



**TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN KOKULARIN
POLİÜRETANLA MİKROKAPSÜLASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Coşkun MERTGENÇ

Danışman

Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

KİMYA ANABİLİM DALI

Eylül 2019

Bu tez çalışması 16.FEN.BİL.12 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN KOKULARIN POLİÜRETANLA
MİKROKAPSÜLASYONU

Coşkun MERTGENÇ

Danışman
Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

KİMYA ANABİLİM DALI

Eylül 2019

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

12/09/2019

Coşkun MERTGENÇ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN KOKULARIN POLİÜRETANLA MİKROKAPSÜLASYONU

Coşkun MERTGENÇ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

Bu çalışmada, tekstil yumuşatıcılarında kullanılan esans (metil sedril keton) poliüretanüre (PUU) polimerleri arayüzey polimerizasyonu yöntemiyle mikrokapsüllendi. Esans su içerisinde emülsiyeye (O/W, yağ/su) edici (üç ajan) ajanlar yardımıyla en kararlı halleri belirlenmiştir. Kapsül kabuğunun temel bileşeni olan PUU(izosiyanat/ polyalkol/ polyamin) mol oranı (5.4/3.0-5.5/1.5-3.9) 80°C reaksiyon sıcaklığı 150 dakikada kapsül kabuğu oluşturulmuştur. Elde edilen bu mikrokapsüller pamuk, polyester, ipek ve dokusuz kumaş üzerine fikse edilerek tutunma kararlılıkları incelenmiştir. Toluendiizosiyanat, boş ve esanslı mikrokapsül kabuğunda oluşturan yapının analizi FT-IR spektroskopisinde, emülsiyeye damlacıkların kararlılıkları ve boyutları optik mikroskopla ve kapsüllerin boyutları, duvar kalınlığı ve kumaş üzerine tutunmaları taramalı elektron mikroskopuyla, kapsül çeper maddesinin termal bozunumları termo gravimetrik analizi ile incelenmiştir. Elde edilen kapsüllerin verimi % 65.09-85.02 kapsül çeper kalınlığı yaklaşık 384.6-1250 nm, 60 gün boyunca 20°C aktif madde kaybı % 5.5-8.5 ve kumaş üzerine tutturulduktan sonra ev tipi çamaşır makinesinde 4 yıkamaya kadar kararlı oldukları bulunmuştur.

2019, xi + 52 sayfa

Anahtar Kelimeler: Mikrokapsülasyon, Poliüretanüre, Koku kapsülasyonu, Arayüzey polimerizasyonu

ABSTRACT
M.Sc. Thesis

**PRODUCTION OF SCENTED MICROCAPSULE USED IN TEXTILE INDUSTRY WITH
POLYURETHANE**

Coşkun MERTGENÇ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Hüseyin ENGİNAR

In this study, scent (methyl cedryl ketone) used in textile industry was encapsulate with polyurethaneurea (PUU) by using interfacial polymerization methods. Scent emulsified in water (O W, oil/water) with three different emulsifying agents for the most stable state. The capsule shell was formed with the PUU (isocyanate / polyalcohol / polyamine) mol ratio (5.4 / 3.0-5.4/1.5-3.9), the main component of the capsule shell, at a reaction of, 80°C in 150 min. These obtained capsules were fixed on cotton, polyester, silk and non-woven fabric and their stability was investigated. Analysis of the structure of toluene diisocyanate, empty and containing fragrance capsule shell in the IR spectroscopy, stability and dimensions of emulsified droplets by optical microscope, dimensions of the capsules, wall thickness and their holding onto the fabric by scanning electron microscope and the thermal degradation of the capsule wall material by thermo gravimetric analysis were investigated. The yield of the obtained capsules was found to be 65.09-85.02%, the thickness of the capsule wall was about 384.6-1250 nm, the loss of active substance 20°C for 60 days was 5.5-8.5% and after fixation on the fabrics, it was found to be stable up to 4 washes in the domestic washing machine.

2019, xi + 52 pages

Keywords: Microencapsulation, Polyurethaneurea, Fragrance capsulation, Interfacial polymerization

TEŞEKKÜR

Tez çalışması aşamalarında bilgileriyle yönlendiren, bilgi deney aşamalarında karşılaştığım zorluklarda yol gösteren ve desteklerine her zaman ihtiyaç duyacağımı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR'a teşekkürlerimi borç bilirim. Ayrıca mikrokapsüllerin TGA analizlerinde yardımcı olan Doç. Dr. Sedat YURDAKUL'a, Biyomedikal Bölümünden Doç. Dr. Levent ÖZCAN'a ve laboratuvar çalışmalarının her aşamasında yardımcı olan Hatice YILMAZ'a teşekkür ederim.

Deney ve analizler yapılırken laboratuvar imkanlarını sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. İbrahim EROL'a teşekkür ederim.

“Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Kokuların Poliüretanla Mikrokapsülasyonu” adlı Yüksek Lisans tez çalışmam ve 16.FEN.BİL.12 numaralı projeye yaptığı desteklerden dolayı Afyon Kocatepe Üniversitesi BAPK'a, tez yapım aşamasında kullanılan esans maddesinin temini için “Gülçiçek Kimya ve Uçan Yağları San. Tic. A.Ş.'ye” ve fiksatörleri temin ettiğimiz “Alfa Kimya” firmasına teşekkürlerimi sunarım

Coşkun MERTGENÇ
AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Mikrokapsülasyon.....	4
2.2 Mikrokapsülasyon Metotları.....	4
2.2.1 Hava Süspansiyon Yöntemi.....	5
2.2.2 Çözücü Buharlaştırma Yöntemi.....	6
2.2.3 Koaservasyon Yöntemi.....	7
2.2.4 Yüzeyleyici Polimerizasyon Yöntemi	8
2.2.5 İn-Situ Polimerizasyon.....	8
2.3 Mikrokapsüllerle yapılan çalışmalar... ..	9
3. MATERYAL ve METOT.....	14
3.1 Materyal.....	14
3.1.1 Araç ve Gereçler.....	14
3.2 Metot.....	15
3.2.1 Çekirdek Maddelerinin Su içerisinde Emülsiye Edilmesi.....	15
3.2.2 Mikrokapsüllerin Oluşumu	15
3.2.3 Mikrokapsülleme Verimi	17
3.2.4 Üretilmiş Olan Mikrokapsüllerin Kumaş Üzerine Uygulanması.....	18
3.2.5 Mikrokapsüllerde Zamanla Ağırlık Kaybı	18
3.2.6 Mikrokapsüllerde Boyut Analizi	18
3.2.7 Optik Mikroskopu.....	18

3.2.8 TGA (Termo Gravimetrik Analiz) Analizi.....	18
3.2.9 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR).....	19
3.2.10 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi.....	19
4.	
BULGULAR.....	20
4.1 FT-IR Analiz	
Sonuçları.....	20
4.2 TGA Analiz	
Sonuçları.....	21
4.3 Mikrokapsüllerin Tane Boyut Analiz Sonuçları.....	28
4.3.1 3000 – 9000 dev/dak Hızında Yapılan Mikrokapsüllerin Grafiği	28
4.4 Mikrokapsüllerde Verim.....	29
4.5 3000 dev/dak'da Kapsüllenen Esansın SEM Görüntüleri.....	30
4.6 9000 dev/dak'da Kapsüllenen Esansın SEM Görüntüleri.....	38
4.7 Mikrokapsüllerde Zamanla Ağırlık Kaybı.....	41
4.8 Kumaş Üzerine Fikse Edilmiş Kapsüllerin SEM Analizleri	42
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	45
6. KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ.....	53

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

dev/dak	Dakikadaki devir sayısı
mL	Mililitre
nm	Nanometre
μ L	Mikrolitre
μ m	Mikrometre

Kısaltmalar

DBTL	Dibutylin dilaurate
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HMDA	Hekza metilen diamin
HMDI	Hekza metilen diizosiyanat
HYD	Hidrazin monohidrat
KBr	Potasyum bromür
PEG-400	Polietilen glikol-400
PUU	Poliüretan üre
PVA	Polivinilalkol
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TDI	Touluen diizosiyanat
TGA	Termo gravimetrik analiz
TUAM	Teknoloji uygulama ve araştırma merkezi
UV	Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Mikrokapsülün yapısı.....	4
Şekil 2.2 Hava süspansiyon yöntemi.....	5
Şekil 2.3 Çözücü buharlaştırma yöntemi.....	6
Şekil 2.4 Koaservasyon yöntemi.....	7
Şekil 2.5 Yüzeyler arası polimerizasyon yöntemi.....	8
Şekil 2.6 İn-situ polimerizasyonu	9
Şekil 3.1 Mikrokapsülaston karıştırıcı deney düzeneği.....	16
Şekil 3.2 Mikrokapsüllerin (üretan ve üre) kabuğunun oluşum reaksiyonları	17
Şekil 4.1 Esans içeren ve esans içermeyen, çeper maddesinde bütıl glikol bulunan mikrokapsülün IR spekturumu.....	20
Şekil 4.2 Toluendiizosiyant(TDI) ve esans içermeyen kapsülün FT-IR spekturumu.....	21
Şekil 4.3 Çeper yapısında bütıl glikol bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiğı(3000 dev/dak).....	22
Şekil 4.4 Çeper yapısında bütıl bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiğı(9000 dev/dak).....	23
Şekil 4.5 Çeper yapısında propil glikol bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiğı(3000 dev/dak).....	23
Şekil 4.6 Çeper yapısında propil glikol bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiğı(9000 dev/dak).....	24
Şekil 4.7 Çeper yapısında PEG-400 bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiğı (3000 dev/dak).....	25

Şekil 4.8	Çeper yapısında PEG-400 bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği (9000 dev/dak).....	26
Şekil 4.9	Çeper yapısında mono etlien glikol bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği (3000 dev/dak).....	26
Şekil 4.10	Çeper yapısında mono etlien glikol bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği (9000 dev/dak)	27
Şekil 4.11	Mono etlien glikol, propil glikol, bütıl glikol ve PEG-400 ve ile yapılan esanslı mikrokapsüllerin tane boyut dağılımları.(3000dev/dak).....	28
Şekil 4.12	Mono etlien glikol, propil glikol, bütıl glikol ve PEG-400 ve ile yapılan esans içeren mikrokapsüllerin tane boyut dağılımları.(9000dev/dak).....	28
Şekil 4.13	PEG-400, propil glikol, bütıl glikol ve mono etlien glikolile yapılan esanslı mikrokapsüllerin yüzde verimleri.....	29
Şekil 4.14	Çeper maddesinde PEG-400 içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki görüntüsü	30
Şekil 4.15	Çeper maddesinde PEG -400 içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki görüntüsü.....	31
Şekil 4.16	Çeper maddesinde PEG -400 içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki görüntüsü.....	32
Şekil 4.17	Çeper maddesinde bütıl glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki görüntüsü.....	31
Şekil 4.18	Çeper maddesinde bütıl glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.....	32
Şekil 4.19	Çeper maddesinde bütıl glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.....	33
Şekil 4.20	Çeper maddesinde mono etlien glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki görüntüsü.....	33

- Şekil 4.21** Çeper maddesinde mono etlien glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.....34
- Şekil 4.22** Çeper maddesinde propil glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki görüntüsü (a: SEM ve b: ışık mikroskobunda).....34
- Şekil 4.23** Çeper maddesinde propil glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü....34
- Şekil 4.24** Çeper maddesinde propil glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.....35
- Şekil 4.25** Çeper maddesinde PEG-400 içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki görüntüsü (a: SEM ve b: ışık mikroskobunda).....35
- Şekil 4.26** Çeper maddesinde PEG -400 içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.....37
- Şekil 4.27** Çeper maddesinde bütil glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki görüntüsü (a: SEM ve b: ışık mikroskobunda).....38
- Şekil 4.28** Çeper maddesinde bütil glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.....38
- Şekil 4.29** Çeper maddesinde bütil glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.....39
- Şekil 4.30** Çeper maddesinde mono etlien glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki görüntüsü (a: SEM ve b: ışık mikroskobunda)39
- Şekil 4.31** Çeper maddesinde mono etlien glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.....40
- Şekil 4.32** Çeper maddesinde mono etlien glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü..40

Şekil 4.33	Çeper maddesinde propil glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki görüntüsü (a: SEM ve b: ışık mikroskopunda).....	41
Şekil 4.34	Çeper maddesinde propil glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.....	41
Şekil 4.35	Çeper maddesinde propil glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.....	42
Şekil 4.36	Mikrokapsüllerde zamanla ağırlık kaybı.....	43
Şekil 4.37	Değişik oranlarda PEG-400 ile yapılan mikrokapsüllerdeki zamanla ağırlık kaybı.....	43
Şekil 4.38	İpek kumaş üzerine fikse edilmiş kapsüllerin SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.39	Polyester kumaş üzerine fikse edilmiş kapsüllerin SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.40	Dokusuzkumaş üzerine fikse edilmiş kapsüllerin SEM görüntüsü.....	45
Şekil 4.41	Pamuk kumaş üzerine fikse edilmiş kapsüllerin SEM görüntüsü.....	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Değişik oranlarında hazırlanmış PÜÜ (izosiyanat/ polialkol/ poliamin) mol değerleri.....	16
--------------------	--	----

1. GİRİŞ

Teknolojinin ve yeni bilimsel yöntemlerin bulunmasıyla inovasyon ürünlerinde değişimler gözlenmiştir. Günümüzde insanlar kişisel bakım ürünlerine, sağlık ve konfor için yüksek miktarda paralar harcamaktadır (Zev 2005, Costa *et al.* 2006, Wesselingh *et al.* 2007). Endüstriyel ürünlerde küresel bazda rekabet edilebilmesi için üretilen yeni ürünlerin farklı veya üstün yönlerinin bulunması gerekmektedir. Mikrokapsülasyonu yapılmış olan ürünler kullandıkları malzemelere hem üstünlük katarken aynı zamanda da ürünün katma değerini de artırmaktadır (Michael 2009).

