



TEKSTİL VE MÜHENDİS
(Journal of Textiles and Engineer)



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

İnorganik Madde İlave Edilerek Geliştirilmiş Termal Stabiliteye Sahip Isı Depolama Özellikli Mikrokapsül Üretimi ve Karakterizasyonu

Production and Characterization of Heat Storing Microcapsules with Enhanced Thermal Stability by Adding Inorganic Materials

Sena DEMİRBAĞ, Sennur ALAY AKSOY
Süleyman Demirel Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü Isparta/Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 31 Aralık 2013 (31 December 2013)

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

Sena DEMİRBAĞ, Sennur ALAY AKSOY (2013): İnorganik Madde İlave Edilerek Geliştirilmiş Termal Stabiliteye Sahip Isı Depolama Özellikli Mikrokapsül Üretimi ve Karakterizasyonu, Tekstil ve Mühendis, 20: 92, 27-35.

For online version of the article: <http://dx.doi.org/10.7216/130075992013209203>



İNORGANİK MADDE İLAVE EDİLEREK GELİŞTİRİLMİŞ TERMAL STABİLİTEYE SAHİP ISI DEPOLAMA ÖZELLİKLİ MİKROKAPSÜL ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Sena DEMİRBAĞ*
Sennur ALAY AKSOY

Süleyman Demirel Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü Isparta/Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 10.09.2013

Kabul Tarihi / Accepted: 15.11.2013

ÖZET: Faz değiştiren maddeler (FDMler) belirli faz değiştirme sıcaklıklarında ortamdaki ısı enerjisini soğurmak ve yaymak suretiyle ısı regülasyonu sağlayan maddelerdir. Faz değiştiren madde olarak özellikle mikrokapsüllenmiş parafinlerin tekstilde kullanımı dikkat çekmektedir. Bu çalışmada komplekskoaservasyon metodu ile mikrokapsüllenmiş parafin üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada amaç ısı depolama özellikli bu mikrokapsüllerin termal stabilitesinin artırılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda inorganik materyal olan Al₂O₃ (alüminyum oksit) mikrokapsüllerin duvar yapısına ilave edilmiştir. Mikrokapsülün duvar yapısını oluşturmak için jelatin, sodyum alginat ve Arap zıncı polimerleri kullanılmıştır. Mikrokapsüllerinentalpi ve faz değişim sıcaklıkları gibi ısı özellikleri DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre), termal kararlılıkları ise TGA (termal gravimetrik analiz) cihazı ile analiz edilmiştir. Mikrokapsüllerinkimyasal yapıları FT-IR spektroskopisi ile analiz edilirken morfolojileri optik mikroskop ve SEM (elektron taramalı mikroskop) ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikrokapsül, FDM, Jelatin, Arap zıncı, Sodyum alginat.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF HEAT STORING MICROCAPSULES WITH ENHANCED THERMAL STABILITY BY ADDING INORGANIC MATERIALS

ABSTRACT: Phase change materials (PCMs) are materials that supply thermal regulation by heat absorbing and releasing at certain phase change temperatures. Usage of microencapsulated paraffins as PCM attracts attention in textile industry. In this study, production of microencapsulated paraffin was carried out by complex coacervation. The aim is to increase the thermal stability of microcapsules with heat storage property. For this aim, inorganic Al₂O₃ (aluminum oxide) was added in microcapsule structure. Gelatin, sodium alginate and gum Arabic polymers were used to form microcapsule wall structure. Thermal properties of microcapsules such as enthalpy and phase change temperature and thermal stability were analyzed by DSC (Differential scanning calorimetry) and TGA (Thermogravimetric Analysis) instruments, respectively. Morphology of microcapsules was characterized by optical microscopy and SEM (Scanning electron microscopy), as chemical structures of them were analyzed by FT-IR spectroscopy.

Keywords: Microcapsule, FDM, Gelatin, Gum Arabic, Sodium alginate.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: sena.demirbag@gmail.com

DOI: 10.7216/130075992013209203, www.tekstilvemuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Enerjinin artık insanlar için temel bir ihtiyaç haline geldiği günümüzde artan enerji gereksinimine karşın hızla azalan enerji kaynakları enerji kaynağı olarak alternatif kaynaklara yönelme ve enerjinin verimli kullanımı konularını gündeme getirmiştir. Netice olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı günümüzde araştırmaların hız kazandığı bir alan haline gelmiştir. Bu kapsamda, enerjiyi daha verimli kullanmak ve ortamın ısıl konforunu arttırmak amacıyla yenilenebilir enerji kaynağı olarak faz değiştiren maddelerin kullanımı da giderek önem kazanmaktadır [1].

Faz değiştiren maddeler (FDMler), faz değiştirme aralığı olarak bilinen belirli bir sıcaklık aralığında bir fazdan başka bir faza geçiş yapan maddelerdir. FDM'ler doğrudan veya kapsüllenmiş halde kullanılabilirler [2]. FDMler'inkapsüllenmesindeki amaç, maddenin kapsül içinde hapsolarak faz değişimini kapsül içerisinde gerçekleştirmesidir. Böylece FDM'nin kullanımı kolaylaşırken, artan yüzey alanı ısı transferi açısından daha elverişli bir ortam sağlamaktadır [1,3].

Mikrokapsüllenmiş faz değiştiren maddeler farklı mikrokapsülasyon yöntemleri kullanılarak mikro ya da nano boyutlu olarak üretilmekte ve tekstil ürünlerine uygulanabilmektedir. Tekstil ürünlerine yönelik mikrokapsüllenmiş FDM (MikroFDM) üretimi ve tekstil uygulamaları ile ilgili çalışmalar incelendiğinde çalışmaların genellikle mikrokapsül üretimi, karakterizasyonu ve FDM uygulanmış tekstillerin konfor ve ısıl regülasyon özelliklerinin belirlenmesine yönelik olduğu dikkat çekmektedir [4]. Mikrokapsül üretimi ile ilgili olarak yapılan çalışmalar incelendiğinde mikroFDMler'in üretiminde genellikle emülsiyon polimerizasyonu, ara yüzey polikondenzasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ve kompleks koaservasyon yöntemlerinin kullanıldığı görülmektedir [5,6,7]. Mikrokapsül üretim yöntemleri mikrokapsül duvar polimerine göre değişmektedir. Son yıllarda kitosan, jelatin, Arap zamkı vb. polimerlerin doğal polimerler olması itibarı ile kullanımlarının önem kazandığı görülmektedir. Bu gibi doğal polimerlerin duvar materyali olarak seçildiği durumlarda mikrokapsül üretimi için komplekskoaservasyonmetodu kullanılabilir [8-10].

