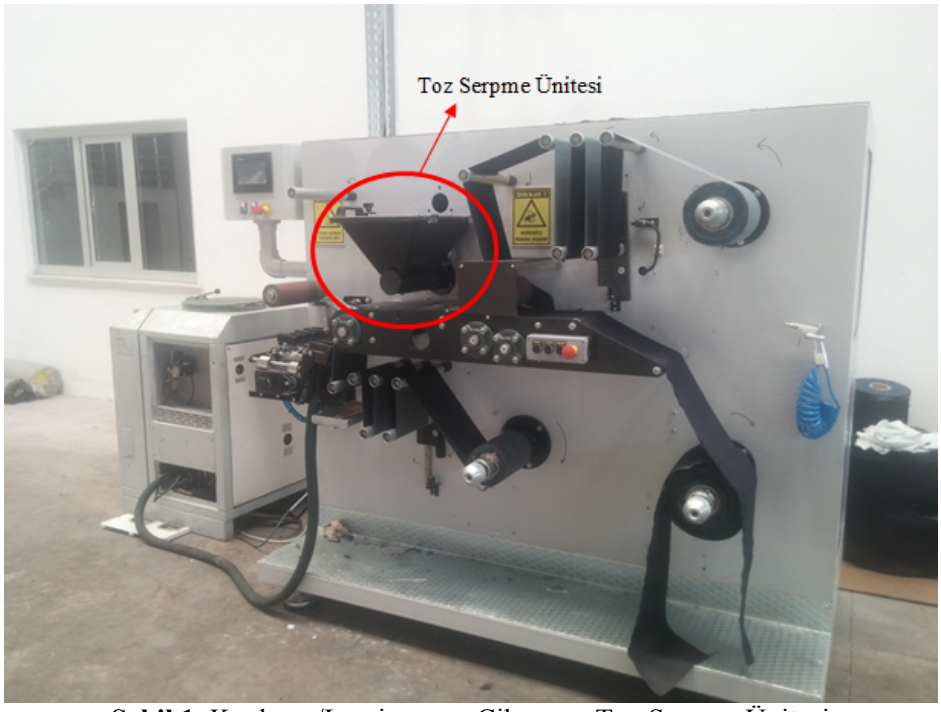


Şekil 1. Kaplama/Laminasyon Cihazı ve Toz Serpme Ünitesi

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere kumaş çiftleri ve membran, katkı maddesi olarak kullanılacak olan $CaCO_3$ ve hotmelt yapıştırıcı temin edilmiştir. Farklı tutkal miktarları ve katkı miktarlarına göre yapılan deneylere ait çizelge aşağıda verilmiştir (Tablo 1). Katkı miktarı ve yapıştırıcı miktarının aynı anda ayarlanmasında bazı sorunlar yaşandığı için uygulanan miktarlar kullanılarak deneysel optimizasyon gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında yapılan kaplama/laminasyon çalışmaları sonucunda elde edilen ürünlerin test sonuçları aşağıdaki çizelgede sunulmuştur. Yapılan test ve analizler; Kumaşta Kopma Mukavemeti – ASTM D 5034 (Grab Metodu), Kumaşta Yırtılma Mukavemeti- ASTM D1424, Yapışma Mukavemeti Testi ASTM D 2724-07, Kumaşta Elastikiyet ve Kalıcı Uzama (Growth)-ASTM D3107, Kumaşta Hava Geçirgenliği, Kumaşta Su Geçirmezlik, Kumaşta Su Buharı Geçirgenliği ve Kumaşın Elektromanyetik Kalkanlama Özelliği (EMSE) olarak sıralanabilir. Her bir deney grubu için yeterli sayıda ölçüm yapılarak test sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca likralı kumaşlar için elastikiyet ölçümleri de yapılmıştır.

Tablo 1. Kaplama/Laminasyon deneysel çalışmalarda kullanılan katkı miktarı ve yapıştırıcı miktarı

Kumaş-Membran Çifti		
Örnek No	**Katkı miktarı (g/m^2)**	**Hotmelt miktarı (g/m^2)**
D1	0	61.0
D2	2.104476	60.2
D3	2.104476	35.9
D4	1.733024	62.4
D5	1.300123	66.4
D6	1.094374	60.4
D7	0.910029	60.9
D8	0.869984	69.6

Kumaş-Kumaş Çifti		
Örnek No	**Katkı miktarı (g/m^2)**	**Hotmelt miktarı (g/m^2)**
D9	0	38.7
D10	2.104476	38.6
D11	1.733024	30.2
D12	1.300123	42.2
D13	1.094374	48.6
D14	0.910029	45.6
D15	0.869984	46.0

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Gerçekleştirilen test ve analiz sonuçları aşağıdaki Tablo 2'de sunulmuştur. Tabloda kaplama/laminasyon sonrası elde edilen kumaşların fiziksel performans özellikleri yer almaktadır.

Tablo 2. Kaplama/Laminasyon sonrası elde edilen kumaşların fiziksel performans özellikleri

TİP NO		AÇILMA MUKAVEMETİ kgf	KOPMA MUK.		YIRTILMA MUK.		ELASTİSİTE (%) 1,36 kg	KALICI UZAMA 1,36 kg
			ÇÖZGÜ	ATKI	ÇÖZGÜ	ATKI		
L_1	G1751KM24R0001 / ERIN PFD EW*	-	40	50	2500	3700	34-42	4
L_2	D7137L 315 / JOYRIDE BLACK**	-	30	35	2700	3500	75-85	7
D_1	MAMÜL	-	49	79	5350	6328	41,3	2
	YIKANMIŞ	-	49	75	5219	5023	48	3,5
D_2	MAMÜL	-	48	75	5219	6198	48	2
	YIKANMIŞ	-	49	65	5089	4893	52	3,5
D_3	MAMÜL	-	48	68	4893	6067	53,3	2
	YIKANMIŞ	-	47	65	4567	5219	66	3

D_4	MAMÜL	-	47	79	5023	6263	47,3	2
	YIKANMIŞ	-	48	70	5089	4697	47,3	2
D_5	MAMÜL	-	49	76	5089	6133	49,3	2,5
	YIKANMIŞ	-	46	67	5219	6067	51	3,3
D_6	MAMÜL	-	46	75	5219	6263	48	0,6
	YIKANMIŞ	-	47	69	5089	4436	51	2,5
D_7	MAMÜL	-	47	76	5089	6198	47,3	2,6
	YIKANMIŞ	-	43	67	5219	4893	57	4,5
D_8	MAMÜL	-	47	78	5089	6263	48,6	2
	YIKANMIŞ	-	40	70	5219	5089	52	2,5
D_9	MAMÜL	8	49	81	6524	6524	25,3	1,3
	YIKANMIŞ	7	50	78	6524	6524	23	1,3
D_{10}	MAMÜL	7	53	71	6524	6524	26,6	1,3
	YIKANMIŞ	3	58	70	6524	6524	21	1
D_{11}	MAMÜL	4	58	74	6524	6524	24,6	1,3
	YIKANMIŞ	3	59	70	6524	6524	26	1
D_{12}	MAMÜL	8	60	74	6524	6524	28,6	1,3
	YIKANMIŞ	7	62	72	6524	6524	28	1,5
D_{13}	MAMÜL	14	61	72	6524	6524	22	0,6
	YIKANMIŞ	8	65	77	6524	6524	26	1,5
D_{14}	MAMÜL	13	59	71	6524	6524	20,6	0,6

	YIKANMIŞ	8	62	70	6524	6524	28	2
D_{15}	MAMÜL	13	59	75	6524	6524	24,6	0,6
	YIKANMIŞ	9	54	70	6524	6524	25	1,5

*%68COT%28PES%4ELS
**%58CO%37PA%5EL

Kaplama/Laminasyon sonrası elde edilen kumaşların hava geçirgenliği sonuçlarının yer aldığı bilgiler Tablo 3.a&b'de verilmiştir. 4'er ölçüm alınarak ortalama değerler çizelgede sıralanmıştır. Beklendiği üzere membran kaplamalı kumaşlar düşük hava geçirgenliğine sahiptir. Kumaş-kumaş laminasyonu denemeleri için bu değer yaklaşık 34- 39 mm/s civarında seyretmektedir.

Tablo 3.a. Kaplama/Laminasyon sonrası elde edilen kumaş-membran çifti için hava geçirgenliği test sonuçları

Örnek Numarası	**D_1**	**D_2**	**D_3**	**D_4**	**D_5**	**D_6**	**D_7***	**D_8**
Hava Geçirgenliği (mm/s)	0.065	0.06	0.07	0.06	0.1275	0.025	0	0.0975

*10 deneme yapılmış ve hepsinde de sonuç 0 (sıfır) çıkmıştır.

Tablo 3.b. Kaplama/Laminasyon sonrası elde edilen kumaş-kumaş çifti için hava geçirgenliği test sonuçları

Örnek Numarası	**D_9**	**D_{10}**	**D_{11}**	**D_{12}**	**D_{13}**	**D_{14}**	**D_{15}**
Hava Geçirgenliği (mm/s)	37.2	38.65	39.025	33.925	35.05	35.55	35.775

Kaplama/Laminasyon sonrası elde edilen kumaşların su buharı geçirgenliği sonuçları Tablo 4'te sunulmuştur. Tabloda yer alan D_1-D_8 kumaşlarının hava geçirgenlik değerleri membran kaplamanın bir sonucu olarak beklendiği gibi düşük çıkmıştır. D_3 nolu numunede hotmelt miktarının düşük olması su buharı geçirgenliğinin artmasına sebep olmuştur. Kumaş-kumaş laminasyon çiftleri için su buharı geçirgenlik değerleri %79-95 arasında değişim göstermektedir. Bu değerlerin değişiminde katkı miktarı ve yapıştırıcının ikili etkisi söz konusudur.

Tablo 4. Kaplama/Laminasyon sonrası elde edilen ürünler için su buharı geçirgenliği test sonuçları

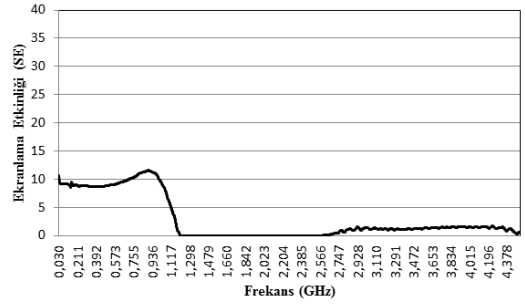
Örnek Numarası	**WVP (g/m^2/gün)**	**I (%)**
D_1	357.997	44.765
D_2	363.027	45.394
D_3	460.662	67.403
D_4	303.262	44.372
D_5	373.678	54.675
D_6	486.699	36.796
D_7	627.826	47.466
D_8	274.563	36.082
D_9	636.998	83.712
D_{10}	679.899	93.187
D_{11}	680.490	93.269
D_{12}	577.529	79.157
D_{13}	556.523	95.872
D_{14}	505.338	87.054
D_{15}	503.563	86.748

Kaplama/Laminasyon sonrası elde edilen kumaşların su geçirmezlik parametresine ait sonuçların yer aldığı çizelge aşağıda verilmiştir (Tablo 5). Bu testler için 2'şer ölçüm alınıp ortalamaları yazılmıştır. Çizelge 5 incelendiğinde membran kaplamalı kumaşların su geçirmez özelliğe sahip olduğu görülmektedir. Kumaş-kumaş laminasyonu sonrasında ortaya çıkan ürünün de belirli seviyede su geçirmezlik özellik kazandığı tespit edilmiştir.

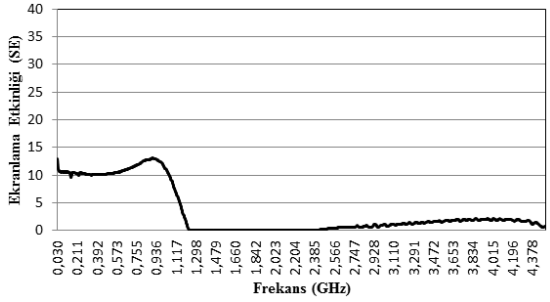
Tablo 5. Kaplama/laminasyon sonrası su geçirmezlik test sonuçları

Numune Kodu	Ortalama Su Geçirmezlik (mbar)
D_1	Su geçirmez
D_2	Su geçirmez
D_3	Su geçirmez
D_4	Su geçirmez
D_5	Su geçirmez
D_6	Su geçirmez
D_7	Su geçirmez
D_8	Su geçirmez
D_9	14.9
D_{10}	10.7
D_{11}	10
D_{12}	8.75
D_{13}	12.2
D_{14}	6.35
D_{15}	7.85

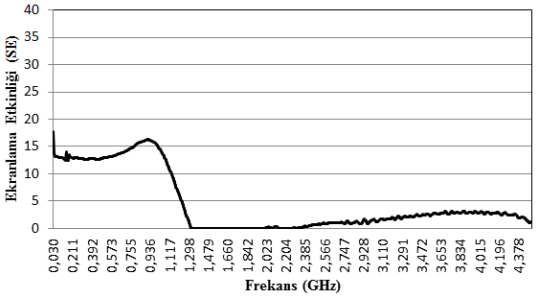
Kumaş-membran ve kumaş-kumaş kaplama/laminasyon çalışmaları için gerçekleştirilen elektromanyetik kalkanlama (EMSE) test sonuçlarından bazıları Şekil 2-5 arasında sunulmuştur.



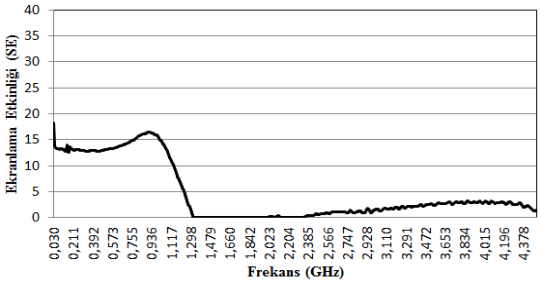
Şekil 2. D_1 nolu numuneye ait EMSE sonuçları



Şekil 3. D_4 nolu numuneye ait EMSE sonuçları



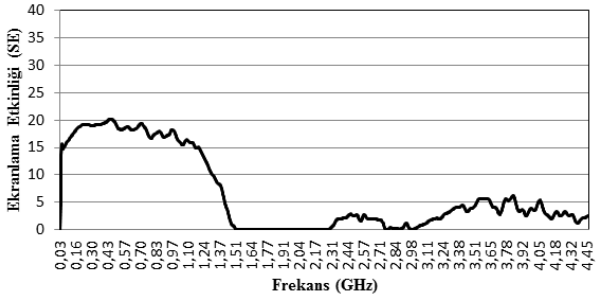
Şekil 4. D_9 nolu numuneye ait EMSE sonuçları



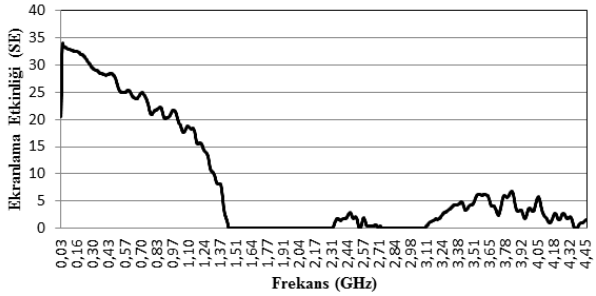
Şekil 5. D_{11} nolu numuneye ait EMSE sonuçları

Katkı maddesi miktarı ve hotmelt miktarını arttırarak yapılan çalışmalar sonucunda EMSE değerinin katkı maddesi miktarı ile arttığı tespit edilmiştir. Bu çalışmalarda katkı maddesi ilavesini yapan ünitede daha geniş delikli aparat kullanılmış olduğundan daha fazla toz serpme işlemi gerçekleştirilebilmiştir. 0-1.15 GHz frekanslar aralığında katkı maddesi bulunmayan kumaş

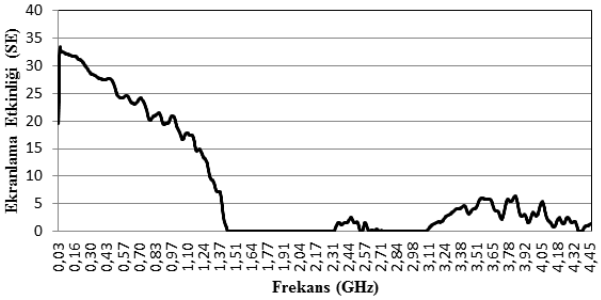
laminasyonu için ekranlama etkinliği ortalama 17 dB civarında iken yaklaşık 5 g/m^2 katkı maddesi ilavesinde bu değerin yaklaşık 25 dB civarına çıktığı gözlenmiştir. Katkı maddesi miktarı aynı kalmak şartıyla hotmelt miktarının azaltılması EMSE değerini önemli oranda etkilememiş ve yaklaşık olarak yine 25 dB civarında kalkanlama etkinliği saptanmıştır (Şekil 6, 7&8).