Aktif maddelerin mikrokapsüllenmeleri kullanılacak olan sektöre göre değişiklik göstermektedir. Sağlık sektöründe kullanılacaksa; aktif maddenin dış şartlardan korunması, mikrokapsülün bulunduğu ortamda kararlı bir şekilde tutulması, aktif madde salınımının kontrolü, aktif bileşenlerin sahip olduğu kötü tat ve kokularının bastırılması, hijyen sağlama, inşaat sektöründe kullanılacaksa; ısı yalıtımı, katalizör, tozlara akış özelliği kazandırılması, kozmetik sektöründe ise; sıvıların kolay taşınırılığının sağlanması ve uçucu madde kayıplarının önlenmesi, tarım sektöründe ise; az bir aktif madde haşerelere karşı uzun süreli etki vb. özellikler söylenebilir. Mikrokapsülasyonların bir diğer faydası koku ve diğer aktif bileşenler; nem, ışık ve ısıнын neden olduğu oksidasyondan korunarak raf ömrünün uzatılması sağlanmaktadır (Soest 2007, Alic *et al.* 2012).

Yukarıda söylenen özelliklerinden dolayı mikrokapsüllerin farklı sektörlerde kullanımı mevcuttur. Bunların başlıcaları ise; tekstil, sağlık, gıda, kozmetik, kağıt, inşaat, tarım ve deterjan gibi farklı endüstriyel alanlar sayılabilir.

Koku maddeleri uçucu özelliklerinden dolayı tekstil materyaline direkt olarak aplike edilememekte ve ısı, nem ve diğer dış etkenler nedeniyle buharlaşarak uzaklaşmalarını önlemek amacıyla polimerik duvar materyali içerisine kapsüllenmektedirler. Koku maddesini hapseden kapsüller tekstil materyaline tutturulduktan sonra sıcaklık, pH,

nem, mekanik etki vb. etkenler neticesinde kırılarak hapsettikleri bu koku maddesini dışarı salmaktadır (Rodrigues *et al.* 2008).

Koku içeren mikrokapsüllerin tekstil ürünleri ve giysilerde farklı özelliklerinden dolayı ilgi görmektedirler (Nelson 2001).

Çekirdek madde kapsüllendikten sonra değişik yollardan kapsül dışına çıkmaktadır. Bunlar, biyo-bozulum, difüzyon, mekanik etki, ısı, çözünme ve pH değişimi olarak sıralanabilir. Kapsüllerin üretim maliyeti, salınım mekanizması, parçacık boyutu, konsantrasyon, fiziksel ve kimyasal karalılığı seçilen üretim tekniği ve kabuk materyaline bağlıdır.

Mikrokapsüllerin elde edilme yöntemlerine göre çapları nm- μ m boyutları arasında değişiklik göstermektedir. Bununla birlikte genel olarak mikrokapsüller 1 μ m' den küçükse nanokapsül, 1000 μ m'den büyükse makrokapsül olarak sınıflandırılır. Ticari olarak üretilen kapsüllerin boyutları 3 ile 800 μ m arasında değişiklik göstermektedir. Ayrıca kapsüldeki çekirdek maddesinin oranıda %10-90 arasındadır. Mikrokapsülasyon yapılırken kullanım amacına göre; duvar kalınlığı, çekirdek maddesi, mikrokapsül tane boyutu, katkı maddeleri ve duvar maddesi bulunduğu ortamla etkileştirme veya inert olma, çekirdeğinde bulundurduğu aktif maddeyi salım süreleri gibi özellikler isteğe bağlı olarak değiştirilebilmektedir.

İnsanlar kokuları günümüzde değişik amaçlar için kullanmaktadırlar. Kokuların uzun süreli kalıcı olması ise, kokuyu oluşturan maddelerin sürülen yüzeylere tutunmalarına bağlıdır. Kokular bir karışım olduğu için içinde barındırdıkları maddelerin uçuculukları da farklı olmaktadır. Kokular kapsüllenmediği takdirde etkileri kısa süreli olmaktadır. Fakat kapsülasyonu yapılan kokuların etkileri ise günlerden başlayarak birkaç yıla kadar devam edebilmektedir.

Tekstil ürünlerinde, kozmetiklerde veya deterjanlarda koku veren maddelerin evlerdeki kullanımı giderek artmaktadır. Günümüzde, çamaşır temizliğinde yüksek oranda deterjan kullanılmakta ve arkasından da birçok kişi yumuşatıcı kullanmaktadır. Her iki ürünün içindeki klasik kokular yerlerini kapsülasyonlu kokulara bırakmaktadır. İleriki yıllarda bu tür kokulara duyulan ihtiyaç daha da artacaktır.

Mikrokapsüller uygun ajanlarla kumaş ve giysilere bağlanarak, bağlandıkları yapılara belirgin özellikler kazandırmaktadır. Mikrokapsüllerin içi aktif maddelerle (nemlendiriciler, vitaminler, uçucu yağlar, ilaçlar ve diğerleri) doldurularak giysi ve kumaşlarda uzun süreli etkiler göstermektedir. Uygulamalar esnasında mikro/makro kapsüller uygun büyüklüklerde ve mekaniksel dayanıma sahip olmaları gerekir. Kapsüllerin mekanik dayanıklılıkları kaplama polimer/reçinesinin türüne, yağ damlacıklarını saran polimerini kararlı halde tutmak için kullanılan uzun zincirli polimerlerin yapısına, çalışma pH ve sıcaklığına, içine konacak aktif maddenin kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Kapsüllerin üretimi, bir yerden bir yere taşınması, kurutulması ve diğer karışımlarla karıştırıldığı zaman yeterince sağlam kabuklarının olması istenirken, üzerlerine kuvvet uygulandığında tutundukları yüzeylerden kontrollü salınım yapabilmek için kırılabilme özelliklerine de sahip olmaları gerekmektedir. Kapsülasyon yapılırken yukarıda da belirtildiği gibi kaplama polimerinin/reçinesinin yapısı; polimerdeki farklı monomerlerin oranına da bağlı olarak değişmektedir. Kapsüllerin boyutları ise emülsiyeye edici maddenin türü ve karıştırma hızına, kapsüllerin duvar kalınlığı karıştırma hızı ve pH değişimine, kapsüllerin dayanıklılığı ise çalışma sıcaklığına ve polimer türü ve polimer zincirli uzunluğuna bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Mikrokapsülasyon

Katı yada sıvı çok küçük parça veya damlanın sürekli bir film oluşturacak halde polimerle kaplanarak oda şartlarında kararlı hale getirilmesi işlemine mikrokapsülasyon, bu işlem ile elde edilen ürüne mikrokapsül denir. Yapılan kapsülleme işleminde kapsül boyutları 1µm den küçük olursa nanokapsül, 1-1000 µm boyutları arasında olursa mikrokapsül, 1000µm den büyük olursa makro kapsül denir. Mikrokapsüller kapsüllenecek madde ve çeper materyali olmak üzere iki temel bileşene sahiptir. Mikrokapsüllerin kaplama materyalleri suda çözünen reçineler, suda çözünmeyen reçineler, mumlar ve lipidler ve enterik reçineler olabilir.



Şekil 2.1 Mikrokapsülün yapısı (İnt. Kyn.1).

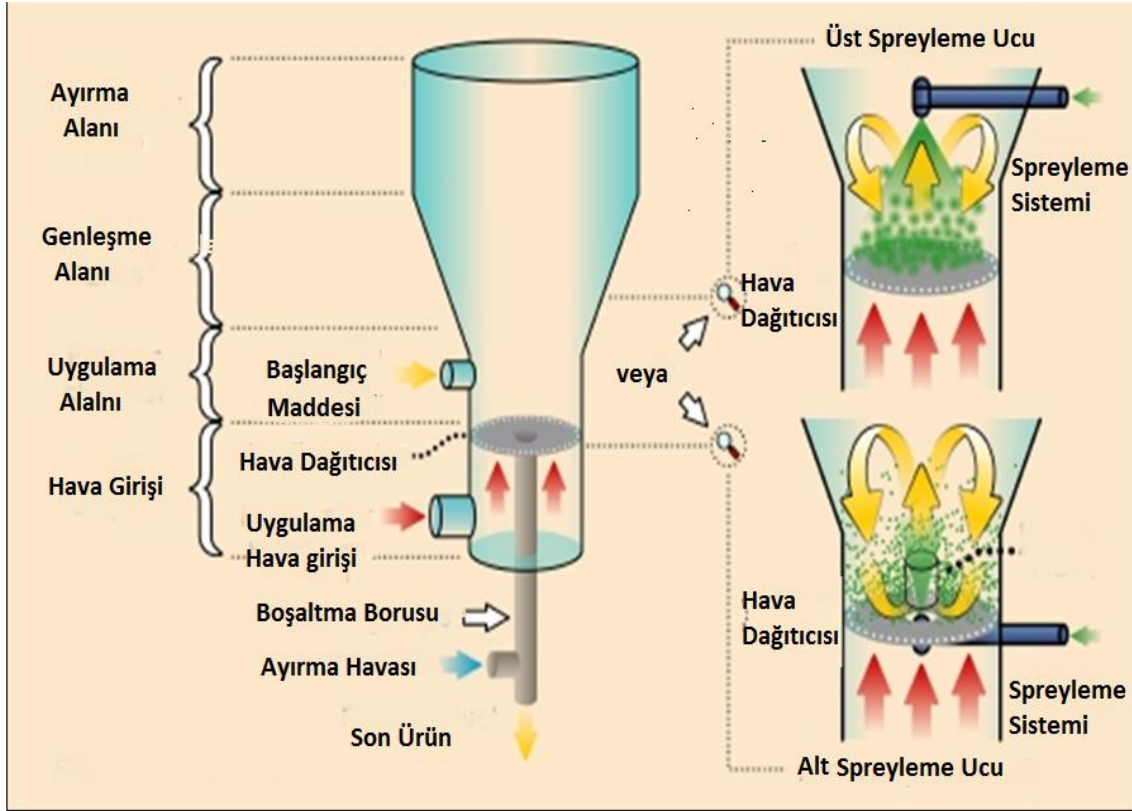
Kapsülleme yapılmasının avantajları reaktifleri çevre etkisinden korumak, sıvı aktif bileşenleri kuru katı sisteme dönüştürmek, uyumsuz bileşenlerdeki uyumsuzluğu gidermek, mikrokapsüllerin yakın çevresini aktif bileşenlerden korumak, aktif bileşenin salınım hızını geciktirmek yada hızlandırmak, çekirdek tat veya kokusunu maskelemek, biyolojik elverişliliği artırmak, ilaçların tahriş etkisinden korunmak şeklinde sıralanabilir.

2.2 Mikrokapsülasyon Metotları

Hava süspansiyon yöntemi, çözücü buharlaştırma, koaservasyon, kurutucu ve soğutucu sprej, spinning disk, birlikte çekme teknikleri sıkça kullanılır. Ayrıca mikrokapsülasyon yöntemlerini fiziko-kimyasal, fizikomekanik ve kimyasal olmak üzere üç farklı şekilde de sınıflandırmak mümkündür.

2.2.1 Hava Süspansiyon Yöntemi

Hava süspansiyon metodu Prof. Dr. Dale E.Wurster tarafından bulunmuştur. Metot kısaca dağılmış katı çekirdek materyali üzerine kapsülasyon yapılacak materyalin hava akımı ile birlikte verilmesi esasına dayanır. Mikron ve mikron altı büyüklükteki parçacıkların kapsülasyonu hava süspansiyon metodu ile yapılabilmektedir. Kapsülasyon haznesi içerisine kontrollü olarak hava akımı ve kapsül dış kabuk materyali verilir. Hazne içerisindeki hava akımı sürekli olduğu için çekirdek materyali üzerinde bir film tabakası oluşturulur. Kapsülasyon döngüsü yüzlerce defa tekrar edilerek istenilen kalınlıktaki kapsülasyon elde edilir. 50µm ile birkaç cm arasındaki büyüklükte kapsülasyon yapılabilmektedir. Mikrokapsül uygulama kapasitesi 5kg ile 500 kg arası değişebilmektedir. Hava süspansiyon metodu vitamin, mineral ve yiyecek katkı maddeleri için uygulanır.



Şekil 2.2 Hava süspansiyon yöntemi (İnt.Kyn.2).