MikroFDM'lerin tekstillere uygulanmasında emdirme, çektirme veya kaplama metotları kullanılmaktadır. Özellikle emdirme ve kaplama metotları ile mikrokapsül uygulamasında mikrokapsüllerin kumaş yapısına sabit-

lenmesi için yüksek sıcaklıkta fikse işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda mikrokapsüllerin duvar yapısı bozulabilmektedir. Dolayısıyla sıcaklık mikrokapsüllerin kumaşa uygulanmasında sınırlayıcı bir faktör olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda mikrokapsül duvar yapısının çeşitli etkenlere karşı dayanıklılığını artırma konusu gündeme gelmiştir. Qingwen ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada emülsiyon polimerizasyonu ile ürettikleri FDM içeren aminoplast duvar yapılı mikrokapsüllerin duvar yapısına metal Ag-NPs ilave ederek mikrokapsüllerin termal stabilitesini ve dayanıklılığını arttırmışlardır [11]. Nanokil ve Al₂O₃ gibi nano boyuttaki inorganik malzemelerin kompleks oluşumu gerçekleştikten sonraki aşamada mikrokapsül duvar yapısına ilave edilmesi ile termal stabilitenin artırılmasına yönelik daha önce yapılan çalışmada, çok az da olsa termal stabilitede artış olduğunu belirlenmiştir [12]. Bu çalışmada ise komplekskoaservasyon metoduyla jelatin/Arap zamkı ve jelatin/ sodyum alginat olmak üzere iki farklı duvar polimer yapısına sahip mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsüllerin duvar yapısına Al₂O₃ inorganik materyali ilave edilerek mikrokapsüllerin termal stabilitesinin artırılması amaçlanmıştır. İnorganik materyal olan Al₂O₃ mikrokapsül üretimi sırasında anyonik karakterli polimer çözeltisi ile karıştırılarak mikrokapsül polimer duvar yapısına ilave edilmiştir. Böylece alüminyum nanopartiküller ile katyonik karakterli polimer arasında iyonik bir çekim kuvveti oluşturulması hedeflenmiştir. İnorganik materyal ilaveli mikrokapsüller inorganik madde içermeyen kapsüllerle karşılaştırılarak mikrokapsülün termal stabilitesindeki artış belirlenmiştir.

2. MATERYAL

Kompleks koaservasyon metodu ile mikrokapsüllerin üretiminde mikrokapsül duvar polimer yapısını oluşturmak için polikasyon özellikli jelatin (Type A, Sigma Aldrich) ve polianyon özellikli Arap zamkı (Sigma Aldrich) ve sodyum alginat(SigmaAldrich)polimerleri kullanılmıştır. Faz değişim maddesi olarak n-eykosan, yüzey aktif madde olarak Span 20 (SigmaAldrich) kullanılırken mikrokapsül yapısını stabil hale getirmek için ise çapraz bağlayıcı madde olan % 25 konsantrasyonda gluteralehit (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Mikrokapsül üretiminde pH ayarlamak için asetik asit (% 100, SigmaAldrich) ve sodyumbikarbonat (M=105,99 g/mol, SigmaAldrich) kullanılmıştır. Mikrokapsüllerin termal stabilitesini arttırmak için Al₂O₃ (<50nm powder, SigmaAldrich)kullanılmıştır.

3. METOT

Çalışmada jelatin/Arap zıncı ve jelatin/sodyum alginat olmak üzere iki farklı duvar polimer yapıya sahip mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsüllerin duvar polimer yapısına inorganik materyal olan Al_2O_3 nanopartikülleri ilave edilerek mikrokapsüllerin termal stabilitesi arttırılmaya çalışılmıştır. Al_2O_3 nanopartiküllerin mikrokapsüllerin termal stabilitesine olan etkisi inorganik materyal içermeyen mikrokapsüller ile karşılaştırılarak belirlenmiştir.

3.1. Mikrokapsül Üretimi

Çalışmada n-eykosaan içerikli mikrokapsüllerin üretimi komplekskoaservasyon metodu ile gerçekleştirilmiştir. Kompleks koaservasyon metodu, katyonik karakterli bir polimer ve anyonik karakterli bir başka polimer arasında kompleks oluşturma esasına dayanmaktadır. Üretimin ilk aşamasında çekirdek madde olan n-eykosaan jelatin-su polimer çözeltisi içerisinde yüzey aktif madde ilavesiyle disperse edilerek emülsiyon oluşturulmuştur. İkinci aşamada ise anyonik karakterli polimerin sulu çözeltisi emülsiyona damla damla ilave edilmiş ve pH iki polimerin elektrolit olduğu pH 4-5'e ayarlanmıştır. Böylelikle polimer-polimer kompleks oluşumu başlatılmış ve bu polimerlerin çekirdek madde üzerinde depozite olması sağlanmıştır. Mikrokapsül yapısına inorganik madde ilavesi bu aşamada gerçekleştirilmiştir. pH 4-5'te anyonik karakter gösteren Al_2O_3 nanopartikülleri [13] anyonik karakterli polimerin sulu çözeltisine ilave edilerek karıştırılmış ve emülsiyona damla damla ilave edilmiştir.

