

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

**İPLİK BOYAMA SÜRECİNDE MİKROKAPSÜLASYON PROSESLERİ
GELİŞTİRME BİR ARAŞTIRMA**

Saadet MIHÇI

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2022**



© 2022 [Saadet MIHÇI]

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Mikrokapsülasyon Teknoloji ve Mikrokapsül	6
1.1.1. Mikrokapsül morfolojisi	8
1.1.2. Mikrokapsül üretim yöntemleri	8
1.1.3. Emülsiyon polimerizasyonu	9
1.2. Faz Değiştiren Malzemeler	10
1.3. Kromizm ve Termokromik Malzemeler	11
1.3.1. Üç bileşenli termokromik sistemler (dolaylı termokromik sistemler)	13
1.4. Çektirme Yöntemi ile Bobin Boyama	16
2. KAYNAK ÖZETLERİ	18
3. MATERYAL ve YÖNTEM	23
3.1. Materyaller	24
3.2. Kullanılan Cihazlar	26
3.3. Mikrokapsül Üretimi	27
3.4. Mikrokapsül Karakterizasyonu	27
3.4.1. Renkli fotoğraf görüntüleri	27
3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	27
3.4.3. FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) spektrometre analizi	28
3.4.4. TG (Termogravimetrik) analiz	28
3.4.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi	28
3.5. İplik boyama ve mikrokapsül aplikasyonu	28
3.5.1. Boyama öncesi iplik hazırlama prosesleri	29
3.5.1.1. Pamuk ipliği ön terbiye prosesleri	29
3.5.1.2. Polyester ipliği ön terbiye prosesleri	31
3.5.2. FDM mikrokapsül aplikasyon prosesleri	32
3.5.2.1. Pamuk ipliklerine FDM mikrokapsül aplikasyonu	32
3.5.3. Termokromik mikrokapsül aplikasyon prosesleri	35
3.6. Mikrokapsül Uygulanmış İpliklerin Test ve Analizleri	38
3.6.1. İplik Termoregülasyon testleri	38
3.6.2. İplik Kalite Testleri	39
3.6.2. İpliklerin renk ölçümü ve renk haslığı testleri	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	44
4.1. Mikrokapsül Analiz Sonuçları	44
4.1.1. Termokromik mikrokapsüllerin renkli fotoğraf görüntüleri	44
4.1.2. Mikrokapsül SEM analizi sonuçları	44
4.1.3. FT-IR spektrometre analizi sonuçları	45
4.1.4. TG (Termogravimetrik) analiz sonuçları	47
4.1.5. Mikrokapsül DSC analizi sonuçları	49

4.2. İplikte Mikrokapsül Varlığını Belirlemeye Yönelik Test ve Analiz Sonuçları	51
4.2.1. İplik SEM analizi	51
4.3. İplik Test ve Analizleri	58
4.3.1. İplik termoregülasyon özelliklerinin tayini	58
4.3.2. İplik mekanik ve düzgünsüzlük özelliklerinin tayini	59
4.4. İplik renk değerleri ve renk haslığı test ölçüm analizi	70
4.4.1. Spektrofotometre ile renk ölçüm sonuçları	70
4.4.2. Mikrokapsül Uygulanmış İpliklerin Yıkama, Ter ve Sürtme Haslıklarının Araştırılması	71
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	75
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	81



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İPLİK BOYAMA SÜRECİNDE MİKROKAPSÜL APLİKASYON PROSESLERİ GELİŞTİRME ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

Saadet MIHÇI

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sennur ALAY AKSOY

Bu tez çalışmasında, iplik boyama aşamasında mikrokapsül aplikasyonu ile standart bir triko ipliğin boyama prosesi sonunda müşterilerin beklentilerini karşılayabilecek nitelikte katma değerli bir ipliğe dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Proje kapsamında, ipliklere katma değer olarak gizli ısı enerjisi depolama/yayma ve termokromik özellik kazandırılmasına odaklanılmıştır. Bu kapsamda, faz değişim malzemesi (FDM) ve üç bileşenli termokromik sistemlerin (TSlerin) emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile mikrokapsülasyonu ve elde edilen mikrokapsüllerin bobin boyama prosesi sırasında veya sonrasında % 100 pamuk ve % 100 polyester ipliklere çektirme yöntemi ile aplikasyonu için uygun proses koşullarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Çalışmada, çektirme metodu ile aplikasyon için uygun poli(metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat) duvarlı mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsüllerin duvar yapısını oluşturan kopolimer yapısında mevcut glisidil metakrilat monomerinin varlığının duvar yapıya epoksi fonksiyonel grup kazandırması ve bu grup ile kapsül duvarı ile lif molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvveti oluşturulması ön görülmüştür. Mikrokapsül aplikasyonu öncesi ipliklere katyonizasyon işlemi uygulanarak boya banyosunda, sulu ortamda zayıf negatif yükle yüklü mikrokapsül duvarının lif üzerine çekilmesini sağlayacak pozitif yüklü lif yüzeylerinin eldesi hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında, çektirme metodu ile iplik boyama (bobin ve çile) sürecinde banyo aplikasyon koşulları ve mikrokapsül konsantrasyonun ipliğe applike edilen mikrokapsül varlığı ve dağılımına etkisi de değerlendirilmiştir.

Üretilen FDM ve TS mikrokapsüllerin morfoloji, kimyasal ve termal özellikleri sırasıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi, Difraksiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ideal küresel morfolojide, ortalama parçacık boyutları nanometre (200-400 nm) seviyelerinde kapsüllerin üretildiği ve mikrokapsüllerin termal enerji depolama özelliği ve tekstil proseslerine yeterli termal direnç özellikleri sergiledikleri belirlenmiştir.

Mikrokapsül uygulanmış ipliklerin yapısındaki mikrokapsül varlığı ve dağılımı SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Mikrokapsül uygulanmış ipliklerin ısı düzenleme özellikleri sıcaklık ölçüm sensöründen ve veri kaydedici sistemden oluşan düzenek kullanılarak geliştirilen T-history testi ile incelenmiştir. Mikrokapsül uygulanmış

ipliklerin termokromik özellikleri CIELab sistemine dayalı renk ölçüm cihazı ile belirlenmiş ve renklerdeki değişim ölçülen L^* , a^* , b^* değerleri ile değerlendirilmiştir. Ayrıca mikrokapsül uygulanmış ipliklerin iplik mukavemet, düzgüzsüzlük, hata ve tüylülük özelliklerindeki değişimler belirlenmiş ve boyama öncesi iplik değerleri ile kıyaslanmıştır. Boyanmış ipliklerin yıkama, ter, su ve kuru ve yaş sürtünme renk haslıkları standart metotlara uygun olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında pamuk ve polyester ipliklerine çektirme metodu ile uygulanabilecek FDM ve termokromik özellikli mikrokapsül üretimi emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. İplik boyama proseslerinde ipliklere mikrokapsül aplikasyonuna olanak sunan uygun aplikasyon proses koşulları belirlenmiştir. Üretilen ipliklerin yapısında homojen dağılım sergileyen mikrokapsül varlığı ve yapıdaki mikrokapsül ürüne bağlı olarak ipliklerin termoregülasyon ve/veya termokromik özellikleri ilgili test/analiz yöntemleri ile ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: İplik, mikrokapsül, çektirme yöntemi, boyama, pamuk, polyester.

2022, 81 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

AN INVESTIGATION ON DEVELOPING MICROCAPSULE APPLICATION PROCESSES IN THE YARN DYEING PROCESS

Saadet MIHÇI

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sennur ALAY AKSOY

In this thesis, it was aimed to transform a standard knitwear yarn into a value-added yarn meeting the expectations of the customers at the end of the dyeing process, with microcapsule application at the yarn dyeing stage. Within the scope of the project, the focus was on providing latent heat energy storage/releasing and thermochromic properties as added value to the yarns. In this context, it was aimed microencapsulation of phase change material (FDM) and three-component thermochromic systems (TSs) by emulsion polymerization method and determination of the suitable process conditions for the application of the obtained microcapsules to 100% cotton and 100% polyester yarns by exhaustion method during or after bobbin dyeing process. In the study, poly(methyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate) walled microcapsules suitable for application by exhaustion method were produced. It was foreseen that the presence of glycidyl methacrylate monomer in the copolymer structure formed the wall structure of the microcapsules with epoxy functional group and that this functional group created an intermolecular attraction force between the capsule wall and the fiber molecules. Before microcapsule application, it was aimed to obtain positively charged fiber surfaces that was enable the pulling of the weakly negatively charged microcapsule wall onto the fiber in the dye bath by applying cationization process to the yarns. Within the scope of the study, the effect of bath application conditions and microcapsule concentration on the presence and distribution of microcapsules on the yarn in the yarn dyeing process by exhaustion method were also evaluated.

The morphology, chemical and thermal properties of the produced FDM and TS microcapsules were determined by Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA), respectively. It was determined that capsules were produced in ideal spherical morphology, average particle sizes at nanometer (200-400 nm) levels, and they exhibited thermal energy storage and thermal resistance properties that were sufficient for textile processes.

The presence and distribution of microcapsules in the structure of microcapsule-applied yarns were examined with SEM images. The heat regulation properties of the microencapsulated yarns were investigated with the T-history test, which was developed using the device consisting of a temperature measurement sensor and a

data logger system. Thermochromic properties of microencapsulated yarns were determined with a color measuring device based on the CIELab system and the change in colors was evaluated with the measured L*, a*, b* values. In addition, the changes in yarn strength, unevenness, defect and hairiness properties of microencapsulated yarns were determined and compared with yarn values before dyeing. Color fastnesses of dyed yarns to washing, perspiration, water and dry and wet friction were determined in accordance with standard methods.

As a result, in this thesis study, FDM and thermochromic microcapsule production, which can be applied to cotton and polyester yarns by exhaustion method, has been successfully carried out by emulsion polymerization method. In yarn dyeing processes, suitable application process conditions that allow microcapsule application to yarns have been determined. The presence of microcapsules showing homogeneous distribution in the structure of the yarns produced and the thermoregulation and/or thermochromic properties of the yarns, depending on the microcapsule product in the structure, were revealed by the relevant test/analysis methods.

Keywords: Yarn, microencapsule, exhaust method, dyeing, cotton, polyester.

2022, 81 pages

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince desteğini ve emeğini hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve tecrübesi ile çalışmamda yardımcı olan çok kıymetli Danışman Hocam Doç. Dr. Sennur ALAY AKSOY'a teşekkürlerimi sunarım.

FYL-2020-7974 numaralı *“İplik Boyama Sürecinde Mikrokapsülasyon Prosesleri Geliştirme Üzerine Bir Araştırma”* başlıklı proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (BAP) teşekkür ederim.

Tezimin üretim aşamasındaki desteklerinden dolayı (BAMEN) Başyazıcıoğlu Tekstil San. Tic. ve A.Ş' ye teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde yanımda olan, maddi ve manevi her türlü desteklerini ve güvenlerini her an hissettiğim en değerli varlıklarım annem, babam ve kardeşlerime en içten sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Saadet MIHÇI
ISPARTA, 2022

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Mikrokapsül yapısı	7
Şekil 1.2. Mikrokapsül SEM Görüntüsü.....	7
Şekil 1.3. Mikrokapsül morfolojisine ait şematik gösterim.....	8
Şekil 1.4. FDM'lerin ısı depolama-yayma ve ısı düzenleme özelliklerini gösteren şematik gösterim	10
Şekil 1.5. Katı-sıvı FDMlerin katı-sıvı veya sıvı-katı faz değişimi sırasındaki ısı transfer karakteristiği.....	11
Şekil 1.6. CVL'nun renksiz spiropiran formu ve renkli merosiyanin formu (sağdaki).....	15
Şekil 1.7. Fluoran leyko boya örneğinin (2'-anilino-6'-diethylamino- 3'- methylfluoran) renk oluşturma reaksiyonu	16
Şekil 3.1. İplik kasar işlemine ait proses grafiği	29
Şekil 3.2. Pamuk ipliği katyonikleştirme asidik işlem grafiği.....	30
Şekil 3.3. Pamuk ipliği bazik işlem grafiği.....	31
Şekil 3.4. Polyester iplik katyonikleştirme işlem grafiği.....	32
Şekil 3.5. Pamuk iplik bobin boyama ve mikrokapsül aplikasyon işlem grafiği	33
Şekil 3.6. Boyama sonrası mikrokapsül aplikasyon prosesine ait grafik.....	34
Şekil 3.7. Çile boyama yöntemi ile termokromik mikrokapsül aplikasyon grafiği.....	36
Şekil 3.8. Bobin halinde polyester ipliği boyama yöntemi ile termokromik mikrokapsül aplikasyon grafiği.....	37
Şekil 3.9. T-history test düzeneği	39
Şekil 3.10. İplik numara çıkırığı	39
Şekil 3.11. Çalışmada kullanılan Uster Tensorapid 5 iplik mukavemet test cihazı	40
Şekil 3.12. Çalışmada kullanılan Uster Tensorapid 5 iplik mukavemet test cihazı	40
Şekil 3.13. Renk değerlendirme ışık kabini.....	41
Şekil 3.14. Renk Ölçüm Cihazı (Spektrofotometre)	42
Şekil 4.1. Termokromik mikrokapsüllerin farklı sıcaklık altında alınan görüntüleri	44
Şekil 4.2. FDM mikrokapsüllere ait SEM görüntüsü	45
Şekil 4.3. Termokromik mikrokapsüllere ait SEM görüntüsü	45
Şekil 4.4. PMMA-ko-GMA duvarlı ve 1-tetradekanol çekirdekli FDM mikrokapsüllere ait FT-IR spektrumu	46
Şekil 4.5. PMMA-ko-GMA duvarlı ve termokromik sistem çekirdekli mikrokapsüllere ait FT-IR spektrumu	47
Şekil 4.6. FDM mikrokapsüllere ait TGA grafik eğrisi	48
Şekil 4.7. Termokromik mikrokapsüllere ait TGA grafik eğrisi.....	49
Şekil 4.8. FDM mikrokapsüle ait DSC eğrisi	50
Şekil 4.9. Termokromik mikrokapsüle ait DSC eğrisi.....	50
Şekil 4.10. PamukFDM-B1 iplik SEM görüntüleri	51
Şekil 4.11. PamukFDM-B2 iplik SEM görüntüleri	51
Şekil 4.12. PamukFDM-B3 iplik SEM görüntüleri	52
Şekil 4.13. PamukFDM-B4 iplik SEM görüntüleri	52
Şekil 4.14. PamukFDM-B5 iplik SEM görüntüleri	52

Şekil 4.15. PamukFDM-B6 iplik SEM görüntüleri	52
Şekil 4.16. PamukFDM-B7 iplik SEM görüntüleri	53
Şekil 4.17. PamukFDM-B8 iplik SEM görüntüleri	53
Şekil 4.18. PamukTS-Ç1 termokromik mikrokapsül içeren pamuk iplik SEM görüntüleri	53
Şekil 4.19. PamukTS-Ç2 termokromik mikrokapsül içeren pamuk iplik SEM görüntüleri	54
Şekil 4.20. PamukTS-Ç3 termokromik mikrokapsül içeren pamuk iplik SEM görüntüleri	54
Şekil 4.21. PamukTS-Ç4 termokromik mikrokapsül içeren pamuk iplik SEM görüntüleri	54
Şekil 4.22. PamukTS-Ç5 termokromik mikrokapsül içeren pamuk iplik SEM görüntüleri	55
Şekil 4.23. PamukTS-Ç6 termokromik mikrokapsül içeren pamuk iplik SEM görüntüleri	55
Şekil 4.24. PolyesterTS-B, termokromik mikrokapsül içeren polyester iplik SEM görüntüleri	55
Şekil 4.25. Mikrokapsül uygulanmış ipliklere ait beş yıkama sonrası SEM görüntüsü.....	56
Şekil 4.26. Apre sırasında mikrokapsül uygulanan ipliklerin beş yıkama sonrası SEM görüntüleri	56
Şekil 4.27. Çile boyama yöntemi ile termokromik mikrokapsül uygulanmış pamuk ipliklerine (PamukTS-Ç1-Ç6) ait görüntüler	57
Şekil 4.28. Bobin boyama yöntemi ile termokromik mikrokapsül uygulanmış polyesterTS-B ipliğine ait görüntü.....	57
Şekil 4.29. FDM içerikli PamukFDM-B5 ve PamukFDM-B8 kodlu ipliklere ait T-History grafikleri	58
Şekil 4.30. TS içerikli PamukTS-Ç4 ve PolyesterTS-B kodlu ipliklere ait T-History grafikleri	59
Şekil 4.31. Pamuk ipliklerine ait kopma mukavemeti test sonuçları (RKM)	61
Şekil 4.32. Pamuk ipliklerine ait kopma uzaması test sonuçları.....	62
Şekil 4.33. PolyesterTS-B ipliğine ait mukavemet değeri.....	62
Şekil 4.34. PolyesterTS-B ipliğine ait kopma uzaması değeri	63
Şekil 4.35. Pamuk FDM ipliklerine ait % CVM düzgünsüzlük test sonuçları.....	65
Şekil 4.36. Pamuk FDM ipliklerine ait ince yer (-40) değerleri.....	66
Şekil 4.37. Pamuk ipliklerine ait kalın yer (+50) değerleri.....	66
Şekil 4.38. Pamuk ipliklerine ait Neps (+200) ait değerler.....	67
Şekil 4.39. Pamuk ipliklerine ait tüylülük değerleri	68
Şekil 4.40. PolyesterTS-B ipliğine ait % CVM değeri	68
Şekil 4.41. PolyesterTS-B ipliğine ait ince yer (-40)	69
Şekil 4.42. PolyesterTS-B ipliğine ait kalın yer (+50)	69
Şekil 4.43. PolyesterTS-B ipliğine ait neps (+200).....	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Mikro kapsül üretim yöntemleri	9
Çizelge 3.1. Kullanılan iplik özellikleri	24
Çizelge 3.2. Pamuk ipliklerinin katyonikleştirme proses koşulları	30
Çizelge 3.3. Pamuk ipliği boyama yönteminde mikro kapsül uygulaması banyo içeriği	33
Çizelge 3.4. FDM mikro kapsüllerin, % 3 konsantrasyonda farklı katyonizasyon koşullarında, bobin boyama yöntemi ile applike edildiği pamuk iplik numuneleri	34
Çizelge 3.5. Termokromik boyama banyosu içeriği	35
Çizelge 3.6. Çile boyama yöntemi ile termokromik mikro kapsül applike edilmiş pamuklu ipliklere ait bilgiler	36
Çizelge 3.7. Polyester ipliği termokromik bobin boyama banyosu içeriği	37
Çizelge 4.1. Mikro kapsüllere ait TG analiz bulguları	49
Çizelge 4.2. Ham iplik ve kasar ipliklerine ait mukavemet test sonuçları	60
Çizelge 4.3. Katyonize edilmiş ipliklere ait mukavemet test sonuçları	60
Çizelge 4.4. Bobin boyama ve FDM mikro kapsül uygulama prosesi sonrası ipliklere ait mukavemet test sonuçları	61
Çizelge 4.5. Ham pamuk ve katyonize edilmiş pamuk ipliklerine ait düzgünsüzlük, hata ve tüylülük değerleri	64
Çizelge 4.6. Boyama ve FDM mikro kapsül uygulaması sonrası iplik düzgünsüzlük, tüylülük ve hata değerleri	64
Çizelge 4.7. Termokromik mikro kapsül uygulanmış pamuk ipliklerine ait L*, a*, b* değerleri	70
Çizelge 4.8. Termokromik mikro kapsül uygulanmış polyester ipliğine ait L*, a*, b* değerleri	71
Çizelge 4.9. Termokromik ipliklerin pH duyarlılığına ait ölçüm değerleri	71
Çizelge 4.10. FDM Mikro kapsül uygulanmış pamuk ipliklerin yıkama haslıkları	72
Çizelge 4.11. FDM mikro kapsül uygulanmış pamuk ipliklerine ait ter haslığı (asidik) sonuçları	72
Çizelge 4.12. FDM mikro kapsül uygulanmış ipliklere ait ter haslığı (bazik) sonuçları	73
Çizelge 4.13. FDM mikro kapsül uygulanmış pamuk ipliklerine ait su haslığı test sonuçları	73
Çizelge 4.14. FDM mikro kapsül uygulanan pamuk ipliklerine ait sürtme haslığı test sonuçları	74
Çizelge 4.15. Polyester TS-B ipliğine ait renk haslığı test sonuçları	74
Çizelge 4.16. Polyester TS-B ipliğine ait sürtme renk haslığı test sonuçları	74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

FDMLer	Faz değıştiren malzemeler
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi
GMA	Glisidil metakrilat
MMA	Metil metakrilat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termal gravimetrik analiz
TS	Termokromik sistem



1. GİRİŞ

Tekstil Sektörü çok farklı ürün çeşitlerini barındıran canlı ve sürekli değişim sergileyen bir sektördür. Son yıllarda, gelişen teknolojiye paralel olarak değişen dünyada tekstil sektöründeki ürünler de çeşitlenmektedir. Günümüzde, yaşam standartları yükselen tüketiciler giysilerde moda ve tasarımın yanı sıra koruma, performans, işlevsellik ve giysi konforu da talep etmektedir. Giysi konforu, özellikle spor giyim, iş elbiseleri ve koruyucu giysiler gibi ürünlerde vazgeçilmez bir gereklilik haline gelirken günlük giyimde de tüketiciler için en önemli giysi seçim kriterlerinden birisi haline gelmiştir. Konfor kavramı birçok fiziksel, psikolojik ve fizyolojik faktörü içeren karmaşık bir kavram olup çevresel şartlar ile ilgili uyaranların beyne gönderilmediği nötr bir his olarak tanımlanmaktadır. Vücut ve çevre arasındaki fizyolojik, psikolojik ve fiziksel uyum sonucu ortaya çıkan memnuniyet duygusu konfor olarak tanımlanmaktadır (Kaplan ve Okur, 2006). Giysi konforunun bileşenlerinden birisi olan termofizyolojik konfor ise insan vücudu ile dış atmosfer arasındaki termal dengenin korunması ile ilgili bir terimdir ve kumaşta meydana gelen ısı ve kütle transfer mekanizmalarını kapsar. Başka bir deyişle, termofizyolojik giysi konforu, kumaşların ısı direnç, su buharı direnci, ter emme ve kuruma yeteneği gibi faktörlerin genel bir ifadesi olup, vücut-giysi-çevre sistemindeki ısı ve nem transfer süreçleri ile ilgilidir. Standart bir giyside konfor performansı pasiftir ve vücudun ve ortamın fiziksel koşullarındaki değişikliklere bağlı olarak hammadde ve kumaş yapısal paametrelerinin seçimi ile düzenlenir. Ancak günümüzde, kullanıcının aktivitesine ve ortam çevre değişimlerine bağlı gelişen fizyolojik ihtiyaçlardaki değişikliklere uyum sağlamada giysilerin aktif rol alması giderek önem kazanmaktadır. Pasif termo fizyolojik konfora (standart giysi konforu) sahip giysiler, çevre koşullarındaki ve kullanıcının aktivite düzeylerindeki değişikliklere uyum sağlamada yetersiz kalmaktadır (Kormaz Memiş ve Kaplan, 2020). Günümüzde, giysi kumaşlarına akıllı polimer aplikasyonu yapılarak aktif konfor regülasyonu olarak bilinen özellik kazandırılmış akıllı tekstiller üretilmektedir.

Akıllı tekstiller, çevrelerindeki değişiklikleri (sıcaklık, ışık, nem gibi) algılayabilen ve bu değişimlere tepki verebilen tekstiller olarak tanımlanmaktadır. Akıllı tekstiller aktif akıllı ve pasif akıllı tekstiller olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Pasif akıllı tekstiller, uyarandaki değişikliklere bağlı olarak özelliklerini değiştirme ve faydalı bir uyarıcı sinyal olarak değerlendirilebilme yeteneğine sahiptir. Aktif akıllı tekstiller iletilen mesaja dahili parametreyi bağlamak için sensörler ve aktüatörler ile donatılmıştır (Koncar, 2016). Pasif akıllı tekstillerin bazı türleri, otomatik iklimlendirme özelliklerine sahip lifler veya tekstillerdir. Otomatik iklimlendirme özelliklerine sahip akıllı tekstillerin temel faydası, dinamik ortamda ve değişken aktivite seviyelerinde tekstilin termal konfor özelliklerinin değişmesine neden olacak bir termoregülasyon sistemi oluşturmaktır. Bu tekstiller, son zamanlarda özellikle vücut-giysi-çevre sisteminde ısı ve nem transfer süreçlerinin aktif kontrolünde giderek daha fazla dikkat çekici hale gelmektedir. Sıcaklığa duyarlı polimerler, şekil hafızalı polimerler ve faz değiştiren malzemeler gibi çeşitli akıllı polimerleri içeren termoregüle edici giysiler, dinamik ortamda vücut ile ortam arasındaki ısı transferini yönetebilme ve ani ortam (sıcaklık ve nem) değişimlerinde vücut sıcaklığını sabit tutabilme özelliğine sahiptir (Jocic, 2016; Korkmaz Memiş ve Kaplan, 2020). Her polimer tipinin ana faydası, vücut veya çevreden gelen enerji girişinin kumaşın termal konfor özelliklerinde bir değişikliğe neden olduğu bir termoregülasyon sistemi oluşturmaktır. Bu etkiyi elde etmek için her polimer türü farklı mekanizma kullanır, ancak her biri kumaşın vücudun doğal ısı düzenleme sistemleri üzerindeki etkisini en aza indirmeye çalışır (Moore, 2020). Bu özellikleri sayesinde otomatik iklimlendirme özelliğine sahip tekstiller özellikle spor giyim, medikal giysiler ve iş kıyafetleri gibi termo-fizyolojik rahatlığın ön planda olduğu ürünlerde vazgeçilmez hale gelmiştir. Otomatik iklimlendirme özelliklerine sahip tekstilleri imal etmek ve giysilerin termal konforunu iyileştirmek için kullanılan malzemelerden biri de faz değiştiren malzemelerdir. Gizli ısı depolama malzemeleri olarak da bilinen faz değiştiren malzemeler (FDMler) faz değişim prosesleri boyunca gizli ısı enerjisi absorblayıp salabilen malzemelerdir. Bu maddeler belirli bir sıcaklıkta eriyen ve katılaştıran ve bu sırada yüksek kapasitede gizli ısı enerjisi depolayan ve yayan maddelerdir (Giro-Paloma, 2016; Genç, 2016). Ortam sıcaklığı erime sıcaklığına ulaştığında, FDM erimeye başlar ve

erimesi tamamlanıncaya kadar ortamdan gizli ısı absorbe eder. Sıcaklık katılaşma sıcaklığına kadar düştüğünde ise FDM katılaşma prosesi tamamlanıncaya kadar depoladığı ısı enerjisini geri verir (Mondal, 2008). Bahsedilen FDMler katı-sıvı faz değişimi sırasında gizli enerjisi depolama/yayma özelliği sunmaktadırlar. Bu özellikleri itibari ile sıvı fazda yapıdan akarak uzaklaşmalarının engellenmesi için katı fazlı bir yapı içerisine enkapsüle edilmeleri gerekmektedir. Tekstil sektöründe özellikle organik parafin faz değiştiren maddeler önem kazanmıştır ve mikrokapsüllenmiş parafin örnekleri de ticari olarak mevcuttur. Bunlar arasında Rudolf Duraner firmasına ait Ruco-Therm PCM-28 ve Devan Chemicals firmasına ait Thermic olarak tanımlanmış mikrokapsüller sayılabilir. Bu mikrokapsül örneklerinde FDM olarak genellikle n-oktadekan (parafin) kullanılmıştır.

FDMler pek çok sektörde, ısıtma, serinletme, ısı düzenleme gibi amaçlar için enerji depolama malzemesi olarak değerlendirilmektedir. Tekstil sektöründe, başlangıçta giysilerde termal konforu geliştirme amaçlı kullanılıyorken günümüzde ısıtma, serinletme ve özellikle ısı regülasyon amaçlı ev tekstili, koruyucu giysi, medikal ürünler vb. alanlarda FDMler yaygın olarak kullanılmaktadırlar. FDM içerikli tekstil ürünleri özellikle ekstrem durumlarda ısı alıp verme özelliği ile vücut sıcaklığının dengede kalma süresini uzatarak, hayati tehlikede korunma ya da performans geliştirmeye yönelik tıbbi, koruyucu ve teknik ürünler ve sıcaklık düzenleme özelliği ile enerji tasarrufuna (ev tekstil ürünleri gibi) yönelik ürünlerde önemli avantajlar sunabilmektedirler.