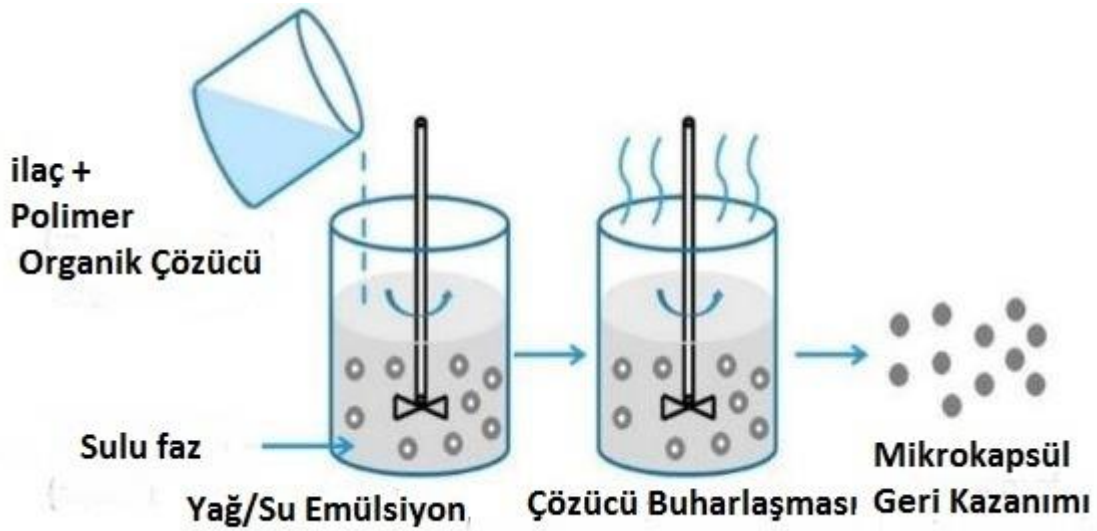
Verimli ve etkili hava süspansiyon metodu için gerekli şartlar:

- Çekirdek materyalinin yoğunluk, yüzey alanı, erime noktası, uçuculuk, gevreklik, çözünürlük, kristalleşme ve akışkanlıkları incelenmelidir
- Kaplama materyali uygulama oranı,
- Kabuk materyali konsantrasyonu
- Çekirdek materyalini akışkanlığı sağlayan hava miktarı
- Kaplama materyali miktarı
- Uygulama giriş ve çıkış sıcaklıkları

2.2.2 Çözücü Buharlaştırma Yöntemi

Çekirdek maddesi, polimer çözeltisi içerisinde dağılmış haldedir. Polimer çekirdek etrafını sarar. Çekirdek maddesi kabuk polimer çözeltisi içinde dağılmış durumda olduğu için matrix tipi mikrokapsüller oluşturulur. Mikrokapsülleme için çeşitli

polimerler kullanılabilir. Organik polimer faz içinde çözülmüş ya da dağılmış durumdaki ilaç, emülsiye edilmiş yağ/su formundaki sulu polimer fazı içine dökülüp homojen olacak şekilde karıştırılır. Buharlaştırma yöntemiyle mikrokapsüller geri kazanılır.



Şekil 2.3 Çözücü buharlaştırma yöntemi (İnt.Kyn 3).

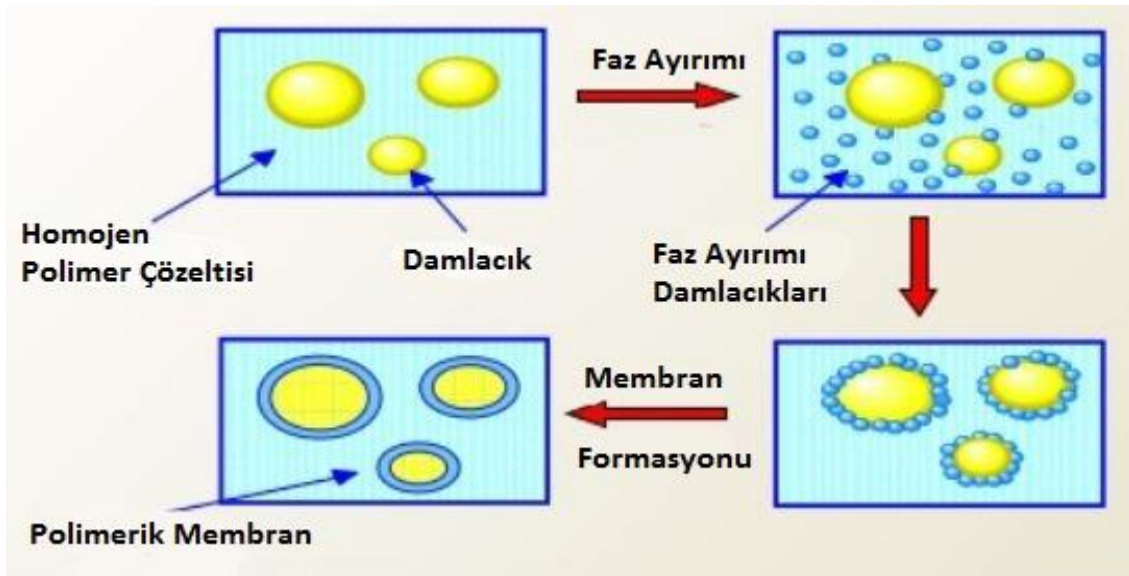
Avantajları:

- Hidrofilik ve hidrofobik maddeler kapsüllenebilir
- Basit bir teknik olduğu için kolay uygulanabilir
- Katı ve sulu maddeler kapsüllenebilir.

2.2.3 Koaservasyon Yöntemi

Koaservasyon yöntemi ile %99'lara varan yüksek verimlilikle kapsülasyon yapılabilir. Koaservasyon en eski ve en yaygın kullanılan mikrokapsülleme yöntemlerindendir. Genel olarak iki gruba ayrılır. Kitosan, jelatin gibi bir koloidal çözünen madde kullanılmasını ifade eden basit koaservasyon yöntemi ve sulu çözeltinin jelatin(arap zıncığı veya ipek fibroin kitosan) gibi zıt yüklü iki kolloidin etkileşmesinden hazırlanan kompleks koaservasyon. Koaservasyon, makromoleküllü bir çözeltinin birbiriyle karışmayan iki sıvı faza ayrılmasıdır. Yöntem sürekli olarak karıştırılarak yapılır ve ardışık dört adımda gerçekleşir.

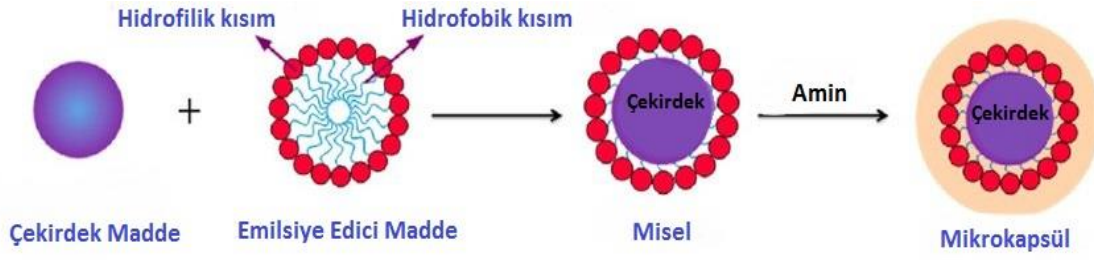
- Yüzey aktif çözelti içerisinde aktif madde dağılımı
- Dağılan parçacıklar üzerine hidrokolloid çöktürülmesi,
- Koaservasyonun kompleks olması durumunda polimer-polimer kompleksini indüklemek için ikinci hidrokolloid eklenmesi
- Çapraz bağlayıcı (formaldehit,glutaraldehit) eklenerek mikrokapsül sertleşmesi ve stabilize hale gelmesi.



Şekil 2.4 Koaservasyon yöntemi (İnt.Kyn.4).

2.2.4 Yüzeylearası Polimerizasyon Yöntemi

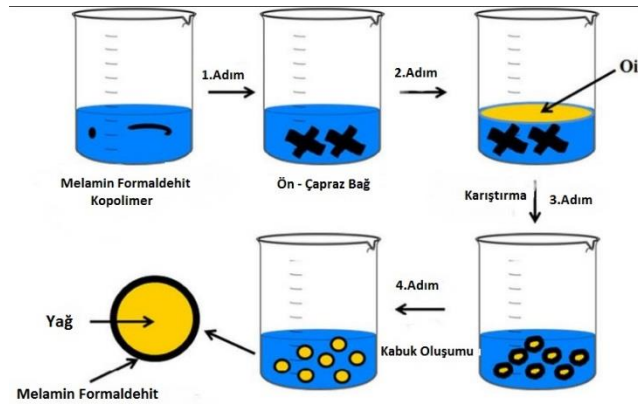
Yüzeylearası polimerizasyon biribiri ile karışmayan sıvı fazdaki iki monomerin çekirdek madde yüzeyinde mikrokapsül oluşturması yöntemidir. Çekirdek madde ile monomer arasında herhangi bir reaksiyon oluşmaması gerekir. (W/O) emülsiyesinde stabilize olması için emülsiyeye edici madde kullanımı gereklidir. Polimerizasyon derecesi seçilen monomerlerin aktifliğine, monomerin konsantrasyonuna, ortam sıcaklığına bağlıdır. Yüzeylearası polimerizasyon ticari kullanım oldukça sınırlıdır. Mikrokapsül kabuk kalınlığı oldukça düşüktür, bu durum kapsülleri kırılgan yapmaktadır. Kullanılacak monomer çeşitleri fazla değildir. Monomerin çekirdek materyali ile reaksiyona girmemesi gerektiği için seçim dar aralıkta yapılmaktadır.



Şekil 2.5 Yüzeyler arası polimerizasyon yöntemi (İnt.kyn.5).

2.2.5 İn-Situ Polimerizasyon

İn-situpolimerizasyon, arayüzey polimerizasyonuna benzeyen bir mikrokapsülleme tekniğidir. İn-situ polimerizasyonun farkı, çekirdek maddeye hiçbir reaktifin eklenmemesidir. Arayüzey polimerizasyonundaki gibi, sürekli faz ile çekirdek madde arasındaki ara yüzün her iki tarafında değil sürekli fazda meydana gelir. Bu yöntemle üre-formaldehit (UF) ve melamin formaldehit (MF) kapsüllemeleri yapılır (Rodrigues *et al.* 2009, Hwang *et al.* 2006). Genel olarak, yağ fazı suda çözünür polimer ve karıştırıcılar kullanılır su içinde emülsiyon haline getirilir ve istenen damlacık boyutunda kararlı bir emülsiyon elde edilir. Suda çözünen melamin reçinesi ilave edilir ve karıştırılır. Asit eklenerek pH düşürülür, bu şekilde yağ damlacıkları ve su fazları arasında arayüzeyde biriken çapraz bağlanmış reçineler veren polikondensasyon oluşur. Kabuk malzemesi sertleşirken mikrokapsüller oluşur ve polimerle kaplanmış yağ damlacıklarının sulu dispersiyonu üretilmiş olur.



Şekil 2.6 İn-Situ polimerizasyonu (İnt.Kyn.5).

2.3 Mikrokapsüllerle Yapılan Çalışmalar

Mikrokapsüller değişik amaçlar için yapılır. Bunlar genel olarak; salınımını kontrol edilmesi, dış etkenlerden aktif maddenin korunması, bulunduğu ortam içerisinde karalılığının artırılması, aktif bileşenlerin sahip olduğu kötü tat ve kokularının gizlenmesi, ortamda bulunan maddelerle oluşabilecek istenmeyen reaksiyonları önlenmesi, tozlara akış özelliği kazandırılması, sıvıların kolay taşınırılığının sağlanması ve uçucu maddelerin buharlaşarak kayıplarının giderilmesi. Ayrıca mikrokapsülasyonla koku ve diğer aktif bileşenler; nem, ışık ve ısıya neden olduğu oksidasyondan korunarak raf ömrünün uzatılması sağlanmaktadır (Zang 2002, Lumsdon *et al.* 2005, Ghosh 2006, Milmo 2006, Soest 2007, Ali 2012).

Koku maddeleri uçucu özelliklerinden dolayı tekstil materyaline direkt olarak applike edilememekte ve ısı, nem ve diğer dış etkenler nedeniyle buharlaşarak uzaklaşmalarını önlemek amacıyla polimerik duvar materyali içerisine kapsüllenmektedirler. Koku maddesini hapseden kapsüller tekstil materyaline applike edildikten sonra sıcaklık, pH, nem, mekanik etki vb. etkenler neticesinde kırılarak hapsettikleri bu koku maddesini dışarı salmaktadır (Rodrigues *et al.* 2008).

Aromatik mikrokapsül içeren tekstil ürünleri giysi, ev tekstilleri vb. ürünlerde aromaterapi özellikleri nedeniyle ilgi görmektedirler (Nelson 2001).

