

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KROMİK BOYARMADDELERİN
KAPSÜLASYONU İLE ÜRÜN İŞARETLEMEDE
KULLANIMI ÜZERİNE ALTERNATİF
YÖNTEMLER

Özlem TOPBAŞ

Mart, 2020
İZMİR

**KROMİK BOYARMADDELERİN
KAPSÜLASYONU İLE ÜRÜN İŞARETLEMEDE
KULLANIMI ÜZERİNE ALTERNATİF
YÖNTEMLER**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Özlem TOPBAŞ

Mart, 2020

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ÖZLEM TOPBAŞ tarafından PROF. DR. MERİH SARIŞIK yönetiminde hazırlanan “KROMİK BOYARMADDELERİN KAPSÜLASYONU İLE ÜRÜN İŞARETLEMEDE KULLANIMI ÜZERİNE ALTERNATİF YÖNTEMLER” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Merih SARIŞIK

Yönetici



Prof. Dr. Aysun AKŞİT

Tez İzleme Komitesi Üyesi



Doç. Dr. Aylin ZİYLAN

Tez İzleme Komitesi Üyesi



Doç. Dr. Hüseyin ATA KATKIVAN

Jüri Üyesi



Prof. Dr. E. Pınar AKGÖK

Kumbar

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimle yolumun kesiştiği, bilgi ve deneyimleriyle rehberlik etmeye devam eden ve aydınlanmamı sağlayan, her zaman ve her koşulda hiçbir şekilde yardımını esirgemeyen ve lisansüstü eğitimim boyunca sabır ve anlayış gösteren çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Merih SARIŞIK’a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımın ilerlemesine katkıda bulunan, değerli fikirleriyle yönlendiren, bilgilerini paylaşan ve olumsuzluklar karşısında tecrübeleriyle her zaman cesaretlendiren tez izleme komitesi değerli hocalarım Prof. Dr. Aysun AKŞİT’e ve Doç. Dr. Aylin ZİYLAN’a çok teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarımın her aşamasında bilgisini, yardımını, desteğini esirgemeyen ve fikirleriyle katkıda bulunarak yol gösteren Doç. Dr. Gökhan ERKAN’a saygı, sevgi ve en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda renk değerlerinin ölçülmesi kapsamında yardımcı olan Prof. Dr. E. Perrin AKÇAKOCA KUMBASAR’a ve Araş. Gör. Dr. Seniha MORSÜMBÜL’e şükranlarımı sunarım.

Bu süreçte katkıda bulunan ve yardımlarıyla destek olan DEÜ Tekstil Mühendisliği Bölümü öğretim üye ve elemanlarına ve çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Aynı zamanda, her an yanımda olan ve özellikle deneysel çalışmalarım sırasında manevi desteklerini her zaman hissettiğim çok sevgili arkadaşlarım Araş. Gör. Dr. Şükran KARA’ya ve Dr. Müh. Münire Sibel ÇETİN’e gönülden sevgi ve teşekkürlerimi sunarken; beni kendi kızları gibi gören ve bu duyguyu içten bir şekilde hissettiren arkadaşlarımın anne ve babalarına sonsuz saygı, sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı ve Söktaş Dokuma İşletmeleri San. ve Tic. A.Ş. desteği ile 0547.STZ.2013-2 numaralı “Kromik Boyarmaddelerin Kapsülasyonu ile Ürün İşaretlemede Kullanımı Üzerine Alternatif Yöntemler” adlı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Maddi desteği için Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı’na teşekkür ederim. Ayrıca, proje çalışmaları sırasında maddi desteği için Söktaş Dokuma İşletmeleri San. ve Tic. A.Ş.’ye, manevi desteği için Ar-Ge Merkezi Eski Müdürü Sayın Orhun EK’e ve tüm Söktaş Dokuma İşletmesi çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Bu çalışma Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2014.KB.FEN.010 numaralı “Kromik Boyarmaddelerin Kapsülasyonu ile Ürün İşaretlemede Kullanımı Üzerine Alternatif Yöntemler” adlı proje ile de desteklenmiştir. Maddi destek için DEU Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan, bugünlere gelmemi sağlayan, sonsuz sevgi ve şefkatleriyle değerler kazandıran canım annem Fadime TOPBAŞ’a ve babam Enver TOPBAŞ’a, maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim canım ağabeylerim ve tüm anlarımda yanı başımda olan, varlığıyla ve sevgisiyle cesaretlendiren, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan canım ve biricik kardeşim Yeliz TOPBAŞ’a tüm kalbimle minnettarlığımı, şükranlarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Özlem TOPBAŞ

KROMİK BOYARMADDELERİN KAPSÜLASYONU İLE ÜRÜN İŞARETLEMEDE KULLANIMI ÜZERİNE ALTERNATİF YÖNTEMLER

ÖZ

Günümüz tekstil endüstrisinde moda alanında kullanımı ile ön plana çıkan fakat uygulama alanı çok çeşitli olan fotokromik boyarmaddelerden ürünlerin korunması, işaretlenmesi ve taklit edilebilmesini önleme gibi fonksiyonel özellikler kazandırmada faydalanılabilir. Bu boyarmaddeler, UV veya görünür ışıkla renk değiştirebilen boyarmaddelerdir. Genellikle karanlık ortamda renksizdirler ancak güneş ışığına veya UV radyasyona maruz kaldıklarında materyalin molekül yapısı değişir ve böylece renk oluşumu meydana gelir.

Mikrokapsülasyon teknolojisi ile bu boyarmaddeleri çevresel etkilere karşı uzun süre korumak, tekstil materyallerine aplikasyonunu geliştirmek ve fotokromik etkilerini artırmak mümkündür.

Fotokromik özellikteki içerikleri 1,1'-Diheptyl-4,4'-bipyridinium dibromide; 1',3'-Dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] ve 1',3'-Dihydro-8-methoxy-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] olan üç farklı fotokromik boyarmadde kabuk materyalleri (etil selüloz, melamin-üre-formaldehit) ile mikrokapsülasyon yöntemlerinden koaservasyon ve *in-situ* polimerizasyonu yöntemlerine göre kapsüllenmiştir. Üretilen mikrokapsüllerin karakterizasyon çalışmaları FTIR (Fouier Transform Kızılötesi Spektroskopisi), XRD (X-Işını Difraktometresi), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve partikül büyüklüğü ve dağılımı analizleriyle gerçekleştirilmiş ve mikrokapsüller tekstil ürünlerine (iplik ve dokuma kumaş) iplik formunda boyama ve baskı yöntemlerine göre applike edilmiştir. Elde edilen tekstil ürünleri üzerinde fotokromik özellikteki mikrokapsüllerin etkinlikleri için farklı ışık kaynakları altında renk değişimleri gözlemlenmiş ve renk değerleri belirlenmiştir.

Ayrıca bu çalışmada laboratuvar koşullarında elde edilen fotokromik özellikteki mikrokapsüllerin sağladığı etkiler, piyasada bulunan üç farklı renk (violet, mavi ve turuncu) ticari fotokromik boyarmaddelerin sağladığı sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Bu tez çalışmasında fotokromik boyarmaddelerin taklitçiliğin önlenmesinde kullanımı araştırılmıştır. Dokuma kumaşların kenar dokumalarında firma isminin veya logosunun boyanmış ipliklerle dokunması yoluyla veya ramöz makinasında son kurutma öncesi direk baskı yoluyla aktarılması hedeflenmiştir. Yapılan çalışmalar sonunda uygulamanın taklit ürünlerin belirlenmesinde kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Anahtar kelimeler: Fotokromik boyarmadde, mikrokapsülasyon, koaservasyon, *in-situ* polimerizasyonu, yorulma direnci, ürün işaretleme, taklit etme

THE ALTERNATIVE METHODS ON USING THE MARKING OF PRODUCT WITH CAPSULATION OF CHROMIC DYES

ABSTRACT

In today's textile industry, photochromic dyes which come to the fore with their use in the field of fashion, but have a wide range of applications, can be used to provide functional features such as protecting, marking and preventing imitation. These dyes are dyes that can change colour with UV or visible light. They are usually colourless in the dark environment but the molecular structure of the material changes when exposed to sunlight or UV radiation and thus colour formation occurs.

With microencapsulation technology, it is possible to protect these dyes against environmental effects for a long time, improve their application to textile materials and increase their photochromic effects.

Three different photochromic dyes that photochromic contents 1,1'-Diheptyl-4,4'-bipyridinium dibromide; 1',3'-Dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] and 1',3'-Dihydro-8-methoxy-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] were encapsulated with shell materials (ethyl cellulose, melamine-urea-formaldehyde), according to microencapsulation methods, coacervation and *in-situ* polymerization methods. Characterization studies of the produced microcapsules were carried out by FTIR (Fouier Transform Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffractometer), DSC (Differential Scanning Calorimetry), SEM (Scanning Electron Microscope) and particle size and distribution analysis and microcapsules were applied to textile products (yarn and weaving fabric) according to yarn dyeing method and printing methods. For the effectiveness of microcapsules with photochromic properties on the textile obtained products, colour changes were observed under different light sources and colour values were determined.

Also in this study, the effects of microcapsules with photochromic properties obtained in laboratory conditions were compared with the results provided by commercial photochromic dyes in three different colours (violet, blue and orange) available in the market.

In this thesis, the use of photochromic dyes to prevent counterfeiting was investigated. It is aimed to transfer the company name or logo on the edge weaves of woven fabrics with dyed yarns or by direct printing on the stenter machine before the final drying. As a result of the studies, it has been revealed that the application can be used to identify counterfeit products.

Keywords: Photochromic dye, microencapsulation, coacervation, *in-situ* polymerization, fatigue resistance, product marking, counterfeiting

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	v
ABSTRACT.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
TABLolar LİSTESİ.....	xviii

BÖLÜM BİR – GİRİŞ

1

1.1 Kromizm	2
1.2 Fotokromizm ve Tarihçesi	3
1.3 Fotokromik Boyarmaddeler	7
1.3.1 Organik Fotokromik Boyarmaddeler	9
1.3.1.1 Spiropiranlar.....	9
1.3.1.2 Spirooksazinler.....	10
1.3.1.3 Kromenler (Benzo- ve Naftopiranlar).....	10
1.3.1.4 Fulgidler	11
1.3.1.5 Diariletlenler.....	12
1.3.2 İnorganik Fotokromik Boyarmaddeler.....	13
1.4 Fotokromik Boyarmaddelerin Genel Uygulama Alanları.....	13
1.5 Fotokromik Boyarmaddelerin Tekstil Sektöründeki Uygulama Alanları.....	16
1.6 Mikrokapsülasyon	19
1.6.1 Mikrokapsülasyon Teknikleri	19
1.6.1.1 Faz Ayrımı Metodu (Koaservasyon).....	20
1.6.1.2 <i>In-Situ</i> Polimerizasyonu	21
1.7 Fotokromik Boyarmaddelerin Ürün İşaretlemede Kullanımı	22
1.8 Önceki Çalışmalar	24

BÖLÜM İKİ – MATERYAL VE YÖNTEM.....

34

2.1 Materyal	34
2.1.1 Kullanılan Fotokromik Boyarmaddeler	34
2.1.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler	36
2.1.3 Kullanılan Cihazlar	37
2.1.4 Kullanılan Tekstil Materyalleri	38
2.2 Yöntem	39
2.2.1 Mikrokapsül Üretimi	39
2.2.1.1 Koaservasyon Yöntemi	39
2.2.1.2 <i>In-Situ</i> Polimerizasyonu Yöntemi	41
2.2.2 Ürünlerin Tekstil Materyallerine Aktarımı	43
2.2.2.1 Baskı Yöntemi İle Kumaşa Aktarma Çalışmaları	43
2.2.2.2 Çektirme Yöntemine Göre Boyama İle İpliklere Aktarma Çalışmaları	44
2.2.3 Test ve Analizler	46
2.2.3.1 FTIR (Fouier Transform Kızılötesi Spektroskopisi) Analizi	46
2.2.3.2 XRD (X-Işını Difraktometresi) Analizi	47
2.2.3.3 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) Analizi	47
2.2.3.4 Fotokromik Boyarmaddelerin UV Spektrumu	47
2.2.3.5 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi	48
2.2.3.6 Partikül Boyut (Büyüklüğü ve Dağılımı) Analizi	48
2.2.3.7 Renk Değerlerinin Ölçülmesi ve Renk Değişimlerinin Görsel Değerlendirilmesi	48
2.2.3.8 Yorulma Dayanımı	50
2.2.3.9 Sürtme Dayanımı	50
2.2.3.10 Yıkama Dayanımı	50
2.2.3.11 Kumaş Kalınlıklarının İncelenmesi	51
2.2.3.12 Hava Geçirgenliği Testi	51
2.2.3.13 Kumaş Kopma ve Yırtılma Mukavemeti Testleri	51
BÖLÜM ÜÇ – BULGULAR VE TARTIŞMA	52

3.1 Fotokromik Boyarmaddeler, Polimerler ve Mikrokapsüller Üzerinde Yapılan Karakterizasyon Çalışmalarına Ait Bulgular	52
3.1.1 FTIR Analizi Sonuçları	52
3.1.2 XRD Analizi Sonuçları	65
3.1.3 DSC Analizi Sonuçları	71
3.1.4 Fotokromik Boyarmaddelerin UV Spektrumu	83
3.1.5 SEM Analizi Sonuçları	84
3.1.6 Partikül Büyüklüğü ve Dağılımı Analizi Sonuçları	87
3.2 Baskı Yöntemiyle Aktarım Yapılan Kumaşların Yüzey Morfolojileri	89
3.3 Boyama Yöntemiyle Aktarım Yapılan İpliklerin Yüzey Morfolojileri	91
3.4 Renk Değişimlerinin Görsel Değerlendirilmesi ve Renk Değerlerinin Ölçülmesi Çalışmalarına Ait Bulgular	94
3.4.1 Mikrokapsüllerin Renk Değişimleri	94
3.4.2 Mikrokapsül ve Ticari Fotokromik Boyarmadde Aktarılmış Kumaşların Renk Değişimleri ve Renk Değerleri	95
3.4.3 Mikrokapsül ve Ticari Fotokromik Boyarmadde Aktarılmış İpliklerin Renk Değişimleri ve Renk Değerleri	105
3.5 Fotokromik Mikrokapsül Aktarılan Kumaşların Yorulma Dayanımlarına Ait Bulgular	115
3.6 Sürtme ve Yıkama Dayanımlarına Ait Bulgular	116
3.7 Kumaşların Fiziksel ve Mekaniksel Özelliklerine Ait Bulgular	117
BÖLÜM DÖRT – SONUÇLAR VE ÖNERİLER	119
KAYNAKLAR	125

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Fotokromizm sonucu oluşan iki yapının absorpsiyon spektrumları	4
Şekil 1.2 Spiropiran ve merosiyanin formu	9
Şekil 1.3 Spirooksazinlerin fotokromik formları	10
Şekil 1.4 2H-benzopiran (a) ve üç izomerik naftopiran (b-d) yapıları.....	11
Şekil 1.5 Kromenlerin fotokromik davranışı	11
Şekil 1.6 Fulgid	12
Şekil 1.7 Ditiyofeniletlenlerin fotokromik davranışı	12
Şekil 1.8 Fotokromik gözlük.....	14
Şekil 1.9 Fotokromik saat kayışı.....	16
Şekil 1.10 UV ışık altında pembeden maviye renk değiştirmiş tişört.....	17
Şekil 1.11 UV ışık altında renk değiştiren tişört baskısı.....	17
Şekil 1.12 Bir kapsülün şematik gösterimi	19
Şekil 1.13 Koaservasyon yöntemi.....	21
Şekil 1.14 <i>In-situ</i> polimerizasyonu yöntemi	22
Şekil 1.15 Nocopi firması tarafından geliştirilen sistem.....	23
Şekil 2.1 1,1'-Diheptyl-4,4'-bipyridinium dibromide.....	35
Şekil 2.2 1',3'-Dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro [2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole].....	35
Şekil 2.3 1',3'-Dihydro-8-methoxy-1',3',3'-trimethyl-6 nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole]	36
Şekil 2.4 Fotokromik boyarmaddelerin koaservasyon yöntemi ile kapsüllenmesine ait akış şeması.....	40
Şekil 2.5 (1): Melamin, (2): Üre (2), (3): Formaldehit; (4): Melamin, üre ve formaldehit reaksiyonu sonucu oluşan muhtemel yapı	41
Şekil 2.6 <i>In-situ</i> polimerizasyonu yöntemine göre kapsül üretimi akış şeması	42
Şekil 2.7 Ön işlem adımları.....	44
Şekil 2.8 Bobin boyama grafikleri ve işlem adımları	45
Şekil 2.9 CIE L*a*b* renk uzayı	49
Şekil 3.1 1. FBM'ye ait FTIR spektrumu	53

Şekil 3.2 2. FBM'ye ait FTIR spektrumu	54
Şekil 3.3 3. FBM'ye ait FTIR spektrumu	55
Şekil 3.4 Etil selüloz 22 cP polimerine ait FTIR spektrumu.....	56
Şekil 3.5 Melamin monomerine ait FTIR spektrumu	57
Şekil 3.6 Üre monomerine ait FTIR spektrumu.....	58
Şekil 3.7 Koaservasyon yöntemine göre üretilen ve fotokromik boyarmadde içermeyen mikrokapsüllere ait FTIR Spekturumu	59
Şekil 3.8 <i>In-situ</i> polimerizasyonu yöntemine göre üretilen ve fotokromik boyarmadde içermeyen mikrokapsüllere ait FTIR spektrumu	60
Şekil 3.9 F3 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait FTIR spektrumu ...	61
Şekil 3.10 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait FTIR spektrumu .	62
Şekil 3.11 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait FTIR spektrumu .	63
Şekil 3.12 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait FTIR spektrumu .	64
Şekil 3.13 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait FTIR spektrumu .	64
Şekil 3.14 1. FBM'ye ait XRD difraktometresi	65
Şekil 3.15 2. FBM'ye ait XRD difraktometresi	66
Şekil 3.16 3. FBM'ye ait XRD difraktometresi	66
Şekil 3.17 Etil selüloz 22 cP polimerine ait XRD difraktometresi	67
Şekil 3.18 Melamin monomerine ait XRD difraktometresi	67
Şekil 3.19 Üre monomerine ait XRD difraktometresi	68
Şekil 3.20 F3 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait XRD difraktometresi.....	68
Şekil 3.21 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait XRD difraktometresi.....	69
Şekil 3.22 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait XRD difraktometresi.....	70
Şekil 3.23 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait XRD difraktometresi.....	70
Şekil 3.24 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait XRD difraktometresi.....	71
Şekil 3.25 1. FBM'ye ait DSC termogramı	72
Şekil 3.26 2. FBM'ye ait DSC termogramı	73

Şekil 3.27 3. FBM'ye ait DSC termogramı	74
Şekil 3.28 Etil selüloz 22 cP polimerine ait DSC termogramı.....	75
Şekil 3.29 Melamin monomerine ait DSC termogramı	76
Şekil 3.30 Üre monomerine ait DSC termogramı.....	77
Şekil 3.31 F3 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait DSC termogramı	78
Şekil 3.32 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait DSC termogramı	79
Şekil 3.33 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait DSC termogramı	80
Şekil 3.34 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait DSC termogramı	81
Şekil 3.35 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait DSC termogramı	82
Şekil 3.36 Fotokromik boyarmaddelere ait UV spektrum	83
Şekil 3.37 a) koaservasyon yöntemi ve b) <i>in-situ</i> polimerizasyonu yöntemi ile elde edilen ve fotokromik boyarmadde içermeyen mikrokapsüllerin SEM görüntüleri	84
Şekil 3.38 F3 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	85
Şekil 3.39 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	86
Şekil 3.40 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	86
Şekil 3.41 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	87
Şekil 3.42 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	87
Şekil 3.43 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin partikül boyut dağılımı.....	88
Şekil 3.44 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin partikül boyut dağılımı.....	88
Şekil 3.45 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin partikül boyut dağılımı.....	89
Şekil 3.46 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin partikül boyut dağılımı.....	89

Şekil 3.47 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşa ait SEM görüntüleri	90
Şekil 3.48 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşa ait SEM görüntüleri	90
Şekil 3.49 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşa ait SEM görüntüleri	91
Şekil 3.50 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşa ait SEM görüntüleri	91
Şekil 3.51 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış ipliklere ait SEM görüntüleri.....	92
Şekil 3.52 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış ipliklere ait SEM görüntüleri.....	92
Şekil 3.53 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış ipliklere ait SEM görüntüleri.....	93
Şekil 3.54 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış ipliklere ait SEM görüntüleri.....	93
Şekil 3.55 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi	96
Şekil 3.56 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın renk değerleri.....	97
Şekil 3.57 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi	97
Şekil 3.58 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın renk değerleri.....	98
Şekil 3.59 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi	99
Şekil 3.60 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi (1 sene sonra aynı mikrokapsüllerin aktarıldığı kumaş) (Kişisel arşiv, 2015).....	99
Şekil 3.61 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın renk değerleri.....	100

Şekil 3.62 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi	101
Şekil 3.63 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın renk değerleri.....	101
Şekil 3.64 Violet renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi	102
Şekil 3.65 Violet renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılmış kumaşın renk değerleri.....	103
Şekil 3.66 Mavi renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi	104
Şekil 3.67 Mavi renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılmış kumaşın renk değerleri.....	104
Şekil 3.68 Turuncu renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi	105
Şekil 3.69 Turuncu renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılmış kumaşın renk değerleri.....	105
Şekil 3.70 Violet renk ticari fotokromik boyarmaddeyi içeren çile boyama görüntüleri	106
Şekil 3.71 Violet renk ticari fotokromik boyarmaddeyi içeren bobin boyama görüntüleri	107
Şekil 3.72 Violet renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılan bobine ait renk değerleri.....	107
Şekil 3.73 Mavi renk ticari fotokromik boyarmaddeyi içeren çile boyama görüntüleri	108
Şekil 3.74 Mavi renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılan bobine ait renk değerleri.....	109
Şekil 3.75 F4 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül içeren çile boyama görüntüleri	109
Şekil 3.76 F4 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül aktarılan çileye ait renk değerleri.....	110
Şekil 3.77 F8 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül içeren çile boyama görüntüleri	110

Şekil 3.78 F8 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül aktarılan çileye ait renk değerleri.....	111
Şekil 3.79 F6 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül içeren çile boyama görüntüleri	111
Şekil 3.80 F6 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül aktarılan çileye ait renk değerleri.....	112
Şekil 3.81 F9 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül içeren çile boyama görüntüleri	112
Şekil 3.82 F9 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül aktarılan çileye ait renk değerleri.....	113
Şekil 3.83 Ticari fotokromik boyarmadde aktarılan ipliklerle dokunan kumaşın UV ışık altındaki renk görüntüsü.....	114
Şekil 3.84 Dokuma kumaşın violet renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılan bölümüne ait renk değerleri.....	114
Şekil 3.85 Kumaşların yorulma dayanımları	116

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Yaygın olarak kullanılan mikrokapsülasyon teknikleri	20
Tablo 2.1 Mikrokapsülasyon çalışmaları sırasında kullanılan kimyasal maddeler....	36
Tablo 2.2 Kullanılan cihazlar	37
Tablo 2.3 Fotokromik malzemelerin baskı yöntemine göre aktarılmasında kullanılan kumaşın özellikleri	38
Tablo 2.4 Fotokromik malzemelerin çekirme yöntemine göre aktarılmasında kullanılan ipliğin özellikleri.....	39
Tablo 2.5 Koaservasyon ve <i>in-situ</i> polimerizasyonu yöntemlerine göre oluşturulan formülasyonlar	42
Tablo 2.6 Kumaşa uygulanma oranları	43
Tablo 2.7 Dokuma parametreleri	46
Tablo 3.1 Fotokromik etkiye sahip mikrokapsüllerin UV ışık altında renk değişimleri	94
Tablo 3.2 Kuru ve yaş sürtme haslık sonuçları	116
Tablo 3.3 Yıkama haslık sonuçları	117
Tablo 3.4 Baskılı kumaşların fiziksel ve mekaniksel özellikleri	118

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Tekstil sektöründe üretilen kumaş ve ürünlerin üretici firma tarafından üretildiğinin belgelenmesi ve takibi çok zor olup çoğu zaman mümkün değildir. Bu durum uzun yıllar markalaşma yolunda çaba sarf eden ve büyük yatırımlar yapan firmaların en büyük problemlerinden biri olmuştur. Piyasada büyük ve bilinen markaların kopyalarının olması ilgili firmalara hem satış ve ciro kaybı yaşatmakta hem de olası kalite problemlerinde firma imajının olumsuz etkilenmesine sebep olarak marka değerini tüketici gözünde düşürmektedir.

Günümüz tekstil sanayisinde moda akımı olarak başlayan fakat sonrasında yapılan çalışmalar neticesinde fonksiyonel kullanım alanlarının da ortaya çıkması ile kullanımları hızla yaygınlaşan renk değiştirebilen materyaller, firmaların ürünlerinin korunması ve taklit edilebilmesini önleyebilmek için bir alternatif oluşturmuştur. Renk değiştirebilen materyallerin bu amaçla kullanılması taklit üretim yapma potansiyeli olan firmalarda caydırıcı bir etki oluşturacak ve firmaların marka imajı korunmuş olacaktır. Böylelikle haksız rekabet engellenecek ve bu da firmaların rekabet gücünü artıracaktır.

Renk değiştirebilen materyaller grubuna giren fotokromik boyarmaddeler literatürde birçok araştırmacı tarafından çeşitli alanlarda uygulama alanı bulmuş ve birçok üretici tarafından da ticarileştirilmiş bir teknolojidir. UV ışık altında renk değiştirerek insan gözünü güneşin zararlı ışınlarından koruyan, UV ışık etkisi ortadan kalkınca renksiz duruma geri dönen fotokromik etkili gözlüklerin ve lenslerin ticari kullanımlarının yaygınlaşması ile fotokromik boyarmaddeler daha çok incelenmeye başlanmış, bu konu üzerine birçok kitap yazılmış ve Uluslararası Fotokromizm Sempozyumu (ISOP) adı altında bir organizasyon düzenlenmiştir (Dürr ve Bouas-Laurent, 2003).

Bu tez çalışmasında fotokromik boyarmaddelerin ürün işaretleme amaçlı kullanılması hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında öncelikle fotokromik özellikteki üç

farklı fotokromik boyarmadde mikrokapsülasyon teknolojisiyle kapsül formuna getirilmiştir. Daha sonra elde edilen mikrokapsüllerin karakterizasyon çalışmaları FTIR, DSC, XRD, SEM ve partikül büyüklüğü ve dağılımı analizleriyle gerçekleştirilmiş ve tekstil ürünlerine (iplik, dokuma kumaş) boyama ve baskı yöntemlerine göre applike edilmiştir. Tezin son aşamasında ise elde edilen tekstil ürünleri üzerinde fotokromik özellikteki mikrokapsüllerin etkinlikleri için farklı ışık kaynakları altında renk değerleri belirlenmiş ve gözlemlenmiştir. Renk değiştirip değiştirmediği gözlemlenmiş ve gözlem sonuçları sayısal renk değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Ayrıca bu çalışmada laboratuvar koşullarında elde edilen fotokromik özellikteki mikrokapsüllerin sağladığı etkiler, piyasada bulunan üç farklı renk (mavi, turuncu ve violet) ticari fotokromik boyarmaddelerin sağladığı sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

1.1 Kromizm

Bamfield (2001), rengin teknolojik uygulamalarını tanımlayabilmek için farklı bir sistem kullanmıştır. Bu sistem, çeşitli kromik olayların aşağıdaki prosesleri içeren beş geniş gruba girip girmediklerine göre sınıflandırılmasını içermektedir (Bamfield, 2001):

- Tersinir renk değişimi,
- Işığın Emilimi ve Yansıması,
- Enerjinin Emilmesi ve Işığın Yayılması,
- Işık ve Enerji Transferinin Emilimi (veya dönüşümü),
- Işığın Manipülasyonu.

Tersinir renk değişim olaylarının hepsinin “izm” eki aldıkları bilinmektedir. Kromizm ise bir son ektir ve rengin tersinir değişimini ifade etmek için kullanılır. Rengin tersinir değişimiyle beraber fiziksel özelliklerinin ve molekül yapısının tersinir değişimi de söz konusudur. Özellikle maddelerin π veya d elektron yoğunluğunun değişimine bağlı olarak renk değişimi meydana gelmektedir.

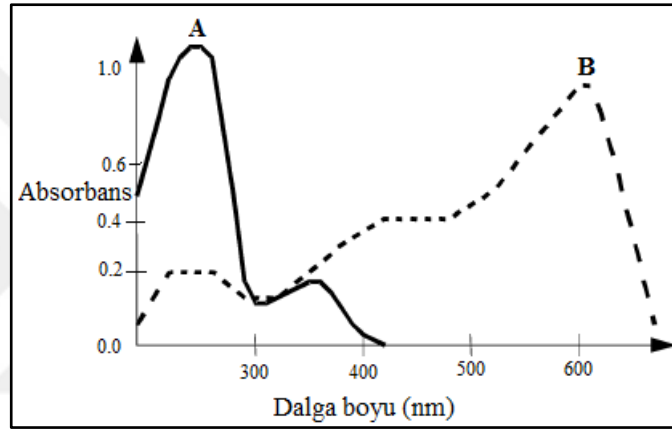
Değişime neden olan uyarıcıyı (örneğin; ısı, ışık, pH vb.) gösteren ise ön ektir (Bamfield 2001; Bouas-Laurent ve Dürr, 2001). Uyarıcı etkisi ortadan kalktığı zaman daha kararlı oldukları ilk hallerine geri dönerler ve ilk renklerini alırlar. Reaksiyonu başlatan etkilere göre pek çok renk değişim mekanizması bulunmaktadır ve renk değişimine neden olan bu etkinin türüne göre kromizm sınıflandırılmaktadır. Renk değişimi; ışık etkisi ile gerçekleşiyorsa fotokromik, ısı etkisi ile gerçekleşiyorsa termokromik, elektrik akımı ile gerçekleşiyorsa elektrokromik, çözelti etkisi ile gerçekleşiyorsa solventkromik, pH değişimi ile gerçekleşiyorsa halokromik, sürtünme etkisi ile gerçekleşiyorsa tribokromik, basınç etkisi ile gerçekleşiyorsa piezokromik, deformasyon etkisi ile gerçekleşiyorsa mekanokromik, su etkisi ile gerçekleşiyorsa higrokromik olarak adlandırılmaktadır. Tekstil alanında en çok kullanılan ve uygulama bulan kromizm türleri fotokromizm ve termokromizmdir (Mattila, 2006). Bu tez kapsamında diğer kromizm türlerinin ayrıntılı ele alınmasından ziyade, fotokromik esaslı kapsüllerin üretimi ve ürün işaretlemede kullanımı amaçlandığından fotokromizm üzerine odaklanılmıştır.

1.2 Fotokromizm ve Tarihçesi

Fotokromizm ile ilgili ilk çalışmalar 1800'lü yıllara kadar dayanmaktadır. Tetracene adlı malzemenin renkli çözeltisinin güneş ışığı altında turuncu renkten beyaz renge dönüşmesi ve karanlık ortamda rengin tekrar değişmesinin Fritzche tarafından 1867 yılında gözlemlenmesiyle başladığı bilinmektedir. Bu gözlemden sonra Meer adlı bilim insanı dinitroetan bileşiğinin potasyum tuzunun renginin gün ışığında kırmızıya, karanlıkta ise sarıya döndüğünü tespit etmiştir. Phipson adlı bilim insanı ise bir posta kutusunun içinde barındırdığı çinko pigmentler sayesinde gündüz siyah gece ise beyaz renge dönüştüğünü belirtmiştir. Bu çalışmalar 1940-1960 yılları arasında artış göstermiş, 1950 yılında da Hirshberg adlı bilim insanı tarafından bu renk değişim olayını tanımlamak için fotokromizm kelimesi ortaya atılmıştır. 1960 yıllarında IR, NMR, X-Ray, UV vb. gibi fiziksel yöntemlerin ve organik bileşiklerin sentezinin artmasıyla bu alandaki çalışmalar genişlemiş, 1980'li yıllarda spirooksazin ve kromon türevlerinin gelişmesiyle yeni ve birçok fotokromik sistemlerin ortaya

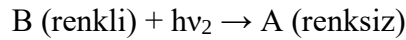
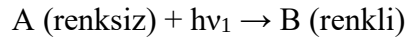
çıkmasına olanak sağlanmıştır (Brown, 1971; Atay, 2012; Bouas-Laurent, 2001; Bozkurt, 2007).

Yunanca “phos” ve “chroma” kelimelerinden oluşan, ışık ve renk anlamı içeren fotokromizm; farklı absorpsiyon spektrumlarına sahip dolayısıyla farklı renkler sergileyen iki hal arasındaki moleküllerin tersinir değişim gerçekleştirdiği bir fotokimyasal prosestir. Bu proseste fotokromik madde elektromanyetik ışıma (UV, görünür ışık) altında geçici olarak kimyasal yapısını ve elektromanyetik dalga spektrumunu değiştirir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Fotokromizm sonucu oluşan iki yapının absorpsiyon spektrumları (Bamfield, 2001)

Reaksiyon şu şekilde gerçekleşir.



Renksiz fotokromik madde (A) görünür ışığı absorbe edemez. Sadece elektromanyetik spektrumuna yakın UV mesafesindeki yüksek enerjili fotonlar tarafından aktifleştirilebilir. Elektron yoğunluğundaki değişimden dolayı materyal (B) elektromanyetik spektrumun görünür parçasından düşük enerjili fotonları absorbe eder. Bu şekilde B maddesi renklenmiş olur. Materyal A'nın absorbe spektrumu (UV ışınların yokluğunda) materyal B'ninkinden (UV ışınların varlığında) farklıdır. Tersinir reaksiyon ise molekül B'nin görünür ışığı ($h\nu_2$) absorbe

etmesiyle gerçekleşir. Bu reaksiyon tersine renklendirme olarak tanımlanır (Bamfield, 2001; Crano ve Guglielmetti, 1999a, 1999b; El-Shishtawy, 2009).

Fotokromik sistemler yaygın olarak tek moleküllü reaksiyonları içerdikleri gibi iki moleküllü reaksiyonları da içermektedirler. Termodinamik açıdan kararlı yapıda bulunan A formu UV ışığı ile uyarılma sonucunda B formuna döner. Ters reaksiyon ise termal yolla gerçekleşebileceği gibi ışık kaynağının kaldırılması ile de meydana gelebilir. Geri tepkime; fotokimyasal olarak gerçekleşiyorsa P tipi fotokromizm, termal yolla gerçekleşiyorsa T tipi fotokromizm olarak tanımlanmıştır. Fotokromik özellik gösteren birçok sistemde (spiropiran, spirooksazin ve kromenler gibi) geri reaksiyon genel olarak termal yolla gerçekleşmektedir. Bununla birlikte; bazı fotokromik sistemlerde ise (fulgidler ve diariletenler gibi) yapılar termal olarak kararlı olduklarından geri tepkime fotokimyasal olarak yapılmaktadır (Barachevsky, 1999).

Bununla birlikte; fotokromik sistemlerdeki formlardan birinin veya her ikisinin kimyasal veya elektrokimyasal olarak ters çevrilip fotokromik olmayan bir forma dönüştürüldüğü ve özel bir fotokromizm türü olarak literatürde yer alan yasaklı kromizm de söz konusudur. Bu fotokromizmde protonasyon, oksido-redüksiyon, çözülme ve sıcaklık gibi dış uyaranlara bağlı olarak bağların açılması veya kapanması ile gerçekleşmektedir. Aynı zamanda, pek çok biyolojik sistem de bu fotokromik yapıları içermektedir (Bouas-Laurent ve Dürr, 2001; Irie, Miyatake ve Uchida, 1992).

Sistemde fotokromik etki esas olarak aktivasyon reaksiyonuna, ters reaksiyona, absorplanan ışın miktarına ve dalga boyuna bağlı olarak değişmektedir. Aktivasyon reaksiyonunda; renksiz haldeki A yapısı ile renkli forma dönüşen B yapısına ait dalga boylarını gösteren pikler arasındaki fark, moleküler yapıda nasıl bir değişimin gerçekleştiğini açıklamaktadır. Işık kaynağı altında renk değişimi sergileyen fotokromik malzeme, ışık kaynağının ortamdan kaldırılmasıyla ilk haline geri döner. Çevre sıcaklığından etkilenmeden gerçekleşmesi gereken bu renk değişimindeki ters reaksiyon; reaksiyonun hızına bağlı olarak birkaç saniye ile birkaç saat arasında

sürebilir. Gerçekleşen ters reaksiyon her zaman maksimum dalga boyunda olmayıp daha uzun dalga boylarında da meydana gelebilir (Crano ve Guglielmetti, 1999b; Dürr ve Bouas-Laurent, 2003; Jackson 1969).

Aşağıdaki bölümde organik fotokromizmi meydana getiren kimyasal prosesler ile ilgili bilgiler verilmiştir.

a) Perisiklik Reaksiyonlar: Bu reaksiyonlar elektro halkalaşma oluşumlarını içermektedir. 6π 6 atomdan oluşan spiropiranlar, spirooksazinler, kromenler, heksa-1,3,5-trien, diheteroarilenler ve sikloheksa-1,3-dien sistemleri ile 6π 5 atomdan oluşan spirodihidroindolizinler ile diğer pirazolin temelli sistemlerden oluşurlar. Valans izomerizasyonlarında veya moleküllerinde (2+2) halka katılması, polisiklik aromatik hidrokarbonlarda (4+4) halka katılması ve aromatik bileşiklerdeki tek oksijenin katılması ile reaksiyon gerçekleşmektedir.

b) Cis-trans (E/Z) İzomerizasyonu: Karbon-karbon çift bağlarında gerçekleşen bu izomerizasyonla oluşan izomer termodinamik açıdan oldukça kararlı olduğundan fotokimyasal yolla etki gösterir. Bu izomerizasyon; canlı sistemlerin bir parçası olan bazı fotokromik biyolojik reseptörlerin yanı sıra stilbenler, azinler, azo bileşikleri, tiyoinidoidler vb. bileşiklerde meydana gelir.

c) Molekül İçi Hidrojen Transferi: Molekül içi hidrojen transferi; anillerde, benzilpiridinlerde, asi-nitro ve ilgili bileşiklerinde, salisilatlarda, triazollerde, oksazollerde ve metal ditizonatlarda gerçekleşmektedir.

d) Molekül İçi Grup Transferi: Bu transfer polisiklik kinonlarda (periariloksiparakinonlar) gözlemlenir.

e) Bağ Kırılmaları: Bağ kırılmaları homolitik ve heterolitik bağ kırılması olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir. Homolitik bağ kırılması; triarilimidazol dimerlerinde, tetrakloronaftalenlerde, perklorotoluen, nitrosodimerlerde,

hidrazinlerde vb. sistemlerde ortaya çıkarken heterolitik bağ kırılmaları; triaril metanlarda ve ilgili sistemlerde oluşur.

f) Elektron Transferleri (Yükseltgenme-İndirgenme): Aynı zamanda elektrokromizm sergileyebilen ışığa hassas viyolonseller ve ilgili sistemlerinde elektron transferi oluşmaktadır (Bouas-Laurent ve Dürr, 2001).

1.3 Fotokromik Boyarmaddeler

UV veya görünür ışıkla renk değiştiren boyarmaddelere fotokromik boyarmaddeler denir. Genellikle karanlık ortamda renksizdirler ancak güneş ışını veya UV ışınımına maruz kaldıklarında malzemenin moleküler yapısı değişir ve renk meydana gelir. Ardından ışın yayılımının ortadan kalkması ile orijinal renklerine geri dönerler.

Fotokromik boyarmaddeleri tanımlayan parametreler aşağıdaki gibidir:

- Renklilik
- En yüksek emilim dalga boyu
- Devir sayısı
- Halka sayısı
- Solma süresi
- Cevap verme yarı süresi
- Yorgunluk

Renklilik, renksiz veya bir parça renklenmiş maddenin rengini geliştirme yeteneğidir. Fotokromik boyarmaddelerin renkliliğinin belirlenmesi için standart hale getirilmiş yöntem; örneğin aydınlatmaya (ışığa) maruz kaldığındaki renk değişimi için gri skala kullanarak karanlıkta bırakıldığındaki renk değerlendirmesinin üstüne kuruludur.

$\lambda_{\max}$; boyarmaddenin en yüksek emiliminin dalga boyunu tanımlar.

Devir sayısı renksiz durumdan renkli duruma tersinir olarak geçişin sayısı demektir. Bu durum boyarmaddenin bozulma derecesine bağlıdır. Aynı zamanda çözeltinin derişimi, sıcaklığı ve ortamı gibi önemli parametreler halka sayısını belirleyen etmenler arasında yer almaktadır. Bir devirdeki bozulma derecesi eğer X ise, bozulmamış rengin içeriğı Y aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$Y = (1-x)^n \quad (1.1)$$

Halka sayısı (Z_{50}), özel bir dalga boyunda başlangıçtaki emilimin %50'ye gelmesi için gerekli devirlerin sayısıdır.

Solma süresi($t_{r1/2}$), orijinal renge dönene kadar zamandaki renk solma oranının hesaplanmasıdır. Bu zaman bir devirdeki kararlı bir dalga boyundaki renkli formun emilim değerinin yarı değerine düşmesi için gerekli olan zamandır. Cevap verme yarı süresi($t_{e1/2}$), bir devir içinde uyarılmış durumdan kararlı dalga boyundaki en yüksek emilim değerinin yarısına ulaşmak için gerekli olan zamanı gösterir. Bu süreç içinde boyarmadde renklenmesini tamamlar.

Yorgunluk, boyarmaddenin kullanımı esnasında kromik bileşenlerin etkinliğinin azalmasını tanımlamaktadır (Irie ve Uchida, 1998; Malatesta, 1999).

Herhangi bir fotokromik boyarmaddeden beklenen temel nitelikler şu şekildedir:

- a) UV ışığı etkisi altında hızla güçlü bir renk sergilemeli,
- b) Geri solma hızı kontrol edilebilir olmalı,
- c) Renk aralığı görünür spektrum içinde olmalı,
- d) Tepki birçok renklendirme döngüsü boyunca sabit olmalı,
- e) Renk değişimi sonrasında mümkün olduğu kadar az renge sahip olmalı veya hiç renkli olmamalıdır (Zmija ve Malachowski, 2010).

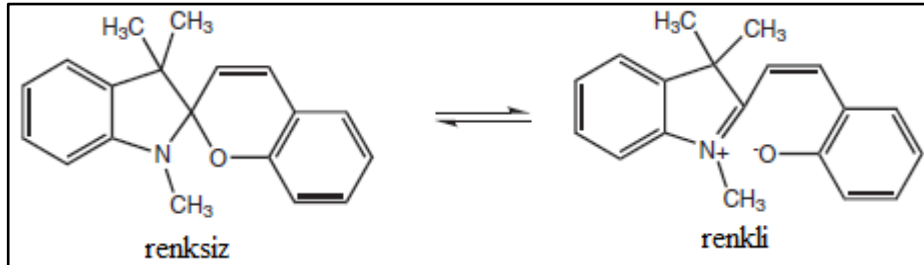
Bu boyarmaddeler organik ve inorganik bileşikleri içermek üzere genel olarak iki sınıfta değerlendirilmektedir. Bu gruplarda meydana gelen birçok yapısal türev ve reaksiyon mevcuttur. Aşağıda bu gruplar hakkında bilgiler verilmiştir.

1.3.1 Organik Fotokromik Boyarmaddeler

Renk yoğunlukları yüksek, renk değişimini oldukça hızlı gerçekleştirebilen ve geniş bir renk skalasına olanak sağlayan fakat düşük sıcaklıklarda bozulabilen organik fotokromik boyarmaddelerdir. İnorganik fotokromik boyarmaddelere göre daha etkili ve çevre dostudurlar. En önemli organik fotokromik boyarmaddeler kromenler (benzo- ve naftopiranlar), spiropiranlar, spiroomsazinler, fulgidler ve diariletlenlerdir. Kromenler, spiropiranlar ve spiroomsazinler termal etkilere daha hassastırlar ve görünür ışık veya sıcaklık altında renksiz seviyeye dönebilirler. Fulgidler ve diariletlenler ise ısısal olarak daha stabildirler. Görünür ışıkta tersine renklenebilirler. Spiro bileşiklerinin mekanizması organik fotokromik maddelerin mekanizmaları arasında en çok araştırılmıştır (Jockusch, Turro ve Blackburn, 2002; Larkowska, Wuebbenhorst ve Kucharski, 2011).

1.3.1.1 Spiropiranlar

Spiropiranlar, fotokromizm sergileyen ve çok yaygın olarak çalışılmış kimyasal bir bileşik sınıfıdır. Genellikle 2H-1-benzopiran halkasından oluşan bir yapıya sahiptirler ve ortak bir spiro grubu üzerinden başka bir heterosiklik halkaya bağlanırlar. Renksiz halde bulunan spiropiran, UV ışık etkisi altında genellikle C-O bağının heterolitik ayrılması ile renkli türler oluşturmakta ve merosiyanin adı verilen formu oluşturmaktadır (Şekil 1.2) (Bamfield, 2001; Corns, Partington ve Towns, 2009).

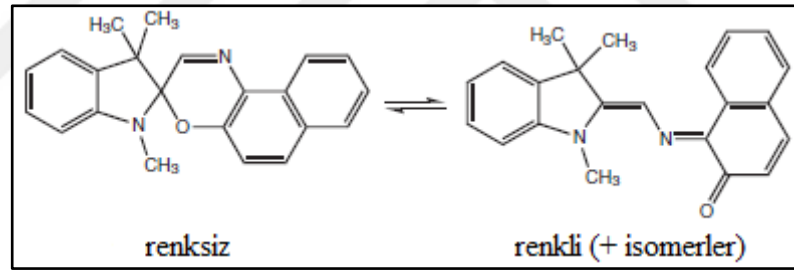


Şekil 1.2 Spiropiran ve merosiyanin formu (Bamfield, 2001)

Spiropiranlar fotokromizm sırasında genellikle mor veya mavi renk sergileyen ve düşük fotostabilite özellik gösteren bileşiklerdir. Günümüzde hala malzeme biliminin araştırma konuları arasında yer almakla birlikte yerini stabilitesi daha yüksek olan diğer sistemlere bırakmıştır (Bamfield, 2001; Corns, Partington ve Towns, 2009).

1.3.1.2 Spirooksazinler

Spiropiranların azot içeren analogları olan spirooksazinler; foto bozulmalara karşı çok dirençlidirler. Yorulma direnci olarak bilinen ve fotokromik malzemeler için önemli olan bu özellik, güneş gözlükleri gibi korunma amaçlı uygulamalar için oldukça önemlidir. Yorulma dirençlerinin yüksek olmasından ve geniş renk aralığı sunmalarından dolayı bu bileşik grubu ticari araştırmalarda önemli bileşikler haline gelmiştir. Spirooksazin türevinin renkli halindeki fotokromik halka açıklığı Şekil 1.3'te gösterilmiştir.

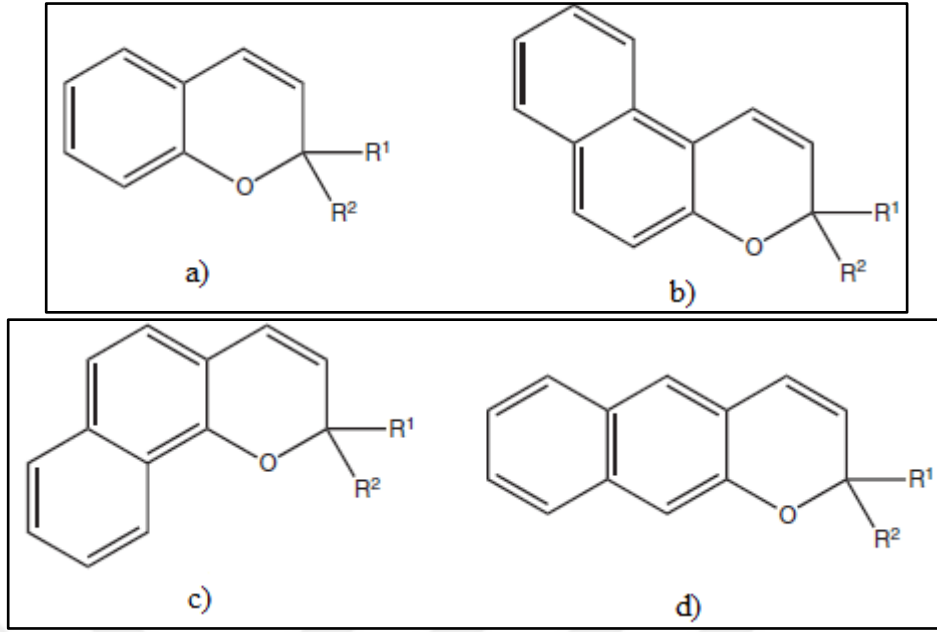


Şekil 1.3 Spirooksazinlerin fotokromik formları (Bamfield, 2001)

Reaksiyon sonrasında genel olarak mavi renk sergileyen bu bileşikler günümüzde yapıya bazı molekül yapıların katılması ile kırmızı ve mor renklere de dönüşebilmektedir (Bamfield, 2001; Corns, Partington ve Towns, 2009).