Pasif akıllı tekstiller arasında önemleri giderek artan ürün gruplarından birisi de kromik tekstillerdir. Kromik malzemeler, harici bir uyarana maruz kaldığında belirgin bir geri döndürülebilir ve kontrol edilebilir renk değişikliği sergileyen boyalar ve pigmentler olarak tanımlanmaktadırlar. Çevrelerindeki değişime görülebilir bir denk değişimi olarak cevap verebilen kromik tekstiller kromik sensörler olarak potansiyel uygulamalara sahiptirler. Günümüze kadar, kromik malzemelerin tekstil sektöründeki esas ticari uygulamaları yaratıcı tasarım ve yeni ürünler geliştirme üzerine odaklanmıştır. Ancak bu boyaların sınırlı renk haslıkları ve çok pahalı olmaları geleneksel tekstil ürünleri için boyarmadde

olarak kullanımlarını engellemektedir. Günümüzde kromik malzemeler esas olarak askeri kumaşlarda kamuflaj amaçlı bukalemun kumaşların geliştirilmesi gibi teknik tekstillerin üretimi üzerine odaklanmıştır (Christie, 2013). Kromik malzemeler arasında termokromik malzemeler tekstil sektöründe giderek önem kazanan malzemeler arasında yer almaktadır. Termokromik malzemeler, “doğrudan (kendiliğinden) termokromik” ve “dolaylı termokromik” malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır. Doğrudan termokromik malzemelerde renk değişimi sadece ısıya bağlı iken dolaylı termokromik sistemlerde ısı ile değişen çevre rengin değişimine neden olmaktadır. Dolaylı termokromik sistemler olarak da bilinen üç bileşenli termokromik sistemler/pigmentler renk oluşturucu (pH duyarlı bir boya), renk geliştirici (proton verici veya elektron alıcı) ve uçucu olmayan hidrofobik bir çözücü olmak üzere üç bileşenden oluşmaktadır. Sistem katı formda iken renklidir, ancak sıcaklık yükseldikçe rengini kaybeder. Sıcaklık düştüğünde ise tekrar renkli hale gelir. Sistemin bir bileşeni olan renk oluşturucu pH duyarlı bileşik olup, renksizden renkliye dönmek için proton alır. Sistemi oluşturan renk geliştirici, renk oluşturucunun renkli olması için gerekli protonun kaynağıdır. Farklı miktarlarda renk oluşturucu ve renk geliştirici uygun çözücüde çözünerek farklı niteliklerde sistemler hazırlanabilmektedir. Sistemdeki çözücünün görevi renk oluşturucu ile renk geliştirici arasındaki etkileşim için uygun ortam yaratmaktır. Sistem soğuk iken, sıcaklık çözücünün katılma noktasının altında iken, çözücü katı haldedir ve renk oluşturucu ve renk geliştirici arasında güçlü etkileşime yol açacak ortam oluşturulmuştur. Bu durum sistemin renkli olmasını sağlamaktadır. 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. Çözücünün erime noktası rengin oluştuğu/açıldığı sıcaklığı kontrol etmekte ve genellikle aktivasyon sıcaklığı olarak tanımlanmaktadır (Crano ve Guglielmetti, 2002; İbrahim, 2012; Chowdhury vd., 2014). Termokromik sistemin bileşeni olan çözücünün diğer işlevi de faz değiştiren madde olarak gizli ısı enerjisi depolama ve yayma ve sıcaklık değişimine bağlı olarak ısıtma, serinletme ve sıcaklık düzenlemesidir. Termokromik sistemin çözücü bileşeni olan yağ alkolü (1-tetradekanol) sıcaklık değişimine bağlı olarak katı-sıvı faz değişimi yapmaktadır.

Bu çalışmada, yağ alkolü esaslı FDM ve termokromik sistem (TS)/pigment (TP) içeren mikrokapsüllerin % 100 pamuk ve % 100 katyonik polyester ştapel ipliklere boyama prosesi ile aplikasyonuna odaklanılmıştır. Çalışmasının amacı, iplik boyaması sırasında mikrokapsül aplikasyonuna olanak sunacak prosesler geliştirerek faz değiştiren madde ve termokromik boyarmadde içerikli kısa ştapel iplik üretimi yapabilmektir. Tez çalışması sonucunda standart özellikte bir ipliğin boyama prosesi sonunda müşterilerin farklı beklentilerini karşılayabilecek nitelikte katma değerli bir ürüne dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Çalışmada çektirme yöntemi ile aplikasyona olanak sunacak duvar yapıda geliştirilmiş mikrokapsüller, pamuk ve katyonik polyester ipliklerine boyama aşamasında ve boyama sonrası ard apre işlemi sırasında çektirilecek şekilde proses koşulları araştırılmıştır. Mevcut araştırmalar ve endüstriyel uygulamalar incelendiğinde mikrokapsüllerin kumaşlara genellikle yüksek aplikasyon verimliliği nedeniyle emdirme metodu ile applike edildiği görülmektedir. Çektirme metodu ile mikrokapsüllerin kumaşlara aplikasyonu ile ilgili çalışmalarda farklı içerikli mikrokapsüllerin çektirme ile iplik veya kumaşlara aplikasyonunun mümkün olacağı ancak bunun için mikrokapsül duvar yapısının liflere aifinitesi olacak şekilde geliştirilmesi gerekliliği ortaya konulmuştur. Ayrıca, özellikle termokromik mikrokapsüller gibi yapıya renk efekti vermesi istenilen mikrokapsüllerin lifli yapıya homojen dağıtılabilmesi için hem lifli yapının hem de flottenin hareketli olması itibari ile çektirme metodu ile aplikasyonunun daha faydalı olacağı belirtilmektedir. Vurgulanan önemli bir husus da emdirme metodu ile aplikasyonda mikrokapsüllerin liflere kalıcı bağlanmasını sağlamak için kullanılan binder (reçine) maddelerinin kumaşların tutum ve geçirgenlik gibi özelliklerini olumsuz yönde etkilemesidir. Devan Chemicals'a ait mikrokapsülleri diğer mikrokapsül örneklerinden ayıran mikrokapsül duvar yapısının bağlayıcı madde olmadan doğrudan life bağlanmayı sağlayan reaktif gruplara sahip olmasıdır. Bu mikrokapsüllerin iç duvarının melamin veya üre formaldehit, dış duvarının epoksi, karboksilik asit vb gruplar içeren polimerlerden oluşabileceği ve bu şekilde hem life afinite gösterecekleri hem de life iyonik veya kovalent bağlanma yapabilecekleri ifade edilmiştir (Patent, EP 1871948 A2). Bu patent referans alınarak bu çalışmada, epoksi grubu içeren polimer duvar yapısı ile

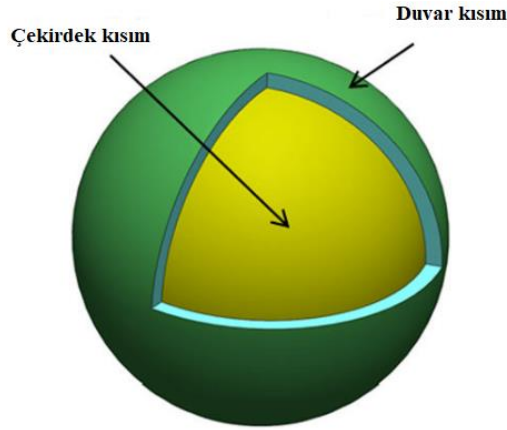
mikrokapsüllenmiş FDM ve termokromik sistemler pamuk ve polyester ipliklere çektirme metodu ile uygulanmıştır.

Mikrokapsül içerikli iplik üretimi ile ilgili olarak, yapay iplik üretim prosesinde iplik kesitine mikrokapsül yerleştirilmesi ticari üretimlerde de kullanılan bir yöntemdir. Mikrokapsül katkılı iplikler bahsedilen yapay iplikler ile sınırlı olup, doğal elyaflardan mamul ştapel ipliklere mikrokapsül uygulanması sonucu geliştirilmiş ticari bir ürün örneği ulusal ve uluslararası pazarda mevcut değildir. Bu durumun en önemli nedeni geliştirilen mikrokapsül yapılarının çoğunun çektirme metodu ile lif tarafından verimli şekilde alınmasına olanak sunacak duvar yapısına sahip olmaması ve kumaşa aplikasyon açısından emdirme metodunun verimli bir metot olmasıdır. Ancak emdirme metodu ile kumaşa mikrokapsül aplikasyonu da kullanılan fazla miktardaki binder nedeniyle kumaş tutumunun, geçirgenlik ve mukavemet özelliklerinin önemli derece zayıflaması ve flotteye ilave edilen fazla miktardaki mikrokapsülün kumaşa aktarılamaması gibi ciddi dezavantajları da mevcuttur. Tüm bu hususlar değerlendirilerek bu çalışmada, ştapel doğal veya yapay elyaftan mamul ipliklere ilave bir proses gerektirmeden mikrokapsül aplikasyonunun gerçekleştirilmesi için boyama prosesi geliştirilmesi amaçlanmıştır.

1.1. Mikrokapsülasyon Teknoloji ve Mikrokapsül

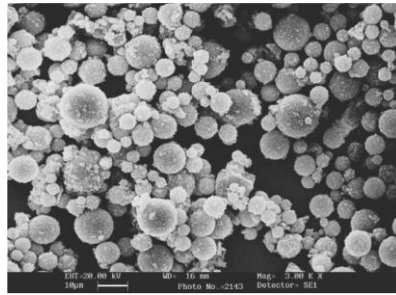
Mikrokapsülasyon katı, sıvı ya da gaz formundaki malzemenin mikro boyutlu olarak inert kabuk içerisinde kapsüllenmesidir. Mikrokapsülasyon prosesi sonucu elde edilen ürün mikrokapsül olarak tanımlanmaktadır. Mikrokapsüllerin parçacık çapları 1-1000 µm aralığında değişim göstermektedir ve ideal geometrileri küreseldir. İçerdikleri çekirdek (öz) madde katı veya sıvı fazda olabildiği gibi çekirdek maddeyi çevreleyen duvar (kabuk ya da kılıf) madde, iç faz ile reaksiyona girmeyen organik, inorganik veya hibrit bir malzemedir oluşabilir. Herhangi bir madde, çevresel etkenlerden korumak ve dış etkenlere karşı izole etmek, kontrollü salım, uzun süreli kullanım gibi farklı amaçlar için mikrokapsüllenebilmektedir (Ghosh, 2006). Mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutu, parçacık boyut dağılımı, çekirdek madde türü ve özellikleri, kabuk madde

yapı ve özellikleri, geçirgenliği ve geometrik şekli gibi özellikleri karakteristik özelliklerini ortaya koyar (Övez, 1992).



Şekil 1.1. Mikrokapsül yapısı (Bakry vd., 2016)

Uygulama alanına göre boyarmadde, monomer, güç tutuşur, anti-bakteriyel, faz değiştiren maddeler ve kromik madde gibi birçok çekirdek madde farklı yöntemler ile farklı duvar yapılar içerisine kapsüllenebilmektedir. Duvar maddesi olarak ise doğal polimerler ya da sentetik polimerler gibi organik maddeler ve inorganik maddeler ile birlikte bunların birleşiminden oluşan hibrit malzemeler kullanılabilmektedir (Ghosh, 2006; Alay, 2010). Şekil 1.2’de küresel morfolojide mikrokapsül oluşumunu gösteren SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 1.2. Mikrokapsül SEM Görüntüsü (Boan, 2005)

Çekirdek madde ile duvar yapısının uyumu mikrokapsülasyon için en önemli etkidir (Alay, 2010). Mikrokapsül üretiminde duvar maddesi seçilirken hangi üretim yönteminin kullanılacağı, çekirdek maddenin ne amaçla kapsülleneceği ve kullanılacak maddenin özellikleri dikkate alınmalıdır (Karagönlü, 2011).

1.1.1. Mikrokapsül morfolojisi

Mikrokapsüllerin yapısı çekirdek (öz) ve duvar (kabuk) maddesine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. İç kısım olarak adlandırılan öz madde tek çekirdekli, çok çekirdekli ve matris yapıda dağılmış olabilmektedir (Şekil 1.3) (Ghosh, 2006). Mikrokapsüllerin duvar yapısı da tek kat bir yapıdan oluşabileceği gibi ilave kaplama yapılarak çok duvarlı yapı olarak da tasarlanabilmektedir. Mikrokapsüllerin morfolojileri ise genellikle üretim yöntemlerine bağlı olarak değişmektedir ve idela geometri küresel parçacıklı yapıdır.



Şekil 1.3. Mikrokapsül morfolojisine ait şematik gösterim (Bakry vd., 2016)

Mikrokapsülasyon teknolojisi ile birlikte sıvı maddelerin katı halde, toksik ve tehlikeli maddelerin güvenli bir şekilde taşınabilmesi ve en önemlisi ürünlerin raf ömürlerinin artırılabilmesi mümkün olmaktadır. Bunun yanı sıra mikrokapsülasyon, farklı özelliklere sahip maddelerin bir arada uyumlu bir şekilde kullanılabilme olanağı da sağlamaktadır (Ghosh, 2006; Erkan, 2008; Alay, 2010).

1.1.2. Mikrokapsül üretim yöntemleri

Mikrokapsül üretim yöntemleri fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1. Mikrokapsül üretim yöntemleri (Genç, 2016)

Kimyasal Yöntemler	Fiziksel Yöntemler	
	Fiziko-Kimyasal	Fiziko-Mekanik
Süspansiyon polimerizasyonu	Kompleks koaservasyon yöntemi	Sprey kurutma yöntemi
Emülsiyon polimerizasyonu	Süper kritik akışkan yöntemi	Santrifüj yöntemi
Dispersiyon polimerizasyonu	Fotoelektrolit çok tabaka yöntemi	Akışkan yatak yöntemi
Ara yüzey polikondenzasyonu polimerizasyonu		Elektrostatik yöntem
İn-sitü polimerizasyonu		Sıcak eriyik yöntemi
		Soğutarak kurutma yöntemi

Literatür çalışmaları incelendiğinde mikrokapsül üretiminde en sık kullanılan yöntemler, fiziko-kimyasal yöntemler arasında yer alan kompleks koaservasyon, kimyasal yöntemler arasında yer alan emülsiyon polimerizasyonu ve in-sitü polimerizasyonu yöntemleridir. Bu tez çalışmasında mikrokapsül üretimi için kullanılan emülsiyon polimerizasyon yöntemi detaylı olarak tanımlanmıştır.

1.1.3. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu yönteminde, monomer ve çekirdek madde yüzey aktif madde (emülgatör) kullanılarak su fazı içerisinde emülsiyonlaştırılmaktadır. Ortama ilave edilen yüzey aktif madde su içinde yağ fazlı çekirdek maddenin küçük damlacıklar halinde dağılmasını sağlamakta yani yani miselleri oluşturmaktadır. Su fazın içerisinde yer alan yağ fazlı monomer damlasından az miktarda monomer ayrılarak su içerisinden misellere nüfuz etmektedir. Suda çözünebilen bir başlatıcı, su fazına ilave edilmekte ve ortam başlatıcının bozunma sıcaklığına kadar ısıtılmaktadır. Başlatıcının ısı etkisinde bozunması sonucu oluşan serbest radikaller monomer molekülü ile temas ettiğinde onu aktifleştirmekte ve aktif monomerik radikalleri oluşturmaktadır. Böylece başlayan polimerizasyon reaksiyonunun devam etmesi sonucunda çekirdek madde etrafında duvar yapıyı oluşturacak polimer molekülü sentezlenmektedir. Ortama ilave edilen çapraz bağlayıcı ile sentezlenen polimer

makromolekülleri kimyasal olarak çapraz bağlanarak duvar yapısının stabil hale gelmesi sağlanmaktadır (Alay, 2010; Özkayalar, 2019).

1.2. Faz Değiştiren Malzemeler

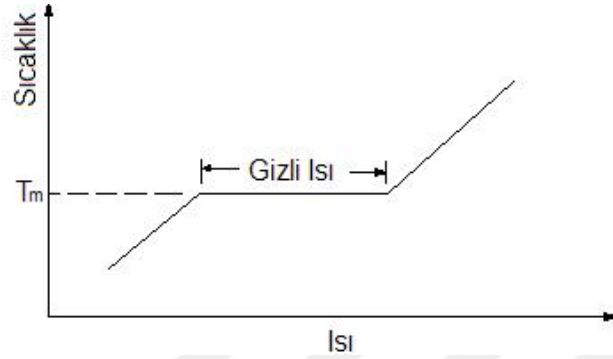
Faz değiştiren malzemeler, belirli sıcaklık aralığında bir fazdan diğer faza geçebilen maddelerdir. Bu maddeler, ortam erime sıcaklıklarının üzerine çıktığında, erime prosesleri boyunca ısı alırken (gizli ısı), tam tersi faz geçişi durumunda depoladıkları bu ısıyı ortama geri verirler (Alay, 2010). FDMler vücudun farklı bölgelerindeki ısı değişimi ve çevresel sıcaklık değişimi ile etkileşime girer ve ortamda bulunan fazla ısıyı yapılarında depo ederler. Sıcaklık düştüğünde ise katılaşma prosesleri boyunca bu ısıyı ortama yayarlar. FDMlerin sıcaklık değişimine bağlı olarak, belirli bir sıcaklık aralığında ısı alış-veriş yapmaları ısı düzenleme (termo-regulating) fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır ve bu maddeler ısı düzenleme etkileri ile bulundukların ortamın sıcaklığının belirli bir sıcaklık aralığında sabit kalmasını sağlarlar (Mondal, 2008). Şekil 1.4'te faz değiştiren malzemelerin ısı depolaması ve ısı yaymasını gösteren şematik bir gösterim verilmiştir.



Şekil 1.4. FDM'lerin ısı depolama-yayma ve ısı düzenleme özelliklerini gösteren şematik gösterim (Karagönlü, 2011)

Dört farklı faz değiştirme söz konusudur. Bunlar; katı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz ve katı-katı faz değiştirme olarak karşımıza çıkmaktadır. Faz değiştirmeyöntemine göre farklı tür ısı depolama özellikli FDM olmasına rağmen tekstilde en sık kullanılan katı-sıvı faz değişim malzemeleridir. Bu sebeple tekstilde ısı depolayıcı

ve ısı düzenleyici tekstil ürünlerinin üretimi denilince genellikle katı-sıvı faz değiştirme özelliğine sahip maddeler akla gelmektedir (Mattila, 2006; Mondal, 2008). Şekil 1.5'te katıdan sıvıya faz değiştiren maddelerin faz değiştirme ısı transfer karakteristiği gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Katı-sıvı FDMlerin katı-sıvı veya sıvı-katı faz değişimi sırasındaki ısı transfer karakteristiği

Faz değişimi, sıcaklık değişimine bağlı olarak, belirli bir sıcaklık aralığında (erime-katılaşma sıcaklığı) sürekli olarak gerçekleşmektedir. FDM'ler bu esnada ısı alışverişini yaparak içinde bulundukları ortamın sıcaklık dalgalanmasının konfor üzerindeki etkisini minimize etmektedir (Alay, 2010). FDM'lerin sıcaklığın dar bir aralıkta sabit kalması üzerindeki etkisi giysilere dinamik ısı düzenleme fonksiyonu ve gelişmiş termal konfor özelliği sunmaktadır.

1.3. Kromizm ve Termokromik Malzemeler

Kromizm renkteki değişimi ifade etmek için kullanılan bir kavramdır. Kromizm özelliği sergileyebilen malzemelere kromik malzemeler adı verilir. Kromik malzemeler, dışardan aldığı uyarıya bağlı olarak rengini tersinir olarak değiştirebilen malzemelerdir. Çevresindeki değişimi başlatan uyaranlara renklerinde tersinir değişim göstererek cevap veren kromik malzemeler, uyaranlarının sıcaklık, ışık, basınç, elektrik akımı vb. olmasına göre termokromik, fotokromik, piezokromik ve elektrokromik malzemeler olarak tanımlanmaktadırlar. Termokromik malzemeler veya boyalar, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak renk değişimi yaparlar. Bu renk değişimi, dar bir sıcaklık aralığında hızlı bir şekilde meydana gelmektedir ve belirgindir (İbrahim, 2012;

Chowdhury, vd., 2014; Crano ve Guglielmetti, 2002). Bu malzemeler sıcaklığa duyarlı uyarı etiketleri, sıcak ve soğuk içecek göstergesi, renk değiştiren görsel etkili tekstiller, kamuflaj özellikli tekstiller, renk değiştiren bardak, mücevher ve otomotiv dış boyası gibi amaçlar için kullanılabilirler. Bu amaçlar için kağıt, tekstil, plastik, metal vb. pek çok malzeme üzerine kaplanabilmektedirler

Termokromik malzemeler, “doğrudan (kendiliğinden) termokromik” ve “dolaylı termokromik” malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır. Doğrudan termokromik malzemelerde renk değişimi sadece ısıya bağlı iken dolaylı termokromik sistemlerde ısı ile değişen çevre rengin değişimine neden olmaktadır. Stereoizomeri, sıvı kristaller ve moleküler yeniden düzenlemeler doğrudan termokromizm örnekleridir. Dolaylı termokromizmde malzemelerin kendileri termokromik değildir. Ancak sıcaklık düşüşü veya yükselmesinin neden olduğu fiziksel ortamlarındaki değişimin sonucu tersinir renk değişimi sergilerler. Genellikle bu sistemlerde termokromizm pH duyarlı boyarmaddelerin varlığından kaynaklanır. Bu boyarmaddelerin kendileri ısıdan etkilenmezler, ancak sistemin pH'ı ısı ile değişmektedir. pH değişimi ise boyarmaddenin renk değişimine neden olmaktadır. Bu sistemlerde, fiziksel ortamdaki değişimin gerçekleşerek kromik etkinin oluşturulması ve mikrokapsülasyonu için belirli oranlarda malzemenin kombinasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, bu tür termokromik malzemeler genellikle kompozit termokromik pigment ya da termokromik sistem olarak tanımlanmaktadır. Tekstil alanında kullanılan termokromik sistemler arasında en önemlileri, renk oluşturucu içeren organik termokromik sistemlerdir (İbrahim, 2012).

Termokromik sistemler veya pigmentler organik ve inorganik termokromik sistemler olarak iki gruba ayrılmaktadır (İbrahim, 2012). İnorganik materyallerin çoğu katı veya çözelti halinde iken termokromik özellik göstermektedir. Buradaki termokromik özellik faz geçişi, ligant geometrisindeki değişim, farklı moleküler yapılar arasındaki denge ve koordinasyon küresindeki çözelti moleküllerinin sayılarındaki değişimler gibi mekanizmalara dayanmaktadır. Bu tür inorganik termokromik sistemler geçiş metalleri veya organometalliklere dayanır. Bu tür termokromik sistemlerin hemen hemen

tamamı doğrudan (doğası gereği) termokromik sistemdir ve renk değişimleri sadece ısı değişimine bağlıdır. Bu tür malzemelerin tekstil materyallerine uygulanmasında bazı sakıncalar mevcuttur. Yüksek sıcaklıkta ve çözelti halinde termokromik özellik gösteriyor olmaları ve renk değişiminin her zaman tersinir olmaması bu sakıncalardan bazılarıdır. Tekstil uygulamaları için termokromik sistemlerin ortam sıcaklığında veya vücut sıcaklığına yakın sıcaklıklarda tersinir renk değişimi sergilemeleri gerekmektedir (İbrahim, 2012). Organik termokromik sistemler hem kendiliğinden (doğrudan) hem de dolaylı termokromik sistemler olabilirler ve en yaygın kullanılan sistemlerdir. Bu termokromik sistemler ile elde edilen termokromik renk değişimi net bir şekilde gözle görülebilir ve sıcaklığın kontrol edilmesi kolaydır (İbrahim, 2012; Chowdhury vd., 2014).

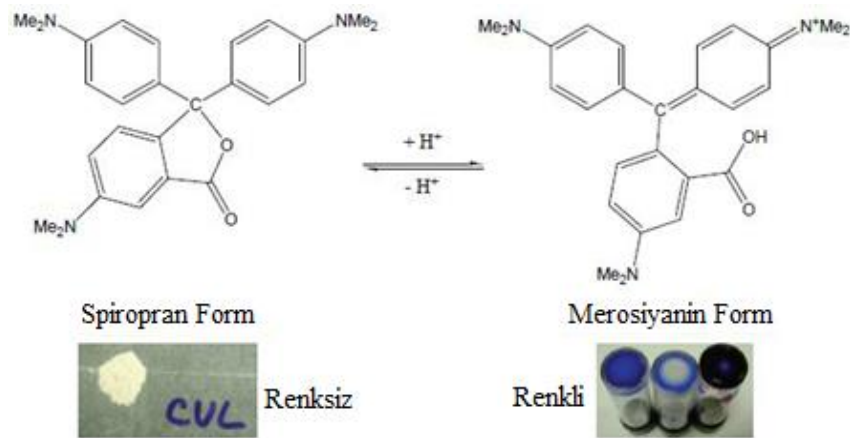
1.3.1. Üç bileşenli termokromik sistemler (dolaylı termokromik sistemler)

Dolaylı termokromik sistemlerde kromofor (renk veren madde), sıcaklık değişimi sonucu çevresinde meydana gelen değişimlere tepki göstermektedir. Bu sistemlerde kullanılan renklendiriciler kendi kendilerine termokromik değildir, fakat sıcaklık arttığında ya da azaldığında meydana gelen fiziksel çevredeki farklılıklardan dolayı kromik davranışlar göstermektedir (Crano ve Guglielmetti, 2002, İbrahim, 2012). Bu sistemde kullanılan kromoforlar pH duyarlı, asidokromik ya da iyonokromik sınıfına ait boyalardır. Sıcaklık arttığı zaman renk oluşturuvcu olan boyarmaddeyi içeren sistemin pH'ı değişmektedir. pH duyarlı birçok kromoforun hazır bir şekilde sentezlendiği ve geniş bir renk yelpazesi oluşturmak için modifiye edilebildiği bilinmektedir (Crano ve Guglielmetti, 2002; İbrahim, 2012). Dolaylı sistemler normalde tekstil ürünlerinin kullanım ömrü boyunca karşılaştıkları sıcaklık aralığı ile uyumlu bir ortam sıcaklığında çalışmaktadırlar. Bu sistemlerde istenilen veya gerekli olan sıcaklıklarda renk değişimi yapabilecek şekilde modifikasyonlar mümkün olmaktadır. Bu özellikleri itibari ile de doğası gereği termokromik sistemlerin aksine tekstil alanında daha fazla potansiyele sahiptirler (İbrahim, 2012).

Dolaylı termokromik sistemler, renk oluşturucu (pH duyarlı bir boya), renk geliştirici (proton verici veya elektron alıcı) ve uçucu olmayan hidrofobik bir çözücü olmak üzere üç bileşenden oluşmaktadır. Sistem katı formda iken renklidir, ancak sıcaklık yükseldikçe rengini kaybeder. Sıcaklık düştüğünde ise tekrar renkli hale gelir. Sistemin bir bileşeni olan renk oluşturucu pH duyarlı bileşik olup, renksizden renkliye dönmek için proton alır. Sistemi oluşturan renk geliştirici, renk oluşturucunun renkli olması için gerekli protonun kaynağıdır. Farklı miktarlarda renk oluşturucu ve renk geliştirici uygun çözücüde çözünerek farklı niteliklerde sistemler hazırlanabilmektedir. Sistemdeki çözücünün görevi renk oluşturucu ile renk geliştirici arasındaki etkileşim için uygun ortam yaratmaktır. Sistem soğuk iken, sıcaklık çözücünün katılaşma noktasının altında iken, çözücü katı haldedir ve renk oluşturucu ve renk geliştirici arasında güçlü etkileşime yol açacak ortam oluşturulmuştur. Bu durum sistemin renkli olmasını sağlamaktadır. 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. Çözücünün erime noktası rengin oluştuğu/açıldığı sıcaklığı kontrol etmekte ve genellikle aktivasyon sıcaklığı olarak tanımlanmaktadır (Crano ve Guglielmetti, 2002; İbrahim, 2012; Chowdhury vd., 2014). Sıcaklıktaki birkaç derece değişim ile rengin değişmesi, çözücü seçimi ile renk değiştirme sıcaklığının değiştirilebilmesi ve geniş bir renk yelpazesi elde edilebiliyor olması termokromik sistemlerin avantajlarından (Crano ve Guglielmetti, 2002). Normalde renk değişimi sıcaklık arttığında renkliden renksiz dönmeye şeklinde dir.

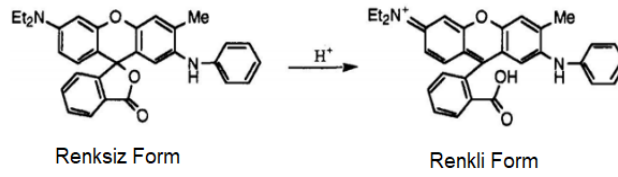
Sistemde kullanılan renk oluşturucu genellikle leyko bir boyadır (Bourque, 2014). pH duyarlı boyalardan genellikle leyko boyalar ya da renk oluşturucular olarak bahsedilmektedir (Crano ve Guglielmetti, 2002). Organik termokromik sistemlerde kullanılan renk oluşturucular N-asil leykometilen blue türevleri, fluoran boyalar, diarilftalid bileşenler, difenilmetan bileşenler ya da spiropiran bileşenlerdir. En sık kullanılanlar kristal violet lakton analogları (diarilftalid bileşenler) ve fluoran boyalardır (Crano ve Guglielmetti, 2002; İbrahim, 2012). Bu bileşikler kapalı halka formunda olduklarında renksizdirler, halka yapısı

açıldığında renkli hale gelirler. pH duyarlı boyalarda renk oluşturunun halka yapısının açılması, yapının hidrojen iyonları (asitler) ya da hidroksil iyonların (bazlar) varlığında yapısal modifikasyonları ile sağlanmaktadır. Termokromik sistemlerde boyanın renkli formunu oluşturmak için asidik veya bazik renk geliştiriciler kullanılmaktadır. Örneğin açık halka yapısı, fenolik bir bileşik gibi zayıf asidik geliştirici kullanılarak gerçekleştirilen protonasyon (H^+ eklenerek konjuge asidin oluşturulması) ile sağlanabilir (İbrahim, 2012; Bourque, 2014). Zayıf asit geliştirici ile protonasyon sonucu renksiz laktonun halka açılımı renkli formu vermektedir. Renk geliştirici olarak birçok bileşenin kullanımı mümkün iken özellikle fenoller ön plana çıkmış olup, en önemli ticari fenol bileşiği ise Bisfenol A'dır. Çünkü yüksek kontrast değişimlerini ve parlak renkleri oluşturmaktadır (Crano ve Guglielmetti, 2002). Şekil 1.6'da kristal viyole lakton (CVL)'nın renksiz spiropiran formu ve renkli merosiyanin formu verilmiştir. Spiropiran (SP) form olarak bahsedilen kristal violet lakton (CVL)'un kapalı halka formu spiro merkez olarak isimlendirilen merkezi bir sp^3 karbon atomunun varlığından dolayı renksizdir. Bu kapalı halka formunda CVL'daki birleşme uzunluğunu sınırlamaktadır. Asidik bir bileşen ile leyko CVL'un reaksiyonu lakton halkasının açılmasına neden olmakta ve merkezi bir sp^2 melezlenmiş/hibritlenmiş karbon atomunu içeren açık halka formunu üretmektedir (Bourque, 2014).



