

Kompleks Koaservasyon Metoduyla Kitosan-Poli (vinil alkol) Duvarlı N-hekzadekan Çekirdekli Mikrokapsüllerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Kasım AKSOY¹, Cemil ALKAN*²

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Biyomedikal Cihaz Teknolojileri Bölümü, 32260, Isparta

²Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 60240, Tokat

(Alınış / Received: 03.03.2016, Kabul / Accepted: 02.05.2016, Online Yayınlanma / Published Online: 28.06.2016)

Anahtar Kelimeler

Kompleks koaservasyon,
Kitosan,
Polivinil alkol,
Faz değıştiren madde

Özet: Bu çalışmada, n-hekzadekan içeren mikrokapsüller fiziko kimyasal bir yöntem olan kompleks koaservasyon metoduyla üretilmiştir. Bu yöntemde, polikasyon ve polianyon polimerlerinin pH değışimine bağı olarak kompleks oluşturması neticesinde çekirdek madde etrafında polimerce zengin bir duvar oluşumu gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde en önemli nokta pH'ın polimerlerin pozitif veya negatif yüklü olduğu değere ayarlanmasıdır. Bu şekilde oluşturulan kompleks mikrokapsül duvar yapısı daha sonra çapraz bağlayıcı madde ilavesi ile sağlamlaştırılmaktadır. Bu çalışmada mikrokapsüllerin duvar yapısını oluşturmak için polikasyon polimer olarak kitosan(CH), polianyon polimer olarak ise polivinil alkol (PVA) polimeri kullanılmıştır. Çalışmada sırasıyla farklı HLB (Hidrofilik-Lipofilik Denge) değerlerine sahip, Span 20(8,6), Tween 20(16,7) Tween 40(15,6) ve Tween 80(15,0) yüzey aktif maddeler emülsiyonlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Mikrokapsül üretiminde duvar/çekirdek oranı 1:1,5 olarak seçilirken duvar oranı 0.5:1 olarak belirlenmiştir. Üretimi gerçekleştirilen kapsüllerin parçacık boyutu ve boyut dağılımı parçacık büyüklüğü dağılım (PSD) analizi, morfolojileri taramalı elektron mikroskopu (SEM), kimyasal yapıları FT-IR spektroskopisi ve ısı depolama ve yayma özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir.

Preparation and Characterization of N-hexadecane Microcapsules Chitosan-Poly(vinyl alcohol) Walled by Complex Coacervation Method

Keywords

Complex coacervation,
Chitosan,
Polyvinyl alcohol,
Phase change materials

Abstract: In this study, microcapsules containing n-hexadecane were prepared using complex coacervation method which is a physicochemical method. In this method, polymer-rich wall formation around the core material is realized using the polycation and the polyanion polymers as a result of complex formation due to pH changes. The most important point in this method is the adjustment of pH to the value that polymers are positive or negative charged. Microcapsule complex wall structure formed is then stabilized by the addition of crosslinking agent. In this study, chitosan (CH) as polycation polymer and poly(vinyl alcohol) (PVA) as polyanion polymer were used to form microcapsules wall structure. In the study, surface active materials having different HLB value such as Span 20(8,6), Tween 20(16,7) Tween 40(15,6) and Tween 80(15,0), respectively were used as emulsifier. The wall material ratio of the microcapsules was determined as 0.5:1 while their wall/core ratio was chosen as 1:1.5. The particle size and size distribution by particle sizer (PSD), morphology by scanning electron microscopy (SEM), chemical structure by FT-IR spectroscopy, and heat storage and releasing properties of the prepared microcapsules by differential scanning calorimetry (DSC) were determined.

1. Giriş

Gelecekte, ülkemizde artan nüfus ve sanayileşme, ülkemizin enerji talebinde de gözle görülebilir bir artışa neden olması beklenmektedir. Günümüzde enerji üretimi ve tüketimi arasındaki fark hızla büyümektedir. Bu durumda, mevcut enerji kaynaklarımızdan daha verimli bir biçimde yararlanmak önem kazanmaktadır. Enerji talebindeki bu hızlı artışın karşılanması için ise, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin verimli bir şekilde depolanması ve ihtiyacı karşılayacak en uygun dönüşümlerin geliştirilmesi yararlı olacaktır. Enerjinin kullanıldığı alanlarda oluşan atık enerjinin depolanması ve belirli zamanlarda enerji verebilen yenilenebilir enerji kaynaklarının enerjisinin depolanması, enerji temin zamanı ile talebi arasında doğabilecek farkı gidermeyi amaçlamaktadır. Enerji depolama ile enerji sistemlerinin verimliliğini arttırılabilmekte ve enerji tasarrufu sağlanabilmektedir. Enerjinin depolanması ile yardımcı enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç azaltılabilmektedir. Böylece, değerli olan fosil yakıt rezervleri (kömür, petrol ve doğal gaz gibi) daha az tüketilmektedir[1].

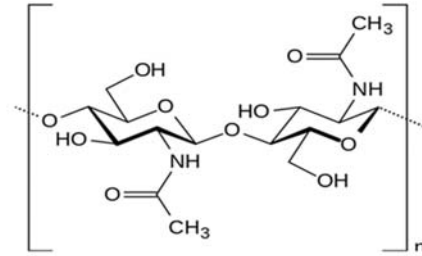
Günümüzde, özellikle teknoloji uzmanları ile bilim adamları enerji depolama ile ilgili yoğun bir şekilde çalışmaktadırlar. Enerji depolama üzerine yapılan çalışmaların temel amacı, enerjinin en verimli şekilde depolanması ve ihtiyacı karşılayabilecek şekilde efektif dönüşünün geliştirilmesidir. Enerjinin verimli şekilde depolanması ve etkin bir biçimde kullanılmasında enerji depolama metodu önemli bir rol oynamaktadır[1].

