekil 4.90. Emdirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri.....	191
Şekil 4.91. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri.....	192
Şekil 4.92. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri.....	193
Şekil 4.93. 25 °C'de ve 50 °C'de P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaş için a* ve b* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram.....	196
Şekil 4.94. 25 °C'de ve 50 °C'de P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaş için a* ve b* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram.....	198
Şekil 4.95. 25 °C'de ve 50 °C'de P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaş için a* ve b* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram.....	199
Şekil 4.96. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları.....	200
Şekil 4.97. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları.....	201
Şekil 4.98. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları (a: katyonikleştirilmiş pamuk, b: mikrokapsül, c: Pamuk-3).....	202
Şekil 4.99. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları (a: ham yün, b:mikrokapsül, c: Yün-3).....	204
Şekil 4.100. Çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-MA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri.....	205

Şekil 4.101. Çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-MA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri.....	206
Şekil 4.102. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaşa ait DSC grafiği.....	206
Şekil 4.103. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşa ait DSC grafiği.....	207
Şekil 4.104. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafiği...	209
Şekil 4.105. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri....	210
Şekil 4.106. 25 °C'de ve 50 °C'de P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaş için a* ve b* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagramı	211
Şekil 4.107. 25 °C'de ve 50 °C'de P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaş için a* ve b* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram	213
Şekil 4.108. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları.....	214
Şekil 4.109. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları.....	214
Şekil 4.110. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 uygulanmış Pamuk-4 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları (a: katyonikleştirilmiş pamuk, b: mikrokapsül, c: Pamuk-4).....	215
Şekil 4.111. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları (a: ham yün, b: mikrokapsül, c: Yün-4).....	217
Şekil 4.112. Çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-MA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri.....	218
Şekil 4.113. Çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-MA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri.....	218
Şekil 4.114. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaşa ait DSC grafiği.....	219
Şekil 4.115. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaşa ait DSC grafiği.....	220
Şekil 4.116. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri....	221
Şekil 4.117. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri....	222

Şekil 4.118. 25 °C'de ve 50 °C'de P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaş için a* ve b* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram.....	224
Şekil 4.119. 25 °C'de ve 50 °C'de P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaş için a* ve b* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram.....	225
Şekil 4.120. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları.....	226
Şekil 4.121. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları.....	227
Şekil 4.122. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları (a: katyonikleştirilmiş pamuk, b: mikrokapsül, c: Pamuk-5)	228
Şekil 4.123. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları (a: ham yün, b: mikrokapsül, c: Yün-5).....	230
Şekil 4.124. Çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri	231
Şekil 4.125. Çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri.....	231
Şekil 4.126. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşa ait DSC grafiği.....	232
Şekil 4.127. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşa ait DSC grafiği	233
Şekil 4.128. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri.....	234
Şekil 4.129. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri.....	235
Şekil 4.130. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşın yüzey sıcaklığının zamana bağlı değişim grafiği	236
Şekil 4.131. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşın yüzey sıcaklığının zamana bağlı değişim grafiği	237
Şekil 4.132. 25 °C'de ve 50 °C'de P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaş için a ve b diyagramı.....	239
Şekil 4.133. 25 °C'de ve 50 °C'de P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaş için a ve b diyagramı.....	240
Şekil 4.134. BTCA ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri	241
Şekil 4.135. Sitrik asit ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama	

öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri.....	241
Şekil 4.136. Setabinder F8 akrilik binder ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri.....	242
Şekil 4.137. Setacross BC çapraz bağlayıcı ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri.....	242
Şekil 4.138. Arakril AT546 ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri.....	242
Şekil 4.139. Arakril SB81 ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri.....	242
Şekil 4.140. Arakril AT111 ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri.....	243
Şekil 4.141. Arakril AT571 E ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri.....	243
Şekil 4.142. Fiksator uygulama sonrası kendi halinde kurumaya bırakılan kumaşın yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüsü.....	244
Şekil 4.143. Fiksator uygulama sonrası fikse edilmiş kumaşın yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüsü.....	244
Şekil 4.144. Emdirme yöntemiyle fiksator uygulanmış kumaşın yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüsü.....	244
Şekil 4.145. Yıkama öncesi ve sonrası Pamuk1 kumaşların K/S diyagramı ..	247
Şekil 4.146. Yıkama öncesi ve sonrası yün kumaşların K/S diyagramı.....	248
Şekil 4.147. Sürtme öncesi ve sonrası Pamuk1 kumaşların K/S diyagramı..	251
Şekil 4.148. Sürtme öncesi ve sonrası Yün1 kumaşların K/S diyagramı	252
Şekil 4.149. Pamuk ve PamukUV kumaşlar için K/S değerlerine ait eğri.....	257
Şekil 4.150. Yün ve YünUV kumaşlar için K/S değerlerine ait eğri.....	260

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Kromik olay ve uyarı cinsi.....	6
Çizelge 1.1. Kromik olay ve uyarı cinsi (Devam)	7
Çizelge 1.2. Mikrokapsül üretim yöntemleri	27
Çizelge 3.1. Mikrokapsül üretiminde kullanılan kimyasal maddelerin yapıları ve özellikleri.....	58
Çizelge 3.1. Mikrokapsül üretiminde kullanılan kimyasal maddelerin yapıları ve özellikleri (Devam)	59
Çizelge 3.1. Mikrokapsül üretiminde kullanılan kimyasal maddelerin yapıları ve özellikleri (Devam)	60
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan kumaşlara ait özellikler.....	60
Çizelge 3.3. Mikrokapsüllerin kumaşlara uygulamasında bağlayıcı olarak kullanılan maddeler ve özellikleri.....	61
Çizelge 3.4. Termokromik sistemler ve içerikleri	64
Çizelge 3.5. Mikrokapsüllere ait bilgiler	66
Çizelge 3.6. Emdirme yöntemiyle mikrokapsül uygulama koşulları.....	68
Çizelge 3.7. Çektirme yöntemiyle pamuklu örme kumaşlara mikrokapsül uygulama koşulları	69
Çizelge 3.8. Çektirme yöntemiyle yün dokuma kumaşlara mikrokapsül uygulama koşulları	69
Çizelge 3.9. Çapraz bağlayıcı ve binder içeren flotte çözeltisine ait bilgiler.....	70
Çizelge 3.10. Dalga boyuna bağlı renk bağıntısı	80
Çizelge 3.11. Bazı renk ölçüm sistemlerinin kullanım alanları.....	82
Çizelge 4.1. Termokromik sistem 1'in sıcaklığa bağlı pik pozisyonlarındaki değişim	93
Çizelge 4.2. Termokromik sistem 1 çekirdekli, P(MMA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri	95
Çizelge 4.2. Termokromik sistem 1 çekirdekli, P(MMA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam).....	96
Çizelge 4.3. P(MMA) duvarlı termokromik sistem 1 içeren mikrokapsüllere ait TG verileri	101
Çizelge 4.4. P(MMA) duvarlı termokromik sistem 1 içeren mikrokapsüllere ait DSC grafiklerinden alınan ısı özellikler	105
Çizelge 4.5. TS1 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri.....	122
Çizelge 4.5. TS1 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)	123
Çizelge 4.6. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 ve P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllere ait TG verileri	126
Çizelge 4.7. P(MMA-ko-MA) duvarlı termokromik sistem 1 içeren mikrokapsüllere ait DSC eğrilerinden alınan ısı özellikler	129
Çizelge 4.8. TS1 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri.....	142
Çizelge 4.8. TS1 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)	143

Çizelge 4.8. TS1 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)	144
Çizelge 4.9. P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS1 içeren mikrokapsüllere ait TG verileri	147
Çizelge 4.10. P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS1 içeren mikrokapsüllere ait DSC eğrilerinden alınan ısı özellikler	150
Çizelge 4.11. TS2'nin sıcaklığa bağlı pik pozisyonlarındaki değişim	160
Çizelge 4.12. TS2 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri	162
Çizelge 4.12. TS2 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)	163
Çizelge 4.13. P(MMA-ko-MA) duvarlı TS2 içeren mikrokapsüllere ait TG verileri	164
Çizelge 4.14. P(MMA-ko-MA) duvarlı TS2 içeren mikrokapsüllere ait DSC grafiğinden alınan ısı özellikler	166
Çizelge 4.15. TS2 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri	173
Çizelge 4.15. TS2 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)	174
Çizelge 4.16. P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS2 içeren mikrokapsüllere ait TG verileri	175
Çizelge 4.17. P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS2 içeren mikrokapsüllere ait DSC grafiğinden alınan ısı özellikler	176
Çizelge 4.18. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Pamuk-1, d: Pamuk-2 kodlu kumaşlara ait FT-IR spektrum bilgileri	184
Çizelge 4.19. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Yün-2 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri	186
Çizelge 4.20. Emdirme ve çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı kumaşlara ait DSC analizi sonuçları	190
Çizelge 4.21. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaşın 25 °C ve 50 °C'de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h^* değerleri	196
Çizelge 4.22. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri	196
Çizelge 4.23. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaşın 25 °C'de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h^* değerleri	197
Çizelge 4.24. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri	197
Çizelge 4.25. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşın 25 °C ve 50 °C'de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri	199
Çizelge 4.26. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^*	

değerleri	199
Çizelge 4.27. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Pamuk-3 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri	202
Çizelge 4.27. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Pamuk-3 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)	203
Çizelge 4.28. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Yün-3 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri	204
Çizelge 4.28. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Yün-3 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)	205
Çizelge 4.29. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı kumaşlara ait DSC analizi sonuçları	207
Çizelge 4.30. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaşın 25 °C'de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri	211
Çizelge 4.31. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri	211
Çizelge 4.32. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşın 25 °C'de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri	212
Çizelge 4.33. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri	212
Çizelge 4.34. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Pamuk-4 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri	216
Çizelge 4.35. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Yün-4 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri	217
Çizelge 4.35. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Yün-4 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)	218
Çizelge 4.36. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı kumaşlara ait DSC grafiği	220
Çizelge 4.37. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaşın 25 °C'de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri	223
Çizelge 4.38. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri	223
Çizelge 4.39. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaşın 25 °C ve 50 °C'de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri	225
Çizelge 4.40. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı	

Yün-4 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri	225
Çizelge 4.41. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Pamuk-5 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri	228
Çizelge 4.41. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Pamuk-5 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)	229
Çizelge 4.42. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Yün-5 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri	230
Çizelge 4.42. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Yün-5 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)	231
Çizelge 4.43. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı kumaşlara ait DSC analiz sonuçları	233
Çizelge 4.44. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşın 25 °C'de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri	238
Çizelge 4.45. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri	238
Çizelge 4.46. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşın 25 °C'de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri	240
Çizelge 4.47. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri	240
Çizelge 4.49. Mikrokapsül uygulanmış Pamuk1 ve Yün1 kumaşların yıkama haslığı sonuçları	246
Çizelge 4.50. Yıkama öncesi ve sonrası Pamuk1 kumaşa ait renk ölçüm sonuçları	246
Çizelge 4.51. Yıkama öncesi ve sonrası Yün1 kumaşa ait renk ölçüm sonuçları	248
Çizelge 4.52. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk2 ve Yün2 kumaşların yıkama haslığı sonuçları	249
Çizelge 4.53. Yıkama öncesi ve sonrası Pamuk2 ve Yün2 kumaşa ait renk ölçüm sonuçları	249
Çizelge 4.54. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsül uygulanmış Pamuk1 ve Yün1 kumaşların sürtme haslığı sonuçları	250
Çizelge 4.55. Sürtme öncesi ve sonrası Pamuk1 kumaşa ait renk ölçüm sonuçları	251
Çizelge 4.56. Sürtme öncesi ve sonrası Yün1 kumaşa ait renk ölçüm sonuçları	252
Çizelge 4.57. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsül uygulanmış Pamuk2 ve Yün2 kumaşların sürtme haslığı sonuçları	252
Çizelge 4.58. Sürtme öncesi ve sonrası pamuklu kumaşa ait renk ölçüm sonuçları	253

Çizelge 4.59. Işık haslığı testi için hazırlanan kumaşlara ait bilgiler	254
Çizelge 4.60. Pamuk ve PamukUV kodlu kumaşlara ait renk ölçüm sonuçları.....	256
Çizelge 4.61. Yün ve YünUV kodlu kumaşlara ait renk ölçüm sonuçları.....	259



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a*	: CIELAB renk sisteminde kırmızı/yeşil koordinatı
b*	: CIELAB renk sisteminde sarı/mavi koordinatı
BFA	: Bisfenol-A
C*	: CIELAB renk sisteminde hesaplanan kroma değeri
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
FT-IR	: Fourier dönüşüm infrared
GMA	: Glisidil metakrilat
h*	: CIELAB renk sisteminde hesaplanan renk tonu açısı
KVL	: Kristal viyole lakton
L*	: CIELAB renk sisteminde açıklık/koyuluk
MA	: Metakrilik asit
MMA	: Metilmetakrilat
MS	: Merosiyanin
PMMA	: Poli metilmetakrilat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SP	: Spiropiran
TAM	: Triarilmetan
TD	: 1-Tetradekanol
TS	: Termokromik sistem
TS1	: Termokromik sistem 1
TS2	: Termokromik sistem 2
UV	: Ultraviyole
Δ	: Fark
ΔE	: Renk farkı değeri

1. GİRİŞ

Son yıllarda hızla ilerleyen bilim ve teknoloji ile çevresel uyarıları algılayabilen ve cevap verebilen akıllı materyallerin geliştirilmesine odaklanılmıştır. ABD’den gelmiş olan “akıllı” terimi 1980’lerde malzeme ve sistemleri tanımlamak için “akıllı materyaller” olarak kullanılmaya başlamıştır. Akıllı materyaller, çevresindeki değişimlere karşı kendi başına tepki verebilen materyallerdir. Bu tepki sıcaklık, gerilim, elektrik akımı veya manyetik alandaki bir değişikliğe yanıt olarak hacimdeki, renkteki veya viskozitedeki bir değişiklik şeklinde ortaya çıkabilmektedir. Uzun yıllardır var olan akıllı materyaller, günümüzde gelişen ileri teknoloji ile birlikte pek çok uygulama alanı bulmaktadır. Çeşitli yüksek teknoloji ve günlük uygulamalarda kullanılabilecek özel özellikler gösteren birçok akıllı materyal grubu mevcuttur. Bunlar arasında şekil hafızalı malzemeler, piezoelektrik malzemeler, manyeto-reolojik ve elektro-reolojik malzemeler, magnetostriktif malzemeler ve çeşitli uyarılara tepki olarak renklerini değiştiren kromik materyaller bulunmaktadır (Talbot, 2003).

Kromik materyaller, dış uyarıya maruz kaldığında renk değişimi gösterebilen boya ve pigmentler olarak tanımlanmaktadır. Bu materyaller özellikle renk değişiminin tersinir ve kontrollü olduğu durumlarda kullanılmaktadır. Kromik materyaller yaygın olarak oftalmikler (güneş gözlükleri, kayak gözlükleri), termometre, elektronik ve biyomedikal gibi yüksek teknolojiye tekstil dışı uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu renklendiriciler tekstil için özel olarak geliştirilmiş olmasa da, son yıllarda teknik ve akıllı tekstil ürünlerinde uygulamaları hızla artmaktadır. Tekstil endüstrisinde, kromik materyaller moda tasarım endüstrisinde özel ve yeni renk değiştiren tasarımlar oluşturmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Hali hazırda mevcut olan malzemeler, kapsam ve bulunabilirlik açısından sınırlı ve nispeten pahalıdır. Tekstil dışı uygulamalar için tasarlandıkları için geleneksel tekstil boyaları ile aynı şekilde kullanılamamaktadır. Ayrıca bazı ortamlarda da sınırlı dayanım gösterebilmekte, bu da kromik tekstil ürünlerinin kullanım ömrünün kısa olması sorununu ortaya çıkarmaktadır (Christie, 2013).

Kromik materyaller üzerine yapılan araştırmalarda, tüketicinin isteği doğrultusunda beklenen talebe cevap verebilmek için dış uyarılara bağlı olarak renk değiştiren tekstiller geliştirilmiştir. Kromik materyaller dış etkenlerin neden olduğu uyarıcıya bağlı olarak renk değiştirme, rengini kaybetme ve renk yayma özelliklerine sahiptir. Bu özellikler kromik materyallerin tekstil yapılarına boya, baskı, bitim işlemleri, kaplama vb. yöntemlerle aktarılmasıyla kazandırılmaktadır. Her kromizm için renk değiştirme mekanizması farklı olmakla birlikte çoğunlukla renk değişimi uyarıcı etkisiyle materyalin elektron yoğunluğu ya da molekül yapısındaki değişim sonucu gerçekleşmektedir. Uyarıcı ortadan kalktığında ise materyal eski haline yani ilk rengine geri dōnmektedir (Erdem İşmal ve Yüksel, 2016).

Kromik materyaller renk değişimine neden olan uyarıcının cinsine göre sınıflandırılmaktadır. Fotokromizm, UV ışığından kaynaklanan çoğunlukla renksizden renkliye bir değişime neden olan; elektrokromizm, bir elektrik akımı veya potansiyeli tarafından meydana getirilen oksidasyon veya indirgemeye tersinir bir renk değişimine neden olan; termokromizm, ısıdan kaynaklanan bir renk değişimine neden olan; solvatokromizm, solventler; iyonokromizm ise iyonlar ile meydana gelen renk değişimidir. Bu kromizmlerin en önemlileri fotokromizm, termokromizm, elektrokromizm ve iyonokromizmdir (Bamfield, 2001). Tekstil alanında en çok uygulanan kromik sistemler ise fotokromizm ve termokromizmdir (Christie, 2013; Erdem İşmal ve Yüksel, 2016). Araştırma merkezleri ve ticari kuruluşlar termokromik ve fotokromik sistemlerin formölasyonu, kapsölasyonu ve tekstile uygulamaları üzerine odaklanmışlardır. Bilim adamları ve teknoloji uzmanları, özellikle akıllı giyim endüstrisinde termokromik teknolojileri son kullanıcılar için popöler hale getirmek, kromik ürünlerin sıcaklık aralığını ve kullanımını artırmak, maliyetin dūřürölmesine yardımcı olmak gibi çok sayıda problemi çözmeye yönelik araştırmalar yapmaktadır (Ajeeb vd., 2017).

Dış evre koşullarını ve uyarıları algılamak ve bunlara cevap vermek üzere tekstillere fotokromizm ve termokromizmin uygulanması "akıllı kumaşlar ve giysiler" alanında önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Böylece gün ışığı ve

vücut ısına bağlı renk değiştirebilen tekstil ürünleri elde edilebilmektedir (Chowdhury vd., 2014; Erdem İşmal ve Yüksel, 2016). Renk değiştiren tekstiller, insanların kıyafetlerinin ruh hallerine, tarzlarına vb. uyacak şekilde dinamik olarak renk değiştirmelerine olanak sağlayarak yaratıcı ve estetik bir görünüm kazanmalarını sağlamaktadır. Renk değiştiren akıllı malzemeler, yeni yaratıcı tasarımlar geliştirme olanaklarıyla tasarımcıya eşsiz ve büyüleyici tasarım fırsatları sunarak sanatçı ve tasarımcıların yoğun ilgisini çekmektedir. (Chowdhury vd., 2014).

Son birkaç on yılda, fotokromik ve termokromik materyallerin kimyası, mekanizmaları ve uygulamaları konusunda birçok araştırma raporu ve patent yayınlanmıştır. Ancak bu materyallerin tekstile uygulanması konusunda yapılan çalışma sayısı halen oldukça azdır (Chowdhury vd., 2014). Termokromik materyaller 1960'ların sonlarında ticarileştirilmiştir. Termografik kayıt materyallerinde, beden sıcaklığının ölçülmesinde sıcaklık indikatörü olarak, yiyeceklerde sıcaklık ve son kullanım tarihinin belirlenmesinde, hastalığın teşhis edilmesinde tıbbi termografide, ürün tasarımındaki hataları teşhis etmek için mühendislik materyallerinde, termal haritalamada, kozmetik endüstrisinde (oje ve saç boyaları) gibi pek çok alanda kullanım alanı bulmaktadır (Vikova, 2011). Tekstile uygulanabilen termokromik materyaller, leyko boya esaslı ve kolesterik sıvı kristal türü materyallerdir (Christie ve Bryant, 2005; Christie vd., 2007; Ibrahim, 2012; Chowdhury vd., 2013). Sıvı kristal türü materyallerde termokromik etki oldukça farklıdır, çünkü "renk oyunu" olarak bilinen geniş bir sıcaklık aralığında sürekli bir renk spektrumu mümkündür. Renk, sıvı kristal yapısındaki moleküllerin sıcaklık değişimi ile yeniden yönlendirilmesi sonucu oluşmaktadır (Christie ve Bryant, 2005). Renk aralıklarının sınırlı olması, renk değişim sıcaklığının isteğe göre seçilememesi ve pahalı olmaları kullanımlarını kısıtlamaktadır (Christie vd., 2007). Piyasada bulunan termokromik boyalar genellikle renk oluşturucu, renk geliştirici ve uçucu olmayan bir çözücünden oluşan leyko boya esaslı üç bileşenli termokromik sistemlerdir. Katı formda renkli olan sistem sıcaklık arttıkça rengini kaybederken sıcaklık düştüğünde tekrar renkli haline geri dönmektedir. Sistemin bir bileşeni olan renk oluşturucu pH duyarlı bileşik olup, renksizden renkliye dönmek için proton almaktadır.

Sistemin diğ er bir bileşeni olan renk geliştirici ise, renk oluşturucunun renkli olması için gerekli protonu vermektedir. Sistemdeki çözücünün görevi renk oluşturucu ile renk geliştirici arasında etkileşim yaratmak için uygun olan ortamı oluşturmaktır. Çözücü olarak ısı depolama-yayma özelliğine sahip yağ alkoller, yağ asitleri vb. faz değiştiren maddeler kullanılmaktadır. Dolayısıyla, bu sistem termokromik özelliğinin yanında gizli ısı depolama-yayma özelliği göstermesiyle çift fonksiyonlu bir sistemdir. Sıcaklık, çözücünün katılaşma noktasının altına düştüğünde renk oluşturucu ve renk geliştirici arasında güçlü etkileşim oluşmakta ve bu durum sistemin renkli olmasını sağlamaktadır. Tam tersi durumda, sistem çözücünün erime sıcaklığının üzerindeki sıcaklığa kadar ısıtıldığında, organik çözücü erimekte, renk oluşturucu ve renk geliştirici arasındaki etkileşim sona ermektedir. Bu durum sistemin renginin kaybolmasına neden olmaktadır (Crano ve Guglielmetti, 2002; Ibrahim, 2012; Chowdhury vd., 2014). Tekstile uygulanabilen her iki termokromik materyalde de aktif bileşenler mikrokaps llenmekte ve tekstil materyallerine pigmentlerin uygulandığı yöntem gibi bir çapraz bağlayıcı madde eşliğinde uygulanmaktadır. Böylece, bileşenlerin çevredeki istenmeyen etkilere karşı korunması sağlanmakta ve malzemelerin uygulama alanları genişletilmektedir (Chowdhury vd., 2013).

Termokromik kapsüllenmiş boyalar, birkaç yıl önce geliştirilmiş olup ilk olarak geniş ticari uygulamalar için plastik veya tekstil renklendiricileri içerisine karıştırılmıştır (Periyasamy ve Khanna, 2017). Mikrokapsülasyon inert bir kabuk içerisine katı, sıvı damlası veya gazın mikro boyutlu olarak kaps llenmesidir (Boan, 2005; Ghosh, 2006). Dış ortam koşullarına karşı çok hassas olan boyanın korunması, termokromik sistemin sıvı fazda katı olarak tutulabilmesi, renk oluşturma sırasında   l  sistemin homojen karışımının sağlanabilmesi ve bileşimin oranlarındaki değişimi önlemek için mikrokapsülasyon gereklidir (Periyasamy ve Khanna, 2017).

Termokromik materyaller ile ilgili olarak literatürde mevcut araştırmalar incelendiğinde, çalışmaların genellikle termokromik sistemlerin sıcaklığa bağlı renk ölçümleri, dinamik kolorimetrik özellikleri, stabilitelerinin incelenmesi

üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Çalışmalarda, yaygın olarak leyko boya esaslı termokromik sistemler ve bu sistemlerin özellikle sıcaklığa bağlı olarak ısıtılma ve soğutulma prosesleri sırasında renkli-renksiz geçiş sıcaklıklarının, renk verimliliklerinin (sistemin tamamen renkli olduğu ve renksiz olduğu durumdaki renk farkı), “termal history” veya “termal histerisiz” olarak tanımlanan ısınma ve soğuma eğrileri arasında histerisizin yani sıcaklık farkının belirlenmesine odaklanılmıştır. Termokromik materyallerin mikrokapsülasyonu ve tekstil ürünlerine uygulanması konusundaki çalışmaların ise sınırlı sayıda olduğu görülmektedir. Literatürde termokromik sistemlerin mikrokapsülasyonu için kompleks koaservasyon, ara yüzey polimerizasyonu, in situ, sol-jel ve emülsiyon polimerizasyonu yöntemlerinin kullanıldığı görülmektedir (Ma vd., 2000; Burt vd., 2005; Wei vd., 2010; Dong vd., 2011; Kulcar vd., 2012; Chowdhury vd., 2014; Periyasamy ve Khanna, 2017; Geng vd., 2018a, b). Bu çalışmalarda mikrokapsül duvar polimeri olarak jelatin/arap zambkı, melamin formaldehit, üre formaldehit, organosilika gibi polimerler kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında, sıcaklığa bağlı tersinir renk değiştirebilen termokromik özellikli akıllı tekstil ürünlerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla termokromik sistem içeren mikrokapsüllerin üretimi ve üretilen bu mikrokapsüllerin tekstil materyallerine uygulanması için proses geliştirme konularına odaklanılmıştır. Çalışmada öncelikle sıcaklık değişimine bağlı renk değişimini sağlayacak leyko boya esaslı üç bileşenli termokromik sistemlerin hazırlanması üzerine odaklanılmıştır. Üç bileşenli termokromik sistem; leyko bir boya, proton verici olarak rol oynayan bir geliştirici ve hidrofobik bir çözücünden oluşmaktadır. Sistemin renk değiştirme sıcaklığını çözücü bileşen belirlemekte olup, çalışmada tekstile uygulanabilirlik açısından çözücü materyalin seçiminde erime sıcaklığı göz önünde bulundurulmuştur. Çözücü bileşen olarak 35-40 °C erime sıcaklığına sahip faz değiştiren madde olarak kabul edilen uzun zincirli yağ alkollerden 1-tetradekanol kullanılmıştır. Çözücü bileşen içerisinde leyko boya olarak kristal viyoleto lakton boya, geliştirici olarak ise Bisfenol-A veya fenolftalein çözülerek termokromik sistemler hazırlanmıştır. Hazırlanan termokromik sistemlerin emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile

poli(metilmetakrilat), poli(metilmetakrilat-ko-metakrilik asit) ve poli(metilmetakrilat-ko-glisidil metakrilat) duvar polimerleri içerisine mikrokapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Termokromik özellikli mikrokapsüllerin pamuklu ve yün kumaşlara emdirme ve çektirme yöntemiyle uygulanması ile kumaşlara sıcaklık değişimi ile renk değiştirebilme ve aynı zamanda ısı depolama özelliği kazandırılmıştır. Kumaşlara kazandırılan termokromik etkinin yıkama ve sürtme sonrası kalıcılıklarının araştırılması için yıkama ve sürtme haslığı testleri yapılmıştır. Çalışmada son olarak ise termokromik sistemlerin düşük olan ışık haslıklarını arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır.

1.1. Kromizm

Kromizm terimi, renkteki değişimi ifade etmektedir. Kromizm olayını sergileyebilen maddeler ise kromik materyaller olarak adlandırılmaktadır (İbrahim, 2012). Kromik olaylar tersinir renk değişimi, ışığın absorpsiyonu ve yansıtılması, enerji absorpsiyonu ve ışığın yayılması, ısı ve enerji transferinin absorpsiyonu ya da ışığın dönüşümüne neden olan prosesleri içermektedir (İbrahim, 2012; Ajeeb vd., 2017). Tersinir renk değişimi, malzemenin fiziksel değişimi ya da matristeki moleküllerin yeniden düzenlenmesi, özellikle π - veya d-elektronları kapsayan elektronik durumun değişmesinden kaynaklanabilmektedir (İbrahim, 2012). Kromik materyaller, kromik olayı başlatan uyarıcının cinsine göre sınıflandırılmaktadır. Çizelge 1.1'de uyarı cinsine göre sınıflandırılan kromizm örnekleri verilmektedir. Tekstil uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan kromizm örnekleri ise; termokromizm, fotokromizm, iyonokromizm ve elektrokromizmdir (Christie, 2013).

Çizelge 1.1. Kromik olay ve uyarı cinsi (İbrahim, 2012; Christie, 2013; Bourque, 2014)

Kromik olay	Uyarı cinsi
Termokromizm	Isı
Fotokromizm	Işık

Çizelge 1.1. Kromik olay ve uyarı cinsi (İbrahim, 2012; Christie, 2013; Bourque, 2014) (Devam)

Kromik olay	Uyarı cinsi
İyonokromizm	İyon
Elektrokromizm	Elektrik akımı
Solvat-kromizm	Çözücüler
Vapokromizm	Buharlar
Mekanikkromizm	Mekanik etki
Kronokromizm	Zaman
Radyokromizm	İyonlaştırıcı radyasyon
Manyetokromizm	Manyetik alan
Biyokromizm	Biyolojik kaynaklar

1.2. Termokromizm

Termokromizm, sıcaklık ile bileşenin renginde ortaya çıkan tersinir renk değişimi olarak tanımlanmaktadır (İbrahim, 2012; Chowdhury vd., 2014). Bu termokromik renk değişimi çok küçük sıcaklık aralıklarında meydana gelebilmekte ve oldukça belirgin ve dikkate değerdir (Chowdhury vd., 2014).

Termokromizm küçük organik moleküllerden konjuge olmuş polimerler, kristalin inorganik katılar, çok bileşenli yük transfer kompleksleri ve sıvı kristal materyallere kadar çok sayıda kimyasal sistemde gözlenmektedir (Bourque, 2014). Teknik olarak tersinir termokromizm, “doğrudan” termokromik sistemler ve “dolaylı” termokromik sistemler olarak sınıflandırılmaktadır. Doğrudan termokromik sistemlerde renk değişimi sadece ısıya bağlı olarak gerçekleşmektedir (Bamfield, 2001; İbrahim, 2012). Doğrudan termokromizm gösteren mekanizma örnekleri steroizomerizm, sıvı kristaller ve moleküler yeniden düzenlemelerdir (İbrahim, 2012). Dolaylı termokromik sistemler, doğrudan termokromik sistemlerin aksine ısı ile ortamın pH’ının değişmesi sonucu pH’a duyarlı boyarmaddelerin renklerinin değişim göstermesi ile gerçekleşmektedir (Bamfield, 2001; İbrahim, 2012). pH’a duyarlı bir boya, doğrudan ısıdan etkilenmemektedir. Dolaylı termokromik sistemlerde, çoğu durumda materyaller kendi başlarına kromizm sergilememektedir. Kromizm etkisinin oluşturulması için belirli oranlarda materyallerin kombinasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle “termokromik materyaller”den ziyade,

“termokromik pigment ya da sistemler” olarak bahsedilmektedir. Termokromik sistemler inorganik ve organik kimyasal gruplara ait olabilmektedir (Ibrahim, 2012).

1.2.1. İnorganik termokromik sistemler

Birçok inorganik sistem, katı ya da çözelti halinde termokromik davranış sergilemektedir (Ibrahim, 2012). İnorganik termokromizm çeşitli kaynaklara bağlı olarak ortaya çıkabilmektedir. İnorganik termokromizm ligand geometrisindeki sıcaklığa bağlı değişimler, koordinasyon alanındaki çözücü moleküllerin sayısındaki değişime, metal koordinasyonu, bant-boşluk enerjisi (yarı iletkenler gibi), yansıtma özellikleri, kristalin katıdaki kusurların dağılımı ve en önemlisi katı inorganik malzemenin faz geçişlerine dayanmaktadır (Ibrahim, 2012; Bourque, 2014). Hemen hemen tüm inorganik termokromik sistemler doğrudan sistemlerdir ve renk değişimleri direk ısıya bağlıdır. İnorganik termokromik materyallerin bazı örnekleri aşağıda verilmektedir (Ibrahim, 2012):

- Cu_2HgI_4 , 20 °C’de kırmızı renkte iken 70 °C’de siyah renktedir (Bamfield, 2001; Ibrahim, 2012).
- ZnO , oda sıcaklığında beyaz renkte iken oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda sarı renktedir (Bamfield, 2001; Ibrahim, 2012).
- In_2O_3 , düşük bir sıcaklıkta sarı renkte iken yüksek bir sıcaklıkta sarı-kahverengi renktedir (Bamfield, 2001; Ibrahim, 2012).
- $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20 °C’de kırmızı renkte iken 400 °C’de gri renktedir (Bamfield, 2001; Ibrahim, 2012).
- $(\text{Et}_2\text{NH}_2)_2\text{CuCl}_4$, 20 °C’de parlak yeşil renkte iken 43 °C’de sarı renktedir (Bamfield, 2001; Ibrahim, 2012).
- CoCl_2 , 25 °C’de pembe renkte iken 75 °C’de mavi renktedir (Ibrahim, 2012). Çözünmüş bir geçiş metal bileşiğin çözücü alanındaki değişimi ile ilişkili termokromik davranışın bir örneği CoCl_2 sulu çözeltisinde görülmektedir. Oda sıcaklığında Co(II) metal merkezi çözeltideki açık gül kırmızısı rengi açığa vuran sekiz yüzlü geometriyi göstermektedir. Karışımın ısıtılması metal merkez koordinasyon geometrisinin sekiz

yüzlüden dört yüzlüye dönüşümünü teşvik etmekte ve böylece pembe renkten koyu maviye renk değişimi meydana gelmektedir (Bourque, 2014).

- Faz geçişinden kaynaklanan termokromizmin bir örneği Ag_2HgI_4 için görülmektedir. Oda sıcaklığında kristal yapı dörtgendir ve koyu kırmızı renktedir. Kristal bir Ag_2HgI_4 'ü $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtmak birinci dereceden kristalin faz geçişine neden olarak turuncuya dönen bir renk değişimi ile dörtgenden kübik forma geçirmiştir (Bourque, 2014).

İnorganik termokromik sistemlerin tekstil uygulamalarında kullanımı uygun değildir, çünkü bu materyallerin gösterdiği termokromik etki çözeltide ya da yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir (Maleki, 2010; Ibrahim, 2012; Chowdhury vd., 2014). Ayrıca, renk değişimi de çoğu zaman tersinir olmamaktadır (Ibrahim, 2012; Chowdhury vd., 2014). Tekstil uygulamaları için kullanılacak termokromik sistemlerin ortam sıcaklığına yakın sıcaklıklarda bir renk değişimi sergilemeleri gerekmektedir. Örneğin, kayak giyimi için $-10\text{ }^\circ\text{C}$, günlük giyim ve akıllı tekstiller için $35\text{ }^\circ\text{C}$ gibi çevre sıcaklığına yakın sıcaklıklarda renk değişimi gerekmektedir (Ibrahim, 2012). Bu nedenle inorganik ve organometalik sistemler termal verinin kalıcı kaydını sağlamak ve sıcaklık değişimini belirlemek için sıcaklık gösteren boya ve boya kalemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ibrahim, 2012; Chowdhury vd., 2014).

1.2.2. Organik termokromik sistemler

Organik termokromik sistemler, lifler, optikler, fotoğraf-depolama cihazları ve optik sensörler gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır. Moleküler yapıya bağlı olarak farklı termokromik mekanizmalar uygulanabilmektedir. Asit-baz, keto-enol, laktim-laktam, stereoizomerler gibi moleküler türler ya da farklı kristal yapılar arasındaki dengenin sonucu olarak ortaya çıkabilmektedir (Chowdhury vd., 2014).

Organik termokromik sistemler, en yaygın olanıdır. Sıcaklık kaynaklı yapısal değişimlerden dolayı moleküler çevrede küçük modifikasyonlar renkte önemli

değişimlere neden olabilmekte ve molekülün delokalize olmuş π -elektronik yapısını değiştirebilmektedir (Bourque, 2014).

Organik termokromizm için üç genel mekanizma vardır.

- Bağ kırılmasını içermeyen yapısal modifikasyonlar (Stereoizomerisim),
- Büyük moleküler arası sistemlerde sıcaklık değişimine fiziksel tepkiler (Sıvı kristaller),
- Molekülün elektronik yapısını değiştiren halka açma reaksiyonları (spiropiranlar) ve keto-enol dengeleri (Schiff bazları) gibi termal tautomerizm olarak adlandırılan, tersinir, termal olarak uyarılmış kimyasal modifikasyonlar (Moleküler yeniden düzenleme) (Bourque, 2014).

Organik termokromik sistemlerde termokromik renk değişiminin meydana gelmesi net olup, sıcaklık kontrolü kolaydır (Chowdhury vd., 2014). Sıvı kristaller ve moleküler yeniden düzenleme tekstillere başarılı bir şekilde uygulanan termokromik sistemlerin iki türüdür (İbrahim, 2012; Chowdhury vd., 2014). Bu nedenle bu bölümde sıvı kristaller ve moleküler yeniden düzenleme konularına ait detaylı bilgi verilmiştir.

1.2.2.1. Sıvı kristaller

Madde molekül yapısına göre farklılık göstermekte olup katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç halde bulunmaktadır. Katı halde moleküller sıkıca paketlenmiş, serbestçe hareket edememekte ve böylece kendine özgü şeklini korumaktadır. Moleküller katı halde ya amorf ya da kristalin halde olabilmekte ve katı hallerine özel belirli özellikler göstermektedir. Kristalin halde moleküller, üç boyutlu modeller şeklinde düzenlenmiştir. Üç boyutlu düzenlenmiş modeller, gelen ışığın kırılması gibi birçok fiziksel özelliklerde önemli bir rol oynamaktadır (İbrahim, 2012; Özden, 2013; Ekici, 2014). Sıvı halde moleküller birbirine güçlü bir şekilde bağlı olmayıp serbest bir şekilde hareket etmektedir ve molekülleri arasında belirli bir düzen yoktur. Moleküllerin rastgele oryantasyonundan dolayı sıvıların fiziksel özellikleri bağımsızdır. Bu sıvılar, bu

nedenle izotropik sıvılar olarak bilinmektedir. Gaz halde moleküller gelişigüzel haldedir ve kolaylıkla her yere hareket edebilmektedir. Gazlar, içinde bulundukları kabın şeklinden ve hacminden bağımsızdır ve herhangi bir mevcut alanı işgal edebilmektedir (İbrahim, 2012).

Bazı materyaller, katı ve izotropik sıvı arası bir halde olabilmekte ve akma yeteneği gibi sıvı özelliği sergilemektedir. Aynı zamanda da kristalin gibi moleküler bir yapıya sahip olduklarından sıvı kristaller olarak bilinmektedir. Bu terim ilk olarak 1889 yılında Alman Fizikçi Otto Lehmann tarafından kullanılmıştır. Sıvı kristal durum aynı zamanda maddenin dördüncü hali olarak bilinmekte ve katı maddeler ile izotropik sıvılar arasında bir ara madde olduğu için, aynı zamanda bir ara veya "mezomorfik" form olarak da adlandırılmaktadır. Sıvı kristaller maddenin katı ve sıvı hal özelliklerinin birleştiği durumdur (İbrahim, 2012; İlhan, 2014).

Materyal kristal katı fazdan izotropik sıvı faza geçerken, stabil ara faz oluşturabilmektedir. Fazlar arasındaki geçiş, sıcaklık ya da çözücünün (liotropik mezomorfizm) etkisiyle oluşabilmektedir. Sıvı kristaller oluşum türlerine göre termotropik ve liotropik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Bu sınıflandırma, katıdan sıvı kristal elde etmek için kullanılan ortama dayanmaktadır (Chowdhury vd., 2014).

Liyotropik Sıvı Kristaller: Liotropik sıvı kristaller, belli konsantrasyonlarda bir maddenin uygun çözücülerde çözünmesiyle elde edilmektedir. Faz değişimine neden olan etmen konsantrasyondur ve sıvı kristalin dayanıklılığını, sıcaklıktan daha çok konsantrasyonu belirlemektedir. Liotropik sıvı kristaller iki veya daha çok bileşenlerden oluşmaktadır. Genellikle bileşenlerden biri amfilik moleküller (suyla güçlü bir şekilde etkileşen hidrofilik ve suyla etkileşmeyen hidrofobik kısma sahip moleküller) ve diğeri ise sudur (Ekici, 2014).

Termotropik Sıvı Kristaller: Termotropik formda sıvı kristaller, sıvı kristaller oluşturabilen katıların eritilmesiyle elde edilmekte, yani faz geçişi sıcaklıkla

gerçekleşmektedir (İbrahim, 2012). Termotropik sıvı kristaller, faz geçiş sıcaklıklarının üstünde bir sıcaklıkta izotropik sıvı, altında bir sıcaklıkta ise kristalik katı haldedir. Bu tip sıvı kristallerde, moleküller arasında dipol-dipol etkileşimleri bulunmaktadır. Bu etkileşimler ile madde izotrop sıvı halden sıvı kristal hale geçtiğinde, moleküller birbirine göre paralel olarak dizilmektedir (Çetinkaya, 2013).

Sıvı kristallerde son derece hassas renk efektleri elde edilebilmesine rağmen yüksek fiyatları ve düşük renk yoğunluklarından dolayı tekstilde kullanımları sınırlıdır (Chowdhury vd., 2014).

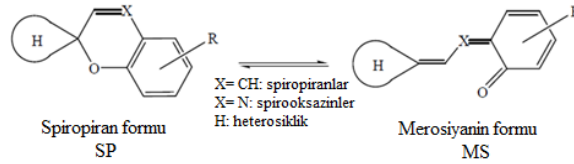
1.2.2.2. Moleküler Yeniden Düzenleme

Moleküler yeniden düzenleme, asit-baz, keto-enol yada laktim-laktam dengesinden oluşabilen tautomerizmin sonucu olarak meydana gelmekte, moleküllerde elektron birleşmesinde artma ya da azalmaya yol açarak farklı kromofom oluşumuna neden olmaktadır. Moleküler yeniden düzenlemenin bazı örnekleri schiff bazlar, spiropiranlar ve spiroomsazinlerdir (İbrahim, 2012). Bu bölümde çalışma kapsamında kullanılan boyarmadde grubunun dahil olduğu spiropiranlar hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

Spiropiranlar: Spiro bileşenler termokromik uygulamalarda kullanılan bileşenlerin en önemli sınıfıdır. Bu sınıf bileşenler spiropiran, spironaftalinler, spiroomsazinler, triarilmetan ve fluoran boya ları da içermektedir. Bazı spiro bileşenleri, laktim-laktam, asit-baz ve keto-enol dengelerini kapsayan çok sayıda tautomerik dengeye maruz kalmaktadır (Bourque, 2014).

Moleküler yeniden düzenleme reaksiyonları (tautomerik denge gibi) bu bileşenlerin renginde önemli etkilere sahip olabilmektedir. Genelde spiropiran bileşenlerin termokromik davranışı sp^3 spiro karbon merkezinin sp^2 karbon merkezine dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 1.1 termal tautomerizmin bir örneğini göstermektedir. Spiropiran (SP) formu piran halkasının halka açılımı ile merosiyanin (MS) forma dönüşmektedir. Spiropiran formu, tüm

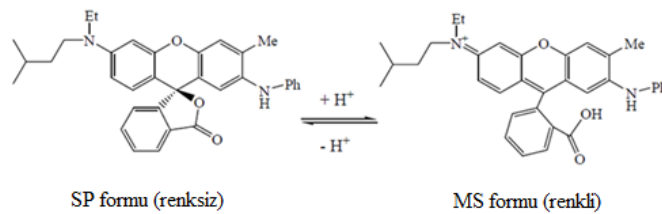
molekül boyunca konjugasyonu önleyen spiro karbon merkezini içerdiğinden, spiropiran formu genellikle renksizdir. Merkezi sp^2 karbonun etkisinden kaynaklanan daha uzun birleşme uzunluğuna sahip merosiyanin formu ise bu sınıfın hemen hemen tüm üyeleri için koyu renklidir (mor, kırmızı, mavi gibi) (Bourque, 2014).



Şekil 1.1. Spiro bir bileşenin SP formu ve MS formu arasındaki tautomerik (totomerik) halka açma dengesinin şematik gösterimi (Bourque, 2014)

Leyko boyalar (yunanca beyaz anlamına gelen) SP formundan MS formuna dönüşüm ile renksiz halden renkli hale dönüşebilen boyalardır. Leyko boyaların en önemli iki sınıfı triarilmetan (TAM) ve floran boyalardır. Bu sınıftan olan her bileşen mürekkep ve boyalardan boyalı tekstillere, sensör gibi diğer kromik materyallere kadar pek çok ticari ürünlerde uygulama alanı bulmaktadır (Bourque, 2014).

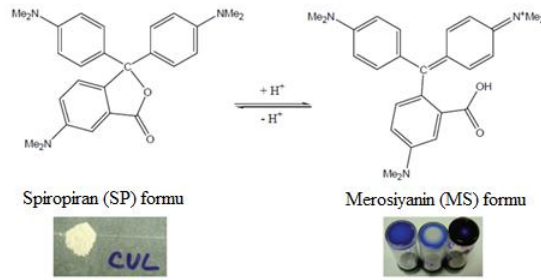
Floran boya S-205 (Şekil 1.2), termal kağıtta siyah renklendirici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Renklenme reaksiyonu asidik bir geliştirici gerektirdiğinden boyanın MS formunu geliştirmek için Bisfenol-A gibi bileşenler kullanılmaktadır. Boyanın MS formu siyah renktedir (Bourque, 2014).



Şekil 1.2. Asit duyarlı Floran boya S-205'in halka açılım dengesi (Bourque, 2014)

TAM boyalar spiro karbon merkezin iki yerine üç aromatik grubun π -elektron yoğunluğunu ayırmasına rağmen, bir spiro karbon merkezi içermektedir. Ayrılmış üç aromatik grubun küçük boyutu, renksiz SP formunda birleşme uzunluklarının çok kısa olmasına neden olmaktadır, bu da UV bölgesinde elektronik absorpsiyonların enerjiye sahip olmasını sağlamakta ve böylece SP formunun katı halde beyaz olmasına neden olmaktadır. Birçok SP ve floran boyanın TAM boyalara göre SP formunda daha uzun birleşme uzunluklarına sahip olmaları, renklendirmeyi göstermek için renksiz SP formu olarak isimlendirilmesine neden olmuştur. Absorpsiyonlar nispeten yüksek enerjide (mavi/mor absorpsiyon gibi) meydana geldiğinden birçok spiropiran ve floran boyaların SP formunun doğal rengi sarıdır (Bourque, 2014).

Kristal viyole lakton (KVL) ticari olarak uygun bir triarilmetan leyko boyadır. Asidik çözelti ya da uygun bir geliştirici varlığında beyazdan koyu mavi/mor renge renk değişimi göstermektedir. Kristal viyole laktonun SP ve MS formu arasında dönüşüm için halka açılım dengesi Şekil 1.3'te gösterilmiştir. Şeklin sağ alt kısmında verilen termokromik numunelerin renk görüntüleri kristal viyole laktonun açık halkalı MS formunun konsantrasyonunun değişmesinden dolayı oluşan farklı renk yoğunluklarını göstermektedir (Bourque, 2014).



Şekil 1.3. Kristal viyole laktonun renksiz SP (soldaki) ve renkli MS formu (sağdaki) (Bourque, 2014)

1.3. Dolaylı Termokromik Sistemler

Tersinir dolaylı termokromik organik sistemlerde kromofom, sıcaklığın etkisi ile çevresinde oluşan değişime cevap vermektedir. Bu sistemlerde kullanılan

boyalar kendi kendilerine termokromik değildir ama sıcaklık artışı ya da azalışı ile yaratılan fiziksel çevredeki farklılıktan dolayı renklerinde bir değişim göstermektedirler. Bu sistemdeki kromoforlar genellikle asidokromik ya da iyonokromik sınıfına ait pH'a duyarlı boyalardır. Ortam ise sıcaklıkla pH'ı değişen bir ortamdır (Crano ve Guglielmetti, 2002; Ibrahim, 2012).

Dolaylı termokromik sistemler çoğunlukla tekstil ürünlerinin kullanım ömrü boyunca karşılaştıkları sıcaklık aralığı ile uyumlu bir ortam sıcaklığında çalışmaktadırlar (Ibrahim, 2012). pH duyarlı birçok kromoforun hazır bir şekilde sentezlendiği ve geniş bir renk yelpazesi oluşturmak için modifiye edilebildiği bilinmektedir (Crano ve Guglielmetti, 2002; Ibrahim, 2012). Bu sistemler kullanılarak istenilen veya gerekli olan sıcaklıklarda renk değişiminin yapılması mümkün olup doğrudan termokromik sistemlerin aksine tekstillerde daha geniş bir potansiyel kullanıma sahiptir (Ibrahim, 2012). Tekstil alanında kullanılan termokromik sistemler arasında en önemlileri renk oluşturuucu içeren organik termokromik sistemler ve sıvı kristaller (doğrudan termokromik özellikteki)'dir (Ibrahim, 2012).

1.3.1. Renk oluşturuucu içeren organik termokromik sistemler

Renk oluşturuucu içeren termokromik sistemler renk oluşturuucu olarak pH duyarlı bir boya, renk geliştirici olarak rol oynayan bir proton verici ve uçucu olmayan bir hidrofobik çözücü olmak üzere üç bileşenden oluşmaktadır (Crano ve Guglielmetti, 2002; Malherbe vd., 2010; Kulcar vd., 2010; Ibrahim, 2012; Raditoiu vd., 2016). Sistem katı halde iken renklidir. Sıcaklık yükseldiğinde eriyerek rengini kaybetmektedir. Sıcaklık düştüğünde ise tekrar renkli haline geri dönmektedir. Renk oluşturuucu pH duyarlı bir bileşendir ve renksizden renkli hale dönüşmek için bir proton almaktadır. Katı ya da erimiş durumda olan bu sistemlerin sıcaklıktaki değişiminin etkisiyle pH'larında artma ve azalma görülmektedir. Bu nedenle ortaya çıkan termokromik etki dolaylı termokromizm etkisi olarak tanımlanmaktadır. Uygulama amacı için bu sistemler bileşenlerin oranında değişim ya da sonraki uygulamalarda sistemin

bozulmasını önlemek için mikrokapsüllenmektedir (Bamfield, 2001; Ibrahim, 2012).

Renk oluşturuıcı içeren termokromik sistemlerin önemli avantajları aşağıda verilmektedir:

- Sıcaklıktaki birkaç derece değişimle kesin renk değişimi sağlanmaktadır (yoğun/derin renkten renksiz hale değişim mümkündür).
- Uygun erime sıcaklığına sahip farklı çözücüler seçilerek renk değiştirme sıcaklıkları ayarlanabilmektedir.
- Geniş bir renk yelpazesi elde edilebilmektedir. Genelde bu sistemler renkli halden renksiz değişim yapmaktadır. Ancak sisteme ikinci bir renk oluşturuıcı eklenmesiyle bir renkten başka bir renge değişimin gerçekleştiği renk efektleri elde edilebilmektedir. Ayrıca bu durum, farklı erime noktalarına sahip termokromik sistemlerin kullanımı ile de elde edilmektedir. Sistem çözücü bileşenin biri erime noktasına ulaşp renksiz olduğunda, erime noktası daha yüksek olan sistemin rengini almaktadır (Bamfield, 2001; Şeren, 2013).

1.3.2. Renk oluşturuıcı içeren üç bileşenli sistemleri oluşturan bileşenler:

1.3.2.1. Renk oluşturuucular

Organik termokromik pigmentlerde kullanılan renk oluşturuucular genellikle N-asil leykometilen mavi türevleri, floran boyalar, diarilftalid bileşenler, difenilmetan bileşenler ya da spiropiran bileşenlerdir (Ibrahim, 2012). En çok kullanılan renk oluşturuucular kristal viyolelakton analogları (diarilftalid bileşenler) ve floran boyalardır (Ibrahim, 2012; Bourque, 2014).

Karışımın renkli ve renksiz halleri arasında iyi bir renk kontrastı sağlamak için boya hem renksiz hem de koyu bir renkli formda olmalıdır. Renksiz bir SP formu ve derin renkli bir MS formu arasında dönüşüm yapan leyko boyalar, bu durumu karşılamaktadır. Düşük boya konsantrasyonlarında güçlü renklendirme vermek için yüksek molar sönümleme katsayısına sahip olmaları, ticari

uygulanabilirliği sağlamak için düşük maliyetli boya hazırlanabilmesi ve çalışma şartları altında boyanın bozulmasını önlemek için hem renkli hem de renksiz formlarının iyi kimyasal stabilitesi göstermeleri boyanın sahip olduğu kimyasal özellikleridir. Yaygın olarak KVL olarak bilinen, 3-bis(p-N, N-dimetilaminofenil)-6-N, N-dimetilaminoftalit, asidik çevre ya da elektron alıcı varlığında renksiz halden mavi/mor renge dönüşebilen triarilmetan bir leyko boyadır (Bourque, 2014).

1.3.2.2. Renk geliştiriciler

Renk oluşturunucular, kapalı halka formunda renksiz iken açık halka formunda renklidirler. Açık halka formu fenolik bir bileşen gibi zayıf bir asidik geliştirici kullanılarak protonosyan ile elde edilmektedir (İbrahim, 2012). Elektron alıcı bir bileşen olan renk geliştirici, genellikle boyanın renkli formunu oluşturmak için kullanılmaktadır. Termokromik karışımlarda kullanılan boyaların çoğu halokromiktir ve bundan dolayı renklenme reaksiyonu üzerinde kontrolü sağlamak için zayıf asidik ya da bazik geliştiricinin eklenmesini gerektirmektedir (Bourque, 2014).

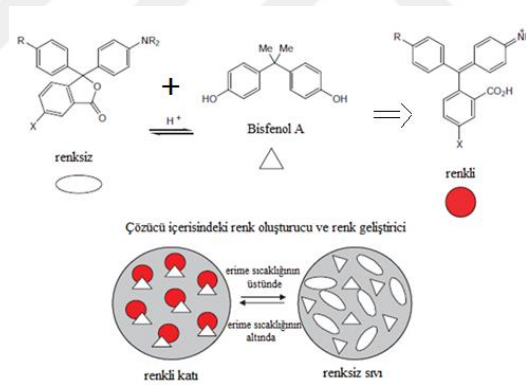
Termokromik karışımlarda kullanılan geliştiriciler alkil gallatlar, Bisfenol-A (BFA) ve 2,4-dihidroksibenzofenon (DHB) gibi fenolik protonlardır (Bourque, 2014). Bunların çoğu, Bisfenol-B ve Bisfenol-A dahil olmak üzere fenolik ya da azot içeren heterosikliklerdir. Bisfenol-A, daha koyu ve yüksek kontrastta renkler vermektedir. Bazı patentlerde 1,2,3-benzotriazol, dibenzotriazol gibi 1,2,3-triazoller, tiyoüreler, sakarin ve türevleri, halohidrin, borik asit ve türevleri, guanidin türevleri örneğın, fenil diguanide ve 4-hidroksikumarın türevleri kullanılmaktadır. Bu bileşenlerin amacının ışık haslığını geliştirmek olduğu iddia edilmektedir, çünkü fenol bileşenler ışığa maruz kaldığında çabuk solmaktadır (İbrahim, 2012). Alternatif olarak, termokromik karışımlarda karboksilik asit ya da fosfonik asit işlevsellikleri içeren alifatik geliştiriciler kullanılmaktadır (Bourque, 2014).

1.3.2.2. Çözücüler (Kosolventler)

Termokromik sistemlerde, çözücü bileşen olarak çoğunlukla organik hidrofobik çözücüler kullanılmaktadır (Ibrahim, 2012). Çözücü bileşen kütle olarak termokromik karışımın %50-99'unu oluşturmaktadır (Bourque, 2014). Boya ve geliştirici için bir etkileşim ortamı oluşturmakla birlikte, karışımın renk değiştirme sıcaklığını kontrol etmektedir. Çözücünün erime noktası rengin oluştuğu/açıldığı sıcaklığı kontrol etmekte ve genellikle aktivasyon sıcaklığı olarak tanımlanmaktadır (Crano ve Guglielmetti, 2002; Ibrahim, 2012; Chowdhury vd., 2014). Yaygın olarak kullanılan çözücüler alkoller, hidrokarbonlar, esterler, eterler, ketonlar, yağ asitleri, amitler, asit amitler, tioller, sülfidler ve disülfidler ve alkol-akrilonitril karışımlarıdır (Ibrahim, 2012). Çoğunlukla uzun zincirli alifatik alkoller, alkanlar ve esterler gibi yüksek erime sıcaklıklı organik çözücüler termokromik karışımlarda çözücü olarak kullanılmaktadır (Bourque, 2014). Alifatik alkoller termokromik sistemler için hem etkili çözücüler hem de nispeten düşük konsantrasyonlarda iyi desensitizerlerdir (duyarlılığı azaltıcı madde). Bir çözücünün iyi bir desensizite edici rolü renklenme oranını ve komple renk değişim olasılığını artırmaktadır (Ibrahim, 2012).

Termokromik sistemler, renk oluşturu ve renk geliştirici bileşenlerin hidrofobik ve uçucu olmayan bir çözücü bileşen içerisinde çözünmesiyle oluşturulmaktadır. Bu sistemlerin tersinir termokromik etkisi renk oluşturu-reng geliştirici ve çözücü-reng geliştirici etkileşimi arasında bir rekabet ile açıklanmaktadır (Seebboth ve Löttsch, 2008; Chowdhury vd., 2014). Sıcaklık çözücünün katılma noktasının altında iken, çözücü katı haldedir ve renk oluşturu ve renk geliştirici arasında güçlü etkileşime yol açacak ortam oluşturulmuştur. Bu durum, sistemin renkli olmasını sağlamaktadır. Tam tersi durumda yani sistem çözücünün erime sıcaklığının üzerindeki sıcaklığa kadar ısıtıldığında, organik çözücü erimekte, renk oluşturu ve renk geliştirici arasındaki etkileşim sona ermektedir. Bu durum sistemin renginin kaybolmasına neden olmaktadır (Crano ve Guglielmetti, 2002; Seebboth ve Löttsch, 2008; Ibrahim, 2012; Chowdhury vd., 2014; Ferrara ve Bengisu, 2014).

Şekil 1.4'te renk oluşturunca, renk geliştirici ve çözücünden oluşan bir sistemde renklenme ve renksizlenme prosesinin şematik örneği verilmektedir (Bamfield, 2001). Farklı miktarlarda renk oluşturunca ve renk geliştirici, uygun çözücünde çözünerek farklı niteliklerde sistemler hazırlanabilmektedir (Crano ve Guglielmetti, 2002; Seebboth ve Löttsch, 2008; Ibrahim, 2012; Chowdhury vd., 2014; Ferrara ve Bengisu, 2014). Böyle sistemlere iyi bir örnek olarak ağırlıkça %1 oranında 2-kloro-6-dietilamino-3-metilfloran (leyko boya), %5 oranında 2,2'-bis (4-hidroksifenil)-propan (geliştirici) ve %94 oranında 1-hekzadekanolden (çözücü) oluşan sistem verilebilmektedir. Bu sistem 48 °C'nin altına soğutulduğunda renksiz sıvı kristalleşmekte ve parlak kırmızı bir renk oluşmaktadır (Seebboth ve Löttsch, 2008; Ferrara ve Bengisu, 2014). Başka bir örneği, leyko boya olarak kristal viyoleto lakton, renk geliştirici olarak laurik gallat ve çözücü olarak ise 1-tetradekanol ya da uzun zincirli başka bir alkolden oluşan bir sistemdir. Bu bileşenler için molar oran sırasıyla 1:6:40'dır (Ferrara ve Bengisu, 2014).



Şekil 1.4. Termokromik sistemin renklenme ve renksizlenme prosesi

1.4. Termokromik Materyallerin Uygulamaları

Termokromik materyaller çeşitli şekillerde kullanılabildiğinden değişik uygulama alanları bulmaktadır (Talbot, 2003). Termokromik materyaller mürekkep, boya kalemleri, tekstil boyarmaddeleri başta olmak üzere renk değiştiren bardak ve tabaklar, diş fırçaları, mücevherler, bataryalar, renk değiştiren t-shirt, kamuflaj giysileri, mimari yapılar gibi günlük yaşantımızın

pek çok alanında karşımıza çıkmaktadır. Bu materyaller Matsui, Japonya ve Color Change Corporation, ABD dahil olmak üzere sadece birkaç şirketten ticari olarak temin edilebilmektedir (Bamfield, 2001).

Bu tür materyaller metaller, polipropilen, polietilen, PVC ve polistiren gibi çeşitli yüzeylerde kullanıma uygundur. Şablon baskı, gravür baskı, fleksografik ve litografi gibi birçok baskı işlemi için mürekkepler geliştirilmiştir. Leyko bir boyayı kalıcı bir renkli mürekkep formülasyonu ile birleştirerek renkliden renksiz geçişin yanında bir renkten başka bir renge geçiş yapan termokromik mürekkepler de elde edilebilmektedir. Örneğin, mürekkep üreticisi, sarı mürekkebe mavi bir leyko boyası ekleyerek yeşil mürekkebi formüle edebilmektedir. Soğuk halde mürekkep basılmış tabaka yeşil iken, sıcaklık artışı ile leyko boyası berrak veya yarı saydam hale geldiğinden tabaka sarı renge dönmektedir (Bamfield, 2001).

Termokromik pigmentler temel olarak sıcaklıktaki değişimi göstermek amaçlı kullanılmaktadır. En yaygın örneği vücut sıcaklığını ölçmek için kullanılan şerit tipli termometrelerdir (İbrahim, 2012). Klasik cam/civa termometreler üzerinde önemli güvenlik avantajları sunan termokromik termometreler geliştirilmiştir. Plastik substrat farklı sıcaklıkları temsil eden farklı renkte şerit çizgilerden oluşmaktadır. Şerit üzerine sıcaklıkla renk değişimi gösteren termokromik pigmentler kaplanmıştır. Termometre alına yerleştirilerek ısındığında şeffaflaşmaktadır (Talbot, 2003; İbrahim, 2012). Anestezi altındaki hastaların ya da uyuyan çocukların vücut sıcaklığını ölçmek için kullanılmaktadır (İbrahim, 2012).

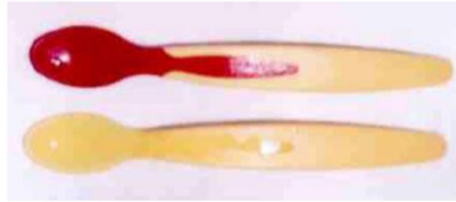
Yiyecek ve içeceklerin soğukluk derecesini göstermek için gösterge şeritleri olarak, dondurulmuş yiyeceğin buzunun çözülüp çözülmediğini ve yeniden dondurulup dondurulmadığını göstermek için şişe, konserve kutusu, bardak gibi gıda kaplarında kullanılmaktadır (İbrahim, 2012). Su ısıtıcısı ve bebek kaşıklarında güvenlik amacıyla kullanılmaktadır. Şekil 1.5'te sıcaklık artışına bağlı su ısıtıcısında gözlenen renk değişimi verilmektedir. Su ısıtıcısının gövdesi mavi termokromik boyanın çok küçük miktarını içeren pembe plastikten

yapılmıştır. Oda sıcaklığında mavi renkte olan ısıtıcı ısıtıldığında şeffaflaşmakta ve böylece pembe renge dönüşmektedir (Talbot, 2003).



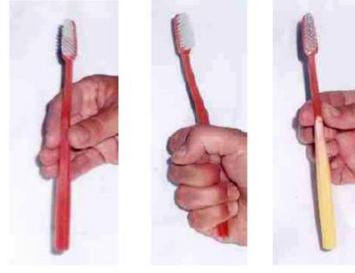
Şekil 1.5. Su ısıtıcısının sıcaklığa bağlı gösterdiği renk değişimi (Talbot, 2003)

Yüksek sıcaklıktaki bebek mamalarında ebeveynleri uyarmak amacıyla 38 °C'de renk değiştiren mama kaşıkları tasarlanmıştır. Kaşığın oda sıcaklığında ve sıcak haldeki fotoğraf görüntüsü Şekil 1.6'da gösterilmektedir. Yiyecek ısındığında kaşık hızlı bir şekilde kırmızıdan sarıya değişmektedir. Kaynamış suya kaşık daldırılarak parlak sarı renk elde edilmektedir (Talbot, 2003).



Şekil 1.6. Mama kaşığının oda sıcaklığında ve kaynamış suya daldırıldığındaki görüntüsü (Talbot, 2003)

Elle temas edildiğinde ısınarak renk değiştiren termokromik diş fırçaları üretilmektedir. Fırçanın ısınarak renk değiştirmesi için gerekli zaman diş hekimlerinin fırçalama için tavsiye ettiği süreyi göstermektedir. Şekil 1.7'de böyle bir diş fırçasının gösterdiği renk değişimi verilmektedir (Talbot, 2003).



Şekil 1.7. Diş fırçasının oda sıcaklığında ve elle tutulduğunda gösterdiği renk değişimi (Talbot, 2003)

Materyallerin termal haritası mühendislik tasarımında hataların teşhis edilmesinde ve testlerde yardımcı olmaktadır. Mühendislik materyallerinin testinde kullanılan termokromik materyaller küçük sıcaklık varyasyonlarına karşı duyarlıdır. Küçük bir bileşen ısıtıldığında hatalar termal iletkenlikteki varyasyon ile belirlenebilmektedir (İbrahim, 2012). Hava aracı endüstrisinde, su kanallarındaki tıkanıklıkları ve ön camlardaki ısıya dirençli elemanlardaki hataların tespit edilmesinde kullanılmaktadır. Kusurlu alanlar sıcaklıktaki varyasyondan dolayı renk değişimi ile hemen görünür olmaktadır. Kuvvet/gerilme belirlemesi termokromik materyaller ile yapılabilmektedir. Bazı materyallerde gerilim meydana geldiğinde ısı üretilmekte ve gerilimin etkisini görselleştirmek için termokromik materyaller kullanılabilmektedir. Aynı zamanda kaynak kusurlarını bulmak için uygulanabilmektedir (İbrahim, 2012). Batarya tarafından üretilen ısıdaki küçük bir değişim ile meydana gelen renk değişimi batarya ömrünü göstermektedir (Talbot, 2003; İbrahim, 2012). Termokromik malzemeler mimari yapılarda giderek artan bir kullanım alanı bulmaktadır. Termokromik özellikli karolar, hem iç hem de dış uygulamalar için tasarlanmıştır. Sıcak sıvılar veya yağların sıçramasına bağlı olarak duvarlarda ve zeminlerde termal sıcak noktaların belirlenmesi gibi pratik ve güvenlik amaçlı termokromik uygulamalar iç uygulama kullanımlarına örnek olarak verilebilmektedir. Mimarideki kromik malzemelerin en önemli uygulamalarından biri, pencerelerde akıllı cam kullanan bir binanın sıcaklığının çevresel olarak kontrol edilmesidir (Bamfield, 2001). Termokromik materyaller ayrıca oyuncaklar, süs eşyaları, saç fırçaları, mutfak eşyaları, klozetler, golf topları, mücevherler, şemsiyeler ve takı sunum ekranları gibi pek çok alanda karşımıza çıkmaktadır (Talbot, 2003; İbrahim, 2012).

Son yıllarda termokromik materyaller “akıllı materyaller” olarak bilinen estetik ve fonksiyonel tasarım üretmek için t-shirt ve şapka gibi tekstil materyallerine uygulanmaktadır (Maleki, 2010; Chowdhury vd., 2014). Direk güneş ışığından kaynaklanan sıcaklık ya da ısıdaki değişim tersinir bir renk değişime neden olabilmektedir (Chowdhury vd., 2014). Kalıcı bir boyarmadde ile leyko boya esaslı termokromik pigment karışımı 1991 yılında Global Hypercolor markası tarafından pazarlanmış T-shirtlerde kullanılmıştır. Kalıcı boyarmadde, renksizden ziyade bir renkten diğer bir renge değişimi sağlamak için kullanılmıştır (İbrahim, 2012). Benzer şekilde leyko boya esaslı termokromik pigmentler, beden sıcaklığı ile renkliden renksiz hale dönen kotlarda kullanılmıştır. Buradaki amaç, termokromik pigmentlerin indigo-solma etkisini simüle etmektir (İbrahim, 2012). Estetiksel görünümün dışında sağlık ve güvenlik bakımından bebeklerde, yatağa bağlı hastalarda, engelli kişilerde, yaşlı insanlarda, periferik nöropati ve venöz yetersizliği gibi dolaşım bozukluğu olan insanlarda, soğuktan donma, vücut ısının düşmesi gibi tehlikeli sağlık durumlarının önlenmesi için uyarıcı olarak termokromik sıcaklık kontrollü giysiler kullanılmaktadır (Matheson, 2008; Şeren, 2013). Termokromik renklendiriciler aynı zamanda askeri koruyucu giysilerde kamuflaj desen tasarımlarında kullanılmaktadır. Bu desen rengi çevre sıcaklığındaki değişim ile renksizden renkli hale geçebilmektedir (Chowdhury vd., 2014).

Termokromik materyaller bazı sınırlamalardan dolayı tekstil sektöründe uygun bir şekilde kullanılamamakta ve diğer sektörlerin arkasında kalmaktadır. Bu materyallerin tekstil üzerindeki dezavantajı, çoğunun aktivasyon sıcaklığının 10-20 °C sıcaklık aralığında olmasıdır. Bu sıcaklık aralığı soğuk ülkeler için oda sıcaklığının üzerine, sıcak ülkelerde ise oda sıcaklığının altına karşılık gelmektedir. Bu nedenle tekstil üzerinde termokromik etkiler uygun şekilde sağlanamamaktadır (Chowdhury vd., 2014). Fakat sıvı kristal türü termokromik materyaller, 5-15 °C dar bir sıcaklık aralığında renk değişimini mümkün kılmakta ve 1 °C'nin altındaki sıcaklıklarda bile renk değişimini ortaya çıkarılabilmektedir. Uzun yıllardır termokromik materyaller üzerine çalışan Pilot Ink Co. isimli bir Japon şirketi çok sayıda patent almıştır. Özellikle oyuncak

gibi farklı objeler için sıcaklığa duyarlı materyaller geliştirmiştir. Üç ana renk kullanılarak beyazdan siyaha hemen hemen her renk üretilebilmektedir. Sıcaklığa duyarlılık, hemen hemen tüm durumları kapsayan -10 °C'den 60 °C'ye geniş sıcaklık aralığında işlevsel kalmaktadır (Chowdhury vd., 2014).

Marcin Rubacha ve diğerleri termokromik selüloz lifleri elde etmek için bir metot geliştirmiştir. Lyocell prosesini kullanarak selüloz içerisine termokromik pigmentleri katmışlardır. Bu metotta lifler kuru-yaş çekim metodu kullanılarak N-metilomorfolin N-oksit (NMMO) içerisinde konsantre edilmiş selüloz çözeltisinden eğrilmiştir. Bu yöntemle elde edilen liflerin özellikleri olası pratik kullanımlar için değerlendirilmiştir. Ağırlıkça %1-10 Chromicolor AQ-INK, Magenta type 27 pigmentasyon bu çalışmada termokromik modifiye edici materyal olarak kullanılmıştır (Chowdhury vd., 2014).

Elektriksel kontrollü, sıcaklık değişimi ile renk değiştiren tekstillerin üretildiği bir patentte iletken ve iletken olmayan lifler ve termokromik renklendiriciler kullanarak dokuma kumaşlar hazırlanmıştır. Elektrik gücü verildiğinde, termokromik ısıtma iletken liflerin ısınmasına ve kumaş sıcaklığının yükselmesine neden olmaktadır. Kumaş sıcaklığı termokromik renklendiricinin aktivasyon sıcaklığının üzerine çıktığında renk değişimi meydana gelmektedir. Böylece elektronik olarak kontrol edilebilen, termokromik bir tekstil ürünü üretilmektedir (Chowdhury vd., 2014).

1.5. Termokromik Renklendiricilerin Tekstillere Uygulanmasında Karşılaşılan Problemler

Tekstile uygulanabilen termokromik materyaller, leyko boya esaslı ve sıvı kristal türü materyallerdir (Christie ve Bryant, 2005; Christie vd., 2007; Ibrahim, 2012; Chowdhury vd., 2013). Uygulama öncesi bu materyallerin mikrokapsüllenmesi gerekmektedir. Bu materyallerin suda çözünmemeleri ve liflere karşı afinitelerinin olmaması, tekstile uygulanmalarını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle bu materyaller kumaşa pigmentlerin uygulandığı yöntemle benzer şekilde bazı çapraz bağlayıcı sistemler eşliğinde uygulanmaktadır. Ayrıca,

kapsüllenmiş termokromik materyalleri içeren bazı polimerik bağlayıcı sistemler ile kumaş ve filamentler kaplanmaktadır (İbrahim, 2012; Chowdhury vd., 2014). Bu termokromik boyaların renk dayanımı diğer ticari boyalara göre daha zayıftır, çünkü renklendiricinin miktarı nihai durumda azalmaktadır. Yani mikrokapsülasyon öncesi sistemdeki boya ağırlıklı olarak %2 oranında bulunurken, mikrokapsülasyon sonrasında %1 oranında bulunmaktadır. Bu problem üzerine açık tonlarda uygulamanın önlenmesi için mikrokapsüllerin kumaşa baskı yöntemiyle uygulanmasında %15-30 konsantrasyonunda kapsüllenmiş materyal kullanımı tavsiye edilmektedir. Ancak, yüksek miktarda pigment kullanımı kumaşın tutumunu olumsuz etkilemektedir. Bunun üzerine alternatif bir boyama metodu geliştirilmiştir. Bu metotta ilk olarak pamuklu kumaş katyonik bir malzeme ile katyonikleştirilmiş, daha sonra bu kumaşa termokromik materyal içeren dispersiyon uygulanmıştır. Böylece kapsüllenmiş termokromik materyallerin liflere afinitesi artmakta ve çapraz bağlayıcı kullanılmadan bile daha yüksek mikrokapsül alımı sağlanmaktadır. (İbrahim, 2012; Chowdhury vd., 2014).

Termokromik materyallerin tekstile uygulanması ile ilgili bir diğer problem, haslıklarının zayıf olmasıdır. Literatürde birçok renk oluşturunun, özellikle kristal viyoleto laktonun ve fenol esaslı renk geliştiricilerin kolayca fotokimyasal solmaya maruz kaldığı ve bu nedenle ışık haslıklarının zayıf olduğu sonucuna varılmıştır. Çoğu zaman bu bileşenler katyonik ön işlem yada bir baskı yapıştırıcısı ile yüzeye zayıf bir şekilde tutunduklarından dolayı zayıf yıkama ve sürtme haslık özellikleri göstermektedirler (Chowdhury vd., 2014).

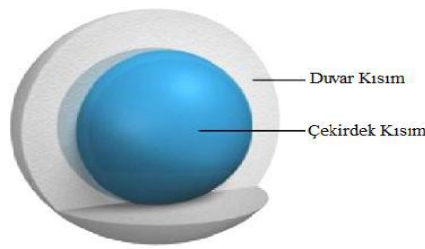
1.6. Termokromik Sistemlerin Mikrokapsülasyonu ve Mikrokapsül Üretim Yöntemleri

Tekstil alanında termokromik sistemlerin iki türü başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Tekstil amaçlı kullanılan termokromik materyaller, leyko boya ya da renk oluşturunun esaslı termokromik materyaller ve sıvı kristallerdir. Her ikisinin de uygulama öncesi mikrokapsüllenmesi gerekmektedir. Leyko boya esaslı termokromik materyallerde, leyko boya, geliştirici ve çözücü

bileşenlerinin belirli bir oranda kullanılması gerekmekte ve aynı zamanda bu bileşenlerin birbirleriyle etkileşime girip renk değişimi sergilemeleri için bir matris gerekmektedir. Benzer şekilde, sıvı kristallerin de renk spektrumu sergilemek ve moleküler yönü değiştirmeye izin veren bir matris içinde yer alması gerekmektedir. Tekstil ve diğer uygulamalarda bu materyaller pigmentler gibi bazı polimerik binder sistemlerin yardımıyla uygulanmaktadır. Bu termokromik materyallerin termokromik performans göstermek için çapraz bağlayıcı ya da başka diğer sistemler içinde hapsedilmesi materyallerin bir kapta tutulmasına benzetilebilmektedir. Bu amaçla, materyaller mikrokapsüllenmekte ve uygulanmaları pigment partikülleri gibi kolaylaşmaktadır. Ayrıca, mikrokapsülasyon ile materyaller çevre koşullarına karşı korunmaktadır. Termokromik materyalleri mikrokapsüllemek için birçok üretim yöntemi kullanılmaktadır (İbrahim, 2012).

1.6.1. Mikrokapsülasyon

Mikrokapsülasyon, bir kabuk materyali içerisine katı, sıvı veya gaz fazındaki materyalin hapsedilmesidir. Mikrokapsülasyon işlemi sonucunda elde edilen ürün “mikrokapsül” olarak isimlendirilmektedir (Boan, 2005; Ghosh, 2006, Alay, 2010). Şekil 1.8’de, mikrokapsül şematik yapısı verilmiştir.



Şekil 1.8. Mikrokapsül yapısına ait şematik gösterim (Khadiran vd., 2015)

Mikrokapsüller mikro boyutludur ($>1 \mu\text{m}$) ve küresel veya düzgün tanecikli şekillere sahiptirler (Ghosh, 2006; Alay, 2010). Kapsül boyutu $1\mu\text{m}$ ’den 1mm ’ye ($=1000\mu\text{m}$) kadar, kapsül hazırlanışı sırasındaki kullanılan materyal ve yöntemeye göre değişiklik göstermektedir. Mikrokapsüllerin boyutları $1-1000 \mu\text{m}$

arasındadır. 1000 μm 'den büyük kapsüllere makro-kapsüller, 1 nm'den küçük olanlara ise nanokapsüller denir (Konuklu, 2008).

1.6.2. Mikrokapsül üretim yöntemleri

Mikrokapsül üretim yöntemleri fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Çizelge 1.2'de, mikrokapsül üretiminde kullanılan yöntemler verilmiştir.

Çizelge 1.2. Mikrokapsül üretim yöntemleri (Genç, 2016)

Kimyasal Yöntemler	Fiziksel Yöntemler	
	Fiziko Kimyasal	Fiziko Mekanik
-Süspansiyon polimerizasyonu -Emülsiyon polimerizasyonu -Dispersiyon polimerizasyonu -Ara yüzey polikondenzasyonu -In-situ polimerizasyonu	-Kompleks koaservasyon yöntemi -Süperkritik akışkan yöntemi -Fotoelektrolit çok tabaka yöntemi	-Sprey kurutma -Santrifuj yöntemi -Akışkan yatak yöntemi -Elektrostatik yöntem -Sıcak eriyik yöntemi -Soğutarak kurutma

Literatür incelendiğinde, termokromik sistemlerin mikrokapsüllenmesinde en çok kullanılan yöntemler, in-situ polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu, arayüzey polikondenzasyonu, ve kompleks koaservasyondur. Bu bölümde, çalışmada kullanılan emülsiyon polimerizasyon yöntemi detaylı olarak tanıtılmıştır.

1.7. Emülsiyon Polimerizasyonu

Suda çözünmeyen ya da kısmen çözünen bir monomerin su içerisinde emülsiyon halinde dağıtılarak polimerleştirilmesine emülsiyon polimerizasyonu denir. Monomerin suda dağılımı, hidrofilik ve hidrofobik gruplar içeren bir emülsiyon yapıcı madde yardımı ile sağlanmaktadır. Emülsiyon yapıcı madde suda misel adı verilen küçük kolloidal tanecikleri oluşturmaktadır. Emülgatör

miktarı, misel taneciklerinin boyutu ve miktarını etkilemektedir. Emülsiyon miktarının arttırılması ile daha küçük ve daha büyük miktarlarda misel tanecikleri elde edilmektedir (Akgün, 2010; Altun-Anayurt, 2014).

Ticari polimerlerin çoğu emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile üretilmektedir. Polimerler çoğunlukla katı madde olarak kullanılmakta ve polimerizasyon sonrası sulu dispersiyondan ayrıştırılması gerekmektedir. Emülsiyon polimerizasyonunda elde edilen ve polimer içeren tanecikler, lateks veya emülsiyon olarak adlandırılmaktadır (Alay, 2010).

Emülsiyon polimerizasyonu; misel oluşumunun gerçekleştiği aşama, monomer moleküllerinin misel içerisine difüzyonuyla polimerizasyonun başladığı aşama ve misel içerisindeki tüm monomerlerin kullanılmasıyla polimerizasyonun sona erdiği aşama olmak üzere üç aşamada gerçekleşmektedir (Akgün, 2010; Altun-Anayurt, 2014).

Aşağıda emülsiyon polimerizasyonunun avantaj ve dezavantajları verilmiştir:

Emülsiyon polimerizasyonunun avantajları:

- Yüksek polimerizasyon hızı ve yüksek moleküler ağırlıklı polimer eldesi mümkündür.
- Polimerizasyon sıcaklığı bağıl olarak düşük (0–80°C) olduğundan reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilmektedir.
- Ortamın viskozitesi düşük olup, karıştırma, ısı transferi ve ürün transferi oldukça kolaydır.
- Sürekli üretim kolaydır. Üretilen polimerler, ayırmaya gerek duyulmadan doğrudan ya da bir karıştırma işlemi sonunda kullanılabilir.
- Organik çözücü kullanılmamakta, dağıtma ortamı olarak kullanılan su hem ucuz, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışma imkânı sağlamaktadır.
- Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, lateks köpük, kauçuk vb. uygulamalarda ürün, sentetik lateks olup, doğrudan kullanılmaktadır. (Akgün, 2010).

Emülsiyon polimerizasyonun dezavantajları:

- Yüzey aktif madde ve diğer polimerizasyon yardımcılarının polimer içerisinde kalması ve uzaklaştırılmasının zor olması,
- Polimerleri kurutmak için suyun uzaklaştırılması işleminin yüksek enerji tüketimi gerektiren bir uygulama olmasıdır (Alay, 2010).



2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Termokromik Materyaller Hakkında Yapılan Çalışmalar

Burkinshaw ve arkadaşları (1998), asidik geliştiriciler, yağ asidi çözücüsü ve pH duyarlı renk oluşturuculardan oluşan termokromik kompozitleri hazırlamış ve bu kompozitlerin termokromik özelliklerini araştırmışlardır. Boya:geliştirici:çözücü oranı 1:1:50, 1:1:25, 1:1:100 ve 1:2:50 olmak üzere farklı oranlarda denemeler yapılmıştır. Çözücü olarak stearik asit yağ asidi, geliştirici olarak Bisfenol-A ve farklı zincir uzunluklarına sahip N-asilaminofenoller (C_7H_{15} ve $C_{17}H_{35}$ arasında değişen), renk oluşturucu olarak ise kristal viyoleto lakton, floran, vinilftalit ve floren olmak üzere dört farklı tür boya kullanılmıştır. Kısa alkil zincirli geliştiriciler polar yapıda ve çözücüde çok fazla çözünmemiş, sistem soğutulduğunda ise soluk renkler sunmuştur. Uzun alkil zincirli geliştiriciler eriyik çözücüde çok fazla çözünmüş olup oluşturdukları renk zayıftır. Çünkü onların yüksek çözünürlükleri soğutmada faz ayrımını engellemiştir. Orta uzunluktaki alkil zincirli geliştiricilerin gereken çözünürlük dengesine sahip oldukları görülmüştür. En yüksek miktarda faz ayrımı yapan ve renk veriminin mükemmel olduğu sistemin orta uzunluktaki geliştiriciler kullanımında elde edildiği belirlenmiştir. Artan çözücü oranı sistemin katılaşmasında bileşimin çökmesini engelleyerek renk verimini düşürmüştür. Floran boya içeren sistemde çözücü oranının azaltılması renk kaybının başladığı sıcaklıkta fark yaratmazken tamamen renk kaybının meydana geldiği sıcaklığı artırmıştır.

Seebboth ve arkadaşları (1999), çalışmada sıcaklıkla tersinir renk değişimi gösteren termokromik hidrojel üretmişlerdir. Betain boya 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridinio) fenolat (DTPP) ve en iyi bilinen indikatör boya kresol kırmızısı sulu polivinilalkol, boraks ve yüzey aktif maddeden oluşan jel ağına yerleştirilmiştir. Sıcaklık değişimi boya moleküllerinin fenolat ve fenol formları arasındaki proton transfer dengesinde bir değişime neden olmaktadır. Renk değişimleri farklı sıcaklıklarda UV-Vis görünür bölge aralığında alınan absorpsiyon değerleri ile belirlenmiştir. DTPP boyanın varlığında pH 8.5'da 10 °C de renksiz halde olan hidrojel sıcaklık 80 °C ye ulaştığında koyu mora

dönüşmektedir. Benzer şekilde kresol kırmızısında renk değişimi sarıdan şarap kırmızısı rengine dönüşüm şeklinde gerçekleşmektedir.

Baron ve Elie (2003), polimerik destekleyici materyal içerisine pH duyarlı boyaları katarak sıcaklık duyarlı membran üretimini gerçekleştirmişlerdir. Polimerik destekleyici materyal olarak nafion kullanılmıştır. Nafion ticari olarak bir alkol ve su çözeltisinde elde edilebilen perflorosülfonat iyon değiştirici bir polimerdir. Boyarmadde olarak kristal viyole, safranin-O, fenolftalein, metilen mavisi kullanılmıştır. Hazırlanan boya/nafion membranların sıcaklık ve nem değişimine karşı gösterdikleri renk değişimleri UV-Vis spektrofotometre ile absorbans değerlerindeki değişim incelenerek belirlenmiştir. Fenolftalein/nafion membran ortam sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklık aralığında güçlü bir renk değişimi vermiştir. 70 °C'de koyu pembe renkte olan fenolftalein/nafion membran 2 °C'de rengini kaybetmiştir. Safranin-O/nafion membran 70 °C'de yeşil renkte iken 2 °C'de menekşe rengine dönüşmüştür.

Chung ve arkadaşları (2004), pH duyarlı indikatör olarak bilinen fenolftalein, bromitol mavisi, bromofenol mavisi içeren termokromik özellikte polivinilalkol (PVA)-Boraks hidrojel üretimi gerçekleştirmişlerdir. %7,5'luk polivinilalkol (PVA) çözeltisi içerisine suda % 3'lük boraks çözeltisi, bütanolde % 1'lik fenolftalein, bromitol mavisi, bromofenol mavisi çözeltisi eklenerek hidrojel oluşturulmuştur. Renk değişimi UV görünür bölge spektrumunda sıcaklığa bağlı absorbans değerlerindeki değişim ile belirlenmiştir. Fenolftalein içeren hidrojel oda sıcaklığında renksiz halde iken ısıtıldığında 70 °C'de kırmızı renge dönüşmüştür. Sıcaklık arttıkça hidrojin absorpsiyon yoğunluğu ve pH'ı artmış, fenolftaleinin fenol formu fenolat formuna dönüşmüştür. Bromitol mavisi içeren hidrojel oda sıcaklığında açık yeşil renkte iken sıcaklık arttıkça açık mavi renge dönüşmüştür. Bromofenol mavisi içeren hidrojelde ise termokromik bir davranış gözlenmemiş olup sıcaklığa bağlı pH'daki azalma renk değişimi için yeterli olmamıştır.

Maclaren ve White (2005), tersinir bir termokromik sistemin termokromik özellikleri üzerine renk geliştirici ve çözücünün etkisini incelemişlerdir. Bu

amaçla renk oluşturuıcı olarak kristal viyolel lakton (KVL) boya, geliştirici olarak propil gallat (PG), oktil gallat (OG) ve lauril gallat (LG), çözücü olarak ise 1-tetradekanol (TD), 1-hekzadekanol (HD) ve 1-oktadekanol (OD) kullanmışlardır. Sistemdeki boya-geliştirici-çözücü arasındaki etkileşimi belirlemek ve karşılaştırmak için termodinamik analizler yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde lauril gallat-çözücü etkileşiminin propil gallat-çözücü ve oktil gallat-çözücü etkileşiminden daha güçlü olduğu belirlenmiştir. Çözücü alkol zincir uzunluğunun artması alkol-gallat arasındaki etkileşimi azaltmıştır. Eğer aşırı miktarda geliştirici kullanılırsa geliştirici boya ile etkileşime girmekte ve termokromik etki kaybolmaktadır. Geliştirici-çözücü etkileşimlerinin azalması ise renk yoğunluğunun artmasına ve bununla birlikte düşük renk kontrastına neden olmaktadır.

Liu ve arkadaşları (2011), ahşap kaplamaları kristal viyolel lakton, Bisfenol-A, 1-tetradekanol ve hassaslaştırıcı maddeden oluşan termokromik bir sistem kullanarak ultrasonik çekirme yöntemiyle renklendirmiştir. Termokromik ahşap kaplamaların optimum üretim prosesinin eldesi için farklı oranlarda renk oluşturuıcı, renk geliştirici, çözücü ve hassaslaştırıcı madde ile sistem oluşturulmuş olup, en uygun oranın sırasıyla 1:8:50:1 olduğu belirlenmiştir. Renklendirilen ahşap kaplamaların rengi sıcaklığın 26 °C'den 34 °C'ye artmasıyla maviden normal ahşap rengine dönerken, sıcaklığın 34 °C'den 26 °C'ye düşmesiyle normal ahşap renginden tekrar mavi renge dönmüştür.