Bu şekilde kompleks yapıya inorganik materyal ilavesi gerçekleştirilmiştir. Çözelti yaklaşık 1 saat karıştırıldıktan sonra Na_2CO_3 ilavesi ile pH 9'a ayarlanmıştır ve kompleks oluşumu durdurulmuştur. Son aşamada ise çapraz bağlama prosesi ile mikrokapsüller stabil hale getirilmiştir. Bu aşamada reaksiyon ortamı 5 °C'ye kadar soğutulup 0,8 g glutaraldehit çözeltisi ilave edilmiş ve 15 dakika karıştırılmıştır. Yıkama, filtreleme ve kurutma proseleri ile mikrokapsül üretimi tamamlanmıştır. Mikrokapsül üretim prosesinde polimer çözelti konsantrasyonu % 2,5 olarak kullanılmış ve 1500 devir/dk karıştırma hızında çalışılmıştır. Çekirdek madde/duvar maddesi oranı ise 1,5:1 olarak seçilmiştir. Termal stabiliteyi arttırmak amacı ile kullanılan Al_2O_3 nano partikülleri 0,5 g' dır.

Şekil 1'de mikrokapsül üretimin akış şeması verilmiştir. Tablo 1'de ise üretilen mikrokapsüller ve mikrokapsüllerin tanımlamak için kullanılan kodlar verilmiştir.

3.2. Mikrokapsül Karakterizasyonu

3.2.1. Optik Mikroskop ve SEM Analizi

Mikrokapsüllerin morfolojilerini incelemek için optik mikroskop ve SEM analizi yapılmıştır. Optik mikroskop analizi Olympus CX41 marka mikroskop ile gerçekleştirilmiştir. Optik mikroskop görüntüleri 10X büyütme ile çekilmiştir. SEM analizi ise Phillips XL-30S FEG SEM cihazında gerçekleştirilmiştir. Analiz sırasında mikrokapsüllerin yüzeyi iletken materyal ile kaplanmıştır.

3.2.2. DSC Analizi

n-eykosaan içerikli mikrokapsüllerin erime ve katılma sıcaklık ve entalpi değerlerini tespit etmek için DSC analizi kullanılmıştır. DSC analizleri Perkin Elmer marka DSC cihazı kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Isıl analizler 10 °C/d ısıtma/soğutma oranında, -10 - 80 °C aralığında, azot (N_2) atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. TGA Analizi

TGA analizi üretilen mikrokapsüllerin termal kararlılığını belirlemek için yapılmıştır. Analiz için Perkin Elmer DTA cihazı kullanılmıştır. Analiz 0-400 °C aralığında ve azot gazı kullanılarak yapılmıştır.

3.2.4. FT-IR Analizi

Üretilen mikrokapsüllerin kimyasal yapısını incelemek için FT-IR analizi yapılmıştır. Analiz için Perkin Elmer Spectrum BX cihazı kullanılmıştır. Analizler oda sıcaklığında, KBr pellet tekniği ile 4 cm^{-1} çözünürlükte, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ orta infrared bölgesinde 2 cm^{-1} aralıklarla 16 tarama sayısı ile yapılmıştır.

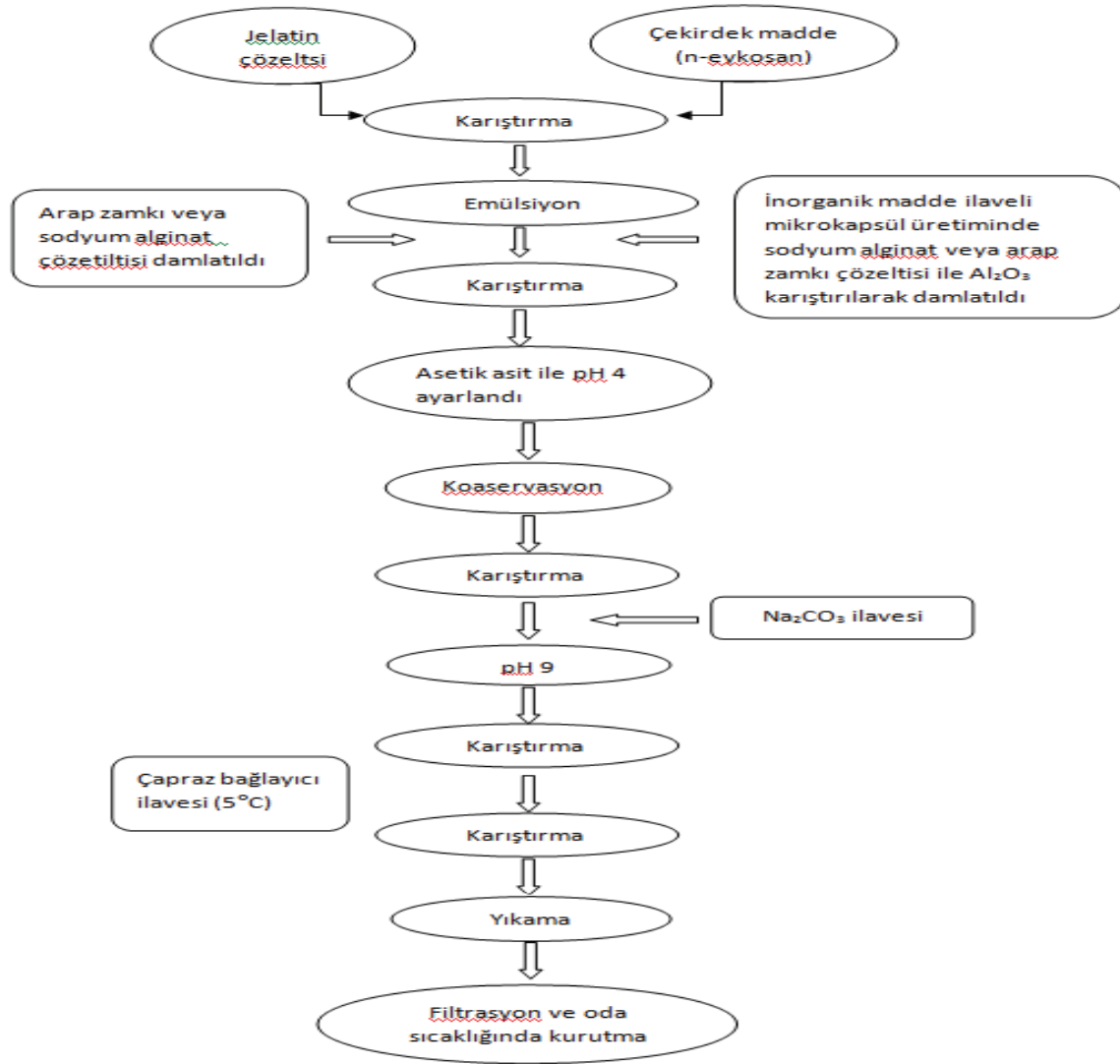
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Optik Mikroskop ve SEM Analiz Sonuçları