Faz değişim maddesi (FDM) faz değiştirme aralığı olarak bilinen belirli bir sıcaklık aralığında tersinir yönde bir fazdan başka bir faza geçiş yapan maddedir. FDM ortam sıcaklığı maddenin erime sıcaklığına kadar yükseldiğinde, erimeye başlar ve erime süresi boyunca ortamdaki ısı soğurur, tam tersi durumda, sıcaklık maddenin katılma noktasına kadar düştüğünde ise katılması süresinde depoladığı bu ısıyı ortama geri verir. FDM'ler gizli ısı kapasitesi oldukça yüksek materyaller olup pek çok alanda ısı enerji depolama materyali olarak kullanılmaktadırlar [2-5].

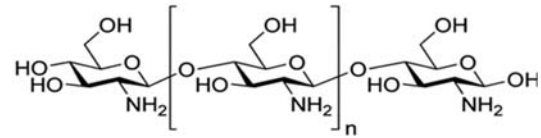
Faz değiştiren madde kullanılarak gizli ısı enerjisi depolama konusunda yapılan çalışmalarının bir kısmı kompleks koaservasyon metodu ile FDM kapsüllemesi, yeni tip FDM'lerin geliştirilmesi ve bunların farklı iklim koşullarına göre enerji depolama için ısı karakteristiklerinin iyileştirilmesi üzerine odaklanmıştır [6-18]. FDM'lerin kullanım alanlarını genişletmek için bu maddelerin kullanım alanının gereksinimlerini karşılayacak nitelikte depolanması gerekir. Bu amaçla FDM'lerin polimer ve metal yapılar içerisinde depolanması sağlanabilmektedir. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar, FDM'lerin

polimetilmetakrilat [19-22], poli(etil akrilat) [23,24], polistiren [25,26], poliüre [27], polikarbonat [28], poli(n-butil metakrilat-co-metakrilik asit) [29], polimer yapılar içerisinde kapsüllemesi konusuna yoğunlaşmıştır [30-33].

Kitosan, kitin'in deasetilasyonu ile elde edilen lineer bir aminopolisakkarittir. Kitin ise, kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarında çok miktarda mevcut olan ve yeryüzünde selülozdan sonra en fazla bulunan doğal bir biyopolimerdir. Kitosan, poli-[b-(1,4)-2-amino-2-deoksi-b-Dglukopiranoz] kimyasal yapısındadır (Şekil 1).



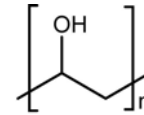
Kitin



Kitosan

Şekil 1. Kitin ve kitosan'ın kimyasal yapısı [34].

Polivinil alkol (PVA), poli(vinil asetat)'ın hidroliziyle endüstriyel olarak üretilen suda çözünen bir polimerdir. Özgül ağırlığı 1,19-1,31 g/cm³ arasındadır [35]. PVA, daha çok sentetik olarak üretilen ve polihidroksi polimer bir reçinedir [36]. PVA hidrofil, kısmi kristalize olan bir polimer olup aynı zamanda çok iyi bir kimyasal direnci, termal stabilitesi ve iyi bir fiziksel özellikleri olan polimerdir(Şekil 2). Aynı zamanda, PVA polimeri biyoyumluluk ve ucuzluk gibi özellikleri açısından da dikkat çekmektedir [37].



Şekil 2. Polivinil Alkol'ün kimyasal yapısı

Bu çalışmada yapısında kimyasal olarak reaktif gruplar olan hidroksil ve amin grubu bulunan sentetik polimer(poli(vinil alkol)) ve biyoyumlu doğal polimer (kitosan) kullanılarak parafin esaslı faz değiştiren maddenin mikrokapsüllemesi gerçekleştirilmiştir. Böylece farklı uygulama alanları için hem ısı depolama özellikli hem de kimyasal olarak taşıyıcı malzemeye tutunabilme özelliğine sahip parafin içeren aynı tür duvarlı mikrokapsüller kompleks koaservasyon metoduyla üretilimi gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Çalışmanın mikrokapsül üretim aşamasında faz değiştiren madde olarak n-hekzadekan (Merc) kullanılmıştır. Mikrokapsül duvar yapısını oluşturmak için polikasyon polimer olarak kitosan (100000-300000) (Acros Organics), polianyon polimer olarak polivinil alkol (30000-72000) (Sigma Aldrich) polimerleri kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan glutaraldehit Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Mikrokapsül üretimi aşamasında emülsiyonlaştırıcı olarak kullanılan Span20, Tween 20, Tween 40 ve Tween 80 ile sırasıyla pH ayarlama ve çözücü olarak kullanılan sodyum bikarbonat ve asetik asit de Sigma Aldrich firmasından tedarik edilmiştir.

