

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKROKAPSÜLLERİN ÇÖZELTİDEN LİF
ÇEKİMİ ESNASINDA KATKILAMA
OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

İsmail İVEDİ

Temmuz, 2019

İZMİR

MİKROKAPSÜLLERİN ÇÖZELTİDEN LİF ÇEKİMİ ESNASINDA KATKILAMA OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

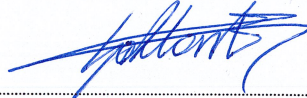
İsmail İVEDİ

Temmuz, 2019

İZMİR

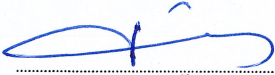
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

İSMAİL İVEDİ, tarafından **DOÇ. DR. GÖKHAN ERKAN** yönetiminde hazırlanan **“MİKROKAPSÜLLERİN ÇÖZELTİDEN LİF ÇEKİMİ ESNASINDA KATKILAMA OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Gökhan ERKAN

Yönetici



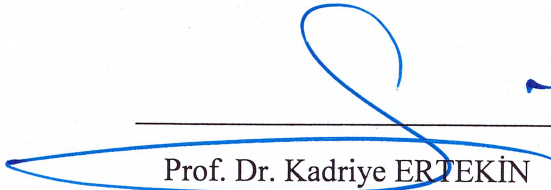
Doç. Dr. Ümit Halis ERDOĞAN

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Aslı DEMİR

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bilgi ve fikirlerinden yararlandığım tezin gerçekleşmesi için desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gökhan ERKAN’a,

Deneyisel çalışmalar sırasında ihtiyacım olan bazı kimyasal ve gereçlerin kullanımına olanak sağlayıp, tez sırasında desteğini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ümit Halis ERDOĞAN’a,

Taramalı elektron mikroskop analizinin gerçekleştirilmesini sağlayan Çalık Denim A.Ş. Ar-Ge Merkezi Müdürü Sayın Münevver ÇALIK’a,

Diferansiyel taramalı kalorimetre analizinin gerçekleştirilmesi sağlayan Sayın Doç. Dr. Mehmet Akif EZAN’a,

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi analizinin gerçekleştirilmesi sağlayan Sayın Emine Torgan Güzel’e

Antibakteriyel analizin gerçekleştirilmesini sağlayan EGE Üniversitesi Mikrobiyolojik Analiz Laboratuvarı’na,

Deneyisel çalışmaların gerçekleştirilmesi için laboratuvar imkânı sağlayan Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü’ne,

İş hayatında kattığı vizyonu, yol göstericiliği ile akademik anlamda da çalışmalarımı destekleyen ROTEKS Tekstil A.Ş. Genel Koordinatörü Sayın Bahadır GÜNEŞOĞLU’na,

Son olarak en değerli varlığım, sevgili ailem ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi yakın zamanda kaybettiğim değerli babam, Doğan İVEDİ’ye adıyorum.

İsmail İVEDİ

MİKROKAPSÜLLERİN ÇÖZELTİDEN LİF ÇEKİMİ ESNASINDA KATKILAMA OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

ÖZ

Tekstil ve hazır giyim endüstrisi küresel rekabetin en yoğun yaşandığı sektörlerden biridir. Firmalar üretim yaparken, maliyet, moda ve tasarım gibi unsurların yanında ürünlerinin fonksiyonel özellik kazanmasına da önem vermeye başlamıştır. Tüketici fonksiyonel özelliklere sahip bir ürün alırken uzun ömürlü olmasını, etkisini uzun süre korumasını beklemektedir. Tekstil ürünlerine uygulanan bitim işlemleri ürüne antibakteriyel, güç tutuşur, su itici, güzel kokulu gibi fonksiyonel özelliklerin kazandırılabilirdiği son işlemdir. Tekstil mamullerine uygulanan fonksiyonel bitim işleminin etkisini uzun süre koruması istenildiğinde mikrokapsülasyon teknolojisi başarısını kanıtlamış bir yöntemdir. Yıkamaya karşı dayanıksız veya uçucu özelliğe sahip maddelerin tekstil ürünlerine fonksiyonel özellik kazandırmak amacıyla kullanılması gerektiğinde en çok tercih edilen yöntemlerden birisi, mikrokapsülasyon teknolojisi. Mikrokapsüllerin tekstil uygulamaları genellikle kumaş formunda çapraz bağlayıcı ve binder kullanılarak yapılmaktadır. Mikrokapsül aktarılmış kumaşların çapraz bağlayıcı ve bindere bağlı olarak yıkama ve sürtmeye karşı dayanımları düşük olabilmektedir. Yıkama ve/veya sürtmeye karşı dayanımının yüksek olması istenildiğinde kapsüllerin lif içerisine aktarımı önemli hale gelmeye başlamıştır.

Bu çalışmada, antibakteriyel özelliğe sahip sarı kantaron yağının mikrokapsüllenmesi ve yaş lif çekim metoduna göre hazırlanan düzenek ile çekilen liflerin yapısına katılması araştırılmıştır. Etkin madde olarak sarı kantaron yağı, kabuk materyal olarak melamin-formaldehit-üre polimeri kullanılarak *in situ* polimerizasyon yöntemiyle farklı varyasyonlarda mikrokapsüller geliştirilmiştir. Elde edilen mikrokapsüller Lyocell liflerinin üretim tekniğine benzer şekilde hazırlanan yaş lif çekimi düzeneği ile n-metilen morfolin n-oksit içerisinde çözölen α -selöloz karışımına katılarak mikrokapsül yüklü lifler üretilmiştir. Çevre dostu olan ve geri dönüştürölebilen n-metilen morfolin n-oksit prosesiyle yaş lif çekim metoduna göre α -

selülozun yapısına katılan mikrokapsüller ile fonksiyonel özelliğe sahip tekstil mamulü geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Mikrokapsülasyon, yaş lif çekimi, melamin-üre-formaldehit, rejenere lif, n-metilen morfolin n-oksit (NMMO), sarı kantaron



INVESTIGATION ON THE DOPING POSSIBILITIES OF MICROCAPSULES IN SOLUTION SPINNING

ABSTRACT

The textile and apparel industry is one of the sectors where global competition is most intense. Companies have started to give importance to functional features as well as cost, fashion and design. Consumers expect to have a long life while maintaining a product with functional characteristics for a long time.

The finishing process applied to textile products is the last wet process in which functional properties such as antibacterial, flame-retardant, water repellent, fragrant, insect repellent can be obtained. Microencapsulation technology proved to be successful when it is desired to protect the effect of the functional finishing process applied to the product for a long time in the finish treatments applied to textile products. Microencapsulation technology is one of the most preferred method when its necessary to use material that volatile or incapable to washing to impart functional properties to textile products. With this method, the desired substance can be protected by covering with a shell material. The textile applications of the microcapsules are generally made in the form of fabric using cross-linkers and binders. Microcapsule applied fabrics may have low resistance to washing and rubbing due to crosslinker and binder. When it is desired to have a high resistance to washing and / or rubbing, the transfer of the microcapsules into the fiber has become important.

In this study, microencapsulation of *Hypericum Perforatum* L. oil which has antibacterial characteristics and it's incorporation into the fiber spinning solution by means of the apparatus prepared according to wet spinning method have been investigated.

Hypericum Perforatum L. oil was encapsulated in different variations by *in situ* polymerization using melamine-formaldehyde-urea polymer.

Keywords: Microencapsulation, wet-spinning, melamine-urea-formaldehyde, regenerated fiber, n-methylmorpholine n-oxide (NMMO), *Hypericum Perforatum* L.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii

BÖLÜM BİR – GİRİŞ 1

1.1 Mikrokapsülasyon	3
1.1.1 Mikrokapsülasyon Teknikleri.....	5
1.1.1.1 Ara Yüzey Polimerizasyonu	6
1.1.1.2 in-situ Polimerizasyon	8
1.1.1.3 Faz Ayrımı Yöntemi (Koaservasyon).....	8
1.1.1.4 Süperkritik Akışkan ile Mikrokapsülasyon	10
1.1.1.5 Püskürterek Kurutma	10
1.1.1.6 Soğutarak Kurutma Yöntemi	10
1.1.1.7 Sıcak Eriyik Mikrokapsülasyonu – Ekstrüder Yöntemi	10
1.1.1.8 Santrifuj Yöntemi.....	11
1.1.1.9 Rotasyonel Süspansiyon Ayırma – Döner Disk Metodu	11
1.1.1.10 Akışkan Yatak Yöntemi.....	11
1.1.2 Mikrokapsülasyon Teknolojisinin Tekstil Endüstrisinde Uygulamaları .	12
1.1.2.1 Koku, Kozmetik ve Aromaterapi Uygulamaları.....	13
1.1.2.2 Antibakteriyel ve Medikal Tekstil Uygulamaları	15
1.1.2.3 Güç Tutuşur Tekstil Uygulamaları	18
1.1.2.4 Faz değıştiren Materyallerin (FDM) Tekstil Uygulamaları.....	19
1.1.2.5 Diğer Uygulamalar.....	21
1.1.2.6 Lif Çekimi Esnasında Mikrokapsül ve Mikropartikül Uygulamaları	23
1.2 Rejenere Selüloz Lifleri.....	29
1.2.1 N-Metilmorfolin N-Oksit (NMMO)’nun Sentezlenmesi.....	30

1.2.2 N-Metilmorfolin N-Oksit (NMMO)’nun Temel Özellikleri	31
1.3 Mikrokapsül Sentezinde Kullanılan Kimyasallar.....	33
1.3.1 Kabuk materyal.....	33
1.3.1.1 Melamin	34
1.3.1.2 Formaldehit	36
1.3.1.3 Üre.....	37
1.3.1.1 Melamin-Formaldehit-Üre ile Alakalı Mikrokapsülasyon Çalışmaları	38
1.3.2 Çekirdek Materyal	45
1.3.2.1 Bitkinin Kökeni.....	45
1.3.2.2 Bitkinin Aktif Bileşenleri.....	46
1.3.2.3. Sağlık Etkileri	48
1.3.2.4 Antibakteriyel Özellikleri	48
BÖLÜM İKİ - MATERYAL VE METOD	49
2.1 Materyal.....	49
2.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	49
2.1.2 Kullanılan Cihazlar	50
2.2 Metot	51
2.2.1 Kabuk Materyal Seçimi	51
2.2.2 Melamin-Formaldehit-Üre Mikrokapsüllerinin Hazırlanması	51
2.2.3 Mikrokapsüllerin Lif Çekiminde Katkılanması.....	53
2.2.4 Lif Eğirme İşlemi Denemeleri	54
2.2.5 Üretilen Lif ve Mikrokapsüllerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler	58
2.2.5.1 Optik Mikroskop ile İnceleme	58
2.2.5.2 Partikül Boyutu Analizi	58
2.2.5.3 Termal Analiz, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	58
2.2.5.4 Antibakteriyel Etkinlik Analizi.....	58
2.2.5.5 Liflerin Nem Değerlerinin İncelenmesi	59
2.2.5.6 Liflerin Su Tutma Değerlerinin İncelenmesi	59
2.2.5.7 Liflerin Mukavemet Tayini.....	60
2.2.5.8 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi	60

2.2.5.9 X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizi	60
2.2.5.10 Mikrokapsül İhtiva Eden Liflerin Hiperisin İçeriğinin Belirlenmesi	61
BÖLÜM ÜÇ - ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	63
3.1 Kabuk Materyal Seçimi.....	63
3.2 Mikrokapsüllerin Yüzey Morfolojisi.....	64
3.3 Partikül Boyutu Analizi.....	73
3.4 Mikrokapsüllerin Termal Analizi Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	75
3.5 Antibakteriyel Etkinlik Analizi	76
3.6 Liflerin Yüzey Morfolojisi	77
3.7 Liflerin Termal Analizi - Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	86
3.8 Liflerin Nem ve Su Tutma Değerleri	87
3.9 Liflerin Mukavemet Ölçümleri	88
3.10 X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizi	88
3.11 Mikrokapsül İhtiva Eden Liflerin Hiperisin İçeriğinin Belirlenmesi	90
BÖLÜM DÖRT - SONUÇLAR VE ÖNERİLER	93
KAYNAKLAR	95

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Mikrokapsül yapısı.....	3
Şekil 1.2 Mikrokapsül yapısı çeşitleri.....	5
Şekil 1.3 Mikrokapsül üretim yöntemleri	6
Şekil 1.4 Faz değiştiren materyal içeren mikrokapsül katkılı liflerin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.....	20
Şekil 1.5 İbuprofen yüklü PAN/PCL filamentlerinin üretim şeması	28
Şekil 1.6 NMMO'nun sahip olabileceği farklı kimyasal formülleri.....	30
Şekil 1.7 NMMO'nun sentez reaksiyonu.....	30
Şekil 1.8 NMMO-Su sisteminin faz diyagramı.....	31
Şekil 1.9 Lyocell liflerinin yaşam döngüsü.....	32
Şekil 1.10 Lyocell lifinin üretim akış şeması.....	32
Şekil 1.11 Lyocell üretim tekniği prosesi	33
Şekil 1.12 Melamin molekülünün iki boyutlu yapısı.....	36
Şekil 1.13 Formaldehit molekül yapısı	37
Şekil 1.14 Üre molekül yapısı.....	38
Şekil 1.15 a) Hiperisin molekül yapısı b) Hiperforin molekül yapısı	47
Şekil 2.1 Lif çekim işlemi aşamaları.....	53
Şekil 3.1 Kabuk materyal deneme sonuçları.....	64
Şekil 3.2 Mikrokapsüllerin 4x büyütme ile optik mikroskop görüntüleri.....	65
Şekil 3.3 Mikrokapsüllerin 10x büyütme ile optik mikroskop görüntüleri.....	65
Şekil 3.4 Mikrokapsüllerin 40x büyütme ile optik mikroskop görüntüleri.....	66
Şekil 3.5 KD1 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri....	67
Şekil 3.6 KD2 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri....	68
Şekil 3.7 KD3 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri....	69
Şekil 3.8 KD4 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri....	69
Şekil 3.9 KD5 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri....	70
Şekil 3.10 KD6 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri..	71
Şekil 3.11 KD7 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri..	72
Şekil 3.12 Mikrokapsüllerin partikül boyut dağılım analiz sonuçları a) KD5 b) KD6 c) KD7	74

Şekil 3.13 Tüm mikrokapsül denemelerin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) grafiği	75
Şekil 3.14 Mikrokapsüllerin agar well metoduna göre antibakteriyel analiz petri görüntüleri	76
Şekil 3.15 Lif denemelerinin 4x yakınlaştırılmış optik mikroskop görüntüleri.....	78
Şekil 3.16 Lif denemelerinin 10x yakınlaştırılmış optik mikroskop görüntüleri.....	78
Şekil 3.17 Lif denemelerinin 20x yakınlaştırılmış optik mikroskop görüntüleri.....	79
Şekil 3.18 Lif denemelerinin 40x yakınlaştırılmış optik mikroskop görüntüleri.....	79
Şekil 3.19 LD15 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri	80
Şekil 3.20 LD15-1 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri	81
Şekil 3.21 LD16 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri	82
Şekil 3.22 LD16-1 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri	83
Şekil 3.23 LD17 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri	84
Şekil 3.24 LD17-1 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri	85
Şekil 3.25 Tüm lif denemelerinin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) grafiği ..	86
Şekil 3.26 Lif denemelerinin nem ölçüm sonuçları	87
Şekil 3.27 Tüm lif örneklerinin X-Işını Difraktometre (XRD) spektrumları.....	89
Şekil 3.28 Tüm lif örneklerinin kristalinite ölçüm değerleri.....	89
Şekil 3.29 Hiperisine ait yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC).....	90
Şekil 3.30 Hiperisine ait UV/Vis spektrumu.....	91
Şekil 3.31 Mikrokapsül içeren life ait yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC). 91	
Şekil 3.32 Mikrokapsül içeren life ait UV/Vis spektrumu.....	92

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Mikrokapsülasyon işleminde kullanılan kabuk materyaller	4
Tablo 1.2 Bazı mikrokapsülasyon yöntemleriyle elde edilen partikül boyutları	6
Tablo 2.1 Mikrokapsül oluşturulmasında kullanılan deney planı	52
Tablo 2.2 HPLC gradiyent elüsyon parametreleri	62
Tablo 3.1 Mikrokapsüllerin agar well metoduna göre antibakteriyel etkinlik değeri analizinin sonuçları	77
Tablo 3.2 Lif denemelerinin su tutma ölçümleri	88



BÖLÜM BİR

GİRİŞ

İnsanlar başlangıçta yalnızca bir hayvan postunu kullanarak giyinme ihtiyacını giderebilirken, teknolojinin gelişmesiyle giyim ürünlerindeki beklentiler de değişime uğramıştır. Artık tüketici bir tekstil ürününün temel ihtiyaçlarını karşılanmasının yanında; konforlu, estetik ve çok fonksiyonlu olmasını beklemektedir (Türkoğlu, 2013).

Tarladan mağazaya kadar bütün imalat ve tasarım aşamalarında katma değer yaratan tekstil ve hazır giyim sektörü, yüksek istihdam potansiyeli, yarattığı dış ticaret fazlası, yerli ve milli üretime sağladığı katkıyla Türkiye'nin önde gelen sanayileri arasındadır. Kalkınma bakanlığı onuncu kalkınma planı tekstil, deri ve hazır giyim çalışma grubu raporuna göre tekstil ve hazır giyimin imalat sanayi içerisindeki payı %26,3'tür. İmalat sanayi içerisinde katma değer payı %15,5'tir. Çalışan sayısı iki buçuk milyon üzerindedir (Anonim, 2014). Ancak son yıllarda özellikle Uzakdoğu ülkelerinde düşük maliyetli işgücü ile üretilen uygun fiyatlı ürünler bu ülkeler ile rekabeti zorlaştırmış, Türk tekstil sanayisinin dünya pazarındaki marjı ister istemez azalmıştır. Bu durum firmaları katma değeri yüksek yeni ve inovatif ürünlerin tasarımı ve üretimine yönlendirmiştir. En çok ilgi çeken fonksiyonel tekstil ürünleri antibakteriyel, koku içeren, güç tutuşur, çevresel etkilere duyarlı, anti statik, yüksek mukavemetli, kir ve su itici gibi işlevsel özelliklere sahip ürünler olmuştur. Ülkemiz bu inovatif ürünlerin üretiminde hızlı davranamayıp pazarda yerini alamamış ve dış ülkelere bağımlı kalmıştır. Bitim işlemleri ile tekstil mamulüne birden fazla işlevsel özellik kazandırılması mümkün olmaktadır (Sarışık ve Cireli, 2002).

Tüketici satın aldığı tekstil mamullerinin özelliklerinde uzun ömürlülük beklemektedir. Bu zamana kadar ürünün yalnızca ısı, ışık, yıkama, sürtme gibi faktörlere dayanıklı olması beklenmiştir. Ancak tüketicilerin beklentileri değişime uğraması yeni yöntemler geliştirilmesini gerektirmiştir. Mikrokapsülasyon, çevresel etkilere karşı dayanıksız, genellikle stabil formda kalamayan, uçucu özelliğe sahip fonksiyonel maddelerin korunması için kullanılan bir yöntemdir. Tekstil bitim işlemlerinde mikrokapsülasyon metodunun kullanımı ile yıkamaya dayanıklı olmayan maddelerin tesirini uzun süre devam ettirmeleri mümkün olmaktadır.

Tekstilde mikrokapsül buluşlarının ilk dalgası 1970’lerde başlamış ve mikrokapsüllenmiş boyalar, pigmentler, yumuşatıcılar, anti statik ajanlar ve yangın söndürücü tekstilleri içermiştir. İkinci dalga ise 1990’larda termokromik ve fotokromik malzemeler, antimikrobiyal materyaller, böcek kovucular, kozmetik ve medikal tekstillerin üretilmesiyle başlamıştır. Üçüncü dalga ise 2000 yılından sonra ortaya çıkmış ve ısı denge durumu sağlamak amacıyla mikrokapsüllü faz değişim materyallerini kapsamaktadır (Boh ve Knez, 2007). Boh ve Knez 2007 yılında yayınladıkları makale de bu satırları yazdıktan sonra tekstilde mikrokapsül teknolojisi ile ilgili araştırmalar faz değiştiren materyallerin çoğunlukta olduğu araştırmalarla devam etmiştir. Ancak 2010 yılından sonra araştırmacılar, küresel dünyanın temel problemlerinden biri olan çevreye zarar vermeyen, geri dönüştürülebilen ürünler ve kimyasalların kullanıldığı çalışmalara yönelmiştir. Bununla beraber lif eğirme prosesinde mikrokapsül katkılama çoğunlukla ısı düzenleyici tekstillerin üretiminde kullanılan faz değiştiren materyaller üzerine yoğunlaşmıştır.

Günümüzde kapsül esaslı tekstil mamullerinin kullanımı yaygınlaşmış birçok ticari marka ortaya çıkmıştır. Kapsül esaslı tekstil yardımcı maddelerinin tekstil endüstrisinde kullanımı çoğalsa da ülkemizdeki üreticiler bu ürünleri ihraç etmektedir.

Ayrıca lif çekiminde mikrokapsül katılması konusu henüz ülkemiz ve dünya da yeni gelişmekte olan bir çalışmadır. Araştırmalarımız neticesinde rejenere lif eğirme prosesinde sarı kantaron yağına benzer aktivite göstererek antibakteriyel etki sağlayan bir kapsül üretilip liflerin yapısına katılmasıyla alakalı bir çalışma yapılmamıştır. Bu yüzden bu çalışma kapsül esaslı tekstil yardımcı maddelerinin ülkemizde üretilmesi ve lif yapısına katılması bakımından önem taşımaktadır.

Bu çalışmada fonksiyonel özelliğe sahip bir çekirdek madde ile koruyucu kabuk materyal kullanarak farklı varyasyonlarda mikrokapsüller üretilmiştir. Üretilen bu mikrokapsüllerin rejenere lif üretiminde çözeltiye katkılama olanakları incelenmiştir. Farklı varyasyonlarda üretilen bu kapsüllerin katıldığı liflerin kimyasal yapısı X-Işını Difraktometresi (XRD) analiziyle, kapsüllerin ve kapsül katkılı liflerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskop (SEM) ve optik mikroskop analizleriyle, mikrokapsüllerin boyut dağılımı partikül boyutu analiziyle, kapsüllerin antibakteriyel aktivitesi agar-well yöntemine göre, mikrokapsüllerin ve mikrokapsül katkılı liflerin

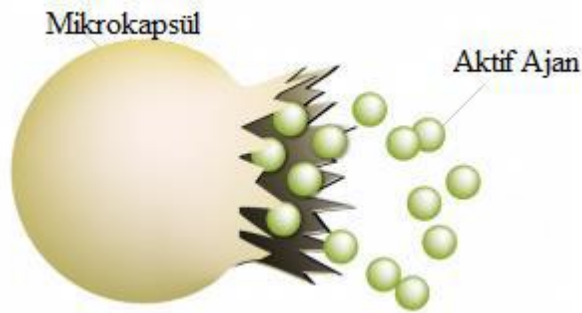
termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz yöntemiyle, liflerin yapısında bulunan etken maddenin varlığı yüksek performanslı sıvı kromatografisiyle (HPLC) ölçülüp karşılaştırılmıştır. Üretilen liflerin nem değerleri ASTM D2495-07(2012) standardına göre, su tutma değerleri, ASTM D2402-07(2018) standardına göre ölçülmüştür. Selülozik liflerin mukavemet ölçüm standardı, ASTM D3822 / D3822M – 14 (2014) standardına göre tek lif ölçüm yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Üretilen kapsüller laboratuvar ortamında tasarlanan basit yaş lif çekim düzeneği yöntemi ile eğrilen rejenere tekstil liflerine katılmıştır.

1.1 Mikrokapsülasyon

Mikrokapsülasyon, ilaç, protein, boya veya kozmetikler gibi birçok farklı kimyasal maddenin sıvı, gaz ya da katı halde 1 mm ile 1000 nm arasında uygun bir kabuk içerisinde hapsedilmesidir. Kapsüllenen madde çekirdek, kaplama maddesine çeper, kabuk veya duvar malzemesi olarak adlandırılmaktadır. (Nesterenko, 2013; Eyüpoğlu ve Kut, 2016)

Mikrokapsülasyon teknolojisi ile çevre koşullarına ve yıkamaya dayanıksız ürünler koruma altına alınabilmekte, tat ve kokular hapsedilebilmekte, toksik materyaller emniyetli bir şekilde taşınabilmekte ve ürünlere kontrollü salım özelliği kazandırılabilir. Bu amaçla mikrokapsülasyon tekstilde fonksiyonel işlemlerin etkisini uzun bir müddet boyunca koruması için kullanılan önemli bir yöntemdir (Sarıışık ve Cireli, 2002).

İstenilen etkiyi sağlamak amacıyla seçilen çekirdek materyalin, uygun bir kabuk materyal ile kapsüllenmiş örnek görüntüsü Şekil 1.1’de gösterilmektedir (Eyüpoğlu ve Kut, 2016).



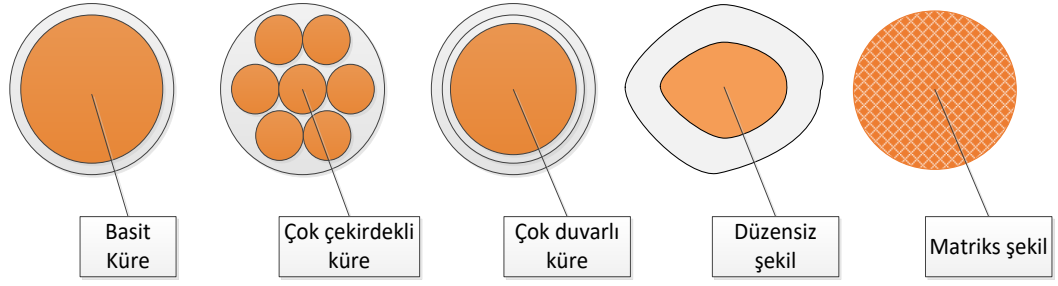
Şekil 1.1 Mikrokapsül yapısı (Eyüpoğlu ve Kut, 2016)

Koruyucu kabuk, monomerler kullanarak çekirdek materyali çevresinde polimerik bir zarın oluşturulması ya da hazır polimer maddeler kullanılarak meydana getirilebilmektedir. Mikrokapsülasyonda kullanılabilecek polimerlere ait bazı örnekler Tablo 1.1’de görülmektedir (Arica, 2002; Erkan, 2008). İşlem şartları ve çekirdek materyali seçilecek olan kabuk materyale etki etmektedir. Genellikle 1000 µm den büyük kapsüller makrokapsüller, 1 µm den küçük kapsüller ise nanokapsüller olarak ifade edilmektedir. (Thies, 1996; Erkan, 2008).

Tablo 1.1 Mikrokapsülasyon işleminde kullanılan kabuk materyaller (Erkan, 2008)

Doğal Polimerler	Sentetik Polimerler
Agar, Albumin, Pektin, Alginat, Selüloz Türevleri, Arap Zamkı, Kitosan, Kazein, Selüloz, Dekstran, Jelatin, Nişasta	Polistiren, Polivinil Alkol, Polietilen Glikol, Poliamidler, Poliüretanlar, Polisiloksanlar, Polilizin

Mikrokapsül üretirken kapsüllerin strüktürü temel olarak kullanılan mikrokapsülasyon tekniğine, çekirdek materyale ve kabuk materyale bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Bunların dışında üretim aşamasında kullanılan yüzey aktif madde gibi diğer kimyasal maddeler, sıcaklık, pH vb. özelliklerde mikrokapsüllerin yapılarına etki etmektedir. Mikrokapsüller küre formunda veya düzensiz formda meydana getirilebilirler. Matriks yapıda, tek çekirdekli veya çok çekirdekli oluşturulabilirler. Matriks tipi mikrokapsüllerde çekirdek malzeme kabuk materyali içerisinde düzgün bir şekilde dağıtılmıştır. Tek çekirdekli mikrokapsüllerde çekirdek malzeme bir kabuk tarafından kesinti olmaksızın sarmalanmıştır. Birden fazla çekirdekli mikrokapsüllerde, çekirdek materyal mikrokapsül içerisinde farklı kısımlarda toplanmış olup etrafı kabuk materyali tarafından çevrelenmiştir. Şekil 1.2’ de çeşitli mikrokapsül yapıları gösterilmektedir (Güler ve Kut, 2011).



Şekil 1.2 Mikrokapsül yapısı çeşitleri (Güler ve Kut, 2011)

Mikrokapsülasyon yönteminin avantajlarından bazıları uygulanmak istenen etken madde zararlı çevresel etmenlerden korunabilmekte ve böylece, uzun süreli dayanım sağlanarak materyalin yaşam süresi artmakta ve kontrollü salım sağlanabilmektedir. Ayrıca uçucu maddeler kabuk materyal sayesinde korunabilmektedir (Nelson, 2002).

1.1.1 Mikrokapsülasyon Teknikleri

Mikrokapsül üretiminde birçok yöntem kullanılmaktadır. Uygulanacak mikrokapsülasyon yönteminin tercihinde aşağıdaki özellikler önemlidir;

- Çekirdek materyalin çeşidi,
- Arzu edilen mikrokapsül boyutu,
- Kabuk malzemenin geçirgenliği, vb.

Arzu edilen etkiye göre mikrokapsülasyon yöntemi belirlenmelidir (Güler ve Kut, 2011). Mikrokapsülasyon üretim teknikleri Şekil 1.3' de yer almaktadır. Tablo 1.2.'de bazı mikrokapsülasyon yöntemleriyle elde edilen partikül boyutları gösterilmektedir.



Şekil 1.3 Mikrokapsül üretim yöntemleri (Erkan, 2008)

Tablo 1.2 Bazı mikrokapsülasyon yöntemleriyle elde edilen partikül boyutları (Ghosh, 2006)

Mikrokapsülasyon Tekniği	Partikül Boyutu (µm)
Ekstrüder	250–2500
Püskürterek Kurutma	5–5000
<i>in-situ</i> Polimerizasyon	0,5–1100
Ara Yüzey Polimerizasyonu	0,5–1000
Koaservasyon	2–1200
Döner Disk Metodu	5–1500
Akışkan Yatak Yöntemi	20–1500

1.1.1.1 Ara Yüzey Polimerizasyonu

Çeşitli monomer maddelerin birbiri ile tepkimeye girmeyen iki sıvı fazın ara yüzeyinde film meydana getirmesi şeklinde oluşmaktadır. Çoğunlukla iki veya daha fazla reaktif monomer bulunmaktadır. Bu monomerlerden biri çekirdek maddenin dispersiyonunu veya çözeltisini içeren sulu fazda, diğeri emülsifiye adımının ardından

susuz fazda çözülmektedir. Ara yüzey polimerizasyonunda su içerisinde yağ emülsiyonun meydana gelmesi için kabuk materyal ve çekirdeğe uygun bir emülgatörün stabilizatör olarak katılması gerekmektedir. Monomerler birlikte çok yoğun ortamdan az yoğun ortama yayılarak ara yüzeyde ince bir kaplama meydana getirecek şekilde polimerleşmektedirler. Ortalama polimerizasyon derecesi monomerlerin konsantrasyonlarına, reaktifliğine, ortam sıcaklığına ve fazları oluşturan maddelere göre değişiklik gösterebilmektedir (Deasy, 1984; Arica, 2002).

1.1.1.1.1 Emülsiyon Polimerizasyonu. Emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcı polimerizasyon işleminin öncesinde sulu fazda bulunmaktadır. Çözeltiye daha hızlı karıştırma uygulanması ile parçacık boyutu çoğunlukla küçülerek 100 mikrometrenin altında çoğu kez ise 1 mikrometrenin altında yani nanometrik boyutlardadır. Emülsiyon polimerizasyonu ile diğer polimerizasyon yöntemleri karşılaştırıldığında; Reaksiyon sırasında sıcaklığın düşmesi, çok yüksek hızda büyük molekül kütleli polimerizasyon olması avantajlarıdır. Buna karşılık yüksek konsantrasyonda reaksiyona katılmamış monomerler bulunabilmesi eksik tarafı olarak görülmektedir. (Deasy, 1984)

1.1.1.1.2 Misel Polimerizasyonu. Çekirdek malzeme ve monomer polimerizasyon başlamadan önce kritik misel konsantrasyonundan (CMC) daha büyük yoğunluktaki misellerin içerisinde bulunmaktadır. Dıştaki çözgen olmayan faz aracılığıyla, monomerin misellerden geçişi önlenmektedir. Böylece parçacık büyüklüğü olabildiğince küçük olabilmektedir (Erkan, 2008).

1.1.1.1.3 Radikal Zincir Polimerizasyonu. Radikal zincir polimerizasyonunda akrilik temelli ürünler çok fazla kullanılmaktadır. Bunlardan çoğunlukla akrilik asit, krotonik (Crotonic) asit, metakrilik asit, akrilik ve akrilamid kullanılabilmektedir. Bu polimerizasyon yönteminde, başlatıcı olarak benzoil peroksit, azobisisobutyronitril (azobisisobutyronitrile) kullanılabilmektedir. Bu polimerizasyon yönteminde, poliadiyon polimerizasyonu olduğu için kimyasal tepkimenin gerçekleştiği bölgede yan ürün oluşmadığı belirtilmektedir (Erkan, 2008).

1.1.1.1.4 Polikondenzasyon Polimerizasyonu. İki veya daha fazla monomerin küçük molekül ağırlığına sahip bileşik oluşturduğu polimerizasyon çeşididir. Poliamid 6.6 (PA 66) ve polietilentereftalat üretiminde tercih edilmektedir. Polimerizasyon sırasında yan ürünler oluşabilmektedir (Erkan, 2008).

1.1.1.2 in-situ Polimerizasyon

Ara yüzey polimerizasyonuna benzeyen bu mikrokapsülasyon yönteminin kelime anlamı “doğal yerinde, bulunduğu yerde” demektir. Mikrokapsül kabuğunun şeklinin oluşmasında ara yüzey polimerizasyonuna benzer şekilde reaktöre eklenen monomerlerin etken madde yüzeyinde polimerleşmesi etkili olmaktadır. Ancak ara yüzey polimerizasyonunda çekirdek materyali her iki fazda bulunurken *in situ* polimerizasyonunda yalnızca sürekli fazda bulunmakta, ara yüzey polimerizasyonundan farklı olarak çekirdek maddeye reaktif yardımcı maddeler katılmamaktadır. Çekirdek madde ile sürekli fazın olduğu ara yüzeyde polimerizasyon meydana gelmektedir. Bu polimerizasyon yönteminde çoğunlukla üre-formaldehit, melamin-formaldehit ve üre-melamin-formaldehit monomerleri kullanılmaktadır. Bu monomerler katı çekirdek materyallerinin ve suda çözünmeyen sıvı çekirdek materyallerin mikrokapsülasyonunda kullanılabilir. Ara yüzey polimerizasyonuna benzer şekilde, karıştırıcı ve karıştırma hızı önemlidir. Uygulanacak materyallere göre seçilen yüzey aktif madde ve karıştırıcı ile çekirdek materyalin sulu emülsiyonu meydana getirilmektedir. Emülsiyon oluştuktan sonra ön polimer eklenmektedir. Polimerizasyonun düzgün bir şekilde gerçekleşmesi için pH derecesi ve sıcaklık, kullanılan çekirdek ve kabuk materyalin çeşidine göre uygun şartlara getirilmektedir. (Erkan, 2008)

1.1.1.3 Faz Ayrımı Yöntemi (Koaservasyon)

Faz ayrımının ilk sistematik yaklaşımı olan bu teknik, polimer bakımından zengin homojen çözelti fazın ve koaservasyon ortamı olarak isimlendirilen polimerce yoksun faz içerisinde kısmi olarak çözünmesi temeline dayanmaktadır. Latince “*acervus*” kelimesinden türetilmiş, manası yığın, küme olan bu yöntem Bungenberg ve arkadaşları tarafından ortaya çıkarılmıştır (Ghosh, 2006).

Bu metotta çekirdek materyali polimer çözeltisinin içerisinde dispersiyon haline getirilmektedir. Polimer çözeltisinin çözülebilirliği karıştırılırken pH'ın değiştirilmesi, sıcaklığın düşürülmesi, iyon gradiyentinin oluşturulması gibi yöntemlerle faz ayrımı gerçekleştirilerek kabuk materyali meydana getirilebilmektedir (Aggarwal, Dayal, ve Kumar, 1998; Holme, 2004).

Bu yöntem organik ve sulu faz ayrımı olmak üzere iki gruba bölünmektedir. Sulu çözücünden faz ayrımı ise, basit ve kompleks koaservasyon olmak üzere iki grup altında incelenmektedir (Arica, 2002; Erkan, 2008).

1.1.1.3.1 Basit Koaservasyon. Faz ayrımı suya ilgisi fazla olan alkol, tuz gibi maddelerin sisteme eklenmesi ile meydana getirilmektedir. Sulu polimer çözeltisi için gerekli sıcaklık, pH ve tuz oranları sağlandığında basit koaservasyon meydana gelmektedir. Ayrı fazların meydana gelmesinden dolayı daha sonra karıştırma ile polimer katılarak çekirdek materyalin etrafını sarmaktadır. Çeper, kullanılan polimere ve sisteme bağlı olarak ilave çapraz bağlayıcılarla sertleştirilebilmektedir (Erkan, 2008).

1.1.1.3.2 Kompleks Koaservasyon. Kompleks koaservasyon, zıt yüklere sahip iki polimerin bir çözelti içerisinde karıştırılmasıyla (genellikle su) meydana gelmektedir. Bu yöntemde birkaç önemli adım bulunmaktadır. Bu adımlar; çekirdek etrafının kabuk materyal ile çevrelenip sarılması, dispersiyon veya emülsiyonun hazırlanması ve kapsüllenmiş parçacığın stabilizasyonu olduğu belirtilmektedir. İlk olarak çekirdek materyal (çoğunlukla bir çeşit yağ) polimer çözeltisinde (sıvı katyonik polimer) çözülür. Bundan sonra ikinci polimer çözeltisi (anyonik, hidrofil) hazırlanmış dispersiyona katılmaktadır. Kabuk malzemesinin çekirdek parçacıklarının üzerine çökeltilmesi, iki polimer bir kompleks meydana getirdiğinde oluşmaktadır. Bu işlem, pH'ın, sıcaklığın değiştirilmesi veya tuz ilave edilerek veya ortamın seyreltilmesi ile tetiklenmektedir. İkinci polimer ilavesi kontrol edilerek kabuk kalınlığı ayarlanabilmektedir. Son olarak çapraz bağlayıcı eklenmesi veya ısı işlemi ile oluşturulmuş mikrokapsüller stabilize edilebilmektedir.

Kompleks koaservasyon yöntemi, çekirdek malzeme olarak sıvı kristaller, kokulu yağlar, boyalar, renklendiriciler veya mürekkepler içeren mikrokapsülleri üretmek için kullanılmaktadır. Gözenekli mikrokapsüller de bu tekniği kullanarak hazırlanabilmektedir (Ghosh, 2006).

1.1.1.4 Süperkritik Akışkan ile Mikrokapsülasyon

Süperkritik akışkanlar sıcaklık ve basıncın değiştirilmesi ile kimyasal özelliklerinde bir değişiklik olmayan, sıvı ve gazların avantajlı özelliklerini gösteren gazlardır. Ayrıca çok fazla sıkıştırılabilme yeteneğine sahiptirler. Genellikle karbondioksit (CO_2), alkanlar ($\text{C}_2 - \text{C}_4$) ve azot oksit (N_2O) bileşikleri kullanılır. Kritik noktaya yakın ısı özellikteki bazı değişiklikler süperkritik akışkanların öz kütlesinde yüksek değişikliklere sebep olmaktadır. Bu özellikleri sayesinde birçok endüstri uygulamasında kullanılmaktadır. Süperkritik CO_2 , yüksek saflıkta, düşük maliyet ile üretilmesinden ve kritik sıcaklık değerinin düşük olmasından dolayı en çok kullanılan süperkritik akışkandır. Vitaminler ve boyalar bu teknik ile kapsüllenebilmektedir. (Ghosh, 2006; Erkan, 2008).

1.1.1.5 Püskürterek Kurutma

Püskürterek kurutma tekniği, koku, yağ ve çeşitli tatların mikrokapsülasyonunda en çok kullanılan az maliyetli ticari yöntemlerden bir tanesidir. Bu teknikte çekirdek malzeme bir polimer çözeltisi içerisinde çözülerek sıcak hava bulunan odaya püskürtülmektedir. Çözgen kabin içerisinde bulunan sıcak hava etkisiyle uzaklaşmakta ve mikrokapsül oluşturulmaktadır. Bu teknikte agregasyon oluşumu sıklıkla görülmektedir. Eğer kullanılan çekirdek materyali fazla olursa kapsüllenmeden kalmaktadır. Bu yüzden kullanılan çekirdek materyali miktarına dikkat etmek gerekmektedir. Kabuk materyali olarak çoğunlukla su da çözünen polimerler tercih edilmektedir. Çünkü çözelti bazlı sistemler hoş olmayan kokulara ve çevresel problemlere sebep olmaktadır (Ghosh, 2006; Erkan, 2008).

1.1.1.6 Soğutarak Kurutma Yöntemi

Yöntem olarak püskürterek kurutma tekniğine benzemektedir. Sıcak hava yerine soğutarak kurutma işlemi gerçekleştirilmektedir (Erkan, 2008).