Pariot vd, (2000) siklodekstrin tabanlı mikrokapsül üreterek mikrokapsüllerin özelliklerini incelemişlerdir. Siklodekstrinler tekstil terbiye işlemlerinde, özellikle boya ve bitim işlemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bitim işlemleri olarak giysilik kumaşların konfor özelliklerinin arttırılmasında ve tıbbi tekstillerde de hijyen özelliklerinin kazandırılmasında yoğun olarak kullanılmaktadır. Kompleks oluşturdıkları kimyasallarla tekstil yüzeyinin bir veya daha fazla fonksiyonel özellik kazanmasını sağlar. Bu özellikler arasında antibakteriyel, antimikrobiyal, UV koruyucu, buruşmazlık, güzel koku salınımı sayılabilmektedir.

Chuanjie ve Xiaodong (2001) emülsiyon edicilerin ve konsantrasyonlarının mikrokapsüllerin dış çeperleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Arap zambakının dış çeperi pürüzsüz olduğu fakat kapsül boyutlarının 100-350 µm arasında olduğu, polietilen maleik anhidritli kapsüllerde kapsül kabuklarının kirli olduğunu boyutlarının 30-150 µm olduğunu bulmuşlardır.

Monllor vd. (2007) ise mikrokapsül uygulanmış kumaşların davranışlarını araştırdıkları çalışmalarında MF duvarlı nane kokulu, boyutları 5-10 µm aralığında değişen mikrokapsülleri pamuklu kumaşlara tutturmuşlardır. Yıkama ve sürtme sonucunda kumaşta nane kokusunun kalıcılığını araştırmışlardır. Ayrıca emdirmeye ve çektirmeye metodu ile mikrokapsül uygulama verimliliğini de araştırmışlardır. Çalışma neticesinde, çektirme metoduna göre emdirmeye metodunun daha verimli bir şekilde mikrokapsül aplatı edilebildiği, sürtme işleminin mikrokapsüllere zarar verdiğı ancak hem yıkama hem de sürtme uygulamaları neticesinde kumaşta halen kokunun mevcut olduğunu belirlemişlerdir.

Yapılan diğery bir çalışmada, PVA (polivinil alkol) bazlı poli (üretan-üre) mikrokapsüllerin (PUUMC) yapısı üzerine farklı yapıdaki üç farklı diizosiyanatın (1,6-heksametilen diizosiyanat (HMDI), toluen-2,4-diizosiyanatın (TDI) veya 4,4'-metilen difenil diizosiyanatın (MDI)) etkileri incelenmiştir. α-amilaz içeren PUUMC kapsüller çevre dostu su / bütıl asetat emülsiyonu içinde 30-70°C sıcaklıkta ara-yüz poliadisyonu yoluyla elde edilmiştir. Diizosiyanatların reaktivitesinin ve sentez süresi ve sıcaklık değişimlerinin α-amilazın kapsülleme verimini ve PUUMC'den salınmasını etkilediğı gösterilmiştir. PUUMC'den enzim salımının çoğunlukla kullanılan diizosiyanat türüne bağılı olduğunu gösterilmiştir (Mačiulytė *et al.* 2017).

Yoo vd. (2017) kabuğunda selüloz nano kristal içeren poliüretanüre ile dış şartlardan etkilenmeyecek olan ısı yalıtımı için faz değıştiren mikrokapsüller yapmışlardır. Selüloz nanokristallerinin yüzey modifikasyonu (CNC'ler) nanopartiküllerin polimerik bir kabuk

içinde dağılımını arttırmak için poli (laktik asit) oligomerleri ve oleik asidin aşılınmasıyla gerçekleştirildi. Üretilen bu mikrokapsüllerin yüzey morfolojisi, bileşimi, ısı özellikleri ve salıverme hızlarını ve poliol içeriğinin mikrokapsüllerin PU polimer matrisindeki etkisi araştırılmıştır. Poliol miktarındaki artış ortalama mikrokapsül boyutunu artırırken kabuk yapılarının geçirgenliği azaltmıştır. Bu kapsüllerin inşaat veya asfaltlama malzemelerinde, ısı salımı, istenen faz dönüşüm sıcaklığı, kimyasal ve fiziksel kararlılıkları ve betona da dayanıklılığı verdiğini belirtmişlerdir.

Köksal ve Göde (2017) - tokoferol (E vitamini) mikrokapsüller, jelatin ve arap zıncı karışımı kullanılmış kompleks koaservasyon yöntemiyle üretmiş, yüzey aktif madde (SDS) ve kapsül maddesi gluteraldehit kullanmışlardır. Polimer, yüzey aktif madde miktarı, çapraz bağlayıcı oranları değiştirilerek kapsülasyona etkileri incelemişlerdir. Gluteraldehit değişiminin kapsülasyon morfolojisine fazla etkisi olmadığını tespit etmişlerdir Homojen kapsülün oluşumunun 1:1 çalışılan polimer oranlarında olduğunu tespit etmişlerdir.

Yapılan bir doktora tez çalışmasında limon maddesi arayüzey polimerizasyon yöntemi kullanılarak poliüretanüre ile mikrokapsüllemesi yapılmıştır. Mikrokapsüllerin çeper kabuğunun karakterizasyonunu IR ve TGA ile, yüzey morfolojileri, kumaş üzerindeki mikrokapsül tutulmalarını ve kabuk çeper kalınlıklarını SEM ile incelenmiştir. Üretilen kapsüllerin boyutlarının 2 ile 6 µm arasında değiştiğini ve bazı kapsüllerin çeper kalınlıklarının 1 µm civarında olduğu kapsülleme veriminin %55'i olduğu belirtilmiştir. Bu mikrokapsülleri poliüretan çapraz bağlayıcı ile kumaş üzerin bağlanmış ve tekstil liflerine iyi tutunduğu SEM görüntüleriyle gösterilmiştir. Mikrokapsül bağlanmış kumaşlar kuru temizlemeye tabi tutularak ilk kuru temizleme sonunda limonen kaybı %38, beş yıkama sonrasında ise %87'ye ulaştığı belirtilmiştir (Rodrigues 2010).

2011 yılında yapılmış olan çalışmada; tatlandırıcı bir maddeyi çeper maddesi olarak ksilitol ve difenil metilen diizosiyanat kullanarak 6500-16000 dev/dak karıştırma hızlarında mikrokapsülleyerek çekirdek/kabuk oranının kapsülleme verimine etkisini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre çekirdek/kabuk ağırlık oranının kabuk oluşum

mekanizmasını, mikrokapsül çapını, mikrokapsüllerin yüzey morfolojilerini ve kapsüllenme verimlerini etkilediğini görmüşlerdir. Yüksek kapsülleme veriminin ise 77.0/23.0 çekirdek /kabuk ağırlık oranında olduğu bulunmuştur (Salaünet *al.* 2011).

Yapılan diğer bir poliüretanüre kabuklu mikrokapsülasyon çalışmasında; yumuşatıcılarda kullanılan bir kokunun değişik karıştırma hızlarında (2000-4000-6000 dev/dak) 60-80 °C arasında ara yüzey kapsülasyon metodu kullanılarak üretilmiştir. Elde edilen mikrokapsüllerin 10-80 µm arasında değiştiği ve yüksek karıştırma hızında kapsüllerin küçüldüğünü belirtmişlerdir. Kapsüllerin büyüklüğü, şekli ve morfolojisini optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskopunu kullanılarak incelenmiştir. Üretilen mikrokapsüller koku içermeyen çamaşır yumuşatıcısına konarak kumaş boyutu 20cmx20cm olan el havlularını ev tipi çamaşır makinesinde yıkandıktan sonra kumaşlar kurutulmuştur. Kuru kumaşlar kapalı plastik torbalara bırakılarak bir hafta bekletildikten sonra kapsülden dışarı salınan esansın GC-MS’de analizini yaparak kapsüllerin kumaş üzerine tutulmalarını belirlemişlerdir (Tekin *et al.* 2013).

Podshivalov vd. (2013) antimikrobiyal aktivitesi olan galangal uçucu yağını poliüretanüre “1000-10000 dev/dak karıştırma hızlarında 80°C’de mikrokapsüllemişlerdir. Yüksek karıştırma hızlarında esansiyel yağın daha fazla yükleme yapıldığını ortaya koymuşlardır. Üretilen kapsüllerin tane boyutlarının 4.9-13.8 µm arasında değiştiğini ve en düşük karıştırma yükleme veriminin %7.0 en yüksek karıştırma hızında ise %15.6 olarak bulmuşlardır.

2015 yılında yapılmış bir çalışmada α -amylase’ı kabuk maddesi olarak hekzametilen diizosiyanat ve emülsiyeye edici madde olarak ise polivinil alkol kullanarak ara-yüzey kapsülleme tekniğiyle 70°C’de mikrokapsüllemişlerdir. Elde ettikleri mikrokapsüllerin karakterizasyonunu; SEM, FT-IR, termal analizle incelemişlerdir. Elde edilen kapsüllerin büyük yüzey alanine sahip oldukları ve yüzeyde yarıkların bulunduğunu ve α -amylase % 60 verimle kapsüllediklerini belirtmişlerdir. Katalizör miktarının kapsülleme verimini etkilediği ve katalizör miktarının %0.2’den %1.0’e artırıldığında kapsülleme

yüklenmesinin azadığını tesbit etmişlerdir. Kapsüllerden aktif madde salımının polivinil alkol ve hekzametilen diizosiyanatın başlangıç konsantrasyonun etkili olduğu ve izesiyanat konsantrasyonun artmasıyla salım süresinin uzadığını bulmuşlardır (Maciulyte *et al.* 2015).

Yapılan çalışmada tekstil endüstrisinde kullanılan koku poliüretan/üre (PUU) polimerleri ile kaplanarak mikrokapsüller elde edilmiştir. Elde edilmiş olan mikrokapsüllerin ortalama boyutları 30-35 µm arasında değişmektedir. PU kapsül kararlılığını etkileyen en önemli faktörlerden biride kapsül kabuğundaki glikollerdir. PU ile yapılan çalışmalarda tek tip glikol kullanılmıştır. Yaptığımız çalışmada ise farklı glikoller ile gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Araç ve Gereçler

Proje çalışmasında Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında bulunan cihazlar ve kimyasal malzemeler kullanılmıştır.

- Analitik Hassas terazi (AND. GR200, 0.0001 g'a duyarlı)
- FT-IR Spektrofotometre (Shimadzu)
- Homojenizatör (IKA)
- Manyetik karıştırıcı ısıtıcı (Isolab)
- Optik Mikroskop (Olympus CH20)
- pH metre (OHAUS starter 3000)
- SEM (LEO 1430 VP)
- TGA (DTG-60, Shimadzu)
- UV (UV-1700 PharmaSpec, Shimadzu)
- DBTL (Aldrich)
- Mono etilen glikol (Sigma Aldrich)
- HMDA (Hekza metilen diamin, Aldrich)
- Polietilen glikol (PEG - 400, Merck)
- Propil glikol (Aldrich)
- Bütil glikol (Aldrich)
- PVA (Aldrich)
- HYD (Sigma)
- TDI (Toluen diizosiyonat, Sigma Aldrich)
- Trigliserit (Lipestrol)
- Fiksator1 (Perlafix PRC Alfa Kimya)
- Fiksator2 (Perlafix CWP Alfa Kimya)
- Esans (metil sedril keton)

3.2 Metot

Yapılan çalışmada, polialkol olarak; polietilen-glikol 400, mono etilen glikol, propilen glikol, bütül glikol, poliamin olarak; hekzametilen daimin ve hidrazin monohidrat kullanılmıştır.

3.2.1 Çekirdek Maddelerinin Su İçerisinde Emülsiye Edilmesi

Emülsiye edici madde olarak, tween 80, nonilfenol etoksilat (NP-10) ve polietilen glikol 4000 kullanılmıştır. Emülsiye edici madde miktarı kapsülasyon verimini ve kapsül oluşumunu etkilediği için düşük miktarda kullanılmıştır. Elde edilen çözelti homojenizatörde 3000-9000 dev/dak 2 dakika karıştırılarak 1-40 µm boyutları arasında damlacıklar elde edilmiştir. Bu damlacıkların 20°C'deki kararlılıkları 10. 30. 60. ve 120. dakikalarda kontrolleri yapılmıştır.

Oluşturulan emülsiye damlacık çözeltilerin kararlılık testleri; oluşan damlacıkların fiziksel olarak faz ayrımı olup oluşmadığı beherde kontrol edilmiş olup ayrıca ışık mikroskobunda lamel üzerine konan damlacıkların patlayıp patlamadıklarına bakılarak karar verilmiştir. Tane boyutları ise ışık mikroskobunda incelenmiştir.