2.1. Metot

Çalışmanın ilk aşamasında çekirdek madde olan FDM n-hekzadekan polikasyon (kitosan) polimeri (%2 asetik asit çözeltisi) içerisinde bir süre karıştırıldıktan sonra yüzey aktif madde (Span 20, Tween 20, Tween 40 ve Tween 80) ilave edilerek su içinde yağ emülsiyonu oluşturulmuştur. İkinci aşamada ise polianyon (poli(vinil alkol)) polimer çözeltisi ilk aşamada oluşturulan emülsiyona damla damla ilave edilmiş ve pH her iki polimerin de iyonik olarak yüklendiği pH 3'e ayarlanmıştır. Böylece polimer-polimer kompleks oluşumu başlatılmış ve bu polimerlerin çekirdek madde üzerinde depozite olması sağlanmıştır. Çözelti yaklaşık 1,5 saat karıştırıldıktan sonra çapraz bağlayıcı ilave edilmiş ve 15 dakika karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu aşamadan yıkama, filtreleme ve kurutma prosesi ile mikrokapsül üretimi tamamlanmıştır [1]. Mikrokapsül sentez aşamaları Şekil 3'de gösterilmektedir. Tablo 1'de ise mikrokapsül üretiminde kullanılan duvar, çekirdek madde yüzey aktif madde ve çaprazbağlayıcı miktarları verilmiştir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan duvar, çekirdek madde, yüzey aktif madde ve çapraz bağlayıcı ve miktarları.

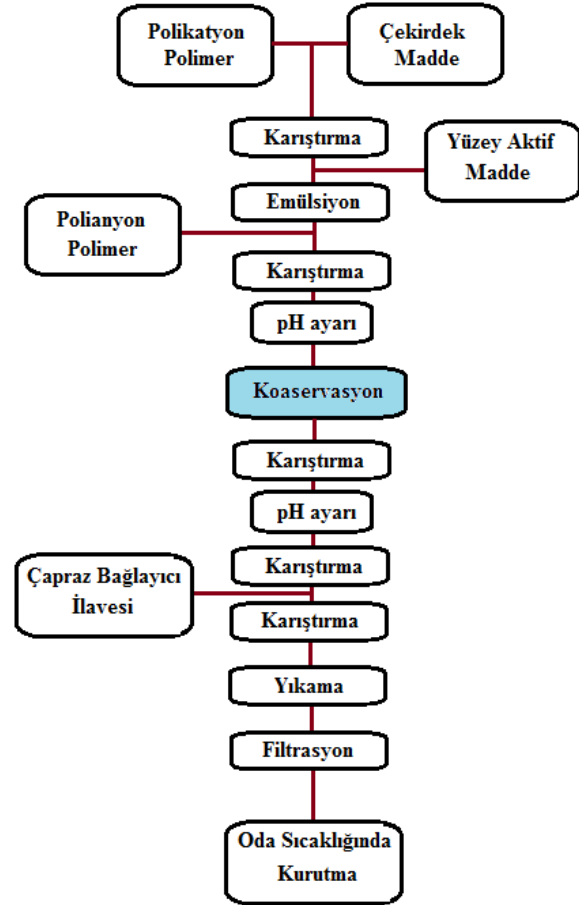
Mikrokapsül	A1	A2	A3	A4
Kitosan miktarı(g)	0,5	0,5	0,5	0,5
Poli(vinil alkol) (g)	1	1	1	1
Çekirdek Madde (n-hekzadekan) (g)	2,25	2,25	2,25	2,25
Yüzey Aktif Madde (g)	1,5	1,5	1,5	1,5
Çaprazbağlayıcı (Glutaraldehit) (ml)	1,5	1,5	1,5	1,5

2.2. Mikrokapsül karakterizasyonu

2.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Çalışmada üretilen mikrokapsüllerin yüzey özelliklerini incelemek için SEM kullanılmıştır. Çalışmadaki SEM analizleri Leo 440 Computer Controlled Digital SEM cihazı ile Erciyes Üniversitesi,

Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bakılmış olup, analizler öncesi numunelerin yüzeyini iletken hale getirmek için C-Au-Pd alaşımı ile kaplanmıştır.



Şekil 3. Mikrokapsül sentez aşamaları

2.2.2. Parçacık boyutu analizi (PSD)

Kurutularak toz haline getirilmiş mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutları ve parçacık boyut dağılım diyagramları, parçacık boyutu analiz cihazı (Malvern Marka MS2000E model) ile belirlenmiştir. Parçacık boyutu ölçümü öncesi mikrokapsüller su içerisinde homojenizatör ile 10000 dev/dk hızda 45 dakika karıştırılmış ve homojen mikrokapsül dispersiyonu elde edilmesi amaçlanmıştır. Böylece mikrokapsüllerin kümeleşmesi neticesinde oluşan büyük partiküllerin dağıtılmasına çalışılmıştır.

2.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi analizi

FT-IR spektrumları spektroskopik potasyum bromür (KBr) yardımı ile 13 tonluk basınç altında ince şeffaf bir tablet oluşturulup Jasco FT/IR 340 spektrofotometre cihazı ile 4000-400 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir. IR spektrumunda elde edilen bilgiler genellikle maddenin yapısındaki kimyasal grupların varlığını belirlemede kullanılmaktadır. Bu çalışmada üretilen mikrokapsüllerin çekirdek madde varlığını ve duvar madde kimyasal yapılarını analiz etmek için

FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır.