1.1.1.7 Sıcak Eriyik Mikrokapsülasyonu – Ekstrüder Yöntemi

Bu polimerizasyon yönteminde polimer eriyik hale getirilir. Çekirdek materyal bu polimerin içerisinde karıştırılarak sıcak eriyik mikrokapsülasyonu meydana getirilmektedir. Eriyik polimer camsı geçiş sıcaklığının altında soğutularak kabuk madde meydana getirilmektedir (Mathiowitz, 2000; Erkan 2008). Kabuk madde uygun

bir çözücü içerisinde karıştırılarak çözüldükten sonra arzu edilen yoğunlukta ekstrüdere gönderilebilmektedir. Bunun sonucunda kougülayon banyosuna aktarılarak jelleşme gerçekleşmesi sağlanabilir. Veya sıcak hava ile çözgen ekstrüder çıkışında uzaklaştırılarak katılaştırılır (Thies, 1996; Erkan 2008).

1.1.1.8 Santrifuj Yöntemi

Birbiriyle karışmayan iki sıvıyı dönen küçük deliklerden geçirerek mikrokapsülasyon sağlanmaktadır. Teknik olarak ekstrüder yöntemine benzemektedir. Küçük deliklerden çıkan kabuk materyali hızlı bir şekilde ısısı azalarak katılaştır ve etken maddenin etrafını sarmalar. Kabuk materyalinin eriyik formda düşük akışkanlığa sahip olması, soğutma esnasında yüksek hızda kristalizasyonunu sağlar (Erkan, 2008).

1.1.1.9 Rotasyonel Süspansiyon Ayırma – Döner Disk Metodu

Bu yöntem püskürterek kurutma, ekstrüder ve santrifuj yöntemlerinin temel prensibine çok benzemektedir. Çekirdek madde, çeper madde içerisinde dispersiyon halde birlikte disk üzerine beslenmektedir. Hareket halindeki etken madde diskin ucunda çeper maddenin hızla ısısının azalmasıyla katılaşması sonucu mikrokapsül içerisinde kaplanmaktadır. Konik veya düz şekillerde diskler kullanılabilir. Bu metodun hızlı, ucuz üretilmesi, yüksek besleme hızlarıyla çalışabilmesi ve üretilen mikrokapsüllerin 150 mikrometreden daha küçük boyutlara sahip olduğu belirtilmektedir. Bu metotta iyi sonuç elde edilebilmesi için çekirdek materyalinin küre şeklinde cihaza beslenmesi gerekmektedir. Kabuk maddenin akışkanlığı dikkat edilmesi gereken bir özelliktir (Thies, 1996; Erkan, 2008).

1.1.1.10 Akışkan Yatak Yöntemi

Bu metotta üç ana işlem adımı bulunmaktadır. Bunlar; kabuk malzemenin çözülmesi, çekirdek partiküllerinin akışkan forma getirilmesi ve son olarak çekirdek maddenin kaplanmasıdır (Desai ve Park, 2005).

Bu tekniğin bir diğer adı Wurster yöntemidir. Sıvı kalıp ile havada süspansiyon edilen toz halindeki etken madde üzerine kabuk maddeyi meydana getirecek süspansiyon, emülsiyon veya çözelti püskürtülür. Çözücü uzaklaştırılarak kaplama materyalinin çekirdek maddeyi kaplaması sağlanmaktadır. Bu teknik sayesinde metil selüloz, etil

selüloz, stearil alkol, selüloz asetat ftalat, zamlar, reçineler ve mumlar kaplama maddesi olarak kullanılabilir. Üretim verimliliğinin yüksek olması, birçok boyutta partikülün kapsüllenmesine imkân vermesi bu sistemin avantajlarından. Ancak 75 mikrometreden daha küçük partiküllerin kaplanması dispersiyon gücüğü bulunmaktadır (Arica, 2002; Erkan, 2008).

1.1.2 Mikrokapsülasyon Teknolojisinin Tekstil Endüstrisinde Uygulamaları

Uzun yıllardır eczacılık, gıda, kimya gibi sektörlerde kullanılan mikrokapsülasyon teknolojisi son otuz yılda tekstil sektöründe de kullanılmaya başlanmakla birlikte günümüzde ticari uygulamaları da önem kazanmıştır. Ev tekstili, hazır giyim ürünleri, halı, perde, spor giyim ürünleri gibi tekstil sektörünün birçok alanında uygulanmıştır.

Elde edilen özelliklerin arasında endüstride en çok uygulama alanı bulunanlar; su ve kir iticilik, buruşmazlık, güç tutuşurluk, mikroorganizma, böcek, güve ve mantarlara dayanım, ışık ve ısıya karşı koruma, çekmezlik, hava şartlarına dayanım gibi özellikler olarak sıralanmaktadır. (Vigo, 1997; Topbaş, 2011).

Tekstilde mikrokapsülasyon teknolojisinin ilk uygulamalarından bir diğeri astronot giysilerinin tasarımı amacıyla Amerika Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA) tarafından çalışılmış bir konudur. Astronotların dünya dışı görevleri sırasında uzayda yaşanan yüksek ısı değişim varyasyonlarına karşı vücut ısılarını stabil tutmak amacıyla giydikleri astronot kıyafetlerine faz değıştiren materyallerle (PCM) mikrokapsülasyon işlemi uygulanmıştır. Daha sonraları Amerika Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA) tarafından dikkat çekilen faz değıştiren materyallerle mikrokapsülasyon işlemi çeşitli ticari firmaların da ilgisini çekerek birçok ürün geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları ev tekstillerinde kullanılmak üzere geliştirilen halı, yorgan ve yastık yüzleri için piyasaya çıkarılan ürünlerdir (Nelson, 2002).

1990'lı yılların başında araştırma ve geliştirme konumunda kalmış birkaç ticari uygulamanın dışında, tekstil endüstrisinin mikrokapsülasyon işleminin imkânlarından yararlanmakta çok yavaş hareket ettiğİ söylenebilmektedir. Fakat daha sonraları, Japonya, Batı Avrupa ve Kuzey Amerika'da tekstil endüstrisinde bu konuda önemli gelişmeler meydana gelmiştir. Gelişmekte olan ülkeleri kapsayan bir ilgide, tıbbi ve teknik tekstillere yeni özellik ve artı değerlerin diğİer yöntemlere nazaran tek çözüm

veya çok daha ucuz olarak kazandırılması yönündedir. Bu alanda en çok dikkat çeken konu dayanıklı koku vericiler ve nemlendiriciler ile alakalı yapılan çalışmalar olduğu belirtilmiştir (Nelson, 2002).

1.1.2.1 Koku, Kozmetik ve Aromaterapi Uygulamaları

Öztürk ve diğer. (2011) yaptıkları çalışmalarında, %100 akrilik olan iplik ve liflere mikrokapsül applike etmişlerdir. Etken madde olarak lavanta yağı, kabuk materyal olarak poliüretan kullanmışlardır. Üretilen mikrokapsülleri emdirme ve çekirme metodları ile kumaşa uygulamışlardır. Mikrokapsül applike edilmiş kumaşların mikrokapsül oranının değişimini incelemek için ıslak ve kuru haslık testleri gerçekleştirmişlerdir. Mikrokapsül miktarındaki değişimi taramalı elektron mikroskop (SEM) ve fourier dönüşümlü infraded spektroskopisi (FTIR) analiz yöntemleri ile araştırmışlardır. Sonuçlar incelendiğinde emdirme ve çektime yöntemine göre uygulanan mikrokapsüllerin çoğunun bir yıkama sonrası uzaklaştığını gözlemişlerdir. Sürtme haslığı test sonuçları karşılaştırıldığında yıkama işlemleriyle uzaklaşan mikrokapsül miktarının haslık testlerine göre daha fazla olduğunu gözlemişlerdir. Ayrıca kuru sürtme haslık testleri sonucunda uzaklaşan mikrokapsül miktarının ıslak sürtme testine göre daha az olduğunu gözlemişlerdir. Emdirme yöntemiyle uyguladıkları işlemde en yüksek maliyet etkenlerinin mikrokapsül ile buhar maliyeti olduğu sonucuna varmışlardır.

Emdirme yöntemine göre kapsül aplikasyonunun çekirme yöntemine göre yaklaşık %25 daha az maliyetli olduğu sonucuna varmışlardır.

Bezerra ve diğer. (2016) yaptıkları çalışmada, pamuk ve polyester kumaşa mikrokapsüllenmiş *citronella* yağının kontrollü salım kinetiklerini ve çalışma mekanizmasını araştırmışlardır. Mikrokapsülleme işlemi kompleks koaservasyon metoduna göre jelatin ve arap zıncı kabuk materyali kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen mikrokapsüller optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu, termogravimetrik analiz ve dinamik ışık dağılımı ile analiz etmişlerdir. Daha sonra pamuk ve polyester kumaşa uygulanan kapsüllerin varlığını Fourier dönüşümlü infraded spektrometresi (FTIR) analizi ile test etmişlerdir. Son olarak, kumaşlar üzerinde biriken mikrokapsüllerden *citronella* yağının kontrollü salımını *in vitro* olarak incelemişlerdir. Salım mekanizmasının doğrudan lif türüyle etkili olduğunu

açıklamışlardır. Polyester lifler Fickian mekanizmasına göre difüzyon gösterirken, pamuk lifleri böyle bir mekanizma göstermediğini ve bu kontrollü salım sağlayan işlemlerin kavrama sağlanması ve daha dayanıklı apre etkilerin geliştirilmesi için temel teşkil etmekte olduğunu raporlamışlardır.

Silva ve diğer. (2016) yaptıkları çalışmada, tekstil uygulamaları için ticari olarak temin edilebilir mikrokapsüllü parfüm sistemlerinin çoğunluğu fenol-formaldehit / melamin-formaldehit reçinelerine dayanmakta olduğunu fakat formaldehit emisyonunun insan sağlığı sorunlarına yol açtığı için poliüretan üre (PUU) kullandıklarını açıklamışlardır. Bu çalışmada ara yüzey polimerizasyon yöntemi ile limon yağı içeren PUU mikrokapsüller üretilip pamuklu kumaşa uygulanmıştır. Mikrokapsüllerin kumaşa bağlanmasına yardımcı olmak amacıyla kurutma ve fiksasyon işlemlerinde binder kullanılmışlardır. Daha sonra sürtme ve kuru temizleme testleri gerçekleştirmişlerdir. Emdirilmiş örneklerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri incelendiğinde, mikrokapsüllerin kumaş liflerine iyi bir yapışma gösterdiğini, ancak bazı kapsüllerde kırılma gözlemlendiği belirtilmiştir. 9000 devirlik sürtme testinden sonra %30'luk bir oranda mikrokapsül varlığı bulunmuştur. Beş kuru temizleme testinden sonra %20 oranında kapsül kaldığını gözleyerek, kuru temizlemeye karşı düşük dayanım gösterdiğini raporlamışlardır.

Hong ve Park (1999a), etken madde olarak migren yağın, kabuk materyal olarak ise melamin-formaldehit kullanarak ara yüzey polimerizasyon yöntemiyle mikrokapsül geliştirmişlerdir. Üretilen mikrokapsüller akrilik binder ile pamuklu kumaş yüzeyine emdirme yöntemiyle uygulanmıştır. Üretilen mikrokapsüllerin partikül boyutu 10 mikrometreden küçük olanların yıkama dayanımının yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Asma (2011), çalışmasında kozmetik tekstil alanına uygun fonksiyonel bir havlu geliştirmeyi amaçlamıştır. Geliştirilen havlunun yapısına çeşitli uçucu yağ ve vitaminlerin etken madde olarak kullanılarak üretilen mikrokapsüller aplat edilmiştir. Yapılan tez çalışmasında kozmetik tekstillerin ve cilt bakımının öneminden ve her geçen gün tüketiciler tarafından artarak ilgi duyulan ürün çeşidi olduğundan bahsedilmiştir. Mikrokapsüllerin etken maddeleri insanların yaşam kalitesini artırmak amacıyla seçilmiştir. Kabuk materyal olarak beta-siklodekstrin kullanılmıştır.

Lavanta, üzüm çekirdeği yağı ve vitamin E farklı konsantrasyonlarda etken madde olarak mikrokapsüllerin yapısında kullanılmıştır. Yoğurma yöntemine göre üretilen mikrokapsüllerin karakterizasyonu için gaz kromatografisi, diferansiyel taramalı kalorimetre ve fourier dönüşümlü infraded spektroskopisi analizleri uygulanmıştır. 20 ev yıkaması analizi sonucunda etken maddelerin kumaş üzerindeki varlığının düştüğü gözlenmiştir.

Kozmetik tekstil ürünlerinin içerisinde mikrokapsülasyon yöntemiyle geliştirilmiş birçok ticari ürün bulunmaktadır (Nelson, 2002). Mikrokapsül aplike edilmiş parfümlü fular, Avrupa'da ilk ticari mikro kapsüllü tekstil olan Hermes tarafından 1995 yılında piyasaya sunulmuştur. Tekstiller için kozmetik içeriklerin mikrokapsülasyonu, ilk olarak Skintex® adıyla Cognis markası tarafından ticarileştirilmiştir. Fransız markası Lytess'in zayıflatma özelliği olan külotlu çorabını tanıtmış ve ardından geniş bir koleksiyonda anti selülit etkili ürünlerinin tanıtımını yapmışlardır

1.1.2.2 Antibakteriyel ve Medikal Tekstil Uygulamaları

Başal ve Karagönlü (2012), yaptıkları çalışmada, hastane enfeksiyonlarının öneminden bahsederek tıbbi tekstil ürünlerinde kullanmak için antimikrobiyal etken madde içeren mikrokapsüller geliştirmişlerdir. %2, %5 ve %8'lik konsantrasyonlarda hazırlanan jelatin ve arap zıncı kabuk materyaller olarak tercih edilmiştir. Kabuk madde çözeltisi hazırlanırken NaOH ile pH ayarlaması yapmışlardır. Seçilen kabuk maddelerin insan sağlığı için zararsız olduğunu belirtmişlerdir. Geliştirilen mikrokapsüllerin görüntü incelemeleri için morfolojik analizi optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskopu ile gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskop analizi ile incelenen mikrokapsüllerin düzgün bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. Etken madde olarak kullanılan yağın *E. coli*, *S. aureus* ve *C. albicans* mikroorganizmalarına karşı antibakteriyel etkinlik değeri araştırılmıştır. Etken madde, 10, 20 ve 30 ml varyasyonlarında kullanılmıştır. Mikrokapsüllerin antibakteriyel analizi agar-çukur yöntemine gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde etken maddenin iyi bir antibakteriyel etkinlik gösterdiği sonucuna varmışlardır. Kullanılan yağ miktarı ve kabuk maddenin verimlilik üzerindeki etkisini %95 güven aralığında istatistiksel yöntemlerle incelemişlerdir. İnceleme sonucunda etken madde miktarında ki artışın, mikrokapsül verimliliğinde artışa, kabuk materyal miktarındaki

artışın ise mikrokapsül verimliliğinde azalışa yol açtığını gözlemişlerdir. %5 kabuk madde oranı ve 10 ml etken madde kullanarak üretmeye çalıştıkları yöntemde mikrokapsül oluşmadığını gözlemişlerdir. Yaptıkları deneyler sonucunda 15 ml etken madde ve 1,6 ml yüzey aktif madde kullanarak 35 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen deneyin en optimum deney olduğu sonucuna varmışlardır.

Boh ve Knez (2007), yaptıkları çalışmada lavanta, biberiye ve adaçayı yağlarını melamin-aldehit reçine içerisine mikrokapsüllemiş ve basınca duyarlı kapsüller dokusuz yüzey kumaşa aktarmışlardır. Ayakkabı tabanlılık için antimikrobiyal özelliklere sahip mikrokapsülasyon esansiyel yağların yürüme sırasında salımını ve ayakkabı giyilmediğinde hiçbir salım olmamasını hedeflemişlerdir. Gaz kromatografisi testleri ile bu amacın elde edildiğini belirtmişlerdir. Mikrokapsüllerim kontrollü salımı etkinliğinde, yağlar yürürken oluşan mekanik zorlamayla kapsül duvarı kırılana kadar kapsülün çekirdeği içerisinde tutulmuştur. 50 km'lik yürüyüşten sonra, ayakkabı tabanlılığı hala %70-60 mikro kapsül halinde aktif maddeler içerdiğini belirtmişlerdir. Ayakkabı tabanlılığının antimikrobiyal aktivitesi *Trichophyton mentagrophytes*, *Candida albicans*, ve *Staphylococcus aureus* klinik izolatlarına karşı standart bir metod ile *in vitro* olarak incelemişlerdir.

Anita ve diğer. (2011), sağlığa yönelik ürünlerin öneminin ve dünyanın bu ürünlere olan ilgisinin giderek arttığına dikkat çekerek, antimikrobiyal özellikteki bakır oksit nano parçacıklar içeren bir tekstil ürünü geliştirilmesi amacıyla bu çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Ortalama 50 nm büyüklüğe sahip bakır oksit nano parçacıkların elde edilebilmesi için öncelikle yaş kimyasal yöntem ile sentez işleminin gerçekleştiğini ardından iyonik jelleşme yöntemi ile bu bakır oksit parçacıklarının kapsüllendiği belirtilmiştir. Elde edilen kapsüller çektirme yöntemine göre kumaşa aktarılmış, sıkma silindirleri arasından geçirildikten sonra kurutulup fikse edilmiştir.

Kumaşların antimikrobiyal etkinliği AATCC 100 ve AATCC 147 test yöntemleri referans alınarak incelemişlerdir. Sırası ile gram pozitif ve gram negatif standart deney bakterileri *S. Aureus* ve *E. Coli* ile yürütülen çalışmalarda, bakteriler deney örnekleri ile birlikte 37°C sıcaklıktaki broth/agar besi ortamına bırakılmış ve 18–24 saat bakterilerin gelişimi gözlenmiştir. İnkübasyon sonrası örnekleri ışık mikroskobu altında incelemişlerdir. İşlem görmüş kumaşın iki tip bakteri için de bir hayli

antimikrobiyal etkinlik gösterdiği, bu etkinliğin 10 yıkama sonrasında bir miktar azalarak sürdüğünü belirtmişlerdir. Deney kumaşına temas ettirilen *S. Aureus* tipi bakterilerin *E.coli* tipi bakterilere oranla daha savunmasız olduğu, antibakteriyal etkinliğin her iki tip bakteri için %90'ın üzerinde olduğu, 10 yıkama sonrasında bu etkinliğin yaklaşık %10 oranında azaldığına değinilmiştir. Ayrıca mikrokapsül uygulanmış kumaşın kopma ve yırtılma mukavemeti, aşınma dayanımı ve boncuklanma gibi fiziksel özellikleri incelenmiş, testler sonucunda değerlerin azaldığı ancak antibakteriyal giyim amacıyla kullanılacak bu kumaşın toplam performansını değiştirmeyeceğini belirtmişlerdir.

Goetzendorf-Grabowska ve diğer. (2008), yürüttükleri çalışmada, emülsiyon çözgen uçurma yöntemine göre oluşturulduğu belirtilen triklosan içerikli poly(L,L-laktik) mikro kürecikler püskürtme ve emdirme yöntemi ile dokusuz viskoz bir yüzeye aktarılmış ve AATCC 147 standardına göre antimikrobiyal etkinlik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Triklosanın etkili bir antimikrobiyal madde olduğu, en iyi etkinin mikro kürelerin üniform boyut dağılımında ve düşük konsantrasyonda etken madde içeren küreciklerden elde edildiği belirtilmiştir.

Lee ve diğer. (2000), β -siklodekstrinin kabuk materyal olarak kullanılması olanaklarını araştırmışlardır. β -siklodekstrini selüloz liflerinin üstüne N-metilol-akrilamid kullanarak aşılamışlardır. Bu çalışmada benzoik asidi antibakteriyel ajan ve vanilin de koku olarak kapsüle edilmiştir. Antibakteriyel özelliğin 10 yıkama sonrasında da korunduğunu belirtmişlerdir.

Erkan ve Sarıışık (2008), yaptıkları çalışmada ketakonazol etken maddesini beta-siklodekstrin içerisine hapsederek pamuklu kumaşa uygulamışlardır.

Erkan ve diğer. (2010), çalışmalarında terbinafin etken maddesini melamin-formaldehit kabuk materyali ile *in situ* polimerizasyon yöntemine göre kapsülleyerek pamuklu kumaşa uygulamışlardır. *A. niger* ve *T. rubrum* mikroorganizmalarına karşı antifungal etkilerini 25 yıkama ardından değerlendirmişlerdir.

Erkan ve diğer. (2015) çalışmalarında etil selüloz kabuk materyal, terbinafin ve ketakonazol etken madde olarak geliştirdikleri mikrokapsülleri pamuklu kumaşa

aktarmışlardır. İki etken maddenin de *T. Rubrum* mikroorganizmasına karşı beş yıkamaya kadar antifungal etki gösterdiğini saptamışlardır.

Sarışık ve diğer. (2017), sprey kurutma yöntemiyle nifedipin ve lidokain HCl içeren mikropartiküller üretmiştir. Bu kapsüller biyo-stabil ve biyobozunur tamponlara birlikte uygulanmış ve sırasıyla kalsiyum kanal ve analjezik etki ile anal fissür tedavisi sağlanmıştır.

1.1.2.3 Güç Tutuşur Tekstil Uygulamaları

Güç tutuşurluk bitim işlemi birçok tekstil ürününe uygulanmaktadır. Fakat bazı durumlarda yumuşaklığı azaltarak ve dökümlülüğü kötü yönde etkilediği ve böylece tutumu bozabildiği belirtilmiştir (Nelson, 2002). Konvansiyonel yöntemlerle uygulanan güç tutuşurluk işlemlerinin yıkamaya karşı dayanımları düşüktür. Selülozik esaslı maddelerin güç tutuşurluk dayanımlarını arttırmak amacıyla uygulanan işlemlerde kondenzasyon esnasında açığa çıkan formaldehit toksik etki yaratmaktadır. Ayrıca yüksek oranda kimyasal madde kullanılması gerekmektedir (Ömeroğulları ve Kut, 2012; Türkoğlu, 2013).

Poliüretan-fosfat kombinasyonları tekstil mamullerine güç tutuşur özellik kazandırmaktadır. Ancak bu kombinasyonun sağladığı etki fosfatın sudaki çözünürlüğü nedeniyle geçici olmaktadır. Bu sorunu gidermede mikrokapsülasyon tekniğinden yararlanılmaktadır. Giraud ve arkadaşları (2002), tarafından yapılan bir çalışmada Diamonyumhidrojenfosfat (DAHP), poliüretan (PU) kabukla mikrokapsüllenmiş ve tekstil mamulüne kaplama tekniği ile aktarılmıştır. Elde edilen kapsüller tam küresel formda olmayıp, farklı boyutlarda kümelenmiş şekilde olduğu saptanmıştır.

Saihi ve diğer. (2005), poliüretan fosfat kombinasyonu bileşiklerin alev geciktirici olarak kullanıldığı bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Fosfatın suda çözünürlüğü sebebiyle direkt olarak tekstil materyaline applike edilememesi sorunun mikrokapsülasyon yöntemiyle çözülebileceğini öne sürmüşlerdir. Jelatin-poliüre ve polivinilalkol-poliüre kabuk materyal olarak kullanılarak iki tip diamonyum hidrojen fosfat molekülünü koaservasyon yöntemine göre kapsüllemişlerdir. Geliştirilen

mikrokapsüllerin alev dayanımı için tekstil materyallerinde kullanılabileceğini raporlamışlardır.

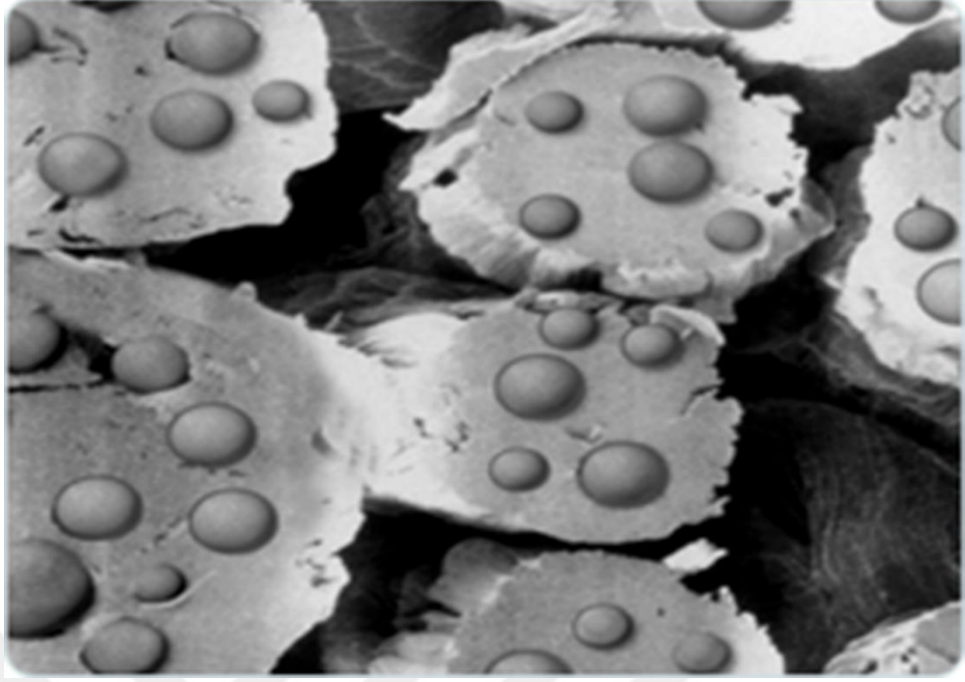
1.1.2.4 Faz değıştiren Materyallerin (FDM) Tekstil Uygulamaları

Faz değışim materyalleri içeren tekstiller, çevre sıcaklıklarındaki değışikliklere tepki verirler. Sıcaklıkta bir artış meydana geldiğinde, FDM mikrokapsülleri ısıyı emerek, bu enerjiyi sıvılaştırılmış faz değışim materyallerinde saklamaktadır. Sıcaklık tekrar düştüğünde, mikro kapsüller bu depolanmış ısı enerjisini serbest bırakır ve faz değışim malzemeleri tekrar katılır (Mondal, 2008).

Faz değıştiren materyaller olarak birçok madde kullanılmaktadır. Bu maddeler sıcaklığın değışimine göre ısının absorblanması veya ısının açığa çıkarılması prensibi üzerine çalışmaktadır. Vücut sıcaklığını optimum seviyede tutmak amacıyla faz değıştiren materyallerin kullanılarak üretildiğı tekstil ürünlerine, vücut sıcaklığına yakın değışim sıcaklığına sahip olan faz değıştiren maddeler eklenmektedir. Parafinler, polietilen glikol gibi materyaller vücut sıcaklığına yakın değerlere sahip olduğı için tekstil ürünlerinde çoğunlukla tercih edilen faz değışim materyalleridir (Bryant ve Colvin, 1998; Erkan, 2008).

Ticari bir ürün olarak, Outlast® firmasının geliştirdiğı akrilik ve viskoz lifleri etken madde olarak parafin içeren mikrokapsüllerin lif içerisine katıldığı ürünlerdir (Outlast, 2016).

Faz değıştiren maddeler bağlayıcı matriks arasında tutulabilmektedir (Zhang, 2009). Şekil 1.4’de eğirme esnasında lif yapısına katılmış mikrokapsüller görülmektedir.



Şekil 1.4 Faz değıştiren materyal içeren mikrokapsül katkılı liflerin taramalı elektron mikroskop görüntüleri (Outlast, 2016)

Outlast'ın geliştirdiğı yöntemle geliştirilen ürünler; bazen ısıyı emerek, bazen depolayarak, bazen yayarak, bazen de serbest bırakarak kullanıcının vücut ısısını rahat edebileceğı şekilde düzenlediğı belirtilmiştir (Marin, 2005).

Güler ve Kut (2011), yaptıkları çalışmada ısıl dönüşüm sağlayacak faz değıştiren mikrokapsül geliştirmeyi hedeflemişlerdir. Bu amaçla kompleks koaservasyon yöntemine göre etken madde olarak yağ asitleri çeşitlerinden kaprik asit ve palmirik asidi tercih etmişlerdir. Kabuk materyal olarak jelatin-arap zımkı karışımı kullanmışlardır. Geliştirilen mikrokapsülleri emdirme yöntemine göre polyester kumaşa uygulamışlardır. Sonuçlar incelendiğinde geliştirdikleri mikrokapsüllerin 0,5°C ile 1,5°C arasında ısıl konforu iyileştirdiğini belirtmişlerdir.

Aksoy ve diğ. (2011) yaptıkları çalışmada, ısıl konfor sağlayan kumaş geliştirilmesi amacıyla faz değıştiren materyal içeren mikrokapsül applike edilmiş kumaşlar geliştirmişlerdir. Geliştirilen mikrokapsüller ön terbiye işlemi görmüş %100 pamuklu bezayağı dokuma kumaşa applike etmişlerdir. Mikrokapsül olarak ticari bir üretici olan Devan Chemicals firmasından tedarik edilen 1-5 mikrometre boyutlarında mikrokapsüller kullanmışlardır.

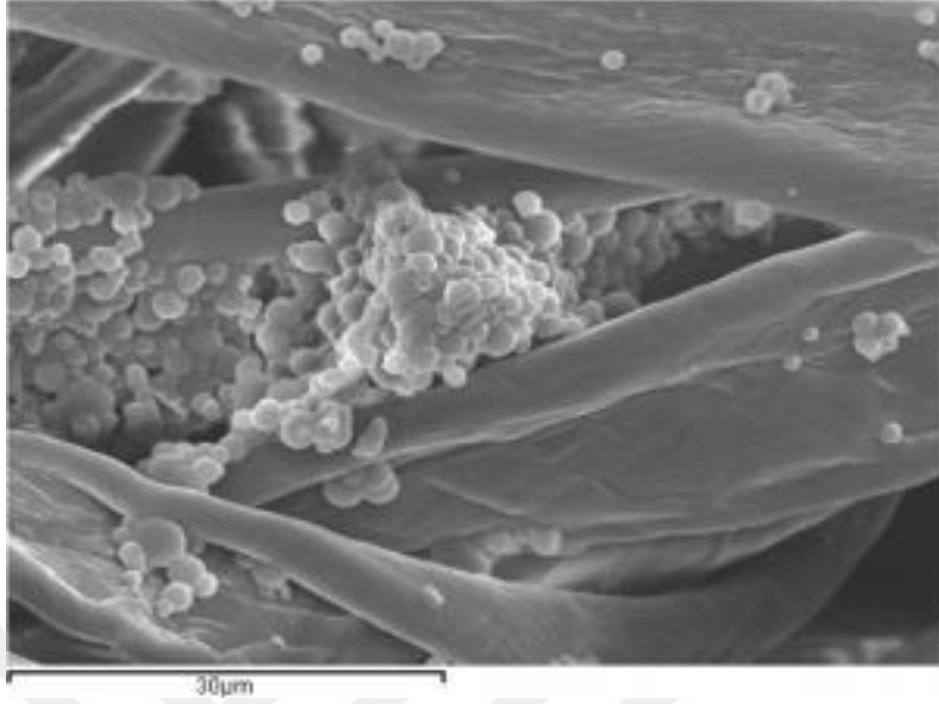
Mikrokapsüller pamuklu kumaşa emdirme yöntemiyle uygulanmıştır. Emdirme prosesinde mikrokapsüllerin teksil mamulüne daha iyi apliance olması için katalizör ve çapraz bağlayıcı kullanmışlardır. Geliştirilen kumaşların termal özellikleri, diferansiyel taramalı kalorimetre analiz yöntemiyle ölçülmüştür. Ayrıca, ısı ölçer kamera ile kumaşın farklı yüzeylerindeki sıcaklık farklılıklarını incelemişlerdir. Kumaşın yüzeyinde mikrokapsül varlığını belirlemek için optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskopu gibi morfolojik özellikleri belirlemek için kullanılan analizleri uygulamışlardır (Aksoy ve diğer., 2011).

Mikrokapsül uygulanmış kumaşların yüzeyinde mikrokapsüllerin dayanımını belirlemek amacıyla sürtme testi uygulamışlardır. Sürtme analizi sonuçlarına göre mikrokapsül uygulanmamış kumaşlarla karşılaştırılan mikrokapsül uygulanmış kumaşların sürtme değerlerinde atkı yönü hariç, diğer tüm yönlerde düşüş gözlediklerini belirtmişlerdir. Mikrokapsüllerin kumaşın tuşe gibi özelliklerini araştırmak amacıyla hava geçirgenliği testi yapılmıştır. Elde ettikleri bulgulara göre mikrokapsül apliance edilmiş kumaşların hava geçirgenliği mikrokapsül uygulanmamış kumaşlara göre daha düşük çıkmıştır.

1.1.2.5 Diğer Uygulamalar

Speciality Textile Product firması çeşitli cilt bakımı faydaları sağlayan ve esenlik duygusu teşvik eden aktif çekirdek materyali olarak A, D, E vitaminleri ve aloe vera gibi kozmetik sanayinde yaygın kullanılan maddeleri içeren mikrokapsüller üretmişlerdir.

İspanya ve Hindistan ortaklığında 2008 yılında başlatılan “The Scutum Project” isimli projede Smartessences firması tarafından sivrisinek ile bulaşan hastalıkları önlemek amacıyla mikrokapsül geliştirilerek tekstil ürünlerine uygulanmıştır. Smartessences firması yayınladıkları raporda diğer sivrisinek önleyici mikrokapsül uygulanmış tekstil mamullerinin nazaran, geliştirdikleri ürünün 40 ev yıkamasına kadar dayanıklı olduğunu belirtmişlerdir (smartessences.com/microencapsulation). Şekil 1.5’te Smartessences tarafından geliştirilen mikrokapsüllerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 1.5 Smartessences tarafından geliştirilen mikrokapsüllerin SEM görüntüsü (Smartessences, 2018)

Yun Ju Bae ve diğer. (2016), yaptıkları çalışmada trombosit türevli büyüme faktörü (PDGF), yara iyileşmesinin erken iltihap aşamasında önemli güçlü bir büyüme faktörü olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada PDGF'in yarı ömrünü uzatmak için, polimerik kapsülleme uygulamışlardır. Polilaktik-ko-glikolik asit (PLGA) iyileştirici ajan (rh) ihtiva eden mikro kapsüller, bu büyüme faktörünün etkinliğini uzatmak için hazırlanmıştır. PLGA mikrokapsüller *in situ* polimerizasyon yöntemiyle çift-emulsion karıştırma hızı ve emülgatör olarak polivinil alkol kullanılarak çözücü buharlaştırma yöntemiyle optimum hale getirilmiştir.

Optimize edilmiş bir yöntem kullanılarak hazırlanan mikrokapsüller bir ile üç hafta boyunca salım yaptığını gözlemlemişlerdir. *In vitro* göçü deneyi kontrol hücreleri ile karşılaştırıldığında mikrokapsüller ile muamele edilen hücrelerde yara bölgesinde belirgin bir azalma görülmüştür. Bu bulgular yara iyileşmesini arttırmak için mikrokapsülasyon tekniğinin potansiyelini göstermekte olduğunu yayımlamışlardır.

Bir yarayı simüle etmek için çizilmiş HaCaT hücre tekli-tabakası ile yapılan deneyde, mikrokapsüllerin mevcudiyetinde yara, kapsüllenmiş kontrol hücreleri ile tedavi edilen hücrelerden çok daha hızlı kapanmıştır.

Polimerin çözünürlüğü daha düşük bir oranda azalırken, polimerin hidrofobikliği, daha yüksek bir oranda artış gösterdiği gözlenmiştir. Bu nedenle, polimerleri uygun bir oranda seçmenin önemli olduğunu belirtmişlerdir. Daha önceki çalışmalara bağlı olarak PLGA lifi, 50:50 PLA/PGA oranında seçilmiştir. Çift emülsiyon çözücü buharlaştırma yöntemiyle hazırlanan mikrokapsüllerin düzgün bir yüzey ve tamamen küresel bir şekle sahip olduğu belirtilmiştir. Optimal formülasyon koşullarını belirlemek için, karıştırma hızı ve polivinil alkol (PVA) konsantrasyonunu değiştirerek mikrokapsüllerin verimliliği araştırılmıştır. En yüksek mikrokapsül verimi 600 rpm'de ve %0,5 PVA (w/v) konsantrasyonun da elde edilmiştir. Karıştırma hızı ve polivinil alkol (PVA) konsantrasyonunun ayarlanması ile mikrokapsüllerin 21 gün salım gerçekleştirmesi sağlanmıştır.

1.1.2.6 Lif Çekimi Esnasında Mikrokapsül ve Mikropartikül Uygulamaları

Suzuki ve Ichimaru (1974) yaptıkları buluşta, Bir lif modifiye ajanı (alev geciktirici, yumuşatıcı, koku, antioksidan) içeren mikrokapsüllerin polimer eğirme çözeltisinde doğrudan oluşturulması ve elde edilen eğirme çözeltisinin olağan şekilde yaş lif çekim metoduna göre üretilerek elde edilmesiyle fonksiyonelleştirilmiş mikrokapsül katkılı sentetik lif üretiminin patentini almışlardır.

Mikrokapsüller bir kez agregasyona uğradığında tekrar çözelti içerisinde dispers etmenin zor olduğunu belirtmişlerdir. Bu durumun eğirme adımıyla düze deliklerinin tıkanmasına sebep olacağını belirtmişlerdir. Bu eksikliği gidermek için, bir lif oluşturucu polimerin (akrilat çeşidi) ve polimer için bir çözücünün bulunduğu eğirme çözeltisine lif modifiye ajanının eğirme esnasında mikrokapsülasyonu ile ince mikropartiküler haline getirilen mikrokapsüllerin geliştirildiğini, böylece düze deliklerinin tıkanma probleminin önlendiğini açıklamışlardır.

Bu nedenle çalışmanın ana teması mikrokapsül içeren sentetik liflerin üretiminde geliştirilmiş bir yöntem sağlanması olduğu belirtilmiştir. En önemli adımlardan birisinin ise kısa bir zaman içerisinde agregasyona sebep olmadan çok küçük mikro parçacıklar içeren bir eğirme çözeltisi elde etmek olduğu belirtilmiştir.

Bir diğer önemli adımın ise modifiye ajan içeren sentetik lif üretiminde mikrokapsüllerin agregasyona uğrayıp, düze deliklerini tıkamasını önleyerek eğirme

çözültisi içerisinde mikrokapsül formuna getirip karışımı lif formunda çekmek olduğunu belirtmişlerdir.

Yaptıkları çalışmada, seçilen mikrokapsülasyon yöntemi kabuk materyal dikkate alınarak seçilmiştir. Bu yöntemlerin hepsinde özellikle önemli olanın çekirdek materyalin düzgün halde (yaklaşık 30 mikrometre veya da az) dispers edilmesi gerektiğini vurgulamışlardır. Ayrıca belirlenen kabuk materyal en düzgün formu elde edebilmek için olabildiği kadar küçük olması gerektiğini belirtmişlerdir. Üretilen mikrokapsüller 0,5 ile 30 mikrometre boyutunda hazırlanmıştır. Çekirdek materyal içeriğini %40 olarak hesaplamışlardır.

Genel olarak mikrokapsüllerin lif içerisinde ki oranı %0,1-0,5 arasındadır. Eğer mikrokapsüller 0,5 mikrometreden az olursa agregasyona sebep olduğunu, tam tersi 30 mikrometreden fazla olursa lif içerisine kapsüllemenin aşırı derecede zor olduğunu belirtmişlerdir.

Lif eğirme prosesinde mikrokapsüllerin boyutunu 1-10 mikrometre arasında limitleyerek istenilen etkiyi daha verimli bir şekilde elde edilebileceğini belirtmişlerdir.

Kabuk materyal olarak kullanılan madde film formu oluşturabilen çekirdek madde ile uyumsuz lif çözeltisi içerisinde çözünmeyen madde kullanılmıştır. Mikrokapsül üretiminde, çözeltideki polimer konsantrasyonu ağırlıkça %0,5-40 olmasına rağmen %5-35 arası daha çok tercih edilmiştir. Eğer polimer konsantrasyonu %0,5'den daha az olursa mikrokapsüllerin çapı artarak agregasyona sebebiyet vereceğinden bahsetmişlerdir.