Şekil 1.6. CVL'nun renksiz spiropiran formu ve renkli merosiyanin formu (sağdaki) (Bourque, 2014).

Şekil 1.7.'de ise fluoran leyko boya örneğinin (2'-anilino-6'-diethylamino-3'-methylfluoran) proton alarak renk oluşturma reaksiyonu verilmiştir. Renksiz olan fluoran bileşiğinin yapısındaki elektron verici grup asit bileşiği ile reaksiyona girerek lakton halkasının açılmasını ve konjuge çift bağın uzatılmasını sağlayarak floran bileşiğin renkli olmasını sağlar. Fluoran türü renk oluşturunca bileşiklerde üç bileşenli termokromik sistemler oluşturularak belirli sıcaklıklarda tersinir renk değişimi özelliği sunabilmektedirler.



Şekil 1.7. Fluoran leyko boya örneğinin (2'-anilino-6'-diethylamino-3'-methylfluoran) renk oluşturma reaksiyonu (Hatano, 2002)

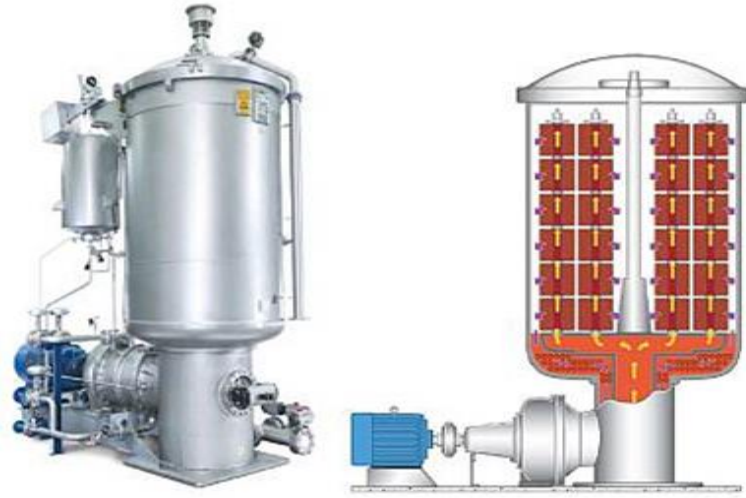
Termokromik sistemlerde renk oluşturunca ve renk geliştiricinin etkileşimi için ortam oluşturmak ve tersinir renk değişimini mümkün hale getirmek için organik hidrofobik çözücüler kullanılmaktadır. Çözücü olarak genellikle alkoller, hidrokarbonlar, esterler, eterler, ketonlar, yağ asitleri, amidleri, asit amidler, tiyoller, sülfidler ve disülfidler kullanılır. Genellikle düşük konsantrasyonda yüksek verimliliklerinden dolayı çözücü olarak alifatik çözücüler tercih edilmektedir. İçerisinde renk oluşturunca ve renk geliştiricinin çözündüğü çözücü katı halde iken, renk oluşturunca ve renk geliştirici etkileşim halinde bulunur ve termokromik sistem renklenir. Buna karşın çözücü eridiğinde renk oluşturunca ve geliştirici arasındaki etkileşim sonlanır ve sistem renksiz hale gelir. Bu renkliden renksiz değişim sıcaklığa bağlı olarak tersinir olarak gerçekleşir ve çözücünün erime sıcaklığı sistemin renk değiştirme sıcaklığını belirler

1.4. Çektirme Yöntemi ile Bobin Boyama

En yaygın iplik boyama metodudur ve ekonomik bir yöntemdir. İplikler öncelikle elyaf türüne bağlı olarak özel patronlara belirli çap ve yoğunlukta sarılır. Bobin boyamada, en önemli kısım boya kazanına girmeden önce boya koniğine

aktarılabak olan ipliklerin sarım yapısıdır. Bobin sarımının her kısımda aynı sıklıkta olması ve sarım büyüklüklerinin eşit olması çok önemlidir. Aynı zamanda kullanılan elyaf cinsininde şişme ve çekme özelliklerinin iyi bilinmesi ve sarım büyüklükleri belirlenirken göz önünde bulundurulması gerekir. Örneğin; pamuk iplikleri gevşek bir gerilimle sarılırken, viskon iplikleri boyama sırasında yaş işlemlerden dolayı çok daha fazla şişme gösterdiğinden çok daha gevşek sarılır.

Bobin boyama makinasının çalışması, iğler üzerine yerleştirilen yumuşak sarımlı bobinlerin, hazırlanan flottenin pompalar vasıtasıyla bobinin içinden dışına ve dışından içine doğru yönlendirilmesi prensibine dayanmaktadır. Kısacası bobin hareketsizken, flotte hareketlidir. Boyama sırasında akış ölçümünün yapılması yani bir kg iplikte dakikada geçen flotte miktarının ölçülmesi gerekmektedir. En önemli avantajı flotte oranı düşük ve boyama verimliliğinin yüksek olmasıdır. Şekil 1.8’de bobin boyama makinası verilmiştir.



Şekil 1.8. Bobin boyama makinasına ait görüntüler (Dikey Kazan)

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Mevcut araştırmalar ve endüstriyel uygulamalar incelendiğinde mikrokapsüllerin kumaşlara genellikle yüksek aplikasyon verimliliği nedeniyle emdirme metodu ile applike edildiği görölmektedir. Çektirme metodu ile mikrokapsüllerin kumaşlara aplikasyonu ile ilgili çalışmalarda farklı içerikli mikrokapsüllerin çektirme ile iplik veya kumaşlara aplikasyonunun mümkün olacağı ancak bunun için mikrokapsül duvar yapısının liflere aifinitesi olacak şekilde geliştirilmesi gerekliliği ortaya konulmuştur. Ayrıca, özellikle termokromik mikrokapsüller gibi yapıya renk efekti vermesi istenilen mikrokapsüllerin lifli yapıya homojen dağıtılabilmesi için hem lifli yapının hem de flottenin hareketli olması itibari ile çektirme metodu ile aplikasyonunun daha faydalı olacağı belirtilmektedir. Vurgulanan önemli bir husus da emdirme metodu ile aplikasyonda mikrokapsüllerin liflere kalıcı bağlanmasını sağlamak için kullanılan binder (reçine) maddelerinin kumaşların tutum ve geçirgenlik gibi özelliklerini olumsuz yönde etkilemesidir. Devan Chemicals firmasına ait mikrokapsülleri diğer ticari mikrokapsül örneklerinden ayıran özellik, mikrokapsül duvar yapısının bağlayıcı madde olmadan doğrudan life bağlanmayı sağlayan reaktif gruplara sahip olmasıdır. Bu mikrokapsüllerin iç duvarı melamin veya üre formaldehit, dış duvarının epoksi, karboksilik asit vb gruplar içeren polimerlerden oluşabileceği ve bu şekilde hem life afinite gösterecekleri hem de life iyonik veya kovalent bağlanma yapabilecekleri ifade edilmiştir (Patent, EP 1871948 A2). Bu bilgi dikkate alınarak bu tez çalışmasında duvar yapısında epoksi grubu olan mikrokapsüller üretilmiş ve mevcut epoksi grubu nedeniyle mikrokapsüllerin lif moleküllerine karşı afinite sergilemesi öngörölmüştür.

Bu bölümde farklı tür ekten maddeler içeren mikrokapsüllerin çektirme metoto kullanılarak tekstil yapılarına aplikasyonu konulu araştırmalara ait bilgilere yer verilmiştir.

Monllor (2007), koku maddesi olarak nane yağı içeren melamin formaldehit duvarlı mikrokapsülleri pamuklu kumaşa emdirme ve çektirme metotlarını kullanarak applike ettikleri çalışmalarında emdirme metodunun verimliliğinin

daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Aydın ve arkadaşları (2011), koku maddesi içeren poliüretan duvarlı ticari mikrokapsülleri el örgüsü akrilik ipliklere emdirme ve çektirme metodu ile uygulanmış ve aplikasyon yöntemlerini verimlilik ve maliyet açısından kıyaslamışlardır. Çalışma neticesinde emdirme metodunun hem mikrokapsül aplikasyon verimliliği hem de maliyet açısından daha avantajlı bir metot olduğu belirtilmiştir. Bonet ve arkadaşları (2012) lavanta kokusu içeren melamin formaldehit duvarlı mikrokapsülleri % 100 pamuklu kumaşa akrilik binder eşliğinde emdirme ve çektirme metotları ile uygulanmıştır. Çektirme metodu ile aplikasyonda mikrokapsül konsantrasyonu ve aplikasyon sıcaklık koşullarının aplikasyon verimliliğine etkisini araştırmışlardır. Çalışma neticesinde aynı konsantrasyonda mikrokapsül aplikasyonunda emdirme metodunun çektirme metoduna göre daha verimli olduğu, çektirme metodu ile aplikasyonda 60 °C sıcaklığın en efektif sıcaklık olduğu belirtilmiş. Ayrıca, artan sıcaklığın lif yüzeyine daha fazla mikrokapsül tutunmasına olanak sağladığı ancak sıcaklık 60°C'nin üzerinde olduğunda, bu etkinin önemli ölçüde değişmediği, bu nedenle, mikrokapsüllerle çalışırken sıcaklık uygulamalarının mümkün olduğunca düşük tutulması gerektiği; aksi takdirde aktif maddenin zarar görebileceği belirtilmiştir. Bonet ve arkadaşları (2015) mikrokapsüllerin emdirme ve çektirme metodu ile uygulayarak iki metodun performansını kıyasladıkları diğer bir çalışmalarında, işlem verimliliği açısından mikrokapsüllerin aplikasyonu için en iyi yöntemin emdirme yöntemi olduğunu açıklamışlardır. Ayrıca, emdirme metodu ile aplikasyonda aplikasyon banyosuna daha az kimyasal madde ilavesinin yeterli olacağı, ancak çektirme banyosunu tekrar kullanarak banyodaki mikrokapsüllerin atık olarak bırakılmadan önce tekrar kumaşa çektirilebileceğini belirtmişlerdir.

Tözüm ve arkadaşları (2021a) Poli(metil metakrilat-ko-metakrilik asit) P(MMA-ko-MAA) duvarlı, çekirdek madde olarak üç bileşenli termokromik sistem içeren mikrokapsülleri emülsiyon polimerizasyonu metodu ile üretilen pamuk ve yün kumaşlara çektirme metodu ile aplikasyon etmişlerdir. Çalışmada kullanılan üç bileşenli termokromik sistem, çözücü olarak 1-tetradekanol (TD), löyko boyası olarak kristal viyole lakton (CVL) ve renk geliştirici olarak fenolftaleinden (PP) oluşmaktadır. Çalışmada yüksek kapasitede gizli ısı enerjisi depolayı yayabilen,

ısı regölasyon özellikli, sıcaklık değışimi ile mavi renkten renksiz tersinir renk değışimi yapabilen termokromik özellikte pamuk ve yün kumaşlar üretilmiştir. Tözüm ve arkadaşları, Poli(metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat) P(MMA-ko-GMA) duvarlı ve aynı termokromik sistem çekirdekli mikrokapsülleri hem emdirme (Tözüm vd., 2020) hem de çekirme (Tözüm vd., 2021) metodları ile pamuklu kumaşlara aplike ettikleri çalışmalarında, mikrokapsül duvar polimer yapısında mevcut glisidil metakrilat komonomerinin epoksi gruplarının varlığının mikrokapsüllerin selüloz liflerine karşı afitine sergilemesine olanak sağladığını belirtmişlerdir. Aynı mikrokapsüller pamuk kumaşa emdirme metodu ile aplike edildiğinde sıcaklık değışimine bağı olarak gerçekleşen tersinir renk değışimi sırasında ölçülen toplam renk farkı değeri çekirme metodu ile aplikasyon sonucu daha yüksek olarak belirlenmiştir. ΔE değeri emdirme metodu ile aplike edilen pamuk kumaş için 9 iken çekirme metodu ile aynı kapsül aplike edilmiş pamuk kumaş için 34.38 olarak ölçülmüştür. Araştırmacılar aynı çalışmada (Tözüm vd., 2021), pamuklu kumaşa ilave olarak yün kumaşa da aynı kapsülleri çekirme metodu ile aplike ettiklerinde yünlü kumaşlarda ısı depolama kapasitesinin daha yüksek olduğunu, ancak kumaşlarda elde edilen termokromik renk değışimi sırasındaki toplam renk farkı değerin kumaş türünden ziyade mikrokapsüllerin içediğı çekirdek madde bileşeni ile ilişkili olduğunu belirlemişlerdir.

Öner ve arkadaşları (2019), çekirdek malzeme olarak faz değışirme malzemesi olan oktadekan ve organik Hindistan cevizi yağı karışımı içeren melamin formaldehit duvarlı mikrokapsülleri %98 pamuk ve %2 elastan bileşimli streç denim kumaşa farklı konsantrasyonlarda çekirme yöntemi kullanılarak uygulanmışlardır. Çalışma sonucunda, kumaşların, 25.2-25.5 °C pik sıcaklıklarda 0.7-0.8 J/g kapasitede gizli depolama kapasitesine sahip oldukları belirlenmiştir.

Çekirme metodu ile tekstil yüzeylerine mikrokapsül aplikasyonu ile ilgili patentler incelendiğinde aşağıda özetleri verilen patentlere ulaşılmıştır.

Okamoto (1994) tarafında buluşu yapılan patent, termokromik sistem içeren; mikrokapsüllerin doğal ve rejenere selülozik lifli materyallere (diğer doğal ve

yapay lifler ile karışımlarda dahil) çektirme prosesine göre uygulanması ile ilgilidir. Selülozik malzemelere, mikrokapsüllenmiş termokromik sistem, katyonik ve non-iyonik yüzey aktif maddeler ve çektirme geliştirici ajan içeren, sıcaklığı 90 °C'den düşük, pH'ı 7'den fazla olmayan bir banyoda çektirme metodu ile mikrokapsül aplikasyonu ve sıcaklık duyarlı lifli yapıda selülozik malzemelerin çektirilmesi için proses koşulları belirtilmiştir.

Gomes ve arkadaşlarının buluşçu olarak yer aldığı patentte (2013), reaktif duvarlı mikrokapsüllerin liflere kimyasal bağlanması araştırılmıştır. Bağlayıcı madde kullanımına gerek kalmadan mikrokapsüllerin liflere bağlanmasını sağlayacak şekilde, ard bir işlem ile mikrokapsül duvar yapısının glisidil metakrilat, akrilik asit, gibi maddeler ile reaktif hale getirilebileceği belirtilmiştir. FDM ve kontrollü salım yapılabilecek antibakteriyel, uçucu yağ, hoş koku vb pek çok tür etken maddeyi içerebilecek mikrokapsüllerin emdirme ve püskürtme metotları ile aplikasyon ve ardından yapılacak termofiksaj işlemine uygun oldukları gibi çektirme metodu ile de tekstillere applike edilebilecekleri belirtilmiştir. Çektirme metodu ile applike edilecek mikrokapsüllerin duvar yapılarının liflerdeki fonksiyonel gruplar ile zıt yüklü olacak şekilde modifiye edilmesi önerilmiştir.

Bu çalışmada, gizli ısı enerjisi depolayabilen ve tersinir renk değişim yapabilen termokromik pamuk ve polyester kesikli iplik üretimi amaçlanmıştır. Faz değiştiren madde (FDM) katı-sıvı değiştirme prosesi boyunca bulunduğu ortamın sıcaklığı belirli bir aralıkta yükseldiğinde gizli ısı absorlayarak, sıcaklık düştüğünde ise bu enerjiyi açığa çıkartarak ortamın ısı dengesinin korunmasına yardımcı olmaktadır. Tekstil sektöründe özellikle organik parafin faz değiştiren maddeler önem kazanmıştır ve mikrokapsüllenmiş parafin örnekleri de ticari olarak mevcuttur. Bunlar arasında Rudolf Duraner firmasına ait Ruco-Therm PCM-28 ve Devan Chemicals firmasına ait Thermic olarak tanımlanmış mikrokapsüller sayılabilir. Bu mikrokapsül örneklerinde FDM olarak n-oktadekan (parafin) kullanılmıştır. Bu çalışmada ise FDM olarak parafinlere göre daha ucuz olan yağ alkollerini kullanılacaktır.

Özetle, tekstil yapılarına mikrokapsül uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar ve endüstriyel uygulamalar incelendiğinde genel olarak kumaş halindeki materyale emdirme, çektirme ve kaplama gibi yöntemler ile mikrokapsül aplikasyonu gerçekleştirildiği görülmektedir. Ticari olarak mevcut mikrokapsüller incelendiğinde, hoş koku, FDM, antimikrobiyal vb çeşitli aktif maddelerin tekstil materyallerine uygulanmak için mikrokapsüllendikleri görülmektedir. Bu mikrokapsüllerin tekstil uygulaması için üretici firmalar tarafından genellikle emdirme metodu, nadiren de çektirme metodunun önerildiği görülmektedir. Mikrokapsül içerikli iplik üretimi ile ilgili olarak, yapay iplik üretimi prosesinde iplik kesitine mikrokapsül yerleştirilmesi de ticari olarak kullanılan bir yöntemdir. Mikrokapsül katkılı iplikler bahsedilen yapay iplikler ile sınırlı olup, doğal elyaflardan mamul ştapel ipliklere mikrokapsül uygulanması sonucu geliştirilmiş ticari bir ürün örneği ulusal ve uluslararası pazarda mevcut değildir. Bu durumun en önemli nedeni geliştirilen mikrokapsül yapılarının çoğunun çektirme metodu ile lif tarafından verimli şekilde alınmasına olanak sunacak duvar yapısına sahip olmaması ve kumaşa aplikasyon açısından emdirme metodunun verimli bir metot olmasıdır. Ancak emdirme metodu ile kumaşa mikrokapsül aplikasyonu da kullanılan fazla miktardaki binder nedeniyle kumaş tutumunun, geçirgenlik ve mukavemet özelliklerinin önemli derece zayıflaması ve flotteye ilave edilen fazla miktardaki mikrokapsülün kumaşa aktarılamaması gibi ciddi dezavantajları da mevcuttur. Tüm bu hususlar değerlendirildiğinde, ştapel doğal veya yapay elyaftan mamul ipliklere ilave bir proses gerektirmeden ve iplik tutumunu olumsuz yönde etkilemeden mikrokapsül aplikasyonunun gerçekleştirilmesi için proses geliştirilmesi bu konuda önemli bir gelişme sağlayacaktır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, iplik boyama aşamasında mikrokapsül uygulaması ile standart bir ipliğin boyama prosesi sonunda müşterilerin beklentilerini karşılayabilecek nitelikte katma değerli bir ipliğe dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, ipliklere gizli ısı enerjisi depolama/yayma ve termokromik özellik kazandırılmasına odaklanılmıştır. Bu kapsamda, faz değişim malzemesi (FDM) ve üç bileşenli termokromik sistemlerin emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile mikrokapsülasyonu ve elde edilen mikrokapsüllerin bobin boyama prosesi sırasında veya sonrasında %100 pamuk ve %100 polyester ipliklere çektirme yöntemi ile uygulaması için uygun proses koşullarının belirlenmesi hedeflenmiştir.

Mikrokapsül uygulama sonrasında ipliklerin yapısında mikrokapsül varlığı ve dağılımı yanında ipliklerin termal özellikleri, renk haslıkları ve temel iplik performans özelliklerindeki değişimler de araştırılmıştır. Araştırma yapılırken proses sırasında değişken parametreler belirlenmiş ve bunların boyama sırasında ve sonrasındaki etkileri incelenmiştir. Çalışma genelinde aşağıda verilen faktörlerin çalışma parametrelerine etkisi incelenmiştir.

- pH etkisi
- Katyonizasyon
- Boyama süresi
- Boyama sıcaklığı

Çalışmada bu değişkenlerin;

- CIELab değerler
- Yıkamaya karşı renk haslığı
- Tere (asidik-bazik) karşı renk haslığı
- Su haslığı
- Sürtünmeye karşı renk haslığı
- İplik düzgünsüzlük değerler
- İplik mukavemet değerlerine etkisi araştırılacaktır.

3.1. Materyaller

Çalışmada, Ne 20/1 numara %100 pamuk iplikleri ve Ne 18/1 numara %100 kesikli PES iplikleri kullanılmıştır. Kullanılan ipliklerin özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan iplik özellikleri

Teknik Özellikler	İplik-1	İplik-2
Hammadde	Pamuk	PES
İplik No	Ne 20/1	Ne 18/1
Büküm (T/M)	598	688

Çalışma sırasında hem pamuk hem de polyester iplikleri aynı lot’a ait ipliklerden seçilmiştir.

Pamuk ipliklerin ön terbiye proseslerinde kullanılan ıslatıcı sıvı-katı yüzey arasındaki gerilimi azaltır ve sıvının iplik yüzeyinde yayılmasını sağlar. Sıvının lif içine girmesi sağlanarak lif içinde kalmış havanın dışarı atılmasını sağlar. Bobin boyama sırasında pamuk ipliklerine hidrofilite sağlamak amacı ile kullanılmıştır. Kullanılan flotte miktarına bağlı olarak 1 g/l konsantrasyonda kullanılmış ve nötr pH ortamında ilave edilmiştir.

Boyama sırasında yumuşak (Ozmos) su kullanılmakta birlikte banyo içerisine iyon tutucu ilave edilmiştir. İyon tutucunun görevi, bobin boyama sırasında boya kazanı içerisinde ve kullanılan sudaki iyonları tutmaktır.

Binder, pamuk ve polyester boyamalarında mikrokapsüllerin tutunmasını sağlamak amacı ile kullanılmıştır.

Boyama öncesi ipliklere katyonik özellik kazandırarak iplik tarafından mikrokapsül alımının artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla katyonikleştirici (REWİN FSN, CHT) kullanılmış, katyonikleştirme işlemi hem asidik hem de bazik pH’ta aplike edilerek uygun proses şartları belirlenmiştir.

Mamül üzerinde kalan yağ, pektin ve mum gibi maddeleri uzaklaştırmak, banyo pH değerini bazik ayarlamak ve ağartmayı desteklemek için boya banyosuna sodyum hidroksit (NaOH) ilave edilmiştir.

H₂O₂ (hidrojen peroksit), yüksek beyazlık derecesini artırmak ve iyi bir hidrofilite sağlamak amacı ile boyama öncesi yardımcı madde olarak kullanılmıştır. H₂O₂'nin parçalanmasını azaltmak ve sonuç olarak elyafın zarar görmesini engellemek için stabilizatör kullanılmıştır. Antiperoksit, ağartma sonrası banyo içerisinde ve mamül üzerindeki H₂O₂'nin giderilmesini sağlamak için kullanılmıştır.

Pamuk ipliklerin boyanması sırasında kullanılan maddeler:

Tuz (NaCl); boyama sırasında daha fazla boyanın lif tarafından alınmasını sağlar. Egalizatör, kullanılan boyarmaddenin iplik yapısında homojen dağılmasını sağlamak amacı ile kullanılır. Soda (NaHCO₃), renk derinliğini sağlamak ve pH artırmak amacı ile kullanılır, boyama verimliliğinin artmasını sağlar. Çalışmada FDM mikrokapsül uygulaması sırasında boya banyosuna Dyestuff yellow (R1801), Dyestuff red (R1800), Dyestuff navy blue reaktif boyarmaddeleri ilave edilmiştir.

PES ipliklerin boyanması sırasında kullanılan maddeler:

PES asidi, polyester boyamalarında disergatör ve pH ayarlayıcı olarak kullanılmıştır. PES egalizatörü, boyama sırasında boya taneciklerinin aglomerasyonunu önlemek amacı ile kullanılmıştır.

Kullanılan Mikrokapsüller:

Tersinir renk değişimi yapan, üç bileşenli termokromik sistem hazırlamak için 2'-(Dibenzylamino)-6'-(diethylamino) (yeşil renkli) boyarmadde renk oluşturucu, fenolftalein (FF) (Carlo Erba) renk geliştirici ve 1-tetradekanol (TD, Alfa Aesar, %97) çözücü olarak kullanılmıştır. Mikrokapsül üretiminde, metil metakrilat (MMA, Sigma Aldrich, %99) ve glisidil metakrilat (GMA, Sigma Aldrich, %97) monomer, etilen glikol dimetakrilat (EGDM, Sigma Aldrich, %98) ise çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Mikrokapsül üretiminde başlatıcı olarak 2,2'-

azobis(2-metilpropionamidin) dihidroklorür (Aldrich, % 97), emülgatör olarak poletilen glikol 1000 (PEG1000) kullanılmıştır. Sisteme ayrıca boyanın UV ışığına karşı direncini geliştirmek amacıyla UV ışığı absorbe edici (2,4-Dihydroxybenzophenone) ilave edilmiştir.

FDM olarak saflığı %97 ve üzeri olan 1-tetradekanol (Alfa Aesar, %97) kullanılmıştır. Mikrokapsül duvar materyali ve mikrokapsül üretiminde kullanılan diğer yardımcı malzemeler termokromik mikrokapsüller ile aynı kullanılmıştır.

Termokromik sistemin hazırlanmasında boya/geliştirici/çözücü oranı gram cinsinden 0,55/0,09/6,42 olarak sabit tutulmuştur. Yaklaşık 90 °C'ye kadar ısıtılan çözücü içerisine uygun miktarlarda boya ve fenolftalein ilave edilmiş ve çözünene kadar karıştırılmıştır (Özkayalar vd., 2020).

Termokromik mikrokapsüller hem pamuk hem de polyester ipliklere, FDM mikrokapsüller ise sadece pamuk ipliğine uygulanmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

İpliklerin boyanması çalışmaları Başyazıcıoğlu Tekstil A.Ş laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada çile halinde iplik boyamaları için laboratuvar tipi çile boyama makinası kullanılmıştır. Proseste, 1:7 flotte oranı ve 5 g'lık numuneler kullanılmıştır.

İplik bobin boyama işlemleri için ise Başyazıcıoğlu Tekstil A.Ş laboratuvarında bulunan FC 30 EX FONGS model numune bobin boyama makinası kullanılmıştır. Makine en fazla 2 bobin kapasiteli olup en az 200 gr ağırlığında bobinlerin boyanmasına izin vermektedir.

Başyazıcıoğlu Tekstil A.Ş laboratuvarında bulunan KERN marka hassas elektronik terazi ile laboratuvar ortamında gerçekleştirilen boyamalar için, boyarmaddelerin ve kimyasalların ağırlık tartımları yapılmıştır.

3.3. Mikrokapsül Üretimi

Çalışmada hem FDM hem de termokromik mikrokapsül üretimi emülsiyon polimerizasyonu metodu ile gerçekleştirilmiştir. Yöntemde çekirdek/duvar madde oranı 1:0,5 olarak kullanılmıştır. Üretim aşamaları:

- 100 mL deiyonize su 50 °C'ye ısıtılıp içerisine 6,5 g üç bileşenli TS veya FDM ve 2 g PEG1000 eklenerek yarım saat boyunca 2000 d/d karıştırma hızında karıştırılarak su içerisinde yağ emülsiyonu oluşturulmuştur.
- Hazırlanan emülsiyona 3,25 g monomer (MMA ve onun %10'u kadar GMA içeren karışım), 1,35 g EGDM çapraz bağlayıcı ve 1 g başlatıcı ilave edilmiş ve sıcaklık 80 °C'ye artırılıp, karıştırma hızı 1000 d/d'ya ayarlanarak yaklaşık üç saat boyunca karıştırmaya devam edilmiştir. Bu süre sonunda üretilen mikrokapsüller 70 °C civarındaki sıcak su ile birkaç kez yıkanıp, durulanıp filtrelenmiş ve buzdolabında saklanmıştır (Özkayalar vd, 2020).

3.4. Mikrokapsül Karakterizasyonu

3.4.1. Renkli fotoğraf görüntüleri

Mikrokapsüllenmiş termokromik sistemlerin sıcaklığa bağlı renk değişimleri farklı sıcaklıklarda dijital bir kamera ile alınan fotoğraf görüntüleri ile araştırılmıştır. Mikrokapsüller ise petri disk içerisinde ısıtıcı üzerinde renk değiştirme gerçekleşene kadar ısıtılmış (DSC ile ölçülen erime bitiş sıcaklıklarının üzerine kadar) ve renksiz oldukları durumdaki fotoğrafları alınmıştır. Aynı örneklerin başlangıçtaki renklerine dönüşümleri gerçekleşene kadar soğumaları (oda sıcaklığına) sonrası renkli durumda fotoğrafları alınmıştır.

3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Üretilen mikrokapsüllerin morfolojilerini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi kullanılmıştır. Analizler Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan LEO 440 COMPUTER CONTROLLED

DIGITAL cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesi numunelerin yüzeyi altın kaplama ile kaplanarak iletken hale getirilmiştir.

3.4.3. FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) spektrometre analizi

Mikrokapsüllerin kimyasal yapılarının aydınlatılabilmesi için Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FT-IR) Spektrometresi analizi uygulanmıştır. Analizler ile mikrokapsüllerin duvar yapısının oluşumu ve çekirdek maddenin kapsül yapısındaki varlığı araştırılmıştır. 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 kızıl ötesi bölgesinde 2 cm^{-1} aralıklar ile 16 sayısıyla gerçekleştirilmiştir.