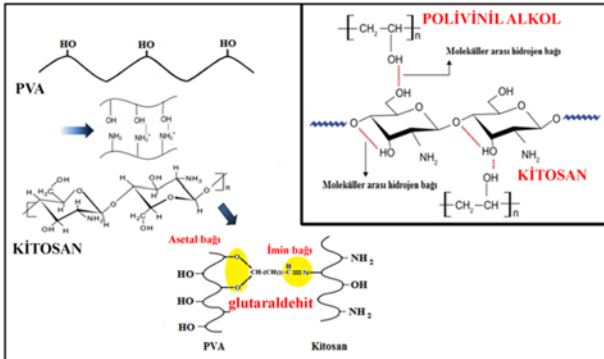
2.2.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi

Çalışmada kompleks koaservasyon metoduyla üretimi gerçekleştirilen mikrokapsüllerin, erime ve katılma sıcaklık derecelerini ve entalpi değerlerini tespit etmek için Perkin-Elmer Jade DSC (GOP, Kimya Bölümü) cihazı kullanılmıştır. Isıl analizler 5 °C/dk ısıtma/soğutma oranında azot (N₂) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri sırasında bu işlemler cihaza ait Pyris isimli yazılım yardımıyla yapılmış ve numuneler hassas terazide tartılarak 5-10 mg arasında olacak şekilde hazırlanmıştır. Alüminyum bir kap içerisine konulan numunelerin üstü özel bir presleme ünitesinde kapaklandıktan sonra ölçümler yapılmıştır.

3. Bulgular

3.1. FT-IR analiz sonuçları

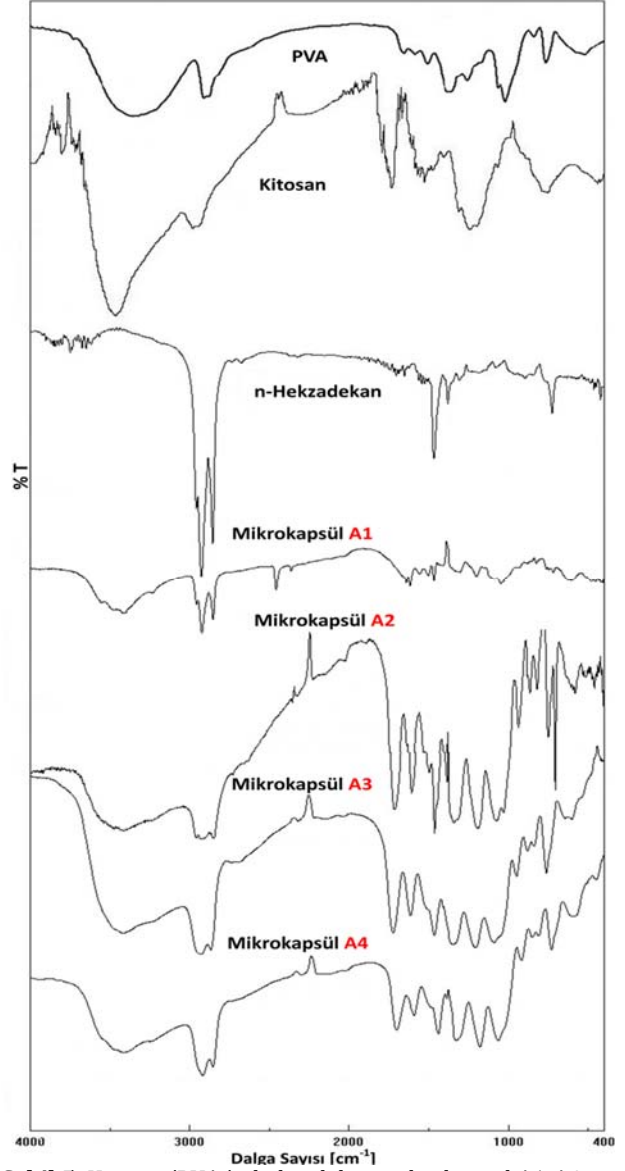
Kitosan/PVA duvarlı mikrokapsüllerin duvar oluşumu ve çekirdek madde varlığı tespiti için FT-IR spektroskopisi analizi yapılmıştır. Şekil 4'de kitosan/polivinil alkol polimerleri arasındaki iyonik etkileşimi ve yine bu duvar materyallerinin çapraz bağlayıcı ile aralarındaki etkileşimi yer almaktadır. Şekil 5'de Kitosan/PVA duvarlı n-hekzadekan çekirdekli mikrokapsül A1-A4'e ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil 5'de verilen FT-IR spektrumuna bakıldığında, n-hekzadekan parafine ait olan spektrumda 2923 cm⁻¹ ve 2859 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler C-H gerilmesine ait pikler olup bu pikler mikrokapsül A1'e ait spektrumda 2918-2846 cm⁻¹'de, mikrokapsül A2'ye ait spektrumda 2917-2844 cm⁻¹'de mikrokapsül A3'e ait spektrumda 2918-2848 cm⁻¹'de ve mikrokapsül A4'e ait spektrumda ise 2919-2848 cm⁻¹ dalga boyunda görülmektedir. Bu piklerin varlığı n-hekzadekan'ın mikrokapsüllerin yapısındaki varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4. Kitosan ve polivinil alkol polimerleri arasındaki iyonik ve çapraz bağlayıcı ile etkileşimleri.