Buluş akrilik polimerlerin yaş lif çekimine göre açıklanmıştır. Ancak sadece bununla sınırlı olmadığını diğer yaş lif çekimiyle üretilen sentetik liflerde uygulanabileceğini belirtmişlerdir. Antibakteriyel, güç tutuşur, antistatik, antioksidant, ultraviyole (UV) absorbe edici olarak modifiye ajanların lifin fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerini değiştirebileceğini belirtmişlerdir. Bu buluşa uygulanabilir somut örneklerin ayrıntılı olarak numaralandırılmasının zor olduğundan, çünkü bunların çok geniş bir aralıkta uzandığından bahsetmişlerdir. Kullanılan polimer çözücü türü çapı 0,5 ile 30 mikrometre arasında olan esas itibarıyla katı

küresel parçacıklar halinde oluşturulmuştur. Bu şekilde elde edilen mikrokapsül içeren eğirme çözeltisi, direkt olarak olduğu gibi veya bir ana parti olarak büyük miktarda polimer çözeltisine ilave edildikten sonra, iyi bilinen ıslak veya kuru iplik eğirme yöntemlerinden herhangi biri ile filament haline getirilip ard işlemler olan suyla yıkama, germe-çekme, kurutma ve ısı işlemlerin gerektiği kadar uygulanabileceğini açıklamışlardır. Yapılan denemelerden birinde; 1000 x eğirme çözeltisinde 9 x akrilo nitril kopolimeri ile %12 vinil asetat ve 91 x %44 konsantrasyonunda sodyum tiyosiyanat ile 36 x tris (1-kloro-3-bromoizopropil) fosfat güç tutuşur ajan olarak, 3,6 x melamin-formaldehit pre kondensat film formu oluşturan madde olarak ve 0,36 x bir organik amin tuzu resin için kürleme katalizörü olarak eklenmiştir. Karışım yarım saat boyunca 80°C'de karıştırılmıştır. Böylece metilolmelamin reçinesi alev geciktirici maddenin parçacıkları üzerinde sertleştirilerek içinde alev geciktirici ajan ihtiva eden mikrokapsülleri içeren bir eğirme çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltinin mikroskobik gözlemleri 2 µm çapında düzgün ve agregasyona uğramamış mikrokapsüller gözlemlenmiştir.

Bu şekilde elde ettikleri mikrokapsüller içeren eğirme çözeltisi, havalandırıldıktan sonra, -2°C'de %12 sulu sodyum tiyosiyanat çözeltisi bulunan kougulasyon banyosuna çekilmiştir. Çapı 0,2 mm olan sekiz düze deliğine sahip bir iplik memesi vasıtasıyla lif çekimi yapmışlardır. Saf suyla yıkadıktan sonra, elde edilen filamentleri kaynar suda 10 kez germe-çekme işlemine tabii tutup, bunu takiben 110°C sıcaklıkta kurutma işlemi uygulamışlardır. Böylece, 50 denye kalınlığında güç tutuşur ajan içeren mikrokapsülleri barındıran akrilik lifleri hazırlamışlardır.

Lif çekimi sırasında düze deliklerinin yüzünden filament kopması gibi problemler oluşmamıştır. Lif çekiminden sonra filtre çıkarılıp incelenmiş ve hiçbir tıkanıklık gözlenmediğini bildirmişlerdir.

Lavin ve arkadaşları (2012), yaptıkları çalışmada herhangi bir ard işlem yapmadan, dokusuz kumaş üretimi için yeni bir yaş çekim yöntemiyle 5 mikrometreden küçük mikrofiber lifler üretmişlerdir. Bir polilaktik asit çözeltisini, damla damla çözücü olmayan karıştırma banyosuna aktarmışlardır. Bu sıvı akışkan polimer kendi halinde dokusuz yüzey oluşturan mikrofiber iskelete dönüşmüştür. Lif çapı ayarı, eğirme banyosundaki polimerin konsantrasyonunu düşürüp, çözücü olmayan devir

banyosunun petrol eteri silikon yağı oranını artırarak elde etmişlerdir. İskelelerin ilaç verme yeteneklerini göstermek için, heparin etken madde olarak geleneksel bir su içinde yağ emülsiyonu tekniği ve laboratuarda geliştirilmiş çok düşük sıcaklıklarda gerçekleşen emülsiyon tekniği ile kapsüllemişlerdir.

Eğirme karışımı hazırlanması işlemi, çöktürme filamentlerin gözeneklerinin birleştiricisi değiştirerek kendi kendini monte eden iskelelerinin salım kinetiğine önemli derecede etki ettiğini bulmuşlardır. 35 gün sonra su içinde yağ emülsiyonuyla hazırlanan yapılar %45 oranında kapsül salımı gerçekleştirmişlerdir. Ancak düşük sıcaklık emülsiyon tekniği ile hazırlanan kapsüllerin %80 oranında salım yaptığı gözlemlenmiştir. Küçük moleküllerin uzun süreli salımı ve kendinden montaj iskelelerinin homojenliği kontrol etme yeteneği ile kombine sistemin çok yönlülüğü, birçok doku rejenerasyonu ve mühendislik uygulamaları için yararlı olabileceğini raporlamışlardır (Lavin ve diğer., 2012).

Huan-ling Wu ve diğer. (2016) yaptıkları çalışmada, vitamin E asetat (çözülebilir antioksidan) ve kurkumin (çoklu terapitik özelliklere sahip suda çözünür olmayan, sarı-turuncu bir bileşik) etken madde olarak, poliakrilonitril ile birlikte karıştırılıp yaş lif çekim yöntemiyle eğrilip multifonksiyonel mikro lifler elde etmişlerdir. Mikro boşluklu yapısıyla daha iyi kılcal emme etkileri biyomedikal özelliklerine pozitif bir etki yarattığını ve aynı zamanda dayanıklılığı, fonksiyonelliği ve düzensizliğünün daha iyi olduğunu yayınlamışlardır. İlaçlar ve poliakrilonitril (PAN) birlikte karıştırılıp geliştirilmiş yaş lif eğirme metoduyla ilaç yüklü mikrofiberler üretilmiş ve ardından kumaşa dokumuşlardır. Morfolojik, mekanik özellikler, termal davranış ve ilaç salım performans özelliklerini incelemişlerdir.

İlaç yüklü mikrolif 50-100 μm genişliğinde, 100-200 μm bir yüksekliğe ve böbrek şeklinde kesite sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kurkumin ve vitamin E asetat eklenmesi mikro boşlukları olan bir pürüzlü mikro lif yüzeyi oluşturduğunu gözlemlenmiştir. X-ışını difraktometresi ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi analizleri ile ilaçların başarılı bir şekilde lif içerisine hapsedildiğini ve mikrofilament lifler içerisinde düzgün bir dağılım olduğunu belirtmişlerdir.

İlaçların life aplikasyonu sonrasında mikrofilamentlerin mekanik özelliklerinden, kopma mukavemetinde hafif iyileşme olurken, kopma uzaması önemli ölçüde arttığını

bildirmişlerdir. Termogravimetrik analiz sonuçları ilaç aplike edilmiş mikrofilamentlerin termal özelliklerinde hiçbir belirgin olumsuz etki yapmadığını, ancak *in vitro* deney çalışmalarına göre, liflerden ilaç salımı göreceli olarak yavaş ve beklenen zamanın üzerinde çıktığını belirtmişlerdir. Bundan başka, *in vitro* olarak hücre proliferasyonu testi hücrelerin üzerinde hiçbir sitotoksikite etkisi olmadığını göstermişlerdir. Sırasıyla kurkumin ve E vitamini asetat teorik ilaç yüklemesi içeriğinde, %5 ve %10 kadar bulunduğu göstermişlerdir.

Bu çalışmada, yardımcı çözücü solüsyonları kullanılarak geliştirilmiş bir yaş lif çekim tekniği ile PAN liflerinin içine iki çeşit ilaç, kurkumin ve vitamin E asetat aplike etmişlerdir. Termogravimetrik veriler PAN matris içine ilaç eklenmesinin termal kararlılığını önemli ölçüde değiştirmedğini göstermiş ve kurkumin/vitamin E asetat/PAN filamentler, özgül yüzey alanını, hava geçirgenliğini artıran ve ilaçların serbest bırakılmasına yardımcı olabilecek bir mikro boşluklu yapıya sahip olduğunu göstermişlerdir.

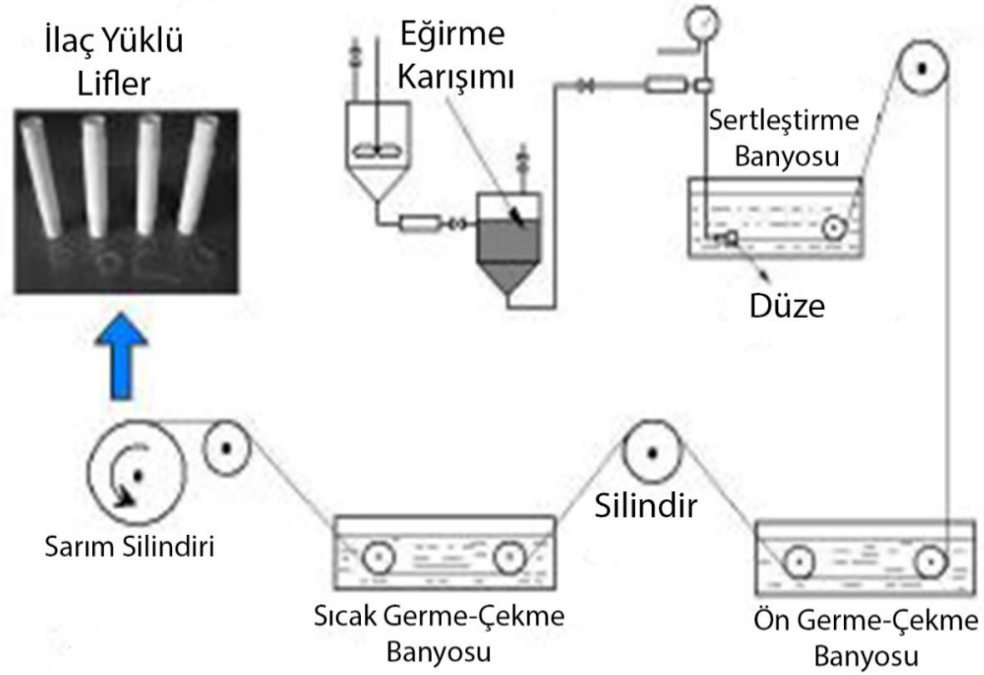
In vitro salım deneyleri ile ilaçların 25 günden fazla salım gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. Genel olarak, ilaç yüklü mikroliflerin çok fonksiyonlu tekstil veya biyomedikal malzeme olarak daha geliştirilebilir olduğunu raporlamışlardır.

Yu ve diğer. (2008) yaptıkları çalışmada, ibuprofen yüklü filament Poliakrilonitril/Polikaprolakton (PAN/PCL) liflerini yaş lif çekim yöntemiyle üretmişlerdir. Eğrilen filamentlerin ortalama çapını 131 ± 24 μm olarak ölçmüşlerdir. Liflerde ölçülen ilaç içeriğinin eğirme çözeltisi içerisinde bulunandan %10,7 daha az olduğunu ölçmüşlerdir. Polarize optik görüntüleri ile ilaç moleküllerinin eğirme çözeltisinden lif yüzeyine düzgün bir şekilde dağıldığını göstermişlerdir. *In vitro* çözünme testleri sonucunda elde ettikleri verilere dayanarak 15 günlük test periyodunda %21,64 ilaç miktarının liflerden salındığını raporlamışlardır.

Bu çalışmada ibuprofen'in çekirdek materyal olarak seçilmesinin sebebi olarak baş ve kas ağrıları için bilinen ve *Food and Drug Administration* (FDA) tarafından desteklenen bir ilaç olmasını belirtmişlerdir. Ayrıca ibuprofen'in ağız yoluyla kullanımının gastrik koruyuculuğunu azaltması, böbrek fonksiyon bozukluğu ve trombosit agregasyonu inhibisyonu da dahil olmak üzere yan etkileri bulunduğunu belirtmişlerdir.

Öncelikle PAN tozunu nem absorbsiyonunu azaltmak için vakumlu fırında kurutmuşlardır. İbuprofen, PCL ve PAN'ın ağırlıkça oranları sırayla 10:10:80 olarak seçmişlerdir. Yani lifteki ibuprofen oranını ağırlıkça %10 olarak belirlemişlerdir. Eğirme çözeltisini elde etmek için önce ibuprofen ve PCL dimetilasetamid (DMAc) içerisinde çözülmüş, ardından 80°C'de hızlı karıştırma esnasında PAN tozunu eklemişlerdir. Daha sonra eğirme çözeltisini oda sıcaklığına soğutarak, ultrasonikatör de 30 dakika boyunca kabarcıkların alındığını bildirmişlerdir.

Eğirme işleminde, çözelti düzelerden basınçla itilerek çok ince akışkan halinde püskürtüldüğünü raporlamışlardır. Daha sonra sertleştirme banyosunda sertleştirilip filament formuna getirmişlerdir. Ön germe-çekme ve sıcak germe-çekme işleminden sonra ilaç yüklü lifler elde edileceğini açıklamışlardır. Şekil 1.6'da ilaç yüklü PAN/PCL liflerinin üretim şeması gösterilmektedir.



Şekil 1.5 İbuprofen yüklü PAN/PCL filamentlerinin üretim şeması (Yu ve diğ., 2008)

Hua-Li Nie ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada, yaş lif çekim yöntemine göre tamoksifen sitrat (TAM) yüklü akrilik (PAN) lifleri üretmişlerdir. İlk olarak poliakrilonitril (PAN) homojen bir şekilde, tamoksifen sitrat içeren dimetilasetamid (DMAc) çözücüsünde çözülmüş ve daha sonra yaş eğirme yöntemiyle liflerin

hazırlanması için katılaştırmışlardır. TAM, bir antikanser ilacı olarak kullanılmıştır. Liflerin kimyasal, morfolojik, mekanik ve ilaç salım özelliklerini incelemişlerdir. TAM, başarılı bir şekilde filamentlerin içine hapsedilmiş ve etkili bir salım gerçekleştirdiğini bildirmişlerdir. %23,1'lik ilaç yüklü bir filamentin gerilme direnci 2,968 cN/dtex ve kopma uzamasını %14,9 olarak hesaplamışlardır.

1.2 Rejenere Selüloz Lifleri

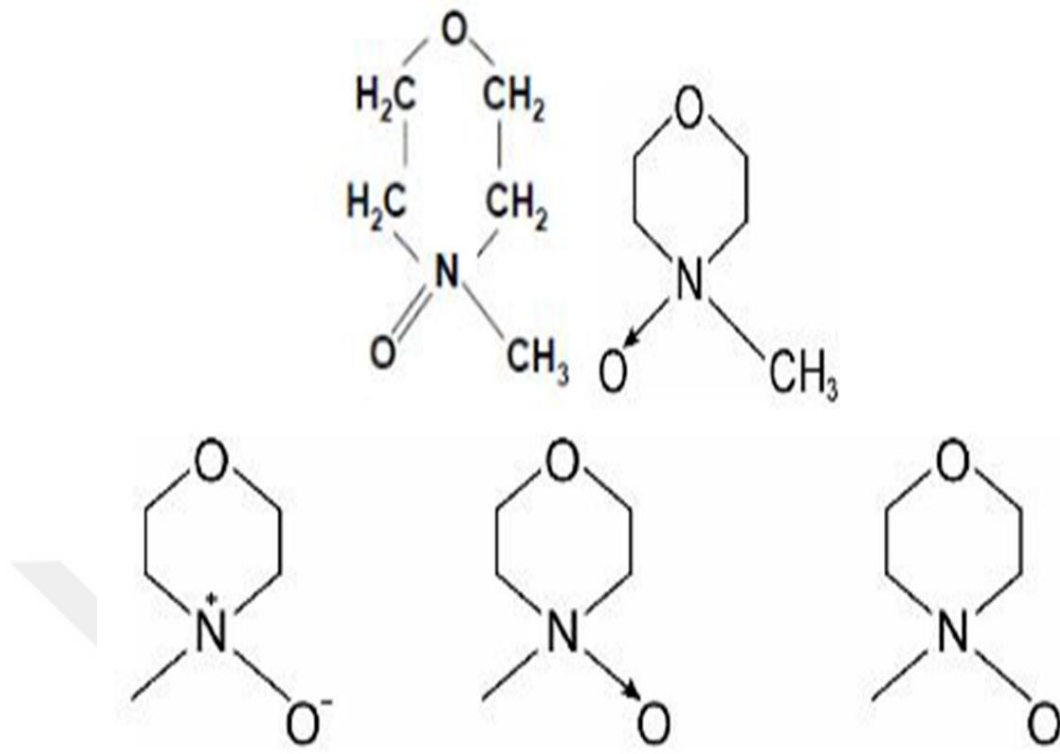
Üretiminde başlatıcı materyal olarak naturel hammaddelerden selüloz veya protein kullanılan, kimyasal proselerle ana molekül yapısına zarar vermeden geliştirilen liflere rejenere lif denir. Rejenere lifler, doğal polimerler (kağıt, odun), hayvansal kökenli proteinler veya sentetik polimerlerden kimyasal ve fiziksel proseslerle genellikle cips haline getirilerek yaş veya eriyikten lif çekimi gibi bir lif çekim yöntemiyle filament hâlinde oluşturulurlar. Rejenere lifler doğal maddenin kullanılan polimer materyalin kaynağına göre ikiye ayrılır. Bunlar; selüloz esaslı ve protein esaslı liflerdir (Singha, 2012).

Hammadde olarak selüloz kullanarak geliştirilen rejenere liflere selülozik rejenere lifler denir. Filament formdaki rejenere selüloz liflerine ise “Rayon ve Floş” denir. Ülkemizde rejenere selüloz lif üretimi yapan firma olmadığından dolayı yurt dışından getirilerek kullanılmaktadır. Selüloz kökenli rejenere lif çeşitleri şunlardır:

Viskoz lifleri, modal lifleri, asetat lifleri, triasetat lifleri, bakır rayonu, nitrat rayonu ve lyocell lifleri.

Lyocell çevre dostu ilk rejenere selülozik liftir. Lyocell Yunanca’dan türetilmiş bir kelimedir. Lyo; çözülme anlamına gelen “lyein” ve selülozun kısaltması olarak “cell” kelimelerinden türetilmiştir. Direkt çözünme ile üretilen selüloz elyaflarının genel adı lyocell'dir. 'Solvent Spinning', bir ikincil formasyon oluşmadan çözülme ve eğirme anlamına gelir. Lyocell eğirme için çözücü olarak NMMO kullanılır. Lyocell selülozun tüm avantajlarına sahiptir. Tamamen biyobozunur ve çevre dostu bir üründür (Singha, 2012).

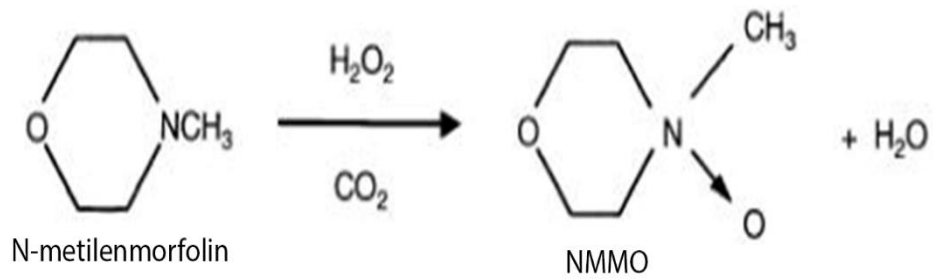
NMMO, N-Metilmorfolin N-oksit'in kısaltılmış adıdır. NMMO'nun olabilecek üç farklı kimyasal formülü Şekil 1.7'de gösterilmektedir (Borbely, 2008).



Şekil 1.6 NMMO'nun sahip olabileceği farklı kimyasal formülleri (Borbely, 2008)

1.2.1 N-Metilmorfolin N-Oksit (NMMO)'nun Sentezlenmesi

Üçlü amin n-metilmorfolin ve hidrojen peroksitin oksidasyonu ile NMMO üretilir. Şekil 1.8'de NMMO'nun sentez reaksiyonu gösterilmektedir.



Şekil 1.7 NMMO'nun sentez reaksiyonu (Singha, 2012)

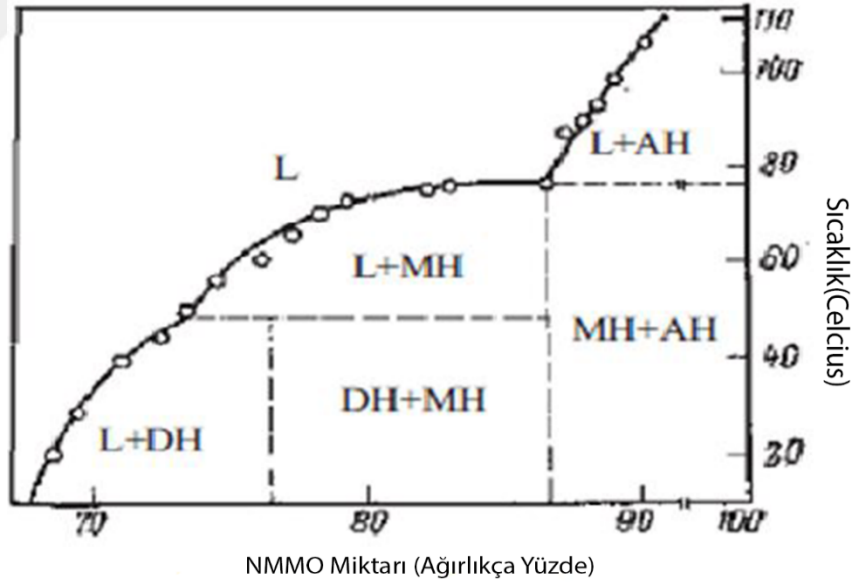
1.2.2 N-Metilmorfolin N-Oksit (NMMO)'nın Temel Özellikleri

- Moleküler ağırlığı ($C_5H_{11}N_2O$); 115,2 g'dır.
- Erime noktası $170^{\circ}C$ 'dir.
- Doymuş buhar basıncı $25^{\circ}C$ 'de 0,35 milimetre-cıva (mm-Hg), $91^{\circ}C$ 'de ise 6,5 mm Hg'dir.
- İlk ayrışma sıcaklığı $100-110^{\circ}C$ 'dir.
- Yoğun ayrışma sıcaklığı ise $130-140^{\circ}C$ 'dir (Singha, 2012)

NMMO higroskopik bir malzemedir ve hidrat formunu alır;

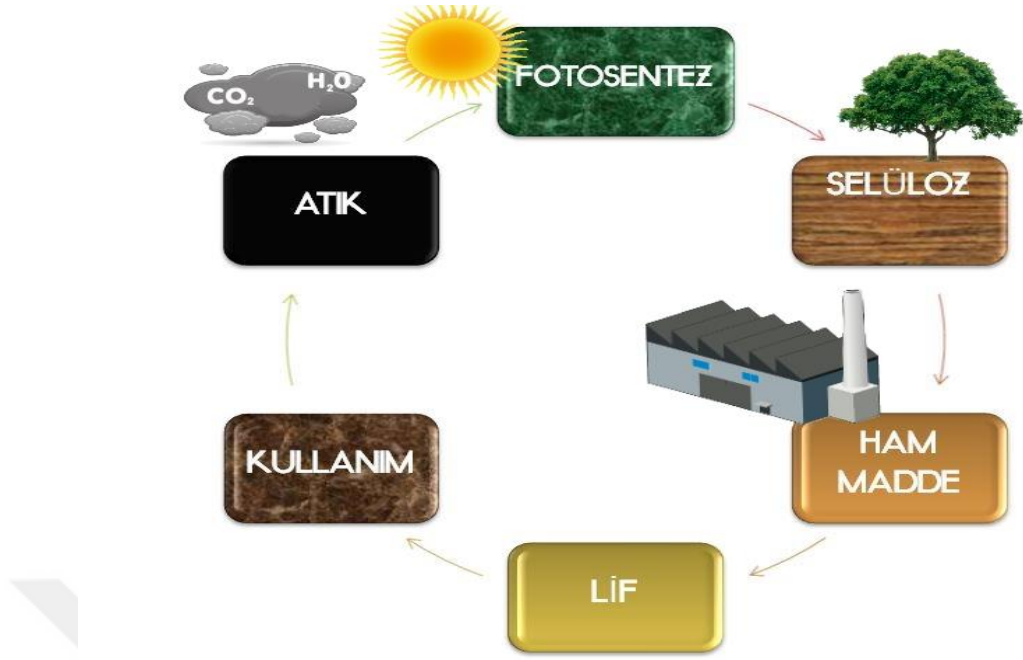
- Monohidrat NMMO, $C_5H_{11}N_2H_2O$, ağırlıkça %13,5 su içerir ve $T_m = 74-78^{\circ}C$ 'dir.
- Dihidrat NMMO, $C_5H_{11}N_2O_2H_2O$, ağırlıkça %23,5 su içerir ve $T_m = 38-39^{\circ}C$ 'dir.

Faz diyagramı herhangi bir materyalin eğerme çözeltisinde ki denge durumunu gösterir. Çözeltinin geri dönüşümü ve teknolojinin incelenmesi için çok önemlidir. Şekil 1.9'da NMMO-Su sisteminin faz diyagramı gösterilmektedir (Singha, 2012).



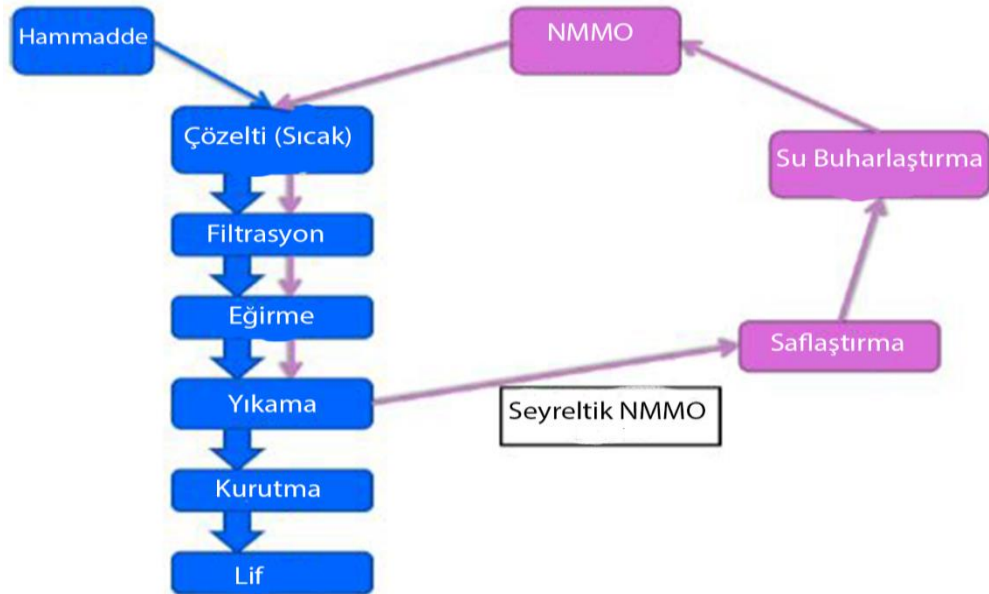
Şekil 1.8 NMMO-Su sisteminin faz diyagramı (Singha, 2012). Grafikteki bölgelerin tanımları: L – Sıvı; L+DH – Sıvı + Dihidrat; L + MH – Sıvı + Monohidrat; L + AH – Sıvı + Susuz Kristal; MH + AH – Monohidrat + Susuz Kristal

Lyocell liflerin yaşam döngüsü Şekil 1.10'da gösterilmektedir (Singha, 2012).



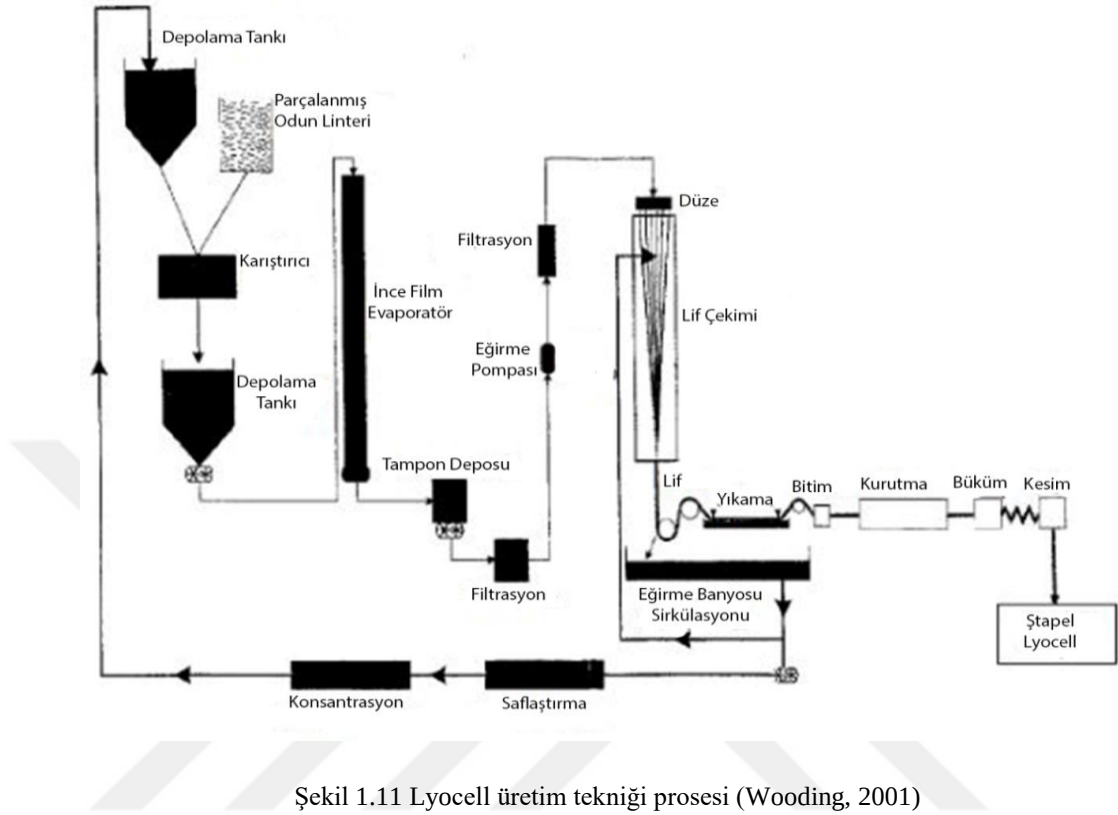
Şekil 1.9 Lyocell liflerinin yaşam döngüsü (Singha, 2012)

Lyocell üretiminde hammadde olarak odun hamuru kolaylıkla doğadan elde edilir ve toplanır. Şekil 1.11’de lyocell liflerinin üretim akış şeması verilmiştir (Singha, 2012).



Şekil 1.10 Lyocell lifinin üretim akış şeması (Singha, 2012)

Kesikli lyocell lifinin üretim tekniği Şekil 1.12’de gösterilmektedir (Wooding, 2001).



Şekil 1.11 Lyocell üretim tekniği prosesi (Wooding, 2001)

1.3 Mikrokapsül Sentezinde Kullanılan Kimyasallar

1.3.1 Kabuk materyal

Mikrokapsüllerin kabuk materyali olarak melamine-formaldehit-üre polimeri seçilmiştir. Melamin-formaldehit-üre mikrokapsülasyon işlemlerinde kabuk materyali olarak iyi mekanik ve termal özelliklerinden dolayı çok kullanılmaktadır (Elesini ve diğer., 2016). Melamin-formaldehit-üre mikrokapsülleri *in situ* mikrokapsülasyon yöntemiyle melamin-formaldehit-üre ön polimerinin ilk başta devamlı sulu fazda çözünür durumda olduğu yerde hidrofobik çekirdek materyal damla damla eklenirken polikondenzasyon gerçekleştirilerek üretilebilir. Polimerizasyon reaksiyonu sulu çözeltide başlarken, pH ve sıcaklığın değiştirilmesiyle oluşan oligomerler damlacıkların yüzeyinde çökmeye başlar. Yüzeyde, polimerizasyon devam eder ve çapraz bağlanma meydana gelir; bu da katı bir melamin-formaldehit-üre kabuğu oluşumuna neden olur. Kabuk oluşumu, özellikle mikrokapsüllerin salım davranışını ve kabuk morfolojisini önemli derecede belirleyen pH değeri, sıcaklık, tip ve

kullanılan emülgatör miktarı ve melamin-formaldehit-üre molar oranına ilişkindir. Alic ve diğer. (2012) yaptıkları çalışmada, daha yüksek sıcaklıklarda ve daha düşük pH değerlerinde, kararlı mikrokapsül formasyonu için gerekli sürenin kısaldığını, daha düşük pH değerlerinde ve daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen mikrokapsülasyonlarda daha kalın kabuklar elde edildiğini, daha düşük pH değerlerinde, melamin-formaldehit reçine çapraz bağlanma derecesinin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Melamin formaldehit tipi kabuk tercih edilmesinde aşağıdaki gereksinimler göz önünde bulundurulmuştur:

(a) Gövde malzemesinin buharlaşmaya karşı korunması için gövdenin sızdırmazlığı;

(b) Kabuğun uygun mekanik özellikleri, yani baskı sürecinde bir sileceğin basıncına dayanacak küçük deformasyonda visko elastik davranış ve daha yüksek sıkıştırma bir patlamanın ardından verimlilik noktasının ötesinde plastik davranışı ve;

(c) Kabuğun, 150°C'ye kadar olan sıcaklıkta uygun termal özellikleri, basılı malzemenin kurutulması ve kürlenmesine dayanması için gerekli termal dayanıma sahip olmasıdır (Elesini ve diğer., 2016).

1.3.1.1 Melamin

Moleküler ağırlığı: 126,123 g/mol

Kimyasal Adı: 1,3,5-Triazin-2,4,6-Triamin

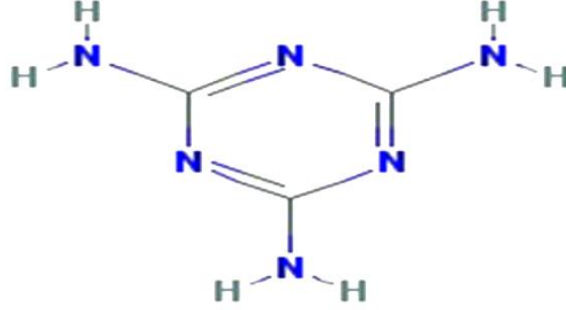
Molekül Formülü: 126,123 g/mol

Melamin organik bir bazdır ve 1, 3, 5-triazin iskeletine sahip bir siyanamid trimeridir. Siyanamid gibi, kütleye göre %66 oranında azot içerir. Erime sıcaklığı 354°C ve yoğunluğu 14°C'de 1,573 g/cm³'tür (Lide, 2005). Fiziksel olarak renksiz beyaz monoklinik kristaller, prizmalar veya beyaz toz formundadır. Hafifçe ısıtıldığında süblimleşir.

Bu bileşiğe maruz kalmanın belirtileri deride, gözlerde ve mukoza zarlarında tahrişe neden olabilir. Ayrıca üst solunum yollarının tahrişine neden olabilir. Böbrek

yaralanması meydana gelebilir. Solunum veya cilt Emilimi zararlı olabilir. Ciltte, gözlerde, mukoza zarlarında ve üst solunum yollarında tahriş edici bir maddedir. Parçalanmaya kadar ısıtıldığında karbon monoksit, karbon dioksit ve azot oksitlerin toksik dumanı yayar. Aynı zamanda çok toksik olan siyanür dumanı çıkarır. Suda çözünmez. Sıcak alkolde çok az çözünür, eter de çözünmez (Lewis ve diğer., 2001). Glikol, gliserol, piridin içerisinde az çözünür. Etanol içerisinde çok az çözünür. Benzen ve karbon tetraklorit içerisinde çözünmez (PubChem Compound Database, 2016).

Eğer reçinelerle karıştırılır ve yakılırsa azot gazı salımı yaparak yanmadan kömürleşir. Melamin ayrıca bir pestisit olan *cyromazine*'in bir metabolitidir. Melamin, çok dayanıklı termoplastik plastik olan melamin reçinesi ve bir polimerik temizlik ürünü olan melamin köpük üretmek için formaldehit ile birleştirilir. Son ürünler arasında tezgâh üstü, kuru silme panoları, kumaşlar, tutkallar, ev eşyaları, yemek takımı, yemek kaşığı, gitar, sele, akustik köpük paneller ve alev geciktiriciler bulunur. Melamin, mürekkep ve plastikteki bir renklendirici olan Pigment Yellow 150'nin en önemli bileşenlerinden biridir. Melamin bazen görünür protein içeriğini artırmak için gıda ürünlerine yasadışı eklenir. Kjeldahl ve Dumas testleri gibi standart testler azot içeriğini ölçerek protein seviyelerini tahmin eder, bu nedenle melamin gibi azot bakımından zengin bileşiklerin eklenmesiyle yanıltılabilirler. CEM Corp şirketi tarafından geliştirilen ve bazı uygulamalarda protein içeriğinin doğrudan belirlenmesine izin veren bir alet (SPRINT) vardır; Bu cihazla yapılan ölçümlerde melamin ekleyerek yanıltma yapılamaz. Şekil 1.13'de melaminin molekül yapısı görülmektedir (PubChem Compound Database, 2016).



Şekil 1.12 Melamin molekülünün iki boyutlu yapısı

1.3.1.2 Formaldehit

Moleküler ağırlığı: 30,026 g/mol

Kimyasal Adı: Formalin,

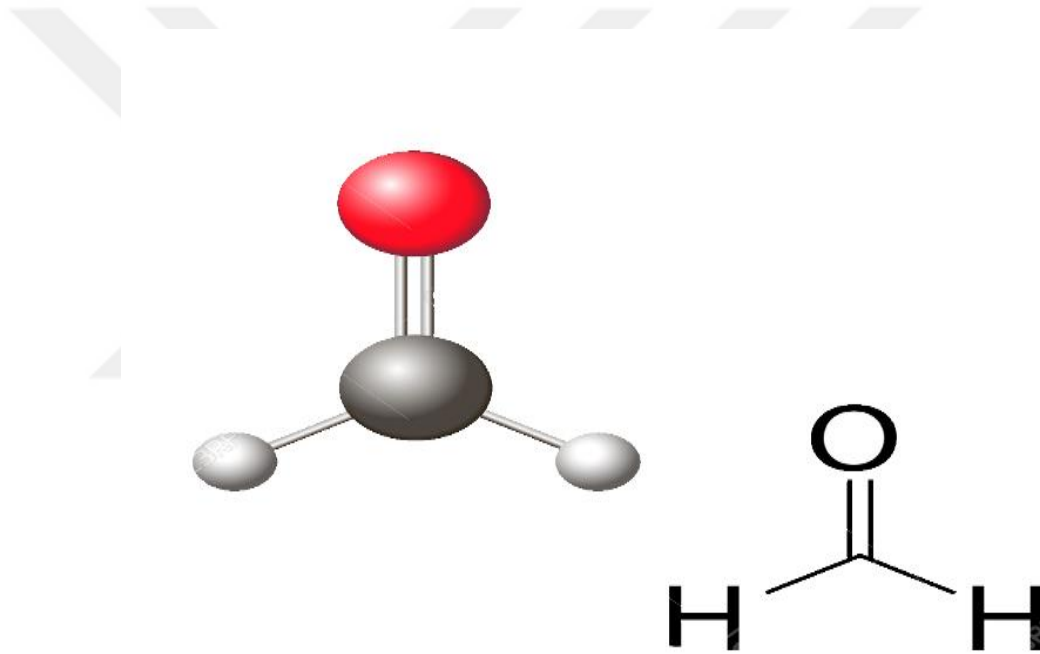
Molekül Formülü: CH₂O veya H₂CO

Formaldehit, hidrokarbonların oksitlenmesi veya tamamlanmamış yanmasıyla oluşan, oldukça reaktif bir aldehit gazıdır. Erime sıcaklığı -92°C, kaynama sıcaklığı ise -19,5°C'dir. Etanol ve kloroform içerisine çözülür. Eter, aseton, benzen ve su ile karıştırılabilir. (Haynes, 2015). %37'lik sıvı formaldehitin pH'ı 2,8 ile 4 arasındadır ve kolayca polimerize olur. Çözüm olarak, geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir: reçinelerin ve tekstil ürünlerinin imalatında, bir dezenfektan olarak ve bir laboratuvar fiksatif veya koruyucu olarak kullanılmaktadır. Formaldehit, atletlerin ayağı, öksürük damlaları, deri dezenfektanları, gargaralar, spermatosit kremleri ve kök kanalları için bir dezenfektan olarak ve daha önce cerrahi öncesi belirli kistleri sterilize eden bir tedavi olarak insanlar için kullanılmaktadır (Bingham ve diğer., 2001).

Saf formaldehit, polimerleşme eğilimi nedeniyle piyasada mevcut değildir. Ağırlıkça ve değişen miktarlarda metanol ile %37-50 arası formaldehit içeren sulu çözeltiler halinde satılmaktadır.

Formaldehit, metanolün oksidasyonu ile sentezlenen ve laboratuvar uygulamaları için antiseptik, dezenfektan, histolojik sabitleyici ve genel amaçlı kimyasal reaktif olarak kullanılan renksiz zehirli bir gazdır. Formaldehit suda kolayca çözünür ve suda %37'lik bir çözelti halinde yaygın olarak dağıtılır; Formalin, sudaki formaldehitin %10'luk bir solüsyonu dezenfektan olarak ve biyolojik örnekleri korumak için kullanılır. Ortamda, formaldehit atmosferde, yangınlardan duman, otomobil egzozu ve sigara dumanı bulunabilir. İnsanlar da dahil olmak üzere çoğu organizmada normal metabolik süreçler sırasında az miktarlar üretilir.

Şekil 1.14'de formaldehit molekülünün yapısal şekli gösterilmektedir (PubChem Compound Database, 2016).