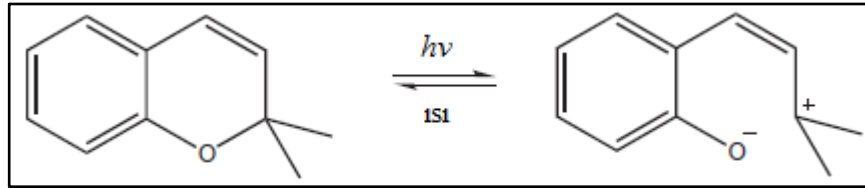
1.3.1.3 Kromenler (Benzo- ve Naftopiranlar)

2H-kromen halka sistemine dayanan fotokromik bileşiklerdir. Bunlar 2H-benzopiranlardan (Şekil 1.4; a) veya üç izomerik naftopiranlardan (Şekil 1.4; b-d) oluşabilirler.



Şekil 1.4 2H-benzopiran (a) ve üç izomerik naftopiran (b-d) yapıları (Bamfield, 2001)

Kromenlerin fotokromik mekanizması, Şekil 1.5'te verilen spiropiranların mekanizmasına çok benzemektedir. UV etkisiyle, piran halkasındaki C–O bağı kırılarak bazı formların meydana gelmesiyle renk değişimi sağlanmış olmaktadır. Sarı, kırmızı, turuncu, mavi ve mor gibi geniş renk skalasına sahiptirler (Bamfield, 2001; Corns, Partington ve Towns, 2009).

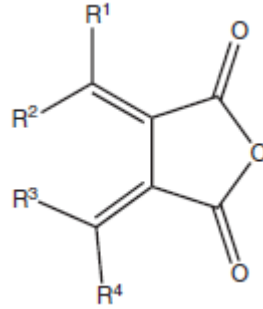


Şekil 1.5 Kromenlerin fotokromik davranışı (Corns, Partington ve Towns, 2009)

1.3.1.4 Fulgidler

Stobbe, bir arilaldehit veya ketonun ikame edilmiş bir metilen süksinat ile yoğunlaştırılması sonucunda sentezlendiğinde fulgidlerde (Şekil 1.6) fotokromizmi ilk gözlemleyen kişidir. Çift bağların etrafında dönerek E veya Z izomeri olarak bulunabilirler. Fulgidler, bilgi saklama amaçlı optik depolama aygıtlarında ve baskı

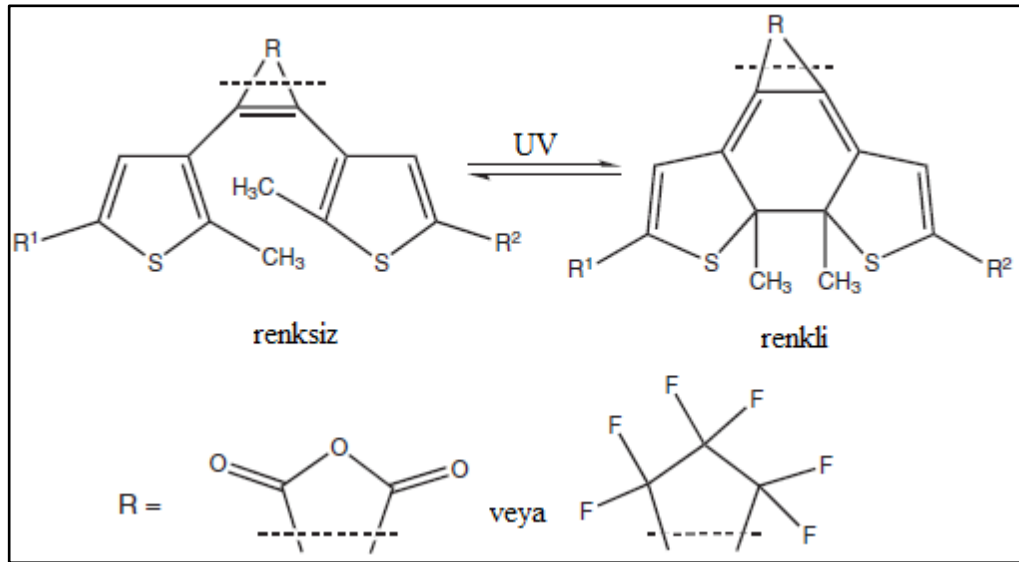
mürekkebi alanlarında daha çok kullanılmaktadır (Bamfield, 2001; Strübe, Rath ve Mattay, 2011).



Şekil 1.6 Fulgid (Strübe, Rath ve Mattay, 2011)

1.3.1.5 Diariletenler

Diariletenler Şekil 1.7’de gösterildiği gibi bir maleik anhidrit, imid veya perflorosiklopenten grup ile fenol halkalarının ve köprü oluşturu etilen grubunun yer değiştirmesiyle fotokromik etkiye sahip olmaktadır. Yüksek yorulma direncine sahip bu bileşiklerin bellek ve optik anahtarlarda kullanımı yaygındır (Jackson, 1969).



Şekil 1.7 Ditiyofenilenitenlerin fotokromik davranışı (Jackson, 1969)

Bu bileşikler genel olarak değerlendirildiğinde; spirooksazinler ışık bozulmasına karşı yüksek dirence sahiptir fakat bu direnç yüksek sıcaklıklar için geçerli değildir.

Kromen esaslılar yüksek sıcaklıklara karşı iyi dayanıma sahipken orta derecede yorulma direnci gösterirler. Fulgidler ise orta derecede yorgunluk direncine sahiptir ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklıdır.

1.3.2 İnorganik Fotokromik Boyarmaddeler

İnorganik fotokromik boyarmaddelerde, fotokromik davranış genellikle elektron yük transferiyle ilişkilidir. Oksidasyon oluşturma yeteneğine sahip iyonlar ve kristal ışıma sonrası açığa çıkan elektronların yakalanması ile bu etki sağlanmaktadır. Bu yapılarda fotokromizm zincir reaksiyonlar içermez. Alkali kristaller ve fotokromik camlar, inorganik fotokromik bileşiklerin en çok uygulama alanı bulmuş yapılarıdır.

Termal kararlılıkları yüksek, kimyasallara karşı dirençleri iyi ve kolay şekillendirilebilmelerine rağmen renk değişimleri organik yapılara kıyasla oldukça güçtür. Bu yüzden fotokromik etki oldukça zor elde edilebilmektedir (Araujo, 1997; Hummel, 1995).

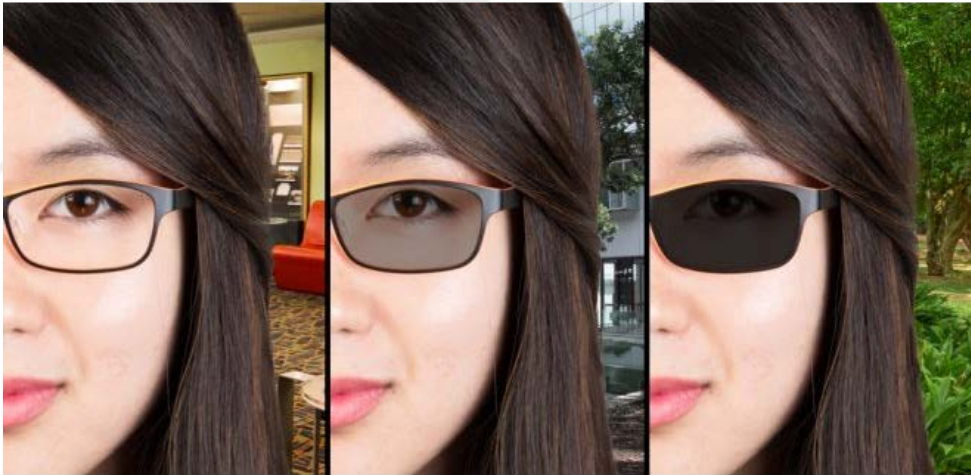
1.4 Fotokromik Boyarmaddelerin Genel Uygulama Alanları

Fotokromik malzemelerde meydana gelen tersinir renk değişimi, sadece fotokimyasal dönüşüm sırasında yaşanan fiziksel özellikteki bir değişiklik olmayıp aynı zamanda malzemelerin geometrik yapılarında, yükseltgenme/indirgenme potansiyellerinde, bağıl geçirgenlik ve kırılma indislerinde oluşan değişikliklerle de meydana gelmektedir. Bu yüzden fotokromizmin genel uygulamaları iki kategoriye ayrılabilir:

- a) Absorpsiyon veya emisyon spektrumundaki değişikliklerle doğrudan ilgili olanlar: değişken transmisyon optik malzemeleri, optik bilgi depolama, kozmetikler, kimlik doğrulama sistemleri ve akış alanı görselleştirme gibi,
- b) Kırılma indisi, dielektrik sabiti, elektrik iletkenliği, faz geçişleri, çözünürlük, viskozite ve yüzey ıslanabilirliği gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri gibi değişiklikleriyle ilgili olanlar.

Fotokromizmde sistemi uyaran UV ışığı veya görünür ışın olduğundan renk değişimi için dışarıdan enerji uygulaması veya ek maliyet gerekmemektedir. Bu sayede fotokromik etkiye sahip yapıların potansiyel uygulama alanları artmış ve aktif bir araştırma alanı haline gelmiştir (Bamfield, 2001; Irie, 2000).

Yoğun güneş ışığına maruz kaldığında koyulaşan ve iç mekânlar gibi az ışık koşullarında renksiz hale geri dönebilen gözlük camlarının bu alanda kullanımı kullanıcılara kişisel rahatlık ve koruma sağlamaktadır. Bu özellikteki malzemelerin ilki, 1966 yılında Corning firması tarafından geliştirilmiş ve piyasaya sürülmüştür. Ancak, 20. yüzyılın son on yılında oftalmik alanda dünyada hızla gelişen ve tercih edilen camın yerine alacak fotokromik özellikteki plastik mercekler ortaya çıkmıştır. Oftalmik uygulamalar için spiroindolinonaftoksazinler, diarylnaftalpiranlar ve fulgidler en çok çalışılan üç ana fotokromik bileşik sınıfıdır (Bamfield, 2001).



Şekil 1.8 Fotokromik gözlük (Neoldu, 2019)

Fotokromik malzemelerin yüksek yorulma direnci gösterme yeteneklerinden dolayı çocuk oyuncaklarındaki ve tişörtlerdeki logoların baskısı için kullanımı önemli bir ticari çıkış noktası olmuştur. Bu alanda sarıdan kırmızıya, mordan yeşile kadar çok çeşitli renk seçeneği mevcuttur.

Optik bellek ve anahtarlarda fotokromik malzemeler, daha yüksek çözünürlük, yazma hızı, dalga boyu ve polarizasyon sağlamalarından dolayı bu alanda kullanım bulmuştur. Isı modu kayıt sistemlerinin aksine; geçirgenlik, yansıtma veya flüoresan

gibi fiziksel özelliklerdeki değişiklikleri meydana getirerek foton modu kayıt sistemi oluşturmaktadırlar. Örneğin bir optik bellek diskinde kayıt katmanının oluşturmak için fotokromik malzeme (spiropiran, spirooksazinler, diariletenler gibi fotokromik bileşikler) yansıtıcı bir altın veya alüminyum katman üzerine akrilik bir reçineyle , uygulanır (Coles, Lester ve Owen, 2006; Ferguson, 1984).

Biyolojik uygulamalarda fotokromik bileşikleri reseptörlere ve enzimlere bağlayarak katalitik aktivitelerini foto-regüle etmek mümkün olabilmektedir. Bu malzemeler kemoterapötik ajan, biyosensör ve biyoelektronik malzeme olarak biyolojik alanlarda da kullanılma potansiyeline sahip olup, bugüne kadar yapılan çalışmaların çoğunda fotokromik bileşiklerden spiropiranlar kullanılmıştır (Gray, 1990; McArdle, 1992).

Fotokromik boyarmaddelerin tersinir olarak renk değiştirebilmeleri yeni tasarımlar, dekorasyonlar ve moda etkileri için potansiyel bir ortam sunmaktadır. Böyle uygulamalar için tipik örnekler ayakkabılar, takılar, saat kayışları, bardaklar, kozmetik ürünleri ve mobilyalardır. Fotokromik boyarmaddeler paraların, çeklerin, belgelerin ve marka adlarının korunması için de kullanılırlar. Fotokromik boyarmaddelerden ayrıca mimarlık alanında pencerelerin ve şeffaf cephelerin gün ışığının kontrolünde de başarılı bir şekilde yararlanılmaktadır (Irie 2000; Sen, 2001; Şeren 2013).



Şekil 1.9 Fotokromik saat kayışı (Dhgate, 2019)

1.5 Fotokromik Boyarmaddelerin Tekstil Sektöründeki Uygulama Alanları

Genel olarak tekstil boyarmaddeleri 400 ve 700 nm dalga boyuna karşılık gelen görünür spektrumdaki belirli dalga boylarını absorbe edebilirler. Diğer taraftan, fotokromik boyarmaddeler geleneksel tekstil boyarmaddeleri ile karşılaştırıldığında farklı absorbsiyon özelliklerine sahiptirler (Crano ve Guglielmetti, 1999a; El-Shistawy, 2009).

Fotokromik boyarmaddeler tekstilde başlangıçta geçici bir moda akımı olarak değerlendirilmiş olmalarına rağmen, yapılan çalışmalar sonucunda fonksiyonel kullanım alanlarının da ortaya çıkması ile kullanımları hızla yaygınlaşmaktadır. Fotokromik olarak üretilen giyim ürünleri zamanla piyasada yerini almıştır. İçeride açık renk veya beyazken, gün ışığında mavi, yeşil, mor ya da herhangi bir renge değişen kıyafetler özellikle gece kıyafetleri dikkat çekmektedirler (Rijavec ve Bračko, 2007; Parhizkar, Zhao ve Lin 2015).



Şekil 1.10 UV ışık altında pembeden maviye renk değiştirmiş tişört (Amazon, 2019)



Şekil 1.11 UV ışık altında renk değiştiren tişört baskısı (Solaractive, 2020)

Fotokromik boyarmaddelerin tekstil materyalleri üzerinde kamuflej amaçlı kullanımı 1960'larda Amerikan firması Cynamid'in fotokromik spiropiranları geliştirmesi ile başlamıştır ve fotokromik boyalı ilk kumaş 1980'de piyasaya çıkmıştır. Japon üretici Kanebo Ltd. tekstil materyallerini boyayan mikrokapsüllenmiş spiropiran kullanmıştır. Dalga boyu 350-400 nm olan UV ışınlarının etkisi altında boyalar tersinebilir bir şekilde açık maviden koyu maviye renk değiştirir. 1980'lerin sonunda, stabil olmayan spiropiranlar yerini daha stabil olan spirookzasinlere bırakmıştır. Günümüzde Toray Industries şirketi, fotokromik olarak boyanmış giysilik kumaşlarının üretimini geliştirmiştir. Bu kumaş piyasada Sway UV® adı ile yer almaktadır. 350-380 nm dalga boyundaki UV ışıkların etkisi altında kumaşı maviye ya da violet renge dönüştürür. UV ışınlarının etkisi

durdurulduğunda renk 30 saniyede gözden kaybolur. 1989'da Sway UV® tişört ve polo şortlarda kullanılmıştır (Fisher ve Henderson, 1967; Homola, 2009; Hongu ve Phillips, 1997).

Fotokromik boyarmaddeler çeşitli teknikler ile tekstil materyallerine uygulanabilmektedirler. Örneğin; fotokromik boyarmadde lif çekim çözeltisine ilave edilebilir, eriyik halinde veya bir reçine ile çözeltisi hazırlanarak karıştırılıp kumaş yüzeyine kaplanabilir. Aynı zamanda geleneksel boyama yöntemleriyle uygulanabilir (Alır, 2018; Özdemir, 2018; Son, Park ve Park, 2007; Wang ve Wu, 1997; Yang, Zhao, Chmelka ve Stucky, 1998;). Ancak uygulanan tekniklerin çoğu kullanılan matriks materyallerin rijit yapısından dolayı fotokromik moleküllerin konfigürasyon değişikliğini kısıtlandırmaktadır. Buna ek olarak, piyasada bulunan fotokromik boyarmaddeler dispers boyarmaddelerdir ve bu yüzden bu boyarmaddelerin doğal liflere uygulanması sonucunda düşük yıkama haslıkları elde edilmiştir (Cheng, Lin ve Fang, 2007; Bamfield, 2001).

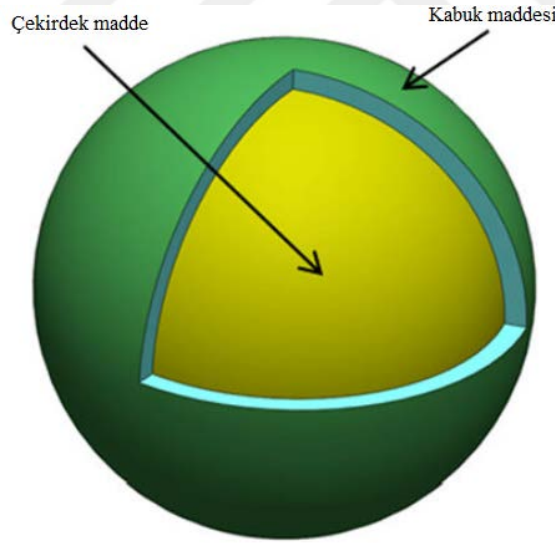
Fotokromik boyarmaddelerin tekstil materyallerine uygulanmasında; afinitesinin düşük olması, yüksek sıcaklıklarda fotokromik yapısının bozulması, suda çözünürlüklerinin az olması ve baskı ile applike edilmiş boyarmaddenin yıkama sonrası renk değişim etkisinin azalması gibi sorunlar gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda solma özellikleri, yorulma direnci, boyaların depolama kararlılığı ve renk değişimleri değerlendirilmiştir (Billah ve diğer., 2008a, 2008b; Little ve Christie, 2010b; Aldib ve Christie, 2011, 2012).

Kaplama, sol-jel yöntemi ile aplikasyon ve elektrolif çekimi gibi teknolojiler ile fotokromik boyarmaddelerin tekstil alanında kullanımı üzerine çalışmalar yapılmış, fotokromik boyarmaddelerin tekstil materyallerine uygulanması sırasındaki sorunları önlemek için değerlendirmeler yapılmıştır (Galbraith, 2004; Hou, Hoffmann ve Schmidt, 1997; Morsümbül, 2018; Parhizkar, Zhao ve Wang, 2014). Bu tez kapsamında da fotokromik boyarmaddelerin mikrokapsülasyon teknolojisi ile kapsüllenerek tekstil materyallerine aktarılması amaçlanmıştır.

1.6 Mikrokapsülasyon

Mikrokapsülasyon, fonksiyonel işlemlerin etkisini uzun süre koruması için kullanılan önemli bir teknolojidir. Kapsülasyon teknolojisi, tekstil materyallerinin özelliklerini geliştirmek için de bir çok olanak sunmakta veya onlara tamamen yeni fonksiyonlar kazandırabilmektedir (Benita, 1996; Ghosh, 2006; Nelson, 2002).

Mikrokapsülleme, aktif bir maddenin kabuk veya çeper maddesi içerisine hapsedilmesidir (Şekil 1.12). Kapsüllenen aktif maddeye çekirdek, kaplama maddesine de kabuk, duvar veya çeper denilmektedir. Yaygın olarak kullanılan çekirdek materyalleri kokular, kozmetikler, mürekkepler, aktif enzimler, ilaçlar, faz değiştiren materyaller, gıda maddeleri, zirai kimyasallar ve boyarmaddelerdir. Organik karakterli pek çok polimerik madde çeper materyali olarak kullanılmaktadır (Thies, 1996).



Şekil 1.12 Bir kapsülün şematik gösterimi (Kapsül, 2020)

1.6.1 Mikrokapsülasyon Teknikleri

Literatürde birçok mikrokapsülasyon yöntemi bulunmaktadır. Tablo 1.1’de sık kullanılan kimyasal ve mekanik mikrokapsülasyon teknikleri verilmiştir. Mikrokapsülasyon tekniğinin seçiminde çekirdek materyalinin tipi, istenilen partikül

boyutu, çeper materyalinin geçirgenliği vb. özellikler önemlidir. Hedeflenen etkiye göre mikrokapsülasyon tekniği seçilmelidir (Ghosh, 2006).

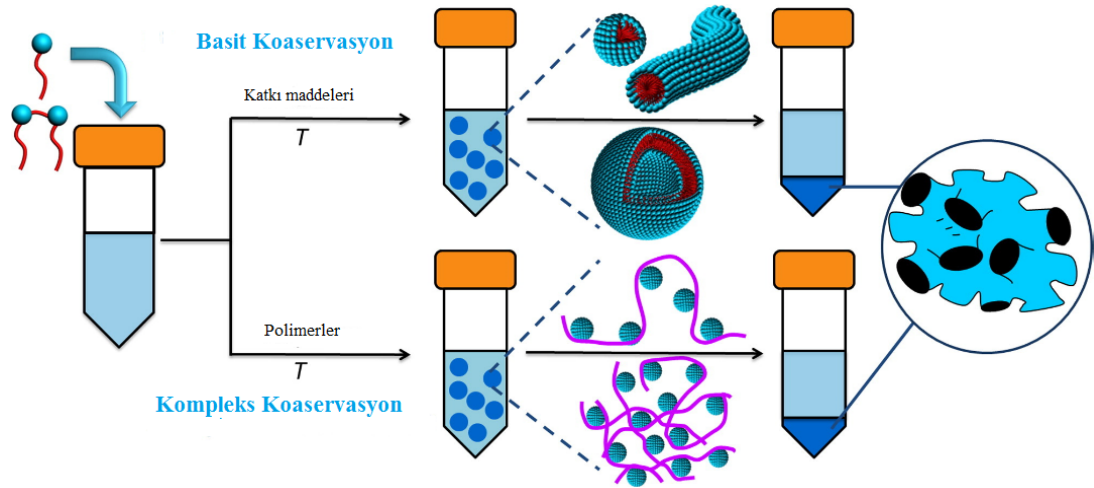
Tablo 1.1 Yaygın olarak kullanılan mikrokapsülasyon teknikleri

Kimyasal yöntemler	Mekanik yöntemler
Ara Yüzey Polimerizasyonu - Emülsiyon Polimerizasyonu - Misel Polimerizasyonu - Radikal Zincir Polimerizasyonu - Polikondenzasyon Polimerizasyonu	Püskürterek Kurutma Yöntemi
<i>In-Situ</i> Polimerizasyonu	Soğutarak Kurutma Yöntemi
Faz Ayrımı Metodu (Koaservasyon) - Basit Koaservasyon - Kompleks Koaservasyon	Sıcak Eriyik Mikrokapsülasyonu
Süperkritik Akışkan Yöntemi	Santrifuj Yöntemi
Moleküler Kapsülleme Yöntemi	Rotasyonel Süspansiyon Ayırma
	Akışkan Yatak Yöntemi

Bu tez kapsamında, mikrokapsülasyon üretim yöntemlerinden basit koaservasyon ve *in-situ* polimerizasyonu yöntemleri tercih edildiğinden aşağıda sadece bu iki yöntem hakkında bilgiler verilmiştir.

1.6.1.1 Faz Ayrımı Metodu (Koaservasyon)

Faz ayrımı metodunda çekirdek materyali polimer çözeltisi içerisinde dispers haline getirilmektedir. Polimer çözeltisinin çözülebilirliği karıştırılırken sıcaklığın düşürülmesi, pH'ın değiştirilmesi, iyon gradiyentinin yaratılması vb. yöntemlerle faz ayrımı gerçekleştirilerek çeper materyali oluşturulmaktadır. Bir çok doğal polimer bu metoda uygundur. Bu yöntem sulu ve organik faz ayrımı olmak üzere iki grup altında incelenmektedir. Sulu çözücünden faz ayrımı ise, basit ve kompleks koaservasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Elde edilen mikrokapsüllerin boyutları 2-1200 µm arasında değişmektedir (Erkan, 2008; Erkan ve Sarıışık, 2015; Ghosh 2006). Koaservasyon yönteminin şematik gösterimi Şekil 1.13'te verilmiştir.



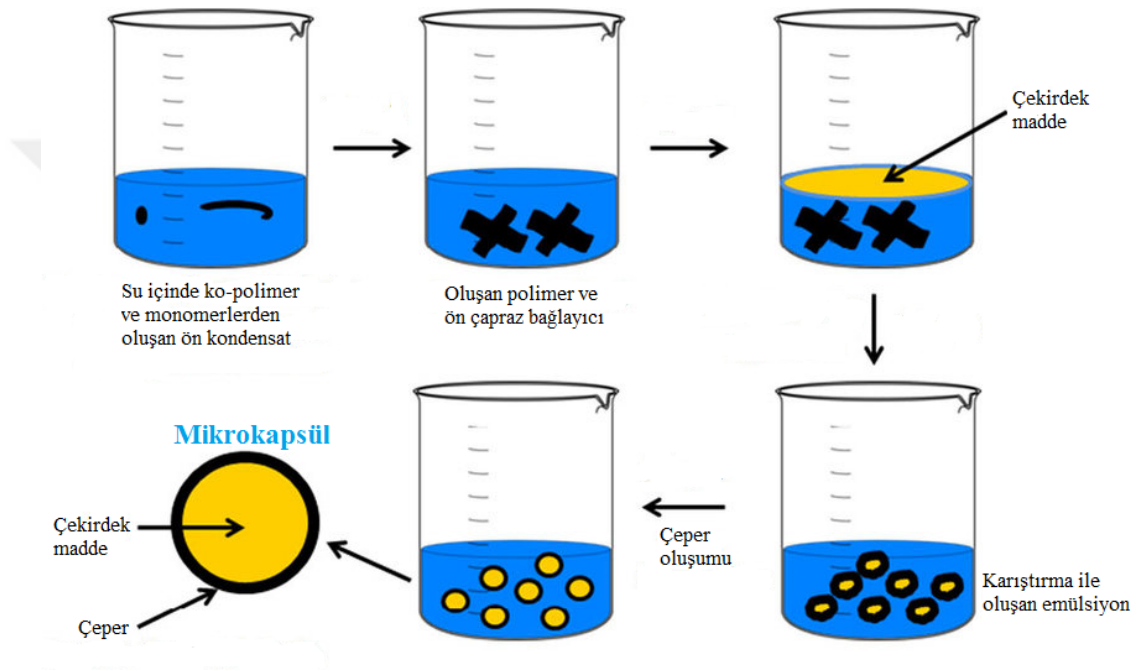
Şekil 1.13 Koaservasyon yöntemi (Zhao ve Wang, 2017)

- a) Basit koaservasyon:** Basit koaservasyon, tuz veya alkol gibi suya ilgisi yüksek olan maddelerin eklenmesiyle gerçekleştirilir. Sıcaklık, pH, çözücü ve tuz uygun oranlarda seçilmiş ise herhangi bir sulu polimer çözeltisi basit koaservasyona uğramaktadır. Eklenen maddeler, biri kolloid damlacıklar açısından yoğun, diğeri ise seyreltik, iki fazın oluşmasına neden olmaktadır. Ayrı fazların oluşmasından dolayı polimer katılarak çekirdek maddenin çevresini sarmaktadır. Kullanılan polimere ve sisteme göre ilave çapraz bağlayıcılarla çeper sertleştirilmektedir (Erkan, 2008; Erkan, Sarıışık, Pazarlıoğlu; 2014; Ghosh 2006).
- b) Kompleks koaservasyon:** Farklı yüklere sahip iki kolloid kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Hidrofilik kolloidin sulu çözeltisi hazırlandıktan sonra ortama farklı yükteki ikinci kolloid ilave edilmektedir. İkinci kolloidin ilavesinden sonra kolloidler çekirdek madde etrafında toplanmaktadır. Böylece kompleks koaservasyona göre mikrokapsülasyon gerçekleşmektedir (Erkan, 2008; Ghosh 2006).

1.6.1.2 In-Situ Polimerizasyonu

Bu yöntemde kullanılan monomerler önce düşük molekül ağırlıklı ön polimer oluşturmakta sonra oluşan bu ön polimer ile dispers çekirdek materyalinin sürekli

fazı arasında polimerizasyon gerçekleşmektedir. Reaksiyon sırasında ön polimerlerin çekirdek madde üzerinde birikmesi ile kapsül duvarı oluşmakta ve kapsül reaksiyon bitimine kadar şekillenmektedir. *In-situ* polimerizasyonu yönteminde en çok kullanılan monomerler üre-formaldehit, melamin-formaldehit ve üre-melamin-formaldehit monomerleridir. Bu yöntem ile boyutları 0,5 ile 1100 µm arasında değişen mikrokapsüller elde edilebilmektedir (Benita, 1996; Ghosh 2006). *In-situ* polimerizasyonu yönteminin şematik gösterimi Şekil 1.14'te verilmiştir.

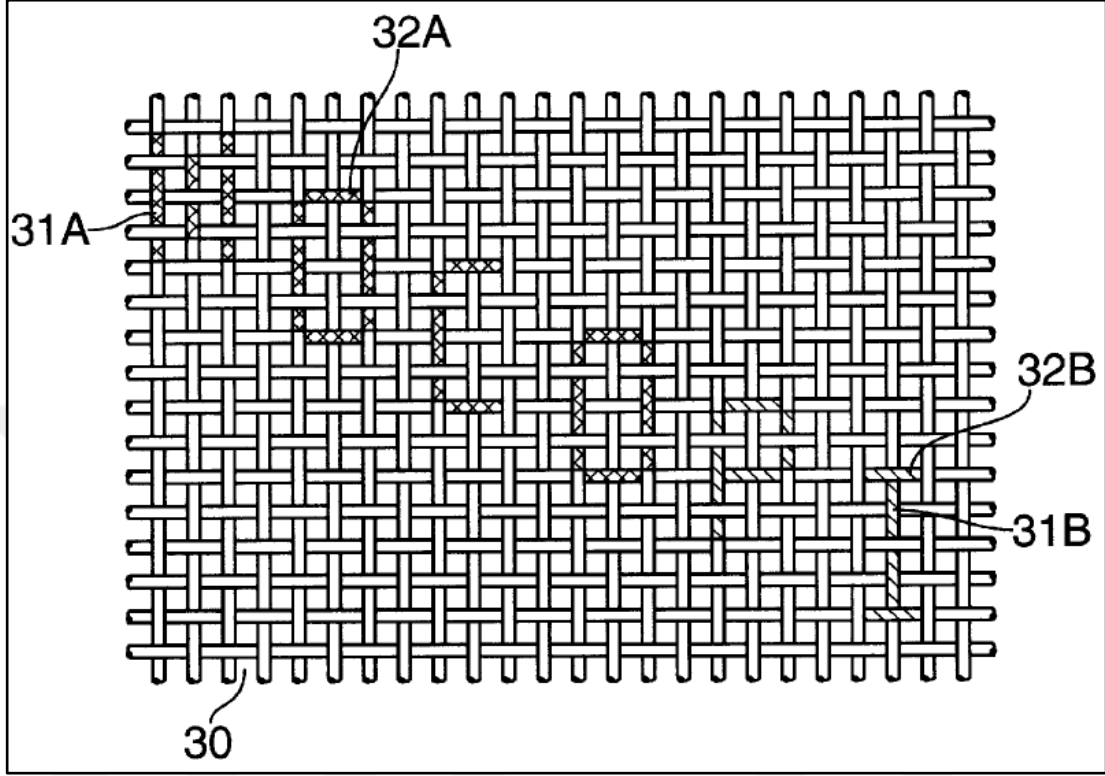


Şekil 1.14 *In-situ* polimerizasyonu yöntemi (Bakry ve diğer., 2016)

1.7 Fotokromik Boyarmaddelerin Ürün İşaretlemede Kullanımı

Yüksek katma değerli tekstillerde ve markalı mamullerde pazarda yasal olmayan taklitlerden korunmak büyük çaba gerektirmektedir. 1999 yılında Nocopi Technologies firması tarafından tekstil taklitçiliği ile mücadelede yararlanılan bir sistem geliştirilmiştir (Şekil 1.15). Bu sistem bir iplik veya yüzeye uygulanan renk oluşturucu veya aktivatörleri araç olarak kullanmaktadır. Mikrokapsüller tekstil materyaline applike edilmekte ve kapsül içindeki kimyasal tipine bağlı olarak daha sonraki bir tarihte kontrol etmek için saptanabilmektedir. Saptama doğrudan UV ışığı

ile veya daha çok kapsüllerin açılmasını sağlayan, içeriklerini açığa çıkaran ve renk oluşumuna izin veren bir çözücü kullanarak sağlanmaktadır (Nelson, 2002).



Şekil 1.15 Nocopi firması tarafından geliştirilen sistem (Gundjian ve Kuruvilla, 2000)

Tekstillerde kalıcı uygulamalara yönelik yapılan bir patent çalışmasında reaktif nanoparçacıklarla tekstil ürünleri üretilmiştir. Manyetik parçacıklarla geliştirilen bu nanoparçacıkların elyaf, iplik, kumaş ve bitmiş tüm ürünlere uygulanabileceği ve böylelikle bu kalıcı uygulama ile giysilerde çalınmaya karşı korunma sağlanacağı belirtilmiştir (Soane ve diğer., 2003).

Fotokromik boyarmaddeler günümüzde güvenlik gerektiren pasaportlar, belgeler, ehliyet ve baknotlar gibi çeşitli alanlarda ürünü işaretlemek ve taklitçiliği önlemek için kullanıldığı gibi, giysilerde de (giysinin orijinali korumak için) kullanımı mevcuttur (Hersch, Donzle ve Chosson, 2007).

1.8 Önceki Çalışmalar

1998 yılında Conner, daha önce konvansiyonel boyarmaddelerin kullanıldığı tekstil materyalleri üzerinde fotokromik boyarmaddelerin uygulanma prosesini tescillemiştir. Bu proses, değişik ışık şiddetlerinde gelişmiş kamuflaj etkisi sağlamaktadır. Bunlara ek olarak, fotokromik ve konvansiyonel boyarmaddelerin birlikte kullanımı ile gölgede ve direk güneş ışığı altında değişik renklerde kamuflaj etkisi elde edilmektedir. Kapalı alanda ve gölge açık alanda renksiz olan, artan güneş ışığı şiddeti altında renklenme özelliği gösteren fotokromik boyarmaddelerin, diğer fotokromik boyarmaddelere nazaran avantajları oldukça fazladır (Newman, 2003).

Isı, ışık ve pH ile renk değiştiren lifler ve optik, manyetik ve elektrik özelliklerine sahip kaplamalar da askeri ve ticari uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Towns, 1999; Vikova, 2007).

Bozkurt (2007) yapmış olduğu çalışmada, fotokromik özellik gösterebilecek bazı kompleksleri sentezlemiş ve sentezlenen bu komplekslerin farklı zaman aralıklarında UV ışığı ile etkileşiminden sonra değişen fotokromik özelliklerini inceleyerek birbiri ile karşılaştırmıştır. Sentezlenen komplekslerde oluşan hidrojen bağlarından dolayı çözücünün polarlığının düşmesi ile absorbanların azaldığını gözlemlemiş ve polarlığın fotokromizmi engellediği sonucuna varmıştır.

Billah ve arkadaşları kamuflaj, gizli baskı ve akıllı tekstil uygulamaları için tekstil materyalinde renk değiştiren özelliğini kullanmak üzere temel spirooxazine ve 6'piperidino türevi dispers boyaları poliester, akrilik ve naylon kumaşlara uygulamışlardır. Boyama şartları optimize edilip fotokromik kumaşlar üretilmiştir ve bu kumaşlar daha sonra UV ışığına ya da gün ışığına maruz bırakılarak fotokromik renk değişim performansları karşılaştırılmıştır. Fotokromik etkinin en yüksek naylon kumaşta ve en düşük akrilik kumaşlarda meydana geldiği gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada kumaşların yıkama haslıklarının genel olarak iyi olduğu tespit edilmiştir. Aynı araştırma grubunun bir başka çalışmasında izomerik ve suda çözülebilen spirooksazin ve asit bazlı iki fotokromik boyarmadde yünlü kumaşa applike edilmiş ve

sonrasında kumaş üzerindeki davranışları araştırılmıştır (Billah, Christie ve Shamey, 2008a, 2012).

Aynı araştırma grubunun fotokromik tekstillerin renk değişimlerinde solventlerin etkisi üzerine yapmış oldukları başka bir çalışmada, materyallerin UV ışığının etkisi ıslak ve kuru iken karşılaştırılmıştır. Renk ölçüm testleri sonucunda ıslak kumaşların daha yüksek fotokromik etki gösterdiği saptanmıştır (Billah, Christie ve Morgan, 2008b).

Samoladas ve diğer. (2008), çalışmalarında spiropiranın polistiren ve polikaprolaktan filmlerde fotokromik davranışlarını ve UV absorbantlar ve antioksidan bileşiklerin etkilerini incelemiştir. Fotokromik spiropiranı polistiren içine dağıtmış ve ince film şeklinde polikaprolakton (PCL) matrisler elde etmiştir. Elde edilen fotokromik filmler oda sıcaklığında, farklı periyotlarda ve belirli oranlarda bir UV soğurucu ve bir antioksidan bileşiği varlığında ultraviyole radyasyon (365 nm) ile aydınlatılmıştır. Polimer matrisinin polaritesinin fotokromik bileşiğin maksimum absorbansına neden olabileceği belirlenmiştir. Saf polimerlerin en yüksek pikleri PS’de 680 nm ve PCL’de 589 nm’de meydana gelmektedir. Renk giderme oranının polistiren ile kıyaslandığında polikaprolaktan durumunda daha hızlı olduğu belirlenmiştir. Bu durum PCL ve mercyaninenin karboksil ve hidroksil uç grupları arasında yer alan etkileşimler nedeniyle gerçekleşmektedir. UV absorbant ve antioksidan ilavesinin hemen hemen aynı hızlandırıcı etkiyi sağladığı ortaya çıkmıştır. Her iki bileşiğin polar gruplarının varlığı nedeniyle renk ve renk giderimi oranlarının daha hızlı olduğu belirlenmiştir.

Lee ve diğer. (2008), *in-situ* süspansiyon polimerizasyonunu kullanarak spirooksazin esaslı bir boyarmaddeyi poli(metil metaakrilat) ile hazırlamışlar ve oluşan mikrokürelerin fotokromik davranışlarını incelemiştir.

Ayrıca yapılan başka bir çalışma kapsamında; bazı bileşiklerden elde edilen ligandlar ile metal kompleksler sentezlenmiş ve sentezlenen tüm yapıların fotokromik özellikleri incelenmiştir. Ligandların ve metal komplekslerin UV ışık

altında belli zaman aralıklarında absorpsiyon ve dalga boyu değişimlerine bağlı olarak; metal komplekslerde UV absorptivite özellik görülürken, ligandlarda fotokromizm gözlemlenmiştir (Karadeniz, 2010).

Little ve Christie (2010) yapmış oldukları çalışmada, geleneksel UV ışık kaynağı ve renk ölçüm ekipmanları kullanarak fotokromik tekstillerin koloristik özelliklerini değerlendirmek için bir metodoloji optimizasyonu tanımlamışlardır. Sıcaklık, UV ışınlarına maruz kalma ve ölçüm arasındaki zaman aralığı gibi dikkatli bir şekilde kontrol gerektiren deney faktörleri belirlenmiş ve istatistiksel değerlendirme yapılmıştır (Little ve Christie, 2010a).

Bu çalışmanın devamı olarak daha önceden oluşturulmuş bir renk ölçüm yöntemi kullanılarak, tekstil materyali üzerine film baskıcılığı ile aktarılan beş ticari fotokromik boyarmaddelerin performans özellikleri değerlendirilmiştir. Boyalar pamuklu ve poliester kumaşlara uygulanmış ve kumaşların fotokromik özelliklerini etkileyen faktörler karşılaştırılmıştır (Little ve Christie, 2010b).

Little ve Christie 2011 yılında yapmış oldukları çalışmada; ticari fotokromik boyarmaddelerin film baskıcılığı ile applike edilen tekstil materyalinin teknik performansına etki eden faktörleri incelemişlerdir. Konvansiyonel boyalı ya da baskılı kumaşların yıkama haslıkları karşılaştırılmış, fotostabilite testi uygulanmıştır (Little ve Christie, 2011). Bu çalışmaların devamı olarak aynı grup fotokromik lifler üretmek için eriyecek lif çekim yöntemine göre üretilen polipropilen liflerine üretim aşamasında iki farklı ticari fotokromik boyar madde ilave etmişlerdir. Çalışmada ekstrüde edilmiş liflerin fotokromik özellikleri ve davranışları, baskı yöntemi ile elde edilen etkiler ile karşılaştırılmıştır (Little ve Christie, 2016).

Feczko ve diğer. (2011), spiroxazin boyarmaddesi içeren fotokromik yapılı poli(metil metaakrilat) ve etil selüloz nanokapsüllerini emülsiyon-solvent uzaklaştırma yöntemiyle hazırlamışlar ve bu nanokapsüllerin karakterizasyon çalışmalarını yapmışlardır. Spiroxazin içeren nanokapsülün UV radyasyona karşı rengini kaybetme özelliğinin spiroxazinin organik solventteki bir çözeltisiyle

karşılaştırıldığında çok daha yavaş olduğu sonucuna varmışlardır (Feczko ve diğer., 2011).

Atay (2012) yapmış olduğu tez çalışmasında, seramik alanda kullanılan ürünlere estetik özelliklerinin yanında fotokromik etkinin kazandırılmasını amaçlamıştır. Bu kapsamda hem organik hem de inorganik ticari fotokromik malzemeler kullanılmış ve uygun prosesler ile (kaplama, sol-jel senteziyle TiO_2 katkılama ve katı hal reaksiyonları gibi) fotokromik özelliğe sahip seramik yüzeyler ve yapılar elde edilmiştir. Bu yapıların ve yüzeylerin fotokromik etki özellikleri, renk değerleri, absorpsiyon ve reflektans spektrumları spektrofotometre ve flüoresans spektrometre cihazları kullanılarak belirlenmiştir.

Zhou ve diğer. (2013) yaptıkları çalışmalarında, fotokromik bileşikleri melamin formaldehit ile *in-situ* polimerizasyonu yöntemine göre hazırlamışlar ve bu kapsüllerin tekstil alanındaki potansiyel uygulama alanlarını incelemişlerdir. FTIR, parçacık boyutu ve dağılımı analizleri ve SEM analizi ile kapsüllerin özellikleri belirlenmiştir. UV-görünür spektrofotometresi yardımıyla dioktil ftalat (DOP) çözücüsündeki fotokromik bileşiklerin, kapsül içeren kumaşların kinetik ve yorulma dayanımı izlenmiştir. Sonuç olarak, elde edilen fotokromik materyalin mükemmel bir su, asit/alkali, sabunlanma, ışık ve yorulma direncine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Akçakoca ve diğer. (2012, 2013), spirooksazin esaslı fotokromik boyarmaddeleri solvent uzaklaştırma ve yağ/su emülsiyonu yöntemi ile kapsülleyerek tekstil materyallerine emdirme ve baskı yöntemlerine göre aktarmışlardır. Fotokromik boyarmadde içeren nanokapsül aktarılmış kumaşların UV koruma özellikleri incelenerek uygun UPF değerlerine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu kumaşların renk değişimlerinde yorulma etkisi de incelenmiştir (Akçakoca ve diğer., 2016).

Aldib (2015a) yapmış olduğu iki çalışmanın birinde fotokromik kumaşların ışık haslığını değerlendirebilmek için geleneksel yöntemlere göre daha doğru sonuçların

elde edildiği enstrümantal analize dayalı bir yöntem geliştirmiştir. Tekstil materyallerinin ışığa maruz kaldığı zaman ile kalmadığı zaman arasında renk ölçümü yapılan alanın renk farkının daha doğru sonuçlar vermesinin geleneksel görsel değerlendirme yerine daha yararlı olacağını belirtmektedir. Diğer çalışmasında ise, ticari fotokromik boya ları digital inkjet printing methodu ile poliester kumaşa uygulamış ve renk ölçümü ile kumaşların fotorenklenme derecelerini, yorulma dirençlerini, solma hızlarını ve depolama stabilitelerini değerlendirmiştir. İnkjet baskılı kumaşların ölçülen özellikleri aynı boya larla boyalı poliester kumaşların özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Baskılı kumaşlar daha yüksek solma oranı, daha düşük yorulma direnci göstermiştir. İnkjet baskı ile poliester kumaşa uygulanan fotokromik boya ların depolama stabiliteleri ise değişken bulunmuştur (Aldib, 2015b).

Mahltig ve diğer. (2015), yüksek bir fotobakterisidal etki ve yüksek ışık haslığı özellikleri elde etmek için farklı sol-jel bazlı kaplama ajanları kullanarak iki farklı boyayı tekstil malzemesine uygulamışlardır. ışığın dayanıklılığını ve fotobakterisidal etkinin yoğunluğunu artırmak için bu boya ların sol-jel kaplamalara dahil edildiği bildirilmiştir.

Yapılan başka bir araştırmada, kaplama yöntemi kullanılarak çift kabuklu poliüretan-kitosan fotokromik mikrokapsüller aktarılmış pamuklu kumaşlar elde edilmiştir. İşlem görmüş pamuklu kumaşların yüzey morfolojisi, pamuklu kumaşlar üzerinde çift kabuklu poliüretan-kitosan mikrokapsüllerin kompakt ve muntazam dağılımını ortaya çıkarmıştır. Sitrik asit (CA) ve çift kabuklu poliüretan-kitosan mikrokapsül (DSPCM) konsantrasyonu gibi kovalent bağları etkileyen faktörler incelenmiştir. % 9 sitrik asit konsantrasyonunun ve % 8 DSPCM konsantrasyonunun UV ve ışık ışığına izin verdiği görülmüştür (Fan, Zhang ve Wang, 2015).

Piyasada bulunan ve yapılan testler; fotokromik, floresan ya da fosforlu boya/boya ların veya bunların en az ikisinden oluşan karşımlarının yorulma testlerinde kullanılamamaktadır. Bu özellikteki maddelerin kromik sistemlerinin yapay ışıkla bozulması ve maruz kaldıkları ışığın ağarmaya neden olması nedeniyle

renk haslıkları hakkında yanlış bir sonuç verdiği düşünülmektedir. Vik ve Vikova (2016) yapmış oldukları bu buluşta; fotokromik, floresan ya da fosforlu boya/boyaların veya bunların en az ikisinden oluşan karışımlarının yorulma testi için yeni bir yöntem ve bu yöntemi uygulayabilmek için bir cihaz geliştirmişlerdir.

Periyasamy, Vikove ve Vik (2016) polipropilen multifilamentinin optik özelliklerine göre fotokromik pigmentin farklı konsantrasyonları ile farklı çekim oranları arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonrasında polipropilen fiberlerin optik özelliklerinde çekme oranına göre önemli bir değişiklik olduğu ortaya çıkmıştır. Çekme oranının artırılmasının renk verimi (K/S) değerini azalttığı açıkça gösterilmiştir.

Gelişmiş fotokromik özelliklere sahip yeni nesil ışığa duyarlı bir tekstil üretimi üzerine yapılan başka bir çalışmada naftopiranlar ile nanofotokromik malzeme üretilmiştir. Elde edilen nanofotokromik malzeme daha sonra gelişmiş baskı prosesleri ile pamuklu kumaşa uygulanmıştır. Elde edilen bütün hibrid nanomalzemelerde mükemmel renk değiştirme davranışı, hızlı renklenme ve hemen solma, iyi optik yoğunluk ve yüksek renk farkı elde edilmiştir (Pinto ve diğer., 2016).

Yapılan başka bir çalışmada, spirooksazin esaslı fotokromik bir boyarmadde etil selüloz polimeri kullanarak emülsiyon-solvent uzaklaştırma yöntemi ile kapsüllenmiştir. Hazırlanan bu nanokapsüllerin ortalama kapsül boyutları ve polidispersite indeksi gibi özelliklerinin üzerinde düşük frekansın ve yüksek yoğunluklu ultrasonik ışınlamanın etkisi incelenmiştir. 1,5 W/mL ve 60 saniyelik sonikasyon zamanında 10 mg boya ile hazırlanan spirooksazin nanokapsüllerinde en küçük ortalama büyüklük elde edilmiştir (Valh ve diğer., 2017).

Çay, Akçakoca ve Morsümbül (2017), mikrokapsülasyon yöntemlerinden püskürterek kurutma yöntemi ile fotokromik bir boyarmaddeyi kapsüllemişlerdir. Yapmış oldukları bu kapsülleme çalışmasında sistemin ekserji verimliliği baz alınmış ve sistemdeki kurutma havası sıcaklığının ve kütle akış oranındaki azalmanın ekserji tahribatı azalttığını ve sistemin ekserji verimliliğini artırdığını bulmuşlardır.

Kert ve Gorjanc (2017), pamuk, poliester/pamuk ve poliester kumaşlar üzerine pad-dry kürleme işlemi kullanarak ticari olarak piyasada bulunan mikrokapsüllenmiş fotokromik boyarmaddeleri aktarmışlardır. Kumaşların ışıkla renk değiştirme kabiliyetlerini gözlemlemişler ve yapay ışıkla bu değerin azaldığını belirtmişlerdir. Aynı zamanda kumaşların yıkama, kuru ve ıslak temizleme, sürtme ve ışığa karşı renk haslıklarını da değerlendirmişlerdir.