Şekil 5'de verilen polivinil alkolün FT-IR spektrumunda 3040 cm⁻¹'de görünen geniş pik ve kitosan polimerine ait FT-IR spektrumunda 3450-3448 cm⁻¹'de görünen pikler -OH grubu ve hidrojen

bağlarına ait piklerdir. Polivinil alkol'e ait -OH grupları ve kitosandaki -OH gruplarının çapraz bağlayıcı (glutaraldehit) ile birleşmesiyle oluşan asetal bağları sırasıyla mikrokapsül A1'de 1735 cm⁻¹ dalga boyunda, mikrokapsül A2'de 1720 cm⁻¹ dalga boyunda, mikrokapsül A3'te 1722 cm⁻¹ dalga boyunda ve mikrokapsül A4'de ise 1724 cm⁻¹ dalga boylarında ortaya çıkan pikler ile açıklanabilir.



Şekil 5. Kitosan/PVA/n-hekzadekan mikrokapsül A1-A4, n-hekzadekan, kitosan ve PVA'le ait FT-IR spektrumları [1]

Yine şekil 5'de yer alan kitosan polimerine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 1660 cm⁻¹ dalga boyunda ortaya çıkan pik amid N-H eğilme pikidir. Kitosan'ın yapısındaki amid grubu çapraz bağlayıcı olan glutaraldehitin yapısındaki aldehit grubu ile reaksiyona girmekte ve Schiff baz C = N (imin) bağı oluşturmaktadır. Nitekim, mikrokapsül A1'e ait FT-IR spektrumunda 1618 cm⁻¹ dalga boyunda, mikrokapsül A2'ye ait FT-IR spektrumunda 1616 cm⁻¹ dalga boyunda, mikrokapsüle A3'e ait FT-IR spektrumunda 1619 cm⁻¹ dalga boyunda ve mikrokapsül A4'e ait FT-IR spektrumunda 1616 cm⁻¹

dalga boyunda oluşan yeni bir tepe glutaraldehit ve kitosan reaksiyonu ile oluşan Schiff baz C = N (imin) bağı gerilme titreşimini temsil eder. Mikrokapsül yapısında ortaya çıkan bu asetal ve imin bağlarının varlığı mikrokapsül yapısındaki kitosan ve polivinil alkolün varlığını açıklamaktadır.

3.2. DSC analizi sonuçları

Mikrokapsüllerin ısı depolama ve yayma kapasiteleri, DSC ile analiz edilmiştir. Şekil 6’te mikrokapsül A1-A4’e ait DSC eğrileri, Tablo 2’de ise bu eğrilerden elde edilen veriler ve yüzde kapsül verimi gösterilmiştir.

Tablo 2. Mikrokapsül A1-A4’e ait DSC analiz sonuçları [1]

Mikrokapsül	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (J/g)	Katılma Entalpisi (J/g)	Katılma Sıcaklığı (°C)	Verim (%)
n-Hekzadekan	20.53	237.29	-239.15	15.21	-
A1	15.72	92.73	-35.34	12.63	39.07
A2	16.05	87.03	-68.77	15.77	36.67
A3	15.56	88.89	-34.77	15.33	37.46
A4	14.62	38.60	-17.17	16.42	16.26

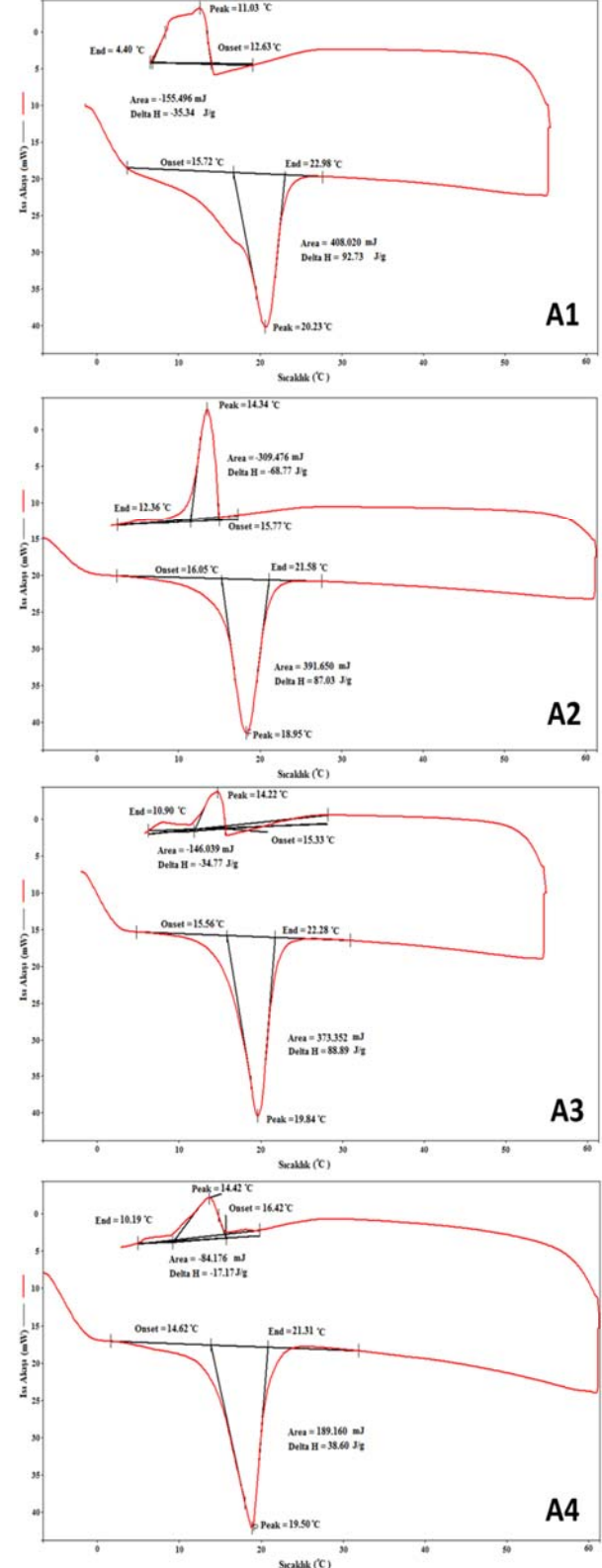
Tablo 2’deki veriler incelendiğinde, Span 20 kullanılarak üretilmiş mikrokapsül A1’in 15.72 °C’de 92.73 J/g ısı depoladığı ve 12.63 °C’de -35.34 J/g ısı yaydığı, Tween 20 kullanılarak üretilmiş mikrokapsül A2’nin 16.05 °C’de 87.03 J/g ısı depoladığı ve 15.77 °C’de -68.07 J/g ısı yaydığı, Tween 40 kullanılarak üretilen Mikrokapsül A4’ün 15.56 °C’de 88.89 J/g ısı depoladığı ve 15.33 °C’de -34.77 J/g ısı yaydığı ve Tween 80 kullanılarak üretilen Mikrokapsül A4’ün 14.62 °C’de 38.60 J/g ısı depoladığı ve 16.42 °C’de -17.17 J/g ısı yaydığı görülmektedir. N-hekzadekan içeren mikrokapsüllere genel olarak bakıldığında Tween 80 dışındaki yüzey aktif maddelerde (Span20, Tween20 ve Tween 40) yüksek entalpi değerleri ölçülmüştür.