Şekil 1.13 Formaldehit molekül yapısı

1.3.1.3 Üre

Moleküler ağırlığı: 60,056 g/mol

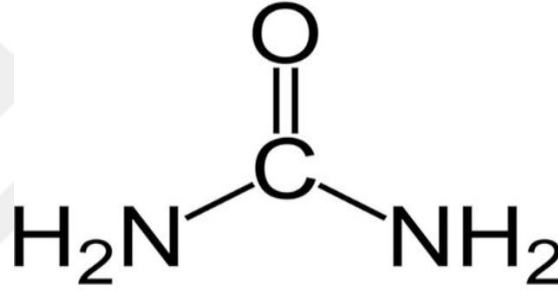
Kimyasal Adı: üre, karbamid, karbonildiamid

Molekül Formülü: NH_2CONH_2 veya $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$

Üre, amino asitlerin deaminasyonu ile üretilen amonyaktan karaciğerde oluşan oldukça çözünür bir organik bileşiktir. Protein katabolizmasının başlıca nihai ürünüdür

ve toplam idrar katılarının yaklaşık yarısını oluşturmaktadır. Üre basitçe üre döngüsü olarak bilinen çevrimsel bir yolda oluşur. Bu döngüde, amonyak ve L-aspartat tarafından bağışlanan amino grupları üre dönüştürülür. Üre esasen atık bir üründür; Fizyolojik bir işlevi yoktur. Kan içinde eritilir (insanlarda 2,5-5,7 mmol / litre konsantrasyonda) ve idrarla atılır. Buna ek olarak, insan terlemesinde az miktarda üre (sodyum klorür ve su ile birlikte) atılır. Üre kaynamaz, erime sıcaklığı 135°C'dir (National Toxicology Program, 1992). %10'luk çözeltisinin pH'ı 7,2'dir. Benzen içerisinde çözülmez, asetik asit içerisinde çözülür (PubChem Compound Database, 2016).

Şekil 1.15'de üre molekülünün yapısal şekli gösterilmektedir (PubChem Compound Database, 2016).



Şekil 1.14 Üre molekül yapısı

1.3.1.1 Melamin-Formaldehit-Üre ile Alakalı Mikrokapsülasyon Çalışmaları

Hong ve Park (1999a), yaptıkları çalışmada, esansiyel migrin yağlı melamin reçine mikrokapsülleri, çekirdek malzemesi olarak migrin yağı, kabuk malzemeleri olarak melamin ve formaldehit, emülgatör olarak sodyum lauril sülfat ve koruyucu kolloid olarak poli (vinil alkol) kullanarak *in situ* polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Film ve lif gibi materyaller üzerinde kokunun dayanıklılığını artırmak amacıyla duvar materyali olarak melamin formaldehit kullanmışlardır. Ayrıca ürettikleri mikrokapsülleri pamuklu kumaşa uygulamış ve özellikle 10 mikrometreden küçük mikrokapsüllerin 15 yıkamaya kadar dayanıklı olduğunu raporlamışlardır. Kapsüllerin boyut dağılımı düşük, yüzey morfolojisi pürüzsüz ve uzun zaman boyunca koku salımı yaptığını raporlamışlardır.

Liu ve diğer. (2011), yaptıkları bir çalışmada, kendiliğinden iyileşen uygulamalar için, iki farklı iyileştirici madde olan, 5-etiliden-2-norbornen (ENB) ve ağırlıkça %10

norbornen ENB içeren çapraz bağlama maddesi (CL), ile bir su içinde yağ emülsiyonunda *in situ* polimerizasyonuyla melamin-üre-formaldehit (MUF) polimer kabuğu ile mikrokapsül üretmişlerdir. MUF mikrokapsüller biraz pürüzlü küresel şekle sahip ortalama boyutları 120 mikrometre ve kabuk kalınlığı 700-900 nm arasında ölçmüşlerdir. Mikrokapsüller 300 dereceye kadar termal dayanım göstermiş ve UF ile üretilen mikrokapsüle göre daha düşük geçirgenlik sergilemiştir. Ayrıca MUF mikrokapsüllerin üretim prosesinin reaksiyon boyunca pH kontrolüne gerek olmadığı için UF mikrokapsül üretim prosesine göre daha kolay olduğunu açıklamışlardır.

Erkan (2008), yaptığı çalışmada, antifungal bir farmasötik ajan olan terbinafin ve ketakonazol, *in situ* polimerizasyon kullanılarak mikrokapsüllenmiştir. Polimerizasyon dört farklı mol oranlarına göre hazırlanmış ve %100 pamuklu kumaşa uygulamıştır. *A. niger*. bakterisine karşı 25, *T. rubrum*. bakterisine karşı ise 15 yıkamaya kadar mikrokapsüllerin kumaşta kaldığını ve antifungal özellik gösterdiğini raporlamıştır. Kabuk malzeme için, melamin ve formaldehit miktarı (5:2, 3:1, 5:1 ve 8:1) olmak üzere dört farklı oranda hazırlanıp kapsül üretilmiş ve yapılan karakterizasyon çalışmalarından sonra en iyi özellikleri 8:1 oranlarında yapılan kabuk materyalinde elde ettiklerini raporlamıştır.

Lee ve diğer. (2014), yaptıkları çalışmada, Citrus unshiu narenciyesinin yağını ilk kez kapsüllemişlerdir. Kabuk materyali olarak melamin formaldehid ve emülgatör olarak stiren kullanmışlardır. Citrus unshiu'nun iltihap önleyici ve anti alerjik olduğuna dair yapılan çalışmaların bulunduğunu vurgulamışlardır. *In situ* polimerizasyon yöntemini kullanarak farklı karıştırma hızlarıyla (5000, 7000, 9000 rpm) kapsülleri üretilip %100 pamuklu örme kumaşa uygulamış ve yıkama dayanımı, kimyasal karakterizasyonu, termal özelliklerini, kapsüllerin morfolojisi ve salım davranışlarını incelemişlerdir. Sonuç olarak mikrokapsüller incelendiğinde 7000 rpm'de daha düzgün bir boyut dağılımı ve daha küçük boyutlarda üretmişlerdir. Mikrokapsüllerde normal oda koşullarında birkaç sızıntı gözlemlenmiş, kumaşa başarılı bir şekilde uygulanmış fakat yıkama dayanımı kabul edilebilir derecede başarılı çıkmadığı için ileri ki çalışmalarda prosesin optimize edilmesi gerektiğini vurgulamışlardır.

Elesini ve diğer. (2016), yaptıkları çalışmada, iki farklı bitki karışımı yağını papyona kapsülleyerek kokulu papyon üretmeyi amaçlamışlardır. Kapsül duvarı olarak melamin formaldehit tercih edilmiş ve in-situ polimerizasyonu kullanmışlardır. Papyon, %100 polyester kumaş ve astarı %73 viskoz, %27 polyester olarak belirlemişlerdir. Kapsülleri taşımak amacıyla %100 pamuklu hafif kumaş dokunmuş ve kapsüller üretildikten sonra ticari olarak bulunan baskı mürekkebiyle %20 w/w oranında karıştırılmış ve istenilen vizkoziteyi ayarlamak için ağırlıkça %8 su katıp karıştırmışlardır. Film-druck baskı tekniğiyle manuel olarak baskı işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak mikrokapsülleri baskı mürekkebiyle beraber kumaşa kapsüllemişlerdir. DSC ve TGA analizleri sonucunda kapsüllerin 25, 40 hatta 135°C derecede salım yapmadığını gözlemlemişler. Böylece kapsüllerin sadece kabuk materyalin fiziksel olarak parçalanmasıyla salım yaptığını açıklamışlardır.

Enginar ve Çayır (2016), yaptıkları çalışmada, *in situ* polimerizasyon yöntemiyle endüstriyel olarak kullanılan 4 farklı kokuyu melamin formaldehit kabuk materyal kullanarak kapsüllemişlerdir. Melamin/formaldehit oranı 1/5 mol/mol oranında akrilamid kopolimer bağlayıcısı ile belirli bir süre ve sıcaklıkta karıştırılarak kapsülleri sentezlemişlerdir. Kapsüllerin karakterizasyonu için fourier dönüşümlü infraded spektroskopisi (FT-IR), etken maddenin morfolojik özellikleri ve stabiliteleri optik mikroskopla, mikrokapsüllerin partikül boyutu ve çeper ölçüsü taramalı elektron mikroskopuyla, ısı özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre ile incelemişlerdir. Geliştirdikleri mikrokapsüllerin verimi %85-89, mikrokapsül kabuk kalınlığı 190-426 nm ve 20°C deki etken madde azalması %45-56 arasında olduğunu raporlamışlardır.

Lee ve diğer. (2002), yaptıkları çalışmada, çekirdek materyal olarak çiçek yağını melamin-formaldehit kabuk içerisine *in situ* polimerizasyon yöntemiyle kapsüllemişlerdir. Farklı melamin/formaldehit mol oranlarıyla hazırladıkları kapsüllerin, kapsülleme verimi ve diğer fiziksel özelliklerini karşılaştırmışlardır. Reaksiyonun pH derecesi 5-6 arasında ve formaldehit/melamin molar oranları 2,3 ile 5,5 arasında seçilmiştir. 12-15 µm boyutlarında mikrokapsülleri başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve koku materyalinin kapsülleme verimi %67-81 arasında ölçmüşlerdir. Hem pH hem de formaldehit/melamin oranının ön polimer melamine-formaldehit dağılımı üzerinde etkisi olduğunu raporlamışlardır. Arap zıncı koruyucu kolloid, sodyum lauril sülfat ve Tween 20 stabilizatör olarak kullanılmıştır. En yüksek

kapsülasyon verimine (81,4%) pH 6 ve formaldehit/melamin molar oranı 5,5 olduğunda ulaşmışlardır. Fakat formaldehit/melamin molar oranı arttıkça kabuk materyalin dayanıklılığının azaldığını belirtmişlerdir.

Qi ve diğer. (2012), yaptıkları çalışmada, faz değişim sıcaklığı -10°C olan n-dodecane maddesini kabuk materyal olarak melamin-formaldehit içerisine kapsüllemişlerdir. Yaptıkları SEM, FTIR ve NMR analizlerine göre elde edilen kapsüllerin pürüzsüz küresel bir şekilde olduğunu ve mikron ve nanometrik boyutlarda olduğunu bulmuşlardır. Kapsüllerin aglomerasyonunun sebebi olarak, karıştırma hızı, emülgatör oranı, reaksiyon sıcaklığı ile kontrol edilen ortalama çap boyutlarına bağlı olduğunu vurgulamışlardır. Ön polimer 5 g melamin 8,6 ml ağırlıkça %37 formaldehit 20 g distile su içerisinde çözölmüştür. Reaksiyon pH'ı sıvı sodyum hidroksit ile 8-9 olarak ayarlanmış ve 60°C 'de süspansiyon tamamen şeffaf renk olana kadar karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan ön polimer n-dodecane nano/mikro emülsiyonuna 900 rpm'de damla damla aktarılmış ve 180 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra sıcaklık 80°C 'ye çıkarılmış ve 120 dakika böylece tutulmuştur. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına soğutulup mikro kapsüller distile su ve alkolle yıkanarak 24 saat boyunca oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Mikrokapsüllerin çapı, karıştırma hızının artmasıyla azaldığını ve boyut dağılımının, karıştırma oranı arttıkça daraldığını vurgulamışlardır. Hazırlama koşulu uygun olmadığında, nanokapsüllerin yığılma fenomeni mikrokapsüllerden daha ciddi olduğunu raporlamışlardır.

Chuanjie ve diğer. (2013), yaptıkları çalışmada emülgatörlerin mikrokapsül morfolojisine etkisini araştırmışlardır. Sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) (%0,1 ağırlıkça), poli-E-MA (%0,4 ağırlıkça) ve arap zımkı (%0,1 ağırlıkça) oranlarında kullanılmıştır. SDBS ile yapılan mikrokapsüller diğer emülgatörlerle parçacık boyutu olarak karşılaştırıldığında SDBS daha küçük boyutlu mikrokapsüller üretildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca SDBS bazen reaksiyon çözeltisinde destabilize olabileceğinden ve bundan dolayı emülsiyonun kırılacağından bahsedilmiştir. Bunun sebebini öğrenmek için optik mikroskop ile mikrokapsülasyon işlemi esnasında izlemişler ve pH'ın bir anda düşürölmesinin emülsiyonun kırılması sonucuna yol açtığını bildirmişlerdir.

Arap zımkı, karboksilik gruplar taşıyan zayıf bir polielektrolit olduğunu ve mikro elektroforetik ölçümler, arap zımkının pH 2,2'nin üzerinde negatif yüklü olduğunu göstermiştir, çünkü karboksil gruplarının ayrışması düşük pH'da (<2,2) bastırılmaktadır. Arap zımkı bir emülgatör olarak kullanıldığında, polisakkarit parçasının büyük boyutu ve hidrofil özelliği yüzünden, sıvı-sıvı ara yüzeyde viskoz adsorbe edilmiş katmanlar oluşturmaktadır. Bir yandan, damlaları çok çeşitli olumsuz şartlar altında birikmeye karşı koruyabilir. Öte yandan, bu viskoz adsorbe edilmiş tabaka, mikro kapsül yüzeyi üzerindeki üre-formaldehit nano parçacıklarının çökelme hızını yavaşlatmakta ve böylece poliüre formaldehit (PUF) duvar kabuğunun pürüzsüz ve kompakt bir yüzeyi ortaya çıkmaktadır. Yukarıdaki sonuçlara dayanarak, arap zımkının pürüzsüz yüzey morfolojisi olan mikrokapsülleri hazırlamak için en uygun emülgatör olduğu sonucuna varmışlardır.

Mikrokapsüllerin özellikleri üzerinde arap zımkı konsantrasyonunun etkisi;

Arap zımkı konsantrasyonunun PUF mikrokapsüllerinin oluşumu üzerindeki etkisini araştırmak için, ağırlıkça arap zımkı konsantrasyonu %0,05-0,1-0,2 olan mikrokapsüller hazırlanmıştır. Arap zımkı konsantrasyonunun artmasıyla kapsüllerin yüzey pürüzlülüğünde azalma gözlenmiştir. Düşük arap zımkı konsantrasyonlarında, yağ-su ara yüzeyinin viskozitesi çok düşük olduğundan, UF nanopartiküllerin kapsül yüzeyindeki çökelme oranı o kadar hızlıdır ki duvarın daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne neden olduğu görülmüştür. Yüksek arap zımkı konsantrasyonunda, yağ-su ara yüzeyin viskozitesi o kadar fazladır ki nanopartiküller ara yüzeyde birikemeyeceği, pürüzsüz ve ince polimer duvarlı mikrokapsüller oluşturulabileceği belirtilmiştir. Ancak, ürünün kurutulmasından sonra kapsüller kuvvetli bir şekilde aglomere olarak çöktüğü belirtilmiştir. Bu sonucun, kapsülleme sırasında bir kapsül duvarının oluşturulduğu, fakat kurutma işleminde duvarın kısmen kırılarak çekirdek malzemenin serbest bırakıldığını belirtmişlerdir. Dolayısıyla, kapsül duvarının pratik uygulamada strese dayanacak kadar kararlı olmadığı sonucuna varmışlardır. Yani mikrokapsüllerin hazırlanmasında optimal bir arap zımkı konsantrasyonu olduğunu belirtmişlerdir.

Arap zımkı düşük pH ve yüksek iyonik kuvvette etkin bir emülgatördür. Bununla birlikte, tipik düşük molekül ağırlıklı emülsiyon yapıcılara kıyasla yüzey etkinliği

seviyesi aslında oldukça düşüktür. Ayrıca, düşük molekül ağırlıklı emülsiyon yapıcıların performans sorunu, elektrostatik etkileşimlerin adsorbe katman yapısına büyük katkıda bulunması ile ilgilidir. Düşük yüzey kaplaması ile birlikte, bu emülsiyonları olumsuz çevre koşullarında istikrarsızlaştırmaya duyarlı hale getirir. Örneğin, SDBS bazlı emülsiyonlar yukarıda belirtildiği gibi düşük pH değerinde destabilizasyona duyarlıdır. Bunun aksine, arap zamkının geniş moleküler büyüklüğü ve baskın hidrofilikliği, damlacıkları, düşük pH ve yüksek iyonik kuvvet gibi çok çeşitli olumsuz koşullar altında topaklaşmaya karşı koruyabilen daha kalın bir stabilize edici katmanın oluşumuna olanak tanır. SDBS-Arap zankı komplekslerinin emülgatör ve stabilizatör olarak geliştirilmesi yoluyla SDBS ve Arap zamkının birleşik avantajlarını istismar etme konusundaki ilgileri bu sebeple işlevsel içerik maddeleridir. Bununla ilgili yapılan denemeler sonucunda, SDBS/Arap zankı <1,3 olduğunda kapsüllerin boyut dağılım oranının azaldığını ve SDBS eklenmeye devam ettikçe kapsüllerin çaplarının küçüldüğü görülmüştür. Bunun aksine SDBS/Arap zankı oranı >2 olduğunda kapsüllerin agregasyonu ve birçok damlacığın düzgün bir kapsül formunda olmadığı görülmüştür.

Palanikkumaran ve diğer. (2009), yaptıkları çalışmada, çekirdek materyal olarak n-oktadekan ve kabuk malzeme olarak melamin formaldehit, koruyucu kolloid olarak polivinil alkol (PVA), sülfirik asit, emülgatör olarak sodyum lauril sülfat (SLS) kullanarak hazırladıkları reçineyi *in situ* polimerizasyonu yöntemiyle sentezlemişlerdir.

Reaksiyon emülsiyonu karışımının hazırlanmasında kullanılan yöntemin ve kapsül hazırlama işlemi sırasında kullanılan mikrokapsüllerin özellikleri üzerine uygulanan iyileştirme koşullarının etkisini araştırmak için sistematik bir çalışma yapılmıştır. Bu şekilde elde edilen mikrokapsüller, çekirdek içeriği, kapsülleme verimliliği, ortalama parçacık boyutu dağılımı, termal ve çözücü stabilitesi açısından karakterize etmişlerdir. Formaldehit ile melaminin molar oranının 8 ve çekirdek ile duvar oranının 2 olduğu değiştirilmiş kapsülleme prosesi kullanılarak, çekirdek materyal oranı %70 ve ısı depolama kapasitesi >160 J/g olan mikrokapsüller elde edilmiştir. Kapsüllerin, 80°C'den daha yüksek sıcaklıklara ve yıkamaya dayanıklı olduğu bulunmuştur.

Alic ve diğer. (2012) yaptıkları çalışmada, melamin-formaldehit kabuk materyali ile mikrokapsülasyon prosesi esnasında pH değişikliklerinin faz değiştiren materyal içeren mikrokapsüllerin termal stabilitesi, morfolojisi, birleşimini hakkında bilgi edinmek amacıyla bu çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Bütül sterat çekirdek materyal olarak kullanılmıştır. Bütün deneyler için başlangıç pH'ını 6 olarak belirlemişler ve mikrokapsülasyon işlemi 70°C'de gerçekleştirilmiştir. Bir saat bu durumda karıştırıldıktan sonra pH değeri sabit düzlemsel değerlerle veya adım adım azaltılarak son pH değerine getirilmiştir (5,5-5-4,5). Mikrokapsüllerin özellikleri kapsülasyon süresince ve sonrasında ölçülmüş ve sonuçlar pH değerindeki düşürülme çeşidinin mikrokapsüllerin morfolojisi ve stabilitesi üzerinde etkisi olduğunu bildirmişlerdir. pH değerinin adım adım azaltılarak gerçekleştirildiği mikrokapsülasyon süresince melamin-formaldehit reçinesi miktarının sabit düzlemsel olarak azaltılarak gerçekleştirilen mikrokapsülasyon prosesine göre daha hızlı arttığını gözlemlemişlerdir. Ancak adım adım pH düşürülerek gerçekleştirilen mikrokapsülasyon prosesinde melamin-formaldehit reçinesinin daha hızlı çökmesi, daha kalın melamin-formaldehit kabuk materyal oluşumunu sağlamamıştır. Kabuk kalınlığı lineer olarak pH değeri 5'e düşürülmesiyle gerçekleştirilen mikrokapsülasyon prosesinde daha hızlı kalınlaşmıştır.

Homojen ve kompakt bir melamin-formaldehit (MF) kabuğunun başarılı bir şekilde oluşturulması için, anyonik emülsiyon yapıcılarının kullanılması gerektiğini belirtmişlerdir. Katyonik emülgatörler durumunda, katyonik emülsiyonlaştırıcı ile melamin-formaldehit reçinesi arasındaki yük geri tepmesi, mikrokapsüllerdeki kabuk oluşumunu olumsuz bir şekilde etkilemiştir. Öte yandan, non-iyonik emülsiyon yapıcılarının verimliliğinin orta düzeyde olduğunu belirtmişlerdir.

Bununla birlikte, düşük pH değerlerinin kullanımı, nispeten yüksek pH değerlerinde pürüzsüz bir MF kabuğu oluşmasına rağmen ahududu benzeri yüzeyli mikro kapsüller veya daha düşük mikro kapsülleme verimliliğine neden olduğunu vurgulamışlardır.

Daha yüksek sıcaklıklarda ve daha düşük pH değerlerinde, kararlı mikrokapsül formasyonu için gerekli sürenin kısaldığını, daha kalın kabuklar elde edildiğini,

melamin-formaldehit reçine çapraz bağlanma derecesinin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

1.3.2 Çekirdek Materyal

Bu çalışmada mikrokapsüllerin üretiminde çekirdek materyal olarak sarı kantaron yağı kullanılmıştır.

Ticari olarak St. John's Wort olarak bilinen *Hypericum Perforatum* L. (Sarı kantaron), dünyanın ılıman bölgelerinin çoğunda yetişen, açılarak büyüyen yapraklı bir bitkidir. Bu türün çeşitli iç ve dış rahatsızlıkları tedavi etmek için bitkisel bir ilaç olarak kullanılması eski Yunanlıların zamanına kadar uzanmaktadır. O zamandan beri, anksiyete, depresyon, kesikler ve yanıklar için popüler bir tedavi olarak kalmıştır. Yakın zamanda yapılan araştırmalar, bu bitkinin kanser, iltihap ile ilgili bozukluklar, bakteriyel ve viral hastalıklar dahil diğer rahatsızlıkların tedavisinde etkinliğini ve bir antioksidan ve nöroprotektif ajan olduğunu önermektedir. Dünya çapında *Hypericum Perforatum* L.'dan yapılan ilaçların yıllık satışları birkaç milyar doları aşmaktadır. *Hypericum Perforatum* L. onlarca biyolojik olarak aktif madde üretmesine rağmen, hiperisin (bir naftodiantron) ve hiperforin (bir lipofilik floroglukinol) en büyük tıbbi aktiviteye sahip olanlarıdır. Bunların dışında yapısında bulunan flavonoidler, quercetin ve kaempferol dahil olmak üzere diğer bileşiklerin de tıbbi etkinliğe sahip olduğu görülmektedir. *Hypericum perforatum* L., hayvan modelleri ve insan klinik deneyleri kullanılarak izole edilmiş doku örnekleri üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmıştır. *Hypericum Perforatum* L.'ün bir antidepresan ajan olarak etkinliği özellikle iyi incelenmiştir ve altta yatan mekanizmalar iyi anlaşılmıştır. *Hypericum Perforatum* L. preparatlarının, önerilen dozlarda tek başlarına alınması durumunda nispeten az yan etkileri vardır. Bununla birlikte, diğer ilaçlarla ilişkili çok sayıda araştırma yapılmıştır (Klemow, 2011).

1.3.2.1 Bitkinin Kökeni

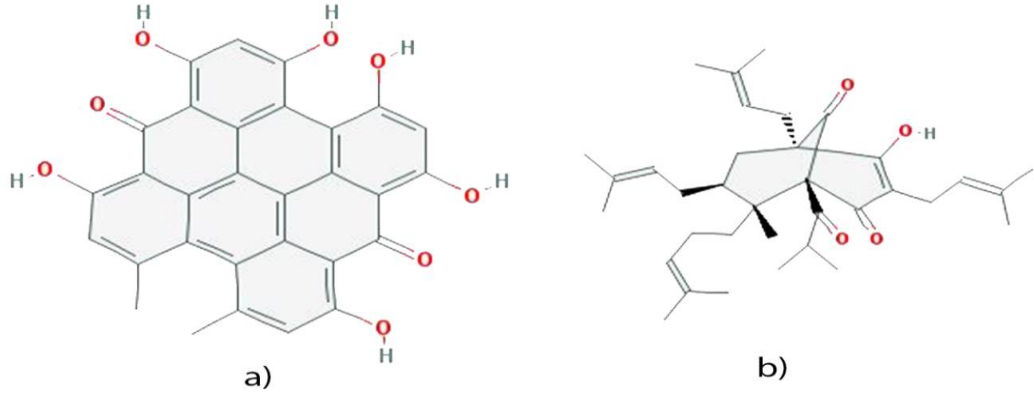
Hypericum Perforatum L., 2000 yılı aşkın bir süredir tıbbi olarak değerli bir bitki olarak kabul edilmiştir. Birinci yüzyılın Yunan hekimleri Galen, Dioscorides, Pliny ve Hippocrates, ülser tedavisi, yara iyileştirici, adet düzensizlikleri, bağırsak solucanları ve yılan ısırıkları tedavisi için *Hypericum Perforatum* L.'i önermişlerdir (Klemov,

2011). Kurutulmuş *Hypericum Perforatum* L. çiçekleri zeytinyağına yerleştirilince, yağ 3 hafta sonra kırmızıya dönüşmüştür. Eski insanlar, bitkinin mistik niteliklere sahip olduğuna, iblislerden korunmak ve kötü ruhları uzaklaştırmak için toplandığına inanmışlardır. Aslında, *Hypericum*'un genel adı, Yunanca da bitki anlamına gelen "hiperikon" kelimesinden gelmektedir. Kelime tam anlamıyla tercüme edildiğinde, bu isim bitkinin kötülüğü önleme kabiliyetine atıfta bulunan "aşırı" (anlamı aşan) ve "eikon" (resim veya hayalet anlamını) kök kelimelerinin birleşmesidir. İlk Hristiyanlar da bitkinin mistik özelliklere sahip olduğuna inanmışlardır. Bir efsaneye göre, bitki genellikle çiçeklenme zamanı olan Aziz John Günü'nde (24 Haziran) hasat edildiğinde en iyi etkiyi gösterdiği anlatılmaktadır (Foster, 2000). Başka bir efsane, bitkinin 29 Ağustos günü yani Aziz John'un kafasının kesildiği günde, kan kırmızı yağını serbest bıraktığını savunmaktadır (Castleman, 2001).

Bitki, orta çağda bitkisel bir ilaç olarak kullanılmaya devam edilmiştir. Paracelsus, Gerard ve Culpeper gibi 16. yüzyıl bitki uzmanları, yaraları tedavi etmek ve ağrıyı hafifletmek için *Hypericum Perforatum* L. preparatlarını önermişlerdir (Foster, 2000). Paracelsus, 1525 yılında depresyon, melankoli ve aşırı uyarılma tedavisi için önermiştir (Clement ve diğer., 2006). *Hypericum Perforatum* L.'ün şifalı bir bitki olarak kullanımı, Avrupa'da devam etmiş ve on sekizinci yüzyıl ile on dokuzuncu yüzyıl arasında diğer kıtalara yayılmıştır. Kaygı, depresyon, uykusuzluk, su tutma ve gastrit tedavisinde genellikle çay olarak tüketilmiştir. Yıllar boyunca bitkisel yağ preparatları hemoroit ve iltihap tedavisinde kullanılmıştır. Diğerleri, özellikle de sinir hasarını içeren yaraları, kesikleri, minör yanıkları ve zedelenmeleri tedavi etmek için *Hypericum Perforatum* L. özleri kullanılmıştır. (Klemow, 2011).

1.3.2.2 Bitkinin Aktif Bileşenleri

Hypericum perforatum L.'un bileşenleri kimyasal olarak incelenmiş ve yedi grupta tıbbi olarak aktif bileşik bulunmuştur (Nahrstedt ve Butterwick, 1997). En yaygın sınıflar naftodiantronlar, floglo-lüsinoller, flavonoidler (fenilpropanlar, flavonol glikozitleri ve biflavonlar) ve uçucu yağlardır. İki ana aktif bileşen belirlenmiştir: hiperisin (bir naftadiantron; Şekil 1.16a) ve hiperforin (bir floroglusin, Şekil 1.16b). Bununla birlikte, ekstrakte edilebilir bileşiklerinin hemen hemen %20'si biyolojik olarak aktif kabul edilmektedir (Klemow 2011).



Şekil 1.15 a) Hiperisin molekül yapısı b) Hiperforin molekül yapısı

1.3.2.2.1 Naftodiantronlar. En çok araştırılan *Hypericum perforatum* L.'dan izole edilen bileşik sınıfı, %0,1 ile %0,3 arasında değişen konsantrasyonlarda standartlaştırılmış olan naftodiantronlardır. En yaygın naftodiantronlar arasında hiperisin, psödohipiperin, izofizperin ve protohyperisin bulunmaktadır (Barnes, Anderson ve Phillipson, 2001). Bunlardan, sarı kantaron yağlarının kırmızı renginden sorumlu olan hiperisin-antrakinon türevi bir pigment en iyi bilinmektedir. Hiperisin çiçekler içinde, özellikle de yapraklar boyunca bulunan siyah noktalarda bulunmaktadır.

Hiperisin, kimyasal yapısı nedeniyle oldukça fotoreaktiftir. Biyokimyasal olarak, hiperisin iki karbonil grubuna bitişik konumlandırılmış dört hidroksil grubuna sahip bir polisiklik kinondur. Molekülün rezonansı ve oksijen atomları arasındaki nispeten kısa mesafe (yaklaşık 2,5 Å) nedeniyle hidroksil-hidrojen, flüoresan ışığının bulunduğu yerde hidroksil-oksijen ve karbonil-oksijen arasında transfer yapabilmektedir. Bu nedenle, flüoresan ışığına maruz kaldığında hidrojen iki oksijen atomu arasında sürekli akış halindedir. Hiperisin ve analoglarının floresan spektrumunu inceleyen çalışmalar, hidrojen atomu geçiş mekanizmasını destekleyen bir "protonlanmış" karbonil grubunun varlığını ortaya koymaktadır. Bu hidrojen transferi çevredeki ortamın asitlenmesine de neden olmaktadır (Klemow, 2011).

1.3.2.3 Sağlık Etkileri

Linde ve diğer. (2005), *Hypericum perforatum* L. özütlerini içeren preparatların plaseboya göre anlamlı derecede üstün olduğunu ve standart antidepresanlar kadar etkili olduğunu bulmuştur. Bu kanıtlara dayanarak yazarlar, hafif ila orta derecede şiddetli depresif bozuklukların kısa dönem tedavisinde *Hypericum perforatum* L. özlerinin plaseboya göre daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Bununla birlikte, *Hypericum perforatum* L.'ün diğer anti depresanlar kadar etkili olup olmadığını belirlemek için yeterli kanıt bulamamışlardır.

Barnes, Anderson ve Phillipson (2001), Sarı kantaronun mono preparatlarını inceleyen yedi ek klinik çalışma rapor etmişlerdir. Genel olarak, sarı kantaron özütleri alan hastalar depresyon skorlarında plasebo alanlara göre daha fazla azalma ve sentetik antidepresanlar kullananlara benzer sonuçlar bildirmiştir.

1.3.2.4 Antibakteriyel Özellikleri

Ana antibakteriyel bileşenin hiperforin olduğu belirlendiğinden beri çalışmalar onun üzerine yoğunlaşmıştır.

Bystrov ve diğer. (1975) yaptıkları çalışmada, hiperforinin belirli mikroorganizmaların büyümesini engellediğini, büyüme inhibisyonu test edilen tüm gram-pozitif bakteriler için gerçekleştirilerek, ancak test edilen gram negatif bakterilerde büyüme önleyici etkiler görülmediğini yayımlamışlardır.

Mishenkova ve diğer. (1975) çalışması, sarı kantaronun flavonoid içeren fraksiyonlarının *influenza* virüsüne karşı aktif olduğunu belirtmiştir.

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

2.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sarı Kantaron Yağı	Mecitefendi, İstanbul, Türkiye
Melamin	Fluka, Seelze, Almanya
Formaldehit	Sigma Aldrich, ABD
Üre	Merck, Darmstadt, Almanya
Etil Selüloz (10 cP)	Sigma Aldrich, Missouri, ABD
Kitosan (Low Molecular Weight)	Sigma Aldrich, Missouri, ABD
α -selüloz	Sigma Aldrich, Missouri, ABD
N-metilen morfolinoksit (NMMO) %50 wt.	Huntsman, Texas, ABD
Propil Gallat	Sigma Aldrich, Missouri, ABD
Tween 20 (HLB değeri: 16,7)	Sigma Aldrich, Missouri, ABD
Asetik asit	Merck, Darmstadt, Almanya
Arap zımkı	Sigma Aldrich, Missouri, ABD
Sodyum dodesil sülfat(SDS, HLB Değeri: 40)	Sigma Aldrich, Missouri, ABD
Sitrik asit	Merck, Darmstadt, Almanya
Polivinil alkol (PVA)	Sigma Aldrich, Missouri, ABD
Sodyum hidroksit	Merck, Darmstadt, Almanya
Hiperisin	Sigma Aldrich, Missouri, ABD

2.1.2 Kullanılan Cihazlar

Manyetik karıştırıcı	IKA-Werke, Staufen, Almanya
Ultrasonik karıştırıcı	ISOLAB, Wertheim, Almanya
Rotary evaporatör - RV10	IKA-Werke, Staufen, Almanya
pH metre	Hanna Instruments, Rhode Island, ABD
Etüv	Nüve, Ankara, Türkiye
Termometre	ISOLAB, Wertheim, Almanya
Hassas Terazi	Ohaus, Nänikon, İsviçre
Santrifüj Cihazı	Orto Alresa, Madrid, İspanya
Optik Mikroskop	Olympus, Massachusetts, ABD
SEM (Taramalı elektron mikroskobu)	Hitachi, Tokyo, Japonya
Şırınga	Hamilton, Nevada, ABD
Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	Perkin Elmer, Massachusetts, ABD
Parçacık Boyut Analizörü	Malvern-Mastersizer 2000, Malvern Ins. Ltd, İngiltere
Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi	Agilent, Kaliforniya, ABD
Mukavemet Cihazı	Instron, Massachusetts, ABD
X-Işını Difraktometresi	Rigaku, Texas, ABD
Parçacık Boyutu Analiz Cihazı	Horiba, Kyoto, Japonya

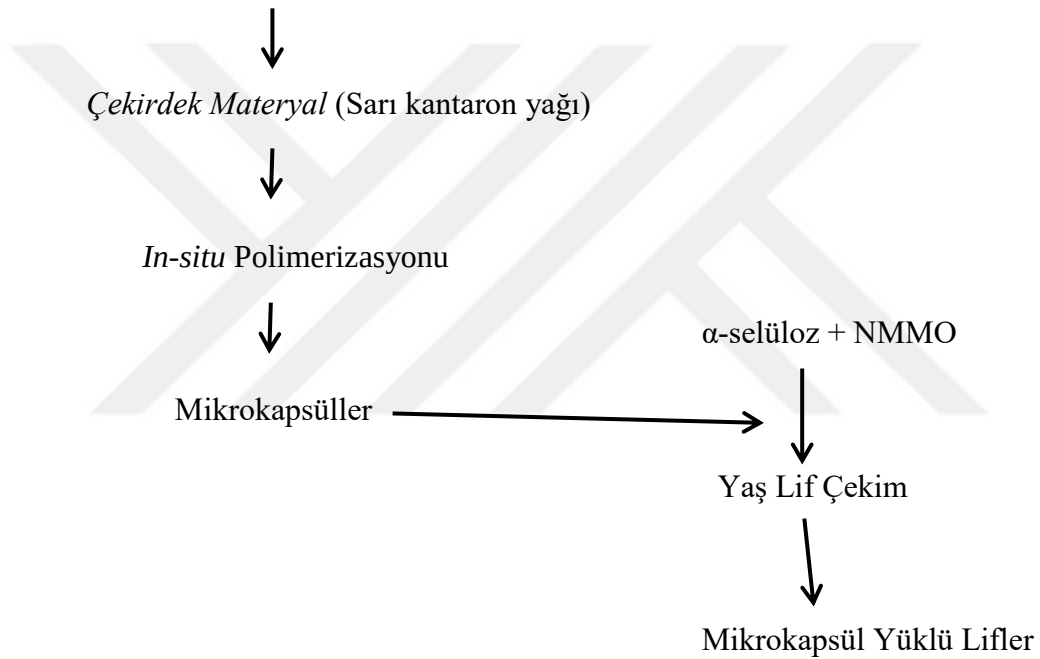
2.2 Metot

Deneilerin uygulanmasında kullanılan yöntemler aşağıda gösterilmektedir.

Kabuk Materyal Seçimi

- Melamin-Üre-Formaldehit,
- Etil Selüloz,
- Arap Zamk,ı,
- Kitosan

Melamin-üre-formaldehit



2.2.1 Kabuk Materyal Seçimi

Üretilecek olan mikrokapsüller lif çekim çözeltisine dahil edileceği için öncelikle düşünülen kabuk materyalin NMMO'ya dayanıklı olup olmadığı araştırılmıştır. Bu amaçla melamin-üre-formaldehit, kitosan, arap zamk,ı ve etil selüloz olmak üzere 4 farklı kabuk materyali seçilmiştir. Seçilen kabul materyaller 60°C'de 30 dakika boyunca %50'lik NMMO içerisine katılarak manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

2.2.2 Melamin-Formaldehit-Üre Mikrokapsüllerinin Hazırlanması

Kabuk materyal seçimi sonucunda melamin-üre-formaldehit polimeri seçilmiştir. Mikrokapsüllerin oluşturulması *in situ* polimerizasyon yöntemi tercih edilmiştir.

Melamin, formaldehit, üre monomerleri kabuk materyal olarak ve sarı kantaron yağı çekirdek materyal olarak kullanılarak mikrokapsüller oluşturulmuştur. Bazı varyasyonlarda koruyucu kolloid olarak arap zatkı veya polivinil alkol (PVA) kullanılmıştır. Yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) (hidrofilik-lipofilik balans değeri (HLB); 40) veya Tween 20 (hidrofilik-lipofilik balans değeri; 16,7) kullanılmıştır. Bu amaçla 7 farklı deney planı oluşturulmuştur. Aşağıda bulunan Tablo 2.1’de deney planına göre kullanılan kimyasal madde miktarları gösterilmektedir:

Tablo 2.1 Mikrokapsül oluşturulmasında kullanılan deney planı

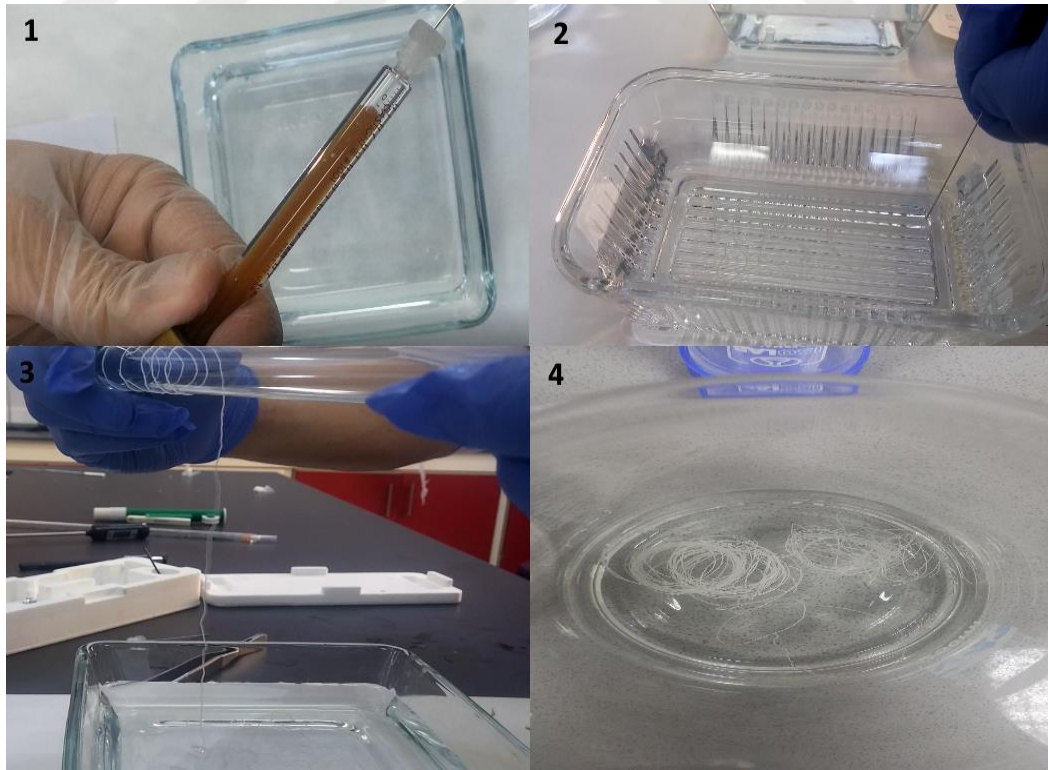
Deney No	Sürekli Faz			Organik Faz				
	Kabuk Madde (Molar)			Çekirdek Materyal	Koruyucu Kolloid (w/w)		Yüzey Aktif Madde (w/w)	
	Melamin	Formaldehit	Üre	Sarı Kantaron (ml)	PVA (%)	Arap Zatkı (%)	SDS (%)	Tween 20 (%)
KD1	2	3	2	10				2
KD2	1	3	1	10				2
KD3	3	1	1	10				2
KD4	3	8	1	10				2
KD5	3	8	1	10		1		2
KD6	3	8	1	10	0,5			2
KD7	1	5	1	10		0,5	0,5	

Deney planına göre her bir mikrokapsül oluşturma işleminde 100 ml distile su içerisine öncelikle formaldehit eklenerek 0,5 M NaOH ile pH değeri 8,5’e getirilmiştir. Ardından melamin ve üre monomerleri eklenerek 60°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda 20 dakika boyunca karıştırılarak ön kondensat hazırlanmıştır. Melamin-formaldehit-üre ön polimeri oluştuğunda bu karışım şeffaf renkte olmalıdır. Eş zamanlı olarak sarı kantaron yağının suda yağ emülsiyonu farklı varyasyonlarda kullanılan yardımcı maddeler ile hazırlanmıştır. Organik faz içerisinde bulunan maddeler mekanik karıştırıcıda 2000 rpm’de 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra melamin-formaldehit-üre ön kondensatı suda yağ emülsiyonu içerisine enjektör

ile yavaşça dozajlanarak ilave edilmiştir. Daha sonra karışımın sıcaklığı 65°C'ye yükseltip, damla damla asetik asit ilave edilerek pH değeri 5'e getirilmiştir. Bu karışım mekanik karıştırıcıda 8000 rpm'de 150 dakika boyunca karıştırılmıştır. Ardından karıştırıcının hızı 500 rpm'e düşürülerek oda sıcaklığında 30 dakika daha karıştırılmıştır. Toplam da 3 saat karıştırıldıktan sonra emülsiyon, filtre kağıdında süzümüştür. Filtre kağıdından süzülen karışım santrifüj tüplerine doldurularak 6000 rpm'de 30 dakika santrifüj işlemi görüp tekrar filtre kağıdından süzümüştür. Elde edilen mikrokapsül çamuru önce saf suyla ardından formaldehitin etkinliğini sonlandırmak için bir defa da metanol ile yıkanmıştır. Yıkanan mikrokapsüller oda sıcaklığında kurutulmuştur.