Mikrokapsüllerin şekil ve yapılarını incelemek amacıyla optik mikroskop ve SEM görüntüleri incelenmiştir. Görüntülerden ayrıca mikrokapsül boyutlarının dağılımı hakkında da bilgi edinilmiştir. Şekil 2-5'te analizler sonucu elde edilen görüntüler verilmiştir. Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde mikrokapsüllerin küresel yapıya ve homojen boyut dağılımına sahip oldukları görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde ise tane-cikli mikrokapsül oluşumu gözlenirken, mikrokapsüllerin küresel morfolojilerinin bozuldukları görülmektedir. Ayrıca mikrokapsül oluşumunun gerçekleşmediği polimer parçacıkları da görülmektedir. Optik mikroskop

görüntüleri mikrokapsül üretiminin son aşamasında, çapraz bağlama sonrasında alınırken, SEM görüntüleri mikrokapsüller yıkanıp kurutulduktan sonra alınmaktadır. Optik mikroskop ve SEM görüntülerinde tespit edilen farklı mikrokapsül şekil ve yapısı arasındaki farklılığın mikrokapsüllerin kurutulmaları sırasında birbirlerine tutunmalarından ve kümeleşmelerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Ancak proses ile tanecikli yapıya

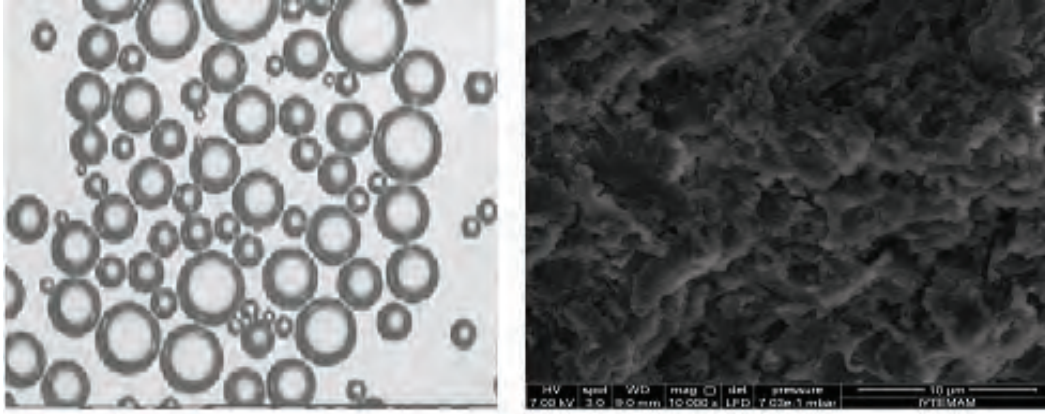
halinde mikrokapsüller elde edilmektedir. Kümeleşmiş mikrokapsül gruplarını dağıtmak için mikrokapsüllerin tekstil uygulaması öncesi flotte içerisinde iyi bir şekilde karıştırılması faydalı olacaktır. Öte yandan SEM görüntüleri üzerinde gösterilen boyut skalası dikkate alındığında mikrokapsül boyutlarının yaklaşık olarak 1 µm civarında olduğu ve tanecik boyutlarının birbirine yakın olduğu sonucuna ulaşmak mümkündür.