Şekil 6. Kumaş-kumaş laminasyonu için EMSE sonuçları (100 g/m^2 tutkal, katkı maddesi yok)



Şekil 7. Kumaş-kumaş laminasyonu için EMSE sonuçları (100 g/m^2 tutkal, 5 g/m^2 katkı maddesi)



Şekil 8. Kumaş-kumaş laminasyonu için EMSE sonuçları (75 g/m^2 tutkal, 5 g/m^2 katkı maddesi)

SONUÇLAR

Bu çalışmada; tasarlanan bir toz serpme ünitesi laboratuar tip bir kaplama laminasyon cihazına adapte edilerek yeni bir düzenek ortaya çıkarılmıştır. Kumaş-kumaş ve kumaş-membran çiftleri bu cihaz yardımıyla farklı yapıştırıcı ve toz miktarlarında lamine edilmiştir. Elde edilen mamül kumaşların performans özellikleri incelenmiştir. Sonuçlara göre, $CaCO_3$ katkılı lamine kumaşların elektromanyetik kalkanlama etkinliğini artırıcı sonuçlar gözlenmiş ve geliştirilen kaplama/lamine cihazı yardımıyla kumaşların fonksiyonel özelliklerinin artırılması için farklı türde katkı malzemeli kaplama/lamine kumaşların üretimine dönük çalışmalar için projeksiyon çizilmiştir.

KATKILAR-TEŞEKKÜR

Bu çalışma TUBITAK 1505 programı tarafından 5140065 numaralı sözleşme ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Armağan, O. G., Farklı lif tipleriyle üretilen lamine kumaşların performansının incelenmesi, (*Yüksek Lisans Tezi), İTÜ*, 2007.
[2] Bulut, Y., Sülar, V., *Tekstil ve Mühendis* 2010, **70 –71**, 6.
[3] Frydrych, I., Sybilska, W., Wajszczyk, M., *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 2009, **17**, 50.

[4] Fung, W., Coated and Laminated Textiles, The Textile İnstitue, *Woodhead Publishing Limited*, England, 2002.
[5] Ghani, S.A., Chong Young, H., *Journal of Physical Science* 2010, **21**, 81.
[6] Ghani, S.A., Zakaria, A., Shakaff, A.Y., Ahmad, M.N., Abdullah, M.N., *Journal of Physical Science* 2012, **23**, 73.
[7] Guo, Z., Henry, L. L., Palshin, V., Podlaha, E. J., *J. Mater. Chem* 2006*.,* **16**, 1772.
[8] Hazırgiyim ve Konfeksiyon Sektörü 2013 Yıllık İhracat Performans Değerlendirmesi, İTKİB Genel Sekreterliği, Ar & Ge ve Mevzuat Şubesi, Ocak 2014.
[9] Kut, D., Güneşoğlu, C., *Tekstil & Teknik* 2005, 224.
[10] Kut, D., Güneşoğlu, C., Tekstil–Maraton Dergisi 2005, **5**, 62.
[11] Mine, Y., Oberle, C., Kassaify, Z., *J. Agric. Food Chem.* 2003, **51**, 249.
[12] Qian, L., *AATCC Review* 2004, **4**, 14.
[13] Ravi Kumar, M.N.V., *Reactive & Functional Polymers* 2000, **46**, 1.
[14] Sathianarayanan, M.P., Bhat, N.V., Kokate, S.S., Walunj, V.E., *Indian Journal of Fiber & Textile Research* 2010, **35**, 50.
[15] Sivri, Ç., Membranla lamine edilmiş nefes alabilir kumaşların konfor özelliklerinin incelenmesi, *(Yüksek Lisans Tezi), SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı*, (2008).
[16] Tarakçıoğlu, I., 2003. http://www.porttex.com/dünyatekstilverileri
[17] Thilagavathi, G., ve Kannaian, T., *Indian Journal of Natural Products & Resources* 2010, **1**, 348.

Sorumlu yazar:

Cem GÜNEŞOĞLU

Gaziantep Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü

E-mail: gunesoglu@gantep.edu.tr

Nano Kaplama Yönteminin Tekstil Materyallerinin Terbiye İşlemlerinde Kullanım Olanakları

Şule S. Uğur[1] ve A. Merih Sarıışık[2]

[1]Süleyman Demirel Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta

[2]Dokuz Eylül Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, İzmir

E-mail adresi: suleugur@sdu.edu.tr

ÖZET

Çalışmanın amacı; çok tabakalı kaplama metoduyla, tekstil materyallerinin yüzeyine fonksiyonel özellikler kazandırmak için modifiye edilmiş materyalin ağırlık, hacim ve konfor özelliklerinde büyük değişiklikler yapmadan yüzeye nano boyutta tabakalarının eklenmesidir. Bu çalışmada çok tabakalı kaplama yöntemi kullanılarak kumaşlara fonksiyonel özellikler TiO_2, ZnO, Al_2O_3, Halloysite nanokil ve Nano poliüretan kullanılarak kazandırılmaya çalışılmıştır. Ayrıca pamuklu kumaşların emdirme prensibine göre reaktif ve asit boyarmaddeler ile çok tabakalı kaplama yöntemi ile boyama çalışmaları da yapılmıştır. % 100 pamuklu dokuma kumaş önce yüzeyinde katyonik yükler elde etmek amacıyla katyonizasyon işleminden geçirilmiştir. Ardından bir nanofabrikasyon yöntemi olan çok tabakalı kaplama yöntemi ile kumaşların yüzeyinde çok tabakalı filmler daldırma ve emdirme işlemleri ile elde edilmiştir. Çok tabakalı film kaplanan kumaşlara nanopartiküller ile kazandırılan fonksiyonel özellikler test edilmiştir. Pamuklu kumaş üzerinde elde edilen çok tabakalı kaplama yapıların varlığı SEM, FTIR-ATR ve XPS analizleri ile kanıtlanmıştır.

ABSTRACT

The aim of the study is to make addition of nano size layers on the surface of the textile materials to give some functional properties without making major changes in weight, volume and comfort properties of the modified material by layer-by-layer deposition (LbL) method. In this study, functional properties were tried to be given to the cotton fabrics by using nanoparticles of TiO_2, ZnO, Al_2O_3, Halloysite nanoclay and Nano Polyurethane components through LbL method. In addition, dyeing works have been carried out by using multi-layer coating method with reactive and acid dyes according to the impregnation principle of cotton fabrics. The textile fabric was cationized beforehand to obtain cationic charges on the surface. Subsequently, multilayer films were obtained by dipping and impregnating on the surface of the fabrics by Layer-by-Layer method which is a nanofabrication method. Multilayer film-coated fabrics have been tested for functional properties imparted by nanoparticles. The presence of multi-layered coatings obtained on cotton fabric has been demonstrated by SEM, FTIR-ATR and XPS analyzes.

GİRİŞ

Tekstil terbiye işlemlerinde nanoteknolojinin etkisi ile yeni aplikasyon yöntemleri geliştirmek konusunda yapılan araştırmalarda kullanılan yöntemlerden biri de Çok Tabakalı Kaplama (Layer-by-Layer: LbL) yöntemidir. Zıt yüklü moleküller arasındaki elektrostatik etkileşim bütün kimyasal bağlar arasında en düşük sterik isteğe sahip olan bağ olmasından dolayı, nano tabakalı filmlerin oluşturulması için mükemmel bir temel sağlamaktadır. İnorganik kolloidal partiküllerin elektrostatik çekimle yönlendirildiği Iler'in 1966 yılındaki araştırması, çok tabakalı kaplama yöntemi için yapılan ilk çalışmadır. Iler, zıt yüklü silika ve alüminyum partiküllerinden oluşan iki kolloidal çözelti içerisine materyalin art arda daldırılması ile çok tabakalı yapıların kendiliğinden toplandığını göstermiştir. 1990'ların başlarında, Decher ve arkadaşları nanotabakaların elektrostatik kendiliğinden düzenlenme yöntemi üzerine tekrar çalışmaya başlamıştır. Sulu çözelti içerisinde her iki ucunda iyonik gruplar olan çubuk-benzeri moleküller, polielektrolitler ve yüklü gruba sahip farklı materyaller ile çalışılmıştır [1, 2].

Tekstil materyallari üzerine çok tabakalı ince filmlerin kaplanması için genellikle polielektrolitler ve nanopartiküller içeren çalışmalar bulunmaktadır [3-6]. Çok tabakalı kaplama yöntemi koruyucu giysilerin üretimi için fonksiyonel tekstiller hazırlama konusunda nanokompozit tekstil liflerinin kolay hazırlanması için yeni bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. Çok tabakalı kaplama yöntemi polielektrolitlerin, yüklü nanopartiküllerin ve reaktif olmayan boyarmaddelerin kontrollü bir şekilde nanotabakalara depolanması ile tekstil liflerinin yüzey özelliklerini geliştirme olanağı sunmaktadır.

Bu çalışmada, çok tabakalı kaplama yönteminin hem daldırma hem de emdirme metoduna göre tekstil materyallerinin fonksiyonel bitim işlemlerinde ve boyama işlemlerinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada tekstil materyallerinin çinko oksit (ZnO), titanyum oksit (TiO_2), aliminyum oksit (Al_2O_3), nano poliüretan (Nano PU) ve Halloysite nanokil kullanılarak fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesi sağlanmıştır [7, 8, 9, 11]. Ayrıca pamuklu kumaşların hem asit hem de reaktif boyarmaddeler ile boyanabilirliği araştırılmıştır [10].

DENEYSEL KISIM

Nanopartiküller ile farklı tabaka sayılarında çok tabakalı film kaplanan kumaşların üzerinde filmlerin varlığını kanıtlamak amacıyla Fourier İnfrared Transform Spekroskopisi (FTIR-ATR) ve Taramalı Elektron Miksroskopisi (SEM-EDX) analizleri yapılmıştır.

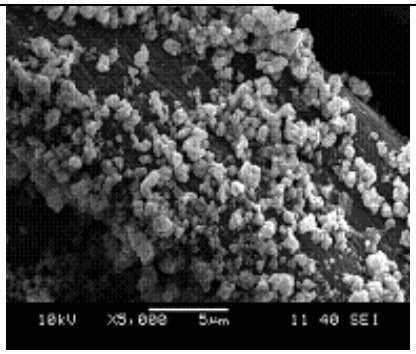
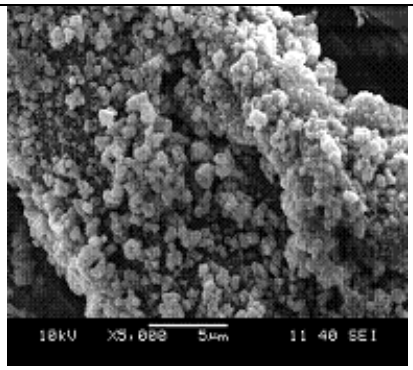
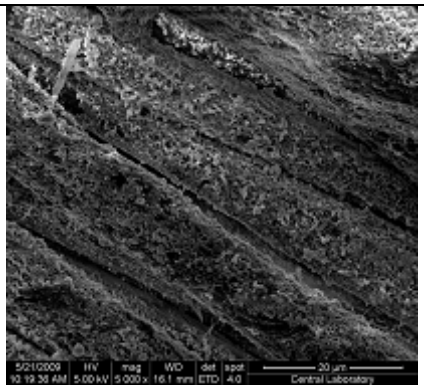
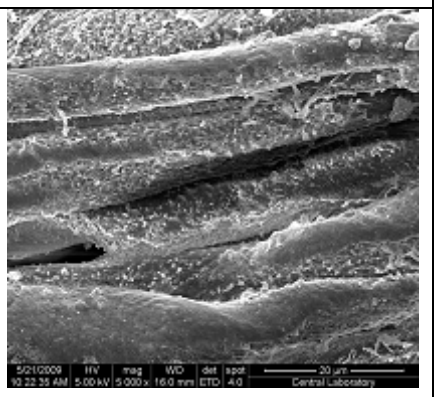
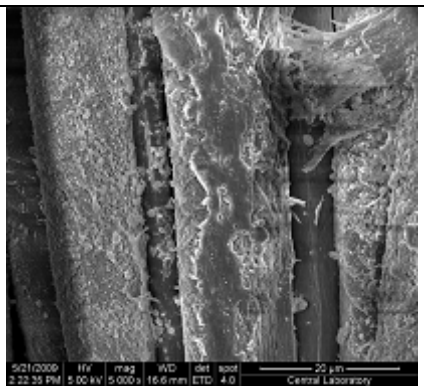
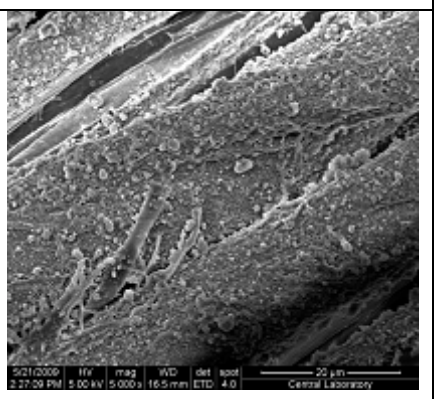
Çok tabakalı kaplama yöntemi ile kumaşlarda ZnO nanopartikül içerenler için *Staphylococcus aureus* bakterisine antibakteriyel etkinlik, TiO_2 nanopartikül içerenler için kendi-kendini temizleme ve UV ışınlarına karşı koruma etkinlikleri, Al_2O_3 nanopartikül içerenler için güç tutuşurluk etkinlikleri, Nano PU içerenler için keçeleşmezlik ve Halloysite nanokil ile Fluorokarbon içerenler için de temas açısı ve yağ iticilik özellikleri test edilmiştir. Ayrıca nano film kaplama işleminin tekstil materyallerinin bazı fiziksel özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla mukavemet ve hava geçirgenliği özellikleri de test edilmiştir. Ayrıca fonksiyonel özelliklerin tekrarlı yıkama işlemlerinden sonra kalıcılıkları da değerlendirilmiştir. Boyama işlemi uygulamaları sonucunda da renk haslığı ve renk farkı değerleri klasik emdirme yöntemi ile karşılaştırılmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çok tabakalı kaplama yöntemini hem daldırma hem de emdirme metoduna göre tekstil materyallerine uygulayarak farklı nanopartikül, polielektrolit ve boyarmaddeler ile fonksiyonel bitim işlemlerinde ve boyama işlemlerinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

1. Daldırma Yöntemi ile Uygulanan Çok Tabakalı Kaplama İşlemi

TiO_2, ZnO ve Al_2O_3 nanopartiküller kullanılarak 10 ve 16 çok tabakalı film yapılarının pamuklu kumaş üzerinde depolanması daldırma yönyemine göre gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen kaplama işlemlerinin varlığını kanıtlamak amacıyla SEM görüntüleri alınmış ve Şekil 1'de verilmiştir. Kaplama işlemi sonucunda elde edilen görüntülerden TiO_2 ve Al_2O_3 nanopartiküllerin kristal formlarının değişmediği ve tabaka sayısındaki artışla beraber kaplanan nanopartikül miktarının arttığı görülmektedir. ZnO nanopartiküllerin kristal formları çok net olarak belirlenememiştir. ZnO nanopartiküllerin katyonik tabakalarda kullanılması durumunda ZnO nanopartikül dispersiyonunun pH 3 değerine ayarlanması gerekmektedir. Ancak bu pH değerinde nanopartikül dispersiyonunda bulunan nanopartikül kristalleri tamamen çözülmüştür.