3.4.4. TG (Termogravimetrik) analiz

Projede üretilen mikrokapsüllerin termal kararlılıklarının incelenmesi amacıyla TG analizi gerçekleştirilmiştir. Perkin Elmer TGA7 cihazı kullanılarak $0\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında, $10\text{ }^{\circ}\text{C/d}$ ısıtma hızında, azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir.

3.4.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi

Mikrokapsüllerin faz değişim sıcaklıkları ile ısı depolama ve yayma kapasitelerinin belirlenmesi için DSC analizleri yapılmıştır. Analizler DSC214 Polyma, Netzsch DSC cihazı kullanılarak $0\text{ }^{\circ}\text{C} - 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları arasında $5\text{ }^{\circ}\text{C/d}$ ısıtma/soğutma oranında azot (N_2) atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

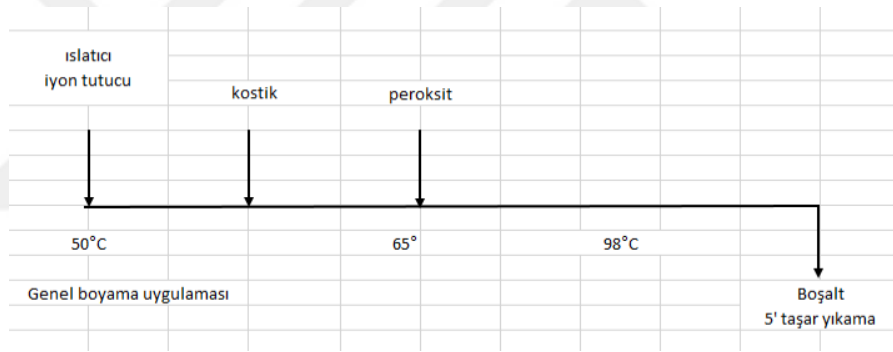
3.5. İplik boyama ve mikrokapsül aplikasyonu

Bu bölümde ilk olarak mikrokapsül aplikasyonu öncesi gerçekleştirilen ön terbiye proseslerine ait bilgilere yer verilmiştir. Bu prosesler kasar, ön hazırlık ve kationizasyon işlemleri olarak gerçekleştirilmiştir.

3.5.1. Boyama öncesi iplik hazırlama prosesleri

3.5.1.1. Pamuk ipliği ön terbiye prosesleri:

Kasar (ağartma) prosesi:Kasar işlemi pamuk ipliklerinin yapısındaki renk veren maddelerin uzaklaştırılmasına yönelik bir işlem olup, yükseltgen maddeler ile işleme dayanmaktadır. Boyamadan önce kullanılacak ipliklerin yeterince beyaz ve hidrofil olması amaçlanmıştır ve iplikler Şekil 3.1’de verilen proses grafiğine uygun olarak kasar işlemine tabi tutulmuştur. İplikler, öncelikle ısıtıcı, iyon tutucu ve stabilizatör ile 50°C sıcaklıkta 6 dakika işlem yapıldıktan sonra banyoya kostik ilave edilmiş ve sıcaklık 65 °C’ye çıkarılmış, ortama hidrojen peroksit verilerek proses tamamlanmıştır. Kasardan sonra iplikler 80 °C’de 10 dakika soğuk su ile yıkanmıştır.



Şekil 3.1. İplik kasar işlemine ait proses grafiği

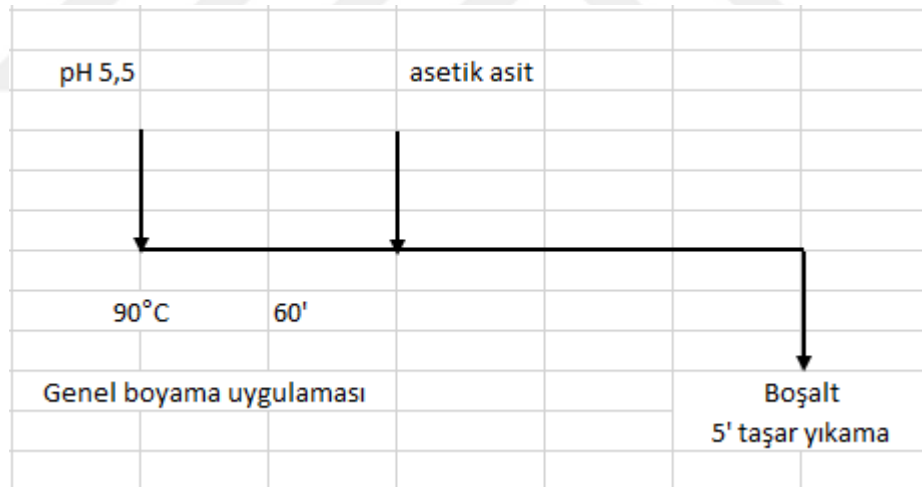
Pompa gücü (%) ve Sirkülasyon Süreleri (dk): 50-90°C aralığında I/D 80°C 4 dk, ve D/I 90°C 6 dk

Katyonikleştirme işlemi: Kasar işlemi sonrası pamuk iplikleri Çizelge 3.2’de detayları verilen proses koşullarında katyonikleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Katyonikleştirme prosesinde bobinin iç dış farkını önlemek ve homojen işlem sağlayabilmek için farklı proses koşulları araştırılmış ve en uygun proses belirlenmiştir. Yapılan denemeler içerisinde konsantrasyon, pH ve sıcaklık parametreleri baz alınmıştır.

Çizelge 3.2. Pamuk ipliklerinin katyonikleştirme proses koşulları

Numune kodu	Katyonizasyon		Süre (dak)	Katyonikleştirici konsantrasyonu (%)
	Sıcaklık (°C)	pH		
Pamuk-1	70	Asidik	60'	20%
Pamuk-2	70	Bazik	60'	20%
Pamuk-3	70	Asidik	60'	30%
Pamuk-4	70	Bazik	60'	30%
Pamuk-5	50	Asidik	60'	20%
Pamuk-6	50	Bazik	60'	20%
Pamuk-7	50	Asidik	60'	30%
Pamuk-8	50	Bazik	60'	30%

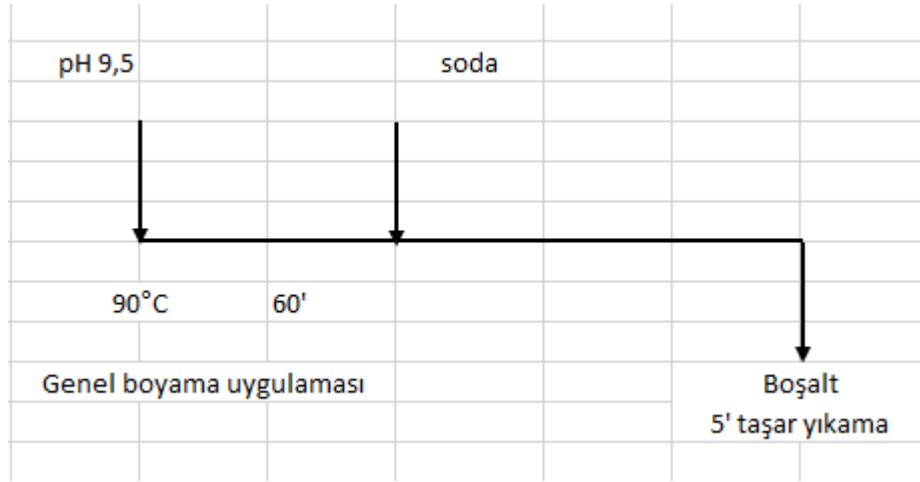
Şekil 3.2'de optimum koşullarda katyonikleştirme prosesine ait işlem grafiği verilmiştir. Katyonikleştirme işlemi 1:7 flotte oranında hazırlanmış 20 g/L konsantrasyonda katyonikleştirici içeren banyoda gerçekleştirilmiştir. Katyonikleştirme işlemi sonrası nötralizasyon işlemi yapılmıştır. Bu işlemde iplikler 0,5 g/L asetik asit çözeltisinde 50 °C'de 10 dakika işleme tabi tutulmuştur.



Şekil 3.2. Pamuk ipliği katyonikleştirme asidik işlem grafiği

Pompa gücü (%) ve Sirkülasyon Süreleri (dk), 50-90°C aralığında I/D 80°C 4 dk, ve D/I 90°C 6 dk

Katyonikleştirme işlemine ait bazik işlem grafiği Şekil 3.3'te verilmiştir



Şekil 3.3. Pamuk ipliği bazik işlem grafiği

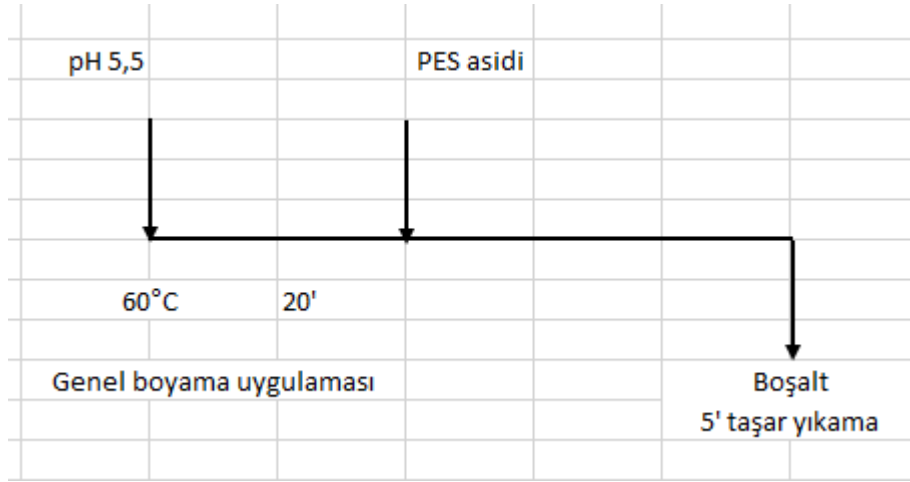
Pompa gücü (%) ve Sirkülasyon Süreleri (dk): 50-90°C aralığında I/D 80°C 4 dk, ve D/I 90°C 6 dk

3.5.1.2. Polyester ipliği ön terbiye prosesleri

Mikrokapsül aplikasyonu öncesi polyester ipliklere ön işlem ve ardından katyonikleştirme işlemi yapılmıştır.

Ön işlem: Polyester iplikler boyama öncesi polyester asidi ve dispergatör içeren banyoda 60 °C'de 30 dakika ön işlem yapılmıştır. Ardından katyonikleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Katyonikleştirme: Mikrokapsüllerin ipliklere alımını artırmak amacıyla hem pamuk hem de polyester ipliklere mikrokapsül aplikasyonu öncesi katyonikleştirme işlemi yapılmıştır. Böylece duvarında negatif yükler bulunan mikrokapsüllerin pozitif yüklü lifler tarafından alımının artırılması hedeflenmiştir. Polyester ipliklerin katyonikleştirme işlemi pH 5,5'de 10 g/L katyonikleştirici konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4'de katyonikleştirme işlemine ait proses grafiği verilmiştir.



Şekil 3.4. Polyester iplik katyonikleştirme işlem grafiği

Pompa gücü (%) ve Sirkülasyon Süreleri (dk): 50-90°C aralığında I/D 80°C 4 dk, ve D/I 90°C 6 dk

3.5.2. FDM mikrokapsül aplikasyon prosesleri

Çalışmada FDM içeren ve termokromik sistem içeren iki grup mikrokapsülün pamuk ve polyester ipliklere boyama sırasında ve boyama sonrası ard işlem ile aplikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde ipliklere mikrokapsül aplikasyonu çalışmalarına ait detaylara yer verilmiştir. FDM içeren mikrokapsüller pamuk ipliklerine, hem çile boyama hem de bobin boyama adımlarında ayrıca boyama sonrası ard işlemlerde applike edilmiştir. Termokromik sistem içeren mikrokapsüller ise hem pamuk ipliklerine hem de PES ipliklerine çile boyama ve bobin boyama adımlarında applike edilmiştir. Boyama adımı boyama prosesi sabit tutulmuş tüm numunelerde aynı proses dikkate alınmıştır.

3.5.2.1. Pamuk ipliklerine FDM mikrokapsül aplikasyonu

a. Bobin boyama sırasında mikrokapsül aplikasyonu

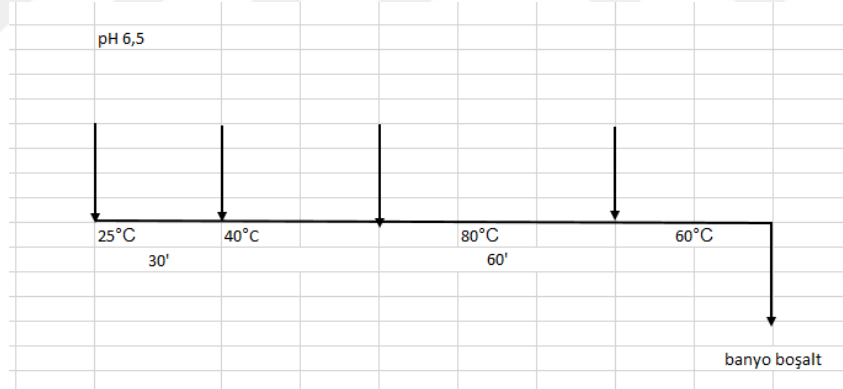
Çizelge 3.3'de bobin halinde iplik boyama prosesinde mikrokapsül aplikasyonu için kullanılan boya banyosunun içeriği verilmiştir. Katyonikleştirme işlemi uygulanmış iplikler bu banyolarda Şekil 3.5'te verilen boyama grafiğine göre boyanmış ve aynı zamanda FDM mikrokapsül aplikasyonu yapılmıştır. Boyama

sonrası ipliklere 0,5 g/L konsantrasyonda asetik asit içeren banyoda 50 °C'de 10 dakika nötralizasyon işlemi yapılmıştır.

Çizelge 3.3. Pamuk ipliği boyama yönteminde mikrokapsül aplikasyonu banyo içeriği

Boyama Reçetesi		
Boyarmadde	Kons. (g/lt)	Kurutma
Tuz	5	140°C 5'
Dyestuff Yellow (R18101)	0,01	
Dyestuff Red (R1800)	0,05	
Dyestuff Navy Blue	0,09	
Mikrokapsül	3	
Binder	1	
soda	5	

*: 200 g ağırlığında bobinler kullanılmış olup 6 gram kapsül banyo içerisine ilave edilmiştir.



Şekil 3.5. Pamuk iplik bobin boyama ve mikrokapsül aplikasyon işlem grafiği

Pompa gücü (%) ve Sirkülasyon Süreleri (dk): 50-90°C aralığında I/D 80°C 4 dk, ve D/I 90°C 6 dk

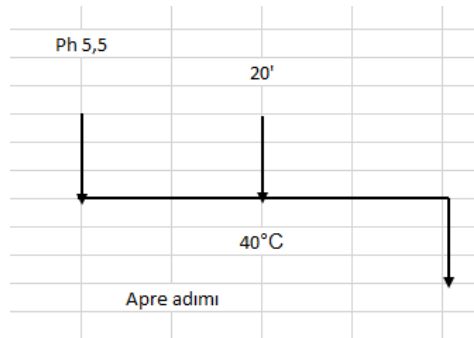
Çizelge 3.4'de, farklı koşullarda katyonikleştirme işlemi uygulanmış (Çizelge 3.2'de verilen) ve ardından, Çizelge 3.3'de verilen banyo şartlarında Şekil 3.5'te verilen boyama grafiğine göre boyama sırasında mikrokapsül applike edilmiş pamuk ipliklerine ait bilgilere yer verilmiştir.

Çizelge 3.4. FDM mikrokapsüllerin, % 3 konsantrasyonda farklı katyonizasyon koşullarında, bobin boyama yöntemi ile applike edildiği pamuk iplik numuneleri

Numune kodu	Katyonizasyon		Süre (dak)	Katyonikleştirici konsantrasyonu (%)	Boyama ve mikrokapsül aplikasyon prosesi
	Sıcaklık (°C)	pH			
PamukFDM-B1	90	5,5	60'	20%	Şekil 3.5'te verilen grafiğe göre
PamukFDM-B2	90	9,5	60'	20%	
PamukFDM-B3	90	5,5	60'	30%	
PamukFDM-B4	90	9,5	60'	30%	
PamukFDM-B5	70	5,5	60'	20%	
PamukFDM-B6	70	9,5	60'	20%	
PamukFDM-B7	70	5,5	60'	30%	
PamukFDM-B8	70	9,5	60'	30%	

b. Boyama sonrası apre işlemi sırasında mikrokapsül aplikasyonu

Çalışmada ipliklere mikrokapsül aplikasyonu için ikinci bir yöntem olarak boyama sonrası yapılan apre işlemi seçilmiştir. Bu yöntemde boyanmış ipliklere yumuşatıcı vb. apre maddelerinin verildiği proseste mikrokapsül aplikasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.6'da apre işlemi sırasında mikrokapsül aplikasyonu için kullanılan prosese ait grafik verilmiştir. Bu aplikasyonda bobin boyama-yıkama işlemi sonrasında 0.5 g/lit asetik asit verilerek boyama banyosu nötrleştirilmiş ardından bobin ağırlığı üzerinden %3 mikrokapsül ve %2 katyonik yumuşatıcı ile 60°C'de 20 dakika boyunca applike edilmiştir.



Şekil 3.6. Boyama sonrası mikrokapsül aplikasyon prosesine ait grafik

Pompa gücü (%) ve Sirkülasyon Süreleri (dk): 50-90°C aralığında I/D 80°C 4 dk, ve D/I 90°C 6 dk

3.5.3. Termokromik mikrokapsül aplikasyon prosesleri

Termokromik mikrokapsül aplikasyonu hem pamuk hem de polyester ipliklere yapılmıştır. Aplikasyon hem bobin hem de çile formunda ipliklere gerçekleştirilmiştir.

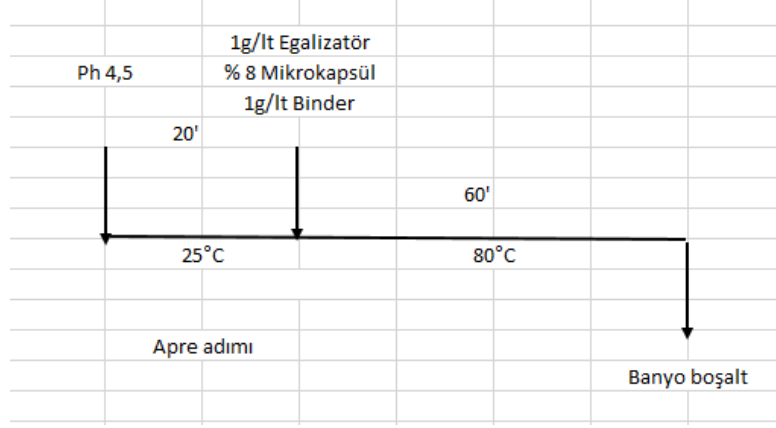
a. Pamuk iplik termokromik mikrokapsül aplikasyonu

Pamuk ipliklerine boyama prosesi ile termokromik mikrokapsül aplikasyonu çile boyama prosesleri ile gerçekleştirilmiştir.

Çile boyama prosesi ile termokromik mikrokapsül aplikasyonu: Çizelge 3.5'te çile halinde pamuk ipliklerinin termokromik mikrokapsüller ile boyanma prosesi banyosuna ait detaylar verilmiştir. Hazırlanan banyoda boyama işlemi Şekil 3.6'da verilen proses grafiğine göre gerçekleştirilmiştir. Boyamada katyonikleştirme işlemi uygulanmış pamuk iplikleri kullanılmıştır.

Çizelge 3.5. Termokromik boyama banyosu içeriği

Boyama Reçetesi		
Boyarmadde	Kons. (g/lt)	Kurutma
Tuz	5	60°C 20'
Egalizatör	1	
Dispergatör	0,5	
Termokromik Mikrokapsül	8	
Binder	1	



Şekil 3.7. Çile boyama yöntemi ile termokromik mikrokapsül aplikasyon grafiği

Çizelge 3.6'da çile boyama yöntemi ile termokromik mikrokapsül applike edilmiş pamuk ipliklerine ait bilgilere yer verilmiştir.

Çizelge 3.6. Çile boyama yöntemi ile termokromik mikrokapsül applike edilmiş pamuklu ipliklere ait bilgiler

Numune kodu	Hammadde	Mikrokapsül-konsantrasyon	Boyama Tipi	Boyama Prosedürü
PamukTS-Ç1	Pamuk	Termokromik – % 3	Çile boyama pH 4,5	Şekil 3.7'de verilen grafiğe göre
PamukTS-Ç2	Pamuk	Termokromik – % 3	Çile boyama- pH 9,5	
PamukTS-Ç3	Pamuk	Termokromik – % 6	Çile boyama- pH 4,5	
PamukTS-Ç4	Pamuk	Termokromik – % 6	Çile boyama pH 9,5	
PamukTS-Ç5	Pamuk	Termokromik – % 8	Çile boyama- pH 4,5	
PamukTS-Ç6	Pamuk	Termokromik – % 8	Çile boyama pH 9,5	

b. Polyester iplik termokromik mikrokapsül aplikasyonu

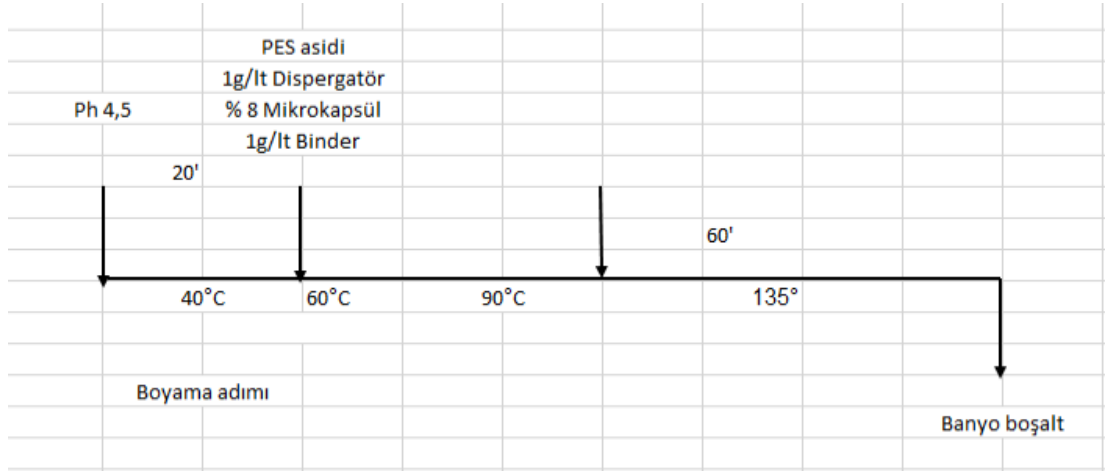
Polyester ipliklerine boyama prosesi ile termokromik mikrokapsül aplikasyonu bobin boyama prosesleri ile gerçekleştirilmiştir.

Bobin Boyama prosesi ile termokromik mikrokapsül aplikasyonu: Çizelge 3.7'de katyonikleştirme işlemi uygulanmış polyester ipliğinin (PolyesterTS-B)

termokromik mikrokapsüller ile bobin halinde boyanmasında kullanılan banyo içeriği verilmiştir. Bu banyo içerisinde boyama işlemi Şekil 3.8’de verilen boyama proses grafiğine göre yapılmıştır. Boyama işlemi sonrası 2 kez taşar işlemi yapılmış, ardından bobinler sıkma işlemine tabi tutulmuş ve laboratuvar ortamında 3 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiş ardından 60°C’de 20 dakika kurutma makinasında (T 608 SF Fast & Easy Drying) kurutulmuştur.

Çizelge 3.7. Polyester ipliği termokromik bobin boyama banyosu içeriği

Boyama Reçetesi		
Boyarmadde	Kons. (g/lt)	Kurutma
PES asidi	1	60°C 20'
Dispergator	0,5	
Termokromik Mikrokapsül	8	
Binder	1	



Şekil 3.8. Bobin halinde polyester ipliği boyama yöntemi ile termokromik mikrokapsül aplikasyon grafiği

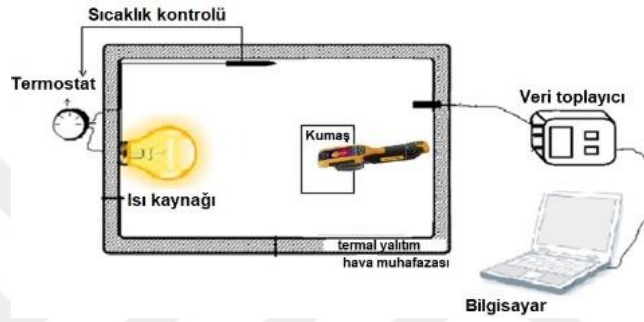
3.6. Mikrokapsül Uygulanmış İpliklerin Test ve Analizleri

Tez çalışması kapsamında, üretilmiş ipliklere ait özelliklerin belirlenmesi için bir testler yapılmıştır. Ölçümler gerçekleştirilmeden önce, hazırlanan numunelerin standart atmosfer koşullarında ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve $\%65\pm 2$ nem) 24 saat kondisyonlanmaları sağlanmıştır. İpliklerin mukavemet ve düzgünsüzlük testleri uygulanmıştır. Ayrıca, üretilmiş ipliklerin boyama sonrası renk kontrolü, renk haslık testleri ve spektrofotomere ile renk ölçümleri yapılmıştır.

3.6.1. İplik Termoregülasyon testleri

FDM nanokapsül uygulamasından kaynaklanan kumaşların değişken sıcaklık ortamlarındaki yüzey sıcaklıklarındaki değişim, Thermal History (T-History) test metodu kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 3.9). Bu metot standart bir test metodu olmayıp, literatürde kumaş numuneleri için uygulama örnekleri mevcuttur. Bu metotta, incelenecek numunenin yapısındaki kapsülün gizli ısı enerjisi soğurması ve yaymasından kaynaklanan sıcaklık değişiminin belirlenmesi yani numunelerinin termoregülasyon (sıcaklık düzenleme) özelliklerinin analizi gerçekleştirilmektedir. Ölçümler için yalıtımlı, poliüretan köpükten ibaret, iç ortam sıcaklığı termostata bağlı ampul ile kontrol edilen kutu kullanılmaktadır. T-history testinde, daha önceden soğuk ortamda kondisyonlanmış numunenin, sıcak yalıtımlı bir kutu içinde ısınması sırasında yüzeyindeki sıcaklık değişimi termal kamera veya termokupl kullanılarak ölçülmektedir (Demirbağ ve Alay-Aksoy, 2016; Genç ve Alay-Aksoy, 2016; Alay-Aksoy vd., 2017). Ölçüm sonucunda, belirli bir zaman diliminde numunenin yüzey sıcaklığındaki değişim izlenmektedir. Kapsül uygulanmış ve uygulanmamış numunenin yüzey sıcaklıkları arasındaki fark, iplik/kumaş yapısındaki kapsüllenmiş FDM'nin sıcaklık düzenleme etkisi olarak değerlendirilmektedir. İncelenecek numunenin soğuk ortamda kondisyonlanmasının nedeni, yapıdaki FDM'nin katılaşmasını sağlamaktır. Üretilen iplik numuneleri öncelikle kondisyonlanmış ve daha sonra sıcak yalıtımlı bir kutu içinde ısınması sırasında yüzeyindeki sıcaklık değişimi termal kamera kullanılarak ölçülmüştür. FDM nanokapsül içerikli ipliklerin ısı depolama özelliklerini belirleyebilmek için benzer şekilde kondisyonlanmış

kapsül içermeyen iplikler üzerinde de termal kamera ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Örnekler sıcak ortama alındığı andan itibaren yüzeylerde, termal kamera (Fluke TiX500 9Hz Thermal Imager) ile her 30 saniyede bir ölçülen sıcaklıkların zamana bağlı değişim grafikleri (T-history grafikleri) çizilmiştir. Ölçümler, kapsül uygulanmış ve uygulanmamış iplikler için tekrarlanmış ve ölçülen sıcaklık değerleri karşılaştırılmıştır. T-History grafiklerinde, y eksen iplik numunesinin yüzeyinde ölçülen sıcaklığı, x eksen i ölçüm süresini göstermektedir.



Şekil 3.9. T-history test düzeneği

3.6.2. İplik Kalite Testleri

İplik numara ölçümleri Şekil 3.10'da gösterilen iplik çıkırığı kullanılarak TS 244 EN ISO 260 standardında belirtilen çile yöntemine göre yapılmıştır. Testlerde Zweigle T600 MSH iplik çıkırığı ile hazırlanan 100 metrelik çileler hassas terazide tartılmış ve elde edilen değerlerden Ne olarak numara değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada üretilen her iplikten 5'er adet test yapılmıştır.



Şekil 3.10. İplik numara çıkırığı

Çalışmada üretilen ipliklerin bükümleri açma kapama yöntemi kullanılarak Zweigle D 314 büküm ölçme test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. İpliklerin mukavemet testleri Şekil 3.11’de gösterilen Uster Tensorapid 5 iplik mukavemet test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm cihazın hızı 5000 mm/dk olarak kullanılmıştır. Her bir iplik için 10 adet test TS EN ISO 2062 test standardına göre gerçekleştirilmiştir. Test sonucunda kopma mukavemeti (cN/tex) ve kopma uzaması (%) değerleri alınmıştır.