Spirooksazin esaslı fotokromik bir boyarmadde ile silika nanoparçacıklardan oluşan bir karışım ilk önce pamuklu kumaş üzerine uygulanmış ve daha sonra kumaş yüzeyi bir alkilsilan bileşiği ile kaplanmıştır. Kumaşların fotokromik etkisi, antibakteriyel aktivitesi, hidrofobik özellikleri, UV-bloklama aktivitesi incelenmiştir. Silika nanoparçacıklar eklenerek kaplanan kumaşların fotokromik performansının fotokromik boyarmaddeden daha yüksek olduğu, uygun antibakteriyel özellik ve UV-bloke edici aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Ayazi-Yazdi ve diğer., 2017).

Yapılan başka bir çalışmada, dijital inkjet baskı kullanılarak basılan ve UV-led ışıkla kürlenmiş ticari bir fotokromik boya esaslı bir UV algılamalı akıllı tekstil üretimi araştırılmıştır. Tekstil UV sensörün üretim prosesi, maksimum gelişmiş renk yoğunluğu, renklenme reaksiyon oranları, tersine çevrilmesi ve kumaş üzerine baskının polimer çapraz bağlanma derecesi karakterize ve optimize edilmiştir. Yüksek taşıyıcı bant hızının ve düşük lamba yoğunluğunun daha sert kürleme koşullarına kıyasla, daha hızlı renk değiştirmeye izin verdiği ve düşük polimer çağraz bağlanma derecesine rağmen yıkamadan sonra yüksek renk verimleri elde edildiği bulunmuştur (Seipel ve diğer., 2017).

Aynı araştırma grubunun yapmış olduğu bir başka çalışmada; naftopiran ve siporoksazin esaslı iki farklı ticari fotokromik boya inkjet baskı ve UV-Led kürleme ile poliester kumaş üzerine uygulanmıştır. Fotokromik tekstillerin renk davranışı, aşınmaya ve yıkamaya karşı haslıkları ve tuşeleri sırasıyla spektrofotometre, taramalı elektron mikroskopu ve Kawabata değerlendirme sistemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Yıkama sonrası renk performansında azalma olmasına rağmen,

inkjet baskının etkili olduğu ve tekstil yapısını hemen hemen hiç etkilemediği görölmüşür (Seipel ve diğer., 2019).

Yapılan başka bir çalışmada, bir fotokromik renklendirici ile renklendirilmiş pamuklu kumaşın renk özellikleri üzerine binder tipinin etkisi araştırılmışır. Bunun için farklı konsantrasyonlardaki 7 farklı binder tipinin pamuklu kumaşın renk verimi, yıkama haslığı ve bazı konfor özellikleri üzerinde etkisi incelenmiştir. En yüksek renk veriminin %5 binder konsantrasyonunda elde edildiği bulunmuştur. Minimum renk değeri, tüm bağlayıcı türlerinde % 2,5 bağlayıcı konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Tüm durumlarda, yıkama haslığının binder konsantrasyonunun artmasıyla iyileştiği ortaya çıkmıştır. Ayrıca, bağlayıcı konsantrasyonunun artmasıyla eğilme uzunluğunun arttığı, hava geçirgenliği ve emiciliğin azaldığı belirtilmiştir (Jalan ve Butola, 2018).

Naftopiran ve spironaftoksazin sınıfından iki fotokromik plastisol mürekkep, naylon ve poliester kumaşlara baskı tekniği kullanılarak uygulanmıştır. Baskılı kumaşların renk değıştirme davranışları tungsten, floresan, UV ve güneş ışığına maruz kaldıktan sonra Hunter Lab Renk Spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir. Beş solma döngüsünden sonra renk değışimleri ve renk dayanımları üzerinde önemli bir etki görölmemiştir (Ghosh, Hall ve Joshi, 2018).

Yapılan başka bir çalışmada elektro eğirme yöntemi ile fotokromik özellikli nanolifli tekstil yüzeyleri oluşturulmuş ve bu yüzeylerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır (Özdemir, 2018).

Abate ve diğer. (2019), scCO₂ boyama tekniğini kullanarak spirooksazin ve naftopiran boya sınıflarından iki önemli ticari fotokromik boyarmaddeyi poliester kumaşa uygulamışlardır. scCO₂ ile boyanmış fotokromik kumaşların özellikleri, aynı boyaların polar olmayan bir çözücü (hekzan) içindeki özellikleri ile karşılaştırılmışır. Her iki durumda da UV ışığına maruz kalındığında belirgin geri dönüşümlü renk değışim özellikleri elde etmişlerdir. Boyanmış poliester kumaşın,

çözelti içindeki renk mukavemeti benzer iken, hız kinetiği açısından zıt fotokromik davranış sergilediği gözlemlenmiştir.

Periyasamy ve diğer. (2019), fotokromik uygulamalara getirdiği yeni bir yaklaşım ile fotokromik bir pigmenti melt-spinning ile polipropilen liflerine eklenmiş ve fotokromik polipropilen multiflamentleri üretilmiştir. Daha sonra, filamentlere farklı çekme oranları uygulanmıştır. Fotokromik etkinin en yüksek boya konsantrasyonunun yanı sıra, en düşük çekme oranı ile de maksimum olduğu bulunmuştur. Yapılan bu çalışmada ayrıca çekme oranının filamentlerin optik ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Peng ve diğer. (2019), spirooksazin esaslı iki fotokromik boyarmadde sentezlemiş ve bu iki boyarmaddeyi kullanarak pamuklu kumaşı ultrasonik ısınlama ile boyamışlardır. Elde ettikleri spiroksazin B'nin daha mükemmel fotokromik özelliklere, daha iyi solma süresine ve yorulma direncine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Polietilen ve polipropilenden üretilen liflere eklenen ticari bir fotokromik boyanın konsantrasyonunun mekanik özelliklere etkisi araştırılmıştır. Elyaf üretiminin ekstrüzyon aşamasında, polimere farklı konsantrasyonlarda ticari fotokromik boya ilave edilmiştir. Yapılan faktoriyel deney tasarımı ve kullanılan uygun istatistiksel yöntemlerde, mekanik özellikleri etkileyen en önemli parametrenin polimer tipi olduğu belirlenmiştir. Boya konsantrasyonunun mekanik özellikler üzerinde daha az önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Boyama konsantrasyonunun polipropilen liflerinin sağlamlığı ve modülü üzerinde olumsuz bir etkiye sahip iken polietilen liflerin sağlamlığı ve modülü üzerinde olumlu bir etkisi olduğu bulunmuştur (Younes, Ward, Christie ve Vettese, 2019).

Bao ve diğ er. (2019), yapmış oldukları çalışmada fotokromik bir bileşik sentezlemişler ve sentezledikleri bu bileşiğı pamuklu kumaşa uygulamışlardır. Elde ettikleri fotokromik etkiye sahip pamuklu kumaşta UV ışıma altında hızlı bir renk değışiminin gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir.

Bu tez çalışmasında fotokromik boyarmaddelerin taklitçiliğın önlenmesinde kullanımı araştırılmıştır. Dokuma kumaşların kenar dokumalarında firma isminin veya logosunun boyanmış ipliklerle dokunması yoluyla veya ramöz makinasında son kurutma öncesi direk baskı yoluyla aktarılması hedeflenmiştir.



BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE YÖNTEM

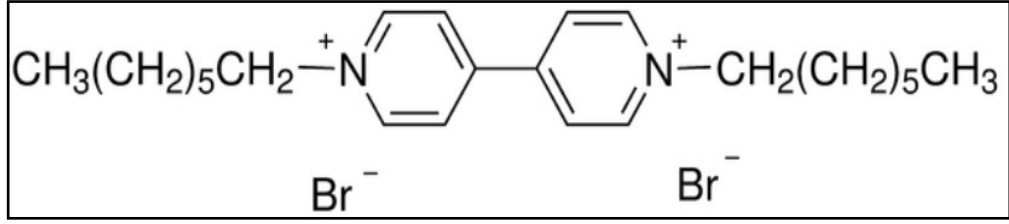
Tez çalışmasında fotokromik boyarmaddelerin taklitçiliğin önlenmesinde kullanımı araştırılmıştır. Dokuma kumaşların kenar dokumalarında firma isminin veya logosunun boyanmış ipliklerle dokunması yoluyla veya ramöz makinasında son kurutma öncesi direk baskı yoluyla aktarılması hedeflenmiştir. Bu amaçla öncelikle fotokromik özellikte çeşitli boyarmaddeler farklı polimerler kullanılarak kapsül teknolojisiyle mikrokapsül formuna getirilmiştir. Kapsül oluşumunda çeşitli parametrelerin etkisini incelemek amacıyla formülasyon denemeleri gerçekleştirilmiş ve oluşturulan mikrokapsüllerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Daha sonra farklı tekstil formlarında (iplik ve dokuma kumaş) üretilen ürünlere kapsüllenmiş fotokromik boyarmaddeler ile tez kapsamında satın alınan ticari fotokromik boyarmaddelerin çeşitli yöntemlerle aktarılması gerçekleştirilmiş, renk dönüşüm etkinlikleri incelenmiştir ve üretilen mikrokapsüllerin etkinlikleri ticari fotokromik boyarmaddelerin etkinlikleri ile karşılaştırılmıştır. Bu bölümde; kullanılan tüm malzemeler, kapsülasyon yöntemleri, karakterizasyon çalışmaları ve tekstil materyaline aplikasyon yöntemleri hakkında detaylı bilgiler verilmiştir.

2.1 Materyal

2.1.1 Kullanılan Fotokromik Boyarmaddeler

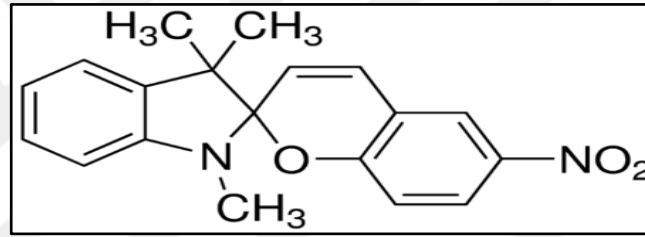
Tez çalışmasında kullanılan fotokromik özellikteki boyarmaddeler aşağıda belirtilmektedir.

1,1'-Diheptyl-4,4'-bipyridinium dibromide; basit formülü $C_{24}H_{38}Br_2N_2$ olan ve yapı formülü Şekil 2.1'deki gibi görülen, analitik saflıktaki (≥ 97) bu katı ve sarı renkli boyarmadde Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Moleküler ağırlığı 514,38 g/mol ve erime noktası $285^\circ C$ olan bu boyarmadde tez içerisinde bundan sonraki bölümlerde 1. FBM olarak adlandırılmıştır.



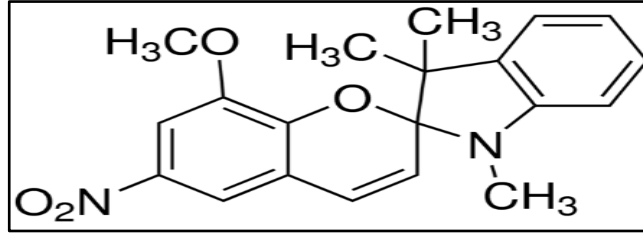
Şekil 2.1 1,1'-Diheptyl-4,4'-bipyridinium dibromide (Sigma Aldrich, 2012)

1',3'-Dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole]; moleküler ağırlığı 322,36 g/mol, erime noktası 179-180°C olan, analitik saflıktaki (≥ 98) ve koyu yeşil renkteki bu boyarmadde Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Basit formülü $C_{19}H_{18}N_2O_3$ olan boyarmaddenin yapı formülü Şekil 2.2'de görülmektedir. Tez içerisindeki bölümlerde 2. FBM olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 2.2 1',3'-Dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro [2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] (Sigma Aldrich, 2012)

1',3'-Dihydro-8-methoxy-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole]; basit formülü $C_{20}H_{20}N_2O_4$ olan ve yapı formülü Şekil 2.3'teki gibi görülen, analitik saflıktaki (≥ 97) bu toprak rengine sahip boyarmadde Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Moleküler ağırlığı 352,38 g/mol ve erime noktası 159-162°C olan boyarmadde tez içerisinde bundan sonraki bölümlerde 3. FBM olarak adlandırılmıştır.



Şekil 2.3 1',3'-Dihydro-8-methoxy-1',3',3'-trimethyl-6 nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole]
(Sigma Aldrich, 2012)

Aynı zamanda; violet, mavi ve turuncu renkli 3 farklı ticari fotokromik boyarmadde renk etkinliklerinin kıyaslaması için Nanorenk A.Ş. firmasından temin edilmiş ve tez çalışmasında kullanılmıştır.

2.1.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Mikrokapsülasyon çalışmaları sırasında kabuk materyali olarak etil selüloz ve melamin-üre-formaldehit kullanılmıştır. Bunlarla birlikte kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Mikrokapsülasyon çalışmaları sırasında kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal maddenin adı	Kimyasal maddenin tedarik edildiği firma
Etil selüloz (22 cP)	Sigma-Aldrich
Melamin	Sigma-Aldrich
Üre	Sigma-Aldrich
Formaldehit	Sigma-Aldrich
Etil asetat	Merck
Tween 20	Merck
Koloroform	Riedel-de-Haën
Sitrik asit	Riedel-de-Haën
Sodyum hidroksit	Merck

Kapsüllenmiş fotokromik boyarmaddelerin ve ticari fotokromik boyarmaddelerin ipliklere boyama yöntemine göre aktarılmasında; kostik, peroksit gibi maddelerin

yanında kompleks yapıcı madde (Securon DC, Pulcra Kimya), az köpüren multifonksiyonel yardımcı madde (Sera®Gal C-RFX, DyStar), fiksator (Lava®Con LDA P, DyStar) ve yıkama yardımcı maddesi (Lava®Fast S, DyStar) kullanılmıştır.

Ayrıca baskı yöntemine göre aplikasyonda 1 kg baskı patı içerisinde; 120 g binder (Helizarin Binder ET, BASF), 8 g kıvamlaştırıcı (Pigmacolor Pigmapol PFN, Kemiteks), 0,5 g köpük kesici (Sera Foam M-EO, Dystar), 10 g fiksator (Helizarin Fixing Agent LF, BASF), 16 g amonyak, 4 g çapraz bağlayıcı (Luprintol AB-401, BASF) ve yeterli miktarda su bulunan baskı patı reçetesi kullanılmıştır.

2.1.3 Kullanılan Cihazlar

Tez çalışmaları sırasında kullanılan tüm cihazlar Tablo 2.2’de belirtilmektedir.

Tablo 2.2 Kullanılan cihazlar

Cihaz adı	Cinsi / Menşei
Yüksek devirli karıştırıcı	Silverson L5M / Massachusetts, ABD
Manyetik karıştırıcı	ISOLAB / Wertheim, Almanya
Su banyosu	Memmert / Schwabach, Almanya
Hassas terazi	Ohaus / Nänikon, İsviçre
Santrifüj	Elektro-mag / İstanbul, Türkiye
Ramöz	Laborteks / İstanbul, Türkiye
Baskı makinası	Ataç / İstanbul, Türkiye
Numune dokuma makinası	Picanol GamMax / Belçika
Etüv	Nüve / Ankara, Türkiye
pH metre	WTW / Weilheim, Almanya
Yıkama haslığı test cihazı	SDL Atlas / Stockport, İngiltere
Sürtme haslığı test cihazı	James Heal / Halifax, İngiltere
FTIR spektrofotometre	Shimadzu / Kyoto, Japonya
UV/Vis spektrofotometre	Shimadzu / Kyoto, Japonya
X-ışını difraktometresi	Rigaku / Tokyo, Japonya
Diferansiyel tarama kalorimetresi	Perkin Elmer / Massachusetts, ABD

Tablo 2.2 devamı

Cihaz adı	Cinsi / Menşei
Termogravimetre	Shimadzu / Kyoto, Japonya
Elektron tarama mikroskobu	FEI Quanta250 FEG / Oregon, ABD
Elektron tarama mikroskobu	Carl Zeiss 300VP / Jena, Almanya
Parçacık boyut analizörü	Horiba Partica / Kyoto, Japonya
Portatif spektrofotometre	ColorLite SPH860 / Katlenburg-Lindau, Almanya
Işık kabini	Verivide CAC 150 / Hertogenbosch, Hollanda
Kalınlık ölçer test cihazı	James Heal RxB Cloth Thickness Tester / UK
Hava geçirgenlik test cihazı	Textest FX 3300 / İsviçre
Çok amaçlı mukavemet ölçer test cihazı	Instron 4411 / ABD

2.1.4 Kullanılan Tekstil Materyalleri

Tez kapsamında fotokromik boyarmadde içeren mikrokapsüller ve ticari fotokromik boyarmaddeler baskı patı aracılığıyla baskı yöntemine göre %100 pamuklu dokuma kumaşa uygulanmıştır. Çalışmada kullanılan dokuma mamul kumaşın özellikleri Tablo 2.3'te gösterilmektedir.

Tablo 2.3 Fotokromik malzemelerin baskı yöntemine göre aktarılmasında kullanılan kumaşın özellikleri

Kumaş cinsi	%100 pamuklu kumaş	
Dokuma tipi	1x1 bezayağı	
İplik numarası (Ne)	Çözü	60
	Atkı	60
Sıklık (tel/cm)	Çözü	62
	Atkı	42
Gramaj (g/m²)	107	

Ayrıca, uygun çalışma şartlarında üretilen mikrokapsüllerin ve ticari fotokromik boyarmaddelerin iplik formundaki tekstil materyaline aktarımı konvansiyonel çekirme yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla %100 pamuk ipliği kullanılmıştır. Kullanılan ipliğin özellikleri Tablo 2.4’te verilmiştir.

Tablo 2.4 Fotokromik malzemelerin çekirme yöntemine göre aktarılmasında kullanılan ipliğin özellikleri

İplik Numarası	90/1 Ne
Mukavemet (RKM)	20,72
Uzama (%)	4,64
Düzgünsüzlük (%)	11,63
Kütledeki Değişim Katsayısı (%)	14,66
Tüylülük	2,43

2.2 Yöntem

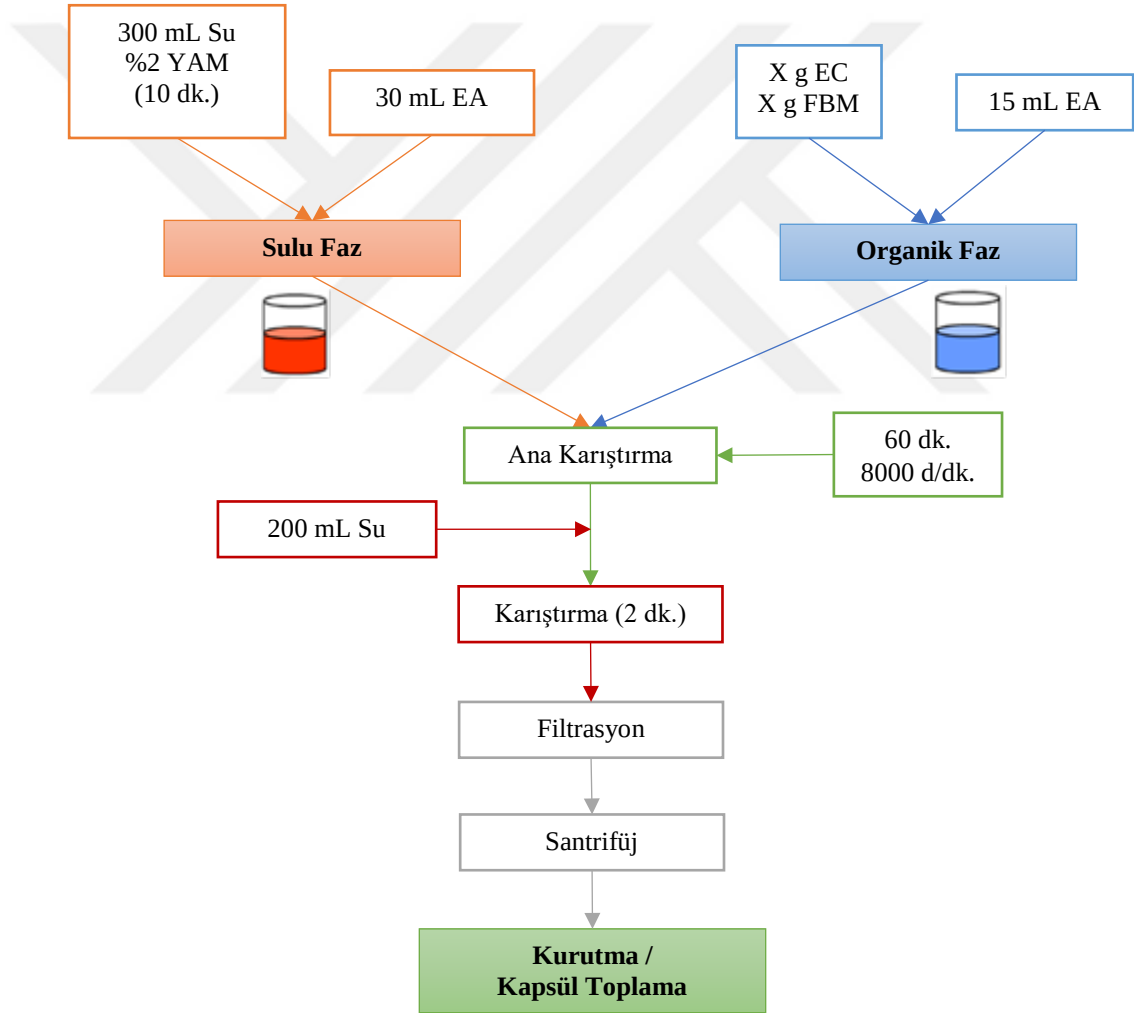
Tez kapsamında öncelikle koaservasyon ve *in-situ* polimerizasyonu yöntemlerine göre mikrokapsül üretimi hedeflenmiştir. Daha sonra elde edilen bu kapsüller ve ticari fotokromik boyarmaddeler belirlenen tekstil materyallerine uygun yöntemlere göre aktarılmıştır. Ayrıca, üretilen mikrokapsüller ve aktarma sonrası tekstil materyalleri üzerinde karakterizasyon ve etkinlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2.2.1 Mikrokapsül Üretimi

2.2.1.1 Koaservasyon Yöntemi

Bu yöntemde etil selüloz polimeri kabuk materyali olarak kullanılmıştır. Viskozitesi 22 cP olan etil selüloz (EC) polimeri, fotokromik boyarmaddelerle (FBM) farklı oranlarda kullanılarak formülasyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.4’te, uygulanan koaservasyon yöntemi sırasında izlenen adımlar şematize edilmektedir. Bu yöntemde öncelikle etil selüloz ve fotokromik boyarmadde uygun bir çözügen içerisinde (etil asetat-EA) homojen hale gelinceye kadar manyetik

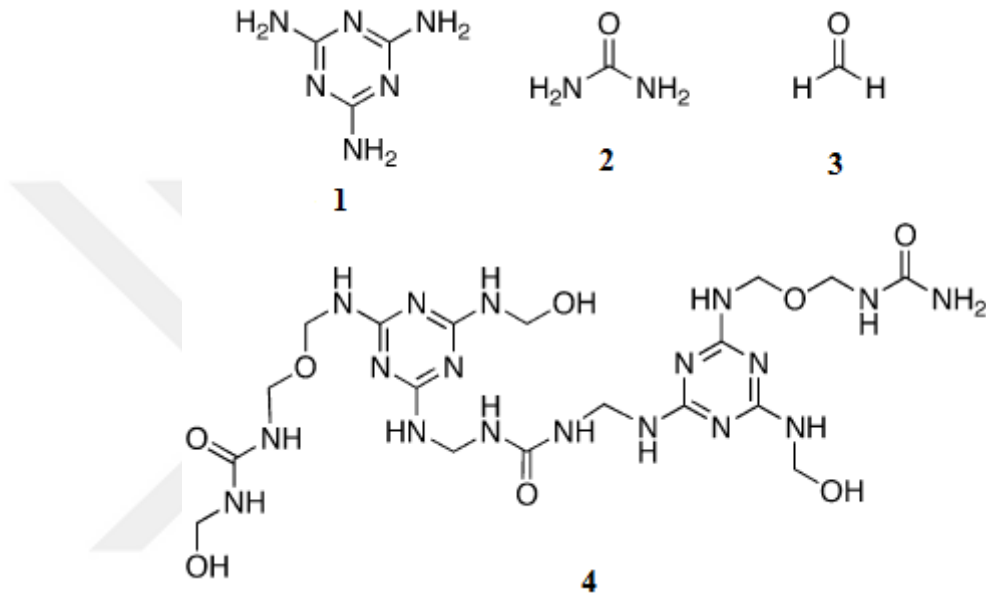
karıştırıcıda karıştırılarak organik faz oluşturulmuştur. Daha sonra etil asetat, yüzey aktif madde (YAM) ve su karışımından oluşan sulu faz içerisine, homojen organik faz hassas bir şekilde ilave edilmiştir. San-Tez projesi (0547.STZ.2013-2, 2013) kapsamında belirlenen 8000 d/dk. karıştırma hızı ve 60 dk. karıştırma süresi ile yüksek devirli karıştırıcıda emülsiyon haline gelinceye kadar karıştırılmış ve bu karışıma su eklenmesi ile kapsül duvarının katılaştırılması sağlanmıştır. En son olarak oluşan bu homojen sulu karışımındaki büyük parçaları elimine etmek için filtre kağıdı ile süzme işlemi gerçekleştirilmiş, kalan çözelti santrifüjlenmiş ve elde edilen kapsüller oda şartlarında kurutulmuştur (Türkoğlu, 2013).



Şekil 2.4 Fotokromik boyarmaddelerin koaservasyon yöntemi ile kapsüllenmesine ait akış şeması

2.2.1.2 In-Situ Polimerizasyonu Yöntemi

In-situ polimerizasyonu yönteminde ilk olarak melamin, üre ve formaldehit monomerleri ile pH 8'in üstünde bir pH'da çalışılarak ön polimer oluşturulmuştur. Ön polimer oluşturma sürecinde formaldehitin çözelti içerisinde tükenmesi esas alınmıştır. Oluşması muhtemel yapıdan bir örnek Şekil 2.5'te gösterilmektedir.

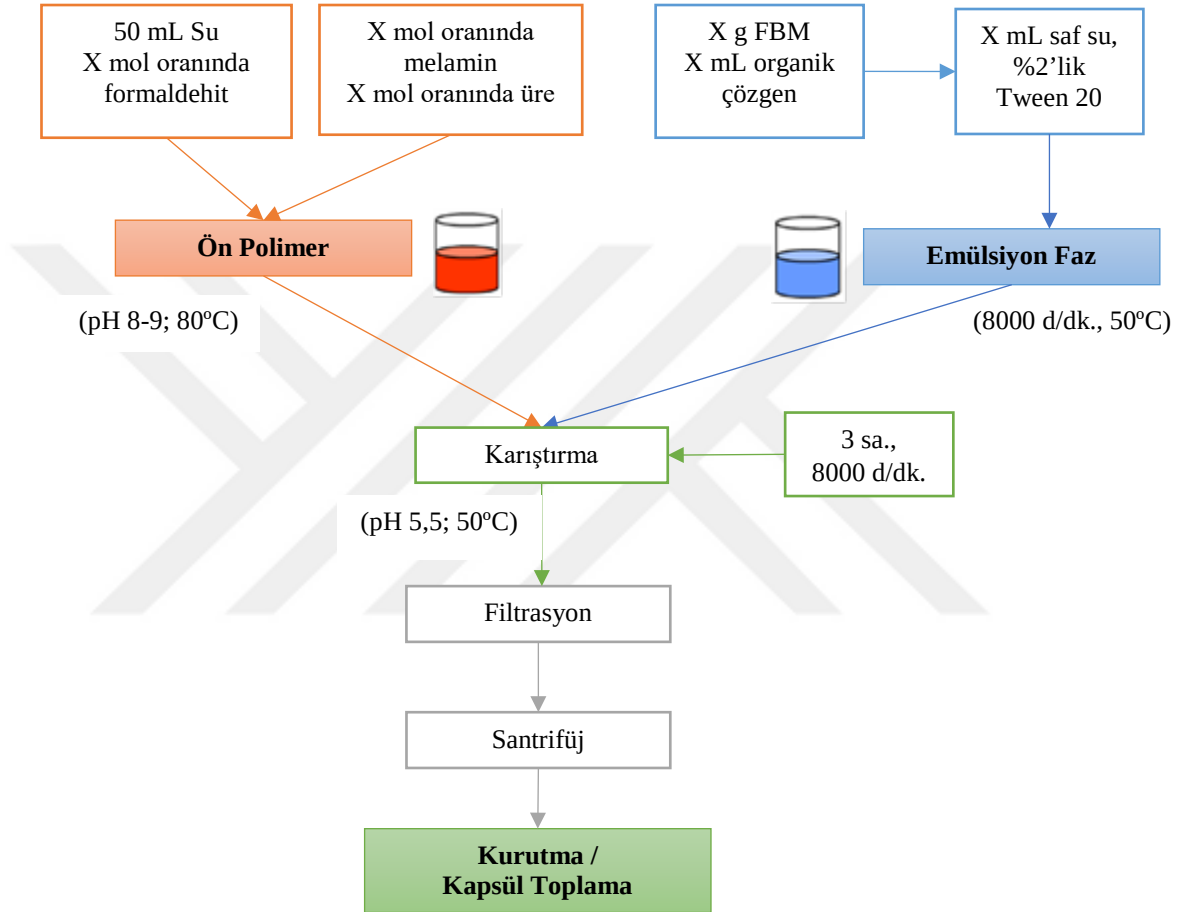


Şekil 2.5 (1): Melamin, (2): Üre (2), (3): Formaldehit; (4): Melamin, üre ve formaldehit reaksiyonu sonucu oluşan muhtemel yapı (Benita, 1996)

Melamin, üre ve formaldehitten 2/2/3 mol oranlarında hazırlanan ön polimer için; 50 mL saf su içerisine ilk önce formaldehit ilave edilmiş ve pH 8-9 arasına ayarlanmıştır. Ön polimerin oluşturulduğu sistemde su banyosunun sıcaklığı 80°C'ye çıkartılmış, ardından melamin ve üre eklenerek homojen bir çözelti oluşuncaya kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir. Su banyosunun sıcaklığı 50°C'ye getirilerek ortamın pH'ı sitrik asit ile 5,5 olarak ayarlanmıştır.

1,25 mL organik çözügede 0,1 gr fotokromik boyarmadde çözündürülmüş, ardından %2'lik Tween 20 yüzey aktif maddesi içeren 25 mL saf suyun içerisine ilave edilerek emülsiyon oluşturulmuştur. Yaklaşık 50°C'deki su banyosunun içine yerleştirilen emülsiyon çözeltisi 8000 d/dk. karıştırma hızı ile karıştırılmaya

başlanmış ve hazırlanmış olan ön polimer enjektör yardımı ile emülsiyon fazına dozajlanarak eklenmiştir. Yaklaşık 3 saat süren karıştırma işleminden sonra oluşan çözelti filtre kağıdından süzölmüş, daha sonra santriföjlenerek mikrokapsüller toplanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur (Erkan, 2008). *In-situ* polimerizasyonu yöntemine göre kapsül üretimi akış şeması Şekil 2.6’da şematize edilmiştir.



Şekil 2.6 *In-situ* polimerizasyonu yöntemine göre kapsül üretimi akış şeması

Bu yöntemlere göre oluşturulan formülasyon denemelerini içeren liste aşağıdaki Tablo 2.5’te verilmiştir.

Tablo 2.5 Koaservasyon ve *in-situ* polimerizasyonu yöntemlerine göre oluşturulan formülasyonlar

Formülasyon kodu	FBM tipi	FBM:EC miktarı	EA miktarı	Tween 20	M:U:F oranı	Karıştırıcı hızı (rpm)
F1	1. FBM	0,1:1 g	7 mL	% 2	-	8000
F2	1. FBM	1:1 g	7 mL	% 2	-	8000

Tablo 2.5 devamı

Formülasyon kodu	FBM tipi	FBM:EC miktarı	EA miktarı	Tween 20	M:U:F oranı	Karıştırıcı hızı (rpm)
F3	1. FBM	1:1 g	15 mL	% 2	-	8000
F4	2. FBM	1:1 g	15 mL	% 2	-	8000
F5	2. FBM	1:2 g	15 mL	% 2	-	8000
F6	3. FBM	1:1 g	15 mL	% 2	-	8000
F7	3. FBM	1:2 g	15 mL	% 2	-	8000
F8	2. FBM	0,5 g	7 mL	% 2	2:2:3	8000
F9	3. FBM	0,5 g	7 mL	% 2	2:2:3	8000

2.2.2 Ürünlerin Tekstil Materyallerine Aktarımı

Fotokromik boyarmadde içeren mikrokapsüller ile hazır ticari fotokromik boyarmaddelerin tekstil materyallerine aktarılması iki yönetime göre gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.1 Baskı Yöntemi İle Kumaşa Aktarma Çalışmaları

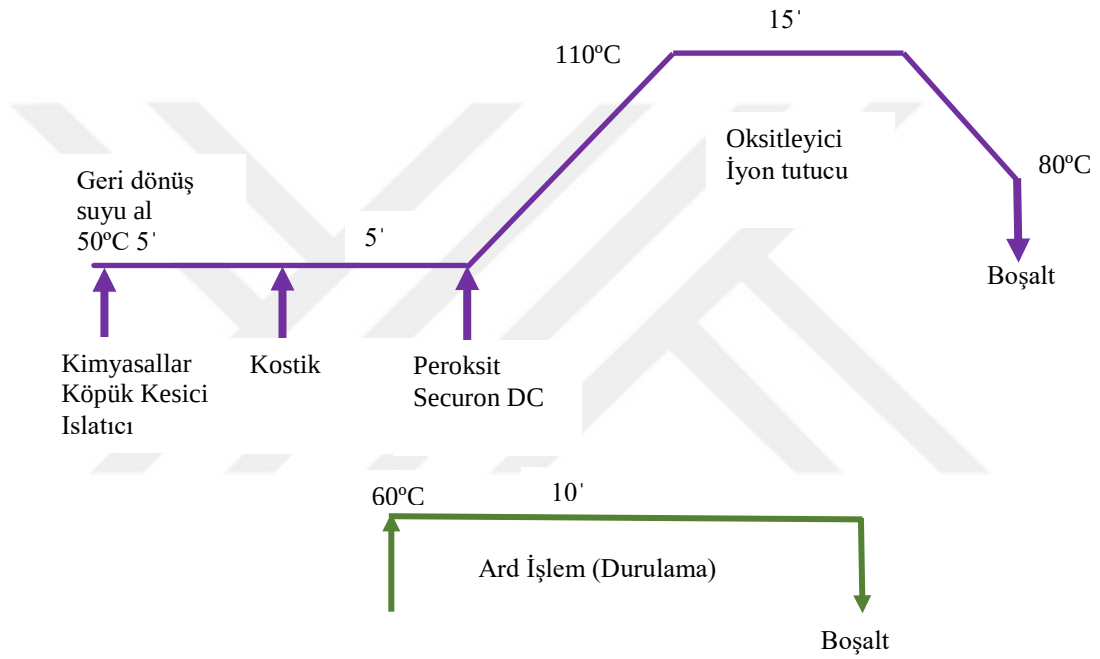
Bu yöntemde pigment baskıcılığında uygulandığı gibi, tüm ürünler % 100 pamuklu dokuma kumaşa baskı makinasında Batı Basma A.Ş.'den temin edilen ve içeriği Bölüm 2.1.2'de belirtilen baskı patı kullanılarak aktarılmıştır. Kumaşa uygulanma oranları ise Tablo 2.6'da gösterilmektedir. Kumaşlar etüvde 100°C'de 10 dk. kurutulmuş ardından ramözde 130°C'de 5 dk. fikse edilmiştir.

Tablo 2.6 Kumaşa uygulanma oranları

Ürün Adı	FBM:Baskı Patı Uygulama Oranı (%)
Violet renkli ticari FBM	2:98
Mavi renkli ticari FBM	2:98
Turuncu renkli ticari FBM	2:98
1. FBM içeren mikrokapsüller	2:98
2. FBM içeren mikrokapsüller	2:98
3. FBM içeren mikrokapsüller	2:98

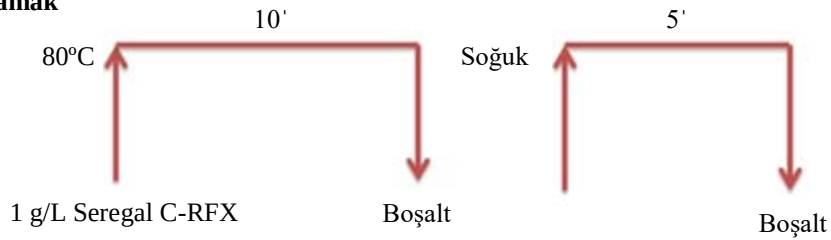
2.2.2.2 Çektirme Yöntemine Göre Boyama İle İpliklere Aktarma Çalışmaları

Üretilen mikrokapsüllerin ve ticari fotokromik boyarmaddelerin iplik formundaki tekstil materyaline aktarımı konvansiyonel çektirme yöntemine göre San-Tez projesi (0547.STZ.2013-2, 2013) kapsamında Söktaş Dokuma İşletmeleri San. ve Tic. A.Ş.’de işletme koşullarında gerçekleştirilmiştir. İplikler, bobin boyama prosesinden önce ön işleme tabi tutulmuştur. Yapılan ön işleme ait proses Şekil 2.7’de şematize edilmiştir.

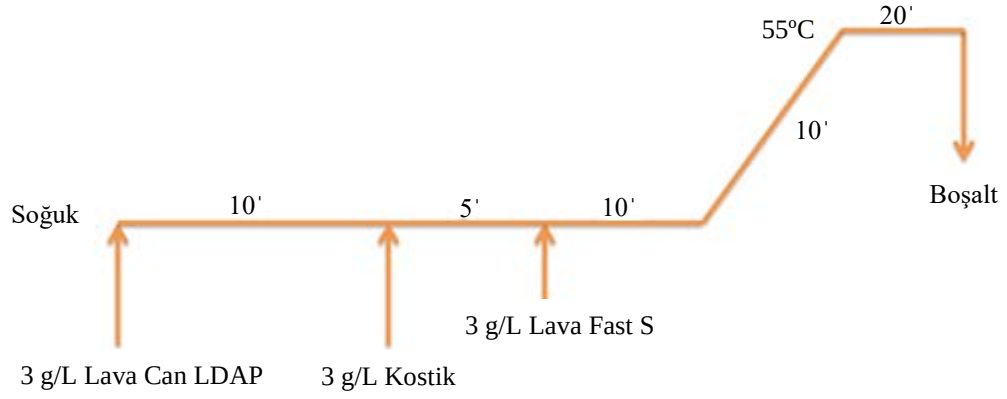


Ön işleme tabi tutulan ipliklere aplikasyon için uygulanan bobin boyama grafikleri ve işlem basamakları Şekil 2.8’de verilmektedir.

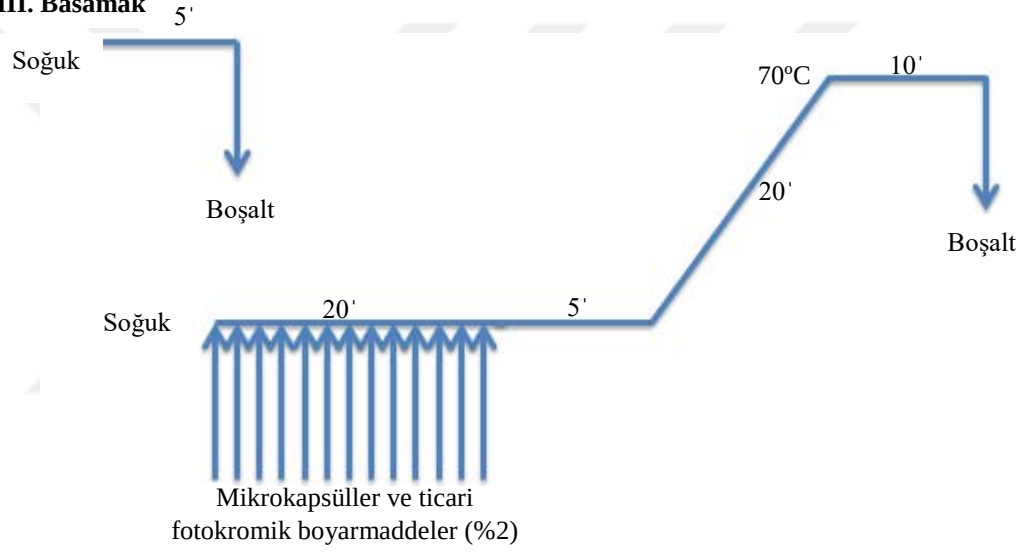
I. Basamak



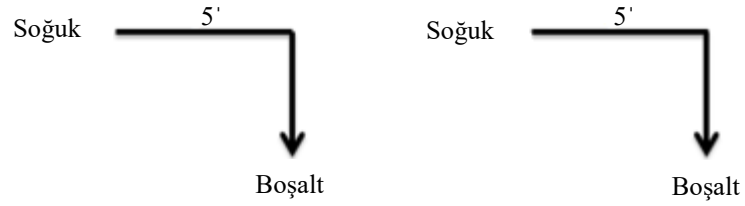
II. Basamak



III. Basamak



IV. Basamak



Şekil 2.8 Bobin boyama grafikleri ve işlem adımları

Kurutma ve fiksaj işlemlerinin ardından aktarım işlemleri tamamlanmış iplikler ile numune dokuma makinasında dokuma çalışmaları yürütülmüştür. Dokuma işlemleri Söktaş Dokuma İşletmeleri San. ve Tic. A.Ş.'de San-Tez projesi

kapsamında (0547.STZ.2013-2, 2013) Picanol Gammax marka dokuma makinasında gerçekleştirilmiştir. Dokuma çalışmasına ait parametreler Tablo 2.7’de belirtilmiştir.

Tablo 2.7 Dokuma parametreleri

Tel Adedi	8510
Tarak Numarası	24/cm
Tarak Uç/Diş	2
Tarak Eni (cm)	177,29
Levent Eni (cm)	177,29
Ham Kumaş Eni	170,2
Atkı/cm	30
Çözü/cm	50

2.2.3 Test ve Analizler

Çalışmanın bu bölümünde fotokromik boyarmaddeler, monomerler, polimerler ve elde edilen mikrokapsüller üzerinde karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş olup mikrokapsül ve ticari fotokromik boyarmadde aktarılmış tekstil materyalleri üzerindeki boyarmaddelerin etkinlikleri ise farklı ışık kaynakları altındaki renk değişimleri, renk değerleri, yorulma dayanımı, yıkama ve sürtme haslıkları, kumaş kalınlık, hava geçirgenliği, kopma ve yırtılma mukavemeti testleriyle incelenmiştir.

2.2.3.1 FTIR (Fouier Transform Kızılötesi Spektroskopisi) Analizi

FTIR analizi; tez kapsamında üretilen mikrokapsüllerin içerisindeki maddelerin bağ karakterizasyonunun kızılötesi spektrumunun değişimi yardımıyla belirlenmesinde kullanılmış ve aynı zamanda fotokromik boyarmaddeler, monomerler ve polimerler üzerinde uygulanarak mikrokapsüller ile birlikte analiz edilmiştir. Bu amaçla tüm numuneler potasyum bromür (KBr) bileşiği ile homojen olarak karıştırılarak basınç altında sıkıştırılmıştır. FTIR spektrumları $650-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında Shimadzu cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Sonrasında mikrokapsüllere ait ölçülen spektrum değerleri, fotokromik boyarmaddelerin ve polimerlerin spektrum değerleri ile karşılaştırılarak kimyasal yapı incelemesi yapılmış ve FBM’lerin mikrokapsüllere entegrasyonu değerlendirilmiştir.

2.2.3.2 XRD (X-Işını Difraktometresi) Analizi

Fotokromik boyarmaddelerin, polimerlerin ve elde edilen mikrokapsüllerin üzerine 2 θ açısı ile 4°C/dk hızla gönderilen X ışını kristal ve amorf yapıların belirlenmesinde kullanılmıştır. Aynı zamanda kristalizasyon derecelerinin belirlenmiş olduğu bu analiz bakır ışın kaynağına ve grafit monokromatöre sahip Rigaku D/Max-2200 marka cihazda yapılmış olup ölçüm aralığı 3-90°C olarak alınmıştır.

2.2.3.3 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) Analizi

Erime noktasındaki enerji absorpsiyonuna göre; sıcaklık etkisi ile maddede gerçekleşen kimyasal ve fiziksel hal değişimlerinin tespit edilebilmesi amacıyla bu analiz yapılmıştır. Aynı zamanda, kapsüllemenin başarılı olup olmadığının tayininde kullanılmıştır. Bu analiz için tüm ürünler 10⁻⁴ hassasiyetle alüminyum örnek kabında yaklaşık 4 mg kadar tartılmış, kapak basınç yardımıyla kapatılmış ve sıkıştırılmıştır. Perkin Elmer marka Pyris Diamond model cihazda alüminyum referans kullanılarak 10°C/dk. ısı artışı ile 100°C'den 350°C'ye kadar çıkılmış, ardından 10°C/dk. ısı azaltılması sağlanarak 50°C'ye kadar soğutulmuş ve 50 mL/dk. azot gazı akış hızında termal analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Karışım termogramları ile fotokromik boyarmaddeler ve polimerlere ait termogramlar karşılaştırılarak yapıların termal özellikleri karakterize edilmiştir.

2.2.3.4 Fotokromik Boyarmaddelerin UV Spektrumu

Fotokromik boyarmaddelerin maksimum absorpsiyon gösterdiği dalga boyu (λ_{max}) değerini saptamak amacıyla UV/Vis spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Boyarmaddelerin etanol ile çözeltileri hazırlanmış ve daha sonra hazırlanan bu çözeltilerden 0,01 Molar (M) konsantrasyonda alınarak kör çözeltiliye karşı dalga boyu 190-800 nm arasında değişen spektrumları ölçülmüştür.

2.2.3.5 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

Numunelerin yüzey düzgünlüğü, partikül homojenliği, boyut dağılımı değişimi gibi morfolojik özelliklerinin incelenmesi ve partikül büyüklüğünün belirlenebilmesi için FEI Quanta FEG ve Carl Zeiss 300VP marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak görüntüleme çalışmaları yapılmıştır. Görüntüleme çalışmaları öncesinde örneklerle iletkenlik kazandırmak için özel bir kaplama cihazında 2 dakika süre ile altın kaplama işlemi uygulanmıştır.

2.2.3.6 Partikül Boyut (Büyüklüğü ve Dağılımı) Analizi

Mikrokapsüllerin partikül büyüklük ve boyut dağılımını ölçmek amacıyla kullanılmıştır. Horiba Partica LA 950-V2 Partikül Boyut Analizörü kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışmada, emülsiyon halindeki çözeltiden bir miktar tek kullanımlık ölçüm küvetine alınarak parçacıklar içerisinden ışık geçirilmesi sağlanıp ölçüm yapılmaktadır.

2.2.3.7 Renk Değerlerinin Ölçülmesi ve Renk Değişimlerinin Görsel Değerlendirilmesi

Tez kapsamında elde edilen mikrokapsüllerin ve üç farklı renk ticari fotokromik boyarmaddenin uygulandığı tekstil materyallerinin renk ölçümleri ColorLite SPH 860 adlı portatif spektrofotometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm yapılacak ışık kabini ilkinde ilk önce portatif spektrofotometre ile standart ölçüm yapılmış ve ardından numune UV ışık kaynağı altında yaklaşık 5 dk. bekletildikten sonra UV ışık kaynağı kapatılarak spektrofotometre ile hızlı bir şekilde numunenin renk değerleri ölçülmüştür. Bu işlem her bir tekstil materyali için ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Renk verimi (K/S) değerleri, 400-700 nm spektral bölgede ve maksimum absorpsiyon dalga boyunda (minimum remisyon) ölçülen remisyon (%R) değeriyle Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak hesaplanmıştır. Bu fonksiyon aşağıda K/S denklemi olarak verilmiştir (Kubelka, 1948).

$$K/S = (1-R)^2 / 2R = f(R) \quad (2.1)$$

R: maksimum absorpsiyon dalga boyunda ($\lambda_{\max}$) reflektans yüzdesi,

K: Absorpsiyon katsayısı,

S: Boyalı numunelerin yansıma katsayısıdır.

Ayrıca boyalı numunelerde elde edilen renkler CIE $L^*a^*b^*$ renk uzayındaki (Şekil 2.9) kordinatlara göre belirtilmiştir (Sharma, 2004). Bu sistemde; renk, CIE L^* , a^* ve b^* değerleri cinsinden ifade edilir. Burada L^* açıklık ve koyuluk değerini tanımlar, yani daha açık gösteren $+L^*$, daha koyu gösteren $-L^*$ dir. a^* ve b^* sırasıyla kırmızı / yeşil değerini ve sarı / mavi değerini belirtir (yani $+a^*$ işareti kırmızı ve $-a^*$ yeşil renkleri gösterirken; bu arada $+b^*$ sarı ve $-b^*$ mavi renklerini belirtir. Renkteki performans karşılaştırmak için ise toplam renk farkı (ΔE^*) değerleri kullanılır (Lee, 2005).



Şekil 2.9 CIE $L^*a^*b^*$ renk uzayı (Sharma, 2004)

Ayrıca, aktarım işlemi tamamlanmış tekstil materyallerinin ışık kabini ile farklı ışık kaynakları altında (D65-Yapay Gün Işığı, TL84-Floresans Işığı, F-Sarı Işık ve UV-Ultra Viole Işık) renk değişimlerinin görsel değerlendirilmesi de yapılmıştır.