Kaplama	10 tabakalı kaplama	16 tabakalı kaplama
TiO_2/TiO_2		
ZnO/ZnO		
Al_2O_3/Al_2O_3		

Şekil 1. 10 ve 16 tabaka film kaplanan pamuklu kumaşların SEM görüntüleri

10 ve 16 çok tabakalı film ile nanopartikül kaplanan pamuklu kumaşların hava geçirgenliği analizi ile elde edilen ortalama hava geçirgenliği değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Hava geçirgenliği test sonuçları, kaplanan tabaka sayısındaki artışla beraber kumaşların hava geçirgenliği değerlerinin azaldığını göstermektedir. Hava geçirgenliği değerlerinde 10 ve 20 yıkama işlemlerinden sonra azalma görülmektedir.

Tablo 1. Çok tabakalı film kaplanan pamuklu kumaşların kaplama, 10 ve 20 yıkamadan sonra hava geçirgenliği test sonuçları

Numune Adı	Ort. Hava Geçirgenliği ($l/m^2/s$)		
	Kaplama	10 yıkama	20 yıkama
TiO_2/TiO_2 10 tabakalı kaplama	34,96	22,90	16,83
TiO_2/TiO_2 16 tabakalı kaplama	31,75	26,96	18,67
ZnO/ZnO 10 tabakalı kaplama	44,70	25,75	16,51
ZnO/ZnO 16 tabakalı kaplama	37,66	26,82	18,45
Al_2O_3/Al_2O_3 10 tabakalı kaplama	39,55	25,35	19,47
Al_2O_3/Al_2O_3 16 tabakalı kaplama	41,59	24,29	20,05

UV Geçirgenlik Test Cihazı ile işlem görmemiş ve TiO_2 nanopartikül içeren çok tabakalı film kaplama yöntemi ile yüzeyinde çok tabakalı film oluşturulan kumaşların kaplama işlemi, 10 ve 20 yıkama işlemleri sonrasında UPF değerleri AS/NZS 4399:1996 Standardına göre ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Çok tabakalı film kaplama işlemi sonuçlarına göre TiO_2/TiO_2 10 ve 16 tabaka film kaplanan kumaşlarda 50 + mükemmel UV-koruma özellikleri elde edilmiştir.

Tablo 2. TiO_2 nanopartikül içeren çok tabakalı film kaplanan kumaşların UPF değerleri

Numune Adı	UPF değeri		
	Kaplama	10 yıkama	20 yıkama
TiO_2/TiO_2 10 tabakalı kaplama	50+	50+	40
TiO_2/TiO_2 16 tabakalı kaplama	50+	50+	45

ZnO/ZnO 10 ve 16 çok tabakalı film kaplanan pamuklu kumaşların ISO 20645 Textile Fabrics-Determination of Antibacterial Activity-Agar Diffusion Plate Test Method Standardı ile *Staphylococcus aureus* bakterisine (Gram pozitif) karşı antibakteriyel aktivite özellikleri belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir. İnhibisyon alanı ölçüm sonuçları incelendiğinde kaplama işlemi sonucunda tabaka sayısındaki artışla beraber artan ZnO nanopartikül miktarı ile oluşan inhibisyon alanları da artmıştır.

Tablo3. ZnO nanopartikül içeren çok tabakalı film kaplanan pamuklu kumaşların inhibisyon alanı ölçüm sonuçları

Numune	İnhibisyon Alanı		
	Kaplama	10 yıkama	20 yıkama
ZnO/ZnO 10 tabakalı kaplama	1,5 cm	1,3 cm	kontak zonu
ZnO/ZnO 16 tabakalı kaplama	1,8 cm	1,2 cm	kontak zonu

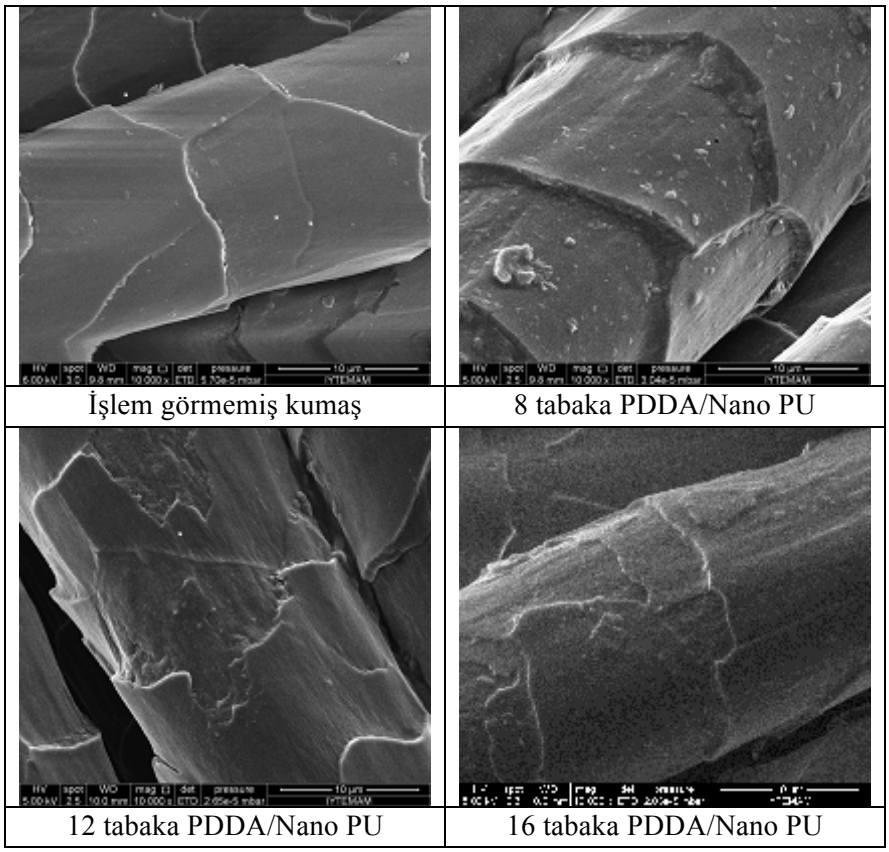
Al_2O_3/Al_2O_3,çok tabakalı film kaplanan pamuklu kumaşların kaplama işlemi, 10 ve 20 yıkama işlemleri sonunda Limit Oksijen İndeksi (LOI) değerleri ASTM D 2863-77 Standardına uygun olarak ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 4'de verilmiştir. LOI değerleri incelendiğinde en büyük değerlerin Al_2O_3/Al_2O_3 16 tabakalı film kaplanan kumaşlarda elde edildiği görülmektedir.

Tablo 4. İşlem görmemiş, katyonizasyon işlemi uygulanmış, Al_2O_3 nanopartikül içeren çok tabakalı film kaplanan kumaşların % oksijen oranları ve % LOI değerleri

Numune Adı	İşlem durumu	% oksijen oranı	% LOI değeri
İşlem görmemiş kumaş	-	18	18,17
Katyonik kumaş	-	18	18,17
Al_2O_3/Al_2O_3 10 tabakalı kaplama	Kaplama	21	21,03
	10 yıkama	20	20,01
	20 yıkama	19	19,20
Al_2O_3/Al_2O_3 16 tabakalı kaplama	Kaplama	22	22,05
	10 yıkama	21	21,03
	20 yıkama	20	20,01

2. Emdirme Yöntemi ile Uygulanan Çok Tabakalı Kaplama İşlemi

Yünlü kumaşlara çekmezlik özelliğinin kazandırılması amacıyla PDDA/Nano PU 8, 12 ve 16 çok tabakalı film kaplama işlemi emdirme prensibine göre gerçekleştirilmiş ve SEM görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir.



İşlem görmemiş kumaş | 8 tabaka PDDA/Nano PU

12 tabaka PDDA/Nano PU | 16 tabaka PDDA/Nano PU

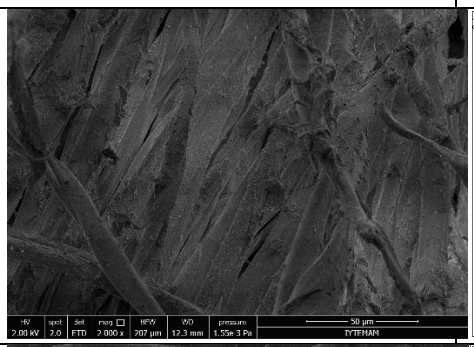
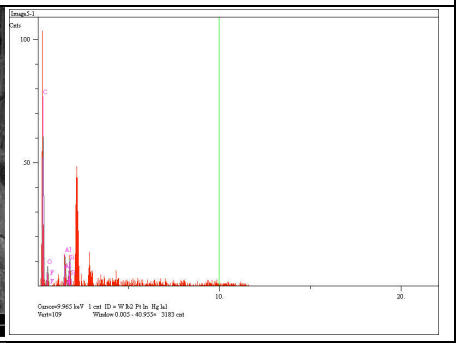
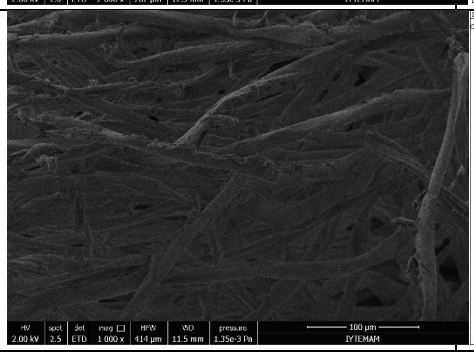
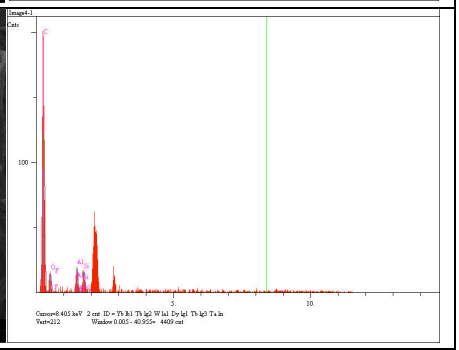
Şekil 2. İşlem görmemiş ve PDDA/Nano PU çok tabakalı film kaplanan yünlü kumaşların SEM görüntüleri

Yünlü kumaşlardaki boyut değişimlerini belirlemek için PDDA / Nano PU çok tabakalı film kaplama işleminden sonra, ISO 6330: 2000 6A standardına göre yıkama işlemlerinden geçirilmiş ve % çekme oranları belirlenmiştir. 1 ve 5 yıkama işlemi sonucu elde edilen sonuçlar Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5. Yünlü kumaşların yıkama sonrası çekme değerleri

Numune	Alan (cm^2)	1 yıkama sonrası alan (cm^2)	Çekme oranı (%)	5 yıkama sonrası alan (cm^2)	Çekme oranı (%)
İşlem görmemiş kumaş	102.768	97.222	5.41	91.63	10.84
8 tabaka PDDA/Nano PU	102.263	98.751	3.43	97.023	5.13
12 tabaka PDDA/Nano PU	102.136	99.750	2.34	98.007	4.52
16 tabaka PDDA/Nano PU	102.202	101.942	< 0.25	99.0025	3.13

Pamuklu kumaşlara su ve yağ iticilik özelliğinin kazandırılması amacıyla Halloysite nanokil/Fluorokarbon (HNC/FC) 10 ve 16 çok tabakalı film kaplama işlemi emdirme prensibine göre gerçekleştirilmiş ve SEM görüntüleri ile EDX analizleri Şekil 3'de verilmiştir.

Kaplama	SEM	EDX analizi
10 tabaka HNC/FC		
16 tabaka HNC/FC		

Şekil 3. Pamuklu kumaşların HNC/FC 10 ve 16 tabaka kaplama işlemi sonucu SEM ve EDX analizleri

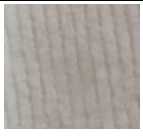
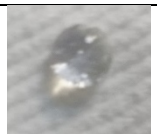
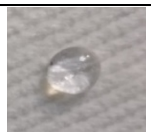
HNC/FC 10 ve 16 çok tabakalı film kaplanan pamuklu kumaşlara uygulanan su iticilik testi sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. Tabaka sayısı arttıkça temas açısı değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

Tablo 6. İşlem görmemiş ve HNC/FC çok tabakalı film kaplanan kumaşların temas açısı ölçüm sonuçları

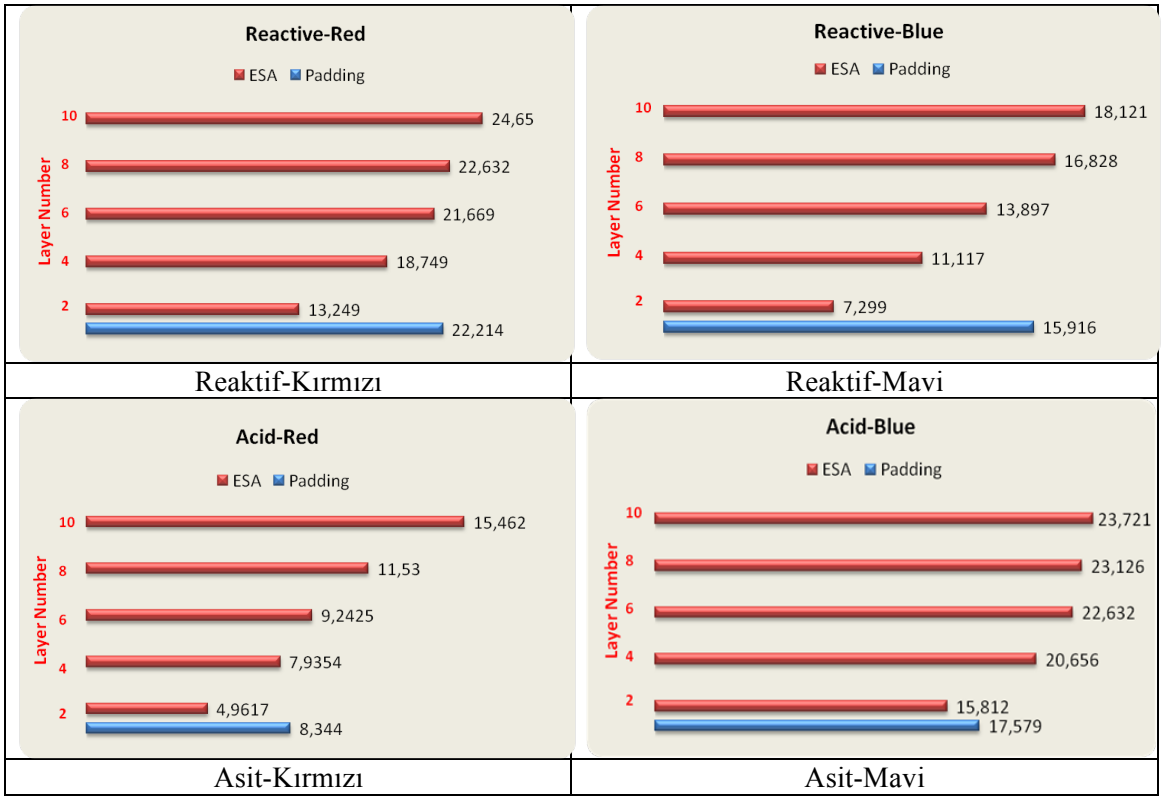
Numune	**Temas Açısı Ölçümü**		
		1 yıkama	**10 yıkama**
İşlem görmemiş	-	-	-
10 tabaka HNC/FC	124,16	130,96	130,12
16 tabaka HNC/FC	139,80	133,10	132,66

HNC/FC 10 ve 16 çok tabakalı film kaplanan pamuklu kumaşlara uygulanan yağ iticilik testi sonuçları Tablo 7'de verilmiştir. Tabaka sayısı arttıkça yağ iticilik değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

Tablo 7. İşlem görmemiş ve HNC/FC çok tabakalı film kaplanan kumaşların yağ iticilik test sonuçları

Numune	**Yağ İticilik Derecesi**			
	n-dodecane	n-decane	n-octane	n-heptane
	5	**6**	**7**	**8**
İşlem görmemiş	-	-	-	-
10 tabaka HNC/FC				-
16 tabaka HNC/FC				

Çok tabakalı kaplama yönteminin pamuklu kumaşların boyama işlemlerinde kullanılabilirliği çalışmasında reaktif ve asit boyarmaddeler ile polielektrolit tabakalar pamuklu kumaşlara kaplanmıştır. Aynı boyarmadde grupları ile emdirme yöntemine göre de boyama işlemi yapılarak K/S değerleri belirlenmiş ve Şekil 4'te sonuçları verilmiştir.