Kulcar ve arkadaşları (2011), çalışmada farklı aktivasyon sıcaklıklarına sahip leyko boya esaslı ticari termokromik pigmentler ve konvansiyonel pigment karışımların dinamik kolorimetrik özelliklerini araştırmışlardır. Karışım pigmentlerin kolorimetrik özellikleri UV görünür bölge spektrofotometre ve CIELAB renk uzayı kullanılarak yansıtma verilerine dayanılarak hesaplanan kolorimetrik parametreler (L^* , a^* , b^*) ile belirlenmiştir. Analiz için üç karışım hazırlanmıştır. Karışımlardan biri termokromik pigment ve konvansiyonel pigment karışımı iken, diğer i benzer aktivasyon sıcaklıklarına sahip termokromik pigment karışımı, bir diğer i ise farklı aktivasyon sıcaklıklarına sahip termokromik pigmentlerden oluşan ikili termokromik karışımlardır.

Analiz sonuçlarından, termokromik pigmentlerin dinamik özelliklerinin karışımlarda daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Tamamen aynı renge geri dönüşün meydana geldiği renklenme/rengini kaybetme prosesinde sıcaklığa bağlı $L^*a^*b^*$ değerlerinin değişimini gösteren eğrinin izlediği yol ilmek olarak ifade edilmektedir. İlmeğin kapalı olması, tersinir renk değişiminin mükemmel olduğunu, yani eğrinin ısıtma sırasında izlediği yol ile soğutma sırasında izlediği yolun aynı olduğunu göstermektedir. Tamamen tersinir geri dönüşümün olmadığı durumda farklı yollar izleyen ısınma ve soğuma eğrileri arasında kalan ilmek alanı büyümektedir. Çalışmada tüm karışımlar için renk uzayında daha küçük alanlı ilmek elde edilmiştir ve elde edilen alan değerleri kullanılan bileşenlerin değerlerinden her zaman daha düşük bulunmuştur. Bu durum, bir karışım uygulandığında her iki proseste de görünen renklerin daha yüksek geri dönüşümlü olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak termokromik pigmentlerin karıştırılması ile son derece iyi özellikte karışımların elde edilebileceğine ulaşılmıştır.

Hajzeri ve arkadaşları (2013), farklı miktarda geliştiricinin termokromik kompozitlerin kimyasal yapısı, termal ve optik özellikleri üzerine etkisini araştırmak amacıyla benzofluoran esaslı termokromik kompozit hazırlamışlardır. Çözücü olarak 30 mmol oktadekanol, lakton boya olarak 0,1 mmol benzofluoran ve geliştirici olarak 0,1, 0,2, 0,3 ve 0,4 mmol olmak üzere dört farklı miktarda Bisfenol-A kullanılmıştır. UV görünür bölge spektrumdan farklı molar oranlı hazırlanan tüm kompozitlerin oda sıcaklığında ve erimiş halde (65 °C) hemen hemen benzer absorpsiyon gösterdikleri tespit edilmiştir. Renkli halde geliştirici miktarının artması daha güçlü absorpsiyon verirken sıvı halde tüm kompozitlerin spektrumları birbiriyle benzer olup sıfıra yakın absorpsiyon göstermişlerdir. Renkli halde tüm kompozitler farklı renk açılarına sahip iken renksiz halde sıfıra yakın a^* ve b^* değerlerine sahiptir. DSC sonuçları kompozitlerin faz değişimini oktadekanol çözücünün belirlediğini, küçük miktarda boya ve geliştiricinin erime sıcaklığını etkilemediğini ancak katılma sıcaklığını değiştirdiğini göstermiştir. IR absorbans spektrumu 0,1 mmol Bisfenol-A'nın boyadaki lakton halkanın açılımı için yeterli olmadığını, minimum 0,2 mmol geliştiricinin halka açılımı için gerekli olduğunu

göstermiştir. 0,2 mmol ve üzerinde geliştirici içeren numunelerin tersinir renk değişimi gösterdikleri gözlenmiştir.

Friskovec ve arkadaşları (2013) çalışmada, termokromik pigmentlerin ışığa ve sıcaklığa karşı dayanımlarını araştırmışlardır. Termokromik pigmentlerin iki tanesi UV dayanımlı (UV31 ve UV33), bir tanesi (AD15) ise havaya karşı dayanımlı özelliktedir. Bu üç farklı ticari termokromik pigment parlak kaplama kağıt üzerine şablon baskı yöntemiyle hava şartlarına dayanıklı bir cila materyali ve UV koruyucu bir materyal ile birlikte uygulanmıştır. Numunelerin sıcaklığa ve ışığa karşı dayanımları spektrofotometre ile belirlenmiştir. 1, 5, 6 ve 24 saat ışığa maruz bırakılan numunelerin renkli ve renksiz halde spektrofotometre ile ölçülen kolorimerik özellikleri ışığa maruz bırakılmayan referans numuneler ile karşılaştırılmıştır. Kullanılan UV koruyucu cila materyalin ışığa karşı dayanımı arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır.

Singh (2013), termokromik özellikli PVA-Boraks hidrojellerinin üretiminde yüzey aktif maddelerin kullanımının renk yoğunluğuna etkisini araştırmıştır. Anyonik yüzey aktif madde olarak sodyumdodesil sülfat (SDS), noniyonik yüzey aktif madde olarak TX-100 ve katyonik yüzey aktif madde olarak ise setil trimetil amonyum bromit ve tetra dosil trimetilamonyum bromit kullanılmıştır. pH duyarlı boya olarak fenoltalein kullanılmıştır. Renk değişimleri farklı sıcaklıklarda UV-Vis görünür bölge aralığında alınan absorpsiyon değerleri ve sıcaklığa bağlı pH değişimi izlenerek belirlenmiştir. Üretilen hidrojin rengi renksiz halden sıcaklık arttıkça kırmızıya dönmeye başlamıştır ve yaklaşık 55 °C'de maksimum absorpsiyona ulaşılarak koyu kırmızı renk elde edilmiştir. Anyonik yüzey aktif madde kullanıldığında negatif yüklü SDS iyonları fenolat iyonlarının oluşumunu engelleyerek absorpsiyon ve renk yoğunluğunun azalmasına neden olmuştur. Katyonik ve noniyonik yüzey aktif maddeler ise fenolat iyonlarını artırarak renk yoğunluğunu artırmıştır.

Seebboth ve arkadaşları (2013), toksik ve kanserojen olmayan termokromik polimer bir materyal geliştirmeyi amaçlamışlardır. Materyal biyopolimer poli laktik asit (PLA), antosiyanidin sınıfından doğal bir boya, bir gallat türevi

geliştirici ve yağ asidinden oluşmaktadır. Yağ asidi olarak hekzadekanoik asit, geliştirici olarak dodesil gallat, boya olarak ise siyanidin klorür kullanılmıştır. Gözlenen termokromik etkinin temeli polimer-boya kompleksinin oluşumunu tersinir olarak başlatan polimerin konformasyon değişimidir. Siyanidin klorürün sulu çözeltide üç farklı renkli türü meydana gelmektedir: flavlium iyon, anhidrobazın nötr formu ve anhidrobazın anyonik formu. PLA içerisindeki siyanidin klorür anyonik anhidrobaz formunda iken, dodesilgallat içerisindeki siyanidin klorür nötr anhidrobaz formundadır. PLA içerisinde çözünmüş siyanidin klorür menekşe rengini gösterirken, dodesil gallat içerisinde çözünmüş siyanidin klorür kırmızı rengi göstermektedir. PLA kompozitin 20 °C ve 70 °C'de alınan UV absorbans grafiklerinden de siyanidin sıcaklık artışı ile nötr anhidrobaz formundan anyonik anhidrobaz formuna geçerek kırmızıdan menekşe rengine dönüştüğünü göstermiştir.

Hajzeri ve arkadaşları (2015), renk oluşturucu, geliştirici ve çözücünden oluşan termokromik kompozit üretmişlerdir. Termokromik kompozitin hazırlanmasında renk oluşturucu olarak benzofluoran boya, geliştirici olarak Bisfenol-A, çözücü olarak ise oktadekanol kullanmışlardır. Boya:geliştirici:çözücü mmol oranları 1:1:300, 1:2:300, 1:3:300, 1:4:300 olmak üzere dört farklı kompozit hazırlanmıştır. Farklı oranlarda geliştiricinin termokromik kompozitlerin yapısal, optik ve termal özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Geliştirici miktarının artması ile daha güçlü absorpsiyon, renkli ve renksiz durum arasında daha büyük renk kontrastı elde edilmiştir. Kompozitlerin kristallliği geliştirici içeriği ile azalmış, saçılan ışık miktarının artmasına neden olmuştur. Boya moleküllerinde halkanın açılması için 1:3 (boya:geliştirici) oranı yeterli bulunmuştur. Daha yüksek miktarda geliştirici içeren kompozitler katı halde daha yüksek renk kontrastına ve nispeten daha yüksek aktivasyon sıcaklığına neden olmaktadır. DSC analizlerinden kompozitlerin ısıtma ve soğutma durumunda renk değişim sıcaklığının kompozitlerin faz değişim sıcaklığı ile ilişkili olduğu ve oktadekanol çözücünün erime sıcaklığını benzofluoran ve Bisfenol-A'nın etkilemediği görülmüştür.

Raditoiu ve arkadaşları (2016), çalışmada üç bileşenli termokromik kompozitlerin termokromik davranışları üzerine farklı oranlarda renk oluşturu ve renk geliştirici kullanımının etkisini araştırmışlardır. Sıcaklığa bağlı renk değişiminin bileşenler arasındaki etkileşim ve yapısal değişimle ilişkisi incelenmiştir. Renk oluşturu olarak kristal viyole lakton boya, renk geliştirici olarak fenolftalein ve çözücü bileşen olarak ise 1-tetradekanol kullanılmıştır. Sıcaklık 39 °C'nin üzerine çıktığında mavi renkteki termokromik kompozit rengini kaybetmiştir. Çözücünün erime sıcaklığı civarında meydana gelen renk değişimi ve renklenmenin yoğunluğu, renk oluşturu ve geliştirici madde arasındaki molar oranla belirlenmiştir. Erimiş haldeki termokromik sistemde bileşenlerin tam çözülmesine izin veren yeterli miktarda çözücü sağlanması önemlidir. Aksi takdirde, katı halde bileşenler arasında oluşturulan hidrojen bağları nedeniyle, geçiş sıcaklığından (çözücünün erime sıcaklığı) sonra bile kompozitler mavi rengini korumuştur. Bileşenler arasındaki optimum oran UV-Vis reflektans spektrumu, floresans yoğunluğu ve kalorimetrik ölçümler ile belirlenmiştir. Optimum koşullarda tersinirliğin sağlanması için gerekli renk oluşturu/geliştirici oranı 1:2,5 olarak belirlenmiştir.

Basnec ve arkadaşları (2016), çalışmada dodekanol çözücüsü ile hazırlanan leyko boya esaslı termokromik kompozitlerin termal ve kolorimetrik renk özelliklerini araştırmışlardır. Leyko boya olarak kristal viyole lakton, renk geliştirici olarak ise benzil 4-hidroksibenzoat kullanılmıştır. Boya/geliştirici/çözücü mol oranları 0,5:0:100, 1:0:100, 0:6:100, 0:12:100 ve 0:20:100 olmak üzere beş farklı ikili kompozit ve 1:6:100, 1:12:100 ve 1:20:100 oranlarında üç farklı üçlü kompozit hazırlanmıştır. 1-Dodekanol çözücüsü, β kristalin, α dönüştürücü faz ve sıvı fazları göstermiştir. Kristal viyole lakton boyanın katılması, tüm fazların geçiş sıcaklıklarını arttırıp güçlendirirken benzil 4-hidroksibenzoat geliştirici tam tersi etkiye neden olarak α fazın oluşmasını engelleyip faz geçiş sıcaklıklarını düşürmüştür.

Jiang ve Fu (2017), tersinir termokromik özellikli odun materyallerini hazırlamak için 1-tetradekanol (TD) ve 1-hekzadekanol (HD) uzun zincirli alkoller, Bisfenol-A ve termokromik boyadan oluşan organik bir termokromik

sistemi boya olarak kullanmışlardır. Ultrasonik bir banyoda odun numuneleri üç bileşenli bu sistem içerisinde boyanmıştır. Numunelerin farklı sıcaklıklarda toplam renk farkı (ΔE^*), parlaklık indeksi (L^*), kırmızı-yeşil indeks (a^*) ve sarı-mavi indeksi (b^*) kapsayan kalorimetrik özellikleri araştırılmıştır. Renksizlenme prosesinde ΔE^* , L^* ve b^* değerleri artarken, a^* değeri azalmıştır. Renklenme prosesinde ise tam tersi durum söz konusudur. Tersinir termokromik odun numunelerinin rengi kırmızı ile açık kahverengi arasında değişmekte olup, renk geçiş sıcaklıkları TD içeren boya ile boyananlar için 25-35 °C, HD içeren boya ile boyananlar için ise 37-49 °C olarak belirlenmiştir.

Panak ve arkadaşları (2017a), termokromik kompozitlerin gösterdiği renk değişiminin faz geçişi ile ilişkisini araştırmışlardır. Termokromik kompozitlerin hazırlanmasında renk oluşturuçu olarak kristal viyoleto lakton, geliştirici olarak Bisfenol-A ve çözücü olarak ise 1-tetradekanol (TD) ve miristik asit (MA) kullanılmıştır. Her bir çözücü için çözücünün molar oranına göre değişen yedi termokromik kompozit (1:4:60, 1:4:80, 1:4:100, 1:4:120, 1:4:200, 1:4:400, 1:4:600) hazırlanmıştır. Renk değişimi, reflektans spektroskopisi ile ölçülmüş, dinamik renk değişimini karakterize eden sıcaklıklar kümülatif renk farkı fonksiyonundan hesaplanmıştır. DSC analizi ile termokromik kompozitlerin faz geçişlerinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Isıtıldığında renk değişimin sonlandığı sıcaklık termokromik kompozitin katı-sıvı geçiş sıcaklığı ile yakından ilişkilidir. Benzer şekilde, soğutulduğunda renklenmenin başladığı sıcaklık, kompozitin sıvı-katı geçiş gösterdiği sıcaklığa bağlıdır. Miristik asit çözücü kullanılarak hazırlanan termokromik sistemlerin hızlı renklenme ve renksizlenmesini karakterize eden sıcaklıklar sırasıyla sıvı-katı ve katı-sıvı geçiş sıcaklıklarıyla ilişkilidir. Termal ve renk analizi arasındaki bağlantı tetradekanol ve miristik asit çözücü için biraz farklıdır. Tetradekanol çözücüsü ile hazırlanan termokromik sistemlerde bu değişim 2-4 °C iken MA çözücüsü ile hazırlanan termokromik sistemlerde 1-2 °C olarak belirlenmiştir. MA çözücüsü ile hazırlanan termokromik sistemin renk kontrastı TD çözücüsüyle hazırlanana göre daha düşük bulunmuştur.

Panak ve arkadaşları (2017b) çalışmada, üç bileşenli leyko boya esaslı termokromik sistemlerde dinamik renk değişimleri, faz değişimleri ve kimyasal etkileşimler arasındaki direk ilişkinin bulunmasını amaçlamışlardır. Termokromik sistemlerin hazırlanmasında renk oluşturucu olarak kristal viyoleto lakton (KVL), geliştirici olarak Bisfenol-A ve çözücü olarak ise 1-tetradekanol (TD) kullanılmıştır. Üç bileşenli termokromik sistem renk oluşturucu ve renk geliştiricinin çözücü ile oluşturulan ikili karışımları ile karşılaştırılmıştır. Tetradekanol ve renk oluşturucudan oluşan ikili karışımın faz geçişinde renk oluşturucu konsantrasyonunun etkisi görülmemiştir. Hazırlanan sistemlerin faz değişimlerinde gözlenen farklılıklar Bisfenol-A'nın farklı konsantrasyonlarda kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu etki üçlü termokromik sistemlerde tetradekanol ve Bisfenol-A'dan oluşan ikili karışımlara göre daha az görülmüştür. Soğutulduğunda renklemenin başladığı sıcaklık sıvı-katı geçişinin başladığını gösteren sıcaklığa yakın bulunmuştur.

Elmaaty ve arkadaşları (2018) çalışmada, termokromik pigment ve antibakteriyel gümüş nonopartikülleri pamuk ve pamuk/poliester kumaşlara şablon baskı yöntemiyle uygulamışlardır. Kumaşların K/S değerleri, yıkama, sürtme ve ışık haslıklarına karşı dayanımları araştırılmıştır. SEM görüntüleri ile baskı sonrası kumaş yüzey modifikasyonları incelenmiştir. Kumaşların kurutma süresinin artması K/S değerini azaltırken, fikse süresinin artması K/S değerlerini artırmıştır. 700 watt'a kadar artan mikrodalga gücü kumaşların K/S değerini artırırken, 700 watt'ın üzerinde azalmaya başlamıştır. Termokromik pigment konsantrasyonu arttıkça kumaşların K/S değeri artmış, ancak 80 g/kg pigment konsantrasyonunun üzerinde K/S değeri sabitlenmiştir. Kumaş uygulamasında kullanılan farklı kalınlaştırıcı ve bağlayıcı binderlerin türü kumaşların K/S değerini etkilemiştir ve elde edilen K/S değerindeki farklılıklar kullanılan kimyasal malzemenin molekül ağırlığı, kimyasal bileşimi, film oluşturma özellikleri, polimerizasyon ve çapraz bağlama derecesine bağlanmıştır. Kumaşların yıkama haslıkları 5, kuru sürtme haslığı 4/5, yaş sürtme haslığı 3/4 bulunmuştur. Işık haslıkları ise pamuklu kumaş için 1/2, pamuk/poliester kumaş için 2 değeri ile istenen düzeyde bulunmamış olup bu pigmentlerin çok çabuk solduğu tespit edilmiştir.

2.2. Termokromik Özelliğe Sahip Liflerin Üretimi Hakkında Yapılan Çalışmalar

Rubacha (2007) çalışmada, lyocell (liyosel) üretim prosesini kullanarak termokromik selüloz liflerin üretimini gerçekleştirmiştir. Selüloz çözücü olarak N-oksit-N-metilmorfolin (NMMO), termokromik pigment olarak ise Chromicolor1AQ-INK, Eflatun tipi#27 pigment kullanılmıştır. Liflerin ağırlıkça %1-10'unu içerecek şekilde termokromik pigment eğerme çözeltisine ilave edilmiştir. Lif çekimi 35 m/d ve 55 m/d hızlarında gerçekleştirilmiştir. 35 m/d hızlarında çekilen liflerin çapı pigment içeriğine bağlı olarak 23,5-26,1 µm arasında değişirken, 55 m/d hızlarında çekilen liflerin çapı 17,1-19,8 µm arasında değişmiştir. 21 °C'deki spektrofotometrik ölçüm sonuçlarından pigment içermeyen liflerde herhangi bir yansıtma görülmezken, %3 ve %10 oranında pigment içeren liflerde 440-460 nm ve 660-770 nm dalga boyu aralığında bir yansıtma ortaya çıkmasıyla yoğun bir rengin var olduğu tespit edilmiştir. Liflerin renk yoğunluğu değerleri (K/S) kullanılan pigment miktarının artmasıyla artmıştır.

Li ve arkadaşları (2009) çalışmalarında, faz dönüşümü yapan termokromik materyalleri, eriyikten koaksiyel elektrospinning yöntemi ile kapsüllemiştir. Çekirdek olarak kristal viyoleto lakton (KVL) boya, Bisfenol-A (BFA) geliştirici ve 1-tetradekanol (TD) çözücünden oluşan termokromik bir karışım, kabuk materyali olarak ise optik geçirgen polimetilmetakrilat (PMMA) polimer kullanılmıştır. Çekirdek madde olarak kullanılan termokromik karışımı oluşturan KVL:BFA:TD bileşenlerinin oranı sırasıyla 1:2:20 olarak seçilmiştir. Dimetilformamit içerisinde hazırlanan %10-15 PMMA çözeltisi dış şırıngaya yüklenirken eriyik haldeki termokromik karışım iç şırıngaya yüklenmiştir. Elektrospinning etrafına ısıtma düzeneği yerleştirilerek termokromik karışımın üretim süresince akışkan (sıvı) halde kalması sağlanmıştır. SEM görüntüleri üretilen liflerin düzgün yüzeyli ve 50 nm ile 2 µm arasında ortalama çapa sahip olduklarını göstermiştir. TEM görüntülerinden lifteki çekirdek kabuk yapısının net bir şekilde görüldüğünü ve termokromik materyalin PMMA içerisine

kapsüllendiğini ispatlamıştır. DSC sonuçlarından mikrobeyutlu kapsülasyonun sağladığı daha büyük ısıtma yüzey alanı ile nanoliflerin termokromik kompozitten daha duyarlı faz dönüşüm davranışına sahip oldukları görülmüştür. Floresan mikroskop ile 10-50 °C arasında yapılan 10 ısıtma-soğutma döngüsü sonrasında liflerin iyi bir floresans termokromik tersinirliğe sahip olduğu görülmüştür.

Malherbe ve arkadaşları (2010), koaksiyel bir elektrospinning prosesi ile dar sıcaklık aralıklı tersinir termokromik çekirdek-kabuk lifleri üretmişlerdir. Çekirdek materyali olarak kristal viyolet lakton boya, Bisfenol-A geliştirici ve 1-dodekanol çözücünden oluşan termokromik bir karışım, kabuk materyali olarak ise polimetilmetakrilat (PMMA) polimeri kullanılmıştır. Çekirdek ve kabuk eğirme çözeltisi arasındaki ara yüzey geriliminin düşürülmesi yani eğirme prosesini kolaylaştırmak amacıyla çekirdek ve kabuk materyallerini çözen ortak bir çözücü olarak kloroform kullanılmıştır. Başlangıçta boya:geliştirici:çözücü oranı 1:3:50 olarak seçilmiş fakat boyanın çözünmesi için çözücü yeterli gelmemiş olup 1:6:100 ve 1:20:100 oranında termokromik karışım hazırlanmıştır. 3:2 oranında hazırlanmış kloroform:etanol içerisinde %16'lık PMMA çözeltisi hazırlanmıştır. 5:2 oranında ise kloroform:termokromik karışımı oluşturularak çekirdek çözeltisi hazırlanmıştır. Üretilen termokromik özellikli lifler polietilen bir çantaya koyularak havası alınmıştır. Çantalar ısıtıcı üzerine koyulmuş içi su dolu cam bir kaba bırakılmış, ısıtılmış suyun sıcaklığı soğuk su dökülerek düşürülmüştür. Renk değişimi normal bir kamera ile kaydedilmiştir. Geliştiricinin aşırı miktarda kullanılması kompozitin termokromik geçişini engellemiştir. SEM görüntülerinden 1:6:100 oranında çekirdek madde içeren liflerin dış çapı 3-8 µm, çekirdek çapı 1,7-5,7 µm iken 1:20:100 oranında çekirdek madde içeren liflerin 5,9 µm dış, 3 µm çekirdek çapına sahip oldukları tespit edilmiştir.

Sun ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada, eriyikten çekim yöntemiyle %35 ticari bir termokromik mikrokapsül (UMB Blue) ve %65 polipropilenden oluşan termokromik filament geliştirmişlerdir. Bu filament sıcaklığa bağlı olarak rengini beyaz ve mavi arasında değiştirebilmektedir. UMB Blue mikrokapsülün

çekirdek içeriği leyko boya, renk geliştirici ve sıcaklık kontrolcüsüdür. Materyal belirli bir sıcaklığa geldiğinde (31 °C) UMB Blue renkli halden renksiz hale geçmektedir. Sıcaklık düşer düşmez ise orijinal rengine geri dönmektedir. DSC analizi ile termokromik filamentlerin erime sıcaklığı 159,26 °C, polipropilen filamentin erime sıcaklığı ise 146,6 °C olarak belirlenmiştir. SEM görüntüleri polipropilen filamentin daha düzgün yüzeyli olduğunu gösterirken, termokromik filamentin yüzeyinde ise dalgalanmalar görülmüştür.

Werff ve arkadaşları (2013) çalışmada, iki ve üç tabakalı termokromik kompozit lifleri eriyikten ko-ekstrüzyon yöntemi ve modifiye edilmiş tel kaplama ko-ekstrüzyon prosesleri ile üretmişlerdir. A, B ve C bileşenlerinden oluşan iki tabakalı AB ve üç tabakalı ABC termokromik kompozit lifler üretilmiştir. Orta tabakayı temsil eden B bileşeni kolesterol veya sterol bazlı olmayan sıvı kristal bileşiklerin bir karışımı olan mumsu/yağlı sıvı kristaldir. Liflere termokromik özellik bu bileşenle kazandırılmıştır. İki farklı termokromik sıvı kristal karışımı kullanılmıştır. Birincisi, ağırlıkça % 20 kolesterol oleyl karbonat (COC), % 40 kolesterol nonanoat (CN) ve % 20 kolesterol 2,4-diklorobenzoat (CD) içeren tamamen sterol bazlı bir üçlü karışımdır. İkicisi ise hem sterol hem de sterol-bazlı olmayan moleküllerden ve ağırlıkça % 0,1 sterol içeriğinde antioksidan bütillenmiş hidroksitolüen (BHT) içeren R33C5W ile LCR Hallcrest'den temin edilen önceden formüle edilmiş bir termokromik sıvı kristal karışımdır. En dış tabaka olan A tabakası termokromik davranışın açıkça görünebilmesi için saydam bir polipropilen kabuğudur ve termokromik sıvı kristali çevreden korumaktadır. C bileşeni iç çekirdeği temsil etmekte olup erimiş bir polipropilenin yerleştirilmesi için yeterli bir sıcaklığa kadar ısıtmayı gerektiren ekstrüzyon kalıbından geçerken deformasyona direnen etkisiz, yüksek erime sıcaklıklı bir siyah polieter eter keton polimerdir. Çekirdekteki polimer, kompozit lif için mekanik destek ve kapsüllenmiş sıvı kristalden kaynaklanan rengin optimal görselleştirilmesi için siyah bir arka plan sağlamıştır. Termokromik sıvı kristal yükleme oranı 3 µ/L, 6 µ/L ve 10 µ/L'dir. Optimum renk yoğunluğu 6 µ/L termokromik sıvı kristal yükleme oranında elde edilmiştir.

Jin ve arkadaşları (2017) başka bir çalışmalarında, ısıya duyarlı lüminesans lifleri yaş eğirme yöntemiyle üretmişlerdir. Çalışmada lif oluşturuıcı matris olarak poliakrilonitril (PAN) kullanılmıştır. Lüminesans materyaller olarak $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$: Eu_2 , Dy^{3+} ; Y_2O_3 : Eu^{3+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} kullanılmıştır. Termokromik bir materyal olarak ise ısıya duyarlı gül kırmızısı TF-R1 boya, Bisfenol-A ve tetradekanolden oluşan termokromik bir pigment kullanılmıştır. %10 ve %15 oranında termokromik pigment, %4 oranında $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$: Eu_2 , Dy_3 , %6 oranında Y_2O_3 : Eu^{3+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} PAN eğirme çözeltisi içerisine katılmıştır. SEM görüntülerinden liflerin çaplarının 350-400 μm arasında değiştiği ve lifler üzerinde çok sayıda parlak partiküllerin varlığı tespit edilmiştir. TG sonuçları termokromik pigment, PAN lifi ve ısıya duyarlı lüminesans liflerin ağırlık kayıplarının 250-300 $^{\circ}\text{C}$ arasında ortaya çıktığını göstermiştir. Dolayısıyla ısıya duyarlı PAN lüminesans lifler 200 $^{\circ}\text{C}$ 'nin altında stabildir. Isıya duyarlı lüminesans liflerin DSC eğrisine bakıldığında 44 $^{\circ}\text{C}$ ve 145 $^{\circ}\text{C}$ 'de iki endotermik pik görülmüştür. Bu pikler sırasıyla termokromik pigmentteki tetradekanol ve Bisfenol-A'nın erime sıcaklıklarını gösteren piklerdir. Floresans ve yansıtma spektrumları fosforesans ve termokromizmi ortaya çıkarmak için ölçülmüş ve ayrıca görsel testler yapılmıştır. Reflektans eğrilerinden liflerin 400-600 nm görünür dalga boyu aralığında absorpsiyon göstererek kırmızı renkte göründükleri tespit edilmiştir. Sıcaklık arttığında ise yine aynı dalga boyu aralığında absorpsiyon azalmış olup beyaz renkte bir görünüm elde edilmiştir. Floresans spektrumu ve kromatiklik koordinatları hem %10 hem de %15'lik termokromik pigment içeren liflerin oda sıcaklığında kırmızı bir emisyon davranışına sahip iken, 45 $^{\circ}\text{C}$ 'de mavi floresan yaydığını göstermiştir. Çıplak gözle yapılan görsel testte ısıya duyarlı renk değişimin gözlenmesi için liflerin bir kısmı standart bir ışık kaynağı altında içerisinde 45 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta su bulunan behere daldırılmıştır. Işık altında suya daldırılan kısım açık pembe renkteyken, suya batmayan kısım kırmızıdır. Ayrıca lifler 5 dakika 365 nm UV ışınına tabi tutulduktan sonra karanlık ortamda gözlemlendiğinde suya batmayan kısım kırmızı renkte iken suya daldırılan kısmın dikkat çekici bir mavi ışık yaydığı görülmüştür.

Jin ve arkadaşları (2018), ısı duyarlı lüminesans lifleri yaş çekim yöntemi ile üretmişlerdir. Filament materyal olarak poliakrilonitril (PAN), lüminesans dönüşüm maddesi olarak tersinir termokromik kresol kırmızısı-borik asit pigmenti ve üç temel renk yayabilen lüminesans materyalleri olarak $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (SZSO), $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (SAO) ve $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ (YOS) kullanmışlardır. Kresol kırmızısı, lakton halka yapısı nedeniyle sıcaklığa karşı hassas olan geleneksel bir pH indikatörüdür. Kresol kırmızısının lakton halkası artan sıcaklıkla kinoid konjüge yapısına dönüşebilmektedir. Kresol kırmızısı ve borik asit renksizden renkli hale termokromik bir değişim gösteren kresol kırmızısı-borik asit (KB) leyko boya oluşturmak için kombine edilmiştir. Dimetil sülfoksit içerisinde %20'lik PAN çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti içerisine KB pigmenti ve lüminesans materyaller ilave edilmiştir. KB pigment içeriğinin renk üzerine etkisini incelemek için %0, %5, %10 ve %15 olmak üzere dört farklı oranda KB içerikli lif çekilmiştir. SEM görüntülerinden liflerin çaplarının 310 μm ile 320 μm arasında değişmekte olduğu ve silindirik yapıda oldukları tespit edilmiştir. Renk analizleri 25 °C ve 65 °C'de renk üzerine KB pigmentin etkisini analiz etmek için yansıtma ve CIE 1931 kromatiklik koordinatları ile belirlenmiştir. 25 °C'de görünür bölgede KB pigmentin yansıtması nispeten yüksektir. Sadece yeşil bantta düşük absorpsiyon görülmektedir (500-600 nm). Sıcaklık 65 °C'ye arttığında KB pigmentin yansıtması yeşil bölgede ciddi bir şekilde azalmaktadır. 25 °C'de yansıtma eğrisinde gözlenen 450 nm'deki pikin şiddeti 65 °C'de %50 azalmıştır. Yansıtmadaki bu değişim renk değişimini göstermektedir. KB pigmenti içermeyen liflerin dışında %5, %10 ve %15 oranında pigment içeren liflerin yansıtma eğrileri KB pigmentin eğrisiyle benzerdir. Daha yüksek bir KB pigment içeriği daha güçlü absorpsiyona neden olmuştur. KB pigmentin sıcaklık arttıkça kinoid yapıya dönüşmesiyle pembe renkten fuşya renge geçişi gerçekleşmektedir. Lüminesans spektrumu, KB pigmentin YOS'un lüminesans enerjisini yansıtabilirken, SZSO ve SAO'nun lüminesans enerjisini zor yansıttığını göstermektedir. %10 oranında KB pigmenti içeren lifler termokromizm ve lüminesans bakımından optimum kompozisyon sergilemiştir. Isıya duyarlı renk değişimin gözlenmesi için liflerin bir kısmı D65 ışık kaynağı altında ve karanlıkta içerisinde 65 °C sıcaklıkta su bulunan behere daldırılmıştır.

Işık altında suya daldırılan kısım menekşe rengindeyken, suya batmayan kısım renksizdir. Karanlık ortamda ise batmayan kısım mavimsi beyaz iken, sudaki kısım fuşya lüminesansı yaymaktadır.

Zhang ve arkadaşları (2019) çalışmada, tersinir termokromik özellikli lifleri eriyikten lif çekme yöntemiyle hazırlamışlardır. Renk indikatörü olarak renk değiştirme sıcaklığı sırasıyla 25 °C ve 15 °C olan mavi ve kırmızı termokromik mikrokapsüller kullanılmıştır. Lif matriksi olarak ise polipropilen kullanılmıştır. Tersinir termokromik liflerin renk değiştirme davranışları üzerine kullanılan mavi ve kırmızı mikrokapsüllerin kütlece oranlarının etkisi araştırılmıştır. Karıştırılmış kırmızı-mavi mikrokapsüller arasında mavi kapsüllerin yüzdesi %100, %75, %50, %25 ve %0 tutulmuştur. Mikrokapsüllerin 5 °C, 20 °C ve 35 °C'de alınan reflektans eğrilerine göre mikrokapsüllerin artan sıcaklıkla birlikte 550-600 nm dalga boyu aralığında reflektans değerlerinin arttığı görülmüştür. SEM görüntülerinden mikrokapsül içermeyen polipropilen lifinin yüzeyinin düzgün olduğu, mikrokapsül içeren polipropilen lifinde ise küçük konveks yapıların olduğu görülmektedir. DSC sonuçlarından mavi ve kırmızı mikrokapsüllerin sırasıyla 16,20 °C'de 48,30 j/g, 25,20 °C'de 41,10 j/g erime entalpisine sahip oldukları tespit edilmiştir. Mikrokapsül içeren liflerin DSC sonuçlarından da %100 mavi kapsül içeren lifler için 1,10 j/g, %75 mavi kapsül içeren lifler için 1,20 j/g, %50 mavi kapsül içeren lifler için 0,10 j/g, %25 mavi kapsül içeren lifler için 0,90 j/g, %100 kırmızı kapsül içeren lifler için ise 0,80 j/g entalpi değeri elde edildiği görülmüştür. Mikrokapsül içeren liflerin sıcaklığa bağlı ölçülen L^* , a^* , b^* değerlerinden artan sıcaklıkla birlikte liflerin açıklık değerinin arttığı, dolayısıyla liflerin renkli halden renksiz hale dönüştükleri sonucuna ulaşılmıştır. a^* ve b^* değerlerinin artan sıcaklıkla sıfıra yaklaşması ise renklerini kaybettiklerini ispatlamıştır. Liflerin zamana bağlı ölçülen ΔE değerlerinden sıcaklığın 5 °C'den 50 °C'ye arttırılmasıyla renk farkının artmaya başladığı, tam tersi durumda ise renk farkının azalarak başlangıçtaki rengine geri döndüğü belirlenmiştir. Isıl döngü uygulama sonrası alınan ΔE değeri incelendiğinde liflerin 60 kez ısıtma-soğutma sonrasında bile renk değişim verimliliğini koruduğu tespit edilmiştir. Son olarak 10 °C sıcaklıkta bir ortamdaki liflere 5 saniye el ile temas edildiğinde lifler rengini kaybetmiş, 10

°C'de 30 sn bekletildiğinde ise tamamen eski rengine geri dönmüştür. Bundan başka liflerin üzerine 10 cm uzaklıkta mesafeden 70 °C'de kurutma makinesi 1 saniye tutulduğunda lifler rengini kaybetmiş, 10 °C'de 50 saniye bekletildiğinde ise tekrar eski renklerine geri dönmüştür.

2.3. Termokromik Özellikli Mikroapsül Üretimi Konusunda Yapılan Çalışmalar

Ma ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2000), termokromik boyalar bina kaplamalarına eklenmiştir. Bina kaplamalarına katılan termokromik boyalar kaplama bileşenlere karşı hassas olduğu için kaplamalar termokromik özelliklerini kaybetmiştir. Bu nedenle termokromik boyalar in-situ polimerizasyon yöntemi ile mikroapsüllenmiştir. Termokromik boya, renk oluşturuu kristal viyoleto lakton boya, renk geliştirici dihidroksidifenilpropan, çözücü ise fenol ve alkol gibi bir çözücünden oluşmaktadır. Çekirdek madde olarak kullanılan termokromik boyayı oluşturan bileşenlerin oranı sırasıyla 1:5:30 olarak seçilmiştir. Duvar materyali olarak üre formaldehit kullanılmıştır. Mikroapsüllenmiş termokromik boyalar bina kaplamalarına eklenmiş ve bu termokromik özellikli bina kaplamaların renk değışim özellikleri yavaş ve hızlı metot olmak üzere iki şekilde belirlenmiştir. Hızlı metotta kaplamalar asbest levhalar üzerinde fırçalanıp kurutulduktan sonra fırına yerleştirilmiştir. 2 °C/dakika sıcaklık artışı ile renk değışimi görsel gözlem ile değerlendirilmiştir. Yavaş metotta ise kaplamalar 24 saat bina içersine yerleştirilmiş, renk değışimi TSC-81 kalorimetre/rek ölçer ile ölçülmüştür. Kaplamaların sıcaklığa bağı gösterdiği renk değışim sıcaklığı hızlı metoda göre 24-25 °C yavaş metoda göre ise 18-19 °C olarak belirlenmiştir. Kaplamaların bozulma özellikleri Ci3000 Xenon Weather-Ometer ile test edilmiştir. Termokromik özellikli kaplamaların bozulma özellikleri incelendiğinde 200 saat öncesi solma oranlarının daha yüksek iken 200 saat sonrasında solma oranlarında bir azalma olduğu görülmüştür.

Wei ve arkadaşları (2010), termokromik materyalleri kompleks koaservasyon yöntemi ile mikroapsüllemişlerdir. Çekirdek madde olarak 1:3:40

(boya:geliştirici:çözücü) oranında sırasıyla procrypsis boya, Bisfenol-A ve heksadekanol, duvar materyali olarak ise jelatin-arap zamkı ve üre-formaldehit kopolimer kullanmışlardır. Termokromik mikrokapsüllerin renk ve yapısal özelliklerinin çekirdekten ziyade duvar materyalin seçimi, emülsiyonlaşma süresi gibi faktörlere bağlı olarak değiştiğini söylemektedirler. Yaptıkları çalışmada emülsiyonlaşma süresi arttıkça kapsüllerin ortalama partikül boyutunun azaldığını, daha stabil ve yüzey alanı büyük mikrokapsül oluşumunun gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Farklı oranlarda ön polimer denendiğinde, en iyi mikrokapsül yapısının 1:1.5 çekirdek:duvar oranında elde edildiği görülmüştür. Çekirdek/duvar oranı emülsiyonlaşma etkisini, kapsül boyutunu, renk değişim yoğunluğunu ve mikrokapsüllerin duyarlılığını etkilemektedir. 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5 ve 1:3 çekirdek/duvar oranlarında üretim gerçekleştirilmiş olup, en yüksek verimli, en iyi renk değiştirme etkili ve en yüksek renk değiştirme yoğunluklu mikrokapsüllerin 1:2,5 çekirdek:duvar oranında üretilen mikrokapsüllerde elde edildiği tespit edilmiştir.

Dong ve arkadaşları (2011), termokromik kağıtların geliştirilmesi için termokromik özellikli mikrokapsülleri in-situ polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. Üretilen bu mikrokapsüller odun hamuruna katılmıştır ve kağıt yapım şartlarının mikrokapsüllerin kalıcılığına etkisi araştırılmıştır. Çekirdek materyali olarak leyko bir boya, Bisfenol-A renk geliştirici ve tetradesil alkolden oluşan termokromik sistem, kabuk materyali olarak ise üre formaldehit kullanılmıştır. SEM görüntülerinden mikrokapsüllerin düzgün yüzeyli olduğu ve partiküller arasında yapışma olmadığı görülmüştür. Mikrokapsüllerin çapı 3 µm ile 5 µm arasında değişmekte olup, ortalama parçacık boyutları 4,1 µm'dir. Renk kontrastı güçlü olan mikrokapsüller 33 °C'nin üzerinde kırmızı renkten beyaz renge dönüşmektedir.

Chowdhury ve arkadaşları (2013), ticari mikrokapsülenmiş termokromik renklendiricileri, çözgü yönünde %100 pamuk ve atkı yönünde nikrom iletken tel/pamuk özlü (core-spun) iplikler ile hazırlanmış, iletken bir pamuklu kumaşa uygulamışlardır. Elektrik dirençli ısı üretimine imkan veren atkı iplikleri kumaş içerisinden akım geçişine izin vererek kumaş sıcaklığını artırmaktadır. Isı

üretimi ve sıcaklık artışı, uygulanan voltaj gözlenerek kontrol edilebilmektedir. Sıcaklık artışı ile numunelerin rengi yavaş yavaş değişmekte ve kumaş sıcaklığı termokromik renklendiricinin aktivasyon sıcaklığının üzerine yükseldiğinde renk önemli derecede değişmektedir. Ticari termokromik renklendiricilerin sıcaklığa bağlı özellikleri spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Farklı aktivasyon sıcaklıklarına sahip dört mikrokapsüllenmiş termokromik pigment kullanılmıştır. Farklı aktivasyon sıcaklıklarındaki termokromik pigmentler kombine edilerek ve termokromik pigmentler ile konvansiyonel pigmentler kombine edilerek renk tonlarında değişimler elde edilmiştir. Termokromik pigmentler emdirme-kurutma-fikse (pad-dry-cure) metodu ile kumaşlara uygulanmıştır. Her bir numune için yansıtılan dalga boyu aralığı gözlenerek sıcaklığa bağlı yansıtma eğrisindeki değişim gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklığa bağlı a^* ve b^* değerlerinin kaydedildiği diyagramlardan numunenin gösterdiği renk değişimi tespit edilmiştir. Örneğin 20 °C'de kırmızımsı sarı renkte olan kırmızı numune 29 °C'de soluk sarı renge dönüşmüştür. Termokromik bir renklendiricinin yarı ömrü renk etkisinin yarılacağı zaman olup bu da renksiz hale solma oranını göstermektedir. Renk ölçümü 10 saniye aralıklarda yapılmıştır ve yarılanan renk dayanımı not alınmıştır. Kırmızı, mavi ve yeşil numuneler için yarılanma süreleri sırasıyla 50, 50 ve 40 saniyedir. Yıkama sonrası numunelerin K/S ve ΔE değerleri incelendiğinde, sarı numune hariç tüm numunelerin kabul edilebilir yıkama haslığına sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak iletken kumaştan akım geçirilerek sağlanan sıcaklık artışı ile renk değişimi gösteren iletken termokromik özellikli tekstillerin üretmenin mümkün olduğu görülmüştür.

Hu ve arkadaşları (2016), çok fonksiyonlu akıllı bir odun materyali geliştirmek için termokromik enerji depolayan mikrokapsülleri odun lifi levhanın boyanması sırasında kaplamalara katmıştır. Aktivasyon sıcaklığı 31 °C olan ticari mavi mikrokapsüller kullanılmıştır. Mikrokapsüllerin morfolojileri, kimyasal yapıları ve termal özellikleri karakterize edilmiştir. Mikrokapsüllerin parçacık boyutu 1 μm ile 7 μm arasında değişirken ortalama parçacık boyutu 3,36 μm 'dir. SEM görüntülerinden mikrokapsüllerin düzgün ve küresel formda oldukları, ancak partiküller arasında hafif bir yapışma olduğu gözlenmektedir.

FT-IR analizi ile mikrokapsül duvarında melamin formaldehit, çekirdeğinde kristal viyoleto lakton karışımı ispatlanmıştır. Mikrokapsüller 10 °C'de mavi renkte iken 50 °C'de rengini kaybetmektedir. Mikrokapsüllerin erime ve katılma entalpileri sırasıyla 94,82 j/g ve 91,02 j/g'dır. Kaplanmış orta yoğunluklu odun lifi levhanın termokromik ve enerji depolama özellikleri, kromometre ve DSC analizi ile değerlendirilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda kapsül içeren kaplamaların erime ve katılma entalpileri hemen hemen benzer olup artan kapsül konsantrasyonuna bağlı olarak 5,5 j/g'dan 20 j/g'a artmaktadır. Kaplanmış levha, 12 °C ile 38 °C'lik bir faz değişim sıcaklığı aralığına sahip bir enerji depolama malzemesi olarak düşünülebilmektedir. Kaplanmış levhanın yüzeyinin rengi, bir ısıtma (renksizlenme) ve soğutma (renklenme) döngüsü üzerinde bir renk histerezi sunarak, 20 °C ile 39 °C'lik bir sıcaklık aralığında mavi ve açık kahverengi arasında renk değiştirmektedir. Mikrokapsül konsantrasyonu %2,5'dan %10'a arttığında kaplamanın renk kontrastı 31,26'dan 57,03'e artmaktadır.

Kantola ve arkadaşları (2013), insan yüzü protezlerinde kullanılan silikon elastomerler içine termokromik pigmentleri katarak ten rengi ve protez arasında oluşan renk farklılığını gidermeyi amaçlamışlardır. Bu amaçla sıcaklık artışı ile rengini kaybeden mikrokapsüllenmiş kırmızı termokromik pigment kullanılmıştır. Soğuk kış günlerinde belirli aralıklarda ten rengi kırmızılaşmakta ve bu da protez ve protezi çevreleyen doku arasında bir renk farklılığına yol açmaktadır. Bu farklılığı gidermek için silikon elastomerler farklı konsantrasyonlarda termokromik pigment ile renklendirilerek karşılaştırma yapılmıştır.

Wang ve arkadaşları çalışmada (2016), hem ısı depolayan hem de termokromik özellik gösteren mikrokapsüllerin üretimini süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Çekirdek madde olarak n-oktadekan faz değiştiren madde kullanılmıştır. Termokromik pigmentlerin yağ damlalarına afinitelerinin artırılması için metakriloksipropiltrimetoksilan (MPTMS) ile modifiye edilmiştir. %3 MPTMS içeren %90'lık etanol sulu çözeltisi içine termokromik pigmentler eklenerek 15 dakika ultrasonik banyoda disperse

edilerek modifiye edilmiştir. Daha sonra modifiye edilen termokromik pigmentler n-oktadekan içerisinde ultrasonik olarak dağıtılmıştır. Termokromik pigmentler su içerisinde yağ emülsiyonunda n-oktadekan damlacıklarının ara yüzeyine yerleşmiştir. 0,1 g, 0,3 g, 0,5 g ve 1 g olmak üzere dört farklı oranda modifiye edilmiş termokromik pigment kullanılmıştır. Duvar materyali olarak ise polimetilmetakrilat kullanılmıştır. SEM görüntülerinden küresel ve çekirdek/kabuk yapılı mikrokapsüllerin oluşumu ispatlanmıştır. DSC ve TG sonuçlarından mikrokapsüllerin yüksek ısı depolama kapasitesi ve iyi bir termal dayanıma sahip oldukları belirlenmiştir. 0,5 g termokromik pigment içeren mikrokapsüllerin 30 °C'nin üzerinde rengini kaybederken, 30 °C'nin altında renklendikleri görülmüştür.

Kim ve arkadaşları (2018), fenolik OH gruplara sahip olan lakton üniteli kendiliğinden termokromik sekiz floran boya sentezlemiştir ve bu boyaların termokromik özelliklerini araştırmıştır. Bu fenolik gruplar asit aktivatörü olarak görev yapmakta ve Bisfenol-A'ya gerek duyulmadan tersinir renk değişimi yapabilen yeni fenol yapılı floranların oluşmasını sağlamaktadır. Sentezlenen floranların asetonitril ve asetik asit çözücülerindeki renk değişimleri ve UV absorbans spektrumları incelenmiştir. Floranlar asetonitril çözücünde renk değişimi göstermez iken, asetik asit içerisinde kırmızı renge dönüşmektedir. Çünkü asetonitril çözücüsü protonsuз, asetik asit ise protonlu bir çözücüdür. UV absorbans spektrumları incelendiğinde asetonitril çözücündeki floranların 330-600 nm arasında hiçbir absorbans göstermemektedir. Bu durum floran boyanın asetonitrilde renksiz kapalı halkalı lakton yapısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Asetik asit çözücüsünde ise floranlar 490-540 nm dalga boyu aralığında geniş bir absorbans pikine sahiptir. Yani asetik asidin eklenmesi floranın dipolar iyonunun oluşmasına neden olmakta ve renksizden kırmızı renge dönüşerek açık halkalı floran boyayı oluşturmaktadır. Ayrıca metil sterat çözücü ve floran boya içeren ikili karışımın sıcaklığa bağlı absorbans değerleri incelenmiştir. Karışım 40 °C'de hiçbir absorbans piki göstermezken, 24 °C'de 500-550 nm arasında absorbans piki sergilemektedir. Bu pik floran boyanın lakton kısmı ile elektron alıcı fenolik kısmı arasında molekül içi etkileşim sonucu halka yapısının açılarak kırmızı renge dönüşmesinden

kaynaklanmaktadır. Çalışmada son olarak sentezlenen floran boya başarılı bir şekilde emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile stiren polimerik duvar içerisine mikrokapsüllenmiş ve termal indikatör olarak kullanılmak üzere akrilik liflere uygulanmıştır. Mikrokapsül uygulanmış akrilik liflerine ait SEM görüntüleri lif yapısındaki kapsüllerin varlığını ispatlamıştır. Ayrıca 24 °C'de kırmızı renkte iken 40 °C'de renksiz hale dönen akrilik lifleri yapısındaki kapsül varlığını kanıtlamaktadır.

Geng ve arkadaşları (2018a) çalışmada, ısı depolama performansı ve tersinir termokromik özellik gösteren üç bileşenli termokromik sistemi in-situ polimerizasyon yöntemi ile başarılı bir şekilde mikrokapsüllemişlerdir. Çekirdek madde, renk oluşturuvcu kristal viyoleto lakton boya, renk geliştirici Bisfenol-A ve çözücü 1-tetradekanolden oluşan termokromik bir sistemdir. Kabuk materyali olarak ise metillenmiş melamin formaldehit (MMF) kullanılmıştır. Çekirdek/kabuk oranının artışı ile mikrokapsüllerin erime entalpisi değeri 99,8 j/g'dan 145,6 j/g'a, kristallenme entalpilerinin ise 95,8 j/g'dan 146,3 j/g'a arttığı gözlenmiştir. L*, a*, b* renk uzayı değerlerinden b* değerinin kabuk kalınlığı ve emülsiyonlaştırma devri ile ilişkisi incelendiğinde kabuk oranı azaldıkça b* değerinin -15'ten -40'a azaldığı, yani mikrokapsüllerin maviliğinin arttığı görölmektedir. Emülsiyonlaştırma devrinin artışıyla ise azalan parçacık boyutuna bağılı olarak mikrokapsüllerin renklenmesinin zayıfladığı görölmektedir. 3000 devirden 9000 devre artan emülsiyonlaştırma devri ile mikrokapsüllerin erime entalpisinin 135,4 j/g'dan 165,9 j/g'a, kristallenme entalpisinin ise 136,8 j/g'dan 165,3 j/g'a arttığı görölmektedir. SEM görüntülerinden 100 termal döngü sonrasında bile mikrokapsüllerin düzgün ve küresel yüzeye sahip oldukları görölmektedir. TG sonuçlarından mikrokapsüllerin termal stabilitesinin artan kabuk oranıyla ilişkili olarak arttığı görölmüştür.

Geng ve arkadaşları diğero çalışmasında (2018b), kristal viyoleto lakton boya, renk geliştirici olarak Bisfenol-A ve çözücü olarak 1-tetradekanolden oluşan termokromik sistemi in-situ polimerizasyon yöntemi ile melamin formaldehit ve metillenmiş melamin formaldehit duvar içerisine mikrokapsüllemişlerdir.

Mikrokapsüllerin termal stabilitesi, termal performansı ve tersinir termokromik özellikleri üzerine kabuk materyalin etkisi araştırılmıştır. Mikrokapsüller gümüş nanopartiküller ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilen mikrokapsüller mükemmel bir termal özellik, ısı transferi ve antibakteriyel aktivite sergilemektedir. Optik mikroskop görüntülerinden çekirdek maddenin suda emülsiyonu ile MF ve MMF duvarlı mikrokapsüllerin emülsiyonları incelendiğinde MMF kabuklu mikrokapsüllerin renginde bir azalma görülmektedir. Bu azalma MMF'nin içerdiği izobütil alkolün 1-tetradekanolde çözünmesi sonucu renk oluşturucu ile renk geliştirici arasındaki etkileşimi etkilemesinden kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde izobütil alkolün varlığından dolayı MMF duvarlı mikrokapsüllerin erime ve kristallenme sıcaklıkları ve entalpileri azalmıştır. TG analiz sonuçlarından MF duvarlı mikrokapsüllerdeki ağırlık kaybının MMF duvarlı mikrokapsüllere göre daha az olduğu görülmüştür. Parçacık boyutu analiz sonuçlarından kullanılan emülsiyonlaştırıcı oranının artmasıyla MF duvarlı mikrokapsüllerin parçacık boyutunun azaldığı tespit edilmiştir. DSC sonuçları artan emülsiyonlaştırıcı oranı ile MF duvarlı mikrokapsüllerin entalpi değerlerinin azaldığını göstermiştir. SEM görüntülerinden 100 termal döngü sonrasında bile MF duvarlı ve gümüş nanopartiküller ile modifiye edilmiş MF duvarlı mikrokapsüllerin küresel ve düzgün yüzeylerini korudukları ispatlanmıştır. DSC sonuçları 100 termal döngü sonrası MF duvarlı ve gümüş nanopartiküller ile modifiye edilmiş MF duvarlı mikrokapsüllerin entalpi değerlerinin azaldığını gösterirken TG sonuçları, 0, 5, 50 ve 100 termal döngü sonrası ağırlık kayıplarının hemen hemen aynı olduğunu göstermiştir.

2.4. UV Absorblayıcı Materyallerin Kullanımı İle Boyaların UV Dayanımlarının Artırılmasına Yönelik Yapılan Çalışmalar

Lee ve arkadaşları (2001), doğal boyaların ışık haslıkları üzerine UV absorblayıcının etkisini araştırmıştır. Mordanlı ya da mordansız doğal boyalar ile boyanan yün ve ipek kumaşlar sülfonatlanmış hidroksibenzotriazol ve sülfonatlanmış hidroksibenzofenon olmak üzere iki farklı UV absorblayıcı ile muamele edilmiştir. Mordanlama maddesi olarak demir (II) sülfat, alüminyum

asetat, potasyum dikromat ve bakır (II) asetat kullanılmıştır. Mordanlı ve mordansız boyalı kumaşlar UV absorblayıcı ile 80 °C'de 15 d çektirilmiştir. Kumaşların renkleri K/S ve CIELab verileri ile değerlendirilmiştir. Solma derecesi ksenon ark lambası altında 20 saatlik bir ışınlama periyodundan önce ve sonra renk farkı değerinin ölçülmesiyle değerlendirilmiştir. UV absorblayıcının kullanılması mordanlı boyanmış yün kumaşın ışık haslığının artmasını sağlamıştır. Mordanla boyanan kumaşların solması üzerine mordanların ve UV absorblayıcıların kombine bir etkisi olduğu görülmüştür. İpek kumaşlarda ve mordansız boyanmış yün kumaşlarda ise UV absorblayıcının etkisi daha az görülmüştür. Yün üzerine UV absorblayıcının nüfuzu ipekten daha yüksek bulunmuştur. K/S değeri ile ışık haslığı arasında bir korelasyon bulunmamıştır. Işık haslığı üzerinde etkisi olmayan UV absorblayıcı ile uygulama sonrası kumaşın K/S değeri ya hiç değişmemiş ya da çok hafif değişmiştir.

Oda (2005), fonksiyonel bir UV absorblayıcının renk oluşturunucuların foto-solma davranışı üzerine etkisini selüloz üzerinde araştırmıştır. Çalışmada, kristal viyoleto lakton ve floran boyaların ışık haslığının geliştirilmesi ve kullanılan UV absorblayıcının selüloz üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. UV absorblayıcı olarak 2-Hidroksibenzofenon, 2-(2'-Hidroksi-5'-metilfenil)benzotriazol, Tetrakloro-ftalik asit mono(etilen glikol ester) çinko tuzu ve Nikel dimetilditiokarbamat kullanılmıştır. Nikel tuzu ve çinko tuzu kristal viyoleto laktonun solmasını tamamen geciktirmiştir. Floran boyalarda ise benzer şekilde nikel tuzları mükemmel bir şekilde solma dayanımı sergilemiştir. Amfoterik karşıt iyon parçası içeren benzofenon türü UV absorblayıcıların renk oluşturunucuların ışığa karşı dayanımlarının artırılmasında kullanılabileceğine ve özellikle de en etkili UV absorblayıcının nikel tuzları olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Schaller ve arkadaşları (2009) çalışmada, farklı yüzey alanı, izoelektronik noktası ve parçacık boyutuna sahip TiO₂ kullanımı ile bağlantılı olarak endüstriyel uygulamalar için opak beyaz pigmentli solvent bazlı (SB) ve su bazlı (WB) kaplamalarda uzun vadeli performans üzerindeki HALS bazikliğinin

etkisini araştırmışlardır. Bazik ve bazik olmayan dört farklı HALS (HALS-3, HALS-4, HALS-5, HALS-4DW) kullanılmıştır. Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 gibi farklı yüzey uygulamalarıyla farklı TiO_2 kaplamalar gerçekleştirilmiştir. SB kaplamalar için, HALS stabilizasyonu, SiO_2 uygulamasının varlığında $\Delta E'$ 'yi artırmıştır. WB kaplamalarda ise renk korunması HALS kullanımı nedeniyle çok az artmış ya da hiç değişmemiştir. WB ve SB sistemi için, doğru seçilmiş bir yüzey uygulamasının, kaplamaların dayanıklılığını açıkça arttırdığı görülmüştür. WB boyama için sadece bazik olmayan HALS-4DW'nin kullanımı gelişmiş dayanıklılık gösterirken, bazik HALS-3 genel performansı daha da kötüleştirmiştir. Sonuç olarak, HALS kullanımının, kaplamaların parlak tutma ve yüzey kusurları gibi parametreler açısından uzun süreli performansını iyileştirdiği açıkça görülmüştür.

Kurşun ve Özcan (2010) çalışmada, uygun boyarmadde ve UV absorblayıcı maddeleri farklı lif bileşimli (% 80 Poliester+% 20 Elastan,% 80 Polyamid+% 20 Elastan) ve aynı örgü yapısına sahip mayo kumaşlara farklı konsantrasyonlarda uygulamışlardır. İşlem görmüş mayo kumaşların UV koruma özellikleri üzerine boyarmadde ve UV absorblayıcı konsantrasyonu, türü gibi işlem parametrelerin etkisini değerlendirmek için UV absorbans, sürtme haslığı, ışık haslığı, ter haslığı (asidik ve bazik), deniz suyu ve klorlu suya karşı renk haslığı testleri gerçekleştirilmiştir. UV absorblayıcı içermeyen mayo kumaşların boyarmadde konsantrasyonu arttıkça UVA ve UVB geçirgenlikleri azalmıştır. Dolayısıyla artan boyarmadde konsantrasyonuna bağlı olarak kumaşların UV koruma özelliği artmıştır. UV absorblayıcı varlığında ise boyarmadde konsantrasyonunun artışı UV geçirgenliği etkilememiştir. Ön işlem görmüş kumaşların UV geçirgenlik sonuçlarından optik beyazlatma işlemi görmüş kumaşların geçirgenliklerinin ağartılmış kumaşlara göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Aynı konsantrasyonda UV absorblayıcı ve boyarmadde uygulanmış farklı tür kumaşların geçirgenlikleri incelendiğinde % 80 Polyamid+% 20 Elastan kumaşların daha düşük geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. UV absorblayıcı maddenin konsantrasyonundaki artış boyarmadde içermeyen kumaşların geçirgenliğinde azalışa neden olurken,

boyarmadde içeren kumaşların geçirgenliğinde UV absorblayıcı konsantrasyonunu artışı çok düşük bir azalmaya neden olmuştur.

Oda (2011) çalışmada, güneşten koruyucu kumaşlar için UV radyasyona karşı etkili koruma sağlayacak UV absorblayıcıları araştırmıştır. Çalışmada, benzotriazolil grupları içeren çeşitli benzofenon UV absorblayıcılar hazırlanmış ve ultraviyole koruma faktörleri (UPF) ile boyaların ışık haslığının iyileştirilmesi incelenmiştir. UV absorblayıcılar, azo ve kristal viyole boyarmaddeden oluşan selüloz asetat filmler hazırlanmıştır. Benzotriazol parçasını taşıyan bir dizi hidroksibenzofenon, çok yüksek bir UPF göstermiş ve boyaların ışık haslığının geliştirilmesinde çok önemli bir rol oynamıştır. 2,2',4,4'-tetrahidroksi-5,5'-dibenzotriazolilbenzofenonsülfonik asit ya da metil türevi çok yüksek UPF göstermekte ve boyaların ışık haslığının artırılmasında önemli bir rol oynamaktadır.

Czajkowski ve arkadaşları (2012) çalışmada, selüloz kumaşların koruyucu özelliklerini artırmak için standart yıkama işleminde reaktif UV absorblayıcı maddeler uygulamışlardır. İşlem görmüş kumaşların UV-koruma faktörü (UPF) ölçülmüştür. Tekrarlı standart yıkama işleminden sonra modifiye edilmiş tekstillerin koruma özelliklerindeki değişimler belirlenmiştir. Yapılan testler 40 °C ya da 60 °C'de standart yıkama işlemi boyunca selüloz lifi ve uygulanan absorblayıcı arasında kovalent bağın oluşumunun kanıtını göstermiştir. Bu metotla modifiye edilen tekstiller uzun süre UV koruyucu özellik sağlamıştır. Sonuç olarak tekstil ürünlerinin UV koruyucu özelliklerinin arttırılmasının, endüstriyel veya ev tipi çamaşır yıkama uygulamaları sırasında reaktif tip UV absorblayıcıların kullanımıyla ek prosedürler olmadan elde edilebileceğine ulaşılmıştır.

Chakraborty ve arkadaşları (2014) çalışmada, UV absorblayıcıları pamuklu kumaşlara uygulayarak kumaşların UV koruyuculuğunu artırmayı amaçlamıştır. UV absorblayıcı madde olarak benzofenon ve türevi 2,4 dihidroksibenzofenon, avobenzon ve avobenzonun oktokrilen ile kombinasyonunu kullanmışlardır. UV absorblayıcılar boyanmış ve boyanmamış kumaşlara emdirme ve çektirme

yöntemiyle uygulanmıştır. Kumaşların renk haslığı, tutumu ve ultraviyole koruma faktörü (UPF) değerlendirilmiştir. 2,4 dihidroksibenzofenon UV absorblayıcının kumaşlara etkisi benzofenona göre daha belirgin bulunmuştur. UPF derecesi tek başına avobenzon ve oktokrilen ile kombine kullanımıyla 200'e yükselmiştir. Benzofenon UV absorblayıcı uygulanmış kumaşların UPF değeri hem boyanmamış ve hem de boyanmış kumaşlara göre daha yüksek bulunmuştur. Fakat benzofenonun ışık haslığı diğer absorblayıcı maddelere göre daha düşük bulunmuştur ve bu durum benzofenonun giyimde kullanımını sınırlamaktadır. 2,4 dihidroksibenzofenon çok yüksek UPF değeri sergilemiş fakat beyaz pamuklu kumaşta oluşturduğu sarımsı görünüm kullanımına kısıtlama getirmektedir. Avobenzon minimal sarımsı görünüme sahip mükemmel UV koruması sunmaktadır. Çektirme yöntemiyle UV absorblayıcı uygulanmış kumaşların haslık değerleri emdirme yöntemine göre daha iyi bulunmuştur. Kuru ve yaş sürtme haslıkları da tüm kumaşlar için oldukça iyidir.

Chen ve arkadaşları (2015), ipeği hem anilin hem de iki aşamalı bir sentezle hazırlanan bir benzotriazol UV absorblayıcı madde ile modifiye etmiştir. UV-görünür absorpsiyon spektrumu, Raman spektrumu ve tirozinin bir model bileşiği üzerindeki UV absorblayıcı B'nin bağlanma reaksiyonu, ipek üzerindeki diazonyum bağlanma reaksiyonunu ispatlamak için gerçekleştirilmiştir. Anilin türevleri ile ipeğin modifikasyonu işlem görmemiş ipeğe kıyasla UV-görünür ışığın geçirgenliğini azaltmıştır. Bağlama reaksiyonu aynı zamanda konjuge olmuş azo kromoforun varlığından dolayı ipeğin renklenmesine neden olmuştur. Anilin türevleriyle modifiye edilmiş ipek, UV ışığına maruz kaldığı anda azo kromoforun foto-sarılaşması ve foto-beyazlamasıyla karşılaşmaktadır. İpek üzerine daha yüksek miktarda UV absorblayıcı B ile modifikasyon çok küçük bir renk değişimine yol açmıştır ve UV ışına sonrasında mukavemetindeki azalma işlem görmemiş ipek kumaştan daha azdır. Sonuçlar anilinin diazonyum tuzu ile ipeğin reaksiyonunun ipeğin fotobozunmasını artırırken UV absorblayıcı B ile ipeğin modifikasyonunun absorblanan enerjinin serbest bırakılmasıyla fotostabiliteyi artırdığını göstermiştir.

Chowdhury ve arkadaşları (2015), termokromik boyaların düşük olan ışık haslıklarını artırmaya yönelik bir çalışma gerçekleştirmiştir. Bu amaçla dört farklı renkte ticari termokromik boya ve termokromik boyaların ışık haslığını geliştirmek için iki farklı UV absorblayıcı ve iki farklı hinder amin ışık stabilizatörü (HALS) kullanılmıştır. Termokromik boyalar pamuklu kumaşlara emdirme-kurutma-fikseleme yöntemiyle uygulanmıştır. UV absorblayıcı ve HALS emdirme öncesi hazırlanan boya banyosuna ilave edilmiştir. UV absorblayıcı ve HALS'ın ışık haslığına etkisi Xenon Arc Işık haslığı cihazında belirli aralıklarla bekletildikten sonra ölçülen K/S değerleri incelenerek değerlendirilmiştir. %1, %3 ve %6 oranında eklenen UV absorblayıcının etkisi incelendiğinde konsantrasyon arttıkça fotobozunma süresinin arttığı görülmüştür. %0,5, %1 ve %2,5 oranında eklenen HALS etkisi incelendiğinde ise %0,5 konsantrasyonunda elde edilen haslık artışı çok düşük iken en yüksek konsantrasyonda HALS kullanımının haslık artırıcı hiçbir etkisinin olmadığı görülmüştür. Fakat UV absorblayıcı ve HALS'ın farklı oranlarda hazırlanan kombinasyonlarında oluşan sinerjik etkiyle ışık haslığında önemli artış elde edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, sıcaklığa bağlı tersinir renk değişimi gösterebilen tekstil ürünlerinin üretiminde kullanılmak üzere termokromik sistem içeren mikrokapsül üretimi amaçlanmıştır. Ayrıca, üretilen mikrokapsüller farklı tür kumaşlara farklı uygulama yöntemleri ile uygulanarak, sıcaklık değişimi ile renk değiştirebilen ve aynı zamanda ısı depolama özelliği kazandırılmış katma değeri yüksek akıllı tekstil ürünlerinin üretimi de amaçlanmıştır.

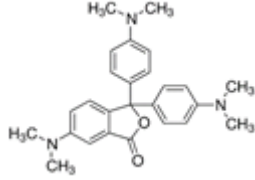
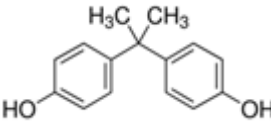
Çalışma kapsamında ilk olarak mikrokapsülasyonda kullanılacak çekirdek maddeyi oluşturacak sıcaklığa bağlı tersinir renk değişimi gösteren leyko boya esaslı üç bileşenli termokromik sistemler hazırlanmıştır. İkinci olarak, emülsiyon polimerizasyonu metodu ile hazırlanan termokromik sistemlerin poli(metil metakrilat), poli (metil metakrilat-ko-metakrilik asit) ve poli (metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat) duvarları içerisine mikrokapsülasyonu farklı duvar/çekirdek oranlarında gerçekleştirilmiştir. Üretilen mikrokapsüllerin morfolojisi, parçacık boyutu ve dağılımı, kimyasal yapısı ve ısıl özellikleri araştırılmıştır. Çekirdek madde olarak kullanılan termokromik sistemler ve termokromik sistem içerikli mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı gösterdikleri tersinir renk değişimi, UV-Vis spektrofotometre ile sıcaklığa bağlı absorbans değerlerindeki değişim ölçülerek ve farklı sıcaklıklarda ürünlerden alınan renkli fotoğraflar incelenerek belirlenmiştir. Çalışmanın üçüncü aşamasında ise üretimi gerçekleştirilen ve karakterizasyonu tamamlanan mikrokapsüller arasından seçilen en efektif özellikteki mikrokapsüller, pamuklu örme ve yün dokuma kumaşlara emdirme ve çektirme yöntemiyle uygulanmış ve geliştirilen termokromik mikrokapsüllerin tekstillere uygulanabilirliği araştırılmıştır. Mikrokapsül uygulanmış kumaşlarda değişken sıcaklıklarda mümkün olan en verimli renk değişimi ve maksimum kapasitede ısı depolama/yayma özelliği sunan aplikasyon yöntemi belirlenmiş ve kumaşlarda sağlanan etkinin yıkama ve sürtme sonrası kalıcılıkları araştırılmıştır. Çalışmada son olarak, UV haslık geliştirici yardımcı materyaller kullanılarak termokromik sistemlerin düşük olan ışık haslığını geliştirmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır.

3.1. Materyal

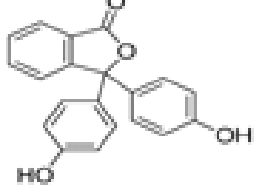
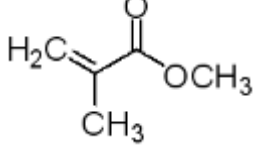
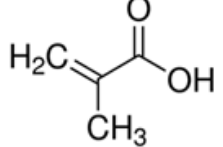
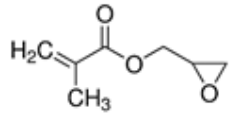
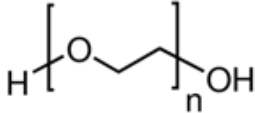
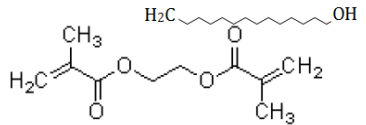
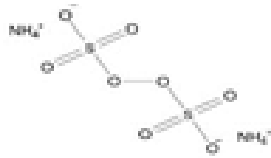
Çalışmada, mikrokapsül çekirdek maddesi olarak kullanılan termokromik sistem; bir leyko boya, proton verici olarak rol oynayan bir renk geliştirici ve boya ile geliştirici arasında etkileşimin gerçekleşmesi için ortam oluşturan hidroforbik bir çözücü olmak üzere üç bileşenden oluşmaktadır. Leyko boya olarak kristal viyoleto lakton boya (KVL) (Sigma-Aldrich), renk geliştirici olarak Bisfenol-A (BFA) (>99 %; Sigma-Aldrich) ve fenolftalein (Sigma-Aldrich), çözücü olarak ise 35-39 °C erime sıcaklıklı 1-tetradekanol (TD) (>97 %; Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

Emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile mikrokapsül üretiminde duvar materyali olarak metil metakrilat (Sigma-Aldrich) monomeri, ko-monomer olarak metakrilik asit (Sigma-Aldrich) ve glisidil metakrilat (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Emülsiyonlaştırıcı olarak PEG1000 (Alfa Aesar), çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Mikrokapsül sentezinde monomerler arasında radikalik katılma polimerizasyonunun başlatılması için demirsülfat (Sigma Aldrich), amonyum persülfat (Merck), sodyum tiyosülfat (Merck) ve % 70'lik tersiyer bütill hidroperoksit (Sigma Aldrich) başlatıcılar kullanılmıştır. Mikrokapsül üretiminde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

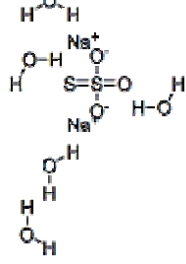
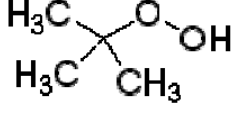
Çizelge 3.1. Mikrokapsül üretiminde kullanılan kimyasal maddelerin yapıları ve özellikleri

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Kimyasal Yapısı
Kristal viyoleto lakton	$C_{26}H_{29}N_3O_2$	
Bisfenol-A	$(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$	

Çizelge 3.1. Mikrokapsül üretiminde kullanılan kimyasal maddelerin yapıları ve özellikleri (Devam)

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Kimyasal Yapısı
Fenolftalein	$C_{20}H_{14}O_4$	
1-tetradekanol	$CH_3(CH_2)_{13}OH$	$H_2C \text{---} \text{CCCCCCCCCCCCCCCC} OH$
Metil metakrilat	$C_5H_8O_2$	
Metakrilik asit	$H_2C=C(CH_3)COOH$	
Glisidil metakrilat	$C_7H_{10}O_3$	
Polietilenglikol 1000	$HO(C_2H_4O)_nH$	
Etilen glikol dimetakrilat	$C_{10}H_{14}O_4$	
Demirsülfat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	-
Amonyum persülfat	$(NH_4)_2S_2O_8$	

Çizelge 3.1. Mikrokapsül üretiminde kullanılan kimyasal maddelerin yapıları ve özellikleri (Devam)

Sodyum tiyosülfat	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Tersiyer bütül hidroperoksit	$(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$	

Çizelge 3.2’de sıcaklık değişimi ile renk değiştirebilen kumaşların üretimi için mikrokapsül uygulamasında kullanılacak farklı hammaddelerden üretilmiş pamuklu örme ve yün dokuma kumaşlara ait bilgiler verilmiştir. Kumaşlar yıkama ve ağartma gibi ön terbiye işlemleri tamamlanmış, boya ve bitim işlemleri için hazır hale getirilmiş kumaşlardır.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan kumaşlara ait özellikler

Hammadde	Yapı	Atkı Sıklığı/İlmek sıra sıklığı (tel/cm)	Çözümlü Sıklığı/İlmek çubuğu sıklığı (tel/cm)	Gramaj (g/m ²)
Pamuk	Örme	12	19	315
Yün	Dokuma	32	37	200

Mikrokapsül uygulama öncesi pamuklu kumaşlara katyonik özellik kazandırmak amacıyla katyonikleştirme işlemi uygulanmıştır. Katyonikleştirme için Setaş firmasından temin edilen katyonik yapıda poliamin sulu çözeltisi Setamordant T mordanlama maddesi kullanılmıştır. İşlem sırasında katyonikleştirme maddesi ile birlikte sodyum hidroksit (NaOH) ve TritonX-100 kullanılmıştır.

Mikrokapsüllerin kumaşlara uygulanmasında çapraz bağlayıcı olarak modifiye edilmiş dimetiloldihidroksietilen üre esaslı Fixapret Resin F-Eco, katalizör

olarak magnezyum klorür ($MgCl_2$) kullanılmıştır. Mikrokapsüllerin pamuklu kumaşlara uygulanmasında mikrokapsüllerin life karşı afinitesini artırmak için sodyum klorür ($NaCl$) kullanılmıştır.

Mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama haslıklarının arttırılması amacıyla farklı çapraz bağlayıcı, binder ve kuru-yaş haslık artırıcı fiksator ile uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.3'te, kullanılan bağlayıcı materyaller hakkında bilgiler verilmiştir.

Çizelge 3.3. Mikrokapsüllerin kumaşlara uygulamasında bağlayıcı olarak kullanılan maddeler ve özellikleri

Firma Adı	Bağlayıcı madde
Setaş Kimya	Yumuşak akrilik bazlı kaplama binderi Setabinder F8 akrilik binder
Setaş Kimya	Emülsifiye poliizosiyanat bileşik kimyasal yapılı Setacross BC binder
Argon Kimya	Arakril SB81 Akrilik binder (çok yumuşak tutumlu, mükemmel kuru ve yaş haslık özellikli)
Argon Kimya	Arakril AT111 Akrilik binder (ekstra yumuşak tutumlu, mükemmel kuru ve yaş haslık özellikli)
Argon Kimya	Arakril AT571 E Akrilik binder (yumuşak tutumlu, mükemmel kuru ve yaş haslık özellikli)
Akkim Kimya	Akfix P fiksator (Üzerine boya yapılabilen, direk ve reaktif boya için formaldehitsiz fiksator)
Merck	1,2,3,4 Bütan tetra karboksilik asit (BTCA)
Sigma Aldrich	Sitrik asit

Termokromik sistemlerin düşük olan ışık haslıklarının geliştirilmesi için UV absorblayıcı materyaller olarak, Doğanay Kimyevi Maddeler (İstanbul) firmasından temin edilen yağda çözünen çok düşük uçucu benzotriazol esaslı UV absorblayıcı Tinuvin 360 (Fenol, 2,2'-metilen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)) ve Huntsman (İstanbul) firmasından temin edilen suda çözünen UV-Fast®Pex UV absorblayıcı maddeler kullanılmıştır. Hinder amin türü ışık stabilizatörü olarak ise yine Doğanay firmasından temin edilen yağda çözünen oligomerik hinder amin ışık stabilizatörü (HALS) Tinuvin 622 (Butandioik asit, dimetilester, 4-hidroksi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidin etanol polimer) kullanılmıştır.

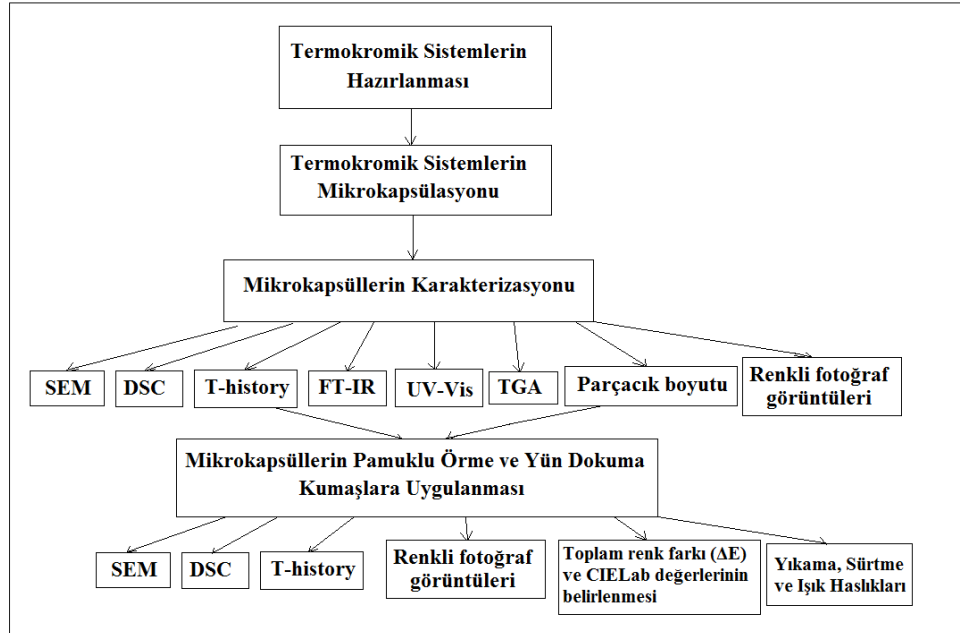
3.2. Yöntem

Tez çalışmasının ilk bölümünde mikrokapsül çekirdek maddesi olarak kullanılmak üzere, tersinir renk değişimi gösteren, leyko boya esaslı, üç bileşenli termokromik sistemler hazırlanmıştır. Çalışmada renk oluşturuıcı olarak leyko boya, proton verici olarak rol oynayan bir renk geliştirici ve uçucu olmayan hidrofobik bir çözücünden oluşan iki farklı üç bileşenli termokromik sistem hazırlanmıştır. Birinci termokromik sistem, leyko boya olarak kristal viyolelakton boya, renk geliştirici olarak Bisfenol-A ve çözücü olarak 1-tetradekanol'den oluşmaktadır. İkinci termokromik sistem, renk oluşturuıcı olarak kristal viyolelakton boya, renk geliştirici olarak fenolftalein ve çözücü olarak 1-tetradekanolden oluşmaktadır. İkinci termokromik sistem hazırlanırken toksik olan Bisfenol-A yerine fenolftalein renk geliştirici olarak kullanılmıştır.

Termokromik sistem içeren poli(metil metakrilat), poli(metil metakrilat-ko-metakrilik asit), poli(metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat) duvarlı mikrokapsüllerin üretimi emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Poli(metil metakrilat) duvarlı mikrokapsüllerin üretimi, 4:1, 2:1, 1:1 duvar/çekirdek oranlarında gerçekleştirilmiştir. Kopolimer duvarlı mikrokapsüllerin üretimi için de ko-monomer olarak metakrilik asit ve glisidil metakrilat kullanılmıştır. Poli(metil metakrilat-ko-metakrilik asit) duvarlı mikrokapsüllerin üretimi 4:1, 2:1, 1:1 ve 0,5:1 duvar/çekirdek oranlarında, poli(metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat) duvarlı mikrokapsüllerin üretimi ise 2:1, 1:1 ve 0,5:1 duvar/çekirdek oranlarında gerçekleştirilmiştir. Fenolftalein geliştirici kullanılarak hazırlanan ikinci termokromik sistemin mikrokapsülasyonu aşamasında en efektif ve verimli renk farkını oluşturması açısından duvar/çekirdek oranı 0,5:1 olacak şekilde kapsülasyon gerçekleştirilmiştir. Çalışmada poli(metil metakrilat), poli(metil metakrilat-ko-metakrilik asit) ve poli(metil metakrilat-ko-glisidilmetakrilat) duvarlı, farklı çekirdekli ve farklı duvar/çekirdek oranlarında olmak üzere toplam 12 adet mikrokapsül üretilmiştir. Üretilen mikrokapsüllere ait bilgiler, "3.2.2. Mikrokapsül üretimi" bölümünde ayrıntılı olarak verilmektedir. Üretilen

mikrokapsüllerin yüzey özellikleri, parçacık boyutları ve dağılımı, kimyasal yapısı, faz değiştirme sıcaklıkları, termal dayanımları ve sıcaklığa bağlı renk değiştirme özellikleri araştırılmıştır.

Çalışmanın üçüncü bölümünde ise karakterizasyonu tamamlanan mikrokapsüller arasından seçilen mikrokapsüller, farklı hammaddelerden üretilmiş pamuklu örme ve dokuma yün kumaşlara emdirme ve çektirme yöntemiyle uygulanmıştır. Termokromik özellik kazandırılmış kumaşların sıcaklığa bağlı gösterdikleri renk değişim özellikleri (CIELab renk değerlerinin tespiti, renkli fotoğraf görüntüleri), ısıl özellikleri (DSC, T-history), kapsüllerin kumaştaki dağılımı ve yıkama ve sürtme sonrası kalıcılıkları araştırılmıştır. Çalışmada son olarak termokromik sistemlerin düşük olan ışık haslıklarının geliştirilmesine yönelik araştırmalar yapılmıştır. Bu amaçla mikrokapsül üretimi ve mikrokapsüllerin kumaşlara uygulanması aşamalarında UV ışınlarına karşı direnç gösterecek UV absorblayıcı ve ışık stabilizatör yardımcı maddeleri ilave edilerek, ışık etkisiyle termokromik sistemde meydana gelen renk bozulmaları önlenmeye çalışılmıştır. Şekil 3.1’de, çalışma iş akış planı verilmektedir.



Şekil 3.1. Çalışmaya ait iş akış planı

3.2.1. Termokromik sistemlerin hazırlanması

Termokromik sistemin oluşturulmasında leyko boya:geliştirici:çözücü bileşenlerinin oranı sırasıyla 1:4:70 olarak seçilmiştir. 7 gr (0,0326 mol) 1-tetradekanol (35-39 °C) içerisinde 0,4 gr (0,0017 mol) Bisfenol-A/fenolftalein ve 0,1 gr (0,0002 mol) kristal viyoleto lakton boya homojen bir şekilde çözülene kadar 70 °C sıcaklıkta yarım saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen homojen üç bileşenli sistem oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak, renk değişimi gözlenmiştir. Çizelge 3.4'te, hazırlanan termokromik sistemlerin içerikleri verilmiştir.

Çizelge 3.4. Termokromik sistemler ve içerikleri

Termokromik Sistem	Kısaltma	Leyko boya	Renk Geliştirici	Çözücü
Termokromik Sistem 1	TS1	Kristal viyoleto lakton	Bisfenol-A	1-Tetradekanol
Termokromik Sistem 2	TS2	Kristal viyoleto lakton	Fenolftalein	1-Tetradekanol

3.2.2. Mikrokapsül üretimi

Termokromik sistem içeren poli(metil metakrilat), poli(metil metakrilat-ko-metakrilik asit), poli(metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat) duvarlı mikrokapsüllerin üretimi, su içerisinde yağ emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsül üretimi, Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında bulunan 0-3000 devir/dakika aralığında hızlarda karıştırma yapabilen Wise Stir HS-50A2 marka homojenizatör (mekanik karıştırıcı), sirkülasyonlu su banyosu ve reaksiyon kabından oluşan emülsiyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2'de, üretim sırasında kullanılan emülsiyon sistemi ve reaksiyon kabına ait fotoğraf verilmiştir.



Şekil 3.2. Emülsiyon sistemi ve reaksiyon kabına ait görüntü

Mikrokapsül üretiminde 4:1, 2:1, 1:1 ve 0,5:1 duvar/çekirdek oranlarında çalışılmıştır. Aşağıda, duvar/çekirdek oranının 0,5:1 olarak kullanıldığı mikrokapsül üretim prosesi detaylı olarak verilmiştir (Alkan vd., 2009; Alay, 2010; Alkan vd., 2015).

- 80 mL deiyonize su içerisine 16,66 g üç bileşenli termokromik sistem ve 2 g (0,002 mol) PEG1000 yüzey aktif madde eklenerek, 50 °C'de yarım saat boyunca 2000 devir/dakika karıştırma hızında karıştırılarak su içerisinde yağ emülsiyonu oluşturulmuştur.
- Hazırlanan emülsiyona 8,33 g (0,0832 mol) metil metakrilat monomer, 1,25 g (0,0063 mol) etilenglikol dimetakrilat, 0,5 ml demir sülfat çözeltisi (100 ml deiyonize su içerisinde 0,15 g (0,0005 mol) demirsülfat çözülerek hazırlanmıştır) ve 0,125 g (0,0005 mol) amonyum persülfat ilave edilerek yarım saat daha karıştırmaya devam edilmiştir.
- Son olarak karışıma 0,125 g (0,0005 mol) sodyum tiyosülfat ve 0,5 g (0,0055 mol) %70'lik tersiyerbütil hidroperoksit çözeltisi ilave edilerek sıcaklık 80 °C'ye arttırılmış ve karıştırma hızı 1000 devir/dakikaya düşürülerek üç saat boyunca karıştırmaya devam edilmiştir.

Kopolimer duvarlı mikrokapsüllerin üretimi için de aynı proses kullanılmıştır. Bu üretimlerde, metilmetakrilat monomerine ilave olarak onun %5 ve %10'u oranlarında ko-monomer (metakrilik asit veya glisidil metakrilat monomeri)

ilave edilmiştir. Bu komonomerler yapılarında karboksilik asit ve epoksi fonksiyonel grupları içermektedir. Bu reaktif gruplar mikrokapsüllerin life karşı afinite kazanmasını sağlamakta ve bu sayede kapsüllerin fiziksel yolla hidroksil ya da azot grupları içeren liflere elektrostatik etkileşimlerle bağlanabilmesine olanak sunmaktadırlar. Mikrokapsül ve lifler arasındaki elektrostatik etkileşimlerin kaynağı hidrojen bağları olup üretilen mikrokapsüller selülozik liflerdeki hidroksil grupları ile protein esaslı liflerde polipeptit zincirlerindeki amit gurupları ile H-bağları ve polar etkileşimler gösterebilmektedir. Böylece mikrokapsüller, selülozik ve protein esaslı lifler üzerine fiziksel olarak tutunmaktadır. Üretilen etkin dış yüzeye sahip mikrokapsüller çapraz bağlayıcı kimyasallar ile birlikte uygulandığında ise liflere bu bağlayıcılar vasıtasıyla kimyasal olarak bağlanmaktadırlar.

Çizelge 3.5'te üretimi gerçekleştirilen poli(metil metakrilat), poli(metil metakrilat-ko-metakrilik asit) ve poli(metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat) duvarlı mikrokapsüllere ait bilgiler verilmiştir.