2.2.3 Mikrokapsüllerin Lif Çekiminde Katkılanması

Elde edilen mikrokapsüllerin laboratuvar ortamında yaş lif çekim tekniğine göre hazırlanan düzenekten eğirme olanakları araştırılmıştır. Lif çekimi denemeleriyle alakalı detaylı bilgiler aşağıda anlatılmaktadır. Lif çekim düzeneği Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Lif çekim işlemi aşamaları (Kişisel arşiv, 2017)

2.2.4 Lif Eğirme İşlemi Denemeleri

Lif Çekim Deneme 1: 5 g α -selüloz, 0,25 g KD1, 50 ml %50'lik NMMO manyetik karıştırıcıda 30 dakika boyunca 100°C de karıştırılmıştır. Daha sonra plastik şırıngaya çekilip oda sıcaklığında saf suya çekilmiştir.

Lif Çekim Deneme 2: 5 g α -selüloz, 0,25 g KD1, 50 ml %50'lik NMMO Rotary Evaporatör de 100°C'de 200 rpm'de 90 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra plastik şırıngaya çekilip oda sıcaklığında saf suya aktarıldı ve ardından saat camına alınarak kurutulmuştur.

Lif Çekim Deneme 3: 5 g α -selüloz, 0,25 g KD1, 50+50 ml %50'lik NMMO, 6 ml distile su, 0.08 g propil gallat (PG) armut balona katılmıştır. İlk 90 dakika Rotary Evaporatör de 180 rpm'de 100°C'de rotary evaporatör cihazının basınç motoru kullanılmadan karıştırılmıştır. Daha sonra 45 dakika boyunca ikinci 50 ml'lik NMMO eklenerek karıştırılmıştır. Daha sonra plastik şırıngayla oda sıcaklığında saf suya lif çekimi yapıldı ve ardından oda sıcaklığında kurutulmak üzere saat camına alınmıştır.

Lif Çekim Deneme 4: 5 g α -selüloz, 0,25 g KD1, 50 ml %50'lik NMMO, 6 ml distile su, 0,1 g propil gallat (PG) armut balona katılarak rotary evaporatör de 100°C 180 rpm'de 30 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra 50 ml NMMO daha eklenerek 15 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra 15 ml NMMO daha eklenip 3 dakika karıştırılıp plastik şırıngayla oda sıcaklığında ki suya lif çekimi yapılmıştır. Fazla NMMO'yu uzaklaştırmak için koagülasyon banyosunda 3 kez saf su boşaltılarak tekrar eklenmiştir. Ardından eğrilen lifler saat camına alınarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Lif Çekim Deneme 5: 1,42 g α -selüloz, 10 g (%100'lük NMMO), 17,2 g distile su, 0.035 g propil gallat armut balona katılarak rotary evaporatör de 100°C'de 180 rpm'de 35 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra şırıngaya çekilip oda sıcaklığında distile su içeren koagülasyon banyosuna aktarılmıştır. Ardından eğrilen lifler saat camına alınarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Lif Çekim Deneme 6: 5 g α -selüloz, 100 ml %50'lik NMMO, 6 ml distile su, 0,08 g propil gallat rotary evaporatör de 80°C 180 rpm'de 20, 30, 40, 45 dakikalık sürelerde makine durdurulup lif çekimi denemeleri gerçekleştirilmiştir. 20 ve 30. dakika da

yapılan denemelerde lif formunda şırıngadan çekilememiştir. 40 ve 45. dakika da eğrilen lifler 3'er kez koagülasyon banyosunda yıkandıktan sonra saat camına alınarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. En iyi sonuç 40 dakikalık işlem süresinden sonra ki lif çekiminde çıkmıştır.

Lif Çekim Deneme 7: 2,5 g α -selüloz, 0,3 g KD3, 50 ml %50'lik NMMO, 5 ml distile su, 0,05 g propil gallat rotary evaporatör de 80°C 180 rpm'de 40 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra cam şırıngadan lif çekildi daha sonra 3 kez koagülasyon banyosundan geçirilip saat camına alınarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Lif Çekim Deneme 8: 2,5 g α -selüloz, 0,3 g KD3, 50 ml %50'lik NMMO, 5 ml distile su, 0,05 g propil gallat armut balona katılarak rotary evaporatör de 80°C 180 rpm'de 40 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra cam şırıngadan lif çekilmiştir. Daha sonra 3 kez koagülasyon banyosundan geçirilip lifler saat camına alınarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Lif Çekim Deneme 9: 10 g α -selüloz, 0,6 g KD4, 100 ml NMMO, 10 ml distile su, 0,13 g propil gallat behere katılarak manyetik karıştırıcıda 30 dakika oda sıcaklığında, 30 dakika 50°C'de karıştırılmıştır. Daha sonra mekanik karıştırıcıda 30 dakika 60°C'de, 30 dakika 70°C'de, 30 dakika 80°C'de 18000 rpm'de karıştırılmıştır. 1 gün oda sıcaklığında bekletilip 50 ml %50'lik NMMO daha katıldı ve mekanik karıştırıcıda 30 dakika 60°C'de, 30 dakika 70°C'de, 30 dakika 80°C'de ve son olarak 30 dakika 90°C'de 10.000 rpm'de karıştırılmıştır. Cam şırıngadan oda sıcaklığında bulunan saf su içeren koagülasyon banyosuna lifler çekildi. Son olarak 3 kez koagülasyon banyosunu doldur boşalt yaparak yıkanan lifler saat camına alınarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Lif Çekim Deneme 10: Öncelikle 5 g α -selüloz etüv de 100°C'de 4 saat kurutulmuştur. Ardından 0,3 KD3, 100 ml NMMO, 0,08 g propil gallat ve 5 g α -selüloz behere katılarak bıçaklı karıştırıcı ile 700 rpm'de 60 dakika oda sıcaklığında, 4 saat 50°C'de, 15 dakika 60°C'de, 15 dakika 70°C'de, 15 dakika 80°C'de ve 30 dakika 90°C'de karıştırılmıştır. Daha sonra 30 dakika 100 KHz'de ultrasonik banyoda bekletildi ve cam şırıngaya alınarak saf su içeren koagülasyon banyosuna lifler eğrilmiştir. Son olarak 3 kez koagülasyon banyosunu doldur boşalt yaparak yıkanan lifler saat camına alınarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Lif Çekim Deneme 11: 5 g α -selüloz, 0,3 KD1, 100 ml %50'lik NMMO, 0,08 g propil gallat behere katılarak bıçaklı karıştırıcı ile 1 saat oda sıcaklığında, 3 saat 50°C'de, 15 dakika 60°C'de, 15 dakika 70°C'de, 15 dakika 80°C'de 700 rpm'de karıştırılmıştır. Ardından 1 saat 80°C sıcaklık ve 100 KHz'de ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Daha sonra lif çekimi için cam şırıngaya alınan karışım için 3 farklı koagülasyon banyosu hazırlandı. Bunlar; her biri 30°C'de olmak üzere %1 NMMO içeren, %3 NMMO içeren ve sadece saf su içeren banyolardır. Cam şırıngadan koagülasyon banyosuna çekilen lifler ikişer kez oda sıcaklığında ki saf suyla koagülasyon banyosundan doldur boşalt yapılarak yıkandı ve saat camına alınarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Lif Çekim Deneme 12: 6 g α -selüloz, 0,3 g KD2, 100 ml %50'lik NMMO, 0,1g propil gallat behere katılarak oda sıcaklığında başlayıp 80°C'ye ulaşana kadar bıçaklı karıştırıcıda 700 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra 80°C'de 1 saat daha karıştırılarak cam şırıngaya alınan karışım 30°C sıcaklıktaki saf su, %1 NMMO, %3 NMMO içeren üç farklı koagülasyon banyolarına lif çekimi gerçekleştirilmiştir. İkişer kez yıkanan lifler saat camına alınarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Lif Çekim Deneme 13: 6 g α -selüloz, 0,6 g KD5, 100 ml %50'lik NMMO, 0,1 g propil gallat behere katılarak oda sıcaklığında başlayıp 80°C'ye ulaşana kadar bıçaklı karıştırıcıda 700 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra 80°C'de 1 saat daha karıştırılarak cam şırıngaya alınan karışım 30°C'de ki saf su, %1 NMMO, %3 NMMO içeren koagülasyon banyolarına lif çekimi gerçekleştirilmiştir. İkişer kez yıkanan lifler saat camına alınarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Lif Çekim Deneme 14: 5 g α -selüloz, 100 ml %50'lik NMMO, 1,5 g propil gallat behere katılarak 1 saat oda sıcaklığında bıçaklı karıştırıcı ile 2 saat 50°C'de 700 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra 1 saat 200 rpm ve 70°C'de rotary evaporatörde karıştırılmıştır. Ardından 1 saat 80°C'de 100 KHz'de ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Daha sonra lif çekimi için cam şırıngaya alınan karışımın 30°C'de ki saf su ve %1 NMMO içeren koagülasyon banyolarına lif çekimi gerçekleştirilmiştir. İkişer kez yıkanan lifler saat camına alınarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Lif Çekim Deneme 15: 5 g α -selüloz, 0,5 g KD7, 100 ml %50'lik NMMO, 0,5 g propil gallat behere katılarak 8 saat oda sıcaklığında bıçaklı karıştırıcıda 700 rpm'de

karıştırılmıştır. Daha sonra hava almayan bir cam kaba alınarak 7 gün boyunca bekletildi. Ardından tekrar bıçaklı karıştırıcıda 1 saat 50°C'de, 1 saat 60°C'de 700 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra 1 saat rotary evaporatörde 180 rpm ve 75°C'de karıştırılmıştır. Bu karışım 1 saat boyunca 80°C'de 100 KHz'de ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Ultrasonik banyo işleminden sonra lif çekimi için cam şırıngaya alınan karışımın 30°C'de ki saf su ve %1 NMMO içeren koagülasyon banyolarına lif çekimi gerçekleştirilerek hemen ardından devamlı bir şekilde eğrilen lifler cam deney tüplerine sarılarak saf su ile yıkanmıştır. Son olarak deney tüpüne sarılı lifler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Lif Çekim Deneme 16: 5 g α -selüloz, 0,7 g KD7, 100 ml % 50'lik NMMO, 0,5 g propil gallat behere katılarak 8 saat oda sıcaklığında bıçaklı karıştırıcıda 700 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra hava almayan bir cam kaba alınarak 7 gün boyunca bekletilmiştir. Ardından tekrar bıçaklı karıştırıcıda 1 saat 50°C'de, 1 saat 60°C'de 700 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra 1 saat rotary evaporatörde 180 rpm ve 75°C'de karıştırılmıştır. Bu karışım 1 saat boyunca 80°C'de 100 KHz'de ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Ultrasonik banyo işleminden sonra lif çekimi için cam şırıngaya alınan karışımın 30°C'de ki saf su ve %1 NMMO içeren koagülasyon banyolarına lif çekimi gerçekleştirilerek hemen ardından devamlı bir şekilde eğrilen lifler cam deney tüplerine sarılarak saf su ile yıkanmıştır. Son olarak deney tüpüne sarılı lifler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Lif Çekim Deneme 17: 5 g α -selüloz, 0,3 g KD7, 100 ml %50'lik NMMO, 0,5 g propil gallat behere katılarak 8 saat oda sıcaklığında bıçaklı karıştırıcıda 700 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra hava almayan bir cam kaba alınarak 7 gün boyunca bekletildi. Ardından tekrar bıçaklı karıştırıcıda 1 saat 50°C'de, 1 saat 60°C'de 700 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra 1 saat rotary evaporatörde 180 rpm ve 75°C'de karıştırılmıştır. Bu karışım 1 saat boyunca 80°C'de 100 KHz'de ultrasonik banyoda bekletildi. Ultrasonik banyo işleminden sonra lif çekimi için cam şırıngaya alınan karışımın 30°C'de ki saf su ve %1 NMMO içeren koagülasyon banyolarına lif çekimi gerçekleştirilerek hemen ardından devamlı bir şekilde eğrilen lifler cam deney tüplerine sarılarak saf su ile yıkanmıştır. Son olarak deney tüpüne sarılı lifler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

2.2.5 Üretilen Lif ve Mikrokapsüllerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler

2.2.5.1 Optik Mikroskop ile İnceleme

Seçilen parametreler ve belirlenen deney tasarımı doğrultusunda deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sırasında geliştirilen mikrokapsül ve liflerden örnekler alınmış ve alınan örnekler optik mikroskop ile incelenmiştir. DEÜ Tekstil Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan optik mikroskop (Olympus CX21) ile alınan örnekler incelenmiştir. Bu örnekler ışık alttan yansıtılmış ve örneklerden görüntüler alınarak mikrokapsül ve liflerin morfolojisi ve boyutları incelenmiştir.

2.2.5.2 Partikül Boyutu Analizi

Hazırlanan mikrokapsüllerin boyutlarının ve boyut dağılımının belirlenmesi amacıyla partikül boyutu analizi yapılmıştır. Parçacık boyutu dağılımı, o parçacık grubundan yayılan kırılmış/dağınık ışığın ışık yoğunluğu dağılım modelinden hesaplama prensibine dayanan Horiba Lazer Taramalı Parçacık Boyut Dağılım Cihazı LA-950 ile ölçülmüştür.

2.2.5.3 Termal Analiz, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Lyocell lif eğirme tekniğine benzer olarak yaş lif çekim yöntemiyle mikrokapsül katkılanmış liflerin ve kapsüllerin termal özelliklerinin belirlenmesi için DSC analizi yapılmıştır. Bu analiz için Dokuz Eylül Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan Perkin Elmer Pyris Diamond model cihaz kullanılmıştır. Yaklaşık 10 mg ağırlıkta örnekler, 10^{-4} hassasiyette alüminyum örnek kabı içerisinde oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Boş alüminyum örnek kabı referans kullanılarak, 20 ml/dakika azot atmosferi ortamında, $10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında ve $30-400^{\circ}\text{C}$ aralığında gerçekleştirilmiştir.

2.2.5.4 Antibakteriyel Etkinlik Analizi

Mikrokapsüllerin antimikrobiyal aktivitesini test etmek için KD5, KD6 ve KD7 deney planına göre elde edilen mikrokapsüller kullanılmıştır. Sarı kantaron yağı hapsedilmiş mikrokapsüllerin antimikrobiyal aktivitesi agar well yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir (Stanley ve Walton, 1968-mic.). 10^6 cfu/ml bakteri ve 10^5 cfu/ml maya içeren 100 μl süspansiyonlar Müller-Hinton agar ve Sabora agar içeren steril petri kaplarına koyulmuştur. 6 mm çapa sahip çukurlar açılmış ve bu çukurlara

mikrokapsüller konulmuştur. Petri kapları 4 °C’de 2 saat süresince ve daha sonra 35 °C’de bakteriler için 24 saat inkübatörde saklanmıştır. Sonuç olarak inkübasyon zonları ölçülmüştür. Bütün testler üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.5.5 Liflerin Nem Değerlerinin İncelenmesi

Üretilen her bir lifin nem değerlerini ölçüp standart lyocell ile karşılaştırmak amacıyla her bir lif çeşidinden 0,25-0,5 g 10 adet numune alınarak standart atmosfer koşulları altında ($20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve $\%65 \pm 2$ bağıl nem) 24 saat boyunca kondisyonlandıktan sonra tartılmıştır, **A**. Daha sonra lifler etüv de 105°C derecede 90 dakika kurutulup bir kez daha tartılmıştır, **B**. Ölçümler aşağıdaki formüle göre yapılmıştır.

$$\% \text{ nem} = \frac{A-B}{B} \times 100 \quad (2.1)$$

2.2.5.6 Liflerin Su Tutma Değerlerinin İncelenmesi

Farklı oranlarda mikrokapsül katkılanmış liflerin hem birbiri ile arasındaki farkın incelenmesi hem de standart lyocell lifleri ile karşılaştırılması için, Orto Alresa markanın Digicen 20 model santrifüj cihazıyla tekstil liflerinin standart test yöntemi ASTM D2402-07 (2018) standardına göre su tutma değerleri belirlenmiştir. Bu standarda göre üretilen liflerin her birinin farklı noktalarından kesilerek alınmış 5 adet 0,1 gr lif, bir test numunesini oluşturmaktadır. Hazırlanan test numunelerin tartımı $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve $\%65 \pm 2$ bağıl nem değerlerinde bulunan odada 10^{-4} hassasiyetinde 15 ml’lik PP santrifüj tüpü içerisinde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle santrifüj tüpleri tartılarak daraları kaydedilmiştir, **T**. Sonra lifler 5 dakika boyunca distile su içerisinde bekletilip santrifüj tüpüne yerleştirilerek santrifüj cihazında 9800 m/s^2 hızında 5 dakika boyunca santrifüj işlemi gerçekleştirilmiştir. Santrifüj işleminin ardından tüp içerisindeki lifler hassas terazide tartılarak kaydedilmiştir, **M**. Ardından santrifüj tüplerinin kapağı açık bir şekilde 105°C ’de etüvde 90 dakika boyunca kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından santrifüj tüplerinin kapağı kapatılarak liflerle beraber tartılıp kaydedilmiştir, **D**.

Liflerin nem tutma oranları aşağıda bulunan formüle göre hesaplanmıştır.

$$R = 100 \times (M - D) \div (D - T) \quad (2.2)$$

R = Su tutma değeri, (%),

M = Santrifüj işleminin ardından darasıyla beraber liflerin ağırlığı, gram,

D = Kurutma işleminin ardından darasıyla beraber liflerin ağırlığı, gram,

T = Santrifüj tüplerinin ağırlığı, gram.

Her bir liften ikişer test numunesi hazırlanarak santrifüj yöntemine göre su tutma değerleri ölçülmüştür.

2.2.5.7 Liflerin Mukavemet Tayini

Geliştirilen liflerin mukavemet ölçümleri tekstil liflerinin tek lif mukavemet ölçüm standardı ASTM D3822/D3822M-14 (2014) standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu metoda göre her bir liften 20 adet analiz gerçekleştirilmiştir. Analiz yapılmadan önce lifler 24 saat boyunca standart atmosfer koşullarında (tartımı $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve $\%65 \pm 2$ bağıl nem) kondisyonlanmıştır. Mukavemet tayini Instron 4411 marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Standartta göre cihazın çeneler arası uzaklığı 25 mm ve hızı 5 mm/dakika olacak şekilde ayarlanarak ölçümler yapılmıştır.

2.2.5.8 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi

Üretilen mikrokapsüller ve mikrokapsül katkılı liflerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi, partiküllerin büyüklüğünün belirlenmesi ve lif yapısındaki dağılımının incelenebilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleme çalışması yapılmıştır. SEM cihazında görüntüleme yapabilmek amacıyla örnekler iletkenlik kazandırmak için altın ile kaplanmıştır. SEM analizi Hitachi TM1000 marka taramalı elektron mikroskobunda gerçekleştirilmiştir.

2.2.5.9 X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizi

Üretilen mikrokapsül katkılı liflerin kristalin ve amorf yapısının belirlenmesinde ve partiküllerin katkılanma derecelerinin tayin edilmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Analiz Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazında gerçekleştirilmiştir. Cu-K ışın kaynağına ve grafit monokromatöre sahip olan cihazda gerçekleştirilen analizlerde ısıtma hızı $4^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$, ölçüm aralığı $3-90^{\circ}$ olarak ayarlanmıştır.

Geliştirilen liflerin kristalinite değerleri Segal metodu olarak bilinen Segal ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilen yöntemle göre hesaplanmıştır (Segal ve diğer., 1959). Bu yaklaşımda selülozun kristalinite değeri, kristalin pik yoğunluğu ile toplam yoğunluğun arasında ki selüloz olmadan ölçülen arka plan sinyalinin (kristalin olmayan) çıkarılmasından sonra ortaya çıkan yükseklik oranına göre aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır.

$$CI = 100 \times \frac{I_{200} - I_{non-cr}}{I_{200}} \quad (2.3)$$

CI = Kristalinite değeri (%),

I_{200} = Örnekteki düzleme karşılık gelen pikin maksimum yoğunluğunu, Miller indisleri 200 ile 20-24 derecelik 20 açıda verir.

I_{non-cr} = Zirveler arasındaki vadide yaklaşık 15-18 derece 20 bir açı ile alınan kristal olmayan malzemenin kırınım yoğunluğunu temsil eder.

2.2.5.10 Mikrokapsül İhtiva Eden Liflerin Hiperisin İçeriğinin Belirlenmesi

Mikrokapsüllerin içerdiği yağ miktarını tespit etmek için yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) cihazı (1200 Agilent Series) kullanılmıştır. Analiz Brolis ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmaya benzer şekilde minör modifikasyonlar eklenerek yapılmıştır (Brolis ve diğer., 1998). Öncelikle mikrokapsüllerin 0,75 gramı 10 ml 2-propanol içine koyulmuş ve santrifüj (Hettich) ile kapsüller kırılarak içinde hapsolan yağın açığa çıkması sağlanmıştır. Bunun için santrifüjün hızı 10000 rpm, süresi ise 15 dakika olarak ayarlanmıştır. Elde edilen örnekler HPLC cihazı ile analiz edilmeden önce 0,45 µm delik çapına sahip membran ile filtre edilmiştir. HPLC cihazında çalışma şartları aşağıda anlatılmaktadır.

Kromatografik deneyler; G1329A ALS autosampler ve G1315D diyode-array dedektör içeren Agilent 1200 seri (Agilent Technologies, Hewlett-Packard, Germany) cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Kromatogramlar 2 nm'lik bir çözünürlükle 191 nm'den 799 nm'ye kadar örneğin taranmasıyla elde edilmektedir. Kromatografik doruklar; 255, 268, 276, 350, 491, 510, 580 ve 620 nm'de görüntülenmiştir. Analizde G1322A gaz giderici, G1311A pompa, G1329A oto örnekleyici, G1316A termostatlı kolon kompartmanı ve G1315D DAD dedektör kullanılmıştır.

HPLC analizi için numune miktarları;

Hypericin standardı: 0,39 mg

Hyperforin standardı: tartım alınamamıştır.

KD7: 19,05 mg

LD16-1: 13,42 mg

Sarı kantron yağı (Mecitefendi): 400 µl

Akış hızı: 0,5 ml/dak

Mobil Faz A: Metanol

Mobil Faz B: Asetonitril

Örneklerin tartımı alındıktan sonra H₂O: MeOH: %37 HCl (2:1:1, v/v/v) çözeltisi ile hidroliz edilmiştir. Hidrolizlenen örnekler, azot gazı altında kuruluğa (yaklaşık 65°C) kadar uçurulduktan sonra MeOH:H₂O (2:1, v/v) çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra 4000 rpm devir hızında yaklaşık 10 dakika örnekler santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra üstteki berrak kısım alınarak tüm örnekler analiz için hazır hale getirilmiştir. HPLC gradiyent elüsyon parametreleri Tablo 2.2’de gösterilmektedir.

Tablo 2.2 HPLC gradiyent elüsyon parametreleri (Isaachi ve diğer., 2007)

Zaman (dak.)	Akış oranı (ml/dak.)	Mobil Faz A	Mobil Faz B
		H ₂ O:MeOH- 0,1% TFA (v/v)	CH ₃ CN-0,1% TFA (v/v)
0.0	0,5	95	5
1.0	0,5	95	5
20	0,5	70	30
25	0,5	40	60
28	0,5	40	60
33	0,5	5	95
35	0,5	5	95
40	0,5	95	5
45	0,5	95	5

BÖLÜM ÜÇ

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1 Kabuk Materyal Seçimi

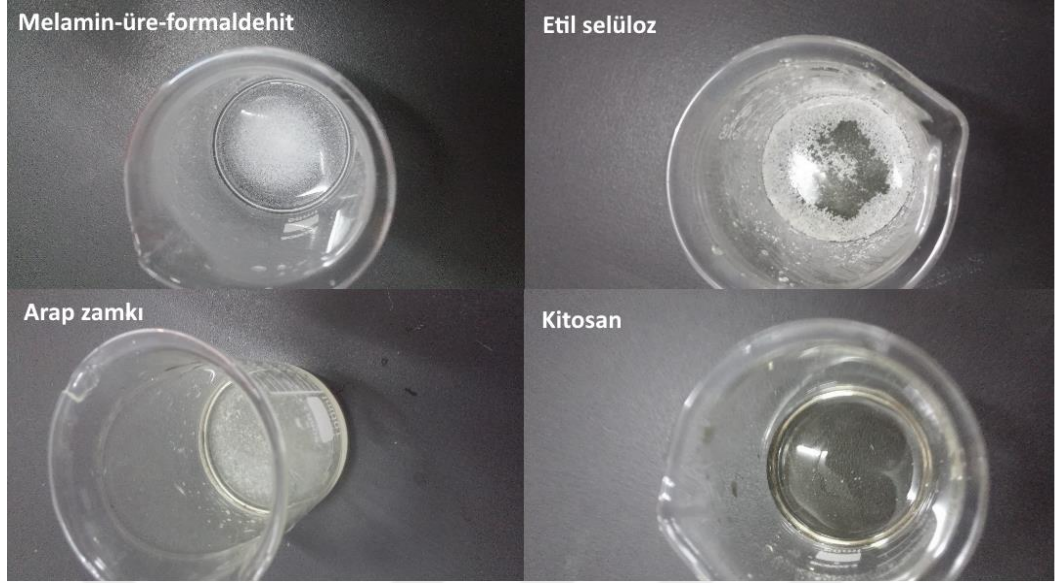
1- Melamin-formaldehit polimeri oluşturmak için öncelikle 10 ml saf su içerisine 10 ml formaldehit katılıp, 0,5 M NaOH ile pH 8'e ayarlanmıştır. Ardından 0,1 g melamin ilave edilip sıcaklık 60°C'ye çıkarılmıştır. Daha sonra 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak polimerizasyon işlemi için karışımın pH değeri asetik asit ile 5,5'e düşürülmüştür. Melamin ve formaldehit monomerlerinin polimerizasyon adımıdan sonra karışıma 50 ml %50'lik n-metilen morfolin n-oksit (NMMO) katılarak 30 dakika boyunca 60°C'de manyetik karıştırıcı da karıştırılmıştır.

2- 0,1 g Etil Selüloz ve 50 ml %50'lik NMMO ile 30 dakika 60°C'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

3- 0,1 gr Arap Zambkı ve 50 ml %50'lik NMMO ile 30 dakika 60°C'de manyetik karıştırıcı da karıştırılmıştır.

4- 0,1 gr Kitosan ve 50 ml %50'lik NMMO ile 30 dakika 60°C'de manyetik karıştırıcı da karıştırılmıştır.

Şekil 3.1'de kabuk materyallerin NMMO'ya dayanıklılığını ölçmek için yapılan deneme sonuçları görülmektedir.



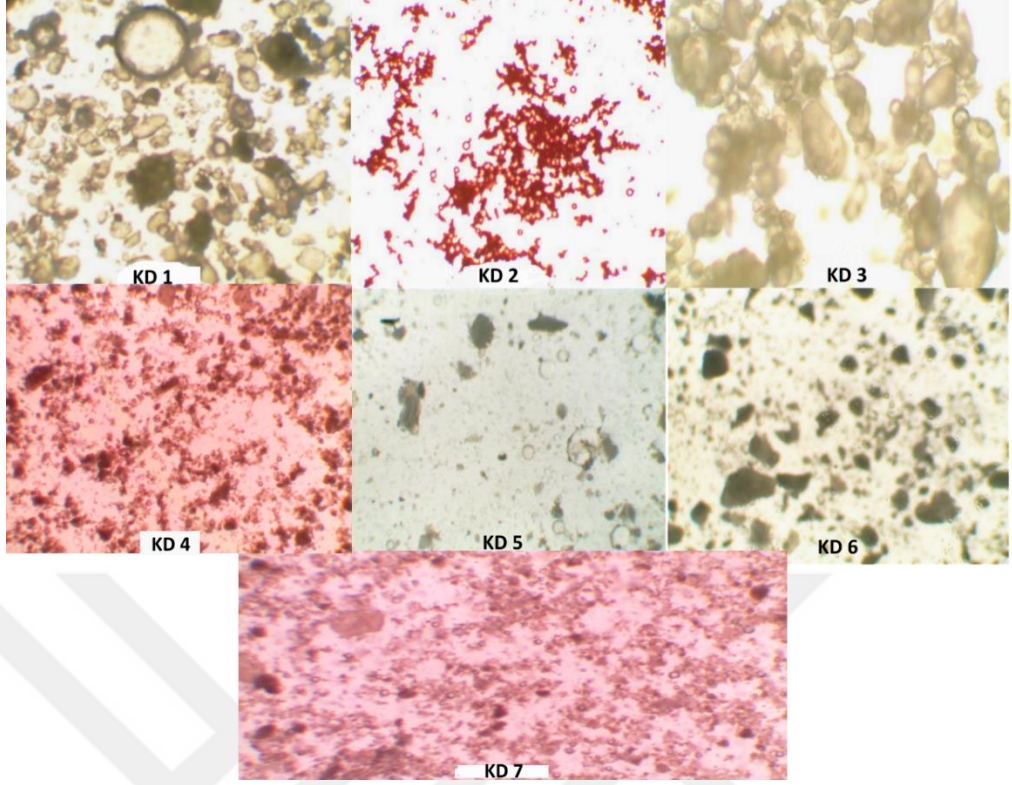
Şekil 3.1 Kabuk materyal deneme sonuçları (Kişisel arşiv, 2016)

Kabuk materyali seçimi için uygulanan bu deney planından sonra şu sonuçlara varılmıştır; Kitosan ve arap zımkı nerdeyse tamamen NMMO içerisinde çözündüğü için kabuk materyali olarak kullanılmaya uygun değildir. Etil selüloz ve melamin-formaldehit NMMO içerisinde çözünmemiştir. Ancak etil selüloz kimyasalının daha büyük partikül boyutuna sahip olmasının lif çekiminde düze olarak kullanılacak sistemde delikleri tıkama ihtimali ve melamin-formaldehit-üre materyalinin mekanik olarak daha dayanıklı olması, visko elastik davranışı, 150°C'ye kadar olan işlemlere dayanıklı olması ve daha küçük partikül boyutlarına sahip olması nedeniyle melamin-formaldehit kabuk materyali olarak seçilmiştir.

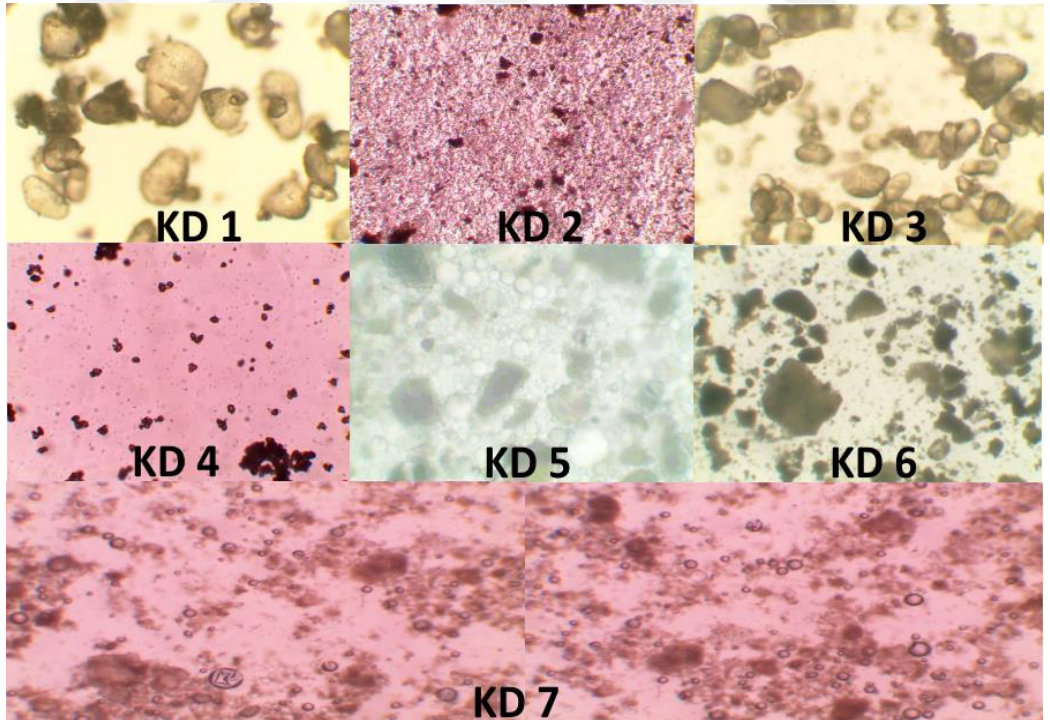
3.2 Mikro kapsüllerin Yüzey Morfolojisi

In situ polimerizasyon yöntemine göre üretilen mikrokapsüllerin yüzey morfolojileri optik mikroskop ve SEM analizleriyle incelenmiştir.

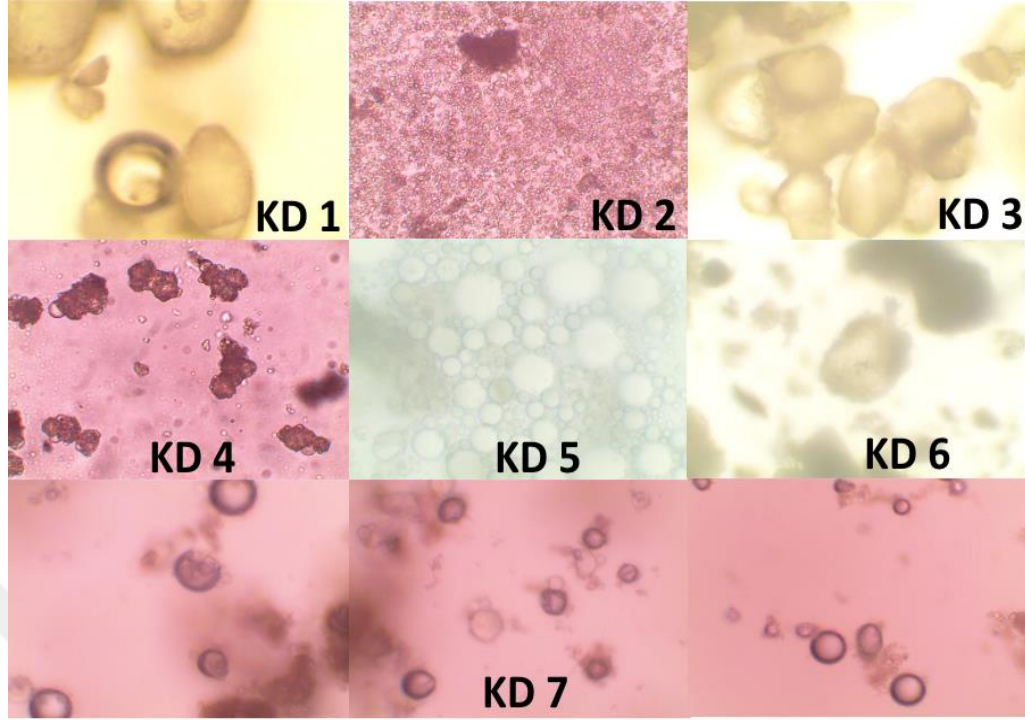
Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te *in situ* polimerizasyon yöntemine göre farklı varyasyonlarda üretilen mikrokapsüllerin metot 2.2.5.1'de anlatıldığı şekliyle optik mikroskopta çekilmiş görüntüleri bulunmaktadır.



Şekil 3.2 Mikrokapsüllerin 4x büyütme ile optik mikroskop görüntüleri

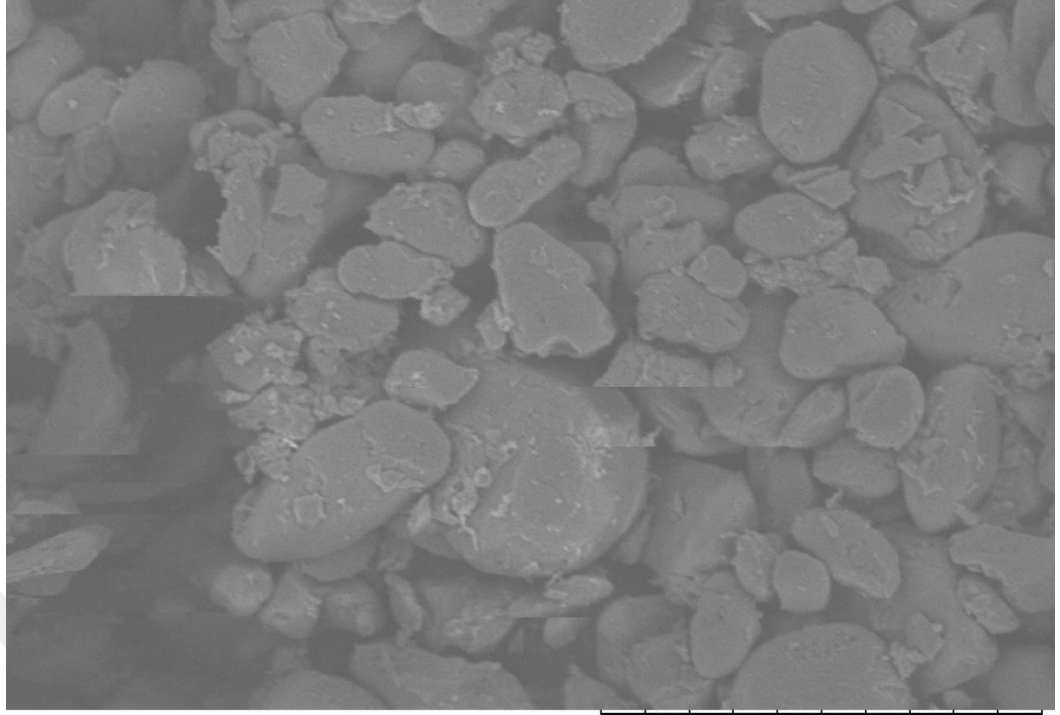


Şekil 3.3 Mikrokapsüllerin 10x büyütme ile optik mikroskop görüntüleri



Şekil 3.4 Mikrokapsüllerin 40x büyütme ile optik mikroskop görüntüleri

Aşağıda KD1 (Şekil 3.5), KD2 (Şekil 3.6), KD3 (Şekil 3.7), KD4 (Şekil 3.8), KD5 (Şekil 3.9), KD6 (Şekil 3.10) ve KD7 (Şekil 3.11) örneklerinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri metot 2.2.5.8’de anlatıldığı şekliyle taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş görüntüleri bulunmaktadır.