3.2.2 Mikrokapsül Oluşumu

Emülsiye damlacıklar homojenizatörde 2 dakika 3000ve 9000 dev/dak karıştırma hızlarında elde edildikten sonra reaktöre konarak 2 kanatlı karıştırıcıda 600 dev/dak'da karıştırmaya devam edilmiştir. Poliüretanüre kapsülleri hazırlanışı; 20 mL emülsiye damlacıklar elde edildikten sonra reaktöre konarak 2 kanatlı karıştırıcıda 600 dev/dak'da karıştırmaya devam edilir ve çözelti içerisine %10'luk 3.8 mL bütül glikol ve 30 µL dibutylin dilaurate (DBTL) karışımı eklenerek 55 °C'de bir saat karıştırılır. %1'lik 4.6 mL hekzametilen diamin (HMDA) çözeltisi reaktör içerisine eklenir bu sıcaklıkta 1 saat karıştırılır. 2.5 ml %3 lük hidrazin çözeltisi eklenip bir saat sabit sıcaklıkta karıştırıldıktan

sonra sıcaklık 80°C'ye çıkarılıp bir saat daha sabit sıcaklıkta bekletilerek mikrokapsülasyon reaksiyonu bitirilmiştir Çizelge 3.1'de verilen değişik mol oranlarında bileşenler (izosiyanat/ polialkol/ poliamin; 5.4/3.0-5.5/1.5-3.9) kullanılarak kapsül kabuğu oluşturulmuştur. Boş kapsüllerin oluşturulmasında çekirdek maddesindeki aktif madde olarak esans konmadan yukarıda verilen yöntemin aynısı uygulanmıştır. Şekil 3.1'de kapsülasyon karıştırıcı deney düzeneği Şekil 3.2'de ise PUU kabuğunun oluşum reaksiyonları mekanizması verilmiştir.

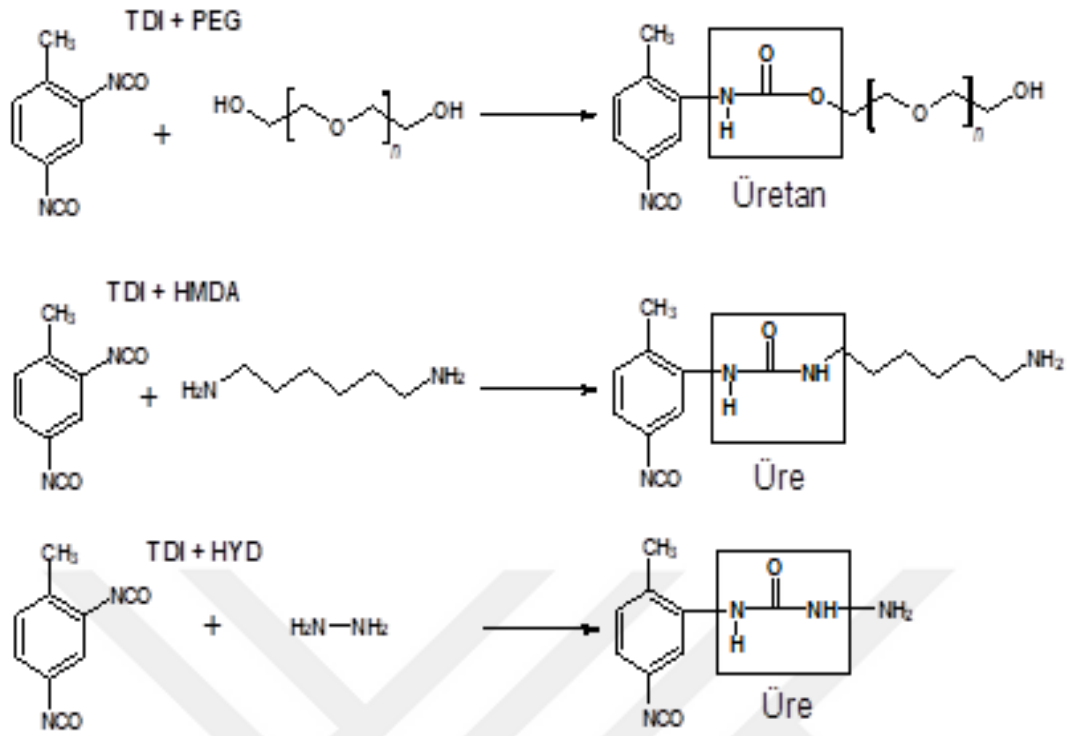


Şekil 3.1 Kapsülasyon karıştırıcı deney düzeneği.

Çizelge 3.1 Değişik oranlarında hazırlanmış PUU (izosiyanat/ polialkol/ poliamin) mol değerleri.

	TDI (mol)	Glikol(mol)	HMDA(mol)(1)	HYD(mol)(2)	Poliamin(mol)(1+2)
1	0.0054	0.0055	-----	0.0015	0.0015
2	0.0054	0.0050	0.0004	0.0015	0.0019
3	0.0054	0.0045	0.0009	0.0015	0.0025
4	0.0054	0.0040	0.0014	0.0015	0.0029
5	0.0054	0.0035	0.0019	0.0015	0.0034
6	0.0054	0.0030	0.0024	0.0015	0.0039

TDI: Toluen diizosiyanat, **Glikol:** polietilen glikol 400/propilen glikol/bütil glikol; **HMDA:** Hekzametilen diamin; **HYD:** Hidazin monohidrat.



Şekil 3.2 Mikrokapsüllerin poli (üretan ve üre) kabuğunun oluşum reaksiyonları.

3.2.3 Mirokapsülleme Verimi

Kapsül çözeltisi mavi bant süzgeç kâğıdından süzülerek kapsüller 75°C'de 1 gün etüvde kurutuldu. 0.2 g kuru kapsüller kapalı deney tüpüne alınıp üzerine 5 mL hekzan ilave edilerek 24 saat süre içinde kapsül içindeki esans hekzan fazına geçmesi sağlanmıştır. Deney tüpleri vorteks cihazında 2 dakika çalkalamanın ardından santrifüj cihazına konularak 2500 dev/dak 5 dakika santrifüjlenip üzerindeki hekzan fazı ayrıldı. Kapsülleme verimlerini ölçebilmek için kalibrasyon grafiği hazırlandı. Kalibrasyon grafiği hazırlamak için bir deneye tüpüne 0.1 g esans koyularak üzerine 5 mL hekzan ilave edildi. Bu deney tüpü vorteks cihazında 2 dakika çalkalamanın ardından, 100 µL alınıp diğer bir deney tüpüne ilave edilerek 2. tüpün üzerine aynı şekilde 5 ml hekzan ilave edilmiştir. Bu yöntemi devam ettirerek beş seyreltme yapılmış olup UV cihazında okutularak absorbansa karşı konsantrasyon grafiği çıkartılmıştır. Kapsül içerisinden hekzan fazına alınan esans benzer şekilde seyreltilerek UV cihazında okunmuş olan absorbans değeri kalibrasyon grafiğinde karşılaştırılarak verimleri hesaplanmıştır.

3.2.4 Üretilmiş Olan Mikrokapsüllerin Kumaş Üzerine Uygulanması

250 mL bir beher içerisine 100 mL destile su ve 5.0 g %2' lik bağlayıcı1/bağlayıcı2 (binder veya fiksator) ilave edilerek 15 dak 500 dev/dak manyetik karıştırıcıda karıştırılıp, pH 4'ayarlandıktan sonra 10 dak daha karıştırılmıştır. Bu çözelti üzerine kapsül boyutu 1-5 µm olan 5 g kapsül ilave edilerek oda sıcaklığında homojen bir dağılım elde edilmiştir. Bu karışım üzerine 2.0x10.0 boyutunda pamuklu, polyester, ipek ve dokusuz kumaşların her birisinden dörder adet alınarak çözelti içerisinde 5.0 dak. 500 dev/dk karıştırılıp 10 dk 60°C 'de bekletilmiştir. Her bir kumaş çözeltiden çıkartılarak kısaça ipe asılarak oda sıcaklığında 30 dk bekletilip etüvde 120°C'de 5 dk bekletilerek kapsüller kumaş üzerine fikse edilmiştir. Kumaş üzerindeki tutunmaları ışık mikroskobu ve SEM'de bakılmıştır.

3.2.5 Mirokapsüllerde Zamanla Ağırlık Kaybı

Kapsülleme bittikten sonra mavi süzgeç kâğıdı üzerinde kapsüller vakumlu trompta süzülerek 24 saat laboratuvar ortamında bekletildikten sonra etüvde 75°C 24 saat kurutulmuştur. Bu süre sonunda 2.0 g kapsül numuneleri alınarak petri kabına konup 20°C sıcaklıkta, her yedi günde bir ölçüm alınarak kapsüllerdeki ağırlık kaybı ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar şekil 4.6 ve şekil 4.7'de verilmiştir.

3.2.6 Mirokapsüllerde Boyut Analizi

Boyut analizi SEM ve Malvern Nano-Zs cihazında su ortamında yapılmıştır.

3.2.7 Optik Mikroskobu

Kapsüllerin elde edilme aşamaları, kapsül oluşumu başlangıcı, ortamdaki safsızlıklar optik mikroskop ile tespit edildi. Olympus CH20 optik mikroskobunda görüntüler 4X ve 10X büyütülerek elde edilmiştir.

3.2.8 TGA (Termo Gravimetrik Analiz) Analizi

Esans içeren kapsüllerdeki kütle değişimi, buharlaşma, bozulma ölçümü için TGA cihazı kullanıldı. Esans içeren ve içermeyen kapsüllerden 2.0-5.0 mg arasında numune alınıp azot ortamında 10°C/dk sıcaklık artışıyla 450°C kadar yükseltildi. Kapsüllerdeki kütle kaybının sıcaklıkla değişimi ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar şekil 4.3-şekil 4.6 arasında verilmiştir.

3.2.9 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

KBr (potasyum bromür) kullanılarak paletler oluşturuldu. Parfümsüz kapsüller kurutulduktan sonra mg olarak alınarak KBr ile havanda homojen hale gelene kadar ezilerek toz haline getirilip basınç altında şeffaf paletler oluşturulmuştur. Ayrıca KBr ile ikinci paletler oluşturulmuştur. Oluşturulan paletler üzerine TDI damlatılarak ölçümler 3000-400 cm^{-1} aralığında Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümündeki IR cihazı (Shimadzu, Japon) ile yapılmıştır.

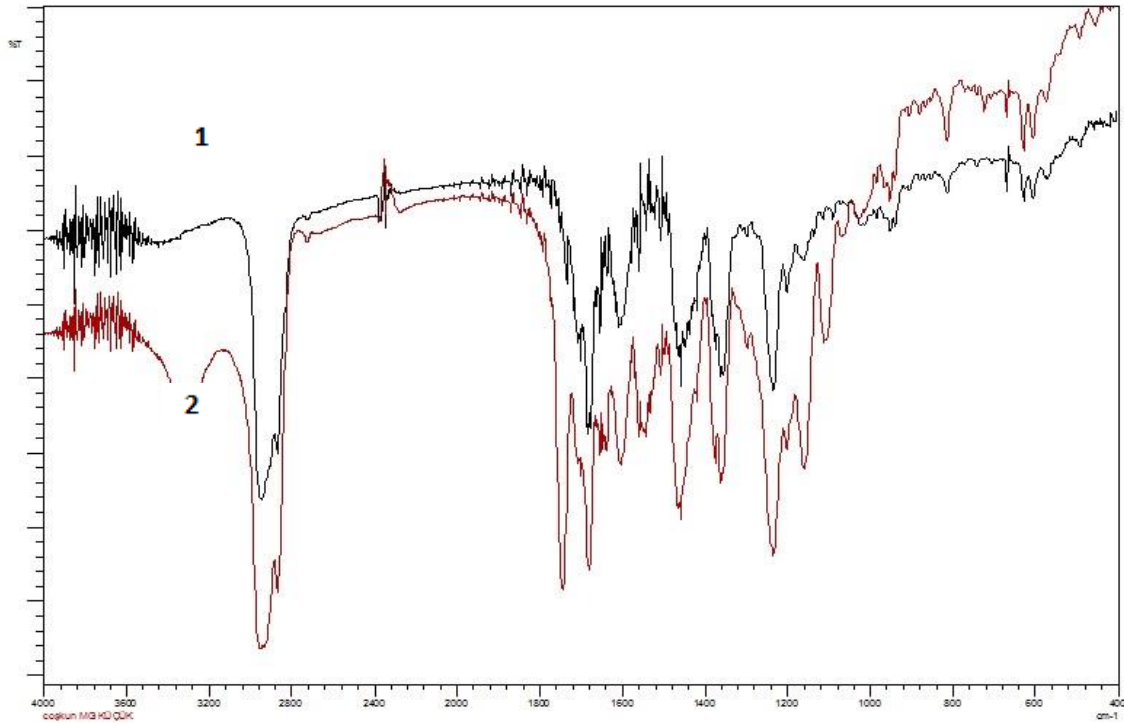
3.2.10 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi

SEM analizi yapılırken mikrokapsül örnekleri kurutularak üzeri karbon ile kaplandı. Analiz Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji ve Araştırma Merkezinde yapıldı.