Çizelge 3.5. Mikrokapsüllere ait bilgiler

Mikrokapsül	Mikrokapsül Çekirdek Maddesi	Mikrokapsül Duvar Maddesi	Duvar/çekirdek oranı	Komonomer Yüzdesi
P(MMA)/TS1-1	TS1	Poli (metil metakrilat) polimeri	1:1	%5
P(MMA)/TS1-2	TS1	Poli (metil metakrilat) polimeri	2:1	
P(MMA)/TS1-3	TS1	Poli (metil metakrilat) polimeri	4:1	
P(MMA-ko-MA)/TS1-1	TS1	Poli (metil metakrilat-ko-metakrilik asit) kopolimeri	0,5:1	
P(MMA-ko-MA)/TS1-2	TS1	Poli (metil metakrilat-ko-metakrilik asit) kopolimeri	1:1	
P(MMA-ko-MA)/TS1-3	TS1	Poli (metil metakrilat-ko-metakrilik asit) kopolimeri	2:1	
P(MMA-ko-MA)/TS1-4	TS1	Poli (metil metakrilat-ko-metakrilik asit) kopolimeri	4:1	
P(MMA-ko-GMA)/TS1-1	TS1	Poli (metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat) kopolimeri	0,5:1	%10
P(MMA-ko-GMA)/TS1-2	TS1	Poli (metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat) kopolimeri	1:1	
P(MMA-ko-GMA)/TS1-3	TS1	Poli (metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat) kopolimeri	2:1	
P(MMA-ko-MA)/TS2-1	TS2	Poli (metil metakrilat-ko-metakrilik asit) kopolimeri	0,5:1	
P(MMA-ko-GMA)/TS2-1	TS2	Poli (metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat) kopolimeri	0,5:1	

3.2.3. Pamuklu kumaşların katyonikleştirilmesi

Mikrokapsül uygulama öncesi ön terbiye işlemi görmüş pamuklu kumaşlara katyonikleştirme işlemi uygulanmıştır. Katyonikleştirme işlemi için 1:50 flotte oranında hazırlanan 150 g/l Setamordant T, 25 g/l NaOH, 3 g/l TritonX100 içeren çözelti hazırlanmıştır. Kumaşlar hazırlanan bu çözelti ile gyrowash makinesinde 80 °C'de 40 dakika boyunca çektirme işlemine tabi tutulmuştur. Süre sonunda alınan kumaşlar öncelikle 2 g/l asetik asit çözeltisi ile ardından 3 g/l noniyonik ECE deterjan ile yıkandıktan sonra soğuk su ile durulanarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

3.2.4. Emdirme yöntemi ile mikrokapsüllerin uygulanması

Çalışma kapsamında üretimi ve karakterizasyonu tamamlanan mikrokapsüller arasından seçilen en efektif özellikteki mikrokapsüller pamuklu örme ve yün dokuma kumaşlara emdirme yöntemiyle uygulanmıştır. Mikrokapsüllerin kumaşlara uygulanmasında çapraz bağlayıcı olarak Fixapret Resin F-Eco, katalizör olarak magnezyum klorür ($MgCl_2$), mikrokapsüllerin life karşı afinitesini artırmak için sodyum klorür (NaCl) kullanılmıştır. Uygulama SDÜ, Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında mevcut olan fulard (Ataç-FY 350 Laboratuvar Tipi Yatay Fluar) ve fikse (Werner Mathis Marka DHe Tipi Laboratuvar Buharlı Fikse Cihazı) cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazlara ait görüntüler, Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Fulard (soldaki) ve fikse (sağdaki) cihazına ait görüntüler

Uygulama öncesi 150 g/l mikrokapsül, 150 g/l çapraz bağlayıcı, 37,5 g/l $MgCl_2$ ve %1 NaCl içeren mikrokapsül çözeltisi sırasıyla homojinazatörde 10000 d/dk ve ultrasonik karıştırıcıda 40 watt 1s açma ve kapama çevriminde mikrokapsüller saf su içerisinde homojen bir dağılım gösterecek şekilde yaklaşık 2 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan mikrokapsül karışımı içerisinde kumaşlar bir saat bekletildikten sonra fularddan emdirilerek, kurutma ve fikse işlemine tabi tutulmuştur. Emdirme yöntemiyle gerçekleştirilen mikrokapsül uygulama koşullarına ait bilgiler, Çizelge 3.6'da özet olarak verilmiştir.

Çizelge 3.6. Emdirme yöntemiyle mikrokapsül uygulama koşulları

Kumaş materyali ve kodu	Mikrokapsül türü ve konsantrasyonu	Çapraz bağlayıcı türü ve miktarı	Katalizör türü ve miktarı	Kurutma ve Fikse Koşulları
Pamuk-1	P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 150 g/l	Fixapret Resin F-Eco 150 g/l	$MgCl_2$ ve tuz (NaCl) ilavesi 37,5 g/l %1 tuz	80 °C 5 dk kurutma 120 °C 1 dk fikse
Yün-1	P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 150 g/l		$MgCl_2$ ilavesi 37,5 g/l	

3.2.5. Çektirme yöntemi ile mikrokapsüllerin uygulanması

1:20 flotte oranında hazırlanan %100 mikrokapsül, 100 g/l F-ECO, 25 g/l $MgCl_2$ içeren mikrokapsül çözeltisi uygulama öncesi homojen bir karışım elde edilmesi için homojinazatörde 10000 d/dk ve ultrasonik karıştırıcıda 40 watt 1s açma ve kapama çevriminde birer saat karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım, gyrowash makinesine yerleştirilecek tüp içerisine kumaşlar ile birlikte konularak 60 °C'de 1 saat çektirme işlemine tabi tutulmuştur. Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8'de, pamuklu örme ve yün dokuma kumaşlara çektirme yöntemiyle gerçekleştirilen mikrokapsül uygulama koşullarına ait bilgiler verilmiştir.

Çizelge 3.7. Çektirme yöntemiyle pamuklu örme kumaşlara mikrokapsül uygulama koşulları

Kumaş materyali ve kodu	Mikrokapsül türü ve konsantrasyonu	Çapraz bağlayıcı türü ve miktarı	Katalizör türü ve miktarı
Pamuk-2	P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 % 100	Fixapret Resin F-Eco 100g/l	MgCl ₂ ve tuz (NaCl) ilavesi 25 g/l %1 tuz
Pamuk-3	P(MMA-ko-MA)/TS1-1 % 100		
Pamuk-4	P(MMA-ko-MA)/TS2-1 % 100		
Pamuk-5	P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 % 100		

Çizelge 3.8. Çektirme yöntemiyle yün dokuma kumaşlara mikrokapsül uygulama koşulları

Kumaş materyali ve kodu	Mikrokapsül türü ve konsantrasyonu	Çapraz bağlayıcı türü ve miktarı	Katalizör türü ve miktarı
Yün-2	P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 % 100	Fixapret Resin F-Eco 100 g/L	MgCl ₂ ilavesi % 25 g/L
Yün-3	P(MMA-ko-MA)/TS1-1 % 100		
Yün-4	P(MMA-ko-MA)/TS2-1 % 100		
Yün-5	P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 % 100		

3.2.6. Mikrokapsüllerin farklı çapraz bağlayıcılarla aplikasyonu ve haslık testleri

Bu bölümde, kumaşa applike edilen mikrokapsüllerin kumaş yapısındaki kalıcılığını artırmaya yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında, farklı kimyasal yapıda çapraz bağlayıcı ve binder kullanımına ilave olarak fiksator (reaktif boyaların haslığını artırmaya yönelik kullanılan reaktif maddeler) kullanımının mikrokapsüllerin kumaştaki kalıcılığına etkisi araştırılmıştır.

Çapraz bağlayıcı ve binder kullanımının araştırıldığı çalışmalarda, pamuklu kumaşlar ilk olarak, %100 mikrokapsül, %1 tuz içeren mikrokapsül çözeltisi içerisinde 60 °C'de 1 saat çektirme işlemine tabi tutulmuştur. Ardından, mikrokapsüllerin kumaşa kimyasal olarak bağlanmasına olanak sunacak çapraz bağlayıcı veya binder içeren çözeltiden fulardda emdirilmiştir. Çizelge 3.9'da,

ikinci flotte olarak çapraz bağlayıcı ve binder içeren çözeltilere ait bilgiler verilmiştir.

Çizelge 3.9. Çapraz bağlayıcı ve binder içeren flotte çözeltisine ait bilgiler

Çapraz bağlayıcı türü ve miktarı	Katalizör türü ve miktarı
1,2,3,4 Bütan tetra karboksilik asit (BTCA) (%8)	Sodyum hipofosfit (%2)
Sitrik asit (%9)	Sodyum hipofosfit (%3)
Yumuşak akrilik bazlı kaplama binderi Setabinder F8 akrilik binder (%8)	-
Emülsifiye poliizosiyanat bileşik kimyasal yapılı Setacross BC binder (%8)	-
Arakril SB81 Akrilik binder (çok yumuşak tutumlu, mükemmel kuru ve yaş haslık özellikli) (%8)	-
Arakril AT111 Akrilik binder (ekstra yumuşak tutumlu, mükemmel kuru ve yaş haslık özellikli) (%8)	-
Arakril AT571 E Akrilik binder (yumuşak tutumlu, mükemmel kuru ve yaş haslık özellikli) (%8)	-

Mikrokapsül uygulanmış kumaşların kuru ve yaş haslıklarını geliştirmek amacıyla direk ve reaktif boyarmaddeler için kullanılan formaldehitsiz fiksator Akfix P ile çektirme ve emdirme yöntemiyle uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Çektirme yönteminde mikrokapsül uygulanmış kumaşlar, %4 fiksator içeren sulu çözeltide 40 °C'de 20 dakika gayrowash makinesinde çektirilmiştir. Çektirilen kumaşın yarısı kendi halinde kurumaya bırakılırken, diğer yarısı 80 °C'de 5 dakika kurutma ve 120 °C'de 1 dakika fikse işlemine tabi tutulmuştur. Emdirme yönteminde ise mikrokapsül uygulanmış kumaşlar, 30-40 °C'de 30 g/l fiksator içeren sulu çözeltiden fulardda emdirilmiştir. Emdirilen kumaşlar, 80 °C'de 5 dakika kurutma ve 120 °C'de 1 dakika fikse işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.7. Termokromik kumaşların ışık haslıklarının geliştirilmesine yönelik yapılan uygulamalar

Çalışmada termokromik sistemlerin düşük olan ışık haslıklarının geliştirilmesi amacıyla kapsül üretimi ve mikrokapsüllerin kumaşa uygulanması aşamasında yapıya UV ışınlarına karşı direnç gösterecek UV absorblayıcı ve hinde amin ışık stabilizatör (HALS) yardımcı maddeleri ilave edilmiştir. Literatür çalışmaları

incelendiğinde UV absorblayıcı ve HALS kombinasyonlarında ışık haslıklarının önemli derecede arttığı belirtilmektedir. Chowdhury vd. (2015), termokromik renklendiriciler içerisine farklı oranlarda UV absorblayıcı ve HALS katarak pamuklu kumaşlara emdirme yöntemiyle uygulamışlardır. 12 saat UV ışınına bırakılan numunelerin her 30 dakikada bir K/S değeri ölçülerek, UV ışınına karşı direncindeki değişim gözlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre en iyi UV dayanımının 670 dakika ile %6 UV absorblayıcı ve %0,5 HALS kombinasyonunda elde edildiği görülmüştür (Chowdhury vd., 2015). Saravanan (2007), UV koruyucu kumaş eldesi için %0,6-2,5 UV absorblayıcı, %0,15 HALS kullanımının yeterli olacağını belirtmiştir (Saravanan, 2007).

Çalışmada ilk olarak UV absorblayıcılar mikrokapsül üretimi aşamasında yapıya dahil edilmiştir. Yağda çözünen UV absorblayıcı ve hinder amin ışık stabilizatörü (HALS) metil metakrilat monomeri içerisinde çözülerek mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. UV absorblayıcı ve HALS kullanım oranı sırasıyla %5 ve %0,25'tir. Üretilen mikrokapsüller pamuklu ve yün kumaşlara çektirme yöntemiyle uygulanmıştır.

Çalışmada ikinci yöntem olarak, UV absorbalayıcı ve HALS içerikli mikrokapsüllerin aplikasyonu sonrası kumaşlara ard işlem olarak suda çözünebilen UV absorblayıcı sulu çözeltisi (50 g/l) emdirilmiştir.

3.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Çalışmada sentezlenen mikrokapsüllerin morfolojilerini ve mikrokapsül uygulanmış kumaşların yapısında mikrokapsül varlığı ve dağılımını incelemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Çalışmada SEM analizleri Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi Malzeme Karakterizasyon Laboratuvarında bulunan FEI QUANTA FEG 250 ve Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan LEO 440 COMPUTER CONTROLLED DIGITAL cihazları ile 3-15 kV ve düşük vakum altında gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesi numunelerin yüzeyi altın kaplama ile kaplanarak, iletken hale getirilmiştir.

3.2.9. Parçacık boyutu analizi

Farklı duvarlı ve farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutları ve parçacık boyut dağılım diyagramları parçacık boyutu analiz cihazı (Malvern Marka MS2000E model) ile belirlenmiştir. Ölçüm öncesi toz haline getirilerek kurutulmuş mikrokapsüller, su içerisinde homojen bir karışım elde edilene kadar homojenizatör ile 10.000 dev/dk hızda 45 dakika karıştırılmıştır. Böylece mikrokapsüllerin birbirine tutunarak kümelenmesi önlenmiştir.

3.2.10. FT-IR (Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi) analizi

Mikrokapsüllerin yapısındaki çekirdek maddenin varlığının kimyasal olarak belirlenebilmesi ve sıcak ve soğuk haldeki termokromik sistemin kimyasal yapısında meydana gelen değişimin incelenmesi için FT-IR analizi yapılmıştır. Ayrıca mikrokapsül uygulanmış kumaşların yapısındaki mikrokapsül varlığı kimyasal olarak FT-IR analizi ile ispatlanmıştır. Analiz Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilikçi Teknolojiler Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde Perkin Elmer Spektrum BX cihazında KBr pellet yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizleri KBr pellet tekniği ile 4 cm^{-1} çözünürlükte, $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ orta infrared bölgesinde 2 cm^{-1} aralıklar ile 16 tarama sayısı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.11. TG Analizi (Termogravimetrik Analiz)

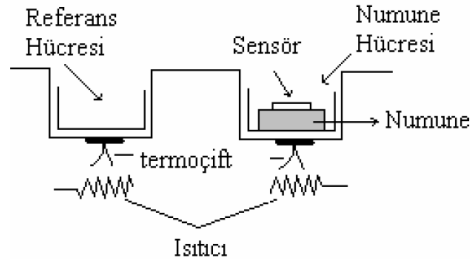
Termogravimetrik analiz yöntemi termal analiz yöntemlerinden biri olup, maddenin kütlesinin ya da kütlesindeki değişimin sıcaklık ya da zamana bağlı olarak ölçümünün gerçekleştirilmesidir. Analiz yapılacak olan numune bir platin veya alümina kroze içerisinde tartıldıktan sonra cihaz içerisinde yüksek sıcaklıklara çıkabilen fırına yerleştirilmekte ve inert gaz akışı veya hava ortamında sabit bir sıcaklık değerinde ısıtılmaktadır. Sıcaklık değişimi ile kimyasal reaksiyonlar ve kütleli değişimler meydana gelmektedir. Ölçüm sonucu meydana gelen kütle değişimi ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi gösteren

termogram eğrisi elde edilmektedir. Termogram eğrisi ölçümü yapılan numune, oluşan ara madde ve kalan madde bileşimi ve kararlılığı hakkında bilgi vermektedir (Arda, 2011; Çepelioğullar, 2011; Ak, 2015).

Çalışmada üretilen mikrokapsüllerin termal kararlılıklarının incelenmesi amacıyla TG analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz Erciyes Üniversitesi, Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir. TG analizi, 0-500 °C aralığında azot gazı kullanılarak yapılmıştır. Hassas terazi ile tartımı yapılan örnekler, cihaz krozesine yerleştirilerek 10 °C/d ısıtma hızlarında ısıtılmıştır. Elde edilen TG ve DTG verilerinden, hammaddelerin ısıl bozunum davranışları incelenmiştir.

3.2.12. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi

Çalışmada sentezlenen mikrokapsüller ve mikrokapsül uygulanmış kumaşların faz değişim sıcaklıkları ve ısı depolama ve yayma kapasitelerinin belirlenmesi için DSC analizleri yapılmıştır. DSC analizinde, referans ve numunenin yerleştirildiği iki adet duyarga bulunmaktadır. Referans ve numune materyaller sabit bir sıcaklığa kadar ısıtılmakta ve bu sırada numuneye verilen ısı izlenmektedir (Kök, 2006). Numune örneği erime gibi bir ısı geçiş noktasına geldiğinde ısı absorblamaya başlamakta ve numunenin tamamı eriyinceye kadar da ısı absorpsiyonu sürmektedir. Numunenin sıcaklığı bu sırada sabit kalmakta ve referans sıcaklığı ise yükselmeye devam etmektedir. Numune ve referans madde arasında ortaya çıkan bu sıcaklık farkı, numunenin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla ısı uygulanarak giderilmektedir. Yöntemde incelikte ölçülebilecek bir nicelik olan ısı akışı izlendiğinden daha güvenilir geçiş sıcaklıkları elde edilmektedir (Saçak, 2010). Ölçüm sonucunda ısı depolama ve yayma entalpileri j/g veya kj/kg cinsinden ısı kapasitesi olarak ölçülmektedir. Şekil 3.4'te, DSC ölçüm metoduna ait şematik gösterim verilmiştir (Kök, 2006).



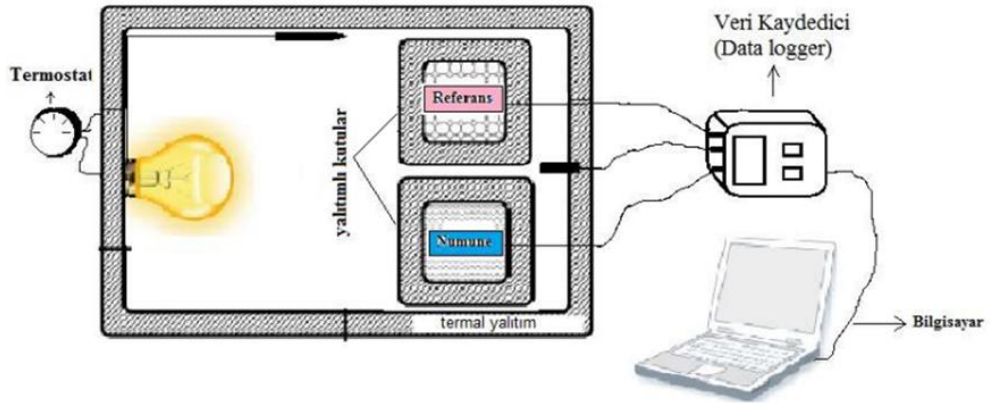
Şekil 3.4. DSC ölçüm metoduna ait şematik gösterim (Kök, 2006)

Çalışmada ölçümler Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde mevcut Perkin-Elmer Jade DSC cihazı kullanılarak -5 °C ile 65 °C sıcaklıkları arasında 1 °C/d ısıtma/soğutma oranında azot (N₂) atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.2.13. Termal history (T-history) analizi

Üretilen mikrokapsüllerin ve mikrokapsül uygulanmış kumaşların ısı düzenleme özelliklerinin belirlenmesi için T-history ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için faz değiştiren maddeler ve faz değiştiren madde içeren materyaller için T-history sistemi dizayn edilmiş ve geliştirilmiştir. Şekil 3.5'te tasarlanan sisteme ait şematik görüntü verilmiştir. T-history ölçüm ünitesi olarak 5 cm kalınlıktaki poliüretan köpük malzemeden imal edilmiş 18,5 cm yükseklik, 48,5 cm genişlik ve 51,5 cm uzunluk ebatlarına sahip kutu kullanılmıştır. Kutunun iç kısmı alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Kutu iç sıcaklığını artırmak için 40 watt'lık ampül ısı kaynağı olarak kullanılmıştır ve kutu iç sıcaklığını sabit tutabilmek için ampul bir termostata bağlanmıştır. Ortam sıcaklığı ayarlanan belirli bir değere kadar yükseldiğinde termostata bağlı sıcaklık sensörü ısı kaynağını kapatmaktadır. Çalışmada tüm ölçümlerde ortam sıcaklığı 90 °C'ye ayarlanmıştır. 90 °C'nin üzerinde ampul termostata bağlı olduğu için kapanmakta ve ısıtma durdurulmaktadır.

Ölçüm sistemi, iki adet K tipi termokupl ve ortam sıcaklık ve nemini ölçen sensör ve Ahlborn marka MA25903S model veri kaydediciden (Data-logger) oluşmaktadır. Söz konusu ölçüm kutusunun içerisine iki adet, birbirinin aynısı olan yalıtımlı poliüretan köpük kutu daha yerleştirilmiştir. Ölçüm sırasında numune ve referans mikrokapsül ya da kumaşlar, bu kutular içerisine yerleştirilmekte ve böylece ısıtma kaynağından kumaşlar üzerine konveksiyon ile ısı iletimi engellenmiş olmaktadır. Bu kutuların hacmi, 2300 cm³'tür. Mikrokapsüllerin ölçümünde, mikrokapsüller kilitli naylon poşetler içerisine yerleştirilmiştir. Termokupulların biri termokromik sistem içermeyen referans mikrokapsülleri içeren poşet içerisine daldırılırken, diğeri termokromik sistem içeren numune mikrokapsülleri içeren poşet içerisine daldırılmıştır. Ölçüm öncesi referans ve numune mikrokapsüller kutu içerisinde buz kalıpları arasına yerleştirilerek, yüzey sıcaklıkları sabitleninceye kadar kondisyonlanmaktadır. Kumaşlar ise, termokupullara temas edecek şekilde sarılarak buz kalıpları arasında kondisyonlanmakta ve sonrasında test edilmektedir. Termokupulların biri referans kumaşı, diğeri numune kumaşı ölçmektedir.



Şekil 3.5. Mikrokapşül ve mikrokapşül uygulanmış kumaşların ısı düzenleme özelliğini belirlemek için kullanılan T-history sistemine ait şematik görüntü

Numune yüzey sıcaklıkları ölçümü öncesinde numune ve referansın yerleştirildiği boş kutuların iç sıcaklıkları ölçülmüş ve zamana karşı kutu iç sıcaklık değişim grafikleri kaydedilmiştir. Daha sonra kutu içerisinde buz kalıpları arasında kondisyonlanmış numunelerin üzerindeki ve altındaki buz

kalıpları alınarak, kutu ısıtılmaya başlanmıştır. Böylece kutu içinde numuneler ani bir şekilde artan sıcaklık değişimine maruz kalan ortamda bekletilirken yüzey sıcaklıkları ölçülmüştür. Kutunun sıcaklığı artarken ölçümü yapılan numunelerin yüzey sıcaklıklarındaki değişimler zamana bağlı olarak kaydedilmiştir. Sonuçlar değerlendirilirken kutunun ısıtılmaya başlandığı noktadan itibaren boş kutu iç sıcaklık değişim grafiği ile aynı kutu içinde kapsül ya da kumaş yüzeyinde ölçülen sıcaklık değişim grafikleri karşılaştırılmıştır. Yani termokromik sistem içermeyen referans kapsül ya da kumaş üzerinde ölçülen sıcaklık değişimi, referansın yerleştirildiği boş kutu sıcaklık değişimi, numune kapsül ya da kumaş üzerinde ölçülen sıcaklık değişimi de numunenin yerleştirildiği kutu iç sıcaklık değişimi ile karşılaştırılmıştır. Kapsül ya da kumaş yüzey sıcaklıkları karşılaştırılırken, kapsül ya da kumaş yüzeyinde ölçülen sıcaklıkların boş kutu sıcaklıkları ile farkları hesaplanmış ve bu fark değerleri karşılaştırılmıştır.

3.2.14. Termal kamera analizi

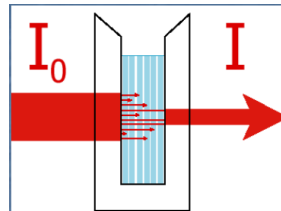
Mikrokapsül uygulanan kumaşların ısı düzenleme özelliği, T-history analizi ile belirlenmiştir. Termal kamera analizi ile de sadece bir grup mikrokapsül (P(MMA-ko-GMA)/TS2-1) uygulanmış kumaş üzerinde termal kamera ile kumaş yüzey sıcaklıkları ölçülerek, kumaşlara ısı düzenleme özelliğinin kazandırıldığı doğrulanmıştır. Analiz için “3.2.11. Termal history (T-history) analizi” bölümünde ayrıntılı olarak verilen T-history analizi için tasarlanmış T-history sistemi kullanılmıştır. Sıcaklık ölçümünde Fluke Ti100 Thermal Imager kamera kullanılmıştır. Soğuk ortamda kondisyonlanan kumaşlar, iç sıcaklığı 60 °C'ye ayarlanmış kutu içerisine yerleştirilmekte ve termal kamera ile kumaş yüzey sıcaklığı ölçülmektedir. 15 dakika boyunca ölçüm devam ettirilmekte ve her 30 saniyede bir ölçülen sıcaklık değeri kaydedilmektedir. Aynı ölçümler, mikrokapsül uygulanmamış referans kumaşlar için de tekrarlanmaktadır. Test sonrası referans ve mikrokapsül uygulanmış numune kumaşlar için zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri elde edilerek, karşılaştırma yapılmaktadır. Netice olarak, iki kumaş yüzey sıcaklığı arasındaki farkın numune kumaş

yapısındaki mikrokapsülün içerdği termokromik sistemin erimesi sırasında absorbladığı ısıyla ilişkili olduğu kanısına varılmaktadır.

3.2.15. UV ve görünür bölge spektroskopisi

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorblanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır (Çimen, 2013; Harputlu, 2013).

Spektrofotometri ise görünür bölge, ultraviyole (UV), infrared (IR) bölgelerdeki belli dalga boyundaki herhangi bir ışının madde tarafından absorplanmasına dayanmaktadır. Dalga boyu 110 nm-1000 nm arasındaki UV ve görünür bölge ışınları ile çalışabilen cihazlar UV ve Görünür Bölge Spektrofotometreleri olarak adlandırılmaktadır. Bu bölgedeki ışınların absorplanmalarının ölçümlerini temel alan analitik yöntemde UV ve Görünür Bölge Spektroskopisi denilmektedir (Nazik, 2012). Spektrofotometrik analizler, çözeltiden belirli spektrumlarda ışık geçirilmesi ve bu ışının ne kadarının çözelti tarafından absorblandığının bulunması prensibinden yararlanılarak geliştirilmiş bir yöntemdir. Bir çözeltinin absorbansını ya da geçirgenliğini ölçmek için spektrofotometre cihazı kullanılmaktadır. Spektrofotometrelerde dalga boyu değiştirilerek dalga boyuna karşı absorbans veya transmitans ölçümleri alınmaktadır. Şekil 3.6'da gösterildiği gibi I_0 şiddetinde tüp içerisindeki bir çözeltiye gelen ışın demeti çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplanarak I şiddetinde tüpü terk etmektedir (Anonim, 2011).



Şekil 3.6. I_0 şiddetinde gelen ışık demetinin çözeltiyi I şiddetinde terk etmesi (Anonim, 2015)

Geçirgenlik (T) : Geçen ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranı geçirgenliği göstermekte olup genellikle % olarak ifade edilmektedir. Geçirgenliğin hesaplanmasında kullanılan Eşitlik 3.1’de verilmiştir (Anonim, 2011).

$$\%T = I/I_0 \times 100 \quad (3.1)$$

Absorbans ile geçirgenlik arasında ise,

$$A = -\log T = \log I / T = \log 100 / \%T$$

$$A = \log 100 - \log \%T$$

$A = -\log T = 2 - \log \%T$ ilişkisi bulunmaktadır.

$$A = \log(I_0/I)$$

Absorbans (A): Gelen ışık şiddetinin geçen ışık şiddetine oranının logaritmasıdır (Eşitlik 3.2). Absorbans ile geçirgenlik ters orantılıdır. Absorbans birimi yoktur (Anonim, 2011).

Bir çözeltinin geçirgenliği ve absorbansı; ışığın geçtiği yolun kalınlığına (küvet kalınlığı), çözeltinin konsantrasyonuna ve her bileşik için sabit olan molar absorpsiyon katsayısına bağlıdır. Moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışığı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Beer-Lambert eşitliği ile verilmektedir. Beer-Lambert eşitliği Eşitlik 3.2’de verilmektedir (Anonim, 2011).

$$\log I/I_0 = \epsilon bc = A \quad (3.2)$$

I_0 : Örnek kabına giren ışık şiddeti

I : Örnek kabını terkeden ışık şiddeti

ϵ : Molar absorpsiyon katsayısı (lt/mol.cm)

b : Örnek kabının kalınlığı (cm)

c : Derişim (mol/lt)

A : Absorbans

Molar Absorpsiyon Katsayısı (Absorptivite (ϵ)): Birim konsantrasyonda birim kalınlıktaki numunenin absorbansıdır. ϵ her madde ve her dalga boyu için

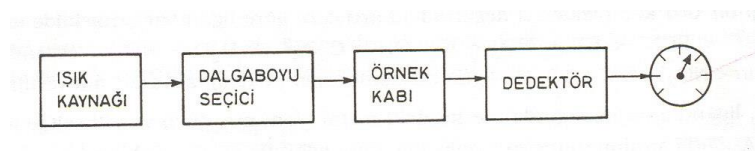
farklı değerlerdir. Birimi, b ve c'ye bağlıdır. Çözeltinin konsantrasyonu molarite (mol/litre) cinsinden verilmişse, absorptiviteye “Molar absorpsiyon katsayısı” adı verilmektedir. Absorbans, ışın demetinin geçtiği çözeltinin genişliği ve absorblayıcı türlerin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır (Anonim, 2011).

$$A = \epsilon.b.c \quad (3.3)$$

Çözeltide, uygulanan dalga boyundaki ışığı absorplayacak birden fazla molekül varsa, absorbans toplamsal olduğundan Eşitlik 3.4 geçerlidir. Bu eşitlikle ifade edilen kanuna Lambert – Beer Kanunu denir. Bu kanun sbsorpsiyon ölçümlerinin temel kanunudur (Anonim, 2011).

$$A = A_1 + A_2 + \dots = \epsilon_1 b c_1 + \epsilon_2 b c_2 + \dots \quad (3.4)$$

Bir spektrofotometre düzeneği Şekil 3.7’de görüldüğü gibi başlıca ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi (monokromatör), dedektör, örnek kabı (küvet) ve optik sinyal bir kaydediciden oluşmaktadır. Bu ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrelerde ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri ve giriş ve çıkış aralıkları da bulunmaktadır. Örnek ise kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına (küvet) konularak, ışık yoluna yerleştirilmektedir (Aydoğdu, 2007; Nazik, 2012; Çimen, 2013). Işık kaynağından yayılan ışın demeti monokromatör (prizma) yardımıyla tek bir dalga boyundaki ışına (monokromatik ışına) dönüşmektedir. Bu ışın küvet içindeki örneğe girmekte ve örnekten geçen ışığın şiddeti dedektör tarafından algılanarak kaydediciye elektrik sinyali şeklinde gönderilmektedir.



Şekil 3.7. Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri (Aydoğdu, 2007; Nazik, 2012)

Görünür spektrum 380-780 nm dalga boyu aralığı olarak alınmakta, 380 nm'nin aşağısı ultraviyole ve 780 nm'nin yukarısı ise infrared olarak adlandırılmaktadır (Yeşil, 2010). Her bir renkli bileşik, normal ışığı oluşturan ışıklardan bir ya da birkaçını absorblamakta diğerlerini ise az ya da hiç absorblamayıp, olduğu gibi geçirmektedir. Herhangi bir maddenin göze görünen spektrumun belirli dalga boylarını absorbe etmesi o maddenin gözümüze renkli görünmesine sebep olmaktadır (Anonim, 2019). Maddelerin rengi, maddelerin tuttuğu ışının (absorbladığı dalga boyuna ait rengin) tamamlayıcısı olan ışının (dalga boyunun) rengidir. Kırmızı renk gözleniyorsa, maddenin yeşil rengi absorbladığı bilinmektedir (Anonim, 2019). Bir madde tarafından absorblanan ışınların dalga boyları ve maddenin göze görünen renkleri, Çizelge 3.10'da verilmektedir.

Çizelge 3.10. Dalga boyuna bağlı renk bağıntısı (Anonim, 2019)

Dalga Boyu (nm)	Absorblanan Renk	Absorblanan Rengin Tamamlayıcısı (Görünen Renk)
220-380	-	-
380-440	Menekşe	Sarı-yeşil
440-475	Mavi	Sarı
475-495	Yeşil-mavi	Portakal
495-505	Mavi-yeşil	Kırmızı
505-555	Yeşil	Mor
555-575	Sarı-yeşil	Menekşe
575-600	Sarı	Mavi
600-620	Portakal	Yeşil-mavi
620-700	Kırmızı	Mavi-yeşil

Deneysel çalışmalar sonunda hazırlanan termokromik sistem ve sentezlenen mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı absorbans değerlerindeki değişim UV-Vis spektrofotometre cihazı ile incelenerek, termokromik özellik gösterip göstermedikleri belirlenmiştir. Numunelerin görünür bölge absorbans değerleri 400-800 nm dalga boyu aralığında SHİMADZU - UV3800 spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Analiz Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının altındaki

(soğukta) ve üstündeki (sıcakta) sıcaklıklarda olmak üzere, mikrokapsüller ve termokromik sistem için ayrı ayrı ölçümler yapılmıştır. Soğuk ölçümlerde laboratuvar ortam sıcaklığındaki (20 °C) numuneler, sıcak ölçümlerde ısıtıcı üzerinde aktivasyon sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa (70 °C) ısıtılmış numuneler kullanılmıştır. Mikrokapsül ölçümlerinde, lam üzerine yerleştirilen numuneler, hızlı bir şekilde cihaza yerleştirilmiş ve hızlı bir şekilde ölçümler yapılmıştır.

3.2.16. Renk ölçüm sistemi

Renk ölçüm bilimi, bir rengi “sayısal” olarak ifade edebilmek üzere yapılan çalışmaları kapsamakta ve fizik, kimya gibi yalnızca malzemeye ait olan bilimleri değil, bunların yanında, psikoloji ve fizyoloji gibi biyolojik bilimleri de içine almaktadır. Renk uygulamaları, mimarlık, boyama, boya teknolojisi ve aydınlatma mühendisliği gibi değişik uygulamalı bilimleri de kapsamaktadır (Yeşil, 2010; Dede, 2012).

Renk değerinin hassas, doğru ve tekrarlanabilir bir şekilde belirlenebilmesi için sayılarla ifade edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, renk değerini tanımlamak için farklı renk tanımlama modelleri (color model) veya diğer ismi ile renk uzayları (color space) geliştirilmiştir.

Renk tanımlama modelleri üzerinde en önemli çalışmalar Fransızca isminin kısaltması ile kısaca CIE olarak bilinen “Commission Internationale de L'Eclairage” kurumu yani “Uluslararası Aydınlatma Kurumu” (International Commission on Illumination) tarafından yapılmıştır. Ayrıca bu alanda çalışan bazı özel firmaların da bu konuya katkılarının olduğu görülmektedir. Munsell, CMYK, RGB, CIE XYZ, Hunter Lab, CIE Lab ($L^*a^*b^*$) ve CIE L^*C^*h en sık kullanılan renk tanımlama modelleridir. Renk sistemlerinin tarihsel gelişimi ve kullanım alanlarına ait bilgiler, Çizelge 3.11’de verilmektedir (Konica Minolta, 2007; Polat, 2012; Keskin vd., 2017).

Çizelge 3.11. Bazı renk ölçüm sistemlerinin kullanım alanları (Keskin vd., 2017)

Renk Modeli	Kullanım Alanı / Yeri
Munsell (1905)	Saç, diş, deri, toprak rengi
CMYK (1906)	Renkli yazıcı, Matbaa baskı işleri
RGB TV(1920)	Monitör, Tarayıcı, Kamera, Bilgisayar, İnternet sayfaları
Hunter Lab (1966)	Renk ölçüm cihazları
CIE L*a*b* (1976)	Renk ölçüm cihazları
CIE L*C*h (1976)	Renk ölçüm cihazları

3.2.16.1. CIE Lab renk sistemi

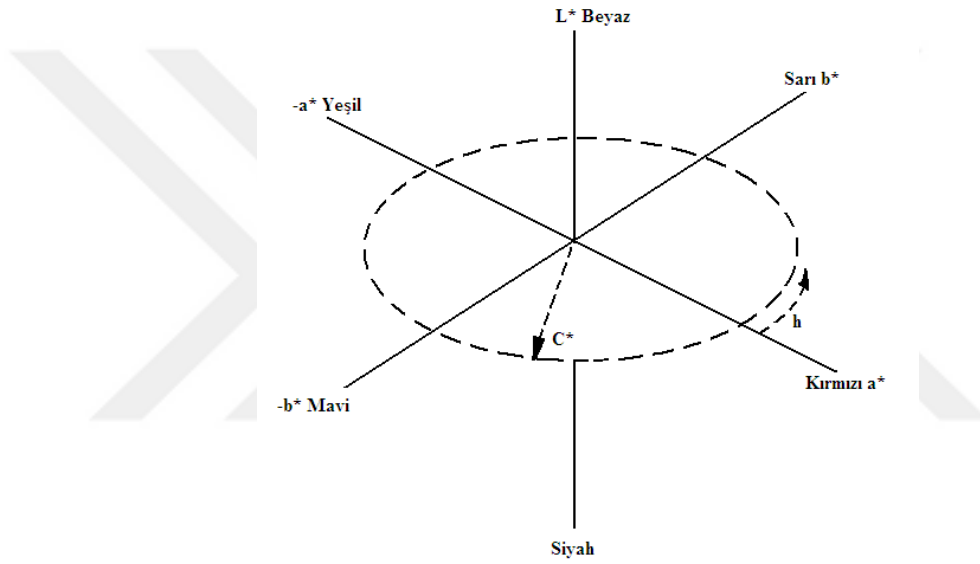
Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (Comission Inernationale de L'eclerage) tarafından geliştirilmiş olan CIE sistemi, x ve y kromatisite koordinatları kullanılarak elde edilmektedir. Ancak, CIE sistemi rengin açıklığı-koyuluğu ve nüansı hakkında tam bir bilgi veremediğinden, rengin daha kolaylıkla anlaşılabilir tanımını yapmak için 1976 yılında tekstil endüstrisinde geniş bir kullanım alanı bulan CIELab sistemi geliştirilmiştir (Sarıdereli, 2010; Yeşil, 2010; Çimen, 2013).

Bu sistemde renklerin sayısal olarak ifade edilmesinde kullanılan X, Y, Z tristimulus değerlerinden hesaplanan L^* , a^* , b^* şeklinde üç koordinat bulunmaktadır (Şekil 3.8). Şekilde verilen bu sistemde, a^* ve b^* eksenleri birbirine dik açı yapacak şekilde nötral bir noktada kesişmektedir. L eksenine ise a^* ve b^* eksenlerinin oluşturduğu düzleme dik olup bu düzlemi nötral noktada kesmektedir. L^* açıklık/koyuluk (parlaklığın) göstergesi olup, $L^*=0$ siyah, $L^*=100$ beyaz değerlerini göstermektedir. Düzlem üzerinde renksiz noktadan rengin bulunduğu noktaya çizilen doğrunun a^* eksenine ile yaptığı h açısı, renk tonunun bir ölçüsüdür. Bu açı, kırmızıdan sarıya doğru giderek artmaktadır. Örneğin; $h=0$ kırmızı renk tonuna, $h=90$ sarı renk tonuna, $h=270$ ise mavi renk tonuna karşılık gelmektedir. Rengin bulunduğu noktanın, renksiz noktaya olan uzaklığı, kromayı (C^*) ifade etmektedir. Bu da belirli parlaklıktaki (L^* değerindeki) bir rengin canlılığının (doygunluğunun) bir ölçüsüdür (Sarıdereli, 2010; Yeşil, 2010; Oral, 2011; Çimen, 2013).

Bir renk ya L^* , a^* ve b^* koordinatları ile ya da L^* , C^* ve h değerleri yardımıyla belirlenebilmektedir. Genel olarak, koloristik açıdan düşünüldüğünde rengin a^* ve b^* koordinatları yoluyla tanımlanmasından çok renk açısı h ve kroma C^* 'nin kullanımı yolu ile tanımlanması daha uygundur. L^* , a^* ve b^* Cartesian koordinatları, Eşitlik 3.5 ve Eşitlik 3.6 yardımıyla L^* , C^* ve h^* silindirik koordinatlara dönüştürülebilmektedir (Yeşil, 2010).

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (3.5)$$

$$h = \arctan b^*/a^* \quad (3.6)$$



Şekil 3.8. CIELab renk uzayı (Oral, 2011)

Bu renk sisteminde iki renk arasındaki renk farklılıkları aşağıda verilen Eşitlik 3.7 kullanılarak hesaplanmaktadır (Yeşil, 2010):

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \text{ (Toplam renk farkı)} \quad (3.7)$$

$$\Delta L^* = (L^*_{\text{numune}} - L^*_{\text{standart}}) \text{ (Açıklık-koyuluk renk farkı)}$$

$$\Delta a^* = (a^*_{\text{numune}} - a^*_{\text{standart}}) \text{ (Kırmızılık-Yeşillik farkı)}$$

$$\Delta b^* = (b^*_{\text{numune}} - b^*_{\text{standart}}) \text{ (Sarılık-mavilik farkı)}$$

Burada Δ , farklılığı göstermektedir ve E harfi, Almanca hissetme anlamına gelen Empfindung kelimesinden gelmektedir. CIELab renk uzayında fark edilebilir bir

renk farklılığı, $\Delta E^* = 1$ 'e karşılık gelmektedir. Renk farklılıklarının ΔL^* , Δa^* ve Δb^* şeklinde üç bileşene ayrılmasına rağmen, öncelikle bunlardan birincisi önemlidir ve L^* numune- L^* standart işleminin değerinin pozitif olması numunenin standarttan daha açık olduğunu, negatif olması ise daha koyu olduğunu göstermektedir (Yeşil, 2010; Keskin vd., 2017).

Mikrokapsül uygulanmış kumaşların sıcaklığa bağlı renk ölçümleri, SDÜ Gıda Mühendisliği Bölümünde bulunan Minolta CR400 marka spektrofotometre ve Bursa Teknoloji Koordinasyon ve Ar-Ge Merkezinde X-RITE marka Cİ7800 spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Kolorimetrik parametreler CIELAB renk uzayı kullanılarak D65 ışığı ve 10° standart gözlemci altında hesaplanmıştır. Isıtma ve soğutma sonrası mikrokapsül uygulanmış kumaşların renk farkını belirlemek için CIELAB değerleri oda sıcaklığında 25 °C ve aktivasyon sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta (50 °C) alınmıştır. Tüm ölçümler için 25 °C'de ölçülen L^* , a^* ve b^* değerleri referans değeri olarak alınmıştır. L^* , a^* , b^* ve ΔE değerleri, CIELAB sistemindeki renk değişimlerinin karakterizasyonunu göstermektedir. Çalışmada iki farklı sıcaklıkta ölçülen kumaşlar için renk farkı (ΔE_x) aşağıdaki formül (Eşitlik 3.8) ile hesaplanmaktadır:

$$\Delta E_x = \sqrt{[(L_x^* - L_0^*)^2 + (a_x^* - a_0^*)^2 + (b_x^* - b_0^*)^2]}, \quad (3.8)$$

burada L_x^* , a_x^* , ve b_x^* x=50 °C'deki kumaş numunelerinin sırasıyla L^* , a^* , ve b^* değerlerini temsil etmektedir.

ΔE değeri toplam renk farklılığını ifade etmektedir ve bu değer artışı renk farkının büyük olduğunu göstermektedir. Ticari olarak, ΔE değerinin 1'den küçük olması renk farklılığının kabul edilebilir ölçülerde olduğunu göstermektedir. Çalışmada ΔE değerleri, oda sıcaklığındaki kumaşlar ile ısıtılmış kumaşlar arasındaki renk değişimini belirlemek amacıyla hesaplanmıştır. ΔL değerinin negatif (-) olması, karşılaştırılan numunenin renginin referansa göre daha koyu olduğunu, pozitif (+) olması ise daha açık olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde Δa değerindeki pozitif değer kırmızı nüansın fazla olduğunu,

negatif değer ise yeşil nüansın fazla olduğunu ifade etmektedir. Pozitif Δb değeri sarı nüans fazlalığına, negatif Δb değeri ise mavi nüans fazlalığını göstermektedir (ztrk vd., 2012).

Mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama, sürtme ve ışık haslığı testi sonrası renklerdeki değişim test öncesi ve sonrası llen CIELab ve K/S değerleri karşılaştırılarak belirlenmiştir. Renk verimi Kubelka-Munk denklemine göre hesaplanan K/S değeri ile verilmiştir. $K/S = (1 - R)^2 / 2R$ denklemi bir dalga boyunda bir yandan refleksiyon (R) ve diğer yandan da örneğin absorbsiyonu (K) ve yansımı (S) arasındaki ilişkileri vermektedir (Saridereli, 2010).

3.2.17. Renkli fotoğraf görüntüleri

Mikrokapsül uygulanmış kumaşların sıcaklığa bağlı gösterdikleri renk değişimleri, farklı sıcaklıklarda dijital bir kamera ile alınan fotoğraf görüntüleri ile araştırılmıştır. Isıtıcı zerine koyulan metal bir plaka üzerine yerleştirilen kumaşların, sıcak plaka ile teması sonucu ısınması sağlanmıştır. Kumaşların yüzey sıcaklığı, termal kamera ile kontrol edilmiştir ve termal kamera 50 C'yi gösterdiği anda ısıtıcı kapatılarak kumaşların fotoğraf görüntüleri alınmaya başlamıştır. Kumaş yüzey sıcaklığı 25 C' ye düşünceye kadar belirli aralıklarla fotoğraf görüntüleri alınmıştır.

3.2.18. Yıkama haslığı

Mikrokapsül uygulanmış kumaş yapısındaki mikrokapsüllerin yıkamaya karşı kalıcılığını araştırmak amacıyla numuneler, Süleyman Demirel Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında mevcut Gyrowash Yıkama ve Kuru Temizlemeye Karşı Renk Haslığı Test cihazında, TS EN 20105-C01: 2001'de belirtilen A2S test numarasına uygun olarak 40 C'de 30 dakika yıkanmıştır. Yıkama sırasında optik parlatici içermeyen ECE Referans Deterjan kullanılmıştır. Yıkama sonrası değerlendirme iki ayrı gri skala ile yapılmıştır. Birincisi kapsül uygulanmış kumaşın rengindeki değişimi ölçmeye yarayan solmanın değerlendirilmesinde kullanılan skaladır. ikincisi ise refakat bezinin

kirlenme derecesini ölçmeye yarayan renk akmasının (lekeleme) değerlendirilmesinde kullanılan gri skaladır. Ancak termokromik materyallerin dinamik renk değişim özelliklerinden dolayı yıkama haslıklarının değerlendirilmesinde gri skalalar ile elde edilen sonuçlar net bir bilgi vermemektedir (Chowdhury vd., 2014; Chowdhury vd., 2013). Bu nedenle yıkama sonrası kumaşların spektrofotometre ile L^* , a^* , b^* , C^* , h ve K/S değerleri ölçülerek yıkama öncesi değerlerle karşılaştırılmıştır.

3.2.19. Sürtme haslığı

Mikrokapsül uygulamasından sonra kumaşlara kazandırılan termokromik özelliğinin sürtmeye karşı kalıcılığını araştırmak için Süleyman Demirel Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında mevcut Krokmetre cihazı kullanılarak TS EN ISO 105 X 12 standardına uygun olarak sürtme testi gerçekleştirilmiştir. 50 mm x 140 mm boyutlarında hazırlanan numuneler ilk olarak numune tutucunun arka kısmındaki iğnelere daldırılmıştır. Daha sonra numune gerdirilerek ön iğneler de daldırılmıştır. Test cihazının çalışma prensibi, cihazın sürtme ayağına düz olarak yerleştirilmiş kuru sürtme bezinin test numunesi üzerindeki 100 mm'lik bir hat üzerinde aşağıya doğru 9 N'luk bir kuvvet uygulanarak 10 saniye içinde 10 kez ileri ve geri sürtülmesine dayanmaktadır. Sürtme testi sonrası değerlendirme, yıkama haslığına benzer şekilde hem gri skalalar kullanılarak hem de sürtme sonrası ve öncesi spektrofotometre ile ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h ve K/S değerleri karşılaştırılarak yapılmıştır.

3.2.20. Işık Haslığı

Işık haslığı, boyanmış ya da basılmış tekstil materyalinin ışığa karşı gösterdiği direnç derecesidir. Gün ışığına maruz kalan boyalı materyaller, zamanla solmakta ya da renk değiştirmektedir. Bu özellik, ışık haslığı olarak adlandırılmaktadır. Mavi yün skala kumaşları, standart referans kumaşlar olarak kullanılmaktadır. Bu kumaşlar, farklı tür asit ve küp boya ile boyanmış, solma direnç dereceleri farklı olan kumaşlardır. 1'den 8'e kadar

numaralandırılmış sekiz adet kumaştan meydana gelmektedir. 1 numaralı mavi yün skala kumaşın solma derecesi en kötü iken, 8 numaralı mavi yün skala kumaşın solma derecesi en iyidir. Test numuneleri ve mavi yün skala kumaşlar, tutucu aparatların boyutlarında kesilerek opak kartona zımbalanmıştır. Opak kartona zımbalanan test numuneleri tutucu aparatlara yerleştirilerek, üçte birlik kısmı kapsayacak şekilde maske ile kapatılmakta ve test için cihaza yerleştirilmektedir. Test, 5 numaralı mavi yün skalanın ışığa maruz kalan kısmı ile maruz kalmayan kısmı arasındaki kontrast farkı gri skalaya göre 4 oluncaya kadar devam etmektedir. Test sonunda numunenin renk haslığı, rengine benzer değişimin elde edildiği referansın haslık sayısıdır (İçoğlu, 2006; Ögütgen, 2008; Oral, 2011; Kır ve Benli, 2018).

Mikrokapsül uygulanmış kumaşların ışık haslığı testi, Uşak Üniversitesi Bilimsel Analiz ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde Prowhite marka K018-2 model ışık haslığı test cihazında TS 1008 EN ISO 105-B02 standardına göre yapılmıştır. Termokromik materyallerin ışık haslıklarının zayıf olması ve dinamik renk değişim özelliklerinden dolayı mavi yün skala standardı kullanılarak ışık haslığının değerlendirilmesi uygun değildir. Bu nedenle, ışık haslığı test ölçümü, ışık haslığı testi öncesi ve belirli aralıklarla teste maruz bırakıldıktan sonra ölçülen renk farkı ve K/S değerlerinin karşılaştırılması ile yapılmaktadır (İbrahim, 2012; Chowdhury vd., 2013; Chowdhury vd., 2014; Chowdhury vd., 2015). Çalışmada ışık haslığı testine tabi tutulan mikrokapsül uygulanmış kumaşların UV ışınlarına karşı dayanımı, mavi yün skala derecesi ve ışık haslığı testi öncesi ve sonrasında ölçülen L^* , a^* , b^* ve K/S değerleri karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde ilk olarak çalışma kapsamında üretilen mikrokapsüllerin morfolojisi, parçacık boyutu ve dağılımı, ısı özellikleri, kimyasal yapıları ve kolorimetrik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen analiz sonuçları verilmiştir. İkinci olarak ise mikrokapsül uygulama sonrası termokromik özellik kazandırılmış kumaşların morfolojisi, kolorimetrik özellikleri, kimyasal yapıları ve ısı özelliklerini kapsayan analiz sonuçları verilmiştir. Üçüncü olarak mikrokapsül uygulanmış kumaşlardan beklenen kullanım performanslarının belirlenebilmesi için gerçekleştirilen yıkama ve sürtme haslık sonuçları verilmiştir. Son olarak ise mikrokapsül uygulanarak termokromik özellik kazandırılmış kumaşların UV ışık haslığının artırılmasına yönelik yapılan uygulamalara ait test sonuçları verilmiştir.

4.1. Mikrokapsül Karakterizasyonu

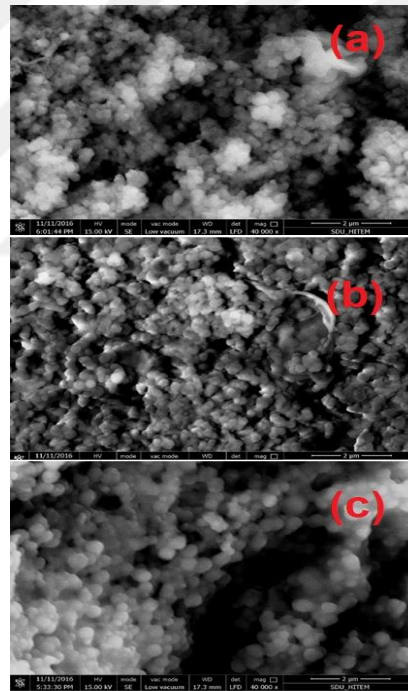
Farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen termokromik sistem 1 çekirdekli P(MMA), P(MMA-ko-MA) ve P(MMA-ko-GMA) duvarlı ve termokromik sistem 2 çekirdekli P(MMA-ko-MA) ve P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllerin morfolojik, ısı, kimyasal ve termokromik özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen analiz sonuçları bu bölümde verilmiş ve literatürdeki mevcut bulgular dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

4.1.1. Termokromik sistem 1 çekirdekli P(MMA) duvarlı mikrokapsüllerin karakterizasyonu

Farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen termokromik sistem 1 çekirdekli P(MMA) duvarlı mikrokapsüllere ait SEM, parçacık boyutu ve dağılımı, FT-IR, TG, DSC, T-history, UV absorbans ve renkli fotoğraf analiz sonuçları bu bölümde verilmiştir.

4.1.1.1. SEM analiz sonuçları

Üretilen mikrokapsüllerin yüzey özelliklerinin ve kapsül oluşumunun araştırılması için taramalı elektron mikroskobu kullanılarak SEM analizi gerçekleştirilmiştir. 1:1, 2:1 ve 4:1 olmak üzere üç farklı duvar/çekirdek oranında üretilen termokromik sistem 1 içeren P(MMA) duvarlı mikrokapsüllere ait SEM görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekilde verilen P(MMA)/TS1 mikrokapsüllerin SEM görüntüleri incelendiğinde, küresel yapıda, düzgün yüzeyli, tanecikli kapsül oluşumunun gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca, mikrokapsüllerin 1 µm’nin altında nano boyutlarda tanecik boyutlarına sahip oldukları ve homojen parçacık boyutu dağılımı sergiledikleri görülmektedir.



Şekil 4.1. P(MMA)/TS1-1 (a); P(MMA)/TS1-2 (b) ve P(MMA)/TS1-3 (c) mikrokapsüllere ait SEM görüntüleri (Tözüm vd., 2018a)

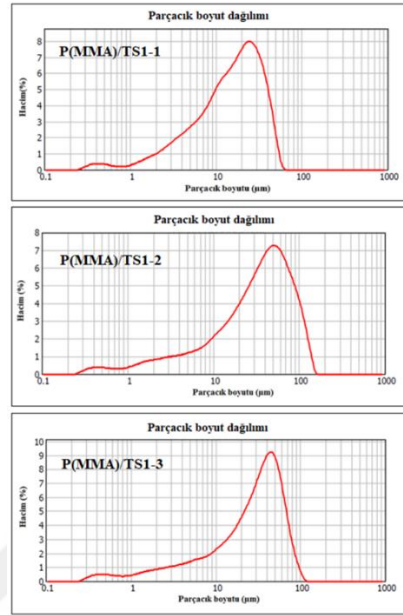
4.1.1.2. Parçacık boyutu analiz sonuçları

Farklı duvar/çekirdek oranında ve farklı duvar materyalleri ile sentezlenen, sıcaklıkla renk değiştirebilen termokromik sistem çekirdekli mikrokapsüllerin

ortalama parçacık boyutu ve boyut dağılımlarının belirlenmesi için parçacık boyutu analizi gerçekleştirilmiştir. Üretilen mikrokapsüllerin SEM görüntülerine bakıldığında, tanecik yapılı mikrokapsüllerin boyutunun 1 µm' nin altında nano boyutlarda oldukları dikkat çekmektedir. Mikrokapsüllerin kumaşlara uygulanması sırasında ise kümelenme meydana gelmesi nedeniyle mikrokapsüller olduklarından daha büyük boyutlarda görüldüğü gözlenmiştir. Bu nedenle, mikrokapsüllerin kumaşa uygulanmasında nasıl bir davranış gösterdiklerini izleyebilmek için SEM analizi dışında sulu dispersiyon ortamındaki parçacık boyutu analizi yapılmıştır. Ölçüm öncesi mikrokapsüller saf su içerisinde homojinazatör ile 10.000 devir/dk hızda 45 dakika boyunca homojen bir mikrokapsül dispersiyonu elde edilene kadar karıştırılmıştır. Böylece, kapsüllerin birbirine tutunması sonucu oluşan kümelenme giderilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.2'de su içerisinde dağıtılan 1:1, 2:1 ve 4:1 duvar/çekirdek oranında olmak üzere üç farklı oranda üretilen P(MMA) duvarlı termokromik sistem 1 çekirdekli P(MMA)/TS1-1, P(MMA)/TS1-2 ve P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin parçacık boyut dağılım diyagramları verilmiştir. Diyagram incelendiğinde P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin ortalama 16,00 µm parçacık boyutuna sahip oldukları ve parçacık boyutlarının ağırlıklı olarak 3,40-36,69 µm arasında değiştiği belirlenmiştir. P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüller için ortalama parçacık boyutu 35,16 µm, ağırlıklı boyut dağılım aralığı ise 4,19-88,67 µm olarak belirlenmiştir. P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin ise 30,04 µm ortalama parçacık boyutuna sahip oldukları, ağırlıklı parçacık boyut dağılımının 3,55-62,72 µm arasında olduğu ölçülmüştür (Tözüm vd., 2018a).

Parçacık boyutu dağılım diyagramlarına göre 2:1 ve 4:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-2 ve P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin parçacık boyutlarının birbirine yakın olduğu, ancak 1:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllere göre ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Duvar materyal miktarının artması mikrokapsüllerin parçacık boyutunu artırmıştır. Parçacık boyutu analiz sonuçlarından, mikrokapsüllerin hem ortalama parçacık boyutu hem de boyut dağılımları açısından kumaş uygulamaları için uygun boyutlara sahip oldukları belirlenmiştir. Ancak mikrokapsüllerin kümeleşme eğilimlerinden dolayı kumaşlara uygulama öncesi

homojenleştirici bir sistem ile yüksek karıştırma hızında sulu ortamda homojen bir şekilde dağıtılması gerektiği bilgisine ulaşılmıştır.



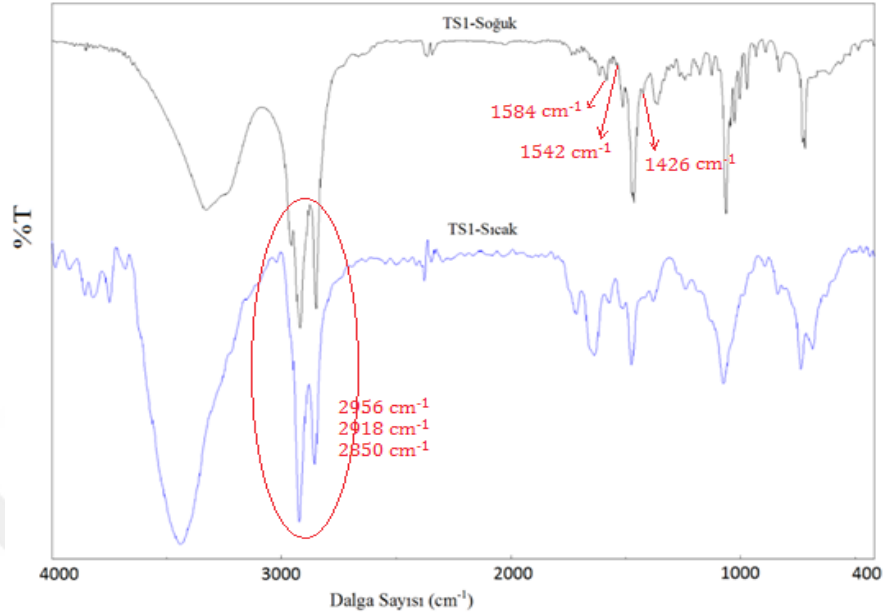
Şekil 4.2. P(MMA)/TS1-1, P(MMA)/TS1-2 ve P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllere ait parçacık boyut dağılım diyagramı (Tözüm vd., 2018a)

4.1.1.3. FT-IR analiz sonuçları

Çekirdek madde olarak kullanılan termokromik sistemlerin sıcaklığa bağlı gösterdikleri termokromik davranışlarının kimyasal olarak belirlenebilmesi için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının altındaki (soğukta) ve üstündeki (sıcakta) sıcaklıklarda olmak üzere termokromik sistemler için ayrı ayrı ölçümler yapılmıştır. Çünkü sıcak termokromik sistem sıvı halde ve renksiz iken, soğuk termokromik sistem katı halde ve mavi renktedir. Bu termokromik geçiş sırasında sıcaklığa bağlı olarak termokromik sistemdeki yapısal modifikasyonlar karakteristik piklerde meydana gelen değişimler incelenerek araştırılmıştır. Ayrıca P(MMA) duvarlı mikrokapsüllerin oluşumu ve çekirdek madde olarak kullanılan termokromik sistem 1'in kapsülasyonunun ispatlanması için de FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları çekirdek madde, monomerler ve mikrokapsüllere ait IR spektrumları birlikte verilerek değerlendirilmiştir.

Şekil 4.3'te, sıcakta (50 °C) ve soğukta (25 °C) gerçekleştirilen FT-IR spektroskopisi analizi sonucu termokromik sistem 1 için elde edilen IR spektrumları verilmiştir. Sıcak ve soğuk termokromik sisteme ait spektrumlar incelendiğinde 2956 cm⁻¹, 2918 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹'de ortaya çıkan C-H gerilme pikleri termokromik sistemdeki tetradekanol çözücüyeye ait piklerdir. Soğuk termokromik sistemin spektrumunda 1472 cm⁻¹ ve 1464 cm⁻¹'de ortaya çıkan ikili pik tetradekanol çözücünden kaynaklanan C-H eğilme pikleridir. Sistem ısıtıldığında bu ikili pik 1464 cm⁻¹'de tek bir pik şeklinde ortaya çıkmıştır. 3200 cm⁻¹ ve 3600 cm⁻¹ arasında ortaya çıkan geniş band termokromik sistemi oluşturan tetradekanol ve Bisfenol-A'ya ait OH gerilme bantlarına aittir. Termokromik sistem soğuk iken (katı halde) Bisfenol-A ile lakton boya etkileşime girmekte ve boyanın yapısındaki halka açılarak karboksilat anyonu oluşmaktadır. Soğuk haldeki sisteme ait spektrumda 1542 cm⁻¹ ve 1584 cm⁻¹'de ortaya çıkan pik karboksilat grubundaki asimetrik gerilme piklerini temsil etmekte olup halka açılmasını kanıtlamaktadır. Benzer şekilde soğuk haldeki sisteme ait spektrumda 1362-1372 cm⁻¹ ve 1426 cm⁻¹'de ortaya çıkan pikler halka açılmasını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme piklerini temsil etmektedir. Sistem ısıtıldığında 1584 cm⁻¹, 1542 cm⁻¹ ve 1426 cm⁻¹'deki piklerin kaybolması ve 1362-1374 cm⁻¹'deki piklerin 1368 cm⁻¹'de küçük bir pike dönüşmesi lakton halkasının kapandığını ve renksiz halde kristal viyole lakton ve Bisfenol-A arasında etkileşimin olmadığını göstermektedir (Hajzeri vd., 2013; Hajzeri vd., 2015; Raditoiu vd., 2016; Panak vd., 2017b). Sıvı haldeki termokromik sistemin spektrumunda 1626 cm⁻¹'de ortaya çıkan karbonil piki kapalı halkalı lakton boyasına aittir. Bu pik katı haldeki termokromik sistemin spektrumunda 1614 cm⁻¹'de karboksilat grubunun karbonil piki olarak ortaya çıkmıştır. Soğuk haldeki termokromik sistemin spektrumunda 1064 cm⁻¹ dalga boyunda ortaya çıkan pik C-O gerilme pikine ait olup ısıtıldığında 1060 cm⁻¹'de geniş bir banda dönüşmektedir. Benzer şekilde tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleri olan 728 cm⁻¹ ve 722 cm⁻¹'deki ikili pik sistem ısıtıldığında 722 cm⁻¹'de tek bir pike dönüşmektedir (Panak vd., 2017b). Sistem soğukken mevcut olan 1026 cm⁻¹'deki CH₃ sallama titreşimi ve 1002 cm⁻¹ deki CH₂ sallama titreşimi sistem ısıtıldığında ortadan kaybolarak sıcak haldeki sistemin spektrumunda görülmemektedir (Raditoiu vd., 2016). Çizelge 4.1'de

ise termokromik sistem 1'in kimyasal yapısında meydana gelen değişimi gösteren sıcaklığa bağlı pik pozisyonlarındaki değişim özetlenmiştir.



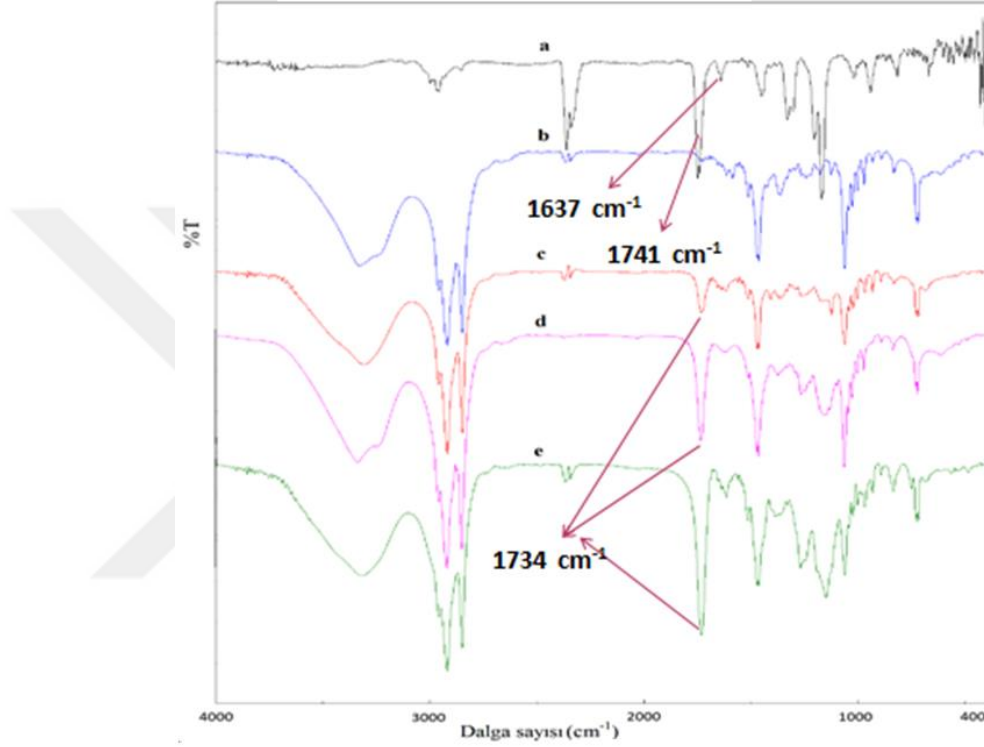
Şekil 4.3. Sıcak ve soğuk haldeki termokromik sistem 1'e ait FT-IR spektrumu (Tözüm vd., 2018a)

Çizelge 4.1. Termokromik sistem 1'in sıcaklığa bağlı pik pozisyonlarındaki değişim

FT-IR Spektrum Bandları	TS1 Soğuk	TS1 Sıcak
-OH gerilme piki	3328 cm ⁻¹	3440 cm ⁻¹
-OH gerilme piki	3236 cm ⁻¹	
C-H gerilme piki	2956 cm ⁻¹	2956 cm ⁻¹
C-H gerilme piki	2918 cm ⁻¹	2918 cm ⁻¹
C-H gerilme piki	2850 cm ⁻¹	2850 cm ⁻¹
COO ⁻ daki CO asimetric gerilme piki	1584 cm ⁻¹	-
COO ⁻ daki CO asimetric gerilme piki	1542 cm ⁻¹	-
C-H eğilme piki	1472 cm ⁻¹	1464 cm ⁻¹
C-H eğilme piki	1464 cm ⁻¹	
COO ⁻ daki CO simetric gerilme piki	1374 cm ⁻¹	1368 cm ⁻¹
COO ⁻ daki CO simetric gerilme piki	1362 cm ⁻¹	
COO ⁻ daki CO simetric gerilme piki	1426 cm ⁻¹	-
C-O gerilme piki	1064 cm ⁻¹	1060 cm ⁻¹
CH ₃ sallanma piki	1026 cm ⁻¹	-
CH ₂ sallanma piki	1002 cm ⁻¹	-
C-H sallanma piki	728 cm ⁻¹	722 cm ⁻¹
C-H sallanma piki	722 cm ⁻¹	

Şekil 4.4'te üç farklı duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA) duvarlı termokromik sistem 1 çekirdekli P(MMA)/TS1-1, P(MMA)/TS1-2 ve P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda mikrokapsül ve çıkış maddelerine ait karakteristik pikler ise Çizelge 4.2'de özetlenmiştir. FT-IR sonuçlarına göre mikrokapsüllerin spektrumunda 2956 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler, termokromik sistemdeki tetradekanol çözüsüne ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. Bu pikler, mikrokapsül yapısındaki termokromik sistemin varlığını kanıtlamaktadır. Benzer şekilde termokromik sistem 1'e ait spektrumda 1464 cm^{-1} ve 1472 cm^{-1} de görülen C-H gerilme pikleri de, tetradekanol çözücünden kaynaklanan piklerdir. Bu pikler mikrokapsüllerin spektrumunda da aynı dalga boylarında görülmektedir. Mikrokapsüllerin spektrumunda 3200 cm^{-1} ve 3600 cm^{-1} dalga boyları arasında ortaya çıkan geniş band, termokromik sistemi oluşturan tetradekanol ve Bisfenol-A'ya ait OH gerilme bantlarına aittir. Termokromik sistem soğuk halde iken Bisfenol-A ile lakton boya etkileşime girmekte ve boyanın yapısındaki halka açılarak karboksilat anyonu oluşmaktadır. Termokromik sisteme ait spektrumda 1584 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler oluşan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme piklerini temsil ederken, 1426 cm^{-1} ve $1374\text{-}1362\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan pikler karboksilat grubundaki simetrik gerilme piklerini temsil etmekte olup, halka açılmasını kanıtlamaktadır. Asimetrik gerilme pikleri P(MMA)/TS1-1 ve P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerde 1542 cm^{-1} 'de ortaya çıkarak halka açılımını ispatlamıştır. Simetrik gerilme pikleri ise P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllerde $1360\text{-}1374\text{ cm}^{-1}$, P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüllerde 1374 cm^{-1} , P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerde $1362\text{-}1376\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkarak halka açılımını ispatlamıştır (Hajzeri vd., 2013; Hajzeri vd., 2015; Raditoiu vd., 2016; Panak vd., 2017b). Termokromik sistemin spektrumunda 1064 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan C-O gerilme piki, P(MMA)/TS1-1, P(MMA)/TS1-2 ve P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerde sırasıyla 1062 cm^{-1} , 1064 cm^{-1} ve 1062 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Termokromik sisteme ait spektrumda 730 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} 'deki ikili pik tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleri olup P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllerde 730 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} , P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüllerde 722 cm^{-1} ve 728 cm^{-1} , P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerde 730 cm^{-1} ve 722 cm^{-1} 'de görülmektedir

(Panak vd., 2017b). 1741 cm^{-1} 'de metilmetakrilat monomerinin yapısına ait olan karbonil piki ($\text{C}=\text{O}$) mikrokapsüllerde 1734 cm^{-1} 'de görülerek mikrokapsüllerin yapısında metilmetakrilat monomerinin olduğunu kanıtlamaktadır. 1637 cm^{-1} 'de metilmetakrilat monomerine ait $\text{C}=\text{C}$ gerilme pikinin mikrokapsüllerde kaybolması polimerizasyonun gerçekleştiğinin göstergesidir (Alay vd., 2011; Alkan vd., 2015; Alay-Aksoy vd., 2017;).



Şekil 4.4. P(MMA) duvarlı, TS1 çekirdekli mikrokapsüller ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrumları (a: MMA; b: TS1; c: P(MMA)/TS1-1 mikrokapsül, d: P(MMA)/TS1-2 mikrokapsül, e: P(MMA)/TS1-3 mikrokapsül) (Tözüm vd., 2018a)

Çizelge 4.2. Termokromik sistem 1 çekirdekli, P(MMA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri

Maddeler	FT-IR spektrum bandları
Metil metakrilat (MMA) monomeri	- Esterlerde 1735 cm^{-1} ile 1750 cm^{-1} arasındaki pikler karbonil grubuna ait olup 1741 cm^{-1} deki pik MMA monomerinin karbonil grubuna ait gerilme pikidir. $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler ester yapısındaki $\text{C}-\text{O}$-gerilme titreşimine aittir. 1637 cm^{-1}'deki küçük pik monomerdeki $\text{C}=\text{C}$ pikidir.

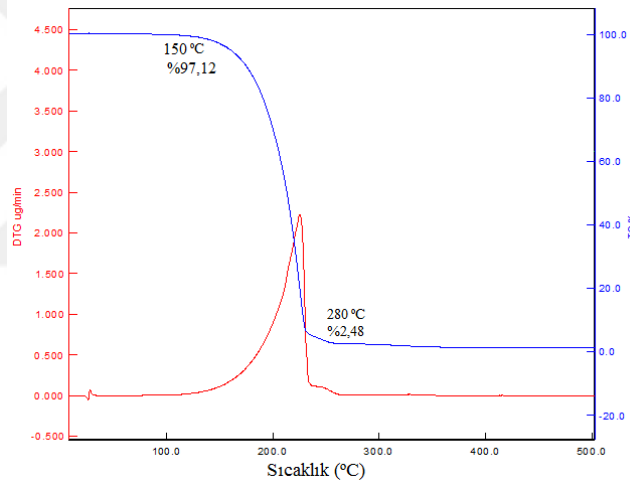
Çizelge 4.2. Termokromik sistem 1 çekirdekli, P(MMA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)

Maddeler	FT-IR spektrum bandları
Termokromik sistem 1 (TS1)	• 2956 cm⁻¹, 2918 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler tetradekanole ait C-H gerilmesine ait piklerdir. • 1472 cm⁻¹ ve 1464 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler tetradekanole ait C-H eğilme pikleridir. • 1584 cm⁻¹ ve 1542 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetric gerilme pikleridir. • 1426 cm⁻¹ ve 1374 cm⁻¹-1362 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme pikleridir. • 728 cm⁻¹ ve 722 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleridir.
P(MMA)/TS1-1	• 2958 cm⁻¹, 2918 cm⁻¹ ve 2848 cm⁻¹'deki pikler termokromik sistemdeki tetradekanole ait C-H gerilme pikleridir. • 1734 cm⁻¹ dalga boyundaki pik karbonil (C=O) grubuna ait piktir. • 1472 cm⁻¹ ve 1464 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik piklerdir. • 1542 cm⁻¹ dalga boyundaki pik halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetric gerilme piktir. • 1374 cm⁻¹-1360 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme pikleridir. • 1262 cm⁻¹ ve 1124 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler -C-O- gerilme pikleridir.
P(MMA)/TS1-2	• 2956 cm⁻¹, 2918 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹'deki pikler termokromik sistemdeki tetradekanole ait C-H gerilme pikleridir. • 1734 cm⁻¹ dalga boyundaki pik karbonil (C=O) grubuna ait piktir. • 1472 cm⁻¹ ve 1464 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler termokromik sisteme ait karakteristik piklerdir. • 1374 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme pikleridir. • 1264 cm⁻¹ ve 1152 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler -C-O- gerilme pikleridir.
P(MMA)/TS1-3	• 2956 cm⁻¹, 2918 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹'deki pikler termokromik sisteme ait C-H gerilme pikleridir. • 1734 cm⁻¹ dalga boyundaki pik karbonil (C=O) grubuna ait piktir. • 1472 cm⁻¹ ve 1464 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler termokromik sisteme ait karakteristik piklerdir. • 1542 cm⁻¹ dalga boyundaki pik halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetric gerilme piktir. • 1376 cm⁻¹-1362 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme pikleridir. • 1268 cm⁻¹ ve 1150 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler -C-O- gerilme pikleridir.

4.1.1.4. TG analiz sonuçları

Çalışma kapsamında üretilen P(MMA) duvarlı termokromik sistem 1 çekirdekli mikrokapsüllerin termal dayanıklılıklarının belirlenmesi için TG analizi gerçekleştirilmiştir. TG analizi sonucunda mikrokapsüllerin kütle kaybı gösterdikleri sıcaklık basamakları ve her bir basamakta kaybedilen kütle miktarı belirlenmiştir. Termokromik sistem içermeyen P(MMA) duvarlı boş mikrokapsül, çekirdek madde olarak kullanılan termokromik sistem ve farklı

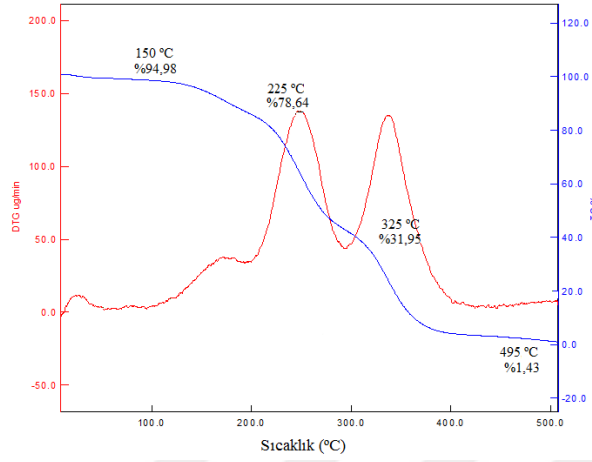
duvar/çekirdek oranlarında üretilen termokromik sistem çekirdekli P(MMA) duvarlı P(MMA)/TS1-1, P(MMA)/TS1-2 ve P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin TG eğrileri sırasıyla Şekil 4.5-4.9'da verilmiştir. Şekil 4.5 ve Çizelge 4.3'te verilen termal analiz sonuçlarına göre çekirdek maddeyi temsil eden termokromik sistem tek basamaklı bozunma sergilemiştir. Termokromik sistemin 150 °C'de kütle kaybetmeye başladığı, 280 °C'de ise hemen hemen kütlelerinin tümünü (%94,64) kaybettiği görülmektedir. Bu kütle kaybının termokromik sistemin yapısındaki 1-tetradekanol faz değiştirici maddenin gaz fazına geçerek buharlaşmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Literatüre göre de kristal viyoleto lakton, Bisfenol-A ve 1-tetradekanolden oluşan termokromik bir sistemin gaz fazına geçerek buharlaşması 170 °C'de başlamakta ve 270 °C'de kalıntı bile kalmayacak şekilde sona ermektedir (Geng vd., 2018a; b).



Şekil 4.5. Termokromik sistem 1'in TG termogramı

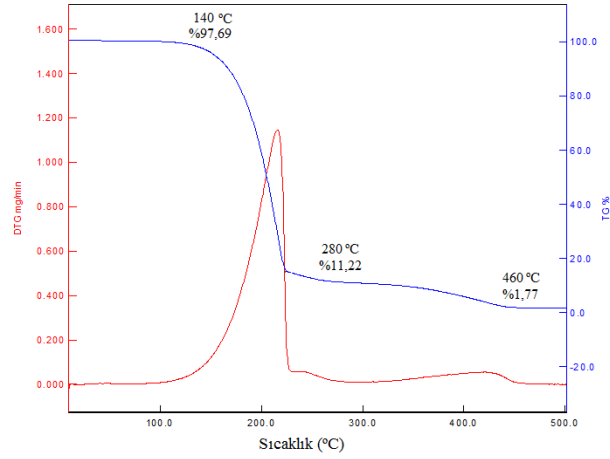
Şekil 4.6'da verilen TG eğrisine göre termokromik sistem içermeyen P(MMA) duvarlı boş mikrokapsüller, üç basamaklı kütle kaybı göstermiştir. 150-225 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ilk bozunma kararsız uç çift bağlarının bozunmasından kaynaklı olup küçük bir kütle kaybı (%16,34) ile neticelenmiştir. 225-325 °C ve 325-495 °C sıcaklık aralıklarında ard arda gerçekleşen 2. ve 3. bozunma basamaklarında gerçekleşen kütle kayıpları ise PMMA polimer zincirlerinin ısı etkisindeki bozunmasından kaynaklanmaktadır (Sarı vd., 2010). Kapsül duvarının termal parçalanmasından kaynaklanan

ikinci ve üçüncü bozunmalardaki kütle kayıpları sırasıyla % 46,69 ve % 30,52 olarak belirlenmiştir.



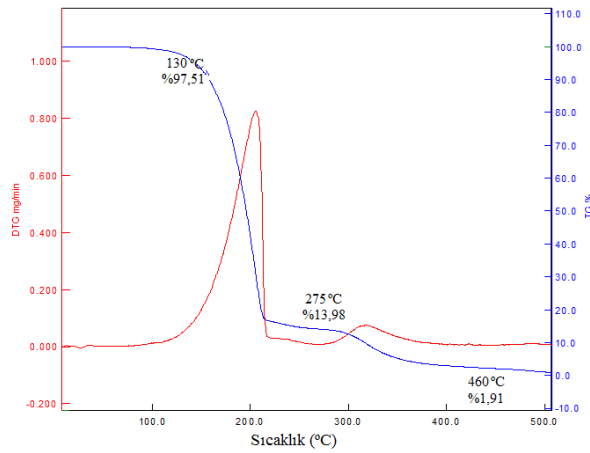
Şekil 4.6. Termokromik sistem içermeyen boş mikrokapsüllerin TG termogramı

Şekil 4.7’de verilen 1:1 duvar/çekirdek oranlarında üretilen P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllere ait TG eğrisi ve Çizelge 4.3’te verilen analiz sonuçları incelendiğinde mikrokapsüllerin sıcaklık artışına bağlı olarak gösterdikleri kütle kaybının iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Mikrokapsüller için birinci basamaktaki bozunma 140 °C ve 280 °C sıcaklık aralıklarında gerçekleşmiştir. Bu basamaktaki kütle kaybı yaklaşık olarak %86,47 olarak kaydedilmiş olup kapsül yapısında mevcut faz değiştiren madde olarak kullanılan 1-tetradekanolün gaz fazına geçerek uzaklaşmasından kaynaklıdır. İkinci basamak ise 280 °C ile 460 °C sıcaklık aralıklarında yaklaşık %9,45 kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. Bu basamakta gerçekleşen kütle kaybı ise mikrokapsül duvar yapısının bozunmasından kaynaklanmaktadır.



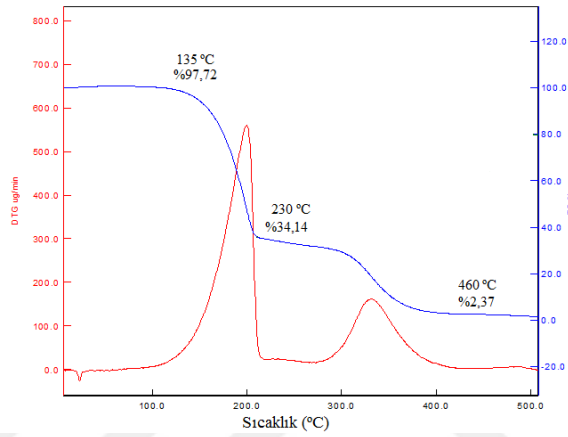
Şekil 4.7. P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin TG termogramı

2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüllerine ait Şekil 4.8’de verilen TG eğrisi ve TG sonuçlarına bakıldığında mikrokapsüllerin iki basamakta kütle kaybı gösterdikleri görülmektedir. Mikrokapsüllerin 130 °C civarında kütle kaybetmeye başladığı, 275 °C civarında yaklaşık olarak kütlelerinin %83,53’ünü kaybettikleri görülmüştür. Bu kütle kaybı termokromik sistemdeki 1-tetradekanolün buharlaşarak yapıdan uzaklaşmasından dolayıdır. 275-460 °C sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kaybı ise ikinci basamaktır. Bu basamakta mikrokapsüllerin kütle kaybı %12,07 olup, kapsül duvar yapısının bozulmasıyla ilişkilidir.



Şekil 4.8. P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin TG termogramı

4:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin TG eğrisini gösteren Şekil 4.9 incelendiğinde mikrokapsüllerin sıcaklık artışına bağlı olarak gösterdikleri kütle kayıplarının iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamak 135-230 °C sıcaklık aralıklarında gerçekleşmiş olup, kütle kaybı %63,58'dir. Bu kütle kaybı termokromik sistemdeki 1-tetradekanolün buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Termogramda gözlenen ikinci kütle kaybı 230-460 °C sıcaklık aralığında %31,77'lik kütle kaybı ile polimerik duvar yapısının bozunmasına aittir.



Şekil 4.9. P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin TG termogramı

Çizelge 4.3'te termokromik sistem içermeyen P(MMA) duvarlı boş mikrokapsül, çekirdek madde olarak kullanılan termokromik sistem ve farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen P(MMA)/TS1-1, P(MMA)/TS1-2 ve P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin TG analizinden elde edilen veriler verilmiştir. Veriler birlikte değerlendirildiğinde, çekirdek maddeyi oluşturan termokromik sistemin kütle kaybı tek basamakta gerçekleşirken, mikrokapsüllerin bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. İlk basamakta mikrokapsüllerde kütle kaybının başladığı sıcaklık aralığı termokromik sistemde kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık aralığına denk gelmektedir. Yani kapsüllerde birinci basamakta gerçekleşen kütle kaybı termokromik sistemdeki 1-tetradekanolün gaz fazına geçerek buharlaşmasına bağlanmaktadır. İkinci basamakta gerçekleşen kütle kaybı ise mikrokapsül duvar yapısının bozulmasından kaynaklanmaktadır. Bunun dışında farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen mikrokapsüller kendi aralarında

karşılaştırıldığında, mikrokapsül üretiminde duvar yapıyı oluşturacak monomer madde miktarının artırılmasının kapsüllerin TG analizinde ilk bozunma basamağında kaybettikleri kütle miktarlarının azalmasına neden olduğu görülmüştür. Bu azalma, kullanılan duvar materyal miktarının artması ile ilişkili olarak kalınlaşan duvarın çekirdek maddeyi çevreleyerek daha iyi korumasından dolayıdır.

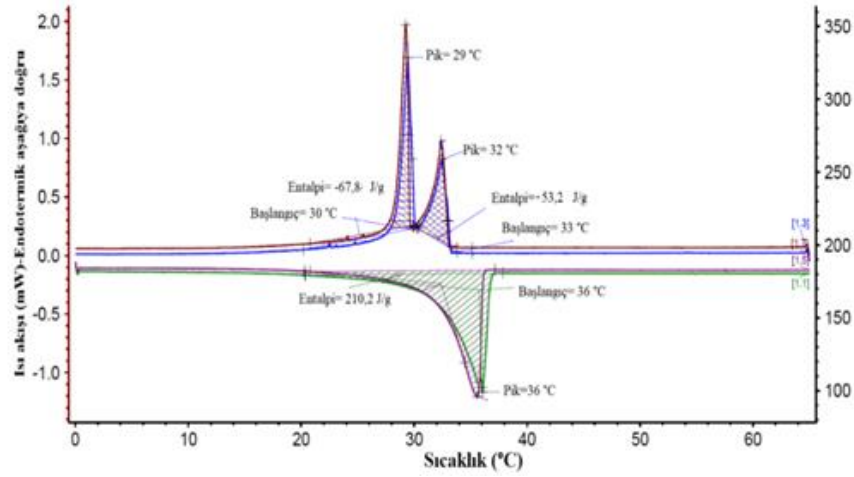
Çizelge 4.3. P(MMA) duvarlı termokromik sistem 1 içeren mikrokapsüllere ait TG verileri

Mikrokapsül	Bozunma Sıcaklık Aralığı (°C)		% Kütle Kaybı
Termokromik sistem 1	150-280	(Basamak 1)	94,64
Boş mikrokapsül	150-225	(Basamak 1)	16,34
	225-325	(Basamak 2)	46,69
	325-495	(Basamak 3)	30,52
P(MMA)/TS1-1	140-280	(Basamak 1)	86,47
	280-460	(Basamak 2)	9,45
P(MMA)/TS1-2	130-275	(Basamak 1)	83,53
	275-460	(Basamak 2)	12,07
P(MMA)/TS1-3	135-230	(Basamak 1)	63,58
	230-460	(Basamak 2)	31,77

4.1.1.5. DSC analiz sonuçları

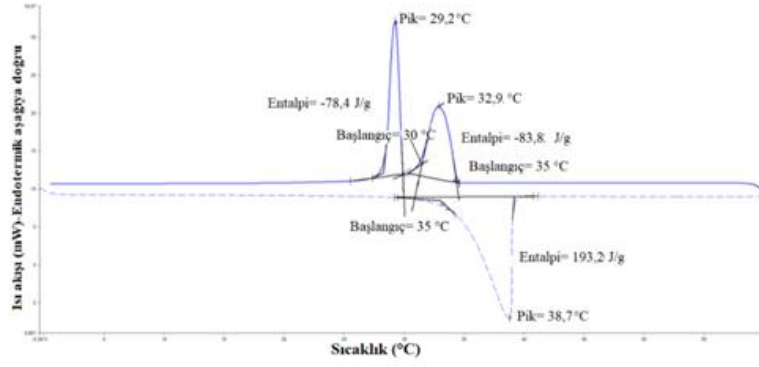
DSC analizi ile mikrokapsüllerin faz değişim sıcaklıkları ve entalpi değerleri belirlenmektedir. Literatür bulgularına göre, 1-alkoller düşük ve yüksek sıcaklık kristalin formuna sahiptir. β ve γ formları kristalin yapılı düşük sıcaklık formunu ifade ederken, α formu rotator faz olarak bilinen yüksek sıcaklık formunu ifade etmektedir. Soğuma döngüsünde ilk olarak sıvı-katı geçişi meydana gelmekte ve erime sıcaklığının altında bir rotator faz oluşmaktadır. Soğuma arttıkça rotator faz kristal β faza dönüşmekte, katı-katı geçişi meydana gelerek çözücünün kristal yapısı oluşmaktadır. Bu faz geçişleri soğuma döngüsünde DSC spektrumunda iki ayrı pik şeklinde ortaya çıkmaktadır. Isıtma

döngüsünde ise bu iki pik üst üste çakışmakta ve DSC eğrisinde tek bir pik olarak görülmektedir (Ventola vd., 2002; Panak vd., 2017a; b). Termokromik sistem ve mikrokapsüllerin DSC eğrilerinde de ısıtma döngüsünde tek bir pik görülürken, soğuma döngüsünde iki ayrı pik görülmektedir. Şekil 4.10'da çekirdek maddeyi oluşturan termokromik sistem 1'e ait DSC grafiği verilmiştir. Şekil 4.10 incelendiğinde, termokromik sistem 1'in 36,0 °C erime sıcaklığında 210,2 j/g ısı depolama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Soğutulduğunda ortaya çıkan sıvı-katı ve katı-katı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 33,0 °C ve 30,0 °C'dir. Sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri için sistemin kristallenme entalpileri sırasıyla -53,2 j/g ve -67,8 j/g'dır.