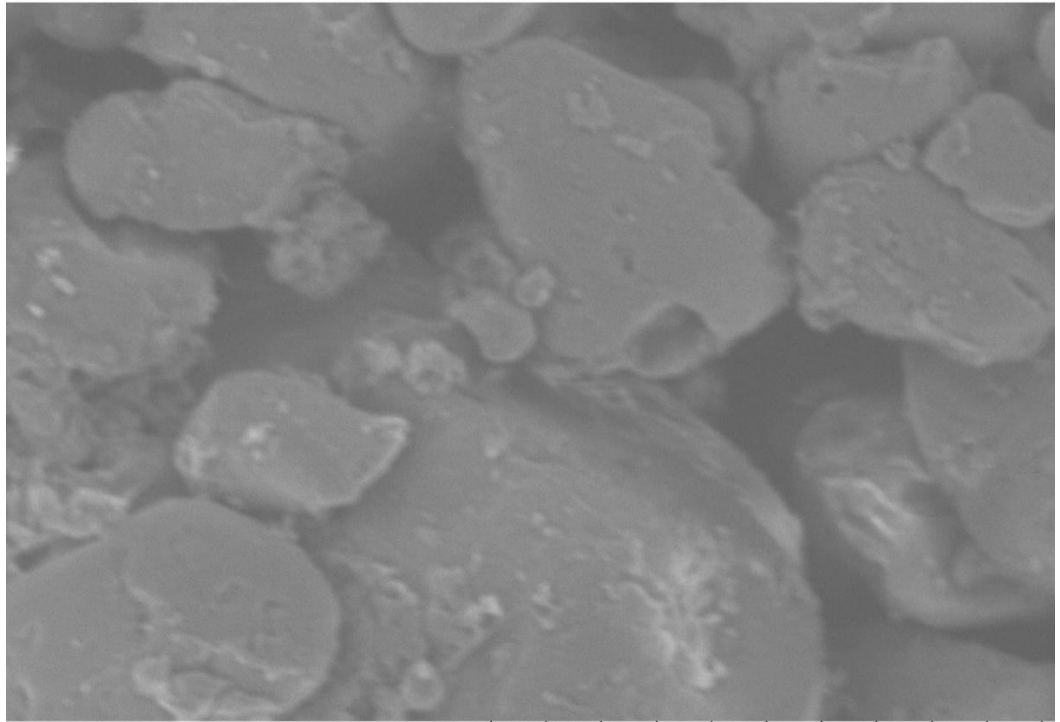


TM-1000_0436

11:19 L

x400

200 um



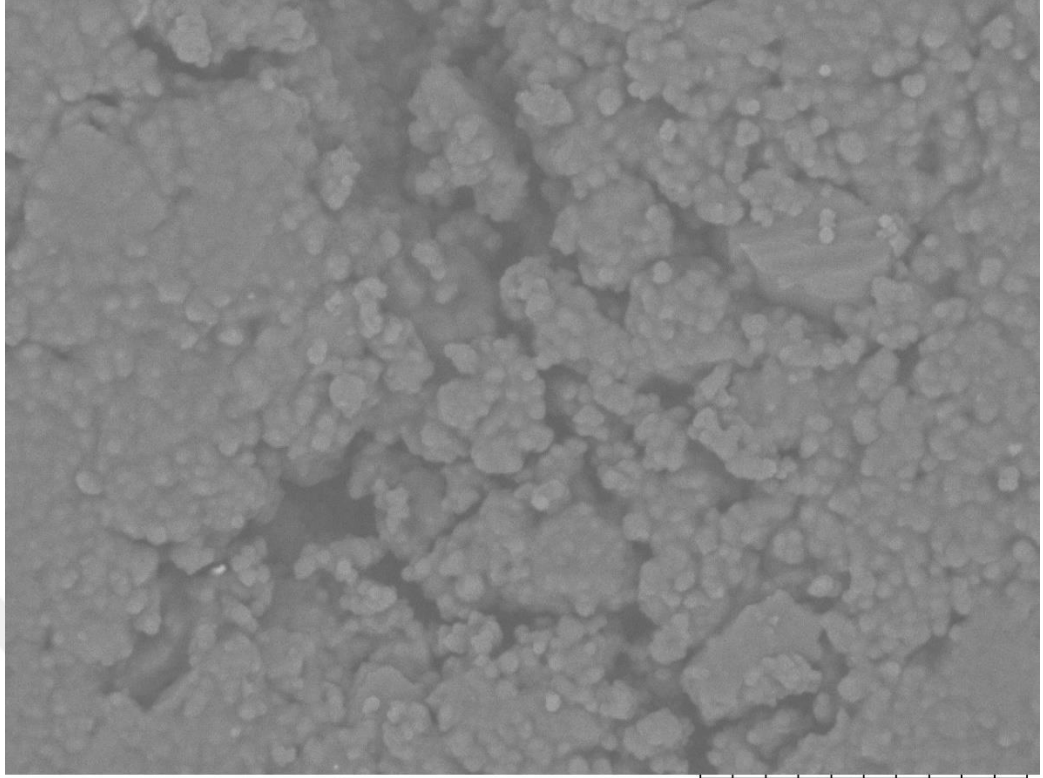
TM-1000_0437

11:21 L

x1.0k

100 um

Şekil 3.5 KD1 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri

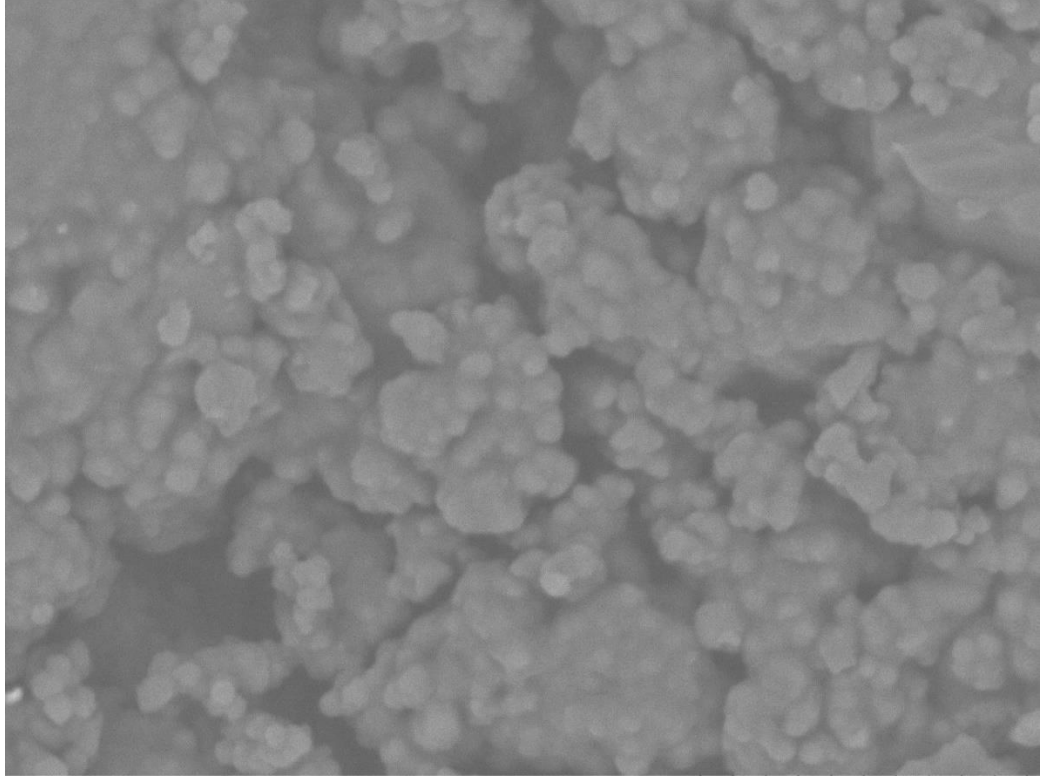


TM-1000_0451

13:08 L

x1.2k

50 um



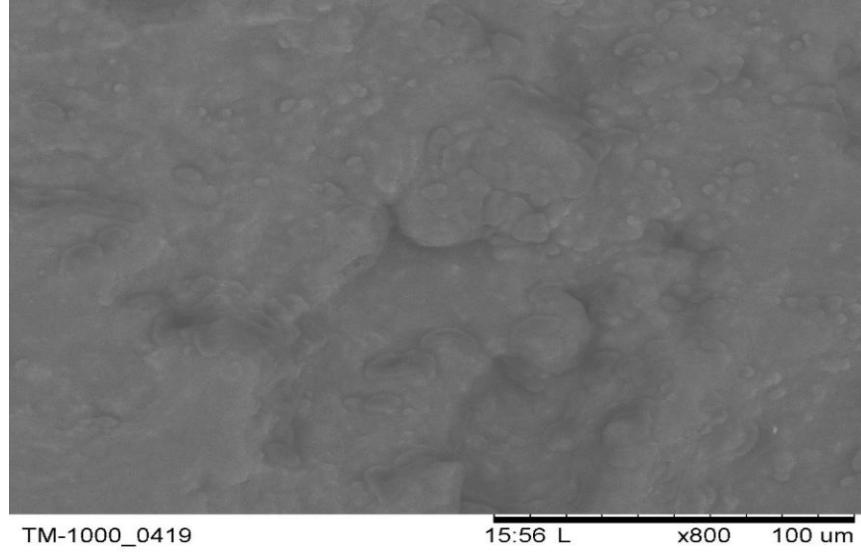
TM-1000_0450

13:04 L

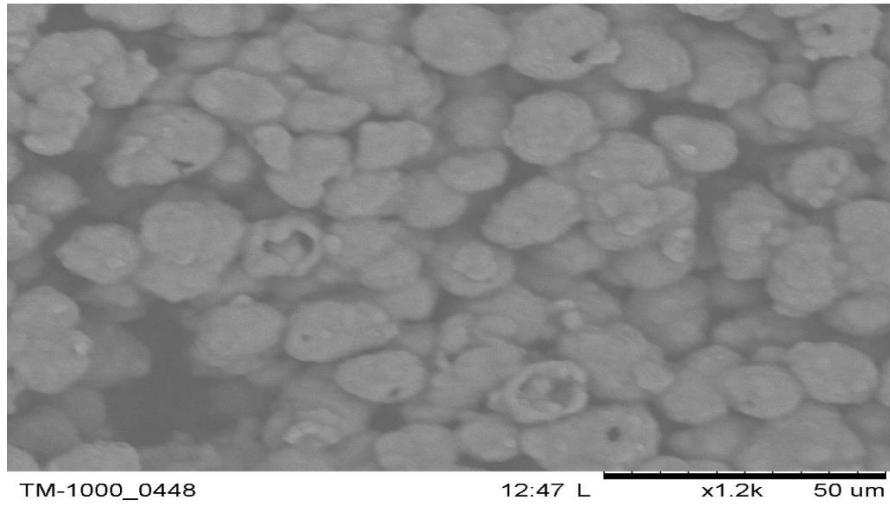
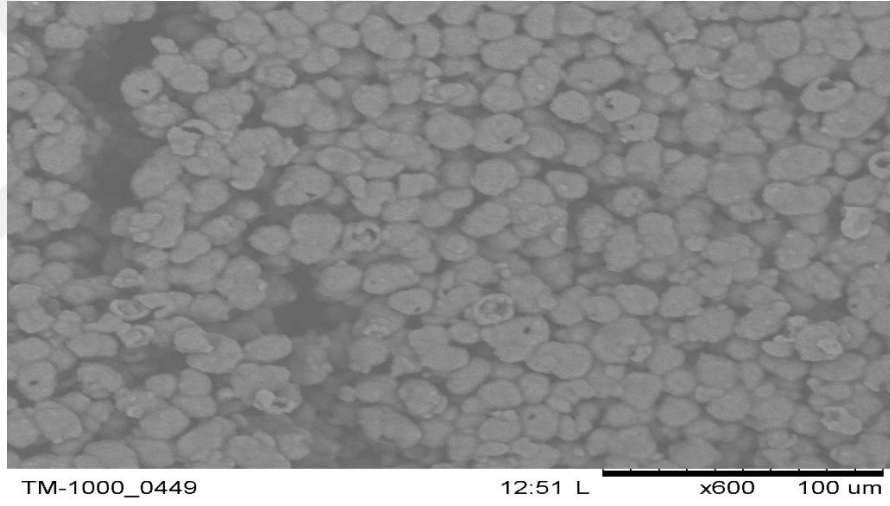
x2.0k

30 um

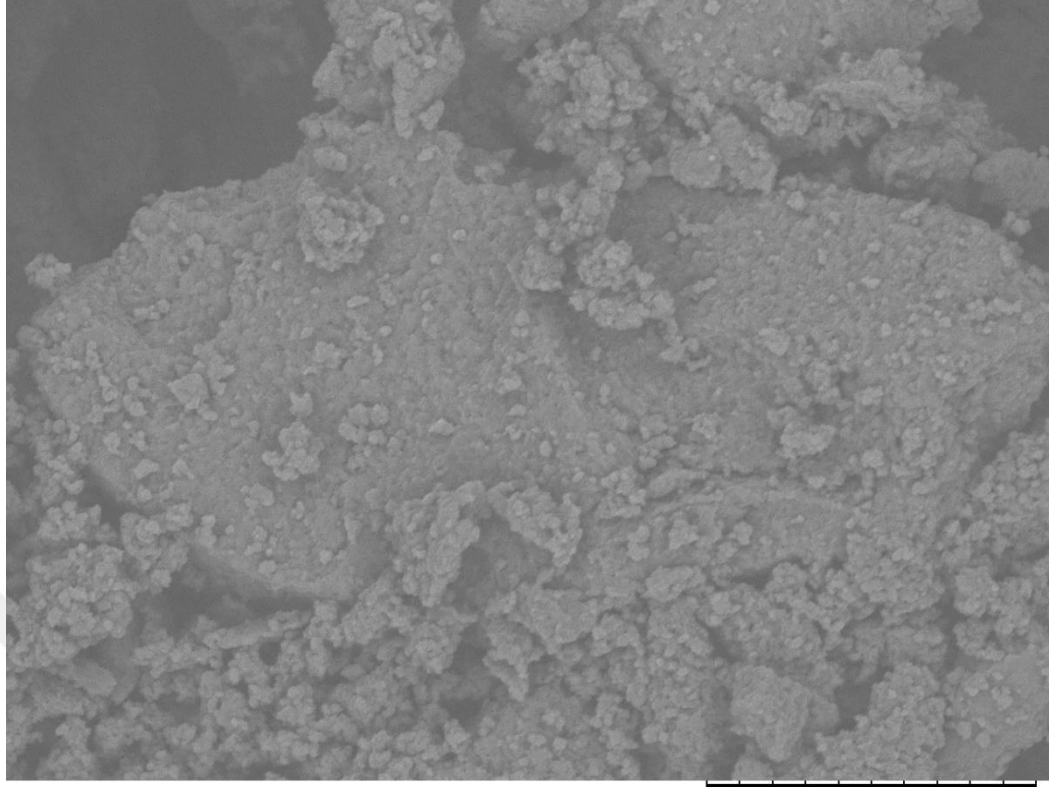
Şekil 3.6 KD2 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri



Şekil 3.7 KD3 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri



Şekil 3.8 KD4 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri

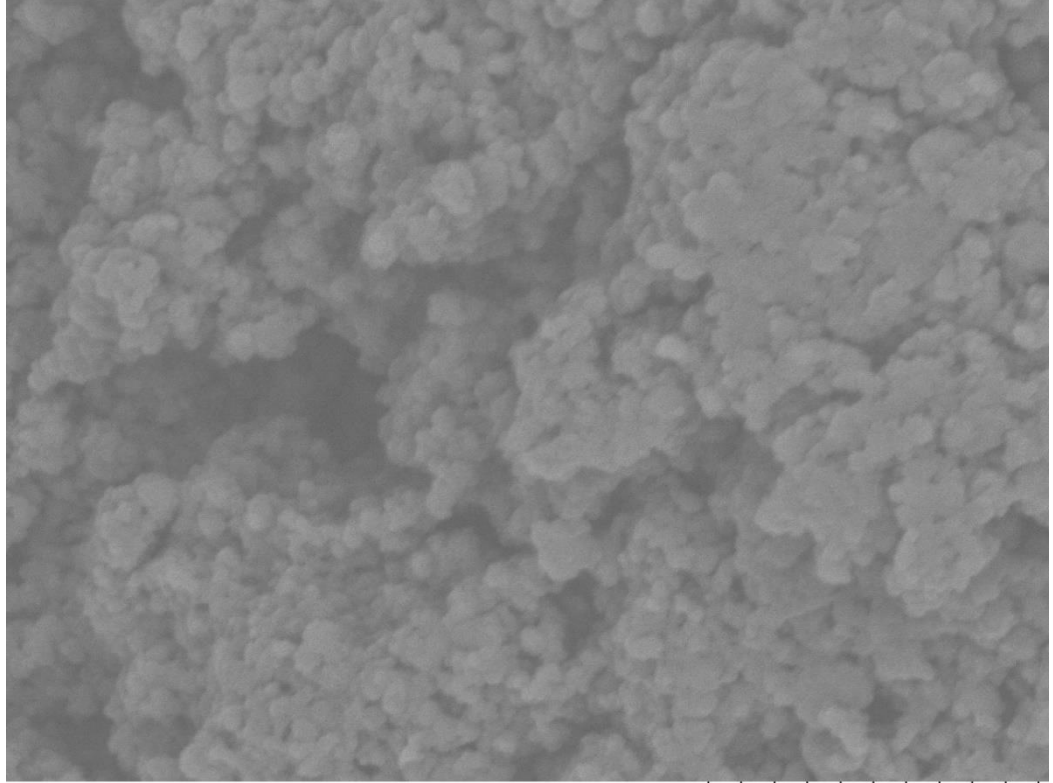


TM-1000_0444

10:48 L

x600

100 um



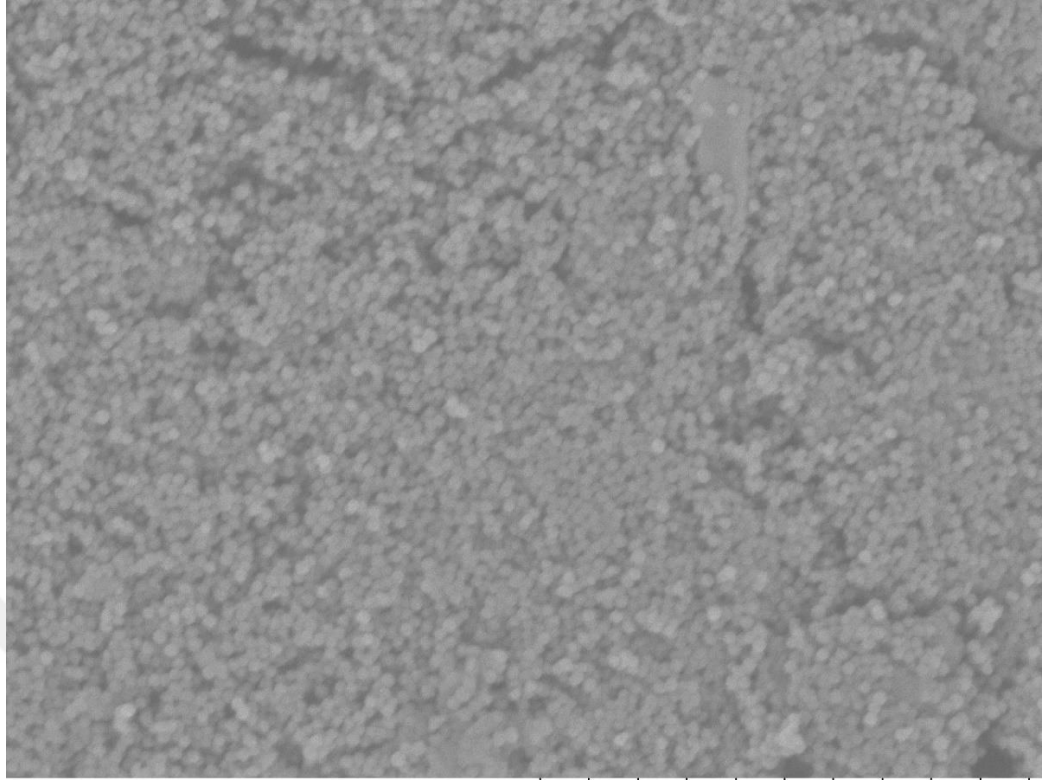
TM-1000_0445

10:54 L

x2.0k

30 um

Şekil 3.9 KD5 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri

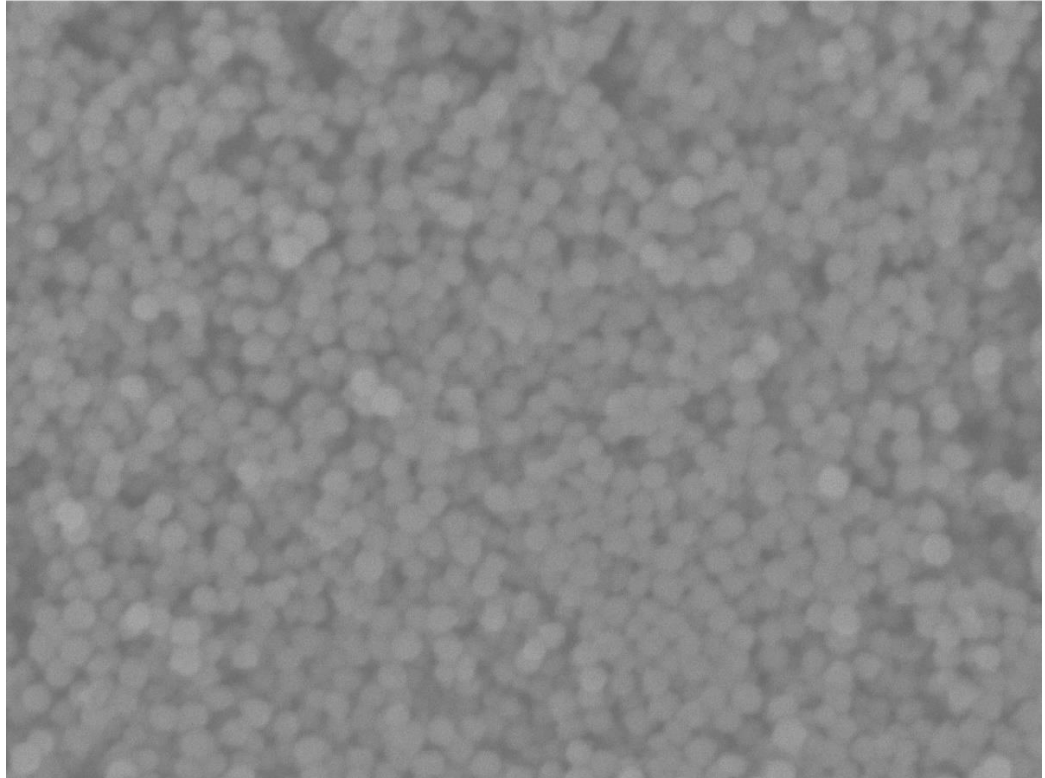


TM-1000_0447

12:37 L

x1.8k

50 um



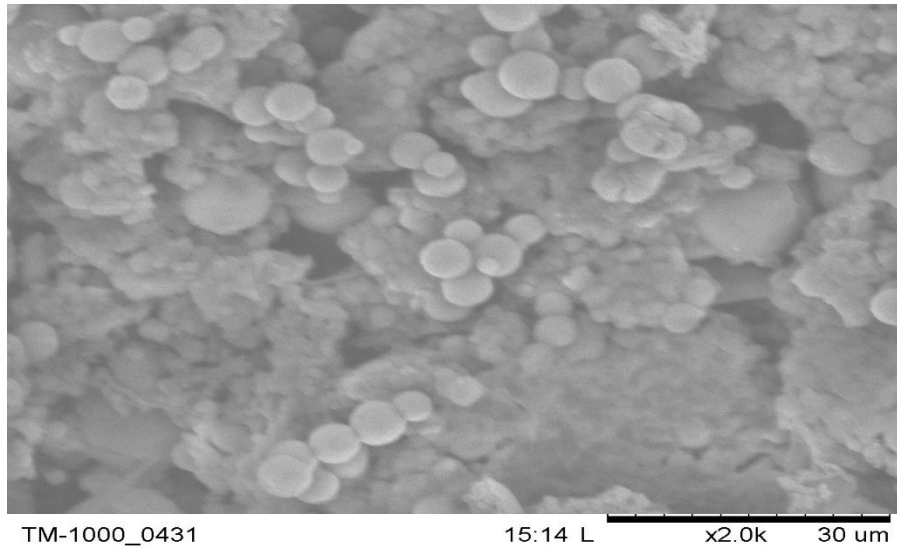
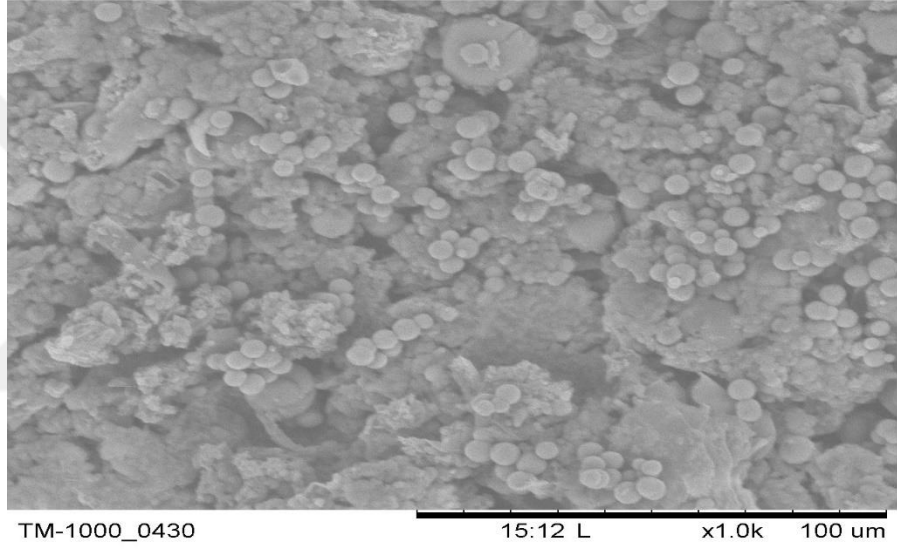
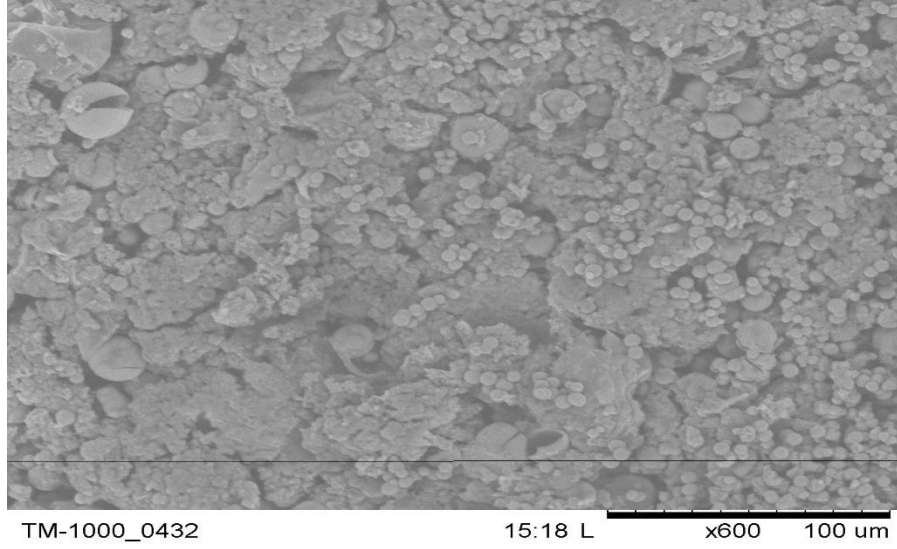
TM-1000_0446

11:08 L

x4.0k

20 um

Şekil 3.10 KD6 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri



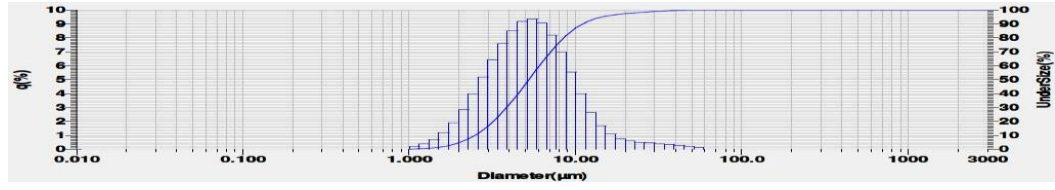
Şekil 3.11 KD7 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri

in situ polimerizasyon yöntemiyle elde edilen mikrokapsüllerin optik mikroskop ve SEM analizi görüntüleri incelendiğinde bazı mikrokapsüller küresel, düzgün bir yapıya sahip iken bazıları büzülmüş ve agregasyona uğramış bir yapıda görülmektedir. Bu sonuç literatür de desteklendiği üzere koruyucu kolloid olarak kullanılan arap zamkının aktivasyonuna bağlanmıştır (Chuanjie ve diğer., 2013). Düşük sodyum dodesil sülfat/arap zamkı oranlarına (<1,3) göre sodyum dodesil sülfat moleküllerinin çoğunluğu arap zamkı molekülleri ile kompleks hale getirilebilir. Bağlanan sodyum dodesil sülfat sayesinde, konjugat tek başına arap zamkından çok daha yüzey aktiftir; Dolayısıyla konjugat düşük bir hacim konsantrasyonunda yüzey tabakası doygunluğu elde edebilmektedir. Aynı zamanda, bağ yapmış arap zamkından dolayı, adsorbe edilmiş sodyum dodesil sülfat tabakası, olumsuz çevre koşulları altında (ısıtma, düşük pH, yüksek elektrolit konsantrasyonları vb.) destabilizasyona karşı korunmaktadır. Arap zamkının ara yüzey üzerine reçinenin çökelme oranını etkili bir şekilde yavaşlattığını ve bu da mikrokapsüllerin pürüzsüz ve kompakt yüzeyine yol açtığını göstermiştir (Chuanjie ve diğer., 2013).

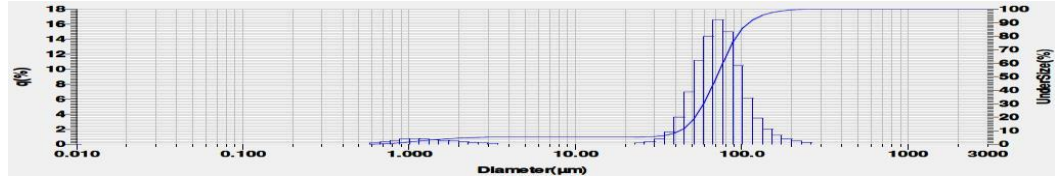
3.3 Partikül Boyutu Analizi

KD5, KD6 ve KD7 mikrokapsül formülasyonlarının partikül boyut dağılım analiz sonuçları Şekil 3.12’de gösterilmektedir.

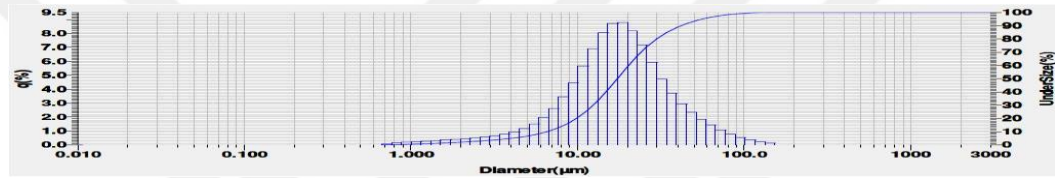
a)



b)



c)



Şekil 3.12 Mikrokapsüllerin partikül boyut dağılım analiz sonuçları a) KD5 b) KD6 c) KD7

KD5 formülasyonuna göre üretilen mikrokapsüllerin ortalama partikül boyutu 6,59691 μm 'dir ve parçacıkların %97,210'u 20 μm 'nin altındadır.

KD6 formülasyonuna göre üretilen mikrokapsüllerin ortalama partikül boyutu 70,9966 μm 'dir ve parçacıkların %5,157'si 20 μm 'nin altındadır. Kapsüllerin ortalama partikül boyutları optik mikroskop analizinde görüldüğü üzere, KD5 ve KD7 kapsüllerinin ortalama partikül boyutlarına göre büyüktür.

KD7 formülasyonuna göre üretilen mikrokapsüllerin ortalama partikül boyutu 17,37421 μm 'dir ve parçacıkların %66,954'ü 20 μm 'nin altındadır.

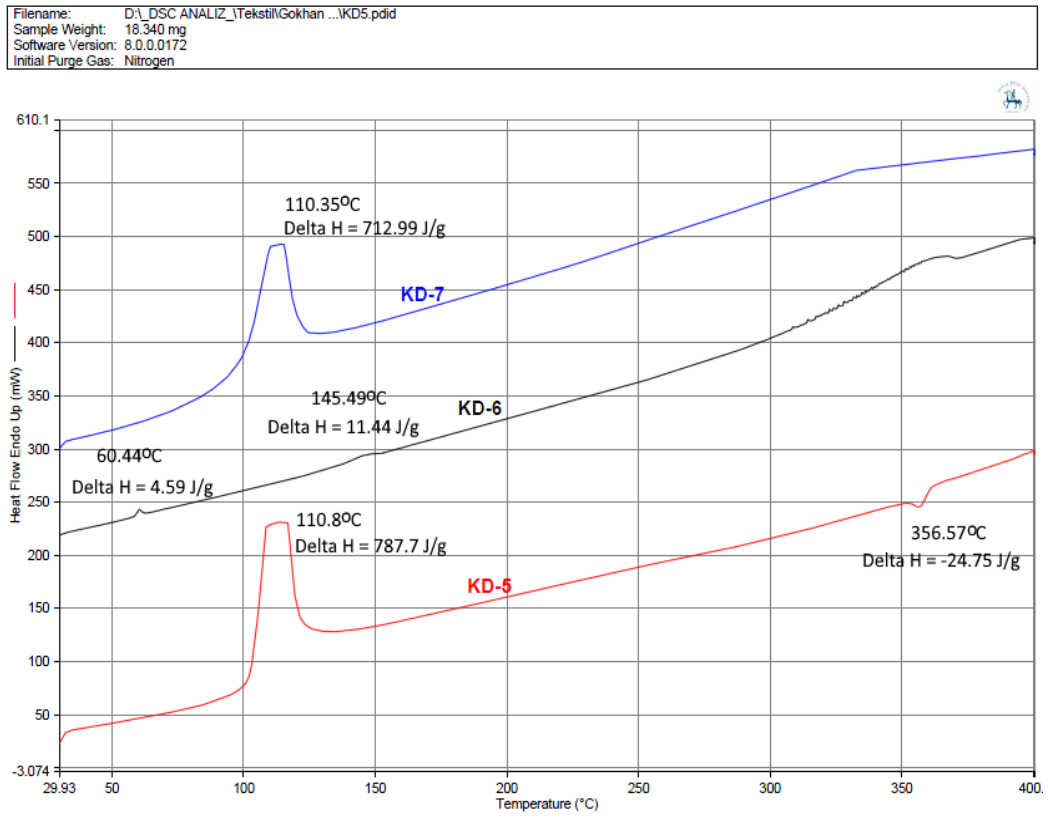
Analiz sonuçları incelendiğinde tüm kapsüllerin ortalama boyutu 80 μm 'nin altında ve boyut dağılım alanı dardır. Pürüzsüz yüzey şekli ve uniform dağılımı sayesinde KD7 mikrokapsülü lif eğirme işleminde kullanılmak üzere tercih edilmiştir. Literatür incelendiğinde sodyum dodesil sülfat/arap zımkı oranı <1,3 olduğunda, parçacık dağılım alanı dar ve daha küçük boyutlu kapsüller elde edildiği belirtilmiştir. Fan ve Zhou (2010), yaptıkları çalışma da SDS/arap zımkı oranı 1,3 olduğunda ortalama parçacık boyutu 88 μm iken, bu oran 0,067 olduğunda ortalama parçacık boyutu 50

µm'nin altına düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bu çalışma da elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

3.4 Mikrokapsüllerin Termal Analizi- Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Farklı varyasyonlarda üretilen mikrokapsüllerin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi incelemeleri 2.2.5.3 numaralı metotta anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir.

Mikrokapsüllerin analiz sonuçlarına ait DSC eğrileri Şekil 3.13'te verilmiştir.

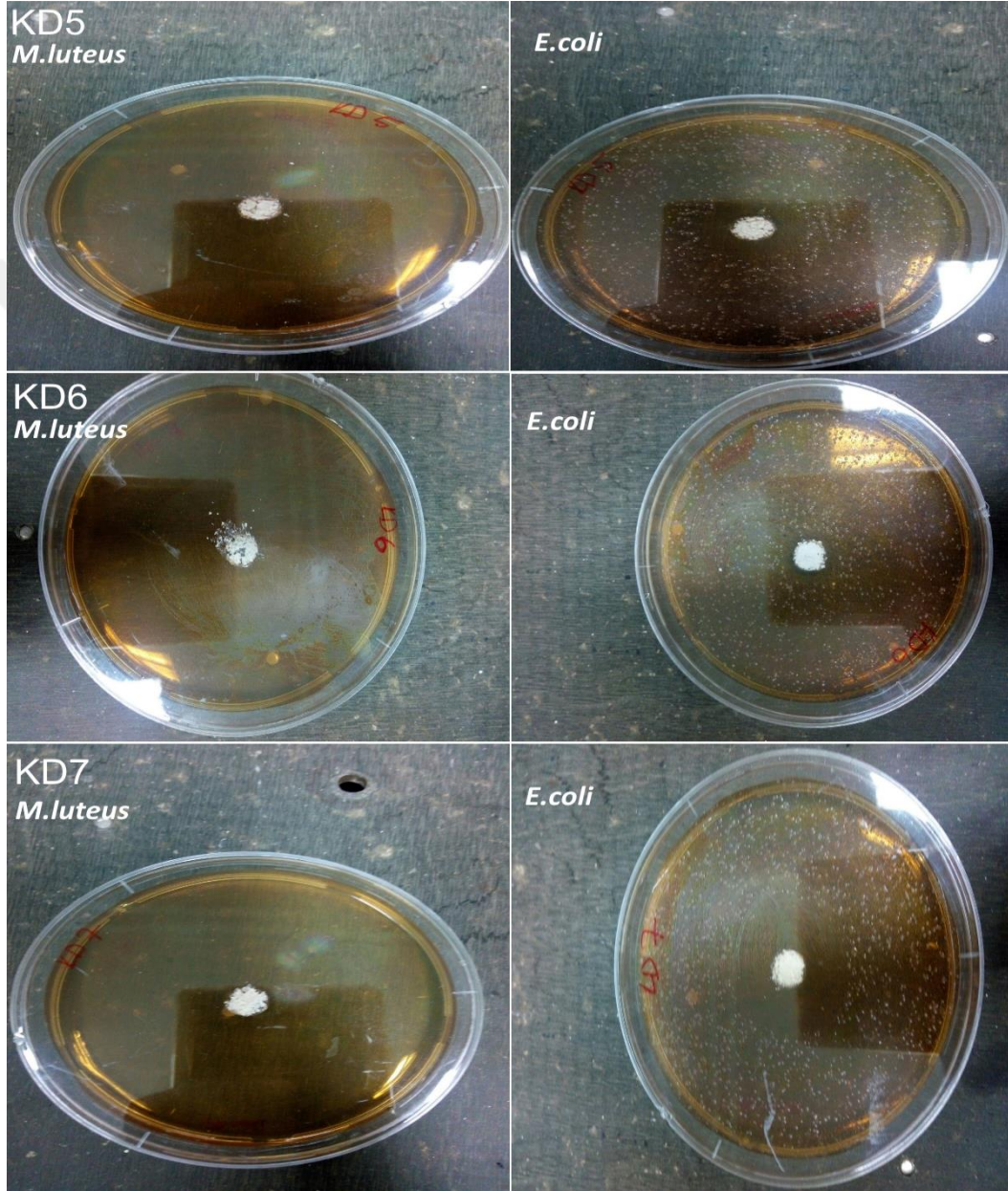


Şekil 3.13 Tüm mikrokapsül denemelerin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) grafiği

Mikrokapsül denemelerin diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçlarına göre termal özellikleri incelendiğinde KD5 ve KD7 denemelerinde 100-120°C'de endotermik pik görülmüştür. Bu sonuç sarı kantaron yağının yapısında bulunan su moleküllerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda literatür de elde edilen değerlere yakın değerlerdir (Kalogeropoulos ve diğer., 2010). DSC sonuçlarına bağlı olarak KD6 denemesi yapısında bulunan sarı kantaron yağını tamamen hapsederek termal bir pik gözlenmesini engellediği sonucuna varılmıştır.

3.5 Antibakteriyel Etkinlik Analizi

Mikrokapsüllerin antibakteriyel etkinlik değerleri 2.2.5.4 numaralı yöntem de anlatıldığı gibi agar well yöntemine göre ölçülmüştür. Analiz sonucu mikrokapsüllerin *E.coli* ve *M.luteus* mikroorganizmalarına karşı etkinlikleri Şekil 3.14’te gösterilmektedir.



Şekil 3.14 Mikrokapsüllerin agar well metoduna göre antibakteriyel analiz petri görüntüleri

Etkin madde olarak sarı kantaron yağı, kabuk materyal olarak melamin-üre-formaldehit içeren mikrokapsüllerin *E.coli* ve *M.luteus* mikroorganizmalarına karşı antibakteriyel etkinlik analiz sonuçları Tablo 3.1’de gösterilmektedir.