Şekil 4. Reaktif ve Asit boyarmaddeler ile gerçekleştirilen çok tabakalı ve emdirme yöntemlerine göre renk verimi değerleri

SONUÇLAR

Tekstil materyallerinin üzerine nano film tabakalarının LbL yöntemi kullanılarak kaplanması ile tekstil materyallerinin yüzeyleri moleküler seviyede kontrol edilerek, tekstil materyallerinin yüzey modifikasyonu ile fonksiyonel özellikleri geliştirilebilmiştir. Klasik daldırma prensibine göre uygulanan LbL yöntemi ile başarılı olarak sonuçlanan çalışmalar göz önüne alınarak, yöntemin tekstil materyallerinde ticari olarak kullanılabilirliği açısından emdirme prensibine göre uygulanabilirliği araştırılmıştır. Emdirme metodunun LbL yönteminin tekstil materyallerinin bitim işlemleri için kullanılabilecek alternatif bir yöntem olduğu ve ayrıca klasik daldırma yöntemine göre süre, materyal boyutu ve kaplama etkinliği faktörleri açısından daha iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur.

KAYNAKLAR

[1] Bertrand P., Jonas A., Laschewsky A., Legras R., 2000, Ultrathin Polymer Coatings by Complexation of Polyelectrolytes at Interfaces: Suitable Materials, Structure and Properties, Macromolecular Rapid Communications, 21, 319-348.

[2] Decher G., 1997, Multicomposites Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric, Science, 277, 1232-1237.

[3] Dubas S.T., Limsavarn L., Iamsamai C., Potiyaraj P., 2006, Assembly of Polyelectrolyte Multilayers on Nylon Fibers, Journal of Applied Polymer Science, 101, 3286-3290.

[4] Hyde K., Rusa M., Hinestroza J., 2005, Layer-by-Layer Deposition of Polyelectrolyte Nanolayers on Natural Fibres: Cotton, Institute of Physics Publishing, Nanotechnology, 16, 422-428.

[5] Jantas R., Polowinski S., 2007, Modifying of Polyester Fabric Surface with Polyelectrolyte Nanolayers Using the Layer-by-Layer Deposition Technique, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 15-61, 97-99.

[6] Polowinski S., 2007, Deposition of Polymer Complex Layers onto Nonwoven Textiles Journal of Applied Polymer Science, 103, 1700-1705.

[7] Uğur Ş.S., Sarıışık M., Aktaş A.H., Uçar M.Ç., Erden E., 2010, Modifying of Cotton Fabric Surface with Nano-ZnO Multilayer Films by Layer-by-Layer Deposition Method, Nanoscale Research Letters, 5:1204–1210.

[8] Uğur Ş.S., Sarıışık M., Aktaş A.H., 2010, Fabrication of Nanocomposite Thin Films with TiO_2 Nanoparticles by Layer-by-Layer Deposition Method for Multi-functional Cotton Fabrics, Nanotechnology 21, 325603.

[9] Uğur Ş.S., Sarıışık M., Aktaş A.H., 2011, Nano-Al_2O_3 Multilayer Film Deposition on Cotton Fabrics by Layer-by-Layer Deposition Method, Materials Research Bulletin, 46, 1202–1206.

[10] Uğur Ş.S., Sarıışık M., 2011, Electrostatic Self-Assembly Dyeing of Cotton Fabric, Coloration Technology, Vol.127, Issue.6, 372–375.

[11] Uğur Ş.S., Sarıışık A.M., Öztürk G.C., 2016, Halloysite Nanoclay/Fluorocarbon Nanocomposite Cotton Fabrics, 16th AUTEX World Textile Conference 2016 June 8–10, 2016, Ljubljana, SLOVENIA.

Sorumlu yazar:

Şule Sultan UĞUR

Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü

E-mail: suleugur@sdu.edu.tr

Çok Tabakalı Nano Kaplama Yöntemi İle Pamuklu Kumaşların Su İticilik ve Güç Tutuşurluk Özelliğinin Geliştirilmesi

Mevlüde Bilgiç[1], **Şule Sultan Uğur**[1]

1Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Çünür/Isparta, Türkiye

mevludeakkaya@gmail.com

ÖZET

Bu çalışma, nano düzeyde yapılan kaplama ile dış etkenlerden korunmak amacıyla üretilen pamuklu kumaşın, su itici ve güç tutuşur özelliğini geliştirerek kullanım alanını genişletmeyi hedeflemektedir. Bu amaçla, pamuklu kumaş SiO_2 nano partikülleri ile emdirme metoduna göre çok tabakalı filmler ile kaplanmıştır. Çok tabakalı kaplama işleminden geçirilen kumaşların FTIR-ATR, SEM-EDX, güç tutuşurluk, su iticilik ve hava geçirgenliği testleri gerçekleştirilmiştir.

ABSTRACT

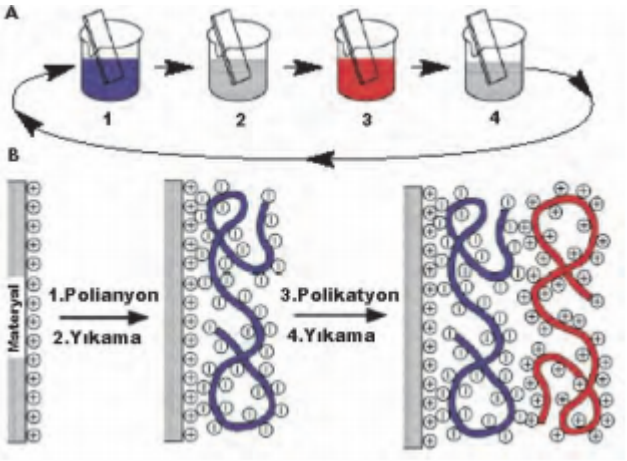
The aim of this study is to expand the usage area of cotton fabric by Layer-by-Layer deposition method to develop water repellent and flame retardancy properties of fabrics. In this study, availability of Layer-by-Layer deposition process by padding method for the textile materials was investigated. For this purpose, the cotton fabric was coated with SiO_2 nano particles by impregnation methods. FTIR-ATR and SEM analysis, flame retardancy test, water repellent test and air permeability tests were performed for cotton fabrics passed through Layer-by-Layer deposition.

GİRİŞ

Nanoteknoloji prensipleri ile elde edilen tekstil yüzeyleri birer nano-malzemedir. Tekstil materyallerine nano partiküllerin uygulanmasıyla tekstil ürünleri çok fonksiyonlu hale gelmektedir. Daha büyük boyutlu partiküller ile yapılan bitim işlemlerinde tekstil materyallerinin görünümü, tutumu ve rengi değişirken, nanofabrikasyon ile kumaş özellikleri korunabilmekte ve daha fazla kaplama alanı sayesinde daha etkin kullanılabilmektedir. Tekstil terbiye işlemlerinde nanoteknolojinin etkisi ile yeni aplikasyon yöntemleri geliştirmek konusunda yapılan araştırmalarda kullanılan yöntemlerden biri de Çok Tabakalı Kaplama (Layer-by-Layer: LbL) yöntemidir. LbL yöntemi bugüne kadar elektronik ürünlerde, makine parçalarında ve medikal gereçlerde kullanılan materyallerin yüzey özelliklerini modifiye etmek için cam, silikon plakalar, altın, kuartz ve mika gibi materyallerin üzerinde polimerik çok tabakalı filmler oluşturmak için kullanılmıştır. Tekstil materyallerindeki kullanımları ise son yıllarda artış göstermiştir [1]. LbL yöntemi ile zıt yüklü makromoleküllerin ardışık adsorpsiyonları ile filmler ve yeni kompozitlerin kendiliğinden düzenlenmesi sağlanmaktadır. Moleküler tabakanın tam ve düzenli olarak kontrolü sağlanırken, elde edilen kalınlık 1~2 nm olmaktadır. Bütün yüklü makro moleküller, yüklü materyallerin üzerinde düzenlenebildiği için, farklı filmlerin üretimi ve farklı materyallerin elde edilebilirliği sağlanmıştır. Bu avantajlar, çoğu mühendislik uygulamaları için önemli olan kompozitlerin makroskopik, elektriksel, optik, manyetik, termal ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Farklı moleküllerin önceden belirlenen bir düzene göre ardışık depolanma adımları ile 500 nm kalınlığında çok tabakalı yapıların üretilmesi mümkündür [1-2]. Zıt yüklü moleküller arasındaki elektrostatik etkileşim bütün kimyasal bağlar arasında en düşük sterik isteğe sahip olan bağ olmasından dolayı, nano tabakalı filmlerin oluşturulması için mükemmel bir temel sağlamaktadır.

Elektrostatik çok tabakalı kaplama işlemi, zıt olarak yüklenmiş bir polielektrolit çözeltisinin yüklü bir yüzeyle muamele edilmesiyle başlamaktadır (1). Bağlanan fazla polimer çözeltisi materyalin nötr bir çözelti içerisinde yıkama işlemi ile uzaklaştırılır (2, 5). Uygun koşullar altında materyalin yükünün

stokiyometrik sayısından daha fazla adsorplanan poliiyon, yüzeyin yükünün işaretini tersine çevirir. Bu nedenle, materyal zıt yüklü bir poliiyon içeren ikinci bir çözeltiyle muamele edildiği zaman, ilave bir poliiyon tabaka bir kere daha yüzeyin yükünün işaretini aynı şekilde tersine çevirerek adsorplanır (3). Polianyon ve polikatyonların sırayla adsorpsiyonlarıyla yapılan işlemler sonucunda üzerinde polimer filmlerden oluşan nano tabakalar içeren materyaller elde edilerek işlem sonuçlanır [3].



Şekil 1. LbL yöntemi ile moleküler seviyede nano tabakalı filmlerin oluşturulması [5]

LbL yöntemi genellikle daldırma-çıkartma (dip-coating) prensibine göre gerçekleştirilmektedir. Yapılan çalışmada ise çok tabakalı kaplama yönteminin emdirme prensibine göre pamuklu kumaşlara uygulanması sağlanmıştır. Katyonizasyon işleminden geçirilen pamuklu kumaşların SiO_2 nano parçacıkları ve dallanmış polietilenimin kullanılarak emdirme yöntemine göre çok tabakalı kaplanması ve liflerin yüzeyinde nano boyutta çok tabakalı filmlerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Su itici güç tutuşur tekstil ürünü gibi multifonksiyonel tekstillere olan talep artmaktadır. Su itici kimyasallar ile yapılan bitim işlemlerinde kumaşın dış yüzeyi hidrofobik gruplarla kaplanır. Kumaşın üst yüzeyinde bulunan hidrofobik gruplar su moleküllerini düşük enerji yüzeyi oluşturarak iterler. Bitim işlemi sonrasında kumaşın maruz kalacağı mekanik kuvvetler veya ikincil değerlikli bağlar ile kumaşa bağlanan su itici kimyasallar yıkama veya kuru temizleme sırasında zarar görmekte ya da uzaklaşmaktadırlar. Benzer durum güç tutuşur kumaşlarda da yaşanmaktadır. Bu çalışmayla, su iticilik ve güç tutuşurluk özelliğinin emdirme prensibine göre uygulanan çok tabakalı kaplama yöntemi ile kalıcı olacağı düşünülmektedir. Çok tabakalı kaplama metodu, teknik tekstil üretiminde kullanılan kumaşlara fonksiyonel özellik kazandırmak ve kullanım alanlarını arttırmak amaçlı uygulanan tekniklerdendir. Konvansiyonel güç tutuşurluk işlemlerinde kullanılan kimyasal maddelerin yapıları, yıkama dayanımları ve sağladıkları etkiler göz önüne alındığında çeşitli sorunlarla karşılaşılmaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalar, işlemin yıkamaya dayanıklı olması ve bunu sağlayan kimyasalın toksik etkisinin olmaması üzerine yoğunlaşmaktadır. Tekstil materyallerinin üzerine nano film tabakalarının LbL yöntemi kullanılarak kaplanması ile tekstil materyallerinin yüzeyleri moleküler seviyede kontrol edilerek, tekstil materyallerinin yüzey modifikasyonu ile fonksiyonel özelliklerini çevre dostu ve kalıcı uygulama ile geliştirilebilmektedir. Çok tabakalı kaplama işlemi sonunda kumaşlara elde edilmek istenilen fonksiyonel özelliklerin tespiti için su itici ve güç tutuşurluk testleri yapılmıştır. Emdirme prensibine göre çok tabakalı kaplama yönteminin uygulanabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada, pamuklu kumaşların FTIR-ATR ve SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kumaşların hava geçirgenlik değerleri de belirlenmiştir.

SiO_2 kullanılarak yapılan çalışmalar incelendiğinde, Carosio vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada çok tabakalı kaplama yöntemi ile silika nano partiküllerin polyester kumaşların güç tutuşurluk özelliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada iki faklı boyutta silica nano partiküller kullanılmış ve 10 tabaka uygulanmıştır. Yapılan dikey yanma testi ile positif yüklenmiş silika nano partiküllerin polyester kumaşta tutuşma süresini % 45, negatif yüklenmiş nano partiküllerin ise % 20 arttırdığı sonucu bulunmuştur. Yapılan çalışma sonucunda çevre dostu ve yıkamaya karşı dayanıklı olan

yöntemin güç tutuşurluğu geliştirdiği bulunmuştur. Diğer bir çalışmada ise Alongi vd. (2012) tarafından yapınla çalışmada kitosan, silika ve amonyum polifosfat esaslı maddelerle polyester- pamuk karışım kumaşların yanma ve tutuşma davranışları incelenmiştir. Dikey yanma testi ve kone kalorimetra testleri kullanılmıştır. Yapılan çalışmada kitosan ve amonyum folifosfat farklı tabaklarda denenmiştir. Yanma süresi, TGA analizi ve kone kalorimetre testleri incelendiğinde karışım kumaşta yanma ve tutuşma davranışının geliştiği görülmektedir.