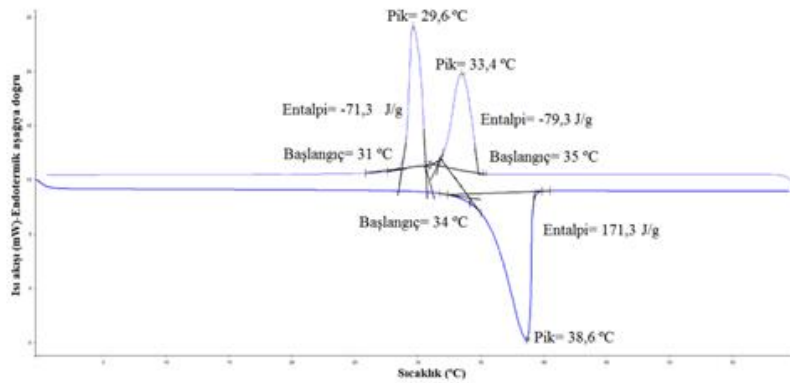
Şekil 4.10. Termokromik sistem 1'e ait DSC grafiği

Üç farklı duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA) duvarlı termokromik sistem 1 içeren P(MMA)/TS1-1, P(MMA)/TS1-2 ve P(MMA)/TS1-3 olarak gösterilen mikrokapsüllere ait DSC grafikleri sırasıyla Şekil 4.11-4.13'te verilmiştir. Şekil 4.11 incelendiğinde P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin erime sıcaklığının 35,0 °C iken, soğutulduğunda ortaya çıkan sıvı-katı ve katı-katı geçiş sıcaklıklarının sırasıyla 35,0 °C ve 30,0 °C olduğu görülmüştür. Mikrokapsüller 193,2 j/g erime entalpisine sahip olup sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri için kristallenme entalpileri sırasıyla -83,8 j/g ve -78,4 j/g olarak ölçülmüştür.



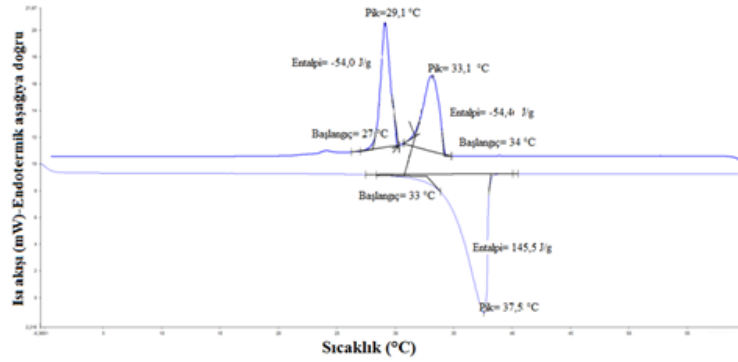
Şekil 4.11. P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllere ait DSC grafiği

P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüllerine ait DSC grafiği (Şekil 4.12) incelendiğinde, mikrokapsüllerin 34,0 °C erime sıcaklığında 171,3 j/g ısı depolama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Mikrokapsüllerin sıvı-katı ve katı-katı faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 35,0 °C ve 31,0 °C olup, kristallenme entalpileri sırasıyla -79,3 j/g ve -71,3 j/g'dır.



Şekil 4.12. P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüllere ait DSC grafiği

Şekil 4.13'te verilen P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerine ait DSC grafiği incelendiğinde, 33 °C erime sıcaklığında 145,5 j/g ısı depolama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Soğutulduğunda ortaya çıkan sıvı-katı ve katı-katı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 34,0 °C ve 27,0 °C'dir. Sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri için sistemin kristallenme entalpileri sırasıyla -54,4 j/g ve -54,0 j/g'dır.



Şekil 4.13. P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllere ait DSC grafiği

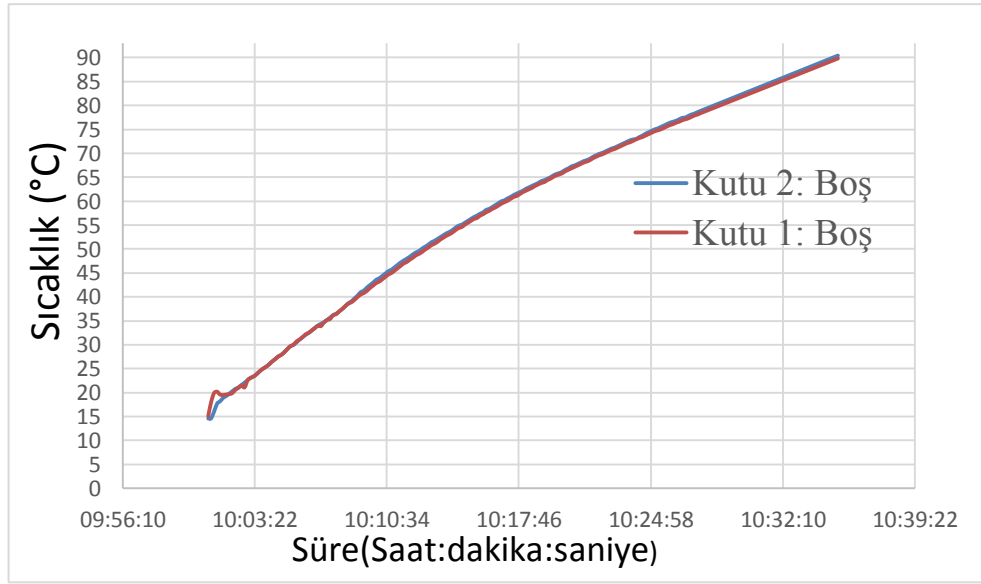
P(MMA) duvarlı, duvar/çekirdek madde oranları 1:1, 2:1 ve 4:1 olarak üretilen termokromik sistem 1 içeren P(MMA)/TS1-1, P(MMA)/TS1-2 ve P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllere ait DSC grafiklerinden alınan entalpi ve faz değişim sıcaklık değerleri özet halinde Çizelge 4.4'de verilmiştir. DSC sonuçları değerlendirildiğinde, mikrokapsüllerin tekstil ürünlerine uygulanabilecek seviyede entalpi ve uygun faz değiştirme sıcaklık aralıklarına sahip oldukları görülmüştür. Mikrokapsüller için ölçülen faz değişim sıcaklıkları, termokromik sisteme ait faz değişim sıcaklıklarına yakındır. En az duvar/çekirdek madde oranı (1:1) kullanılarak üretilen P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüller en yüksek entalpi değerine sahip iken, 4:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüller en düşük entalpi değerine sahiptir. Mikrokapsüllerin üretiminde duvar oluşturu monomer miktarı arttıkça, entalpi değeri azalmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürde elde edilen bulgularla karşılaştırıldığında tüm kapsüller için entalpi değerlerinin yüksek olduğu, ancak özellikle 1:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin çok yüksek ısı depolama kapasitesine sahip oldukları sonucuna ulaşılmıştır. Termokromik sistemlerin mikrokapsülasyonu hakkında yapılan çalışmalarda, farklı duvar yapılarında ve farklı termokromik sistem kullanılarak üretilen mikrokapsüllerde yaklaşık 45 j/g-167 j/g arasında değişen entalpi değerlerinin elde edildiği görülmüştür (Chen vd., 2012; Ma vd., 2015; Guo vd., 2016; Hu vd., 2016; Wu vd., 2017; Geng vd., 2018a; b).

Çizelge 4.4. P(MMA) duvarlı termokromik sistem 1 içeren mikrokapsüllere ait DSC grafiklerinden alınan ısıl özellikler (Tözüm vd., 2018a)

Mikrokapsüller	Erime Entalpisi (j/g)	Katı-Katı ve Katı-Sıvı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı geçişi için entalpi (j/g)	Katı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Katı-Katı geçişi için entalpi (j/g)
Termokromik Sistem 1	210,2	36,0	33,0	-53,2	30,0	-67,8
P(MMA)/TS1-1	193,2	35,0	35,0	-83,8	30,0	-78,4
P(MMA)/TS1-2	171,3	34,0	35,0	-79,3	31,0	-71,3
P(MMA)/TS1-3	145,5	33,0	34,0	-54,4	27,0	-54,0

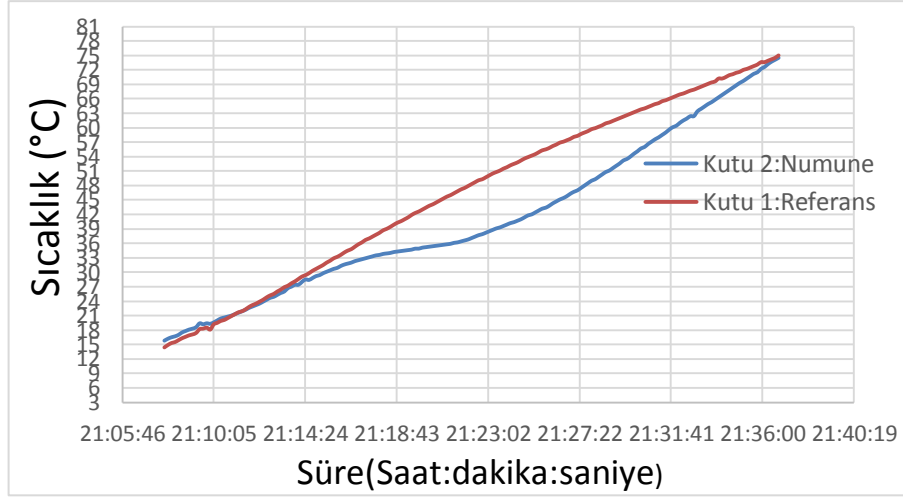
4.1.1.6. T-history analiz sonuçları

T-history ölçümleri sonucunda belirli zaman dilimlerinde numunelerin yerleştirildiği boş kutular ve numuneler üzerinde sıcaklık ölçümleri yapılmış ve zamana bağlı sıcaklık değişimleri izlenmiştir. Testin başlangıcında, referans ve numune kapsüllerin yerleştirildikleri boş kutuların sıcaklıkları belirli süre boyunca ölçülmüş ve zamana bağlı kutu içi sıcaklık değişim eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.14’de verilen referans ve numune kapsüllerin yerleştirildikleri boş kutuların zamana bağlı iç ortam sıcaklık değişim grafikleri incelendiğinde, her iki boş kutunun iç sıcaklıklarının hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu nedenle mikrokapsüllerin ölçüm sonuçları değerlendirilirken yerleştirildikleri boş kutular ile karşılaştırma yapılmadan direk referans ve numune mikrokapsüllerin yüzey sıcaklıklarındaki değişim göz önüne alınmıştır.



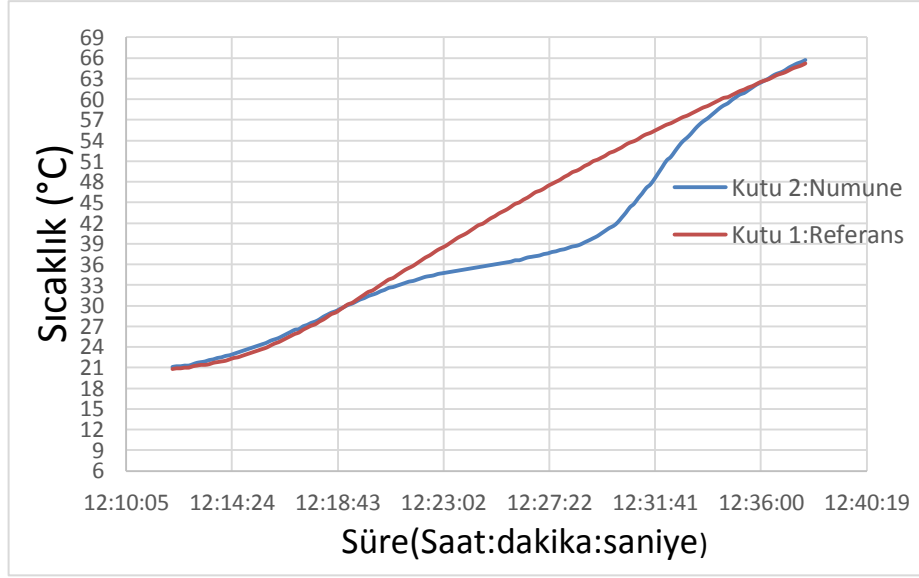
Şekil 4.14. Referans mikrokapsül ve numune mikrokapsüllerin yerleştirildiği boş kutuların T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği

Duvar/çekirdek madde miktarı oranları 1:1, 2:1 ve 4:1 kullanılarak üretilen P(MMA) duvarlı termokromik sistem 1 içeren P(MMA)/TS1-1, P(MMA)/TS1-2 ve P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin T-history ölçüm sonuçları sırasıyla Şekil 4.15-4.17’de verilmiştir. Şekil 4.15’te verilen 1:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllere ait sıcaklık değişim eğrileri izlendiğinde, saat 21:13 itibari ile numune ve referans mikrokapsül yüzey sıcaklıkları arasında fark oluşmaya başlamış ve saat 21:36 itibari ile bu fark kapanmıştır (Başlangıçtaki sıcaklık farkı değerine geri dönmektedir). Bu süre aralığında yaklaşık 23 dakika boyunca numune kapsül yüzey sıcaklığı referans kapsül yüzey sıcaklığından maksimum 12,2 °C ile minimum 0,1 °C daha düşük olarak tespit edilmiştir. Kapsül yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkının başladığı sıcaklık derecesi yaklaşık 27,2 °C’dir. Özellikle 32,4 °C-37,4 °C arasında belirgin bir sıcaklık farkı görülmekte olup, bu sıcaklık aralığı mikrokapsül yapısındaki tetradekanolün erime sıcaklığına karşılık gelmektedir.



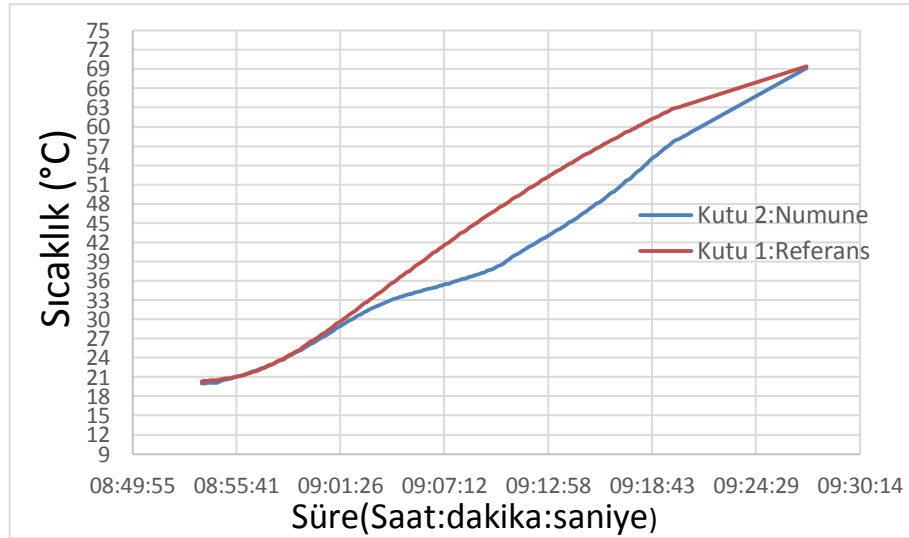
Şekil 4.15. P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği

Şekil 4.16'da 2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin T-history ölçüm sonuçları verilmiştir. Sıcaklık değişim eğrileri izlendiğinde, saat 12:19 itibari ile numune ve referans mikrokapsül yüzey sıcaklıkları arasında fark oluşmaya başlamış ve saat 12:35 itibari ile bu fark kapanmıştır (Başlangıçtaki sıcaklık farkı değerine geri dönmektedir). Bu süre aralığında yaklaşık 16 dakika boyunca numune kapsül yüzey sıcaklığı referans kapsül yüzey sıcaklığından maksimum 11,2 °C ile minimum 0,1 °C daha düşük olarak tespit edilmiştir. Kapsül yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkının başladığı sıcaklık derecesi yaklaşık 31,6 °C'dir. Grafikte 32,0 °C-39,5 °C arasında gözlenen sıcaklık farkı, mikrokapsül yapısındaki tetradekanolün bu sıcaklık aralığında eriyerek faz değiştirmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.16. P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği

Şekil 4.17’de verilen 4:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin T-history ölçüm sonucu elde edilen sıcaklık değişim eğrilerine göre saat 09:00 itibari ile numune ve referans mikrokapsül yüzey sıcaklıkları arasında fark oluşmaya başlamış ve saat 09:26 itibari ile bu fark kapanmıştır. Bu süre aralığında yaklaşık 26 dakika boyunca numune kapsül yüzey sıcaklığı referans kapsül yüzey sıcaklığından maksimum 9,2 °C ile minimum 0,1 °C daha düşük olarak tespit edilmiştir. Kapsül yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkının başladığı sıcaklık derecesi yaklaşık 28,6 °C’dir. Özellikle 33,1 °C-38,4 °C arasında belirgin sıcaklık farkı görülmekte olup, bu sıcaklık aralığı tetradekanolün erime sıcaklığına karşılık gelmektedir.



Şekil 4.17. P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği

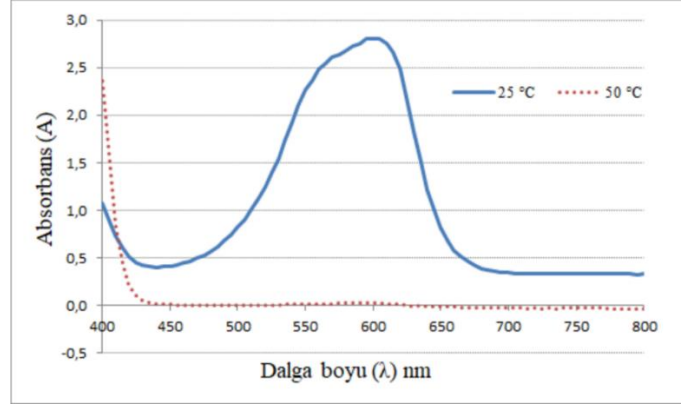
Farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen P(MMA) duvarlı termokromik sistem 1 çekirdekli mikrokapsüllere ait T-history sonuçları karşılaştırıldığında, numune ve referans mikrokapsüllerin yüzey sıcaklıkları arasındaki farkın 1:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüller için en yüksek iken 4:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüller için en düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla mikrokapsül üretiminde kullanılan duvar materyali miktarının mikrokapsüllerin ısı düzenleme özelliğini etkilediği, duvar madde miktarı oranı arttıkça mikrokapsüllerin ısı düzenleme özelliklerinin azaldığı görülmektedir. Benzer eğilim mikrokapsüllere ait DSC sonuçlarında da tespit edilmiş olup, T-history testi sonuçlarının DSC analizi sonuçları ile örtüştüğü sonucuna varılmıştır.

4.1.1.7. Sıcaklığa bağlı UV absorbans analiz sonuçları

Termokromik sistemler ve termokromik sistem içeren mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı absorbans değerlerindeki değişim, UV-VIS-NIR spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında (25 °C) ve aktivasyon sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta (50 °C) tekrarlanarak, sıcaklığın absorbans değişimine etkisi de gözlenmiştir. Ölçüm sonucu elde edilen görünür bölge spektrumlarında mavi renkli kalın çizgi 25 °C'de ölçüm alınan termokromik

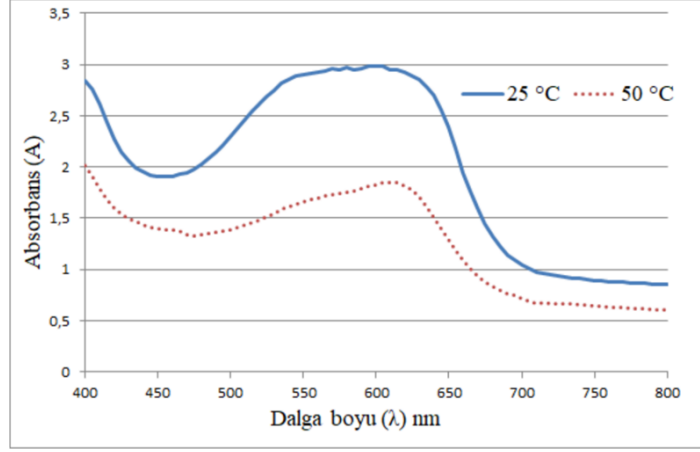
sistemlerin ve mikrokapsüllerin spektrumunu, kırmızı renkli kesikli çizgi ise 50 °C'de ölçüm alınan termokromik sistemler ve mikrokapsüllerin spektrumunu göstermektedir.

Şekil 4.18'de termokromik sistem 1'in sıcaklığa bağlı absorbans değerlerinin değişimini gösteren görünür bölge spektrumu verilmiştir. Şekil incelendiğinde 25 °C'de ölçümü gerçekleştirilmiş katı haldeki termokromik sisteme ait spektrumda maksimum 2,80 absorbsiyon değeri 600 nm'de gözlenmiştir. 575-600 nm dalga boyu aralığı görünür rengin mavi olduğu aralığı ifade etmekte olup, sistemin absorbsiyon değerinin de bu dalga boyu aralığında daha belirgin bir şekilde ortaya çıktığı gözlenmektedir. Oda sıcaklığında çözücü katı formda olup renk oluşturunca ile geliştirici arasında güçlü bir etkileşim söz konusudur. Spektrumda absorbsiyonun ortaya çıkması kristal viyole lakton boyanın, asidik geliştirici olan Bisfenol-A ile reaksiyona girdiğini ve lakton halkasının açılarak renkli merosiyanin formunun oluştuğunu göstermektedir. Yani, sistem 25 °C'de mavi renktedir. 50 °C'ye ısıtılan sıvı haldeki termokromik sistemin spektrumu incelendiğinde, görünür bölge spektrumu boyunca bir absorbsiyon gözlenmemiştir. 25 °C'deki termokromik sisteme ait spektrumda 500-650 nm dalga boyu arasında görünen absorbsiyon bandı, sistem ısıtıldığında ortadan kaybolmuştur. Sistem ısıtıldığında çözücü erimekte, renk oluşturunca ile renk geliştirici arasındaki etkileşim azalırken çözücü ile geliştirici arasındaki etkileşim artmaktadır. Bu durumda, kristal viyole lakton boya kapalı halka formunda olduğu için renksizdir. Dolayısıyla 50 °C'deki termokromik sistemin spektrumu da sıfır absorbans değeri ile sistemin renksiz olduğunu kanıtlamaktadır.



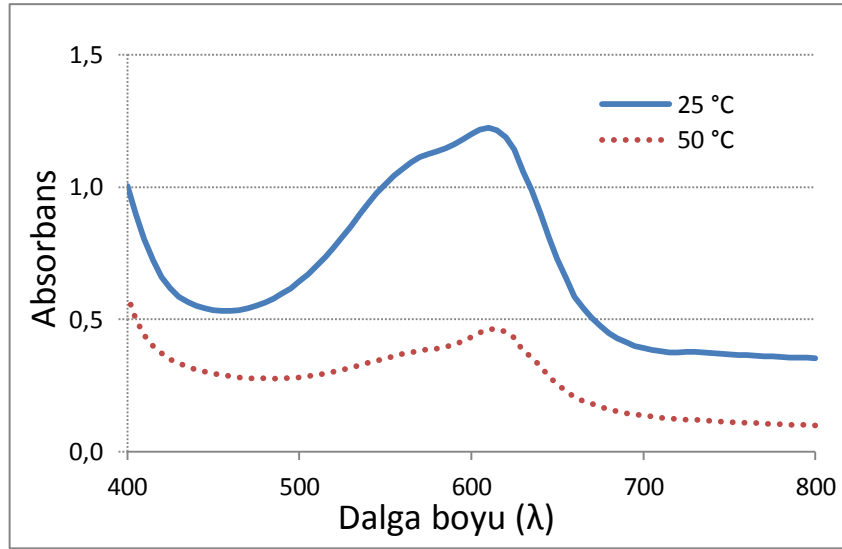
Şekil 4.18. Termokromik sistem 1'in 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu (Tözüm vd., 2018a)

Farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen P(MMA) duvarlı termokromik sistem 1 içeren mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı absorbans değerlerindeki değişimi gösteren görünür bölge spektrumları, Şekil 4.19-4.21'de verilmiştir. Şekil 4.18'de verilen 1:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllere ait görünür bölge spektrumu incelendiğinde 25 °C'de 525 nm ile 660 nm dalga boyu arasında belirgin bir absorbans gözlenmiştir. Mavi rengin görünür olduğu dalga boyu aralığı (575-600 nm) ise bu aralık içerisinde. Spektrumda görünür rengin mavi olduğu aralıkta absorpsiyonun ortaya çıkması mikrokapsüllerin mavi renkte olduğunu göstermektedir. Mikrokapsüller 25 °C'de 605 nm'de maksimum 2,97 absorbans değerine sahip iken, 50 °C'de 610 nm'de maksimum 1,85 absorbans değerine sahiptir. Sonuç olarak sıcaklığın artması ile mikrokapsüllerin absorbans değeri azalmıştır. Bu azalma dikkate alınarak mikrokapsüllerin koyu renklerini kaybedip soluk mavi renge dönüştükleri söylenebilmektedir.



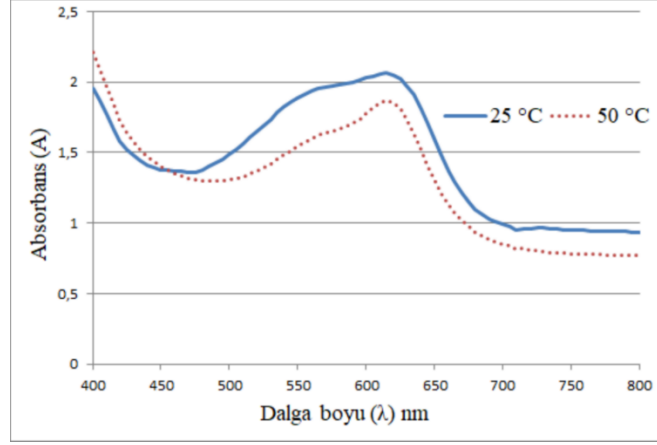
Şekil 4.19. P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu (Tözüm vd., 2018a)

Şekil 4.20'de 2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı absorbands değerlerindeki değişimi gösteren görünür bölge spektrumu verilmiştir. Şekile göre 25 °C'de alınmış spektrum incelendiğinde, 515 nm ile 650 nm dalga boyu arasında belirgin bir absorbands gözlenmiştir. 25 °C'de mikrokapsüller için 610 nm'de maksimum 1,22 absorbands değeri tespit edilirken, 50 °C'de 610 nm'de maksimum 0,45 absorbands değeri tespit edilmiştir. Spektrumda görünür rengin mavi olduğu aralıkta absorbsiyonun ortaya çıkması mikrokapsüllerin mavi renkte olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın artışı ile mikrokapsüllerin absorbsiyon değeri azalmıştır. Absorbans değerindeki bu azalma mavi renkteki mikrokapsüllerin sıcaklık artışı ile renginin solduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.20. P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu (Tözüm vd., 2018a)

4:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerine ait (Şekil 4.21) görünür bölge spektrumu incelendiğinde 25 °C'deki mikrokapsüllerin 525 nm ile 650 nm dalga boyu aralığında belirgin bir absorbansa sahip oldukları görülmüştür. Spektrumda görünür rengin mavi olduğu aralıkta absorpsiyonun ortaya çıkması mikrokapsüllerin mavi renkte olduğunu göstermektedir. 610 nm dalga boyunda 25 °C'de maksimum 2,05 absorbans değerine sahip olan mikrokapsüllerin 50 °C'de maksimum 1,77 absorbans değerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Sonuç olarak sıcaklığın artması ile mikrokapsüllere ait absorpsiyon değeri azalmıştır. Sıcaklık artışı ile azalan absorbans değeri mavi renkteki mikrokapsüllerin renginin açıldığının göstergesidir.



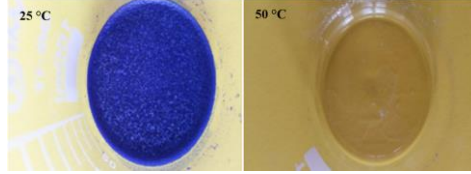
Şekil 4.21. P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu (Tözüm vd., 2018a)

1:1, 2:1 ve 4:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA) duvarlı termokromik sistem 1 içeren P(MMA)/TS1-1, P(MMA)/TS1-2 ve P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı görünür bölge spektrumları birlikte değerlendirildiğinde, artan sıcaklığa bağlı olarak mikrokapsüllerin absorbans değerlerinin azaldığı görülmüştür. 25 °C'deki mikrokapsüllerde elde edilen maksimum absorbans ile 50 °C'deki mikrokapsüllerde elde edilen maksimum absorbans değerleri arasındaki fark artan duvar oranı ile ilişkili olarak P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllerde 1,12 değeri ile en yüksek iken P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerde 0,28 değeri ile en düşük bulunmuştur. Absorbans farkının yüksek olması sıcak ve soğuk haldeki mikrokapsüller arasındaki renk farkının belirginleştiğini göstermektedir. Dolayısıyla mikrokapsüllerde sıcaklığa bağlı renk değişimi duvar monomer oranı azaldıkça belirginleşmiştir.

4.1.1.8. Renkli fotoğraf analiz sonuçları

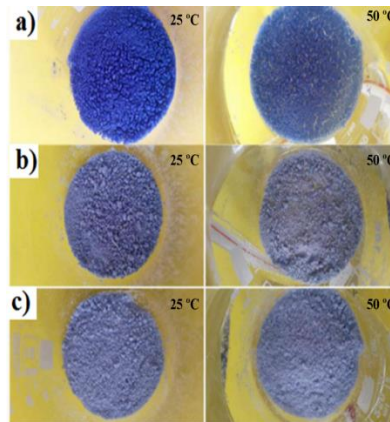
Mikrokapsülasyonda çekirdek maddeyi oluşturan termokromik sistem ve mikrokapsüllenmiş termokromik sistemlerin sıcaklığa bağlı gösterdikleri renk değişimleri farklı sıcaklıkta alınan fotoğraf görüntüleri ile belirlenmiştir. Görüntüler termokromik sistemin aktivasyon sıcaklığının altında (25 °C) ve üzerindeki (50 °C) sıcaklıklarda olmak üzere iki farklı sıcaklıkta alınmıştır. Şekil 4.22'de KVL, BFA geliştirici ve TD çözücünden oluşan TS1'in farklı sıcaklıklarda

alınan fotoğraf görüntüleri verilmiştir. Termokromik sistem aktivasyon sıcaklığının altında bir sıcaklıkta katı formda ve mavi renktedir. Aktivasyon sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta sistem tamamen sıvı forma geçip şeffaf/renksiz forma dönüşmüştür.



Şekil 4.22. TS1'in aktivasyon sıcaklığının altındaki (soldaki) ve üzerindeki (sağdaki) görüntüsü (Tözüm vd., 2018a)

P(MMA) duvarlı TS1 içeren P(MMA)/TS1-1, P(MMA)/TS1-2 ve P(MMA)/TS1-3 olarak adlandırılan mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C sıcaklıklarda alınan görüntüleri Şekil 4.23'te verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, aktivasyon sıcaklığının üzerinde mikrokapsüllerin renginde tamamen kaybolma gerçekleşmese de renklerinde bir açılma olduğu gözlenmiştir. En belirgin renk değişiminin ise 1:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllerde elde edildiği görülmüştür. Kapsül duvar materyal miktarının oranı arttıkça mikrokapsüllerin sıcaklıkla gösterdikleri renk değişimi azalmıştır. Bu azalışın çekirdek maddeyi saran duvarın kalınlaşmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



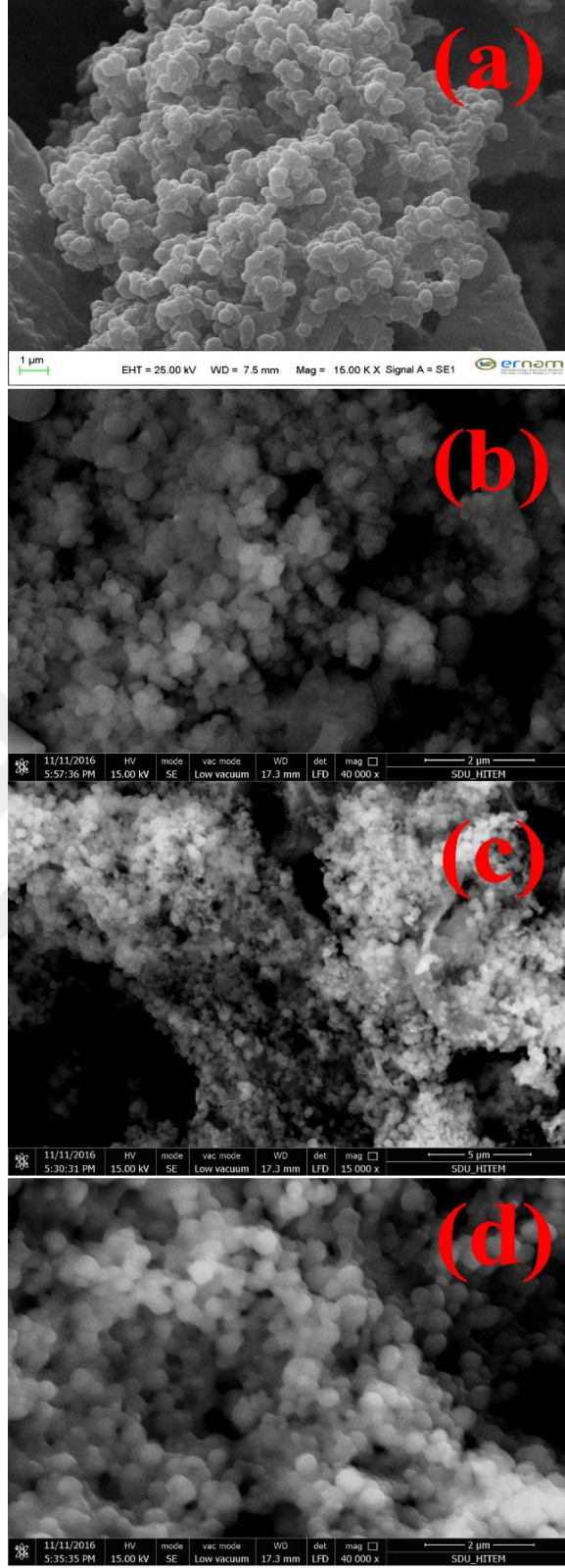
Şekil 4.23. a) P(MMA)/TS1-1 b) P(MMA)/TS1-2 c) P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının altındaki (soldaki) ve üzerindeki (sağdaki) görüntüsü (Tözüm vd., 2018a)

4.1.2. Termokromik sistem 1 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı mikrokapsüllerin karakterizasyonu

Farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen termokromik sistem 1 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı mikrokapsüllere ait SEM, parçacık boyutu ve dağılımı, FT-IR, TG, DSC, T-history, UV absorpsiyon, renkli fotoğraf analizleri sonuçları bu bölümde verilmiştir.

4.1.2.1. SEM analiz sonuçları

Termokromik sistem 1 içeren P(MMA-ko-MA) duvarlı, duvar/çekirdek oranları 0,5:1, 1:1, 2:1 ve 4:1 kullanılarak üretilen mikrokapsüllere ait SEM görüntüleri Şekil 4.24'te verilmiştir. SEM görüntülerine göre, küresel morfolojiye sahip mikrokapsül üretiminin gerçekleştiği, mikrokapsüllerin nano boyutta ve homojen dağılım sergileyen parçacık boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Duvar/çekirdek oranının ise mikrokapsüllerin morfolojisi ve dağılımı üzerine önemli bir etkisi olmamıştır.

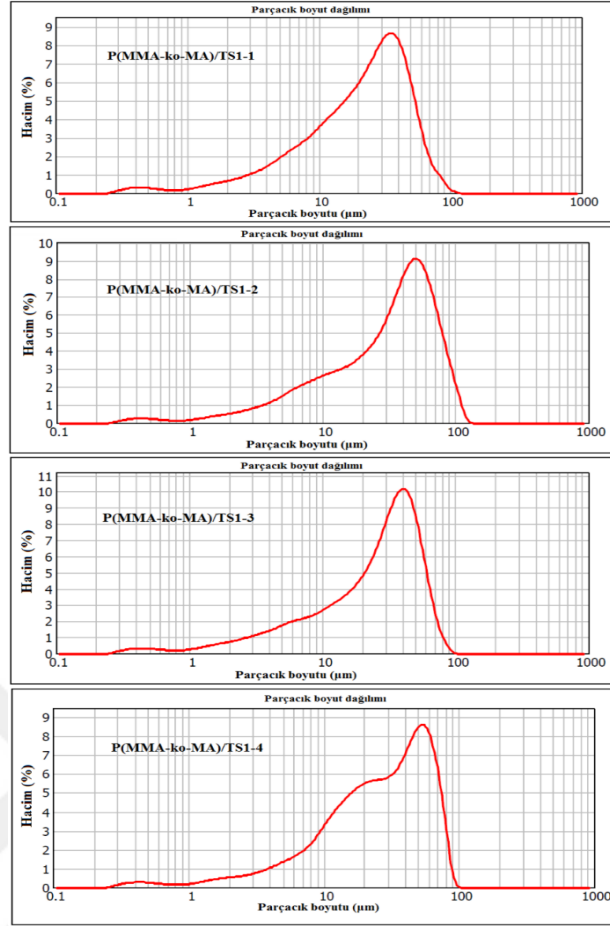


Şekil 4.24. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 (a), P(MMA-ko-MA)/TS1-2 (b), P(MMA-ko-MA)/TS1-3 (c), P(MMA-ko-MA)/TS1-4 (d) mikrokapsüllere ait SEM görüntüsü

4.1.2.2. Parçacık boyutu analiz sonuçları

P(MMA-ko-MA)/TS1-1, P(MMA-ko-MA)/TS1-2, P(MMA-ko-MA)/TS1-3 ve P(MMA-ko-MA)/TS1-4 kodları ile verilen ve sırasıyla 0,5:1, 1:1, 2:1 ve 4:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı TS1 çekirdekli mikrokapsüllere ait parçacık boyut dağılım diyagramları, Şekil 4.25'te verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, mikrokapsüllerin sırasıyla 23,24 µm, 34,60 µm, 28,01 µm ve 27,56 µm ortalama parçacık boyutuna sahip oldukları belirlenmiştir. Ağırlıklı parçacık boyutu dağılım aralığı ise P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüller için 4,69-50,91 µm, P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüller için 5,68-73,26 µm, P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsüller için 4,44-54,67 µm, P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüller için 5,90-64,15 µm olarak belirlenmiştir (Tözüm vd., 2018a).

Parçacık boyutu analiz sonuçlarından en yüksek parçacık boyutunun 1:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-2 mikrokapsüllerinde elde edildiği görülmektedir. Parçacık boyut sıralamasında P(MMA)/TS1-2 mikrokapsülleri P(MMA)/TS1-3 ve P(MMA)/TS1-4 mikrokapsülleri takip ederken, en düşük parçacık boyutu duvar oranı en düşük olan P(MMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinde elde edilmiştir. Artan duvar materyal miktarının, mikrokapsüllerin parçacık boyutuna önemli bir etkisi olmamıştır. Mikrokapsüllerin mevcut karıştırma şartlarında hem ortalama parçacık boyutu hem de boyut dağılımları açısından kumaş uygulamaları için uygun olduğu belirlenmiştir. Ancak, mikrokapsüllerin kümeleşme eğilimlerinden dolayı kumaşlara uygulama öncesi homojenleştirici bir sistem ile yüksek karıştırma hızında sulu ortamda homojen bir şekilde dağıtılması gerekmektedir.



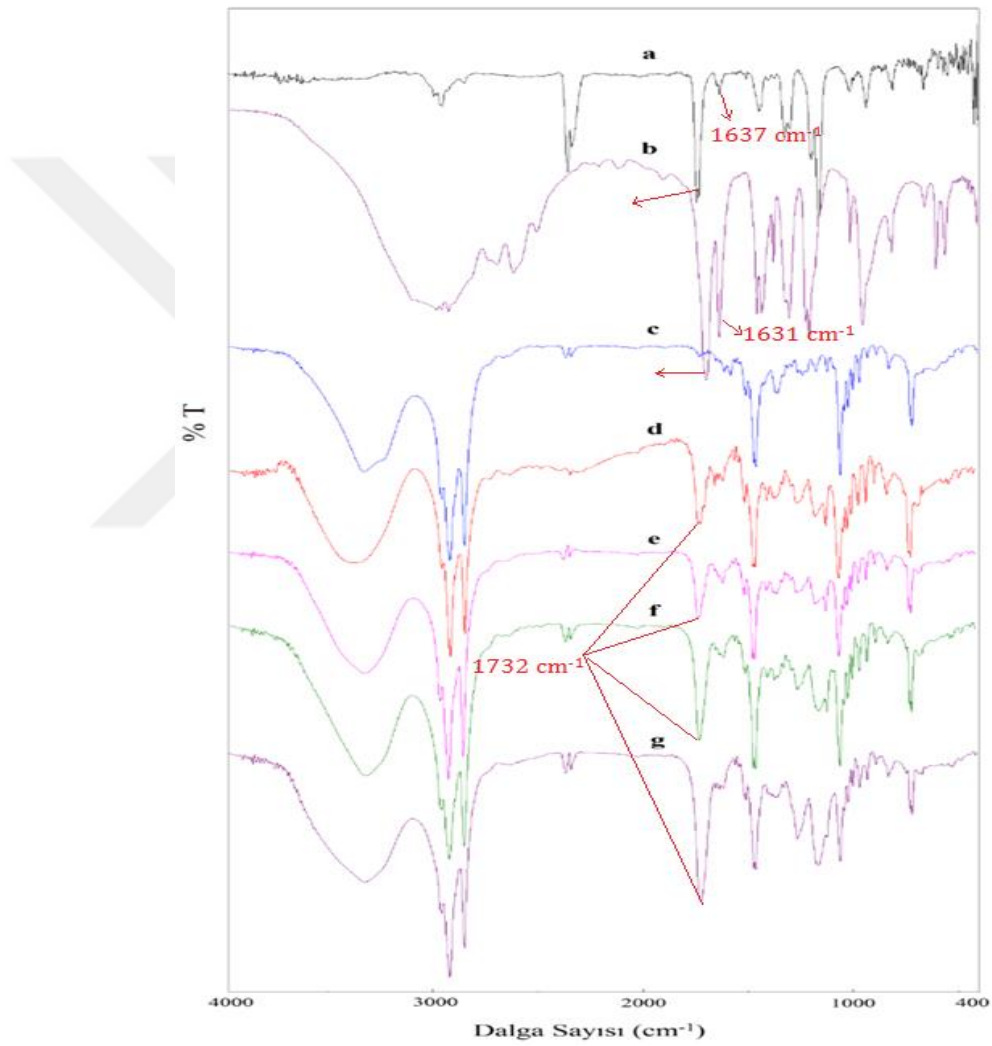
Şekil 4.25. P(MMA-ko-MA)/TS1-1, P(MMA-ko-MA)/TS1-2, P(MMA-ko-MA)/TS1-3 ve P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllere ait parçacık boyut dağılım diyagramı (Tözüm vd., 2018a)

4.1.2.3. FT-IR analiz sonuçları

Şekil 4.26'da dört farklı duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı termokromik sistem 1 çekirdekli P(MMA-ko-MA)/TS1-1, P(MMA-ko-MA)/TS1-2, P(MMA-ko-MA)/TS1-3 ve P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda mikrokapsül ve çıkış maddelerine ait karakteristik pikler ise Çizelge 4.5'te özet olarak verilmiştir. FT-IR sonuçlarına göre mikrokapsüllerin spektrumunda yaklaşık 2958 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} dalga boylarında görünen pikler termokromik sistemdeki tetradekanol çözüsüne ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. Bu pikler mikrokapsül yapısındaki termokromik sistemin varlığını kanıtlamaktadır. Benzer şekilde TS1'e ait spektrumda 1464 cm^{-1} ve 1472 cm^{-1}

¹'de görülen C-H gerilme pikleri de tetradekanol çözücünden kaynaklanan piklerdir. Bu pikler mikrokapsüllerin spektrumunda da aynı dalga boylarında görülmektedir. 3600-3200 cm⁻¹ aralığında ortaya çıkan yayvan band mikrokapsül duvar polimer yapısına ilave edilen MA monomerindeki karboksilik asit grubu ile tetradekanol ve Bisfenol-A'ya ait -OH gruplarına ait gerilme bandı olup üst üste çakışmıştır. Termokromik sistem soğuk halde iken Bisfenol-A ile lakton boya etkileşime girmekte ve boyanın yapısındaki halka açılarak karboksilat anyonu oluşmaktadır. Termokromik sisteme ait spektrumda 1584 cm⁻¹ ve 1542 cm⁻¹'de ortaya çıkan pikler oluşan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme piklerini temsil ederken 1426 cm⁻¹ ve 1374-1362 cm⁻¹'de ortaya çıkan pikler karboksilat grubundaki simetrik gerilme piklerini temsil etmekte olup halka açılmasını kanıtlamaktadır. Asimetrik gerilme pikleri P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerde 1582 cm⁻¹ ve 1544 cm⁻¹'te, P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüllerde 1542 cm⁻¹'de, P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsüllerde 1580 cm⁻¹ ve 1542 cm⁻¹'de, P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerde 1542 cm⁻¹'de ortaya çıkarak halka açılımını ispatlamıştır. Simetrik gerilme pikleri ise P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerde 1375-1360 cm⁻¹, P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüllerde 1374-1362 cm⁻¹, P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsüllerde 1374-1360 cm⁻¹'de, P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerde 1374-1362 cm⁻¹'de ortaya çıkarak halka açılımını ispatlamıştır (Hajzeri vd., 2013; Hajzeri vd., 2015; Raditoiu vd., 2016; Panak vd., 2017b). Termokromik sistemin spektrumunda 1064 cm⁻¹ dalga boyunda ortaya çıkan C-O gerilme piki mikrokapsüllerin spektrumunda yaklaşık 1062 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır. Termokromik sisteme ait spektrumda 730 cm⁻¹ ve 720 cm⁻¹'deki ikili pik tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleri olup P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerde 729 cm⁻¹ ve 721 cm⁻¹, P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüllerde 730 cm⁻¹ ve 722 cm⁻¹, P(MMA-ko-MA)/TS1-3 ve P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerde 730 cm⁻¹ ve 720 cm⁻¹'de görülmektedir (Panak vd., 2017b). 1741 cm⁻¹'de metil metakrilat monomerinin yapısına ait olan karbonil piki (C=O) P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerde 1735 cm⁻¹, P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüllerde 1734 cm⁻¹, P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsüllerde 1732 cm⁻¹, P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerde 1726 cm⁻¹'de görülerek mikrokapsüllerin yapısında

metilmetakrilat monomerinin varlığını kanıtlamaktadır. MMA monomerine ait spektrumda 1637 cm^{-1} ve MA monomerine ait spektrumda 1631 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler C=C gerilmesine ait olup mikrokapsüllere ait spektrumlarda bu pikler ortaya çıkmamıştır. Bu bulgu, MA ve MMA monomerleri arasındaki katılma polimerizasyonu sırasında çift bağların açılmasının ve monomerler arasındaki polimerleşme reaksiyonlarının göstergesidir (Alay vd., 2011; Alkan vd., 2015; Alay Aksoy vd., 2017).



Şekil 4.26. P(MMA-ko-MA) duvarlı, TS1 çekirdekli mikrokapsüller ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrumları (a: MMA; b: MA; c: TS1; d: P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsül, e: P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsül, f: P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsül, g: P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsül) (Tözüm vd., 2018a)

Çizelge 4.5. TS1 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri

Maddeler	FT-IR spektrum bandları
Metil metakrilat (MMA) monomeri	- Esterlerde 1735 cm^{-1} ile 1750 cm^{-1} arasındaki pikler karbonil grubuna ait olup 1741 cm^{-1}deki pik MMA monomerinin karbonil grubuna ait gerilme pikidir. 1100-1300 cm^{-1} arasındaki pikler ester yapısındaki -C-O- gerilme titreşimine aittir. 1637 cm^{-1}deki küçük pik monomerdeki C=C pikidir.
Metakrilik asit (MA) monomeri	- Yaklaşık 3000 cm^{-1}'de ortaya çıkan geniş band karboksilik asidin yapısındaki H-bağı -OH gerilmesine aittir. 1698 cm^{-1}deki pik monomerin yapısındaki karboksilik asit grubunun karbonil pikidir. 1631 cm^{-1}deki pik monomerin yapısındaki C=C gerilmesine ait piktir. 1440 cm^{-1}deki karboksilik asidin -OH eğilme pikidir. 1307 ve 1211 cm^{-1}deki pikler karboksilik asitteki -C-O- gerilme pikidir. 944 cm^{-1}deki pik karboksilik asit grubuna ait -OH eğilme pikidir.
Termokromik sistem 1 (TS1)	2956 cm^{-1}, 2918 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler tetradekanole ait C-H gerilme pikleridir. 1472 cm^{-1} ve 1464 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler tetradekanole ait C-H eğilme pikleridir. 1584 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetric gerilme pikleridir. 1426 cm^{-1} ve 1374 cm^{-1}-1362 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetric gerilme pikleridir. 728 cm^{-1} ve 722 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleridir.
P(MMA-ko-MA)/TS1-1	3400-3600 cm^{-1} aralığında ortaya çıkan band karboksilik asit grubuna ait -OH gerilme pikidir. 2959 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. 1735 cm^{-1} MMA ve MA monomerlerindeki karbonil (C=O) piklerinin birleşimi ile ortaya çıkan pikidir. 1473 cm^{-1} ve 1464 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme pikleridir. 1263 cm^{-1}, 1177 cm^{-1} ve 1063 cm^{-1} -C-O- gerilme pikleridir. 1582 cm^{-1} ve 1544 cm^{-1} boya molekülünün halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubu asimetric gerilme pikleridir. 1375 cm^{-1}-1360 cm^{-1} halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubu simetric gerilme pikleridir. 729 cm^{-1} ve 721 cm^{-1} tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleridir.

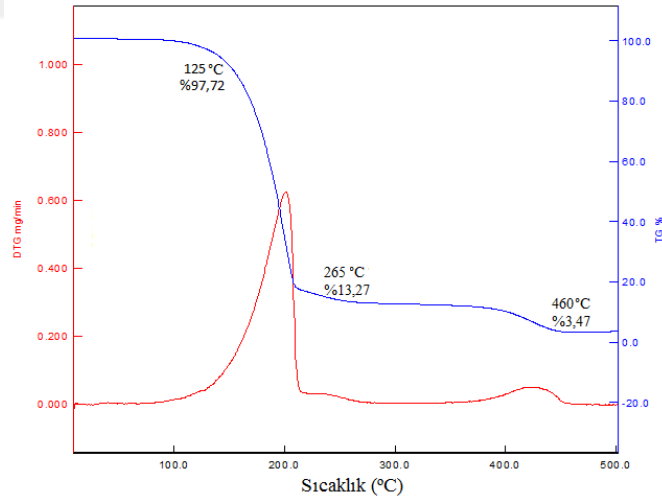
Çizelge 4.5. TS1 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)

Maddeler	FT-IR spektrum bandları
P(MMA-ko-MA)/TS1-2	• 3400-3600 cm^{-1} aralığında ortaya çıkan band karboksilik asit grubuna ait -OH gerilme pikidir. • 2958 cm^{-1}, 2918 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. • 1734 cm^{-1} MMA ve MA monomerlerindeki karbonil (C=O) piklerinin birleşimi ile ortaya çıkan piktir. • 1474 cm^{-1} ve 1464 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme pikleridir. • 1262 cm^{-1}, 1124 cm^{-1} ve 1062 cm^{-1} -C-O- gerilme pikleridir. • 1542 cm^{-1} boya molekülünün halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubu asimetric gerilme pikleridir. • 1374 cm^{-1}-1362 cm^{-1} halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubu simetric gerilme pikleridir. • 730 cm^{-1} ve 722 cm^{-1} tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleridir.
P(MMA-ko-MA)/TS1-3	• 3400-3600 cm^{-1} aralığında ortaya çıkan band karboksilik asit grubuna ait -OH gerilme pikleridir. • 2958 cm^{-1}, 2918 cm^{-1} ve 2848 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. • 1732 cm^{-1} MMA ve MA monomerlerindeki karbonil (C=O) piklerinin birleşimi ile ortaya çıkan piktir. • 1472 cm^{-1} ve 1464 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme pikleridir. • 1264 cm^{-1}, 1164 cm^{-1} ve 1062 cm^{-1} -C-O- gerilme pikleridir. • 1580 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} boya molekülünün halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubu asimetric gerilme pikleridir. • 1374 cm^{-1}-1360 cm^{-1} halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubu simetric gerilme pikleridir. • 730 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleridir.
P(MMA-ko-MA)/TS1-4	• 3400-3600 cm^{-1} aralığında ortaya çıkan band karboksilik asit grubuna ait -OH gerilme pikleridir. • 2958 cm^{-1}, 2918 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. • 1726 cm^{-1} MMA ve MA monomerlerindeki karbonil (C=O) piklerinin birleşimi ile ortaya çıkan piktir. • 1472 cm^{-1} ve 1464 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme pikleridir. • 1266 cm^{-1}, 1166 cm^{-1} ve 1062 cm^{-1} -C-O- gerilme pikleridir. • 1542 cm^{-1} boya molekülünün halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubu asimetric gerilme pikidir. • 1374 cm^{-1}-1362 cm^{-1} halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubu simetric gerilme pikleridir. • 730 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleridir.

4.1.2.4. TG analiz sonuçları

Çalışma kapsamında üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı TS1 çekirdekli mikrokapsüllerin termal dayanımlarının belirlenmesi için 0,5:1 ve 4:1

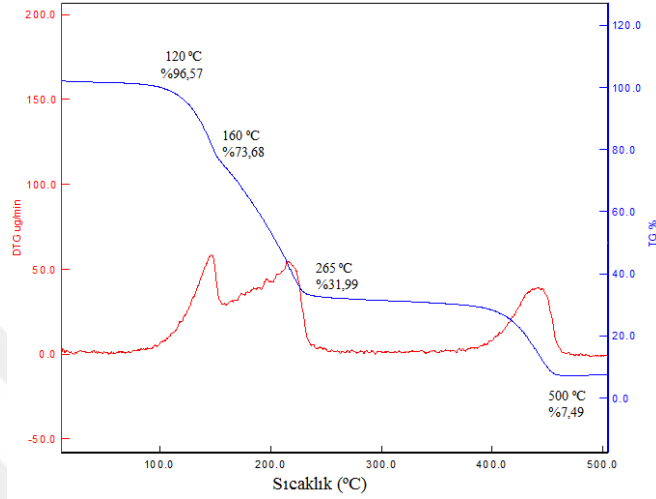
duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-1 ve P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüller seçilmiştir. Böylece duvar materyal miktarının mikrokapsüllerin termal dayanıma etkisi belirlenmiştir. TG analizi sonucunda mikrokapsüllerin ısıl bozunma basamakları ve kütle kaybı değerleri ölçülmüştür. Analiz için duvar oranı en yüksek ve en düşük olan mikrokapsüller seçilmiş olup, artan duvar monomer miktarının kapsüllerin termal dayanımı üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de sırasıyla 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüller ve 4:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerin TG eğrileri verilmiştir. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllere ait TG eğrisine (Şekil 4.27) göre mikrokapsüller iki basamaklı bozunma göstermişlerdir. İlk bozunma 125 °C’de başlayıp 265 °C’de sona ermiştir. Bu basamakta kaybedilen kütle değeri %84,45 olup termokromik sistemdeki 1-tetradekanolün buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Termogramda gözlenen ikinci kütle kaybı mikrokapsül duvar materyalinin termal parçalanmasının sonucu ortaya çıkmış olup, 265-460 °C sıcaklık aralığında %9,8 kütle kaybı ile sonuçlanmıştır.



Şekil 4.27. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerin TG termogramı

Şekil 4.28’de verilen 4:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerine ait TG analiz sonucuna göre, mikrokapsül yapısı üç basamaklı bozunmaya maruz kalmıştır. Yaklaşık 120 °C’de başlayan kütle kaybı yapıdaki termokromik sistemin bir bileşeni olan 1-tetradekanole aittir. Bu

basamaktaki kütle kaybı yaklaşık %22,89'dur. 160-265 °C ve 265-500 °C sıcaklık aralıklarında başlayan kütle kayıpları ise mikrokapsül duvar yapısına aittir. Mikrokapsüllerin her bir basamakta gösterdikleri kütle kayıpları sırasıyla %41,69 ve %24,5 olarak belirlenmiştir. 500 °C sonunda mikrokapsül kütlelerinin yaklaşık %8'inin kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.28. P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerin TG termogramı

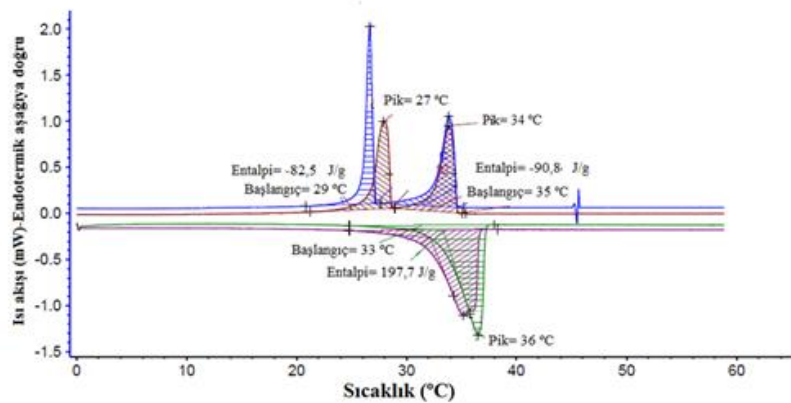
Çizelge 4.6'da 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-1 ve 4:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerin TG analizinden elde edilen veriler verilmiştir. Veriler birlikte değerlendirildiğinde P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsülün kütle kaybı iki basamakta gerçekleşirken, P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerin üç basamakta gerçekleşmiştir. İlk basamakta mikrokapsüllerde kütle kaybının başladığı sıcaklık aralığı termokromik sistemde kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık aralığına denk gelmektedir. Yani kapsüllerde birinci basamakta gerçekleşen kütle kaybı termokromik sistemdeki 1-tetradekanolün gaz fazına geçerek buharlaşmasına bağlanmaktadır. 265 °C'ye kadar kaybedilen kütle miktarı P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüller için %84,12 iken P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüller için %64,58'dir. Sonuç olarak mikrokapsüllerde artan duvar monomer oranı termal direnci olumlu yönde etkilemiştir. Ancak çalışmada düşük duvar madde oranı ile üretilen mikrokapsüllerin de tekstil uygulamaları için yeterli termal dayanıklılığa sahip oldukları görülmektedir.

Çizelge 4.6. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 ve P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllere ait TG verileri

Mikrokapsül	Bozunma Sıcaklık Aralığı (°C)		% Ağırlık Kaybı
P(MMA-ko-MA)/TS1-1	125-265	(Basamak 1)	84,45
	265-460	(Basamak 2)	9,8
P(MMA-ko-MA)/TS1-4	120-160	(Basamak 1)	22,89
	160-265	(Basamak 2)	41,69
	265-500	(Basamak 3)	24,5

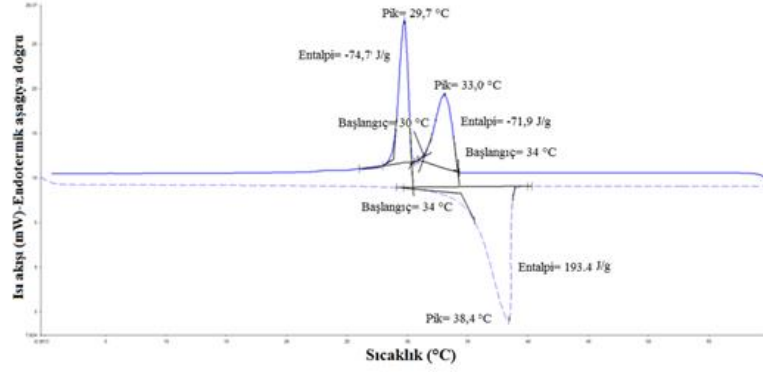
4.1.2.5. DSC analiz sonuçları

0,5:1, 1:1, 2:1 ve 4:1 olmak üzere dört farklı duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı TS1 içeren P(MMA-ko-MA)/TS1-1, P(MMA-ko-MA)/TS1-2, P(MMA-ko-MA)/TS1-3 ve P(MMA-ko-MA)/TS1-4 olarak adlandırılan mikrokapsüllere ait DSC grafikleri sırasıyla Şekil 4.29-4.32’de verilmiştir. Şekil 4.29’da verilen P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerine ait DSC grafiğine göre mikrokapsüller 33,0 °C’de 197,7 j/g ısı depolamaktadır. Sıvı-katı ve katı-katı faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 35,0 °C ve 29,0 °C olup, sıvı-katı ve katı-katı faz geçişi için entalpi değerleri sırasıyla -90,8 j/g ve -82,5 j/g’dir.



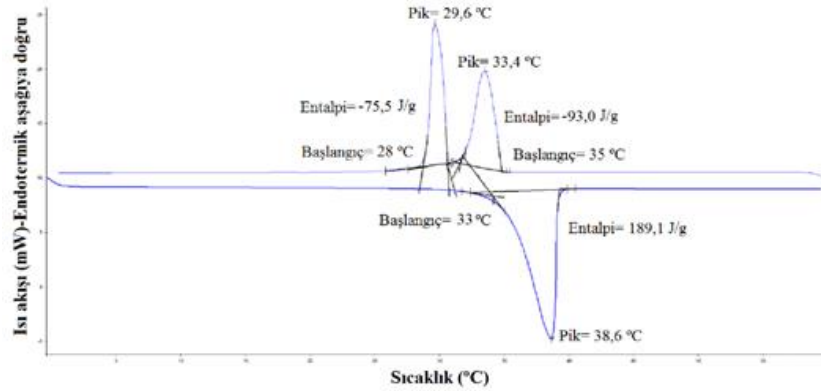
Şekil 4.29. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllere ait DSC grafiği

P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüllerine ait DSC grafiği (Şekil 4.30) incelendiğinde mikrokapsüllerin 34,0 °C erime sıcaklığında 193,4 j/g ısı depolama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Mikrokapsüllerin sıvı-katı ve katı-katı faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 34,0 °C ve 30,0 °C olup, katılaşıma entalpileri sırasıyla -71,9 j/g ve -74,7 j/g'dır.



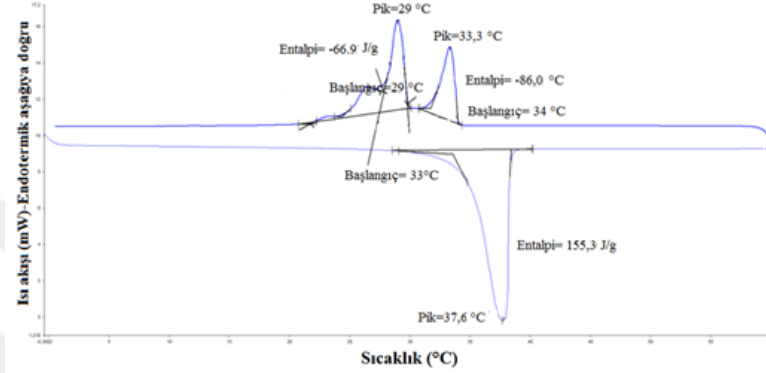
Şekil 4.30. P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüllere ait DSC grafiği (Tözüm vd., 2018a)

Şekil 4.31’de verilen P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsüllerine ait DSC grafiği incelendiğinde, mikrokapsüllerin erime sıcaklığının 33,0 °C iken, soğutulduğunda ortaya çıkan sıvı-katı ve katı-katı geçiş sıcaklıklarının sırasıyla 35,0 °C ve 28,0 °C olarak ölçülmüştür. Mikrokapsüller erime sırasında 189,1 j/g ısı enerjisi depolarken, sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri sırasında sırasıyla -93,0 j/g ve -75,5 j/g ısı yaymaktadırlar.



Şekil 4.31. P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsüllere ait DSC grafiği (Tözüm vd., 2018a)

Şekil 4.32’de verilen DSC eğrisi incelendiğinde, P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerin 33,0 °C erime sıcaklığında 155,3 j/g ısı depolama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Mikrokapsüllerin sıvı-katı ve katı-katı faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 34,0 °C ve 29,0 °C olup, kristallenme entalpileri sırasıyla -86,0 j/g ve -66,9 j/g’dir.



Şekil 4.32. P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllere ait DSC grafiği (Tözüm vd., 2018)

Duvar/çekirdek madde oranları 0,5:1, 1:1, 2:1 ve 4:1 kullanılarak üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı TS1 içeren P(MMA-ko-MA)/TS1-1, P(MMA-ko-MA)/TS1-2, P(MMA-ko-MA)/TS1-3 ve P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllere ait DSC grafiklerinden alınan entalpi ve faz değişim sıcaklık değerleri özet halinde Çizelge 4.7’de verilmiştir. DSC sonuçlarına göre, mikrokapsüller için ölçülen faz değişim sıcaklıklarının termokromik sisteme ait faz değişim sıcaklıklarına yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca, mikrokapsüllerin entalpi değerlerinin oldukça yüksek olduğu da görülmektedir. En yüksek entalpi değeri en az duvar madde (0,5:1 duvar/çekirdek oranında) kullanılarak üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüller için elde edilirken, en düşük entalpi değeri en fazla duvar madde miktarı (4:1 duvar/çekirdek oranında) kullanılarak üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüller için ölçülmüştür. Beklenildiği gibi toplam mikrokapsül ağırlığı içinde duvar materyal oranı arttığında mikrokapsüllerin entalpi değerleri azalmıştır. DSC sonuçları, literatürdeki farklı duvar ve farklı üç bileşenden oluşan termokromik sistem çekirdekli

mikrokapsüllerin DSC bulguları ile karşılaştırıldığında, özellikle 0,5:1, 1:1 ve 2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-1, P(MMA-ko-MA)/TS1-2 P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsüllerin çok yüksek ısı depolama kapasitesine sahip oldukları sonucuna ulaşılmıştır. Geng ve arkadaşlarının KVL, BFA ve TD'den oluşan bir termokromik sistemi in-situ polimerizasyon yöntemi ile melamin formaldehit duvar içerisine kapsüllediği bir çalışmada termokromik sistemin erime entalpisi 245,4 j/g, mikrokapsüllenmiş termokromik sistemin entalpi değeri ise maksimum 167,1 j/g olarak belirlenmiştir (Geng vd., 2018a). Geng ve arkadaşlarının aynı termokromik sistemi metillenmiş bir melamin formaldehit duvar içerisine kapsülledikleri başka bir çalışmada mikrokapsüllerin 165,9 j/g ısı depolama kapasitesine sahip oldukları tespit edilmiştir (Geng vd., 2018b). Hu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada çok fonksiyonlu bir odun materyali geliştirmek için kullanılan termokromik özellikli ticari mikrokapsüllerin erime ve kristallenme entalpileri sırasıyla 94,8 j/g ve 91,0 j/g'dır (Hu vd., 2016). Wu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada kompleks koaservasyon yöntemi ile kapsüllenen floran boya, propan bir geliştirici ve 1-hekzadekanolden oluşan bir termokromik sistem yaklaşık 81 j/g ısı depolama kapasitesine sahiptir (Wu vd., 2017).

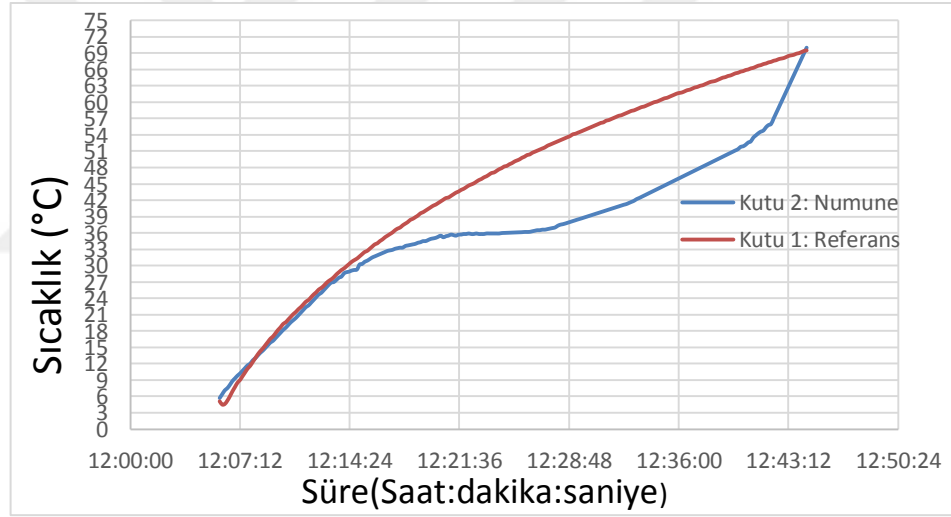
Çizelge 4.7. P(MMA-ko-MA) duvarlı termokromik sistem 1 içeren mikrokapsüllere ait DSC eğrilerinden alınan ısıl özellikler

Mikrokapsüller	Erime Entalpisi (j/g)	Katı-Katı ve Katı-Sıvı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı geçişi için entalpi (j/g)	Katı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Katı-Katı Geçişi için Entalpi (j/g)
P(MMA-ko-MA)/TS1-1	197,7	33,0	35,0	-90,8	29,0	82,5
P(MMA-ko-MA)/TS1-2	193,4	34,0	34,0	-71,9	30,0	-74,7
P(MMA-ko-MA)/TS1-3	189,1	33,0	35,0	-93,0	28,0	-75,5
P(MMA-ko-MA)/TS1-4	155,3	33,0	34,0	-86,0	29,0	-66,9

4.1.2.6. T-history analiz sonuçları

Duvar/çekirdek madde miktarları 0,5:1, 1:1, 2:1 ve 4:1 oranları kullanılarak üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı TS1 içeren P(MMA-ko-MA)/TS1-1, P(MMA-ko-

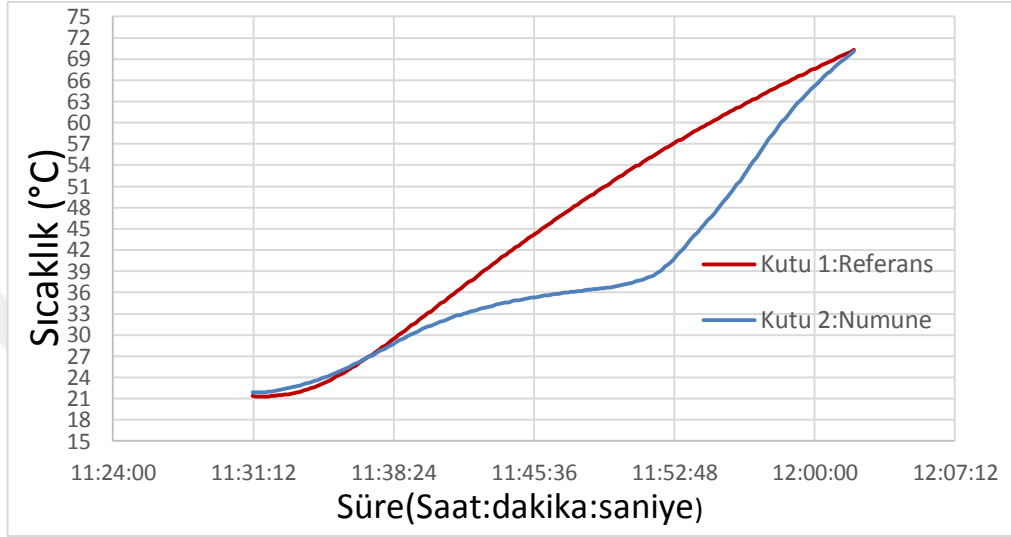
MA)/TS1-2, P(MMA-ko-MA)/TS1-3 ve P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllere ait T-history ölçüm sonuçları sırasıyla Şekil 4.33-4.36'da verilmiştir. Şekil 4.33'de verilen 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllere ait sıcaklık değişim eğrileri izlendiğinde, saat 12:12 itibari ile numune ve referans mikrokapsül yüzey sıcaklıkları arasında fark oluşmaya başlamakta ve saat 12:43 itibari ile başlangıçtaki sıcaklık farkı değerine yaklaşmıştır. Bu süre aralığında yaklaşık 31 dakika boyunca numune kapsül yüzey sıcaklığı referans kapsül yüzey sıcaklığından maksimum 16,6 °C ile minimum 0,2 °C daha düşük olarak tespit edilmiştir. Kapsül yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkının başladığı sıcaklık derecesi yaklaşık 26,8 °C'dir ve özellikle 32,1 °C-37 °C aralığında yani mikrokapsüllerin ısı depoladığı sıcaklık aralığında belirgin bir sıcaklık farkı ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.33. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği

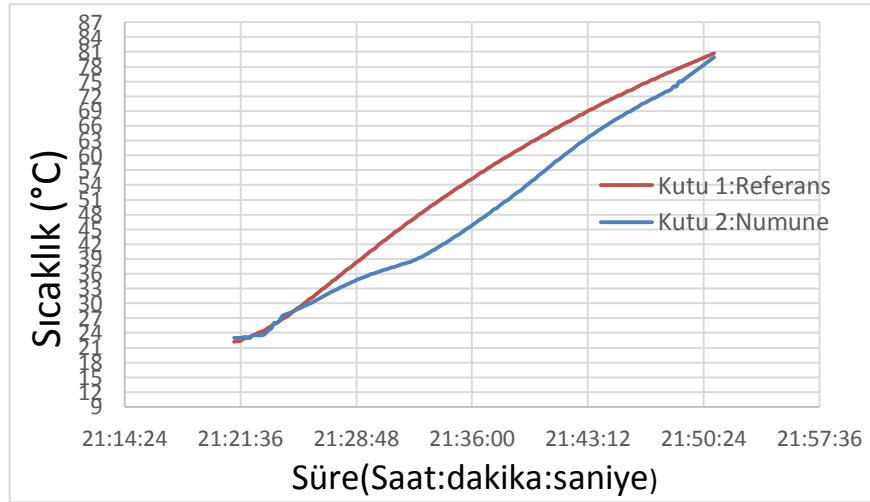
Şekil 4.34'de verilen 1:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüllerin T-history ölçüm sonucu elde edilen zamana bağlı sıcaklık değişim eğrileri incelendiğinde saat 11:37 itibari ile numune ve referans mikrokapsül yüzey sıcaklıkları arasında fark oluşmaya başlamış ve saat 12:01 itibari ile bu fark kapanmıştır. Bu süre aralığında yaklaşık 24 dakika boyunca numune kapsül yüzey sıcaklığı referans kapsül yüzey sıcaklığından maksimum 16,9 °C ile minimum 0,2 °C daha düşük olarak tespit edilmiştir. Kapsül yüzeyleri

arasındaki sıcaklık farkının başladığı sıcaklık derecesi yaklaşık 28,5 °C'dir. Özellikle 32,2 °C-39 °C arasında belirgin bir sıcaklık farkı ortaya çıkmış olup, bu sıcaklık aralığı mikrokapsüllerin erime sıcaklık aralığına karşılık gelmektedir. Bu bulgu, mikrokapsüllerin yapısındaki tetradekanolün erimesi sırasında soğurulan ısıdan kaynaklanan sıcaklık farkını ortaya koymaktadır.



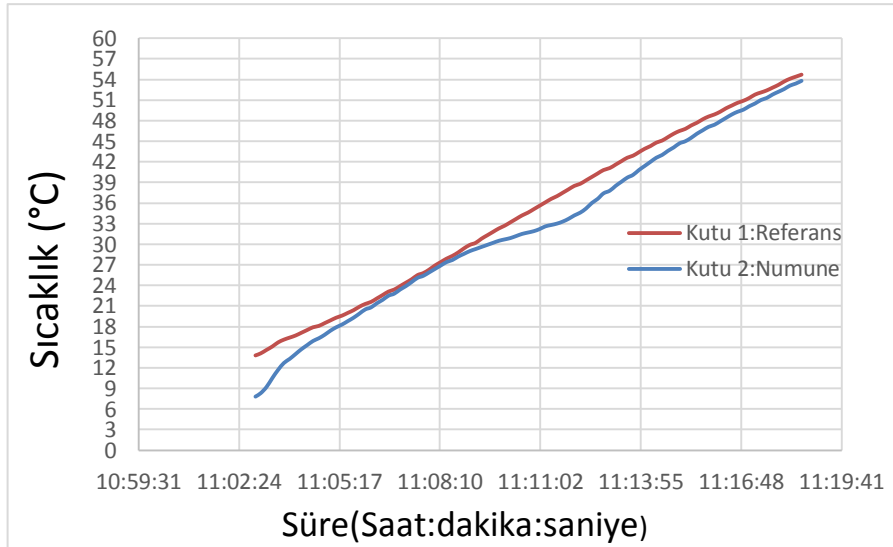
Şekil 4.34. P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği

Şekil 4.35'de 2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsüllerin T-history ölçüm sonuçları verilmiştir. Sıcaklık değişim eğrileri incelendiğinde, saat 21:25 itibari ile numune ve referans mikrokapsül yüzey sıcaklıkları arasında fark oluşmaya başlamakta ve saat 21:51 itibari ile bu fark kapanmaktadır. Bu süre aralığında yaklaşık 26 dakika boyunca numune kapsül yüzey sıcaklığı referans kapsül yüzey sıcaklığından maksimum 9,6 °C ile minimum 0,1 °C daha düşük olarak tespit edilmiştir. Kapsül yüzeyleri arasında belirlenen sıcaklık farkının başladığı sıcaklık derecesi yaklaşık 28,6 °C olup, fark kapsüllerin ısı depolamaya sıcaklık aralığına karşılık gelen 34,8 °C-39,4 °C aralığında belirgin bir şekilde izlenmektedir.



Şekil 4.35. P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği

Şekil 4.36'da verilen 4:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllere ait sıcaklık değişim eğrileri izlendiğinde, saat 11:08 itibari ile numune ve referans mikrokapsül yüzey sıcaklıkları arasında fark oluşmaya başlamıştır. Saat 11:18 itibari ile sıcaklık farkı başlangıçtaki değere yaklaşmıştır. Bu süre aralığında yaklaşık 10 dakika boyunca numune kapsül yüzey sıcaklığı referans kapsül yüzey sıcaklığından maksimum 4 °C ile minimum 0,1 °C daha düşük olarak tespit edilmiştir. Kapsül yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkının başladığı sıcaklık derecesi yaklaşık 27,4 °C'dir ve 29,6 °C-33,7 °C aralığında yani mikrokapsüllerin ısı depoladığı sıcaklık aralığında belirgin bir sıcaklık farkı ortaya çıkmaktadır.



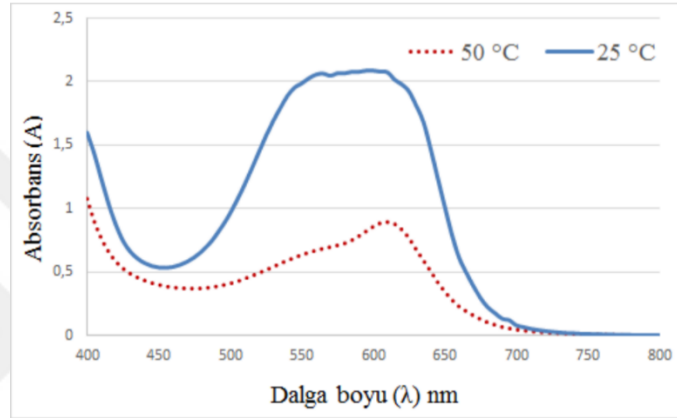
Şekil 4.36. P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği

Farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı TS1 çekirdekli mikrokapsüllere ait T-history sonuçları değerlendirildiğinde, referans ve numune mikrokapsüllerin yüzey sıcaklıkları arasındaki farkın 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerde en yüksek iken 4:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerde en düşük olduğu görülmektedir. Bu bulgu, mikrokapsül üretiminde duvar monomer oranının artırılmasının yani duvar/çekirdek madde oranının azaltılmasının mikrokapsüllerin ısı düzenleme özelliklerini geliştirdiğini göstermiştir. Benzer sonuç, DSC analizi sonuçları ile de uyumludur.

4.1.2.7. Sıcaklığa bağlı UV absorbans analiz sonuçları

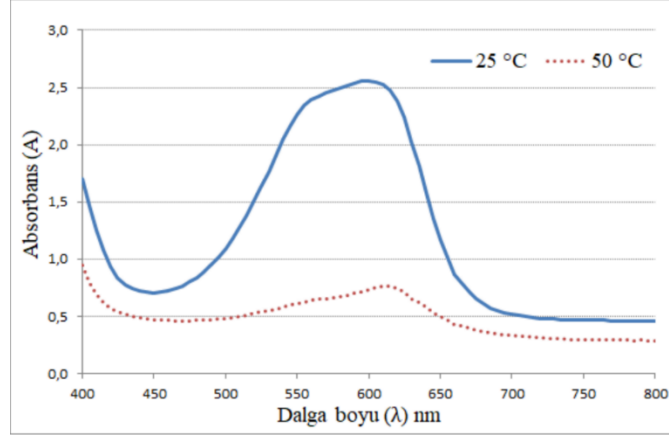
Şekil 4.37-4.40'da farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı TS1 içeren mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı absorbans değerlerindeki değişimi gösteren görünür bölge spektrumları verilmiştir. Şekil 4.37'de gösterilen 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı görünür bölge spektrumuna göre, 25 °C'de yapılan ölçümde mavi rengin görünür olduğu dalga boyu aralığına (575-600 nm) denk gelen 520-650 nm dalga boyu aralığında belirgin bir absorbans

gözlenmiştir. Bu mikrokapsüllerin mavi renkte olduğunu göstermektedir. 25 °C'deki mikrokapsüller 595 nm'de maksimum 2,08 absorbans değerine sahip iken, 50 °C'deki mikrokapsüller 610 nm'de maksimum 0,89 absorbans değerine sahiptir. 50 °C'de absorbans bandının sıcaklığın artması ile sıfıra yakın seyrettiği ve absorpsiyon değerlerinin 25 °C'de ölçülen absorpsiyon değerlerine göre oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, sıcaklığın artması ile mikrokapsüllerin UV ışını absorpsiyon değeri azalmıştır. Bu mikrokapsüllerin renklerini kaybedip soluk mavi renge dönüştüklerini göstermektedir.



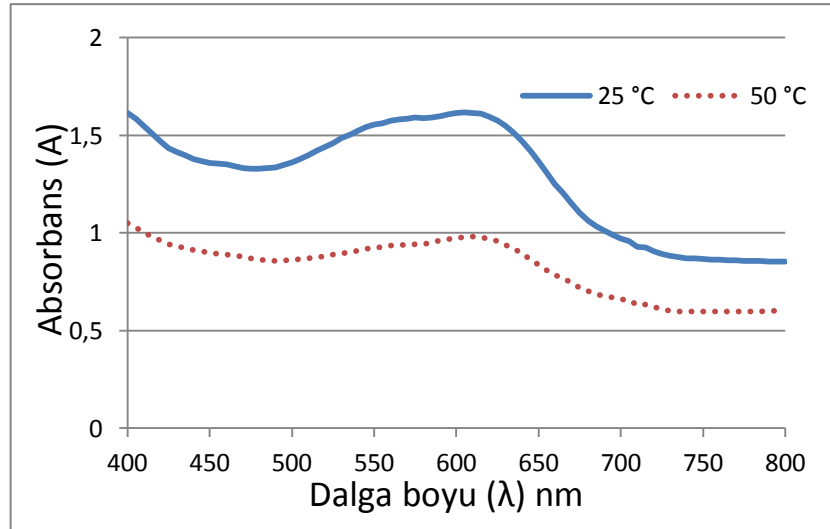
Şekil 4.37. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu

Şekil 4.38'de gösterilen 1:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüllerin sıcak ve soğuk iken alınan görünür bölge spektrumuna göre, 25 °C'de, 520-650 nm dalga boyu aralığında yani mavi rengin absorbans aralığında belirgin bir absorbans piki gözlenmiştir. Bu bulgu, mikrokapsüllerin soğuk ortamda mavi renkte olduğunu göstermektedir. 25 °C'de mikrokapsül için UV absorbans değeri 595 nm'de maksimum 2,55 iken, yüksek sıcaklıkta (50 °C'de) alınan UV absorbans eğrisinde 610 nm'de maksimum 0,70 absorbans değeri ölçülmüştür. Sonuç olarak, sıcaklığın artması mikrokapsüllerin mavi renk absorpsiyon aralığındaki pik şiddetinin azalmasına neden olmuştur. Absorbans değerindeki bu azalma dikkate alınarak sıcakta mikrokapsüllerin renklerini kaybedip soluk mavi renge dönüştüklerini söylemek mümkün olmaktadır.



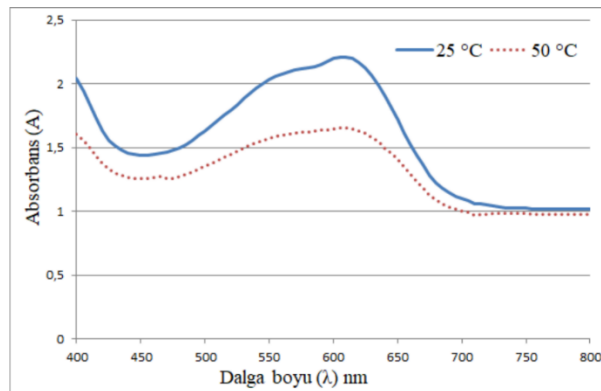
Şekil 4.38. P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu

2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsüllerin 25 °C'de ve 50 °C'de ölçülen UV absorbans eğrileri, Şekil 4.39'da verilmiştir. Görünür bölge spektrumu incelendiğinde, 25 °C'de 515-650 nm dalga boyu aralığında belirgin bir absorbans piki ortaya çıkmıştır. Mavi rengin görünür olduğu dalga boyu aralığında (575-600 nm) ortaya çıkan bu absorbans değeri (605 nm dalga boyunda maksimum 1,61 absorbans değeri), mikrokapsüllerin 25 °C'de mavi renkte olduğunu göstermektedir. Öte yandan, aynı mikrokapsüllerin 50 °C'ye ısıtıldıktan sonra yapılan ölçümlerine ait absorbans değeri 610 nm dalga boyunda maksimum 0,98 olarak tespit edilmiştir. Özetle, 50 °C'de tespit edilen absorbsiyon değerlerinin 25 °C'de ölçülen absorbsiyon değerlerine göre oldukça düşük olduğu açıktır ve mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı olarak renk değiştirdiklerinin göstergesidir.



Şekil 4.39. P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu

Şekil 4.40'da verilen 4:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerin spektrumunda 25 °C'de 605 nm'de maksimum 2,20 absorbans değeri ölçülürken, 50 °C'de 610 nm'de maksimum 1,65 absorbans değeri ölçülmüştür. 50 °C'de alınan spekturuma bakıldığında ölçülen absorbans değerlerinin 25 °C'deki mikrokapsüllerin absorbans değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, sıcaklık artışı absorbans değerlerinin azalmasına neden olmuştur. Absorbans değerindeki bu azalma mikrokapsüllerin renklerini kaybedip soluk mavi renge dönüştüklerinin göstergesi olarak değerlendirilmiştir.