Şekil 3.11. Çalışmada kullanılan Uster Tensorapid 5 iplik mukavemet test cihazı

İpliklerin düzgünsüzlük testleri, Şekil 3.12’de gösterilen Uster Tester 6 iplik düzgünsüzlük cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihazın test hızı 800 m/dk olarak ayarlanmıştır. Her bir iplik testi için 3 adet test gerçekleştirilmiş testler ASTM 1425 test standartlarına uygun olarak yapılmıştır. Düzgünsüzlük testi sonucunda ipliklere ait düzgünsüzlük (% CVm), ince yer (-40%), kalın yer (+50%), neps (+200%) ve tüylülük, (H) sonuçları elde edilmiştir.



Şekil 3.12. Çalışmada kullanılan Uster Tensorapid 5 iplik mukavemet test cihazı

3.6.2. İpliklerin renk ölçümü ve renk haslığı testleri

Çalışmada üretilmiş olan ipliklerin renk karşılaştırmaları için Şekil 3.13’de görüntüsü verilen ışık kabini kullanılmıştır. Örneklerin incelenmesi D65 yapay gün ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Renk değerlendirmesi için 45°C’lik açıyla ve kabinle aynı renkte kürsü yerleştirilmiş olup görüntü yönü yüzey düzlemine dik olacak şekilde değerlendirilmiştir.



Şekil 3.13. Renk değerlendirme ışık kabini

Çalışmada üretilen ipliklerin renk değerleri spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için Şekil 3.14’de görüntüsü verilen cihaz kullanılmıştır. Test cihazı ile hem iplik hem de kumaş halinde ölçülmüştür. İlgili numunelerde 100 gr çile ve kumaşlar iki kere katlanarak ölçüm yapılmıştır. Numune ölçüm gözüne yerleştirildiğinde en ideal olanı içinden hiç ışık geçmemesidir. Numune ölçüm gözüne yerleştirilen iplik ve kumaşa ait numunelerin yerleşimi ölçüm öncesinde kontrol edilmiştir.

Numune cihaza yerleştirilir ve bilgisayar programı aracılığı ile renk ölçümü gerçekleştirilir. Öncelikle cihaz siyah ve beyaz kalibrasyonunun yapılması ile sıfır noktası tespit edilir. Daha sonra okunan bu renk sıfır noktalarından çıkartılması ile okunan rengin ham verilerine (400-700 nm arasındaki yansıma verilerine) ulaşılır. Ham verilerden ilgili formülasyonlar kullanılarak her bir ölçümün L^* , a^* , b^* , C^* ve h değerlerine ulaşılır.



Şekil 3.14. Renk Ölçüm Cihazı (Spektrofotometre)

Yıkama Haslığı: Çalışmada üretilen boyalı ipliklerin renklerinin yıkamaya karşı dirençlerini belirlemek için yıkama haslığı testi ISO 105 C01-C02-C03-C04-C05 standartlarına göre yapılmıştır. Test için her numuneden 4*10 cm boyutlarında ve 50 gr ağırlığında iplik çileleri alınmış ve örnekler 4 cm enindeki multifiber kumaş ile kısa kenardan ön yüzleri birbirini üzerine gelecek şekilde dikilmiştir. Yıkama banyosu olarak 150 mL hacimde % 0.4 konsantrasyonda ECE deterjan içeren sulu çözelti hazırlanmıştır. Deney kaplarına 150 ml yıkama çözeltisi ve 25 adet çelik bilye ve deney örnekleri konulmuştur. Yıkama 40°C'de 30 dakikada gerçekleştirilmiştir. Yıkama sonunda numuneler 3 kez durulanmıştır. Durulanan örnekler etüvde kurutulmuş ardından numunedeki renk değişimi solma ve refakat bezindeki akma gri skala ile değerlendirilmiştir.

Ter Haslığı Testi: Giysi olarak kullanılan veya insan vücuduyla temas eden baskılı ve boyalı kumaşların renklerinin insan teri ile karşılaştıklarındaki değişimi ve beyaz giysilere renklerinin akması kontrol edilmektedir. Ter haslığı testi ISO 105 E04 standardına göre yapılmıştır. Deney için asidik ve bazik deney çözeltisi hazırlanmıştır. Her iplik numunesine ait 4*10 cm boyutlarında 3 numune 4*10 cm boyutlarında kesilen multifiber kumaşın arasına 50 gr olacak şekilde yerleştirilip kenarından dikilmiştir. Hazırlanan deney numuneleri 3 adet asidik (pH 5,5) ve 3 adet bazik (pH 8,5) çözelti içerisinde oda sıcaklığında 4 saat bekletilmiştir. Daha sonra etüv de 37°C'de 4 saat kurutulmuştur. Numunelerdeki renk değişimi ve refakat bezine akma gri skala ile değerlendirilmiştir.

Su Haslığı Testi: Su haslığı testi, kısa ya da uzun süreli soğuk su içerisinde bekletilen boyalı ipliklerin renklerinin suya dayanıklı olup olmadığını lmeye dayanır. Bu test ISO 105-E01; 2013 standartına göre yapılmıştır. Bu amaçla ilgili iplik numunelerinden 50 gr 10*4 cm boyutlarında multifiber refakat bezi arasına yerleştirilmiştir. Daha sonra multifiber bez arasına yerleştirilen deney numunesi cam plaka arasına yerleştirilip ve üzerine ağırlık konulmuştur. Bu cam plaka arasına yerleştirilen numune ve üzerine konulan ağırlık ile 4 saat boyunca 37°C’de bekletilen örneklerde refakat bezi ve iplik numunesi ayrılarak etüvde 60°C’de kurutulmuştur. Test sonunda refakat bezindeki renk değişimi (akma) gri skala ile değerlendirilmiştir.

Sürtme Haslığı Testi: Çalışmada üretilen ipliklerin boyama sonrası kumaş formuna getirilip boyalı kumaşların sürtünme etkisine karşı dayanıklı olup olmadığı test edilmiştir. Sürtünme haslığı testi (TS 717 EN ISO 105-X12) 2000, ISO 105-A03 standardına göre kuru ve yaş olarak iki şekilde yapılmıştır. Deney için her numuneden 10*20 boyunda 4 adet numune alınmıştır. Sürtünme refakat bezi olarak 5*5 boyutlarında beyaz pamuklu bez kullanılmıştır. Deney Crockmeter cihazında yapılmıştır. Deney kumaş numunesi cihazın alt çenesine, beyaz refakat kumaşı cihazın st çenesine yerleştirilmiştir. İki kumaş 10 cm boyunca 10 saniye de 10 defa gidip gelerek srtnmştr. Yaş sürtünmede ise beyaz refakat kumaşı ıslatılarak aynı işlem tekrarlanır. Beyaz sürtünme bezi üzerinde meydana gelen akma ve numuneler üzerindeki değişimi yani solma gri skala yardımı ile değerlendirilmiştir.

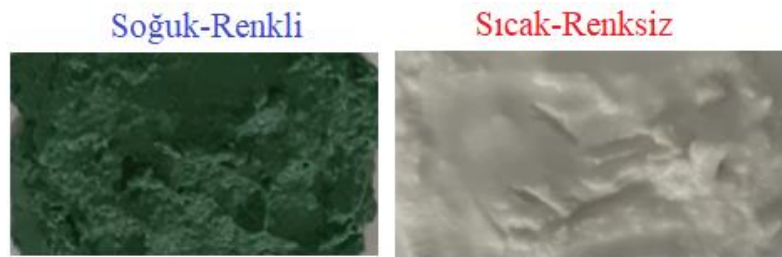
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu bölümde ilk olarak üretilen mikrokapsüllerin çekirdek ve duvar yapısını, ısı özelliklerini, kimyasal yapılarını ve termal stabilitelerini belirlemek için gerçekleştirilen analiz sonuçları verilmiştir. Son olarak ise mikrokapsül uygulanan ipliklerin yapısındaki mikrokapsül varlığının tespiti yanı sıra ipliklerin renk ölçümleri, renk haslık testleri ve boyama öncesi ve sonrası iplik kalite testlerine ait sonuçlara yer verilmiştir.

4.1. Mikrokapsül Analiz Sonuçları

4.1.1. Termokromik mikrokapsüllerin renkli fotoğraf görüntüleri

Şekil 4.1’de mikrokapsüllere ait aktivasyon sıcaklığının (çözücünün, 1-tetradekanol erime sıcaklığı) altında ve üzerinde alınan fotoğraflar verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, mikrokapsüller çözücünün erime sıcaklığının üzerindeki sıcaklığa (yaklaşık 50 °C) ısıtıldığında renkleri koyu yeşil renktir. Ancak erime sıcaklığının altında bir sıcaklığa (oda sıcaklığı) soğutulduklarında yeşil renk kaybolmakta ve mikrokapsüller duvar yapıyı oluşturan polimer yapı nedeniyle gri renk almaktadırlar. Bu renk geçişi sıcaklık değişimine bağlı olarak tersinir şekilde gerçekleşmektedir ve mikrokapsüllerin termokromik özelliklerini ortaya koymaktadır.

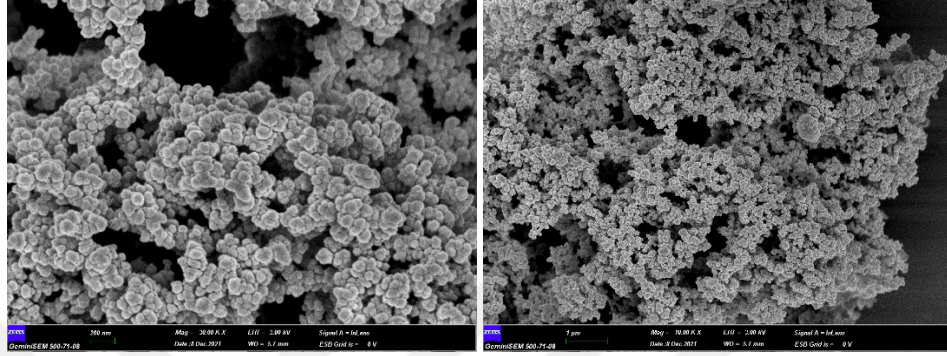


Şekil 4.1. Termokromik mikrokapsüllerin farklı sıcaklık altında alınan görüntüleri

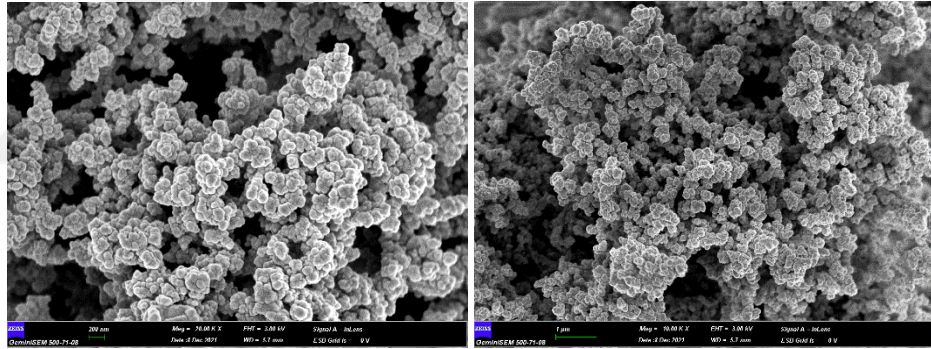
4.1.2. Mikrokapsül SEM analizi sonuçları

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile üretilen PMMA-ko-GMA duvarlı, 1-tetradekanol ve termokromik sistem çekirdekli mikrokapsüllere ait SEM

görüntüleri Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, homojen parçacık boyutlarına sahip, küresel morfolojili mikrokapsüllerin elde edildiği görülmektedir. SEM görüntüleri üzerindeki boyut skalası incelendiğinde, kapsüllerin nano boyutlara sahip oldukları ve boyutlarının yaklaşık 150 nm ile 400 nm arasında değiştiği belirlenmiştir.



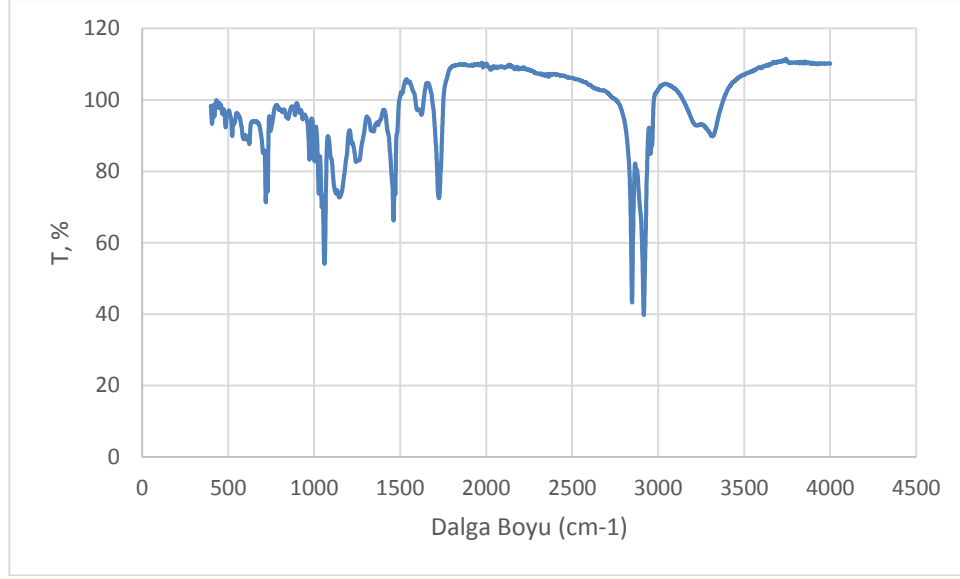
Şekil 4.2. FDM mikrokapsüllere ait SEM görüntüsü



Şekil 4.3. Termokromik mikrokapsüllere ait SEM görüntüsü

4.1.3. FT-IR spektrometre analizi sonuçları

Şekil 4.4.'de emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile üretilen PMMA-ko-GMA duvarlı ve 1-tetradekanol çekirdekli FDM mikrokapsüllere ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Şekil 4.5'de ise termokromik sistem çekirdekli termokromik mikrokapsüllere ait FT-IR spektrumları verilmiştir.



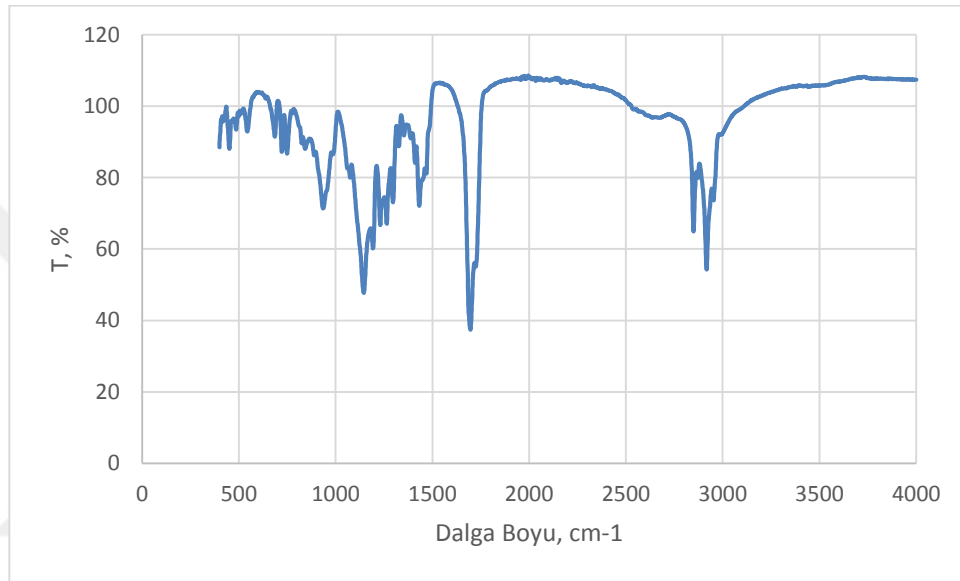
Şekil 4.4. PMMA-ko-GMA duvarlı ve 1-tetradekanol çekirdekli FDM mikrokapsüllere ait FT-IR spektrumu

Şekil 4.4.'de verilen, FDM mikrokapsüllere ait FT-IR spektrumu incelendiğinde;

- 2953 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} ve 2849 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler, 1-tetradekanol yağ alkolüne ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. 1461 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} ve 1435 cm^{-1} 'deki pikler C-H gerilme pikleri olup, mikrokapsüllerin yapısındaki tetradekanol ve glisidil metakrilat monomerlerine ait C-H gerilme piklerine aittir.
- MMA ve GMA monomerlerine ait sırasıyla 1639 cm^{-1} ve 1633 cm^{-1} 'de ortaya çıkan -C=C- bağına ait gerilme piklerine mikrokapsüllere ait spektrumda rastlanmamaktadır. Bu bulgu MMA ve GMA monomerleri arasındaki polimerleşmenin gerçekleştiğine işaret etmektedir. Zira iki monomerin (MMA ve GMA) polimerleşmesi radikal katılma reaksiyonu sırasında bu bağların açılarak monomerlerin oluşan radikaller üzerinden birbirlerine bağlanması şeklinde gerçekleşmektedir.
- GMA monomerine ve MMA monomerine ait karbonil grubuna (C=O) ait gerilme pikleri mikrokapsüllere ait spektrumlarda birleşerek 1729 cm^{-1} 'de kuvvetli bir pik olarak ortaya çıkmaktadır. Bu pik mikrokapsül duvar yapısının varlığının diğer bir kanıtıdır (Tözüm, 2019).

Şekil 4.5.'de emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile üretilen PMMA-ko-GMA duvarlı ve TS çekirdekli termokromik mikrokapsüllere ait FT-IR spektrumu

verilmiştir. FT-IR analizi sonuçlarına göre mikrokapsüllerin spektrumunda yaklaşık 2960 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} dalga boylarında görünen pikler termokromik sistemdeki 1-tetradekanol çözüsüne ait karakteristik C-H gerilme pikleridir. Bu pikler mikrokapsül yapısındaki termokromik sistemin varlığını kanıtlamaktadır. FDM mikrokapsüllerde olduğu gibi bu spektrumda da monomerlerin -C=C- bağına ait karakteristik pikler görülmemiş olup, duvar yapının sentezi doğrulanmıştır.

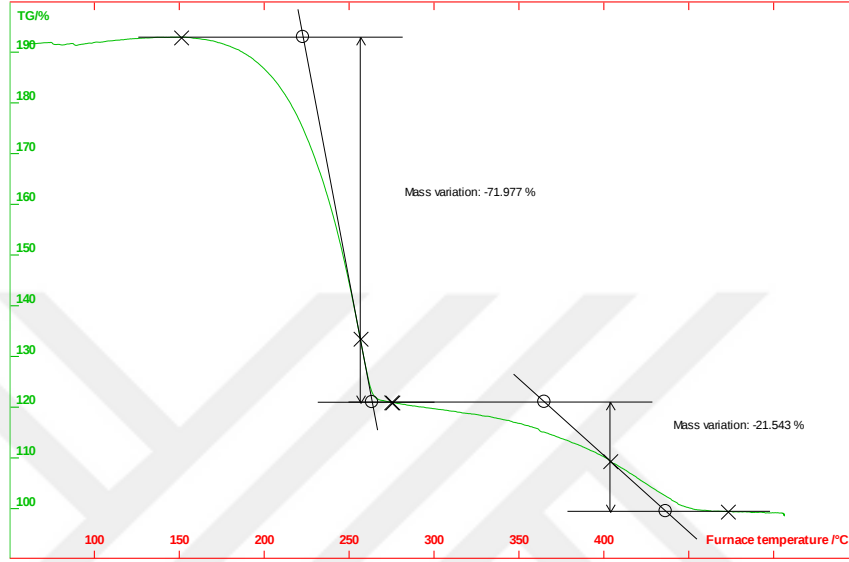


Şekil 4.5. PMMA-ko-GMA duvarlı ve termokromik sistem çekirdekli mikrokapsüllere ait FT-IR spektrumu

4.1.4. TG (Termogravimetrik) analiz sonuçları

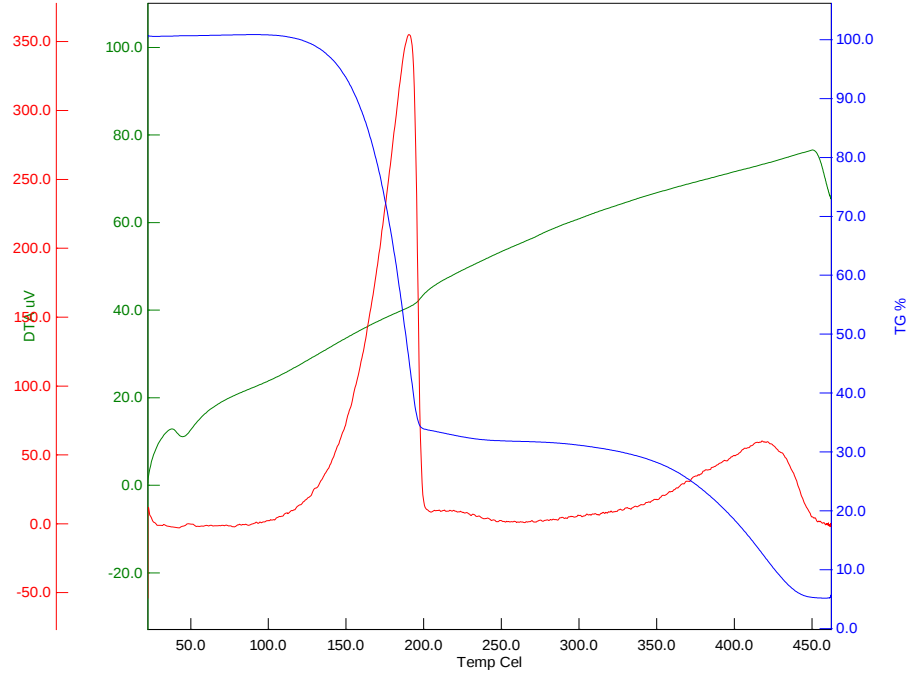
Üretilen PMMA-ko-GMA duvarlı 1-tetradekanol çekirdekli FDM mikrokapsüllere ait TGA eğrileri Şekil 4.6.'de verilmiştir. TGA analizinden elde edilen bulgular ise Çizelge 4.1'de verilmiştir. TGA eğrileri incelendiğinde, mikrokapsüllerin iki aşamalı termal bozunma davranışı sergiledikleri belirlenmiştir. İlk bozunma %72 kütle kaybı ile sonlanmıştır. Kapsüllerde görülen bu kütle kaybı, mikrokapsül çekirdek maddesini oluşturan 1-tetradekanolün sıcaklık artışına bağlı olarak termal parçalanmasından ve buharlaşarak duvar yapısından uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Mikrokapsüllenmemiş 1-tetradekanol yaklaşık $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında başlayan ve $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında sonlanan tek adım termal parçalanmaya maruz kalmaktadır. Mikrokapsüllenmiş 1-tetradekanol bozunması mikrokapsül

duvar yapısının varlığı ve termal direnci nedeniyle gecikmiştir (222 °C ve üzerinde bozunma). Mikrokapsüllere ait yaklaşık 365 °C'de başlayan ikinci termal bozunma ise duvar yapıyı oluşturan çapraz bağlı PMMA-ko-GMA kopolimer yapının termal parçalanmasından kaynaklanmaktadır ve % 21'lik kütle kaybı ile sonlanmıştır.



Şekil 4.6. FDM mikrokapsüllere ait TGA grafik eğrisi

PMMA-ko-GMA duvarlı termokromik sistem çekirdekli termokromik mikrokapsüllere ait TGA eğrisi ise Şekil 4.7'te verilmiştir. TGA eğrileri incelendiğinde, mikrokapsüllerin iki aşamalı termal bozunma davranışı sergiledikleri belirlenmiştir. İlk bozunma % 82 kütle kaybı ile sonlanmıştır. Kapsüllerde görülen bu kütle kaybı, mikrokapsül çekirdek maddesini oluşturan termokromik sistemin sıcaklık artışına bağlı olarak termal parçalanmasından ve buharlaşarak duvar yapısından uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.. Mikrokapsüllere ait yaklaşık 348 °C'de başlayan ikinci termal bozunma ise duvar yapıyı oluşturan çapraz bağlı PMMA-ko-GMA kopolimer yapının termal parçalanmasından kaynaklanmaktadır ve % 13'lük kütle kaybı ile sonlanmıştır.



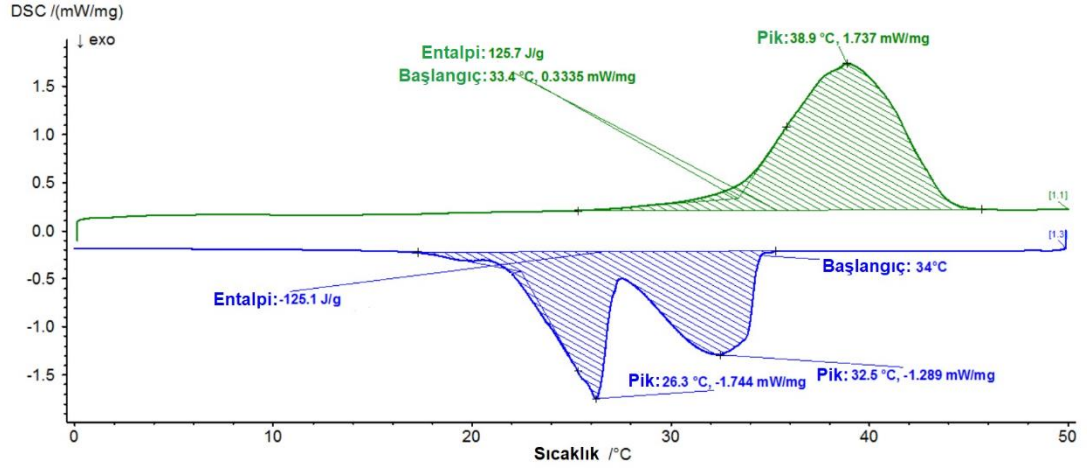
Şekil 4.7. Termokromik mikrokapsüllere ait TGA grafik eğrisi

Çizelge 4.1. Mikrokapsüllere ait TG analiz bulguları

Mikrokapsül	Aşama bozunma			Aşama bozunma		
	T1	T2	%kayıp	T1	T2	%kayıp
FDM mikrokapsül	222,9	263,7	72,0	365,1	436,6	21,5
Termokromik mikrokapsül	175	197	82	348	450	13

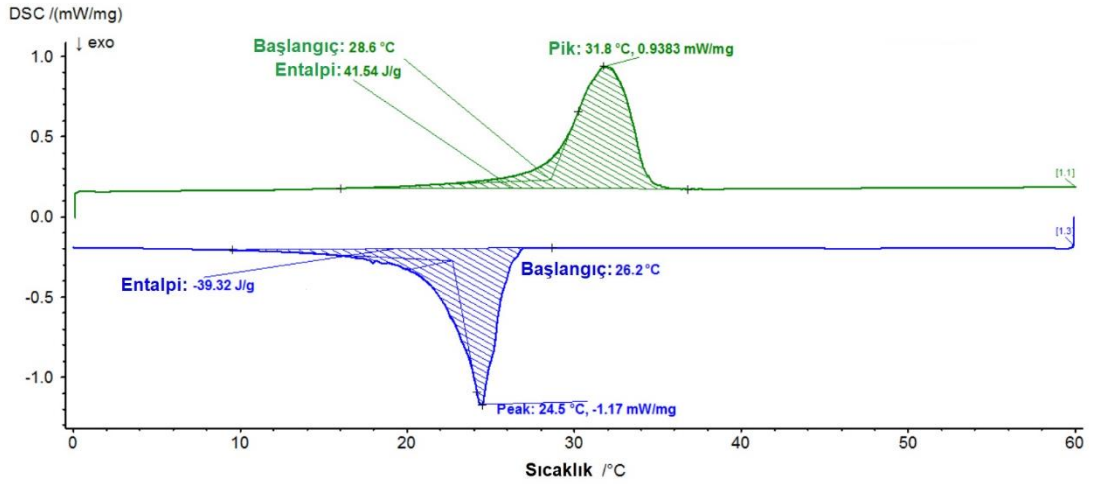
4.1.5. Mikrokapsül DSC analizi sonuçları

P(MMA-ko-GMA)/FDM mikrokapsüllere ait DSC grafiği Şekil 4.8’de verilmiştir. DSC grafiğine göre mikrokapsüllerin erime sıcaklığı 33,4 °C iken soğutulduğunda ortaya çıkan sıvı-katı ve katı-katı faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 34 °C ve 28 °C’dir. Mikrokapsüller erimeleri sırasında 125,7 j/g gizli ısı enerjisi depolamaktadırlar. Mikrokapsüllerin sıvı-katı ve katı-katı faz değişimi boyunca yaydıkları gizli ısı değerleri ise toplam 125,1 j/g’dır.



Şekil 4.8. FDM mikrokapsüle ait DSC eğrisi

P(MMA-ko-GMA) duvarlı, termokromik sistem çekirdekli mikrokapsüllere ait DSC grafiği Şekil 4.9'da verilmiştir. DSC grafiğine göre mikrokapsüllerin erime sıcaklığı 28.6 °C iken katılaşma sıcaklığı 26.2 °C'dir. Mikrokapsüller erimeleri sırasında 41,54 j/g gizli ısı enerjisi depolamaktadırlar. Mikrokapsüllerin sıvı-katı faz değişimi boyunca yaydıkları gizli ısı değerleri ise toplam 39,32 j/g'dır.