3.3. SEM ve PSD analizi sonuçları

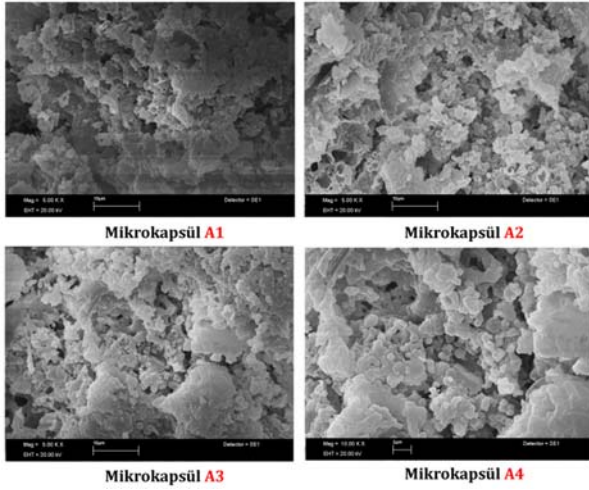
Mikrokapsüllerin yapılarını incelemek ve partikül boyutlarını belirlemek için SEM görüntüleri ve PSD sonuçları incelenmiştir. Şekil 7’deki mikrokapsül A1-A4’e ait SEM görüntüleri incelendiğinde mikrokapsüllerinin tanecikli yapıda, küresel formda ve homojen nano boyutlarda olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Şekil 8’de mikrokapsül A1-A4’e ait PSD grafikleri, Tablo 3’de ise bu grafiklerden elde edilen veriler gösterilmiştir. Şekil 8’de verilen, mikrokapsül A1-A4’e ait parçacık boyutu dağılım diyagramları incelendiğinde, mikrokapsüllerin sırasıyla 33.54 µm, 30.41 µm, 29.79 µm ve 29.29 µm ortalama parçacık boyutlarına sahip oldukları tespit edilmiştir. Parçacık boyutu ölçüm sonuçlarına göre söz konusu kapsüllerin boyutlarının yaklaşık 15-60 µm aralığında değiştiği belirlenmiştir. Ölçülen parçacık

boyutu değerleri ile SEM görüntülerinde belirlenen parçacık boyutu değerleri arasındaki farkın nano boyutlu malzemelerin artan yüzey alanından dolayı kümelenme eğilimi göstermelerinden ve parçacık boyutu ölçümü sırasında kümelenen kapsüllerin tek bir parçacık gibi davranmalarından kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır.



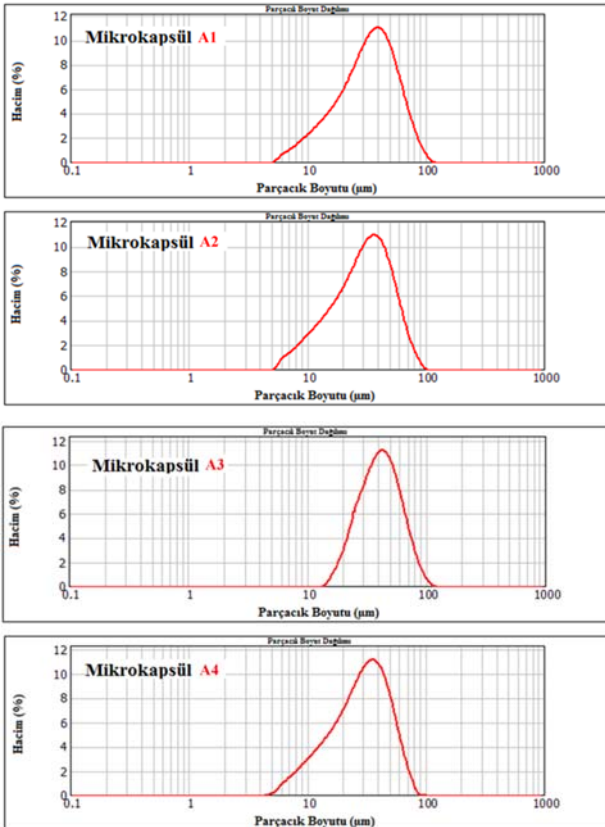
Şekil 6. Mikrokapsül A1-A4’e ait DSC eğrisi [1]



Şekil 7. Mikrokapsül A1-A4'e ait SEM görüntüsü

Tablo 3. Mikrokapsül A1-A4'e ait parçacık boyutları [1].