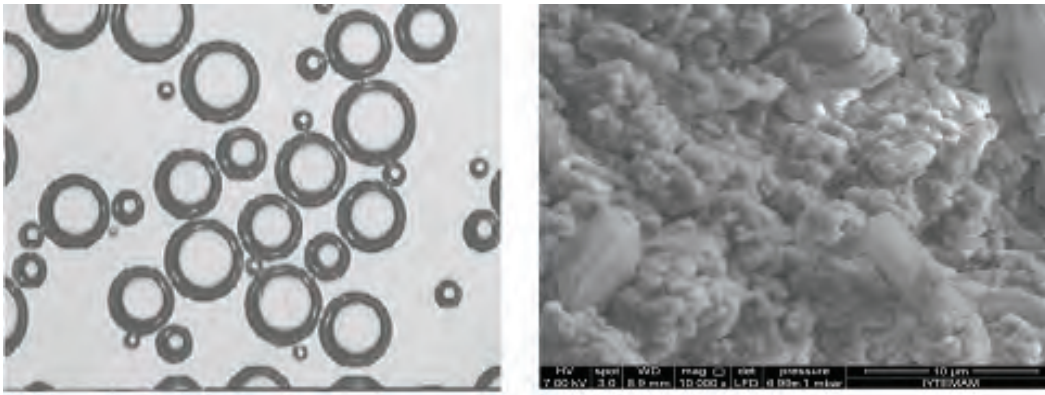
Şekil 1. Mikrokapsül üretim akış şeması

Tablo 1. Üretilen mikrokapsül er ve tanımlanan kodlar

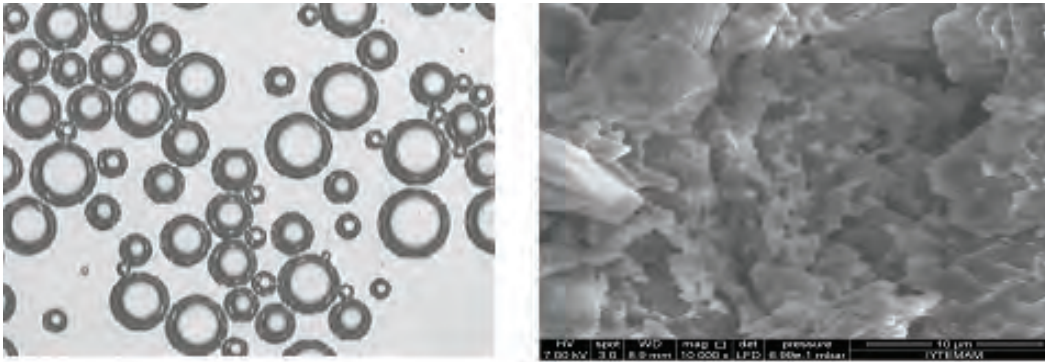
Mikrokapsül kodu	Üretilen mikrokapsül
M1	Jelatin/Arapzamkı/n-eykosan
M2	Jelatin/Arapzamkı + Al ₂ O ₃ /n-eykosan
M3	Jelatin/sodyum alginat /n-eykosan
M4	Jelatin/sodyum alginat+ Al ₂ O ₃ /n-eykosan



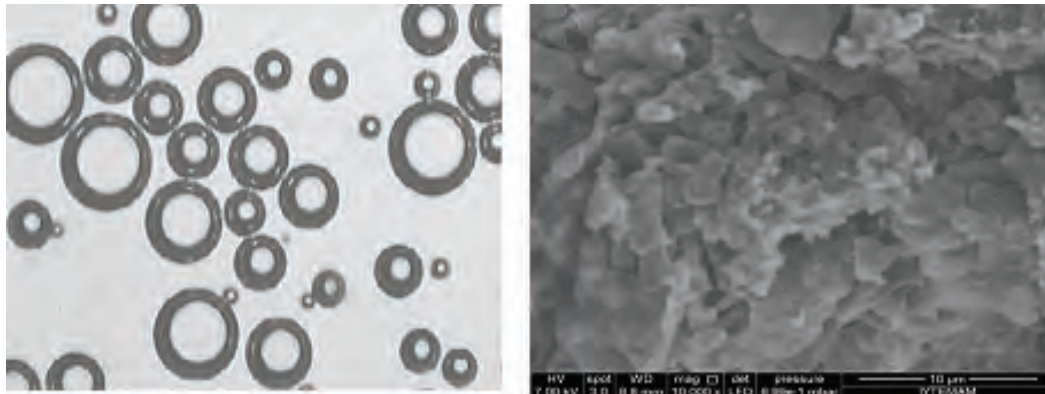
Şekil 2. M1 kodlu mikrokapsüle ait optik mikroskop ve SEM görüntüleri



Şekil 3. M2 kodlu mikrokapsüle ait optik mikroskop ve SEM görüntüleri



Şekil 4. M3 kodlu mikrokapsüle ait optik mikroskop ve SEM görüntüleri



Şekil 5. M4 kodlu mikrokapsüle ait optik mikroskop ve SEM görüntüleri

4.2. DSC Analiz Sonuçları

Mikrokapsüllerin ısı depolama ve yayma kapasiteleri DSC ile analiz edilmiştir ve mikrokapsüllerin DSC eğrisinden elde edilen veriler Tablo 2’de gösterilmiştir. Tablo 2’deki veriler incelendiğinde mikrokapsüllerin yüksek ısı depolama kapasitelerine sahip oldukları görülmüştür. Mikrokapsüller 83-94 J/g aralığında ısı yayarken 88-103 J/g aralığında ısı depolamışlardır. Ayrıca mikrokapsüllerin erime ve katılaşma sıcaklıkları n-eykosaan ait faz değiştirme sıcaklıklarına ($T_e=36.1\text{ }^\circ\text{C}$ ve $T_k=30.6\text{ }^\circ\text{C}$) yakındır.

4.3. TGA Analiz Sonuçları

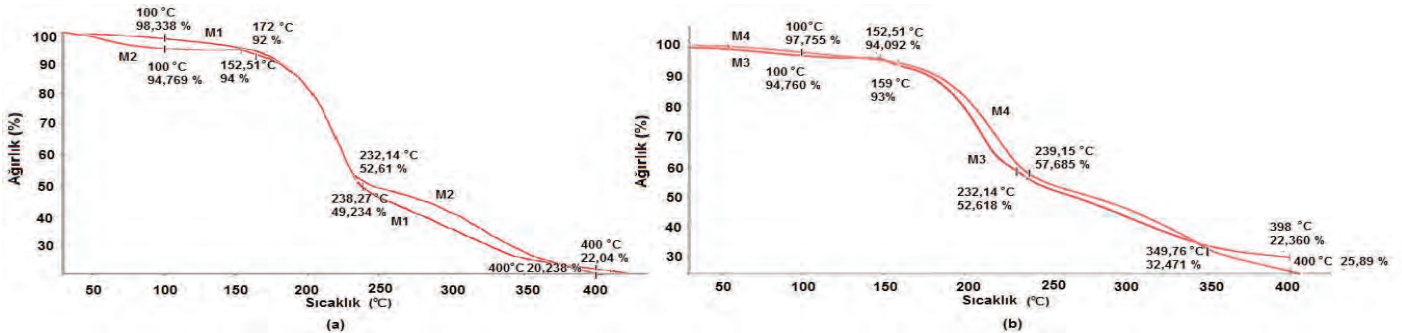
Bu bölümde üretilen mikrokapsüllerin termal kararlılıklarını belirlemek için yapılan TGA analiz sonuçları Şekil 6’da verilmiştir.