4. BULGULAR

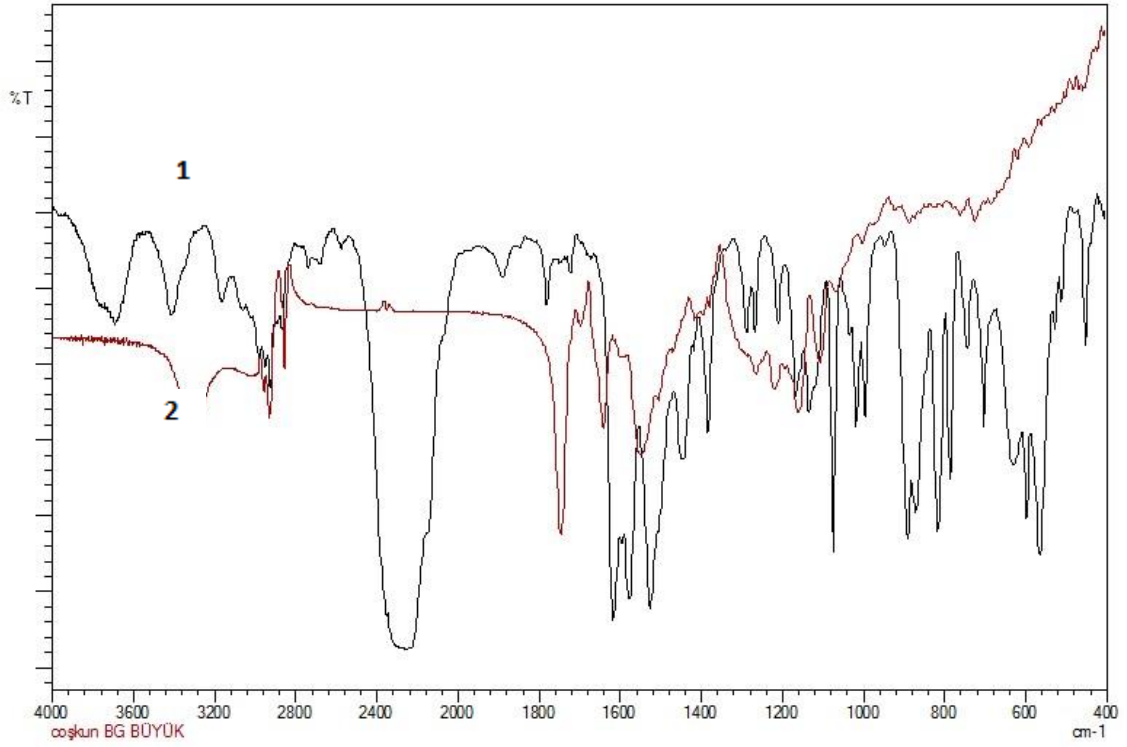
4.1 FT-IR Analiz Sonuçları

Çeper maddesinde bütıl glikol, amin(hekzametilen daimin ve hidrazin monohidrat) ve siyanür ile reaksiyonu sonucu elde edilen esans içeren ve içermeyen mikrokapsülün IR spekturumu Şekil 4.1’de ve esans içermeyen mikrokapsül ve TDI spekturumu ise Şekil 4.2 de görölmektedir.



Şekil 4.1 PUU kabuklu esans içeren ve esans içermeyen kapsülün FT-IR spekturumu (1: esans içeren, 2: esans içermeyen boş kapsül).

Şekil 4.1’deki esans içeren ve esans içermeyen, çeper maddesinde bütıl glikol bulunan mikrokapsülün FT-IR spektrumu incelendiğinde, çeper maddesinde esnas içermeyen mikrokapsüllerin, esans içeren mikrokapsüllerin spekturumundan farklı olarak 3350 cm^{-1} de O-H gerilmesi piki görölmüştür. Spektrumlar incelendiğinde, N-H ve O-H gerilmesi pikleri 3300 cm^{-1} - 3200 cm^{-1} arasında, , 1750 cm^{-1} pik, C=O (karbonil), 1650 cm^{-1} ise C=C (Alken) piki görölmüştür.



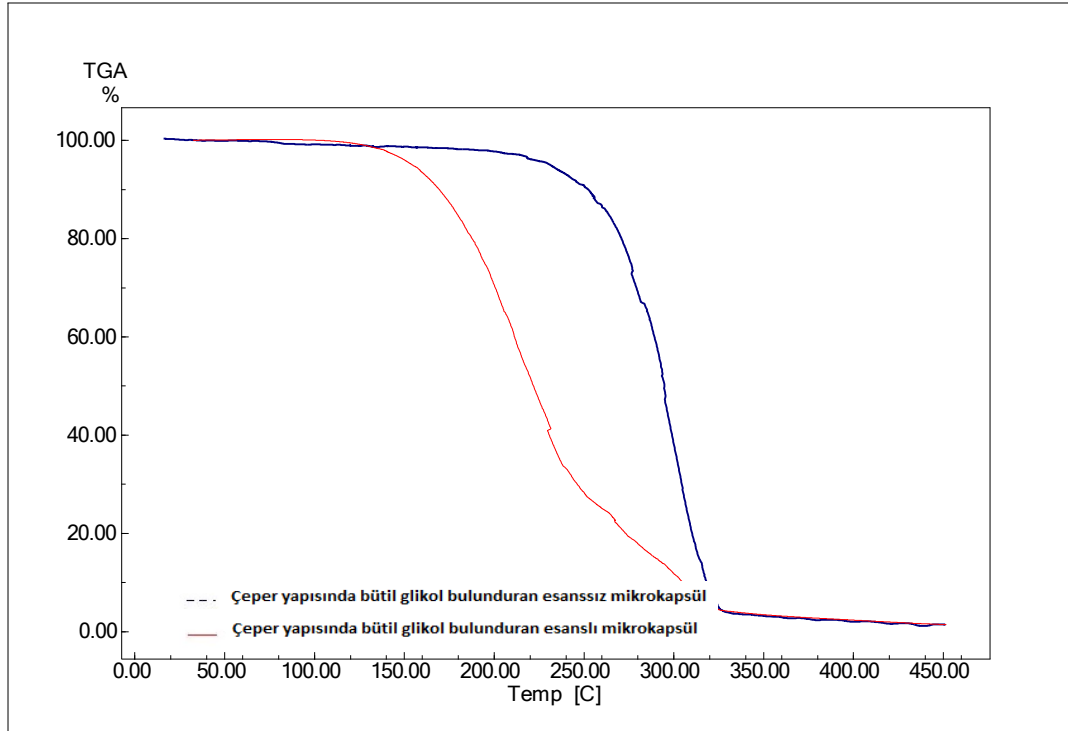
Şekil 4.2 Toluendiizosiyonat(TDI) ve esans içermeyen kapsülün FT-IR spekturumu (1 : TDI, 2: esans içermeyen boş kapsül).

Şekil 4.2’de esans içermeyen çeper yapısında bütül glikol bulunan PUU boş mikrokapsül ve TDI’nin FT-IR spektrumunu göstermektedir. Çeşitli kızılötesi titreşimleri ise; 3300 cm^{-1} civarında N-H gerilme piki, 2320 civarında görülen pik ise izosiyanat piki, 1780 cm^{-1} ile 1600 cm^{-1} arasında karbonil piki, titreşimin yoğunluğunun güçlü olduğu 1643 cm^{-1} (üre karbonil) ile 1732 cm^{-1} (üretan karbonil) pikleri biri birinin üzerine gelerek poliüretanüre reaksiyonunu oluşturduğunu göstermektedir. 1556 cm^{-1} ve 1244 cm^{-1} ’de olan pikler ise amit titreşimine aittir. 1106’da görülen titreşim, eter grubu C-O-C gerilmesine aittir.

4.2 TGA Analiz Sonuçları

4.2.1 Esanslı Mikrokapsüllerin TGA Sonuçları

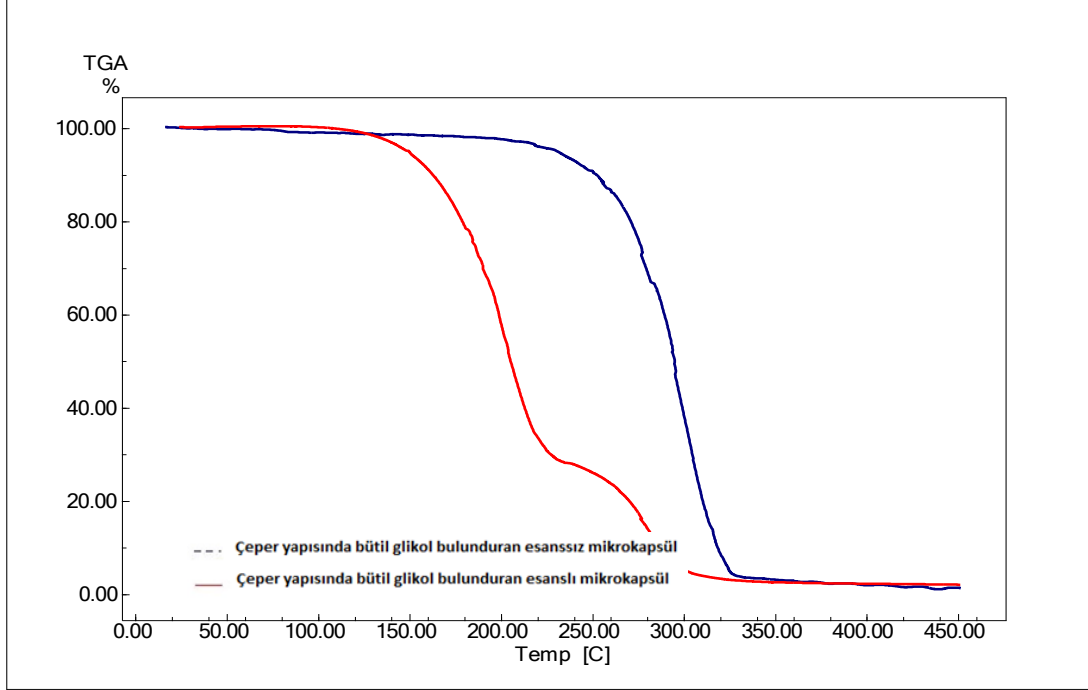
Çekirdek maddesinde esans olan ve kabuk maddesinde propil glikol, bütıl glikol kullanılan mikrokapsüllerin TGA grafiğı sırasıyla Şekil 4.3-Şekil 4.6 arasında verilmektedir.



Şekil 4.3 Çeper yapısında bütıl glikol bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiğı (3000 dev/dak).

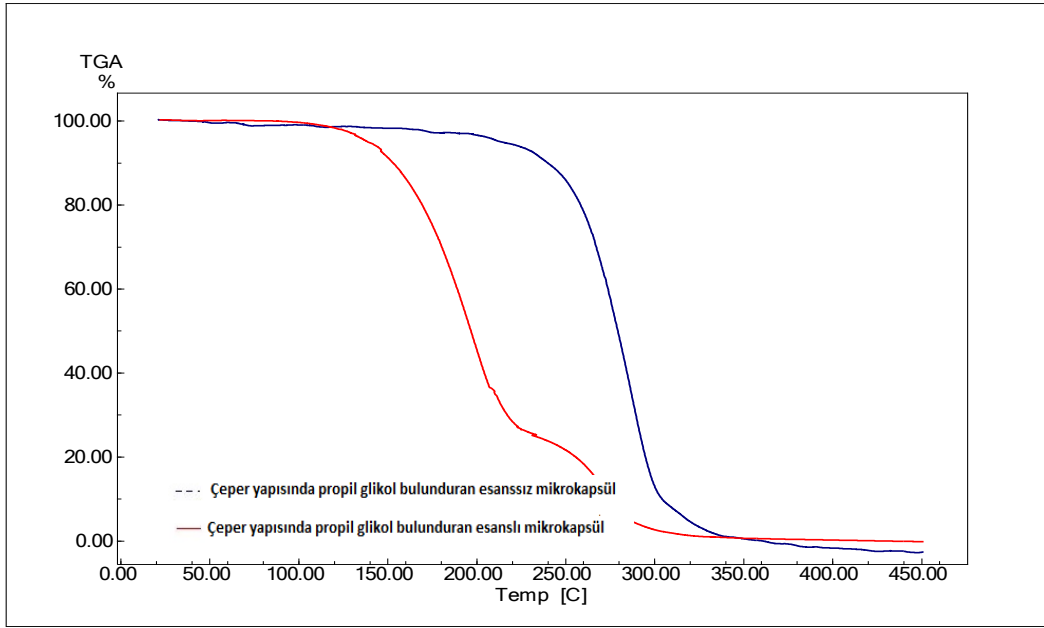
Şekil 4.3 incelendiğinde mikrokapsül çeper yapısında bütıl glikol bulunan boş kapsül ve esanslı mikrokapsül yapılarına ait ağırlık kaybı görülmektedir. Kesikli çizgili spektrum eğrisi esans içeren ve düz çizgili ise esans içermeyen kapsüllerin ağırlık kaybını vermektedir. Esans içeren kapsülün ağırlık kaybı 137.51°C ve 207.38°C de görülmüş olup ağırlık kaybı oranı %34'tür. Bu sıcaklık kayıplarından ilki esansın kapsülden uzaklaşması sonucu olmuştur. İkinci kütle kaybı 207.38°C ile 350°C arasında olmuştur. Kütle kaybı toplam %94.79 oranına ulaşmıştır. Bu ikinci eğri çeper maddesinin bozulduğu eğridir.

Boş kapsüldeki çeper maddesi bozulmasıyla esans içeren mikrokapsülün çeper maddesinin bozulması paralellik göstermektedir.