Mikrokapsül	d10 [µm]	d50 [µm]	d90 [µm]	D[3,2] µm	D[4,3] µm
Mikrokapsül A1	13.29	33.54	62.62	25.67	26.23
Mikrokapsül A2	11.95	30.41	56.45	23.29	32.71
Mikrokapsül A3	11.73	29.79	54.56	22.77	31.81
Mikrokapsül A4	11.60	29.29	53.34	22.46	31.20



Şekil 8. Mikrokapsül A1-A4'e PSD grafikleri [1]

4. Tartışma ve Sonuç

Sonuç olarak bu çalışmada, doğal (kitosan) ve yapay (PVA) polimerler duvar materyali, parafinik faz değiştiren madde (n-hekzadekan) çekirdek maddesi ve farklı tür yüzey aktif maddeler (Span 20, Tween 20, Tween 40 ve Tween 80) emülgatör olarak kullanılarak kompleks koaservasyon metodu ile ısı

depolama kapasiteleri yüksek ısı depolama özelliği mikrokapsüllerin başarılı bir şekilde üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve bulgular dikkate alınarak aynı duvar yapılarında farklı tür çekirdek maddelerin kapsüllemesi, duvar ve çekirdek madde oranlarının çeşitlendirilmesi ile üretilen kapsül içerik ve yapısındaki değişimlerin araştırılması, geliştirilen prosedür ile farklı tür duvar yapılarına faz değiştiren maddelerin kapsüllemesi, kapsül duvar yapılarının ısı iletkenlik ve termal direnci artıracak nitelikte organik veya inorganik madde ilavesi ile modifiye edilmesi şeklinde çalışmaların yapılması önerilmektedir.

Kaynakça

- [1] Aksoy, K. 2015. Fonksiyonel Gruplara Sahip Polimerlerin Isıl Enerji Depolama Amaçlı Faz Değişim Maddelerinin Mikro-Kapsüllemesinde Kullanılması. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 197s, Tokat, Türkiye.
- [2] Aksoy, K., Alkan, C. 2013. Preparation of Microencapsulated PCMs in chitosan and sodium alginate by complex coacervation. 8th International Conference Textile Science-TEXSCI, 23-25 September, Liberec, Czech Republic, 50-51.
- [3] Aksoy, K., Alkan, C. 2014. Kompleks Koaservasyon Metoduyla Faz Değiştiren Maddenin Kitosan/Sodyum Alginat İle Mikroenkapsülasyonu. V. Ulusal Polimer Bilim Ve Teknolojisi Kongresi, 1-4 Eylül, Tokat, Türkiye, 26-27.
- [4] Boan, Y. 2005. Physical Mechanism and Characterization of Smart Thermal Clothing. The Hong Kong Polytechnic University, PhD Thesis, 233s, Hong Kong.
- [5] Mondal, S. 2008. Phase Change Materials For Smart Textiles-An Overview. Applied Thermal Engineering, 28, 1536-1550.
- [6] Hawlader, M.N.A., Uddin, M.S., Zhu, H.J. 2000. Preparation and Evaluation of A Novel Solar Storage Material: Microencapsulated Parafin. International Journal of Sustainable Energy, 20, 227-238.
- [7] Hawlader, M.N.A., Uddin, M.S., Khin, M.M. 2003. Microcapsulated PCM Thermal- Energy Storage System. Applied Energy, 74, 195-202.
- [8] Uddin, M., Zhu, H., Hawlader, M. 2002. Effects Of Cyclic Operation On The Characteristics Of A Microencapsulated PCM Storage Material. International Journal of Solar Energy, 22, 105-114.
- [9] Özönur, Y., Mazman M., Paksoy H.Ö. 2003. Termal enerji depolaması için parafinin