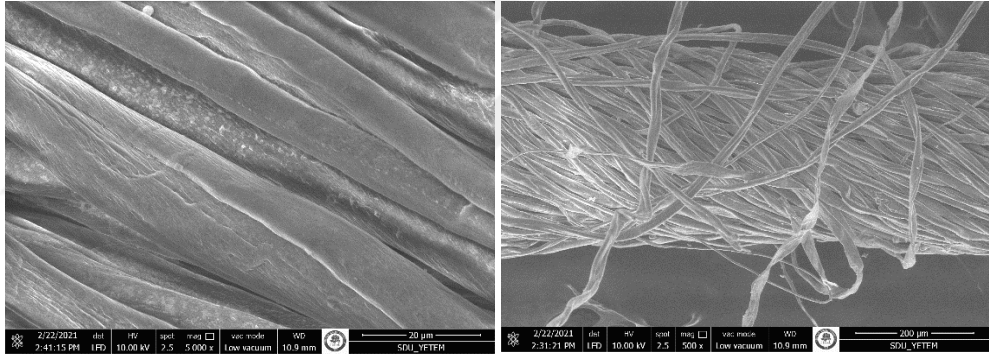


Şekil 4.9. Termokromik mikrokapsüle ait DSC eğrisi

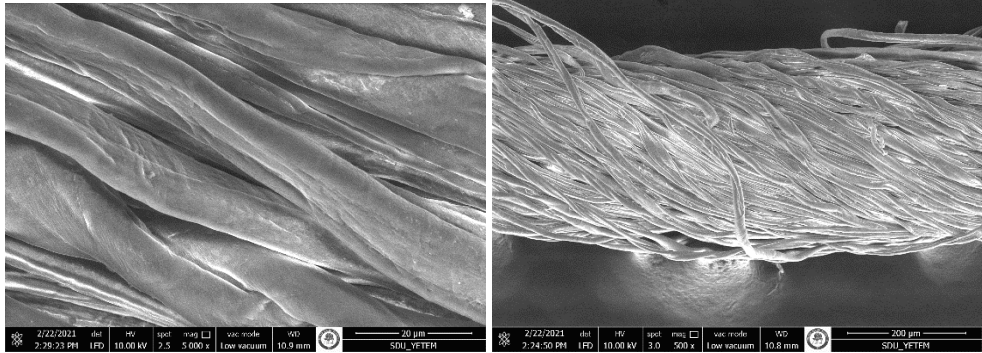
4.2. İplikte Mikrokapsül Varlığını Belirlemeye Yönelik Test ve Analiz Sonuçları

4.2.1. İplik SEM analizi

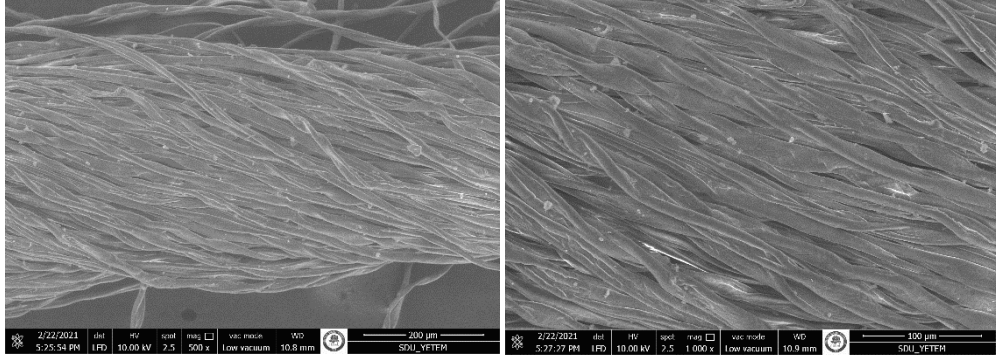
Çalışma kapsamında üretilen FDM kapsül içerikli pamuk ipliklerine ait SEM analizi sonuçları (PamukFDM B1-B8, Çizelge 3.5) aşağıda verilmiştir. SEM görüntülerine göre yapısında daha fazla miktarda mikrokapsül varlığı tespit edilmiş iplikler PamukFDM-B5 ve PamukFDM-B8 kodlu örneklerdir. Her iki ipliğin katyonikleştirme işlemi 70 °C’de gerçekleştirilmiştir ve ardından ipliklere bobin boyama prosesi ile % 3 konsantrasyonda FDM mikrokapsüller aplike edilmiştir. PamukFDM-B5 numaralı ipliğe pH 5,5’de % 20 konsantrasyonda, PamukFDM-B8 ipliğine pH 9,5’de % 30 konsantrasyonda katyonikleştirme işlemi yapılmıştır.



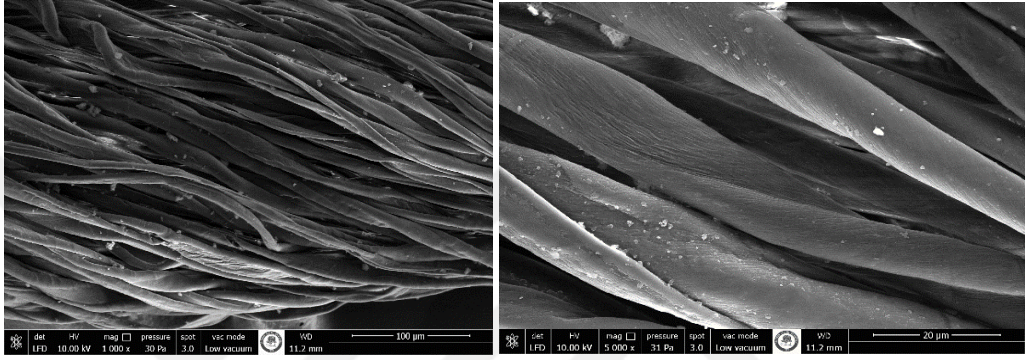
Şekil 4.10. PamukFDM-B1 iplik SEM görüntüleri



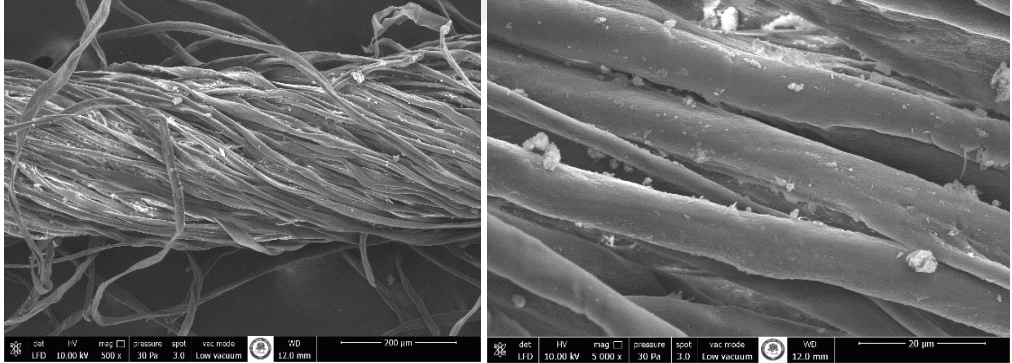
Şekil 4.11. PamukFDM-B2 iplik SEM görüntüleri



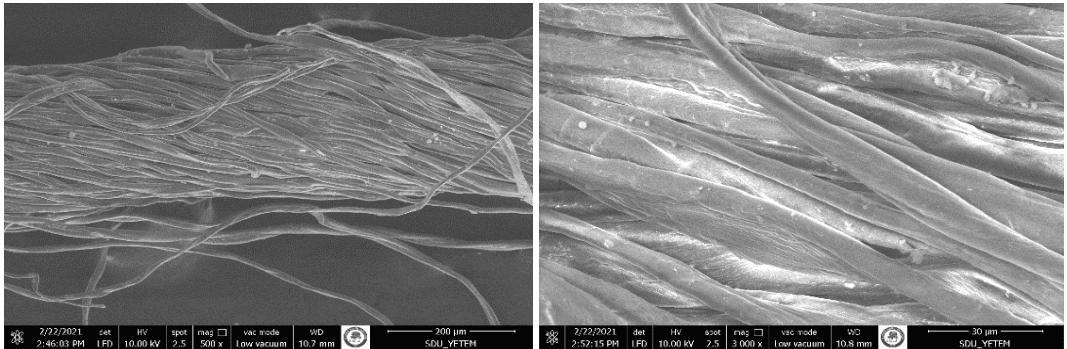
Şekil 4.12. PamukFDM-B3 iplik SEM görüntüleri



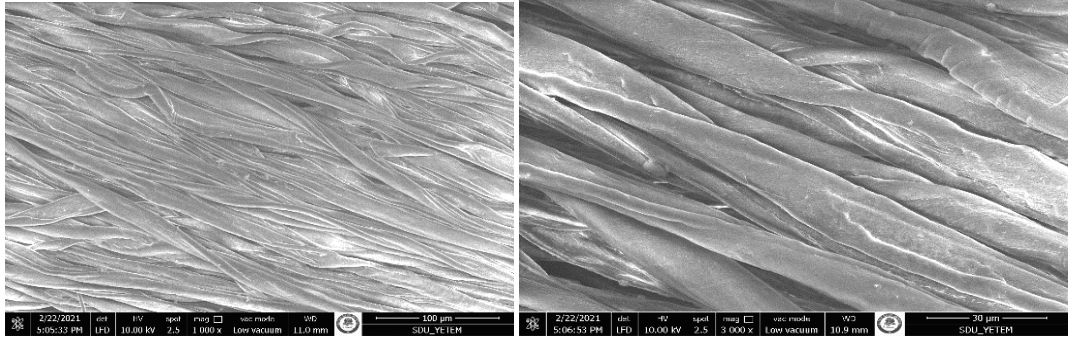
Şekil 4.13. PamukFDM-B4 iplik SEM görüntüleri



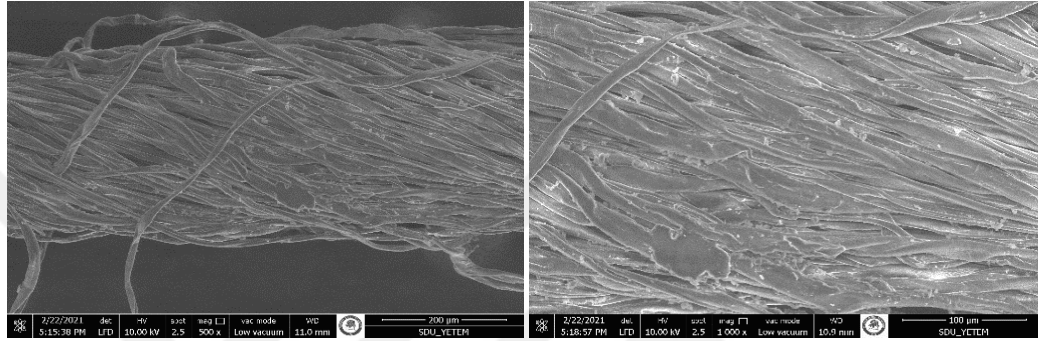
Şekil 4.14. PamukFDM-B5 iplik SEM görüntüleri



Şekil 4.15. PamukFDM-B6 iplik SEM görüntüleri

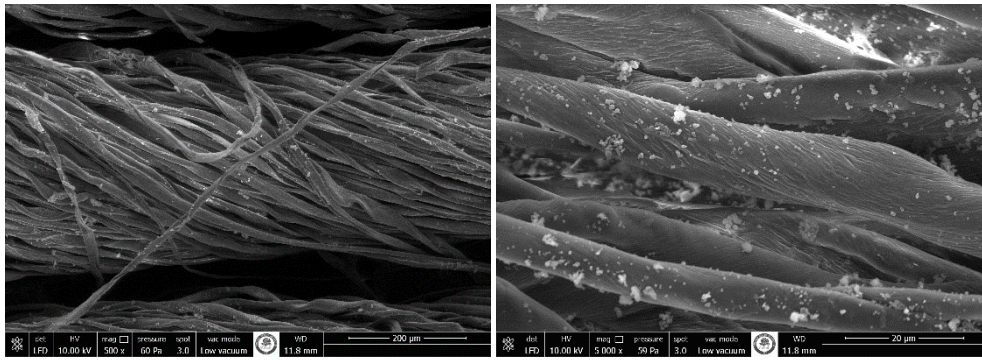


Şekil 4.16. PamukFDM-B7 iplik SEM görüntüleri



Şekil 4.17. PamukFDM-B8 iplik SEM görüntüleri

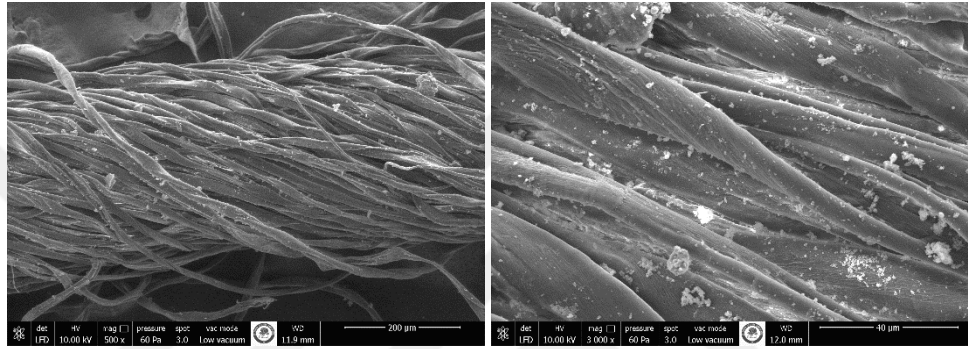
Farklı koşullarda termokromik mikrokapsül applike edilmiş pamuk iplik numunelerine (PamukTS-Ç1 ve PamukTS-Ç6, Çizelge 3.6) ait SEM görüntüleri Şekil 4.18 -Şekil 4.23'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde tüm ipliklere ait görüntülerde yoğun bir şekilde mikrokapsül varlığı dikkat çekmektedir.



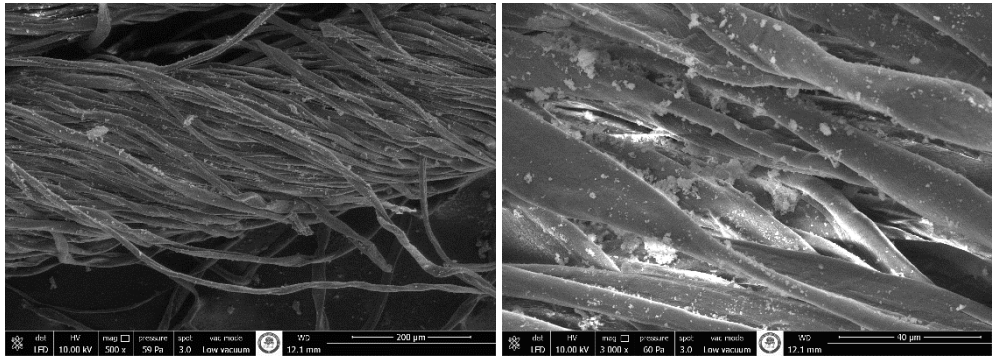
Şekil 4.18. PamukTS-Ç1 termokromik mikrokapsül içeren pamuk iplik SEM görüntüleri



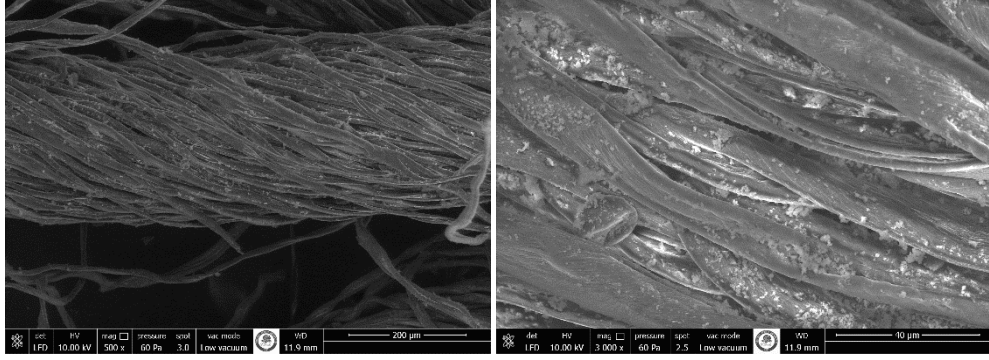
Şekil 4.19. PamukTS-Ç2 termokromik mikrokapsül içeren pamuk iplik SEM görüntüleri



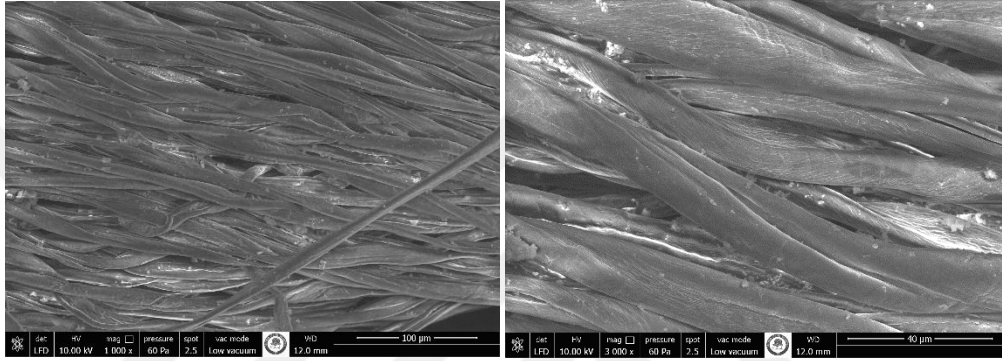
Şekil 4.20. PamukTS-Ç3 termokromik mikrokapsül içeren pamuk iplik SEM görüntüleri



Şekil 4.21. PamukTS-Ç4 termokromik mikrokapsül içeren pamuk iplik SEM görüntüleri

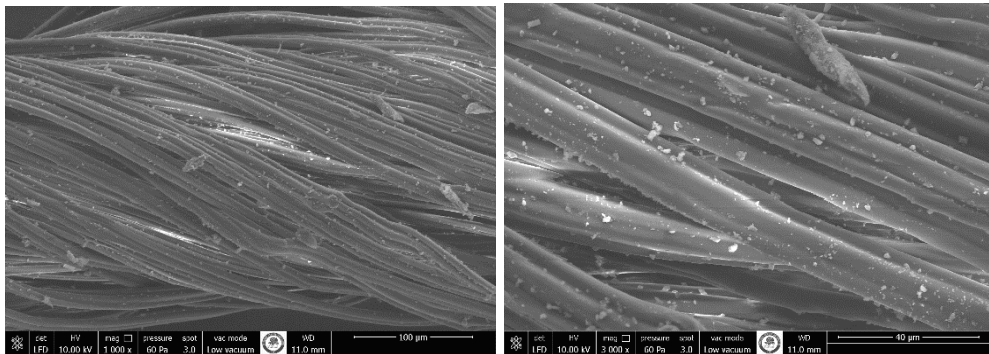


Şekil 4.22. PamukTS-Ç5 termokromik mikrokapsül içeren pamuk iplik SEM görüntüleri



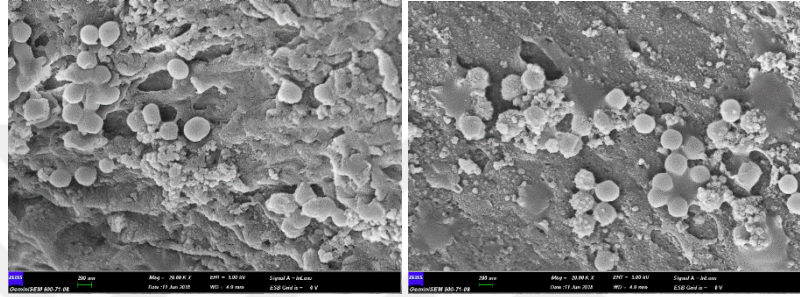
Şekil 4.23. PamukTS-Ç6 termokromik mikrokapsül içeren pamuk iplik SEM görüntüleri

Şekil 4.24’de bobin boyama proses ile termokromik mikrokapsül aplike edilmiş katyonikleştirilmiş polyester (PolyesterTS-B) iplik numunesine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülere göre iplik yapısında yoğun bir şekilde mikrokapsül varlığı dikkat çekmektedir.



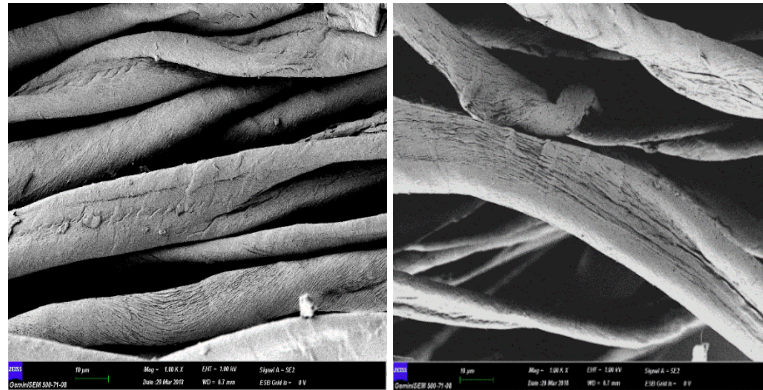
Şekil 4.24. PolyesterTS-B, termokromik mikrokapsül içeren polyester iplik SEM görüntüleri

Beş kez yıkanmış, boyama sırasında mikrokapsül uygulanan pamuk ipliklerinin SEM görüntüleri Şekil 4.25’de verilmiştir. Yıkama işlemi ISO 105 C08 standardına uygun olacak şekilde Flotte oranı 20 ml/g (20:1) olarak hazırlanmış olup %0.4 ECE deterjan +%0.1 Sodyum peraborate çözeltisi hazırlanmış 40°C’de 30 dakika boyunca yıkanmış ve bu işlem beş kez tekrarlanmıştır. Yıkama sonrasında ilgili numuneler etüvde 30 dakika kurutulmuş ardından SEM görüntüsü alınmıştır. Görüntülere göre, boyama sırasında mikrokapsül uygulanan beş kez yıkanmış iplik üzerinde yıkama sonrasında mikrokapsül varlığı görülmektedir.



Şekil 4.25. Mikrokapsül uygulanmış ipliklere ait beş yıkama sonrası SEM görüntüsü

Aprenin sırasında mikrokapsül uygulanan ipliklere ait beş yıkama sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.26’da verilmiştir. Yıkama işlemi ISO 105 C05 standardına uygun olacak şekilde Flotte oranı 20 ml/g (20:1) olarak hazırlanmış olup %0.4 ECE deterjan +%0.1 Sodyum peraborate çözeltisi hazırlanmış 40°C’de 30 dakika boyunca yıkanmış ve bu işlem beş kez tekrarlanmıştır yıkama sonrasında ilgili numuneler etüvde 30 dakika kurutulmuş ardından SEM görüntüsü alınmıştır. Söz konusu ipliklere ait SEM görüntülerinde mikrokapsül varlığına rastlanmamıştır.



Şekil 4.26. Aprenin sırasında mikrokapsül uygulanan ipliklerin beş yıkama sonrası SEM görüntüleri

Bu bölümde termokromik mikrokapsül uygulanmış pamuk ve polyester ipliklere ait görüntülere yer verilmiştir. Görüntülerden termokromik boyama yapılmış ipliklerin renk koyulukları görsel olarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.27’de çile boyama yöntemi ile termokromik mikrokapsül uygulanmış, katyonize edilmiş pamuk ipliklerine ait görüntülere yer verilmiştir. Görüntülere göre ipliklerin hemen hemen tümünün benzer renklerde olduğu ve abrajlı boyama ortaya çıktığı dikkat çekmektedir. İpliklerin renk değerleri ayrıca spektrofotometre ile de değerlendirilmiş ve sonuçlar ilgili bölümde verilmiştir.



Şekil 4.27. Çile boyama yöntemi ile termokromik mikrokapsül uygulanmış pamuk ipliklerine (PamukTS-Ç1-Ç6) ait görüntüler

Şekil 4.28’de bobin boyama yöntemi ile termokromik mikrokapsül uygulanmış, katyonize edilmiş polyester ipliğine ait görüntü verilmiştir. Görüntüye göre, pamuk ipliklerine göre daha koyu tonda boyanmış polyester ipliği elde edilmiştir.

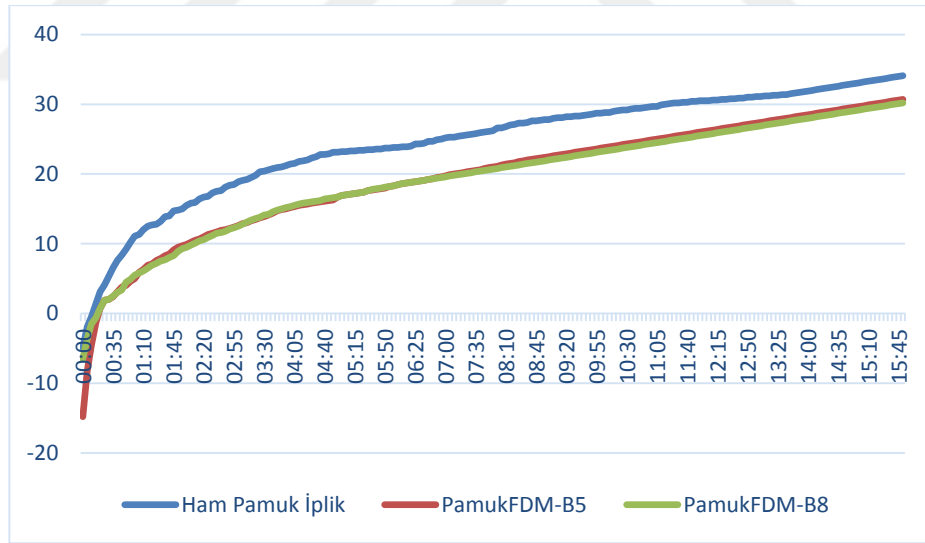


Şekil 4.28. Bobin boyama yöntemi ile termokromik mikrokapsül uygulanmış polyesterTS-B ipliğine ait görüntü

4.3. İplik Test ve Analizleri

4.3.1. İplik termoregülasyon özelliklerinin tayini

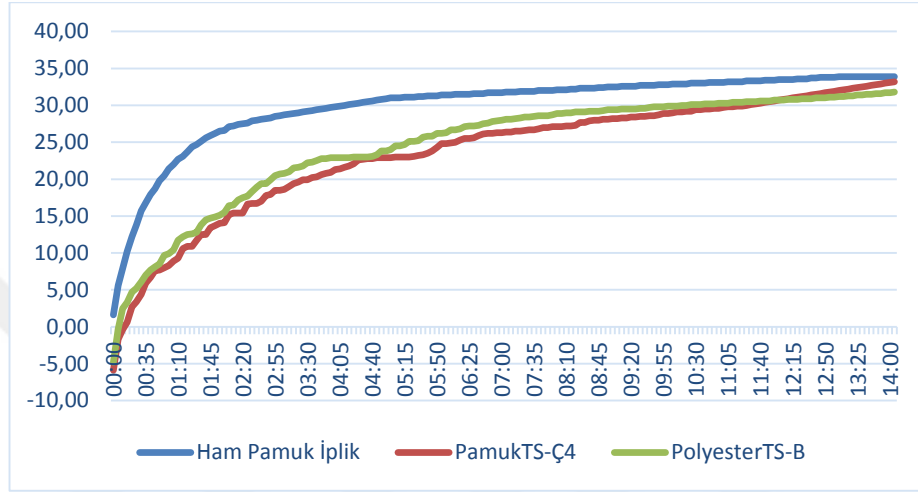
İplik yapılarındaki FDM'den kaynaklanan termoregülasyon özelliklerini belirlemek için yapılan T-history ölçümü sonucunda ham malzemeden farklı olarak FDM içerikli ipliklerin yüzeylerindeki sıcaklık farkı değerleri tespit edilmiştir. Şekil 4.29'da FDM mikrokapsülünün uygulandığı pamuk ipliklere ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafiği (T-History grafiği) verilmiştir. Grafik incelendiğinde, FDM içerikli ipliklerin ham ipliğe göre daha yavaş ısındığı ve tüm test boyunca FDM içerikli ipliklerin yüzey sıcaklıklarının ham iplik yüzey sıcaklığına göre yaklaşık 5 °C daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklık farkı FDM kapsül içerikli ipliklerin yapısındaki FDM'nin soğuk ortamda katılaştıktan (kondisyonlama sırasında) sonra sıcak ortama alındığında erimesi boyunca ortamdan ısı absorbe etmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.29. FDM içerikli PamukFDM-B5 ve PamukFDM-B8 kodlu ipliklere ait T-History grafikleri

Şekil 4.30'da TS mikrokapsülünün uygulandığı pamuk ve polyester ipliklere ait zamana bağlı sıcaklık değişim grafiği (T-History grafiği) verilmiştir. Grafik incelendiğinde, TS içerikli pamuk ipliklerin referans olarak alınan ham pamuk ipliğine göre daha yavaş ısındığı ve tüm test boyunca TS içerikli ipliklerin yüzey sıcaklıklarının ham iplik yüzey sıcaklığına göre maksimum 10 °C daha düşük

olduğu belirlenmiştir. Polyester iplik yüzey sıcaklığı kıyaslandığında ise TS içerikli ipliğin üzey sıcaklığı ile referans ipliğin yüzey sıcaklığı arasındaki fark 8 °C 'ye kadar ulaşmıştır. Bu sıcaklık farkı TS kapsül içerikli ipliklerin yapısındaki çözücünün (FDM olarak ısı absorpsiyonu yapar) soğuk ortamda katılaştıktan (kondisyonlama sırasında) sonra sıcak ortama alındığında erimesi boyunca ortamdan ısı absorbe etmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.30. TS içerikli PamukTS-Ç4 ve PolyesterTS-B kodlu ipliklere ait T-History grafikleri

4.3.2. İplik mekanik ve düzgünsüzlük özelliklerinin tayini

Bu kısımda, üretilen Ne 20/1 % 100 penye pamuk ve Ne 18/1 % 100 PES ipliklerine ait test sonuçları bulunmaktadır.