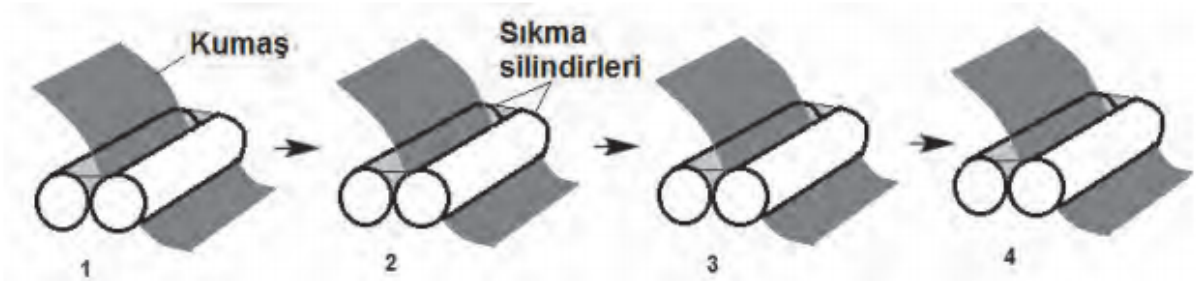
MATERYAL VE METHOD

Materyal

Çalışmada merserizasyon ve ağartma işlemleri yapılmış % 100 pamuklu kumaş kullanılmıştır. Pamuklu kumaş bezayağı dokuma, 294 g/m^2 gramaja sahip, 27 çözgü/tel ve 21 atkı/tel sıklığa sahiptir. Fonksiyonel özelliklerin kazandırılması amacı ile Silika nano parçacıkları ve polikatyonik bir polimer olan dallanmış Polietilenimin (PEI) kullanılmıştır. Poli (sodyum 4-stiren sülfonat) (PSS, Mw=70.000) ve poli (dialildimetilamonyum klorür) (PDDA, Mw=100,000-200,000) sırasıyla anyonik ve katyonik polielektrolit çözeltileri için kullanılmıştır. Katyonizasyon işlemi için 3-kloro-2- hidroksipropil trimetilamonyum klorür (CHP3MAC, % 65) ve sodyum hidroksit (NaOH, % 50) kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasal maddeler Aldrich firmasından temin edilmiştir. Pamuklu kumaş, üzerindeki ön terbiye işlemlerinden kaynaklanabilecek iyonik gruplarının uzaklaştırılması amacıyla noniyonik yıkama maddesi ile yıkama işleminden geçirilmiştir. Pamuklu kumaşa katyonik yükler kazandırmak amacıyla 2,3- epoksipropiltrimetilamonyum klorür (EP3MAC) kullanılarak katyonizasyon işlemi yapılmıştır. EP3MAC, CHP3MAC ile NaOH reaksiyonu ile elde edilmiştir. Hazırlanan çözelti pamuklu kumaşa laboratuvar tipi fulard makinesinde emdirilmiş (% 100 AF) ve kumaş numuneleri 24 saat standart atmosfer şartları altında (20 ^{0}C ve % 65 nem) kilitli numune torbalarında bekletilmiştir. Kumaşlar önce soğuk su ile durulama işleminden geçirilmiş ve ardından laboratuvar tipi kurutma makinesinde 110 °C'de kurutulmuştur. Katyonizasyon işleminden geçirilen pamuklu kumaşların polikatyonik yapıda olan dallanmış polietilenimin kullanılarak emdirme yöntemine göre SiO_2 nano parçacıklarıyla 20 °C ve 60°C sıcaklıklarda ve 10,20 tabaka olarak çok tabakalı kaplanması ve liflerin yüzeyinde polielektrolit çok tabakalı filmlerin (PEM) elde edilmesi amaçlanmıştır. Emdirme prensibine göre çok tabakalı kaplama yöntemi, laboratuvar tipi fulard makinesi kullanılarak, %70 AF oranında pamuklu kumaşlara uygulanmıştır. Elde edilen yüzeylerin, su iticilik özelliği "TS 259 EN 24920: 2001 Tekstil- Kumaşlar- Yüzey Islanmasına karşı direncinin tayini (püskürtme metodu)" standardına göre test edilmiştir. Numunelerin su iticiliklerinin değerlendirilmesi için, her bir numunenin test sonrası görünümleri AATCC görünüm değerlendirme skalası kullanılarak değerlendirilmiştir. Kumaşların güç tutuşurluk özelliği ise 45°lik eğik yanma testi (DİN 54335) metodu ile tespit edilmiştir. Çok tabakalı filmlerin varlığını kanıtlamak amacıyla FTIR-ATR ve SEM analizleri yapılmıştır. Çok tabakalı kaplama işlemi yapılan pamuklu kumaşların fiziksel özelliklerindeki değişimin belirlenebilmesi amacıyla kaplama işlemi yapılmış ve yapılmamış kumaşların TexTest Instruments FX 3300 Air Permeability Tester III ile hava geçirgenliği değerleri ölçülmüştür.

Metod

Emdirme prensibine göre çok tabakalı kaplama işlemi laboratuvar tipi fulard makinesi kullanılarak, % 70 AF oranında pamuklu kumaşlara uygulanmıştır. Sırasıyla SiO_2, PEI ve Polielektrolit çözeltileri 5 g/l, 1 g/l ve 5 g/l konsantrasyonlarında hazırlanmıştır. Kullanılan yatay fulard makinesinde ilk 4 reçete için katyonik pamuklu kumaş sırasıyla takip eden çözeltilerle emdirilmiştir: (1) anyonik silika çözeltisi, (2) deiyonize su, (3) katyonik PEI çözeltisi ve (4) deiyonize su (Şekil). Pamuklu kumaş üzerinde 10 ve 20 çok tabakalı SiO_2 /PEI film elde edilinceye kadar devam edilmiştir. 5. ve 6. Reçetelerde ise silika ve polietilenimin sırasıyla PDDA ve PSS polielektrolit çözeltileri kullanılarak katyonik pamuklu kumaşa aplikasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. Emdirme prensibine göre çok tabakalı kaplama işleminin şematik açıklaması

LBL yöntemi ile ile su iticilik ve güç tutuşurluk özelliklerinin tek adımda pamuklu kumaşa kazandırılması ve bu özelliklerin dayanımlarının geliştirilmesi amacıyla uygulanan reçeteler Tablo 1 'de gösterilmiştir. Hazırlanan çözeltiler ile emdirilen ve 2 bar basınçla sıkılan (% 70 AF) kumaş örnekleri 110 ºC 'deki etüvde 3 dakika boyunca kurutulmuş ve ardından 130 ºC 'de 4 dakika boyunca fikse edilmiştir.

Tablo 1. Su itici ve güç tutuşur bitim işlemi için hazırlanan çözelti konsantrasyonları (%w/w)

No	Reçete Kodu	Konsantrasyon	Sıcaklık ve Tabaka sayısı
1	$(SiO_2/PEI)_{10}$	5 g/l C, 1 g/l PEI	20 ºC, 10 tabaka
2	$(SiO_2/PEI)_{20}$	5 g/l C, 1 g/l PEI	20 ºC, 20 tabaka
3	$(SiO_2/PEI)_{10t}$	5 g/l C, 1 g/l PEI	60 ºC, 10 tabaka
4	$(SiO_2/PEI)_{20t}$	5 g/l Ca, 1 g/l PEI	60 ºC, 20 tabaka
5	$(SiO_2/PDDA)_{20}$	5 g/l C, 5 g/l PDDA	20 ºC, 20 tabaka
6	$(PSS/PEI)_{20}$	5 g/l PSS, 1 g/l PEI	20 ºC, 20 tabaka

Değerlendirme Yöntemleri

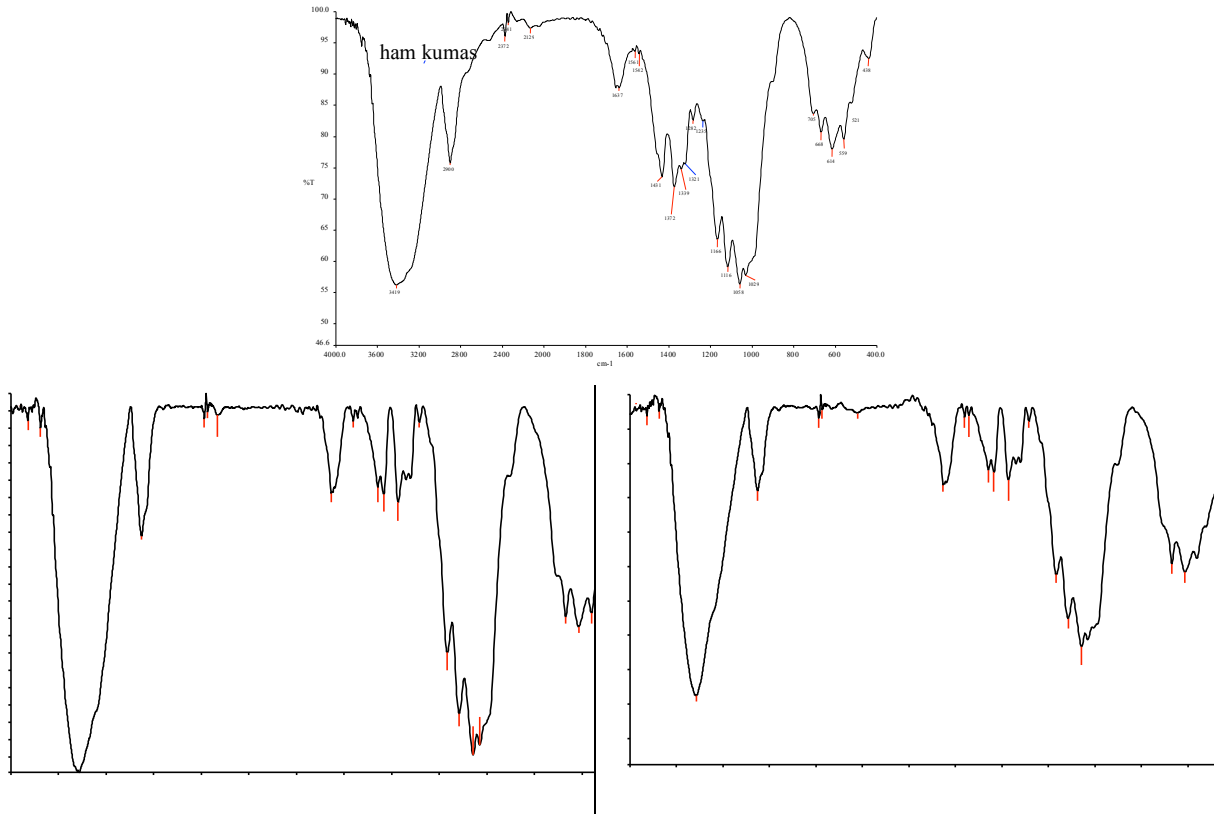
ISO4920 su iticilik sprey testi, kaplanmayan ve kaplanan pamuklu kumaşların su iticilik özelliğini değerlendirmek için kullanılmıştır. Testten önce numuneler 20 ± 2 °C ve 65 ± 2% bağıl nem ortamında 24 saat iklimlendirmeye tabii tutulmuşlardır. Kumaşlar (18x18 cm), test aparatında 45 ° açıda bulunan bileziğe gergin olarak yerleştirilmiş ve 150 mm yüksekliğindeki sprey başlığından 250 ml su püskürtülmüştür. Islanma deseni foto grafik standartlar kullanılarak değerlendirilmiştir. Hiç ıslanmayan kumaş 100, tam olarak ıslanan kumaş 0 ile değerlendirilmektedir.

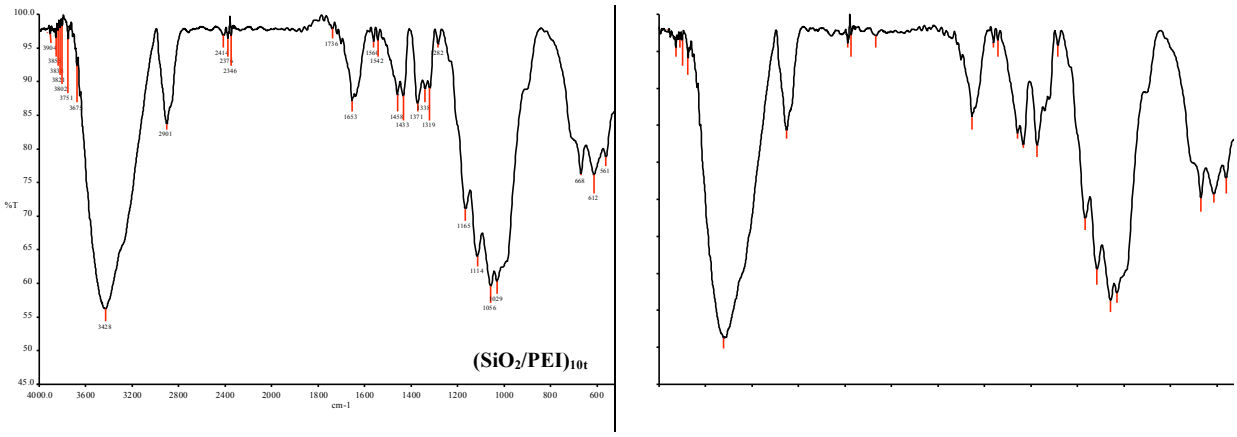
Şekil 3. Su iticilik test cihazı

Hazırlanan numunelerin yakma testi 45° eğimli güç tutuşurluk test cihazında ASTM D1230-94 standardına göre yapılmıştır. Hazırlanan kumaş numunelerinin yüzey görüntüleri; ESEM marka tarama elektron mikroskobu ile ölçülmüştür. FTIR-ATR yöntemi ile pamuklu kumaş yüzeyindeki ince filmlerin FT-IR spektrumlarının 4 cm^{-1} çözünürlükte 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında alınması Perkin Elmer FTIR marka Fourier Infrared Transform Spekroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Çok tabakalı kaplama işlemi yapılan pamuklu kumaşların fiziksel özelliklerindeki değişimin belirlenebilmesi amacıyla kaplama işlemi yapılmış ve yapılmamış kumaşların TexTest Instruments FX 3300 Air Permeability Tester III ile hava geçirgenliği değerleri ölçülmüştür.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ham pamuklu kumaş, 10 ve 20 tabaka SiO_2/PEI oda sıcaklığı ve 60 ^0C'de depolanmış pamuklu kumaşların FTIR-ATR spketrumları Şekil 2'de verilmiştir. Saf silika, amorf bir yapıya shiptir ve silikon atomlarının arasındaki oksijen köprüleri rastgele dağılımlı olarak bulunmaktadır. Çok tabakalı film kaplanan pamuklu kumaşların spektrumunda özellikle gözlemlenen düşük frekans bölgesinde ki (460, 800 ve 1080 cm^{-1}) bantlar, SiO_2'nin titreşim modlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, PEI'nin karakteristik 3270 cm^{-1}' deki (-N-H gerilme), 2940-2830 cm^{-1}' deki, (-C = H uzanması), 1570 cm^{-1}' deki (-N-H bükülmesi), 1465 cm^{-1}' deki (-C = H bükme) ve 1350-1000 cm^{-1}' deki (-C = N gerilmesi) piklerinin de kumaşların kaplama sonucu spektrumlarında görebilmekteyiz.





Ham ve farklı reçeteler ile muamele edilmiş pamuklu kumaşlara ait su iticilik test sonuçları Tablo 2'de gösterilmektedir. Elde edilen değerler incelendiğinde ham pamuklu kumaşların su itici özelliğe sahip olmadıkları, öte yandan farklı sıcaklık, konsantrasyon ve tabaka sayılarında SiO_2 nano parçacıkları ile kaplanmış kumaşlara ait su iticilik test sonuçlarının birbirine yakın olduğu ve numunelerin tümünün su itici özelliğe sahip olduğu görülmektedir. Hava geçirgenliği test sonuçları incelendiğinde, ham kumaşın aksine kaplama işlemi sonrası kumaşların hava geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu azalmanın su itici kaplama işlemi etkisi ile kumaşın gözenekli yapısının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 2 . Su İticik ve Hava Geçirgenlik Test sonuçları

	Su İticilik	**Hava Geçirgenliği (lt/m^{2}s)**
Ham kumaş	0	**28,96**
Katyonize kumaş	0	**28, 35**
$(SiO_2/PEI)_{10}$	70	24,47
$(SiO_2/PEI)_{20}$	80	23,61
$(SiO_2/PEI)_{10t}$	70	24,36
$(SiO_2/PEI)_{20t}$	90	23,1
$(SiO_2/PDDA)_{20}$	70	23,85
$(PSS/PEI)_{20}$	70	24,86

Ham ve farklı reçeteler ile muamele edilmiş pamuklu kumaşlara ait güç tutuşurluk test sonuçları Tablo 3'de gösterilmektedir Güç tutuşurluk test sonuçları incelendiğinde kaplama yapılmış kumaşların ortalama tutuşma ve yanma sürelerinde iyileşme olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 3. Güç Tutuşurluk Test Sonuçları

	Ort. Tutuşma süresi (s)	Ort. Yanma Süresi (s)
Ham kumaş	8	**56,3**
Katyonize kumaş	8	**58,6**
$(SiO_2/PEI)_{10}$	12	67,9
$(SiO_2/PEI)_{20}$	12	72,2
$(SiO_2/PEI)_{10t}$	12	68,1
$(SiO_2/PEI)_{20t}$	12	74,6
$(SiO_2/PDDA)_{20}$	12	66,4
$(PSS/PEI)_{20}$	12	60,4

SONUÇLAR

Tekstil materyallerinin üzerine nano film tabakalarının LbL yöntemi kullanılarak kaplanması ile tekstil materyallerinin yüzeyleri moleküler seviyede kontrol edilerek, tekstil materyallerinin yüzey modifikasyonu ile fonksiyonel özellikleri geliştirilebilmektedir. Emdirme prensibine göre uygulanan LbL yöntemi ile pamuklu kumaşlara nano tabakalar kaplanmıştır. SEM- EDX ve FTIR-ATR sonuçları ile kaplanan tabakaların varlığı kanıtlanmıştır. Kumaşların su iticilik ve güç tutuşurluk özellikleri test edilmiştir. Hava geçirgenliği değerleri ile de kaplama işleminin kumaşın fiziksel özelliklerine etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak. bu çalışmada pamuklu dokuma kumaşların su iticilik ve güç tutuşurluk özelliklerinin tek bir adımda gerçekleştirilmesi sağlanırken, SiO_2 ile yapılan kaplamaların farklı sıcaklık ve farklı tabaka sayılarındaki etkisi gözlemlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, kaplanmış kumaşların ham pamuklu kumaşa göre daha iyi su itici ve güç tutuşur özellikte olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışmanın sonraki aşamalarında fonksiyonel özelliklerin geliştirilmesine çalışılacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü 3669-D2-13 nolu Proje ile desteklenmiştir. Yazarlar finansal desteğinden ötürü Süleyman Demirel Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür eder.