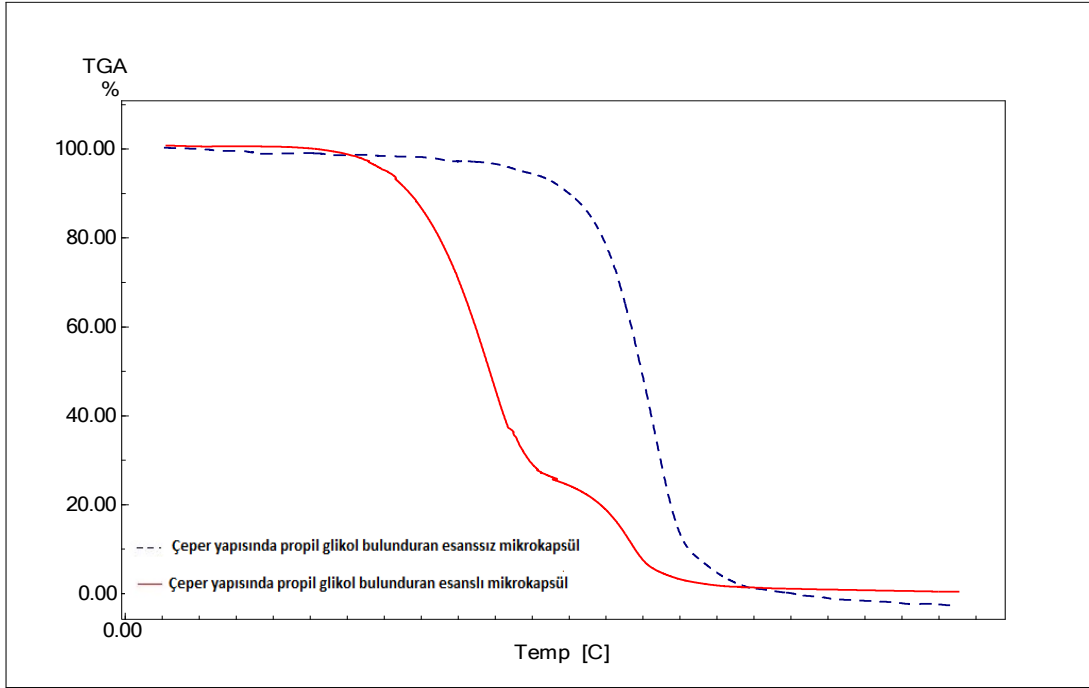
Şekil 4.4 Çeper yapısında bütıl bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiğı (9000 dev/dak).

Şekil 4.4 Bütıl alkolün 9000dev/dak küçük mikrokapsül yapısındaki kütle kaybı 129.24°C ile 213.77°C 'de görülmüş olup kütle kaybı %57.78 olmuştur. Kütle kayıplarından ilki esansın kapsülden uzaklaştığı, 331.37°C de görülen eğri ise mikrokapsül kabuğunun bozunasına aittir. Toplam kütle kaybı ise %97.71 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.5 Çeper yapısında propil glikol bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği (3000 dev/dak).

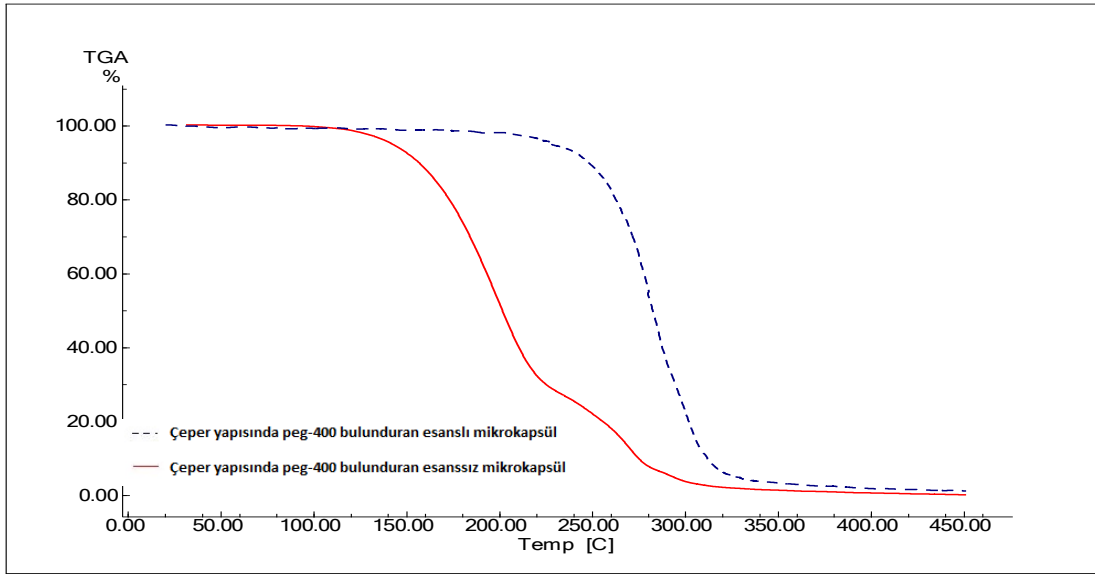
Şekil 4.5'te propil glikol bulunan mikrokapsül kütle kaybı 121.08°C ile 194.15°C arasında %53.91 olarak görülmüştür. Bu ilk bozulmanın esans kaynaklı olduğu 194.15°C ile 322.53°C arasında %95.63'lük kütle kaybının ise kapsül yapısının bozulmasından kaynaklandığı görülmüştür.



Şekil 4.6 Çeper yapısında propil glikol bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği (9000 dev/dak).

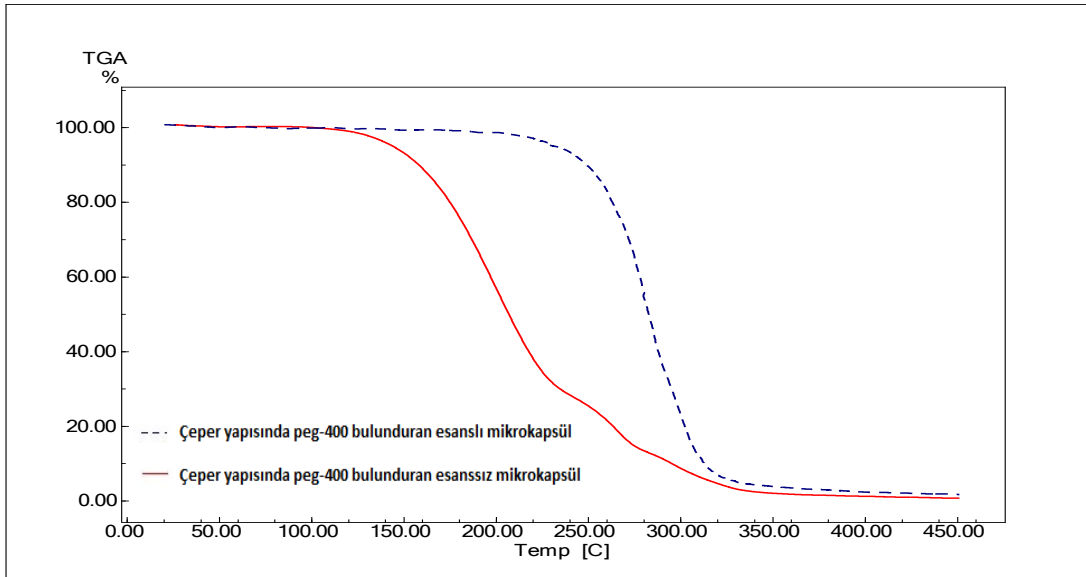
Şekil 4.6’da propil glikol bulunan mikrokapsülün kütle kaybı 124.45°C ile 202.74°C arasında %55.03 olarak görülmüştür bu ilk bozulmanın esans kaynaklı olduğu esansın mikrokapsülden ayrıldığı 202.74°C ile 284.62°C arasındaki kütle kaybı ise çeper maddesinden kaynaklanmıştır.

Şekil 4.4’den Şekil 4.6’ya kadar gösterilen TGA grafiklerindeki bozulma olayları Şekil 4.3’dekiyle benzerlik göstermektedir. Bu grafiklerde esans içeren mikrokapsüllerde önce esansın daha sonra çeper maddesinin bozulduğu anlaşılmıştır.



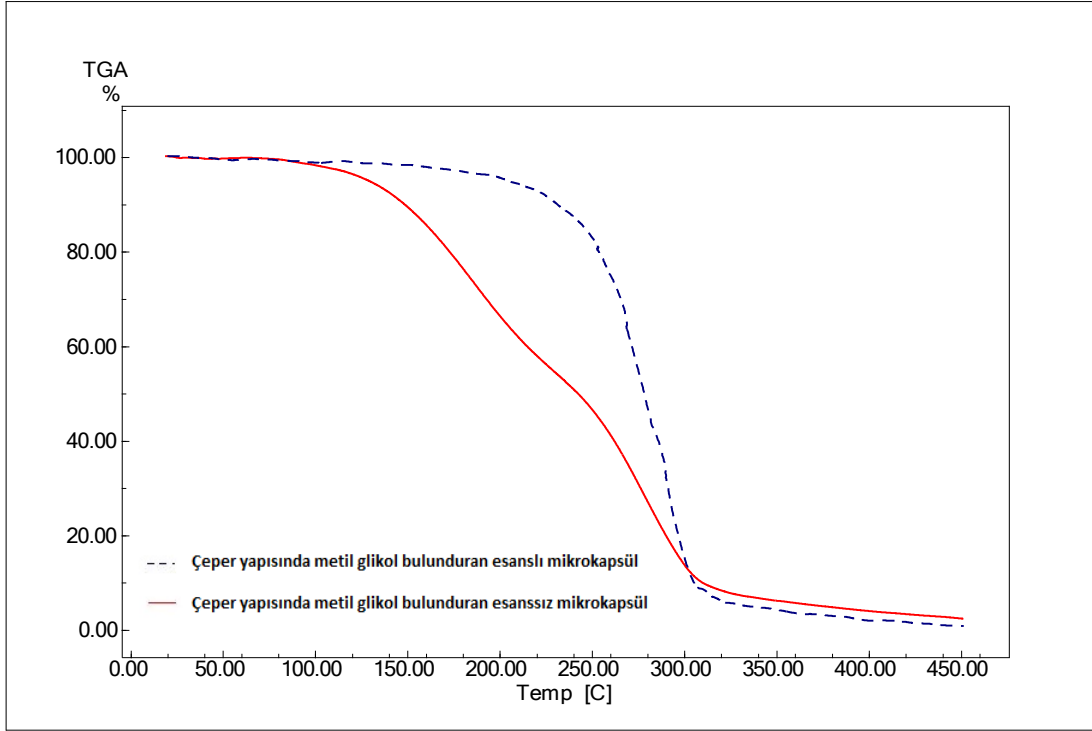
Şekil 4.7 Çeper yapısında PEG-400 bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği (3000 dev/dak).

Şekil 4.7 incelendiğinde 118.95°C ile 213.07°C arasındaki %53.95'lik kütle kaybının kapsül içindeki esanstan kaynaklanan kütle kaybı olduğu 213.07°C ile 351.18°C arasındaki toplam %43.19 ise mikrokapsülün kabuğunun bozulmasından kaynaklanmaktadır.



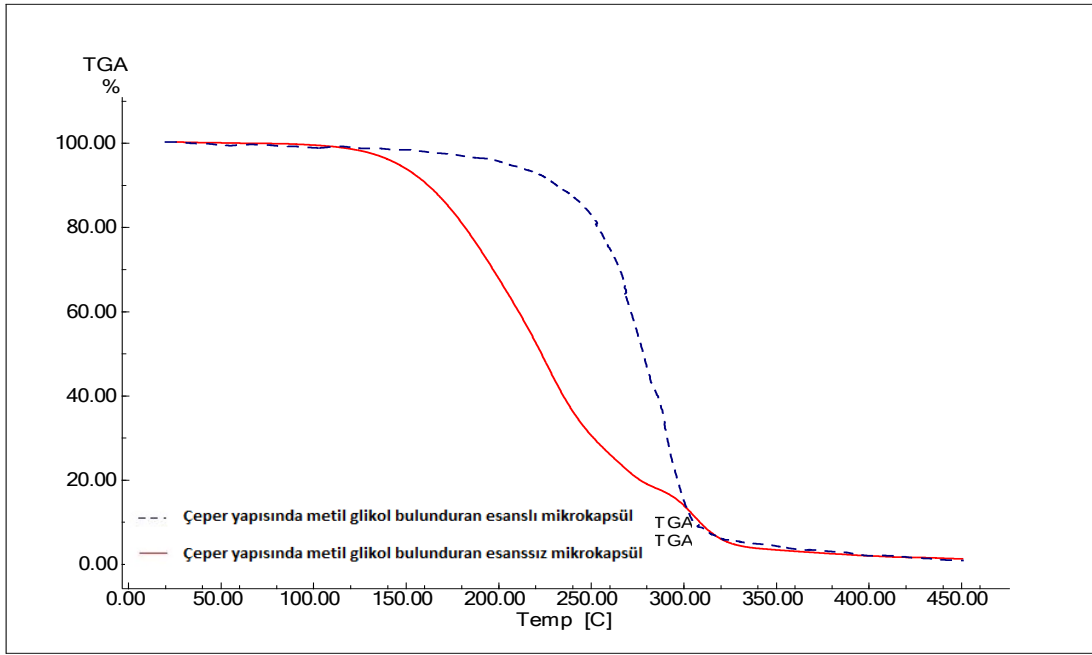
Şekil 4.8 Çeper yapısında PEG-400 bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği (9000 dev/dak).