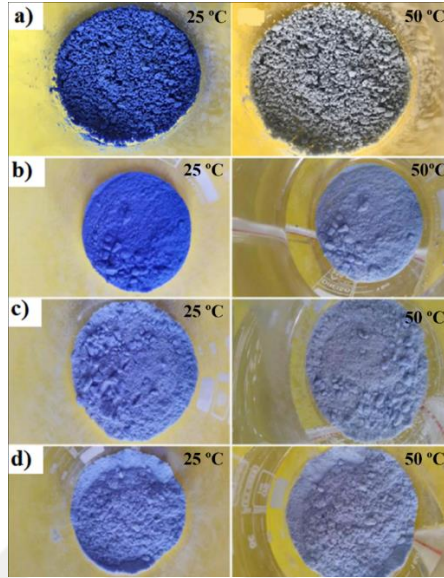
Şekil 4.40. P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu

0,5:1, 1:1, 2:1 ve 4:1 duvar/çekirdek oranlarında üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı TS1 içeren P(MMA-ko-MA)/TS1-1, P(MMA-ko-MA)/TS1-2, P(MMA-ko-MA)/TS1-3 ve P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllere ait sıcaklığa bağlı görünür bölge spektrumları birlikte değerlendirildiğinde, tüm mikrokapsüllerin absorbans değerlerinin sıcaklık artışı ile azaldığı görülmüştür. 25 °C'de mikrokapsüller için tespit edilen maksimum absorbans ile 50 °C'ye ısıtılmış mikrokapsüllerde elde edilen maksimum absorbans değeri arasındaki fark P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerde 0,55 değeri ile en düşük iken P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsüllerde 1,79 değeri ile en yüksek bulunmuştur. Absorbans değerleri arasındaki farklar sıralandığında, P(MMA-ko-MA)/TS1-2 mikrokapsülleri sırasıyla 1,19 değeri ile P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüller ve 0,67 değeri ile P(MMA-ko-MA)/TS1-3 mikrokapsüller takip etmiştir. Absorbans değerleri arasındaki farkının yüksek olması, sıcak ve soğuk haldeki mikrokapsüller arasındaki renk farkının belirginleştiğini göstermektedir. Dolayısıyla, mikrokapsül üretiminde daha az monomer kullanılarak üretim yapıldığında, mikrokapsüllerdeki sıcaklığa bağlı renk değişiminin daha belirgin olduğu görülmektedir.

4.1.2.8. Renkli fotoğraf analiz sonuçları

P(MMA-ko-MA) duvarlı TS1 içeren P(MMA-ko-MA)/TS1-1, P(MMA-ko-MA)/TS1-2, P(MMA-ko-MA)/TS1-3 ve P(MMA-ko-MA)/TS1-4 olarak adlandırılan mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C sıcaklıklarda alınan görüntüleri, Şekil 4.41'de verilmiştir. Mikrokapsüllere ait görüntüler incelendiğinde, aktivasyon sıcaklığının altında (25 °C) mavi renkte olan mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının üzerinde (50 °C) renklerinin solduğu ve açık mavi renge dönüştükleri görülmektedir. P(MMA) duvarlı mikrokapsüllere göre sıcaklığa bağlı gösterdikleri renk değişimlerinin daha belirgin olduğu görülmektedir. En belirgin renk değişiminin P(MMA) duvarlı mikrokapsüllere benzer şekilde düşük duvar/çekirdek oranında üretilen mikrokapsüllerde elde edildiği görülmektedir. Kapsül duvar maddesinin çekirdek madde miktarına oranı arttıkça, mikrokapsüllerin sıcaklıkla gösterdikleri renk değişiminin daha az

belirgin olduğu görülmektedir. Elde edilen bu bulgu, sıcaklığa bağlı ölçülen UV absorbans sonuçları ile uyumludur.



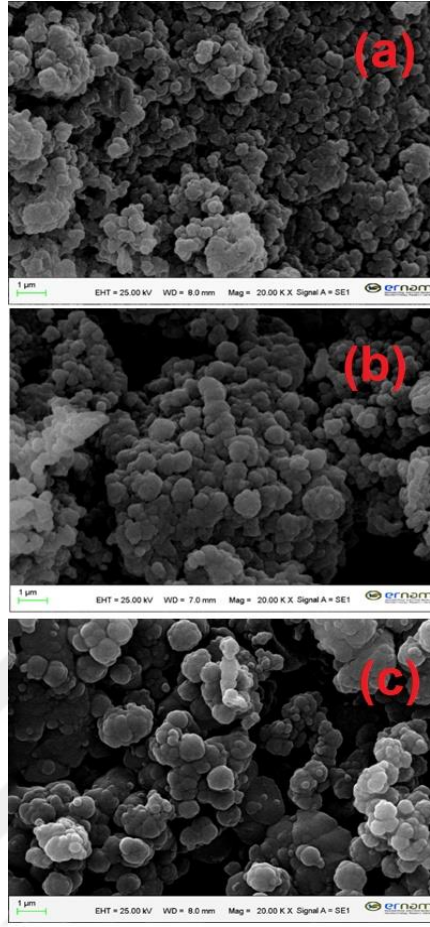
Şekil 4.41. a) P(MMA-ko-MA)/TS1-1 b) P(MMA-ko-MA)/TS1-2 c) P(MMA-ko-MA)/TS1-3 d) P(MMA-ko-MA)/TS1-4 mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının altındaki (soldaki) ve üzerindeki (sağdaki) görüntüsü

4.1.3. Termokromik sistem 1 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllerin karakterizasyonu

Farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen TS1 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllere ait SEM, parçacık boyutu ve dağılımı, FT-IR, TG, DSC, T-history, UV absorbans ve renkli fotoğraf analizleri sonuçları bu bölümde verilmiştir.

4.1.3.1. SEM analiz sonuçları

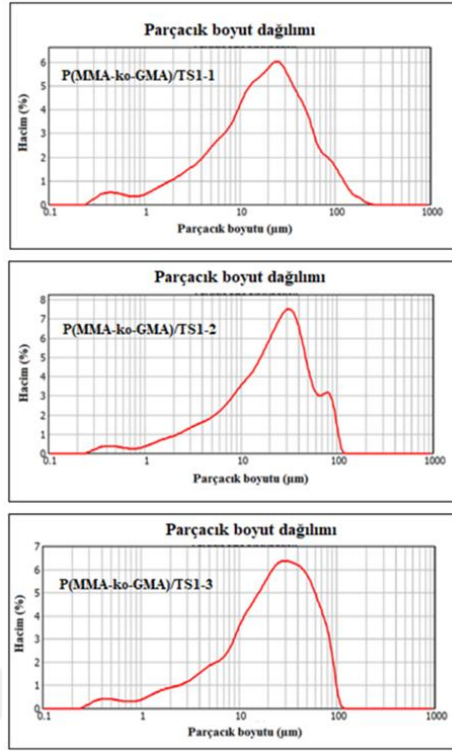
0,5:1, 1:1 ve 2:1 olmak üzere üç farklı duvar/çekirdek oranında üretilen TS1 içeren P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllere ait SEM görüntüleri Şekil 4.42’de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, mikrokapsüllerin küresel morfolojiye sahip oldukları ve parçacık boyutlarının 1 µm’nin altında ve uniform olduğu görülmektedir.



Şekil 4.42. P(MMA-ko-GMA) duvarlı, TS1 çekirdekli mikrokapsüllere ait SEM görüntüleri (a: P(MMA-ko-GMA)/TS1-1; b: P(MMA-ko-GMA)/TS1-2; c: P(MMA-ko-GMA)/TS1-3)

4.1.3.2. Parçacık boyutu analiz sonuçları

0,5:1, 1:1 ve 2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS1 çekirdekli P(MMA-ko-GMA)/TS1-1, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin parçacık boyut dağılım diyagramları Şekil 4.43'de sırasıyla verilmiştir. Ölçüm sonucunda, P(MMA-ko-GMA)/TS1-1, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutları sırasıyla 18,29 μm , 22,36 μm ve 22,94 μm olarak ölçülmüştür. Mikrokapsüllerin parçacık boyutları ağırlıklı olarak P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsülleri için 3,02-62,12 μm , P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 için 3,69-60,61 μm , P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 için 3,69-63,62 μm aralığında değişim göstermiştir.

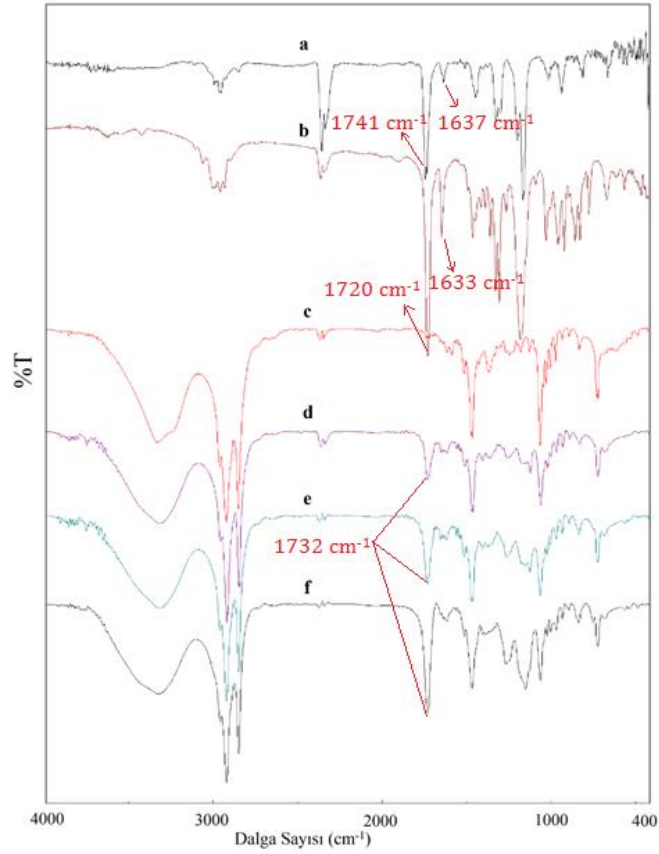


Şekil 4.43. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllere ait parçacık boyut dağılım diyagramı

4.1.3.3. FT-IR analiz sonuçları

Şekil 4.44'te üç farklı duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS1 çekirdekli P(MMA-ko-GMA)/TS1-1, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda mikrokapsül ve çıkış maddelerine ait karakteristik pikler ise Çizelge 4.8'de özetlenmiştir. FT-IR sonuçlarına göre, mikrokapsüllerin spektrumunda yaklaşık 2960 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} dalga boylarında görünen pikler termokromik sistemdeki tetradekanol çözüsüne ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. Bu pikler mikrokapsül yapısındaki termokromik sistemin varlığını kanıtlamaktadır. Benzer şekilde, mikrokapsüllerin spektrumunda 1464 cm^{-1} ve 1472 cm^{-1} 'de görülen C-H gerilme pikleri tetradekanol çözücünden kaynaklanan piklerdir. $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ortaya çıkan yayvan band tetradekanol ve Bisfenol-A'ya ait -OH gerilme bandlarıdır. Termokromik sistem soğuk halde iken Bisfenol-A ile lakton boya etkileşime

girmekte ve boyanın yapısındaki halka açılarak karboksilat anyonu oluşmaktadır. Termokromik sisteme ait spektrumda 1584 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler oluşan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme piklerini temsil ederken 1426 cm^{-1} ve $1374\text{-}1362\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan pikler karboksilat grubundaki simetrik gerilme piklerini temsil etmekte olup halka açılmasını kanıtlamaktadır. Asimetrik gerilme pikleri P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerde 1594 cm^{-1} 'de, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllerde 1594 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} 'de, P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerde 1594 cm^{-1} ve 1582 cm^{-1} 'de ortaya çıkarak halka açılımını ispatlamıştır. Simetrik gerilme pikleri ise P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerde $1374\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllerde $1375\text{-}1361\text{ cm}^{-1}$, P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerde $1388\text{-}1362\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkarak halka açılımını ispatlamıştır (Hajzeri vd., 2013; Hajzeri vd., 2015; Raditoiu vd., 2016; Panak vd., 2017b). Termokromik sistemin spektrumunda 1064 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan C-O gerilme piki mikrokapsüllerin spektrumunda yaklaşık 1062 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Termokromik sisteme ait spektrumda 728 cm^{-1} ve 722 cm^{-1} 'deki ikili pik tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleri olup P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerde 729 cm^{-1} ve 721 cm^{-1} , P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllerde 729 cm^{-1} ve 722 cm^{-1} , P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerde 728 cm^{-1} ve 724 cm^{-1} 'de görülmektedir (Panak vd., 2017b). GMA monomerine ait spektrumda 1720 cm^{-1} ve MMA monomerine ait spektrumda 1741 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme pikleridir. Bu iki pik mikrokapsüllere ait spektrumlarda birleşerek P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerde 1733 cm^{-1} 'de, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllerde 1734 cm^{-1} 'de ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerde 1732 cm^{-1} 'de kuvvetli bir pik olarak ortaya çıkarak mikrokapsül duvar yapısının varlığını kanıtlamaktadır. MMA ve GMA monomerlerinde sırasıyla 1637 cm^{-1} ve 1633 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler monomerlerin yapısındaki C=C gerilme pikleri olup mikrokapsüllerin spektrumunda bu piklere rastlanmaması polimerizasyonun gerçekleştiğinin göstergesidir (Alay vd., 2011; Alkan vd., 2015; Alay Aksoy vd., 2017). GMA monomerine ait spektrumda 761 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik epoksi halkasındaki C-H eğilme titreşimine ait bir pik olup mikrokapsüllerin spektrumunda 750 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.44. P(MMA-ko-GMA) duvarlı, TS1 çekirdekli mikrokapsüller ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrumları (a: MMA; b: GMA; c: TS1; d: P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsül, e: P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsül, f: P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsül)

Çizelge 4.8. TS1 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri

Maddeler	FT-IR spektrum bandları
Metil metakrilat (MMA) monomeri	- Esterlerde 1735 cm^{-1} ile 1750 cm^{-1} arasındaki pikler karbonil grubuna ait olup 1741 cm^{-1}'deki pik MMA monomerinin karbonil grubuna ait gerilme pikidir. $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler ester yapısındaki -C-O- gerilme titreşimine aittir. 1637 cm^{-1}'deki küçük pik monomerdeki $\text{C}=\text{C}$ pikidir.

Çizelge 4.8. TS1 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)

Maddeler	FT-IR spektrum bandları
Glisidil metakrilat (GMA) monomeri	• 2992 cm^{-1}'deki pik epoksi grubundaki ($\text{CH}_2\text{-O-CH}$) C-H gerilme pikidir. • 1720 cm^{-1} karbonil pikidir ve monomerin yapısındaki karbonil grubuna aittir. • 1633 cm^{-1}'deki pik monomerin yapısındaki -C=C- gerilmesine aittir. • 1305-1166-1010 cm^{-1} ester yapısındaki -C-O- gerilme pikleridir. • 761 cm^{-1}'deki pik epoksi halkasındaki C-H eğilme titreşimine aittir.
Termokromik sistem 1 (TS1)	• 2956 cm^{-1}, 2918 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler tetradekanole ait C-H gerilme pikleridir. • 1472 cm^{-1} ve 1464 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler tetradekanole ait C-H eğilme pikleridir. • 1584 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikleridir. • 1426 cm^{-1} ve 1374 cm^{-1}-1362 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme pikleridir. • 728 cm^{-1} ve 722 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleridir.
P(MMA-ko-GMA)/TS1-1	• 2959 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. • 1733 cm^{-1} karbonil (C=O) pikidir. • 1472 cm^{-1} ve 1465 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme pikleridir. • 1263 cm^{-1}, 1124 cm^{-1} ve 1062 cm^{-1} -C-O- gerilme pikleridir. • 1594 cm^{-1} boyanın halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikidir. • 1374 cm^{-1}-1360 cm^{-1} boyanın halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme pikleridir. • 729 cm^{-1} ve 721 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik sallanma pikleridir. • 750 cm^{-1} epoksi halkasındaki C-H eğilme titreşim pikidir.

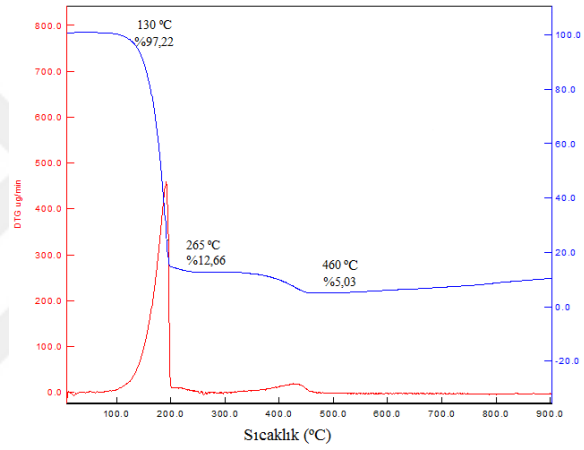
Çizelge 4.8. TS1 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)

P(MMA-ko-GMA)/TS1-2	• 2960 cm^{-1}, 2919 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. • 1734 cm^{-1} karbonil (C=O) pikidir. • 1472 cm^{-1} ve 1465 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme pikleridir. • 1264 cm^{-1}, 1124 cm^{-1} ve 1063 cm^{-1} -C-O- gerilme pikleridir. • 1594 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} boyanın halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikleridir. • 1375 cm^{-1}-1361 cm^{-1} boyanın halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme pikleridir. • 729 cm^{-1} ve 722 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik sallanma pikleridir. • 750 cm^{-1} epoksi halkasındaki C-H eğilme titreşim pikidir.
P(MMA-ko-GMA)/TS1-3	• 2960 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. • 1732 cm^{-1} karbonil (C=O) pikidir. • 1466 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme pikleridir. • 1266 cm^{-1}, 1150 cm^{-1} ve 1062 cm^{-1} -C-O- gerilme pikleridir. • 1594 cm^{-1} ve 1582 cm^{-1} boyanın halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikleridir. • 1388 cm^{-1}-1362 cm^{-1} boyanın halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme pikleridir. • 728 cm^{-1} ve 724 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik sallanma pikidir. • 750 cm^{-1} epoksi halkasındaki C-H eğilme titreşim pikidir.

4.1.3.4. TG analiz sonuçları

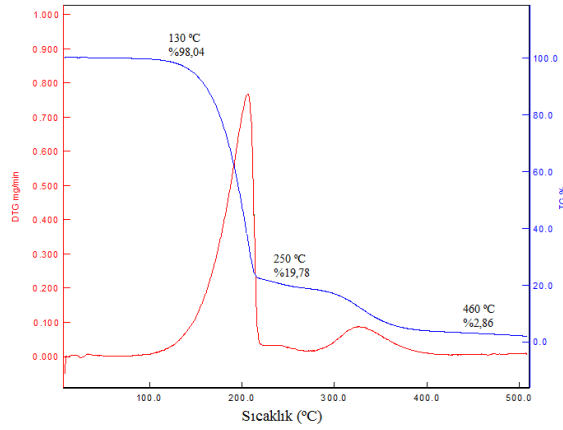
Çalışma kapsamında üretilen P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS1 çekirdekli mikrokapsüllerin termal dayanıklılıklarının belirlenmesi için TA analizi gerçekleştirilmiştir. TG analizi sonucunda mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı kaybedilen kütle miktarları ve kütle kaybına uğradıkları sıcaklıklar belirlenmiştir. Şekil 4.45-4.47'de sırasıyla 0,5:1, 1:1 ve 2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-1, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin TG eğrileri verilmiştir. Şekil 4.45'te verilen

P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerine ait TG eğrisi incelendiğinde, mikrokapsüllerin iki basamaklı bozunmaya maruz kaldıkları görülmektedir. Mikrokapsüllerin ilk olarak yaklaşık 130 °C'de kütle kaybetmeye başladığı, 265 °C civarında yaklaşık olarak kütlelerinin %84,56'sını kaybettikleri görülmüştür. Bu kütle kaybı, termokromik sistemin bileşeni olan 1-tetradekanolün buharlaşarak yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 265-460 °C sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kaybı ise ikinci basamaktır. Bu basamakta mikrokapsüllerin kütle kaybı %7,63 olup, söz konusu kayıp kapsül duvar yapısının bozulmasıyla ilişkilidir. 460 °C sonunda mikrokapsül kütlesinin yaklaşık %5'inin kaldığı görülmektedir.



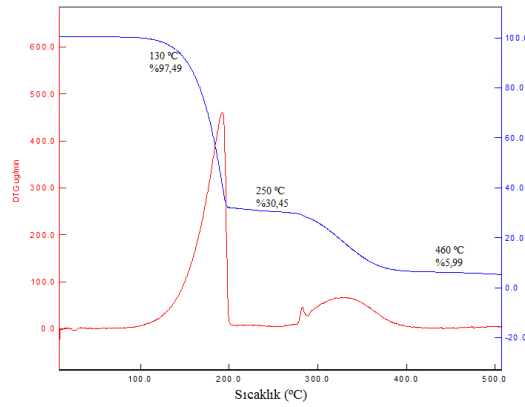
Şekil 4.45. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin TG termogramı

1:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllere ait Şekil 4.46'da verilen TG eğrisine göre, mikrokapsüllerde sıcaklık artışı ile meydana gelen kütle kayıpları iki basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamaktaki kütle kaybı 130 °C civarındadır, ikinci basamaktaki kütle kaybı 250 °C'de meydana gelmiştir. İlk basamaktaki kütle kaybı yaklaşık %78,26 olarak belirlenmiştir. Bu kütle kaybı, termokromik sistemin bir bileşeni olan 1-tetradekanolün termal bozunmasından kaynaklanmaktadır. İkinci basamağı gösteren 250-460 °C sıcaklık aralığında meydana gelen kütle kaybı %16,92 olup, bu kayıp duvar yapısının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 460 °C sonunda mikrokapsül kütlesinin yaklaşık %2,86'sının bozunmadan kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.46. P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin TG termogramı

Şekil 4.47’de verilen 2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin TG eğrisine bakıldığında, mikrokapsüllerin sıcaklık artışına bağlı olarak gösterdikleri kütle kayıplarının iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamak 130-250 °C sıcaklık aralıklarında gerçekleşmiş olup, kütle kaybı %67,04’tür. Bu kütle kaybı, termokromik sistemdeki 1-tetradekanolün buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Termogramda gözlenen ikinci kütle kaybı, 250-460 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiş olup %24,46’lük kütle kaybı ile polimerik duvar yapısının bozunmasına aittir. Yaklaşık 460 °C sonunda, mikrokapsül kütlesinin yaklaşık olarak %6’sının bozunmadan kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.47. P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin TG termogramı

0,5:1, 1:1 ve 2:1 duvar/çekirdek oranlarında üretilen sırasıyla P(MMA-ko-GMA)/TS1-1, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin TG analizinden elde edilen veriler, Çizelge 4.9'da verilmiştir. Veriler birlikte değerlendirildiğinde, çekirdek maddeyi oluşturan termokromik sistemin kütle kaybı tek basamakta gerçekleşirken, mikrokapsüller iki basamaklı bozunmaya maruz kalmıştır. İlk basamakta mikrokapsüllerde kütle kaybının başladığı sıcaklık aralığı termokromik sistemin bozunma sıcaklığına karşılık gelmektedir ve bu bozunma sistemdeki 1-tetradekanolün gaz fazına geçerek buharlaşmasına dayandırılmıştır. İkinci basamakta gerçekleşen kütle kaybı ise mikrokapsül duvar yapısının bozulmasından kaynaklanmaktadır. Bunun dışında farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen mikrokapsüller kendi aralarında karşılaştırıldığında, duvar monomer oranının artmasıyla kapsüllerin ilk basamakta kaybettikleri kütle miktarları azalmıştır. Bu azalma, kullanılan duvar materyal miktarının artması ile ilişkili olarak kalınlaşan duvarın çekirdek maddeyi çevreleyerek daha iyi korumasından kaynaklanmaktadır.

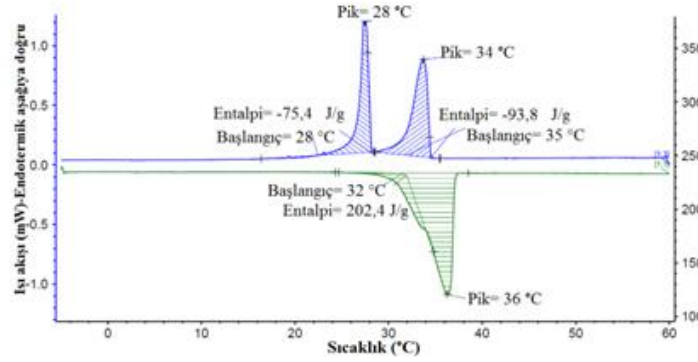
Çizelge 4.9. P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS1 içeren mikrokapsüllere ait TG verileri

Mikrokapsül	Bozunma Sıcaklık Aralığı (°C)		% Kütle Kaybı
P(MMA-ko-GMA)/TS1-1	130-265	(Basamak 1)	84,56
	265-460	(Basamak 2)	7,63
P(MMA-ko-GMA)/TS1-2	130-250	(Basamak 1)	78,26
	250-460	(Basamak 2)	16,92
P(MMA-ko-GMA)/TS1-3	130-250	(Basamak 1)	67,04
	250-460	(Basamak 2)	24,46

4.1.3.5. DSC analiz sonuçları

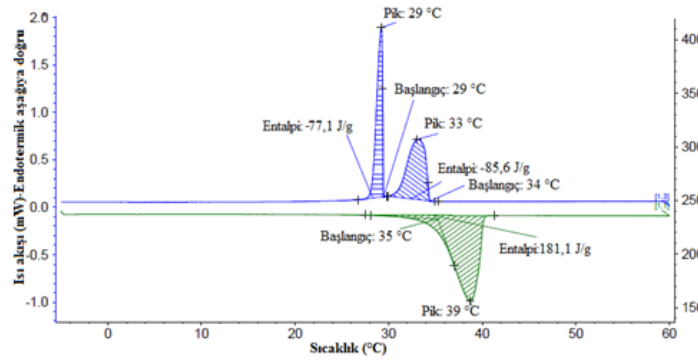
Üç farklı duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS1 içeren P(MMA-ko-GMA)/TS1-1, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 olarak adlandırılan mikrokapsüllere ait DSC grafikleri sırasıyla Şekil 4.48-4.50'de verilmiştir. Şekil 4.48'de verilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-1

mikrokapsüllerin DSC grafiğine göre mikrokapsüllerin erime sıcaklığı 32,0 °C iken, soğutulduğunda ortaya çıkan sıvı-katı ve katı-katı faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 35,0 °C ve 28,0 °C'dir. Mikrokapsüller erimeleri sırasında 202,4 j/g gizli ısı enerjisini depolamaktadırlar. Mikrokapsüllerin sıvı-katı ve katı-katı faz değişimi boyunca yaydıkları gizli ısı değerleri ise sırasıyla -93,8 j/g ve -75,4 j/g'dır.



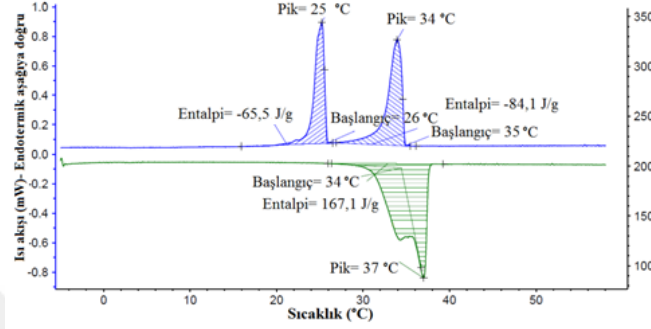
Şekil 4.48. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllere ait DSC grafiği

P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllere ait DSC grafiğine göre (Şekil 4.49), mikrokapsüllerin 35,0 °C'de 181,1 j/g ısı depolama kapasitesine sahip oldukları görülmektedir. Bu mikrokapsüller soğutulurken ise sıvı-katı ve katı-katı faz geçiş süreçleri boyunca sırasıyla 34,0 °C'de -85,6 j/g ve 29,0 °C'de -77,1 j/g gizli ısı yaymaktadırlar.



Şekil 4.49. P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllere ait DSC grafiği

Şekil 4.50’de verilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerine ait DSC grafiği incelendiğinde, mikrokapsüllerin erime entalpisi 34,0 °C’de 167,1 j/g olarak ölçülmüştür. Sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri için kristallenme entalpileri sırasıyla 35,0 °C’ de -84,1 j/g, 26,0 °C’de -65,5 j/g’dır.



Şekil 4.50. P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllere ait DSC grafiği

0,5:1, 1:1 ve 2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS1 içeren P(MMA-ko-GMA)/TS1-1, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllere ait DSC grafiklerinden alınan entalpi ve faz değişim sıcaklık değerleri özet halinde Çizelge 4.10’da verilmiştir. DSC sonuçlarından mikrokapsüller için ölçülen faz değişim sıcaklıklarının termokromik sistemin faz değişim sıcaklıklarına yakın olduğu görülmektedir. Mikrokapsüller tekstil uygulamaları açısından da uygun faz değiştirme sıcaklıklarına sahip olup, entalpi değerleri oldukça yüksektir. Üç farklı duvar/çekirdek oranında üretilen mikrokapsüllerin entalpi değerleri karşılaştırıldığında 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsülleri ve 1:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllerinin entalpi değerlerinin 2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllere göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar, termokromik sistemlerin ve yağ alkollerinin mikrokapsülasyonu üzerine yapılan literatür çalışmaları ile kıyaslandığında özellikle 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 ve 1:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-2

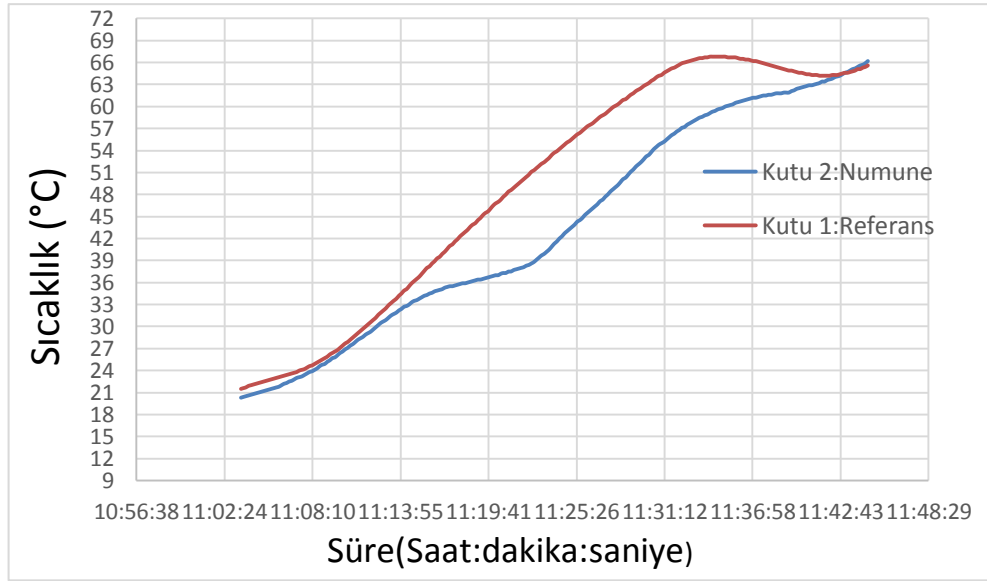
mikrokapsüllerin ısı depolama kapasitelerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Literatür çalışmalarında elde edilen entalpi değerleri 45,0 j/g-167,0 j/g arasında değişmektedir (Chen vd., 2012; Ma vd., 2015; Guo vd., 2016; Hu vd., 2016; Wu vd., 2017; Geng vd., 2018a; b).

Çizelge 4.10. P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS1 içeren mikrokapsüllere ait DSC eğrilerinden alınan ısı özellikler

Mikrokapsüller	Erime Entalpisi (j/g)	Katı-Katı ve Katı-Sıvı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş için Entalpi (j/g)	Katı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Katı-Katı Geçiş için Entalpi (j/g)
P(MMA-ko-GMA)/TS1-1	202,4	32,0	35,0	-93,8	28,0	-75,4
P(MMA-ko-GMA)/TS1-2	181,1	35,0	34,0	-85,6	29,0	-77,1
P(MMA-ko-GMA)/TS1-3	167,1	34,0	35,0	-84,1	26,0	-65,5

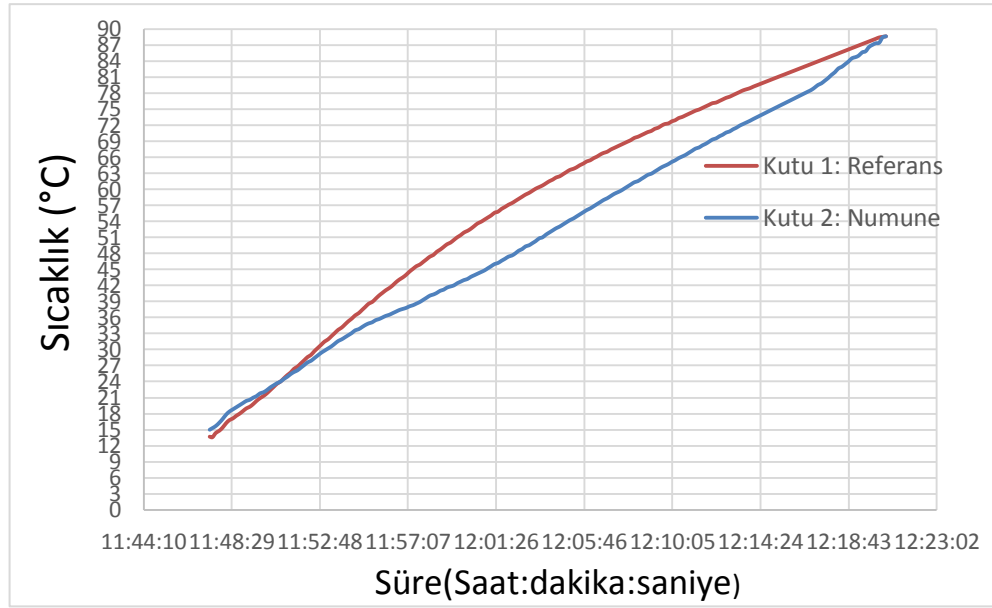
4.1.3.6. T-history analiz sonuçları

Mikrokapsüllerin çekirdek madde olarak içerdikleri TS'in gizli ısı depolama/yayma özelliğinden kaynaklanan yüzey sıcaklık değişimlerini belirlemek için T-History testi uygulanmış olup, test sonucunda belirlenen kapsül yüzey sıcaklıklarının zamana bağlı değişim grafikleri 0,5:1, 1:1 ve 2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA) duvarlı termokromik sistem 1 içeren P(MMA-ko-GMA)/TS1-1, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüller için sırasıyla Şekil 4.51-4.53'de verilmiştir. Şekil 4.51'de 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüller için zamana bağlı sıcaklık değişimini gösteren sıcaklık değişim eğrileri incelendiğinde, saat 11:11 itibari ile numune ve referans mikrokapsül yüzey sıcaklıkları arasında fark oluşmaya başlamakta ve saat 11:42 itibari ile bu fark kapanmaktadır. Bu süre aralığında yaklaşık 31 dakika boyunca numune kapsül yüzey sıcaklığı, referans kapsül yüzey sıcaklığından maksimum 12,5 °C, minimum 0,2 °C daha düşük olarak tespit edilmiştir. Kapsül yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkının başladığı nokta yaklaşık 29,7 °C'dir. Mikrokapsüllerin ısı depoladığı sıcaklık aralığı grafikte 33,6 °C-38 °C arasında belirgin olarak görülmektedir.



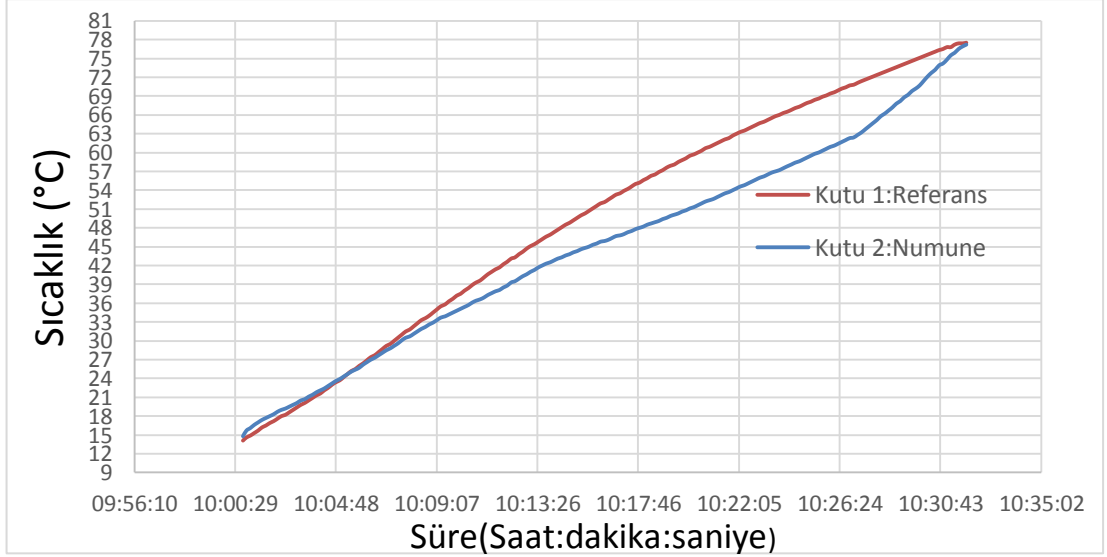
Şekil 4.51. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği

1:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllere ait zamana bağlı sıcaklık değişim eğrilerine (Şekil 4.52) göre, numune ve referans (TS içermeyen) mikrokapsül yüzey sıcaklıkları arasında fark saat 11:51 itibari ile başlamış ve saat 12:20 itibari ile kapanmıştır. Bu süre aralığında yaklaşık 29 dakika boyunca numune kapsül yüzey sıcaklığı referans kapsül yüzey sıcaklığından maksimum 9,8 °C ile minimum 0,1 °C daha düşük olarak tespit edilmiştir. Kapsül yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkı yaklaşık 26,6 °C'de başlamış olup, belirgin farkın ortaya çıktığı sıcaklık aralığı mikrokapsüllerin erime faz değişimi sıcaklık aralığı içinde yer almaktadır.



Şekil 4.52. P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği

Şekil 4.53’de 2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsülleri için T-history ölçüm sonuçları verilmiştir. Sıcaklık değişim eğrileri izlendiğinde, saat 10:06 itibari ile numune ve referans mikrokapsül yüzey sıcaklıkları arasında fark ortaya çıkmış ve saat 10:31 itibari ile bu fark kapanmıştır. Bu süre aralığında, yaklaşık 25 dakika boyunca numune kapsül yüzey sıcaklığı referans kapsül yüzey sıcaklığından maksimum 8,8 °C ile minimum 0,1 °C tespit edilmiştir. Kapsül yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkının başladığı sıcaklık (28,5 °C) mikrokapsüllerin erime faz değişimi sıcaklıklarına yakındır.

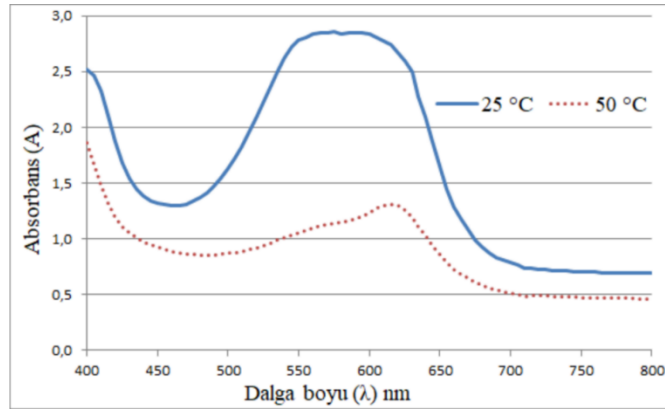


Şekil 4.53. P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği

Farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS1 çekirdekli mikrokapsüllere ait T-history sonuçları karşılaştırıldığında, referans ve numune mikrokapsüllerin yüzey sıcaklıkları arasındaki farkın 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüller için en yüksek iken, 2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüller için en düşük olduğu görülmektedir. Sıcaklık farkı, artan duvar/çekirdek madde oranıyla ilişkili olarak azalmıştır. Aynı zamanda ölçüm boyunca numune yüzey sıcaklığının referans yüzey sıcaklığından düşük seyrettiği süre aralığı da P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerde en yüksek (31 dk) iken, P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerde (25 dk) en düşüktür. Yani ısının absorblandığı faz değişim süresi 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüller için en yüksektir ve duvar maddenin miktarının çekirdek madde miktarına göre artması ile bu süre de azalmaktadır. Sonuç olarak, diğer mikrokapsüllere benzer şekilde artan duvar/çekirdek madde oranının mikrokapsüllerin ısı düzenleme özelliğini etkilediği, duvar madde miktarı arttıkça azalan entalpiye bağlı olarak mikrokapsüllerin ısı düzenleme özelliklerinin azaldığı görülmektedir.

4.1.3.7. Sıcaklığa bağlı UV absorbans analiz sonuçları

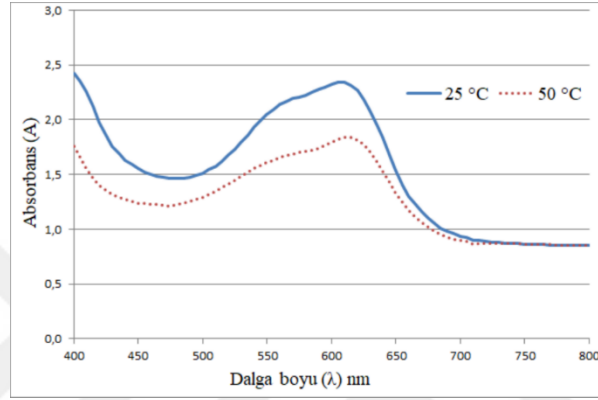
P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS1 içeren 0,5:1, 1:1 ve 2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-1, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerine ait sıcaklığa bağlı görünür bölge spektrumları sırasıyla Şekil 4.54-4.56'da verilmiştir. 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin 25 °C'de ve 50 °C'de alınan görünür bölge spektrumlarına göre (Şekil 4.54), 525-650 nm dalga boyu aralığında belirgin bir absorbans gözlenmektedir. Mavi rengin görünür olduğu dalga boyu aralığı (575-600 nm), bu absorbans aralığı içerisinde yer almaktadır. Spektrumda görünür rengin mavi olduğu aralıkta absorpsiyonun ortaya çıkması, mikrokapsüllerin mavi renkte olduğunu göstermektedir. 25 °C'de ölçülen absorbans değeri 575 nm'de maksimum 2,86 iken, 50 °C'de 615 nm'de maksimum 1,31 absorbans değeri elde edilmiştir. Mikrokapsüller için 50 °C'de ölçülen absorbans değerlerinin 25 °C'de ölçülen değere göre oldukça düşük olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça mikrokapsüllerin görünür bölge mavi renk absorpsiyon değerinin azaldığı belirlenmiştir. Absorbans değerindeki azalma mikrokapsüllerin yüksek sıcaklıkta (geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda) renklerini kaybedip, soluk mavi renge dönüştüklerini göstermektedir.



Şekil 4.54. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu

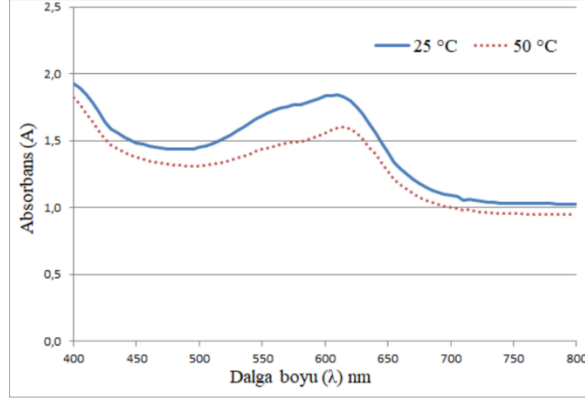
Şekil 4.55'te verilen 1:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin görünür bölge spektrumuna göre, 525-655 nm

dalga boyu aralığında belirgin bir absorbans gözlenmiştir. Mavi rengin görünür olduğu dalga boyu aralığı (575-600 nm) içerisinde yer alan bu absorbans piki 25 °C’de yapılan ölçüm sonuçlarına göre 605 nm’de maksimum 2,34 iken, 50 °C’de 615 nm’de maksimum 1,84 olarak belirlenmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, artan sıcaklıkla birlikte mikrokapsüllerin görünür bölge ışık absorbsiyon değeri azalmaktadır. Absorbans değerindeki bu azalma, mikrokapsüllerin renklerini kaybedip soluk mavi renge döndüklerinin göstergesidir.



Şekil 4.55. P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C’deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu

2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerine ait (Şekil 4.56) görünür bölge spektrumu incelendiğinde, mikrokapsüllerin 525 nm ile 655 nm dalga boyu aralığında belirgin bir absorbansa sahip oldukları görülmektedir. Mavi rengin görünür olduğu dalga boyu aralığı (575-600 nm) ise bu aralık içerisinde yer almaktadır. Spektrumda görünür rengin mavi olduğu aralıkta absorbsiyonun ortaya çıkması, mikrokapsüllerin mavi renkte olduğunu göstermektedir. 605 nm dalga boyunda 25 °C’de maksimum 1,84 absorbans değerine sahip olan mikrokapsüllerin 50 °C’de 615 nm dalga boyunda maksimum 1,60 absorbans değerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Yani, sıcaklığın artması ile mikrokapsüllerin absorbans değeri azalmaktadır. Sonuç olarak, absorbans değerindeki bu azalma ile 25 °C’de mavi renkte bulunan mikrokapsüllerin 50 °C’de soluk mavi renge dönüştüğü söylenebilmektedir.



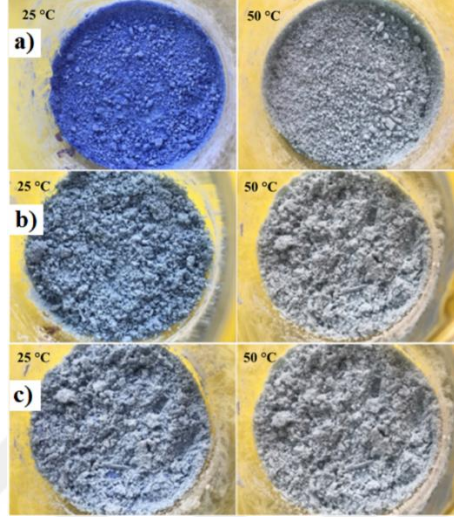
Şekil 4.56. P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu

0,5:1, 1:1 ve 2:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS1 içeren P(MMA-ko-GMA)/TS1-1, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı görünür bölge spektrumlarına göre mikrokapsüllerin absorbans değerlerinin sıcaklık artışı ile birlikte azaldığı görülmüştür. Farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen mikrokapsüllerin absorbans değerleri kendi aralarında karşılaştırıldığında, 25 °C ve 50 °C'de ölçülen absorbans değerleri arasındaki farkın en yüksek 1,55 değeri ile P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüller için en düşük 0,24 değeri ile P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüller için elde edildiği görülmüştür. Absorbans değerleri arasındaki farkın yüksek olması, mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki renkleri arasındaki farkın belirgin olduğunu göstermektedir. Önceki kapsül örnekleri için olduğu gibi mikrokapsül duvar/çekirdek madde miktarının azalmasının sıcaklığa bağlı renk değişimini daha belirgin hale getirdiği tespit edilmiştir.

4.1.3.8. Renkli fotoğraf analiz sonuçları

Şekil 4.57'de, P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS1 içeren P(MMA-ko-GMA)/TS1-1, P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 olarak adlandırılan mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C sıcaklıklarda alınan görüntüleri verilmiştir. Görüntülere göre aktivasyon sıcaklığının altında (25 °C) mavi renkte olan mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının üzerinde (50 °C) renklerini kaybettikleri görülmüştür. Özellikle, 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen

P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüller için gözlenen renk değişimi en belirgindir. P(MMA) ve P(MMA-ko-MA) duvarlı mikrokapsüllere benzer şekilde artan kapsül duvar madde miktarı ile ilişkili olarak mikrokapsüllerin gösterdikleri renk değişimi belirginsizleşmektedir.



Şekil 4.57. a) P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 b) P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 c) P(MMA-ko-GMA)/TS1-3 mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının altındaki (soldaki) ve üzerindeki (sağdaki) görüntüsü

4.1.4. Termokromik sistem 2 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı mikrokapsüllerin karakterizasyonu

0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen termokromik sistem 2 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı mikrokapsüllere ait SEM, parçacık boyutu ve dağılımı, FT-IR, TG, DSC, T-history, UV absorbands ve renkli fotoğraf analizleri sonuçları bu bölümde verilmiştir.

4.1.4.1. SEM analiz sonuçları

0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı termokromik sistem 2 içeren P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllere ait SEM görüntüsü, Şekil 4.58'de verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde, mikrokapsüllerin tanecikli yapıya ve küresel morfolojiye sahip oldukları açıkça görülmektedir.

21355
CominSEM 500-71-08

1 μ m

Magn - 15.00 K X
Date :22 Feb 2018

EHT - 1.00 kV
WD - 6.6 mm

Signal A - SE2
ESD Gold It - 0 V

4.1.4.2. Parçacık boyutu analiz sonuçları

Parçacık boyut dağılımı

P(MMA-ko-MA)/TS2-1

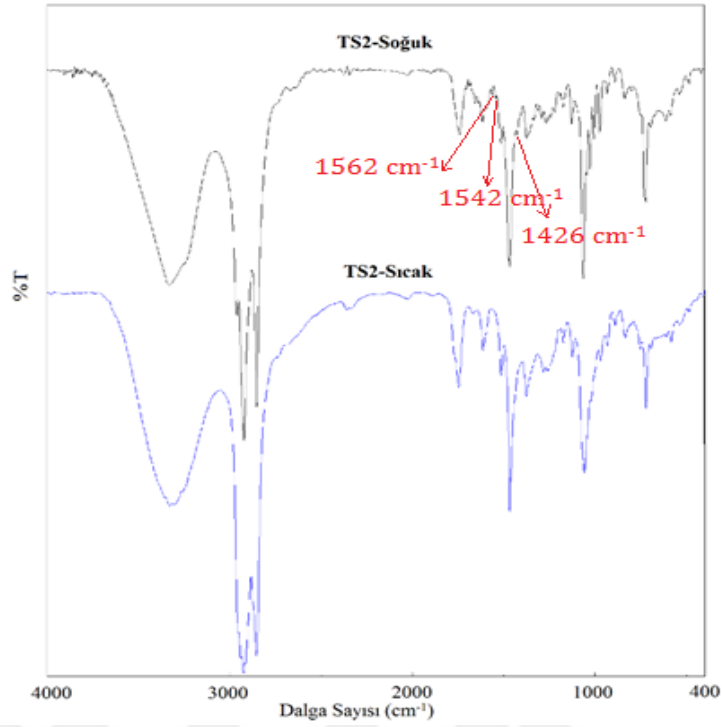
Hacim (%)

Parçacık boyutu (µm)

158

4.1.4.3. FT-IR analiz sonuçları

KVL, fenolftalein geliştirici ve TD çözücünden oluşan üç bileşenli TS2'nin aktivasyon sıcaklığı altında (25 °C) ve üzerindeki sıcaklıklarda (50 °C), FT-IR analizi gerçekleştirilerek kimyasal yapısı incelenmiştir. Şekil 4.60'da, sıcak ve soğuk haldeki termokromik sistemin FT-IR spekturumları verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, soğuk halde 2958 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹'de, sıcak halde ise 2940 cm⁻¹, 2912 cm⁻¹ ve 2854 cm⁻¹'de ortaya çıkan C-H gerilme pikleri termokromik sistemdeki tetradekanol çözücüyeye ait piklerdir. Benzer şekilde, 1464 cm⁻¹ ve 1472 cm⁻¹'de görülen C-H eğilme pikleri de tetradekanol çözücünden kaynaklanan pikler olup termokromik sistem eridiğinde bu ikili pik 1466 cm⁻¹'de tek bir pike dönüşmektedir. 3200 cm⁻¹ ve 3600 cm⁻¹ arasında ortaya çıkan geniş band termokromik sistemi oluşturan tetradekanol ve fenolftaleine ait OH gerilme bantlarına aittir. Termokromik sistem soğuk halde iken (katı halde) fenolftalein ile lakton boya etkileşime girmekte ve boyanın yapısındaki halka açılarak karboksilat anyonu oluşmaktadır. Soğuk haldeki sisteme ait spektrumda 1562 cm⁻¹ ve 1542 cm⁻¹'de ortaya çıkan pik oluşan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikini, 1426 cm⁻¹'de ortaya çıkan pik oluşan karboksilat grubundaki simetrik gerilme pikini temsil etmekte olup halka açılmasını kanıtlamaktadır. Sistem ısıtıldığında bu piklerin kaybolması lakton halkasının kapandığını ve renksiz halde KVL ve fenolftalein arasında etkileşimin olmadığını göstermektedir (Raditoiu vd., 2016; Panak vd., 2017b). Soğuk haldeki termokromik sistemin spektrumunda 1064 cm⁻¹ dalga boyunda ortaya çıkan keskin pik C-O gerilme pikine ait olup ısıtıldığında 1058 cm⁻¹'de geniş bir banda dönüşmektedir. Benzer şekilde, tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleri olan 728 cm⁻¹ ve 722 cm⁻¹'deki ikili pik sistem ısıtıldığında 722 cm⁻¹'de tek bir pike dönüşmektedir (Panak vd., 2017b). Sistem soğukken mevcut olan 1026 cm⁻¹'deki CH₃ sallama titreşimi ve 1002 cm⁻¹'deki CH₂ sallama titreşimi sistem ısıtıldığında kaybolarak sıcak haldeki sistemin spektrumunda görülmemektedir (Raditoiu vd., 2016). Çizelge 4.11'de ise TS2'nin kimyasal yapısında meydana gelen değişimi gösteren sıcaklığa bağlı pik pozisyonlarındaki değişim özetlenmiştir.



Şekil 4.60. Sıcak ve soğuk haldeki termokromik sistem 2'ye ait FT-IR spektrumu

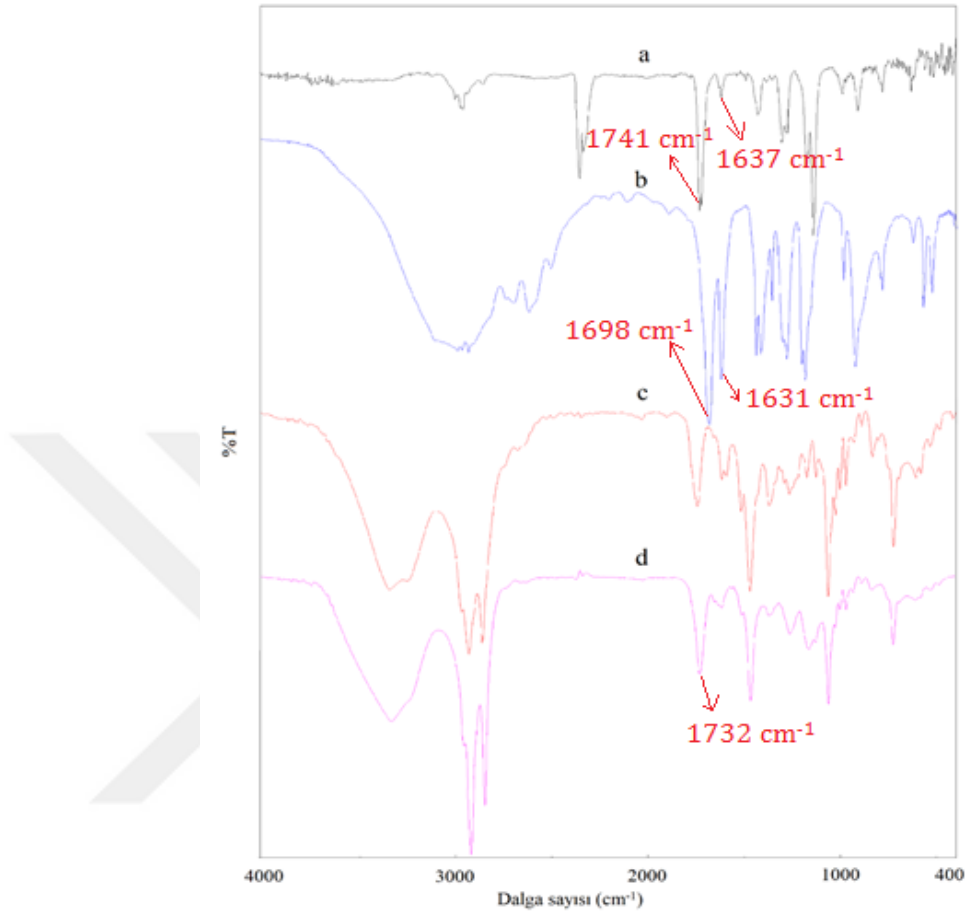
Çizelge 4.11. TS2'nin sıcaklığa bağlı pik pozisyonlarındaki değişim

FT-IR Spektrum Bandları	TS2 Soğuk	TS2 Sıcak
-OH gerilme piki	3328 cm ⁻¹	3326 cm ⁻¹
-OH gerilme piki	3246 cm ⁻¹	-
C-H gerilme piki	2958 cm ⁻¹	2940 cm ⁻¹
C-H gerilme piki	2920 cm ⁻¹	2912 cm ⁻¹
C-H gerilme piki	2850 cm ⁻¹	2854 cm ⁻¹
CVL lakton halkasındaki C=O gerilme piki	1740 cm ⁻¹	1746 cm ⁻¹
COO- daki CO asimetrik gerilme piki	1562 cm ⁻¹	-
COO- daki CO asimetrik gerilme piki	1542 cm ⁻¹	-
C-H eğilme piki	1472 cm ⁻¹	1466 cm ⁻¹
C-H eğilme piki	1464 cm ⁻¹	
COO- daki CO simetrik gerilme piki	1426 cm ⁻¹	-
CH ₂ sallanma piki	1332 cm ⁻¹	-
C-O gerilme piki	1064 cm ⁻¹	1058 cm ⁻¹
CH ₃ sallanma piki	1026 cm ⁻¹	-
CH ₂ sallanma piki	1002 cm ⁻¹	-
C-H sallanma piki	728 cm ⁻¹	722 cm ⁻¹
C-H sallanma piki	722 cm ⁻¹	

Şekil 4.61'de, 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı TS2 çekirdekli P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerine ait FT-IR spektrumları

verilmiştir. Bu spektrumlarda, mikrokapsül ve çıkış maddelerine ait karakteristik pikler ise Çizelge 4.12’de özet olarak verilmiştir. FT-IR sonuçlarına göre mikrokapsüllerin spektrumunda yaklaşık 2958 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} dalga boylarında görünen pikler termokromik sistemdeki tetradekanol çözüsüne ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. Bu pikler, mikrokapsül yapısındaki termokromik sistemin varlığını kanıtlamaktadır. Benzer şekilde, TS2’ye ait spektrumda 1464 cm^{-1} ve 1472 cm^{-1} ’de görülen C-H gerilme pikleri de tetradekanol çözücünden kaynaklanan piklerdir. Bu pikler, mikrokapsüllerin spektrumunda 1466 cm^{-1} dalga boyunda görülmektedir. $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan yayvan band mikrokapsül duvar polimer yapısına ilave edilen MA monomerindeki karboksilik asit grubunun ve tetradekanol ve fenolftaleine ait -OH gerilmelerine ait olup üst üste çakışmıştır. Termokromik sistem soğuk halde iken fenolftalein ile lakton boya etkileşime girmekte ve boyanın yapısındaki halka açılarak karboksilat anyonu oluşmaktadır. Termokromik sisteme ait spektrumda 1562 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} ’de ortaya çıkan pikler oluşan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme piklerini temsil ederken 1426 cm^{-1} ’de ortaya çıkan pik karboksilat grubundaki simetrik gerilme pikini temsil etmekte olup halka açılmasını kanıtlamaktadır. Asimetrik gerilme pikleri P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerde 1562 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} ’de ortaya çıkarak halka açılımını ispatlamıştır (Hajzeri vd., 2013; Hajzeri vd., 2015; Raditoiu vd., 2016; Panak, 2017b). Termokromik sistemin spektrumunda 1064 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan C-O gerilme piki mikrokapsüllerin spektrumunda yaklaşık 1062 cm^{-1} ’de ortaya çıkmıştır. Mikrokapsüllerin spektrumunda 724 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan pik termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik sallanma pikidir (Panak vd., 2017b). 1741 cm^{-1} ’de metil metakrilat monomerinin yapısına ait olan karbonil piki (C=O) P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerde 1732 cm^{-1} ’de görülerek mikrokapsüllerin yapısında metilmetakrilat monomerinin olduğunu kanıtlamaktadır. MMA monomerine ait spektrumda 1637 cm^{-1} ve MA monomerine ait spektrumda 1631 cm^{-1} ’de ortaya çıkan pikler C=C gerilmesine ait olup mikrokapsüllere ait spektrumlarda ortaya çıkmamıştır. Bu durum bu bağın kopolimerleşme sırasında açılmasından kaynaklanmakta olup, MA ve

MMA monomerlerinin polimerleştığının göstergesidir (Alay vd., 2011; Alkan vd., 2015; Alay Aksoy vd., 2017).



Şekil 4.61. P(MMA-ko-MA) duvarlı, TS2 çekirdekli mikrokapsüller ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrumları (a: MMA; b: MA; c: TS2; d: P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsül)

Çizelge 4.12. TS2 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri

Maddeler	FT-IR spektrum bandları
Metil metakrilat (MMA) monomeri	- Esterlerde 1735 cm^{-1} ile 1750 cm^{-1} arasındaki pikler karbonil grubuna ait olup 1741 cm^{-1}'deki pik MMA monomerinin karbonil grubuna ait gerilme pikidir. $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler ester yapısındaki -C-O- gerilme titreşimine aittir. 1637 cm^{-1}'deki küçük pik monomerdeki C=C pikidir.

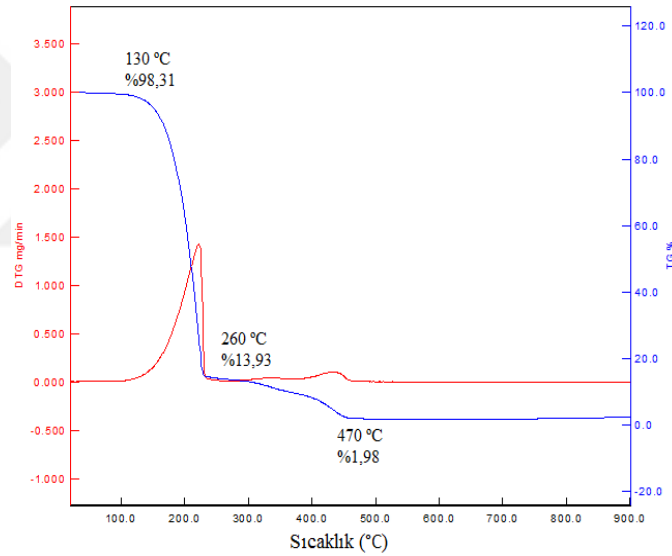
Çizelge 4.12. TS2 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)

Metakrilik asit (MA) monomeri	• Yaklaşık 3000 cm^{-1}'de ortaya çıkan geniş band karboksilik asidin yapısındaki H-bağlı -OH gerilmesine aittir. • 1698 cm^{-1}'deki pik monomerin yapısındaki karboksilik asit grubunun karbonil pikidir. • 1631 cm^{-1}'deki pik monomerin yapısındaki C=C gerilmesine ait piktir. • 1440 cm^{-1}'deki karboksilik asidin -OH eğilme pikidir. • 1307 ve 1211 cm^{-1}'deki pikler karboksilik asitteki -C-O- gerilme pikidir • 944 cm^{-1}'deki pik karboksilik asit grubuna ait -OH eğilme pikidir.
Termokromik sistem 2 (TS2)	• 2958 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler tetradekanole ait C-H gerilme pikleridir. • 1472 cm^{-1} ve 1464 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler tetradekanole ait C-H eğilme pikleridir. • 1562 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikleridir. • 1426 cm^{-1} dalga boyundaki pik halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme pikidir. • 728 cm^{-1} ve 722 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleridir.
P(MMA-ko-MA)/TS2-1	• 3400-3600 cm^{-1} karboksilik asit grubu -OH gerilme bandıdır. • 2958 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. • 1732 cm^{-1} karbonil (C=O) grubuna ait pik MMA ve MA monomerlerindeki karbonil piklerinin birleşimidir. • 1466 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme pikidir. • 1264 cm^{-1}, 1164 cm^{-1} ve 1062 cm^{-1} -C-O- gerilme pikleridir. • 1562 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} boya molekülünün halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubu asimetrik gerilme pikleridir. • 724 cm^{-1} tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikidir.

4.1.4.4. TG analiz sonuçları

0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı TS2 çekirdekli P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerin termal dayanımlarının belirlenmesi

için TG analizi yapılmıştır. TG analizi sonucunda, mikrokapsüllerin kütle kaybı gösterdikleri sıcaklık basamakları ve her bir basamakta kaybedilen kütle miktarı belirlenmiştir. Şekil 4.62’de verilen P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllere ait TG eğrisi ve Çizelge 4.13’te verilen analiz sonuçları incelendiğinde, mikrokapsüllerin sıcaklık artışına bağlı olarak gösterdikleri kütle kayıplarının iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Mikrokapsüllerin 130 °C’de kütle kaybetmeye başladığı, 260 °C civarında yaklaşık olarak kütlelerinin %84,38’ini kaybettikleri görülmüştür. Bu kütle kaybı, termokromik sistemdeki 1-tetradekanolün buharlaşarak yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci basamaktaki kütle kaybı ise 260-470 °C sıcaklık aralıklarında gerçekleşmiştir. Bu basamakta mikrokapsüllerin kütle kaybı %11,95 olup, kapsül duvar yapısının bozulmasıyla ilişkilidir.



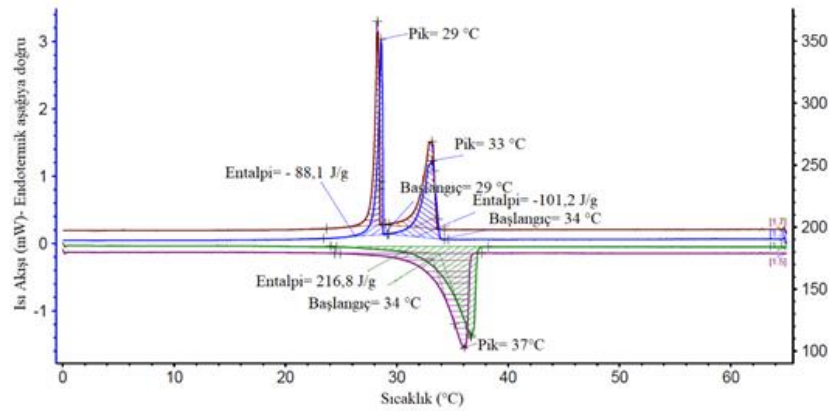
Şekil 4.62. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerin TG termogramı

Çizelge 4.13. P(MMA-ko-MA) duvarlı TS2 içeren mikrokapsüllere ait TG verileri

Mikrokapsül	Bozunma Sıcaklık Aralığı (°C)		% Kütle Kaybı
P(MMA-ko-MA)/TS2-1	130-260	(Basamak 1)	84,38
	260-470	(Basamak 2)	11,95

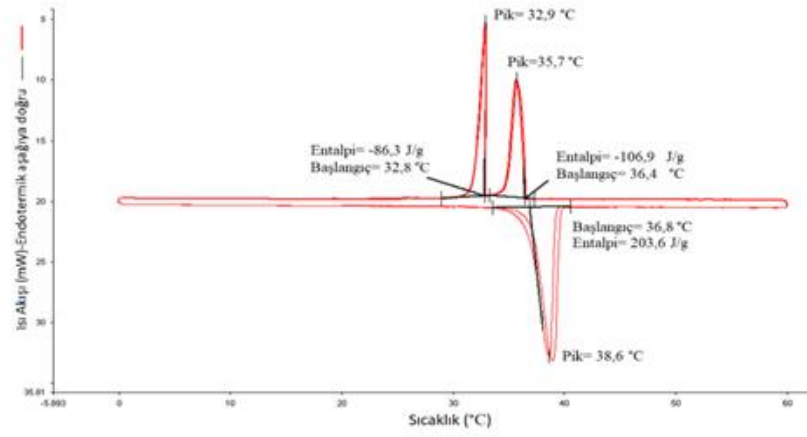
4.1.4.5. DSC Sonuçları

Çekirdek maddeyi oluşturan TS2'ye ait DSC grafiği, Şekil 4.63'de verilmiştir. Şekilde verilen DSC grafiğine göre, TS2, 34,0 °C erime sıcaklığında 216,8 j/g ısı depolama kapasitesine sahiptir. Sistem soğutulduğunda ortaya çıkan sıvı-katı ve katı-katı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 34,0 °C ve 29,0 °C'dir. Sıvı-katı ve katı-katı faz geçişi için kristallenme entalpileri sırasıyla -101,2 j/g ve -88,1 j/g'dır.



Şekil 4.63. TS2'ye ait DSC grafiği

0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı TS2 içeren P(MMA-ko-MA)/TS2-1 olarak adlandırılan mikrokapsüllere ait DSC grafiği, Şekil 4.64'te verilmiştir. Şekile göre, mikrokapsüller 36,8 °C'de 203,6 j/g erime entalpisine sahiptir. Mikrokapsüllerin soğutulmaları sırasında tespit edilen sıvı-katı ve katı-katı faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 36,4 °C ve 32,8 °C olup, entalpi değerleri sırasıyla -106,9 j/g ve -86,3 j/g'dır.



Şekil 4.64. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllere ait DSC grafiği

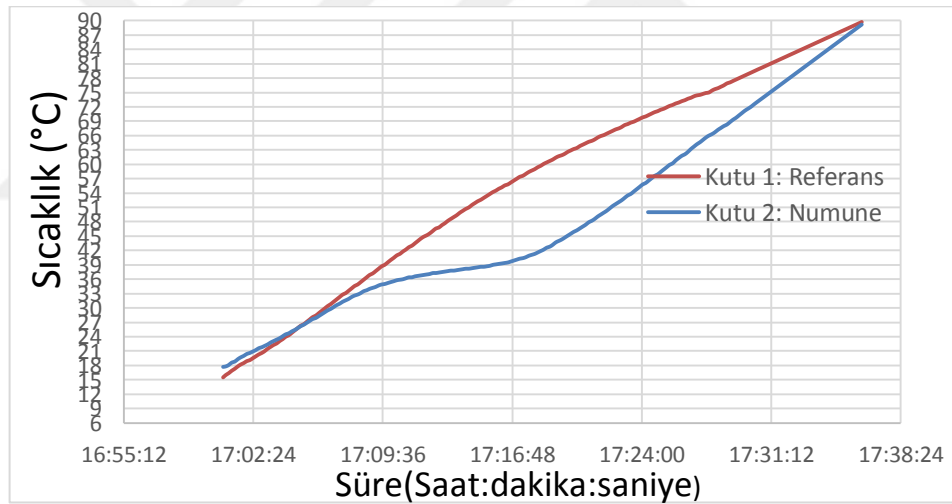
0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı TS2 içeren P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllere ait DSC grafiğinden alınan entalpi ve faz değişim sıcaklık değerleri özet halinde Çizelge 4.14'te verilmiştir. DSC sonuçlarına göre, mikrokapsüllerin faz değişim sıcaklıkları TS2'nin faz değişim sıcaklıklarına göre daha yüksektir ve tekstil ürünlerine uygulanabilecek yeterli ısı depolama kapasitelerine sahiptir. Literatürde mikrokapsüllenmiş termokromik sistemlere yönelik yapılan çalışmalar incelendiğinde, mikrokapsüllerin ısı depolama kapasitelerinin yaklaşık 45,0 j/g-167,0 j/g arasında değiştiği görülmektedir. Çalışmada üretilen mikrokapsüllerin entalpi değerleri, literatüre göre oldukça yüksektir (Chen vd., 2012; Ma vd., 2015; Guo vd., 2016; Hu vd., 2016; Wu vd., 2017; Geng vd., 2018a; b).

Çizelge 4.14. P(MMA-ko-MA) duvarlı TS2 içeren mikrokapsüllere ait DSC grafiğinden alınan ısı özellikler

Mikrokapsüller	Erime Entalpisi (j/g)	Katı-Katı ve Katı-Sıvı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı geçişi için entalpi (j/g)	Katı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Katı-Katı Geçişi için Entalpi (j/g)
Termokromik sistem 2	216,8	34,0	34,0	-101,2	29,0	-88,1
P(MMA-ko-MA)/TS2-1	203,6	36,8	36,4	-106,9	32,8	-86,3

4.1.4.6. T-history analiz sonuçları

Şekil 4.65'te 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı TS2 içeren P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllere ait T-history ölçüm sonuçları verilmiştir. Sıcaklık değişim eğrileri izlendiğinde, saat 17:06 itibari ile numune ve referans mikrokapsül yüzey sıcaklıkları arasında fark oluşmaya başlamış ve saat 17:36 itibari ile bu fark kapanmıştır. Bu süre aralığında yaklaşık 30 dakika boyunca numune kapsül yüzey sıcaklığı referans kapsül yüzey sıcaklığından maksimum 17,9 °C ile minimum 0,1 °C daha düşük olarak tespit edilmiştir. Kapsül yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkının başladığı sıcaklık yaklaşık 29,1 °C'dir. Özellikle, 34,7 °C-40,1 °C arasında belirgin bir sıcaklık farkı izlenmekte olup, bu aralık mikrokapsüllerin ısı depoladığı sıcaklık aralığına karşılık gelmektedir.

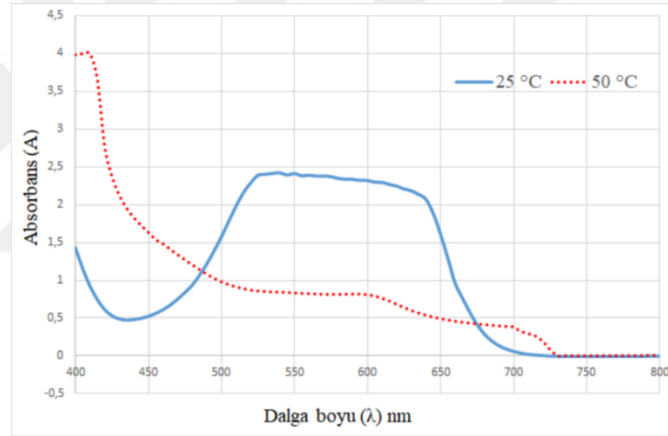


Şekil 4.65. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği

4.1.4.7. Sıcaklığa bağlı UV absorbands sonuçları

TS2 ve TS2 içeren P(MMA-ko-MA) duvarlı P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı absorbands değerlerini gösteren görünür bölge spektrumları, Şekil 4.66-4.67'de verilmiştir. Şekil 4.66'da verilen TS2'ye ait görünür bölge spektrumu incelendiğinde, 25 °C'de 500-650 nm dalga boyu aralığında belirgin bir absorbands gözlenmektedir. Mavi rengin görünür olduğu

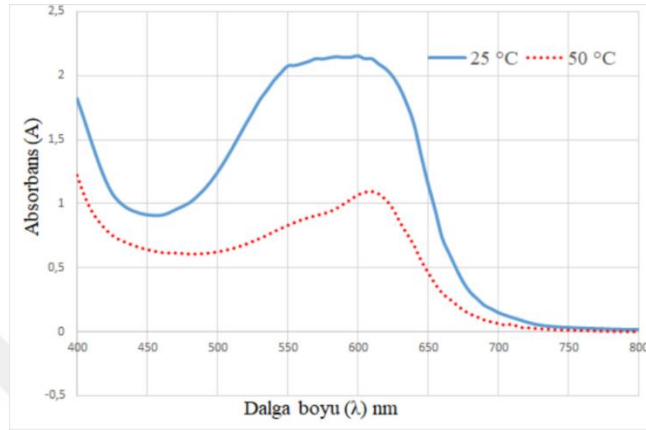
dalga boyu aralığının (575-600 nm) yer aldığı aralıkta absorbsiyonun ortaya çıkması kristal viyole lakton boyanın, asidik geliştirici olan fenolftalein ile reaksiyona girdiğini ve lakton halkasının açılarak renkli merosiyanin formunun oluştuğunu göstermektedir. Yani, termokromik sistem oda sıcaklığında mavi renktedir. 50 °C'deki termokromik sistemin (sıvı halde) spektrumu incelendiğinde ise katı halde 500-650 nm dalga boyu arasında gözlenen absorbsiyonun büyük miktarda azaldığı ve 425-490 nm dalga boyu aralığında yeni bir absorbsiyonun çıktığı görülmektedir. Sarı rengin görünür olduğu dalga boyu aralığı (440-475 nm) bu aralık içerisinde yer almaktadır. Spektrumda görünür rengin sarı olduğu aralıkta absorbsiyonun ortaya çıkması termokromik sistemin sarı renkte olduğunu göstermektedir. Termokromik sistemin 50 °C'de çekilen fotoğrafları da bu durumu doğrulamaktadır.



Şekil 4.66. TS2'nin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu

0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı TS2 içeren P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı absorbsiyon değerlerinin değişimini gösteren görünür bölge spektrumu, Şekil 4.67'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, 25 °C'de yapılan ölçümde mikrokapsüllere ait spektrumda 500-650 nm dalga boyu aralığında belirgin bir absorbsiyon gözlenmektedir. Spektrumda görünür rengin mavi olduğu aralıkta absorbsiyonun ortaya çıkması mikrokapsüllerin bu sıcaklıkta mavi renkte olduğunu göstermektedir. 50 °C'de yapılan ölçüm sonucunda elde edilen spektrum incelendiğinde ise 500-650 nm dalga boyu arasında gözlenen absorbsiyon değerlerinin 25 °C'de ölçülen

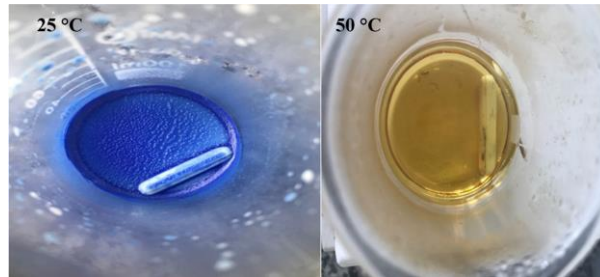
absorbsiyon değerlerine göre oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. 25 °C'de 600 nm dalga boyunda maksimum 2,15 absorbans değeri ölçülürken, 50 °C'de 610 nm dalga boyunda maksimum 1,09 absorbans değeri ölçülmüştür. Sonuç olarak sıcaklığın artması mikrokapsüllerin mavi renkten soluk mavi renge dönüştüğünü yani renk açılmasının gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 4.67. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu

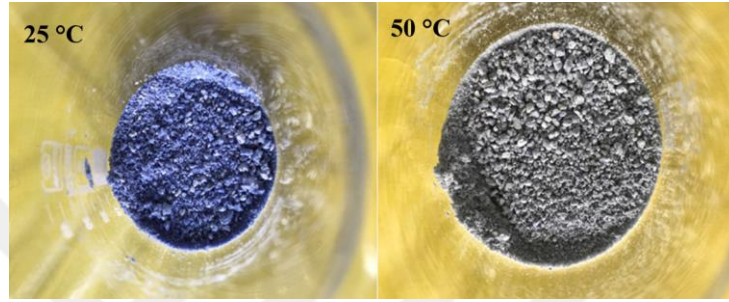
4.1.4.8. Renkli fotoğraf analiz sonuçları

Şekil 4.68'de, çekirdek madde olarak kullanılan KVL, fenolftalein ve TD'den oluşan TS2'nin 25 °C ve 50 °C sıcaklıklarda alınan fotoğrafları verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, aktivasyon sıcaklığının altında katı halde ve mavi renkte olan termokromik sistemin aktivasyon sıcaklığı üzerinde sıvı forma geçerek mavi rengini kaybettiği ve sarı renkte sıvıya dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.68. TS2'nin aktivasyon sıcaklığının altındaki (soldaki) ve üzerindeki (sağdaki) görüntüsü (Tözüm vd., 2018b)

0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA) duvarlı TS2 içeren P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C sıcaklıklarda alınan fotoğraf görüntüleri, Şekil 4.69'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde, aktivasyon sıcaklığının altında (25 °C) mavi renkte olan mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının üzerine (50 °C) çıkıldığında rengini kaybederek gri renge dönüştüğü görülmektedir.



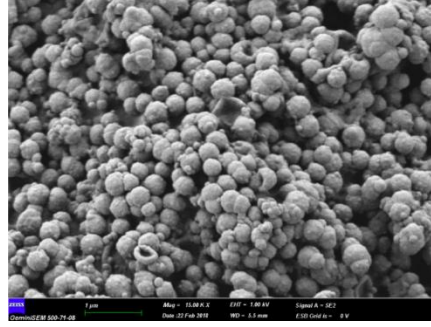
Şekil 4.69. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının altındaki (soldaki) ve üzerindeki (sağdaki) görüntüsü

4.1.5. Termokromik sistem 2 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllerin karakterizasyonu

0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen termokromik sistem 2 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllere ait SEM, parçacık boyutu ve dağılımı, FT-IR, TG, DSC, T-history, UV absorbands ve renkli fotoğraf analizleri sonuçları bu bölümde verilmiştir.

4.1.5.1. SEM analiz sonuçları

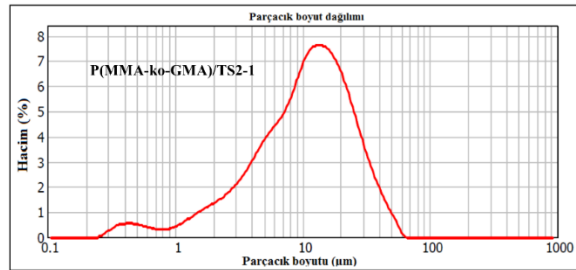
Şekil 4.70'de verilen P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerine ait SEM görüntülerine bakıldığında, homojen boyut dağılımı gösteren tamamen dairesel kesitli, küresel ve tanecik yapıları kapsül üretiminin gerçekleştiği görülmektedir. Görüntü üzerinde verilen skalaya göre ise mikrokapsüllerin 1 µm'nin altında nano boyutlara sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.70. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllere ait SEM görüntüsü (Tözüm vd., 2018b)

4.1.5.2. Parçacık boyutu analiz sonuçları

0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen TS2 çekirdek içeren P(MMA-ko-GMA) duvarlı P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 olarak gösterilen mikrokapsüllere ait parçacık boyut diyagramı, Şekil 4.71’de verilmiştir. Analiz sonucuna göre, mikrokapsüllerin parçacık boyutları ağırlıklı olarak 2,57-27,98 μm arasında değişmektedir. Mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutu ise 11,21 μm ’dir. Ölçüm sonucundan, mikrokapsüllerin hem ortalama parçacık boyutu hem de boyut dağılımları açısından kumaş uygulamaları için uygun oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

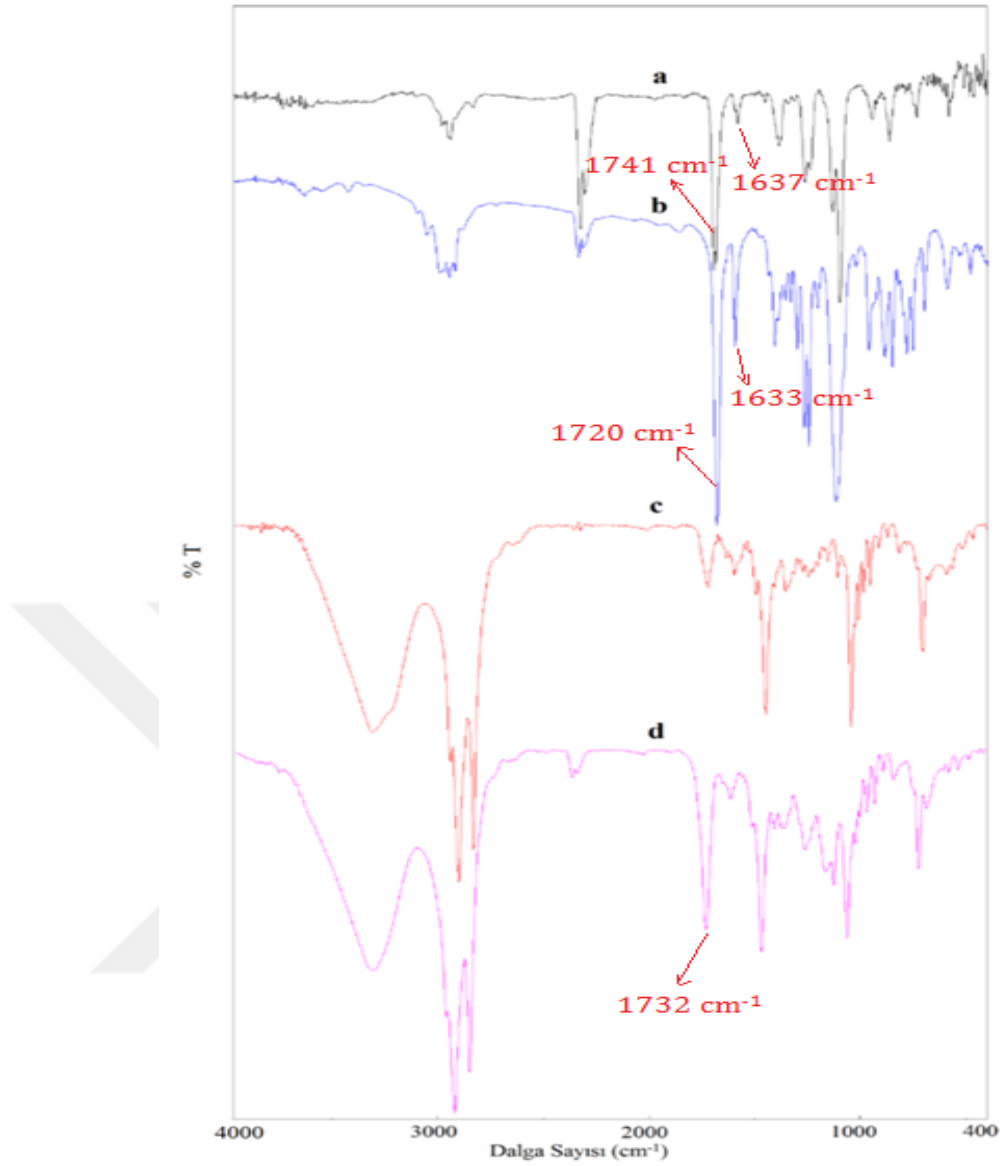


Şekil 4.71. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllere ait parçacık boyut dağılım diyagramı (Tözüm vd., 2018b)

4.1.5.3. FT-IR analiz sonuçları

Şekil 4.72’de, 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS2 çekirdekli P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerine ait FT-IR

spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda, mikrokapsül ve çıkış maddelerine ait karakteristik pikler ise Çizelge 4.15'te özet olarak verilmiştir. FT-IR sonuçlarına göre, mikrokapsüllerin spektrumunda yaklaşık 2958 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} dalga boylarında görünen pikler termokromik sistemdeki tetradekanol çözüsüne ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. Bu pikler mikrokapsül yapısındaki termokromik sistemin varlığını kanıtlamaktadır. Benzer şekilde mikrokapsüllerin spektrumunda 1468 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan pik tetradekanol çözücüsüne ait C-H eğilme pikidir. $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ortaya çıkan yayvan band tetradekanol ve fenolftaleine ait -OH gerilme bandlarıdır. Termokromik sistemde boya yapısındaki halka açılımını kanıtlayan asimetrik gerilme pikleri mikrokapsüllerde 1562 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} 'de ortaya çıkarak halka açılımını ispatlamıştır (Hajzeri vd., 2013; Hajzeri vd., 2015; Raditoiu vd., 2016; Panak vd., 2017b). Termokromik sistemin spektrumunda 1064 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan C-O gerilme piki mikrokapsüllerin spektrumunda yaklaşık 1062 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Termokromik sisteme ait spektrumda 728 cm^{-1} ve 722 cm^{-1} 'deki ikili pik tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleri olup mikrokapsüllerde 724 cm^{-1} 'de görülmektedir (Panak vd., 2017b). GMA monomerine ait spektrumda 1720 cm^{-1} ve MMA monomerine ait spektrumda 1741 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme pikleridir. Bu iki pik mikrokapsüllere ait spektrumlarda birleşerek 1732 cm^{-1} 'de kuvvetli bir pik olarak ortaya çıkarak mikrokapsül duvar yapısının varlığını kanıtlamaktadır. MMA ve GMA monomerlerinde sırasıyla 1637 cm^{-1} ve 1633 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler monomerlerin yapısındaki C=C gerilme pikleri olup mikrokapsüllerin spektrumunda bu piklere rastlanmaması polimerizasyonun gerçekleştiğinin göstergesidir (Alay vd., 2011; Alkan vd., 2015; Alay Aksoy vd., 2017). GMA monomerine ait spektrumda 761 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik epoksi halkasındaki C-H eğilme titreşimine ait bir pik olup mikrokapsüllerin spektrumunda 750 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.72. P(MMA-ko-GMA) duvarlı, TS2 çekirdekli mikrokapsüller ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrumları (a: MMA; b: GMA; c: TS2; d: P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsül)

Çizelge 4.15. TS2 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri

Maddeler	FT-IR spectrum bandları
Metil metakrilat (MMA) monomeri	- Esterlerde 1735 cm^{-1} ile 1750 cm^{-1} arasındaki pikler karbonil grubuna ait olup 1741 cm^{-1}deki pik MMA monomerinin karbonil grubuna ait gerilme pikidir. $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler ester yapısındaki -C-O- gerilme titreşimine aittir. 1637 cm^{-1}'deki küçük pik monomerdeki C=C pikidir.