Şekil 6 (a)’da M1, M2 mikrokapsül numunelerine ait TGA eğrileri verilirken Tablo 3’de de bu numunelerin 150-250 °C aralığındaki kalan kütle miktarları verilmiştir. Mikrokapsül yapısına nano materyal ilave edilmemiş M1 numunesine ait TGA eğrisi incelendiğinde mikrokapsülün ayrışmasının iki aşamada gerçekleştiği ve ilk ayrışmanın 172-240 °C aralığında gerçekleştiği görülmektedir. M1 numunesi için tespit edilen kütle kaybının 172 °C’de % 8 iken, 240 °C’de % 43 olduğu görülmektedir. Literatür bulgularında da açıklandığı gibi bu aralıktaki kütle kaybı faz değiştiren madde olarak kullanılan n-eykosaanın uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [14]. Diğer kütle kaybı ise 240-400°C arasında gerçekleşmiştir. Bu basamakta ise duvar materyalleri parçalanmaya başlamıştır. 400 °C

sonunda mikrokapsül kütlelerinin % 22’sinin kaldığı görülmektedir. Mikrokapsül üretimi sırasında duvar yapısına nano Al_2O_3 ilave edilmiş M2 mikrokapsül numunesine ait TGA eğrisi incelendiğinde, mikrokapsülbozunmasının üç basamakta gerçekleşmekte olduğu görülmektedir. Literatürde n-eykosaanın kompleks koaservasyon ile mikrokapsüllendiği başka bir çalışmada da belirtildiği gibi 100-152 °C aralığındaki gerçekleşen çok küçük kütle kaybının mikrokapsül yapısında absorbe edilen suyun buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [14]. Mikrokapsül termal bozunmasının ikinci basamağının 152 °C’de başladığı ve 232 °C’ de sonlandığı görülmektedir. Bu basamakta parafin olarak kullanılan n-eykosaanın uzaklaştığı ve mikrokapsülün kütlelerinin % 42’sini kaybettiği görülmüştür. Üçüncü aşamanın 232-400 °C arası gerçekleştiği ve mikrokapsül duvar yapısını oluşturan polimerlerin ayrışması sonucu mikrokapsül kütlelerinin % 32’sini kaybederek 400 °C sonunda mikrokapsül kütlelerinin yaklaşık % 20’sinin kaldığı görülmektedir. TGA sonuçları değerlendirildiğinde, Jelatin/Arap zıncı mikrokapsüllerin üretimi sırasında yapıya nano Al_2O_3 ilavesinin mikrokapsüllerin termal stabilitesini artırmadığı hatta bir miktar düşürdüğü sonucuna ulaşılmıştır. Daha önce yapılan çalışmada da, n-eykosaan içeren jelatin/Arap zıncı duvarlı mikrokapsüllerin üretimi sırasında kompleks oluşumu sonrası Al_2O_3 ilave edildiği durumda mikrokapsüllerin termal stabilitesinin arttığı belirlenmiştir [12]. Elde edilen bulgular karşılaştırıldığında, jelatin/Arap zıncı mikrokapsül üretimi sırasında Al_2O_3 ilavesinin mikrokapsül üretiminin son aşamasında gerçekleştirilmesinin termal stabilitenin artırılması açısından daha uygun olacağı sonucuna varılabilir.

Tablo 2. DSC analiz sonuçları

Mikrokapsül Numune Adı	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g)	Katılaşma Sıcaklığı (°C)	Katılaşma Entalpisi (J/g)
M1	34,86	103,20	33,78	-94,57
M2	38,71	88,58	32,76	-83,28
M3	35,38	98,53	31,92	-93,23
M4	35,51	99,26	34,80	-91,53



Şekil 6. M1, M2, M3, M4 mikrokapsül numunelerine ait TGA eğrileri

Jelatin/ sodyum alginat duvar polimer yapısına sahip olan M3 ve M4 mikrokapsül numunelerinin TGA eğrileri sırasıyla Şekil 6(b)'de verilmiştir. Tablo 3'de ise söz konusu mikrokapsüllere ait TGA analizinden elde edilen bulgular özet halinde verilmiştir. M3 numunesine ait TGA eğrisi incelendiğinde mikrokapsülünbozunmasının üç basamakta gerçekleştiği ve ilk basamağın 100-147 °C aralığında gerçekleştiği ve bunun yapıdaki suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı görülmektedir. İkinci basamağın 147 °C'de başladığı ve 232 °C' de sonlandığı görülmektedir. Bu basamakta parafin olarak kullanılan n-eykosaın uzaklaştığı ve mikrokapsülün kütlesinin % 41' ini kaybettiği görülmektedir. Üçüncü basamaktaki mikrokapsül duvar yapısını oluşturan polimerlerin ayrışması sonucu meydana gelen kütle kaybının 232-400 °C arasında gerçekleştiği ve 400 °C sonunda mikrokapsülün kütlesinin % 22'sinin kaldığı görülmektedir.

Mikrokapsül üretimi sırasında Al₂O₃ ilave edilmiş jelatin/sodyum alginat M4 mikrokapsüllere ait TGA eğrisi

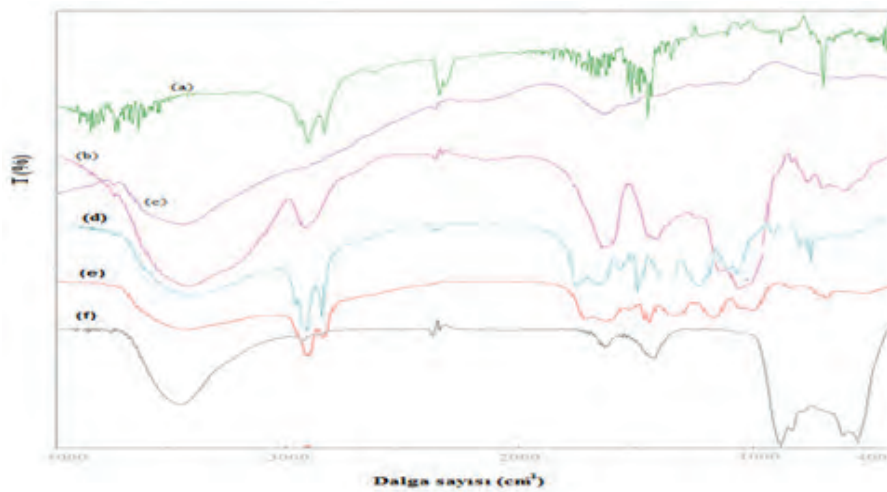
ve Tablo 3'de verilen sonuçlar değerlendirildiğinde, mikrokapsülünbozunmasının üç basamakta gerçekleştiği ve ilk basamağının 159-239 °C arasında olduğu bu basamakta mikrokapsül kütlesinin % 36'sını kaybettiği görülmektedir. 240-349 °C arasında gerçekleşen ikinci basamak bozunmada ise mikrokapsüllerin kütlesinin % 25'ini kaybettiği görülmektedir. Üçüncü basamakta ise mikrokapsüllerin % 7'lik kütle kaybı gerçekleşecek şekilde bozunmaya maruz kaldığı ve 400 °C sonunda mikrokapsül kütlesinin %25' inin kaldığı görülmektedir.