Tablo 3.1 Mikrokapsüllerin agar well metoduna göre antibakteriyel etkinlik değeri analizinin sonuçları

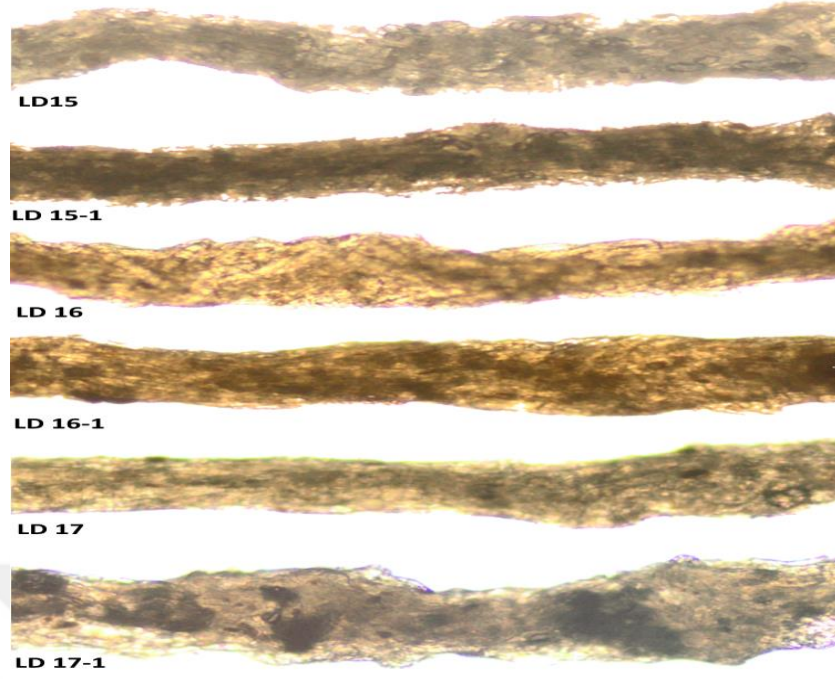
Mikroorganizma	Köken	Engellenen alan çapı (mm)		
		KD5	KD6	KD7
<i>Escherichia coli</i> Gram (-)	ATCC 8739	15	20	21
<i>Micrococcus luteus</i> Gram (+)	DSM 20030	14	17	24

Zon çapları tüm numunelerde belirgin bir şekilde görülmektedir. Ölçülen zon çapları Tablo 3.1’te verilmiştir. KD7 numaralı örnek hem gram (-) hem de gram (+) bakterilere karşı en yüksek zon çapına sahiptir. Literatürde değinildiği üzere (Chuanjie F. ve diğer., 2010) KD7 örneğinde diğer kapsüllere nazaran sodyum dodesil sülfatın yüzey aktif madde ve arap zamkının koruyucu kolloid ile birlikte kullanılmasından dolayı uniform dağılıma sahip pürüzsüz mikrokapsüllerin üretilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.6 Liflerin Yüzey Morfolojisi

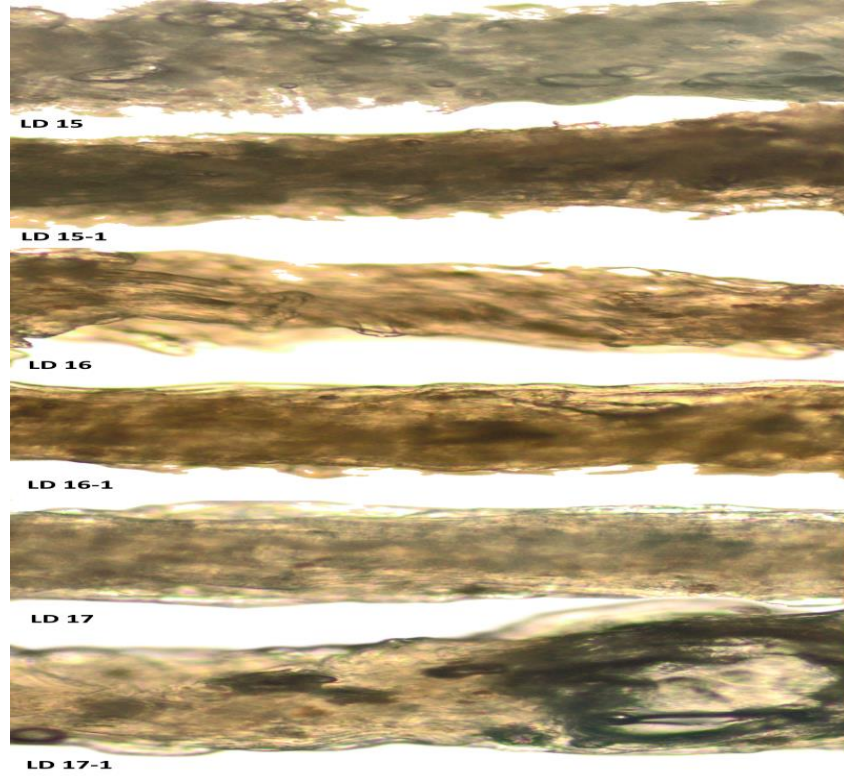
Laboratuvar ortamında hazırlanan düzencek ile yaş lif çekim metoduna benzer şekilde cam şırıngadan eğrilen liflerin yüzey morfolojileri metot optik mikroskop ve SEM analizleri ile incelenmiştir.

Şekil 3.15’te lif denemelerinin 4x yakınlıkta optik mikroskop ile çekilmiş görüntüleri bulunmaktadır.



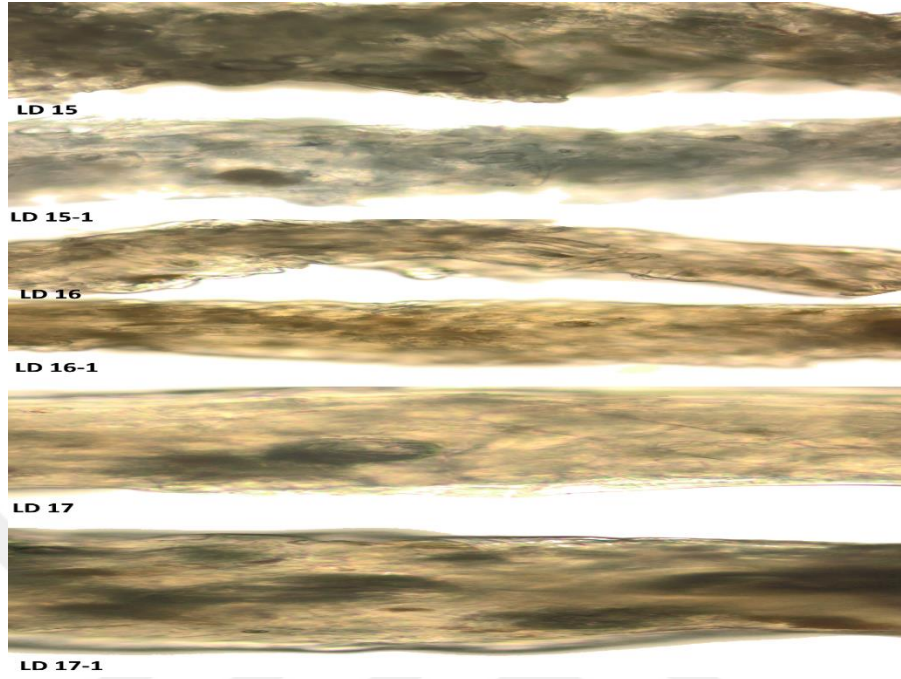
Şekil 3.15 Lif denemelerinin 4x yakınlaştırılmış optik mikroskop görüntüleri

Şekil 3.16'da lif denemelerinin 10x yakınlıkta optik mikroskop ile çekilmiş görüntüleri bulunmaktadır.



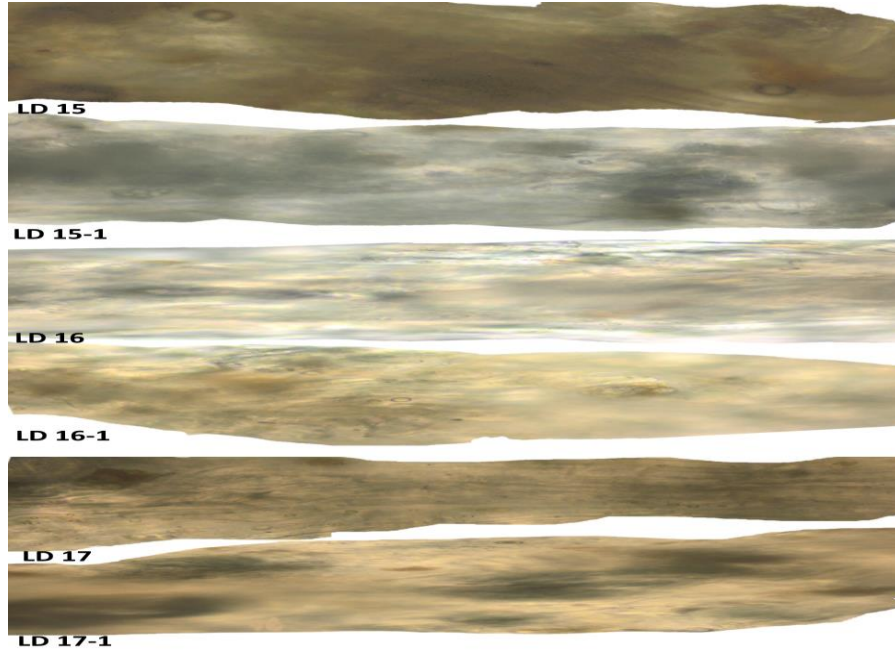
Şekil 3.16 Lif denemelerinin 10x yakınlaştırılmış optik mikroskop görüntüleri

Şekil 3.17’de lif denemelerinin 20x yakınlıkta optik mikroskop ile çekilmiş görüntüleri bulunmaktadır.



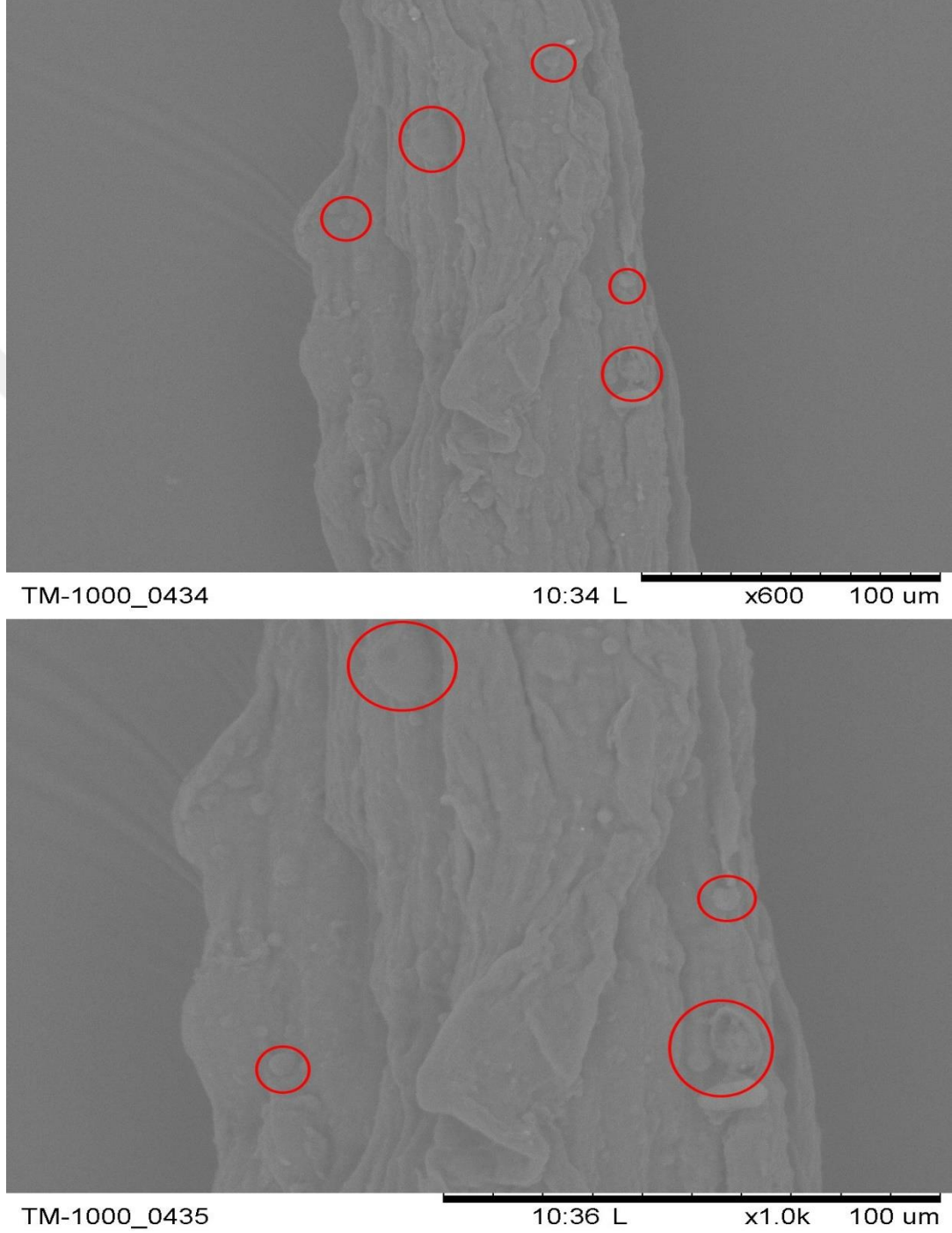
Şekil 3.17 Lif denemelerinin 20x yakınlaştırmış optik mikroskop görüntüleri

Şekil 3.18’de lif denemelerinin 40x yakınlıkta optik mikroskop ile çekilmiş görüntüleri bulunmaktadır.

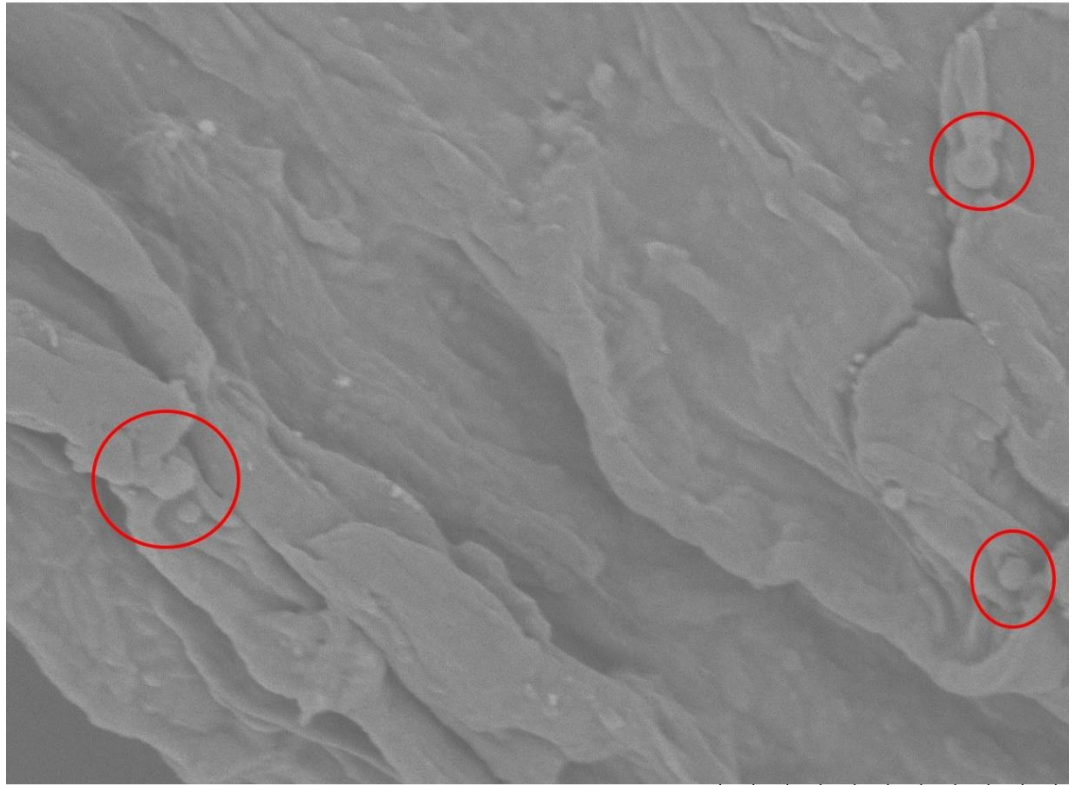
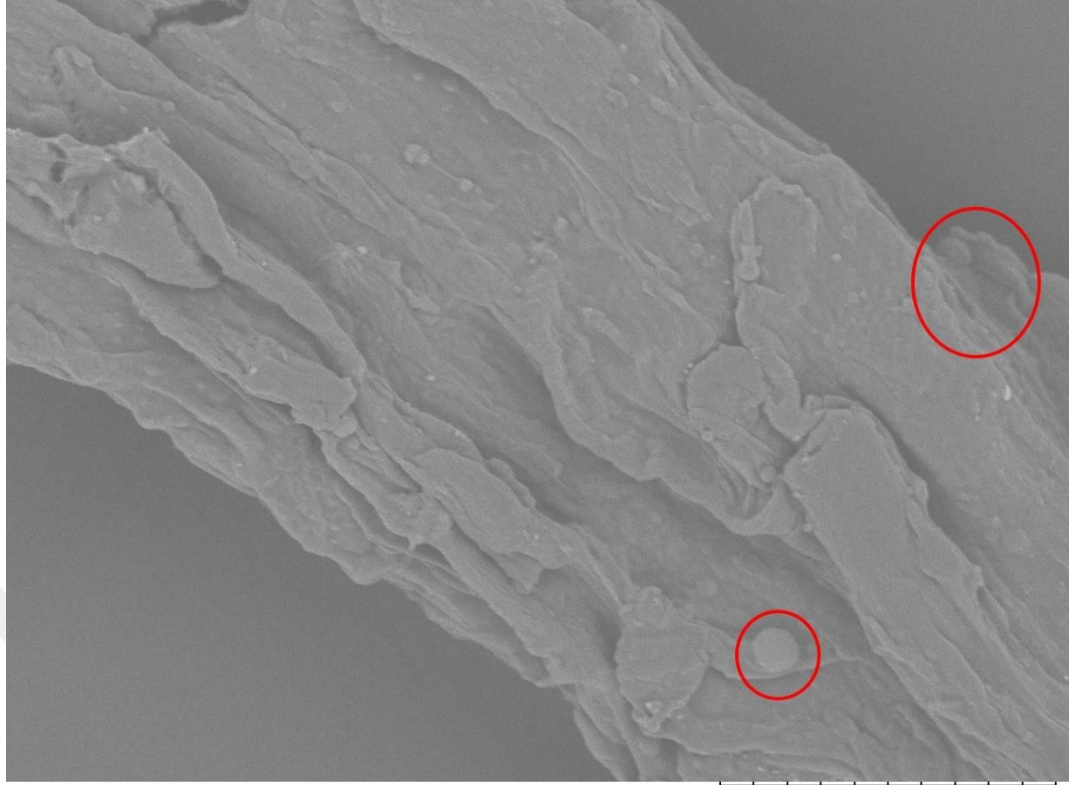


Şekil 3.18 Lif denemelerinin 40x yakınlaştırmış optik mikroskop görüntüleri

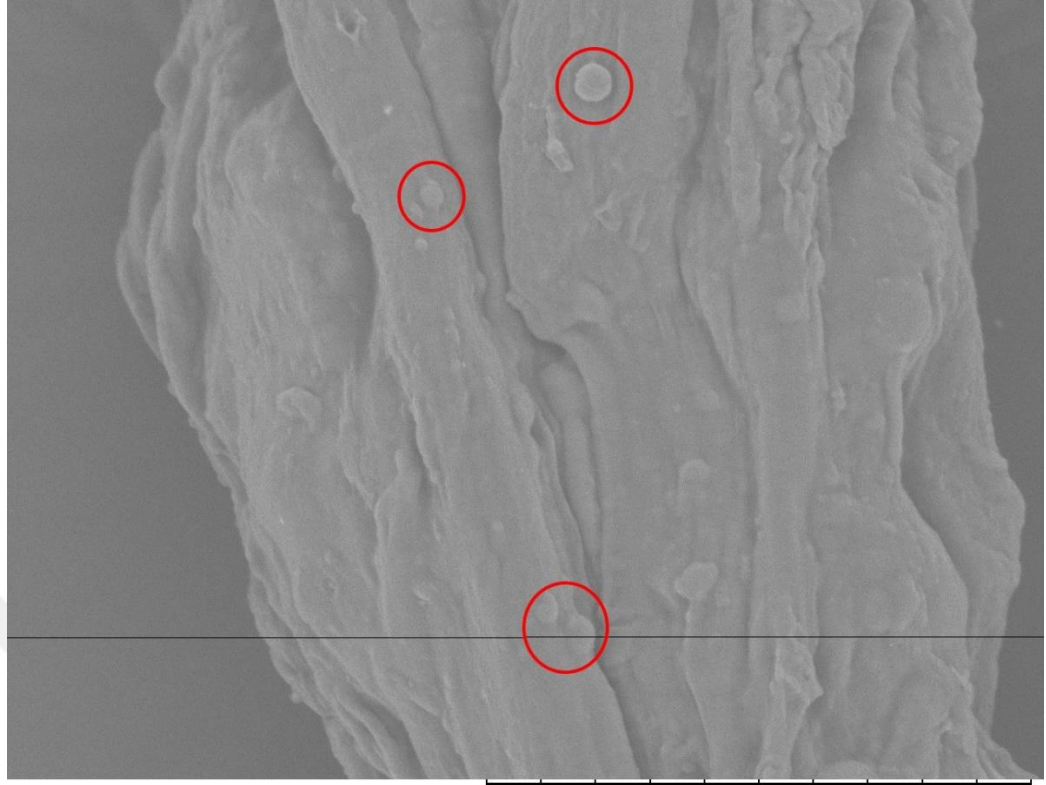
Aşağıda LD 15 (Şekil 3.19), LD 15-1 (Şekil 3.20), LD 16 (Şekil 3.21), LD 16-1 (Şekil 3.22), LD 17 (Şekil 3.23) ve LD 17-1 (Şekil 3.24) farklı oranlarda mikrokapsül içeren liflerin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş görüntüleri bulunmaktadır.



Şekil 3.19 LD15 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri



Şekil 3.20 LD15-1 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri



TM-1000_0428

13:52 L

x1.0k 100 µm

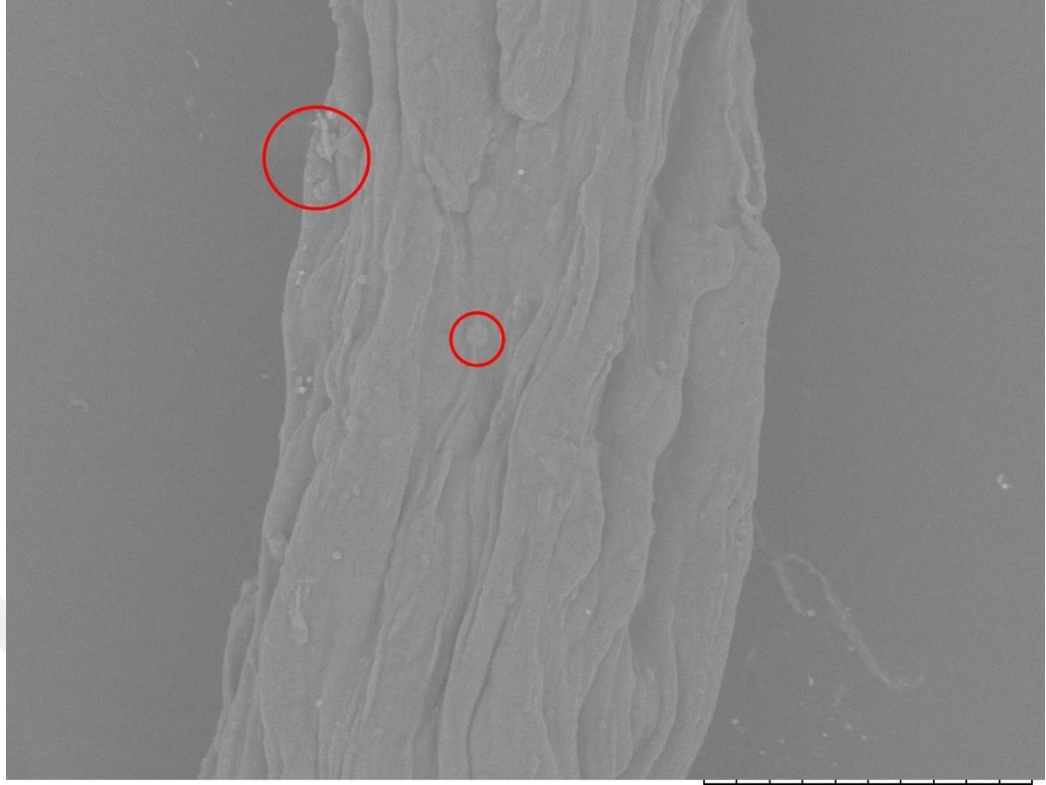


TM-1000_0427

13:49 L

x1.5k 50 µm

Şekil 3.21 LD16 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri

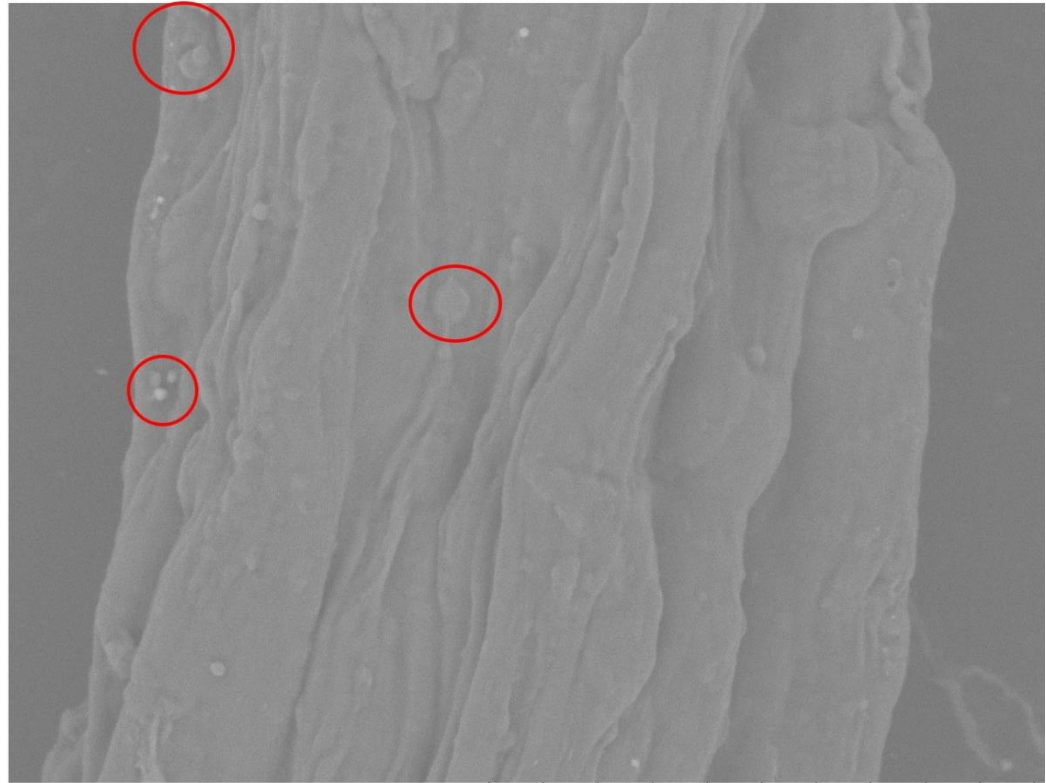


TM-1000_0439

11:33 L

x600

100 um



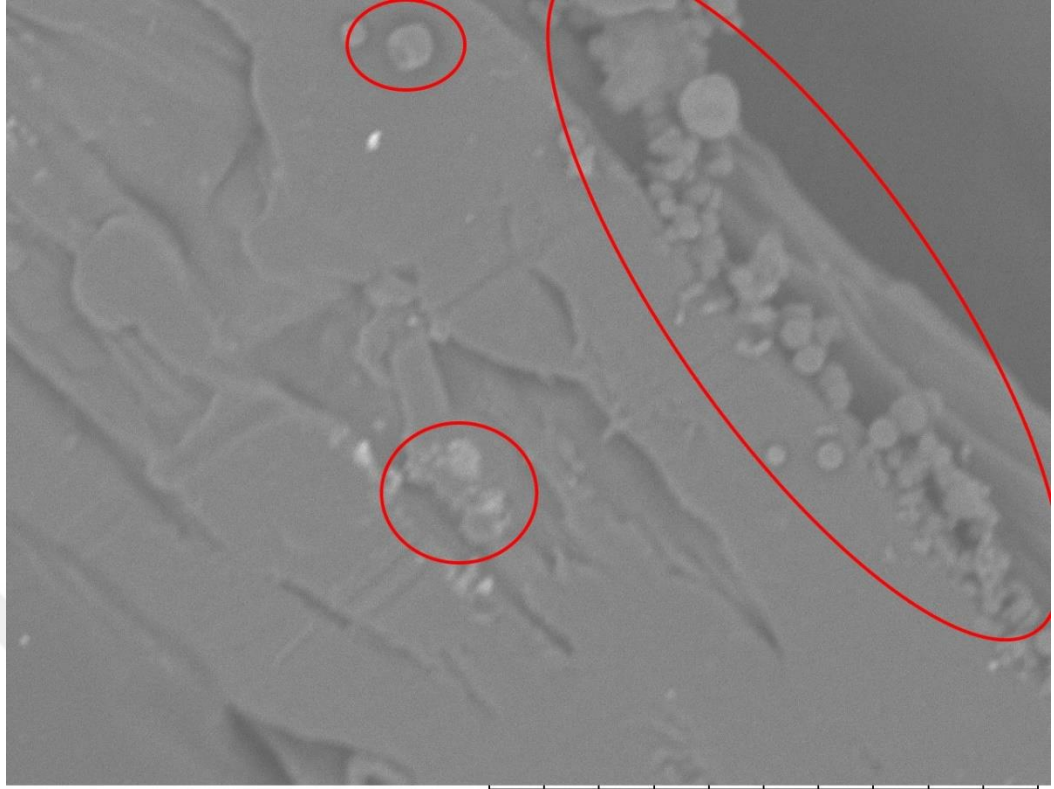
TM-1000_0438

11:31 L

x1.0k

100 um

Şekil 3.22 LD16-1 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri

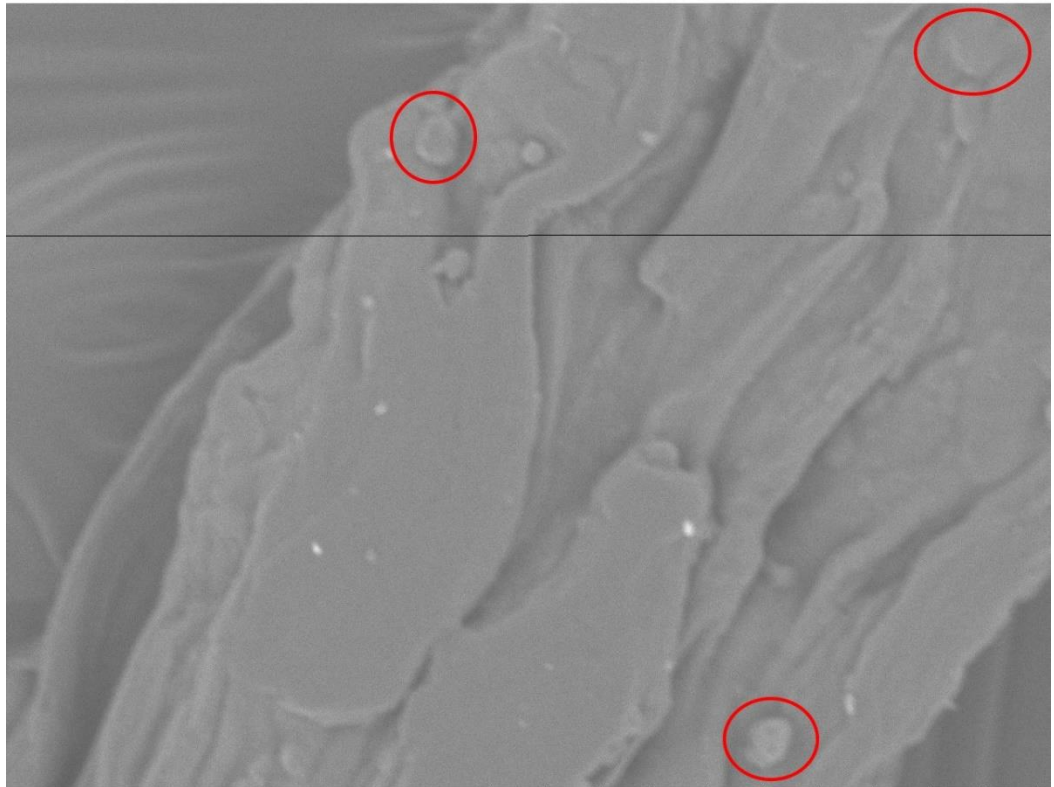


TM-1000_0426

13:36 L

x1.0k

100 um



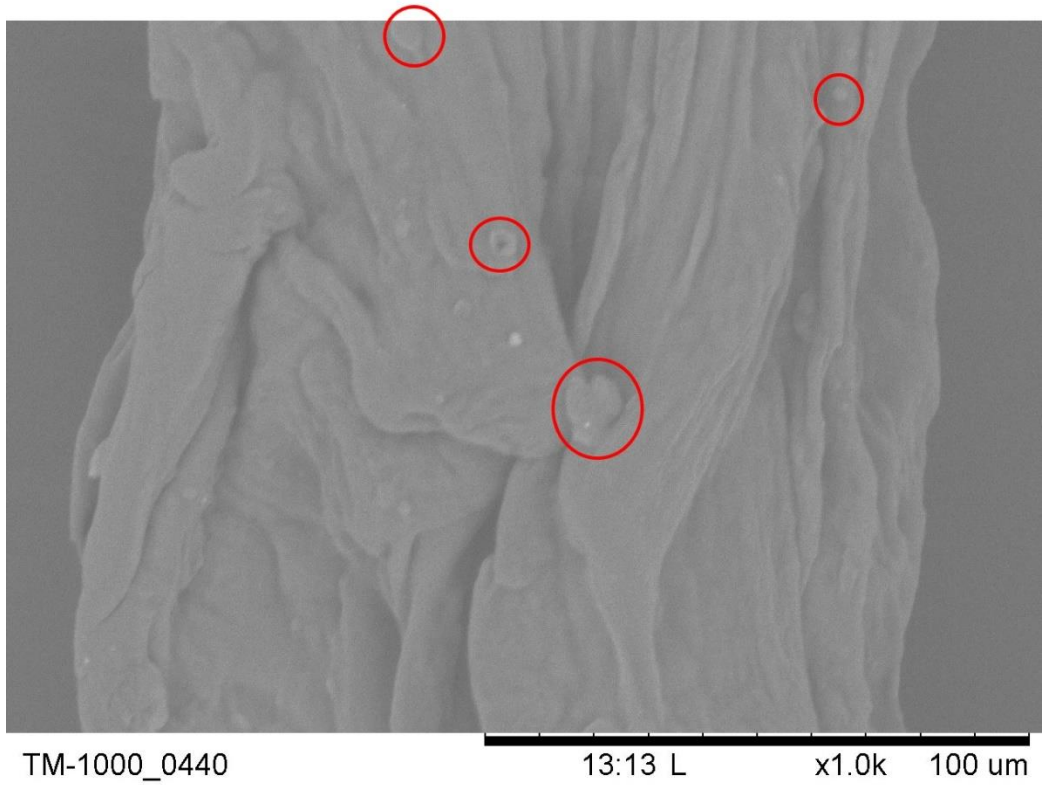
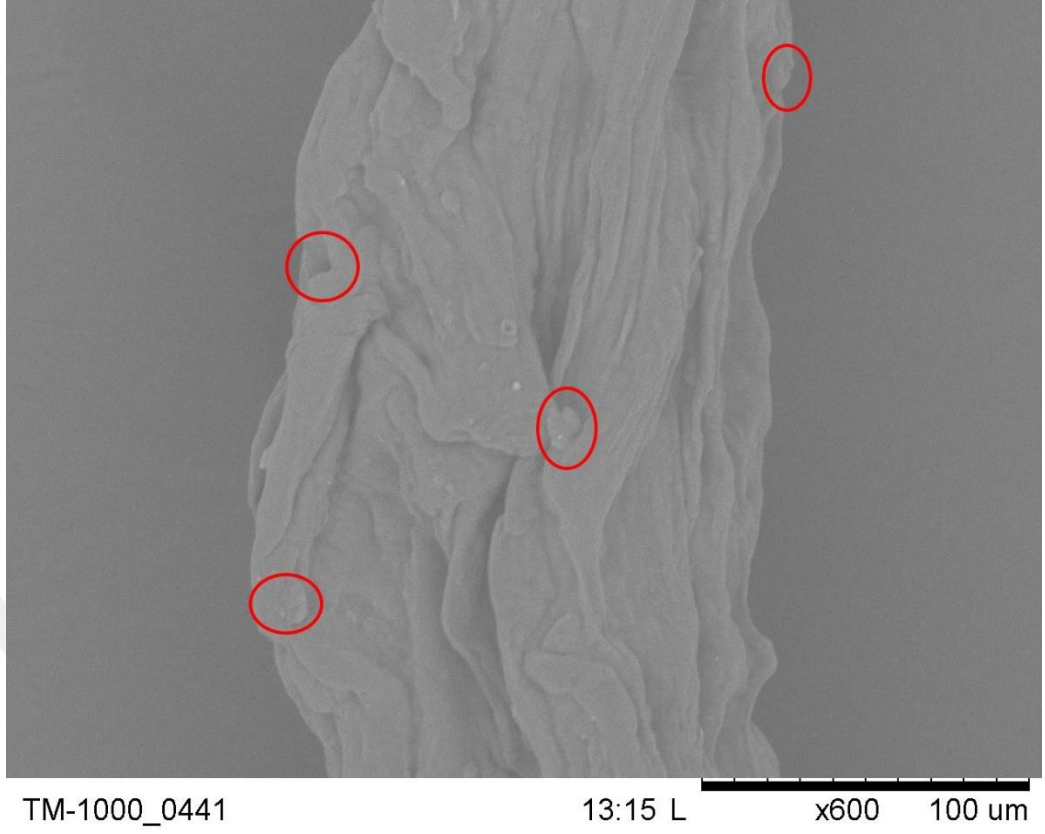
TM-1000_0425

13:23 L

x1.0k

100 um

Şekil 3.23 LD17 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri



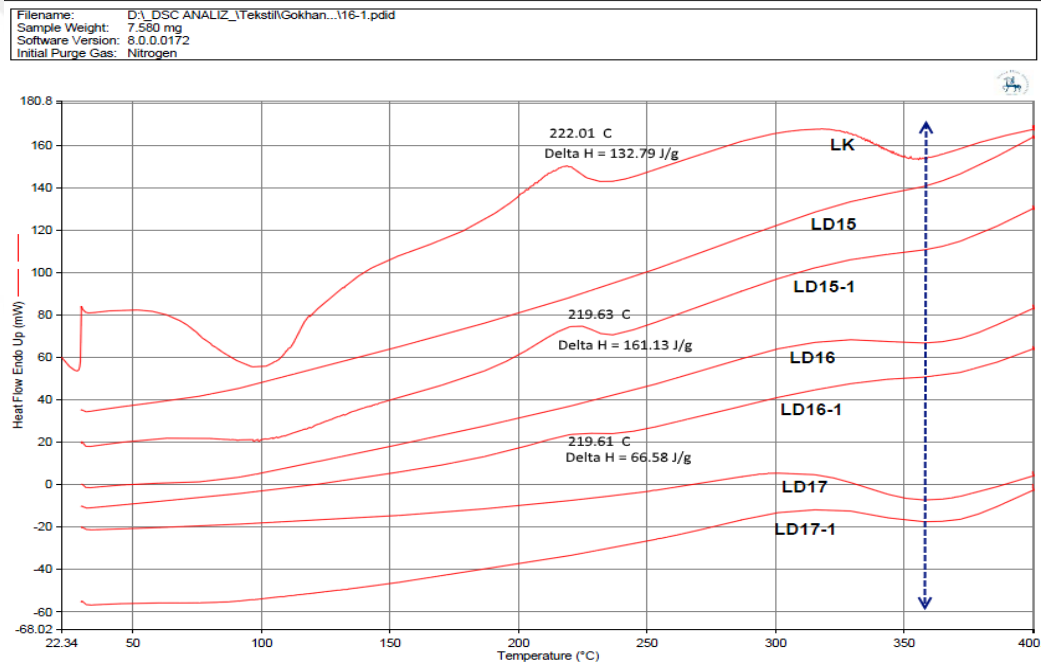
Şekil 3.24 LD17-1 örneğinin taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi görüntüleri

Optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop ile eğrilen liflerin çekilen görüntüleri incelendiğinde mikrokapsüllerin lif yüzeyinde agregasyona uğramadan dağılım gösterdiği görülmektedir. Bazı mikrokapsüller lif yüzeyine tutunmuş bir şekilde görülmekteyken bazıları lif yapısına katkılanmış bir şekilde görülmektedir. Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde liflerin düzensiz bir yapıda gözükmesinin sebebi, lif çekim işleminin şırıngadan yapılmasından kaynaklanmaktadır.