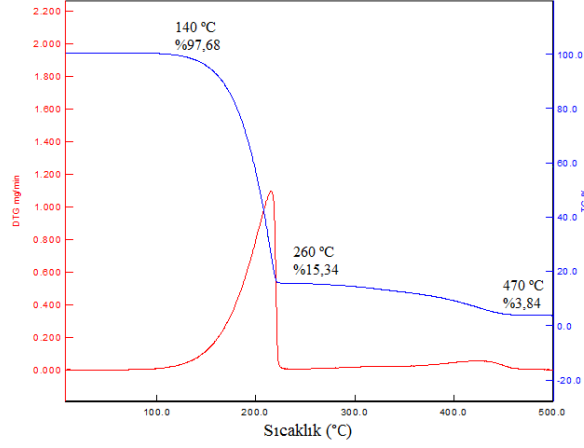
Çizelge 4.15. TS2 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllere ve çıkış maddelerine ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)

Glisidil metakrilat (GMA) monomeri	• 1720 cm^{-1} karbonil pikidir ve monomerin yapısındaki karbonil grubuna aittir. • 1633 cm^{-1}'deki pik monomerin yapısındaki -C=C- gerilmesine aittir. • 1305-1166-1010 cm^{-1}'deki ester yapısındaki -C-O- gerilme pikleridir. • 761 cm^{-1}'deki pik epoksi halkasındaki C-H eğilme titreşimine aittir.
Termokromik sistem 2 (TS2)	• 2958 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler tetradekanole ait C-H gerilme pikleridir. • 1472 cm^{-1} ve 1464 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler tetradekanole ait C-H eğilme pikleridir. • 1562 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikleridir. • 1426 cm^{-1} dalga boyundaki pik halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme pikidir. • 728 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleridir.
P(MMA-ko-GMA)/TS2-1	• 2958 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. • 1732 cm^{-1} karbonil (C=O) pikidir. • 1468 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme pikidir. • 1262 cm^{-1}, 1166 cm^{-1} ve 1062 cm^{-1} -C-O- gerilme pikleridir. • 1562 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikleridir. • 724 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik sallanma pikidir. • 750 cm^{-1} epoksi halkasındaki C-H eğilme titreşim pikidir.

4.1.5.4. TG analiz sonuçları

0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-2 mikrokapsüllere ait Şekil 4.73'de verilen TG eğrisi ve Çizelge 4.16'da verilen analiz sonuçlarına göre mikrokapsüller iki basamaklı termal bozunmaya maruz kalmıştır. İlk basamaktaki (yaklaşık 140 $^{\circ}\text{C}$ 'de) kütle kaybı yaklaşık %82,34 olarak belirlenmiştir. Bu kütle kaybı termokromik sistemin bir bileşeni olan 1-tetradekanolün bozunmasından kaynaklanmaktadır İkinci basamağı gösteren

260-470 °C sıcaklık aralığında meydana gelen kütle kaybı %11,5 olup duvar yapısının bozunmasından kaynaklanmaktadır.



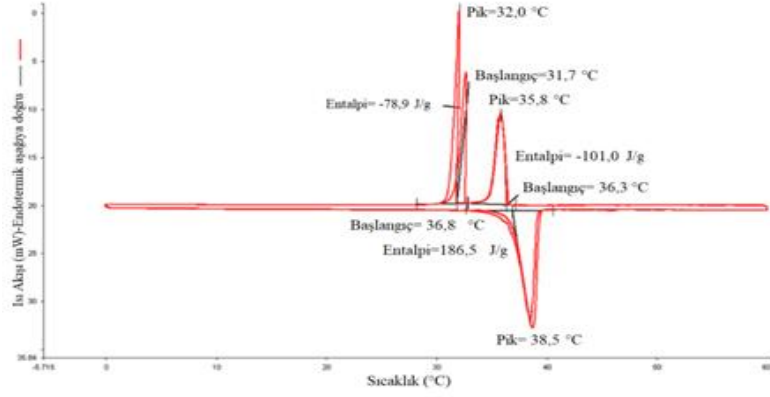
Şekil 4.73. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerin TG termogramı

Çizelge 4.16. P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS2 içeren mikrokapsüllere ait TG verileri

Mikrokapsül	Bozunma Sıcaklık Aralığı (°C)		% Kütle Kaybı
P(MMA-ko-GMA)/TS2-1	140-260	(Basamak 1)	82,34
	260-470	(Basamak 2)	11,50

4.1.5.5. DSC analiz sonuçları

0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA) duvarlı termokromik sistem 2 içeren P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 olarak gösterilen mikrokapsüllere ait DSC grafiği, Şekil 4.74'te verilmiştir. Şekil incelendiğinde, P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerin erime sıcaklığının 36,8 °C iken, soğutulduğunda ortaya çıkan sıvı-katı ve katı-katı geçiş sıcaklıklarının sırasıyla 36,3 °C ve 31,7 °C olduğu görülmektedir. Mikrokapsüller 186,5 j/g erime entalpisine sahip olup, sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri için kristallenme entalpileri sırasıyla -101,0 j/g ve -78,9 j/g'dır.



Şekil 4.74. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllere ait DSC grafiği

0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA) duvarlı termokromik sistem 2 içeren P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllere ait DSC grafiğinden, alınan entalpi ve faz değişim sıcaklık değerleri özet halinde Çizelge 4.17’de verilmiştir. DSC sonuçları değerlendirildiğinde, mikrokapsüllerin tekstil uygulamaları için uygun faz değiştirme sıcaklıklarına sahip oldukları ve entalpi değerlerinin literatüre göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Mikrokapsüllerin faz değişim sıcaklıkları, TS2’nin faz değişim sıcaklıklarına yakın değerlerdedir.

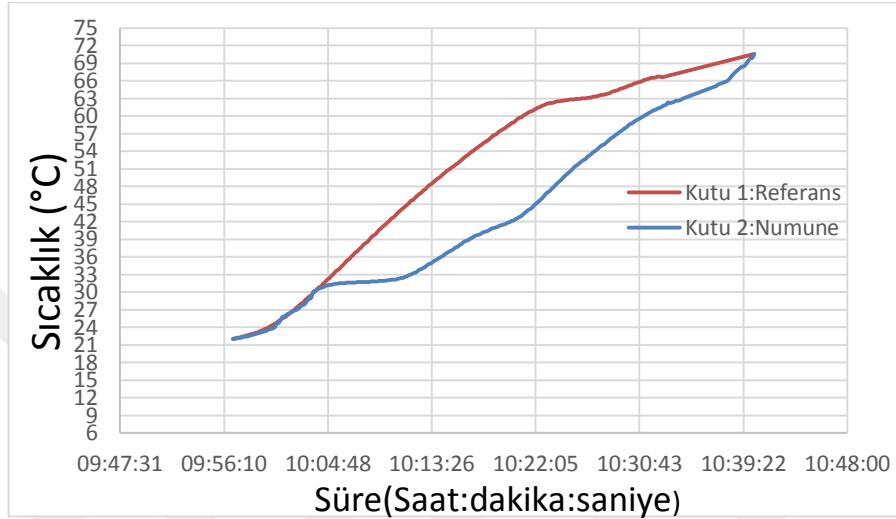
Çizelge 4.17. P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS2 içeren mikrokapsüllere ait DSC grafiğinden alınan ısı özellikler (Tözüm vd., 2018b)

Mikrokapsüller	Erime Entalpisi (j/g)	Katı-Katı ve Katı-Sıvı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı geçişi için entalpi (j/g)	Katı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Katı-Katı Geçişi için Entalpi (j/g)
Termokromik sistem 2	216,8	34,0	34,0	-101,2	29,0	-88,1
P(MMA-ko-GMA)/TS2-1	186,5	36,8	36,3	-101,0	31,7	-78,9

4.1.5.6. T-history analiz sonuçları

Şekil 4.75’de, 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS2 içeren mikrokapsüllerin T-history ölçüm sonuçları verilmiştir. Sıcaklık değişim eğrileri izlendiğinde, saat 10:04 itibari ile numune ve referans mikrokapsül yüzey sıcaklıkları arasında fark oluşmaya başlamakta ve saat 10:40

itibari ile bu fark kapanmaktadır. Bu süre aralığında yaklaşık 36 dakika boyunca numune kapsül yüzey sıcaklığı referans kapsül yüzey sıcaklığından maksimum 16,9 °C ile minimum 0,1 °C daha düşük olarak tespit edilmiştir. Kapsül yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkının başladığı sıcaklık derecesi yaklaşık 30,8 °C'dir. Özellikle, 30 °C-42,2 °C arasında görülen belirgin sıcaklık farkı mikrokapsüllerin faz değiştirdiği sıcaklık aralığına tekabül etmektedir.

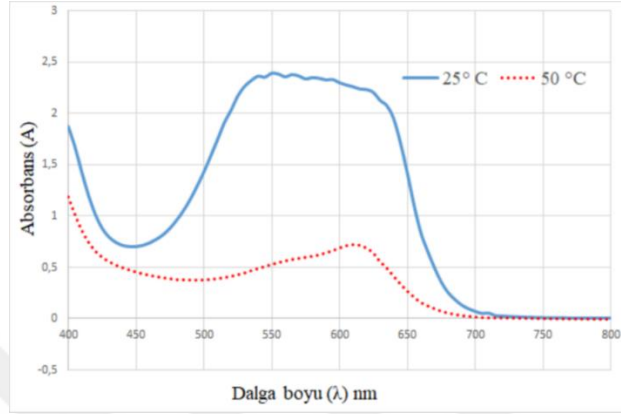


Şekil 4.75. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerin T-history kullanılarak ölçülen zamana karşı sıcaklık değişim grafiği

4.1.5.7. Sıcaklığa bağlı UV absorbands sonuçları

0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS2 içeren P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı absorbands değerindeki değişimi gösteren görünür bölge spektrumu, Şekil 4.76'da verilmiştir. 25 °C'de ölçümü yapılan mikrokapsüllerin spektrumuna bakıldığında, 500-650 nm dalga boyu aralığında belirgin bir absorbands gözlenmektedir. Spektrumda görünür rengin mavi olduğu bu aralıkta absorbsiyonun ortaya çıkması mikrokapsüllerin mavi renkte olduğunu göstermektedir. Mikrokapsüllerin 50 °C'de yapılan ölçüm sonucunda elde edilen spektrumu incelendiğinde ise 500-650 nm dalga boyu arasında gözlenen absorbsiyon değerlerinin 25 °C'de ölçülen absorbsiyon değerlerine göre oldukça düşük olduğu gözlenmektedir. 25 °C'de 555 nm dalga boyunda maksimum 2,38 absorbands değeri tespit edilirken, 50 °C'de 610 nm

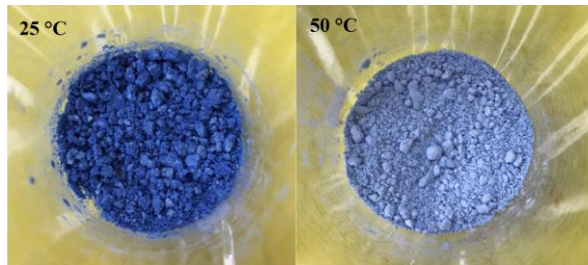
dalga boyunda maksimum 0,72 absorbans değeri ölçülmüştür. Sonuç olarak sıcaklığın artması mikrokapsüllerin mavi ışık absorbsiyon değerinin azalmasına neden olmaktadır. Absorbans değerindeki bu azalış ile 25 °C'de mavi renkte bulunan mikrokapsüllerin 50 °C'de soluk mavi renge dönüştüğü söylenebilmektedir.



Şekil 4.76. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C'deki UV spektrofotometre ölçüm sonucu (Tözüm vd., 2018b)

4.1.5.8. Renkli fotoğraf analiz sonuçları

0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA) duvarlı TS2 içeren P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C sıcaklıklarda alınan fotoğraf görüntüleri, Şekil 4.77'de verilmiştir. Görüntülere göre aktivasyon sıcaklığının altında koyu mavi renkte olan mikrokapsüllerin renginin aktivasyon sıcaklığının üzerinde açık mavi renge dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.77. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerin aktivasyon sıcaklığının altındaki (soldaki) ve üzerindeki (sağdaki) görüntüsü (Tözüm vd., 2018b)

4.2. Mikrokapsül Uygulanmış Kumaşların Karakterizasyonu

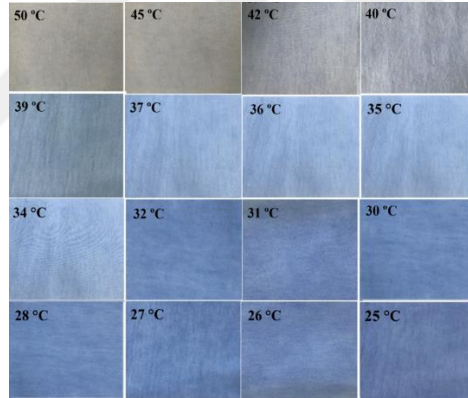
Çalışmanın bu bölümünde, sıcaklık değişimi ile tersinir olarak renk değiştirebilme özelliği kazandırılmış kumaşların üretimi için uygun mikrokapsül aplikasyon prosesini belirlemeye yönelik araştırmalar yapılmıştır. Bu kapsamda, termokromik özellikli mikrokapsüller pamuklu örme ve yün dokuma kumaşlara farklı aplikasyon koşullarında emdirme ve çektirme yöntemiyle uygulanmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde belirlenen renk değişimi ve ısı depolama kapasitesi kriterleri değerlendirildiğinde, 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen mikrokapsüller aplikasyon için seçilmiştir. Mikrokapsüllerin kumaşlara uygulama şartları, Bölüm 3'te detaylı olarak verilmiştir. Mikrokapsül uygulanmış kumaşların sıcaklığa bağlı gösterdikleri renk değişimleri CIE Lab renk tanımlama modeline dayanan renk ölçüm cihazı ve farklı sıcaklıklarda kamera ile alınan renkli fotoğraf görüntüleri ile incelenmiştir. Kapsül uygulama sonrası kumaşların yüzey özellikleri, mikrokapsüllerin kumaş yapısında varlığı ve dağılımı SEM analizi ile araştırılmıştır. Mikrokapsüllerin kumaş yapısında varlığı, kimyasal olarak FT-IR analizi ile ispatlanmıştır. Öte yandan, kumaşların ısı depolama ve ısı düzenleme özellikleri sırasıyla DSC ve T-history analizi ile belirlenmiştir. Bu bölümde, FT-IR, SEM, DSC, T-history, renk ölçüm analizlerinden elde edilen sonuçlar verilerek literatür bulguları ile birlikte değerlendirilmiştir.

4.2.1. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşların karakterizasyonu

Kumaş uygulaması için farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen TS1 çekirdekli P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüller arasından en verimli renk değişiminin elde edildiği 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüller seçilmiştir.

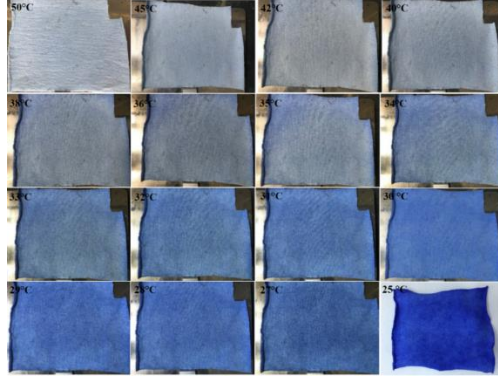
4.2.1.1. Kumaş renk değişiminin tespiti

Termokromik mikrokapsül uygulanmış kumaşların sıcaklığa bağlı gösterdikleri renk değişimleri, kamera ile çekilen renkli fotoğraf görüntüleri ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.78-4.81'de P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşların farklı sıcaklıklarda alınan görüntüleri verilmiştir. Emdirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaşa ait görüntüler incelendiğinde, 50 °C'de tamamen renksiz olan kumaşın sıcaklığın azalması ile renklenmeye başladığı ve sıcaklık 25 °C'ye düştüğünde mavi renge dönüştüğü görülmektedir (Şekil 4.78). Görüntülere göre, mikrokapsül uygulanmış kumaşların rengini kaybettiği sıcaklık yaklaşık olarak 39 °C olup, bu derece mikrokapsüllerin erime sıcaklığına yakındır.



Şekil 4.78. Emdirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları

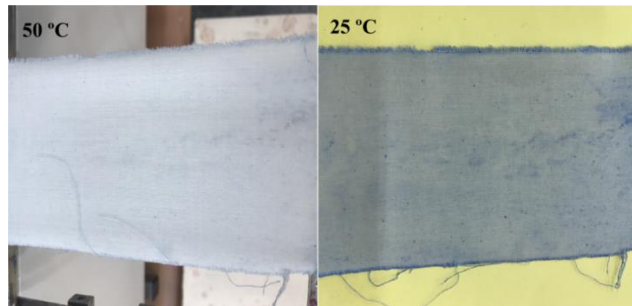
Şekil 4.79'da, çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaşın farklı sıcaklıklarda alınan fotoğrafları verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, 50 °C'de renksiz olan kumaşın sıcaklığın azalması ile renklenmeye başladığı ve sıcaklık 25 °C'ye düştüğünde koyu mavi renk aldığı görülmektedir. Görüntülerden ayrıca, kumaşların mikrokapsüllerin erime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta (38 °C) rengini kaybetmeye başladığı görülmektedir.



Şekil 4.79. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları

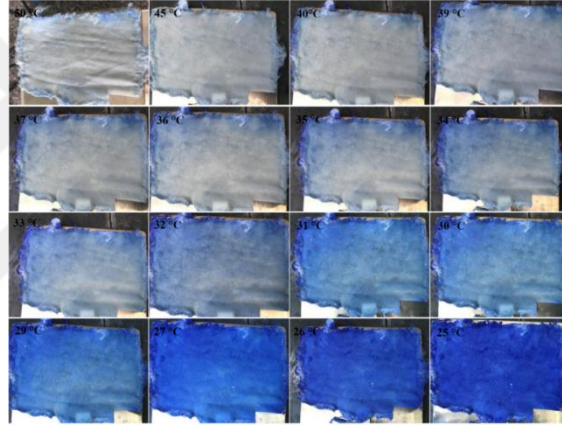
Emdirme ve çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı pamuklu kumaşların farklı sıcaklıklarda alınan renkli fotoğraf görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde, renk koyuluğu ve tersinir renk değişiminin izlenebilirliği açısından en verimli aplikasyon yönteminin çektirme yöntemi olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.80’de emdirme yöntemi kullanılarak, P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-1 kodlu kumaşın 25 °C ve 50 °C sıcaklıklarda alınan fotoğrafları verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, kumaşın soğukta alınan görüntüsünde beklenildiği gibi, yapıdaki mikrokapsül varlığından kaynaklanan renklenme tespit edilememiştir. Bu durum, mikrokapsüllerin yün kumaşa aplikasyonu için emdirme yönteminin başarısız olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 4.80. Emdirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-1 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları

Çalışmanın devamında, P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin yünlü kumaşa verimli bir şekilde aplikasyonu için çektirme metodunun kullanılabilirliği araştırılmıştır. Şekil 4.81’de, çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşın farklı sıcaklıklarda alınan fotoğrafları verilmiştir. Fotoğraflar incelendiğinde, 50 °C’de ham yün kumaş rengine yakın renkteki kumaşın, sıcaklığın azalması ile renklenmeye başladığı ve sıcaklık 25 °C’ye düştüğünde tamamen koyu mavi renge dönüştüğü gözlenmektedir. Mikrokapsül uygulanmış bu kumaşın rengini kaybettiği sıcaklık yaklaşık olarak 35 °C olup, mikrokapsüllerin yapısındaki tetradekanolün erimesinin gerçekleştiği sıcaklığa (36 °C) yakındır.

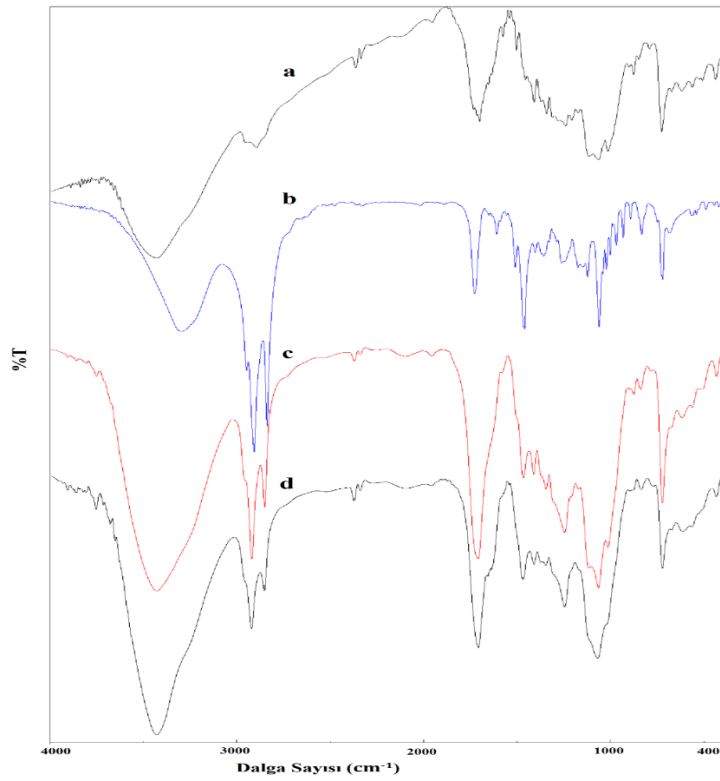


Şekil 4.81. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları

4.2.1.2. Kumaş FT-IR analizi

FT-IR analizi ile mikrokapsüllerin yapısındaki kimyasal bağların katyonikleştirilmiş pamuktan farklı olarak mikrokapsül uygulanmış pamuklu kumaşlarda var olup olmadığı yani kumaş yapısında mikrokapsül varlığını kanıtlayacak bulgu araştırılmıştır. Şekil 4.82’de, katyonikleştirilmiş pamuk, P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüller ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-1 ve Pamuk-2 kodlu kumaşlara ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda belirlenen, mikrokapsül ve kumaşlara ait karakteristik pikler ise Çizelge 4.18’de özetlenmiştir. FT-IR

spektrumları incelendiğinde, kationikleştirilmiş pamuk kumaştan farklı olarak kapsül uygulanmış kumaşlarda yaklaşık 2957 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} ve 2851 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan pikler mikrokapsül yapısındaki tetradekanole ait C-H gerilme pikleridir. Mikrokapsüllerin spektrumunda 1733 cm^{-1} dalga boyunda mevcut karbonil piki Pamuk-1 kodlu kumaşa ait spektrumda 1709 cm^{-1} dalga boyunda, Pamuk-2 kodlu kumaşa ait spektrumda 1730 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkmıştır. Pamuk-1 kumaşına ait spektrumda 1580 cm^{-1} 'de, Pamuk-2 kumaşına ait spektrumda 1578 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler mikrokapsül yapısındaki karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikleridir. Bu pikler, soğuk ortamda boya ile renk geliştirici arasındaki etkileşimin neticesi olarak boya molekülündeki halkanın açılması sonucu ortaya çıkan karboksilat grubuna aittir.



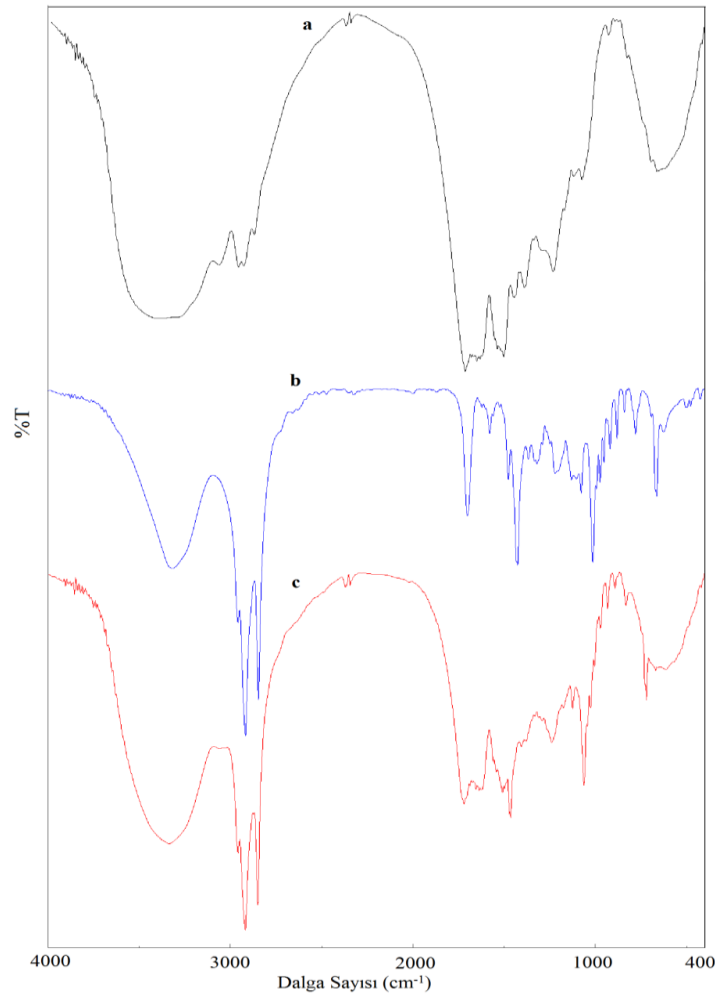
Şekil 4.82. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk kumaşlara ait FT-IR spektrumları (a: kationikleştirilmiş pamuk, b: mikrokapsül, c: Pamuk-1, d: Pamuk-2)

Çizelge 4.18. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Pamuk-1, d: Pamuk-2 kodlu kumaşlara ait FT-IR spektrum bilgileri

Maddeler	FT-IR Spektrum Bandları
Kasyonikleştirilmiş pamuklu kumaş	• 3446 cm⁻¹ –OH gerilme piki • 2906 cm⁻¹ C-H gerilme piki • 1508 cm⁻¹ kuaterner amonyum gruplarının varlığını gösteren C-N piki • 1208 cm⁻¹ C-N gerilme titreşimi • 1376-1344-1314 cm⁻¹ C-H pikleri • 1176-1120-1062 cm⁻¹ C-O gerilme pikleri
P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüller	• 2959 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleri • 1733 cm⁻¹ karbonil (C=O) piki • 1472 cm⁻¹ ve 1465 cm⁻¹ termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme pikleri • 1263 cm⁻¹, 1124 cm⁻¹ ve 1062 cm⁻¹ -C-O- gerilme pikleri • 1594 cm⁻¹ boyanın halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme piki • 1374 cm⁻¹-1360 cm⁻¹ boyanın halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme pikleri • 729 cm⁻¹ ve 721 cm⁻¹ termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik sallanma pikleri • 750 cm⁻¹ epoksi halkasındaki C-H eğilme titreşim piki.
Pamuk-1 kumaş	• 3428 cm⁻¹ pamuğun yapısındaki –OH gerilme piki • 2957 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹ ve 2851 cm⁻¹ tetradekanole ait C-H gerilme pikleri • 1709 cm⁻¹ kapsül duvarındaki karbonil piki • 1466 cm⁻¹ mikrokapsüllerdeki tetradekanole ait karakteristik –C-H eğilme piki • 1174-1118-1064 cm⁻¹ hem kapsül hem de pamuğun yapısındaki –C-O gerilme pikleri • 1374 cm⁻¹ mikrokapsüllerdeki termokromik sistemde mevcut boyanın halka açılmasını kanıtlayan karboksilat grubu simetrik gerilme piki • 1580 cm⁻¹ mikrokapsüllerdeki termokromik sistemde mevcut boyanın halka açılmasını kanıtlayan karboksilat grubu asimetrik gerilme piki
Pamuk-2 kumaş	• 3386 cm⁻¹ pamuğun yapısındaki –OH gerilme piki • 2956 cm⁻¹, 2918 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ tetradekanole ait C-H gerilme piki • 1730 cm⁻¹ kapsül duvarındaki karbonil piki • 1466 cm⁻¹ mikrokapsüllerdeki tetradekanole ait karakteristik –C-H eğilme piki • 1174-1122-1062 cm⁻¹ hem kapsül hem de pamuğun yapısındaki –C-O gerilme pikleri • 1372 cm⁻¹ boyanın halka açılmasını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme piki • 1578 cm⁻¹ ve 1542 cm⁻¹ boyanın halka açılmasını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikleri

Şekil 4.83'te ise P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüller ve bu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Mikrokapsül ve kumaşlara ait IR spektrumlarında tespit edilen karakteristik

pikler ise Çizelge 4.19'da özetlenmiştir. FT-IR spektrumu incelendiğinde, ham yünlü kumaştan farklı olarak 2958 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan pikler mikrokapsül yapısındaki tetradekanole ait C-H gerilme pikleri olup, kumaşa ait spektrumda ortaya çıkmaktadır. Mikrokapsüllerin spektrumunda 1733 cm^{-1} dalga boyunda mevcut karbonil piki mikrokapsül uygulanmış kumaşa ait spektrumda 1720 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkmaktadır. Mikrokapsül uygulanmış kumaşın spektrumunda ortaya çıkan 1542 cm^{-1} 'deki asimetrik gerilme piki ise mikrokapsül yapısındaki termokromik sistemin içerisindeki boya molekülünün halka açılmasının kanıtıdır.



Şekil 4.83. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları (a: ham yün, b: mikrokapsül, c: Yün-2)

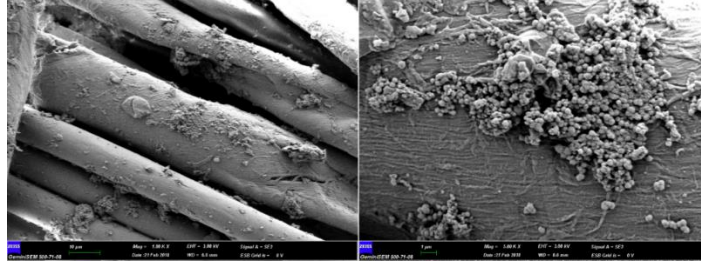
Çizelge 4.19. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış
Yün-2 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri

Maddeler	FT-IR Spektrum Bandları
Ham yünlü kumaş	• 3600-3150 cm^{-1} N-H ve O-H gerilme pikleri • 3100-2840 cm^{-1} -CH-, -CH₂, -CH₃ gerilme pikleri (3066-2960-2932-2874 cm^{-1}) • 1718 ve 1654 cm^{-1} C=O gerilme pikleri (Amid I) • 1508 cm^{-1} N-H eğilme piki ve C-N gerilme piki (Amid II) • 1446 cm^{-1} C-H eğilme piki • 1236 cm^{-1} ve 1078 cm^{-1} C-N gerilme pikleri
P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüller	• 2959 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleri • 1733 cm^{-1} karbonil (C=O) piki • 1472 cm^{-1} ve 1465 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme pikleri • 1263 cm^{-1}, 1124 cm^{-1} ve 1062 cm^{-1} -C-O- gerilme pikleri • 1594 cm^{-1} boyanın halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme piki • 1374 cm^{-1}-1360 cm^{-1} boyanın halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme pikleri • 729 cm^{-1} ve 721 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik sallanma pikleri • 750 cm^{-1}'deki pik epoksi halkasındaki C-H eğilme titreşim piki
Yün-2 kumaş	• 3336 cm^{-1} aminlere ait N-H gerilme piki • 1720 cm^{-1} karbonil piki • 2958 cm^{-1}, 2918 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} mikrokapsül yapısındaki tetradekanole ait C-H gerilme pikleri • 1646 cm^{-1} ham yün yapısından gelen karbonil piki • 1510 cm^{-1} ham yün yapısından gelen N-H eğilme piki • 1472 cm^{-1} ve 1464 cm^{-1} mikrokapsüldeki tetradekanole ait karakteristik pik • 1378 cm^{-1} mikrokapsüllerdeki termokromik sistemde halka açılmasını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme piki • 1542 cm^{-1} mikrokapsüllerdeki termokromik sistemde halka açılmasını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme piki

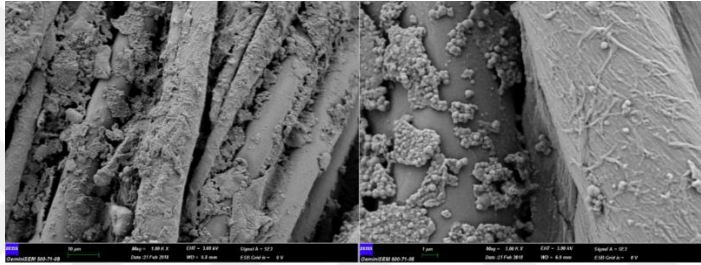
4.2.1.3. Kumaş SEM analizi

Termokromik mikrokapsüllerin uygulandığı pamuk ve yün kumaşların yapısındaki mikrokapsül varlığı ve dağılımı kumaşların SEM görüntüleri alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.84-4.85'te sırasıyla emdirme ve çektirme yöntemiyle 0,5:1 duvar/çekirdek oranı kullanılarak üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-1 ve Pamuk-2 kodlu kumaşlara ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, kumaş yapısında çok sayıda küresel yapıda mikrokapsül varlığı açıkça görülmekle birlikte mikrokapsüllerin kümelenerek yapıya yerleştikleri de görülmektedir.

Ayrıca, çektirme yöntemine göre mikrokapsül uygulanmış kumaşlarda mikrokapsül dağılımının daha homojen olduğunu söylemek mümkündür.

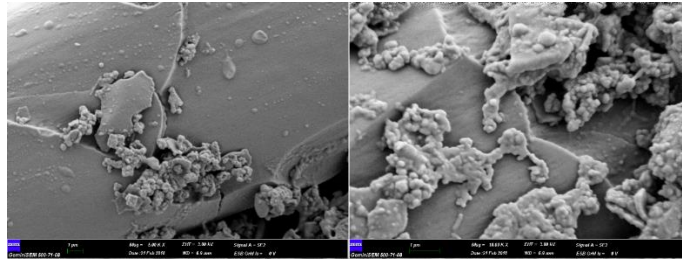


Şekil 4.84. Emdirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri



Şekil 4.85. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri

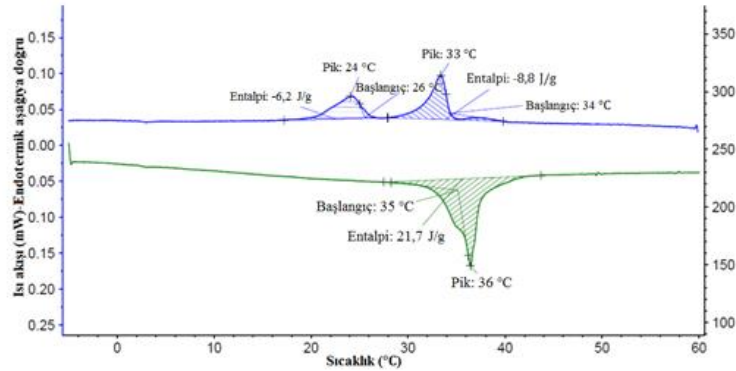
Şekil 4.86'da, çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler mikrokapsüllerin kumaş yapısında varlığını ispatlamakla birlikte mikrokapsüllerin kumaş yapısında yer yer topaklanarak dağıldığını da göstermektedir.



Şekil 4.86. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri

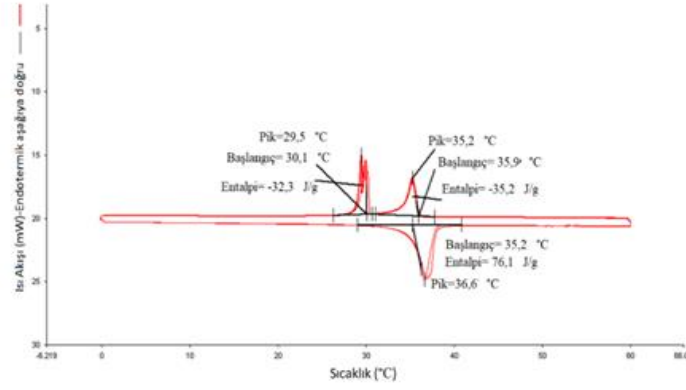
4.2.1.4. Kumaş DSC analizi

Mikrokapsül uygulanmış kumaşların ısı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla DSC analizi yapılmıştır. Şekil 4.87-4.88'de sırasıyla emdirme ve çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-1 ve Pamuk-2 kodlu kumaşlara ait DSC grafikleri verilmiştir. Şekil 4.87 incelendiğinde, emdirme yöntemiyle mikrokapsül uygulanmış Pamuk-1 kodlu kumaşın 35,0 °C'de 21,7 j/g ısı depolama kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Bu kumaşın soğutulması sırasında 34,0 °C ve 26,0 °C'de sırasıyla sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri sergilediği belirlenmiştir. Sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri için kristallenme entalpileri ise sırasıyla -8,8 j/g ve -6,2 j/g olarak ölçülmüştür.



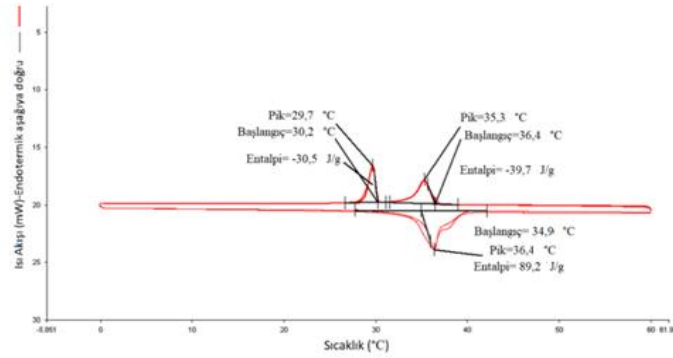
Şekil 4.87. Emdirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaşa ait DSC grafiği

Çektirme yöntemiyle mikrokapsül uygulanmış Pamuk-2 kodlu kumaşın DSC grafiği Şekil 4.88'de verilmiştir. DSC eğrisine göre, mikrokapsül uygulanmış kumaşın ısıtılması sırasında 35,2 °C'de erime piki, soğutulması sırasında ise 35,9 °C ve 30,1 °C'de sırasıyla sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri belirlenmiştir. Kumaş ısıtılırken 76,1 j/g ısı depolarken, soğutulurken sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri için sırasıyla -35,2 j/g ve -32,3 j/g ısı yaymaktadır.



Şekil 4.88. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaşa ait DSC grafiği

Şekil 4.89’da, çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşa ait DSC grafiği verilmiştir. Grafiğe göre, mikrokapsül uygulanmış kumaş 34,9 °C’de 89,2 j/g ısı depolamaktadır. Kumaşın soğutulması sırasında sıvı-katı ve katı-katı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 36,4 °C ve 30,2 °C olarak belirlenmiş olup, bu faz geçişleri sırasında kumaş sırasıyla -39,7 j/g ve -30,5 j/g ısı yaymaktadır.



Şekil 4.89. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşa ait DSC grafiği

P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşlara ait DSC sonuçları, Çizelge 4.20’de özetlenmiştir. Entalpi değerlerine bakıldığında, mikrokapsül uygulanmış kumaşların ısı depolama kapasitelerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek entalpi değeri, çektirme

yöntemiyle mikrokapsül uygulanmış Pamuk-2 ve Yün-2 kumaşlar için elde edilmiştir. Sonuç olarak, çektirme yöntemiyle mikrokapsüllerin kumaşlara daha verimli aplane edilebildiği ve en etkili yöntemin çektirme yöntemi olduğu belirlenmiştir. Bu bulgu, mikrokapsül uygulanmış kumaşların renkli fotoğraf görüntüleri ve SEM görüntüleri ile de desteklenmektedir.

Çizelge 4.20. Emdirme ve çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı kumaşlara ait DSC analizi sonuçları

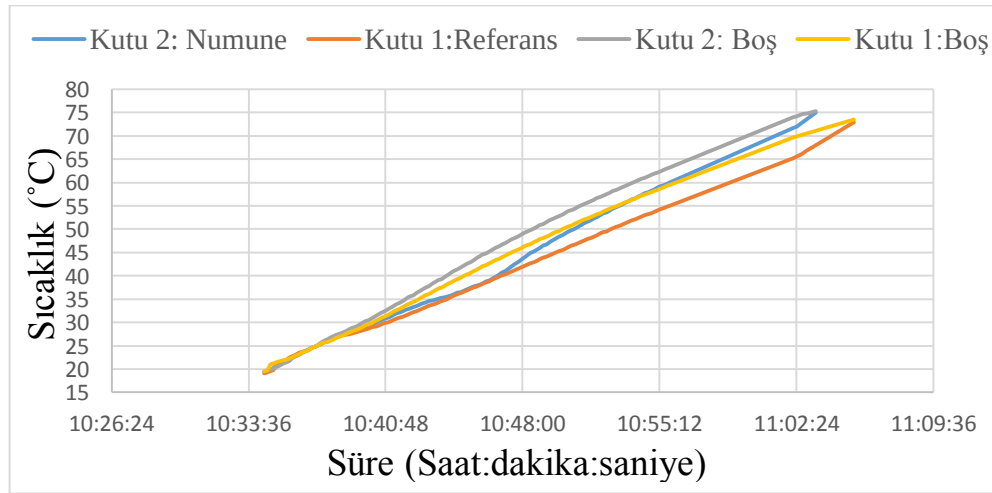
Kumaş Kodu	Erime Entalpisi (J/g)	Katı-Katı ve Katı-Sıvı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş İçin Entalpi (J/g)	Katı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Katı-Katı Geçiş İçin Entalpi (J/g)
Pamuk 1	21,7	35,0	34,0	-8,8	26,0	-6,2
Pamuk 2	76,1	35,2	35,9	-35,2	30,1	-32,3
Yün 2	89,2	34,9	36,4	-39,7	30,2	-30,5

4.2.1.5. Kumaş T-history testi

Mikrokapsül uygulanmış kumaşların yapılarındaki TS'in gizli ısı enerjisi depolama/yayma özelliğinden kaynaklanan ısı düzenleme özelliklerinin belirlenmesi için T-history testi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.90'da, emdirmeye yöntemi kullanılarak P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaşın T-history ölçüm sonuçları verilmiştir. Grafikte dikkat çeken bir durum, kutu 1 ve kutu 2 için ölçülen sıcaklık değerleri arasındaki farktır. Bu fark, iki kutu sıcaklığının aynı veri kaydedici sisteme bağlı iki ayrı sensör (pt 100 ve nem/sıcaklık sensörü) ile ölçümünden kaynaklanmıştır. Bu fark dikkate alınarak kutu 1 ve kutu 2 için yapılan ölçümler doğrudan karşılaştırılmamış, aynı kutu boş iken ve numune varken yapılan ölçüm sonuçları kıyaslanmıştır.

Grafik incelendiğinde, mikrokapsül uygulanmamış referans kumaşın yüzey sıcaklığı ile bu kumaşın içine yerleştirildiği kutu 1'in boş iken ölçülen sıcaklığı arasındaki fark maksimum 4,6 °C, minimum 0,5 °C aralığında değişmektedir. Öte yandan, mikrokapsül uygulanmış numune kumaşın yüzey sıcaklığı ile numunenin yerleştirildiği kutu 2 boş iken ölçülen sıcaklıklar arasındaki fark

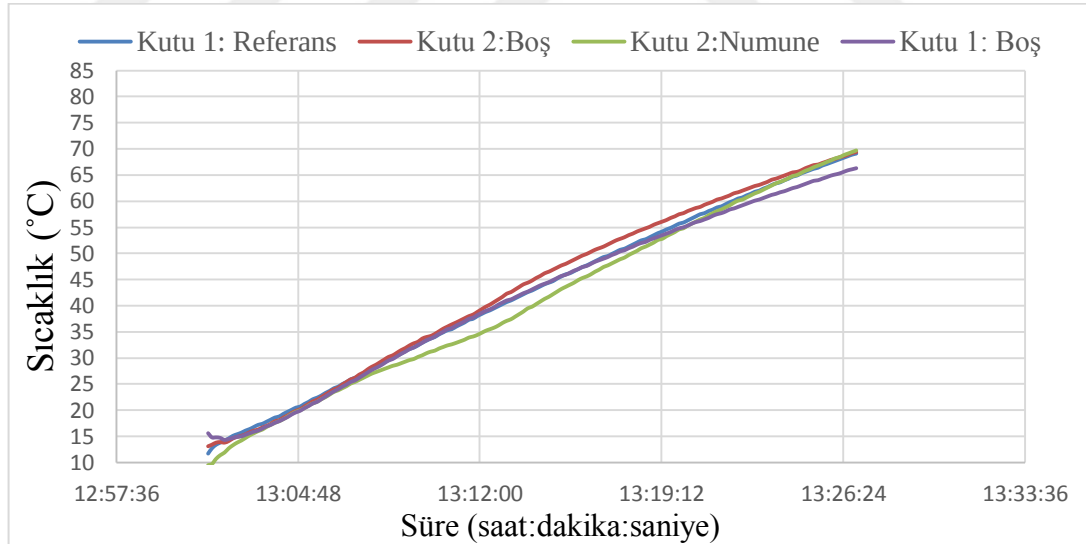
maksimum 6,2 °C ile minimum 0,6 °C olarak hesaplanmıştır. Numune ve referans kumaşlara ait kutu içi ve yüzey sıcaklıkları arasındaki farklar karşılaştırıldığında, numune kumaşlar için boş kutu ile kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki farkın daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık farkının referans kumaşa göre numune kumaş için maksimum 2,4 °C ile minimum 0,3 °C aralığında değişen değerlerde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklık farkının nedeni, ortam sıcaklığı yükselirken yapısındaki tetradekanolün erimesi sırasında absorbe ettiği ısı nedeniyle numune kumaşların yüzey sıcaklıklarının daha düşük seviyelerde kalmasıdır. Ortam sıcaklığı yükselirken mikrokapsül içeren kumaşlar kapsül içermeyen aynı yapıdaki kumaşa göre serinletme etkisi göstermektedir. İki kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki fark ise 10:38'de başlamakta ve bu andaki kumaş yüzey sıcaklıkları yaklaşık 27,9 °C'ye karşılık gelmektedir. Grafikte kumaş yüzey sıcaklığının hemen hemen sabit seyrettiği, aralık 35 °C ile 40,7 °C arasına tekabül etmekte olup, bu aralık tetradekanolün (36 °C) eriyerek faz değiştirdiği aralığa tekabül etmektedir. Yaklaşık 11:03 itibari ile sıcaklık farkları sıfırlanmıştır. Dolayısıyla, serinletme etkisi yaklaşık 25 dakika boyunca devam etmiştir.



Şekil 4.90. Emdirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri

Şekil 4.91'de, çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaşın T-history ölçüm sonuçları verilmiştir.

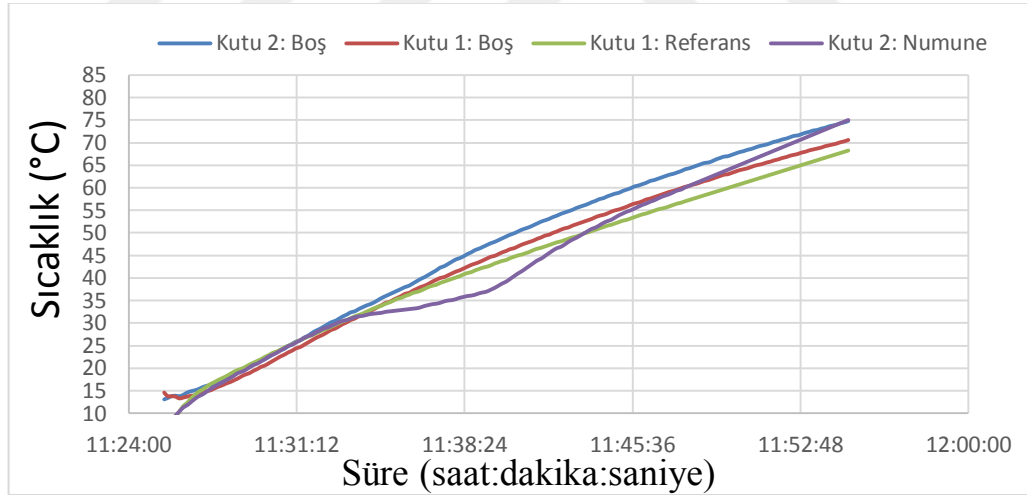
Grafiğe göre mikrokapsül uygulanmamış referans kumaş yüzey sıcaklığı ile boş kutu 1 sıcaklığı arasındaki fark maksimum 0,3 °C, minimum 0 °C aralığında değişmektedir. Öte yandan, mikrokapsül uygulanmış numune kumaş yüzey sıcaklığı ile kumaşın yerleştirildiği kutu 2 boşken ölçülen sıcaklıklar arasındaki fark maksimum 5,2 °C ile minimum 0,8 °C olarak hesaplanmıştır. Numune ve referans kumaşlara ait sıcaklık farkları karşılaştırıldığında, numune kumaşlar için kutu içi ile kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki farkların daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Maksimum sıcaklık farkının referans kumaşa göre numune kumaş için maksimum 5 °C ile minimum 1 °C aralığında değişen değerlerde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İki kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki sıcaklık farkı 13:06'da başlamakta ve bu andaki kumaş yüzey sıcaklıkları yaklaşık 23,8 °C'ye karşılık gelmektedir. Numune kumaşa ait grafikte sıcaklığın hemen hemen sabit kaldığı aralık 27,9 °C ile 39,8 °C arasındır ve bu sıcaklıklar tetradekanolün erime sıcaklığına tekabül etmektedir. Yaklaşık 13:24 itibari ile sıcaklık farkları sıfırlanmış olup, serinletme etkisi yaklaşık 18 dakika boyunca devam etmiştir.



Şekil 4.91. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri

Şekil 4.92'de çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait T-history ölçüm sonuçları verilmiştir. Grafik incelendiğinde, mikrokapsül uygulanmamış

referans kumaş yüzey sıcaklığı ile yerleştirildiği boş kutu 1'in sıcaklığı arasındaki fark maksimum 3,2 °C ile minimum 0,2 °C aralığında değişmektedir. Öte yandan, mikrokapsül uygulanmış numune kumaş yüzey sıcaklığı ile içerisine yerleştirildiği kutu 2 boşken ölçülen sıcaklıklar arasındaki fark maksimum 10,3 °C ile minimum 2,9 °C arasında değişmektedir. Numune ve referansa ait sıcaklık farkları karşılaştırıldığında, numune kumaşlar için boş kutu ile kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki farkların daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık farkının referans kumaşa göre numune kumaş için maksimum 8,5 °C ile minimum 1,6 °C aralığında değişen değerlerde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İki kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki fark 11:32'de başlamış olup, bu andaki kumaş yüzey sıcaklıkları yaklaşık 29,4 °C'dir. Numune kumaşa ait grafikte 31 °C ile 38,8 °C arasında sıcaklık sabit kalmaktadır. Bu aralık, tetradekanolün eriyerek faz değiştirdiği aralığa tekabül etmektedir. Yaklaşık 11:54 itibari ile sıcaklık farkları sıfırlanmakta ve serinletme etkisi yaklaşık 22 dakika boyunca devam etmiştir.



Şekil 4.92. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri

P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-1, Pamuk-2 ve Yün-2 kodlu kumaşlara ait T-history testi sonuçları değerlendirildiğinde, mikrokapsül uygulanmış kumaş yüzey sıcaklıklarının kapsül içermeyen referans kumaşlara göre çok daha düşük olduğu ve sıcaklık farklarının yaklaşık yarım

saat kadar sürdüğü belirlenmiştir. Bu sıcaklık farkı, kapsül içeren kumaş yapısındaki mikrokapsüllenmiş termokromik sistemin bileşeni olan tetradekanolün erimesi sırasında gizli ısı enerjisini soğurmasından kaynaklanmaktadır ve kapsül içeren kumaşların ısı düzenleme özelliklerini göstermektedir. Öte yandan, farklı aplikasyon yöntemleri kullanılarak kapsül applike edilmiş kumaşlara ait sonuçlar karşılaştırıldığında, en yüksek sıcaklık farkının çektirme yöntemiyle mikrokapsül uygulanmış Yün-2 kodlu kumaşa ait olduğu belirlenmiştir. Pamuklu kumaşlarda, çektirme yöntemiyle mikrokapsül uygulanmış Pamuk-2 kodlu kumaş için ölçülen sıcaklık farkının emdirme yöntemiyle mikrokapsül uygulanmış Pamuk-1 kodlu kumaşa göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, çektirme yöntemiyle mikrokapsül aplikasyonunun daha gelişmiş ısı düzenleme özelliği kazandırdığı sonucuna ulaşılmıştır. T-history testi ile tespit edilen bulgular, kumaşlara ait DSC analizi sonuçları ile de uyumludur. Sonuç olarak, hem DSC hem de T-history test sonuçları mikrokapsüllerin pamuklu kumaşa uygulanmasında en efektif yöntemin çektirme yöntemi olduğunu göstermiştir. Bunun dışında, kumaşların farklı sıcaklıklarda alınan renkli fotoğraf görüntülerinden de, çektirme yöntemiyle kapsül uygulamasının emdirme yöntemine göre daha başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği açıkça görülmektedir. Bu sonuca dayanarak, çalışmanın devamında mikrokapsüllerin kumaşa uygulamasında çektirme yönteminin kullanılması uygun görülmüştür.

4.2.1.6. Kumaş renk analizi

Kumaşların yapılarındaki mikrokapsüllerin varlığından kaynaklanan sıcaklığa bağlı tersinir renk değişimini belirlemek için, geçiş sıcaklığının altında (25 °C) ve geçiş sıcaklığının üzerine ısıtılmış (50 °C) kumaş örnekleri için renk analizi yapılmıştır. Kumaşlar yapılarındaki termokromik sistem içeren mikrokapsüllerin varlığından dolayı oda sıcaklığında mavi renkte iken, termokromik sistemin erime sıcaklığının (yaklaşık 36 °C olup geçiş sıcaklığı olarak belirtilmiştir) üzerinde renksiz olmaktadırlar. Kumaşların mavi renkli-renksiz tersinir renk dönüşümlerini belirlemek için geçiş sıcaklığının altında mavi renkteki kumaşa ait renk değerleri referans alınmış ve geçiş sıcaklığının

üzerindeki kumaşta ölçülen renk değerleri bu referans değerler ile kıyaslanmıştır.

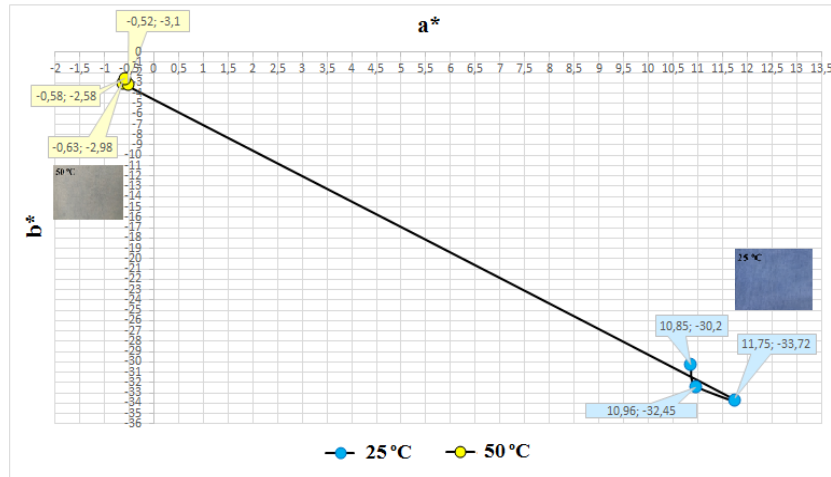
P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaş için 25 °C'de ve 50 °C'de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri ve referansa (25 °C'deki kumaş) göre hesaplanan renk farkı değerleri (ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE , ΔC^*) Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22'de sırasıyla verilmiştir. Çizelgedeki sonuçlara göre, kumaş sıcaklığının 25 °C'den 50 °C'ye artması ile L^* değerinin arttığı görülmektedir. L^* değerinin artışı, renkteki açıklığı/parlaklığı ifade etmekte olup, sıcaklık artışı ile kumaşların renginin açıldığını göstermektedir. Sıcaklık artışı ile azalan kroma değeri ise sıcaklıkla rengini kaybeden kumaşların canlılığının/doygunluğunun azaldığını göstermektedir. Şekil 4.93'de Pamuk-1 kodlu kumaş için ölçülen a^* ve b^* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram verilmiştir. a ekseninin pozitif (+) yönü kırmızı nüansı, negatif (-) yönü yeşil rengi göstermektedir. Benzer şekilde b ekseninin pozitif (+) yönü sarı nüansı, negatif (-) yönü mavi rengi göstermektedir. Renksiz noktadan (yani eksenin orijin noktası) rengin bulunduğu noktaya (a^* ve b^* değerlerinin kesiştirildiği nokta) çizilen doğrunun a^* eksenine ile yaptığı h açısı ($h = \arctan(b^*/a^*)$), renk tonunun bir ölçüsüdür. Şekilde Pamuk-1 kodlu kumaşın 25 °C ve 50 °C'de ölçülen a^* ve b^* değerlerinin karşılaştırıldığı noktaların a^* eksenine ile yaptığı açı hesaplanarak, Çizelge 4.21'de verilmiştir. Hesaplanan bu ortalama h açısı değerlerine bakıldığında ise 25 °C'de ortalama 289,22 °h açısı hafif kırmızımsı mavi renk tonuna karşılık gelirken, 50 °C'de ortalama 258,62° h açısı hafif yeşilimsi soluk mavi renk tonuna karşılık gelmektedir. Toplam renk farklılığını ifade eden ΔE değerinin 1'den küçük olması, tekstilde ticari olarak renk farklılığının kabul edilebilir ölçülerde olduğunu göstermektedir. Bu değer yüksek olması, renk farkının büyük olduğunu göstermektedir. Ortalama 39,62 ΔE değeri ile 25 °C'deki kumaş ile 50 °C'deki kumaş arasında belirgin bir renk farkı olduğu ispatlanmaktadır.

Çizelge 4.21. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaşın 25 °C ve 50 °C’de ölçülen L*, a*, b*, C*, h* değerleri

Kumaş Kodu	Sıcaklık (°C)	Ölçüm sayısı	L*	a*	b*	C*	h*
Pamuk-1	25	1	53,26	10,85	-30,20	32,08	289,77
		2	52,47	10,96	-32,45	34,25	288,67
		3	51,89	11,75	-33,72	35,70	289,22
		Ortalama	52,54	11,18	-32,12	34,01	289,22
		S.S	0,687	0,490	1,782	1,821	0,550
	50	1	76,85	-0,63	-2,98	3,04	258,06
		2	75,67	-0,52	-3,10	3,14	260,47
		3	77,12	-0,58	-2,58	2,64	257,33
		Ortalama	76,54	-0,57	-2,88	2,94	258,62
		S.S	0,771	0,055	0,272	0,264	1,643

Çizelge 4.22. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri

Kumaş Kodu	Ölçüm sayısı	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
Pamuk-1	1	23,59	-11,48	27,22	37,80	-29,04
	2	23,20	-11,48	29,35	39,13	-31,11
	3	25,23	-12,33	31,14	41,93	-33,06
	Ortalama	24,00	-11,76	29,23	39,62	-31,07
	S.S	1,077	0,490	1,962	2,108	2,010



Şekil 4.93. 25 °C’de ve 50 °C’de P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-1 kodlu kumaş için a* ve b* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram

P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaş için 25 °C’de ve 50 °C’de ölçülen L*, a*, b*, C*, h değerleri ve referansa (25 °C’deki kumaş) göre hesaplanan renk farkı değerleri (ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE , ΔC^*)

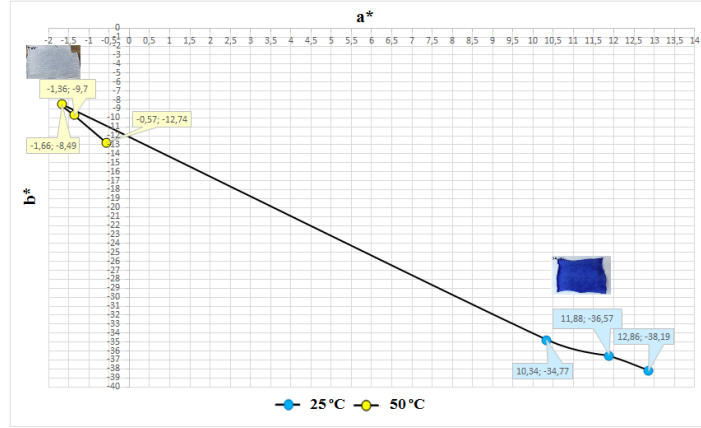
Çizelge 4.23 ve Çizelge 4.24'te sırasıyla verilmiştir. Sıcaklığın 25 °C'den 50 °C'ye artması ile kumaşın L* değerinin arttığı görülmektedir. L* değerinin artışı açıklığı/parlaklığı ifade etmekte olup, sıcaklık artışı ile kumaşın renginin açıklığının arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile kroma değerinin azalması, artan sıcaklıkla rengini kaybeden kumaşın canlılığının/doygunluğunun azaldığını göstermektedir. Şekil 4.94'de mikrokapsül uygulanmış kumaşın 25 °C ve 50 °C'de gerçekleştirilen renk ölçümü sonucu elde edilen a* ve b* değerlerinin kesiştirildiği diyagram verilmiştir. Diyagramdaki a* ve b* değerlerinden hesaplanan renk tonunu gösteren h açısı değerleri incelendiğinde, 25 °C'de hesaplanan ortalama 287,73° h açısı kırmızımsı mavi renk tonuna karşılık gelirken, 50 °C'de ortalama 262,79° h açısı hafif yeşilimsi soluk mavi renk tonuna karşılık gelmektedir. Geçiş sıcaklığının altında 25 °C'de ve üzerinde 50 °C'de gerçekleştirilen renk ölçüm sonuçları kıyaslanarak hesaplanan toplam renk farkı (ΔE) ortalama değeri 34,38'dir ve kumaşın soğuk ve sıcak olduğu durumdaki önemli renk farkının göstergesidir.

Çizelge 4.23. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaşın 25 °C'de ölçülen L*, a*, b*, C*, h* değerleri

Kumaş Kodu	Sıcaklık (°C)	Ölçüm sayısı	L*	a*	b*	C*	h*
Pamuk-2	25	1	56,55	12,86	-38,19	40,29	288,62
		2	57,09	11,88	-36,57	38,45	288,00
		3	58,53	10,34	-34,77	36,27	286,57
		Ortalama	57,39	11,69	-36,51	38,33	287,73
		S.S	1,023	1,270	1,710	2,012	1,051
	50	1	77,09	-1,66	-8,49	8,65	258,93
		2	75,77	-1,36	-9,70	9,79	262,01
		3	73,79	-0,57	-12,74	12,75	267,43
		Ortalama	75,55	-1,19	-10,31	10,39	262,79
		S.S	1,660	0,563	2,189	2,116	4,303

Çizelge 4.24. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri

Kumaş Kodu	Ölçüm sayısı	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
Pamuk-2	1	20,54	-14,52	29,70	38,92	-31,64
	2	18,68	-13,24	26,87	35,30	-28,66
	3	15,26	-10,91	22,03	28,93	-23,52
	Ortalama	18,16	-12,89	26,20	34,38	-27,94
	S.S	2,678	1,830	3,878	5,057	4,107



Şekil 4.94. 25 °C’de ve 50 °C’de P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-2 kodlu kumaş için a* ve b* değerlerinin çakıştırıldığı diyagram

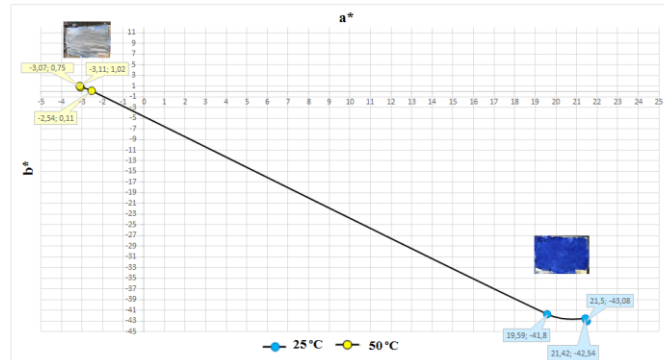
P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaş için 25 °C’de ve 50 °C’de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri ve referansa (25 °C’deki kumaş) göre hesaplanan renk farkı değerleri (ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE , ΔC^*) Çizelge 4.25 ve Çizelge 4.26’da sırasıyla verilmiştir. Çizelgelerde verilen sonuçlara göre, sıcaklığın 25 °C’den 50 °C’ye artması ile L^* değerinin arttığı, kumaşın renk tonunun açıldığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile kroma değerinin azalmasına bağlı olarak kumaşın canlılığı/doygunluğu azalmaktadır. Şekil 4.95’de verilen a^* ve b^* diyagramlarından hesaplanan h açısı değerlerine bakıldığında ise 25 °C’de ortalama 296,12° h açısı kırmızımsı mavi renk tonuna karşılık gelirken, 50 °C’de ölçülen ortalama 168,55° h açısı değeri hafif yeşilimsi soluk sarı renk tonuna karşılık gelmektedir. Kapsül içeren yün kumaş için renkli ve renksiz durumdaki renk değerleri arasındaki ortalama fark değeri 55,28 olup, 25 °C’deki kumaş ile 50 °C’deki kumaş arasında belirgin renk farkını ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.25. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşın 25 °C ve 50 °C'de ölçülen L*, a*, b*, C*, h değerleri

Kumaş Kodu	Sıcaklık (°C)	Ölçüm sayısı	L*	a*	b*	C*	h
Yün-2	25	1	41,71	21,50	-43,08	48,14	296,53
		2	41,27	21,42	-42,54	47,62	296,73
		3	43,07	19,59	-41,80	46,16	295,12
		Ortalama	42,01	20,83	-42,47	47,30	296,12
		S.S	0,938	1,080	0,642	1,026	0,877
	50	1	65,74	-2,54	0,11	2,54	177,53
		2	65,08	-3,07	0,75	3,16	166,28
		3	72,25	-3,11	1,02	3,27	161,85
		Ortalama	67,69	-2,90	0,62	2,99	168,55
		S.S	3,962	0,318	0,467	0,393	8,083

Çizelge 4.26. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri

Kumaş Kodu	Ölçüm sayısı	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
Yün-2	1	24,03	-24,04	43,19	54,96	-45,60
	2	23,81	-24,49	41,79	53,97	-44,46
	3	29,18	-22,70	43,29	56,92	-42,89
	Ortalama	25,67	-23,74	42,75	55,28	-44,31
	S.S	3,038	0,931	0,838	1,501	1,360



Şekil 4.95. 25 °C'de ve 50 °C'de P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-2 kodlu kumaş için a* ve b* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram

4.2.2. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşların karakterizasyonu

Farklı duvar/çekirdek oranlarında üretilen TS1 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı mikrokapsüller arasından en verimli renk değişiminin elde edildiği 0,5:1

duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüller pamuklu ve yün kumaşlara uygulanmıştır.

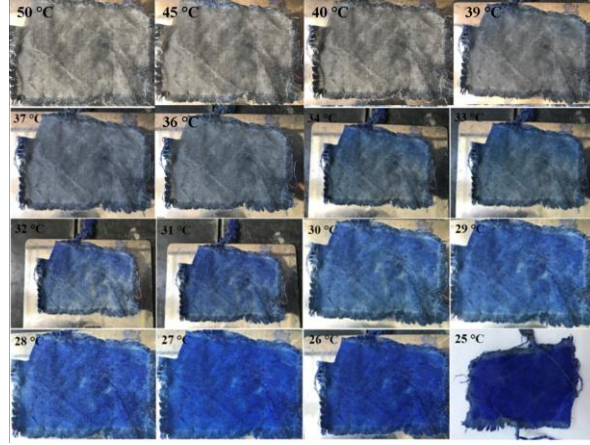
4.2.2.1. Kumaş renk değişiminin tespiti

P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşların farklı sıcaklıklarda alınan görüntüleri, Şekil 4.96 ve Şekil 4.97’de verilmiştir. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaşa ait görüntüler incelendiğinde, 50 °C’de tamamen renksiz kumaşın sıcaklığın azalması ile renklenmeye başladığı ve sıcaklık 25 °C’ye düştüğünde koyu mavi renge dönüştüğü gözlenmektedir (Şekil 4.96). Görüntülere göre, mikrokapsül uygulanmış kumaşların rengini kaybettiği sıcaklık (37 °C) mikrokapsül yapısındaki tetradekanolün erimesinin gerçekleştiği sıcaklığa yakın değerdedir.



Şekil 4.96. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları

Şekil 4.97’de, P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşın farklı sıcaklıklarda alınan fotoğrafları verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, 50 °C’de ham yün kumaş rengine yakın renkteki kumaşın sıcaklığın azalması ile renklenmeye başladığı ve sıcaklık 25 °C’ye düştüğünde koyu mavi renk aldığı görülmektedir. Görüntülerden ayrıca, kumaşların rengini kaybettiği sıcaklık yaklaşık 37 °C olarak belirlenmiştir ve bu değer termokromik sistemin çözücüsünün faz değiştirme sıcaklık aralığında yer almaktadır.



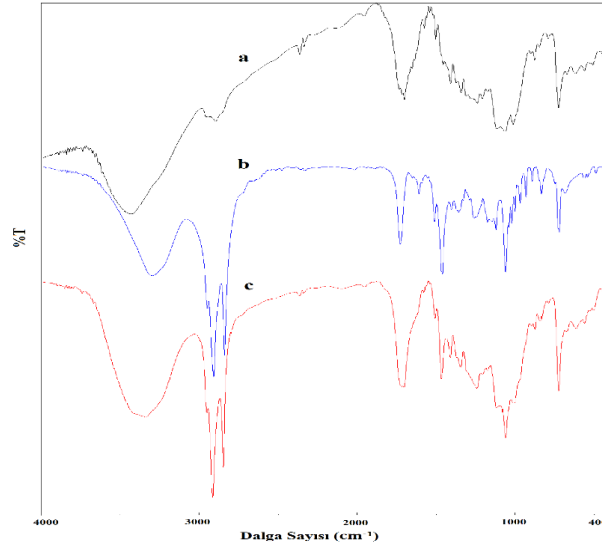
Şekil 4.97. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları

P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşların farklı sıcaklıklarda alınan fotoğraflarına göre, termokromik mikrokapsüllerin kumaş yapısında varlığından kaynaklı sıcaklığa bağlı renk değişimi gösteren termokromik pamuk ve yün kumaşların elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır.

4.2.2.2. Kumaş FT-IR analizi

Şekil 4.98’de, katyonikleştirilmiş pamuk, P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüller ve P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda belirlenen mikrokapsül ve kumaşlara ait karakteristik pikler ise Çizelge 4.27’de özet şeklinde verilmiştir. FT-IR spektrumları incelendiğinde, katyonikleştirilmiş pamuktan farklı olarak mikrokapsül uygulanmış kumaşın spektrumunda 2958 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan pikler mikrokapsül yapısındaki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. Mikrokapsüllerin spektrumunda 1735 cm^{-1} dalga boyunda mevcut karbonil piki Pamuk-3 kodlu kumaşın spektrumunda 1718 cm^{-1} ’de ortaya çıkmıştır. Pamuk-3 kodlu kumaşa ait spektrumda 1578 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} ’deki pikler mikrokapsül yapısındaki karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikleridir. Bu pikler,

soğuk ortamda boya ile renk geliştirici arasındaki etkileşimin neticesi olarak boya molekülündeki halkanın açılması sonucu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.98. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları (a: kationikleştirilmiş pamuk, b: mikrokapsül, c: Pamuk-3)

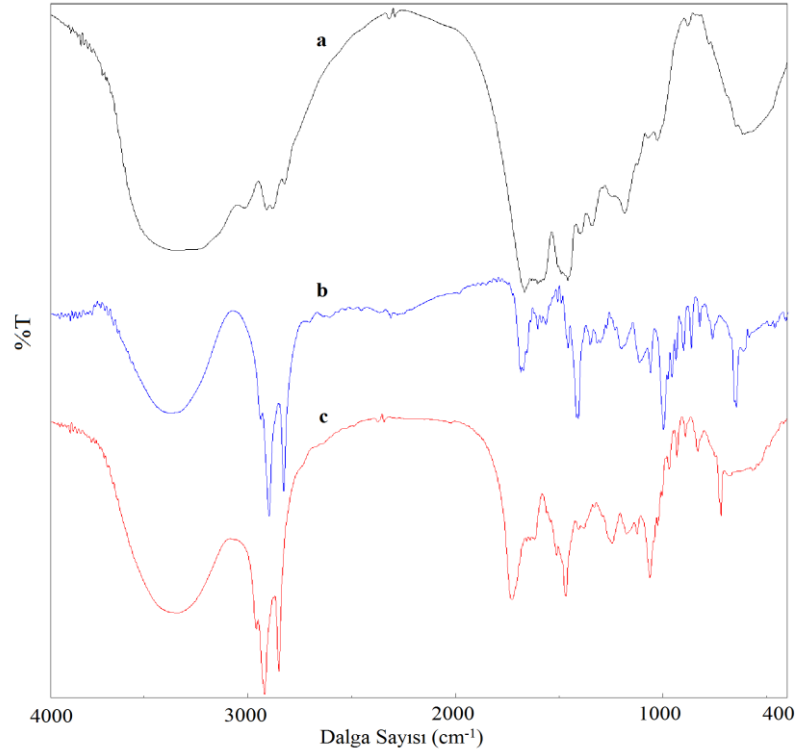
Çizelge 4.27. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Pamuk-3 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri

Maddeler	FT-IR Spektrum Bandları
Kationikleştirilmiş pamuklu kumaş	• 3446 cm⁻¹ -OH gerilme piki • 2906 cm⁻¹ C-H gerilme piki • 1508 cm⁻¹ kuaterner amonyum gruplarının varlığını gösteren C-N piki • 1208 cm⁻¹ C-N gerilme titreşimi • 1376-1344-1314 cm⁻¹ C-H pikleri • 1176-1120-1062 cm⁻¹ C-O gerilme pikleri
P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüller	• 3400-3600 cm⁻¹ aralığında ortaya çıkan band karboksilik asit grubuna ait -OH gerilme piki • 2959 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleri • 1735 cm⁻¹ MMA ve MA monomerlerindeki karbonil (C=O) piklerinin birleşimi ile ortaya çıkan pik • 1473 cm⁻¹ ve 1464 cm⁻¹ termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme pikleri • 1263 cm⁻¹, 1177 cm⁻¹ ve 1063 cm⁻¹ -C-O- gerilme pikleri • 1582 cm⁻¹ ve 1544 cm⁻¹ boya molekülünün halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubu asimetric gerilme pikleri • 1375 cm⁻¹-1360 cm⁻¹ halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubu simetric gerilme pikleri • 729 cm⁻¹ ve 721 cm⁻¹ tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma pikleri

Çizelge 4.27. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Pamuk-3 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)

Pamuk-3 kumaş	• 3342 cm^{-1} pamuğun yapısındaki -OH gerilme piki • 2958 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} mikrokapsül yapısındaki tetradekanole ait C-H gerilme pikleri • 1718 cm^{-1} kapsül duvarındaki karbonil piki • 1466 cm^{-1} pamuğun yapısındaki mikrokapsüllerdeki tetradekanole ait karakteristik -C-H eğilme piki • 1176-1120-1062 cm^{-1} hem kapsül hem de pamuğun yapısındaki -C-O gerilme pikleri • 1370 cm^{-1} mikrokapsüllerdeki termokromik sistemde halka açılmasını kanıtlayan karboksilat grubu simetrik gerilme piki • 1578 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} mikrokapsüllerdeki termokromik sistemde halka açılmasını kanıtlayan karboksilat grubu asimetrik gerilme pikleri

Şekil 4.99'da ham yün, P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüller ve P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda, mikrokapsül ve kumaşlara ait karakteristik pikler ise Çizelge 4.28'de özet şeklinde verilmiştir. Kumaşın spektrumunda 2958 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan pikler mikrokapsül yapısındaki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. Mikrokapsül yapısında 1735 cm^{-1} dalga boyunda mevcut karbonil piki kumaşın spektrumunda 1726 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Kumaşın spektrumunda görülen 1542 cm^{-1} 'deki pik ise mikrokapsül yapısındaki termokromik sistem bileşeni olan boya molekülünün sıcaklık değişimi sonucu yapısında meydana gelen değişim sonucu ortaya çıkan karboksilat anyonuna aittir ve kumaş yapısındaki boyanın moleküler değişimini göstermektedir.



Şekil 4.99. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları (a: ham yün, b: mikrokapsül, c: Yün-3)

Çizelge 4.28. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Yün-3 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri

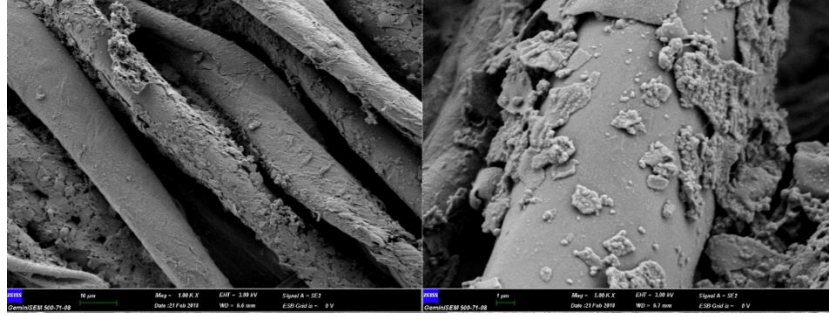
Maddeler	FT-IR Spektrum Bandları
Ham yünlü kumaş	• 3600-3150 cm^{-1} N-H ve O-H gerilme pikleri • 3100-2840 cm^{-1} -CH-, -CH₂-, -CH₃ gerilme pikleri (3066-2960-2932-2874 cm^{-1}) • 1718 ve 1654 cm^{-1} C=O gerilme pikleri (Amid I) • 1508 cm^{-1} N-H eğilme piki ve C-N gerilme piki (Amid II) • 1446 cm^{-1} C-H eğilme piki • 1236 cm^{-1} ve 1078 cm^{-1} C-N gerilme pikleri
P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüller	• 3260-3500 cm^{-1} aralığında yayvan band duvar polimer yapısına ilave edilen MA monomerindeki karboksilik asit grubunun -OH gerilme piki • 2960 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} ve 2851 cm^{-1}'deki pikler mikrokapsülün yapısındaki tetradekanole ait C-H gerilme pikleri • 1735 cm^{-1} dalga boyundaki keskin pik mikrokapsül duvar kopolimer yapısındaki MMA monomerinden gelen karbonil (C=O) grubuna ait pik • 1465 cm^{-1}, 1473 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1}'deki pikler mikrokapsülün yapısındaki tetradekanole ait karakteristik -C-H eğilme pikleri • 1263 cm^{-1} 1177 cm^{-1} ve 1124 cm^{-1} dalga boyundaki pikler -C-O gerilme pikleri • 1582 cm^{-1} ve 1408 cm^{-1}'deki pikler halka açılmasını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetric ve simetric gerilme pikleri

Çizelge 4.28. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Yün-3 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)

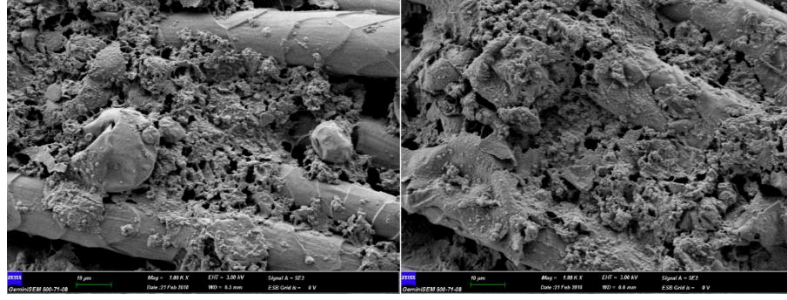
Yün-3 kumaş	• 3340 cm^{-1} aminlere ait N-H gerilme piki • 1726 cm^{-1} mikrokapsül duvar yapısındaki karbonil piki • 1630 cm^{-1} ham yün yapısından gelen karbonil piki • 1512 cm^{-1} ham yün yapısından gelen N-H eğilme piki • 2958 cm^{-1}, 2918 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} mikrokapsül yapısındaki tetradekanole ait C-H gerilme pikleri • 1466 cm^{-1} mikrokapsüldeki tetradekanole ait karakteristik pik • 1542 cm^{-1}'deki pik mikrokapsüllerdeki termokromik sistemde halka açılmasını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme piki

4.2.2.3. Kumaş SEM analizi

Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 ve Yün-3 kodlu kumaşlara ait SEM görüntüleri, Şekil 4.100 ve Şekil 4.101'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, kumaş yapısında lifler arasına yerleşmiş çok sayıda mikrokapsül varlığı açıkça görülmektedir. Kumaş yapısındaki mikrokapsüller, pamuklu kumaşa kıyasla yün kumaşta daha yoğun bir şekilde görülmektedir.



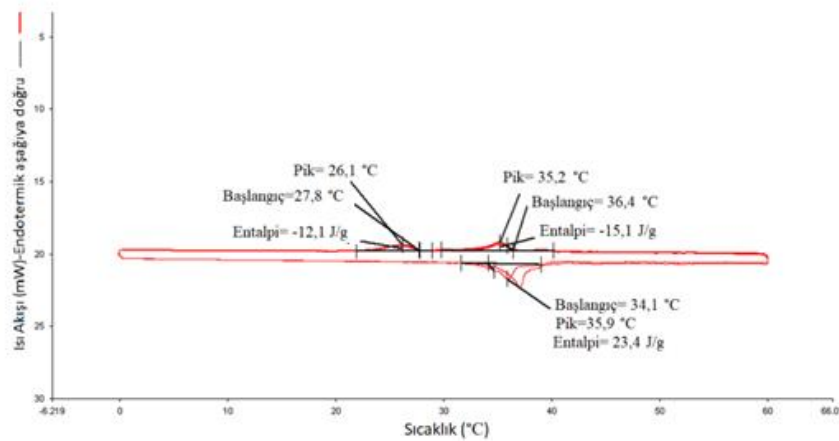
Şekil 4.100. Çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-MA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri



Şekil 4.101. Çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-MA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri

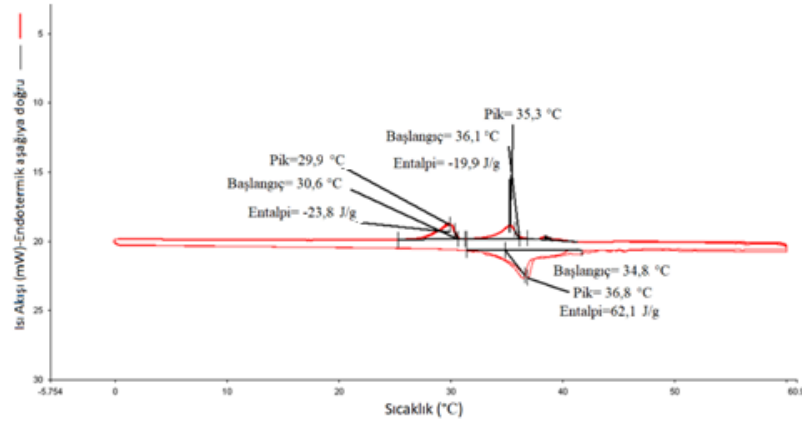
4.2.2.4. Kumaş DSC Analizi

Şekil 4.102 ve Şekil 4.103'te sırasıyla çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 ve Yün-3 kodlu kumaşlara ait DSC grafikleri verilmiştir. Şekil 4.102 incelendiğinde Pamuk-3 kodlu kumaşın 34,1 °C'de 23,4 j/g ısı depolama kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Bu kumaşın soğutulması sırasında ortaya çıkan sıvı-katı ve katı-katı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 36,4 °C ve 27,8 °C olarak belirlenmiştir. Sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri için kristallenme entalpileri sırasıyla -15,1 j/g ve -12,1 j/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.102. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS1-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaşa ait DSC grafiği

Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşa ait DSC grafiği, Şekil 4.103'te verilmiştir. DSC grafiğine göre, kapsül uygulanmış kumaşın ısıtılması sırasında 34,8 °C'de erime piki, soğutulması sırasında ise sırasıyla 36,1 °C ve 30,6 °C'de sıvı-katı ve katı-katı faz geçiş pikleri belirlenmiştir. Kumaş ısıtılırken 62,1 j/g ısı depolarken, soğutulurken sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri için sırasıyla -19,9 j/g ve -23,8 j/g ısı yaymaktadır.



Şekil 4.103. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşa ait DSC grafiği

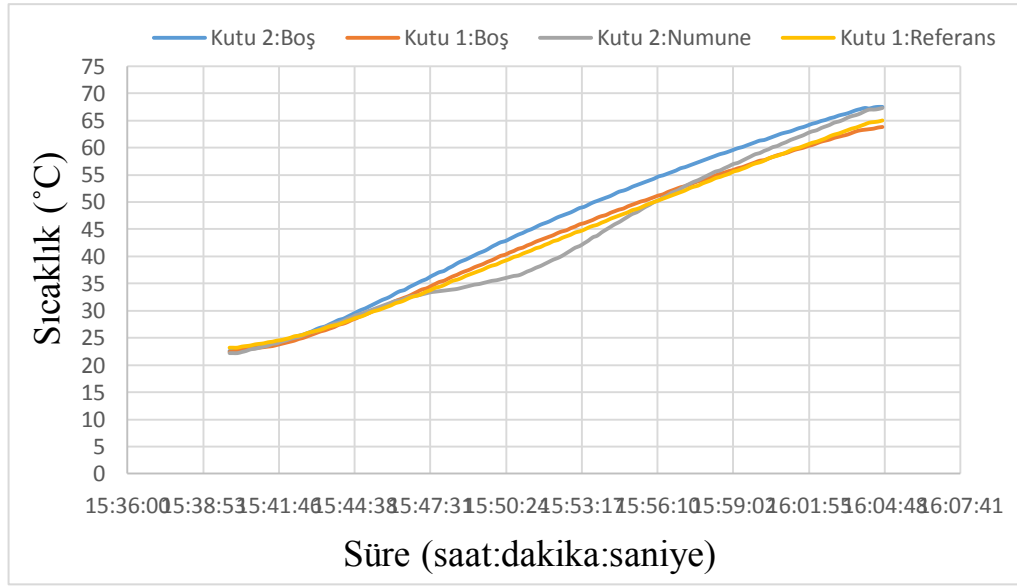
P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşlara ait DSC sonuçları, Çizelge 4.29'da özetlenmiştir. DSC sonuçlarına göre kumaşların ısı depolama kapasitelerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Özellikle yün kumaşlarda, pamuklu kumaşlara göre daha yüksek entalpi değeri elde edilmiştir. Bu bulgu, mikrokapsül uygulanmış kumaşların SEM görüntüleri ile de desteklenmektedir.

Çizelge 4.29. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı kumaşlara ait DSC analizi sonuçları

Kumaş Kodu	Erime Entalpisi (j/g)	Katı-Katı ve Katı-Sıvı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş İçin Entalpi (j/g)	Katı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Katı-Katı Geçiş İçin Entalpi (j/g)
Pamuk-3	23,4	34,1	36,4	-15,1	27,8	-12,1
Yün-3	62,1	34,8	36,1	-19,9	30,6	-23,8

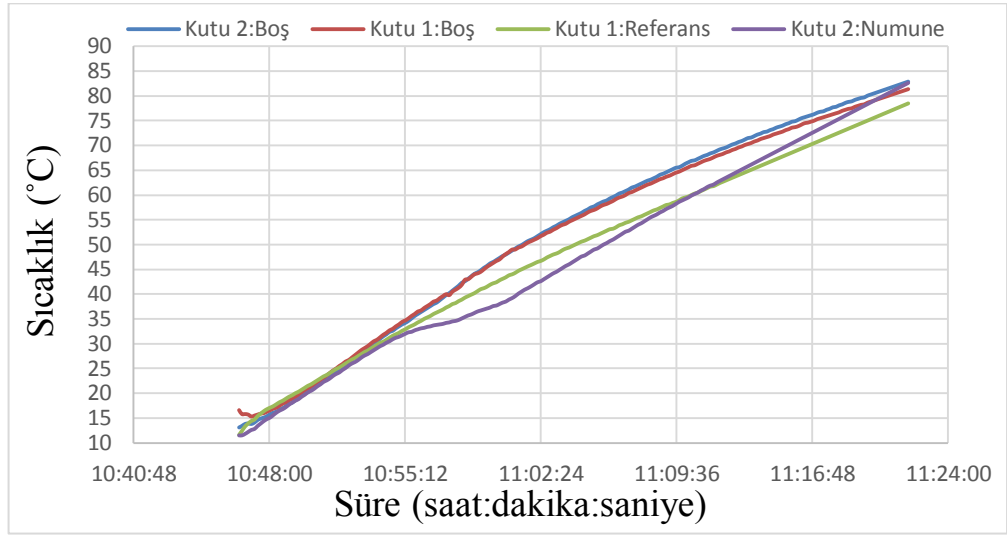
4.2.2.5. Kumaş T-history testi

Şekil 4.104'te, çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaşa ait T-history ölçüm sonuçları verilmiştir. Grafik incelendiğinde, mikrokapsül uygulanmamış referans kumaş yüzey sıcaklığı ile bu kumaşın içine yerleştirildiği kutu 1'in boş iken ölçülen sıcaklığı arasındaki fark maksimum 1,3 °C, minimum 0 °C aralığında değişmektedir. Öte yandan, mikrokapsül uygulanmış numune kumaş yüzey sıcaklığı ile numune kumaşın yerleştirildiği kutu 2 boş iken ölçülen sıcaklıklar arasındaki fark maksimum 7,6 °C ile minimum 0,8 °C olarak hesaplanmıştır. Numune ve referans kumaşlara ait kutu içi ve yüzey sıcaklıkları arasındaki farklar karşılaştırıldığında numune kumaşlar için boş kutu ile kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki farkların daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık farkının referans kumaşa göre numune kumaş için maksimum 6,4 °C ile minimum 0,8 °C aralığında değişen değerlerde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İki kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki fark, 15:44'te başlamakta ve bu andaki kumaş yüzey sıcaklıkları yaklaşık 28,8 °C'ye karşılık gelmektedir. Numune kumaşa ait grafikte sıcaklığın 31,5 °C ile 37,5 °C arasında hemen hemen sabit kaldığı görülmekte olup, bu aralık tetradekanolün (36 °C) eriyerek faz değiştirdiği aralığa tekabül etmektedir. Yaklaşık 16:04 itibari ile sıcaklık farkları sıfırlanmakta ve serinletme etkisi yaklaşık 20 dakika boyunca devam etmiştir.