KAYNAKLAR

[1] Decher G. ve Schlenoff J., *Multilayer Thin Films : Sequential Assembly of Nanocomposite Materials* 2006*, Wiley-VCH*, ISBN: 978 352 760 54 15. 2.

[2] Hua, F., Lvov Y. M., *The New Frontiers of Organic and Composite Nanotechnology* 2007, ISBN – 13: 978-0-08-045052-0, 504.

[3] Decher G., (1997), Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, Science, 277, 1232-1237.

[4] Bertrand P., Jonas A., Laschewsky, Legras S., (2000), Macromolecular Rapid Communications, 21, 319-348.

[5] Uğur Ş. S., Sarıışık M, *Tekstil ve Mühendis* 2016,**23**,103.

[6] Carosio F., Laufer G., Alongi J., Camino G., Polymer Degradation and Stability 2011, 96, 745-750.

Sorumlu yazar:

Mevlüde BİLGİÇ

Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü

E-mail: mevludeakkaya@gmail.com

Yara örtüsü kullanımı için pH'a duyarlı PVP/AMPS içerikli akıllı tekstillerin sentezi

Betül Taşdelen

Namık Kemal Üniversitesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü

Çorlu, Tekirdağ

E-mail adresi: btasdelen@nku.edu.tr

ABSTRACT-ÖZET

Abstract

Unfortunately, every year, millions of people die in the world since they have severe and infection and dehydration resulting from several wounds. Conventional wound dressings such as gauze, sofratulle do not enable infection resistance. In order to minimize the dehydration, these classical wound dressings also lack any water-retaining property. Nowadays, hydrogels have drawn a great interest for use in a lots of biomedical applications such as, wound healing, bone regeneration and the controlled release of drugs since they are biocompatibilite and their physical properties are similar to human tissue. In this study, textiles containing pH- sensitive hydrogels with polyvinyl pyrrolidone (PVP) and acid (AMPS) were prepared using gamma irradiation. The swelling properties of the prepared hydrogels were investigated gravimetrically. FT-IR spectrums confirmed the successful preparation of the prepared material. The results showed that the prepared textiles was pH-sensitive and found suitable for use as wound dressings.

Özet

Her sene dünyada milyonlarca maalesef çeşitli yaralardan kaynaklanan enfeksiyon ve dehidrasyon nedeniyle hayatlarını kaybediyor. Konvansiyonel yara örtüleri enfeksiyona karşı gözle görülebilir bir direnç göstermiyor. Ayrıca bu yara örtüleri dehidrasyonu minimize etmek için gerekli su tutma kapasitesine sahip değiller. Yara tedavisi, kemik rejenerasyonu ve kontrollü ilaç salım sistemleri gibi pek çok çeşitli biyomedikal uygulamalarda hidrojeller, son zamanlarda büyük dikkat çekmiştir. Bunun nedeni hidrojellerin biyouyumlu olması ve insan dokusuna benzer fiziksel özellikler göstermesidir. Bu çalışmada, gama radyasyon polimerizasyonu kullanılarak tekstil malzemesi içerikli pH'a duyarlı polivinil pirolidon ve 2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asid hidrojeli hazırlanmıştır. Hazırlanan malzemenin gravimetrik yöntemlerle şişme davranışı incelenmiştir. FT-IR spektrumları malzemenin başarılı sentezlediğini teyit etmiştir. Hazırlanan malzemenin pH'a duyarlı olduğu görülmüş ve yara örtüsü olarak kullanımı için uygun olabileceği görülmüştür.

GİRİŞ

Canlı dokuya olan benzerliği, toksik olmayışı, iritasyon etkisinin olmayışı, kimyasal kararlılık ve alerjik etkisi olmayışı gibi pek çok özelliklerinden dolayı hidrojeller son yıllarda biyomalzeme olarak kullanılmaktadır [1-3]. Hidrojeller günümüzde klasik veya yarı geçirgen formundaki film, köpük halindeki sentetik örtüler, hidrokolloidler ve biyolojik örtülere göre yara tedavisinde kullanımında pek çok avantajlı yönleri vardır. Bunların birkaçını şöyle sıralayabiliriz:

- Canlı dokuyla direk temas ederek dışardan gelecek mikroorganizmalara karşı kontaminasyonu önlemesi,
- Vücutta sıvı kaybını engelleyip iyileşme prosesini hızlandırması,
- Yanık yerlere iyi bir şekilde örterek örtüler değiştirilirken iyileşme prosesine zarar vermeden kolaylıkla çıkarılması,
- Elastik aynı zamanda mekanik olarak sağlam olması

Bu çalışmada, gama radyasyon polimerizasyonu kullanılarak tekstil malzemesi içerikli pH'a duyarlı polivinil pirolidon ve 2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asid hidrojeli hazırlanmıştır. Gama radyasyon polimerizasyonun kullanılma nedenleri: -hemen her sıcaklıkta radyasyon polimerizasyonu gerçekleşmesi, polimerizasyon, çapraz bağlama derecesi kolaylıkla ışınlama dozu değiştirilerek kontrol edilmesi, bu yöntemle, tek bir basamakla ürünün sentezi ve radyasyonla sterilizasyon aynı anda olmaktadır.

Hazırlanan malzemenin gravimetrik yöntemlerle şişme davranışı incelenmiştir. FT-IR spektrumları malzemenin başarılı sentezlediğini teyit etmiştir. Hazırlanan malzemenin pH'a duyarlı olduğu görülmüş

DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada, polivinil pirolidon (PVP) ve 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonik asit (AMPS) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Malzemenin karakterizasyonu için Bruker VERTEX 70 ATR model FT-IR spektrumları alındı.

Kütlece %10 PVP destile saf suda çözülerek oda sıcaklığında çözüldü. Bu çözeltinin içine belirlirli miktarlarda AMPS katılarak karıştırıldı. Hazırlanan çözeltinin içine pamuk ipliği bazlı bir sargı bezi konularak belli bir süre emdirildi. Emdirilen bezi Gamma-Pak Ind &Trade Inc firmasına ait Nordion-Canada model JS 9600 model gamma ışınlama tesisinde oda sıcaklığında sterilizasyon dozunda 25 kGy ışınlandı. Işınlanan numuneler destile suda bir gün boyunca bekletilerek içindeki safsızlıklar uzaklaştırıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Malzemenin saf destile suda şişme(%)'leri aşağıdaki formü ile hesaplanmıştır:

$$\text{Kütlece şişme } (\%) = [(m_t - m_o)/ m_0] \times 100 \qquad (1)$$

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sulu çözeltilerde, iyonlaştırcı radyasyon (gama radyasyon) uygulandığında su moleküllerinden aşağıda 2 . ve 3.denklemlerle görüldüğü üzere pek çok radikal oluşur ve bu radikaller hiçbir başlatıcıya gerek kalmadan AMPS monomerindeki –C=C- çift bağını kırarak serbest radikal polimerizasyou ile polimerleşme sürecini başlar. Oluşan PAMPS zincirleri ile PVP ve pamuk lifi ile polimeri yarı iç ice ağ yapısını oluşturur.

$$H_2O \xrightarrow{\text{gama ışınları}} R^* \text{ (H*, HO*, vs.)} \qquad (2)$$

$$R^* + CH_2{=}CH \rightarrow R\text{-}CH2\text{-}CH^* \qquad (3)$$

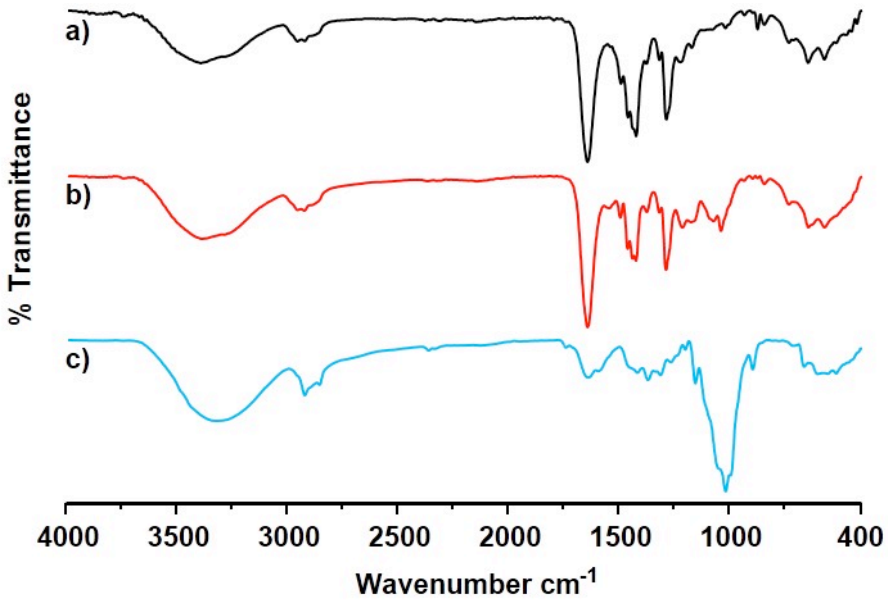
$$\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad |$$

$$\qquad\quad CONHC(CH_3)_2CH_2SO_3H \qquad\quad CONHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$$

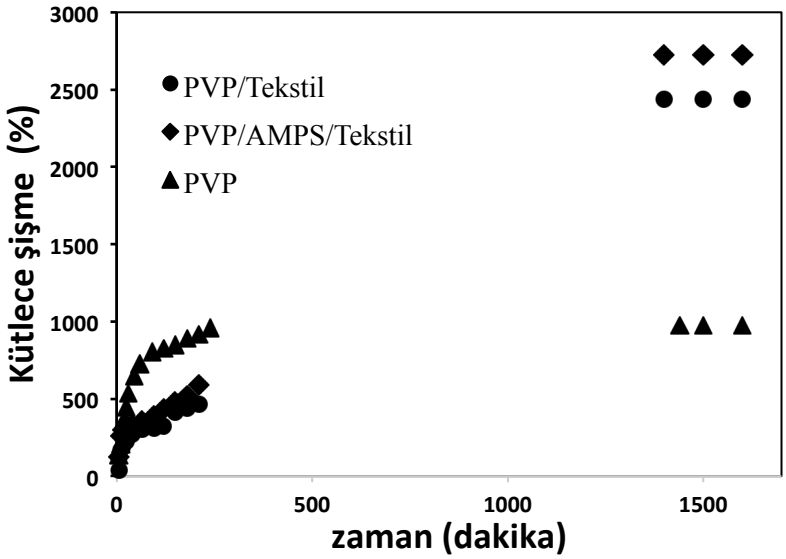
Şekil 1'de malzemenin alınan FT-IR spektrumunda 1660.5 cm^{-1}'de –C=O; 1286.2 cm^{-1}'de C-N–ve suyun 3000 ve 3500 cm^{-1} aralığında PVP'ye özgün karakteristik pikleri görülmüştür. Yine aynı spektrumda, 1721 cm^{-1}'de AMPS'ye ait C=O gruplarının ve 950-1040 cm^{-1}'de AMPS 1638 cm^{-1} (H-C-H ve H-O-C bend), 1417 cm^{-1}, 1369 cm^{-1} (H-C-C, H-C-O, and H-O-C bend), 1154 cm^{-1} (C-C and C-O), 1018 cm^{-1} (C-O-C simetrik),

Şekil 2'de saf destile suda PVP, PVP-AMPS ve tekstil içerikli PVP-AMPS malzemesinin şişme davranışları grafiği görülmektedir. Görüldüğü üzere AMPS ve tekstil ilavesi ile hidrojelin şişme yüzdesinde artış gözlenmiştir. Bunun nedeni AMPS monomerinin yapısındaki hidrofilik yapıdaki asit gruplarının pamuklu lif yapısındaki hidrofil gruplarından dolayıdır. Şekil 3'de görüleceği üzere, hidrojelin bekletildiği çözeltinin pH'ı artırıldığında malzemenin şişme kapasitesi de artmaktadır. Asidik şartlarda, anyonik SO_3H gropları protonlaştığı için malzemenin ağ yapısı büzülmektedir. Literatürde de bilindiği üzere, AMPS'nin SO_3H'sinin pKa'sı 2'dir [4]. Bu yüzden düşük pH'larda

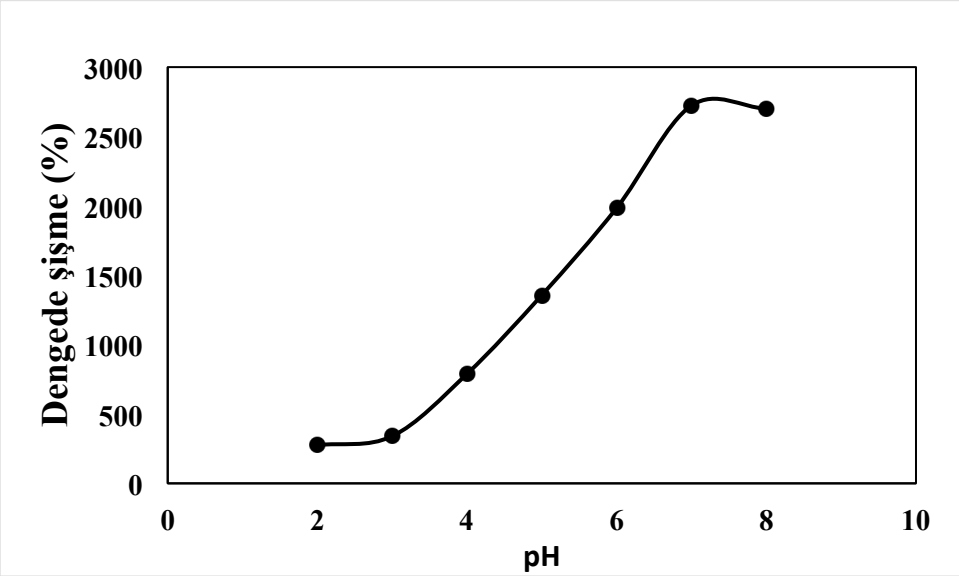
(3'ün altında) şişme (%)'si malzemenin çok düşüktür. İyonik hidrojellerde anyon-anyon itme kuvveti şişmeye neden olan ana kuvvettir. pH > 3.5 üstünde SO_3H asitlerinin disos iye olduğundan malzemenin şişmesi artmaktadır.