4.4. FT-IR Analiz Sonuçları

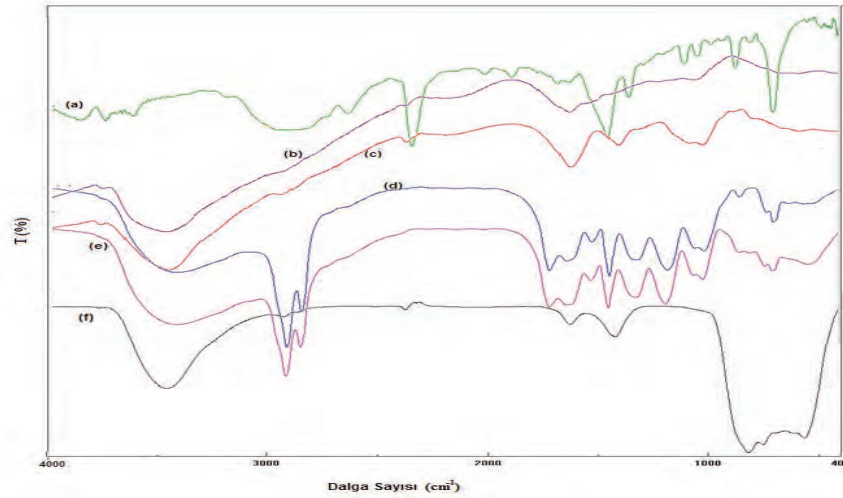
Jelatin/sodyum alginat ve jelatin/Arap zamkı duvar yapılarına sahip inorganik madde içeren ve içermeyen mikrokapsüllerin kimyasal yapıları FT-IR spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Şekil 7'de M1 ve M2 kodlu mikrokapsüllere ait FT-IR spektrumları verilirken Şekil 8'de M3 ve M4 kodlu mikrokapsüllerin FT-IR spektrumları verilmiştir.

Tablo 3. Mikrokapsüllerin TGA analiz sonuçlarına göre başlangıçta ağırlığı %100 olan mikrokapsüllerin sıcaklığa bağlı olarak kalan ağırlık değerleri (%)

Numune Kodu	Termal bozunma sonrası kalan ağırlık %'si						
	150 °C	200 °C	210 °C	220 °C	230 °C	240 °C	250 °C
M1	%96	%83	% 76	%67	%56	%49	%45
M2	% 94	%81,5	%73,5	%64,5	%53	%50	%48
M3	% 93	%78	%68	%58	%50	%47	%36,5
M4	% 95	%83,5	%78	%71	%63	%57	%55



Şekil 7. M1 ve M2 mikrokapsüllerine ve çıkış maddelerine ait FI-TR spektrumu (a:n-eykosa, b:Arap zamkı, c: jelatin, d: M1 kodlu mikrokapsül e:M2 kodlu mikrokapsül f: Al₂O₃)



Şekil 8.M3 ve M4 mikroapsüllerine ve çıkış maddelerine ait FI-TR spektrumu(a:n-eykosan, b;jelatin, c: sodyum alginat, d: M3 kodlu mikroapsül e:M4 kodlu mikroapsül f: Al₂O₃)

Şekil 7 ve şekil 8'deki mikroapsüllere ait FT-IR spektrumları incelendiğinde:

- M1 ve M2 mikroapsüllerin spektrumundaki 3422 cm⁻¹ dalga boyundaki büyük ve geniş pik Arap zamkındaki -OH ve jelatindeki N-H gerilme piklerinin birleşimidir. M3 ve M4 mikroapsüllere ait spektrumundaki 3422 cm⁻¹ dalga boyundaki büyük ve geniş pik ise sodyum alginattaki -OH ve jelatindeki N-H gerilme piklerinin birleşimidir.
- Mikroapsüllerin spektrumundaki 2917 cm⁻¹ ve 2840 cm⁻¹ dalga boyundaki C-H gerilmesine ait olan pikler parafine ait karakteristik pikler olup kapsüllerin yapısındaki parafinin varlığının ispatıdır.
- M1 ve M2 mikroapsüllerin FT-IR spektrumunda sırasıyla 1078 cm⁻¹ ve 1077 cm⁻¹ dalga boylarında ortaya çıkan pikler C-N gerilme piki olup jelatine ait karakteristik piklerdir. Bu pikler mikroapsüllerin yapısındaki jelatinin varlığını gösterir.
- M3 ve M4 mikroapsüllerininFT-IR spektrumunda ortaya çıkan 1636 cm⁻¹ dalga boyundaki büyük pik jelatin ve sodyum alginatın yapısındaki karbonil gruplarına ait birleşik pik olup jelatin ve sodyum alginatın M3 ve M4 kodlu mikroapsüllerdeki varlığını göstermektedir.
- 460 ve 540 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler Al-O₆ gerilmesine ait piklerdir [15]. Bu pikler Al₂O₃ FT-IR spektrumunda 571 cm⁻¹ olarak ortaya çıkarken M2 kodlu mikroapsül spektrumunda 539 cm⁻¹ dalga boyunda, M4 kodlu mikroapsüle ait spektrumda ise 563 cm⁻¹ dalga ortaya çıkmıştır. Bu pikler Al₂O₃'e ait karakteristik pik olup Al₂O₃'in M2 ve M4 kodlu mikroapsüllerdeki varlığını gösterir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada komplekskoaservasyon metoduyla jelatin/Arap zamkı ve jelatin/sodyum alginat olmak üzere iki farklı duvar materyaline sahip mikroapsül üretimi gerçekleştirilmiş ve mikroapsüllerin duvar yapısına Al₂O₃ nano partikülleri ilave edilerek mikroapsüllerin termal stabilitesi artırılmaya çalışılmıştır. Üretilen mikroapsüllerin SEM ve optik mikroskop görüntülerinden mikroapsüllerin homojen boyut dağılımına ve küresele yakın morfolojiye sahip oldukları ancak küçük parçacık boyutları nedeni ile mikroapsüllerin kümeleşme eğilimi gösterdikleri görülmüştür. Buna göre mikroapsüller tekstil yapısına uygulanmadan önce homojenleştirici bir sistem ile mikroapsül kümeleri dağıtılarak paracıkların sulu ortamda mümkün olduğunca homojen bir şekilde dağıtılması gerekmektedir. Gerçekleştirilen DSC analizi ile komplekskoaservasyon metodu ile mikroapsül üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ve mikroapsüllerin 88-103J/g aralığında yüksek ısı depolama kapasitelerine sahip olduğu görülmüştür.