2.2.3.8 Yorulma Dayanımı

Baskı yöntemi ile kumaşa aktarılmış mikrokapsüllerin yorulma dirençleri solma döngülerindeki değerleri ölçülerek belirlenmiştir. Kumaşlar önce 5 dakika boyunca UV ışığa maruz bırakılmış ardından ilk durumdaki renklerine geri dönmeleri için oda sıcaklığında ve karanlık ortamda 20 dakika bekletilmiştir. Solma döngüsü olarak adlandırılan bu dönüşüm tersinir renk değişim olayının bir kez gerçekleşmesiyle meydana gelmektedir. Renk değerleri her 5 solma döngüsü sonunda ölçülmüş ve 20 kez tekrarlanmıştır.

2.2.3.9 Sürtme Dayanımı

Mikrokapsüllerin ve ticari fotokromik boyarmaddelerin uygulandığı kumaşların yaş ve kuru sürtmeye karşı gösterdikleri dayanımları, James Heal marka Krokmetre sürtme cihazında TS EN ISO 105-X12: Tekstil-Renk Haslığı Deneyleri Bölüm X12 Sürtmeye Karşı Renk Haslığı Tayini standardına göre ölçülmüştür.

2.2.3.10 Yıkama Dayanımı

Mikrokapsüllerin ve ticari fotokromik boyarmaddelerin kumaşa aplikasyonundan sonra elde edilen kumaşların yıkama dayanımları TS EN ISO 105-C06: Tekstil – Renk Haslığı Deneyleri Bölüm C06 Evsel Yıkamaya ve Ticari Müesseselerde Yıkamaya Karşı Renk Haslığı Tayini standardına göre Atlas Linitest cihazında test edilmiştir. Kumaşlara sadece 1 yıkama yapılmış olup sonrasında kumaşlar oda şartlarında kurutulmuştur.

2.2.3.11 Kumaş Kalınlıklarının İncelenmesi

Üretilen mikrokapsüllerin baskı yöntemi ile kumaşa aktarılmasının, kumaş kalınlığında meydana getireceği değışikliğı belirlemek için kalınlık ölçümü yapılmıştır. Bu test TS 7128 EN ISO 5084 standardına göre James Heal RxB Cloth Thickness Tester cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve her kumaş tipinden beş tekrar yapılarak ortalama bulunmuştur. Test sırasında uygulanan baskı miktarı ise 5 gf/cm²'dir.

2.2.3.12 Hava Geçirgenliğı Testi

Kumaşların baskı işlemi sonrası hava geçirgenliklerini tespit etmek için bu test uygulanmıştır. ISO 9237 standardına göre Textest FX3300 hava geçirgenlik test cihazı kullanılarak 100 Pa hava basıncı ile kumaşların 20 cm²'lik yerlerinden ölçüm yapılmıştır. Her kumaş için 10 tekrar sonrasında ortalama hesaplanmıştır.

2.2.3.13 Kumaş Kopma ve Yırtılma Mukavemeti Testleri

Kumaşların kopma ve yırtılma mukavemet testleri sırasıyla TS EN ISO 13934-1 ve TS EN ISO 13937-2 standartları baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Her iki test için Instron 4411 Çok Amaçlı Mukavemet Ölçer test cihazı kullanılmış ve beş kumaşın atkı ve çözgü yönlerindeki kopma ve yırtılma mukavemetleri ölçülmüştür.

BÖLÜM ÜÇ

BULGULAR VE TARTIŞMA

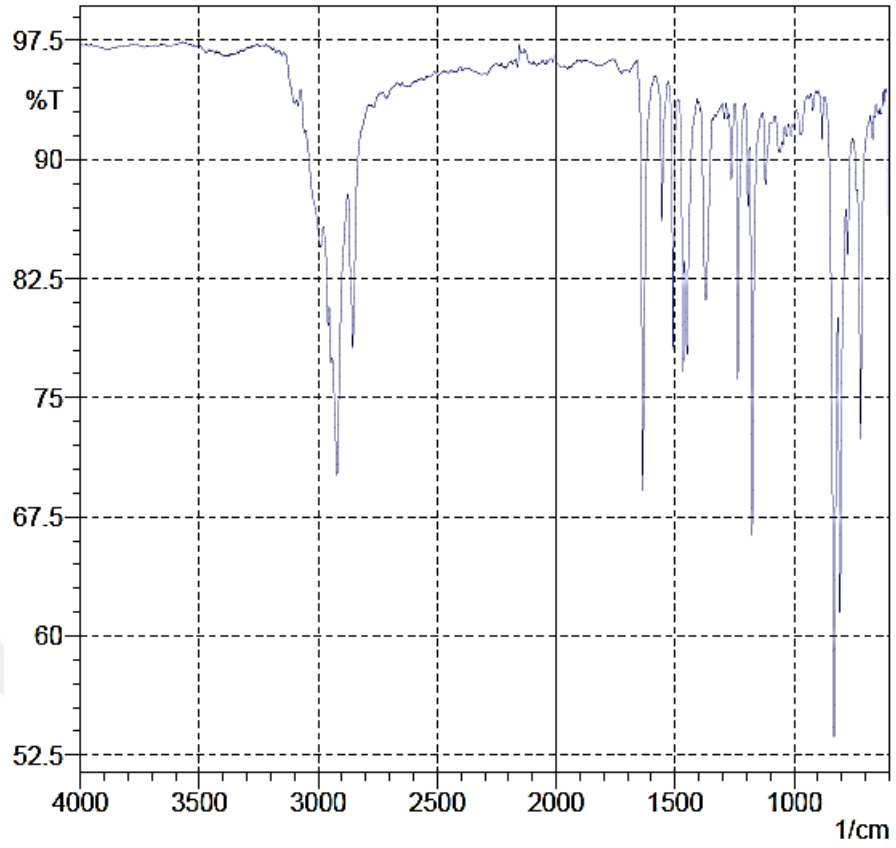
Fotokromik boyarmaddeler, polimerler ve ürün işaretleme amaçlı iki farklı mikrokapsülasyon yöntemi ile oluşturulan mikrokapsüller üzerinde yapılan çeşitli karakterizasyon çalışmalarına ait bulgular bu bölüm içerisinde değerlendirilmiştir. Ayrıca bu bölümde, üretilen fotokromik mikrokapsüllerin ve ticari fotokromik boyarmaddelerin iplik ve dokuma kumaş formlarındaki uygulamaları sonrasında oluşan renk değişimleri, renk değerleri, yorulma dirençleri, haslık testi sonuçları, fiziksel ve mekaniksel özelliklerindeki değişimler verilmiştir.

3.1 Fotokromik Boyarmaddeler, Polimerler ve Mikrokapsüller Üzerinde Yapılan Karakterizasyon Çalışmalarına Ait Bulgular

Karakterizasyon çalışmalarına ait sonuçlar; FTIR analizi, XRD analizi, DSC analizi, maksimum absorbands dalga boyu, partikül büyüklüğü ve dağılımı analizi, SEM analizi sonuçları olmak üzere altı ana başlık altında incelenmiştir.

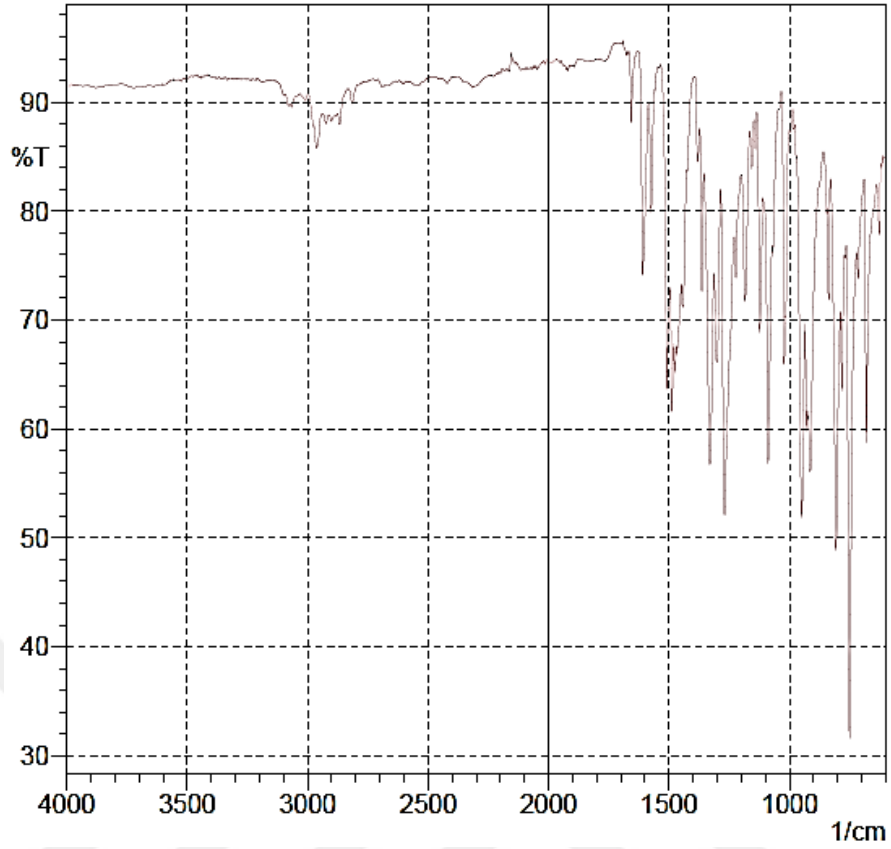
3.1.1 FTIR Analizi Sonuçları

Fotokromik boyarmaddelerin, polimerlerin ve üretilen mikrokapsüllerin Bölüm 2.2.3.1’de anlatıldığı şekilde hazırlanan örneklerin FTIR spektrumları Şekil 3.1-3.13’te verilmiştir.



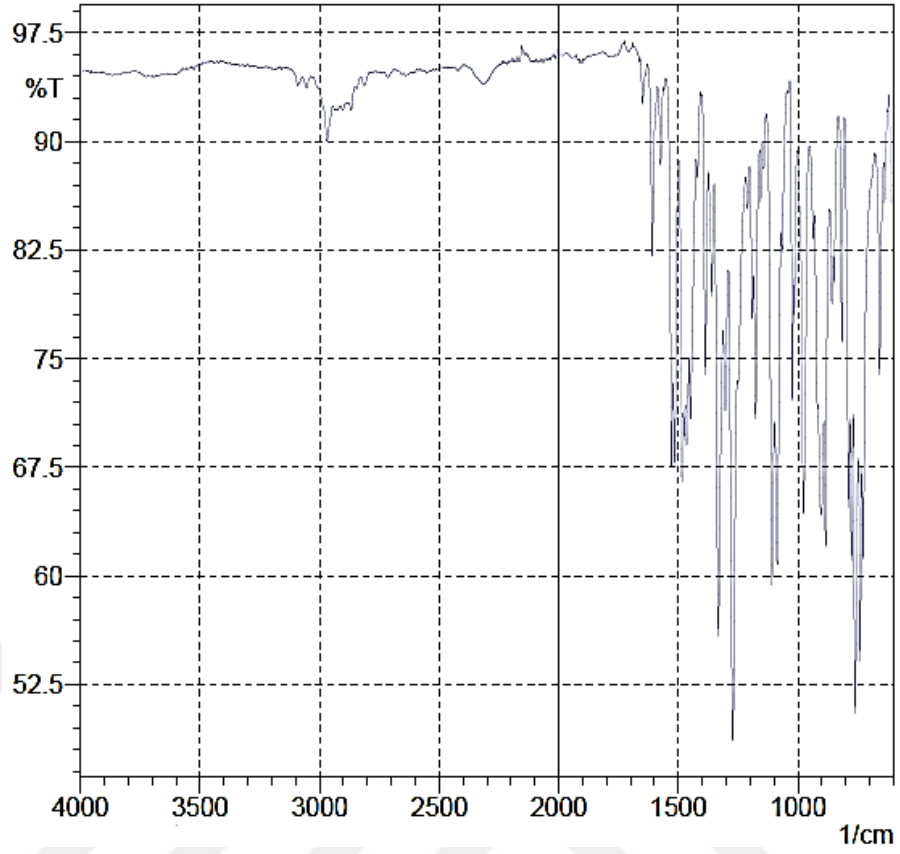
Şekil 3.1 1. FBM'ye ait FTIR spektrumu

Şekil 3.1'de 1. FBM'ye ait FTIR spektrumu verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde, $2970-2950\text{ cm}^{-1}$ ve $2865-2845\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarındaki metil ve metilen gruplarına ait C-H gerilme, asimetrik ve simetrik eğilme piklerinin varlığı görülmektedir. FTIR spektrumunda 2852 ve 2925 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen pikler C-H simetrik ve asimetrik bağlarına ait piklerdir. Ayrıca, $1615-1580\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda ortaya çıkan C=C gerilme (halkada) pikler bulunmaktadır. İlgili pikler aromatik halkalı bileşiklere aittir. $900-670\text{ cm}^{-1}$ aralığında C-H aromatik düzlem dışı eğilmeler bulunmaktadır.



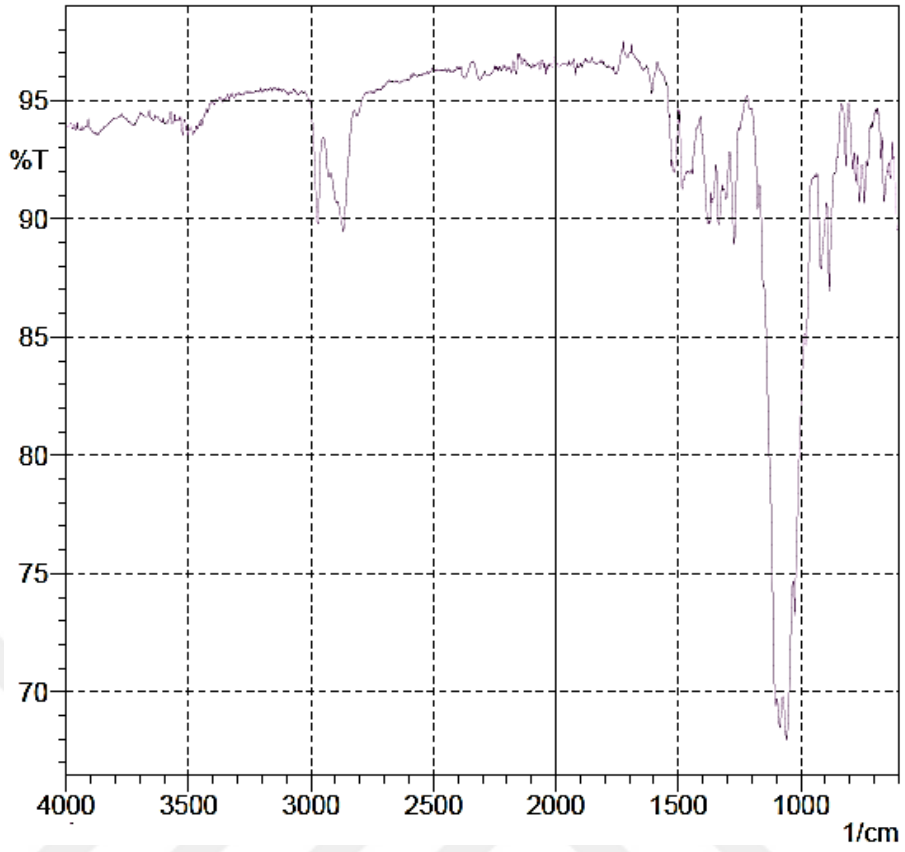
Şekil 3.2 2. FBM'ye ait FTIR spektrumu

2. FBM'ye ait FTIR spektrumu Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Aromatik yapıya bağlı $2970\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ ve $2865\text{--}2845\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarındaki metil ve metilen gruplarına ait C-H gerilme, asimetrik ve simetrik eğilme piklerinin varlığı görülmektedir. FTIR spektrumunda 2852 ve 2925 cm^{-1} aralığında görünen pikler C-H simetrik ve asimetrik bağlarına ait piklerdir. Bununla birlikte, $1350\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda N-O simetrik eğilme pikleri de bulunmaktadır. C-O gerilme pikleri aromatik yapıda $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda gerilme bandı şeklinde yoğunlaşmıştır. $1615\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda ortaya çıkan C=C-C gerilme (halkada) pikleri, aromatik halkalı bileşiklere aittir. Ayrıca $1483\text{--}1487\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda N-CH₃ eğilme bantları görülmektedir. $900\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ aralığında C-H aromatik düzlem dışı eğilmeler bulunmaktadır.



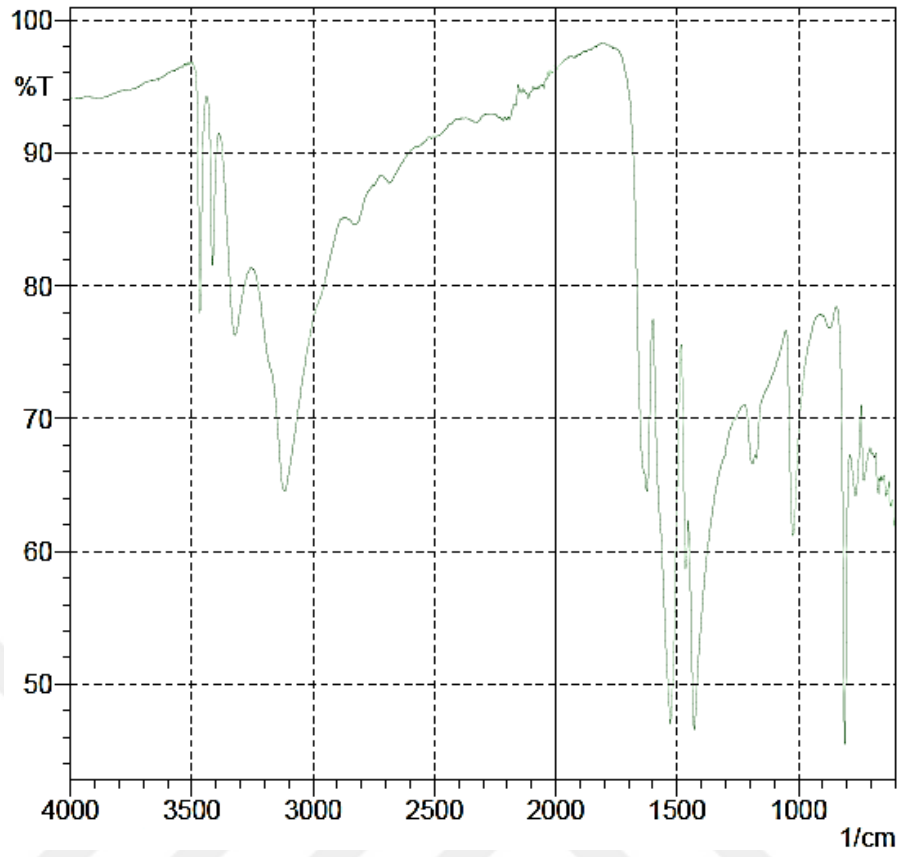
Şekil 3.3 3. FBM'ye ait FTIR spektrumu

Şekil 3.3'te verilen 3. FBM'ye ait FTIR spektrumu incelendiğinde ise; 2. FBM'ye ait FTIR spektrumu ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Bu fotokromik boyarmadde, 2. FBM'den kimyasal yapı olarak sadece hidro gruplara bağlı -8-metoksi içerdiğinden 2. FBM için belirtilen karakteristik pikleri bu boyarmadde için de belirtmek doğru olacaktır. Bu boyarmaddenin yapısında farklı olarak sadece 8-metoksi grubu yer almaktadır.



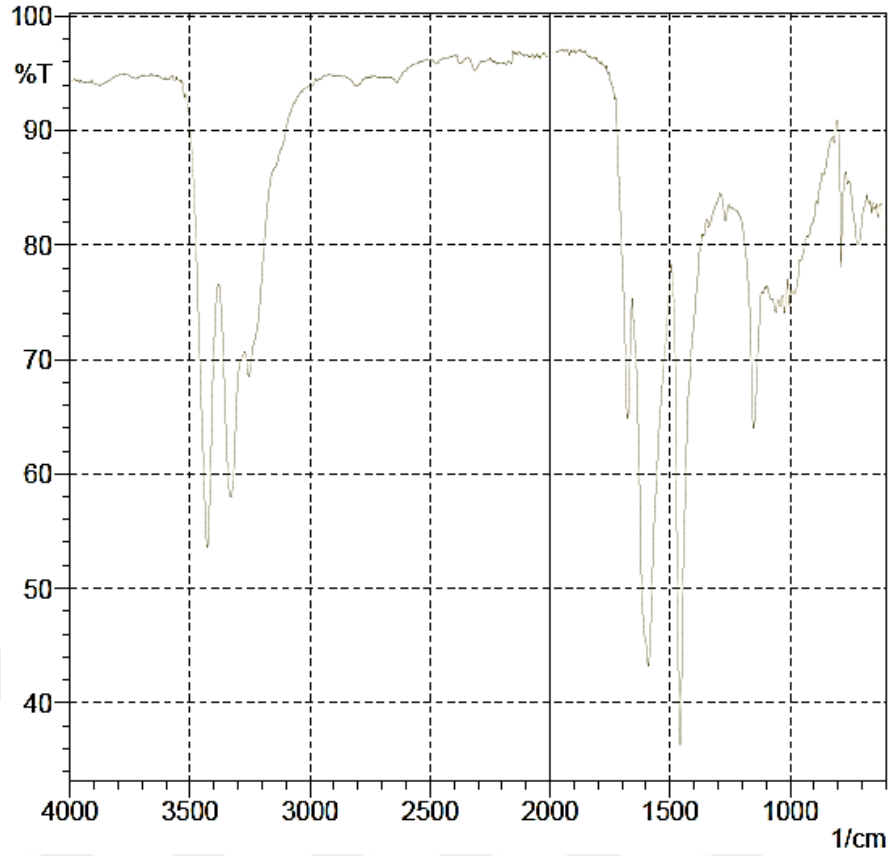
Şekil 3.4 Etil selüloz 22 cP polimerine ait FTIR spektrumu

Etil selüloz 22 cP polimerinin Şekil 3.4'te yer alan FTIR spektrumuna bakıldığında, $-C-O-C-$ bandı ile C-H bandının karakteristik bantları sırasıyla 1052 cm^{-1} ile 2870 cm^{-1} , 2972 cm^{-1} 'de olduğu saptanmıştır.



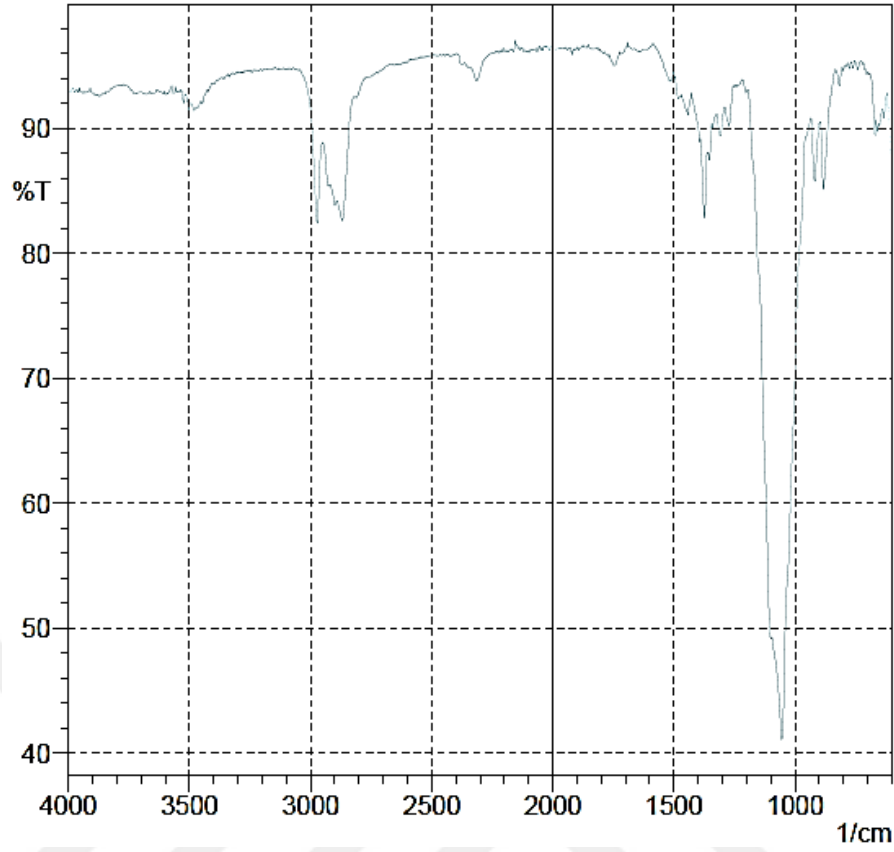
Şekil 3.5 Melamin monomerine ait FTIR spektrumu

Melamin monomeri, C-N germe ve N-H₂ gerilme titreşimlerine atanan 1410-1577 cm⁻¹ bölgesinde yalnızca üç tepe noktası göstermektedir (Şekil 3.5).



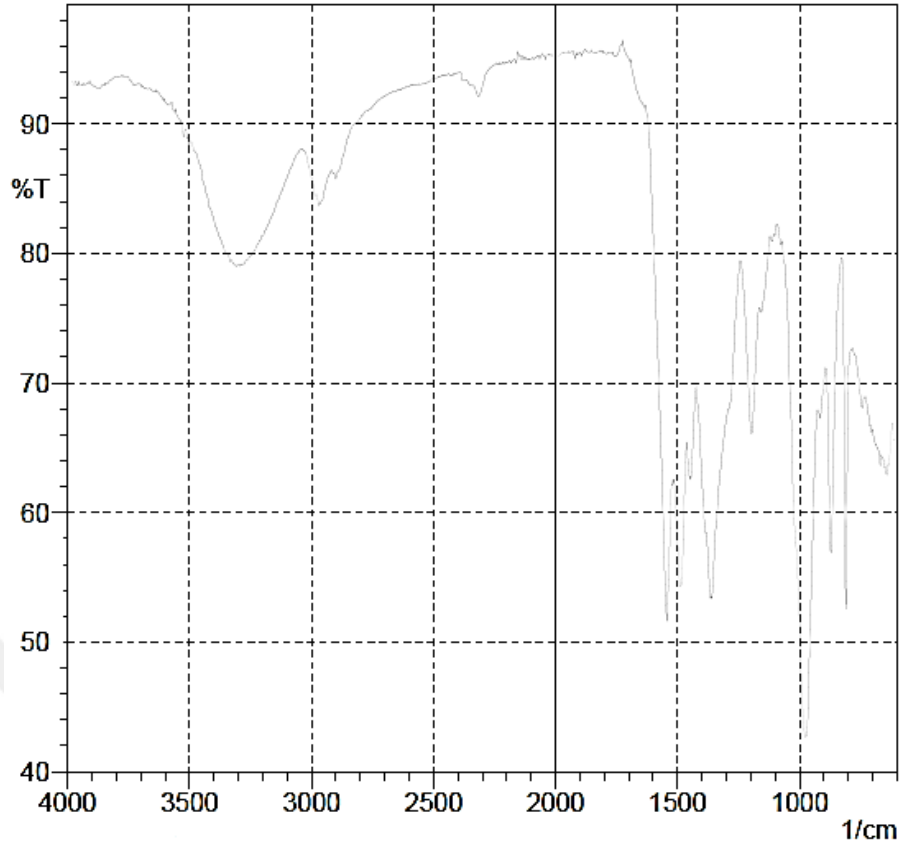
Şekil 3.6 Üre monomerine ait FTIR spektrumu

Üre monomerine ait FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6); N-H gerilme ve deformasyon titreşimi sırasıyla 3455 cm^{-1} ve 1625 cm^{-1} olduğu görülmektedir. C=O gerilme titreşim frekansı ise 1677 cm^{-1} 'dedir. 1453 cm^{-1} 'de ise C-N titreşimi bulunmaktadır.



Şekil 3.7 Koaservasyon yöntemine göre üretilen ve fotokromik boyarmadde içermeyen mikrokapsüllere ait FTIR Spekturumu

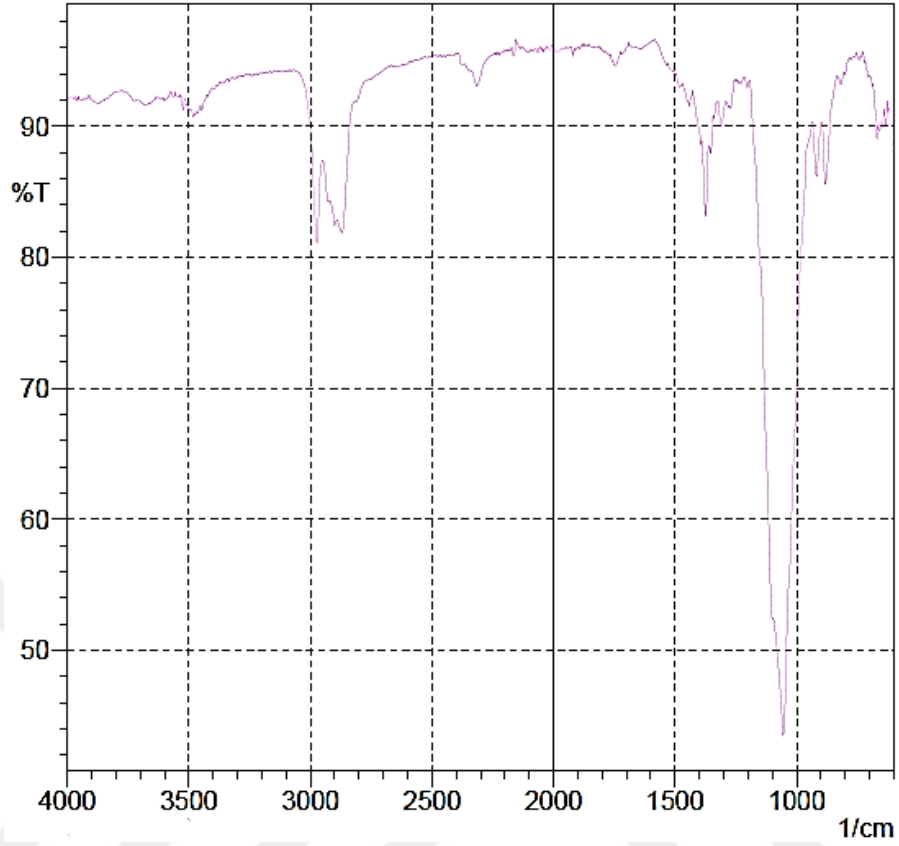
Şekil 3.7'deki fotokromik boyarmadde olmadan koaservasyon yöntemine göre üretilen mikrokapsüllerin FTIR spektrumundaki karakteristik piklerin etil selüloz polimerine özgü grupları temsil ettiği belirlenmiştir.



Şekil 3.8 *In-situ* polimerizasyonu yöntemine göre üretilen ve fotokromik boyarmadde içermeyen mikrokapsüllere ait FTIR spektrumu

Şekil 3.8’de görülen piklerin ise *in-situ* polimerizasyonu yönteminde kullanılan melamin-üre-formaldehitin etkileşmesi sonrası oluştuğu, melamin ve üreye ait karakteristik piklerde kaymalar gerçekleştiği ve boyarmaddelere özgü herhangi bir pikin görülmediği saptanmıştır.

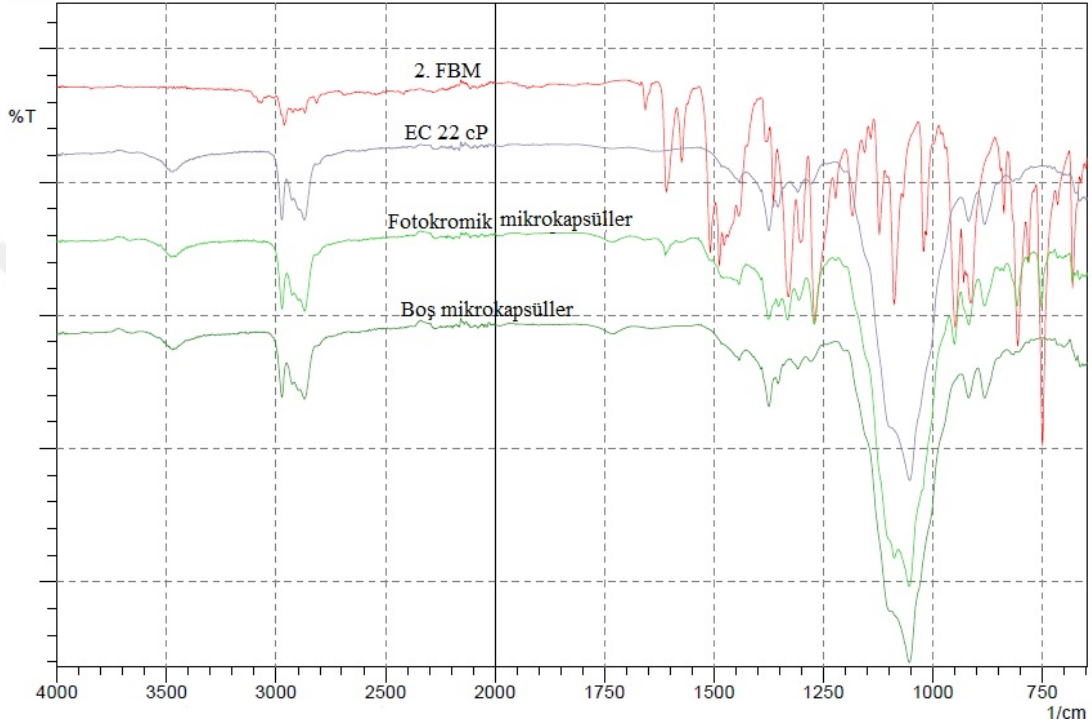
Üç farklı boyarmadde kullanılarak koaservasyon yöntemi ile gerçekleştirilen çeşitli formülasyon denemelerinde; önce boyarmaddenin miktarının düşük tutulduğu çalışmalar yapılmıştır. Daha sonra boyarmadde ve polimer miktarının artırıldığı çalışmalar gerçekleştirilirken çözen miktarı da yükseltilmiştir. Kapsülasyon işleminin son adımında yapılan kapsül toplama işleminde fotokromik boyarmadde:etil selüloz oranı [1:1] olan formülasyonlardan elde edilen mikrokapsüllerin daha düzgün gerçekleşmesi nedeniyle karakterizasyon çalışmalarına bu mol oranlarından elde edilen mikrokapsüller üzerinden devam edilmesine karar verilmiştir.



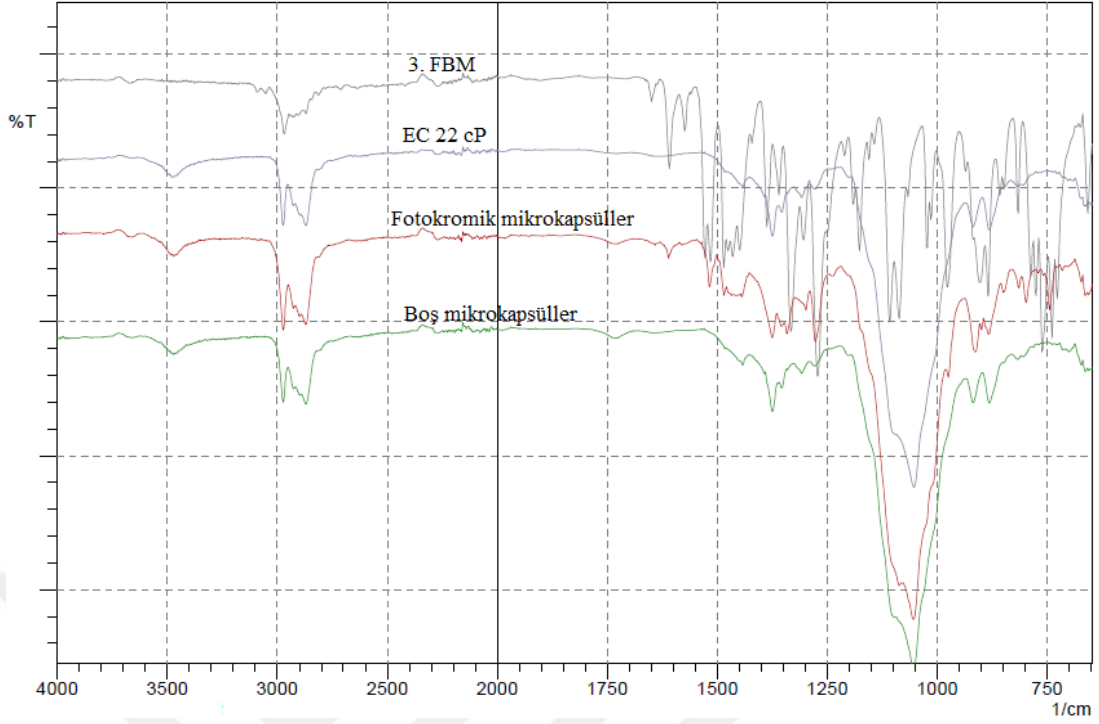
Şekil 3.9 F3 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait FTIR spektrumu

1. FBM'yi içeren F3 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait yukarıdaki FTIR spektrumunu gösteren Şekil 3.9 incelendiğinde, boyarmaddeye ait karakteristik piklerin görülemediği ve etil selüloza ait karakteristik piklerin ise kayma gösterdiği belirlenmiştir. Bunun mikrokapsülasyon işleminin bir sonucu olduğu söylenebilir fakat bu boyarmaddenin kapsülasyon işlemi zor gerçekleştirilmiştir. Koaservasyon yöntemi ile bu boyarmaddenin kapsülasyonu işlemi sırasında oluşturulan çözeltinin sıcaklığının çok yükselmesi, çalışmanın zor tamamlanması ve sonrasında SEM görüntülerinde (bakınız Şekil 3.38) kapsülasyonun düzgün gerçekleşmemesi nedeniyle bu boyarmadde ile çalışma yapılmamaya karar verilmiştir. Bu yüzden karakterizasyon çalışmalarında sadece bu üretilen mikrokapsüllere ait sonuçlara yer verilecektir.

Ayrıca, yapılan literatür çalışmalarında bu madde için elektrokromik madde olduğu ve elektrokromik davranışının makalelere konu olduğu görülmüştür (Kakibe ve Ohno, 2009; Mortimer, 1997). Sigma-Aldrich firmasının Almanya'daki teknik ekibiyle yapılan yazışmalarda bu maddenin fotokromik bir madde olduğu belirtilmiştir.



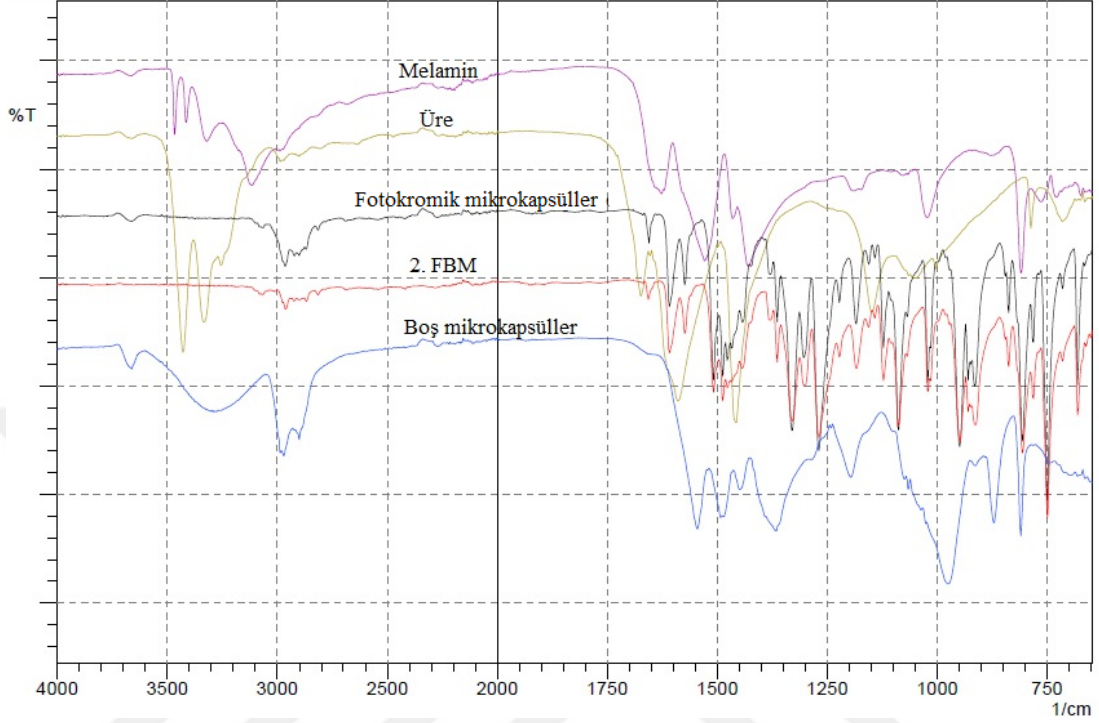
Şekil 3.10 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait FTIR spektrumu



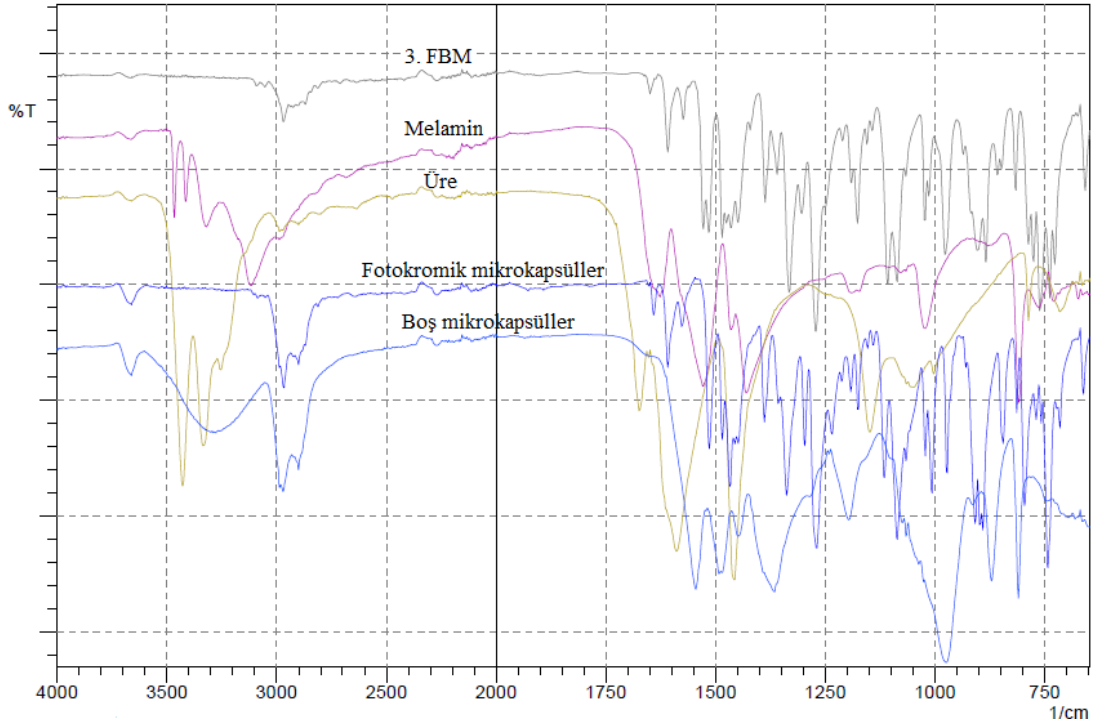
Şekil 3.11 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait FTIR spektrumu

Hem Şekil 3.10 hem de Şekil 3.11’de yer alan FTIR spektrumlarındaki tüm piklerde; $2970-2950\text{ cm}^{-1}$ ve $2865-2845\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarındaki metil ve metilen gruplarına ait C–H gerilme, asimetrik ve simetrik eğilme piklerinin varlığı görülmektedir. Bu pikler koaservasyon yöntemi ile oluşturulan mikrokapsüllerde de $2918-2844\text{ cm}^{-1}$ ’de dalga boyunda tespit edilmiştir. Bu piklerin varlığı n-boyarmadde ve etil selülozun mikrokapsüllerin yapısındaki varlığını kanıtlamaktadır. FTIR spektrumlarında $3450-3448\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pikler –OH grubu ve hidrojen bağlarına ait piklerdir. Koaservasyon yöntemi ile elde edilen mikrokapsül yapılarında $1615-1580\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda ortaya çıkan C=C–C gerilme titreşimine ait pikler bulunmaktadır. İlgili pikler aromatik halkalı bileşiklere aittir. Aynı zamanda $1350-1260\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda O–H düzlem içi eğilme, primer veya sekonder ve $900-670\text{ cm}^{-1}$ aralığında C–H aromatik düzlem dışı eğilmeler bulunmaktadır. $1615-1580\text{ cm}^{-1}$ ve $1350-1260\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarındaki grupların FBM’lerde de görülmesi, FBM’lerin başarıyla kapsüllendiğini göstermektedir. C–O gerilme pikleri mikrokapsüllerde $1260-1000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda yoğunlaşmıştır. Primer ve sekonder alkol yapılarının $\sim 1050-1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunduğu etil selüloz yapısı ile benzer olduğu görülmektedir. Ayrıca, fotokromik mikrokapsüllere ait bantların şiddetleri boş

mikrokapsüllere ait bantların şiddetlerine kıyasla artış göstermiştir. Bantların şiddetlerindeki artma FBM'lerin varlığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.12 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait FTIR spektrumu

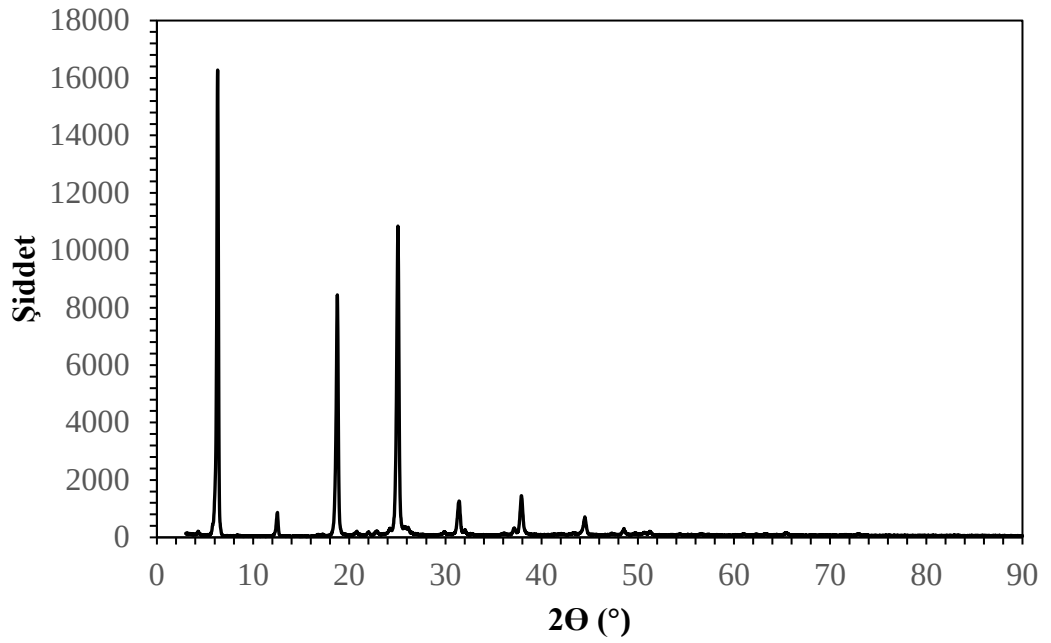


Şekil 3.13 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait FTIR spektrumu

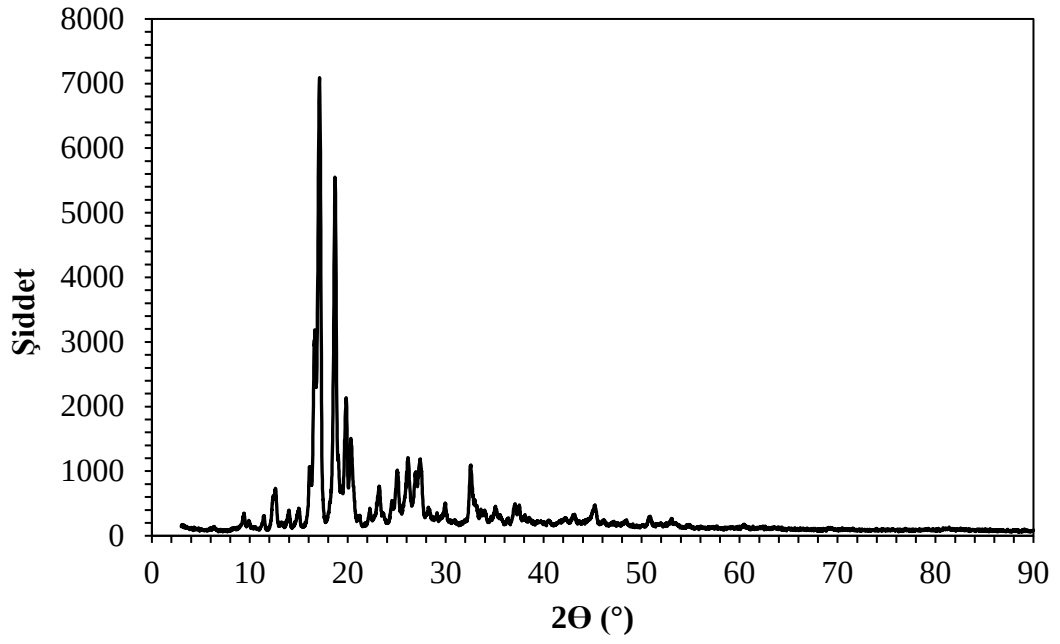
In-situ polimerizasyon yapılarında boyarmaddeler ve polimerlere ait bu bağlara istinaden; 1640-1500 cm⁻¹ dalga boyunda N-H eğilme bantları da görülmekte olup elde edilen kapsüllerin polimerizasyon sonrası kimyasal yapısının kapsülasyonu sağlayan polimeri ve temel karakterini içerdiği görülmüştür.