%100 Penye pamuk ipliklerine ait test sonuçları

Bu kısımda, üretilen % 100 penye pamuk ipliklerine ait test sonuçları yer almaktadır. Çizelge 4.2'de ham ve kasar (ağartma) işlemi uygulanmış penye pamuk ipliklerine ait kopma uzaması ve mukavemet test sonuçları, Çizelge 4.3'de katyonize edilmiş pamuk ipliklerine ait kopma uzaması ve mukavemet test sonuçları, Çizelge 4.4'de boyanmış ve mikrokapsül uygulanmış pamuk ipliklerine ait kopma uzaması ve mukavemet test sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Ham iplik ve kasar ipliklerine ait mukavemet test sonuçları

No	B-Kuvvet gF	Uzama %	Mukavemet (RKM)
Ham iplik	434,6	5,33	14,73
Kasar iplik	375,1	4,56	12,7

Çizelge 4.2'den görüldüğü üzere ağartma işleminden sonra ipliklerin mukavemet değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Çizelge 4.3'de katyonize edilmiş ipliklerine ait test sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde katyonizasyon işlemi sonrası ipliklerin mukavemet değerleri artmıştır. Katyonizasyon işlemi sırasında pamuğun selüloz zincirlerine iyonik çapraz bağların sebep olduğu pozitif yükler kazandırmaktadır. Katyonizasyon aşamasında ıslak işlem sayesinde hidrojen bağları ile bağlanarak aktif gruplar sağlar bu sayede çapraz bağlar selüloz yapısını olumlu ölçüde değiştirmesinden dolayı kopma mukavemetini önemli ölçüde iyileştirmektedir.

Çizelge 4.3. Katyonize edilmiş ipliklere ait mukavemet test sonuçları

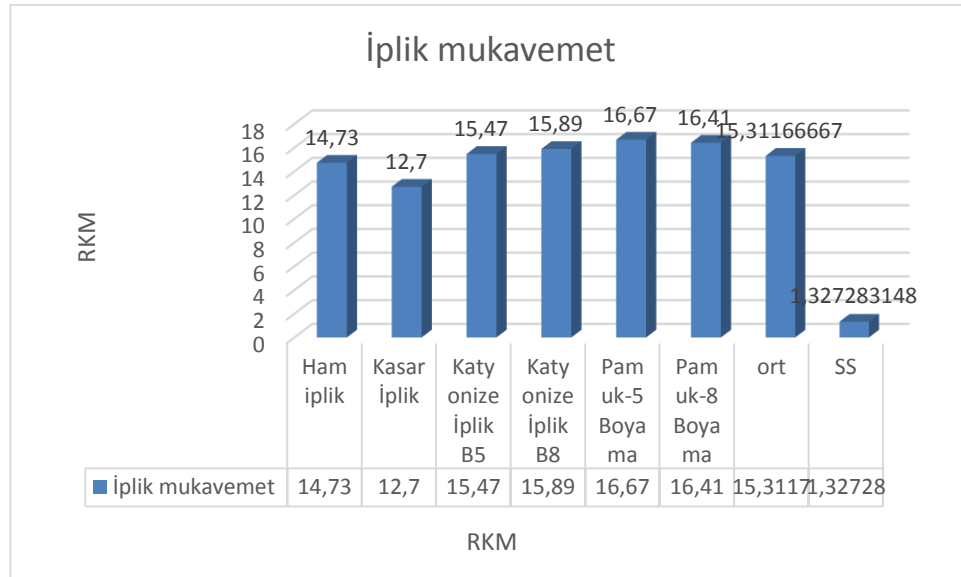
No	B-Kuvvet (gF)	Kopma Uzaması (%)	Mukavemet (RKM)
Pamuk-1	468	6,35	15,86
Pamuk-2	478	6,52	16,23
Pamuk-3	450	6,12	15,25
Pamuk-4	462	6,5	15,63
Pamuk-5	456	6,22	15,47
Pamuk-6	468	6,32	15,72
Pamuk-7	472	6,36	16,21
Pamuk-8	465	6,24	15,89

Çizelge 4.4'de ise aynı ipliklere boyama sırasında FDM mikrokapsül aplikasyonu uygulandıktan sonra ölçülen mukavemet (RKM) değerleri verilmiştir. Şekil 4.31.'de tüm ipliklere ait mukavemet, Şekil 4.32'de ise kopma uzaması test sonuçları verilmiştir. Şekil 4.31'de verilen grafik aynı iplik numarası ve büküm katsayısına sahip ring ipliklerine ait kopma mukavemet değerleri olup boyama sonrası ipliklerin mukavemetinin ham iplik değerlerine göre %11 arttığı belirlenmiştir. Ham iplik mukavemeti ile kıyaslandığında ağartma işlemi sonrası mukavemet değerlerinde % 14'lük düşüş görülmüş, ancak katyonize işleminden sonra % 10'luk bir artış meydana gelmiştir. Çalışmada elde edilen bulgulara göre,

konvensiyonel boyama işlemi sonrasında ipliklerde mukavemet kaybı daha fazla görülmekte iken çalışmada mikrokapsül aplikasyonu ve boyama prosesi uygulaması sonrası mukavemet kaybı daha düşük olarak belirlenmiştir. Daha düşük seviyedeki mukavemet kaybının katyonizasyon sırasındaki mukavemet artışı ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, mikrokapsül aplikasyonunun yapıldığı boyama sırasında kullanılan tuz (NaCl) ve soda miktarının azaltılmasının da düşük mukavemet kaybında etkili olduğu düşünülmektedir.

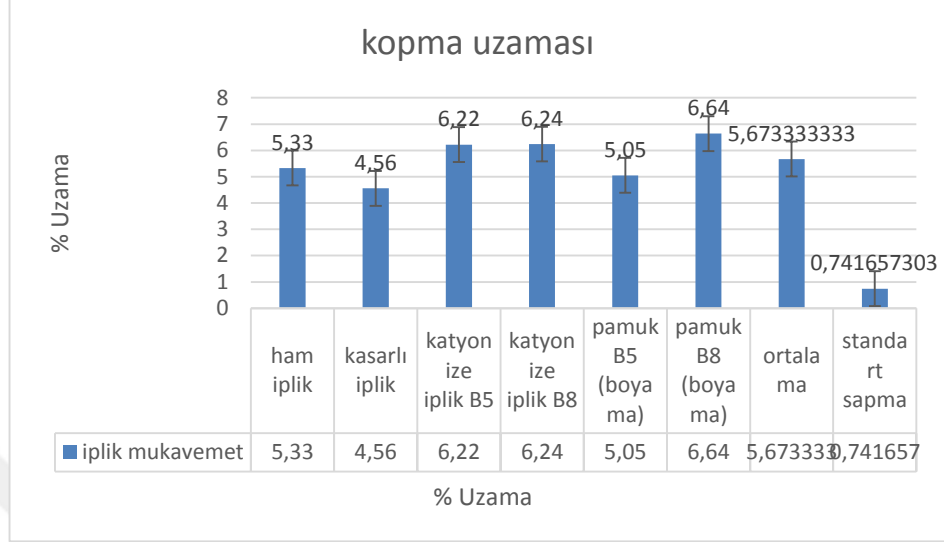
Çizelge 4.4. Bobin boyama ve FDM mikrokapsül aplikasyon prosesi sonrası ipliklere ait mukavemet test sonuçları

No	B-Kuvvet (gF)	Kopma Uzaması (%)	Mukavemet (RKM)
PamukFDM-B1	496	5,19	17,81
PamukFDM-B2	439	6,49	15,89
PamukFDM-B3	457	6,61	16,51
PamukFDM-B4	429	6,33	15,54
PamukFDM-B5	462	5,05	16,67
PamukFDM-B6	458	6,12	16,28
PamukFDM-B7	456	6,22	17,12
PamukFDM-B8	455	6,64	16,41



Şekil 4.31. Pamuk ipliklerine ait kopma mukavemeti test sonuçları (RKM)

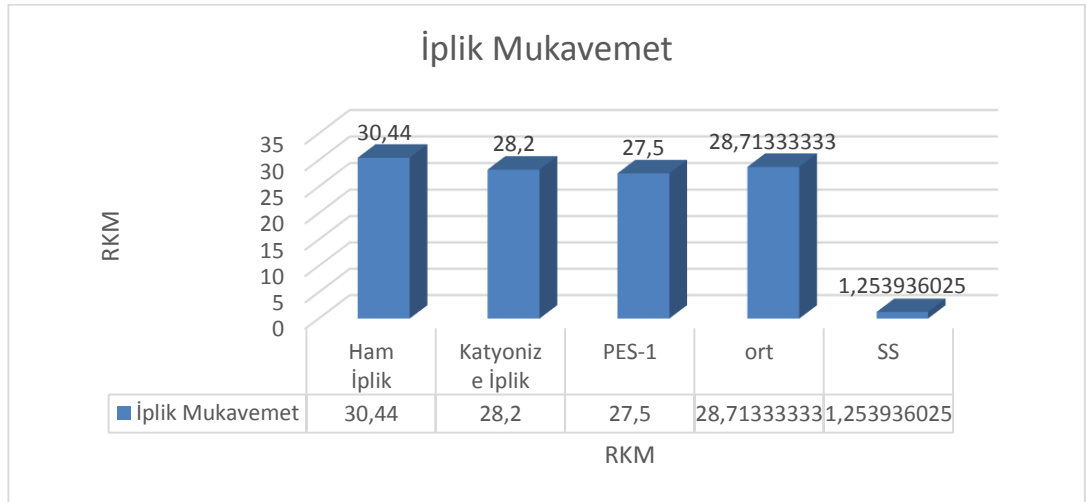
İpliklere ait % kopma uzaması değerleri incelendiğinde, katyonizasyon sonrası azaldığı, boyama ve mikrokapsül aplikasyon prosesi sonrası ise arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.32. Pamuk ipliklerine ait kopma uzaması test sonuçları

% 100 PES ipliklerine ait test sonuçları

Bobin boyama prosesi ile termokromik mikrokapsül uygulanmış polyester iplik numunesine (PolyesterTS-B) ait mukavemet ve % kopma uzaması değerlerine ait grafikler Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’ de verilmiştir. Elde edilen test sonuçlarına göre, hem katyonizasyon hem de mikrokapsül aplikasyon ve boyama prosesi sonrası iplik kopma mukavemeti ve % kopma uzaması değerleri azalmıştır.



Şekil 4.33. PolyesterTS-B ipliğine ait mukavemet değeri



Şekil 4.34. PolyesterTS-B ipliğine ait kopma uzunluğu değeri

%100 Pamuk iplik hataları: ince yer, kalın yer ve neps olarak gruplandırılmakta olup bu hatalar iplikte yüksek düzgünsüzlüğe neden olmakta ve ipliğin genel kalitesini olumsuz etkilemektedir. İnce yer hatası, -40 % şeklinde gösterilmekte olup ortalama iplik kesitinin %40'ı kadar ya da daha da azı kadar olan yer ince yer hatası olarak değerlendirilmektedir. Kalın yer hatası +50 % şeklinde gösterilmekte olup ortalama iplik kesitinin %50'si kalın yer olarak değerlendirilmektedir. Neps hatası ring ipliklerine +200 % şeklinde gösterilmekte olup ortalama iplik kalınlığının % 300'ü (3 katı) kadar kalın yer hatası olarak değerlendirilecektir. Çalışmada üretilen ipliklerin düzgünsüzlük, ince yer, kalın yer, neps, tüylülük, değerleri sırası Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir. Elde edilen değerler Şekil 4.33-Şekil 4.44'de grafikler halinde verilmiştir.

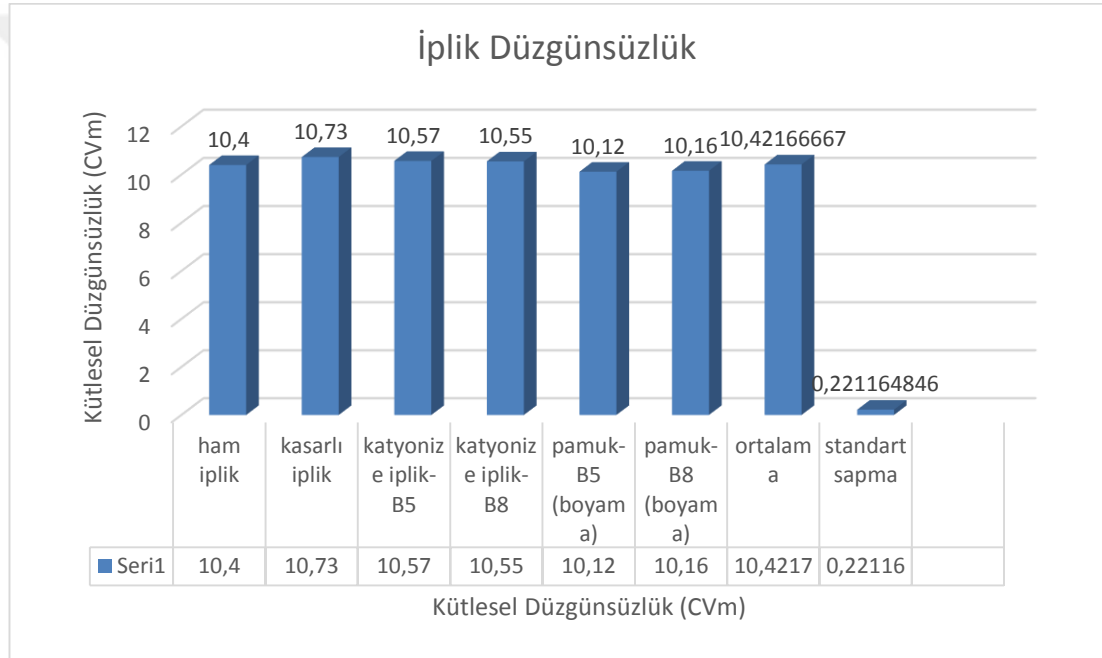
Çizelge 4.5. Ham pamuk ve katyonize edilmiş pamuk ipliklerine ait düzgünsüzlük, hata ve tüylülük değerleri

İplik Kodu	% CVm	İnce Yer (-40)	Kalın Yer (+50)	Neps +140	Neps +200	Tüylülük
	Ort	Ort	Ort	Ort	Ort	Ort
Ham İplik	10,4	5	7,5	40	5	6,82
Kasar İplik	10,73	7,5	12	10	10	6,84
Katyonik Pamuk B1	10,64	12,5	10	5	7,5	7,45
Katyonik Pamuk B2	10,79	2,5	5	15	5,8	7,01
Katyonik Pamuk B3	10,77	2,5	5	10	7,5	6,63
Katyonik Pamuk B4	10,84	5	2,5	20	5	6,70
Katyonik Pamuk B5	10,57	0	5	5	0	6,86
Katyonik Pamuk B6	10,47	10	10	16	2,3	6,93
Katyonik Pamuk B7	10,50	7,5	7,5	13	10	6,04
Katyonik Pamuk B8	10,55	5	2,5	10	5	7,92

Çizelge 4.6. Boyama ve FDM mikrokapsül uygulaması sonrası iplik düzgünsüzlük, tüylülük ve hata değerleri

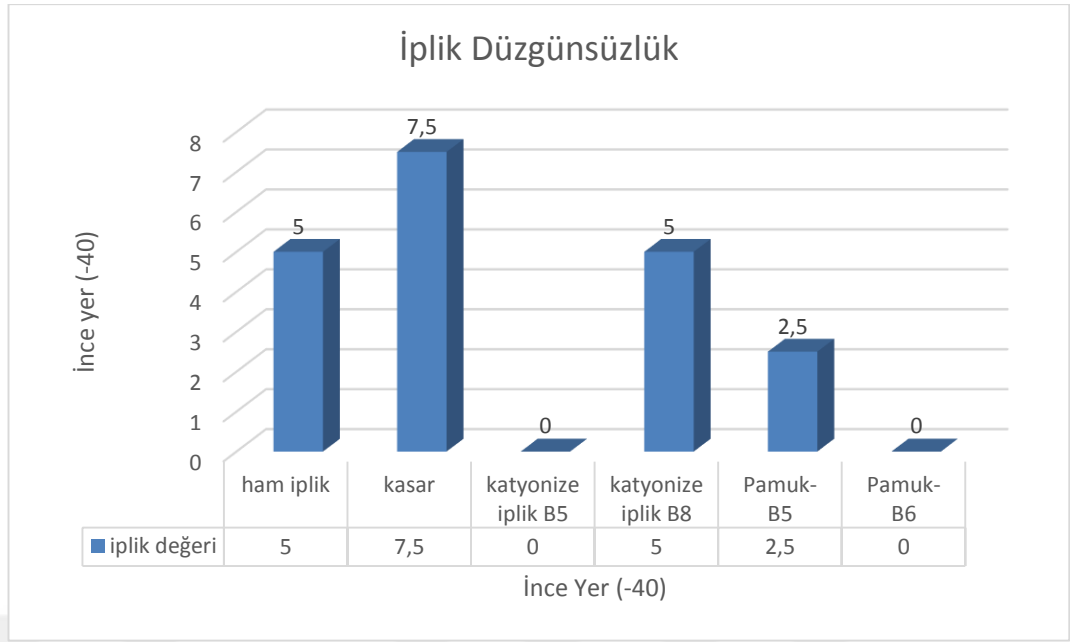
İplik Kodu	Kütlesel Düzgünsüzlük % (CVm)	İnce Yer (-40)	Kalın Yer (+50)	Neps +200	Tüylülük
	Ort	Ort	Ort	Ort	Ort
Pamuk FDMB1	10,17	0	7,5	25	7,13
Pamuk FDMB2	10,58	7,5	12,5	32,5	6,61
Pamuk FDMB3	10,41	2,5	5	17,5	6,56
Pamuk FDMB4	10,60	0	10	15	6,78
Pamuk FDMB5	10,12	2,5	10	5	6,84
Pamuk FDMB6	10,76	0	10	12,5	6,87
Pamuk FDMB7	10,57	0	15	27,5	6,93
Pamuk FDMB8	10,16	0	10	25	6,88

Çalışmaya ait ipliklerin % CVm değerlerindeki değişim Şekil 4.35’de verilmiştir. Şekil 4.35’deki % CVm değerleri incelendiğinde, kasarlı ipliğin iplik düzgünsüzlük değerinin en yüksek olduğu ve iplik düzgünsüzlüğü bakımından en iyi oması beklenen ipliklerin katyonize iplik B5 numaralı numuneye ait olduğu görülmüştür. Ancak sadece iplik düzgünsüzlük değeri iplik kalitesinin durumunu değerlendirmek için yeterli değildir. Diğer deneme numunelerinin düzgünsüzlük değerleri sonucunda ilgili kalitelerin kritik olmadığı durumlar için kabul edilebilir seviyede olduğu Şekil 4.35’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ham iplik aşamasından boyama işlemi sonucuna kadar elde edilen veriler arasında farklılık olmadığı gözlemlenmektedir.

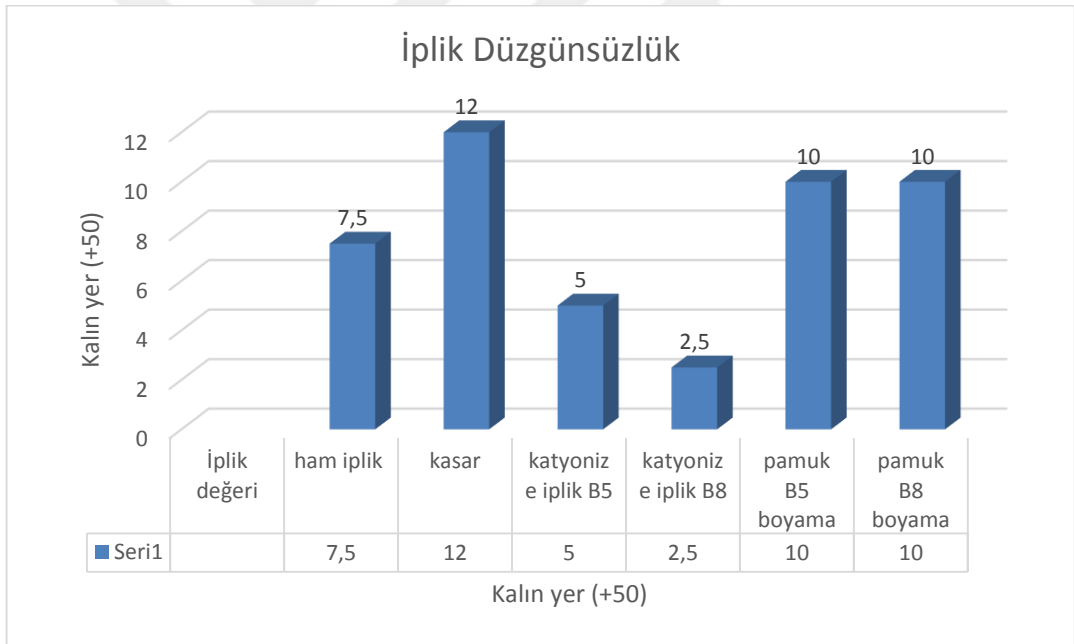


Şekil 4.35. Pamuk FDM ipliklerine ait % CVm düzgünsüzlük test sonuçları

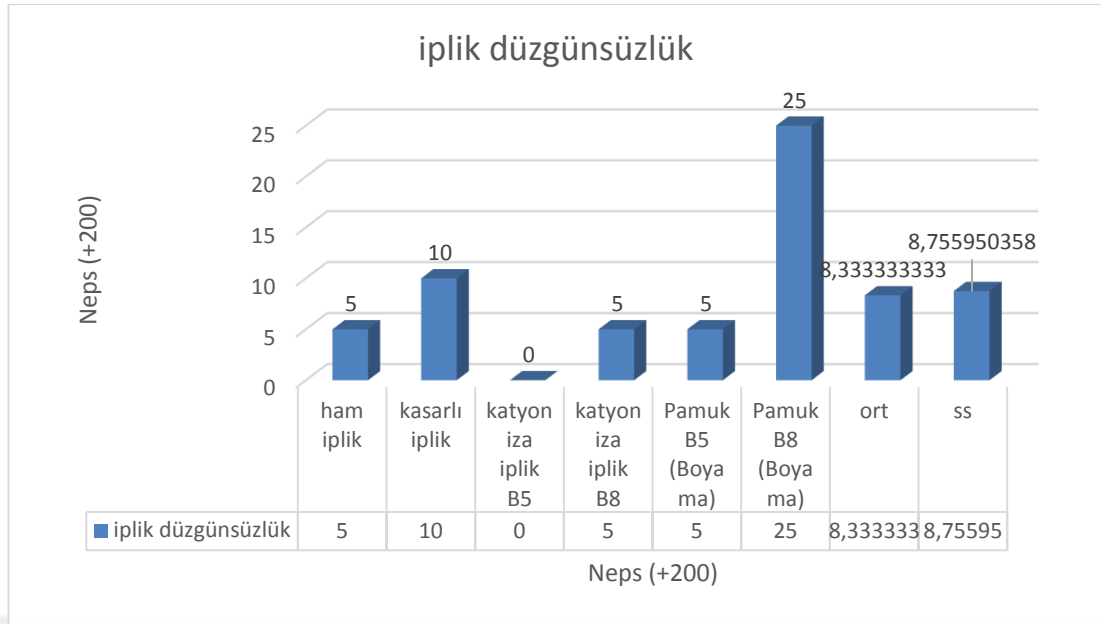
Çalışmada üretilen ipliklerin USTER ince yer (-40), kalın yer (+50) ve neps (+200) değerleri sırasıyla Şekil 4.36, Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de verilmiştir.



Şekil 4.36. Pamuk FDM ipliklerine ait ince yer (-40) değerleri



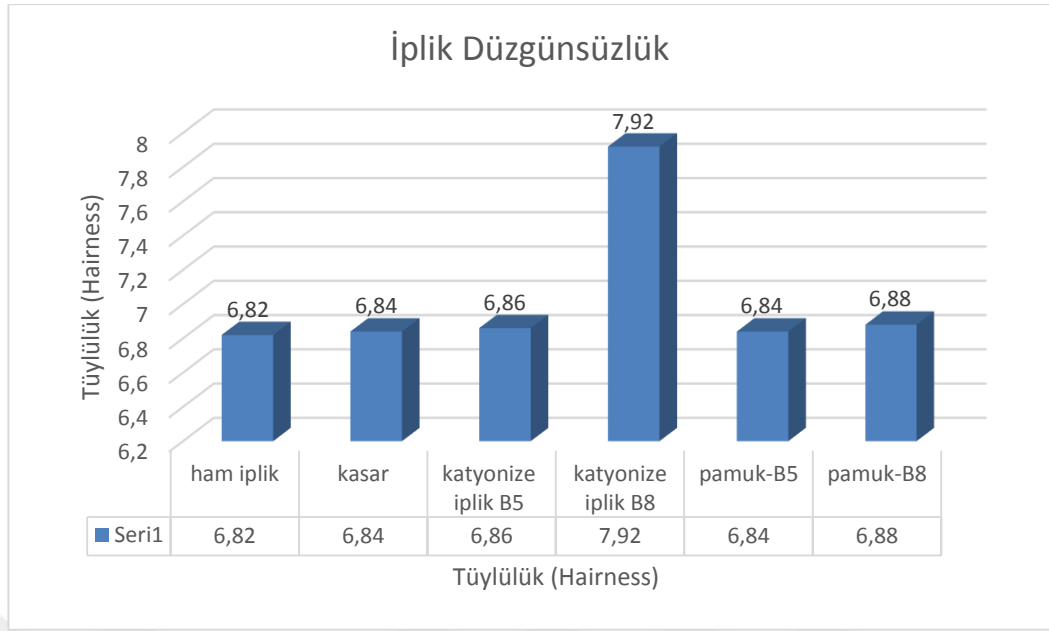
Şekil 4.37. Pamuk ipliklerine ait kalın yer (+50) değerleri



Şekil 4.38. Pamuk ipliklerine ait Neps (+200) ait değerler.

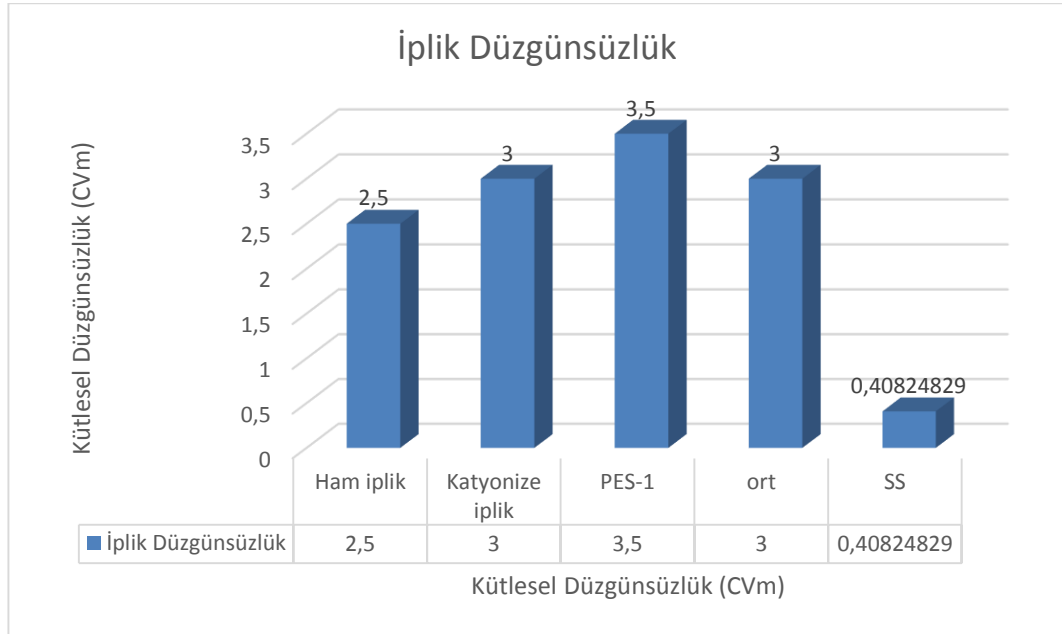
Şekil 4.36. ince yer (-40) hatası incelendiğinde ham iplikten boyama sonrası iplik gruplarında ipliklerin olumlu azalış gösterdiği görülmektedir. İnce yer değerinin düşük olduğu ve daha düzgün kumaş görünümü elde edilebileceği ön görülmüştür. Şekil 4.37’de pamuk ipliklerine ait kalın yer (+50) hata değerleri verilmiştir. Kalın yer (+50) hata değerinin değişen oranlarda düşük olduğu görülmektedir. Ancak elde edilen verilere göre pamuk-B5 numunesinde kalın yer hatasında ham iplikten boyama sonrası ölçümlere kadar elde edilen değerler arasında azalma olduğu ve bu değerlerin kabul edilebilir değerler olduğu öngörülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde ince yer (-40), kalın yer (+50) ve neps (+200) hatalarında belirgin iplik hata değerlerine rastlanmamıştır. Ancak pamuk B8 ipliklerinde neps (+200) değerinde artma eğilimi göstermektedir.

Çalışmaya ait ipliklerin Uster H tüylülük değerlerindeki değişim Şekil 4.39’da verilmiştir. İplik tüylülük sonuçları incelendiğinde, çalışmada kullanılan ipliklerin tüylülük değerleri arasında belirgin farklılıklar olmadığı ve elde edilen sonuçların kabul edilebilir değerler olduğu ön görülmüştür. Ancak katyonize iplik B8 çalışmasındaki iplik tüylülük değerlerinin çok yüksek olduğu açıktır.