TGA analiz sonuçları incelendiğinde ise anyonik karakterli polimer çözeltinin emülsiyona damlatılması aşamasında ilave edilen inorganik maddenin jelatin/sodyum alginat duvar yapılı mikroapsülün termal stabilitesini arttırmada etkili olduğu görülürken jelatin/Arap zamkı duvar yapılı mikroapsülün termal stabilitesini arttırmadığı tespit edilmiştir. Özellikle 150-250°C sıcaklık aralığı incelendiğinde inorganik madde ilaveli jelatin/sodyum alginat duvar yapılı mikroapsülün ağırlık kaybının inorganik madde içermeyen mikroapsüle oranla yaklaşık olarak % 10 daha az olduğu görülürken

250°C sonunda inorganik madde içeren mikrokapsülün yaklaşık %20 daha az kütle kaybettiği görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü 3235-YL1-12 nolu Projesi ile desteklenmiştir. Yazarlar Finansal desteğinden ötürü Süleyman Demirel Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür eder. Yazarlar ayrıca DSC analizlerinin gerçekleştirilmesini sağlayan GOP Üniversitesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Cemil Alkan'a teşekkürlerini sunar.

KAYNAKLAR

1. Güler Z., Kut D., (2011), *Polyester Perdelik Kumaşta Isıl Regülasyon Sağlamaya Yönelik Mikrokapsül Hazırlanması ve Uygulanması*, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 16, 1.
2. Mondal S.,(2008), *Phase Change Materials for Smart Textiles-An Overview*, Applied Thermal Engineering, 28, 1536-1550.
3. Konuklu, Y.,(2008), *Mikrokap süllenmiş Faz Değiştiren Maddelerde Termal Enerji Depolama ile Binalarda Enerji Tasarrufu*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 1-16.
4. Mattila, H.R., (2006), *Intelligent Textiles and Clothing*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England.
5. Qiu, X.,Li, W., Song, G., Chu, X., Tang, G., (2012), *Fabrication and Characterization of Microencapsulated N-Octadecane with Different Crosslinked Methacrylate-Based Polymer Shells*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 98, 283-293.
6. Li, W.,Zhang, X., Wang, X., Tang, G., S, H., (2012), *Fabrication and Morphological Characterization of Microencapsulated Phase Change Materials (MicroPCMs) and Macrocapsules Containing Micro PC Ms for Thermal Energy Storage*, Energy, 38, 249-254.
7. Li, W.,Song, G., Tang, G., Chu, X., Ma, S., Liu, C.,(2011), *Morphology, Structure and Thermal Stability of Microencapsulated Phase Change Material with Copolymer Shell*, Energy, 36, 785-791.
8. Deveci, S.S., Basal,G., (2009), *Preparation of PCM Microcapsules By Complex Coacervation Of Silk Fibroin And Chitosan*, Colloid Polymer Science, 287(12), 1455-1467.
9. Bayés-García, L., Ventolá, L., Cordobilla, R., Benages, R., Calvet, T., Cuevas-Diarte, M.A., (2010), *Phase Change Materials (PCM) Microcapsules with Different Shell Compositions: Preparation, Characterization and Thermal Stability*, Solar Energy Materials & Solar Cells 94, 1235-1240
10. Önder, E., Sarier N., Çimen, E., (2008), *Encapsulation of Phase Change Materials by Complex Coacervation to Improve Thermal Performances of Woven Fabrics*, Thermochimica Acta, 467 (1-2), 63-72.
11. Qingwen, S., Yi, L., Jianwei, X., J.Y., H., Yuen, M., (2007), *Thermal Stability Of Composite Phase Change Material Microcapsules Incorporated With Silver Nano-Particles*, Polymer 48(11),3371-3323.
12. Demirbağ, S., Aksoy, S., (2013), *Faz Değiştiren Maddeleri Mikrokapsüllerin Termal Stabilitelerini Arttırma Üzerine Bir Araştırma*, 14. Ulusal, 1. Uluslararası-Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu, 8-10 Mayıs, Bursa, Türkiye
13. Zheng, Q., Wang, X., Tian, J., Liu, T., Huang, C., Wang, J., Xu, J., (2009), *Synthesis and characterization of LaPO₄-coated α -Al₂O₃ powders*, Ceramics International 35, 897-900.
14. Basal, G., Deveci, S., Yalçın, D., Bayraktar, O., (2011), *Properties of n-Eicosane-Loaded Silk Fibroin-Chitosan Microcapsules*, Journal of Applied Polymer Science, 121, 1885-1889
15. Litvinov, J., Wang, J., George, J., Cjinwagso, P., Brankovic, S., Willson, R., Litvinov, D., (2013), *Development of Pinhole-Free Amorphous Aluminum Oxide Protective Layers for Biomedical Device Applications*, Surface & Coatings Technology, 224, 101-108.