3.1.2 XRD Analizi Sonuçları

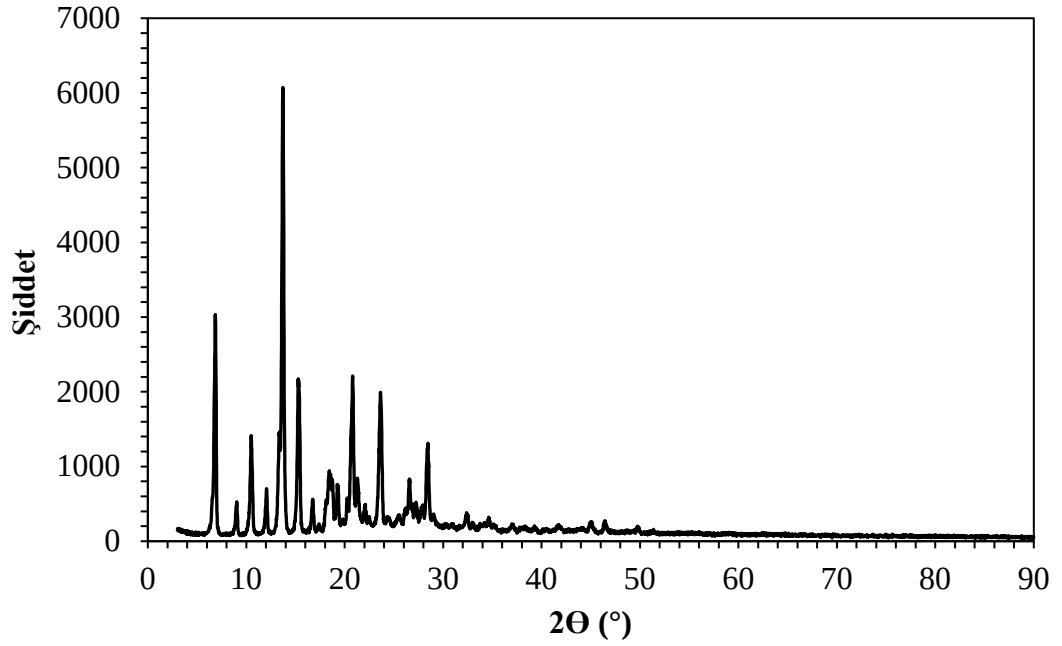
Fotokromik boyarmaddelerin ve polimerlerin amorf veya kristal yapılarını incelemek ve elde edilen mikrokapsüllerdeki bu yapıları belirlemek amacıyla gerçekleştirilen XRD sonuçlarına Şekil 3.14-3.24 arasında yer verilmiştir.



Şekil 3.14 1. FBM'ye ait XRD difraktometresi

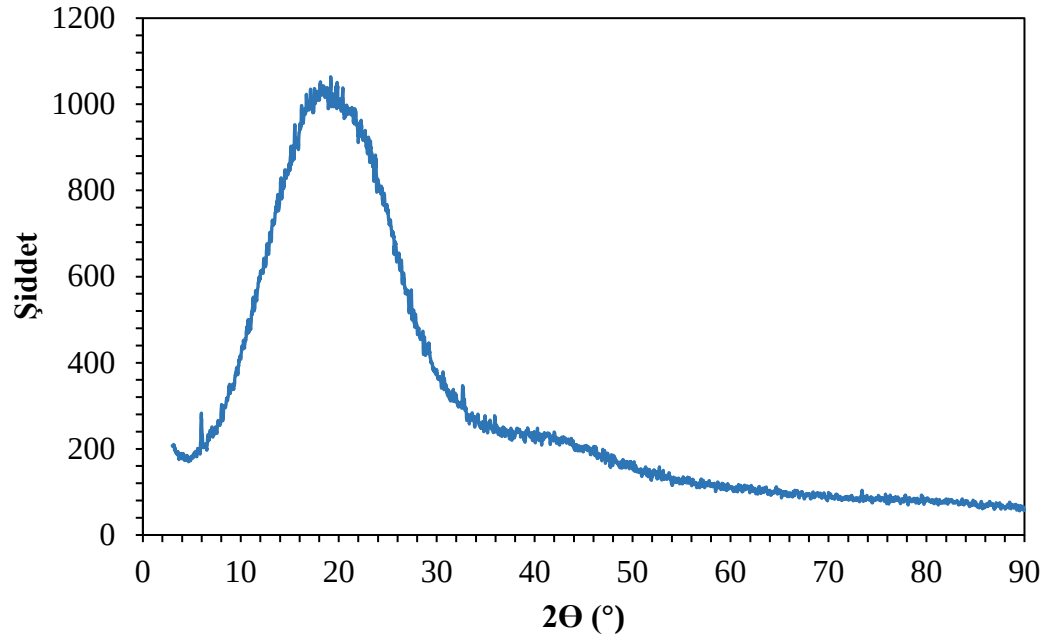


Şekil 3.15 2. FBM'ye ait XRD difraktometresi



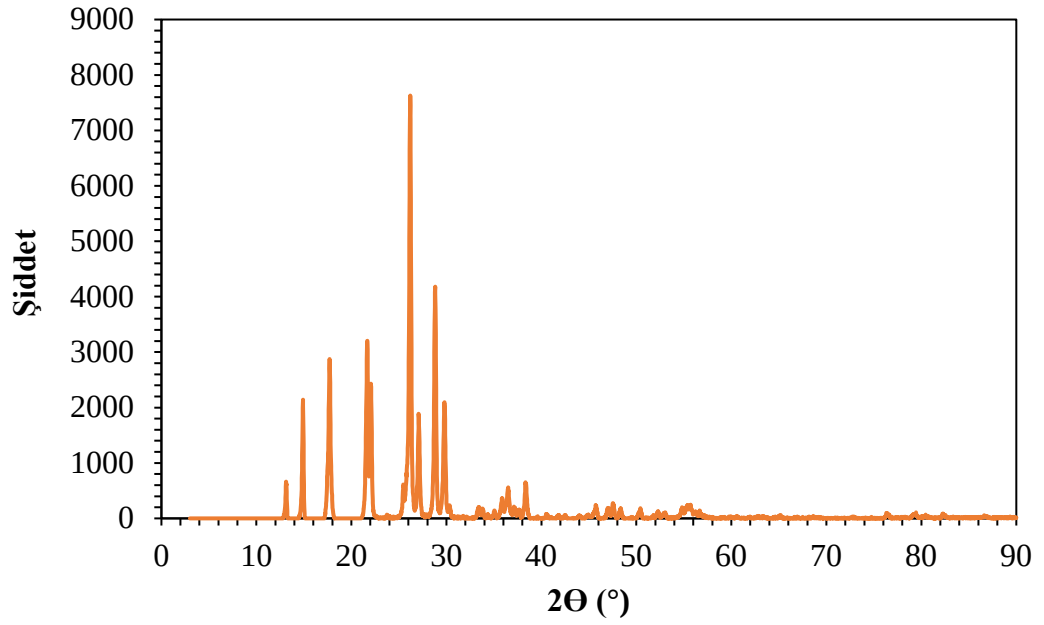
Şekil 3.16 3. FBM'ye ait XRD difraktometresi

Fotokromik boyarmaddelere ait XRD difraktometreleri incelendiğinde bu maddelerin kristal yapıda olmaları nedeniyle keskin pikler görülmektedir (Şekil 3.14-3.16).

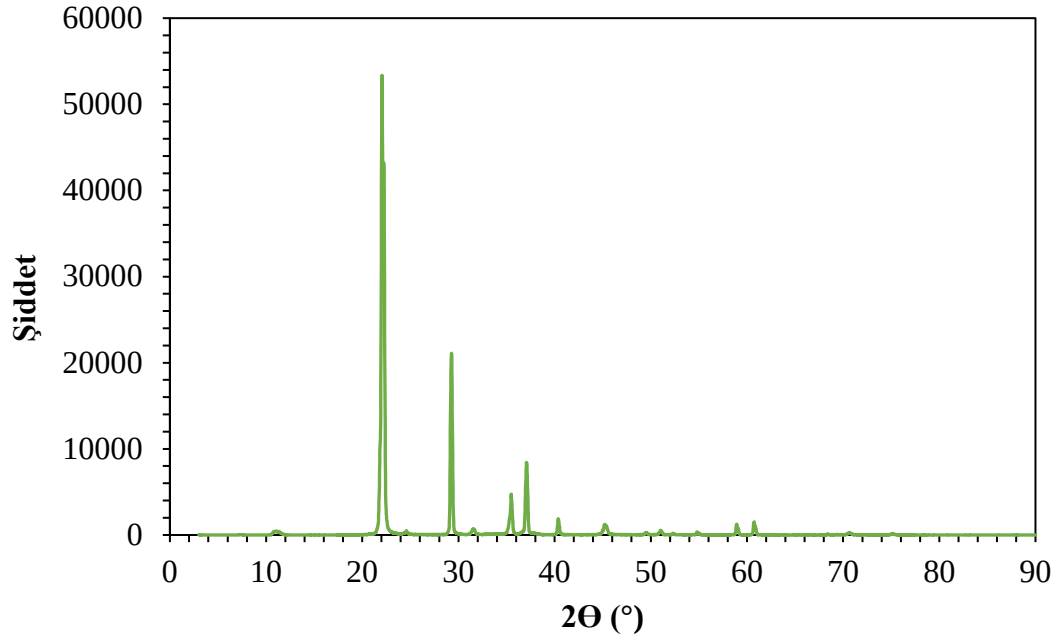


Şekil 3.17 Etil selüloz 22 cP polimerine ait XRD difraktometresi

Şekil 3.17’de görülen XRD grafiği ise etil selüloz polimerinin amorf yapıda olduğunu göstermektedir.

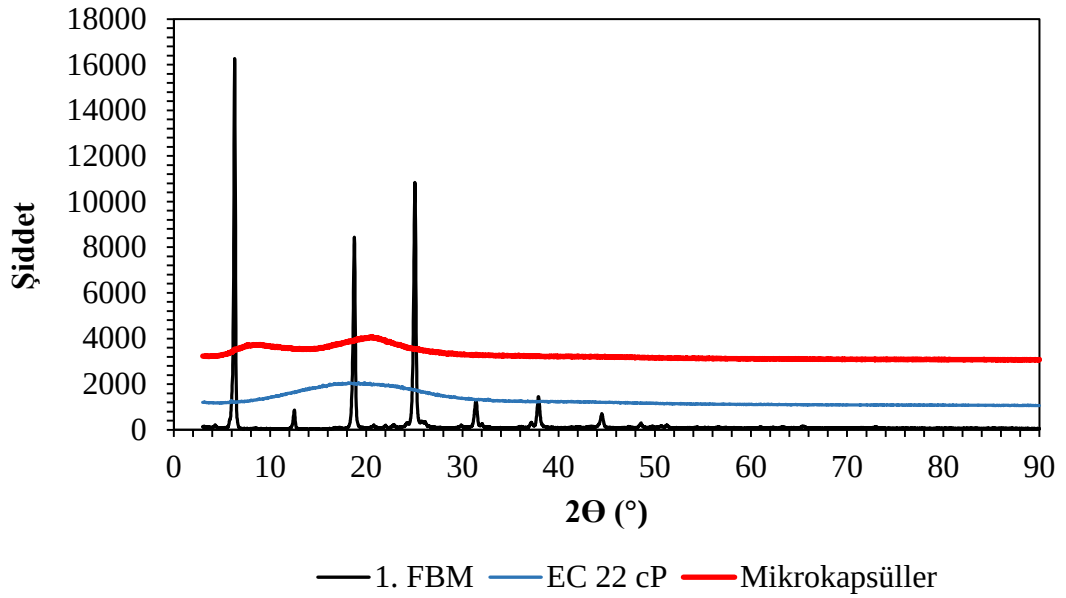


Şekil 3.18 Melamin monomerine ait XRD difraktometresi



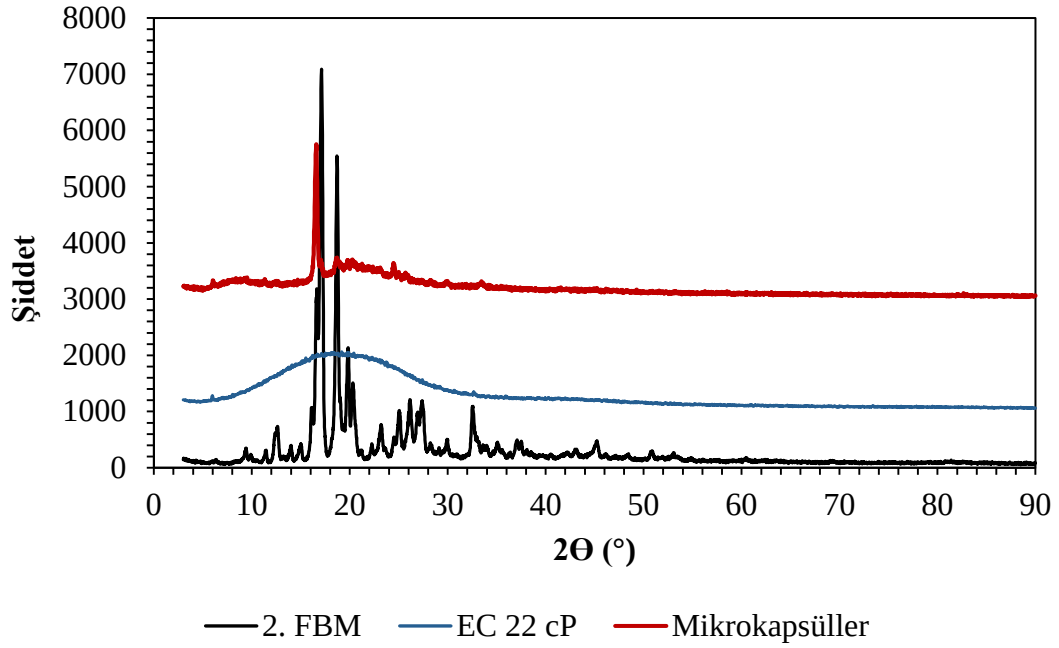
Şekil 3.19 Üre monomerine ait XRD difraktometresi

Şekil 3.18-3.19’da verilen melamin ve üre monomerlerinde de kristal yapılar nedeniyle keskin pikler ortaya çıkmıştır.



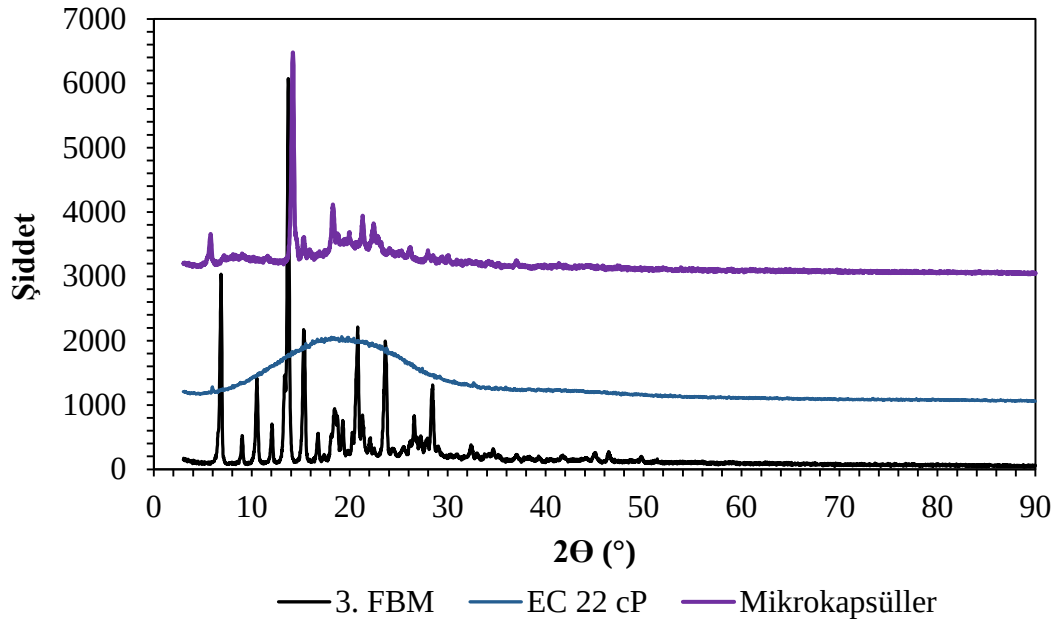
Şekil 3.20 F3 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait XRD difraktometresi

Şekil 3.20’de 1. FBM’yi içeren mikrokapsüllere ait XRD grafiği, FBM ve polimer ile beraber karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen mikrokapsüllerde FBM’ye ait keskin pikler görülmemekle birlikte bazı noktalarda boyarmadde kaynaklı pik oluşumları bulunmaktadır.



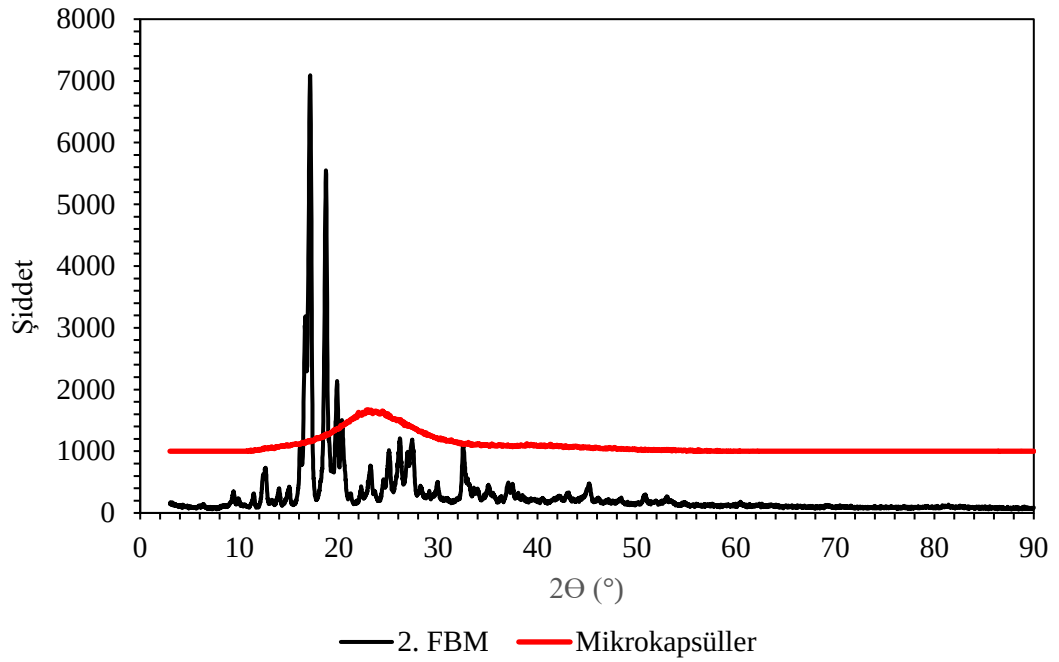
Şekil 3.21 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait XRD difraktometresi

2. FBM’yi içeren Şekil 3.21’deki mikrokapsüllere ait XRD grafiğinde boyarmaddeye ait keskin bir pik görülmektedir. Koaservasyon yöntemi ile mikrokapsül oluşumunda kapsül duvarının ince olabileceği ve bu analiz sırasında boyarmaddeye ait piklerin görülebileceği söylenebilir.



Şekil 3.22 F6 formülasyonundan elde edilen mikroksüllere ait XRD difraktometresi

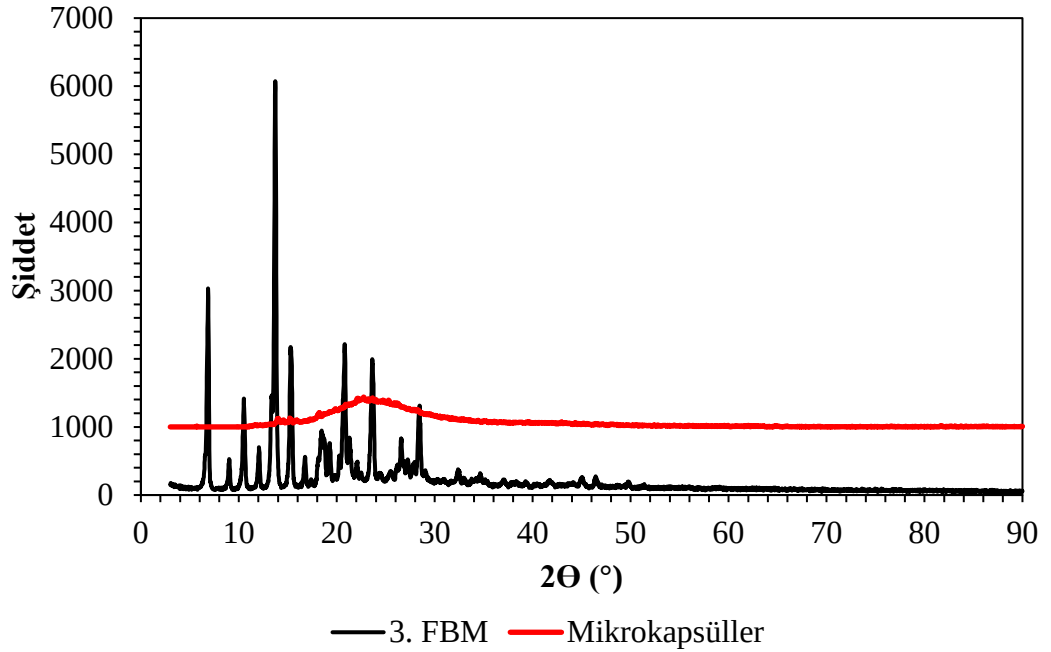
Şekil 3.22’te ise 3. FBM içeren mikroksüllere ait XRD grafiği verilmiştir. Mikroksüllerde boyarmaddeye ait pikler görülmektedir. Bu piklerin görülmesinin nedeni kapsül duvarının bu şınları geçirecek kalınlıkta olmasından dolayıdır.



Şekil 3.23 F8 formülasyonundan elde edilen mikroksüllere ait XRD difraktometresi

F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait Şekil 3.23'teki XRD grafiğinde ise, F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerdeki gibi pikler görülmemiştir. Her iki formülasyon 2. FBM'yi içermektedir. *In-situ* polimerizasyonu yöntemi ile kapsül duvarının daha kalın olduğu ve mikrokapsüllerde FBM'ye keskin piklere rastlanmadığı kanısına varılmıştır.

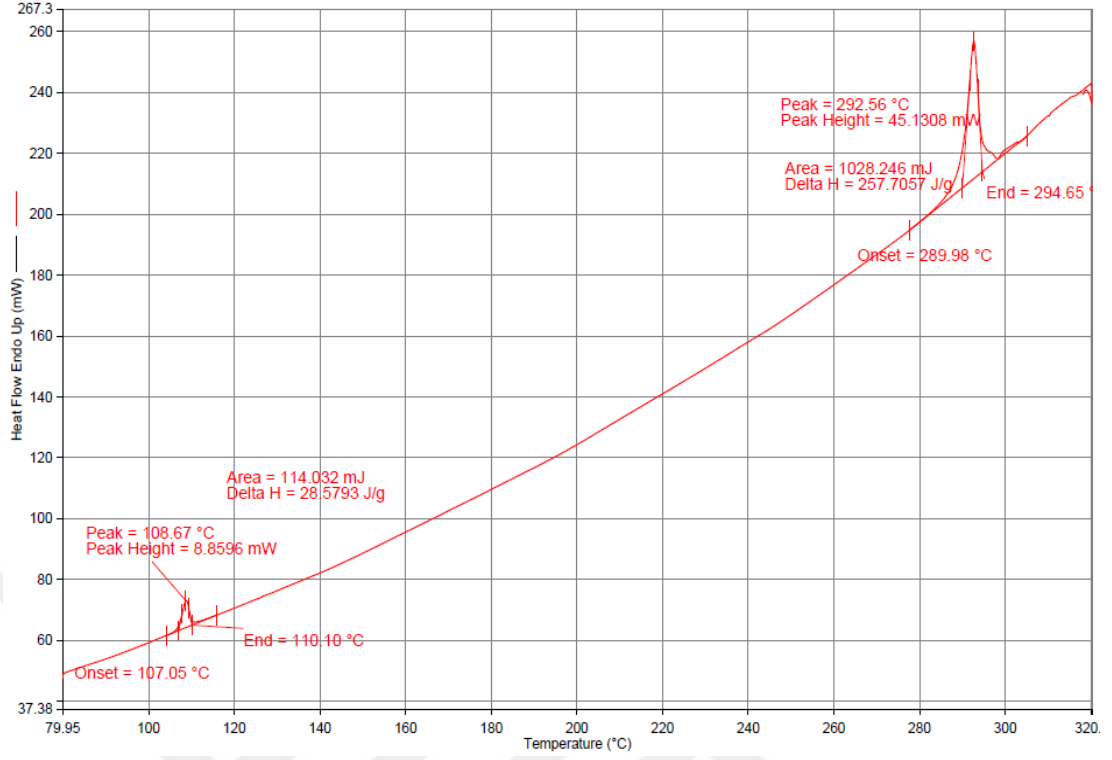
F8 formülasyonundan elde edilen bu durumu, aşağıda Şekil 3.24'te yer alan F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüller için de söylemek mümkündür.



Şekil 3.24 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait XRD difraktometresi

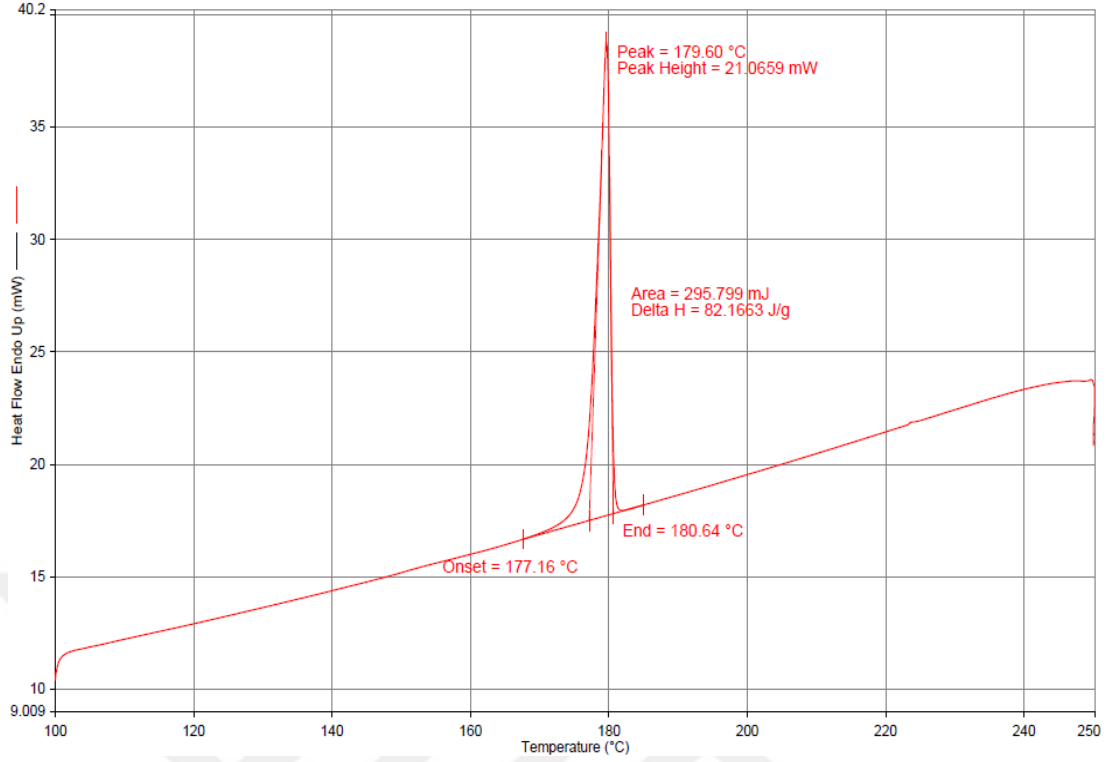
3.1.3 DSC Analizi Sonuçları

Fotokromik boyarmaddelerin, polimerlerin ve formülasyonlar sonrası elde edilen mikrokapsüllerin erime sıcaklıklarını, entalpi değerlerini ve hal değişimlerinin endotermik ya da ekzotermik olup olmadığını tespit etmek için yapılan DSC analizlerine ait sonuçlar Şekil 3.25-3.35 arasında verilmektedir.



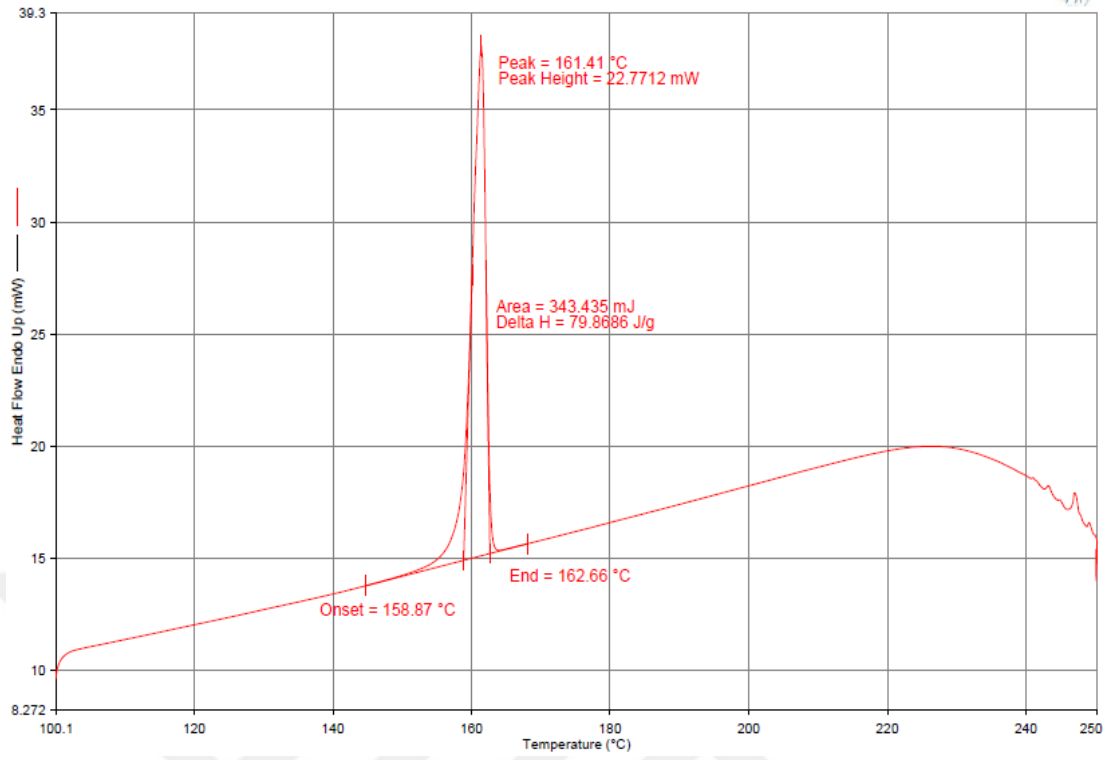
Şekil 3.25 1. FBM'ye ait DSC termogramı

1. FBM'ye ait DSC termogramında (Şekil 3.25) 108,67°C ve 292,56°C'ye denk gelen endotermik pikler görülmektedir. 108,67°C'deki pik değeri bu FBM'nin yapısında su adsorbe etmesinden dolayı olabileceği düşünülmektedir. Literatürde bu FBM'nin erime sıcaklığı 285°C olarak verilmiştir. (The Sigma-Aldrich Index, 2012). Yapılan analizde erime sıcaklığının 292,56°C'de olduğu görülmektedir ve boyarmaddenin endotermik olarak hal değiştirdiği söylenebilir.



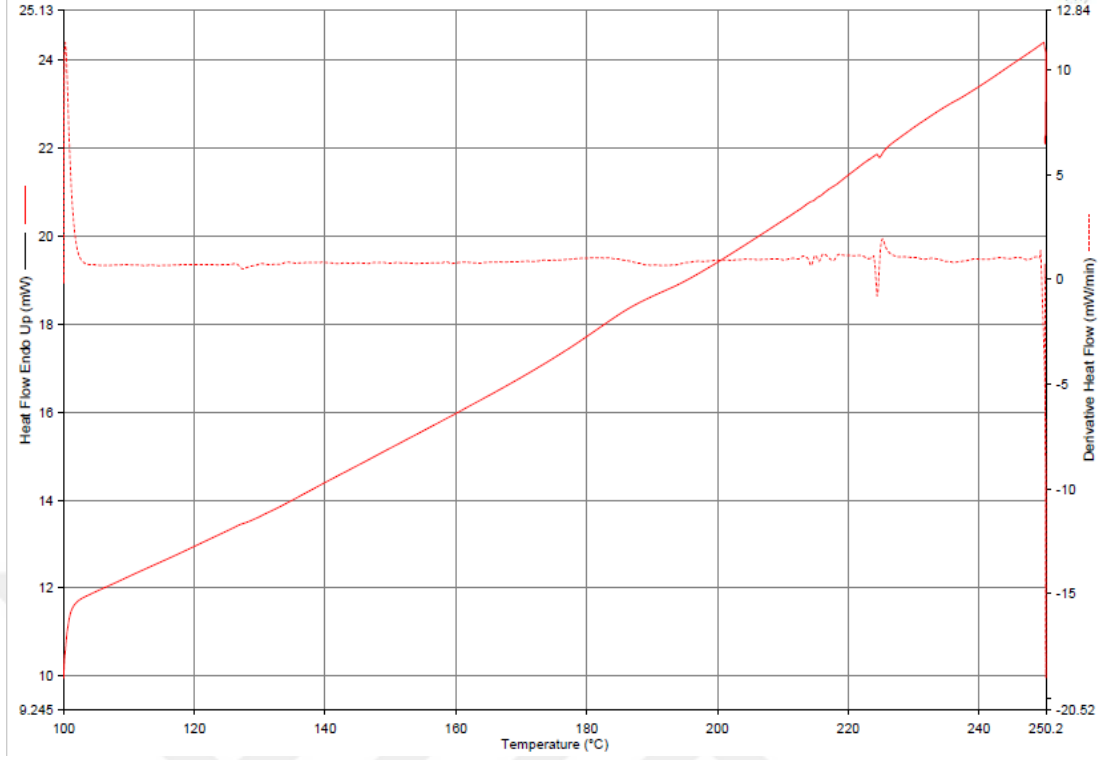
Şekil 3.26 2. FBM'ye ait DSC termogramı

Şekil 3.26'da 2. FBM'ye ait erime noktasının piki görülmektedir. Boyarmadde için elde edilen bu endotermik pik, maddenin malzeme bilgi formunda verilen değer aralığı (179-181°C) ile uyushmaktadır (The Sigma-Aldrich Index, 2012).



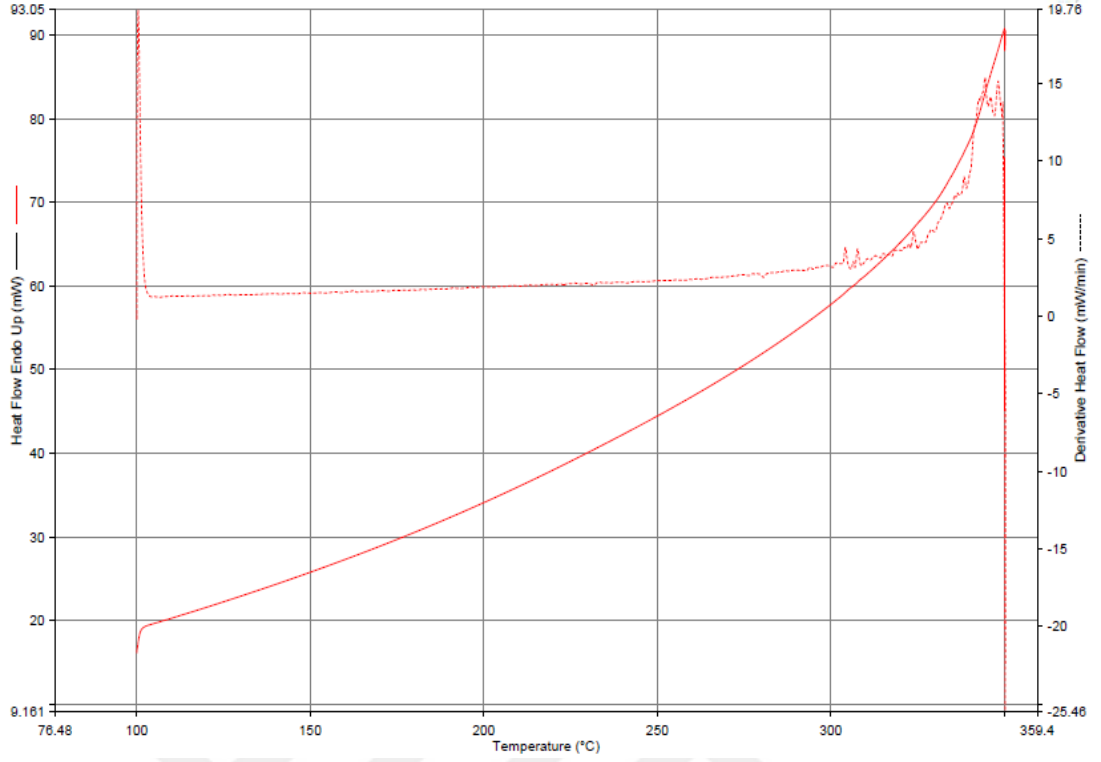
Şekil 3.27 3. FBM'ye ait DSC termogramı

Sigma-Aldrich malzeme bilgi formunda 3. FBM'ye ait erime sıcaklığı 159-162°C olarak verilmiştir (The Sigma-Aldrich Index, 2012). 3. FBM'ye ait Şekil 3.27'de yer alan termogramda 3. FBM'nin erime noktası aralığına denk gelen 161,41°C'de endotermik bir pik tespit edilmiştir.



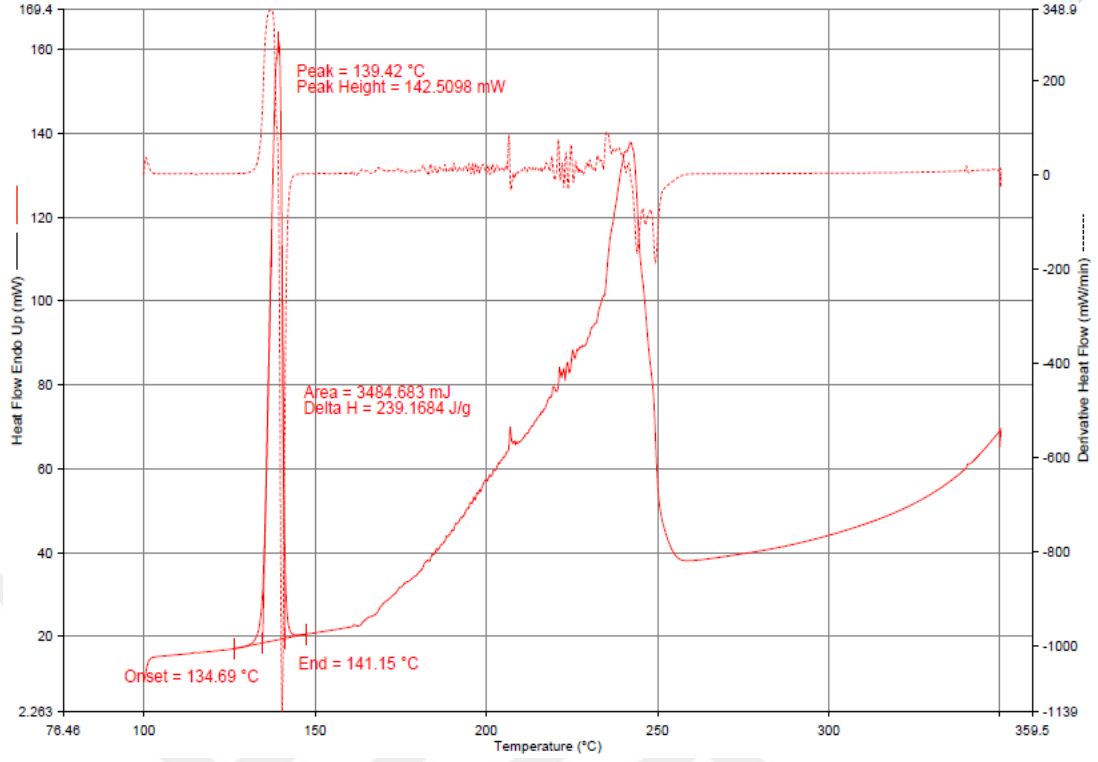
Şekil 3.28 Etil selüloz 22 cP polimerine ait DSC termogramı

Etil selüloz polimerine ait DSC grafiğinde (Şekil 3.28) polimere ait erime sıcaklığı değeri görülememiştir. Grafik, polimerin amorf yapıda olduğunu ve XRD analizi bulgularını da desteklediğini göstermektedir.



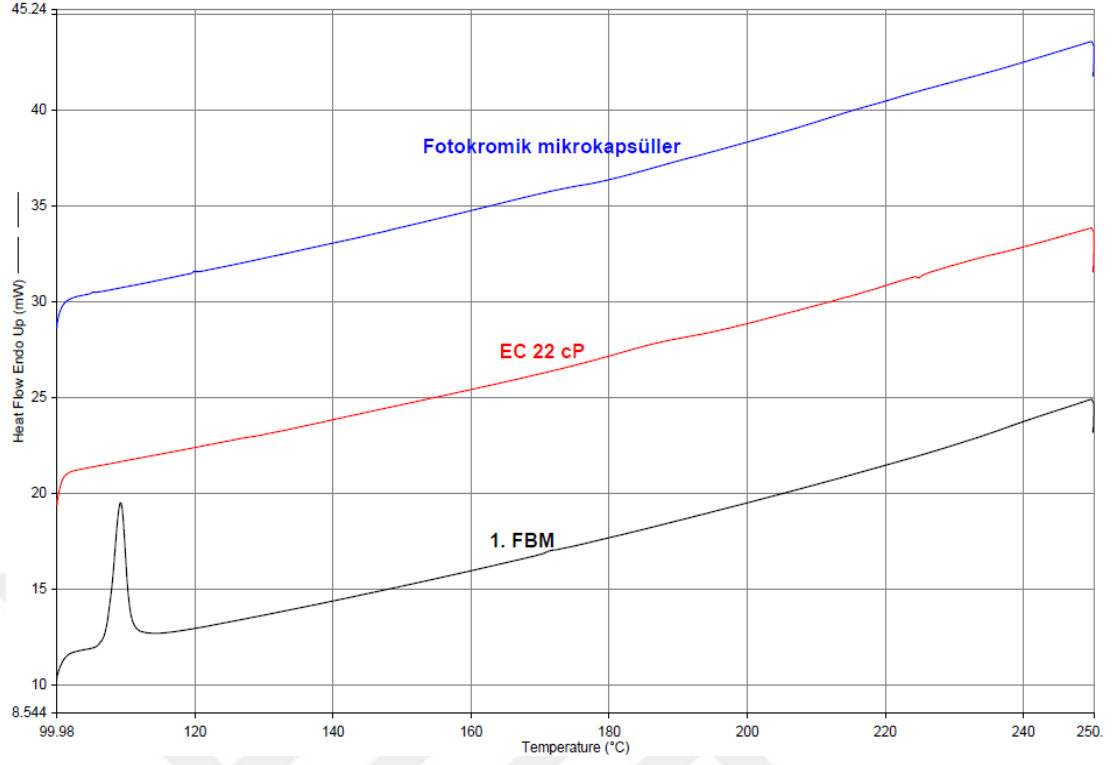
Şekil 3.29 Melamin monomerine ait DSC termogramı

Melamin monomerinin erime sıcaklığı noktası literatürde 300°C'den büyük olarak verilmektedir (The Sigma-Aldrich Index, 2014). Şekil 3.29'da melamin monomerine ait termogramda 350°C'ye kadar herhangi bir erime noktası tayin edilmemiştir.



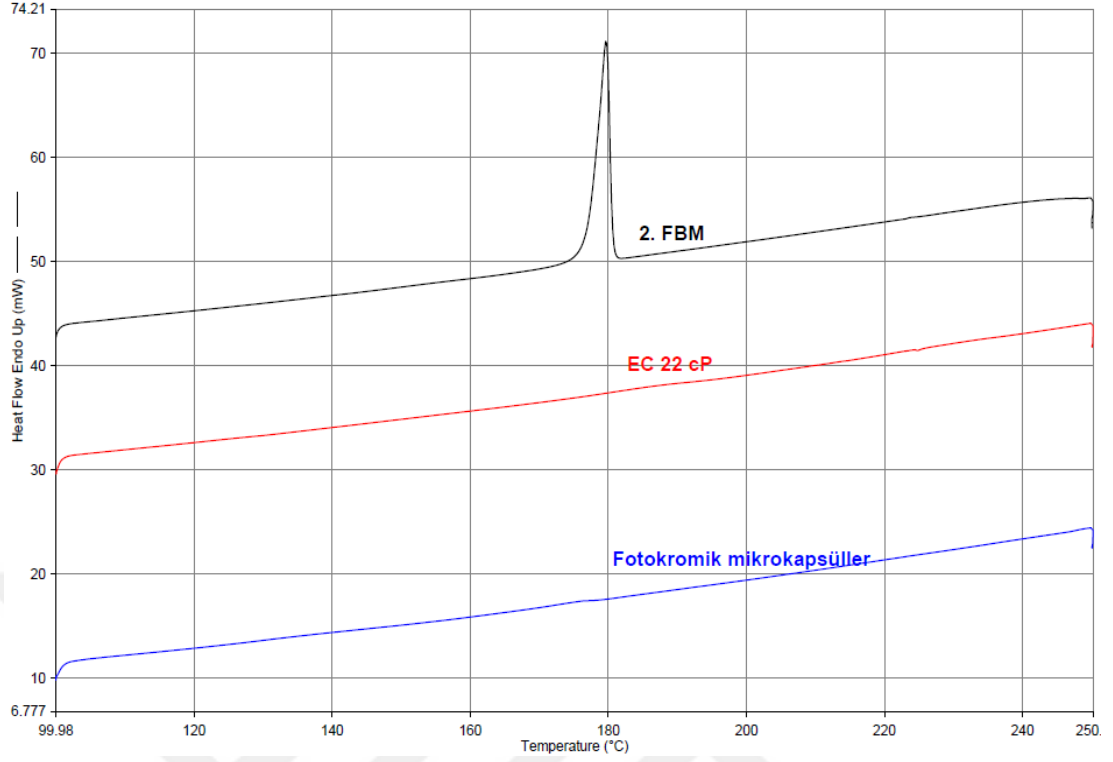
Şekil 3.30 Üre monomerine ait DSC termogramı

Şekil 3.30’da üre monomerinin erime noktası aralığının biraz dışına denk gelen endotermik bir pik görülmektedir. Sigma-Aldrich malzeme bilgi formunda bu monomerin erime sıcaklığı 132-135°C olarak verilmiştir. Bu DSC çalışmasında ise monomer 139,42°C’de erime göstermiştir.



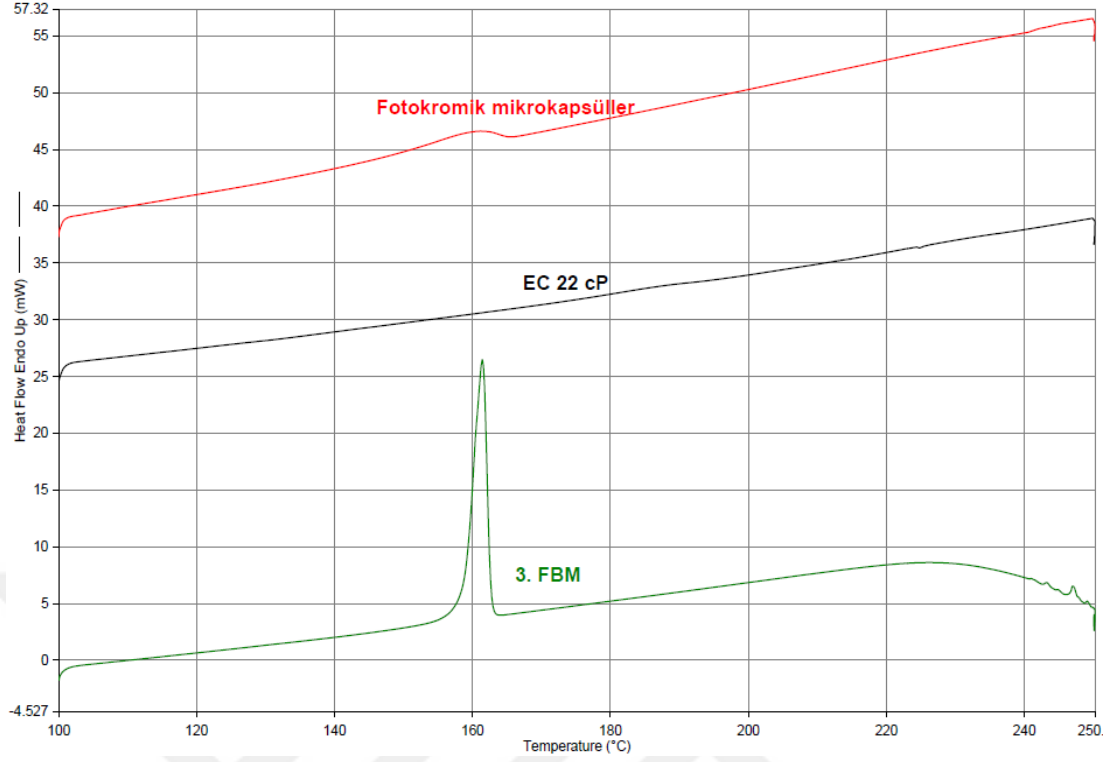
Şekil 3.31 F3 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait DSC termogramı

Üretimi zor gerçekleştirilen ve 1. FBM içeren mikrokapsüllerin DSC termogramında (Şekil 3.31); 1. FBM'nin erime noktasının kaybolduğu tespit edilmiştir.