Şekil 1. Sentezlenen malzemelerin FT-IR spektrumları: a: PVP; b: pamuklu lif içerikli pH'a duyarlı polivinil pirolidon ve 2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asit hidrojeli; c:pamuklu lif



Şekil 2. Sentezlenen malzemelerin zamana bağlı şişme davranışının incelenmesi.



Şekil 3. Sentezlenen malzemenin farklı pH'lardaki şişme davranışının incelenmesi.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, gama radyasyon polimerizasyon yöntemi kullanılarak tekstil malzemesi içerikli pH'a duyarlı polivinil pirolidon ve 2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asid hidrojeli hazırlanmıştır**.** Alınan FT-IR spektrumlarından yara örtüsü olarak kullanılma potansiyeline sahip malzemenin başarılı bir şekilde sentezlediği görülmüştür. Malzemenin gravimetrik olarak yapılan şişme deneylerinde pH'a duyarlı olduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR

[1] Andrepoulos, AG, *Eur Polym J*, 1989, **25**, 977.

[2] Okay, O, Durmaz, S., *Polymer* 2002, **43**, 1215.

[3] Taşdelen, B, Çiftçi, Dİ, Meriç, S. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2017, **519** 245.

[4] Atta, AM, Arndt, KF, *Polym Int* 2001, **50**, 1360.

"Teknik/Akıllı Tekstiller" Konu başlığı altında

Sorumlu yazar:

Betül TAŞDELEN

Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü/

E-mail:btasdelen@nku.edu.tr

Application of microencapsulated phase change materials in preparation of thermoregulating textiles : a review

M Ahrari[1], R Khajavi[2], M Kamali Dolatabadi[1], T Toliyat [3] and A Rashidi[1]

[1]Department of Textile Engineering, Science and Research Branch , Islamic Azad University, Tehran, Iran

[2]Department of Textile Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

[3]Department of Pharmaceutics, Tehran University of Medical Science, Tehran, Iran

ahrari.mazyar@srbiau.ac.ir

ABSTRACT

Fabric is the first layer which is in permanent contact with human skin. It is a suitable interface to provide coverage, also heat and cold insulation. Phase change materials (PCMs) are either organic and inorganic compounds which have the capability of absorbing and releasing latent heat at a low temperature range during phase transitions. Generally PCMs could be classified as : paraffin waxes, poly(ethylene glycols), fatty acids and fatty acids derivatives and polyalcohols and polyalcohol derivates. Phase change materials come across phase changes (liquid-solid and solid-liquid transitions) during absorbing and releasing thermal heat , so in order to store and apply them for a long time, they should have been either microencapsulated or nanoencapsulated in polymeric shells such as melamine-formaldehyde, urea-formaldehyde, urea-melamine-formaldehyde. Microencapsulation and nanoencapsulation methods had been developed in order to reduce the reactivity of a phase change material with outside environment, promoting the ease of handling, decreasing the diffusion and evaporation rates. Methods of incorporation of microencapsulated phase change materials in textiles in order to obtain thermoregulatory effect and determining the fabrics thermal properties had been summarized in this paper. Due to their high thermal storage density, chemical stability, small volume change during phase transition, repeatability of phase change, thermal stability, non-toxicity, non-flammability, non-corrosiveness and low cost, paraffin waxes catch a lot of attention and they seem to play a key role in preparation of thermoregulating textiles and confronting with climate change and global warming. In this article, we aimed to review the researches concentrating on the characteristics of PCMs and new materials and methods of microencapsulation in order to prepare thermoregulating textiles.

INTRODUCTION

Coating of core materials (gas bubbles, liquid droplets and solid particles) by shell materials (polymeric or copolymer materials) is called microencapsulation. Particles with diameters ranged between 1 μm – 1000 μm and particles with diameters less than 1 μm are named as microcapsules and nanocapsules, respectively [1,2]. Due to cost and availability, microcapsules exposed processing conditions, store condition of the product, intended core use and its chemical characteristics, natural and synthetic polymers could be applied to formulate capsules shell material [3]. Shell deposition process and core material are the main factors affecting the microcapsules morphology. Microcapsules either have regular shapes or irregular shapes and they could contain single, double and multi shell and core [4]. The main reasons of microencapsulation are: before use of sensitive and unstable materials, protect them from their ambient, improving dispersibility and solubility of shell and core materials which results in better processing, application of variety of core materials, high concentration and high yield production, preventing evaporation and degradative reactions and shelf life enhancement, handling of core materials safely and masking of unpleasant odor or taste. Particle size, capsule shell impermeability and thickness, capsule wall mechanical strength, temperature, humidity and solvents

durability of capsule wall, functionality over various phase transition cycles, heat transfer area and good thermal conductivity, thermal stress resistance and low cost are parameters which are used to characterize microcapsules [5,6]. Fabrication of advanced phase change materials (PCMs) with controlled volume changes during phase transition and reduced reactivity with the outside ambient and greater area of heat transfer is favored by microencapsulation [7]. Properties such as desired morphology, proper diameter distribution, thermal stability, shell material mechanical strength and penetration abilities are the required properties for microencapsulation of phase change materials [8]. Silica, methyl methacrylate (MMA), melamine-formaldehyde (MF) resin, urea-formaldehyde (UF) resin, urea-melamine-formaldehyde (UMF) and polyurethanes (PU) are shell materials which are being applied in microencapsulation of phase change materials [9]. In order to prepare microcapsules with a polymeric shell and a PCM core, various microencapsulation techniques such as interfacial polycondensation, in-situ polymerization and coacervation may be applied. Paraffin waxes that possess a high latent heat storage capacities over a narrow temperature range and are ecologically harmless and non-toxic are extensively applied solid-liquid PCMs [10-13]. The paraffin's latent heat is based on molar mass and due to their different phase change temperatures, selection of a proper PCM is required for thermal energy storage (TES) application [14]. Paraffin waxes are organic phase change materials which are applied as phase change materials. Until now all of the reviews made great contributions to collecting and briefing TES and PCMs associated research studies. Due to increasing trend of fuel price, application of PCMs is catching attention even more than before. Previous reviews dealt with comparing and gathering information on all kinds of phase change materials but in this paper, we reviewed the articles dealing with paraffin waxes as phase change materials in order to provide required classified information for researchers and scientists.

MicroPCMs applications in preparation of thermoregulating textiles

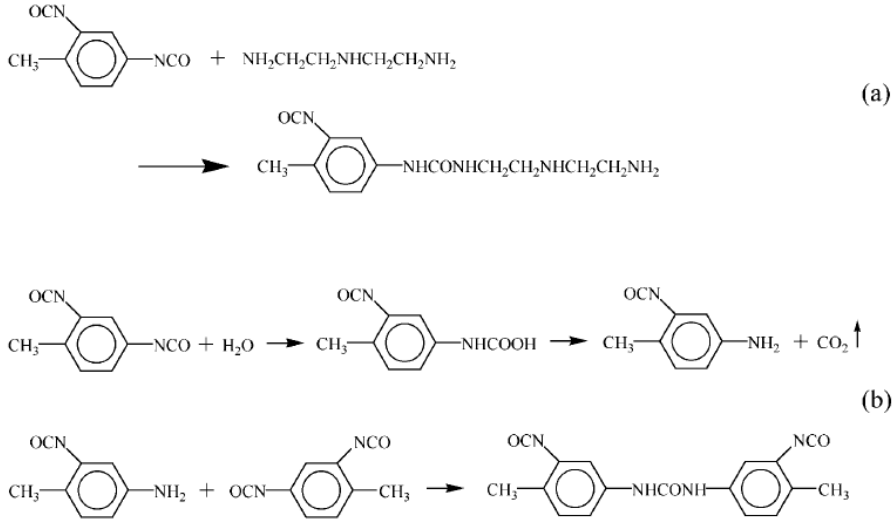
Polymer binder in which microspheres containing a phase change material (PCM) were dispersed was a coating combination for skived foam substrates. Phase change materials include paraffinic hydrocarbons were preferred and the microspheres might be microencapsulated. Preferred substrate was a skived polyurethane foam (20-90 mils in thickness), having up to 6 ounces per square yard or more of encapsulated PCM embedded in a polymeric binder (polyether and polyester urethanes). Knife-over-roll was a preferred method of applying the binder with embedded encapsulated PCM to an exposed surface of the skived foam. Most preferred viscosity of the uncured polymer binder was from 7000-9000 centipoises [15]. Laminar forced convection heat transfer in a circular duct with PCM in water emulsion was studied experimentally and the results were presented in this paper. The concentration of PCM ranged up to 30% by volume and the bulk Stefan numbers considered in this study ranged up to 3.0. Results indicated that laminar forced convection heat transfer characteristics for microencapsulated PCM suspensions were similar to those of PCM emulsions. The mentioned results confirmed that the heat transfer process was not significantly affected by the microcapsule walls. Experimental study with an emulsion type PCM suspension results were represented and further used to verify previous theoretical methods [16, 17] and to assess any deviations in the heat transfer process when instead of a microencapsulated PCM suspension, an emulsion type suspension was applied. Even at higher concentrations, the overall heat transfer characteristics did not change significantly. Reynolds number as previously predicted was not an independent parameter for the heat transfer process. PCM melting temperature range and the initial subcooling of it were significant factors and in future experiments/models must be taken under account. Type of suspension (microencapsulated or emulsion) should be selected in regarding to practical fluid dynamics and not any heat transfer criteria [18]. Wetted microspheres containing a PCM dispersed throughout a thickener, an antifoam agent, a dispersant, a surfactant and a polymer binder was a coating composition for fabrics. PCMs which were preferred were paraffinic hydrocarbons (Table 1) and the microspheres might be microencapsulated. The melting point of the paraffinic hydrocarbon phase change materials was related to their number of carbon atoms. It is obvious from Table 1 that when the number of carbon atoms of paraffinic hydrocarbon phase change materials decrease, their melting points also decreases linearly.

Table 1- Paraffinic hydrocarbons No. CARBON ATOMS and MELTING POINT [19].

COMPOUND	NO. CARBON ATOMS	MELTING POINT ° C.
n-Octacosane	28	61.4
n-Heptacosane	27	59.0
n-Hexacosane	26	56.4
n-Pentacosane	25	53.7
n-Tetracosane	24	50.9
n-Tricosane	23	47.6
n-Docosane	22	44.4
n-Heneicosane	21	40.5
n-Eicosane	20	36.8
n-Nonadecane	19	32.1
n-Octadecane	18	28.2
COMPOUND	NO. CARBON ATOMS	MELTING POINT ° C.
n-Heptadecane	17	22.0
n-Hexadecane	16	18.2
n-Pentadecane	15	10.0
n-Tetradecane	14	5.9
n-Tridecane	13	-5.5

In order to prepare the coating composition, microspheres containing PCM were wetted and dispersed in a dispersion in a water solution containing a polymer mixture, an antifoam agent, a dispersant and a surfactant [19].

For thermal adaptable fiber application, microcapsules containing PCM were obtained and characterized. By application of an interfacial polycondensation method with monomers diethylenetriamine (DETA) and toluene-2,4-diisocyanate (TDI) (Scheme 1) in an emulsion system, 1 μm in diameter microcapsules were prepared.



Scheme 1- Wall-forming reaction of polyurea microcapsule, presented by Cho et al. [20]

By the reaction of the amine groups of DETA with isocyanate groups of TDI at the interface (Scheme 1(a)), the polyurea shell was formed. At ambient temperature, interfacial polymerization of DETA and TDI occurred rapidly. TDI monomers could be hydrolyzed at the interface to form amines which reacted with TDI to form the polyurea microcapsules shell (Scheme 1(b)). The interfacial reaction occurred on the oil side of the interface. As an emulsifier NP-10 (nonionic surfactant) was used and in order to investigate the monomers reaction ratio, microcapsules with 0-4 g DETA and 3 g TDI, were synthesized. Polyurea microcapsules were formed not only by reaction of TDI with

hydrolyzed TDI at the interface, but also by reaction with TDI and DETA (weight ratio 3:1, respectively). In order to form urethane, NP-10 reacted with TDI. Microcapsules represented a phase change at 29-30 °C. Thermal characteristics of encapsulated PCM (melting point (T_m), crystallization temperature (T_c), latent heat of crystallization (ΔH_c) and latent heat of fusion (ΔH_f) were measured by differential scanning calorimetry (DSC) and the obtained results is represented in Table 2. PCM encapsulated over the same temperature range resembled a phase change as that of the bulk PCM. According to PCM feed amount, the latent heat of fusion varied. From the results in Table 2 it is obvious that PCM melting behavior had not been affected by polyurea shell. Owing to an increased ratio of surface of bulk to PCM inside the microcapsule, slight changes in T_c and T_m were observed when the amount of encapsulated PCM decreased.

Table 2- Thermal characteristics of microcapsules containing PCM, Heating and cooling rate: 20 °C min^{-1} [20]

TDI (g)	DETA (g)	Cyclohexane (ml)	Octadecane (ml)	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (Jg^{-1})	ΔH_c (Jg^{-1})
3.0	3.5	10	10	30.8	20.9	112	110
3.0	3.5	5	5	29.6	22.5	77	66
3.0	3.5	3	3	29.5	22.7	62.6	53.6

As the PCM content of the microcapsules decreased, the encapsulation efficiency increased (Table 3).

Table 3- Core contents of microcapsules versus free volume of core material [20].

Feed TDI (g)	DETA (g)	Cyclohexane (ml)	Octadecane [ml(g)]	Microcapsule Core weight by ΔH_f (wt%)	Feed octadecane, dry weight of microcapsules (wt%)[a]	Efficiency of encapsulation (%)
3.0	3.5	10	10(7.7)	46.4	61.5	75.4
3.0	3.5	5	5(3.85)	31.9	42.5	75.1
3.0	3.5	3	3(2.31)	26.0	29.8	87.2

[a]Measured dry weight of microcapsule

Polyurea microcapsules containing PCM were synthesized by interfacial polycondensation applying DETA (water-soluble monomer) and TDI (oil-soluble monomer) with low stirring speed in an emulsion system for application to thermal adaptable fibers. Microcapsules containing PCM over the same temperature range as bulk PCM showed a phase change. DETA reacted with TDI (weight ratios 1:3). NP-10 portion having hydroxyl groups, formed urethane by reacting with TDI. The PCM content of microcapsules measured by ΔH_f was less than calculated (feed amount of PCM) (Table 3). From the SEM observation (Figure 1) it can be concluded that most of the microcapsules had a smooth surface and were regular in shape.

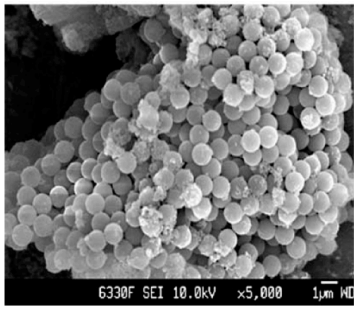


Figure 1- scanning electron microscopy photographs of the MICs, presented by Cho et al. [20]

A 100% polyester fabric was treated with PCM containing microcapsules (Table 4) by a coating process (knife-over-roll) in order to obtain a thermostatic fabric.

Table 4- Characteristics of the PCM-containing microcapsules.[a] [21]

Size (μm)	T_m, °C	T_c, °C	ΔH_f, J/g	ΔH_c, J/g
1–2	31.9	25.8	54.8	51.4

[a] Octadecane = T_m = 28.2°C, ΔH_f = 232 J/g, *bp* = 317°C, *d* = 0.777, structural formula: $CH_3(CH_2)_{16}CH_3$, molecular weight 254.52.