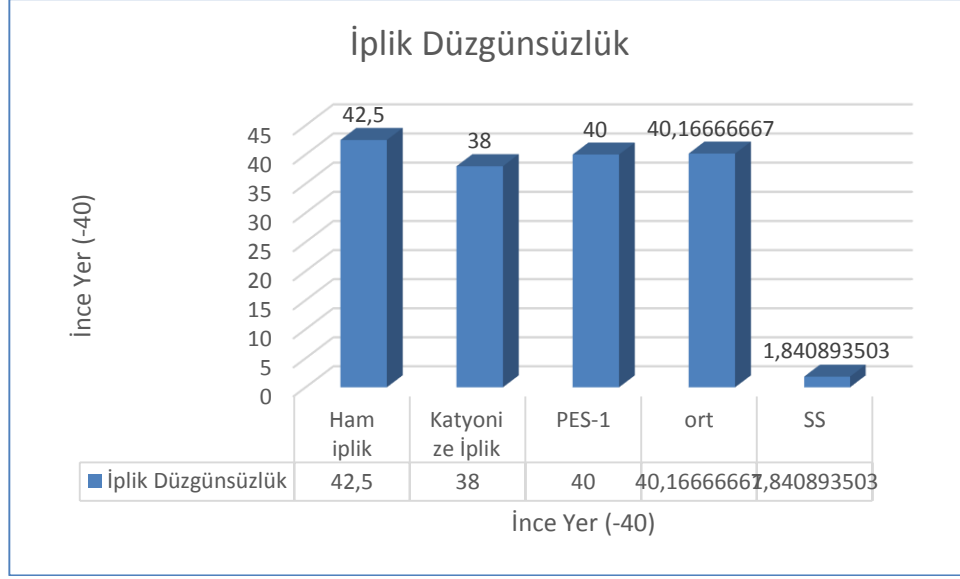


Şekil 4.39. Pamuk ipliklerine ait tüylülük değerleri

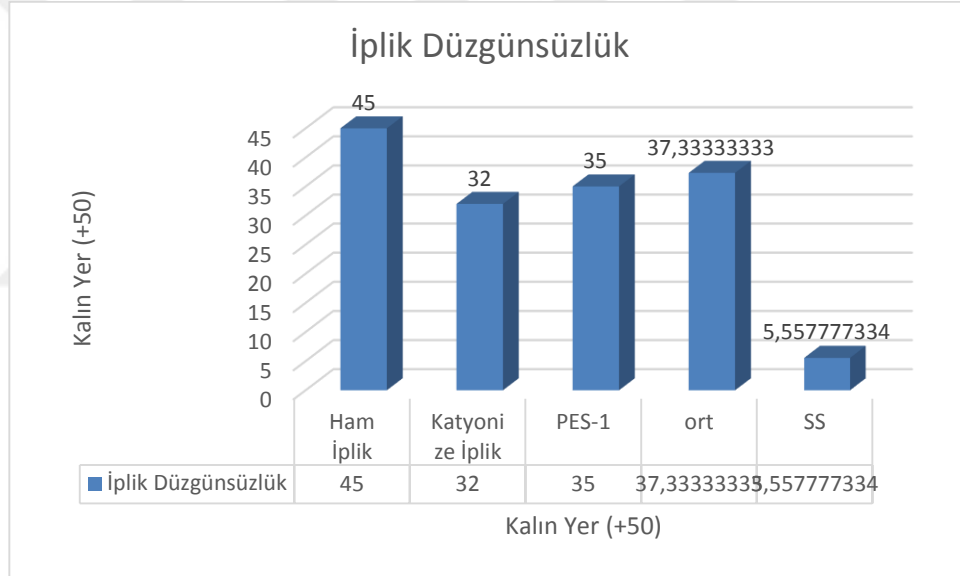
PES iplik hataları: çalışmada kullanılan PES ipliklerinin iplik düzgünsüzlük test sonuçları Şekil 4.40 – Şekil 4.43’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ince yer (-40), kalın yer (+50) ve neps (+200) değerlerinde işlem öncesi ve sonrası ölçüm sonuçlarında belirgin bir farklılık olmadığı belirlenmiştir.



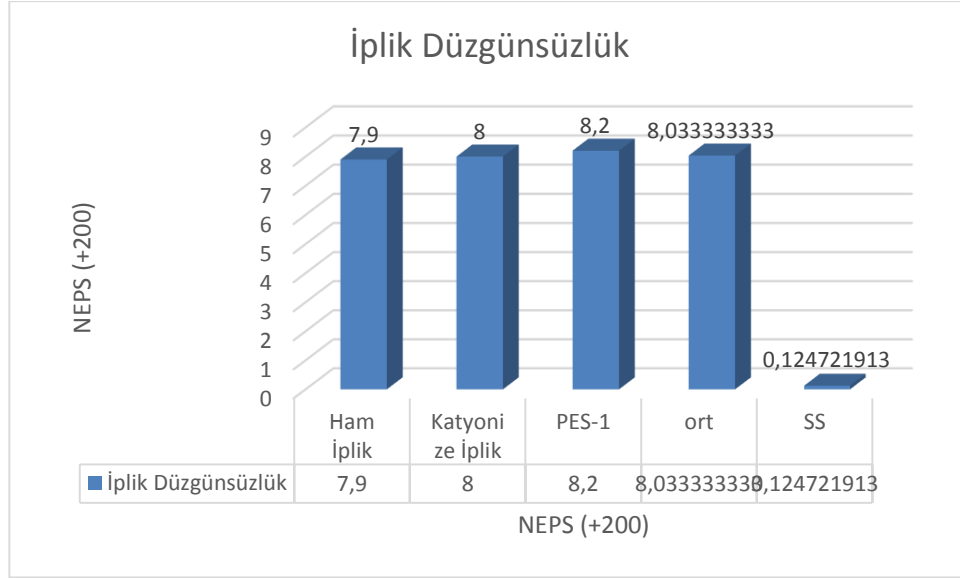
Şekil 4.40. PolyesterTS-B ipliğine ait % CVm değeri



Şekil 4.41. PolyesterTS-B ipliğine ait ince yer (-40)



Şekil 4.42. PolyesterTS-B ipliğine ait kalın yer (+50)



Şekil 4.43. PolyesterTS-B ipliğine ait neps (+200)

4.4. İplik renk değerleri ve renk haslığı test ölçüm analizi

4.4.1. Spektrofotometre ile renk ölçüm sonuçları

Bu bölümde, termokromik mikrokapsüllerin uygulandığı ipliklerin termokromik özelliklerini belirlemeye yönelik yapılan renk ölçümlerine ait sonuçlara yer verilmiştir. TS mikrokapsüllerin uygulandığı ipliklerin farklı sıcaklıklarda yapılan renk ölçümleri sonrası elde edilen değerler kıyaslanarak örneklerde sıcaklığa bağlı renk değerlerinde değişim olup olmadığı araştırılmıştır. Pamuk iplikleri arasında seçilen PamukTS-Ç5 kodlu ipliğin 25°C'de ve 50° C'de ölçülen L*, a*, b* değerleri Çizelge 4.8'de, polyester ipliğine (PolyesterTS-B) ait ölçüm sonuçları Çizelge 4.9'da verilmiştir. Sonuçlara göre L* değerinin arttığı görülmektedir. L* değerinin artışı, renkteki açıklığı ifade etmekte olup sıcaklık artışı ile ipliklerin renginin açıldığını göstermektedir.

Çizelge 4.7. Termokromik mikrokapsül uygulanmış pamuk ipliklerine ait L*, a*, b* değerleri

İplik kodu	Sıcaklık (°C)	Ölçüm sayısı	L*	a*	b*
PamukTS-Ç5	25° C	1	73,30	-2,27	3,71
		2	73,12	-3,35	3,94
		3	76,67	-2,38	4,08
	50° C	1	81,40	-0,82	10,51
		2	85,48	-0,93	9,39
		3	85,88	-0,84	10,07

Çizelge 4.8. Termokromik mikrokapsül uygulanmış polyester ipliğine ait L*, a*, b* değerleri

İplik kodu	Sıcaklık (°C)	Ölçüm sayısı	L*	a*	b*
Polyester	25° C	1	75,72	-2,73	3,76
		2	76,02	-2,69	3,96
		3	71,32	-1,80	-1,27
	50° C	1	89,48	-0,82	10,02
		2	85,68	-0,96	4,88
		3	88,62	-0,87	9,48

Ayrıca elde edilen bu test sonuçlarının yanı sıra termokromik mikrokapsül uygulanan ipliklerin pH duyarlılığı tespit edilmiş asidik pH' ta rengin koyu yeşil yönünde renk değiştirdiği bazik pH'ta ise rengin kırmızı yönünde renk değiştirdiği tespit edilmiş olup L*, a* ve b* değerleri Çizelge 4.10'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Termokromik ipliklerin pH duyarlılığına ait ölçüm değerleri

İplik kodu	pH	L*	a*	b*
PamukTS-Ç5	Numune	75,72	-2,73	3,76
	Asidik (2-3)	65,70	-1,72	4,28
	Bazik (11-14)	66,69	16,80	-6,66

4.4.2. Mikrokapsül Uygulanmış İpliklerin Yıkama, Ter ve Sürtme Haslıklarının Araştırılması

a.Yıkama haslığı

Çalışmada, FDM mikrokapsül uygulanmış pamuk ve TS mikrokapsül uygulanmış polyester ipliklerin renk haslık özelliklerini araştırmak amacıyla yıkama, ter, su ve sürtme haslığı testleri yapılmıştır. FDM Mikrokapsül uygulanmış pamuk ipliklerin haslık testleri sonucunda yıkama sonrası renk değişimi (solma) ve akmasında (lekelenme) elde edilen haslık sonuçları Çizelge 4.11'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar gri skalada değerlendirilmiş olup lekelenme ve renk değişimi sonuçlarına göre haslık değerlerinin kabul edilebilir düzeyde olduğu lekelenme ve renk değişimi görülmediği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.10. FDM Mikroapsül uygulanmış pamuk ipliklerin yıkama haslık sonuçları

İplik Kodu	Solma	Lekeleme					
		Asetat	Pamuk	Nylon	PES	Akrilik	Yün
Pamuk-B1 FDM	5	5	2	5	5	5	5
Pamuk-B2 FDM	5	5	3	5	5	5	5
Pamuk-B3 FDM	5	5	2/3	4/5	5	5	5
Pamuk-B4 FDM	5	5	3/4	5	5	5	5
Pamuk-B5 FDM	5	5	4/5	5	5	5	5
Pamuk-B6 FDM	5	5	4	5	5	5	5
Pamuk-B7 FDM	5	5	2	4	5	5	5
Pamuk-B8 FDM	5	5	4/5	5	5	5	5

Ter Haslığı

Çalışmada, FDM mikroapsül uygulanmış pamuk ipliklerine ait hem asidik, hemde bazik ter haslığı testleri TS EN ISO-A04 standardına göre yapılmıştır. Çizelge 4.12’de asidik ter haslığına ait ölçüm sonuçları, Çizelge 4.13’de bazik ter haslığına ait ölçüm sonuçları verilmiştir. Haslık sonuçları değerlendirildiğinde FDM içerikli mikroapsül uygulanan pamuk ipliklerinde elde edilen değerlerin kabul edilebilir değerler olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.11. FDM mikroapsül uygulanmış pamuk ipliklerine ait ter haslığı (asidik) sonuçları

İplik Kodu	Solma	Lekeleme					
		Asetat	Pamuk	Nylon	PES	Akrilik	Yün
Pamuk-B1 FDM	5	5	4/5	5	5	5	5
Pamuk-B2 FDM	5	5	4/5	5	5	5	5
Pamuk-B3 FDM	5	5	5	5	5	5	5
Pamuk-B4 FDM	5	5	5	5	5	5	5
Pamuk-B5 FDM	5	5	5	5	5	5	5
Pamuk-B6 FDM	5	5	5	5	5	5	5
Pamuk-B7 FDM	5	5	5	4	5	5	5
Pamuk-B8 FDM	5	5	5	5	5	5	5

Çizelge 4.12. FDM mikrokapsül uygulanmış ipliklere ait ter haslığı (bazik) sonuçları

İplik Kodu	Solma	Lekeleme					
		Asetat	Pamuk	Nylon	PES	Akrilik	Yün
Pamuk-B1 FDM	5	5	4/3	5	5	5	5
Pamuk-B2 FDM	5	5	4	5	5	5	5
Pamuk-B3 FDM	5	5	4/5	5	5	5	5
Pamuk-B4 FDM	5	5	5	5	5	5	5
Pamuk-B5 FDM	5	5	5	5	5	5	5
Pamuk-B6 FDM	5	5	5	5	5	5	5
Pamuk-B7 FDM	5	5	5	4	5	5	5
Pamuk-B8 FDM	5	5	5	5	5	5	5

Su haslığı

Çalışmada, FDM mikrokapsül uygulanmış pamuk ipliklerinin suya karşı renk haslığı testi TS EN ISO105- E013:2013 standardına göre yapılmıştır. Elde edilen lekelenme ve renk değişim değerleri Çizelge 4.14’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar gri skalada değerlendirilmiş olup lekelenme ve renk değişimi sonuçlarına göre haslık değerlerinin kabul edilebilir düzeyde olduğu lekelenme ve renk değişimi görülmediği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.13. FDM mikrokapsül uygulanmış pamuk ipliklerine ait su haslığı test sonuçları

İplik kodu	Solma	Lekeleme					
		Asetat	Pamuk	Nylon	PES	Akrilik	Yün
Pamuk-B1 FDM	5	5	5	5	5	5	5
Pamuk-B2 FDM	5	5	5	5	5	5	5
Pamuk-B3 FDM	5	5	2/3	5	5	5	5
Pamuk-B4 FDM	5	5	5	5	5	5	5
Pamuk-B5 FDM	5	5	5	5	5	5	5
Pamuk-B6 FDM	5	5	5	5	5	5	5
Pamuk-B7 FDM	5	5	5	4	5	5	5
Pamuk-B8 FDM	5	5	5	5	5	5	5

Sürtme Haslığı

Çalışmada, mikrokapsül uygulanan ipliklerin yaş ve kuru sürtme testi sonrası belirlenen renk değişimi (solma) ve akma (lekeleme) değerleri Çizelge 4.15’de verilmiştir. Sürtme haslık değerlerinin Pamuk-B5 ve Pamuk-B8 numuneleri için

kabul edilebilir düzeyde olduğu, ancak diğer numunelerde yaş haslık değerlerinin düşük olduğu belirlenmiştir. Bu düşük renk haslığı değerlerinin ipliklerin boyanması sırasında, boyanın tamamen çektirilememesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.14. FDM mikrokapsül uygulanan pamuk ipliklerine ait sürtme haslığı test sonuçları

İplik Kodu	Kuru sürtme (haslık)	Yaş sürtme (haslık)
Pamuk B1 FDM	5/4	4/3
Pamuk B2 FDM	5/4	3
Pamuk B3 FDM	5	2
Pamuk B4 FDM	5	1/2
Pamuk B5 FDM	5	4
Pamuk B6 FDM	5/4	1/2
Pamuk B7 FDM	5/4	2
Pamuk B8 FDM	5/4	4

Polyester ipliği haslık test sonuçları

TS mikrokapsüllerin aplike edildiği polyester ipliğine (PolyesterTS-B) ait yıkama, ter ve suya karşı renk haslığı test sonuçları Çizelge 4.16’da, sürtme haslık sonuçları ise Çizelge 4.17’de verilmiştir. Yıkama, ter ve suya karşı renk haslık test sonuçları incelendiğinde, tüm haslık pdeğerlerinin kabul edilebilir değerler olduğu belirlenmiştir. PES ipliklerine ait sürtme testi ölçüm sonuçlarına göre renk haslık değerleri ticari olarak düşük, kabul edilebilir (3 ve altı) olarak belirtilmiştir.

Çizelge 4.15. PolyesterTS-B ipliğine ait renk haslığı test sonuçları

İplik Kodu	Solma	Lekeleme					
		Asetat	Pamuk	Nylon	PES	Akrilik	Yün
Yıkama	5	5	4/5	5	5	5	5
Ter (asidik)	5	5	4/5	5	5	5	5
Ter (bazik)	5	5	5	5	5	5	5
Su	5	5	5	5	5	5	5

Çizelge 4.16. PolyesterTS-B ipliğine ait sürtme renk haslığı test sonuçları

PES	Kuru sürtme haslığı	Yaş sürtme haslığı
	5	4/3

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

FDM içeren mikrokapsüller ve sıcaklığın etkisi ile renk değişimi gösteren termokromik sistemlerin mikrokapsülasyonu ve tekstil materyallerine uygulanmasının amaçlandığı bu tez çalışmasında, termokromik sistemin hazırlanmasında üç bileşenli termokromik sistem hazırlamak için 2'-(Dibenzylamino)-6'-(diethylamino) fluoran boyarmadde renk oluşturun, fenoltalein (FF) renk geliştirici ve 1-tetradekanol çözücü olarak kullanılmıştır. FDM olarak 1-tetradekanol yağ alkolü kullanılmıştır. Söz konusu çekirdek maddeler poli(metil metakrilakt-ko-glisidil metakrilat) (PMMA-ko-GMA) duvar yapı içerisine mikrokapsüllenmişlerdir.

Çalışma kapsamında mikrokapsüllerin üretimi emülsiyon polimerizasyonu metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen mikrokapsüllerin kimyasal yapısı FT-IR, morfolojileri SEM, ısı özellikleri DSC ve TG analizleri ile karakterize edilmiştir. Mikrokapsüllerin termokromik özellikleri farklı sıcaklıkta çekilen görüntüleri ile belirlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, homojen parçacık boyutlarına sahip, küresel morfolojili mikrokapsüllerin elde edildiği belirlenmiştir. SEM görüntüleri üzerindeki boyut skalası incelendiğinde ise kapsüllerin nano boyutlara sahip oldukları ve boyutlarının yaklaşık 150 nm ile 400 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir. FT-IR analizi ile mikrokapsül yapısını oluşturan maddelere ait karakteristik piklerin mikrokapsüllerinin spektrumlarında mevcut olduğu ve tasarlandığı şekilde FDM veya TS çekirdekli ve PMMA-ko-GMAduvarlı mikrokapsüllerin üretildiği tespit edilmiştir. Üretilen FDM mikrokapsüllerin 33,4 °C'de yaklaşık 125 j/g gizli ısı enerjisi depoladığı, TS çekirdekli mikrokapsüllerin ise yaklaşık 28,6 °C'de yaklaşık 41 j/g enerji depoladığı belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre her iki grup mikrokapsül de iki aşamalı bozunma sergilemiş ve duvar yapın içerdiği çekirdek maddenin termal bozunmaya karşı direncinin gelişmesini katkı sağlamıştır. Netice olarak üretilen mikrokapsüllerin termal direnç açısından da tekstil boyama prosedürlerinde karşılaşma olası sıcaklıklara dirençli olduğu belirlenmiştir.

Çalışmada üretilen FDM mikrokapsüller bobin boyama yöntemi ile pamuk ipliklerine applike edilmiştir. TS mikrokapsüller ise çile boyama yöntemi ile pamuk ve bobin boyama yöntemi ile polyester ipliklere çektirme metodu ile applike edilmiştir. İpliklerin mikrokapsül alımını artırabilmek amacıyla boyama/mikrokapsül aplikasyon prosesi öncesi her iki iplik grubuna da katyonikleştirme işlemi yapılmıştır. Bu aşamada, farklı sıcaklık, konsantrasyon ve pH'larda yapılan denemeler sonucunda pamuk ipliklerinin boyanabilirliğini, mikrokapsül alımını ve iplik test sonuçlarından elde edilen verilere göre en uygun aplikasyon sonuçlarının pH 5,5, 70°C sıcaklık, 60 dakika süre ve % 20 konsantrasyon şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır. Polyester ipliklerin katyonikleştirme proses koşulları olarak ise 60 °C sıcaklık, 60 dakika süre ve % 10 konsantrasyonun optimum olduğu belirlenmiştir. Katyonizasyon işlemi sonrası yapılan boyamalarda, katyonize pamuğun boya tüketimi ve sabitlemesinin mükemmel olduğu bunun yanı sıra boya banyosunda kullanılan mikrokapsüllerin pamuk ipliklerine tamamen çektirilebildiği ve banyo atık yükün berrak olduğu görülmüştür.

FDM mikrokapsüllerin, pamuk ipliklerine bobin boyama prosesinde boyarmadde içeren banyoya ilavesi ile başarılı bir şekilde applike edildiği ve iplik yapısındaki homojen mikrokapsül dağılımı iplik SEM görüntüleri ile ortaya konulmuştur. Ayrıca yapısındaki mikrokapsül miktarı açısından seçilen iplik örnekleri üzerinde yapılan T-History test sonuçlarına göre de ipliklerin sıcaklık düzenleme fonksiyonu sergiledikleri tespit edilmiştir. Öte yandan, TS mikrokapsüllerin çile boyama yöntemi ile pamuk ipliklerine applike edilebildiği ve mikrokapsüllerin iplik yapısındaki varlığı iplik SEM görüntüleri ile ortaya konulmuş olmasına rağmen, PamukTS-Çile5 kodlu (% 8 konsantrasyonda mikrokapsül içeren banyoda, pH 9,5'de boyama) iplikler hariç diğer ipliklerin termokromik özellik sergilemedikleri belirlenmiştir. Banyo içeriğinin TS mikrokapsüllerin termokromik özelliğini bozduğu ve ipliklerin boyalı olmasına rağmen sıcaklığa bağlı renk değiştirme performansı sergilemedikleri tespit edilmiştir. PamukTS-Çile5 kodlu pamuk ipliğinin termokromik davranışı spektrofotometre ile ölçülen renk değerleri ile tespit edilmiştir. Ayrıca pamuk ipliklerindeki haslık testleri sırasında TS mikrokapsül uygulanmış ipliklerin pH'a duyarlı tersinir renk

değişimi sergiledikleri de tespit edilmiştir. Katyonize edilmiş polyester ipliğe TS mikrokapsül aplikasyonu çalışmaları sonrasında, belirlenen aplikasyon prosesinde mikrokapsüllerin ipliğe başarılı bir şekilde applike edilebilmiş ve ipliklerin yapısındaki mikrokapsül varlığı SEM görüntüleri, ipliklerin termokromik özelliği ise spektrofotometre ile ölçülen renk değerleri ile ortaya konulmuştur.

Çalışmada, katyonize edilen pamuk ipliklerinin katyonize işlemi sonrası mukavemet değerlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Katyonize işleminin pamuğun selüloz zincirlerine iyonik çapraz bağların pozitif yüklerle yüklenmesi sonucu kopma mukavemetini artırdığı görülmüştür. Boyama/mikrokapsül aplikasyon işlemi sonrasında ipliklerin kopma mukavemeti değerlerinde artış görülmüştür. Normal boyama sırasında kullanılan tuz pamuk liflerinin arasında girerek lifleri zayıflatır ve mukavemetin düşmesine sebep olur. Bu çalışmada, katyonizasyon işleminin sebep olduğu mukavemet artışına ilave olarak, geliştirilen mikrokapsül aplikasyonu/boyama prosesinde normal boyamaya göre daha düşük miktarda tuz ve soda kullanılmış olmasının nihai ipliklerin mukavemetinin artışında etkili olduğu değerlendirilmiştir. Pamuk ipliklerine ait düzgünsüzlük test sonuçları incelendiğinde katyonizasyon prosesinin etkisine rağmen nihai boyalı/kapsül içerikli ipliklerin kalite değerlerinde (ince yer, kalın yer, neps ve tüylülük) önemli derecede fark görülmediği ve elde edilen değerlerin kabul edilebilir değerler olduğu tespit edilmiştir.

FDM mikrokapsül içerikli pamuk ipliklerine ait renk haslığı test sonuçları incelendiğinde, yıkama, su, ter ve kuru sürtme haslıklarının iyi olduğu, yaş sürtme haslıklarının ise orta seviyede, ancak ticari olarak kabul edilebilir seviyede olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Alay, S., 2010. Isıl Enerji Depolama Özellikli Mikrokapsüller İçeren Akıllı Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 202s, Isparta.
- 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.
- Bakry, A.M., Abbas, S., Ali, B., Majeed, H., Abouelwafa, M.Y., Mousa, A., Liang, L., 2016. Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 15, 143-182
- Boan, Y., 2005. Physical Mechanism and Characterization of Smart Thermal Clothing. The Hong Kong Polytechnic University, PhD Thesis, 267p, Hong Kong.
- Bonet Aracil, M., Monllor, P., Capablanca, L., Gisbert, J., Díaz, P., & Montava, I. (2015). A comparison between padding and bath exhaustion to apply microcapsules onto cotton. Cellulose, 22(3), 2117-2127.
- Bonet, M. Á., Capablanca, L., Monllor, P., Díaz, P., & Montava, I. (2012). Studying bath exhaustion as a method to apply microcapsules on fabrics. Journal of the Textile Institute, 103(6), 629-635.
- 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.
- Christie, R.M., 2013 Chromic Materials for Technical Textile Applications. Gulrajani, M.L (Ed.), Advances in the dyeing and Finishing of Technical Textiles (3-16), Woodhead Publishing, 448.
- Crano, J.C., Guglielmetti, R.J. 2012. "Organic Photochromic And Thermochromic Compounds Volume 2: Physicochemical Studies", Biological Applications, and Thermochromism, USA: Kluwer Academic Publishers.
- Demirbağ, S., & Aksoy, S. A. (2016). Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances and flame retardant properties of the cotton fabrics. Fibers and Polymers, 17(3), 408-417
- Giro-Paloma, J., Martinez, M., Gabeza, L., Fernandez, A., I., 2016. Types, Methods, Techniques, and Applications for Microencapsulated Phase Changematerials (MPCM). Renewable and Sustainable Energy Reviews, 53, 1059-1075.

- Genç, E., 2016. Tekstil Uygulamaları İçin Fonksiyonel Duvarlı Mikrokapsül Üretimi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 137, Isparta.
- Gomes, J.I.N.R., Sandra, R.M.M.V., Vieira., Barros, S.M.P.C., 2013. Microcapsules with Functional Reactive Groups For Binding To Fibers And Process Of Application And Fixation, United States, Patent No., US 8.404,345 B2.
- Ghosh, S.K., 2006. Functional Coatings by Polymer Microencapsulation, Wiley-Vch Verlag GmbH& Co. KGaA, 357p, Germany
- İbrahim, W. 2012. "An Investigation into Textile Applications of Thermochromic Pigments", UK: Heriot-Watt University, Doktora Tezi.
- Jocic Dragan. (2016), "Polymer-Based Smart Coatings for Comfort in Clothing." *Tekstilec*, Vol.59 No:2, pp.107-114
- Kaplan, S., Okur, A. (2006). Tekstil materyallerinde meydana gelen ısı ve kütle transferi mekanizmalarının giysi termal konforu üzerindeki etkileri. *Tekstil ve Mühendis*, 13(62-63), 28-36.
- Karagönlü, S., 2011. Medikal Tekstil Uygulamaları için Antibakteriyel Ajan İçeren Mikrokapsüllerin Hazırlanması. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 116, İzmir.
- Korkmaz Memiş, N., Kaplan, S. 2020. Dual Responsive Wool Fabric by Cellulose Nanowhisker Reinforced Shape Memory Polyurethane, *Journal of Applied Polymer Science*, 137 (19), DOI:10.1002/app.48674.
- Koncar, V., 2016. Introduction To Smart Textiles and Their Applications. In Koncar, V. (Ed.) *Smart Textiles and Their Applications* (1-8), Woodhead Publishing Association with The Textile Institute, 695p, Duxford.
- Mattila, H.R., 2006. *Intelligent Textiles and Clothing*. Woodhead Publishing Limited, 506p, Cambridge.
- Mondal, S., 2008. Phase Change Materials for Smart Textiles-an Overview. *Applied Thermal Engineering*, 28, 1536-50.
- Monllor, P., Bonet, M. A., Cases, F., 2007. Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics. *European Polymer Journal*, 43(6), 2481-2490.
- Moore, Zachary Byrın. (2020), "The Effects of Woven Fabric Structures and Thermoresponsive Finishes on Thermal Comfort Properties" Master of Science NC State University.
- Okamoto, M., 1994, Process for preparing thermosensitive fibrous structure United States Patent 5298035 United States, Patent No., 5,298,035

- Öner, E., Saraç, E., Kahraman, M., 2019. A study on developing thermo-regulating denim fabric by integrating of microencapsulated phase change material using exhaustion method. *Annals of The University of Oradea, Fascicle of Textiles-Leatherwork*, 20(1).
- Övez, B. 1992 Mikrokapsül Yapımı. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 152s.
- Özkayalar, S., Adıgüzel, E., Aksoy, S. A., & Alkan, C. (2020). Reversible color-changing and thermal-energy storing nanocapsules of three-component thermochromic dyes. *Materials Chemistry and Physics*, 252, 123162.
- Özkayalar, S., 2019. Çift Duvarlı Faz Değiştiren Madde Çekirdekli Nano Ve Mikrokapsüllerin Üretimi Ve Tekstil Uygulaması, SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Tözüm, M. S., Alay Aksoy, S., & Alkan, C. 2021b. Development of reversibly color changing textile materials by applying some thermochromic microcapsules containing different color developers. *The Journal of The Textile Institute*, 1-10. DOI:10.1080/00405000.2021.197264.
- Tözüm, M.S., Alay-Aksoy, S., ve Alkan, C., 2021a. Manufacturing surface active shell and bisphenol A free thermochromic acrylic microcapsules for textile applications”, *International Journal of Energy Research*, 45:7018–7037.
- Tözüm, M.S., Alkan, C., ve Alay-Aksoy, S., 2020. Preparation of Poly(methyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate-co-glycidyl methacrylate) Walled Thermochromic Microcapsules and Their Application to Cotton Fabrics, *Journal of Applied Polymer Science*, 137(24).
- Tözüm M.S., 2019. Renk Değiştiren Boyarmaddelerin Mikrokapsülasyonu ve Tekstil Materyallerine Uygulanması, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.