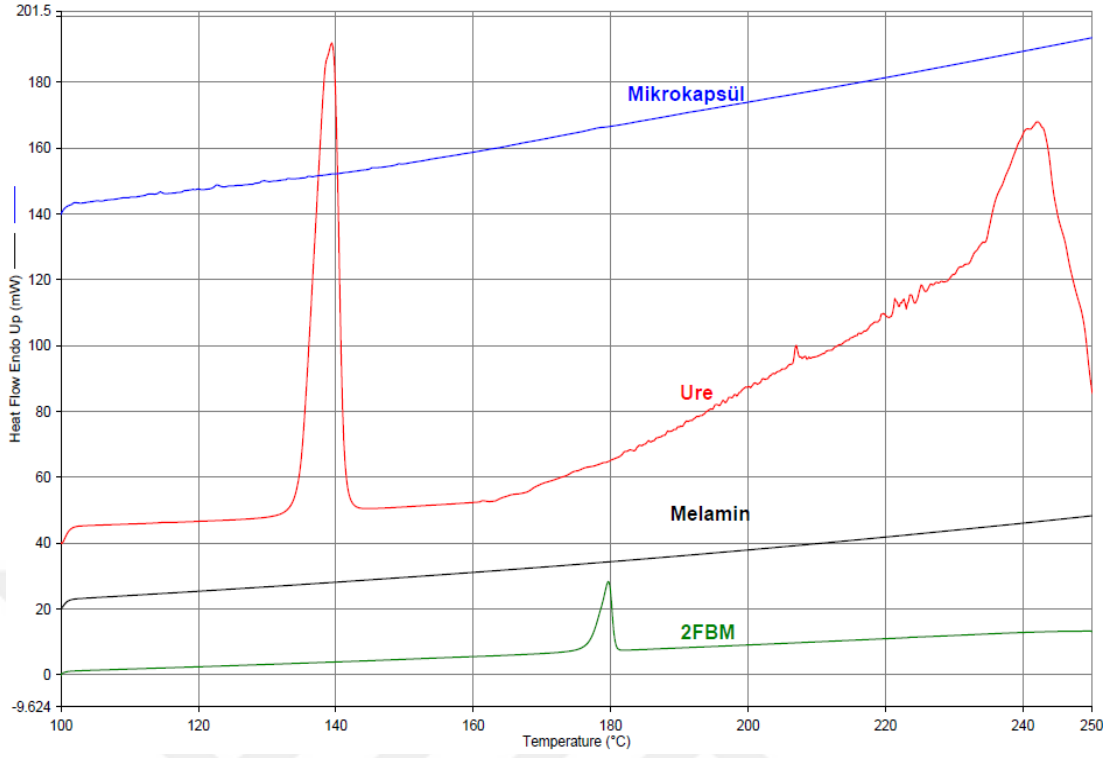
Şekil 3.32 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait DSC termogramı

Şekil 3.32’deki DSC termogramı, 2. FBM’nin etil selüloz polimeri içerisine hapsediğini ve kapsülasyonun tamamıyla başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen mikrokapsüllerde sıcaklığa bağlı olarak herhangi bir hal değişimi gözlenmemektedir.



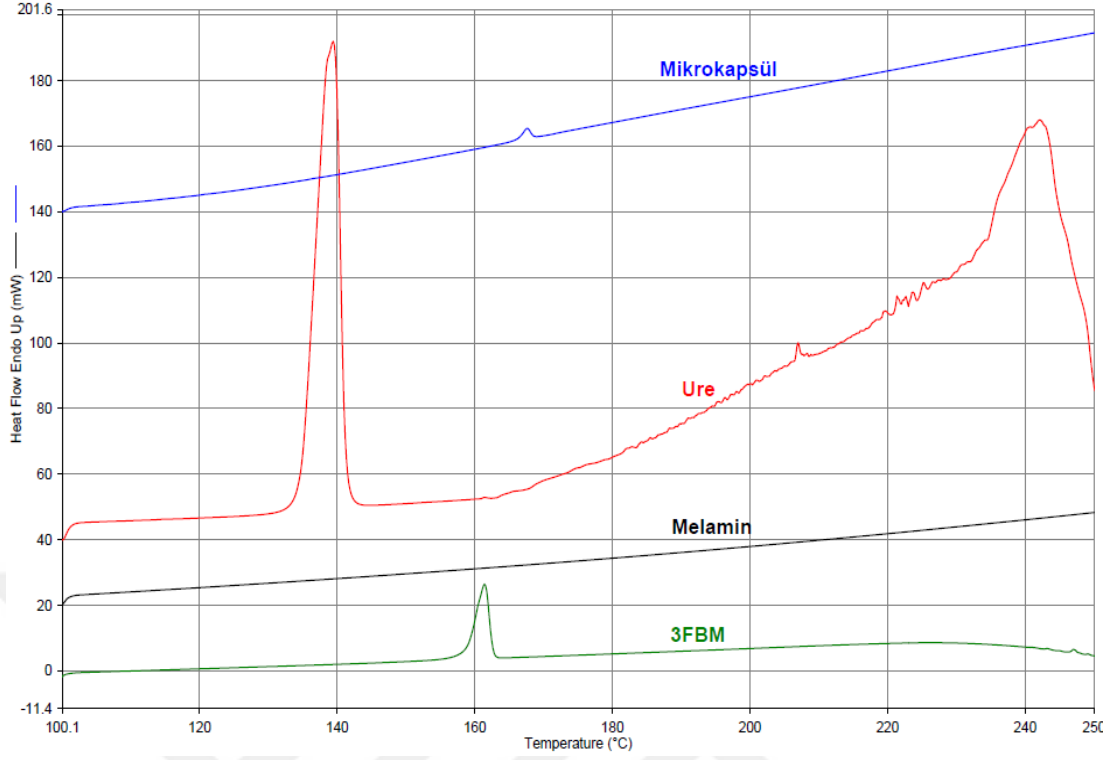
Şekil 3.33 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait DSC termogramı

F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin DSC termogramında (Şekil 3.33) ise, 3. FBM'nin erime noktasına çok yakın bir yerde küçük bir pik görülmüştür. Endotermik bir hal değişimi sonrası ortaya çıkan şiddetli olmayan bu pikin kapsül formu tamamlanmamış boyarmadde kaynaklı olabileceği söylenebilir.



Şekil 3.34 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait DSC termogramı

Şekil 3.34’de yer alan DSC termogramı incelendiğinde, elde edilen mikrokapsüllerde 2. FBM’ye ait herhangi bir pik görülmemektedir. Bu FBM’nin *in-situ* polimerizasyonu yönteminde oluşturulan ön polimer içerisine hapsoldüğünü ve elde edilen bu mikrokapsüllerin sıcaklıkla hal değiştirmediklerini söylemek mümkündür.



Şekil 3.35 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait DSC termogramı

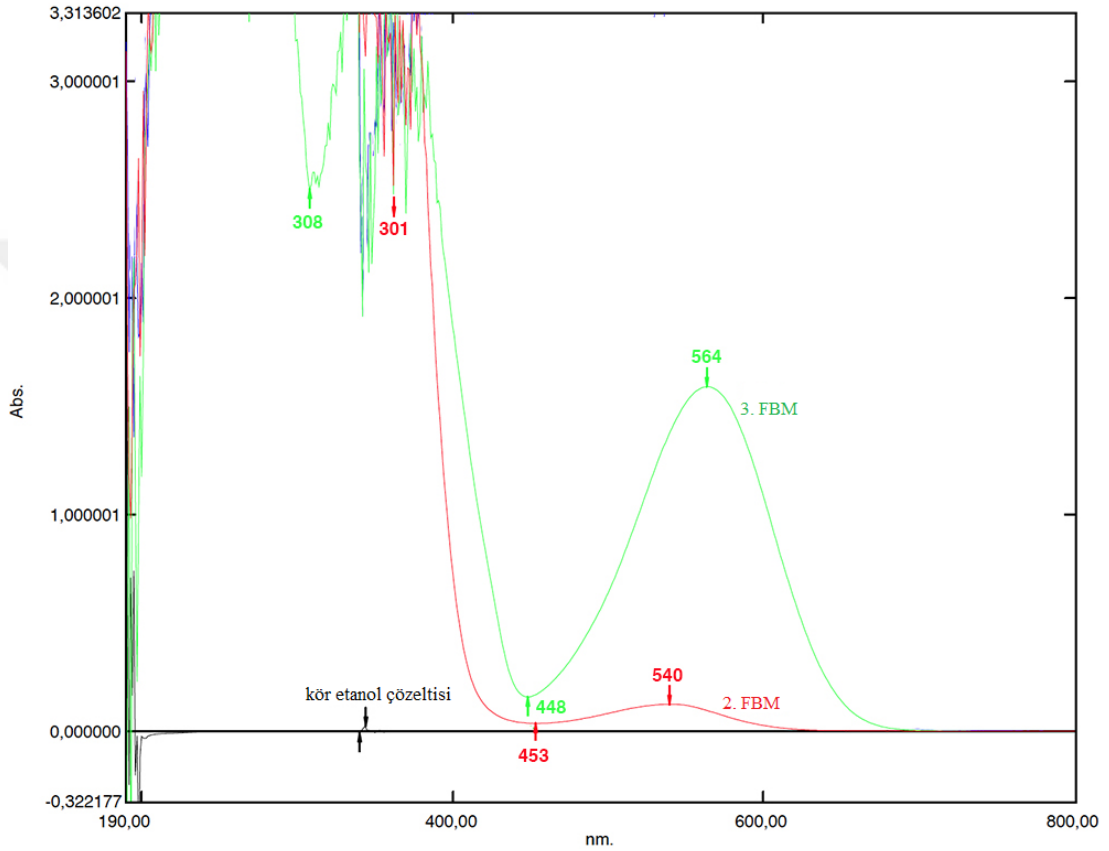
F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllere ait DSC termogramında da (Şekil 3.35) küçük bir pik görülmekte olup bu pikin kapsül formu tamamlanmış boyarmadde kaynaklı olduğu kanısına varılmıştır.

Boyarmadde partiküllerinin üzerinde homojen bir polimer tabakasının oluşması amorf yapının oluşumu ile gözlemlenmektedir. Kumaşa ve ipliklere yapılan aktarım işlemleri ne kadar homojen bir yapı ile gerçekleşirse fotokromik etki ile aktifleşen boyarmadde kristallerine ait renk dağılımı o derece homojen olmaktadır. Erime sıcaklığının düşmesi ile polimer, camsı geçiş sıcaklığına (T_g) daha yakın olacağından ve böylelikle elde edilen maddenin çekme mukavemetini düşüreceğinden prosesin daha verimli ve kolay elde edilmesini sağlayacaktır.

Etil selüloz polimeri şeffaf yapısı ile gün ışığını geçirmekte ve içerisinde homojen olarak dağılmış boyarmadde partiküllerinin aktif hale gelmesini sağlamaktadır.

3.1.4 Fotokromik Boyarmaddelerin UV Spektrumu

Fotokromik boyarmaddelerin etanol ile hazırlanan çözeltilerinden 0,01 M'lık çözelti alınarak yapılan UV ölçümünde $\lambda_{\max}$ değerleri saptanmıştır. Şekil 3.36'da fotokromik boyarmaddelere ait UV spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.36 Fotokromik boyarmaddelere ait UV spektrum

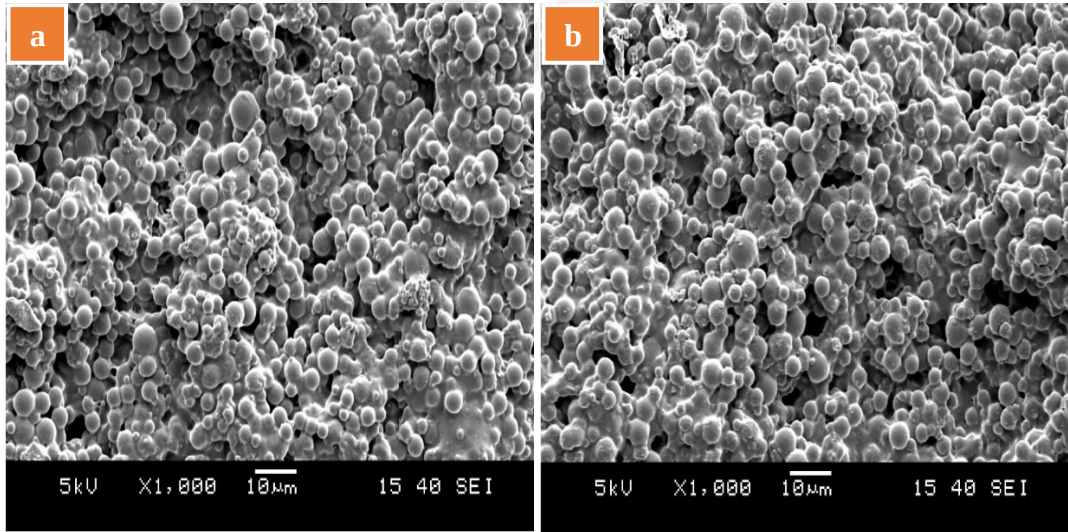
2. FBM ve 3. FBM, halka-kapalı renksiz formlarında 300-400 nm arasındaki UV bölgesinde orta yoğunlukta absorpsiyon pik noktalarına sahiptirler. 2. FBM UV bölgesinde 540 nm'de $\lambda_{\max}$ değerine sahipken, 3. FBM 564 nm'de $\lambda_{\max}$ değeri göstermiştir. Ek olarak, bu boyarmaddelerin 453 nm ve 448 nm'de yoğun UV absorpsiyonu görülmektedir. Fotokromik reaksiyonun gerçekleştiği 540 nm ve 564 nm dalga boylarında; 2. FBM açık pembe, 3. FBM'nin ise yumuşak mavi renkte olduğu tespit edilmiştir. Bu olayın, UV ışınlaması ile halka kapanma durumundan açılma durumuna geçişte yaşandığı söylenebilir. Bu da rengin önemli ölçüde değişmesine neden olmaktadır. Her iki boyarmaddenin benzer moleküler yapısında

olmasına rağmen; 3. FBM'nin $\lambda_{\max}$ değerinin daha yüksek olması ve daha büyük absorpsiyon yoğunluğu içermesi, uzun konjugurasyonlu metoksi grubundan kaynaklandığı söylenebilir.

3.1.5 SEM Analizi Sonuçları

Basit koaservasyon ve *in-situ* polimerizasyonu yöntemleri ile üretilen mikrokapsüllerin yüzey özelliklerinin incelenebilmesi amacıyla çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.37-3.42 arasında verilmiştir.

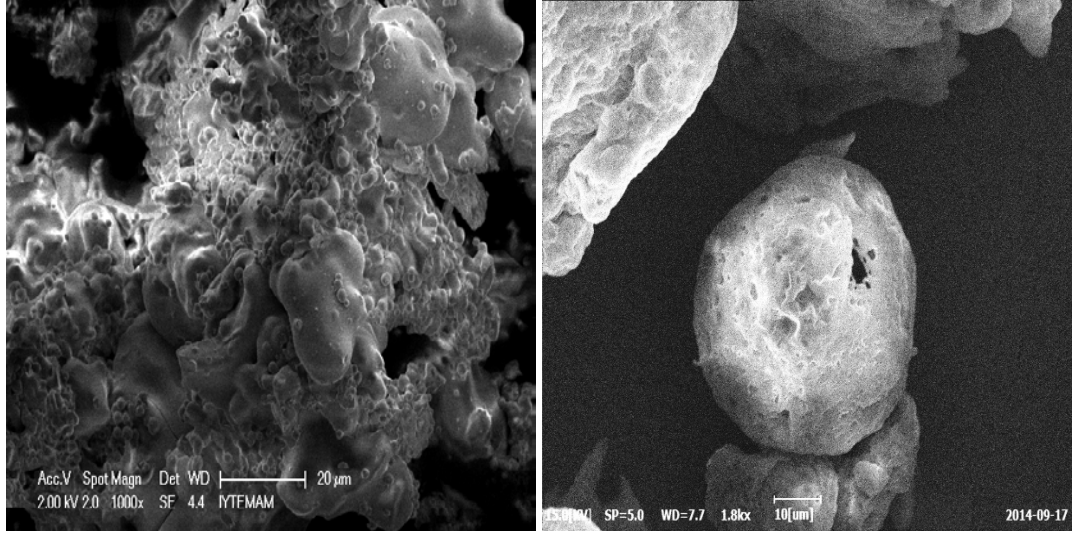
Bu analiz kapsamında öncelikle fotokromik boyarmadde olmadan oluşturulan mikrokapsüllerin seçilen kapsülasyon yöntemleri ile düzgün elde edilip edilemeyeceğini değerlendirmek için SEM analizi ile görüntüleme çalışması yapılmıştır.



Şekil 3.37 a) koaservasyon yöntemi ve b) *in-situ* polimerizasyonu yöntemi ile elde edilen ve fotokromik boyarmadde içermeyen mikrokapsüllerin SEM görüntüleri

SEM görüntülerinde mikrokapsüllemenin her iki yöntemde de başarılı olduğu ortaya konmuştur.

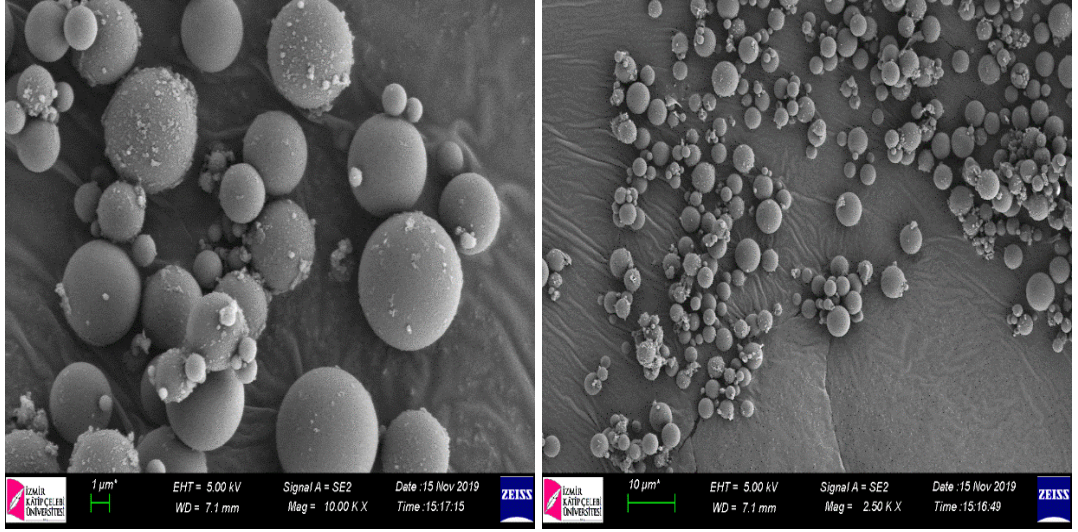
1. FBM'yi içeren ve kapsülasyon çalışması sonrasında elde edilen partiküllerin yüzey morfolojileri Şekil 3.38'de gösterilmiştir.



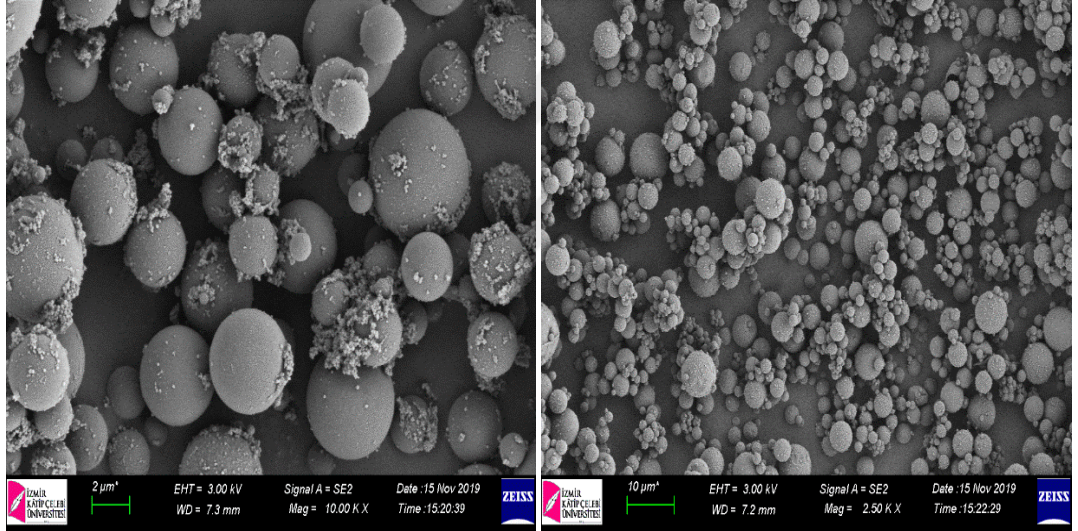
Şekil 3.38 F3 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri

Şekil 3.38 incelendiğinde mikrokapsülasyonun düzgün gerçekleşmediği ve agregatların oluştuğu görülmektedir. Bu boyarmaddeden kapsülasyon üretimi sırasında sıcaklık 10 dakika içinde 60°C'ye kadar yükselmiştir. Basit koaservasyon yönteminde sıcaklığın bu kadar yükselmesi beklenmezken; bu sıcaklık artışı nedeniyle yapıların bozulduğu, başka bir form aldığı ve bu boyarmaddenin belirlenen kapsülasyon işlemlerine uygun olmadığı tespit edilmiştir.

Koaservasyon yöntemi ile oluşturulan hem 2. FBM'yi hem de 3. FBM'yi içeren mikrokapsüllere ait SEM görüntülerine sırasıyla Şekil 3.39 ve Şekil 3.40'da yer verilmiştir.



Şekil 3.41 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri

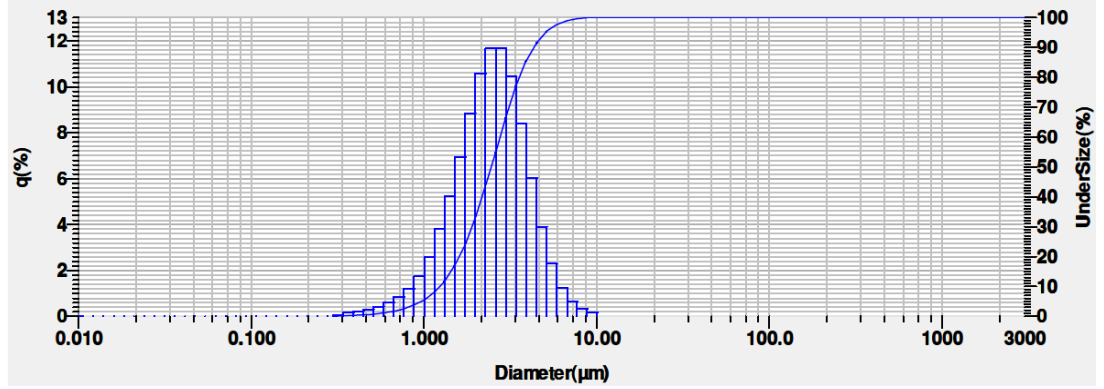


Şekil 3.42 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri

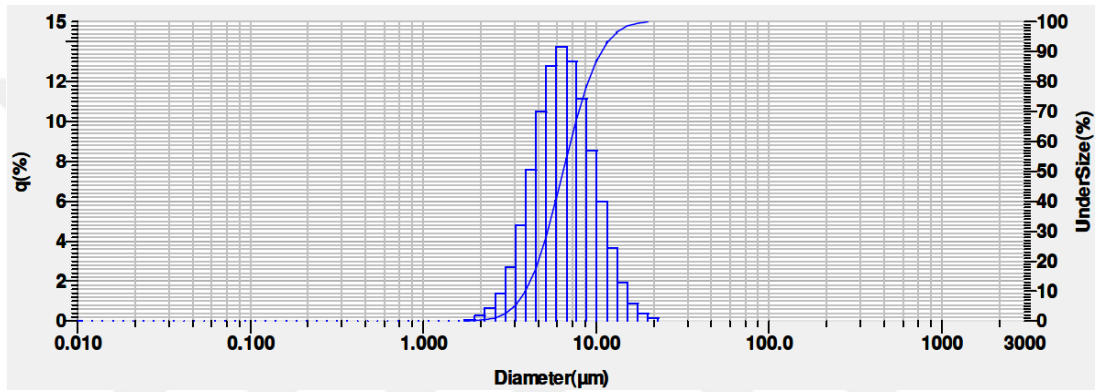
Her iki fotokromik boyarmaddenin kapsüllendiği bu yöntemde de kapsülasyonun başarılı olduğu; mikrokapsüllerin daha belirgin küresel bir yapıya sahip oldukları ve homojen bir dağılım sergiledikleri görülmektedir.

3.1.6 Partikül Büyüklüğü ve Dağılımı Analizi Sonuçları

Koaservasyon yöntemi uygulanarak elde edilen mikrokapsüllerin partikül boyut dağılımları Şekil 3.43 ve 3.44 arasında görülmektedir.



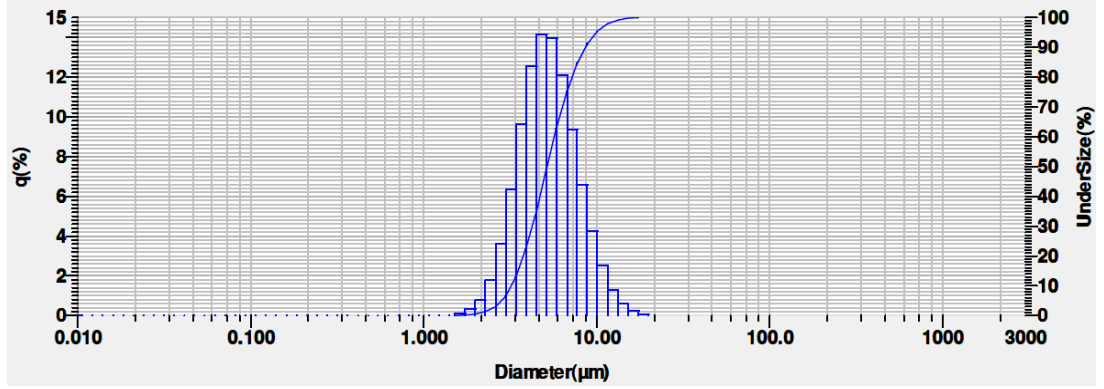
Şekil 3.43 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin partikül boyut dağılımı



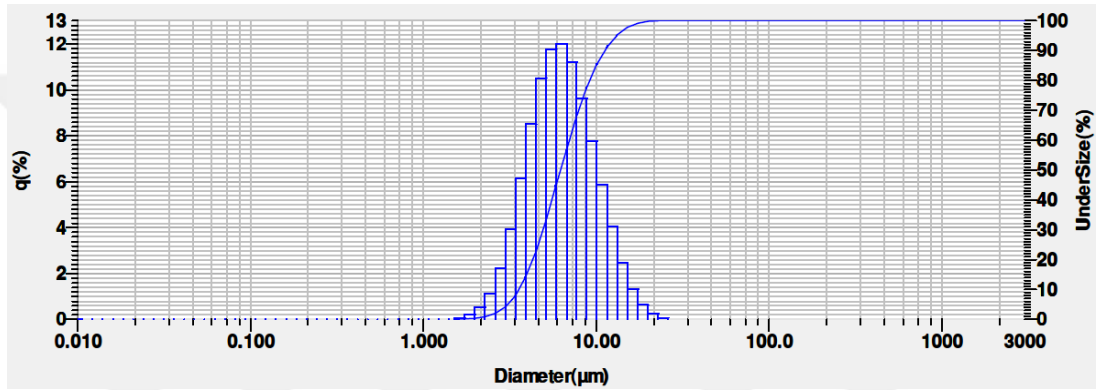
Şekil 3.44 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin partikül boyut dağılımı

2. FBM'yi ve 3. FBM'yi içeren mikrokapsüllerin partikül boyut dağılımları incelendiğinde; sırasıyla ortalama partikül büyüklüklerinin $2.66 \mu\text{m}$ ve $6.97 \mu\text{m}$ olduğu tespit edilmiştir. F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin %95'nin $5 \mu\text{m}$ partikül büyüklüğünde olduğu görülürken; F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin çapı $12,5 \mu\text{m}$ civarındadır.

In-situ polimerizasyonu yöntemi uygulanarak elde edilen mikrokapsüllerin partikül boyut dağılımları ise Şekil 3.45 ve Şekil 3.46'da verilmiştir.



Şekil 3.45 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin partikül boyut dağılımı

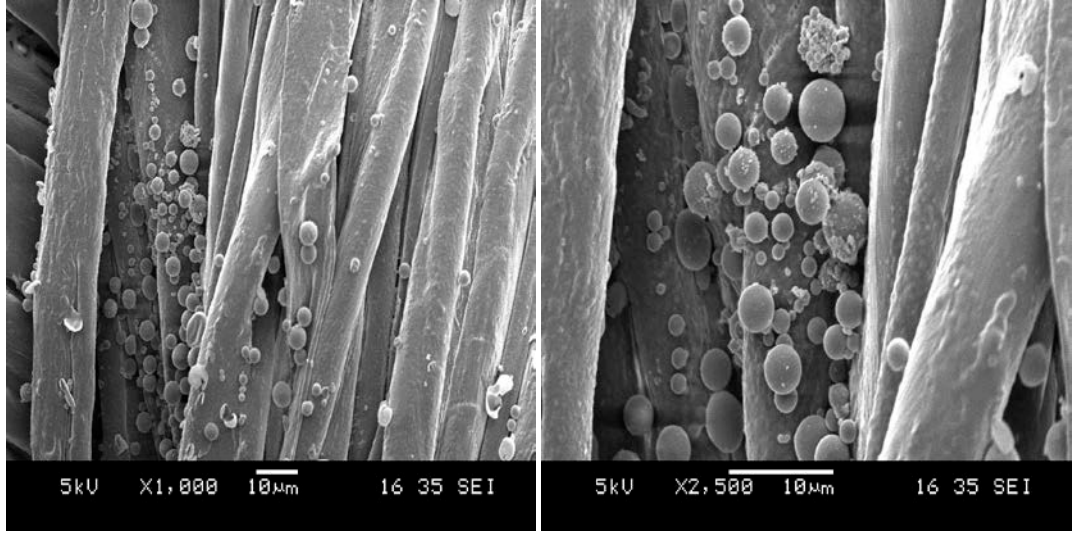


Şekil 3.46 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin partikül boyut dağılımı

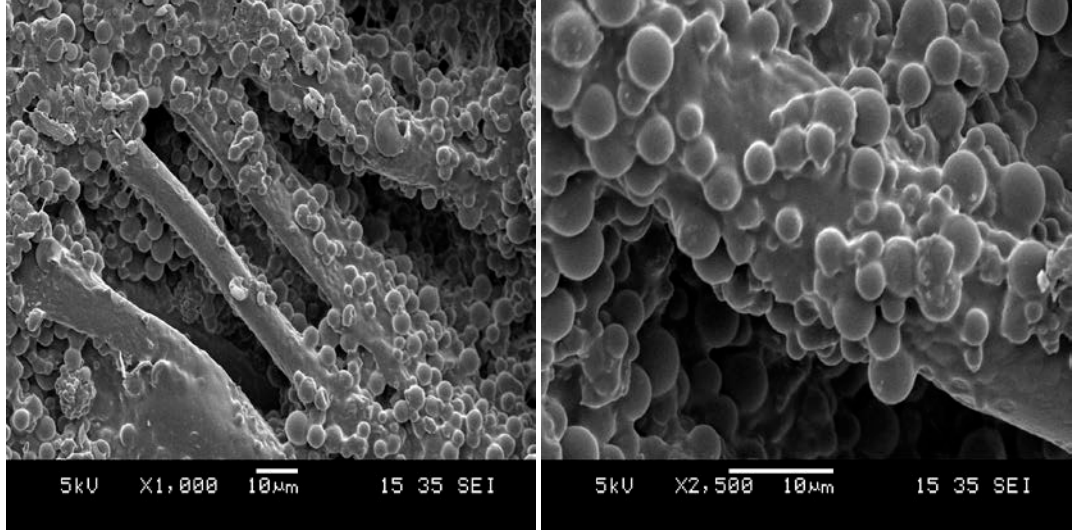
Bu yöntem ile elde edilen mikrokapsüllerde ise ortalama çaplar sırasıyla 5,61 μm ile 6,91 μm 'dir. F8 formülasyonundan oluşan mikrokapsüllerin %95'i 9,98 μm çapa sahipken, F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerde bu değer 13,11 μm olarak saptanmıştır.

3.2 Baskı Yöntemiyle Aktarım Yapılan Kumaşların Yüzey Morfolojileri

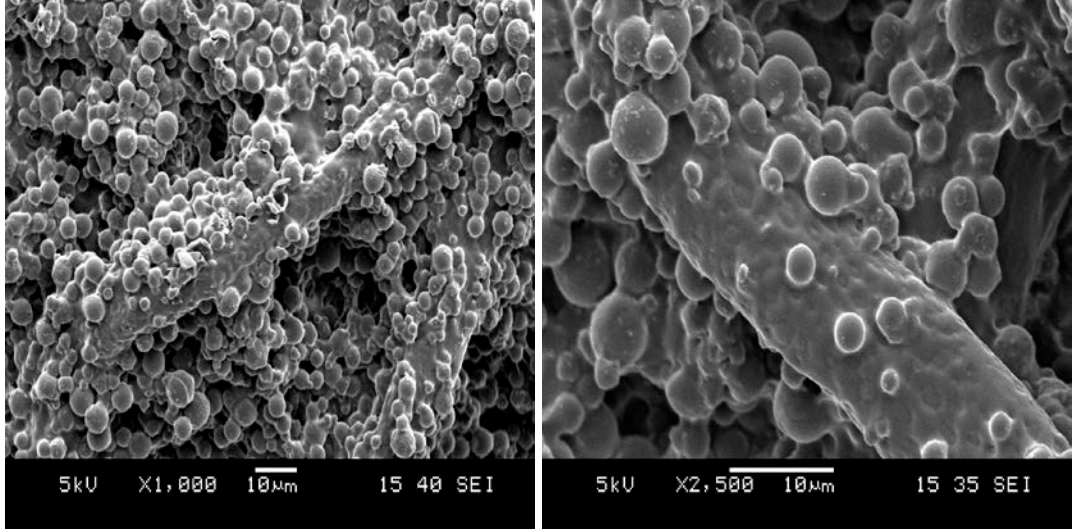
Formülasyonlardan elde edilen mikrokapsüllerin baskı yöntemi ile aktarıldığı kumaşların yüzey morfolojileri için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri Şekil 3.47-3.50 arasında gösterilmiştir.



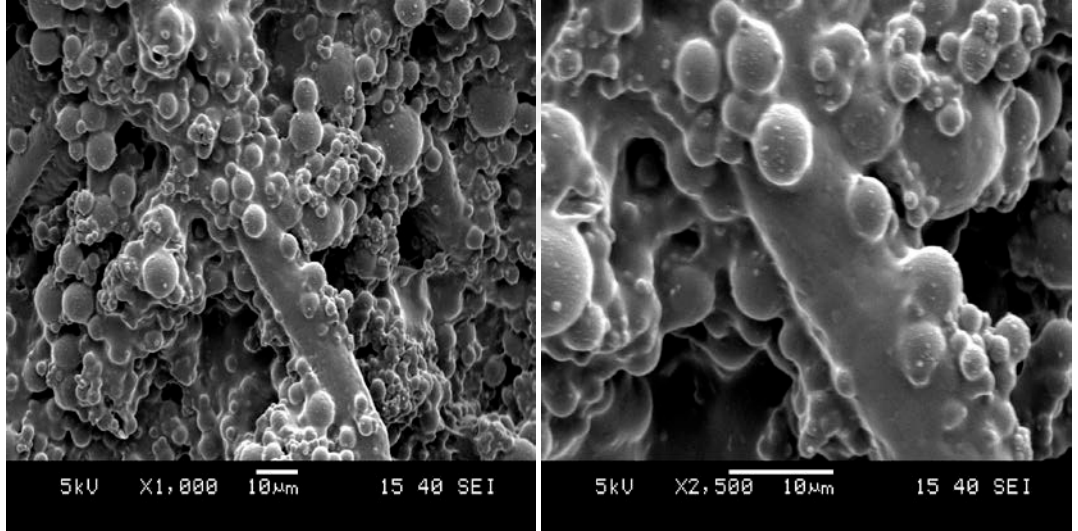
Şekil 3.47 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşa ait SEM görüntüleri



Şekil 3.48 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşa ait SEM görüntüleri



Şekil 3.49 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşa ait SEM görüntüleri

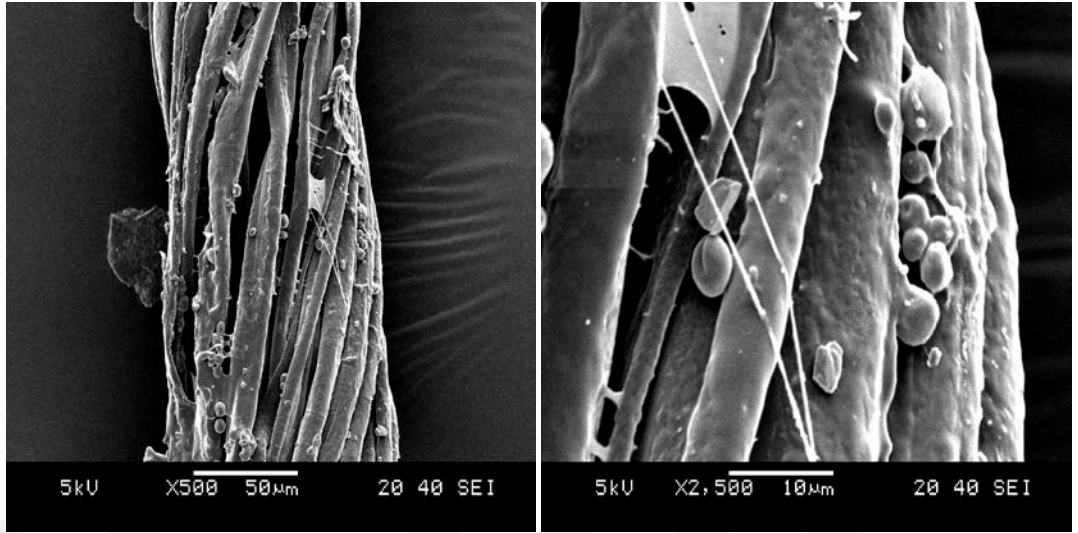


Şekil 3.50 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşa ait SEM görüntüleri

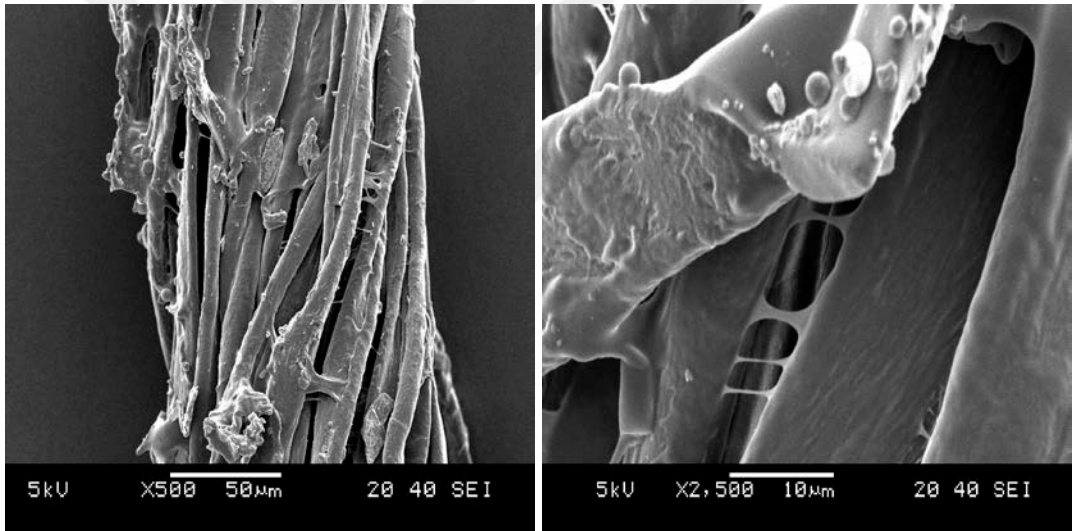
Kumaşlara ait tüm SEM görüntüleri incelendiğinde; mikrokapsüllerin kumaştaki liflere tutunduğu ve baskı işleminin başarılı olduğu görülmektedir.

3.3 Boyama Yöntemiyle Aktarım Yapılan İpliklerin Yüzey Morfolojileri

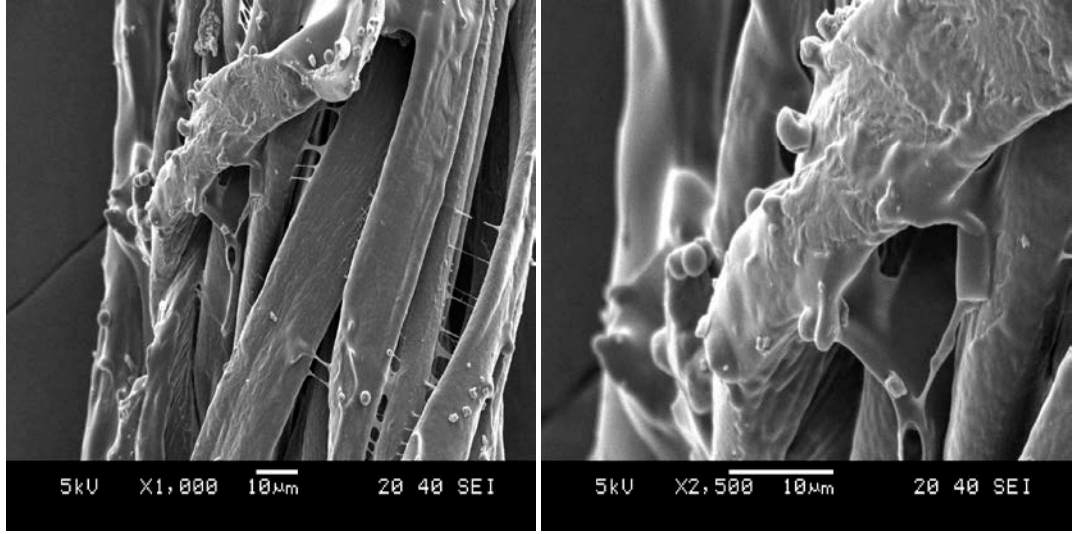
Formülasyonlardan üretilen mikrokapsüllerin ipliklere aktarım işleminden sonra, mikrokapsüllerin ipliklerdeki varlığını ve durumunu tespit etmek için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. İpliklere ait SEM görüntülerine Şekil 3.51-3.54 arasında yer verilmiştir.



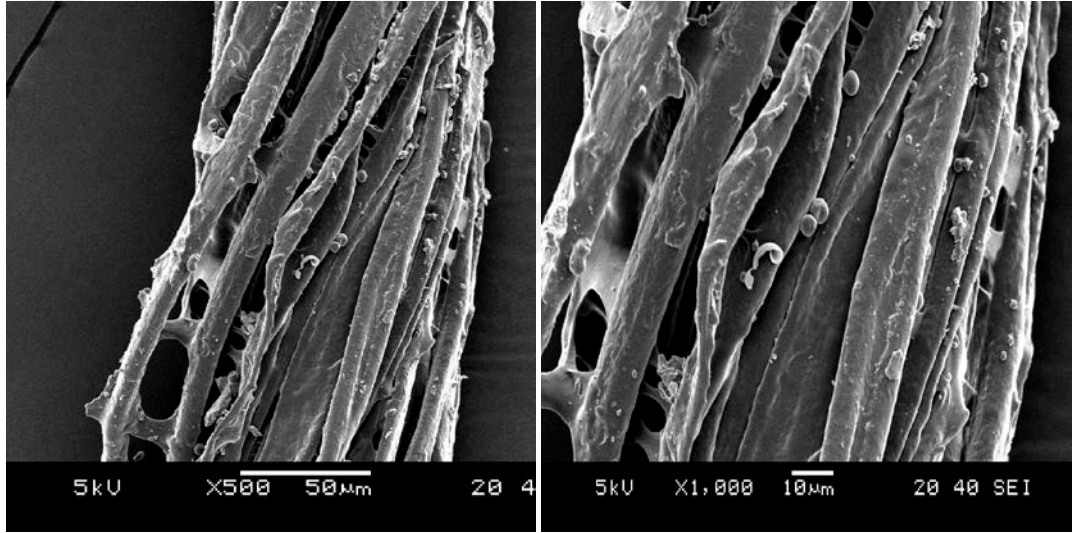
Şekil 3.51 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış ipliklere ait SEM görüntüleri



Şekil 3.52 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış ipliklere ait SEM görüntüleri



Şekil 3.53 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış ipliklere ait SEM görüntüleri



Şekil 3.54 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış ipliklere ait SEM görüntüleri

İpliklere ait tüm SEM görüntüleri incelendiğinde; liflere tutunan mikrokapsüllerin çok az olduğu ve bazı mikrokapsüllerin de yapılarının bozulduğu görülmektedir. Mikrokapsüllerin boyama ile aktarılması sırasında uygulanan boyama sıcaklığının buna neden olabileceği söylenebilir. Boyama yöntemi ile aktarım işleminin daha düzgün ve etkili gerçekleşmesi için boyama proses adımları iyileştirilebilir.

3.4 Renk Değişimlerinin Görsel Değerlendirilmesi ve Renk Değerlerinin Ölçülmesi Çalışmalarına Ait Bulgular

Bu bölümde; tez çalışması kapsamında üretilen mikrokapsüllerin, mikrokapsül ve üç farklı renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılmış kumaş ve iplik formundaki tekstil materyallerinin farklı ışık kaynakları altındaki renk değişimleri verilmiş ve Yöntem 2.2.3.7’de belirtilen şekilde renk değerleri ölçülerek değerlendirmelerde bulunulmuştur.

3.4.1 Mikrokapsüllerin Renk Değişimleri

Tez çalışması kapsamında üretilen mikrokapsüllerde renk değişimi; mikrokapsüller UV ışığa maruz bırakılarak sağlanmış ve fotoğraflanarak görsel olarak değerlendirilmiştir. Mikrokapsüllerde meydana gelen renk değişimleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Fotokromik etkiye sahip mikrokapsüllerin UV ışık altında renk değişimleri (Kişisel arşiv, 2014)

Mikrokapsüller	UV ışık öncesi	UV ışık etkisi altında
F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüller		
F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüller		

Tablo 3.1 devamı

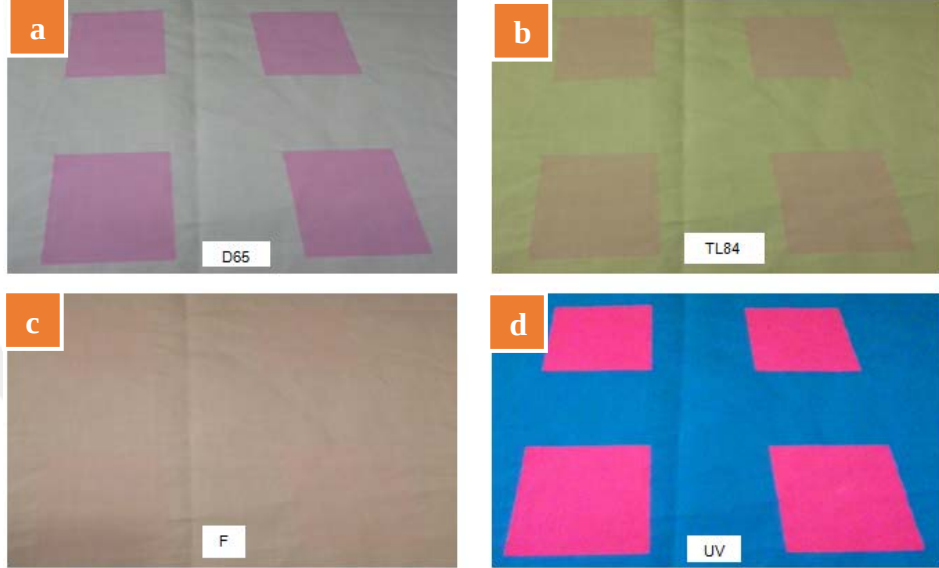
Mikrokapsüller	UV ışık öncesi	UV ışık etkisi altında
F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüller		
F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüller		

Bu tabloya göre, tüm formülasyonlardan elde edilen mikrokapsüller UV ışık öncesi renksiz hallerindeyken, UV ışığa maruz kaldıklarında renkli konumlarına geçmişlerdir. Hem koaservasyon hem de *in-situ* polimerizasyonu yöntemleri ile oluşturulan ve 2. FBM içeren mikrokapsüller, UV ışığın etkisi ile açık pembe renge dönüşmüşlerdir. Öte yandan, 3. FBM'yi içeren mikrokapsüller ise koyu mavi renkli olmuşlardır. Renk değişimlerinin 10-15 saniyede hemen gerçekleşmesi, eski hallerine yani renksiz formlarına da 1 dakikadan daha az sürede geri dönmeleri fotokromik etkilerinin mükemmel olduğunu ispatlamıştır.