As the time and temperature were increased, the amount of heat content decreased and when the concentration of microcapsules increased, it was increased. The heat content of the treated fabrics increased about 56-94% by surface treatment at a given microcapsule concentration. Coated microcapsules launderability was until ten cycles. Kawabata evaluation system (KES) measurements represented that the treated fabric became stiffer than the untreated one. Temperature sensing properties of treated fabrics confirmed by wear trials with treated and untreated fabrics in a conditioned environment. Temperature fluctuations in microclimate and in the mean skin with the untreated fabric were more than the treated one. In order to obtain a thermostatic fabric, PCM (melting point 28.2 °C) was selected as the Phase Change Material. PCM below the comfortable skin temperature (33.3 °C) became stabilized in a slushy state. In this study the impact of microcapsules containing octadecane cure temperature and time and concentration on thermal release/storage and launderability of the treated fabric had been investigated. By spreading microcapsules containing octadecane on fabric (100% polyester), a thermostatic fabric had been developed. By KES measurements, it had been revealed that when the microcapsule concentration increased, the shear stiffness and bending rigidity raised. It had been suggested that more heat resistant microcapsules had to be made due to weak of microcapsules against heat during the curing process prepared by interfacial polymerization and it is possible to apply this treatment to various fibers such as cotton and it can be used for different fabrications such as in-situ foams and foam coatings [21]. Wetted microspheres containing a phase change material (PCM) dispersed throughout a polymer binder, a thickener, an antifoam agent, a dispersant and a surfactant was a coating composition. Paraffinic hydrocarbons as PCMs were preferred and they might be microencapsulated. Microcapsules containing PCM were wetted and dispersed in a dispersion in a water solution containing a polymer mixture, an antifoam agent, a dispersant and a surfactant in order to obtain the coating composition and it had further applied to a fabric. In order to obtain an extensible coated fabric, an extensible fabric was coated with an extensible binder containing microencapsulated PCM. Transfer techniques applied to manufacture the coated fabrics [22]. An invention dealt with a microcapsule containing phase change materials (PCMs) wherein subcooling and phase separation could not be produced and the microcapsule size was reduced to several micrometers. The PCMs selected from a group comprising of n-octadecane, n-tridecane, n-tetradecane, n-pentadecane, n-hexadecane, n-heptadecane, n-nonadecane, n-eicosane, n-heneicosane, n-docosane, n-tricosane, n-tetracosane, n-pentaocsane, n-hexacosane, n-heptacosane and n-octacosane. In order to inhibit PCM subcooling, nucleating agent was applied [23]. By in-situ polymerization, melamine-formaldehyde shell based nanocapsules and microcapsules containing PCM were prepared. Using TG (thermogravimetry analysis), DSC (differential scanning calorimetry), SEM (scanning electron microscopy) and FTIR (Fourier transform infrared) spectroscopy, thermal stabilities of capsules, phase change properties, morphology and impacts of contents of cyclohexane, contents of emulsifier and stirring rate on diameters were investigated. When the cyclohexane (Figure 2) and emulsifier content (Figure 3) and stirring rate (Figure 4) increased, the microcapsules diameters decreased.

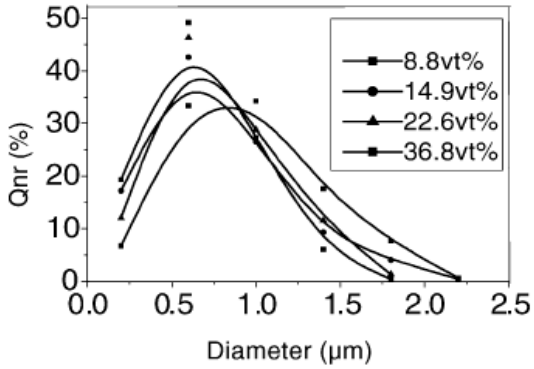


Figure 2- Diameter distribution of microcapsules containing different contents of cyclohexane [24]

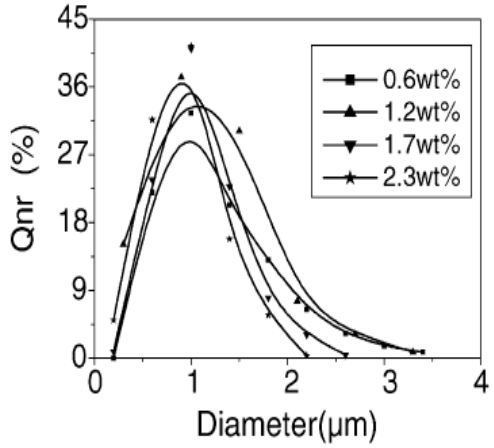


Figure 3- Diameter distribution of microcapsules with different emulsifier contents [24]

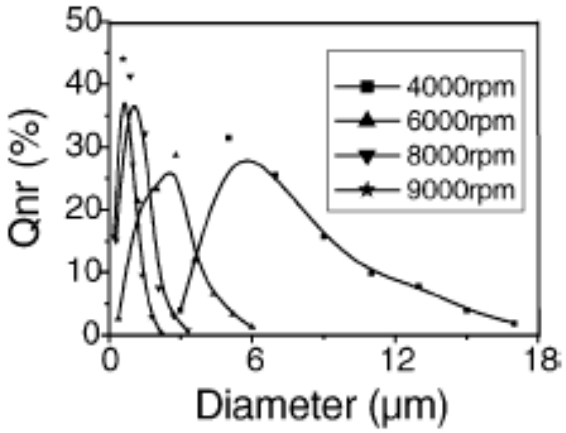


Figure 4- Diameter distribution of microcapsules synthesized with various stirring rate [24]

Number-average diameters or weight-average diameters and stirring rate and emulsifier content had an exponential relationship. Diameters had noteworthy impacts on the crystallization behavior and less effects on the microcapsules melting behavior. On the DSC cooling curves, two crystallization peaks were observed when the microcapsules diameters decreased. With the decrease in microcapsules diameters, the ratio of the integrated area of the peak in the lower temperature increased. With increase of TA content (emulsion of sodium salt of styrene-maleic anhydride copolymer) and stirring rates, the thermal stability of nano/microcapsules raised and content of cyclohexane had no noteworthy impact on nanocapsules thermal stability. Impacts of content of cyclohexane and emulsifier and stirring rate on properties of microencapsulated PCM via melamine-formaldehyde shell had been investigated. By intensively stirring, adding cyclohexane or emulsifier in the emulsion, nanocapsules and microcapsules containing 70 wt% PCM were synthesized. The morphology and diameters of

microencapsulated PCM had been nonlinearly affected by Cyclohexane and TA content and stirring rate. With the increase of TA content and stirring rate, the diameter distribution became narrow. When the microcapsules diameters decreased, on the DSC cooling curves two crystallization peaks were observed (Figure 5).

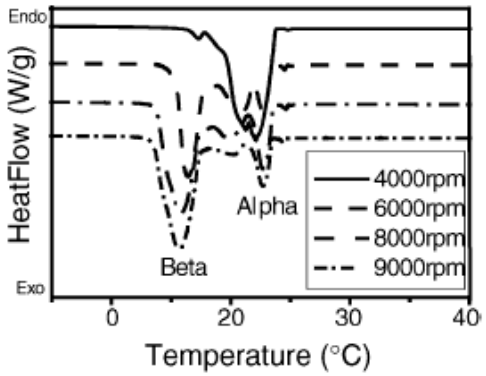


Figure 5- DSC cooling curves of microcapsules synthesized with various stirring rates [24]

In Figure 5, the heterogeneously nucleated liquid-rotator transition is attributed to the peak α, the homogeneously nucleated liquid-crystal transition is attributed to the peak β and the rotator-crystal transition is attributed to the shoulder at the higher temperature side of the peak β [24]. By in-situ polymerization urea-melamine-formaldehyde copolymer based microcapsules (diameters range 0.2-5.6 μm) containing PCM (65-78 wt%) were prepared. The thermal stability, crystallization and melting properties, diameter and surface morphology of microcapsules studied by applying DTA (differential thermogravimetry analysis), TGA, DSC, SEM and FT-IR. The melting temperature of the microcapsules was not affected by the mole ratio of urea-melamine. On DSC cooling curves, two crystallization peaks had been observed. Breakage of the microcapsule shell because of the core and shell materials thermal expansion mismatch at high temperatures and leakage of liquefied PCM from the microcapsule were the thermal damage mechanisms. By copolymerization of urea, melamine and formaldehyde (mole ratio 0.2:0.8:3), the thermal stability of materials could be raised up to 10 °C. 160 °C heat-treated containing 8.8% cyclohexane microcapsules thermal stability could be increased up to 37 °C further. In relation with the microcapsules containing phase change materials structures, parameters affecting thermal stability were investigated and discussed in this work. In order to prepare microcapsules, in-situ polymerization with different mole ratios of urea, melamine and formaldehyde shell (or with urea-melamine-formaldehyde shell), 8.8v% cyclohexane and 91.2v% PCM as core material were applied. It had been shown that by applying various mole ratios of urea-melamine-formaldehyde copolymers as microcapsules shells, the thermal stability of microencapsulated PCM could be optimized. Highest thermal stable temperature of microcapsules is almost 163 °C (Figure 6). When the temperature increased because of the expansion of PCM, the core material diffused out the microcapsule shell.

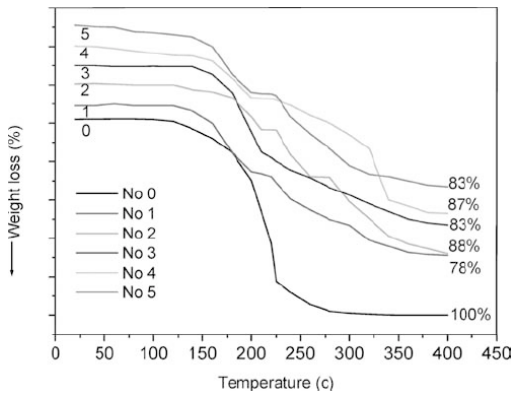


Figure 6- TGA curves of microcapsules with different composition [25]

By adding cyclohexane in the oil phase and heating at 160 °C for 30 min, microencapsulated PCM thermal stability could be further increased. These microcapsules up to almost 200 °C were thermally stable (Figure 7).

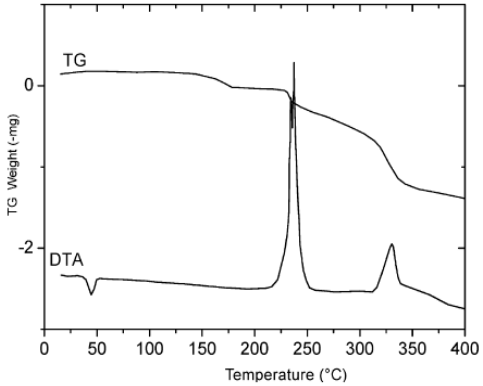


Figure 7- TG and DTA curves of sample 6-3 [25]

CONCLUSIONS

Paraffin waxes as phase change materials have the capability of absorbing and releasing latent heat during their phase transition process over a specific temperature range. Application of PCM in energy storage systems and its contribution to dynamic thermal insulation had been scientifically tested in various applications. In this article, we aimed to review the researches concentrating on the characteristics of paraffin waxes as organic phase change materials and new materials to microencapsulate them, methods of PCM microencapsulation and methods which applied in solving supercooling and low thermal conductivity of paraffin waxes. Methods of incorporation of PCM in textiles and determining thermal properties had been summarized. Paraffin waxes catch a lot of attention due to their high thermal storage density, repeatability of phase change, thermal stability, small volume change during phase transition, chemical stability, non-toxicity, non-flammability, non-corrosive and low cost. Microencapsulation and nanoencapsulation methods had been developed in order to reduce the reactivity of a phase change materials with outside environment, promoting the ease of handling, decreasing the diffusion and evaporation rates. Application of micro and nanoencapsulated phase change materials in textiles and buildings is favored due to their high heat storage capacity and repeatability of the phase change cycles of the capsules and their durability and narrow size distributions. The main disadvantages of paraffin waxes as organic phase change materials are low thermal conductivity, supercooling during crystallization and leakage which were solved by incorporation of micro and nano sized metal fillers into them, mixing various phase change materials, types of nucleating agents and surfactants and providing expansion space by addition of evaporating agent such as cyclohexane. In order to obtain the desired dynamic thermal insulation effect, researchers should pay attention to suitable phase change materials formulation selection, determine the appropriate quantity of PCM and encapsulation method. In design of a thermoregulating fabric factors such as flexibility, mechanical stability, water and air permeability and thickness should have been taken under account. The outer layer of the fabric could act as a collector of ambient heat and the inner layer of the fabric could be functional in near skin temperature for the cold weather conditions in order to sustain a thermal comfort and thermal insulation capability in clothing. One of the main disadvantages of phase change materials applied technologies development is lack of international technical standards which led to researchers apply their own methods for characterization of phase change materials. Another disadvantage is that direct comparison of thermophysical properties such as thermal conductivity and latent heat of fusion is difficult. Further experiments on improvement of microencapsulation methods, reducing the supercooling and thermal conductivity enhancement might lead into wider use of phase change materials in industrial application such as biomedical, aerospace, sport and agriculture fabrics, indoor air conditioning, transportation of temperature sensitive materials.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors kindly appreciate ITS 2017 committee due to providing such a valuable platform in order to share new ideas and findings in textile field.

REFERENCES

[1] Thies C, Microencapsulation, in: A. Seidel (Ed.), Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th ed., 2006, *John Wiley & Sons Inc.*, Hoboken, 438–463.

[2] Benita S, Microencapsulation: methods and industrial applications, 1996, New York, USA: Marcel Dekker

[3] Foris P L, Brown R W, Phillips P S, Capsule manufacture, 1978 *US Patent* 4,100,103, available from http://patft.uspto.gov/.

[4] M. Li, O. Rouaud, D. Poncelet, Microencapsulation by solvent evaporation: state of the art for process engineering approaches, 2008, *Int. J. Pharm.* **363** (1–2) 26–39

[5] Gschwander S, Schossig P, Henning H M, Micro-encapsulated paraffin in phase-change slurries, 2005, *Sol. Energ. Mater. Sol. C* **89** 307–315

[6] Bungenburg de Jong H G, Kaas A J, Zar Kennetus komplex–koazeration. V. Mitteilung: relative verschiebumer imelektrischen gleichstromfeide von fllussigkeits–einschliebungenin komplex–kooazervat–tropfehen, 1931 *Biochem Z* **232** 338–345

[7] Farid MM, Khudhair AM, Razack SAK, Al-Hallaj S. A review on phase change energy storage: materials and applications, 2004, *Energy Convers Manage* 1597–1615

[8] Su J, Wang L, Ren L. Fabrication and thermal properties of microPCMs: used melamine–formaldehyde resin as shell material, 2006, *J Appl Polym Sci* **101** 1522–1528.

[9] Alkan C, Sari A, Karaipekli A, Uzun O, Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for thermal energy storage, 2009, *Sol Energy Mater Sol Cells*, **93** 143–147

[10] Velraj R, Seeniraj R V, Hafner B, Faber C, Schwarzer K, Heat transfer enhancement in a latent heat storage system, 1999, *Sol Energy*, **65**:171–180

[11] Gong Z X, Mujumdar A S, Enhancement of energy charge–discharge rates in composite slabs of different phase change materials, 1996, *Int J Heat Mass Transfer* **39** 725–733

[12] Bugaje I M, Enhancing the thermal response of latent heat storage systems, 1997, *Int J Energy Res* **21** 759–766

[13] Kaygusuz K, Sari A, High density polyethylene/paraffin composites as form–stable phase change material for thermal energy storage, 2007, *Energy Sources* Part A;**29**, 261–270

[14] Alkan C., Enthalpy of melting and solidification of sulfonated paraffins as phase change materials for thermal energy storage, 2006, *Thermochim Acta* **451** 126–130

[15] Pushaw R J, Coated skived foam and fabric article containing energy absorbing phase change material, 1997 *US Patent* 5,677,048

[16] Charunyakorn P, Sengupta S and Roy S K, 1991 *Int. J. Heat Mass Transfer*, **34**, 819

[17] Zhang Y and Faghri A, 1995 *J. Thermophysics & Heat Transfer* **9** 727

[18] Roy S K, Avanic B L, Laminar forced convention heat transfer with phase change material emulsions, 1997 *Int. Comm. Heat Mass Transfer* Vol. **24**, No. 5, 653-662