3.7 Liflerin Termal Analizi - Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Farklı varyasyonlarda üretilen liflerin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi incelemeleri 2.2.5.3 numaralı metotta anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir.

Liflerin analiz sonuçlarına ait DSC eğrileri Şekil 3.25'te verilmiştir.



Şekil 3.25 Tüm lif denemelerinin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) grafiği

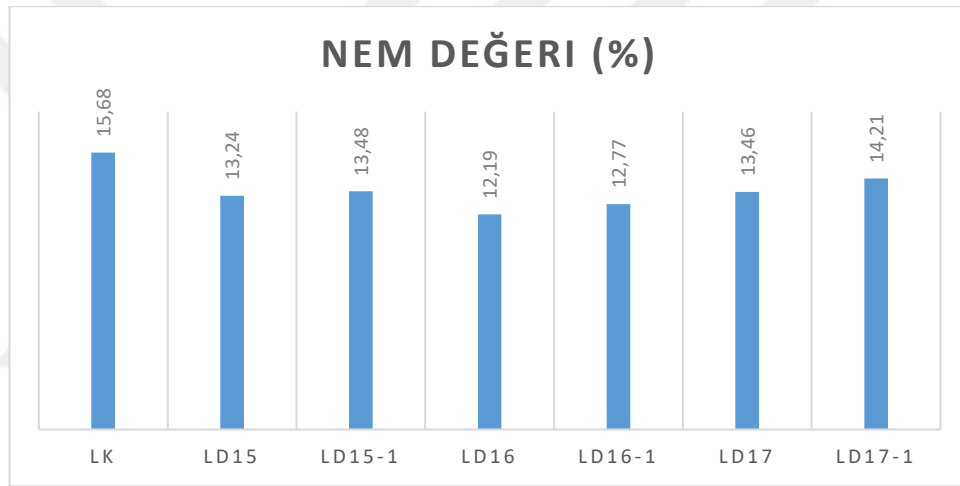
Lif denemelerin diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçlarına göre termal özellikleri incelendiğinde tüm örneklerde 350°C civarında ekzotermik pik gözlenmiştir. Sadece kontrol lif denemesinde (LK) 100°C civarında ekzotermik pik gözlenmiştir. Bu sonuç selülozik polimerlerin düşük oryantasyonundan kaynaklanmasına atfedilmiştir. Mikrokapsül içermeyen kontrol lifi, (LK)'nın X-ışını difraktometre analizinde kristalinite değeri mikrokapsül katkılanmış liflerden daha düşük çıkmıştır. DSC analizi ile kristalinite değeri birlikte değerlendirildiğinde

bağdaştığı gözükmemektedir. Bu sonuç ise melamin-üre-formaldehit polimerinin yüksek kristalinite özelliği sayesinde mikrokapsül katkılı liflerin kristalinite değerini artırmasından kaynaklanmaktadır (Elesini ve diğer., 2016).

DSC analiz sonuçları incelendiğinde mikrokapsüllerin aktif madde içeriğini tamamen hapsederek termal gözlem yapılmasını engellediği sonucuna ulaşılmıştır.

3.8 Liflerin Nem ve Su Tutma Değerleri

Farklı varyasyonlarda üretilen liflerin nem değerleri 2.2.5.5 numaralı yöntem de anlatıldığı şekliyle ölçülmüştür. Şekil 3.26'da liflerin nem ölçüm değerleri görülmektedir.



Şekil 3.26 Lif denemelerinin nem ölçüm sonuçları

Liflerin su tutma değerleri 2.2.5.6 numaralı metotta anlatıldığı gibi santrifüj yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.2'de liflerin su tutma ölçüm değerleri görülmektedir.

Tablo 3.2 Lif denemelerinin su tutma ölçümleri

Lif Çeşidi	M (g)	D (g)	T (g)	R
LD 15	13,4241	13,1262	12,6664	0,6456
LD 15-1	13,0925	12,7892	12,3411	0,6769
LD 16	13,1687	12,8719	12,3611	0,5806
LD 16-1	13,3027	13,0642	12,6571	0,5856
LD 17	12,8083	12,5183	12,0835	0,6667
LD 17-1	13,4436	13,0751	12,5605	0,7147
Ortalama (%)	13,2066	12,9075	12,4449	0,6450

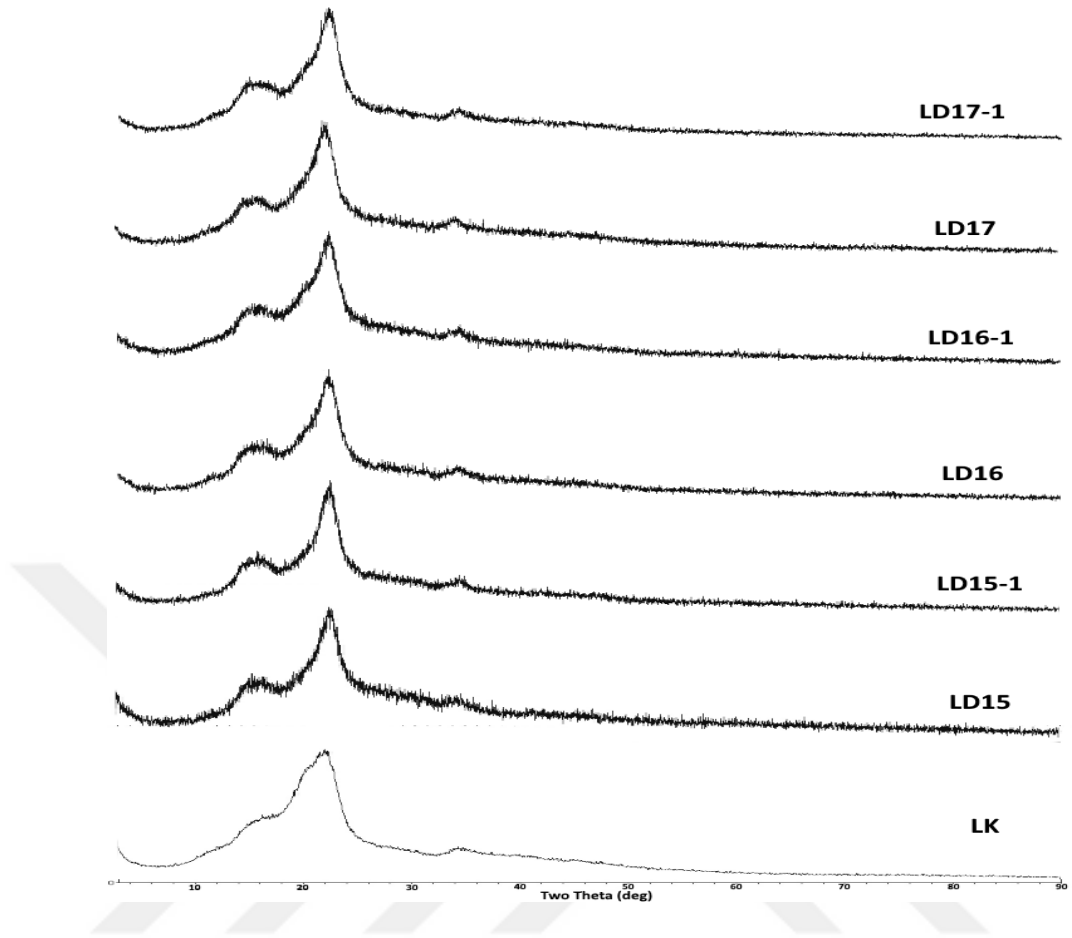
Örneklerin nem ve su tutma ölçüm sonuçları incelendiğinde kontrol lif (LK) örneği en değerleri göstermiştir. Bu sonuç kristalinite analiz sonuçlarıyla beraber incelendiğinde tekstil sektöründe en çok bilinen bir fenomen olan kristalinite ve nem alma yeteneği ilişkisi ile uyumlu bir sonuç göstermiştir. Katkılanan mikrokapsül miktarının liflerin nem ve su tutma değerlerinde büyük bir değişim yapmadığı gözlenmiştir. Ayrıca sonuçlar literatür de belirtilen değerler ile uyumludur (Kreze, 2001)

3.9 Liflerin Mukavemet Ölçümleri

Liflerin mukavemet değerleri yöntem 2.2.5.7’de anlatıldığı şekliyle ölçülmüştür. 20 kez tekrarlı yapılan ölçüm sırasında lifler anlamlı bir değere ulaşmadan kopma meydana gelmiştir. Bu yüzden mukavemet ölçüm sonuçları elde edilememiştir.

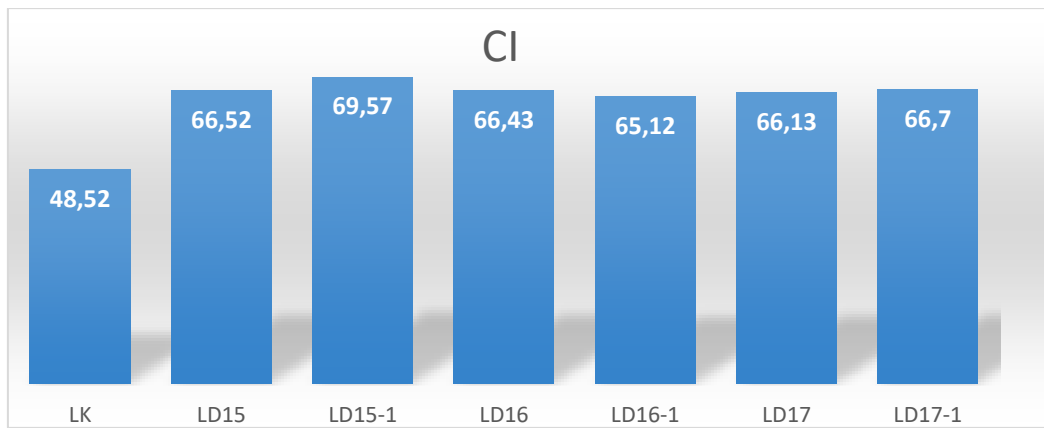
3.10 X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizi

Liflerin XRD (X-Işını Difraktometresi) çalışmaları 2.2.5.9’de anlatıldığı şekilde yapılmıştır. Üretilen 6 çeşit lifin XRD paternleri Şekil 3.27’de görülmektedir.



Şekil 3.27 Tüm lif örneklerinin X-Işını Difraktometre (XRD) spektrumları

Şekil 3.28’de metot 2.2.5.9’da anlatılan yönteme göre ölçülen liflerin kristalinite değerleri gösterilmektedir.



Şekil 3.28 Tüm lif örneklerinin kristalinite ölçüm değerleri

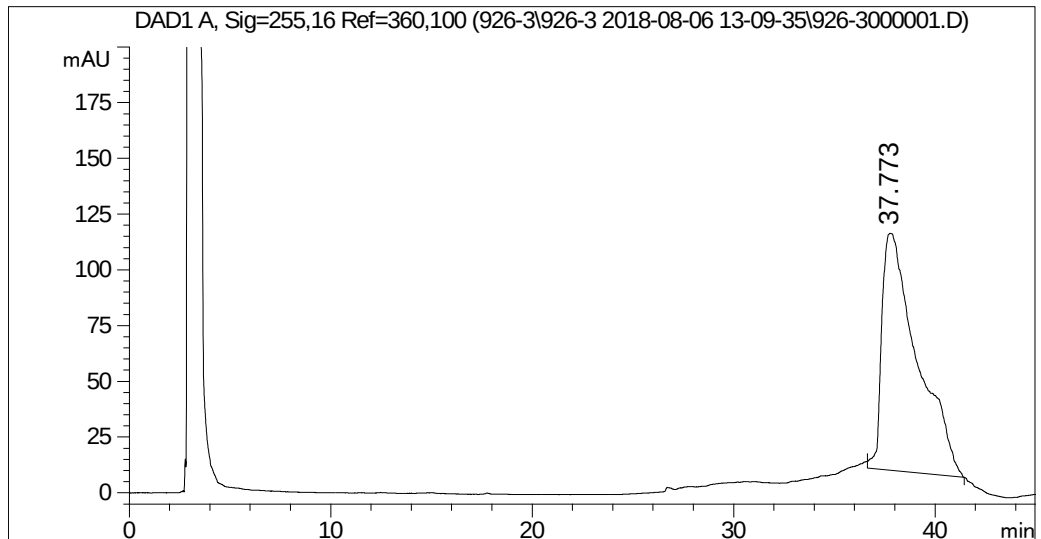
Şekil 3.27’de yer alan lif örneklerinin XRD spektrumları incelendiğinde, eğrilerde görülen $2\theta = 20-24^\circ$ (I_{200}) ve $2\theta = 15-18^\circ$ ($I_{\text{non-cr}}$) piklerin şiddetleri mikrokapsül katkılı

lifler için benzerlik göstermektedir. LK örneğinin spektrumu incelendiğinde, $2\theta = 15-18^\circ$ ($I_{\text{non-cr}}$) pikinin şiddeti diğer örneklerden yüksek çıktığı görülmektedir. Bu alanda yer alan pik şiddeti lifin amorf kısmını belirtmektedir (Segal ve diğer., 1959).

Şekil 3.28’te yer alan sonuçlar incelendiğinde geliştirilen liflerin kristalinite değerleri literatür de yer alan lyocell lifinin kristalinite değerinden daha azdır (Lyocell lifinin kristalinite değeri: %77), (Silva ve diğer., 2011). Bu sonuç literatür de belirtildiği üzere (Singha, 2012) laboratuvar ortamında hazırlanan eğirme sistemi yüzünden lif çekimi esnasında, çözeltinin hidrolize olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Şekil 3.28’ten görüleceği üzere mikrokapsül içermeyen kontrol lifi (LK)’nın kristalinite değeri mikrokapsül katkılanmış liflerden daha düşük çıkmıştır. Bu sonuç ise melamin-üre-formaldehit polimerinin yüksek kristalinite özelliği sayesinde mikrokapsül katkılı liflerin kristalinite değerini artırmasından kaynaklanmaktadır (Elesini ve diğer., 2016).

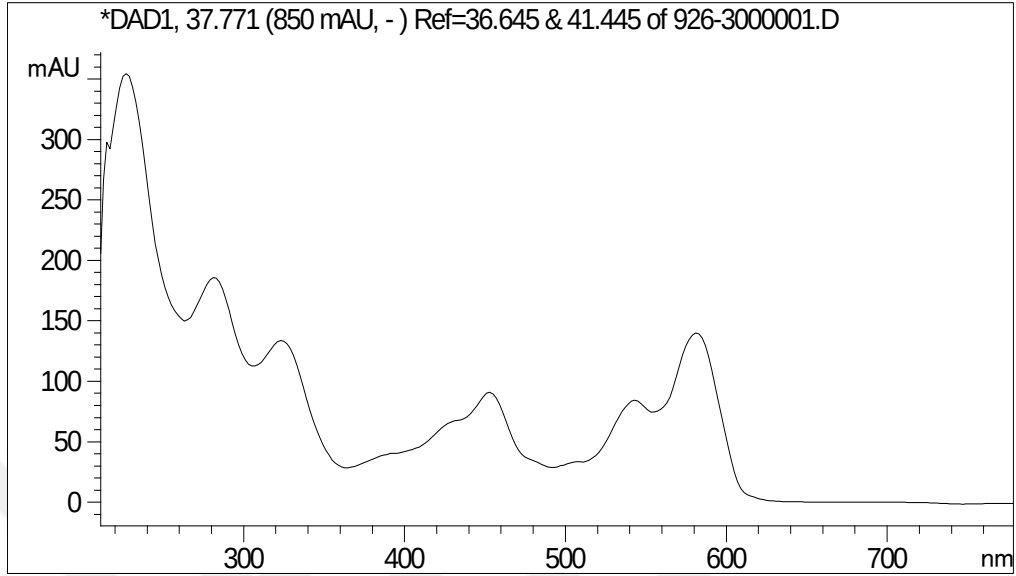
3.11 Mikrokapsül İhtiva Eden Liflerin Hiperisin İçeriğinin Belirlenmesi

Liflerin hiperisin içeriğinin belirlenmesi 2.2.5.10 numaralı yöntem de anlatıldığı gibi yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Sarı kantaron yağı içerisinde bulunan en önemli bileşiklerden biri olan hiperisine ait kromatogram Şekil 3.29’da verilmiştir.



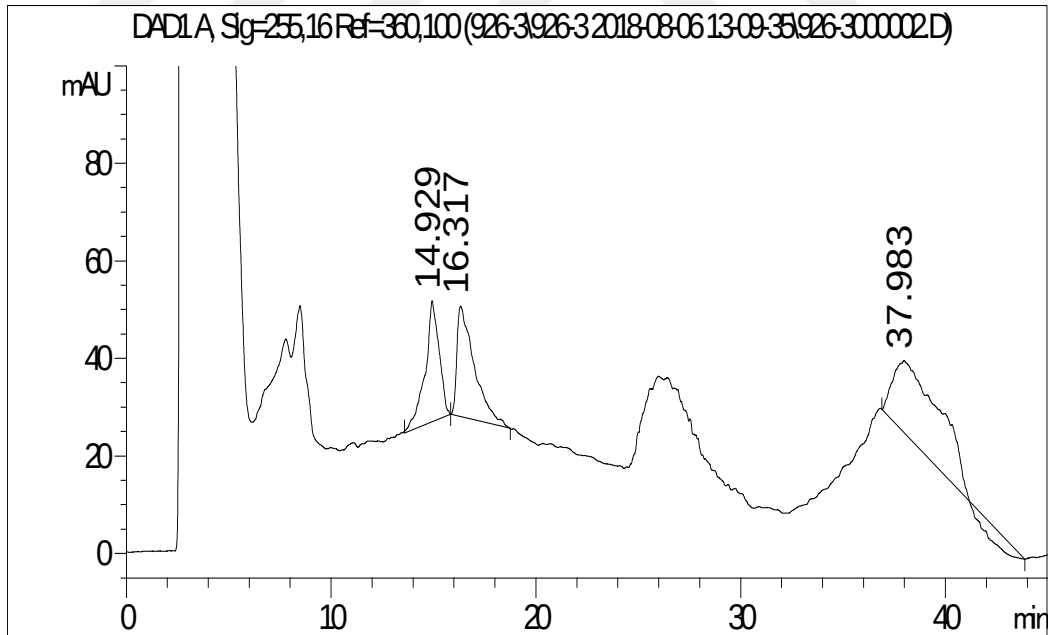
Şekil 3.29 Hiperisine ait yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)

Kromotogram incelendiğinde hiperisinin 37,77 dakikada alıkonulduğu görülmektedir. Ayrıca UV/Vis grafiği Şekil 3.30'te gösterilmektedir.



Şekil 3.30 Hiperisine ait UV/Vis spektrumu

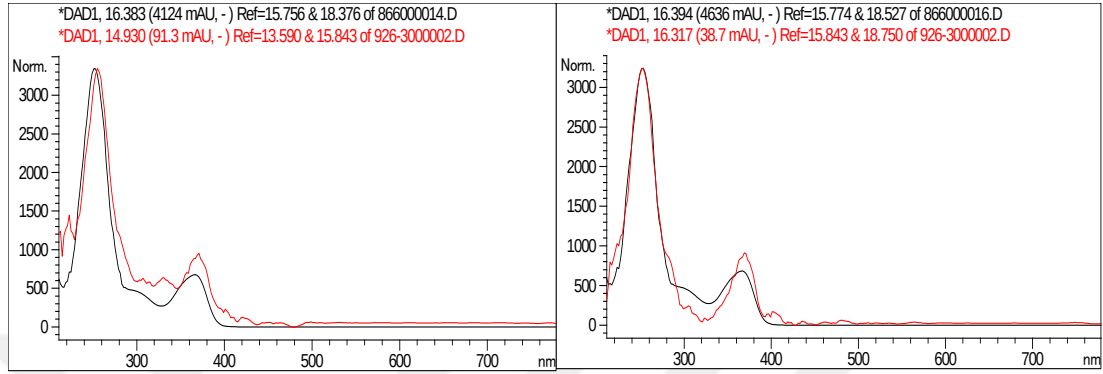
Ekstrakte edilmiş mikrokapsül içeren life ait kromotogram Şekil 3.31'te verilmiştir.



Şekil 3.31 Mikrokapsül içeren life ait yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)

Kromotogram incelendiğinde 14,929 ve 16,317'nci dakikalarda alıkonma piki görülmektedir. UV/Vis spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.32) bunların sırasıyla ellagic asit ve türevine ait olduğu görülmektedir (Simi ve diğer., 2013). Hiperisine ait

alıkonma piki saf hiperisin ile aynıdır. UV/Vis spektrumuda saf bileşik ile aynıdır. Literatür de yapılan çalışmalar incelendiğinde sarı kantaron içerisinde ellajik asit görülmüştür (Çelen, 2008). Kromotogramdan da anlaşılacağı üzere yapısında mikrokapsül bulunan lifler sarı kantaron içermektedir.



Şekil 3.32 Mikrokapsül içeren life ait UV/Vis spektrumu

BÖLÜM DÖRT

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada antibakteriyal özelliğe sahip sarı kantaron yağının mikrokapsüllenmesi ve yaş lif çekim metoduna göre hazırlanan düzenek ile çekilen liflerin yapısına katkılanması araştırılmıştır. Etken madde olarak sarı kantaron yağı, kabuk materyal olarak melamin-formaldehit-üre polimeri kullanılarak *in situ* polimerizasyon yöntemiyle farklı varyasyonlarda mikrokapsüller üretilmiştir. Elde edilen mikrokapsüller lyocell liflerinin üretim tekniğine benzer şekilde hazırlanan yaş lif çekimi düzeneği ile N-Metilmorfolin N-oksit (NMMO) içerisinde çözölen α -selöloz karışımına katılarak mikrokapsül yüklö lifler üretilmiştir. Yapılan test ve analizler sonrasında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

- Bu çalışmada N-Metilmorfolin N-oksit (NMMO) içerisinde çözönmeyen mikrokapsül geliştirmek için dört farklı kabuk materyal, NMMO çözöltisi ile belirlenen sıcaklık ve sürede karıştırılarak ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu ön denemelerin sonucunda uygun bir kabuk materyal kullanarak, mikrokapsüllerin yaş lif çekimi yönteminde selölozik liflerin yapısına katkılanabileceği gösterilmiştir.
- Mikrokapsüllerin morfolojik özellikleri ve parçacık boyutu dağılımı koruyucu kolloid olarak kullanılan materyalin miktar ve çeşidinden etkilenmiştir.
- Mikrokapsüllerin morfolojik özellikleri ve parçacık boyutu yüzey aktif madde olarak kullanılan materyalin hidrofilik-lipofilik denge değerinden etkilenmiştir.
- *in situ* polimerizasyon yöntemiyle geliştirilen mikrokapsüllerin yüksek performanslı sıvı kromatografisi analiziyle, sarı kantaron yağının etken maddelerinden hiperisin barındırdığı tespit edilmiştir.
- Liflerin kristalinite değerleri mikrokapsül miktarı arttıkça artmıştır. Bunun sebebi mikrokapsüllerin yüksek kristalinite değerine sahip olmasına atfedilmiştir.
- Mikrokapsüllerin yüksek kristalinite değerine sahip olmasından dolayı, mikrokapsül katkılı liflerin su tutma değeri, mikrokapsül içermeyen kontrol lifine göre daha düşük çıkmıştır.

- Mikrokapsül içermeyen kontrol lifinin kristalinite değerinin, mikrokapsül katkılı liflere göre düşük çıkmasının sebebi mikrokapsüllerin yüksek kristalinite değerine sahip olmasına atfedilmiştir.
- Liflerin literatürde geçen lyocell liflerine göre daha düşük kristalinite değerine sahip olması, lif çekim işleminin laboratuvarında hazırlanan düzenek sebebiyle liflerin düşük oryantasyonu ve çözeltinin oksitlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Mikrokapsüller iyi bir antibakteriyel etkinlik göstermişlerdir. Ayrıca mikrokapsüllerin antibakteriyel etkinlik değeri, mikrokapsül geliştirilirken kullanılan yüzey aktif madde ve koruyucu kolloidin miktar ve çeşidinden etkilenmiştir.
- Mikrokapsüllerin eğirme çözeltisine katılmasının liflerin nem ve su tutma değerlerine belirgin bir etki yapmadığı gözlenmiştir.

Bu araştırma kapsamında elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlar neticesinde yapılan öneriler aşağıda yer almaktadır.

- Sonraki çalışmalarda yaş lif çekim cihazıyla denemeler yapılarak endüstriyel uygulanabilirliği araştırılmalıdır. Yaş lif çekim cihazıyla eğirme çözeltisini oksidasyona uğramadan lif çekilerek mukavemet değeri konvansiyonel selülozik liflerle karşılaştırılabilecek düzeye getirilebilir.

KAYNAKLAR

- Aggarwal, A.K., Dayal, A., ve Kumar, N. (1998). Microencapsulation processes and applications in textile processing. *Colourage*, 45 (8), 15-24.
- Aksoy, Ş.A. ve Kuru, A. (2012). Faz değıştiren maddeler ve tekstil uygulamaları. *Tekstil ve Mühendis*, 19, 41-48.
- Alič, B., Šebenik, U., ve Krajnc, M. (2012). Microencapsulation of butyl stearate with melamineformaldehyde resin: Effect of decreasing the pH value on the composition and thermal stability of microcapsules. *Express Polymer Letters*, 6, 10.
- Anita, S., Ramachandran, T., Rajendran, R., Koushik, C. V., ve Mahalakshmi, M. (2011). A study of the antimicrobial property of encapsulated copper oxide nanoparticles on cotton fabric. *Textile Research Journal*, 81 (10), 1081-1088.
- Anonim. (2014). *Onuncu kalkınma planı 2014-2018, tekstil – deri – hazır giyim çalışma grubu raporu*. 11 Mart 2018, http://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2018/10/10_TekstilDeriHazirGiyim.pdf
- Arica, B., Kaş, H. S., Orman, M. N., Hincal, A. A. (2002). Biodegradable bromocryptine mesylate microspheres prepared by a solvent evaporation technique. I: Evaluation of formulation variables on microspheres characteristics for brain delivery. *Journal of Microencapsulation*, 19 (4), 473-484.
- Asma, Ş. (2011). *Aromaterapide kullanılacak fonksiyonel bir havlu tasarımı*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Aydın, N., Öztürk, G., Karaboyacı, M., ve Alay, S., (2011). Koku İçeren Mikrokapsül Uygulanmış Akrilik El Örgüsü İpliklerden Örülen Kumaşların Karakterizasyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15 (1), 67-74.
- Bae, Y. J., Cho, C. H., Lee, W. J., Huh, J. S., ve Lim, J. O. (2016). Optimization of recombinant human platelet-derived growth factor-BB encapsulated in Poly (lactic-co-glycolic acid) microspheres for applications in wound healing. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 13 (1), 13-20.

- Barnes, J., Anderson, L. A. ve Phillipson, J. D. (2001). St John's wort (*Hypericum perforatum* L.): a review of its chemistry, pharmacology and clinical properties. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 53 (5), 583-600.
- Başal, G. ve Karagönlü S. (2012). Medikal tekstiller için antimikrobiyel ajan içeren mikrokapsüllerin hazırlanması. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19 (4), 174-178.
- Bezerra, F. M., Carmona, O. G., Carmona, C. G., Lis, M. J., ve De Moraes, F. F. (2016). Controlled release of microencapsulated citronella essential oil on cotton and polyester matrices. *Cellulose*, 23 (2), 1459-1470.
- Bingham, E., Cohrssen, B. ve Powell, C. H. (2001). *Patty's toxicology* (5. Baskı). New York: John Wiley & Sons Inc.
- Boh, B. ve Knez, E. (2007). Microencapsulated antimicrobials on non-woven textiles for shoe insoles. *XVth International Workshop on Bioencapsulation*. 6-8 Eylül 2007, Viyana, Avusturya, 1-4.
- Borbely, E. (2008). Lyocell, the new generation of regenerated cellulose. *Acta Polytechnica Hungarica*, 5 (3), 11-18.
- Brolis, M., Gabetta, B., Fuzzati, N., Pace, R., Panzeri, F. ve Peterlongo, F. (1998). Identification by high-performance liquid chromatography–diode array detection–mass spectrometry and quantification by high-performance liquid chromatography–UV absorbance detection of active constituents of *Hypericum perforatum*. *Journal of Chromatography A*, 825 (1), 9-16.
- Bryant, Y. G. ve Colvin, D. P. (1988). U.S. Patent No. 4,756,958. Washington, DC: U.S. Patent ve Marka Ofisi
- Bystrov, N. S., Dobrynin, V. N., Kolosov, M. N., Chernov, B. K. ve Chervin, I. I. (1975). Structure of the chromophoric part of hyperforin. *Doklady Akademii Nauk Sssr*, 225 (6), 1327.
- Castleman, M. (2001). *The new healing herbs: the classic guide to nature's best medicines featuring the top 100 time-tested herbs*. Pensilvanya: Rodale.

- Chuanjie, F., Juntao, T. ve Xiaodong, Z. (2013). Effects of process parameters on the physical properties of poly (urea–formaldehyde) microcapsules prepared by a one-step method. *Iranian Polymer Journal*, 22 (9), 665-675.
- Clement, K., Covertson, C. R., Johnson, M. J. ve Dearing, K. (2006). St. John's wort and the treatment of mild to moderate depression: a systematic review. *Holistic Nursing Practice*, 20 (4), 197-203.
- Deasy, P.B. ve O'connell, M.J.M. (1984). Correlation of surface characteristics with ease of production and in vitro release of sodium salicylate from various enteric coated microcapsules prepared by pan coating. *Journal of Microencapsulation*, 1, 217-227.
- Desai, K. G. H., ve Park, H. J. (2005). Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology*, 23, 1361-1394.
- Elesini, U. S., Švarc, J., Šumiga, B. ve Urbas, R. (2017). Melamine formaldehyde microcapsules with fragrance core material: Preparation, properties, and end use. *Textile Research Journal*, 87 (20), 2435-2448.
- Enginar, H. ve Çayır, M. (2016). Melamin formaldehit reçinesiyle ticari esans mikrokapsülasyonu ve kararlılığının incelenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16, 212-221.
- Erkan, G. (2008). *Bazı antifungal ajanların mikrokapsülasyonu ve tekstil materyallerine aplikasyonu*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Erkan, G. ve Sarıışık, M. (2004). Microencapsulation in textiles. *Colourage*, 51, 61-64.
- Erkan, G. ve Sarıışık, A. (2008), Ketokonazol Monoklortriazin- β -siklodekstrin İnküzyon Komplekslerinin Hazırlanması ve Tekstil Mamulüne Uygulanması. *Tekstil Maraton*, 18 (98), 51-59.
- Erkan, G., Sarıışık M, Pazarlıoğlu, N., Kasıkara, N. (2010), The microencapsulation of terbinafine via in situ polymerization of melamine-formaldehyde and their

- application to cotton fabric. *Journal of Applied Polymer Science*, 118 (6), 3707–3714.
- Erkan, G., Sarıışık, M., (2015), Antifungal Microcapsules of Ethyl Cellulose by Solvent Evaporation and Their Application to Cotton Fabric. *Fibres and Textiles In Eastern Europe*, 6 (114), 125-130.
- Eyüpoğlu, Ş. ve Kut, D. (2016). Mikroapsülasyon teknolojisi ve tekstil sektöründe kullanımı. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 29, 09-28.
- Fan, C. ve Zhou, X. (2011). Effect of emulsifier on poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of tetrachloroethylene. *Polymer Bulletin*, 67, 15-27.
- Fibers, (b.t). 10 Mayıs 2016, *Outlast Fibers*,
<http://www.outlast.com/en/applications/fiber/>
- Formaldehyde (b.t). 12 Ekim 2016, *National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database*; CID=712,
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/712>
- Foster, S. (2000). 18 Temmuz 2017. *St. John's Wort*.
www.stevenfoster.com/education/monograph/hypericum.html
- Ghosh, S. K. (2006). Functional coatings and microencapsulation: a general perspective. *Functional Coatings*, 1-28.
- Giraud, S., Bourbigot, S., Rochery, M., Vroman, I., Tighzert, L., ve Delobel, R. (2002). Microencapsulation of phosphate: application to flame retarded coated cotton. *Polymer Degradation and Stability*, 77 (2), 285-297.
- Goetzendorf–Grabowska, B., Krolikowska, H., Bąk, P., Gadzinowski, M., Brycki, B., ve Szwajca, A. (2008). Triclosan encapsulated in poli (L, L-lactide) as a carrier of antibacterial properties of textiles. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 3 (68), 102-107.

- Güler, Z. ve Kut, D. (2011). Poliester perdelik kumaşta ısı regülasyon sağlamaya yönelik mikrokapsül hazırlanması ve uygulanması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 16-1.
- Haynes, W.M. (2015). *CRC Handbook of chemistry and physics* (95. Baskı). Boca Raton, FL: Taylor & Francis.
- Holme, I. (2004). Microencapsulation: the changing face of finishing. *Textiles Magazine*, 31 (4), 7-10.
- Hong, K. ve Park, S. (1999). Melamine resine microcapsules containing fragrant oil: synthesis and characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 58 (2), 128-131.
- Isaachi, B., Bergonzi, M.C., Carnevalli, F., van der Esch, S.A., Vincieri, F.F., Bilia, A.R. (2007). Analysis and stability of the constituents of St. John's Wort oils prepared with different methods. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 45, 756-761.
- Klemow, K.M., Bartlow, A., Crawford, J., Kocher, N., Shah, J., Ritsick, M. (2011). 11. Bölüm. I.F.F. Benzie, (Ed.), *Medical Attributes of St. John's Wort (Hypericum perforatum)* (2. Baskı) içinde (211-229). Boca Raton: Taylor & Francis.
- Kreze, T., Stana-Kleinschek, K. ve Ribitsch, V. (2001). The sorption behaviour of cellulose fibres. *Lenzinger Berichte*, 80, 28-33.
- Lavin, D. M., Harrison, M. W., Tee, L. Y., Wei, K. A. ve Mathiowitz, E. (2012). A novel wet extrusion technique to fabricate self-assembled microfiber scaffolds for controlled drug delivery. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 100 (10), 2793-2802.
- Lee, A. R., Han, C. H. ve Yi, E. (2014). Preparation and characterization of melamine-formaldehyde microcapsules containing Citrus unshiu essential oil. *Fibers and Polymers*, 15 (1), 35-40.
- Lee, H. Y., Lee, S. J., Cheong, I. W. ve Kim, J. H. (2002). Microencapsulation of fragrant oil via in situ polymerization: effects of pH and melamine-formaldehyde molar ratio. *Journal Of Microencapsulation*, 19 (5), 559-569.

- Lee, M. H., Yoon, K. J., ve Ko, S. W. (2000). Grafting onto cotton fiber with acrylamidomethylated β -cyclodextrin and its application. *Journal of Applied Polymer Science*, 78 (11), 1986-1991.
- Lewis, R. J., Lewis, R. A. ve Hawley, G. G. (2001). *Hawley's condensed chemical dictionary* (14. Baskı). New York: John Wiley & Sons Inc.
- Lide, D.R. (2005). *CRC handbook of chemistry and physics* (86. Baskı). Boca Raton, FL: Taylor & Francis.
- Linde, K., Berner, M., Egger, M. ve Mulrow, C. (2005). St John's wort for depression: meta-analysis of randomised controlled trials. *The British Journal of Psychiatry*, 186 (2), 99-107.
- Liu, X., Le, J. K. ve Kessler, M. R. (2011). Microencapsulation of self-healing agents with melamine-urea-formaldehyde by the Shirasu porous glass (SPG) emulsification technique. *Macromolecular Research*, 19 (10), 1056.
- Marin, J. M., Zalba, B., Cabeza, L. F. ve Mehling, H. (2005). Improvement of a thermal energy storage using plates with paraffin-graphite composite. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48 (12), 2561-2570.
- Mathiowitz, E., Chickering III, D., Jong, Y. S., ve Jacob, J. S. (2001). U.S. Patent No. 6,235,224. Washington, DC: U.S. Patent ve Marka Ofisi
- Melamine, (b.t). 12 Ekim 2016, *National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database*; CID=7955, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7955>
- Mishenkova, E. L., Derbentseva, N. A., Garagulya, A. D. ve Litvin, L. N. (1975). Antiviral properties of St John's wort and preparations produced from it. *Tr Sezda Mikrobiol Ukr*, 222-322.
- Mondal, S. (2008). Phase change materials for smart textiles – An overview. *Applied Thermal Engineering*, 28, 1536–1550.

- Nahrstedt, A. ve Butterweck, V. (1997). Biologically active and other chemical constituents of the herb of *Hypericum perforatum* L. *Pharmacopsychiatry*, 30 (2), 129-134.
- Nelson, G. (2002). Application of microencapsulation in textiles. *International Journal of Pharmaceutics*, 242 (2) 55-62.
- Nie, H. L., Ma, Z. H., Fan, Z. X., Branford-White, C. J., Ning, X., Zhu, L. M., ve Han, J. (2009). Polyacrylonitrile fibers efficiently loaded with tamoxifen citrate using wet-spinning from co-dissolving solution. *International Journal Of Pharmaceutics*, 373 (2), 4-9.
- Nierstrasz, V.A. (2007). Textile based drug release systems. L.V. Langenhove, (Ed.), *Smart Textiles for Medicine and Healthcare. Materials, Systems and Applications* içinde (50-73). New York: Elsevier.
- Ömeroğulları, Z. ve Kut, D. (2012). Tekstilde güç tutuşurluk. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 17 (1), 27-41.
- Palanikkumaran, M., Gupta, K. K., Agrawal, A. K. ve Jassal, M. (2010). Effect of emulsion preparation method on microencapsulation of n-octadecane using melamine-formaldehyde pre-polymers. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 35, 101-106.
- Saihi, D., Vroman, I., Giraud, S., ve Bourbigot, S. (2006). Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell. Part II. Interfacial polymerization technique. *Reactive and Functional Polymers*, 66 (10), 1118-1125.
- Salaun F. ve Vroman I. (2008). Influence of core materials on thermal properties of melamine formaldehyde microcapsules. *European Polymer Journal*, 44, 849–860.
- Sarıışık, A. M. ve Cireli, A. (2002). Yüzyılın devrimi: Mikrokapsüller. *I. Ulusal Tekstil Yardımcı Kimyasalları Kongresi*, 12-13 Aralık 2002, Bursa, 183-189.
- Sarıışık, A. M., Karavana, S. Y., Türkoğlu, G. C., Rençber, S. ve Önder, T. (2017). Preparation and characterization of textile-based carrier systems for anal fissure treatment. *Journal of Microencapsulation*, 34 (8), 722-731.

- Segal, L., Creely J. J., Martin, A. E. Jr. ve Conrad, C. M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using x-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29, 786-794.
- Silva, C.G., Benaducci, D., Frollini, E. (2011). Lyocell and cotton fibers as reinforcements for a thermoset polymer. *BioResources*, 7 (1), 78-98.
- Silva, M., Martins, I. M., Barreiro, M. F., Dias, M. M., ve Rodrigues, A. E. (2017). Functionalized textiles with PUU/limonene microcapsules: effect of finishing methods on fragrance release. *The Journal of The Textile Institute*, 108 (3), 361-367.
- Simi, Z. A., Verbi, Z., Milica, B., Sentic, M., Mirjana, B., Voji, P., Juranic, I., Dragan, B. ve Manojlovi, D. (2013). Study of ellagic acid electro-oxidation mechanism. *Monatshefte Für Chemie*, 144, 121-128.
- Singha, K. (2012). Importance of the phase diagram in lyocell fiber spinning. *International Journal of Materials Engineering*, 2 (3), 10-16.
- Suzuki, H. ve Ichimaru, T. (1974). U.S. Patent No. 3,852,401. Washington, DC: U.S. Patent ve Marka Ofisi.
- Thies, C. (1996). A survey of microencapsulation processes. *Drugs and The Pharmaceutical Sciences*, 73, 1-19.
- Topbaş, Ö. (2011). *Mikrokapsülasyon tekniği ile iyileştirici bandaj üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Türkoğlu, G. (2013). *Tekstil materyallerine fonksiyonel özellik kazandıran çeşitli kapsüllerin elde edilmesi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Urea (b.t). 12 Ekim 2016, *National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database*; CID=1176, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1176>

- Vigo, T. L. (2013). *Textile processing and properties: Preparation, dyeing, finishing and performance* (11. Baskı). New York: Elsevier.
- Wu, H. L., Bremner, D. H., Li, H. Y., Shi, Q. Q., Wu, J. Z., Xiao, R. Q., ve Zhu, L. M. (2016). A novel multifunctional biomedical material based on polyacrylonitrile: preparation and characterization. *Materials Science and Engineering: C*, 62, 702-709.
- Yu, D. G., Shen, X. X., Zheng, Y., Ma, Z. H., Zhu, L. M., ve Branford-White, C. (2008). Wet-spinning medicated PAN/PCL fibers for drug sustained release. *2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, 1 Aralık 2008, Kansas, 1375-1378.
- Zhang, H. ve Wang, X. (2009). Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on n octadecane core and resorcinol-modified melamine-formaldehyde shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 332 (3), 129-138.
- Zhu, K., Qi, H., Wang, S., Zhou, J., Zhao, Y., Su, J. ve Yuan, X. (2012). Preparation and characterization of melamine-formaldehyde resin micro-and nanocapsules filled with n-dodecane. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 51 (10), 1976-1990.