3.4.2 Mikrokapsül ve Ticari Fotokromik Boyarmadde Aktarılmış Kumaşların Renk Değişimleri ve Renk Değerleri

Üretilen mikrokapsüllerin baskı yöntemine göre aktarıldığı kumaşların fotokromik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla öncelikle farklı ışık kaynakları altındaki renk değişimleri görsel olarak değerlendirilmiştir. Daha sonra UV ışık etkisi altında gösterdikleri tersinir renk değişimleri arasındaki farklar ortaya konmuştur. Kumaşların renk görüntüleri ve renk değerleri Şekil 3.55-3.63 arasında gösterilmektedir.

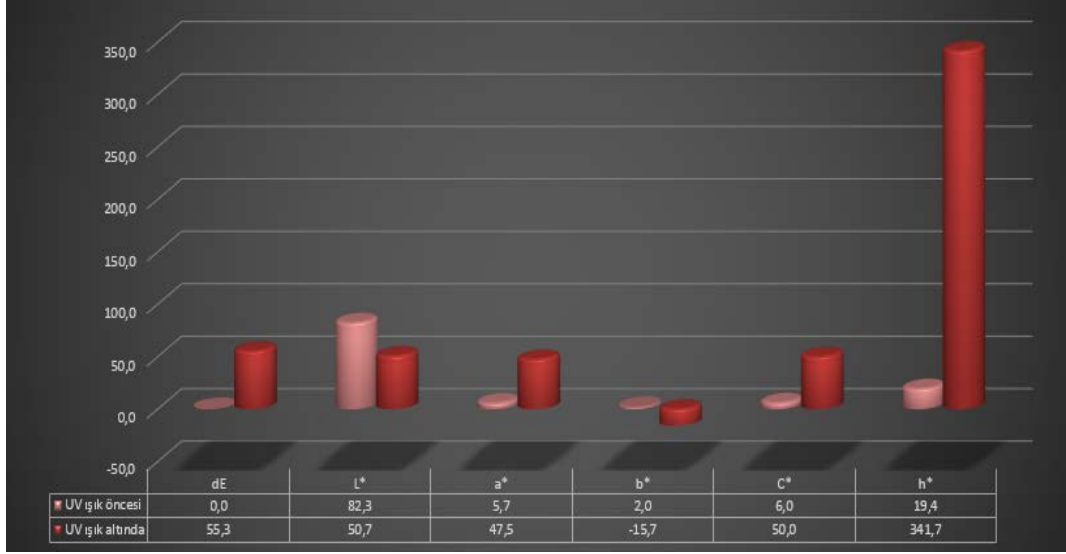
Şekil 3.55'te 2.FBM içeren ve koaservasyon yöntemi ile elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşların renk değişimleri görsel olarak verilirken, Şekil 3.56'da UV ışığa maruz kaldığında renkte meydana gelen değişiklikler CIEL*a*b* koordinatları açısından değerlendirilmiştir.



Şekil 3.55 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi (Kişisel arşiv, 2015)

Işık kabiniinde farklı ışık kaynakları altında sergilediği renk görüntülerinin yer aldığı bu şekilde kumaş yaklaşık 5 saniye gibi çok kısa bir sürede renksiz durumdan renkli duruma dönüşerek ve ışık kaynağı ortadan kalkınca yaklaşık 1-2 dakika içinde de tamamıyla renksiz haline geri dönerek renk değişimini gerçekleştirmiştir. Kumaş ışıma sonucu pembe renk oluşumu sergilemiştir. Baskı işlemi ile kumaşa aktarılan fotokromik mikrokapsüllerin ışık kaynaklarının etkisi ile kimyasal dönüşümler gerçekleştirdiği ve kumaşta renk oluşumunu sağladığı söylenilebilir.

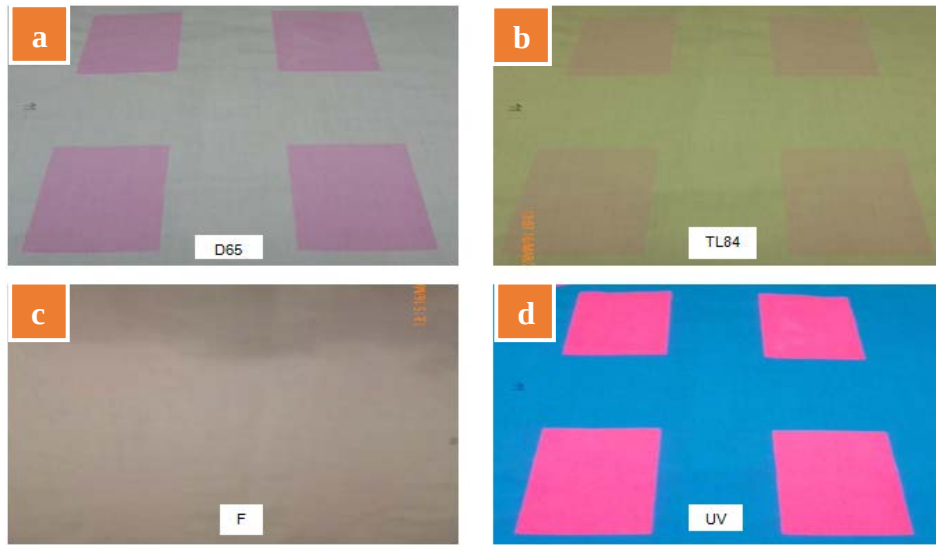
Şekil 3.56'da meydana gelen renk oluşumunun L*, a*, b*, C* ve h* değerlerinin UV ışık etkisi ile gösterdiği değişim verilmiştir.



Şekil 3.56 F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın renk değerleri

Bu değerler incelendiğinde kumaşın UV ışık ile L* parlaklık değerinin düştüğü, renk tonunun (h*) oldukça arttığı görülmektedir. Rengin bulunduğu noktanın renksiz noktaya olan uzaklığını belirten renk doygunluk değeri de (C*) artmıştır. Renk daha kırmızımsı ve daha mavimsi olmuştur. UV ışık etkisi ile meydana gelen toplam renk farklılığı değeri (ΔE^*) ise 55,3 olarak ölçülmüştür.

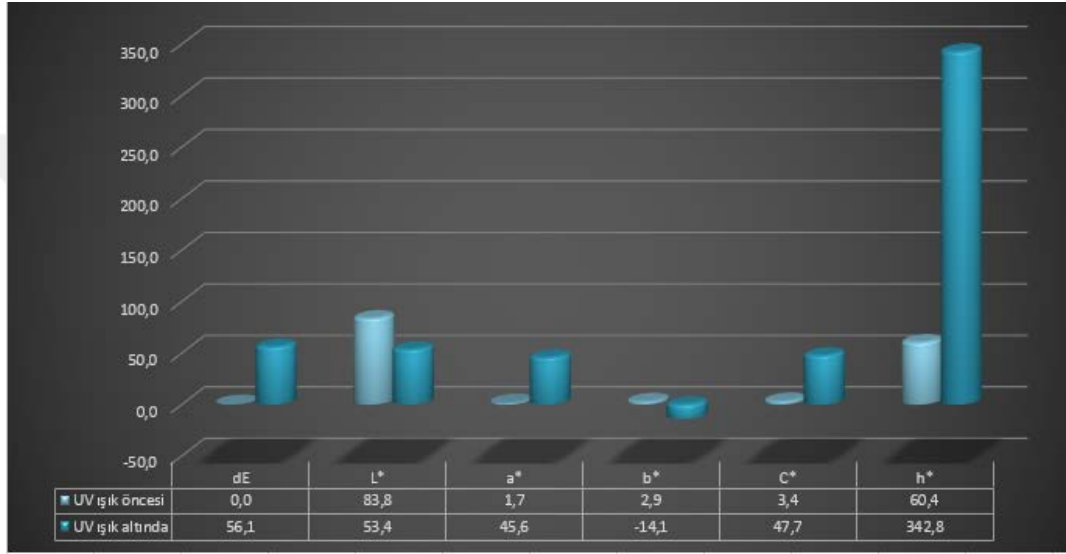
Şekil 3.57’de 2. FBM’nin *in-situ* polimerizasyonu yöntemi ile kapsüllenmesiyle elde edilen mikrokapsüllerin aktarıldığı kumaşa ait renk görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 3.57 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi (Kişisel arşiv, 2015)

Bu kumaşa ait farklı ışık kaynakları altındaki renk görüntüleri incelendiğinde F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşla aynı renkte olduğu görülmektedir. Kumaşta pembe renk oluşumu gözlenmiştir.

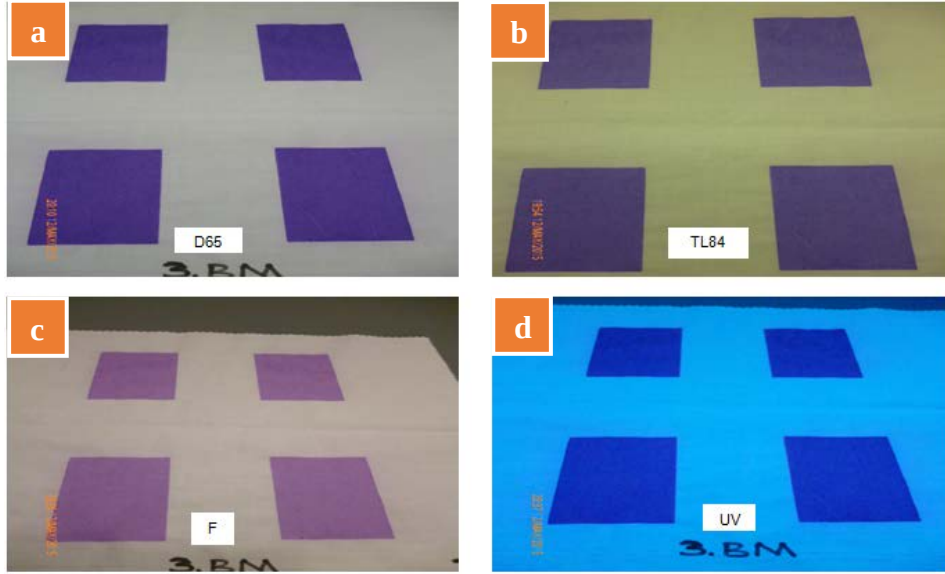
Renk koordinatları açısından incelendiğinde ise UV ışık etkisi ile aynı dönüşümün gerçekleştiği ve Şekil 3.58’de verilen değerlerin F4 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaştaki ile çok yakın olduğu saptanmıştır.



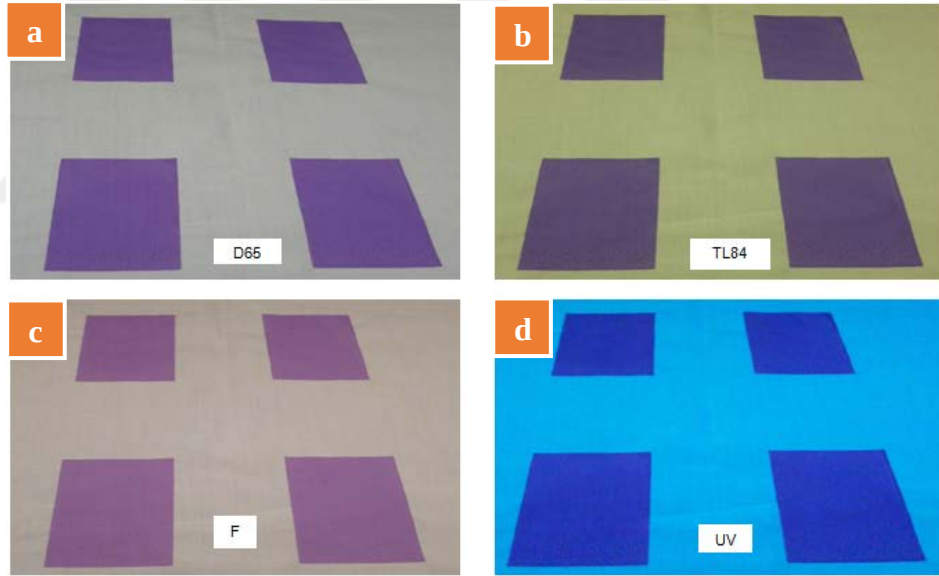
Şekil 3.58 F8 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın renk değerleri

2. FBM’yi içeren ve farklı formülasyonlardan üretilen fotokromik mikrokapsüller baskı işlemi sonrası (bakınız Tablo 3.1), kumaşta aynı fotokromik renk değişimine olanak sağlamıştır.

Koaservasyon ve *in-situ* polimerizasyonu yöntemleri ile üretilen ve 3. FBM içeren fotokromik mikrokapsüllerin aktarıldığı kumaşların hem farklı ışık kaynakları altındaki renk değişimleri hem de UV ışık etkisi ile meydana gelen renk değerlerinin değişimi Şekil 3.59-3.63 arasında verilmiştir.



Şekil 3.59 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi (Kişisel arşiv, 2015)

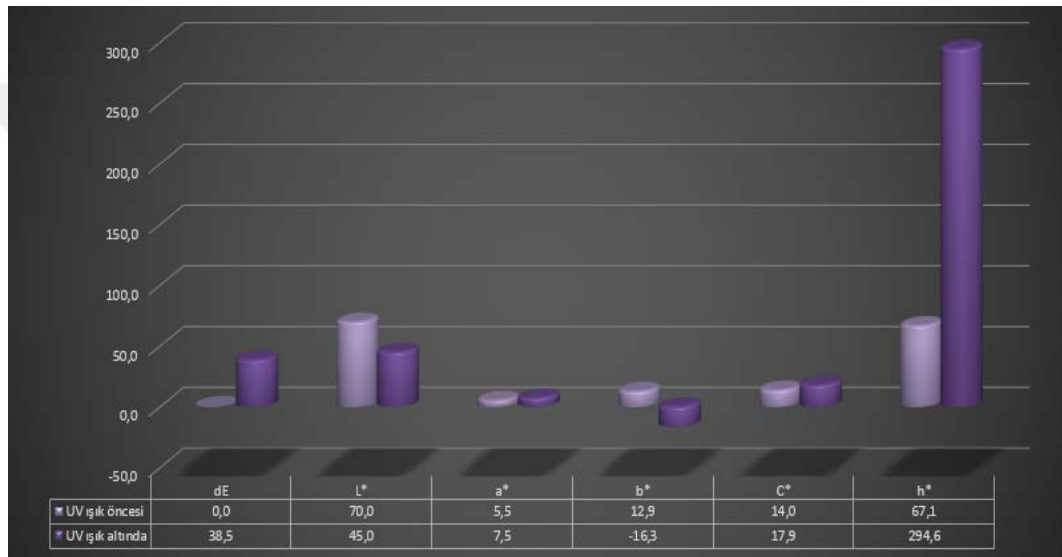


Şekil 3.60 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi (1 sene sonra aynı mikrokapsüllerin aktarıldığı kumaş) (Kişisel arşiv, 2015)

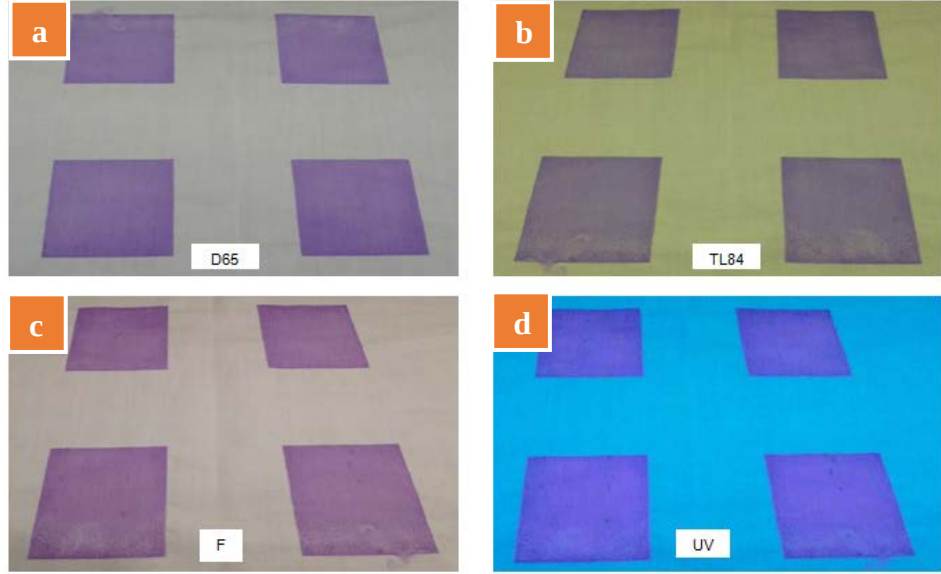
Kumaş farklı ışık kaynakları altında belirgin şekilde bir renk oluşumu sergilemiştir. Şekil 3.59'daki görüntüler görsel olarak değerlendirildiğinde kumaşa koyu mor rengin oluştuğu gözlemlenmiştir. Üretilen mikrokapsüllerden yaklaşık 1 sene sonra tekrar aktarım işlemi gerçekleştirildiğinde, kumaşın aynı renk doygunluğunda ve aynı renk değişimini sergilediği tespit edilmiştir (Şekil 3.60).

Mikrokapsüller fotokromik etkiye sahip özelliklerini uzun bir süre geçmesine rağmen hala koruyabilmektedir.

Kumaşın UV ışık öncesinde ve UV ışık etkisi ile gerçekleşen renk değerlerine ise Şekil 3.61’de yer verilmiştir. Renk farkının 38,5 olarak saptandığı bu kumaşta a* değerinde çok çok az bir azalma ile birlikte; b ekseninin maviye kaydığı, L* değerinde az bir düşüş gerçekleştiği ve doygunluğunun ise pek değişmediği görülmektedir.

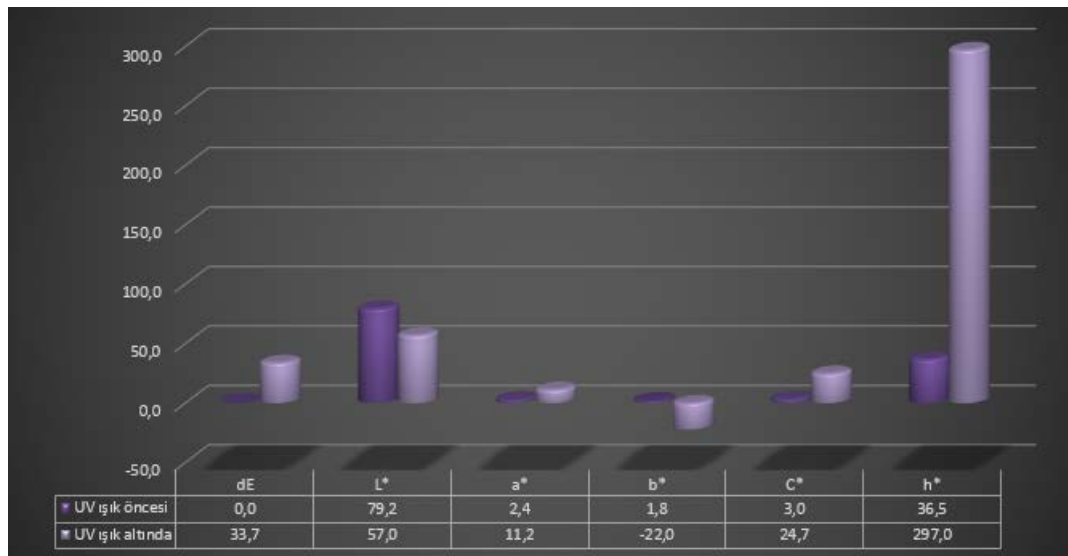


Şekil 3.61 F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın renk değerleri



Şekil 3.62 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi (Kişisel arşiv, 2015)

Şekil 3.62’de yer alan ve F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin aktarıldığı kumaş, farklı ışık kaynakları altında biraz daha hafif renkli ve yine mordur. Renk değerleri açısından kıyaslandığında ise F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşla benzer olduğu fakat Şekil 3.63’te verilen C* değerinin daha düşük olduğu görülebilmektedir. Bu değer de Şekil 3.62’de yer alan rengin görüntülerini destekler niteliktedir.

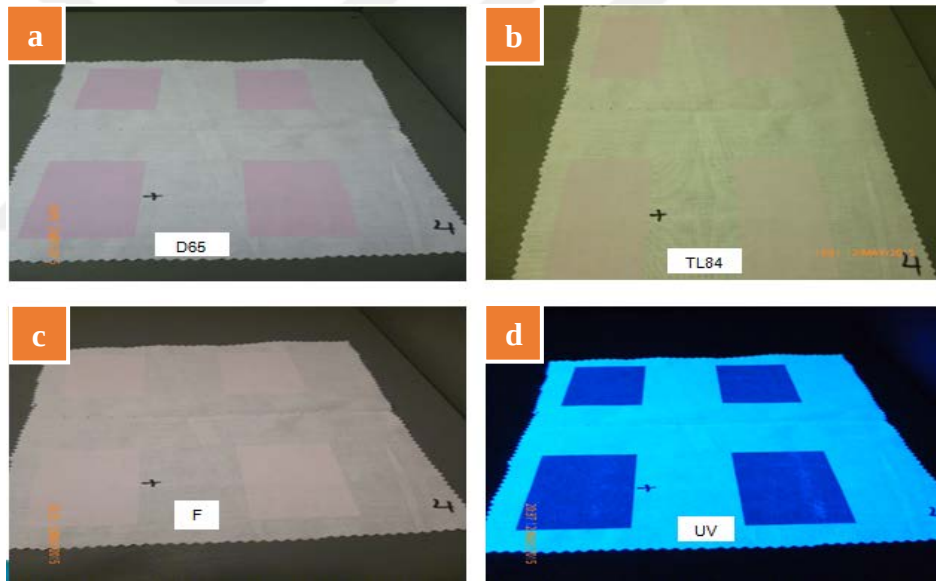


Şekil 3.63 F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşın renk değerleri

Tablo 3.1’deki görüntülerde yer alan 3. FBM’nin mikrokapsülleri UV ışık etkisi ile mavi renkliyen, bu mikrokpsüllerin uygulandığı kumaşlar koyu ve açık mor şeklinde rengini göstermiştir.

Baskı yöntemiyle kumaşlara uygulanan fotokromik mikrokapsüllerin kumaşların renk değişimlerini sağladığı görülmüştür. Ortaya çıkan fotokromik kumaşlar saniyeler içinde hızlı bir renk değişimi sergileyebilmiş ve fotokromik performanslarını kaybetmeden de birkaç dakika içinde solma davranışı gösterebilmişlerdir.

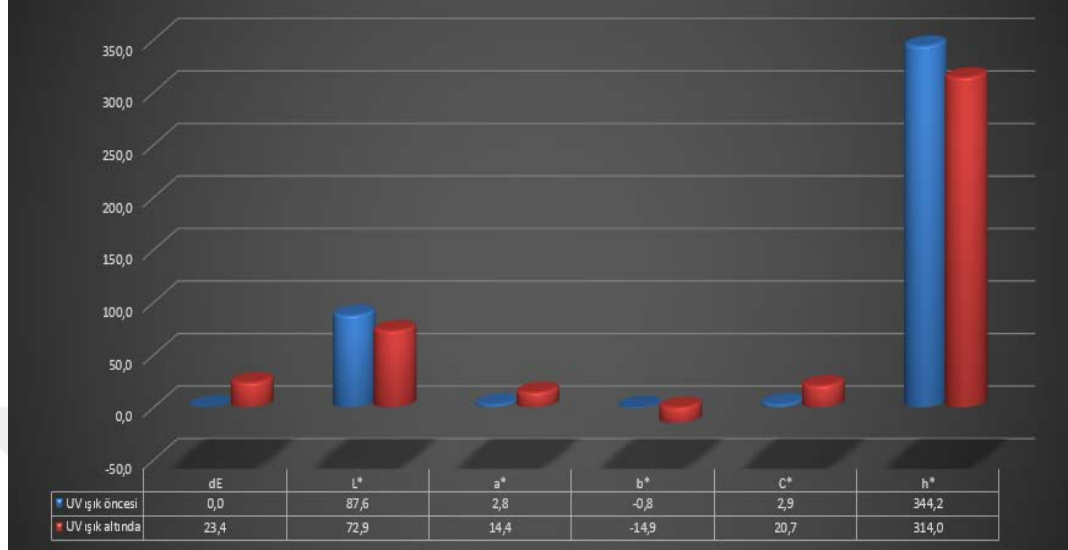
Şekil 3.64-3.69; violet, mavi ve turuncu renkli 3 farklı ticari fotokromik boyarmaddenin farklı ışık kaynakları altındaki renk değişimlerini göstermektedir.



Şekil 3.64 Violet renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi (Kişisel arşiv, 2015)

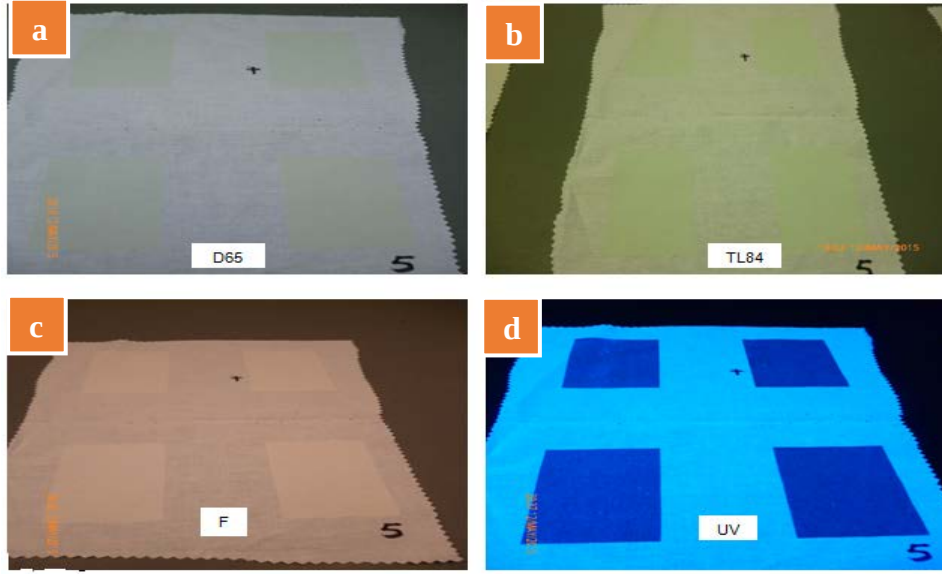
Ticari fotokromik boyarmaddelerden violet renkli olanın aktarıldığı kumaşa ait renk görüntüleri Şekil 3.64’te gösterilmiştir. Farklı ışık kaynakları altında kumaşın renk değiştirdiği gözlemlenmekte ve Şekil 3.65’te yer alan renk değerleri de bunu kanıtlamaktadır. UV ışık öncesi ve UV ışık altında ölçülen renk değerlerinde ΔE^* değeri 23,4 olarak hesaplanırken, renk tonunda pek değişiklik olmamıştır. Kumaş

çok az koyulaşırken, a^* değeri artmış, b^* değeri ise düşerek daha mavimsi renk almıştır. Bu kumaşın UV ışık etkisi ile renk doygunluğunun arttığı görülmektedir.

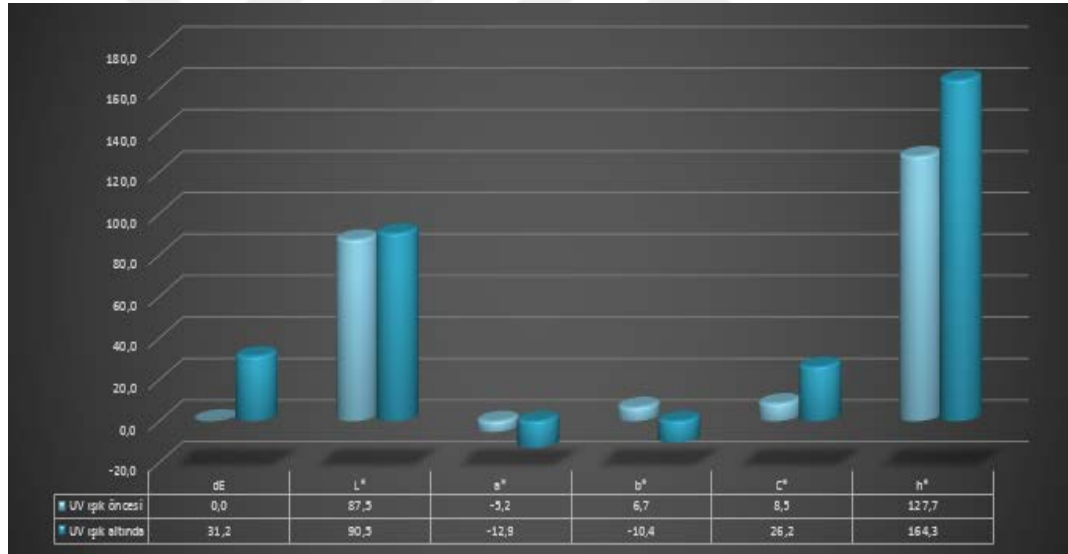


Şekil 3.65 Violet renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılmış kumaşın renk değerleri

Mavi renkte ticari fotokromik boyarmaddenin baskı yöntemine göre aktarıldığı kumaşın farklı ışık kaynakları altındaki görüntüleri ise Şekil 3.66’da yer almaktadır. Görüntülerden ve Şekil 3.67’de verilen renk değerlerine ait değişimi içeren grafikten anlaşıldığı gibi bu kumaşa renk değiştirmiştir. Kolorimetrik değerlerinden a^* değeri yeşil eksene, b^* değeri mavi eksene doğru kayma göstermiştir.

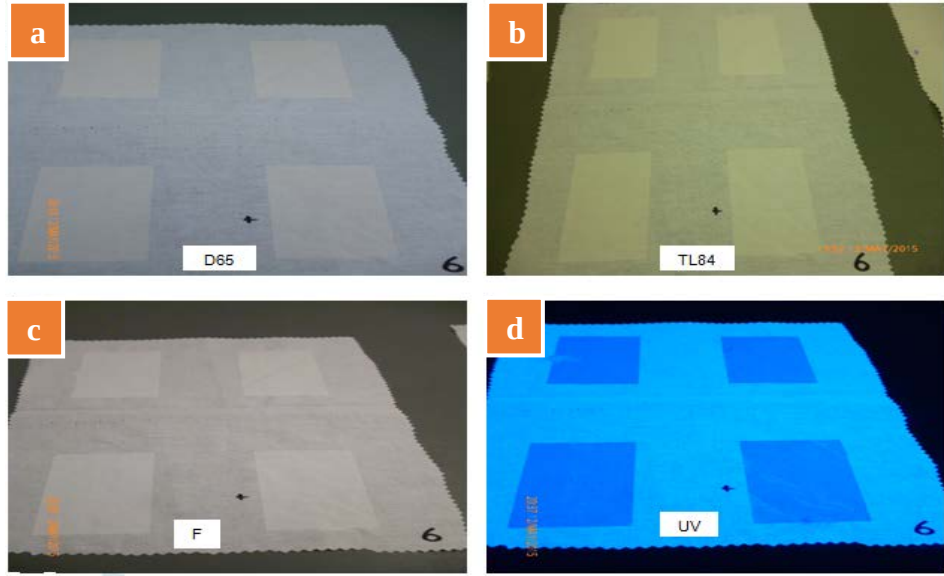


Şekil 3.66 Mavi renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi (Kişisel arşiv, 2015)

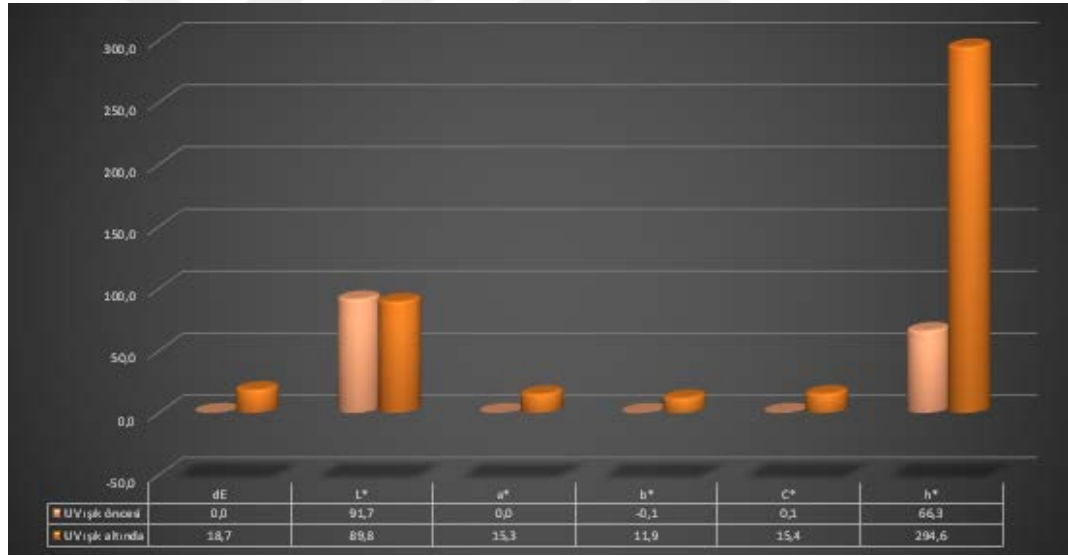


Şekil 3.67 Mavi renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılmış kumaşın renk değerleri

Turuncu renk ticari fotokromik boyarmaddenin farklı ışık kaynakları altındaki görüntülerinde ise çok ciddi bir değişiklik yoktur, sadece UV ışık etkisi ile renk değiştirdiği görülmektedir (Şekil 3.68). Şekil 3.69'daki renk değerleri incelendiğinde; UV ışık etkisi ile kırmızılık ve mavilik değerleri artış gösterirken L* değerinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Renk tonunda ise ciddi bir artış belirlenmiştir.



Şekil 3.68 Turuncu renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılmış kumaşın a) D65, b) TL84, c) F ve d) UV ışık kaynakları altındaki renk değişimi (Kişisel arşiv, 2015)



Şekil 3.69 Turuncu renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılmış kumaşın renk değerleri

3.4.3 Mikrokapsül ve Ticari Fotokromik Boyarmadde Aktarılmış İpliklerin Renk Değişimleri ve Renk Değerleri

İplik boyama aşamasına önce ticari fotokromik boyarmaddeler ile başlanmıştır. Turuncu renk ticari fotokromik boyarmaddenin miktarının iplik boyama işlemleri için yetersiz olmasından dolayı ipliklere aktarım işlemi gerçekleştirilememiştir.

Violet ve mavi renkli ticari fotokromik boyarmaddelerin çile ve bobinlere aktarımları sonrasında elde edilen görüntüler Şekil 3.70-3.74 arasında paylaşılmıştır.



Şekil 3.70 Violet renk ticari fotokromik boyarmaddeyi içeren çile boyama görüntüleri (Kişisel arşiv, 2016)

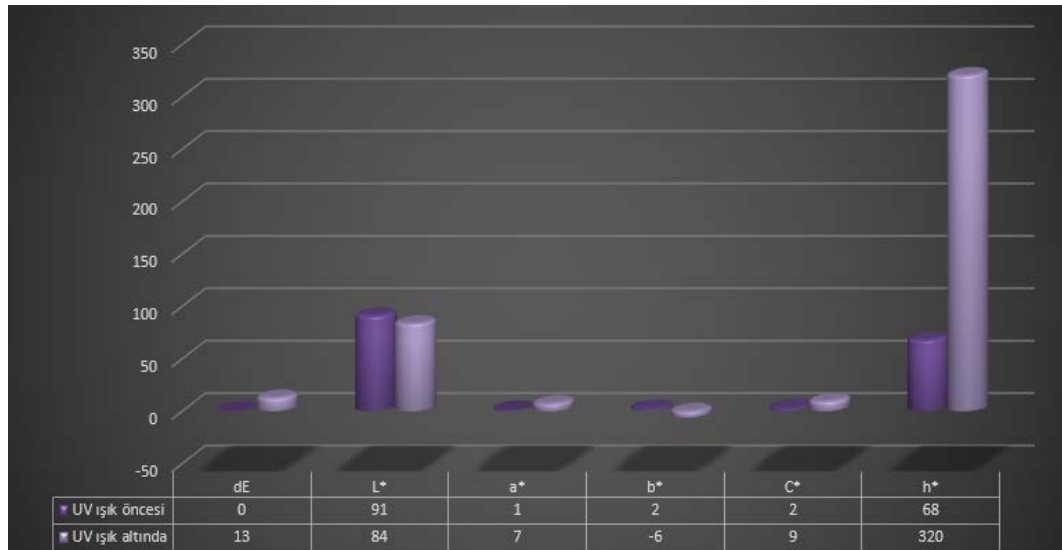


Şekil 3.71 Violet renk ticari fotokromik boyarmaddeyi içeren bobin boyama görüntüleri (Kişisel arşiv, 2016)



Şekil 3.72 devamı

Şekil 3.70 ve Şekil 3.71’de yer verilen görüntüler incelendiğinde; çile ve bobinin başlangıçta renksiz iken yaklaşık 5 saniye içinde ışık etkisi ile hızlı bir renk oluşumu sergileyip, violet rengine döndükleri gözlemlenmiştir. Işık etkisi ortadan kalktığına da çile ve bobinin başlangıçtaki renksiz durumuna geri dönmesi yaklaşık 30 saniye içinde gerçekleşmiştir. Violet renk ticari fotokromik boyarmaddenin hızlı tersinir reaksiyonlarla fotokromik performansının çok iyi olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.73 Violet renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılan bobine ait renk değerleri

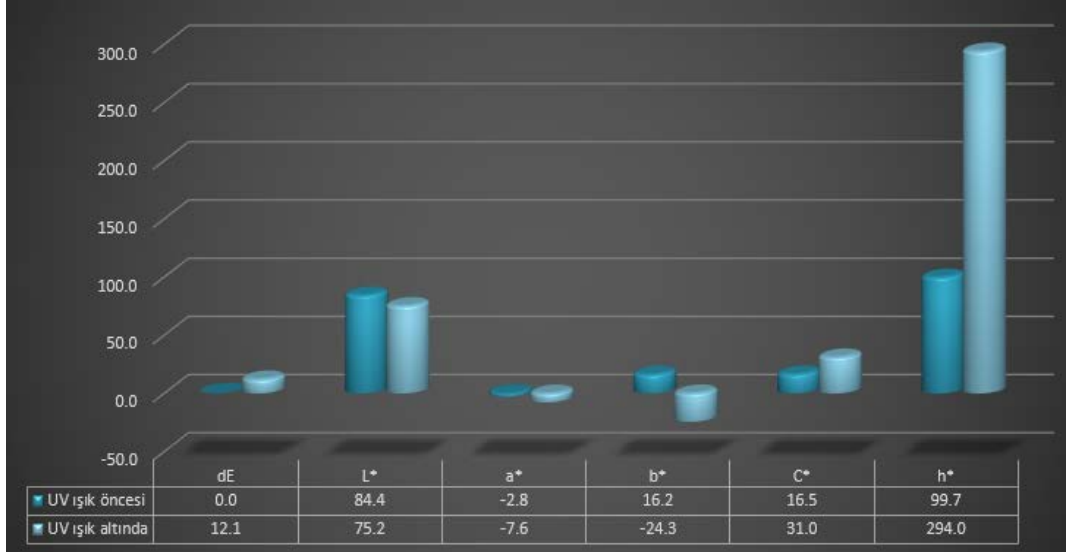
Bu boyarmaddeye ait renk değişim değerleri incelendiğinde renk tonunun ciddi bir artış gösterdiği görülmektedir (Şekil 3.72).

Şekil 3.73'te ise mavi renk ticari fotokromik boyarmaddenin renk görüntüleri yer almaktadır. Başlangıçta renksiz halde bulunan çile ışık etkisi ile mavi renk sergilemiştir.



Şekil 3.74 Mavi renk ticari fotokromik boyarmaddeyi içeren çile boyama görüntüleri (Kişisel arşiv, 2016)

Şekil 3.74'te bu çileye ait renk değerleri verilmiştir. Mavi renk ticari fotokromik boyarmadde içeren çilenin renk doygunluğu ve renk tonu artmıştır. a^* ekseninde yeşile doğru kayma oluşurken b^* ekseninde mavi renk yönünde belirgin bir artış görülmüştür.



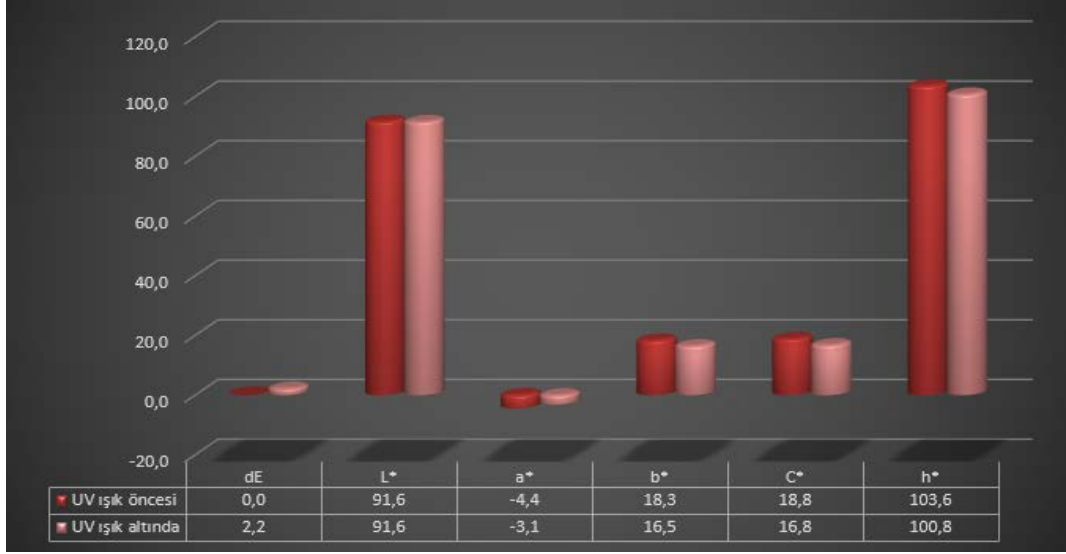
Şekil 3.75 Mavi renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılan bobine ait renk değerleri

Tez kapsamında üretilen mikrokapsüllerin çile boyamaları sonrasında elde edilen renk görüntüleri ile renk değerlerine Şekil 3.75 ile Şekil 3.82 arasında yer verilmiştir.

F4 formülasyonundan üretilen mikrokapsüllerin aktarıldığı çilenin renk görüntüleri Şekil 3.75'te görülmektedir. Hem bu görüntülerden hem de Şekil 3.76'da verilen renk değerlerine ait grafikten anlaşıldığı üzere, çilenin renk değişiminden bahsetmek uygun değildir. Çile boyama işleminin başarısız olduğu söylenebilir.



Şekil 3.76 F4 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül içeren çile boyama görüntüleri (Kişisel arşiv, 2016)



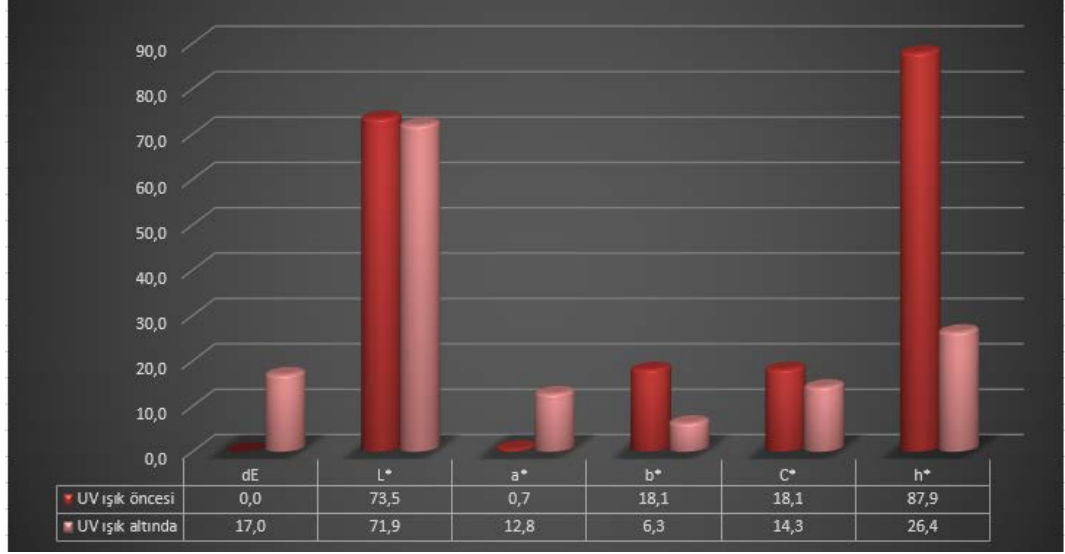
Şekil 3.77 F4 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül aktarılan çileye ait renk değerleri

F8 formülasyonundan üretilen mikrokapsül aktarılmış çilede ise (Şekil 3.77) hafif renk oluşumu gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 3.78 F8 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül içeren çile boyama görüntüleri (Kişisel arşiv, 2016)

F8 formülasyonu ile elde edilen kapsüllerle boyanan çilede L* parlaklık değerinde pek bir değişiklik olmazken, C* ve h* değerlerinde azalış görülmüştür. UV ışık etkisi ile renk oluşumunun gerçekleştiği, a* kırmızı ve b* mavi değerlerinin arttığı görülmektedir (Şekil 3.78).

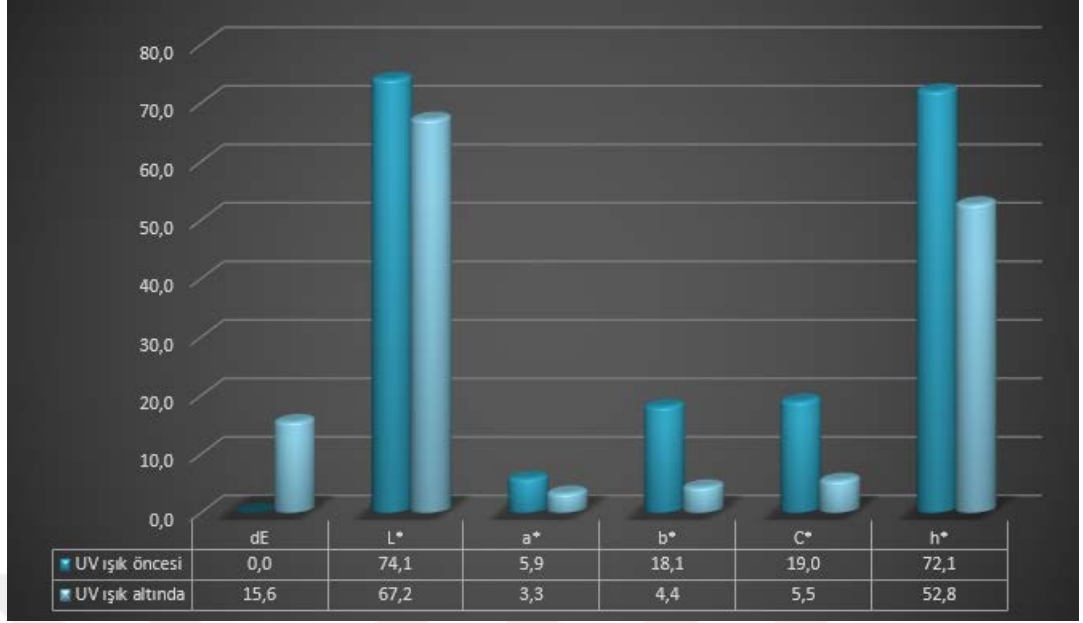


Şekil 3.79 F8 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül aktarılan çileye ait renk değerleri

F6 formülasyonundan üretilen mikrokapsül aktarılmış çiledeki renk oluşumun düzgün gerçekleşmediği Şekil 3.79’da görülmektedir. Bu mikrokapsüller UV ışık etkisi ile mavi renk oluşumu sergilerlerken, baskı yöntemi ile aktarılmış kumaşlarda mor renk etkisi sağlamışlardır. Şekil 3.80’de yer alan renk değerlerinden a* kırmızılık değerinin azalıp, b* mavilik değerinin artmasıyla çile boyamadaki renk oluşumunun az da olsa gerçekleştiği fakat tam anlamıyla boyamanın fotokromik etki sağlamadığı söylenebilir.