Şekil 4.104. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafiği

Şekil 4.105'te, çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşın T-history ölçüm sonuçları verilmiştir. Grafiğe göre, mikrokapsül uygulanmamış referans kumaş yüzey sıcaklığı ile referans kumaşın yerleştirildiği boş kutu 1'in sıcaklığı arasındaki fark maksimum 5,9 °C, minimum 0,3 °C aralığında değişmektedir. Öte yandan, mikrokapsül uygulanmış numune kumaş yüzey sıcaklığı ile içerisine yerleştirildiği kutu 2 boşken ölçülen sıcaklıklar arasındaki fark maksimum 9,6 °C ile minimum 0,7 °C olarak hesaplanmıştır. Numune ve referans kumaşlara ait sıcaklık farkları karşılaştırıldığında, numune kumaşlar için kutu içi ile kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki farkların daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık farkının referans kumaşa göre numune kumaş için maksimum 5,1 °C ile minimum 0,4 °C aralığında değişen değerlerde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İki kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki fark 10:52'de başlamış olup, bu andaki kumaş yüzey sıcaklıkları yaklaşık 26 °C'ye karşılık gelmektedir. Ayrıca, numune kumaş için 31,4 °C ile 38,3 °C arasında sıcaklık hemen hemen sabit olup bu aralık tetradekanolün erimeye başladığı ve erimesini tamamladığı sıcaklık aralığına tekabül etmektedir. Yaklaşık 11:21 itibari ile sıcaklık farkları sıfırlanmıştır, yani, serinletme etkisi yaklaşık 29 dakika boyunca devam etmiştir.



Şekil 4.105. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri

4.2.2.6. Kumaş renk analizi

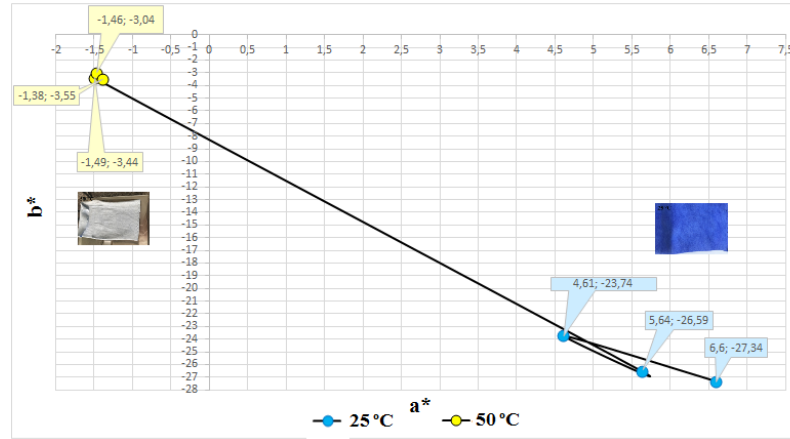
P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaş için 25 °C'de ve 50 °C'de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri ve referansa (25 °C'deki kumaş) göre hesaplanan renk farkı değerleri (ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE , ΔC^*) Çizelge 4.30 ve Çizelge 4.31'de sırasıyla verilmiştir. Çizelgedeki sonuçlara göre, kumaş sıcaklığının 25 °C'den 50 °C'ye artması ile kumaşların L^* değerinin arttığı yani renginin açıldığı görülmektedir. Sıcaklığın artması ile azalan kroma değeri ise sıcaklıkla rengini kaybeden kumaşların canlılığının/doygunluğunun azaldığını göstermektedir. Şekil 4.106'da Pamuk-3 kodlu kumaş için ölçülen a^* ve b^* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram verilmiştir. Şekilde Pamuk-3 kodlu kumaşın 25 °C ve 50 °C'de ölçülen a^* ve b^* değerlerinin karşılaştırıldığı noktaların a^* eksenini ile yaptığı açı hesaplanarak Çizelge 4.30'da verilmiştir. Ortalama h açısı değerlerine bakıldığında ise 25 °C'de ortalama 282,18 °h açısı kırmızımsı mavi renk tonuna karşılık gelirken, 50 °C'de ortalama 246,55 °h açısı hafif yeşilimsi soluk mavi renk tonuna karşılık gelmektedir. Ortalama 28,66 ΔE değeri ile 25 °C'deki kumaş ile 50 °C'deki kumaş arasında belirgin bir renk farkı olduğu ispatlanmaktadır.

Çizelge 4.30. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaşın 25 °C’de ölçülen L*, a*, b*, C*, h değerleri

Kumaş Kodu	Sıcaklık (°C)	Ölçüm sayısı	L*	a*	b*	C*	h
Pamuk-3	25	1	60,81	6,60	-27,34	28,12	283,58
		2	62,26	4,61	-23,74	24,18	280,99
		3	61,37	5,64	-26,59	27,18	281,98
		Ortalama	61,48	5,61	-25,89	26,49	282,18
		S.S	0,731	0,995	1,899	2,057	1,306
	50	1	77,97	-1,49	-3,44	3,74	246,58
		2	78,18	-1,46	-3,04	3,37	244,34
		3	76,93	-1,38	-3,55	3,80	248,75
		Ortalama	77,69	-1,44	-3,34	3,63	246,55
		S.S	0,669	0,056	0,268	0,232	2,205

Çizelge 4.31. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri

Kumaş Kodu	Ölçüm sayısı	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
Pamuk-3	1	17,16	-8,09	23,90	30,51	-24,38
	2	15,92	-6,07	20,70	26,81	-20,81
	3	15,56	-7,02	23,04	28,67	-23,38
	Ortalama	16,21	-7,06	22,54	28,66	-22,85
	S.S	0,839	1,010	1,656	1,850	1,841



Şekil 4.106. 25 °C’de ve 50 °C’de P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-3 kodlu kumaş için a* ve b* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagramı

P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaş için 25 °C’de ve 50 °C’de ölçülen L*, a*, b*, C*, h değerleri ve referansa (25 °C’deki

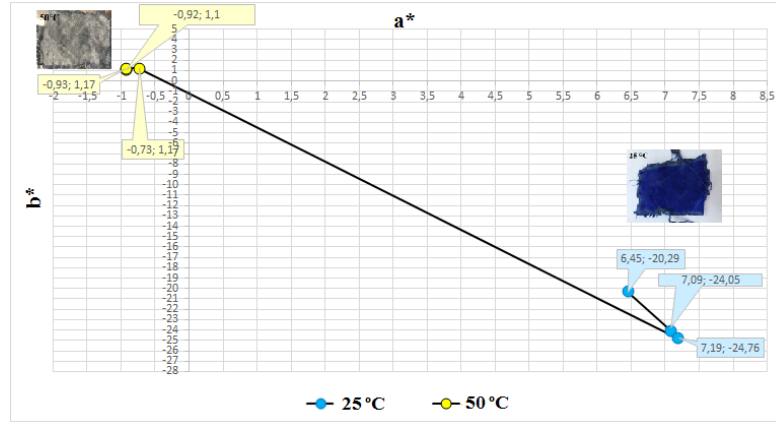
kumaş) göre hesaplanan renk farkı değerleri (ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE , ΔC^*) Çizelge 4.32 ve Çizelge 4.33'te sırasıyla verilmiştir. Çizelgelerde verilen sonuçlara göre, sıcaklığın 25 °C'den 50 °C'ye artması ile L^* değerinin arttığı, kumaşın renk tonu açıklığının arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile azalan kroma değeri ise sıcaklıkla rengini kaybeden kumaşın canlılığının/doygunluğunun azaldığını göstermektedir. Şekil 4.107'de verilen a^* ve b^* diyagramlarından hesaplanan h açısı değerlerine bakıldığında ise 25 °C'de ortalama 286,75° h açısı kırmızımsı mavi renk tonuna karşılık gelirken, 50 °C'de ortalama 126,79° h açısı hafif yeşilimsi soluk sarı renk tonuna karşılık gelmektedir. Kapsül içeren yün kumaş için renkli ve renksiz durumdaki renk değerleri arasındaki ortalama fark değeri 29,21 olup, 25 °C'deki kumaş ile 50 °C'deki kumaş arasında belirgin bir renk farkını ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.32. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşın 25 °C'de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri

Kumaş Kodu	Sıcaklık (°C)	Ölçüm sayısı	L^*	a^*	b^*	C^*	h
Yün-3	25	1	36,53	6,45	-20,29	21,29	287,64
		2	36,43	7,09	-24,05	25,07	286,43
		3	37,87	7,19	-24,76	25,78	286,20
		Ortalama	36,94	6,91	-23,03	24,04	286,75
		S.S	0,804	0,401	2,402	2,413	0,773
	50	1	48,24	-0,73	1,17	1,37	121,97
		2	50,87	-0,92	1,10	0,96	129,91
		3	54,93	-0,93	1,17	1,49	128,49
		Ortalama	51,34	-0,86	1,14	1,27	126,79
		S.S	3,370	0,112	0,040	0,277	4,234

Çizelge 4.33. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri

Kumaş Kodu	Ölçüm sayısı	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
Yün-3	1	11,71	-7,18	21,46	25,47	-19,92
	2	14,44	-8,01	25,15	30,08	-24,11
	3	17,06	-8,12	25,93	32,08	-24,29
	Ortalama	14,40	-7,77	24,18	29,21	-22,77
	S.S	2,675	0,513	2,387	3,389	2,472

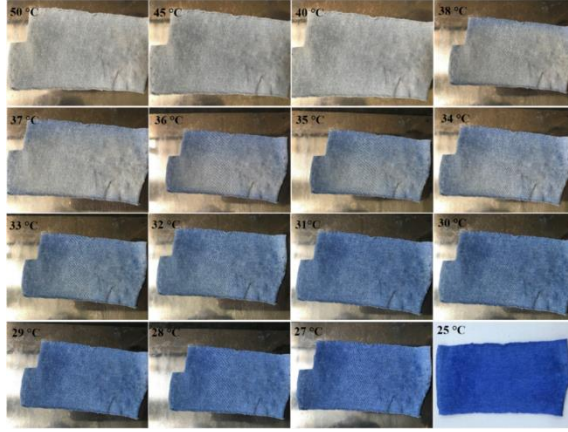


Şekil 4.107. 25 °C'de ve 50 °C'de P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-3 kodlu kumaş için a* ve b* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram

4.2.3. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşların karakterizasyonu

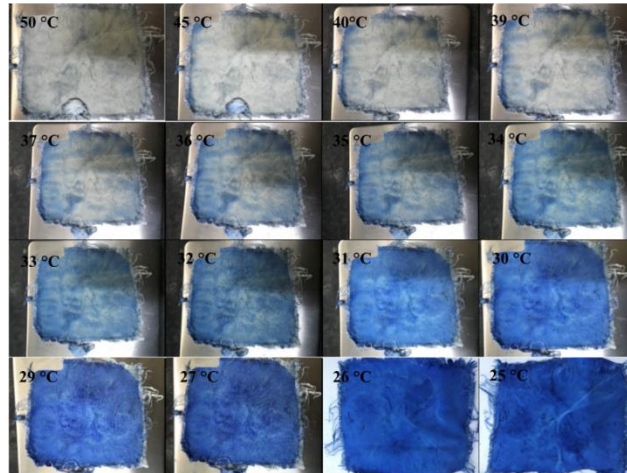
4.2.3.1. Kumaş renk değişiminin tespiti

Şekil 4.108'de TS2 çekirdekli P(MMA-ko-MA) duvarlı P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaşın farklı sıcaklıklarda alınan fotoğraf görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, 50 °C'de tamamen renksiz halde bulunan mikrokapsül uygulanmış kumaşın sıcaklığın azalması ile renklenmeye başladığı ve sıcaklık 25 °C'ye düştüğünde koyu mavi renge dönüştüğü gözlenmektedir. Ayrıca mikrokapsül uygulanmış kumaşların rengini kaybettiği sıcaklık yaklaşık 37 °C olup, bu sıcaklık mikrokapsül yapısındaki tetradekanolün erimesinin gerçekleştiği sıcaklığa (36 °C) yakın değerdedir.



Şekil 4.108. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları

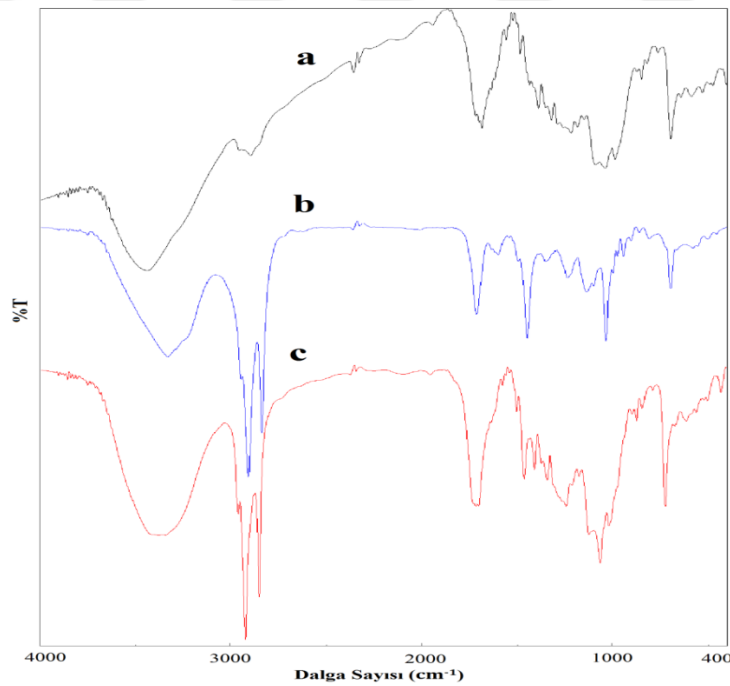
Şekil 4.109'da P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaşın farklı sıcaklıklarda alınan fotoğraf görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, 50 °C'de ham yün kumaş rengine yakın renkteki kumaşın sıcaklığın azalması ile renklenmeye başladığı ve sıcaklık 25 °C'ye düştüğünde koyu mavi renge dönüştüğü gözlenmektedir. Kumaşlar rengini yaklaşık 37 °C'de kaybetmeye başlamıştır. Bu sıcaklık mikrokapsül yapısındaki termokromik sistemin çözücüsünün erime sıcaklığı (36 °C) değerinden sonraya tekabül etmektedir ki, bu anda tetradekanol erimeye devam etmektedir.



Şekil 4.109. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları

4.2.3.2. Kumaş FT-IR analizi

Şekil 4.110'da katyonikleştirilmiş pamuk, P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüller ve P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Mikrokapsül ve kumaşlara ait IR spektrumlarından edinilen karakteristik pikler ise Çizelge 4.34'te özetlenmiştir. FT-IR spektrumu incelendiğinde, katyonikleştirilmiş pamuklu kumaştan farklı olarak mikrokapsül uygulanmış Pamuk-4 kodlu kumaşın spektrumunda 2956 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan pikler mikrokapsül yapısındaki tetradekanole ait C-H gerilme pikleridir. Mikrokapsüllerin spektrumunda 1732 cm^{-1} dalga boyunda mevcut karbonil piki mikrokapsül uygulanmış kumaşa ait spektrumda 1718 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkmıştır. Pamuk-4 kodlu kumaşın spektrumunda ortaya çıkan 1578 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} 'deki asimetrik gerilme pikleri ise mikrokapsül yapısındaki boyanın (KVL) halka açılımının kanıtıdır.



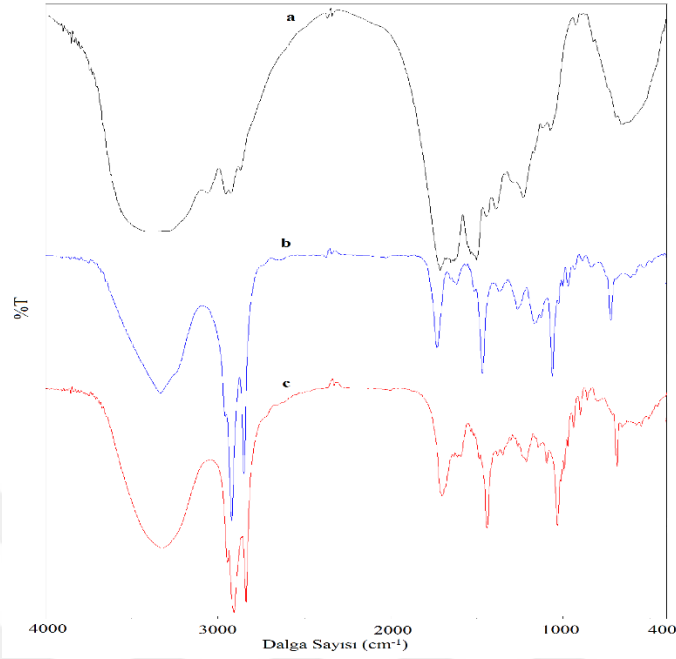
Şekil 4.110. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 uygulanmış Pamuk-4 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları (a: katyonikleştirilmiş pamuk, b: mikrokapsül, c: Pamuk-4)

Çizelge 4.34. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Pamuk-4 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri

Maddeler	FT-IR Spektrum Bandları
Katyonikleştirilmiş pamuklu kumaş	• 3446 cm⁻¹ -OH gerilme piki • 2906 cm⁻¹ C-H gerilme piki • 1508 cm⁻¹ kuaterner amonyum gruplarının varlığını gösteren C-N piki • 1208 cm⁻¹ C-N gerilme titreşimi • 1376-1344-1314 cm⁻¹ C-H pikleri • 1176-1120-1062 cm⁻¹ C-O gerilme pikleri
P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüller	• 3400-3600 cm⁻¹ karboksilik asit grubu -OH gerilme bandı • 2958 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleri • 1732 cm⁻¹ karbonil (C=O) grubuna ait pik MMA ve MA monomerlerindeki karbonil piklerinin birleşimi • 1466 cm⁻¹ termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme piki • 1264 cm⁻¹, 1164 cm⁻¹ ve 1062 cm⁻¹ -C-O- gerilme piki • 1562 cm⁻¹ ve 1542 cm⁻¹ boya molekülünün halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubu asimetric gerilme piki • 724 cm⁻¹ tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma piki
Pamuk-4 kumaş	• 3342 cm⁻¹ pamuğun yapısındaki -OH gerilme piki • 2956 cm⁻¹, 2918 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ mikrokapsül yapısındaki tetradekanole ait C-H gerilme pikleri • 1718 cm⁻¹ kapsül duvarındaki karbonil piki • 1462 cm⁻¹ pamuğun yapısındaki mikrokapsüllerdeki tetradekanole ait karakteristik -C-H eğilme piki • 1174-1120-1062 cm⁻¹ hem kapsül hem de pamuğun yapısındaki -C-O gerilme pikleri • 1578 cm⁻¹, 1560 cm⁻¹ ve 1542 cm⁻¹ mikrokapsüllerdeki boya molekülünün halka açılmasını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetric gerilme pikleri

Şekil 4.111’de ham yün, P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüller ve P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda belirlenen mikrokapsül ve kumaşlara ait karakteristik pikler ise Çizelge 4.35’te özetlenmiştir. Mikrokapsül uygulanmış kumaşın spektrumunda 2956 cm⁻¹, 2918 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ dalga boylarında ortaya çıkan pikler mikrokapsül yapısındaki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. Mikrokapsüllerin spektrumunda 1732 cm⁻¹ dalga boyunda mevcut karbonil piki Yün-4 kodlu kumaşa ait spektrumda 1724 cm⁻¹ dalga boyunda ortaya çıkmıştır. Yün-4 kumaşına ait spektrumda 1578 cm⁻¹, 1560 cm⁻¹ ve 1544 cm⁻¹’deki pikler ise mikrokapsül yapısındaki karboksilat grubundaki asimetric gerilme pikleridir. Bu pikler, soğuk ortamda boya ile renk

geliştirici arasındaki etkileşimin neticesi olarak boya molekülündeki halkanın açılması sonucu ortaya çıkan karboksilat grubuna aittir.



Şekil 4.111. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları (a: ham yün, b: mikrokapsül, c: Yün-4)

Çizelge 4.35. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Yün-4 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri

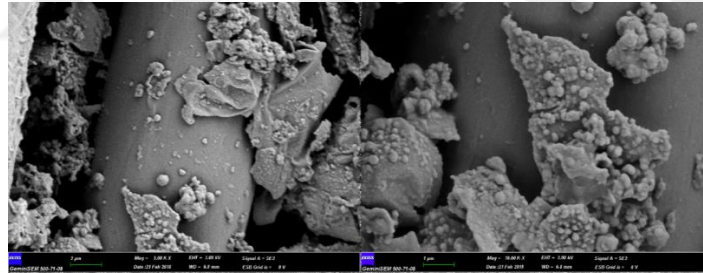
Maddeler	FT-IR Spektrum Bandları
Ham yünlü kumaş	• 3406 cm^{-1} aminlere ait N-H gerilme piki • 2946 cm^{-1} C-H gerilme piki • 1648 cm^{-1} dalga boyundaki pik C=O gerilme piki • 1514 cm^{-1} N-H eğilme piki • 1452 cm^{-1} C-H eğilme piki • 1236 cm^{-1} ve 1080 cm^{-1} dalga boyundaki pikler C-N gerilme pikleri
P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüller	• 3400-3600 cm^{-1} karboksilik asit grubuna ait -OH gerilme bandı • 2958 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleri • 1732 cm^{-1} karbonil (C=O) grubuna aittir. MMA ve MA monomerlerindeki karbonil piklerinin birleşimidir. • 1466 cm^{-1} termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme piki • 1264 cm^{-1}, 1164 cm^{-1} ve 1062 cm^{-1} -C-O- gerilme pikleri • 1562 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} boya molekülünün halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikleri • 724 cm^{-1} tetradekanol çözücüsüne ait karakteristik sallanma piki

Çizelge 4.35. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Yün-4 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)

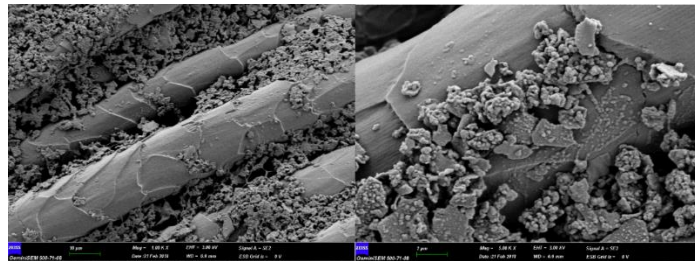
Yün-4 kumaş	• 3334 cm^{-1} aminlere ait N-H gerilme piki • 1724 cm^{-1} karbonil piki olup mikrokapsül duvar yapısındaki karbonil pikinden kaynaklanmaktadır. • 1638 cm^{-1} ham yün yapısından gelen karbonil piki • 1512 cm^{-1} ham yün yapısından gelen N-H eğilme piki • 2956 cm^{-1}, 2918 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} mikrokapsül yapısındaki tetradekanole ait C-H gerilme pikleri • 1466 cm^{-1} mikrokapsüldeki tetradekanole ait karakteristik pik • 1578 cm^{-1}, 1560 cm^{-1} ve 1544 cm^{-1} mikrokapsüllerdeki boya molekülündeki halka açılmasını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikleri

4.2.3.3. Kumaş SEM analizi

Şekil 4.112 ve Şekil 4.113'te P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-4 ve Yün-4 kodlu kumaşlara ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, küresel ve uniform yapıda çok sayıda mikrokapsülün kumaş yapısındaki lifler üzerine ve lifler arasına yerleştiği görülmektedir.



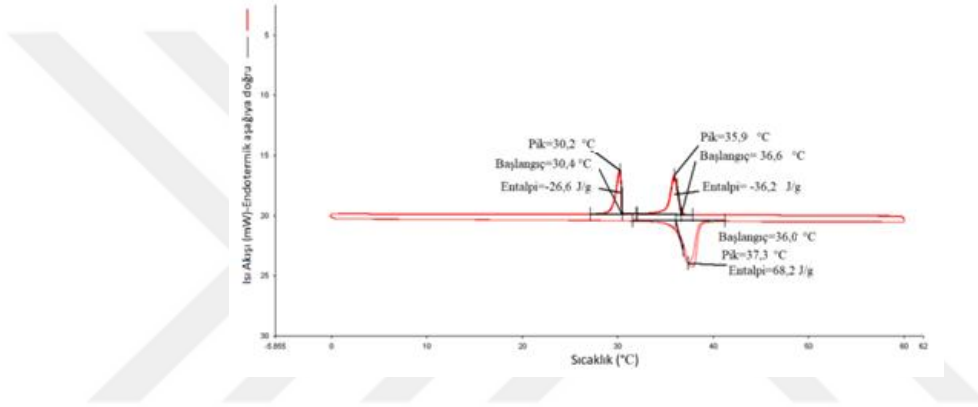
Şekil 4.112. Çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-MA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri



Şekil 4.113. Çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-MA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri

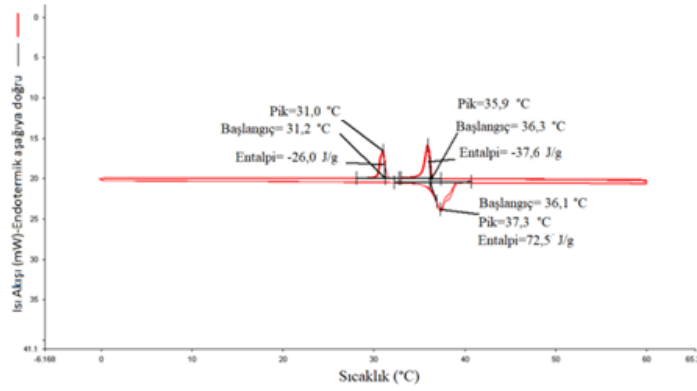
4.2.3.4. Kumaş DSC analizi

Şekil 4.114 ve Şekil 4.115'te çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı sırasıyla Pamuk-4 ve Yün-4 kodlu kumaşlara ait DSC grafikleri verilmiştir. DSC analizine göre, Pamuk-4 kodlu kumaş 36,0 °C'de 68,2 j/g ısı depolamaktadır. Kumaşın soğutulması sırasında sıvı-katı ve katı-katı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 36,6 °C ve 30,4 °C olarak belirlenmiş olup, bu faz geçişleri sırasında kumaş sırasıyla -36,2 j/g ve -26,6 j/g ısı yaymaktadır.



Şekil 4.114. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaşa ait DSC grafiği

Şekil 4.115'te verilen, çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaşa ait DSC grafiği incelendiğinde, kumaşın ısıtılması sırasında 36,1 °C erime sıcaklığı, soğutulması sırasında ise sırasıyla 36,3 °C ve 31,2 °C'de sıvı-katı ve katı-katı faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Kumaş ısıtılması sırasında 72,5 j/g ısı depolarken, soğutulması sırasında sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri için sırasıyla -37,6 j/g ve -26,0 j/g ısı yaymaktadır.



Şekil 4.115. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaşa ait DSC grafiği

P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşların DSC grafiklerinden elde edilen veriler Çizelge 4.36’da özetlenmiştir. DSC sonuçlarına göre, kumaşların entalpi değerlerinin yüksek olduğu, özellikle yün kumaşlarda pamuklu kumaşlara kıyasla oldukça yüksek enerji depolama kapasitelerine ulaşılabildiği tespit edilmiştir.

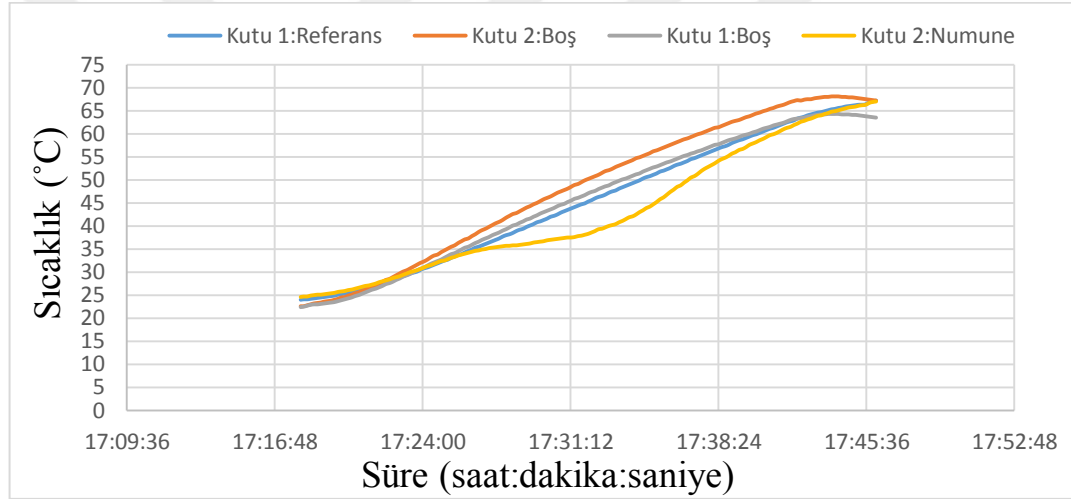
Çizelge 4.36. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı kumaşlara ait DSC grafiği

Kumaş Kodu	Erime Entalpisi (j/g)	Katı-Katı ve Katı-Sıvı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş İçin Entalpi (j/g)	Katı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Katı-Katı Geçiş İçin Entalpi (j/g)
Pamuk-4	68,2	36,0	36,6	-36,2	30,4	-26,6
Yün-4	72,5	36,1	36,3	-37,6	31,2	-26,0

4.2.3.5. Kumaş T-history testi

Şekil 4.116’da, çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaşın T-history ölçüm sonuçları verilmiştir. Grafik incelendiğinde, mikrokapsül uygulanmamış referans kumaş yüzey sıcaklığı ile bu kumaşın içine yerleştirildiği kutu 1’in boş iken ölçülen sıcaklığı arasındaki farklar maksimum 1,8 °C, minimum 0,3 °C aralığında değişmektedir. Öte yandan mikrokapsül uygulanmış numune kumaş yüzey sıcaklığı ile kutu 2 boşken ölçülen sıcaklıklar arasındaki farklar maksimum 12,4 °C ile minimum 1,2 °C olarak hesaplanmıştır. Numune ve referans kumaşlara ait kutu içi ve

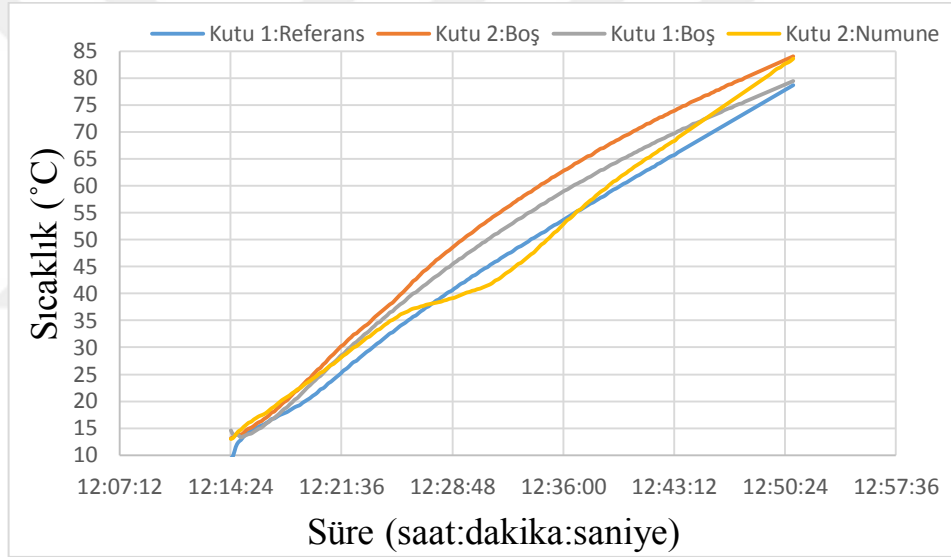
yüzey sıcaklıkları arasındaki farklar karşılaştırıldığında, numune kumaşlar için boş kutu ile kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki farkın daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık farkının referans kumaşa göre numune kumaş için maksimum 10,6 °C ile minimum 1,1 °C aralığında değişen değerlerde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İki kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki fark 17:23'te başlamış ve bu andaki kumaş yüzey sıcaklıkları yaklaşık 29,4 °C olarak belirlenmiştir. Özellikle, grafikte hemen hemen sıcaklığın belirgin olarak sabit seyrettiği aralık 33,8 °C ile 38,9 °C arasında görülmekte olup, bu aralık tetradekanolün (36 °C) eriyerek faz değiştirdiği aralığa tekabül etmektedir. Yaklaşık 17:46 itibari ile sıcaklık farkları sıfırlanmıştır. Dolayısıyla serinletme etkisi yaklaşık 23 dakika boyunca devam etmiştir.



Şekil 4.116. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri

Şekil 4.117'de, çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaşın T-history ölçüm sonuçları verilmiştir. Grafik incelendiğinde, mikrokapsül uygulanmamış referans kumaş yüzey sıcaklığı ile boş kutu 1 sıcaklığı arasındaki farklar maksimum 5,3 °C, minimum 0,3 °C aralığında değişmektedir. Öte yandan, mikrokapsül uygulanmış numune kumaş yüzey sıcaklığı ile kumaşın yerleştirildiği kutu 2 boşken ölçülen sıcaklıklar arasındaki farklar maksimum 12,2 °C ile minimum 0,7 °C olarak hesaplanmıştır. Numune ve referans kumaşlara ait sıcaklık farkları karşılaştırıldığında, numune

kumaşlar için kutu içi ile kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki farkların daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık farkının referans kumaşa göre numune kumaş için maksimum 7,1 °C ile minimum 0,3 °C aralığında değişen değerlerde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İki kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki sıcaklık farkı 12:20'te başlamakta ve bu andaki kumaş yüzey sıcaklıkları yaklaşık 24,9 °C'ye karşılık gelmektedir. Numune kumaşa ait grafikte sıcaklık, yaklaşık olarak tetradekanolün erime sıcaklık aralığına tekabül eden sıcaklık aralığında, 36,1 °C ile 42,6 °C arasında, hemen hemen sabittir. Test sonucuna göre, 12:50 itibari ile sıcaklık farkları sıfırlanmış olup kumaşların yüzey sıcaklığı arasındaki fark yani serinletme etkisi yaklaşık 30 dakika boyunca devam etmiştir.



Şekil 4.117. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri

4.2.3.6. Kumaş renk analizi

P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaş için 25 °C'de ve 50 °C'de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri ve referansa (25 °C'deki kumaş) göre hesaplanan renk farkı değerleri (ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE , ΔC^*), Çizelge 4.37 ve Çizelge 4.38'te sırasıyla verilmiştir. Sonuçlara göre, kumaş sıcaklığı 25 °C'den 50 °C'ye arttığında L^* değerinin arttığı görülmektedir. L^*

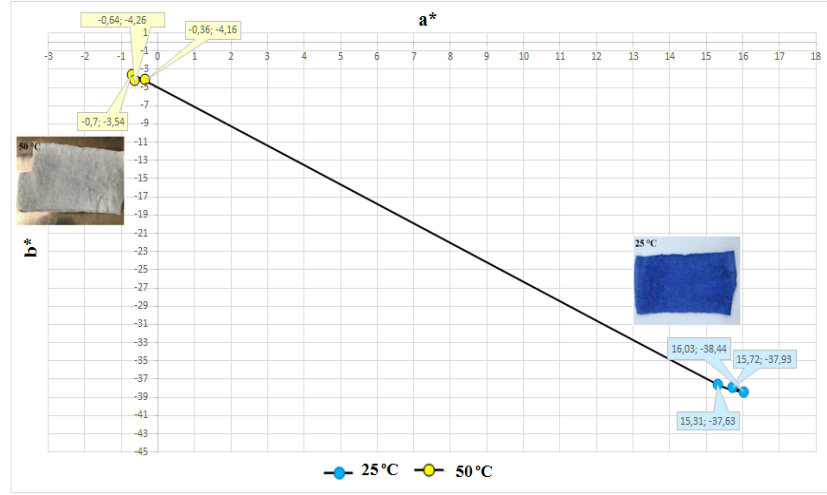
değerinin artışı, renkteki açıklığı/parlaklığı ifade etmekte olup, sıcaklık artışı ile kumaşların renginin açıldığını göstermektedir. Sıcaklık artışı ile kroma değerinin azaldığı, kumaşların canlılığının/doygunluğunun azaldığı görülmektedir. Şekil 4.118’de Pamuk-4 kodlu kumaş için ölçülen a^* ve b^* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram verilmiştir. Ayrıca, Pamuk-4 kodlu kumaşın 25 °C ve 50 °C’de ölçülen a^* ve b^* değerlerinin karşılaştırıldığı noktaların a^* eksenini yaptığı açı hesaplanarak Çizelge 4.37’de verilmiştir. Ortalama h açısı değerlerine bakıldığında, 25 °C’de ortalama 292,43° h açısı kırmızımsı mavi renk tonuna karşılık gelirken, 50 °C’de hesaplanan ortalama 261,77° h açısı hafif yeşilimsi soluk mavi renk tonuna karşılık gelmektedir. Renk ölçümü sonucunda elde edilen 45,40 ΔE değeri 25 °C’deki kumaş rengi ile 50 °C’deki kumaş rengi arasındaki belirgin farkı ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.37. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaşın 25 °C’de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri

Kumaş kodu	Sıcaklık (°C)	Ölçüm sayısı	L^*	a^*	b^*	C^*	h
Pamuk-4	25	1	45,05	15,72	-37,93	41,05	292,52
		2	43,23	16,03	-38,44	41,64	292,64
		3	43,57	15,31	-37,63	40,62	292,14
		Ortalama	43,95	15,68	-38,00	41,10	292,43
		S.S	0,967	0,361	0,409	0,512	0,261
	50	1	70,33	-0,70	-3,54	3,60	258,81
		2	68,93	-0,64	-4,26	4,30	261,45
		3	68,51	-0,36	-4,16	4,17	265,05
		Ortalama	69,25	-0,56	-3,98	4,02	261,77
		S.S	0,952	0,181	0,390	0,372	3,132

Çizelge 4.38. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri

Kumaş kodu	Ölçüm sayısı	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
Pamuk-4	1	25,28	-16,42	34,39	45,73	-37,45
	2	25,70	-16,67	34,18	45,89	-37,34
	3	24,94	-15,67	33,47	44,58	-36,45
	Ortalama	25,30	-16,25	34,01	45,40	-37,08
	S.S	0,380	0,520	0,482	0,714	0,548



Şekil 4.118. 25 °C'de ve 50 °C'de P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-4 kodlu kumaş için a^* ve b^* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram

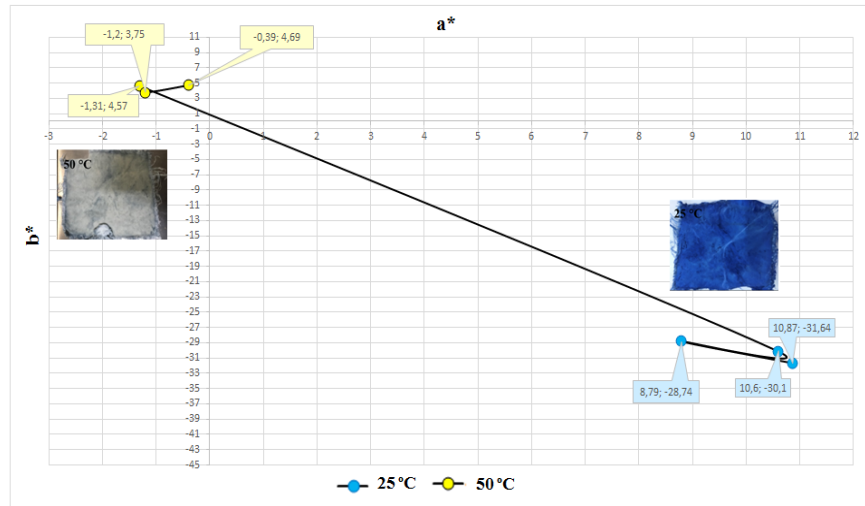
P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaş için 25 °C'de ve 50 °C'de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri ve referansa (25 °C'deki kumaş) göre hesaplanan renk farkı değerleri (ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE , ΔC^*) Çizelge 4.39 ve Çizelge 4.40'da sırasıyla verilmiştir. Sıcaklık 25 °C'den 50 °C'ye arttığında artan L^* değeri kumaş renginin açıldığını göstermektedir. Sıcaklık artışı ile kroma değerinin azalması, artan sıcaklıkla rengini kaybeden kumaşın canlılığının/doygunluğunun azaldığını göstermektedir. Şekil 4.119'da mikrokapsül uygulanmış kumaşın 25 °C ve 50 °C'de gerçekleştirilen renk ölçümü sonucu elde edilen a^* ve b^* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram verilmiştir. Diyagramdaki a^* ve b^* değerlerinden hesaplanan h açısı değerleri incelendiğinde, 25 °C'de ortalama 288,46 °h açısı kırmızımsı mavi renk tonuna karşılık gelirken, 50 °C'de ortalama 102,83 °h açısı hafif yeşilimsi soluk sarı renk tonuna karşılık gelmektedir. Geçiş sıcaklığının altında 25 °C'de ve üzerinde 50 °C'de gerçekleştirilen renk ölçüm sonuçları kıyaslanarak hesaplanan toplam renk farkı (ΔE) ortalama değeri 41,10'dur ve kumaşın soğuk ve sıcak olduğu durumdaki önemli renk farkının göstergesidir.

Çizelge 4.39. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaşın 25 °C ve 50 °C'de ölçülen L*, a*, b*, C*, h değerleri

Kumaş Kodu	Sıcaklık (°C)	Ölçüm sayısı	L*	a*	b*	C*	h
Yün-4	25	1	45,30	10,87	-31,64	33,45	288,97
		2	46,77	8,79	-28,74	30,05	287,01
		3	44,02	10,60	-30,10	31,91	289,41
		Ortalama	45,36	10,08	-30,16	31,80	288,46
		S.S	1,376	1,131	1,450	1,702	1,277
	50	1	68,25	-1,31	4,57	4,75	106,00
		2	67,26	-1,20	3,75	3,93	107,75
		3	58,05	-0,39	4,69	4,70	94,76
		Ortalama	64,52	-0,96	4,33	4,46	102,83
		S.S	5,625	0,502	0,511	0,459	7,049

Çizelge 4.40. P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri

Kumaş Kodu	Ölçüm sayısı	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
Yün-4	1	22,95	-12,18	36,21	44,56	-28,70
	2	20,49	-9,99	32,49	39,68	-26,12
	3	14,03	-10,99	34,79	39,08	-27,21
	Ortalama	19,15	-11,05	34,49	41,10	-27,34
	S.S	4,607	1,096	1,877	3,005	1,295

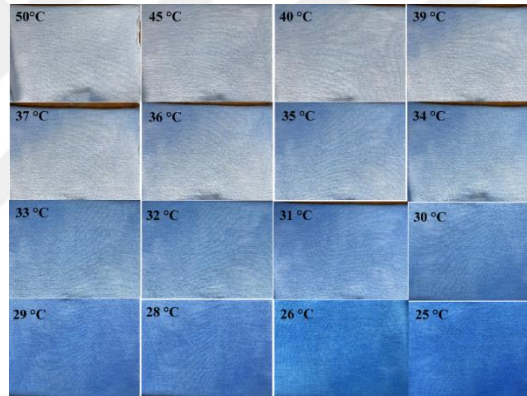


Şekil 4.119. 25 °C'de ve 50 °C'de P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-4 kodlu kumaş için a* ve b* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram

4.2.4. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşların karakterizasyonu

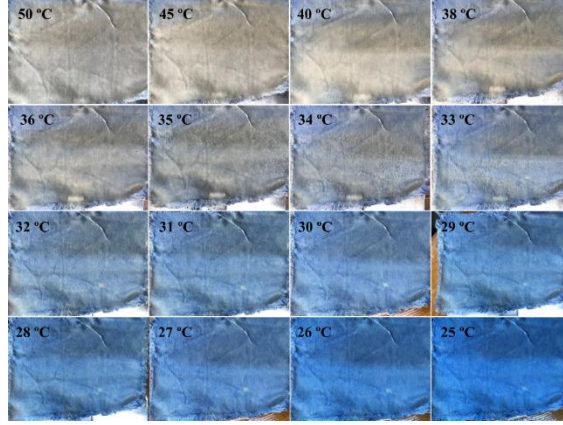
4.2.4.1. Kumaş renk değişiminin tespiti

Şekil 4.120’de, P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşın farklı sıcaklıklarda alınan fotoğraf görüntüleri verilmiştir. Görüntülere göre, 50 °C’de renksiz halde bulunan kumaş sıcaklık azaldıkça mavi renk almaya başlamakta ve sıcaklık 25 °C’ye düştüğünde tamamen mavi renge dönüşmektedir. Kumaşların rengini kaybettiği sıcaklık, yaklaşık olarak 36 °C olarak belirlenmiş olup, mikrokapsül yapısındaki tetradekanolün erimeye başladığı sıcaklık (36 °C), değerine tekabül etmektedir.



Şekil 4.120. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları

Şekil 4.121’de verilen P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşın farklı sıcaklıklarda alınan fotoğraf görüntüleri incelendiğinde, 50 °C’de renksiz olan kumaş, sıcaklık azaldıkça renklenmekte ve 25 °C’de mavi renk olmaktadır. Görüntülere göre, kumaşların rengini kaybettiği sıcaklık yaklaşık olarak 35 °C olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, mikrokapsül içeren kumaşlar mikrokapsül içerisindeki termokromik sistemin faz değiştirme sıcaklık aralığında tersinir renk değişimi gerçekleştirmektedir.



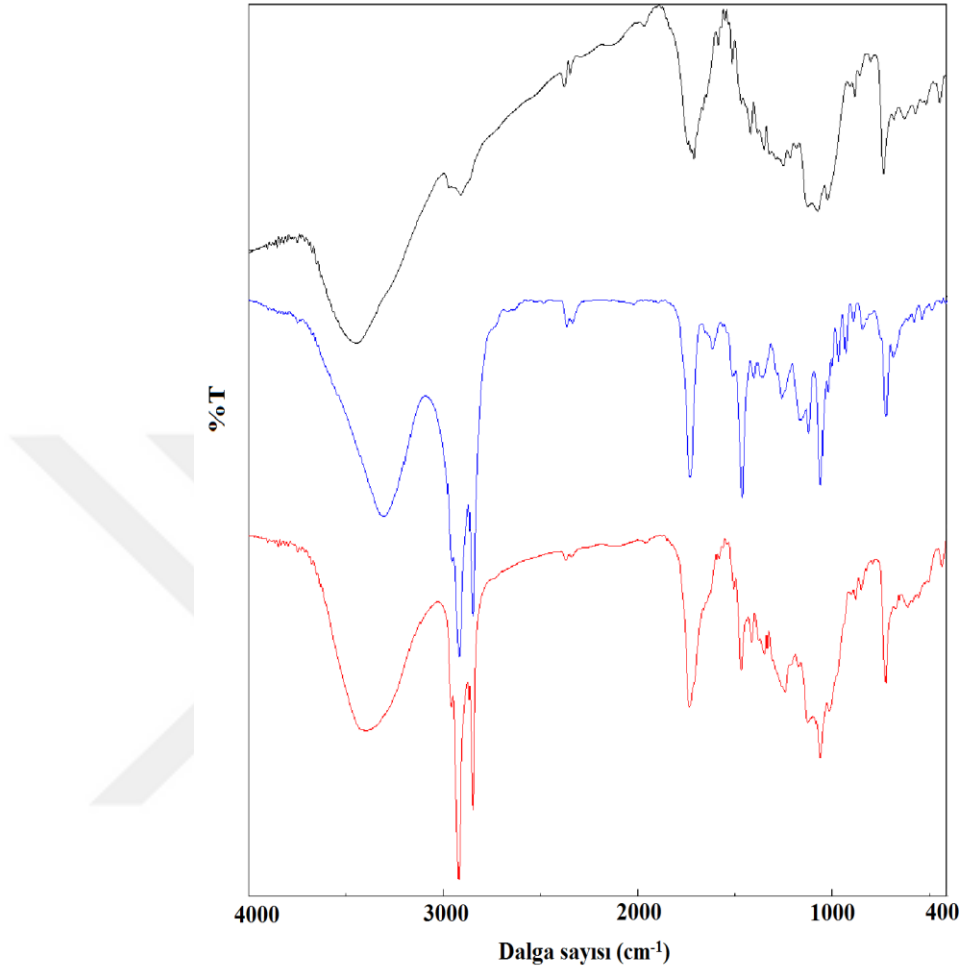
Şekil 4.121. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşın farklı sıcaklıkta alınan fotoğrafları

P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşlara ait görüntüler değerlendirildiğinde, termokromik mikrokapsüllerin kumaşlara başarılı bir şekilde applike edilebildiği ve kumaşların sıcaklığa bağlı renk değişimi yani termokromik özellik sergiledikleri sonucuna varılmıştır.

4.2.4.2. Kumaş FT-IR analizi

Şekil 4.122’de katyonikleştirilmiş pamuk, P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüller ve P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda belirlenen mikrokapsül ve kumaşlara ait karakteristik pikler ise Çizelge 4.41’de özetlenmiştir. FT-IR spektrumları incelendiğinde, kapsül uygulanmış kumaşa 2956 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan pikler mikrokapsül yapısındaki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleri olup bu pikler katyonikleştirilmiş pamuk kumaşa ait spektrumda görülmemiştir. Mikrokapsül duvar yapısındaki karbonil grubuna ait 1732 cm^{-1} dalga boyundaki pik Pamuk-5 kodlu kumaşa ait spektrumda da aynı dalga boyunda ortaya çıkmıştır. Pamuk-5 kodlu kumaşa ait spektrumda 1578 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} ve 1540 cm^{-1} ’de ortaya çıkan pikler mikrokapsül yapısındaki karboksilat grubundaki asimetric gerilme pikleridir. Bu pikler, soğuk ortamda boya ile renk geliştirici arasındaki etkileşimin neticesi olarak boya

molekülündeki halkanın açılması sonucu ortaya çıkan karboksilat grubuna aittir.



Şekil 4.122. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları (a: katyonikleştirilmiş pamuk, b: mikrokapsül, c: Pamuk-5)

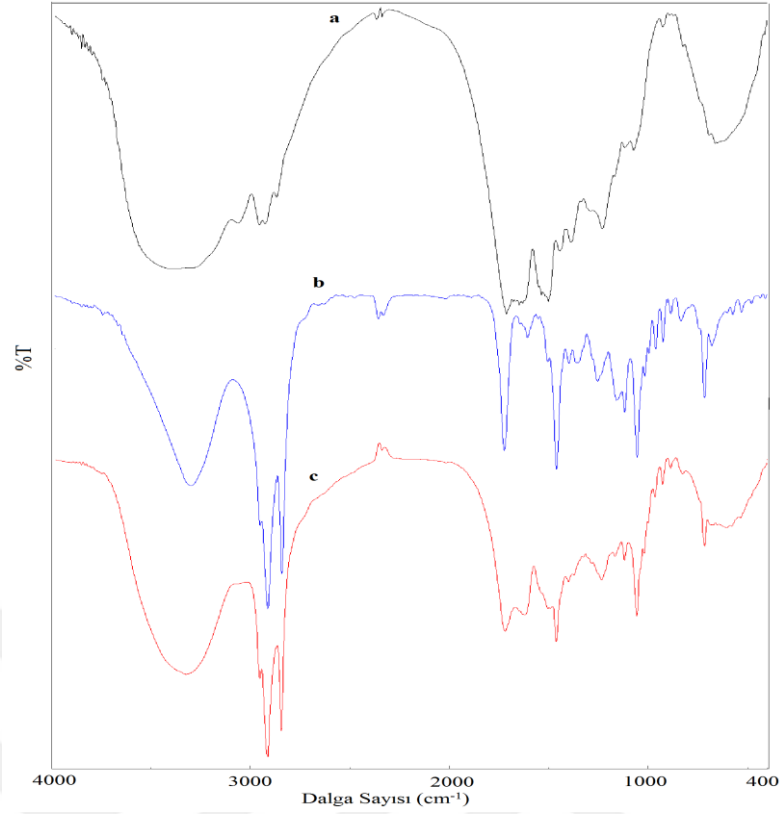
Çizelge 4.41. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Pamuk-5 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri

Maddeler	FT-IR Spektrum Bandları
Katyonikleştirilmiş pamuklu kumaş	• 3446 cm^{-1} -OH gerilme piki • 2906 cm^{-1} C-H gerilme piki • 1508 cm^{-1} kuaterner amonyum gruplarının varlığını gösteren C-N piki • 1208 cm^{-1} C-N gerilme titreşimi • 1376-1344-1314 cm^{-1} C-H pikleri • 1176-1120-1062 cm^{-1} C-O gerilme pikleri

Çizelge 4.41. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Pamuk-5 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)

P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüller	• 2958 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleri • 1732 cm⁻¹ karbonil (C=O) piki • 1468 cm⁻¹ termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme piki • 1262 cm⁻¹, 1166 cm⁻¹ ve 1062 cm⁻¹ -C-O- gerilme pikleri • 1562 cm⁻¹ ve 1542 cm⁻¹ halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikleri • 724 cm⁻¹ termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik sallanma piki • 750 cm⁻¹ epoksi halkasındaki C-H eğilme titreşim piki
Pamuk-5 kumaş	• 3392 cm⁻¹ pamuğun yapısındaki -OH gerilme piki • 2956 cm⁻¹, 2918 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ tetradekanole ait C-H gerilme piki • 1732 cm⁻¹ kapsül duvarındaki karbonil piki • 1466 cm⁻¹ pamuğun yapısındaki mikrokapsüllerdeki tetradekanole ait karakteristik -C-H eğilme piki • 1172-1120-1062 cm⁻¹ hem kapsül hem de pamuğun yapısındaki -C-O gerilme pikleri • 1578 cm⁻¹, 1560 cm⁻¹ ve 1540 cm⁻¹ mikrokapsüllerdeki termokromik sistemde halka açılmasını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikleri

Şekil 4.123'te ise ham yün, P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüller ve bu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Mikrokapsül ve kumaşlara ait IR spektrumlardan edinilen karakteristik pikler ise Çizelge 4.42'de özetlenmiştir. FT-IR spektrumu incelendiğinde, kapsül içeren kumaşın spektrumunda 2958 cm⁻¹, 2918 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ dalga boylarında ortaya çıkan pikler mikrokapsül yapısındaki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleri olup, kumaş yapısındaki mikrokapsül varlığını kimyasal olarak ispatlamaktadır. Bununla birlikte, mikrokapsüllerin spektrumunda 1732 cm⁻¹ dalga boyunda mevcut karbonil piki Yün-5 kodlu kumaşa ait spektrumda 1724 cm⁻¹'de ortaya çıkmaktadır. Mikrokapsül uygulanmış kumaşın spektrumunda ortaya çıkan 1542 cm⁻¹'deki asimetrik gerilme piki ise mikrokapsül yapısındaki termokromik sistemin bileşeni olan boyanın soğuk ortamda molekül yapısındaki halka açılımının kanıtıdır.



Şekil 4.123. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrumları (a: ham yün, b: mikrokapsül, c: Yün-5)

Çizelge 4.42. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Yün-5 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri

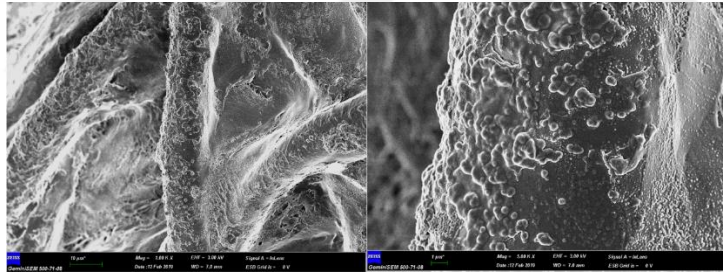
Maddeler	FT-IR Spektrum Bandları
Ham yünlü kumaş	• 3406 cm⁻¹ aminlere ait N-H gerilme piki • 2946 cm⁻¹ C-H gerilme piki • 1648 cm⁻¹ C=O gerilme piki • 1514 cm⁻¹ N-H eğilme piki • 1452 cm⁻¹ C-H eğilme piki • 1236 cm⁻¹ ve 1080 cm⁻¹ C-N gerilme pikleri
P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüller	• 2958 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H gerilme pikleri • 1732 cm⁻¹ karbonil (C=O) piki • 1468 cm⁻¹ termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik C-H eğilme pikleri • 1262 cm⁻¹, 1166 cm⁻¹ ve 1062 cm⁻¹ -C-O- gerilme pikleri • 1562 cm⁻¹ ve 1542 cm⁻¹ halka açılımını kanıtlayan karboksilat grubundaki asimetrik gerilme pikleri • 724 cm⁻¹ termokromik sistemdeki tetradekanole ait karakteristik sallanma piki • 750 cm⁻¹ epoksi halkasındaki C-H eğilme titreşim piki

Çizelge 4.42. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsül ve mikrokapsül uygulanmış Yün-5 kodlu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri (Devam)

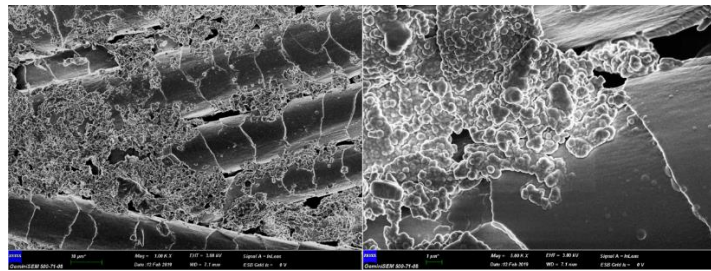
Yün-5 kumaş	• 3330 cm^{-1} aminlere ait N-H gerilme piki • 1724 cm^{-1} karbonil piki • 1636 cm^{-1} ham yün yapısından gelen karbonil piki • 1510 cm^{-1} ham yün yapısından gelen N-H eğilme piki • 2958 cm^{-1}, 2918 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} mikrokapsül yapısındaki tetradekanole ait C-H gerilme piki • 1466 cm^{-1} mikrokapsüldeki tetradekanole ait karakteristik pik • 1542 cm^{-1} termokromik sistemde mevcut boyanın halka açılmasını kanıtlayan karboksilat grubundaki simetrik gerilme piki

4.2.4.3. Kumaş SEM analizi

Şekil 4.124 ve Şekil 4.125'te P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-5 ve Yün-5 kodlu kumaşlara ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülere göre, mikrokapsüllerin liflerin yüzeyine yoğun bir şekilde yerleştiği, ancak kümelenme eğilimi sergiledikleri sonucuna ulaşılmıştır.



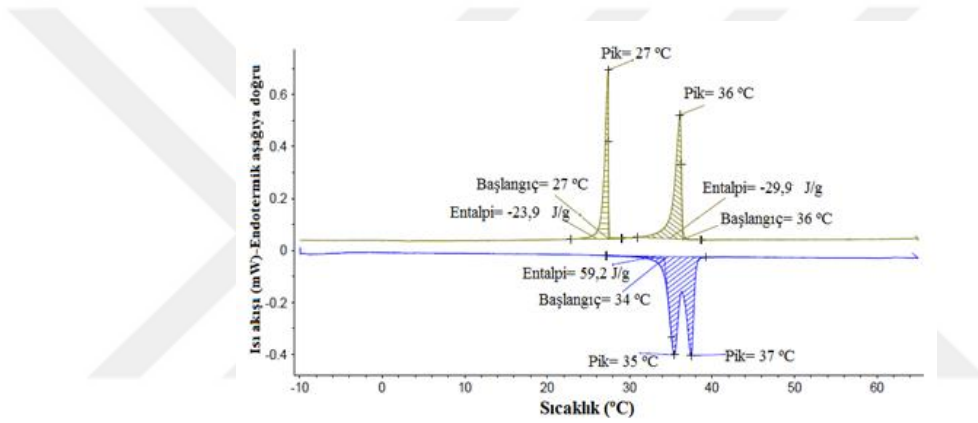
Şekil 4.124. Çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri



Şekil 4.125. Çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşa ait SEM görüntüleri

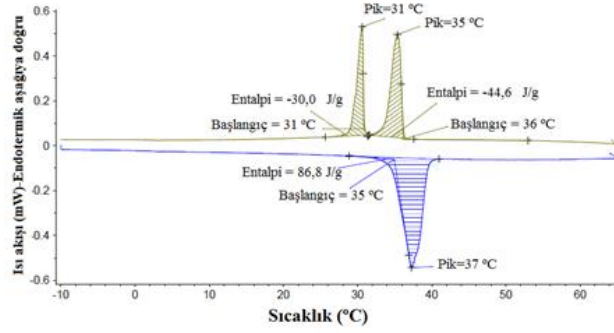
4.2.4.4. Kumaş DSC analizi

P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-5 ve Yün-5 kodlu kumaşlara ait DSC grafikleri sırasıyla Şekil 4.126 ve Şekil 4.127’de verilmiştir. Şekil 4.126’da verilen DSC eğrisine göre, Pamuk-5 kodlu kumaşın 34,0 °C’de 59,2 j/g ısı depoladığı, soğutulması sırasında 36,0 °C ve 27,0 °C sırasıyla sıvı-katı ve katı-katı geçiş sıcaklıkları sergilediği tespit edilmiştir. Kumaşın sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri için kristallenme entalpileri sırasıyla -29,9 j/g ve -23,9 j/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.126. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşa ait DSC grafiği

Şekil 4.127’de verilen eğriye göre ise Yün-5 kodlu kumaşın ısıtılırken 35,0 °C’de görülen erime piki, soğutulurken 36,0 °C ve 31,0 °C’de sırasıyla sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri sergilediği belirlenmiştir. Kumaş ısıtılırken 86,8 j/g gizli ısı depolarken, soğutulurken sıvı-katı ve katı-katı faz geçişleri için sırasıyla -44,6 j/g ve -30,0 j/g ısı yaymaktadır.



Şekil 4.127. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşa ait DSC grafiği

P(MMA-ko-GMA)/TS2- 1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-5 ve Yün-5 kodlu kumaşların DSC grafiklerinden elde edilen veriler, Çizelge 4.43'te özetlenmiştir. DSC sonuçlarına göre, kumaşların entalpi değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Özellikle, yün kumaşlarda pamuklu kumaşlara göre daha yüksek entalpi değeri elde edilmiştir.

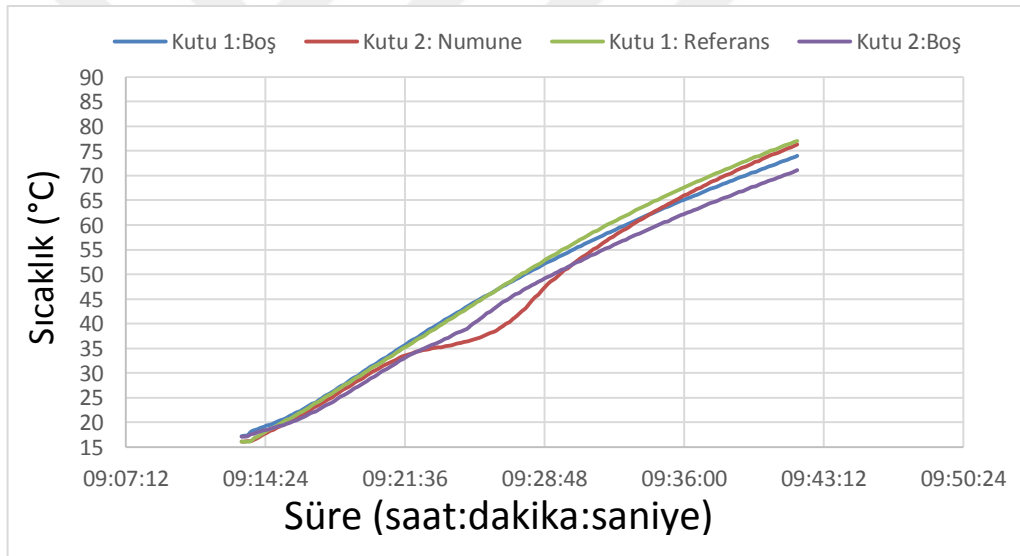
Çizelge 4.43. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı kumaşlara ait DSC analiz sonuçları

Kumaş Kodu	Erime Entalpisi (j/g)	Katı-Katı ve Katı-Sıvı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Sıvı-Katı Geçiş İçin Entalpi (j/g)	Katı-Katı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Katı-Katı Geçiş İçin Entalpi (j/g)
Pamuk 5	59,2	34,0	36,0	-29,9	27,0	-23,9
Yün 5	86,8	35,0	36,0	-44,6	31,0	-30,0

4.2.4.5. Kumaş T-history testi

Çektirme yöntemi ile P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-5 ve Yün-5 kodlu kumaşlara ait T-history test sonuçları sırasıyla Şekil 4.128 ve Şekil 4.129'da verilmiştir. Şekil 4.128'de verilen Pamuk-5 kodlu kumaşa ait T-history grafiği incelendiğinde, mikrokapsül uygulanmamış referans kumaş yüzey sıcaklığı ile boş kutu 1 sıcaklığı arasındaki farklar maksimum 1,8 °C, minimum 0 °C aralığında değişmektedir. Öte yandan mikrokapsül uygulanmış numune kumaş yüzey sıcaklığı ile kutu 2 boşken

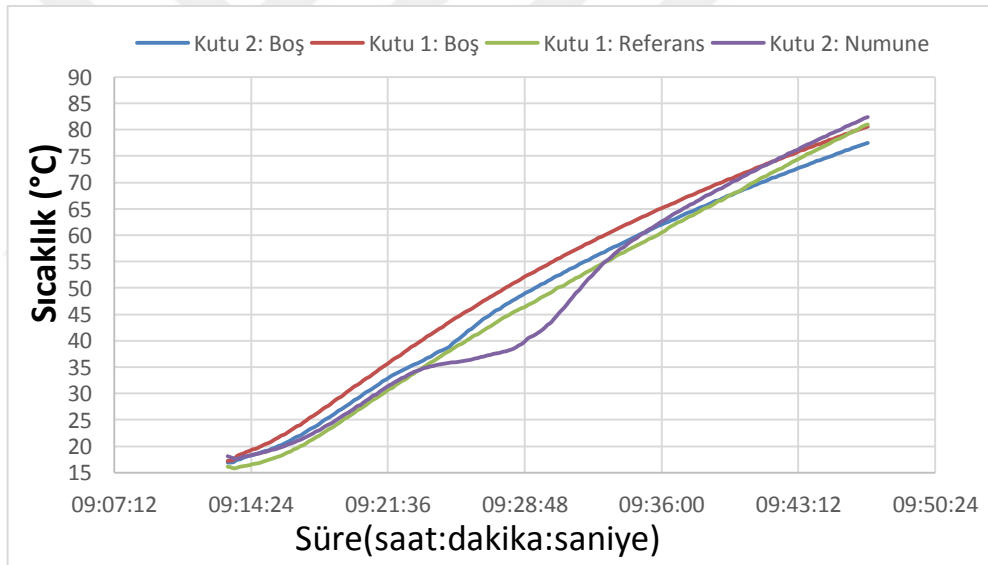
ölçülen sıcaklıklar arasındaki farklar maksimum 4,9 °C ile minimum 0 °C olarak hesaplanmıştır. Test sonucunda, numune kumaşlar için boş kutu ile kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki farkların daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık farkı, referans kumaşa göre numune kumaş için maksimum 4,8 °C ile minimum 0,1 °C aralığında değişen değerlerde daha yüksektir. İki kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki sıcaklık farkı, saat 09:20'de kumaş yüzey sıcaklıklarının yaklaşık 30,5 °C'ye karşılık geldiği anda oluşmaya başlamıştır. Numune kumaşa ait grafikte, sıcaklığın hemen hemen sabit kaldığı aralık 32 °C ile 38,1 °C arasındır ve bu aralık tetradekanolün eriyerek faz değiştirdiği sıcaklık aralığı ile örtüşmektedir. Saatin yaklaşık 09:29 olduğu andan itibaren sıcaklık farkları sıfırlanmıştır. Dolayısıyla serinletme etkisi yaklaşık 9 dakika boyunca devam etmiştir.



Şekil 4.128. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri

Şekil 4.129'da, Yün-5 kodlu kumaşa ait T-history test sonuçları verilmiştir. Mikrokapsül uygulanmamış referans kumaş yüzey sıcaklığı ile yerleştirildiği boş kutu 1 sıcaklığı arasındaki fark maksimum 5,8 °C, minimum 0 °C arasında değişmektedir. Mikrokapsül uygulanmış numune kumaş yüzey sıcaklığı ile içerisine yerleştirildiği kutu 2 boşken ölçülen sıcaklık farkı maksimum 9,2 °C ile minimum 0,1 °C arasında değişmektedir. Numune ve referansa ait sıcaklık

farkları karşılaştırıldığında, numune kumaşlar için boş kutu ile kumaş yüzey sıcaklığı arasındaki farkın daha yüksek olduğu ve maksimum 3,7 °C ile minimum 0,1 °C arasında değiştiği belirlenmiştir. İki kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki fark, 09:23'te başlamıştır ve 09:33 itibari ile sona ermiştir. Kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki farkın belirgin olduğu sıcaklık yaklaşık 34,3 °C'dir. Numune kumaş yüzey sıcaklığı 34,3 °C ile 39,9 °C arasında hemen hemen sabit kalmaktadır. Yani, kumaş yüzey sıcaklığı yapıya ilave edilen termokromik sistemin erimeye başladığı andan erimesinin tamamlandığı ana kadar hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu etki, mikrokapsüllenmiş termokromik sistemlerin kumaşlara kazandırdığı serinletme yani termoregülasyon özelliğinin göstergesi olarak değerlendirilmiştir. Kumaşlara kazandırılan serinletme etkisi yaklaşık 10 dakika boyunca devam etmiştir.



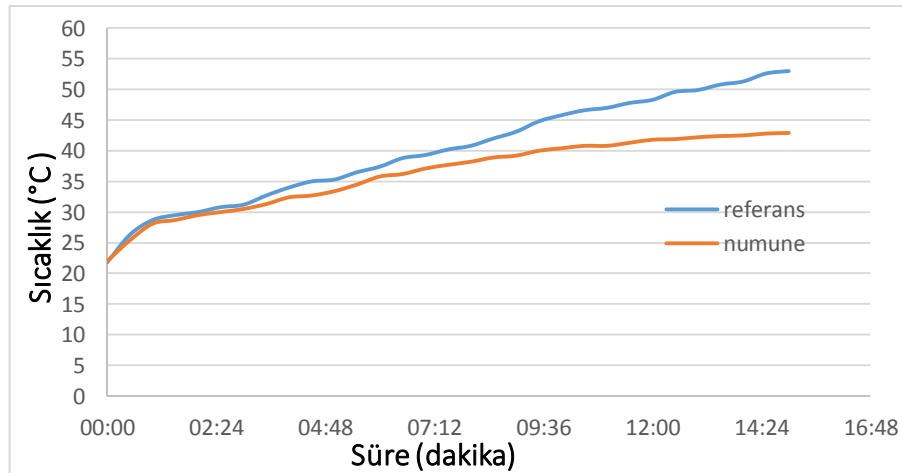
Şekil 4.129. Çektirme yöntemiyle P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaş ve referans kumaşa ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafikleri

4.2.4.6. Termal kamera testi

Termokromik mikrokapsül uygulanmış pamuklu ve yün kumaşların ısı düzenleme özellikleri T-history analizi ile belirlenmiştir. Kumaşlara ısı düzenleme özelliğinin kazandırıldığını doğrulamak amacıyla ortam sıcaklığındaki değişime bağlı olarak P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin

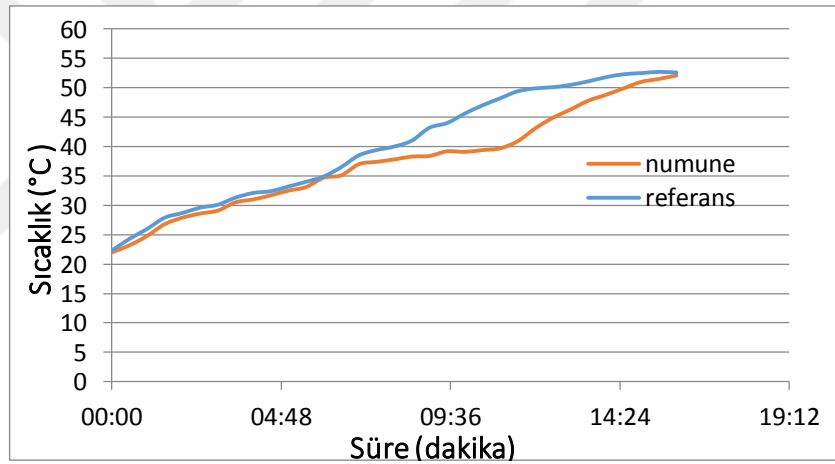
uygulandığı kumaş yüzeylerindeki sıcaklık değişimi termal kamera ile analiz edilmiştir. Ölçüm için iç sıcaklık 60 °C olarak ayarlanmış yalıtımlı kutu kullanılmıştır. Kutu içerisine test edilecek numune (termokromik mikrokapsül uygulanmış kumaş) ve referans (ham kumaş) kumaşlar yerleştirilerek, kumaş yüzeylerindeki sıcaklık değişimi ölçülerek karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.130'da, soğuk ortamdan sıcak ortama alınan P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşa ait zamana bağlı yüzey sıcaklık değişim grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde, kumaşların ortama alındıkları ilk andaki yüzey sıcaklığı yaklaşık 22 °C'dir. Testin başladığı ilk 3 dakika itibari ile referans ve numune kumaşların yüzey sıcaklık değişimi benzer eğilim göstermektedir. Bu andan itibaren referans kumaş yüzeyinin numune kumaş yüzeyine göre daha hızlı bir şekilde ısındığı görülmektedir. Ölçüm boyunca referans ile numune kumaş yüzey sıcaklıkları arasındaki fark maksimum 5,8 °C'ye kadar ulaşmıştır. Bu fark, sıcak ortamda kumaşlar ısınırken kumaş yapısındaki tetradekanolün faz değiştirmesi (erimesi) sırasında absorbe ettiği ısı nedeniyle kumaş yüzey sıcaklığının daha düşük kalmasından kaynaklanmaktadır ve mikrokapsül içeren kumaşın serinletme etkisi olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.130. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşın yüzey sıcaklığının zamana bağlı değişim grafiği

Şekil 4.131’de soğuk ortamdan sıcak ortama alınan P(MMA-ko-GMA)/TS-1 kodlu mikrokapsüllerin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşa ait zamana bağlı yüzey sıcaklık değişim grafiği verilmiştir. Grafiğe göre, test süresi boyunca referans kumaşın yüzey sıcaklığı sürekli artan bir eğilim gösterirken, mikrokapsül uygulanmış numune kumaşın yüzey sıcaklığı 7. ve 11. dakikalar arasında hemen hemen sabit kalmaktadır. Bunun nedeninin ısınan kumaşın yapısındaki tetradekanolün faz değiştirmesi (erimesi) sırasında absorbe ettiği ısı nedeniyle kumaş yüzey sıcaklığının düşük kalmasıdır. 11. dakikadan itibaren ise numune kumaşın yüzey sıcaklığı referans kumaşın yüzey sıcaklığına benzer yükseliş göstermektedir. Sonuç olarak test ile mikrokapsül uygulanmış numune kumaşın yapısındaki tetradekanolün ısı soğurmasından kaynaklanan serinletme etkisi gösterdiği ortaya konulmuştur.



Şekil 4.131. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşın yüzey sıcaklığının zamana bağlı değişim grafiği

4.2.4.7. Kumaş renk analizi

P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaş için 25 °C’de ve 50 °C’de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri ve referansa (25 °C’deki kumaş) göre hesaplanan renk farkı değerleri (ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE , ΔC^*) Çizelge 4.44 ve Çizelge 4.45’te sırasıyla verilmiştir. Kumaşın 25 °C’den 50 °C’ye ısıtılması durumunda, L^* değerinin arttığı görülmektedir. L^* değerindeki artış renkteki açıklığı/parlaklığı ifade etmekte olup, sıcaklık artışı ile kumaşların

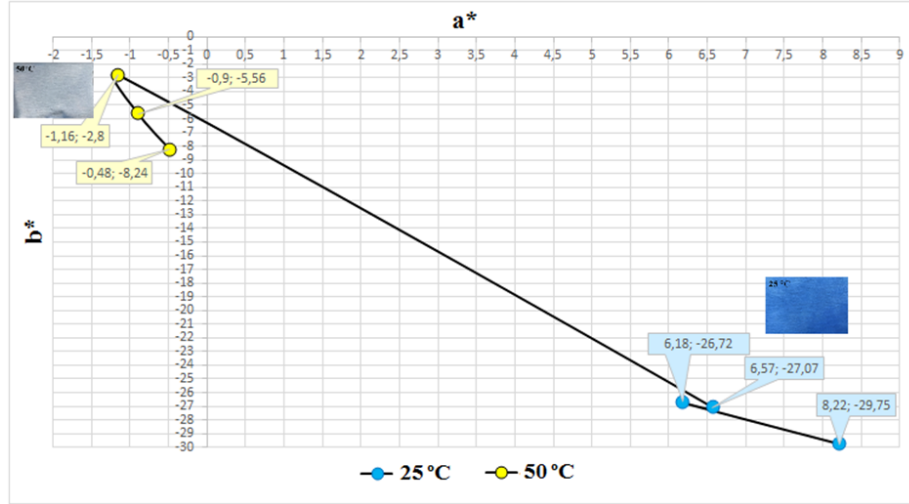
renginin açıldığını göstermektedir. Sıcaklık artışı ile kroma değerinin azalması, sıcaklıkla rengini kaybeden kumaşların canlılığının/doygunluğunun azaldığını göstermektedir. Şekil 4.132’de, Pamuk-5 kodlu kumaş için ölçülen a^* ve b^* değerlerinin karşılaştırıldığı diyagram verilmiştir. Şekilde Pamuk-5 kodlu kumaşın 25 °C ve 50 °C’de ölçülen a^* ve b^* değerlerinin karşılaştırıldığı noktaların a^* eksenini yaptığı açı hesaplanarak Çizelge 4.44’te verilmiştir. Hesaplanan ortalama h açısı değerleri 25 °C’de ortalama 284,04° h olup, kırmızımsı mavi renk tonuna karşılık gelirken, 50 °C’de h açısı ortalama 258,31° olup, yeşilimsi soluk mavi renk tonuna karşılık gelmektedir. 25 °C’deki kumaş ile 50 °C’ye ısıtılmış kumaş renk değerleri arasındaki fark (ΔE) ortalama 28,61 olup, renk farkının belirgin olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.44. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşın 25 °C’de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri

Kumaş Kodu	Sıcaklık (°C)	Ölçüm sayısı	L^*	a^*	b^*	C^*	h
Pamuk-5	25	1	63,08	8,22	-29,75	30,86	285,45
		2	64,62	6,18	-26,72	27,42	283,03
		3	64,79	6,57	-27,07	27,85	283,65
		Ortalama	64,16	6,99	-27,84	28,71	284,04
		S.S	0,942	1,082	1,657	1,874	1,257
	50	1	81,40	-1,16	-2,80	3,03	247,49
		2	80,77	-0,90	-5,56	5,63	260,80
		3	78,62	-0,48	-8,24	8,25	266,66
		Ortalama	80,26	-0,84	-5,53	5,63	258,31
		S.S	1,457	0,343	2,720	2,61	9,823

Çizelge 4.45. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri

Kumaş Kodu	Ölçüm sayısı	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
Pamuk-5	1	18,32	-9,38	26,95	33,91	-27,83
	2	16,15	-7,08	21,16	27,54	-21,79
	3	13,83	-7,05	18,83	24,40	-19,6
	Ortalama	16,10	-7,83	22,31	28,61	-23,07
	S.S	2,245	1,336	4,181	4,845	4,262



Şekil 4.132. 25 °C’de ve 50 °C’de P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk-5 kodlu kumaş için a ve b diyagramı

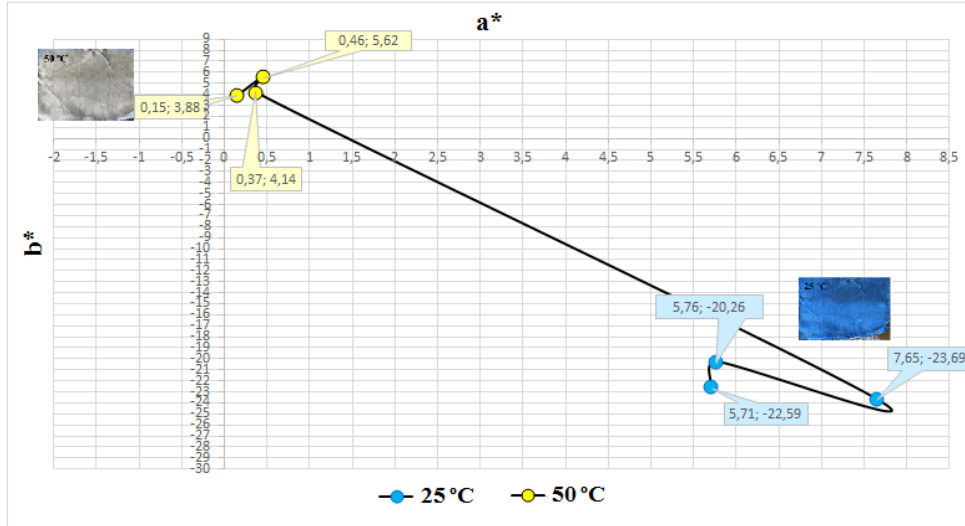
P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaş için 25 °C’de ve 50 °C’de ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri ve referansa (25 °C’deki kumaş) göre hesaplanan renk farkı değerleri (ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE , ΔC^*) Çizelge 4.46 ve Çizelge 4.47’de sırasıyla verilmiştir. Sıcaklığı 25 °C’den 50 °C’ye artırılan kumaşın, L^* değerinin arttığı yani renginin açıldığı belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile ölçülen kroma değerinin azalması, artan sıcaklıkla kumaşın renk canlılığının/doygunluğunun azaldığını göstermektedir. Şekil 4.133’de, mikrokapsül uygulanmış kumaşın 25 °C ve 50 °C’de gerçekleştirilen renk ölçümü sonucu elde edilen a^* ve b^* değerlerinin kesiştirildiği diyagram verilmiştir. Diyagramdaki a^* ve b^* değerlerinden hesaplanan renk tonunu gösteren h açısı değerlerine incelendiğinde, 25 °C’de hesaplanan ortalama 285,99° h açısı kırmızımsı mavi renk tonuna karşılık gelirken, 50 °C’de ortalama 85,99° h açısı soluk sarı renk tonuna karşılık gelmektedir. Geçiş sıcaklığının altında yani 25 °C’de ve üzerinde 50 °C’de gerçekleştirilen renk ölçüm sonuçları kıyaslanarak hesaplanan toplam renk farkı (ΔE) ortalama değeri 31,78’dir ve kumaşın soğuk ve sıcak olduğu durumdaki önemli renk farkının göstergesidir.

Çizelge 4.46. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşın 25 °C'de ölçülen L*, a*, b*, C*, h değerleri

Kumaş Kodu	Sıcaklık (°C)	Ölçüm sayısı	L*	a*	b*	C*	h
Yün-5	25	1	53,33	5,71	-22,59	23,30	284,19
		2	49,81	5,76	-20,26	21,06	285,88
		3	47,29	7,65	-23,69	24,89	287,90
		Ortalama	50,14	6,37	-22,18	23,08	285,99
		S.S	3,033	1,105	1,751	1,924	1,857
	50	1	64,82	0,37	4,14	4,15	84,89
		2	65,58	0,46	5,62	5,63	85,32
		3	67,40	0,15	3,88	3,88	87,78
		Ortalama	65,93	0,32	4,54	4,55	85,99
		S.S	1,325	0,159	0,938	0,942	1,559

Çizelge 4.47. P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaşın hesaplanan ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* değerleri

Kumaş Kodu	Ölçüm sayısı	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
Yün-5	1	11,49	-5,34	26,73	29,58	-19,15
	2	15,77	-5,30	25,88	30,76	-15,43
	3	20,11	-7,50	27,57	34,93	-21,01
	Ortalama	15,79	-6,14	26,72	31,78	-18,53
	S.S	4,310	1,431	0,845	2,850	2,841



Şekil 4.133. 25 °C'de ve 50 °C'de P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Yün-5 kodlu kumaş için a ve b diyagramı

4.3. Mikrokapsül Uygulanmış Kumaşların Yıkama, Sürtme ve Işık Haslıklarının Araştırılması

Çalışmada, mikrokapsül uygulanmış kumaşların haslık özelliklerini araştırmak amacıyla yıkama, sürtme ve ışık haslığı testleri yapılmıştır. Mikrokapsül uygulanmış kumaşların haslık dayanımlarının artırılması için farklı kimyasal yapıda çapraz bağlayıcı ve binder kullanımına ilave olarak fiksator ile mikrokapsül uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsüller, pamuklu kumaşlara çektirme yöntemiyle uygulandıktan sonra ikinci bir flottede BTCA, Sitrik asit, Setacross BC çapraz bağlayıcıları, Setabinder F8 akrilik binder, Arakril AT546, Arakril SB81, Arakril AT111, Arakril AT571 E binderler ile pamuklu kumaşlara emdirme yöntemiyle uygulanmıştır. Şekil 4.134-4.141’de, bu uygulamalar ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi ve sonrası görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.134. BTCA ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri



Şekil 4.135. Sitrik asit ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri



Şekil 4.136. Setabinder F8 akrilik binder ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri



Şekil 4.137. Setacross BC çapraz bağlayıcı ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri



Şekil 4.138. Arakril AT546 ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri



Şekil 4.139. Arakril SB81 ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri



Şekil 4.140. Arakril AT111 ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri



Şekil 4.141. Arakril AT571 E ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüleri

Farklı çapraz bağlayıcılar ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi ve sonrası alınan görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde en iyi kapsül kalıcılığının Sitrik asit, BTCA, Setabinder F8 akrilik binder ve Arakril AT111 çapraz bağlayıcılar ile gerçekleştirilen uygulamalarda elde edildiği görülmüştür.

Akkim Kimya firmasından temin edilen Akfix P fiksator yıkama haslıgını geliştirmek amacıyla kullanılmıştır. Bu amaçla, fiksator emdirme ve çektirme yöntemiyle uygulanmıştır. Birinci yöntemde, mikrokapsül uygulanmış kumaş %4'lük fiksator çözeltisi içerisinde (pH 5-5,5) 40 °C'de 20 dakika gayrowash makinesinde çektirilmiştir. Çektirilen kumaşın yarısı kendi halinde kurumaya bırakılırken, diğer yarısı 80 °C'de 5 dk kurutma 120 °C'de 1 dk fikse işlemine maruz bırakılmıştır. Daha sonra, yıkanan her iki kumaşın görüntüleri kaydedilmiştir. Şekil 4.142 ve Şekil 4.143'te kumaşların yıkama öncesi ve sonrası görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.142. Fiksator uygulama sonrası kendi halinde kurumaya bırakılan kumaşın yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüsü



Şekil 4.143. Fiksator uygulama sonrası fikse edilmiş kumaşın yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüsü

Fiksator uygulamasında ikinci yöntem olarak, mikrokapsül uygulanmış kumaşa 30-40 °C'de hazırlanan 30 g/L fiksator çözeltisi (pH 5-5,5) emdirilmiştir. Emdirme sonrası 80 °C'de 5 d kurutma, 120 °C'de 1 d fikse edilmiştir. Şekil 4.144'te, bu kumaşın yıkama öncesi ve sonrası görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.144. Emdirme yöntemiyle fiksator uygulanmış kumaşın yıkama öncesi (soldaki) ve sonrası (sağdaki) görüntüsü

Fiksator kullanılarak yapılan uygulamalar sonrası, yıkama öncesi ve sonrası alınan görüntüler değerlendirildiğinde, mikrokapsül içerikli kumaşlara emdirme yöntemiyle fiksator uygulanmış kumaşların mikrokapsül kalıcılığının

çektirme yöntemine göre fiksator uygulanmış kumaşlardan daha iyi olduğu sonucuna ulaşmıştır.