- mikrokapsüllenmesi, Türkiye 9. Enerji Kongresi, 24-27 Eylül, İstanbul, Türkiye.
- [10] Bhattacharyya, A., Argillier, J-F. 2005. Microencapsulation by Complex Coacervation : Effect of Cationic Surfactants. *J.Surface Sci.Technol*, (21), 161-168.
- [11] Önder, E., Sarier, N., Çimen, E. 2008. Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics. *Thermochimica Acta*, 467, 63-72.
- [12] Deveci, S.S., Başal, G. 2009. Preparation of PCM Microcapsules by Complex Coacervation of Silk Fibroin And Chitosan. *Colloid Polymer Science*, 287, 1455-67.
- [13] Bayés-García, L., Ventolá, L., Cordobilla, R., Benages, R., Calvet, T., Cuevas-Diarte, M.A. 2010. Phase Change Materials (PCM) Microcapsules with Different Shell Compositions: Preparation, Characterization and Thermal Stability. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 1235-1240.
- [14] Güler, Z., Kut, D. 2011. Poliester perdelik kumaşta ısı regülasyon sağlamaya yönelik mikrokapsül hazırlanması ve uygulanması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 16, 105-115.
- [15] Sadrameli, S.M., Malekipirbazari, M., Dorkoosh, F., Sharifi, H. 2014. Synthetic and physical characterization of phase change materials microencapsulated by complex coacervation for thermal energy storage applications. *International Journal of Energy Research*, 38, 1492-1500.
- [16] Konuklu, Y., Unal, M., Paksoy, H.O. 2014a. Microencapsulation of caprylic acid with different wall materials as phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120, 536-542.
- [17] Konuklu, Y., Paksoy, H.O. 2015. The Preparation and Characterization of Chitosan-Gelatin Microcapsules and Microcomposites with Fatty Acids as Thermal Energy Storage Materials. *Energy Technology*, 3, 503-508.
- [18] Salaün, F., Chole, B. 2014. Preparation of microcapsules by complex coacervation of gum Arabic and chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 99, 608-616.
- [19] Alkan, C., Sarı, A., Karaipekli, A., Uzun, O. 2009. Preparation, Characterization and Thermal Properties of Microencapsulated Phase Change Materials For Thermal Energy Storage. *Solar Energy Material Solar Cells*, 93, 143-47.
- [20] Wang, Y., Shi, H., Xia, T.D., Zhang, T., Feng, H.X. 2012. Fabrication and Performances of Microencapsulated Paraffin Composites with Polymethylmethacrylate Shell Based on Ultraviolet Irradiation- Initiated. *Materials Chemistry and Physics*, 135, 181-187.
- [21] Sarı, A., Alkan, C., Bilgin, C. 2014. Micro/nano encapsulation of some paraffin eutectic mixtures with poly(methyl methacrylate) shell: Preparation, characterization and latent heat thermal energy storage properties. *Applied Energy*, 136, 217-227.
- [22] Alkan C., Sarı C., Karaipekli A. 2011. Preparation Thermal Properties and Thermal Reliability of Microencapsulated N-Eicosane As Novel Phase Change Material For Thermal Energy Storage. *Energy Conversion and Management*, 52, 687-692.
- [23] Alay, S., Göde, F., Alkan, C. 2009. Isıl Enerji Depolama İçin Poli(etil akrilat)/Hekzadekan Mikrokapsüllerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3, 33-46.
- [24] Konuklu, Y., 2014. Microencapsulation of phase change material with poly(ethylacrylate) shell for thermal energy storage. *International Journal of Energy Research*, 38, 2019-2029.
- [25] Sarı, A., Alkan, C., Kahraman, D., Biçer, A. 2014. Micro/nanoencapsulated n-heptadecane with polystyrene shell for latent heat thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126, 42-50.
- [26] Sarı, A., Alkan, C., Kahraman, D., Kızıl, Ç. 2015. Micro/nano encapsulated n-tetracosane and n-octadecane eutectic mixture with polystyrene shell for low-temperature latent heat thermal energy storage applications. *Solar Energy*, 115, 195-203.
- [27] Cho, J.S., Kwon, A., Cho, C.G. 2002. Microencapsulation of Octadecane as a Phase-Change Material by Interfacial Polymerization in a Emulsion System. *Colloid Polymer Science*, 280, 260-266.
- [28] Rui, Y., Yan, Z., Xin, W., Yinping, Z., Qingwu, Z. 2009. Preparation of n-tetradecane containing microcapsules with different shell materials by phase separation method. *Solar Energy Materials*, 93, 1817-1822.
- [29] Qiu, X., Song, G., Chu, X., Li, X., Tang, G. 2013. Microencapsulated n-alkane with p(n-butyl methacrylate-co-methacrylic acid) shell as phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy*, 91, 212-220.
- [30] Shin, Y., Yoo, D.I., Son, K. 2005. Development of Thermoregulating Textile Materials with Microencapsulated Phase Change Materials (PCM). II. Preparation and Application of PCM Microcapsules. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 2005-10.

- [31] Salaün, F., Devaux, E., Bourbigot, S., Rumeau, P., Chapuis, P.O., Saha, S.K., Volz, S. 2008. Polymer Nanoparticles to Decrease Thermal Conductivity of Phase Change Material. *Thermochimica Acta*, 477, 25-31.
- [32] Yu, F., Chen, Z.H., Zeng, X.R. 2009. Preparation, Characterization, and Thermal Properties of MicroPCMs Containing N-Dodecanol by Using Different Types of Styrene-Maleic Anhydride As Emulsifier. *Colloid Polymer Science*, 287, 549-560.
- [33] Xiong, C., Song, S., Dong, L., Qu, Z., Ren, J. 2014. Microencapsulated capric-stearic acid with silica shell as a novel phase change material for thermal energy storage. *Applied Thermal Engineering*, 70, 546-551.
- [34] Islem, Y., Marguerite, R. 2015. Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications. *Marine Drugs*, 13, 1133-1174.
- [35] Parlak, R. 2011. Elektro Çekim Yöntemi İşlem Parametrelerinin Polivinil alkol (PVA) Nano Liflerin Yapısal Özelliklerine, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 111s, İstanbul, Türkiye.
- [36] Taşkın, N. 2008. Yakıt Pillerinde Kullanılmak Üzere Polivinil Alkol Bazlı Kompozit Membran Sentezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 118s, Ankara, Türkiye
- [37] Supaphol, P. 2008. Chuangchote, S.: "on The Electrospinning of Poly(vinyl alcohol) Nanofiber Mats: A Revisit", *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 969-978.