Şekil 3.80 F6 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül içeren çile boyama görüntüleri (Kişisel arşiv, 2016)

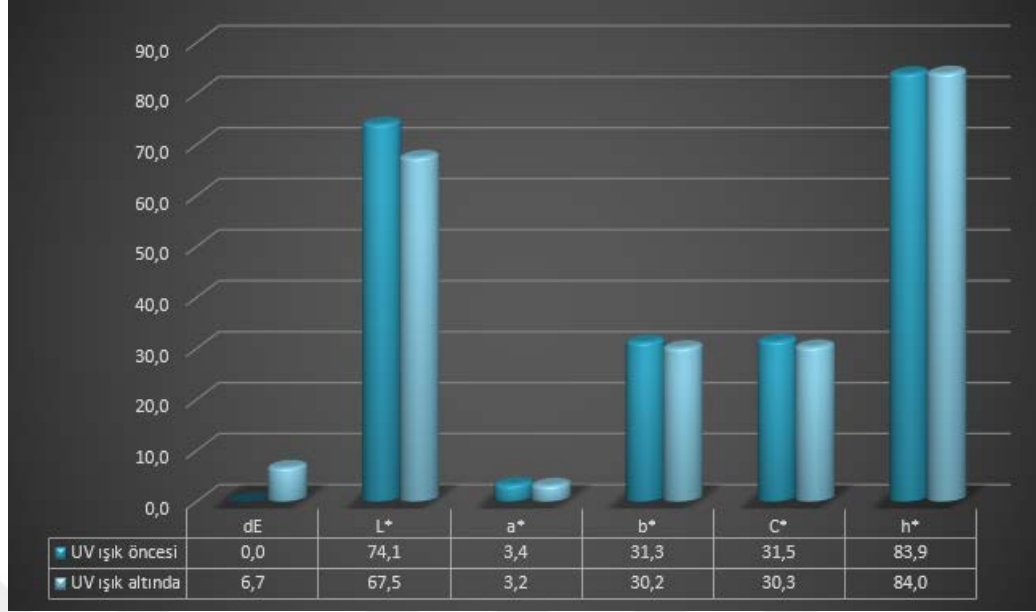


Şekil 3.81 F6 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül aktarılan çileye ait renk değerleri

F9 formülasyonundan elde edilen mikrokapsül aktarılmış çilelerde ise, Şekil 3.81'deki renk görüntülerinden ve Şekil 3.82'deki renk renk değerlerinden tersinir renk değişiminin hiç gerçekleşmediği söylenebilir. Bu formülasyondan üretilen mikrokapsüllerin çile boyama işlemleri de başarısız olarak sonuçlanmıştır.



Şekil 3.82 F9 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül içeren çile boyama görüntüleri (Kişisel arşiv, 2016)



Şekil 3.83 F9 formülasyonundan üretilmiş mikrokapsül aktarılan çileye ait renk değerleri

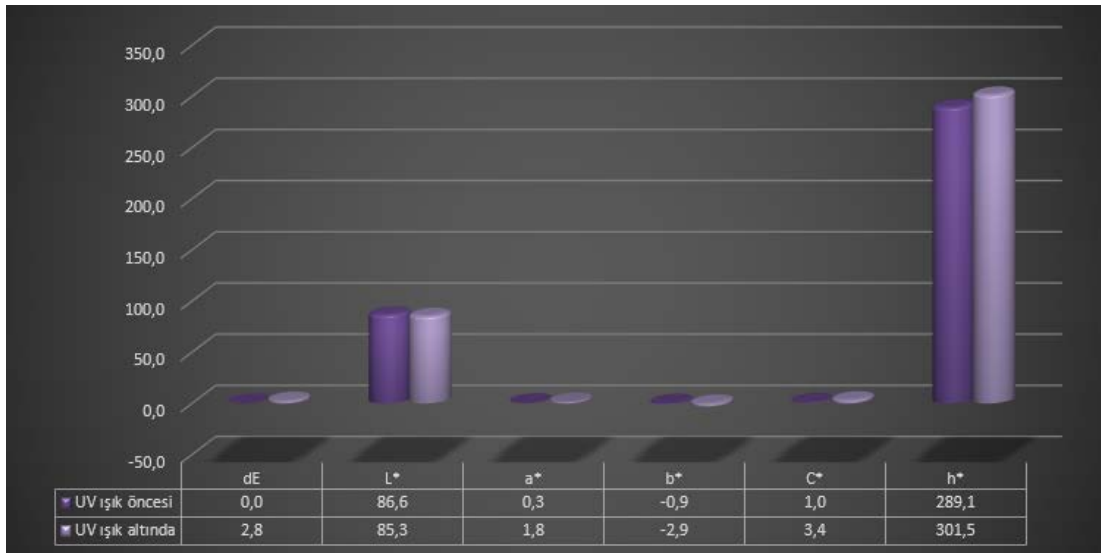
Formülasyonlardan üretilen mikrokapsüllerin bobin boyama işlemleri düzgün olarak gerçekleştirilememiştir. Bu yüzden bobin boyamalara ait renk görüntüleri ve renk değerleri paylaşılammıştır. Renk değerleri için mikrokapsül aktarabildiğimiz kısmi bobinlerden de dokuma işlemleri için karton bobinlere aktarım işlemi yapılamadığından ipliklerden oluşan dokuma kumaşta oluşabilecek renk değişiklikleri gözlenememiştir.

Violet ve mavi renk ticari fotokromik boya içeren bobinlerden dokunan dokuma kumaşın ise UV ışık altındaki renk görüntüsü Şekil 3.83'te verilmiştir.



Şekil 3.84 Ticari fotokromik boyarmadde aktarılan ipliklerle dokunan kumaşın UV ışık altındaki renk görüntüsü (Kişisel arşiv, 2016)

Dokuma kumaş incelendiğinde, sadece violet renk ticari fotokromik boyarmadde içeren bobinden dokunan bölgede renk değişimi olduğu gözlemlenmiştir. Bu kumaşta oluşan renk değişim değerleri Şekil 3.84’te gösterilmiştir.



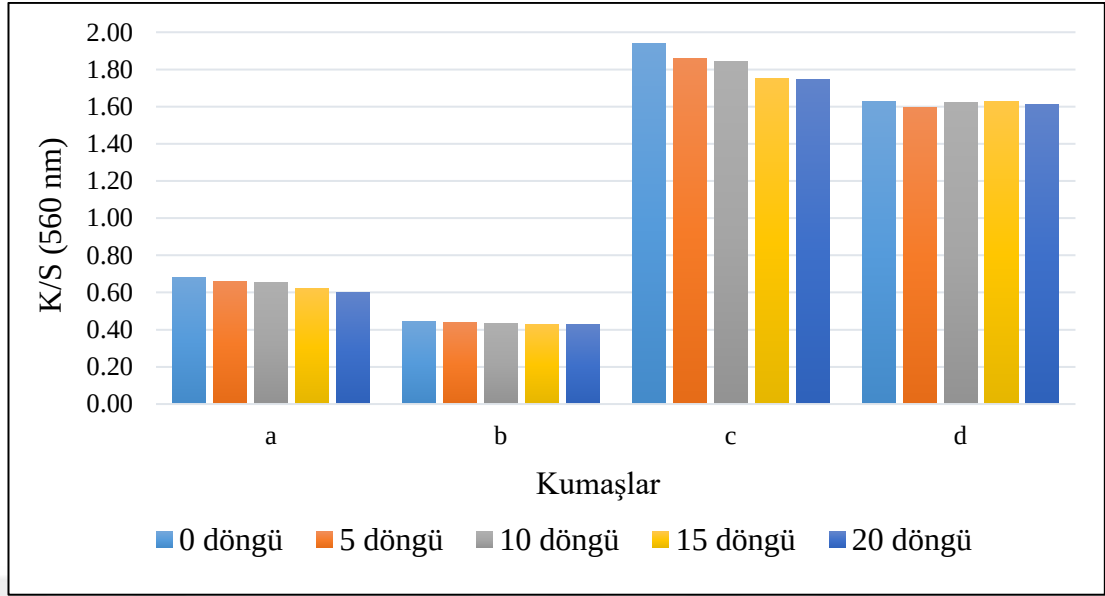
Şekil 3.85 Dokuma kumaşın violet renk ticari fotokromik boyarmadde aktarılan bölümüne ait renk değerleri

Şekil 3.84'teki renk değişim değerleri kıyaslandığında hemen hemen bütün renk değerlerinde pek bir farkın oluşmadığı anlaşılmaktadır.

Genel olarak hem ticari fotokromik boyarmaddelerin hem de tez çalışması kapsamında üretilen tüm mikrokapsüllerin ipliklere aktarım işlemleri başarılı olarak sonuçlanmamış ve dokunan kumaşta fotokromik etki gözlemlenememiştir.

3.5 Fotokromik Mikrokapsül Aktarılan Kumaşların Yorulma Dayanımlarına Ait Bulgular

Yorulma direnci, fotokromik malzemelerin hizmet ömrünü değerlendirmek için kullanılan önemli parametrelerden biridir. Tez çalışması kapsamında üretilen ve baskı yöntemi ile kumaşlara aktarılan mikrokapsüllerin yorulma dirençleri, tersinir renk değişikliğinin meydana geldiği sayı ile değerlendirilmiştir. Bunun için solma döngüsü olarak adlandırılan döngü 5 kere tekrarlandıktan sonra K/S değerleri ölçülmüştür. UV ışığa maruz kaldıktan sonra ölçülen K/S değerleri döngü sayıları ile beraber Şekil 3.85'te gösterilmektedir. Şekilde a, b, c ve d olarak belirtilen baskılı kumaşlar sırasıyla F4, F8, F6 ve F9 formülasyonlarından elde edilen mikrokapsülleri içermektedir. Şekilde görüldüğü gibi; döngü sayısı artsa bile, K/S değerinde çok az azalma meydana gelmiştir. Bu, fotokromik etkiye sahip kumaşların iyi yorulma direnci gösterdiklerini kanıtlamıştır. Ek olarak; en yüksek yorulma direnci, UV maruziyeti 20 tekrarlı döngüye ulaştığında en yüksek K/S değerine sahip olan F6 formülasyonundan elde edilen mikrokapsüllerin aktarıldığı kumaşta (Şekil 3.85, c) görülmüştür.



Şekil 3.86 Kumaşların yorulma dayanımları

3.6 Sürtme ve Yıkama Dayanımlarına Ait Bulgular

Mikrokapsül aktarılmış kumaşların sürtme ve yıkama dayanım testleri Yöntem 2.2.3.9 ve 2.2.3.10’de belirtildiği şekilde yapılmış ve Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2 Kuru ve yaş sürtme haslık sonuçları

Kumaş	Kuru sürtme haslığı	Yaş sürtme haslığı
F4 formülasyonundan üretilen mikrokapsülleri içeren kumaş	5	4/5
F8 formülasyonundan üretilen mikrokapsülleri içeren kumaş	5	3/4
F6 formülasyonundan üretilen mikrokapsülleri içeren kumaş	5	3
F9 formülasyonundan üretilen mikrokapsülleri içeren kumaş	4	3
Violet renk ticari FBM aktarılmış kumaş	4	4
Mavi renk ticari FBM aktarılmış kumaş	4	4
Turuncu renk ticari FBM aktarılmış kumaş	4/5	4/5

Tüm kumaşların kuru sürtme haslık değerleri iyi çıkmıştır. Bununla birlikte F6 ve F9 formülasyonlarından elde edilen mikrokapsülleri içeren kumaşların yaş haslık değerleri ise 3 olarak bulunmuştur.

Kumaşların yıkama dayanım değerleri ise Tablo 3.3'te gösterilmiştir.

Tablo 3.3 Yıkama haslık sonuçları

Kumaş	Renk değişimi	Kirletme oranı
F4 formülasyonundan üretilen mikrokapsülleri içeren kumaş	2/3	5
F8 formülasyonundan üretilen mikrokapsülleri içeren kumaş	2/3	5
F6 formülasyonundan üretilen mikrokapsülleri içeren kumaş	1	5
F9 formülasyonundan üretilen mikrokapsülleri içeren kumaş	2	5
Violet renk FBM aktarılmış kumaş	5	5
Mavi renk FBM aktarılmış kumaş	5	4
Turuncu renk FBM aktarılmış kumaş	5	5

Tez çalışması kapsamında üretilen mikrokapsülleri içeren baskılı kumaşların hepsinde yıkamaya karşı renk değişimi düşük çıkmıştır.

Bu çalışmada, gömleklik dokuma kumaşların kenar dokumalarında konfeksiyon işlemine kadar geçen sürede renk değişimi yapabilen bir etki amaçlandığından, fotokromik ürünlerden yıkama ve sürtme dayanımı beklenmemektedir. Buna rağmen başka çalışmalara rehberlik etmesi açısından ilave olarak bu testler de kapsama alınmıştır.

3.7 Kumaşların Fiziksel ve Mekaniksel Özelliklerine Ait Bulgular

Mikrokapsül aktarılan kumaşların fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin baskı işleminden etkilenip etkilenmedikleri kalınlık, hava geçirgenliği, kopma ve yırtılma mukavemeti gibi testlerle analiz edilerek değerlendirilmiştir. Bu amaçla kalınlık,

hava geçirgenliği, kopma ve yırtılma mukavemetleri ölçülmüş ve Tablo 3.4'te listelenmiştir.

Tablo 3.4 Baskılı kumaşların fiziksel ve mekaniksel özellikleri

Kumaş	Kalınlık (mm)	Hava geçirgenliği (l/m ² /s)	Kopma mukavemeti		Yırtılma mukavemeti	
			Çözü (N)	Atkı (N)	Çözü (N)	Atkı (N)
Ham kumaş	0,21	247,2	562	447	11	10
F4 formülasyonundan üretilen mikrokapsülleri içeren kumaş	0,20	86,9	534	376	13	12
F8 formülasyonundan üretilen mikrokapsülleri içeren kumaş	0,20	82,7	537	383	14	14
F6 formülasyonundan üretilen mikrokapsülleri içeren kumaş	0,20	84,2	542	369	12	10
F9 formülasyonundan üretilen mikrokapsülleri içeren kumaş	0,21	80,3	546	389	12	10

Tablodan görüleceği üzere, baskı işlemi görmüş kumaşların ham kumaşlara göre kalınlıklarında bir değişiklik olmamıştır. Bununla birlikte, baskı işlemi sırasında lifler arasındaki boşluklara hem baskı patı hem de mikrokapsüller nüfuz ettiğinden, tüm kumaşların hava geçirgenliğinde önemli bir azalma meydana gelmiştir. Kumaşların çözgü ve atkı yönlerindeki kopma mukavemetlerinde azalma görülürken, yırtılma mukavemetlerinde önemli bir değişiklik gerçekleşmemiştir.

BÖLÜM DÖRT

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, literatürde birçok araştırmacı tarafından çeşitli alanlarda uygulanmış ve ticarileştirilmiş fotokromik boyarmaddeler üzerinde çalışılmıştır. Bu boyarmaddelerin spesifik amaçlar için yüksek teknolojiyle tekstil alanında taklitçiliği önleme amaçlı kullanılması yeni bir bakış açısı oluşturmuştur.

Aşağıdaki bölümlerde tezin mikrokapsül üretim aşamasından ürün işaretleme amaçlı olarak kullanımına kadar olan süreçte tespit edilen sonuçlar verilmiştir.

Tez çalışması kapsamında içerikleri 1,1'-Diheptyl-4,4'-bipyridinium dibromide; 1',3'-Dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] ve 1',3'-Dihydro-8-methoxy-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] olan üç farklı fotokromik özellikteki boyarmadde kullanılmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde fotokromik boyarmaddeler ve mikrokapsülasyon işlemi için seçilen etil selüloz polimeri ile melamin, üre ve formaldehit monomerlerinin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları için FTIR analizi, XRD analizi ve DSC analizi kullanılmıştır. Aynı zamanda UV/Vis spektrofotometre ile iki fotokromik boyarmaddenin maksimum absorbands dalga boyu tespit edilmiştir.

Organik fotokromik boyarmaddelerden tezde kullanılan iki fotokromik boyarmaddenin spiropiran tipi fotokromik boyarmadde olması ve bu tipteki boyarmaddelerin temel sorunlarından birinin düşük stabiliteleri olması nedeniyle tekstil materyallerine aktarılmadan önce mikrokapsülasyon teknolojisi ile kapsül formlarına getirilmişlerdir. Bu boyarmaddeleri mikrokapsül formuna getirmek için koaservasyon ve *in-situ* polimerizasyonu yöntemleri tercih edilmiş ve fotokromik boyarmaddeler olmadan boş kapsül denemeleri yapılarak yöntemlerin başarılı olup olmadığı görülmüştür. Elde edilen boş kapsüllerin SEM görüntülerinde her iki yöntemdeki kapsüllemenin başarılı olduğu sonucuna varılmıştır.

Mikrokapsülasyon çalışmalarına etil selüloz polimeri kullanılarak koaservasyon yöntemi ile başlanmıştır. Formülasyon denemelerinde ilk olarak 1. FBM kullanılmış ve miktarı düşük tutulmuştur. Üretim sırasında problem yaşanmış, bunun üzerine hem boyarmaddenin miktarı hem de çözgenin miktarı artırılarak yeni formülasyon denemesi gerçekleştirilmiştir. Fakat yine bu boyarmaddenin mikrokapsül üretimi sırasında oluşturulan çözeltinin sıcaklığının çok kısa bir sürede çok yükselmesi denemenin başarısız olmasına neden olmuştur. Formülasyon denemesi sonrası elde edilebildiği kadarıyla alınan örnekler üzerinden yüzey morfolojisini incelemek amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde mikrokapsülasyonun işleminin düzgün gerçekleşmediği anlaşılmıştır. Bu boyarmaddenin üretici firma tarafından fotokromik etkiye sahip olduğu belirtilse de literatürlerde geçen çalışmalarda aynı zamanda elektrokromik bir etkiye sahip olduğu ve elektrokromik davranışlarının incelendiği tespit edilmiştir. Bu yüzden bu boyarmadde ile ilgili çalışmalar bu tez kapsamında sadece boyarmadde:polimer oranı [1:1] ile sınırlıdır ve *in-situ* polimerizasyonu yöntemi ile mikrokapsülasyon çalışmaları hiç denenmemiştir.

2. FBM ve 3. FBM için boyarmadde:polimer oranı [1:1] ve [1:2] olan formülasyon denemeleri yapılmış üretim sırasında mikrokapsüllerin daha düzgün ve toz halinde oluşturulduğu [1:1] oranındaki mikrokapsüller üzerinden karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

In-situ polimerizasyonu yönteminde ise; ön polimeri oluşturmak için kullanılan monomerlerin melamin, üre ve formaldehit oranları sırası ile 2:2:3 olacak şekilde belirlenip mikrokapsüller üretilmiştir.

Tüm formülasyon denemeleri sonrasında oluşturulan mikrokapsüller üzerinde FTIR, XRD, DSC, SEM, partikül büyüklüğü ve dağılımı analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR, XRD ve DSC analizleri elde edilen mikrokapsüllerin yapılarının fotokromik boyarmaddeler ve polimerlerle arasındaki ilişkiyi açıklamamıza yardımcı olmuştur. SEM görüntüleri, 2. FBM ve 3. FBM içeren mikrokapsüllerin yüzeylerinin düzgün, homojen ve küresel olduklarını

göstermektedir. Bu görüntüler her iki mikrokapsülleme yönteminin başarılı bir şekilde sonuçlandığını kanıtlamıştır. Hem koaservasyon hem de *in-situ* polimerizasyonu yöntemi ile elde edilen mikrokapsüllerin boyut büyüklükleri incelendiğinde ise %95'nin 15 µm'nin altında olduğu ortaya çıkmıştır. Ortalama çapı en küçük olan formülasyon, 2. FBM'nin koaservasyon yöntemi ile kapsüllendiği F4 formülasyonu olup üretilen tüm mikrokapsüllerin homojen bir şekilde dağıldığı partikül boyut dağılım grafiklerinde görülmüştür.

Aynı zamanda tez kapsamında elde edilen mikrokapsüllerin renk değişimleri mikrokapsüller UV ışığa maruz bırakılarak sağlanmış ve fotokromik etkiye sahip bu mikrokapsüllerin UV ışıkla tersinir renk değişimleri görsel olarak değerlendirilmiştir. UV ışık etkisi ile 2. FBM içeren mikrokapsüller açık pembe renkli olur iken, 3. FBM içeren mikrokapsüller koyu mavi renklidir. Işık kaynağı altında 5 saniye gibi çok kısa bir sürede fotokromik etki gösteren, mükemmel ve aktif tersinir renk değişimi sergileyen mikrokapsüller başarıyla elde edilmiştir.

Oluşturulan mikrokapsüller baskı yöntemi ile %100 pamuklu dokuma kumaşa, çektirme yöntemine göre boyama ile de %100 pamuk ipliğine aktarılmıştır.

Baskı yöntemi ile aktarım yapılan kumaşlar üzerinde yüzey morfolojisi, farklı ışık kaynakları altında görsel değerlendirilmesi, CIEL*a*b* renk sistemine göre kolorimetrik renk değerlerinin belirlenmesi, yorulma dirençleri, sürtme ve yıkama dayanımları, fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin tespit edilmesi gibi çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Kumaşların yüzey özellikleri incelendiğinde mikrokapsüllerin baskı işlemi ile kumaşı oluşturan liflere tutundukları görülmüştür. Aynı zamanda kumaş üzerinde yoğun kapsül varlığı tespit edilirken, mikrokapsüllerin kumaş formundaki tekstil materyallerine aktarılmasında baskı işleminin başarılı olduğu ortaya çıkmaktadır.

2. FBM içeren hem koaservasyonla hem de *in-situ* polimerizasyonuyla elde edilen mikrokapsül aktarılmış kumaşlar farklı ışık kaynakları altında görsel olarak

değerlendirildiğinde pembe renkli oldukları görülmüştür. Kumaşların L^* , a^* , b^* , C^* ve h^* değerlerinin UV ışık öncesi ve UV ışık altında birbirlerine yakın değerlerde sonuçlar vermiştir. Her iki kumaşta UV ışık etkisi ile doygunluk artarken, renk tonu ciddi bir artış göstermiş, renk farklılıkları sırasıyla 55,3 ile 56,1 olarak bulunmuştur.

3. FBM'den üretilen mikrokapsül aktarılmış kumaşların kolorimetrik değerlerinde de benzer sonuçlar ortaya çıkmış, farklı ışık kaynaklarında ise kumaşlar mor renk sergileyen fotokromik etki davranışı göstermişlerdir. Bu boyarmaddeden koaservasyon yöntemi ile üretilen fotokromik özellikteki mikrokapsüllerin etkisini tahmin etmek amaçlı yapılan kumaşa aktarım çalışmasında mikrokapsüllerin 1 sene sonra bile hala aktif oldukları ve renk değişimini sağladıkları belirlenmiştir.

Tez çalışması ile üretilen fotokromik özellikteki mikrokapsüllerin baskı yöntemi ile kumaşa aktarım işlemleri başarıyla sonuçlanmış ve böylelikle bu kapsülleri içeren kumaşlara fotokromik etki kazandırılmıştır.

Piyasada bulunan ticari fotokromik boyarmaddelerin sağladığı etkileri laboratuvar koşullarında üretilen mikrokapsüllerle karşılaştırmak için de, violet, mavi ve turuncu renkli olmak üzere üç farklı ticari fotokromik boyarmadde aynı yöntemle, aynı fotokromik boyarmadde: baskı patı oranlarında %100 pamuklu dokuma kumaşa aktarılmıştır. Farklı ışık kaynaklarında görsel değerlendirmeleri incelendiğinde ve renk değerleri analiz edildiğinde sadece violet renkli ticari fotokromik boyarmadde aktarılan kumaşta fotokromik etkinin olduğu saptanmıştır.

Üretilen ve baskı yöntemi ile kumaşlara aktarılan mikrokapsüllerin yorulma dirençleri, tersinir renk değişikliğinin meydana geldiği solma döngüsü üzerinden ve her 5 döngü sonrasında ölçülen K/S değerleri açısından değerlendirilmiştir. Kumaşlarda döngü sayısı artsa bile K/S değerinde çok az düşüş veya hiç değişiklik meydana gelmemesinden dolayı, kumaşların iyi yorulma dirençlerine sahip oldukları söylenebilir. En yüksek yorulma direnci, koaservasyon yöntemiyle üretilen ve 3. FBM içeren mikrokapsüllerin aktarıldığı kumaşta görülmüştür.

Kumaşların kuru sürtme haslık sonuçları yüksek çıkarken, yaş sürtme haslık sonuçları düşük çıkmıştır. Aynı zamanda yıkamaya karşı dayanımları da düşüktür. Uygulama alanı dokuma kumaş kenarı olacak bu ürünlerden yüksek dayanım beklenmemektedir. Bununla birlikte yaş sürtme haslığının ve yıkama dayanımlarının geliştirilmesine yönelik ek çalışmalar yapılabilir.

Baskı işlemi görmüş ve mikrokapsül aktarılmış kumaşların fiziksel ve mekaniksel özellikleri için kalınlık, hava geçirgenliği, kopma ve yırtılma mukavemeti testleri yapılmıştır. Kumaşların ham kumaşlara göre kalınlıklarında bir değişiklik olmamıştır. Bununla birlikte, baskı işlemi sonrasında lifler arasındaki boşluklara hem baskı patı hem de mikrokapsüller nüfuz ettiğinden tüm kumaşların hava geçirgenliğinde önemli bir azalma meydana gelmiştir. Kumaşların hem çözgü hem de atkı yönlerindeki kopma mukavemetlerinde azalma görülürken yırtılma mukavemetlerinde önemli bir değişiklik gerçekleşmemiştir.

Üretilen mikrokapsüllerin ve piyasada bulunan ticari fotokromik boyarmaddelerin çekirme yöntemine göre boyama ile ipliklere aktarım çalışmalarında %100 pamuk ipliği kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda mikrokapsüllerin bobin boyama işlemleri düzgün olarak gerçekleştirilememiştir. Çile boyama çalışmalarından elde edilen renk görüntüleri ve renk değerlerinde de başarı sağlanamamıştır. Ticari fotokromik boyarmaddelerden violet ve mavi renkli olanla yapılan çile ve bobin boyama işlemleri sonrasında renk değişimleri gözlemlenmiş ve renk değerleri CIEL*a*b* renk uzayına göre tespit edilmiştir. Bu bobinlerden dokunan dokuma kumaşlarda ise renk değişimi sağlanamamıştır.

Genel olarak hem ticari fotokromik boyarmaddelerin hem de tez çalışması kapsamında üretilen tüm mikrokapsüllerin ipliklere aktarım işlemleri başarılı olarak sonuçlanmamış ve hiçbirinde fotokromik etki gözlemlenmemiştir. İpliklere çekirme yöntemine göre boyama prosesi ile aktarım işleminde iyileştirmelerin yapılabileceği ve bu sayede bobin boyamalarının da gerçekleştirilebileceği düşünülmüştür.

Tez kapsamındaki çalışmalar genel olarak değerlendirildiğinde; fotokromik boyarmaddelerin mikrokapsül formunda üretiminde en uygun kapsül üretim yönteminin koaservasyon yöntemi olduğu söylenebilir. Koaservasyon yöntemi ile elde edilen fotokromik esaslı mikrokapsüllerde daha homojen partikül boyut dağılımı, daha düzgün bir yüzey yapısı ve UV ışık kaynağı altında daha iyi bir renk değişimi gözlemlenmiştir.

Proje kapsamında hem ticari fotokromik boyarmaddelerin hem de üretilen mikrokapsüllerin tekstil materyaline aplikasyonunda ise baskı yönteminin daha uygulanabilir olduğu ortaya çıkmıştır. Baskı yöntemi ile yüzeyde daha homojen bir renk dağılımı elde edilmiş ve diğer yöntemlere göre daha aktif renk değişiminin olduğu ürünler oluşturulmuştur.

Bu tez çalışmasında fotokromik boyarmaddelerin taklitçiliğin önlenmesinde kullanımı araştırılmıştır. Dokuma kumaşların kenar dokumalarında firma isminin veya logosunun boyanmış ipliklerle dokunması yoluyla veya ramöz makinasında son kurutma öncesi direk baskı yoluyla aktarılması hedeflenmiştir. Yapılan alışmalar sonunda uygulamanın taklit ürünlerin belirlenmesinde kullanılabileceği ortaya konmuştur. Uygulama ilk etapta sadece tekstil ürünlerinde kullanılabilecek olmakla birlikte ilerleyen zaman içinde taklit ürünlerle mücadele eden ve tüketiciye doğrudan üretim/satış yapan (saat, çanta, ayakkabı, gözlük vb.) diğer sektörlerde de birçok yeni Ar-Ge çalışmasının başlatılmasına ve yeni ürün(ler) üretilmesine katkıda bulunacaktır. Benzer ve farklı sektörlerde geliştirilecek yeni uygulama ve patentlere yol açacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abate, M. T., Seipel, S., Vikova, M., Vik, M, Ferri, A., Jinping, G. ve diğer. (2019). Comparison of the photochromic behaviour of dyes in solution and on polyester fabric applied by supercritical carbon dioxide. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 459, 1-9.
- Akçakoca, Kumbasar E. P., Voncina, B. Çay, A., Elemen S. ve Vivod V. (2012). Application of encapsulated photochromic dye for UV protective textile materials. *Egemeditex-International Congress on Healthcare and Medical Textiles, Izmir, Türkiye*, 196–202.
- Akçakoca, Kumbasar, E. P., Çay, A., Elemen, S., Voncina B. ve Vivod V. (2013). An investigation on the fatigue resistance of photochromic textiles. *13th Autex World Textile Conference, Dresden, Almanya*, 20-27.
- Akçakoca, Kumbasar, E. P., Çay, A., Morsümbül, S. ve Voncina B. (2016). Color build-up and UV-protection performance of encapsulated photochromic dye-treated cotton fabrics. *AATCC Journal of Research*, 3, 1-7.
- Aldib, M. (2015a). An investigation of an instrument-based method for assessing colour fastness to light of photochromic textiles. *Coloration Technology*, 131, 298-302.
- Aldib, M. (2015b). Photochromic ink formulation for digital inkjet printing and colour measurement of printed polyester fabrics. *Coloration Technology*, 131, 172-182.
- Aldib, M. ve Christie, R. M. (2011). Textile applications of photochromic dyes. Part 4: application of commercial photochromic dyes as disperse dyes to polyester by exhaust dyeing. *Coloration Technology*, 127, 282-287.

- Aldib, M. ve Christie, R. M. (2012). Textile applications of photochromic dyes. Part 5: application of commercial photochromic dyes to polyester fabric by a solvent-based dyeing method. *Coloration Technology*, 129, 131-143.
- Alır, S. (2018). *Elektrolif çekim yöntemi ile elde edilmiş fotokromik nanolifler*. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Araujo, R. (1997). Inorganic photochromic systems. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 297, 1-8.
- Atay, B. (2012). *Seramik uygulamalarına yönelik fotokromik malzemelerin geliştirilmesi*. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Ayazi-Yazdi, S., Karimi, L., Mirjalili, M. ve Karimnejad, M. (2017). Fabrication of photochromic, hydrophobic, antibacterial and ultraviolet-blocking cotton fabric using silica nanoparticles functionalized with a photochromic dye. *The Journal of The Textile Institute*, 108, (5), 856-863.
- Bakry, A. M., Abbas, S., Ali, B., Majeed, H., Abouelwafa, M. Y., Mousa, A. ve diğer. (2016). Microencapsulation of oils: a comprehensive review of benefits, techniques and applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15, (1), 143-182.
- Bamfield, P. (2001). *Chromic phenomena: the technological applications of colour chemistry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Bao, B., Bai, S., Fan, J., Su, J., Wang, W. ve Yu, D. (2019). A novel and durable photochromic cotton-based fabric prepared via thiolene click chemistry. *Dyes and Pigments*, 171, 1-9.

- Barachevsky, V. A. (1999). Main photochromic families. J. C. Crano ve R. J. Guglielmetti, (Eds.), *Organic photochromic and thermochromic compounds* içinde (267-314). New York: Plenum Press.
- Benita, S. (1996). *Microencapsulation: methods and industrial applications*. New York: Marcel Dekker.
- Billah, S. M. R., Christie, R. M. ve Shamey, R. (2008a). Direct coloration of textiles with photochromic dyes. Part 1: Application of spiroindolinonaphthoxazines as disperse dyes to polyester, nylon and acrylic fabrics. *Coloration Technology*, 124, 223-228.
- Billah, S. M. R., Christie, R. M. ve Shamey, R. (2012). Direct coloration of textiles with photochromic dyes. Part3: Dyeing of wool with photochromic acid dyes. *Coloration Technology*, 128, 488-492.
- Billah, S. M. R., Christie, R. M. ve Morgan, K. M. (2008b). Direct coloration of textiles with photochromic dyes. Part 2: The effect of solvents on the colour change of photochromic textiles. *Coloration Technology*, 124, 229-233.
- Bouas-Laurent, H. ve Dürr, H. (2001). Organic photochromism. *Pure Application Chemistry*, 73 (4), 639-665
- Bozkurt, G. (2007). *Fotokromik bileşiklerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Brown, G. H. (1971). *Photochromism: techniques of chemistry*. New York: Wiley Interscience.
- Cheng, T., Lin, T. ve Fang, J. (2007). Photochromic wool fabrics from a hybrid silica coating. *Textile Research Journal*, 77, 923-928.

- Coles, H. J., Lester, G. A. ve Owen, H. (2006). Fluorescent dye guest-host effects in advanced ferroelectric liquid crystals. *Liquid Crystals*, 14, (4), 1039-1045.
- Corns, S. N., Partington. S. M. ve Towns, A. D. (2009). Industrial organic photochromic dyes. *Coloration Technology*, 125, 249-261.
- Crano, J. C. ve Guglielmetti, R. J. (1999a). *Organic photochromic and thermochromic compounds, Volume 1, Main photochromic families*. New York: Plenum Press.
- Crano, J. C. ve Guglielmetti, R. J. (1999b). *Organic photochromic and thermochromic compounds, Volume 2, Physicochemical studies, biological applications and thermochromism*. New York: Plenum Press.
- Çay, A., Akçakoca Kumbasar, E. P. ve Morsümbül, S. (2017). Exergy analysis of encapsulation of photochromic dye by spray drying. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 254, 1-6.
- Dürr, H. ve Bouas-Laurent, H. (2003). *Photochromism: molecules and systems*. Amsterdam: Elsevier.
- El-Shishtawy, R. M. (2009). Functional dyes and some hi-tech applications. *International Journal of Photoenergy*, 4, 1-21.
- Erkan, G. (2008). *Bazı antifungal ajanların mikrokapsülasyonu ve tekstil materyallerine aplikasyonu*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Erkan, G. ve Sarıışık, A. M. (2015). Antifungal microcapsules of ethyl cellulose by solvent evaporation and their application to cotton fabric. *Fibres&Textiles in Eastern Europe*, 23, 125-130.

Erkan, G., Sarıışık, A. M. ve Pazarlıoğlu, N. K. (2014). Antifungal cotton fabric via molekular encapsulation of terbinafine. *Cellulose Chemistry and Technology*, 48, 753-760.

Fan, F., Zhang, W. ve Wang, C. (2015). Covalent bonding and photochromic properties of double-shell polyurethane-chitosan microcapsules crosslinked onto cotton fabric. *Cellulose*, 22, 1427-1438.

Feczko, T., Varga, O., Kovács, M., Vidóczy, T. ve Voncina, B. (2011). Preparation and characterization of photochromic poly(methylmethacrylate) and ethyl cellulose nanocapsules containing a spirooxazine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 222, 293-298.

Ferguson, J. L. (1984). *Encapsulated liquid crystal and method*. US patent, patent no: 4,435,047A.

Fisher, U. E. ve Henderson, W. A. (1967). *Stabilization additives for photochromic compounds*. US patent, patent no: 3,322,542.

Fotokromik gözlük. (b.t.). 20 Eylül 2019, <https://www.neoldu.com/kolormatik-cam-nedir-ve-nasil-kullanilir-7194h.htm>.

Fotokromik saat kayışı. (b.t.). 10 Ağustos 2019, <https://www.dhgate.com/product/>.

Fotokromik tişört. (b.t.). 25 Aralık 2019, <https://www.amazon.com/Changing-Activated-Photochromic-T-Shirts-Pink-Blue/dp/B079HFBYVX>.

Galbraith, J. (2004). An assessment of the technical performance of photochromic dyes in textile printing. *American Association of Textile Chemists and Colourists Review*, 4, 26-30.

- Ghosh, S. K. (2006). *Functional coatings by polymer microencapsulation*. Weinheim: Wiley-Vch Verlag Gmbh&Co Kgaa.
- Ghosh, S., Hall, J. ve Joshi, V. (2018). Study of chameleon nylon and polyester fabrics using photochromic ink. *The Journal of The Textile Institute*, 109, (6), 723-729.
- Gray, G. W. (1990). Thermotropic liquid crystals. D. J. Ando ve M. G. Pellatt, (Eds.), *Fine chemicals for the electronics industry II* içinde (203-222). Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Gundjian, A. Ve Kuruvilla, A. (2000). *Method for a authenticating a textile product and a thread and a woven label usable therewith*. US patent, patent no: 6,086,966.
- Hersch, R. D., Donzle, P. ve Chosson, S. (2007). Color images visible under UV light, *ACM Transaction on Graphics*, 26, (3), 377-471.
- Homola, J. (2009). *Colour changing inks*. Colour change corporation. 15 Haziran 2013, <http://screenweb.com>.
- Hongu, T. ve Phillips, G. O. (1997). *New fibers*. United Kingdom: Woodhead Publishing.
- Hou, L., Hoffmann, B. ve Schmidt, H. (1997). Effect of heat treatment and additives on the photochromic and mechanical properties of sol-gel derived photochromic coatings containing spirooxazine. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8, 923-926.
- Hummel, R. E. (1995). *Handbook of optical properties*. London: CRC Press.
- Irie, M. (2000). Photochromism: memories and switches. *Chemical Reviews*, 100, 1683-1684.

- Irie, M. ve Uchida, K. (1998). Synthesis and properties of photochromic diarylethenes with heterocyclic aryl groups. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 71, (5), 985-996.
- Irie, M., Miyatake, O. ve Uchida, K. (1992). Blocked photochromism of diarylethenes. *Journal of the American Chemical Society*, 114, (22), 8715-8716.
- Jackson, G. (1969). The properties of photochromic materials. *Optica Acta*, 16, 1-16.
- Jalan V. ve Butola, B. S. (2018). Influence of binder type on color characteristics of cotton fabric colored with a photochromic colorant. *Journal of Natural Fibers*, 15, (2), 229-238.
- Jockusch, S., Turro, N. J. ve Blackburn, F. R. (2002). Photochromism of 2H-naphtho[1,2-b] pyrans: A spectroscopic investigation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106, (40), 9236-9241.
- Kapsül. (b.t.). 12 Ocak 2020, https://www.researchgate.net/figure/Composition-of-an-oil-microcapsule-in-simplified-form_fig1_289488566.
- Kakibe, T. ve Ohno, H. (2009). Quasi-reversible electrochromic behavior of alkyl viologens dispersed mono-molecularly in double-stranded DNA chains. *Journal of Materials Chemistry*, 19, (28), 4960-4964.
- Karadeniz, B. (2010). *Sülfonilik asit grubu içeren primer amin ve antrakinin bileşiklerinin kondensasyonu, Fe(III), Co(II), Cr(III) komplekslerinin sentezi ve fotokromik özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Kert, M.ve Gorjanc, M. (2017). The study of colour fastness of commercial microencapsulated photoresponsive dye applied on cotton, cotton/polyester and

- polyester fabric using a pad-dry-cure process. *Coloration Technology*, 133, 491-497.
- Kubelka, P. (1948). New contributions to the optics of intensely light-scattering materials part I. *Journal of the Optical Society of America*, 38, 448-457.
- Larkowska, M., Wuebbenhorst, M. ve Kucharski, S. (2011). Spirooxazine photoisomerization and relaxation in polymer matrices. *International Journal of Polymer Science*, 1-6.
- Lee, H. C. (2005). *Introduction to color imaging science*. UK: Cambridge University Press.
- Lee, E. M., Choi, M. S., Han, Y. A., Cho, H. J., Kim, S. H. ve Ji B. C. (2008). Preparation and photochromism of poly(methyl methacrylate) microspheres containing spirooxazine. *Fibers and Polymers*, 9, 134-139.
- Little, A. F. ve Christie, R. M. (2010b). Textile applications of photochromic dyes. Part 2: factors affecting the photocoloration of textiles screen-printed with commercial photochromic dyes. *Coloration Technology*, 126, 164-170.
- Little, A. F. ve Christie, R. M. (2010a). Textile applications of photochromic dyes. Part 1: establishment of a methodology for evaluation of photochromic textiles using traditional colour measurement instrumentation. *Coloration Technology*, 126, 157-163.
- Little, A. F. ve Christie, R. M. (2011). Textile applications of photochromic dyes. Part 3: factors affecting the technical performance of textiles screen-printed with commercial photochromic dyes. *Coloration Technology*, 127, 275-281.

- Little, A. F. ve Christie, R. M. (2016). Textile applications of commercial photochromic dyes. Part 6: photochromic polypropylene fibres. *Coloration Technology*, 132, 304-309.
- Mahlting, B. Textor, T., Akçakoca Kumbasar E. P. (2015). Photobactericidal and photochromic textile materials realized by embedding of advantageous dye using sol-gel technology. *CBU Journal of Science*, 11, (3), 306-315.
- Malatesta, V. (1999). Photodegradation of organic photochromes. J. C. Crano ve R. J. Guglielmetti, (Eds.), *Organic photochromic and thermochromic compounds* içinde (Bölüm 2). New York: Plenum Press.
- Mattila, H. R. (2006). *Intelligent textiles and clothing*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- McArdle, C. B. (1992). *Applied photochromic polymer systems*. London: Blackie.
- Morsümbül, S. (2018). *UV koruyucu tekstil malzemelerinin geliştirilmesinde fotokromik boyaların kullanım olanakları*. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Mortimer, R. J. (1997). Electrochromic materials. *Chemical Society Reviews*, 26, (3), 147-156.
- Nelson, G. (2002). Application of microencapsulation in textiles. *International Journal of Pharmaceutics*, 242, 55-62.
- Newman, C. (2003). Dreamweavers. *National Geographic*, 203, 50-73.
- Özdemir, M. (2018). *Elektro çekim yöntemi ile fotokromik özellikli nanolifli tekstil yüzeylerinin üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.

- Parhizkar, M., Zhao, Y. ve Wang, X. (2014). Photostability and durability properties of photochromic organosilica coating on fabric. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 9, 65-73.
- Parhizkar, M., Zhao, Y. ve Lin, T. (2015). Photochromic fibers and fabrics. X. Tao, (Ed.), *Handbook of smart textiles* içinde (156-181). Singapore: Springer Science+Business Media
- Peng, L., Guo, R., Jiang, S., Lan, J., He, Y. ve Huang, X. (2015). Ultrasound-aided dyeing of cotton fabric with spirooxazines and photochromic properties. *Fibers and Polymers*, 16, (6), 1312-1318.
- Periyasamy, A. P., Vikova, M. ve Vik, M. (2016). Optical properties of photochromic pigment incorporated into polypropylene filaments – Influence of pigment concentrations and drawing ratios. *IFATCC, XXIV International Congress*, 171-178.
- Periyasamy, A. P., Vikova, M. ve Vik, M. (2019). Photochromic polypropylene filaments: impacts of mechanical properties on kinetic behaviour. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 27, 19-25.
- Pinto, T. V., Costa, P., Sousa, C. M., Sousa, C. A. D., Monteiro, A., Pereira, C. ve diğeri. (2016). Photoswitchable silica nanoparticles for the production of light responsive smart textiles: from fabrication to coating technology. *Nano Portugal International Conference, Braga, Portekiz, 10 Eylül 2019*, http://www.nanopt.org/16Abstracts/2016_Pinto_T%C3%A2nia_tania_v_pinto@hotmail.com_NanoPT2016_Pinto_T%C3%A2nia.pdf
- Rijavec, T. ve Bračko, S. (2007). Smart dyes for medical and other textiles. L. Van Langenhove, (Ed.), *Smart textiles for medicine and healthcare: materials, systems and applications* içinde (123-149). Cambridge: Woodhead Publishing.

- Samoladas, A., Bikiaris, D., Zorba, T., Paraskevopoulos, K. M. ve Jannakoudakis, A. (2008). Photochromic behaviour of spiropyran in polystyrene and polycaprolactone thin films – Effect of UV absorber and antioxidant compound. *Dyes and Pigments*, 76, 386-393.
- Seipel, S., Yu, J., Periyasamy, A. P., Vikova, M, Vik, M. ve Nierstrasz, V. A. (2017). Characterization and optimization of an inkjet-printed smart textile UV-sensor cured with UV-Led light. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 254, 1-4.
- Seipel, S., Yu, J., Vikova, M, Vik, M., Koldinska, M., Havelka, A. ve diğer. (2019). Color performance, durability and handle of inkjet-printed and UV-cured photochromic textiles for multi-colored applications. *Fibers and Polymers*, 20, (7), 1424-1435.
- Sen, A. K. (2001). *Coated textiles: principles and applications*. London: CRC Press.
- Sharma, A. (2004). *Understanding color management*. USA: Thomson Delmar Learning.
- Soane, D. S., Offord, D. A., Linford, M. R., Millward, D. B., Ware, W. Jr., Erksine, L. Ve diğer. (2003). *Nanoparticle-based permanent treatments for textiles*. US patent, patent no: 6,607,994B2.
- Solaractive. (b. t.). 10 Ocak 2020, <https://www.solaractive.com/heat-press-transfer/>
- Son, Y. A., Park, Y. M. ve Park, S. Y. (2007). Exhaustion studies of spiroxazine dye having reactive anchor on polyamide fibers and its photochromic properties. *Dyes and Pigments*, 73, 76-80.
- Strübe, F., Rath, S. ve Mattay, J. (2011). Functionalized fulgides and fluorophore-photoswitch conjugates. *European Journal of Organic Chemistry*, 24, 4645-4653.

Şeren, A. (2013). *Termokromik boyarmaddelerin deri üretiminde kullanım imkanlarının geliştirilmesi üzerine araştırmalar*. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.

Thies, C. (1996). A survey of microencapsulation. S. Benita, (Ed.), *Microencapsulation: methods and industrial applications* içinde (1-19). New York: Marcel Dekker.

Towns, A. (1999). The heat is on for new colours. *Society of Dyers and Colourists*, 115, (7), 196-199.

TS EN ISO 105-C06. (2001). *Tekstil - Renk haslığı deneyleri - Bölüm C06: Evsel yıkamaya ve ticari müesseselerde yıkamaya karşı renk haslığı tayini*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.

TS EN ISO 105-X12. (2006). *Tekstil - Renk haslığı deneyleri - Bölüm X12: Sürtmeye karşı renk haslığı tayini*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.

TS 391 EN ISO 9237. (1999). *Tekstil - Kumaşlarda hava geçirgenliğinin tayini*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.

TS 7128 EN ISO 5084. (1998). *Tekstil - Tekstil ve tekstil mamullerinin kalınlık tayini*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.

TS EN ISO 13934-1. (2013). *Tekstil - Kumaşların gerilme özellikleri - Bölüm 1: En büyük kuvvetin ve en büyük kuvvet altında boyca uzamanın şerit yöntemiyle tayini*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.

TS EN ISO 13937-2. (2002). *Tekstil- Kumaşların yırtılma özellikleri- Bölüm 2: Pantolon biçimindeki deney numunelerinin yırtılma kuvvetinin tayini (tek yırtma metodu)*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.

Türkoğlu G. C. (2013). *Tekstil materyallerine fonksiyonel özellik kazandıran çeşitli kapsüllerin elde edilmesi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Valh, J. V., Vajnhandl, S., Skodic, L., Lobnik, A., Turel, M. ve Voncina, B. (2017). Effects of ultrasound irradiation on the preparation of ethyl cellulose nanocapsules containing spirooxazine dye. *Hindawi Journal of Nanomaterials*, 1-9.

Vik, M ve Vikova, M. (2016). *A method and device for fatigue testing of photochromic, fluorescent or phosphorescent dye/dyes, or of a mixture of at least two of them, and a device for carrying out this method*. US patent, patent no: 0,299,054A1.

Vikova, M. (2007). Application of thermochromic pigments on textile substrate. *6th International Conference-TEXSCI*, 5-7 Haziran, Liberec, Çek Cumhuriyeti, 35-43.

Wang, P. Y. ve Wu, C. J. (1997). Photochromic behaviour of some phenoxanthraquinone dyes in solution and on polyester substrate. *Dyes and Pigments*, 35, 279-288.

Yang, P., Zhao, D., Chmelka, B. F. ve Stucky, G. D. (1998). Triblock-copolymer directed syntheses of large-pore mesoporous silica fibers. *Chemical Materials*, 10, 2033-2036.

Younes, B., Ward, S. C., Christie, R. M. ve Vettese, S. (2019). Textile applications of commercial photochromic dyes: part 7. A statistical investigation of the influence of photochromic dyes on the mechanical properties of thermoplastic fibres. *The Journal of The Textile Institute*, 110, (5), 780-790.

Zhao, W. ve Wang, Y. (2017). Coacervation with surfactants: from single-chain surfactants to gemini surfactants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 239, 199-212.

Zhou, Y., Yan, Y. ve Du, Y. (2013). Preparation and application of melamine-formaldehyde photochromic microcapsules. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, 502-512.

Zmija, J. ve Malachowski, M. J. (2010). New organic photochromic materials and selected applications. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 41, 48-56.