Genel olarak, yıkama sonrası ve öncesi görüntüler değerlendirildiğinde, yıkama, sürtme ve ışık haslığı testleri için bu uygulamalar arasından yıkamaya karşı en yüksek dayanımı gösteren sitrik asit çapraz bağlayıcısı ile P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuklu ve yün kumaşlar seçilmiştir. Ayrıca P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllerin yapısındaki epoksi gruplar sayesinde kapsüllerin kumaşlara daha iyi tutunacağı ve kalıcılığın daha yüksek olacağı düşünüldüğünden 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 kapsüllerinin uygulandığı pamuklu ve yün kumaşların da yıkama ve sürtme haslıkları araştırılmıştır. Çizelge 4.48’te haslık testleri için kullanılan kumaşlara ait bilgiler verilmiştir.

Çizelge 4.48. Haslık testleri için kullanılan kumaşlara ait bilgiler

Kumaş kodu	Mikrokapsül	Uygulanan testler
Pamuk1	P(MMA-ko-MA)/TS1-1	Yıkama haslığı
Yün1		Sürtme haslığı
		Işık haslığı
Pamuk2	P(MMA-ko-GMA)/TS1-1	Yıkama haslığı
Yün2		Sürtme haslığı

4.3.1. Yıkama haslığı test sonuçları

P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk1 ve Yün1 kumaşlar için yıkama sonrası renk değişimi (solma) ve akmasında (lekeleme) elde edilen yıkama haslığı sonuçları, Çizelge 4.49’da verilmiştir. Lekeleme testi sonuçlarına göre, her iki kumaş için de haslık değerlerinin yüksek olduğu yani lekeleme olmadığı görülmektedir. Solma testi sonuçları, Pamuk1 kumaş için 2/3, Yün1 kumaş için 1/2 olarak belirlenmiştir.

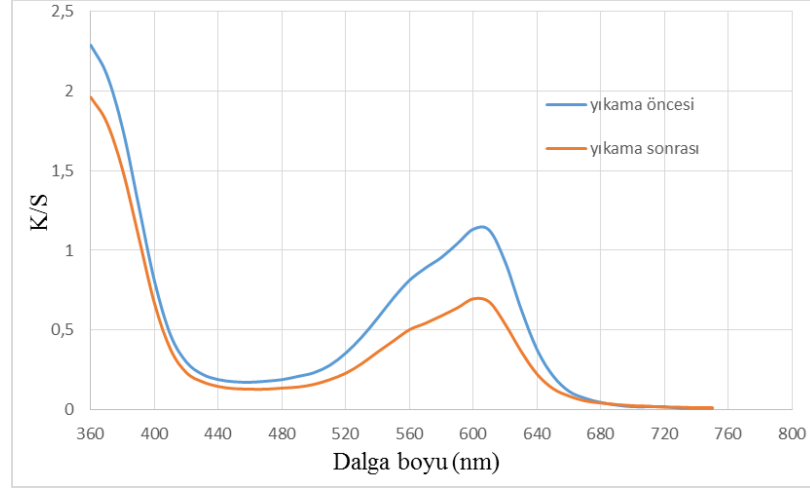
Çizelge 4.49. Mikrokapsül uygulanmış Pamuk1 ve Yün1 kumaşların yıkama haslığı sonuçları

Kumaş türü	Haslık değeri (Solma)	Haslık Değeri (Lekeleme)					
		Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
Pamuk1	2/3	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Yün1	1/2	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5

Mikrokapsül uygulanmış Pamuk1 kumaşın yıkama öncesi ve sonrası ölçülen renk ölçüm sonuçları, Çizelge 4.50’de verilmiştir. Çizelgede verilen sonuçlar incelendiğinde, yıkama sonrası kumaşların L* değerinin artmasıyla kumaşların renginin açıldığı, C* değerinin azalmasıyla ise kumaşların canlılığının azaldığı görülmektedir. Kumaş renginin mavi olduğunu gösteren b* değeri ise yıkama sonrası artmıştır. Ancak renk tonunu ifade eden h değeri açısından önemli bir değişim olmamıştır. Yıkama öncesi ve sonrası kumaşta meydana gelen renk değişiminin belirlenmesi için hesaplanan ortalama toplam renk farkı (ΔE) değeri 7,56’dır ve kumaşın yıkama öncesi ve sonrası arasında önemli renk farkının olduğunu göstermektedir. Şekil 4.145’te, yıkama öncesi ve sonrası kumaşların K/S değerlerindeki değişimi gösteren grafik verilmiştir. 600 nm’de yıkama öncesi kumaşların K/S değeri maksimum 1,13 iken, yıkama sonrası bu değer 0,69’a düşmüştür. Yıkama sonrası azalan K/S değeri, kumaşın renk koyuluğunun azaldığını göstermektedir. Sonuç olarak, yıkama ile birlikte kumaşların C* ve K/S değerlerinin azalması, b değerinin artışı kumaş yapısındaki mikrokapsüllerin bir miktarının uzaklaştığını göstermektedir.

Çizelge 4.50. Yıkama öncesi ve sonrası Pamuk1 kumaşa ait renk ölçüm sonuçları

Kumaş türü	Tekrar sayısı	L*	a*	b*	C*	h	ΔE
Yıkama öncesi Pamuk1	1	68,01	-4,50	-18,45	18,99	256,29	7,56
	2	65,55	-4,34	-20,68	21,13	258,14	
	3	67,80	-4,59	-18,43	18,99	256,01	
	Ortalama	67,12	-4,47	-19,18	19,70	256,81	
	S.S.	1,36	0,12	1,29	1,23	1,15	
Yıkama sonrası Pamuk1	1	74,79	-4,02	-15,10	15,62	255,09	
	2	73,23	-4,13	-16,51	17,01	255,95	
	3	69,50	-4,83	-12,28	13,19	248,52	
	Ortalama	72,50	-4,32	-14,63	15,27	253,18	
	S.S.	2,71	0,43	2,15	1,93	4,06	

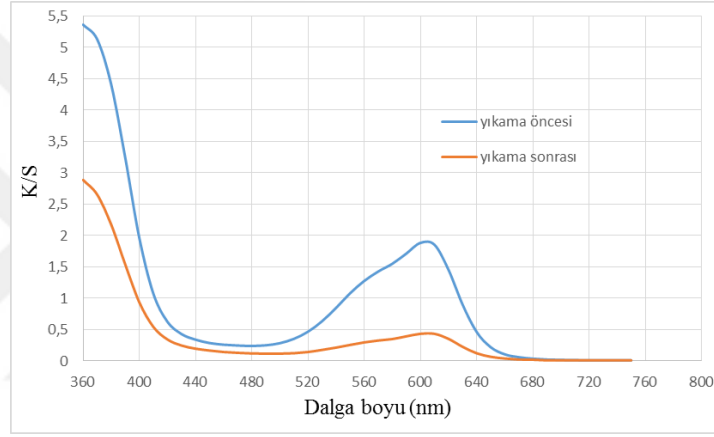


Şekil 4.145. Yıkama öncesi ve sonrası Pamuk1 kumaşların K/S diyagramı

Mikrokapsül uygulanmış Yün1 kumaşın Çizelge 4.51’de verilen yıkama öncesi ve sonrası elde edilen renk ölçüm sonuçlarına göre, renk açıklığını ifade eden L^* değerinin yıkama sonrası arttığı görülmektedir. Yıkama sonrası azalan C^* değeri ise kumaşın canlılığının azaldığının göstergesidir. Kumaş renginin mavi olduğunu gösteren b^* değeri, yıkama öncesi -18,2 iken, yıkama sonrası -3,77 olarak ölçülmüştür. Yıkama ile birlikte artan b^* değeri, kumaşın maviliğinin azaldığını göstermektedir. Benzer şekilde, renk tonunu gösteren h açısı da yıkama öncesi $246,67^\circ$ açısı ile yeşilimsi koyu mavi rengi ifade ediyor iken, yıkama sonrasında $207,02^\circ$ renk açısı ile yeşilimsi soluk mavi renge karşılık gelmektedir. Yıkama öncesi ve sonrası renk değişiminin kıyaslanmasında hesaplanan ΔE değeri, 20,44’tür ve bu değer yıkama sonrası kumaşlarda belirgin bir renk değişiminin olduğunu göstermektedir. Şekil 4.146’da yıkama öncesi ve sonrası kumaşların K/S değerlerindeki değişimi gösteren grafik incelendiğinde, 600 nm’de yıkama öncesi kumaşların K/S değeri maksimum 1,88 iken, yıkama sonrası bu değer 0,43’e düşmüştür. Yıkama sonrası azalan K/S değeri kumaşın renk koyuluğunun azaldığını göstermektedir. Genel olarak yıkama öncesi ve sonrası ölçülen L^* , b^* , C^* , h ve K/S değerlerindeki değişim, yıkama ile mikrokapsüllerin kumaş yapısından uzaklaştığını göstermektedir.

Çizelge 4.51. Yıkama öncesi ve sonrası Yün1 kumaşa ait renk ölçüm sonuçları

Kumaş türü	Tekrar sayısı	L*	a*	b*	C*	h	ΔE
Yıkama öncesi Yün1	1	68,55	-7,42	-14,41	16,20	242,75	20,44
	2	58,87	-7,89	-20,73	22,18	249,16	
	3	61,20	-7,83	-19,49	21,00	248,11	
	Ortalama	62,87	-7,71	-18,21	19,79	246,67	
	S.S.	5,05	0,25	3,34	3,16	3,43	
Yıkama sonrası Yün1	1	79,95	-5,97	-1,50	6,15	194,10	
	2	78,15	-6,31	-3,92	7,42	211,85	
	3	73,65	-8,39	-5,90	10,25	215,11	
	Ortalama	77,25	-6,89	-3,77	7,94	207,02	
	S.S.	3,24	1,31	2,20	2,09	11,30	



Şekil 4.146. Yıkama öncesi ve sonrası yün kumaşların K/S diyagramı

P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk2 ve Yün2 kumaşların yıkama sonrası gri skalaya göre değerlendirmede solma ve lekelemede elde edilen yıkama haslığı sonuçları Çizelge 4.52'de verilmiştir. Lekeleme testi sonuçlarına göre, her iki kumaş için de haslık değerlerinin yüksek olduğu yani lekeleme olmadığı görülmektedir. Solma testi sonuçları, pamuklu kumaş için 2, yün kumaş için 3/4 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.52. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk2 ve Yün2 kumaşların yıkama haslığı sonuçları

Kumaş türü	Haslık değeri (Solma)	Haslık Değeri (Lekeleme)					
		Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
Pamuk2	2	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Yün2	3/4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5

Mikrokapsül uygulanmış Pamuk2 ve Yün2 kumaşların Çizelge 4.53'te verilen yıkama öncesi ve sonrası elde edilen renk ölçüm sonuçlarına göre, yıkama sonrası L* değerinin artması kumaş renginin açıldığını göstermektedir. Yıkama sonrası azalan C* değeri ise kumaşın canlılığının azaldığının göstergesidir. Kumaş renginin mavi olduğunu gösteren b* değerinin yıkama sonrası artışı kumaşın maviliğinin azaldığını göstermektedir. Yıkama öncesi ve sonrası renk değişiminin kıyaslanmasında hesaplanan ΔE değeri, Pamuk2 kumaş için 14,71, Yün2 kumaş için ise 13,38 bulunmuş olup, yıkama öncesi ve sonrası kumaşlar arasında belirgin bir renk değişiminin olduğunun göstergesidir.

Çizelge 4.53. Yıkama öncesi ve sonrası Pamuk2 ve Yün2 kumaşa ait renk ölçüm sonuçları

Kumaş türü	Tekrar sayısı	L*	a*	b*	C*	h	ΔE
Yıkama öncesi Pamuk2	1	37,51	25,01	-47	53,24	298,02	14,71
	2	40,41	22,15	-46,28	51,31	295,57	
	3	38,83	22,3	-46,15	51,26	295,79	
	Ortalama	38,92	23,15	-46,47	51,93	296,46	
	S.S.	1,45	1,60	0,45	1,12	1,35	
Yıkama sonrası Pamuk2	1	49,67	12,09	-36,36	38,31	288,39	14,71
	2	48,01	14,46	-39,17	41,75	290,26	
	3	45,8	16,19	-41,03	41,11	291,54	
	Ortalama	47,83	14,25	-38,85	40,39	290,06	
	S.S.	1,94	2,05	2,35	1,82	1,58	
Yıkama öncesi Yün2	1	39,86	17,64	-38,64	42,48	294,53	13,38
	2	36,3	21,13	-39,68	44,95	298,03	
	3	38,73	18,73	-38,84	43,12	295,74	
	Ortalama	38,29	19,16	-39,05	43,51	296,10	
	S.S.	1,81	1,78	0,55	1,28	1,77	
Yıkama sonrası Yün2	1	45,67	12,38	-32,51	34,79	290,85	13,38
	2	45,77	12,14	-31,73	33,97	290,94	
	3	47,61	10,36	-30,18	31,91	288,95	
	Ortalama	46,35	11,62	-31,47	33,55	290,24	
	S.S.	1,09	1,10	1,18	1,48	1,12	

4.3.2. Sürtme haslığı test sonuçları

P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk1 ve Yün1 kumaşlar için sürtme testi sonrası renk değişimi (solma) ve akmasında (lekeleme) elde edilen haslık değerleri Çizelge 4.54'te verilmiştir. Lekeleme testi sonuçları Pamuk1 kumaş için 4, Yün1 kumaş için 2 çıkmıştır. Solma değerleri ise Pamuk1 kumaş için 4, Yün1 kumaş için 2/3 çıkmıştır. Test sonuçları değerlendirildiğinde, pamuklu kumaş için kabul edilebilir düzeyde haslık değerleri elde edilmiştir.

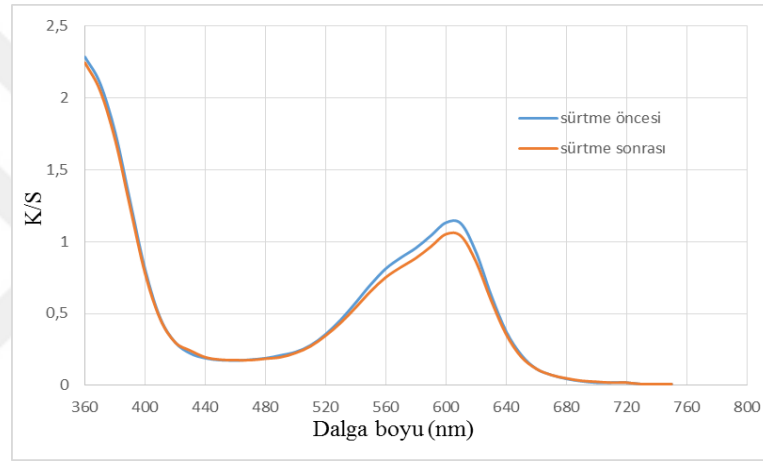
Çizelge 4.54. P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsül uygulanmış Pamuk1 ve Yün1 kumaşların sürtme haslığı sonuçları

Kumaş türü	Haslık değeri (Solma)	Haslık Değeri (Lekeleme)
Pamuk1	4	4
Yün1	2/3	2

Mikrokapsül uygulanmış Pamuk1 kumaşın sürtme testi öncesi ve sonrası ölçülen renk ölçüm sonuçları, Çizelge 4.55'te verilmiştir. Çizelgede verilen sonuçlar incelendiğinde, sürtme sonrası kumaş renginin açıklığını ifade eden L^* , kumaş renginin mavi olduğunu gösteren b^* , renk canlılığını gösteren kroma (C^*) ve renk tonunu ifade eden h açısı değerlerinde önemli bir değişim görülmemektedir. Sürtme testi sonrası kumaştaki renk değişimin belirlenmesi için kumaşların sürtme testi öncesi ve sonrası için hesaplanan renk farkı (ΔE) değeri, 1,49 olarak bulunmuştur. Şekil 4.147'de sürtme öncesi ve sonrası kumaşların K/S değerlerindeki değişimi gösteren grafik verilmiştir. Sürtme öncesi ve sonrası kumaşların K/S değerlerinde çok önemli bir değişim gözlenmemiştir. 600 nm'de sürtme öncesi K/S değeri maksimum 1,13 iken, sürtme sonrası 1,05'tir.

Çizelge 4.55. Sürtme öncesi ve sonrası Pamuk1 kumaşa ait renk ölçüm sonuçları

Kumaş türü	Tekrar sayısı	L*	a*	b*	C*	h	ΔE
Sürtme öncesi Pamuk1	1	68,01	-4,50	-18,45	18,99	256,29	1,49
	2	65,55	-4,34	-20,68	21,13	258,14	
	3	67,80	-4,59	-18,43	18,99	256,01	
	Ortalama	67,12	-4,47	-19,18	19,70	256,81	
	S.S	5,05	0,25	3,34	3,16	3,43	
Sürtme sonrası Pamuk1	1	67,73	-4,37	-17,53	18,06	256,00	
	2	68,35	-4,52	-17,20	17,78	255,27	
	3	67,06	-4,55	-18,71	19,25	256,33	
	Ortalama	67,71	-4,48	-17,81	18,36	255,86	
	S.S	0,64	0,09	0,79	0,78	0,54	

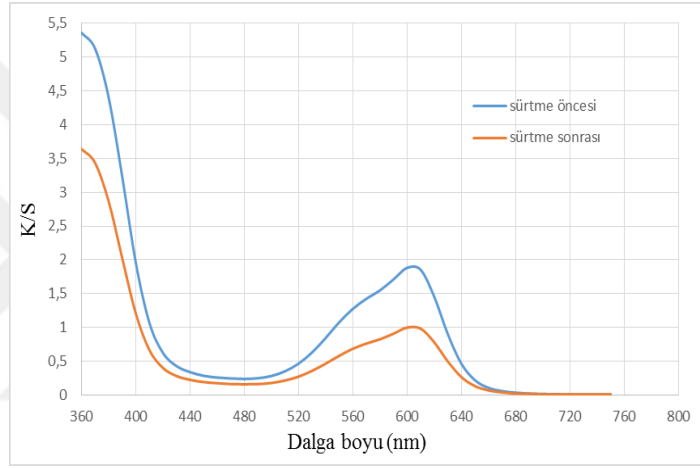


Şekil 4.147. Sürtme öncesi ve sonrası Pamuk1 kumaşların K/S diyagramı

Çizelge 4.56'da mikrokapsül uygulanmış Yün1 kumaşın sürtme testi öncesi ve sonrası ölçülen renk ölçüm sonuçları incelendiğinde, sürtme sonrası kumaş renginin açıklığını gösteren L* değerinin arttığı görülmektedir. Renk tonunu ifade eden h açısı değerlerinde sürtme sonrası önemli bir değişim görülmez iken, b* değerinde bir artış, C* değerinde ise bir azalma görülmüştür. Kumaşların sürtme öncesi ve sonrası renk değişiminin kıyaslanmasında hesaplanan ΔE değeri 7,65'tir ve bu değer, sürtme sonrası kumaşlarda belirgin bir renk değişiminin olduğunu göstermektedir. Şekil 4.148'te, kumaşların sürtme öncesi ve sonrası K/S değerlerindeki değişimi gösteren grafik verilmiştir. 600 nm'de sürtme öncesi kumaşların K/S değeri maksimum 1,88 iken, sürtme sonrası bu değer aynı dalga boyunda 1,00'e düşmüştür.

Çizelge 4.56. Sürtme öncesi ve sonrası Yün1 kumaşa ait renk ölçüm sonuçları

Kumaş türü	Tekrar sayısı	L*	a*	b*	C*	h	ΔE
Sürtme öncesi Yün1	1	68,55	-7,42	-14,41	16,20	242,75	7,65
	2	58,87	-7,89	-20,73	22,18	249,16	
	3	61,20	-7,83	-19,49	21,00	248,11	
	Ortalama	62,87	-7,71	-18,21	19,79	246,67	
	S.S	5,05	0,25	3,34	3,16	3,43	
Sürtme sonrası Yün1	1	68,82	-6,96	-16,37	17,78	246,96	
	2	68,25	-7,75	-12,71	14,88	238,62	
	3	70,97	-7,19	-13,31	15,12	241,62	
	Ortalama	69,34	-7,30	-14,13	15,92	242,4	
	S.S	1,43	0,40	1,96	1,60	4,22	



Şekil 4.148. Sürtme öncesi ve sonrası Yün1 kumaşların K/S diyagramı

P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı Pamuk2 ve Yün2 kumaşların gri skalaya göre belirlenmiş sürtme haslık test sonuçları Çizelge 4.57’de verilmiştir. Solma ve lekeleme değeri Pamuk2 kumaş için 4/5, Yün2 kumaş için ise 3 bulunmuştur.

Çizelge 4.57. P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsül uygulanmış Pamuk2 ve Yün2 kumaşların sürtme haslığı sonuçları

Kumaş türü	Haslık değeri (Solma)	Haslık Değeri (Lekeleme)
Pamuk2	4/5	4/5
Yün2	3	3

Mikrokapsül uygulanmış Pamuk2 ve Yün2 kumaşın sürtme testi öncesi ve sonrası ölçülen renk ölçüm sonuçları, Çizelge 4.58’de verilmiştir. Çizelgede verilen sonuçlar incelendiğinde, sürtme sonrası Pamuk2 kumaşın L ,a, b, C ve h değerlerinde önemli bir değişim görülmemektedir. Sürtme testi sonrası kumaştaki renk değişimin belirlenmesi için kumaşların sürtme testi öncesi ve sonrası için hesaplanan renk farkı (ΔE) değeri, 0,39 olarak bulunmuş olup, sürtme testi öncesi ve sonrası kumaşlar arasında önemli bir renk değişimin olmadığı tespit edilmiştir. Yün2 kumaşa ait sonuçlar incelendiğinde ise hesaplanan renk farkı değerinin 3,94 olduğu, yani sürtme testi ve öncesi kumaşlar arasındaki renk değişimin belirgin olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.58. Sürtme öncesi ve sonrası Pamuk2 ve Yün2 kumaşa ait renk ölçüm sonuçları

Kumaş türü	Tekrar sayısı	L*	a*	b*	C*	h	ΔE
Sürtme öncesi Pamuk2	1	42,98	17,95	-43,39	46,86	292,52	0,39
	2	46,85	15,05	-40,90	43,58	290,21	
	3	43,35	18,85	-44,85	48,65	292,80	
	Ortalama	44,39	17,28	-43,05	46,36	291,84	
	S.S	2,13	1,98	1,99	2,57	1,42	
Sürtme sonrası Pamuk2	1	45,01	16,84	-42,58	45,79	291,58	
	2	42,46	19,20	-44,35	48,33	293,41	
	3	44,98	16,70	-42,00	45,20	291,68	
	Ortalama	44,15	17,58	-42,98	46,44	292,22	
	S.S	1,46	1,40	1,22	1,66	1,02	
Sürtme öncesi Yün2	1	39,86	17,64	-38,64	42,48	294,53	3,94
	2	36,3	21,13	-39,68	44,95	298,03	
	3	38,73	18,73	-38,84	43,12	295,74	
	Ortalama	38,29	19,16	-39,05	43,51	296,1	
	S.S	1,81	1,78	0,55	1,28	1,77	
Sürtme sonrası Yün2	1	41,27	18,23	-40,18	44,12	294,41	
	2	40,72	19,59	-40,76	45,23	295,67	
	3	44,12	16,35	-38,04	41,41	293,25	
	Ortalama	42,03	18,05	-39,66	43,58	294,44	
	S.S	1,82	1,62	1,43	1,96	1,21	

Sonuç olarak, P(MMA-ko-MA)/TS1-1 ve P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı pamuk ve yün kumaşların sürtme haslığı test sonuçları değerlendirildiğinde, epoksi gruplarına sahip P(MMA-ko-GMA) duvarlı kapsüllerin uygulandığı kumaşların, P(MMA-ko-MA) duvarlı kapsüllerin

uygulandığı kumaşlara göre daha yüksek haslık dayanımı gösterdikleri tespit edilmiştir.

4.3.3. Işık haslığı test sonuçları

Termokromik materyallerin düşük olan ışık haslığını artırmak için UV absorblayıcı materyaller kullanılarak mikrokapsül üretimi ve kumaş uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Işık haslığı testi için UV absorblayıcı içermeyen mikrokapsül uygulanmış pamuklu ve yün kumaşlar ve UV absorblayıcı içeren mikrokapsül uygulanmış pamuklu ve yün kumaşlar kullanılmıştır. Çizelge 4.59’da, ışık haslığı testi için kullanılan kumaşlara ait bilgiler verilmiştir. Pamuk ve Yün kodlu kumaşlar UV absorblayıcı içermeyen P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı kumaşlardır. Pamuk UV kodlu kumaş, monomer içerisinde UV absorblayıcı ve HALS çözülerek üretilmiş P(MMA-ko-MA) duvarlı TS1 içeren mikrokapsüllerin uygulandığı ve ard işlem olarak UV absorblayıcı içeren çözelti emdirilmiş kumaşlardır. YünUV kodlu kumaşlar ise monomer içerisinde UV absorblayıcı ve HALS çözülerek üretilmiş P(MMA-ko-MA) duvarlı TS1 içeren mikrokapsüllerin uygulandığı kumaşlardır.

Çizelge 4.59. Işık haslığı testi için hazırlanan kumaşlara ait bilgiler

Kumaş kodu	UV absorblayıcı uygulama
Pamuk	-
PamukUV	UV içerikli mikrokapsül uygulama+UV absorblayıcı çözeltisi ile emdirme
Yün	-
YünUV	UV içerikli mikrokapsül uygulama

Işık haslığı testi sonrası, test edilen tüm mikrokapsül uygulanmış pamuklu ve yün kumaşlar tamamen solmuştur. Termokromik materyallerin solması hızlı bir şekilde gerçekleştiğinden kumaşların ışık haslıkları, belirli zaman aralıklarında teste maruz bırakıldıktan sonra ölçülen L^* , a^* , b^* , C^* , h , ΔE ve K/S değerlerinin karşılaştırılması ile belirlenmiştir. Çizelge 4.60’da, Pamuk ve PamukUV kodlu kumaşların ışık haslığı testi öncesi ve teste tabi tutulduğu süre (1 saat, 2 saat, 3 saat) sonrasında ölçülen renk ölçüm sonuçları verilmiştir. Çizelgede verilen

sonuçlara göre, UV absorblayıcı içermeyen Pamuk kodlu kumaşın ışık haslığı cihazında 1 saat test edildikten sonra ölçülen L^* değerlerinde önemli bir değişim görülmez iken, b^* değerinde artış, C^* değerlerinde ise bir azalma görülmektedir. Test öncesi -38,29 değeri ile mavi rengi gösteren b^* değeri test sonrası -6,94 değeri ile maviliğin azaldığını göstermektedir. Test sonrası azalan C^* değeri ise kumaşın canlılığını kaybettiğini göstermektedir. Test öncesi kumaşların renk açısı, mavi rengi işaret eden $274,22^\circ$ iken, 1 saat teste tabi tutulduktan sonra hafif yeşilimsi soluk mavi rengi gösteren $222,72^\circ$ 'ye dönüşmüştür. Işık haslığı cihazında 1 saat test edilen kumaşlar ile test öncesi kumaşlar arasındaki renk farkı 32,90 olarak hesaplanmıştır.

UV absorblayıcı içeren PamukUV kodlu kumaşlar için ışık haslığı cihazında belirli süre test edildikten sonra ölçülen renk ölçüm sonuçları incelendiğinde, artan test süresine bağlı olarak kumaşların L^* ve C^* değerlerinde azalma, b^* değerinde ise artış görülmektedir. Mavi renk tonunu ifade eden renk açısı değerinde 1 saat sonrasında bir değişim gözlenmemiş olup, kumaşların rengini koruduğu söylenebilmektedir. Aynı zamanda, maviliği ve renk canlılığını gösteren b^* ve C^* değerlerinde 1 saat sonrasında önemli bir değişim gözlenmemektedir. Ancak, test süresi arttıkça bu değer azalmıştır. 2 saat sonrasında $268,28^\circ$, 3 saat sonrasında $242,03^\circ$ renk açısı değeri ile kumaşların rengi hafif yeşilimsi açık mavi renge dönüşmüştür. Test öncesi ve sonrası kumaşta renk değişimin belirlenmesi için hesaplanan renk farkı değeri, 1 saat sonrasında 4,00 iken, 2 saat sonrasında 17,54, 3 saat sonrasında ise 36,10'a yükselmiştir.

Pamuk ve PamukUV kodlu kumaşların renk ölçüm sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, ışık haslığı testi sonrası kumaşların artan test süresine bağlı olarak b^* değeri artarken C^* değeri azalmıştır. Pamuk kodlu kumaşlarda 1 saat test sonrası b^* değerindeki değişim (Δb) 31,35 iken, UV absorblayıcı içeren PamukUV kodlu kumaşlarda 3 saat test sonrası b^* değerindeki değişim (Δb) 33,98'dir. Benzer şekilde Pamuk kodlu kumaşlarda 1 saat test sonrası C^* değerindeki değişim 28,42 iken, PamukUV kodlu kumaşlarda 2 saat ve 3 saat test sonrası C^* değerindeki değişim sırasıyla 15,58 ve 33,05'dir. Dolayısıyla,

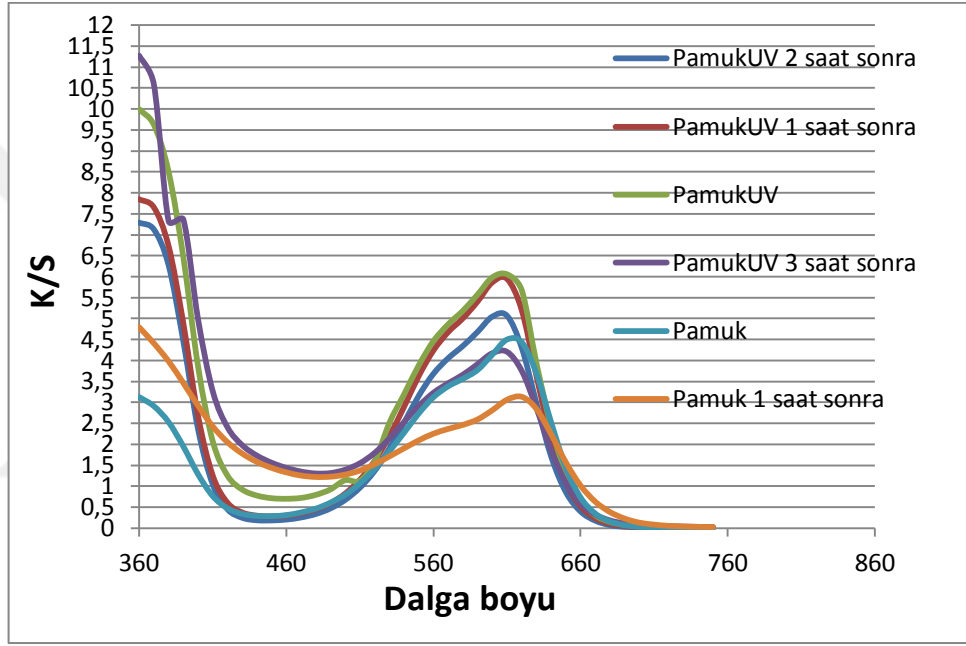
PamukUV kodlu kumaşlar Pamuk kodlu kumaşlara göre canlılığını daha iyi korumuştur.

Çizelge 4.60. Pamuk ve PamukUV kodlu kumaşlara ait renk ölçüm sonuçları

Kumaş türü	Test süresi	Tekrar sayısı	L*	a*	b*	C*	h	ΔE
Pamuk	-	1	48,30	3,41	-40,04	40,18	274,87	
		2	49,69	2,84	-37,88	37,98	274,29	
		3	51,32	2,26	-36,96	37,02	273,50	
		Ortalama	49,77	2,83	-38,29	38,39	274,22	
		S.S	1,51	0,57	1,58	1,62	0,68	
	1 saat	1	50,92	-6,69	-7,86	10,32	225,59	32,90
		2	48,10	-7,11	-5,93	9,25	219,82	
		3	48,25	-7,60	-7,03	10,35	222,76	
		Ortalama	49,09	-7,13	-6,94	9,97	222,72	
		S.S	1,58	0,45	0,96	0,62	2,88	
PamukUV	-	1	50,64	5,70	-43,69	44,06	277,44	
		2	49,16	6,61	-44,87	45,35	278,39	
		3	50,26	5,83	-44,35	44,73	277,49	
		Ortalama	50,02	6,04	-44,30	44,71	277,77	
		S.S	0,76	0,49	0,59	0,64	0,53	
	1 saat	1	48,48	3,22	-39,73	39,86	274,64	4
		2	46,31	5,55	-43,07	43,42	277,35	
		3	47,87	4,56	-41,92	42,16	276,21	
		Ortalama	47,55	4,44	-41,57	41,81	276,06	
		S.S	1,11	1,16	1,69	1,80	1,36	
	2 saat	1	45,90	-1,10	-28,11	28,13	267,75	17,54
		2	44,19	-0,68	-29,82	29,82	268,69	
		3	43,64	-0,82	-29,44	29,45	268,40	
		Ortalama	44,57	-0,86	-29,12	29,13	268,28	
		S.S	1,17	0,21	0,89	0,88	0,48	
	3 saat	1	44,26	-5,39	-9,34	10,78	240,01	36,10
		2	46,51	-5,41	-8,97	10,47	238,90	
		3	46,43	-5,32	-12,66	13,73	247,20	
		Ortalama	45,73	-5,37	-10,32	11,66	242,03	
		S.S	1,27	0,04	2,03	1,79	4,50	

Şekil 4.149’da, Pamuk ve PamukUV kodlu kumaşların ışık haslığı testi öncesi ve teste tabi tutulduğu süre (1 saat, 2 saat, 3 saat) sonrasında ölçülen K/S değerlerine ait grafik verilmiştir. UV absorblayıcı içermeyen Pamuk kodlu kumaşın test öncesi K/S değeri 610 nm’de maksimum 4,5 iken, 1 saat test sonrası maksimum 3,06’dır. UV absorblayıcı içeren Pamuk UV kodlu kumaşlar için ölçülen K/S değeri, maksimum 610 nm’de 6,05’tir. Test süresi arttıkça

kumaşların K/S değeri azalmıştır. 1 saat sonrası için ölçülen K/S değeri 5,94 iken, 2 saat sonrası için 5,06, 3 saat sonrası için ise 4,20'dir. Pamuk kodlu kumaşların 1 saat test sonrası ile test öncesi ölçülen K/S değerleri arasındaki hesaplanan fark maksimum 1,43'tür. PamukUV kodlu kumaşların 1 saat, 2 saat ve 3 saat test sonrası ile test öncesi ölçülen K/S değerleri arasındaki hesaplanan fark, sırasıyla maksimum 0,47, 1,37 ve 1,92 bulunmuştur. Sonuç olarak, UV absorblayıcı içeren PamukUV kodlu kumaşların ışığa karşı dayanımlarının Pamuk kodlu kumaşlara göre daha yüksek olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 4.149. Pamuk ve PamukUV kumaşlar için K/S değerlerine ait eğri

Yün ve YünUV kodlu kumaşlar için ışık haslığı cihazında test öncesi ve belirli süre test edildikten sonra ölçülen renk ölçüm sonuçları, Çizelge 4.61'de verilmiştir. Çizelgede verilen sonuçlara göre, UV absorblayıcı içermeyen Yün kodlu kumaşın ışık haslığı cihazında 1 saat test edildikten sonra ölçülen L* değerlerinde önemli bir değişim görülmemiştir. Test sonrası azalan C* değeri, kumaşın canlılığını kaybettiğini göstermektedir. b* değerinin -34,40'dan 1,06'ya artışı kumaşın mavi renkten soluk sarı renge döndüğünü göstermektedir. Test öncesi kumaşların renk açısı, hafif yeşilimsi mavi rengi işaret eden 265,03° iken, 1 saat teste tabi tutulduktan sonra hafif yeşilimsi soluk sarı rengi gösteren

173,30°'ye dönüşmüştür. Işık haslığı cihazında 1 saat test edilen kumaşlar ile test öncesi kumaşlar arasındaki renk farkı 36,11 olarak hesaplanmıştır.

UV absorblayıcı içeren YünUV kodlu kumaşlar için ışık haslığı cihazında belirli süre test edildikten sonra ve önce ölçülen renk ölçüm sonuçlarına göre, artan test süresine bağlı olarak kumaşların L*ve C* değerlerinde azalma, b* değerinde ise artış görülmektedir. Mavi renk tonunu ifade eden renk açısı değerinde 1 saat sonrasında bir değişim gözlenmemiş olup kumaşların rengini koruduğu söylenebilmektedir. Ancak test süresi arttıkça, bu değer azalmıştır. 2 saat sonrasında 199,45° renk açısı değeri ile kumaşların rengi hafif yeşilimsi açık mavi renge dönüşmüştür. Test öncesi ve sonrası kumaşta renk değişimin belirlenmesi için hesaplanan renk farkı değeri, 1 saat sonrasında 5,32 iken, 2 saat sonrasında ise 35,62'ye yükselmiştir.

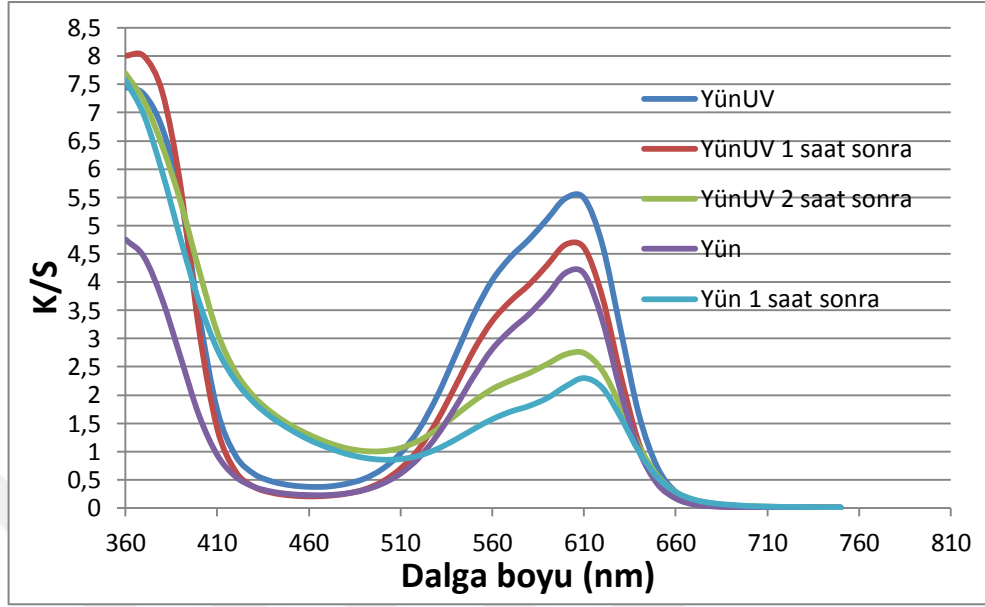
Yün ve YünUV kodlu kumaşların renk ölçüm sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, Yün kodlu kumaşta 1 saat test sonrası ölçülen b* değeri 1,06 iken, UV absorblayıcı içeren YünUV kodlu kumaşta 3 saat test sonrası ölçülen b* değeri -2,67'dir. Yani Yün kodlu kumaş 1 saat sonra sarı renge dönüşmüş iken, YünUV kodlu kumaş 3 saat sonrasında mavilik derecesi azalarak açık mavi renge dönüşmüştür. Benzer şekilde, Yün kodlu kumaşta 1 saat test sonrası ölçülen C* değeri 10,34 iken, YünUV kodlu kumaşta 3 saat test sonrası ölçülen C* değeri 7,81'dir. UV absorblayıcı içermeyen Yün kodlu kumaşın 1 saat test sonrasında hesaplanan ΔE değeri 36,11 iken, UV absorblayıcı içeren YünUV kodlu kumaşın 2 saat sonrasında ΔE değeri 35,62'tir. Bu durum, Yün kodlu kumaşların 1 saat test sonrasında sahip olduğu ΔE değerine YünUV kodlu kumaşların 2 saat sonrasında ulaştığı görülmektedir. Dolayısıyla, YünUV kodlu kumaşlar Yün kodlu kumaşlara göre canlılığını daha iyi korumuştur.

Çizelge 4.61. Yün ve YünUV kodlu kumaşlara ait renk ölçüm sonuçları

Kumaş türü	Test süresi	Tekrar sayısı	L*	a*	b*	C*	h	ΔE
Yün	-	1	52,68	-1,82	-35,99	36,03	267,10	-
		2	55,54	-3,21	-32,99	33,14	264,44	
		3	54,31	-3,86	-34,22	34,43	263,56	
		Ortalama	54,17	-2,96	-34,40	34,53	265,03	
		S.S	1,43	1,04	1,50	1,44	1,84	
Yün	1 saat	1	55,07	-10,43	-3,28	10,93	197,45	36,11
		2	55,69	-9,25	4,55	10,30	153,81	
		3	53,89	-9,61	1,93	9,80	168,65	
		Ortalama	54,88	-9,76	1,06	10,34	173,30	
		S.S	0,91	0,60	3,98	0,56	22,18	
YünUV	-	1	51,96	-1,71	-37,42	37,45	267,38	-
		2	53,03	0,00	-36,90	36,90	270,00	
		3	52,53	-0,37	-38,77	38,77	269,45	
		Ortalama	52,50	-0,69	-37,69	37,70	268,94	
		S.S	0,53	0,89	0,96	0,96	1,38	
YünUV	1 saat	1	49,57	-0,45	-31,56	31,56	269,18	5,32
		2	48,54	-1,02	-35,40	35,41	268,34	
		3	47,95	-2,13	-35,08	35,14	266,52	
		Ortalama	48,68	-1,2	-34,01	34,03	268,01	
		S.S	0,81	0,85	2,13	2,14	1,35	
	2 saat	1	52,30	-7,39	-3,86	8,33	207,57	35,62
		2	52,21	-6,98	-0,25	6,98	182,05	
		3	50,04	-7,13	-3,91	8,13	208,73	
		Ortalama	51,51	-7,16	-2,67	7,81	199,45	
		S.S	1,27	0,20	2,09	0,72	15,08	

Şekil 4.150’de, Yün ve Yün UV kodlu kumaşların ışık haslığı testi öncesi ve teste tabi tutulduğu süre (1 saat ve 2 saat) sonrasında ölçülen K/S değerlerine ait grafik verilmiştir. UV absorblayıcı içermeyen Yün kodlu kumaşın test öncesi K/S değeri 600 nm’de maksimum 4,16 iken, 1 saat test sonrası maksimum 2,3’tür. UV absorblayıcı içeren YünUV kodlu kumaşlar için ölçülen K/S değeri maksimum 610 nm’de 5,48’tir. Test süresi arttıkça kumaşların K/S değeri azalmıştır. 1 saat sonrası için ölçülen K/S değeri 4,66 iken, 2 saat sonrası için 2,74’tür. Yün kodlu kumaşların 1 saat test sonrası ile test öncesi ölçülen K/S değerleri arasındaki hesaplanan fark maksimum 2,01 iken, YünUV kodlu kumaşların 1 saat ve 2 saat test sonrası ile test öncesi ölçülen K/S değerleri arasındaki hesaplanan fark sırasıyla maksimum 0,92 ve 2,76 bulunmuştur. Sonuç olarak UV absorblayıcı içeren YünUV kodlu kumaşların ışığa karşı

dayanımlarının Yün kodlu kumaşlara göre daha yüksek olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 4.150. Yün ve YünUV kumaşlar için K/S değerlerine ait eğri

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Sıcaklık değişimi ile tersinir renk değişimi gösteren termokromik sistemlerin mikrokapsülasyonu ve tekstil materyallerine uygulanmasının amaçlandığı bu tez çalışmasında, öncelikle çekirdek maddeyi oluşturan iki farklı üç bileşenli termokromik sistem hazırlanmıştır. Birinci termokromik sistemin hazırlanmasında kristal viyoleto lakton boya, Bisfenol-A ve 1-tetradekanol çözücü kullanılmıştır. İkinci termokromik sistemin birinci termokromik sistemden tek farkı fenolftalein geliştiricinin kullanımıdır. Her iki sistem için de boya:geliştirici:çözücü bileşenlerin oranı 1:4:70 olarak seçilmiştir.

Çalışma kapsamında, termokromik sistem içeren P(MMA), P(MMA-ko-MA), P(MMA-ko-GMA) duvarlı mikrokapsüllerin üretimi farklı duvar/çekirdek madde oranlarında emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen mikrokapsüllerin kimyasal yapısı FT-IR, morfolojileri SEM, parçacık boyutu ve dağılımları parçacık boyut analizi, ısı özellikleri DSC ve T-history analizleri, ısıl stabiliteleri TG analizi ile karakterize edilmiştir. Mikrokapsüllerin termokromik özellikleri farklı sıcaklıklarda çekilen fotoğraf görüntüleri, UV-Vis spektrofotometre ile sıcaklığa bağlı ölçülen absorptans değerlerindeki değişim ile belirlenmiştir.

SEM görüntüleri incelendiğinde, küresel yapıda, düzgün yüzeyli ve tanecikli kapsül oluşumunun gerçekleştiği, mikrokapsüllerin homojen parçacık boyut dağılımı sergiledikleri görülmüştür. Parçacık boyutu analiz sonucuna göre, mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutlarının 11,21-35,16 µm arasında değiştiği ve kapsüllerin hem ortalama parçacık boyutu hem de boyut dağılımları açısından kumaş uygulamaları için uygun boyutlara sahip oldukları tespit edilmiştir. En düşük parçacık boyutu 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS2-1 ve P(MMA-ko-GMA)/TS2-1 mikrokapsüllerinde elde edilirken, en yüksek parçacık boyutu 2:1 ve 4:1 duvar/çekirdek oranında üretilen P(MMA)/TS1-2 ve P(MMA)/TS1-3 mikrokapsüllerinde elde edilmiştir. Üretilen tüm mikrokapsüllerin parçacık boyutu ölçüm sonuçlarına genel olarak bakıldığında, kapsüllerin parçacık boyutu üzerine duvar materyal oranının

önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. FT-IR analizi ile, mikrokapsül yapısını oluşturan maddelere ait karakteristik piklerin mikrokapsüllerin spektumlarında tespit edildiği, monomerlere ait C=C piklerinin mikrokapsüllere ait spektumlarda görülmemesi ile polimerizasyonun gerçekleştiği ve böylece emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile mikrokapsüllerin başarılı bir şekilde üretildiği sonucuna varılmıştır. TG analiz sonuçlarına göre, kullanılan duvar madde miktarının azalması ile mikrokapsüllerde daha yüksek kütle kaybına ulaşılmıştır. Mikrokapsüllerin ısıl stabilitesi azalan duvar madde oranına bağlı olarak azalmıştır. Duvar yapıyı oluşturan monomer madde oranı arttığında kapsül termal bozunma aşamaları duvarı oluşturan polimerde olduğu gibi üç aşamada gerçekleşmiştir. Ancak, tüm mikrokapsüllerin tekstil uygulamaları için yeterli ısıl dayanıma sahip olduğu tespit edilmiştir.

DSC analiz sonuçları farklı duvar/çekirdek madde oranlarında üretilen mikrokapsüllerin gizli ısı absorblama kapasitelerinin 145,5-203,6 j/g arasında değiştiğini göstermiştir. En yüksek entalpi değeri 0,5:1 duvar/çekirdek madde oranında üretilen P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerde elde edilmiştir. Mikrokapsüllerin entalpi değeri, artan duvar madde oranıyla ilişkili olarak azalmıştır. Ancak, literatürde elde edilen bulgularla karşılaştırıldığında, en düşük entalpi değerine sahip mikrokapsüllerin bile literatüre göre çok yüksek seviyede ısı depolama kapasitesine sahip oldukları sonucuna varılmıştır. Genel olarak üretilen tüm mikrokapsüllerin ısı depolama uygulamalarında ve tekstillere uygulanabilecek seviyede entalpi ve uygun faz değiştirme sıcaklık aralıklarına sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Mikrokapsüllerin yapısındaki termokromik sistemin faz değiştirmesinden kaynaklı ısı düzenleme özellikleri T-history analizi ile belirlenmiştir. Termokromik sistem içermeyen referans mikrokapsüller ve termokromik sistem içeren numune mikrokapsüller, ani bir şekilde artan sıcaklık değişimine maruz kalan ortamda bekletilirken yüzey sıcaklıkları ölçülmüştür. Zamana karşı referans ve numune kapsül yüzey sıcaklık değişim grafiklerine göre numune kapsüllerin yüzey sıcaklıkları referans kapsüllere göre daha düşük seyretmiştir. Yaklaşık olarak 30,0 °C-39,0 °C arasında belirgin bir sıcaklık farkı ortaya çıkmış

olup, bu sıcaklık aralığı termokromik sistemlerin erime sıcaklık aralığına karşılık gelmektedir. Bu bulgu, mikrokapsüllerin yapısındaki tetradekanolün erimesi sırasında soğurulan ısıdan kaynaklanan sıcaklık farkını ortaya koymuştur. Ayrıca, duvar monomer oranının etkisine bakıldığında, duvar/çekirdek madde oranının azaltılmasının mikrokapsüllerin ısı düzenleme özelliklerini geliştirdiği belirlenmiştir.

Mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı ölçülen UV absorbans sonuçlarından, görünür rengin mavi olduğu dalga boyu aralığında, 50 °C’de ölçümü alınan mikrokapsüllerin absorbans değerinin 25 °C’de ölçülen absorpsiyon değerine göre düşük olduğu tespit edilmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte mikrokapsüllerin absorbans değerlerinin azaldığı görülmüştür. Absorbans değerindeki bu azalma ile mavi renk absorpsiyon değerinin azaldığı, dolayısıyla 25 °C’de mavi renkte olan mikrokapsüllerin rengininin sıcaklık artışı ile solduğu belirlenmiştir. Duvar madde miktarı arttıkça mikrokapsüllerin 25 °C ve 50 °C de ölçülen absorbans değerleri arasındaki fark azalmakta, bu da duvar madde miktarı az kullanılan mikrokapsüllerde sıcaklığa bağlı renk değişiminin daha belirgin olduğunu göstermektedir.

Termokromik sistemler ve mikrokapsüllenmiş termokromik sistemlerin sıcaklığa bağlı gösterdikleri renk değişimleri, 25 °C ve 50 °C sıcaklıkta çekilen fotoğraf görüntüleri ile belirlenmiştir. 25 °C’de mavi renkte olan mikrokapsüllerin rengi, 50 °C’de soluk mavi renge dönüşmüştür. Kapsül duvar materyal miktarının oranı arttıkça, mikrokapsüllerin sıcaklıkla gösterdikleri renk değişimi azalmıştır. Bu azalışın, çekirdek maddeyi saran duvarın kalınlaşmasından kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır.

Çalışmada, termokromik özellikli mikrokapsüller pamuklu ve yün kumaşlara emdirme ve çektirme yöntemleriyle uygulanmıştır. Aplikasyon için sergiledikleri renk değişimi ve ısı depolama kapasitesi açısından 0,5:1 duvar/çekirdek oranında üretilen mikrokapsüller seçilmiştir. Sıcaklığa bağlı renk değiştirebilme özelliği kazandırılmış kumaşların yüzey özellikleri SEM, kimyasal yapısı FT-IR analizi, ısı depolama ve ısı düzenleme özellikleri sırasıyla

DSC ve T-history analizi ile belirlenmiştir. Mikrokapsül uygulanmış kumaşların sıcaklık değişimi ile gösterdikleri renk değişimleri CIELab renk tanımlama modeline dayanan renk ölçüm cihazı ve farklı sıcaklıklarda normal bir kamera ile alınan renkli fotoğraf görüntüleri ile incelenmiştir.

Emdirme ve çektirme yöntemiyle mikrokapsül uygulanmış pamuklu kumaşların 25 °C ve 50 °C'de alınan fotoğraf görüntülerinden, 50 °C'de renksiz olan kumaşların 25 °C'de mavi renk aldıkları görülmüş olup, kumaşların termokromik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Renk koyuluğu ve tersinir renk değişiminin izlenebilirliği açısından en verimli aplikasyon yönteminin çektirme yöntemi olduğu belirlenmiştir.

SEM görüntülerinden kumaş yapısına yerleşmiş çok sayıda küresel yapıli mikrokapsül varlığı görülmekte olup, yer yer topaklanarak dağılım gösterdikleri tespit edilmiştir. FT-IR analizi ile mikrokapsüllere ait karakteristik piklerin katyonikleştirilmiş pamuk ve ham yün kumaştan farklı olarak mikrokapsül uygulanmış kumaşların spektrumunda ortaya çıkması ile mikrokapsüllerin kumaş yapısında varlığı kimyasal olarak ispatlanmıştır. DSC sonuçlarına göre, mikrokapsül uygulanmış pamuklu kumaşların ısı depolama kapasitelerinin 23,4-76,1 j/g arasında, yün kumaşların 62,1-89,2 j/g arasında değiştiğı belirlenmiştir. Hem pamuklu kumaşlar hem de yün kumaşlar için en yüksek erime entalpisi değeri P(MMA-ko-GMA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı kumaşlarda elde edilmiştir.

Mikrokapsül uygulanmış kumaşların ısı düzenleme özelliklerinin belirlenmesi için T-history testi yapılmıştır. Soğuk ortamda kondisyonlanan kumaşların artan sıcaklıkla birlikte yüzey sıcaklıklarındaki değişim kaydedilmiştir. Termokupulların biri referans kumaşı ölçerken, diğeri numune kumaşı ölçmektedir. Aynı zamanda termokupullar, kumaşların yerleştirildiğı kutuları boş iken ölçmüştür. Ölçüm sonucunun değerlendirilmesi için numune kumaş yüzey sıcaklığı ile numune kumaşın yerleştirildiğı boş kutu iç sıcaklığı arasındaki fark ve referans kumaş yüzey sıcaklığı ile referans kumaşın yerleştirildiğı boş kutu iç sıcaklığı arasındaki farkın karşılaştırılması yapılmıştır.

Değerlendirme sonunda sıcaklık farkının kapsül içermeyen referans kumaşa göre kapsül içeren numune kumaş için daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, mikrokapsül yapısındaki tetradekanolün serinletme etkisinden kaynaklanmaktadır.

CIELab renk sistemine dayanan renk ölçüm cihazı ile mikrokapsül uygulanmış kumaşların sıcaklığa bağlı gösterdikleri renk değişimi belirlenmiştir. Ölçümler 25 °C ve 50 °C'de gerçekleştirilmiş olup, 25 °C'de ölçülen L*,a*,b değerleri referans olarak alınmıştır. Sıcak (50 °C) ve soğuk (25 °C) kumaşlar arasındaki renk farkını belirlemek için hesaplanan renk farkı (ΔE) değerleri mikrokapsül uygulanmış pamuklu kumaşlarda 28,61-45,40 arasında, yün kumaşlarda 29,21-55,28 arasında değişmiştir. ΔE değerinin 1'den küçük olması kabul edilebilir renk farklılığını göstermektedir. Bu durumda, kumaşların hesaplanan ΔE değerleri sıcak ve soğuk durumdaki kumaşlar arasında önemli renk farkı olduğunu göstermektedir. Pamuklu kumaşlarda en büyük renk farkı P(MMA-ko-MA)/TS2-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı kumaşta elde edilirken, yün kumaşlarda P(MMA-ko-MA)/TS1-1 mikrokapsüllerinin uygulandığı kumaşlarda elde edilmiştir. Kumaşlarda 25 °C'de ölçülen b* değerleri negatif olup mavi rengi gösteriyor iken, 50 °C'de sıfıra yakın ve pozitif b* değerleri ile mavi rengin kaybolup soluk mavi ve sarı renge dönüştüklerini göstermektedir.

Termokromik özellik kazandırılmış kumaşların yıkama, sürtme ve ışığa karşı haslıklarının belirlenmesi için gerçekleştirilen haslık test sonuçlarına göre, yıkama ve sürtme haslığı testleri sonrası mikrokapsüllerin büyük bir kısmının kumaş yapısından uzaklaştığı sonucuna varılmıştır. Özellikle yün kumaşlar için yıkama öncesi ve sonrası hesaplanan renk farkı değerlerinin oldukça yüksek olması mikrokapsül uygulanmış kumaşların renginde yıkama sonrası belirgin bir renk değişimi olduğunu göstermiştir. Işık haslığı test sonuçlarından, UV absorblayıcı materyallerin mikrokapsül üretimi ve kumaş uygulamalarında kullanımının termokromik materyallerin ışığa karşı dayanımını bir miktar artırdığı sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında, emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile sıcaklığa bağlı renk değiştirebilen ve yüksek ısı depolama kapasitesine sahip mikrokapsül üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsül üretiminde kullanılan duvar materyal türü ve miktarının, mikrokapsüllerin morfoloji, renk ve ısıl özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmada ayrıca, üretilen bu mikrokapsüller pamuklu ve yün kumaşlara uygulanarak tekstil yüzeylerine termokromik ve ısı düzenleme özelliklerinin aynı uygulama ile kazandırılmasının mümkün olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu tez çalışmasının erime sıcaklıkları farklı çözücüler yada farklı tür renk oluşturunucular kullanılarak renk değişim sıcaklıklarının ayarlanabildiği ve bir renkten başka bir renge değişiminin mümkün olabileceği farklı içerikli termokromik sistemlerin mikrokapsülasyonu ve termokromik tekstil üretimi ile ilgili araştırmada ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ajeeb, F., Younes, B., Khsara, A.K., 2017. Investigating the Relationship between Thermochromic Pigment Based knitted Fabrics Properties and Human Body Temperature, IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering, 4(3), 44-52.
- Ak, B., 2015. Motorine Alternatif Olarak Kullanılan 10 Numara Yağların Termogravimetrik Analiz/Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi Yöntemiyle Karakterizasyonu, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 81s, Antalya.
- Akgün, Ü., 2010. Farklı HLB Değerlerinin Vinil Asetat-ko-Bütül Akrilat Emülsiyon Polimerizasyonu Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 88s, İstanbul.
- Alay, S., 2010. Isıl Enerji Depolama Özellikli Mikrokapsüller İçeren Akıllı Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 202s, Isparta.
- Alay, S., Göde, F., Alkan, C., 2011. Synthesis and Thermal Properties of Poly(N-Butyl Acrylate)/N-Hexadecane Microcapsules Using Different Cross-linkers and Their Application to Textile Fabrics. Journal of Applied Polymer Science, 120(5), 2821-2829.
- Alay Aksoy, S., Alkan, C., Tözüm, M.S., Demirbağ, S., Altun Anayurt, R., Ulcay, Y., 2017. Preparation And Textile Application Of Poly(Methyl Methacrylate-Co-Methacrylic Acid)/N-Octadecane And N-Eicosane Microcapsules, The Journal of The Textile Institute, 108(1), 30-41.
- 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.
- Alkan, C., Alay-Aksoy S., Altun-Anayurt, R., 2015. Synthesis of Poly(methyl Methacrylate-Co-Acrylic Acid)/N-Eicosane Microcapsules for Thermal Comfort in Textiles, Textile Research Journal, 85(19), 2051-2058.
- Altun-Anayurt, R., 2014. Tekstil Uygulamaları İçin Isı Depolama Özellikli Ve Etkin Dış Yüzeyle Mikrokapsül Üretimi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 183s, Tokat.
- Anonim, 2011. Gıdalarda enstrümental Analizler 1. http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/G%C4%B1dalarda%20Enstr%C3%BCmantal%20Analizler%201.pdf

- Anonim, 2015. Enstrümantal Analiz, Spektrofotometrik yöntemler. <http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/49147/39037/enstr%C3%BCmantal-uv-v%C4%B1s.pdf>.
- Anonim, 2019. Işıma enerjisi ve maddenin analizinde kullanılan özellikleri: Spektroskopi. <https://slideplayer.biz.tr/slide/11847549/>. Erişim Tarihi: 30.03.2019.
- Anonim, 2019. Genel Kimya, https://www.academia.edu/35728075/Genel_Kimya_B%C3%B6l%C3%BCm_6_I%C5%9F%C4%B1k_.pdf. Erişim Tarihi: 01.04.2019.
- Arda, B., 2011. Çeşitli Ticari Plastiklerin Bozunma Kinetiklerinin Termogravimetrik Analiz Yöntemi İle İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 94s, İstanbul.
- Aydoğdu, S., 2007. Gıdalar İçindeki Maltol, Etil Maltol, Vanilin ve Etil Vanilin'in Yapay Sinir Ağları Yöntemi ile Kalibrasyonu ve Simultane Spektrofotometrik Tayinleri, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 43s, Isparta.
- Bamfield, P., 2001. Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry. The Royal Society of Chemistry, 363s, Cambridge.
- Baron, M.G., Elie, M., 2003. Temperature Sensing Using Reversible Thermochromic Polymeric Films, Sensors and Actuators B, 90, 271-275.
- Başnec, K., Hajzeri, M., Klanjšek Gunde, M., 2016. Thermal And Colour Properties Of Leuco Dye-Based Thermochromic Composite With Dodecanol Solvent, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 127(1), 55-61.
- Boan, Y., 2005. Physical Mechanism and Characterization of Smart Thermal Clothing. The Hong Kong Polytechnic University, PhD Thesis, 267p, Hong Kong.
- Bourque, A.N., 2014. Investigations of Reversible Thermochromism in Three-Component Systems. Dalhousie University, PhD Thesis, 373p, Halifax, Nova Scotia.
- Burkinshaw, S.M., Griffiths, J., Towns, A.D., 1998. Reversibly Thermochromic Systems Based On Ph-Sensitive Spirolactone-Derived Functional Dyes, Journal of Materials Chemistry, 8, 2677-2683.
- Burt, M.C., Dave, B.C., 2005. An Optical Temperature Sensing System Based on Encapsulation Of A Dye Molecule in Organosilica Sol-Gels. Sensors and Actuators B, 107, 552-556.

- Chakraborty, J.N., Sharma, V., Gautam, P., 2014. Enhancing UV Protection of Cotton through Application of Novel UV Absorbers, *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 9(1), 1-17.
- Chen, Z.H., Yu, F., Zeng, X.R., Zhang, Z.G., 2012. Preparation, Characterization And Thermal Properties Of Nanocapsules Containing Phase Change Material N-Dodecanol By Miniemulsion Polymerization With Polymerizable Emulsifier, *Applied Energy*, 91(1), 7-12.
- Chen, W., Wang, Z., Cui, Z., Pan, D., Millington, K., 2015. Improving The Photostability Of Silk Using A Covalently-Bound UV Absorber, *Polymer Degradation And Stability*, 121, 187-192.
- Christie, R.M., Bryant, I.D., 2005. An Evaluation Of Thermochromic Prints Based On Microencapsulated Liquid Crystals Using Variable Temperature Colour Measurement. *Coloration Technology*, 121, 187-192.
- Christie, R.M., Robertson, S., Taylor, S., 2007. Design Concepts For A Temperature-Sensitive Environment Using Thermochromic Colour Change, *Colour: Design & Creativity*, 1(1):5, 1-11.
- Christie, R.M., 2013. Chromic Materials For Technical Textile Applications. Gulrajani, M.L. (Ed.), *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles* (3-36), Woodhead Publishing, 448.
- Chowdhury, M.A., Butola, B.S., Joshi, M., 2013. Application Of Thermochromic Colorants On Textiles: Temperature Dependence Of Colorimetric Properties, *Coloration Technology*, 129(3), 232-237.
- Chowdhury, M.A., Joshi, M., Butola, B.S., 2014. Photochromic and Thermochromic Colorants in Textile Applications, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 9(1), 107-123.
- Chowdhury, M.A., Butola, B.S., Joshi, M., 2015. Improving Photostability of Thermochromic Colorants with Ultraviolet Absorbers and Hindered Amine Light Stabilizers, *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 9(2), 1-9.
- Chung, W.Y., Lee, S.M., Koo, S.M., Suh, D.H., 2004. Surfactant-Free Thermochromic Hydrogel System: PVA/Borax Gel Networks Containing pH-Sensitive Dyes, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 890-893.
- Crano, J.C., Guglielmetti, R.J., 2002. Organic Photochromic And Thermochromic Compounds, Volume 2: Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism. Kluwer Academic Publishers, 467s, Newyork, Boston, Dordrecht, London, Moscow.
- Czajkowski, W., Mamnicka, J., Lota, W., Lewartowska, J., 2012. Application of Reactive UV-absorbers for Increasing Protective Properties of Cellulose

Fabrics during Standard Laundering Process, *Fibers and Polymers*, 13(7), 948-953.

Çepelioğullar, Ö., 2011. Farklı Biyokütle-Plastik Atık Karışımlarının Termogravimetrik Analiz Yöntemi ile Birlikte Pirolizi ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 138s, Eskişehir.

Çetinkaya, M.C., 2013. Sıvı Kristallerin Optik ve Kalorimetrik Özelliklerinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 59s, İstanbul.

Çimen, E., 2013. Kırmızı Gül Yapraklarından Farklı Ekstraksiyon Yöntemleri İle Doğal Boyarmadde Eldesi Ve Tekstil Alanında Uygulanabilirliği, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 264s, İstanbul.

Dede, E., 2012. Boyanmış Pamuklu Örme Kumaşlarda Yıkama Renk Haslıklarındaki Değişiminin Renk Ölçümleri İle Araştırılması, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 79s, Bursa.

Dong, C., Liu, Y., Long, Z., Pang, Z., Luo, Y., Li, X., 2011. Effect of Papermaking Conditions on the Retention of Reversible Thermochromic Microcapsule in Paper. *BioResources*, 7(1), 66-77.

Ekici, Z., 2014. Sıvı kristaller, Genel özellikleri, Sıvı Kristallerin Sentezi ve Uygulama Alanları. Adıyaman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 44s, Adıyaman.

Elmaaty, T.A., Ramadan, S.M., Nasr Eldin, S.M., Elgamal, G., 2018. One Step Thermochromic Pigment Printing and Ag NPs Antibacterial Functional Finishing of Cotton and Cotton/PET Fabrics, *Fibers and Polymers*, 19(11), 2317-2323.

Erdem İşmal, Ö., Yüksel, E., 2016. Tekstil ve Moda Tasarımına Teknolojik Bir Yaklaşım: Akıllı ve Renk Değiştiren Tekstiller, *Yedi: Sanat, Tasarım ve Bilim Dergisi*, 16, 87-98.

Ferrara, M., Bengisu, M. 2014. Materials That Change Color : Smart Materials, Intelligent Design, Springer, 137s, London.

Friskovec, M., Kulcar, R., Gunde, M.K., 2013. Light Fastness and High-Temperature Stability of Thermochromic Printing Inks, *Coloration Technology*, 129, 214-222.

Genç, E., 2016. Tekstil Uygulamaları İçin Fonksiyonel Duvarlı Mikrokapsül Üretimi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 135s, Isparta.

- Geng, X., Li, W., Wang, Y., Lu, J., Wang, J., Wang, N., Li, J., Zhang, X., 2018a. Reversible Thermochromic Microencapsulated Phase Change Materials For Thermal Energy Storage Application In Thermal Protective Clothing, *Applied Energy*, 217, 281-294.
- Geng, X., Li, W., Yin, Q., Wang, Y., Han, N., Wang, N., Bian, J., Wang, J., Zhang, X., 2018b. Design And Fabrication Of Reversible Thermochromic Microencapsulated Phase Change Materials For Thermal Energy Storage And Its Antibacterial Activity, *Energy*, 159, 857-869.
- Ghosh, S.K., 2006. Functional Coatings by Polymer Microencapsulation, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 357p, Germany.
- Guo, X., Cao, J., Peng, Y., Liu, R., 2016. Incorporation Of Microencapsulated Dodecanol Into Wood Flour/ High-Density Polyethylene Composite As A Phase Change Material For Thermal Energy Storage, *Materials and Design*, 89, 1325-1334.
- Harpıtlı, E., 2013. Supramoleküler Elektronik ve Yapay Fotesenteze Yönelik Moleküler Kabloların Hazırlanması ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 54s, Mersin.
- Hajzeri, M., Vatic, N., Panak, O., Kaplanova, M., Gunde, M.K., 2013. Structural, Optical And Thermal Properties Of Benzofluoran-Based Thermochromic Composite, *XIth Symposium on Graphic Arts*, 109-114.
- Hajzeri, M., Basnec, K., Bele, M., Gunde, M.K., 2015. Influence Of Developer On Structural, Optical And Thermal Properties Of A Benzofluoran-Based Thermochromic Composite, *Dyes and Pigments*, 113, 754-762.
- Hu, L., Lyu, S., Fu, F., Huang, J., Wang, S., 2016. Preparation And Properties Of Multifunctional Thermochromic Energy-Storage Wood Materials, *Journal of Materials Science*, 51(5), 2716-2726.
- Ibrahim, W., 2012. An Investigation into Textile Applications of Thermochromic Pigments. Heriot-Watt University, School of Textiles and Design, PhD Thesis, 280p, Edinburgh.
- İçoğlu, H.İ., 2006. Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması Ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 187s, Adana.
- İlhan, M., 2014. LCD Ekranlar İçin Nanomalzeme Esaslı Sıvı Kristallerin Üretilmesi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 46s, Elazığ.

- Jiang, H., Fu, F., 2017. Colorimetric And Thermochromic Properties Of Reversible Thermochromic Wood, *Wood Research*, 62(1), 57-66.
- Jin, Y., Shi, C., Li, X., Wang, Y., Wang, F., Ge, M., 2017. Preparation And Luminescence Studies Of Thermosensitive Pan Luminous Fiber Based On The Heat Sensitive Rose Red Tf-R1 Thermochromic Pigment, *Dyes and Pigments* 139, 693-700.
- Jin, Y., Zhu, Y., Li, X., Ge, M., 2018. Thermosensitive Luminous Fibers Based On Cresol Red-Boric Acid Reversible Thermochromic Pigments, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(1), 138-145.
- Kantola, R.M., Kurunmäki, H., Vallittu, P.K., Lassila, L.V.J., 2013. Use of Thermochromic Pigment in Maxillofacial Silicone Elastomer, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 110(4), 320-325.
- Keskin, M., Setlek, P., Demir, S., 2017. Use of Color Measurement Systems in Food Science and Agriculture, *International Advanced Researches & Engineering Congress*, 16-18 November, Osmaniye, 2350-2359.
- Khadiran, T., Hussein, M., Z., Zainal, Z., Rusli, R., 2015. Encapsulation Techniques for Organic Phase Change Materials as Thermal Energy Storage Medium: a Review, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143, 78-98.
- Kır, Z.N., Benli, N., Reaktif Boyamalar için Formaldehitsiz Fiksator Kullanılarak Pamuklu Kumaşta Haslıkların İncelenmesi, *Tekstil ve Mühendis*, 25, 112, 319-326.
- Kim, I.J., Ramalingam, M., Son, Y.A., 2018. Investigation Of Reversible Self-Thermochromism In Microencapsulated Fluoran-Based Materials, *Dyes and Pigments*, 151, 64-74.
- Konica Minolta, 2007. Precise color communication, Konica Minolta Photo Sensing Inc., Japan.
- Konuklu, Y., 2008. Mikrokapsüllenmiş Faz Değiştiren Maddelerde Termal Enerji Depolama ile Binalarda Enerji Tasarrufu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 172s, Adana.
- Kök, M., 2006. DSC ile Termal İletkenlik Ölçümü ve Uygulamaları, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 40s, Elazığ.
- Kulcar, R., Friskovec, M., Hauptman, N., Vesel, A., Klanjek Gunde, M., 2010. Colorimetric Properties Of Reversible Thermochromic Printing Inks, *Dyes and Pigments*, 86(3), 271-277.
- Kulcar, R., Friskovec, M., Klanjek Gunde, M., Knesaurek, N., 2011. Dynamic Colorimetric Properties of Mixed Thermochromic Printing Inks, *Coloration Technology*, 127, 411-417.

- Kulcar, R., Klanjšek Gunde, M., Knešaurek, N., 2012. Dynamic Colour Possibilities and Functional Properties of Thermochromic Printing Inks. *Acta Graphica*, 23(1-2), 25-36.
- Kurşun, S., Özcan, G., 2010. An Investigation of UV Protection of Swimwear Fabrics, *Textile Research Journal*, 80(13), 1811-1818.
- Lee, J.J., Lee, H.H., Eom, S.I., Kim, J.P., 2001. UV Absorber Aftertreatment To Improve Lightfastness Of Natural Dyes On Protein Fibres, *Coloration Technology*, 117(3), 134-138.
- Li, F., Zhao, Y., Wang, S., Han, D., Jiang, L., Song, Y., 2009. Thermochromic Core-Shell Nanofibers Fabricated by Melt Coaxial Electrospinning, *Journal of Applied Polymer Science*, 112(1), 269-274.
- Liu, Z., Bao, F., Fu, F., 2011. Study of Manufacturing Thermochromic Wood, *Wood and Fiber Science*, 43(3), 239-243.
- Ma, Y., Zhu, B., Wu, K., 2000. Preparation of Reversible Thermochromic Building Coatings and Their Properties. *Journal of Coatings Technology*, 72(911), 67-71.
- Ma, Y., Zong, J., Li, W., Chen, L., Tang, X., Han, N., Wang, J., Zhang, X., 2015. Synthesis And Characterization Of Thermal Energy Storage Microencapsulated N-Dodecanol With Acrylic Polymer Shell, *Energy*, 87, 86-94.
- Maclaren, D.C., White, M.A., 2005. Design Rules For Reversible Thermochromic Mixtures, *Journal of Materials Science*, 40, 669-676.
- Maleki, L., 2010. How To Get Changing Patterns On A Textile Surface By Using Thermo Chromic Pigments And An Inherently Conductive Polymer Research. Borås Textile School, M.Sc. Thesis, 33p, Sweden.
- Malherbe, I., Sanderson, R.D., Smit, E., 2010. Reversibly Thermochromic Micro-Fibres By Coaxial Electrospinning. *Polymer*, 51(22), 5037-5043.
- Matheson, J.P., 2008. Thermochromic Temperature-Monitoring Clothing, US Patent 0 046 760, 14.08.2008.
- Nazik, H., 2012. Bir Toz İçecek Numunesinde Bulunan Renk Maddelerinin Spektrofotometrik Yöntemle Simultane Tayini, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 56s, Isparta.
- Oda, H., 2005. New Developments In The Stabilization Of Leuco Dyes:Effect Of UV Absorbers Containing An Amphoteric Counter-Ion Moiety On The Light Fastness Of Color Formers, *Dyes and Pigments*, 66, 103-108.

- Oda, H., 2011. Development Of UV Absorbers For Sun Protective Fabrics, Textile Research Journal, 81(20), 2139-2148.
- Oral, G., 2011. Askeri Eğitim Elbisesi Kumaşlarının Yapısal, Mekanik Ve Bazı Haslık Özelliklerinin Araştırılması, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 84s, Denizli.
- Öğütgen, Z., 2008. Nar Kabuğu İle Farklı Mordanlar Kullanarak Yünlü Kumaş Boyama, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 143s, İstanbul.
- Özden, Ç., 2013. Termotropik Kolesterik Sıvı Kristaller: Mezomorfik, Termomorfolojik Ve Termooptiksel Özelliklerin İncelenmesi. Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 82s, Muğla.
- Öztürk, Z., Koçak, E.D., Merdan, N., Acar, K., 2012. Karadut (Morus Nigra) Meyvesinden Elde Edilen Boyalarla Boyanmış Yünlü Materyalin Yıkama Ve Işık Haslıklarının İncelenmesi, Akdeniz Sanat Hakemli Dergi, 4, 8(4), 99-102.
- Panák, O., Držková, M., Svoboda, R., Klanjšek Gunde, M., 2017a. Combined Colorimetric And Thermal Analyses Of Reversible Thermochromic Composites Using Crystal Violet Lactone As A Colour Former, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 127(1), 633-640.
- Panák, O., Držková, M., Kaplanová, M., Novak, U., Klanjšek Gunde, M., 2017b. The Relation Between Colour And Structural Changes In Thermochromic Systems Comprising Crystal Violet Lactone, Bisphenol A, And Tetradecanol, Dyes and Pigments, 136, 382-389.
- Periyasamy, S., Khanna, G., 2017. Thermochromic Colors in Textiles. Erişim tarihi:22.09.2017.<http://www.fibre2fashion.com/industryarticle/3059/thermochromic-colors-in-textiles?page=1>,
- Polat, H.H., 2012. Grafik Tasarım Sürecinde Kullanılan Aygıtların Renk Modelleri, İdil Dergisi, 1(3), 116-127.
- Raditoiu, A., Raditoiu, V., Nicolae, C.A., Raduly, M.F., Amariutei, V., Wagner, L.E., 2016. Optical And Structural Dynamical Behavior Of Crystal Violet Lactone-Phenolphthalein Binary Thermochromic Systems. Dyes and Pigments, 134, 69-76.
- Rubacha, M., 2007. Thermochromic Cellulose Fibers, Polymers for Advanced Technologies, 18, 323-328.
- Saçak, M., 2010. Polimer Kimyası. Gazi Yayınevi, 525s, Ankara.

- Sarı, A., Alkan, C., Karaipekli, A., 2010. Preparation, Characterization And Thermal Properties Of Pmma/N-Heptadecane Microcapsules As Novel Solid-Liquid Micropcm For Thermal Energy Storage, *Applied Energy*, 87(5), 1529-1534.
- Sarıdereli, A., 2010. Boyahanelerde Laboratuvar İle İşletme Arasındaki Renk Değişimlerinden Kaynaklanan Hataların Azaltılması, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 190s, İzmir.
- Saravanan, D., 2007. UV Protection Textile Materials, *AUTEX Research Journal*, 7(1), 53-62.
- Schaller, C., Rogez, D., Braig, A., 2009. Hindered Amine Light Stabilizers In Pigmented Coatings, *Journal Of Coatings Technology and Research*, 6(1), 81-88.
- Seeboth, A., Kriwanek, J., Vetter, R., 1999. The First Example Of Thermochromism Of Dyes Embedded in Transparent Polymer Gel Networks, *Journal of Materials Chemistry*, 10 (9), 2277-2278.
- Seeboth, A., Löttsch, D., 2008. Thermochromic Phenomena in Polymers, *Smithers Rapra Technology Limited*, 98s, United Kingdom.
- Seeboth, A., Löttsch, D., Ruhmann, R., 2013. First Example Of A Non-Toxic Thermochromic Polymer Material-Based On A Novel Mechanism, *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 2811-2816.
- Singh, N.S., 2013. Effect of Some Selective Surfactants on the Thermochromic Behavior of Polyvinyl Alcohol-Borax Gel, *International Journal of Chemical Sciences*, 11(1), 29-38.
- Sun, D., Vadodaria, K., Stylios, G.K., 2012. The Development of a Polymer Composite Filament for Thermo-sensitive Applications, *Polymers & Polymer Composites*, 20(9), 823-828.
- Şeren, A. 2013. Termokromik Boyarmaddelerin Deri Üretiminde Kullanım İmkanlarının Geliştirilmesi Üzerine Araştırmalar, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 93s, İzmir.
- Talbot, D., 2003. Smart Textiles. *The Institute of Materials, Minerals & Mining*, 17.
- Tözüm, M.S., Alay Aksoy, S., Alkan, C., 2018a. Microencapsulation of Three-Component Thermochromic System for Reversible Color Change and Thermal Energy Storage, *Fibers and Polymers*, 19(3), 660-669. DOI 10.1007/s12221-018-7801-3.
- Tözüm, M.S., Alay-Aksoy, S., Alkan, C., 2018b. Microencapsulation Of The Thermochromic System Prepared With Phenolphthalein Color

Developer, ETT 2018-8th International İstanbul Textile Conference, 14-16 April 2018, İstanbul/Turkey.

- Ventola, L., Ramirez, M., Calvet, T., Solans, X., Cuevas-Diarte, M.A., 2002. Polymorphism Of N-Alkanols: 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol, 1-Nonadecanol, And 1-Eicosanol, *Chemistry of Materials*, 14(2), 508-517.
- Vikova, M., (Ed.), 2011. *Chromic Materials: Fundamentals, Measurements, and Applications*. Apple Academic Press, 422s.
- Wang, H., Luo, J., Yang, Y., Zhao, L., Song, G., Tang, G., 2016. Fabrication And Characterization Of Microcapsulated Phase Change Materials With An Additional Function Of Thermochromic Performance, *Solar Energy*, 139(1), 591-598.
- Wei, N., Hao, X., Sun, C., Lan, J., Yang, S., 2010. Reversible Thermochromism Materials Micro-Encapsulation and Application in Offset Printing Ink. *Proceedings of the 17th IAPRI World Conference on Packaging*, 168-171.
- Werff, L., Kyratzis, I.L., Robinson, A., Cranston, R., Peeters, G., O'Shea, M., Nichols, L., 2013. Thermochromic Composite Fibres Containing Liquid Crystals Formed Via Melt Extrusion, *Journal of Materials Science*, 48, 5005-5011.
- Wu, B., Shi, L., Zhang, Q., Wang, W.J., 2017. Microencapsulation Of 1-Hexadecanol As A Phase Change Material With Reversible Thermochromic Properties, *The Royal Society of Chemistry*, 7(67), 42129-42137.
- Yeşil, Y., 2010. *Melanj Elyaf Karışımlarında Renk Değerlerinin Yeni Bir Algoritma Geliştirilerek Tahmin Edilmesi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 273s, Adana.
- Zhang, Y., Hu, Z., Xiang, H., Zhai, G., Zhu, M., 2019. Fabrication Of Visual Textile Temperature Indicators Based On Reversible Thermochromic Fibers, *Dyes and Pigments*, 162, 705-711.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Müyesser Selda TÖZÜM

Doğum Yeri ve Yılı : Isparta, 1989

Medeni Hali : Bekâr

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : selda.tozum@usak.edu.tr
seldatozum@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Isparta Anadolu Lisesi, 2007

Lisans : SDÜ, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği, 2011

Yüksek Lisans : SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği, 2014

Mesleki Deneyim

Uşak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği 2017-....(halen)

Yayınlar

Tözüm, M.S., Alay Aksoy, S., Alkan, C., 2018. Microencapsulation of Three-Component Thermochromic System for Reversible Color Change and Thermal Energy Storage, Fibers and Polymers, 19(3), 660-669. DOI 10.1007/s12221-018-7801-3

Tözüm, M.S., Alay-Aksoy, S., Alkan, C., 2018. Microencapsulation Of The Thermochromic System Prepared With Phenolphthalein Color Developer, ETT 2018-8th International İstanbul Textile Conference, 14-16 April 2018, İstanbul/Turkey.

Alay-Aksoy, S., Alkan, C., Tözüm, M.S., Demirbağ, S., Altun-Anayurt, R., Ulcay, Y. 2017. Preparation and Textile Application of Poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid)/ n-Octadecane and n-Eicosane Microcapsules, The Journal of Textile Institute.108 (1),30-41.

Altun Anayurt, R., Alkan C., Alay -Aksoy, S., Demirbağ, S. and Tözüm M.S., 2017. Influence of Hydrophilic Comonomer On Thermal Properties Of Polymethylmethacrylate/n-alkanes Microcapsules, Tekstil& Konfeksiyon, 27 (2), 163-172.

- Tözüm, M.S., and Alay-Aksoy, S., 2016. Investigation of Tactile Comfort Properties of The Fabrics Treated with Microcapsules Containing Phase Change Materials (PCMs Microcapsules, The Journal of Textile Institute, 107(9), 1203-1212, doi:10.1080/00405000.2015.1099374
- Tözüm, M.S., Demirbağ, S., Alay Aksoy S., 2011. Isı Depolayan Mikrokapsül Uygulanmış Kumaşların Isı Düzenleme Özelliklerinin Araştırılması. Tekstil ve Mühendis Dergisi, 84, 8.
- Tözüm, M.S., Alay Aksoy, S., Alkan, C., 2013. Poli(Metil Metakrilat-ko-Akrilik Asit) Duvarlı Parafin Çekirdekli Mikrokapsüllerin Pamuklu Kumaşlara Uygulanması. Teknolojik Araştırmalar Dergisi, 7 (3), 52-61.
- Tözüm, M.S., Alay Aksoy, S., 2014. Isı Depolama Özellikli Mikrokapsül Uygulanmış Kumaşların Isı Depolama ve Konfor İle İlgili Özelliklerinin Araştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 18(2), 37-44, 2014.
- Demirbağ, S., Tözüm, M.S., Yanık, C., Alay Aksoy, S., 2012. Kompleks Koaservasyon Metodu ile Kokulu Mikrokapsül Üretiminde Proses Koşullarının Analizi. II. Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, 27-28 Eylül 2012, İstanbul.
- Özkayalar, S., Alay Aksoy, S., Tözüm, M.S., Demirbağ, S., 2017. Polimetil Metakrilat-Ko-Metakrilik Duvarlı, Isı Depolama Özellikli Mikrokapsüllerin Isıl Dayanıklılığını Artırmaya Yönelik Araştırma, Üçtek, Ulusal Çukurova Tekstil Kongresi, 28-29 Eylül, Adana.
- Alay Aksoy, S., Alkan, C., Tözüm, M.S., Demirbağ, S., 2013. Thermoregulating Properties of Cotton Fabrics with Novel Poly(methyl methacrylate-co-acrylic acid)/n-octadecane Microcapsules. 8th International Conference - TEXSCI 2013, September 23-25, Liberec, Czech Republic.
- Korkmaz, N., Demirbağ, S., Tözüm, M.S., Alay Aksoy, S., Sivri, Ç., 2013. Fabrication Of Cross-Linked Gelatin Electrospun Nanofibers Containing Rosemary Oil For Antibacterial Application. 8th International Conference - TEXSCI 2013, September 23-25, Liberec, Czech Republic.
- Tözüm, M.S., Alay Aksoy, S., Alkan, C., 2017. Microencapsulation Of Thermochromic Dyes By Emulsion Polymerization, 16th International The Recent Progress Symposium On Textile Technology And Chemistry, 4-5-6 May 2017, Bursa.
- Tözüm, M.S., Alay Aksoy, S., Alkan, C., 2017. Color Change Thermal Energy Storage Materials, Innovative Thermal Energy Storage Materials (INOTES) Symposium and Workshop, March 27-28, 2017, Tokat, Turkey.

- Tözüm, M.S., 2018. Renk Değiştiren Boyarmaddelerin Mikrokapsülasyonu ve Tekstil Materyallerine Uygulanması, Utib X. Uluslararası Ar-Ge Proje Pazarı, Doktora Tez Konuları Kategorisi, 8-9 Mart, Bursa.
- Tözüm, M.S., Alay Aksoy, S., Alkan, C., 2018. Microencapsulation of The Thermochromic System Prepared with Phenolphthalein Color Developer, 8th International İstanbul Textile Conference - Evolution Technical Textile (ETT2018), April 14-16, 2018, İstanbul, Turkey.
- Alay Aksoy S., Demirbağ, S., Tözüm, M.S. (2016). Ameliyathanelerde cerrahların konforunu artırmaya yönelik cerrahi giysi tasarımı. UIB VIII. Uluslararası Ar-Ge Proje Pazarı, 12-13 Mayıs, (Özet Bildiri/Poster)
- Tözüm, M.S., Demirbağ, S., Alay Aksoy, S., 2013. Jelatin/Sodyum Alginat Duvarlı Güzel Koku Maddesi İçeren Mikrokapsül Üretimi, 14.Ulusal ve 1. Uluslararası Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu, 8-10 Mayıs, Bursa, Türkiye.
- Alay-Aksoy, S., Kayahan, E., Aksoy K., Tözüm, M.S., Demirbağ, S., Ev tekstil ürünlerinin fonksiyonelleştirilmesi için kullanılacak yenilikçi mikrokapsül tasarımı, Utib VI uluslararası Ar-Ge Proje Pazarı, Proje Öneri Teşvik Ödülleri, Ev Teknik Tekstilleri Kategorisi, Üçüncülük Ödülü, 3-4 Nisan 2014, Bursa, Türkiye.
- Demirbağ, S., Aksoy K., Tözüm, M.S., 2015. Production of Heat Energy Storage PAN/PEG Nanofibers, The 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 27 October -1 November SAREJEVO/Bosnia and Herzegovina.
- Tözüm, M.S., Demirbağ, S., 2015. Fabrication of Thermo-regulated PAN/ Myristic asid (MA) Nanofibers by the Electrospinning Process. The 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 27 October - 1 November 2015, SAREJEVO/Bosnia and Herzegovina.
- Alay-Aksoy, S., Kayahan, E., Aksoy K., Tözüm, M.S., Demirbağ, S., 2014. Ev tekstil ürünlerinin fonksiyonelleştirilmesi için kullanılacak yenilikçi mikrokapsül tasarımı, Uib VI uluslararası Ar-Ge Proje Pazarı, Proje Öneri Teşvik Ödülleri, Ev Teknik Tekstilleri Kategorisi, Üçüncülük Ödülü, 3-4 Nisan 2014, Bursa, Türkiye.
- Isı depolama özellikli mikrokapsül uygulanmış kumaşların ısı düzenleme ve konfor özelliklerinin belirlenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2013-2014 yılı Lisansüstü Tez Ödül Yarışması mekanik tematik alanında yılın en başarılı yüksek lisans tezi.