Şekil 4.8 incelendiğinde başlangıç kütle kaybının 118.52°C ile 214.75°C arasında %62.77'lik kısmının esansla ilgili olduğu 214.75°C ile 353.16°C arası bozulmaların ise mikrokapsül çeper maddesinden kaynaklandığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.9 Çeper yapısında mono etilen glikol bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği (3000 dev/dak).

Şekil 4.9' e bakıldığında esans kaynaklı ilk kütle kaybının 100.25°C ile 177.42°C arasında gerçekleştiği 177.42°C ile 365.02°C arasında ikinci bozulma olmuştur. Bunlardan ilkinin esanstan ikincisinin ise çeper maddesinden meydana geldiği görülmüştür.

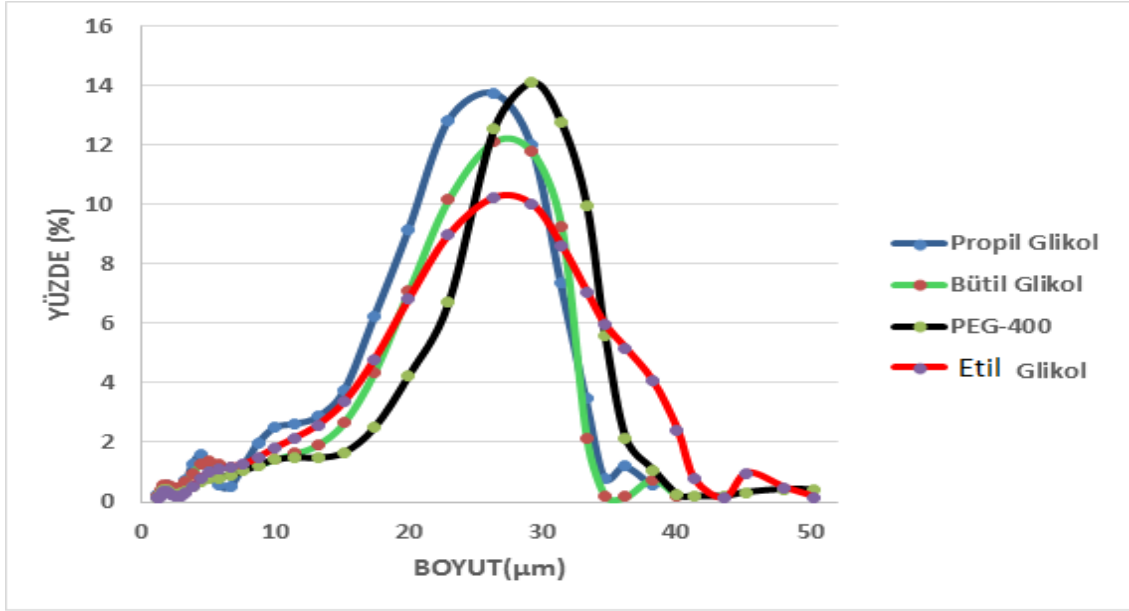


Şekil 4.10 Çeper yapısında mono etilen glikol bulunan, esans içeren ve esans içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği (9000 dev/dak).

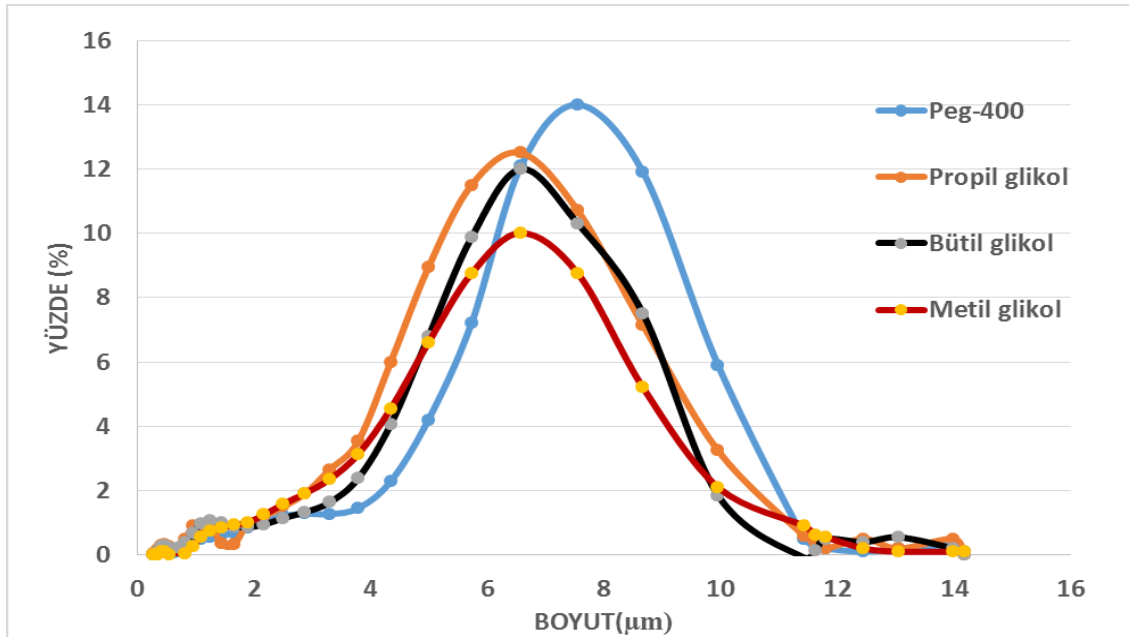
Şekil 4.10'a bakıldığında esans kaynaklı ilk kütle kaybının 123.74°C ile 197.28°C arasında %49.25 lik oranda olduğu, ikinci kütle kaybının ise 197.28°C ile 361.34°C arasında gerçekleştiği ve %46.07 olduğu bulunmuştur.

4.3 Mikrokapsüllerin Tane Boyut Analiz Sonuçları

4.3.1 3000 dev/dak ve 9000 dev/dak Hızında Yapılan Mikrokapsüllerin Grafikleri



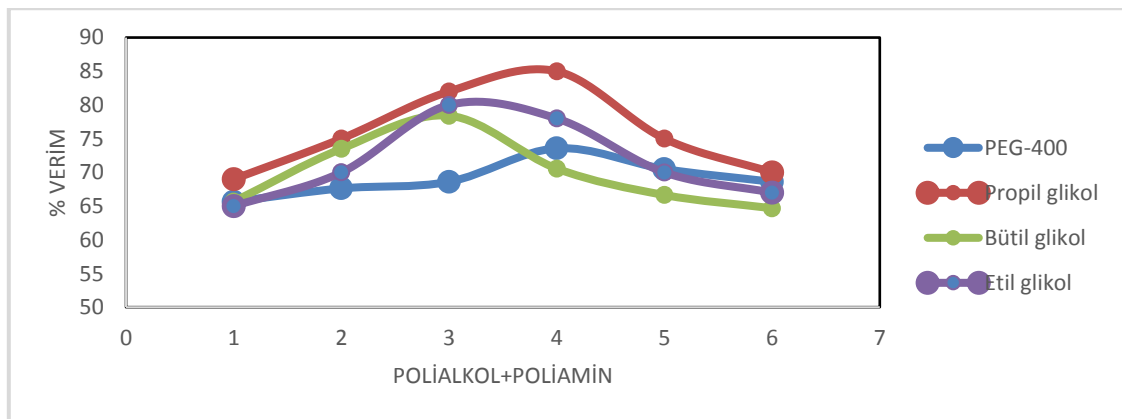
Şekil 4.11 Mono etilen glikol, propil glikol, bütil glikol ve PEG-400 ve ile yapılan esanslı mikrokapsüllerin 3000 dev/dak tane boyut dağılımları.



Şekil 4.12 Mono etilen glikol, propil glikol, bütil glikol ve PEG-400 ve ile yapılan esanslı mikrokapsüllerin 9000 dev/dak tane boyut dağılımları.

Yukarıdaki Şekil 4.12’de mono etilen glikol, propil glikol, bütıl glikol ve PEG-400 ile yapılan mikrokapsüllerin Malvern Nano-Zs cihazında tane boyut dağılım çizelgesi alınmasının ardından oluşturulan grafik görülmektedir. Grafikte gösterilen mavi renkli çizgi propil glikol, yeşil renkli çizgi bütıl glikol, siyah renkli çizgi PEG-400 ve kırmızı renkli çizgi ise mono etilen glikollü mikrokapsüllerin 3000 dev/dak’daki boyut dağılımı verilmektedir. Grafik incelendiğinde hemen hemen mikrokapsüllerin boyutları birbirine yakın olduğu ancak bu kapsüllerin ortamda bulunma yüzdeleri farklılık gösterdiği görülmüştür. En fazla homojen dağılım yapan mikrokapsüller, çeper yapısında PEG-400 bulunan ve en az homojen dağılım gösteren ise çeper yapısında mono etilen glikol bulunan yapıdadır. 9000 dev/dak mikrokapsüller incelendiğinde (şekil 4.12) %4’ün üzerindeki mikrokapsül boyutunun 3.8 μm ile 10.5 μm arasında değiştiği yüzde olarak en yüksek değerler ise propil glikol, bütıl glikol ve mono etilen glikolün 6.3 μm olduğu PEG-400’ün ise 7.2 μm olduğu görülmüştür. %4’ün üzerindeki mikrokapsül boyutunun 17.4 μm ile 38.3 μm arasında değiştiği bulunmuştur. Yüzde olarak en yüksek değerler propil glikol 25.1 μm , bütıl glikol ve mono etilen glikolün 27.2 μm ve PEG-400’ün ise 31 μm olduğu bulunmuştur.

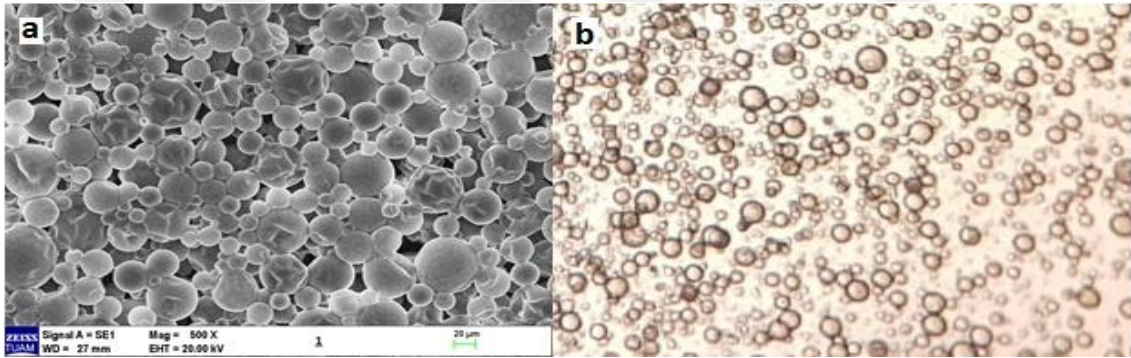
4.4 Mikrokapsüllerde Verim



Şekil 4.13 PEG-400, propil glikol, bütıl glikol ve mono etilen glikol ile yapılan esanslı mikrokapsüllerin yüzde verimleri (Polialkol/Poliamin, mol/mol (1: 0.0055/0.0015; 2: 0.005/0.0019; 3: 0.0045/0.0025; 4: 0.004/0.0029; 5: 0.0035/0.0034; 6:0.003/0.0039)).

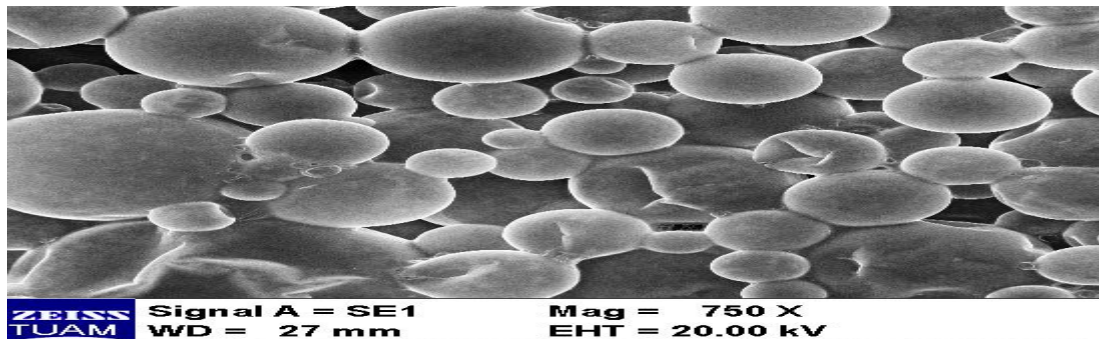
Şekil 4.13’de PEG-400, propil glikol, bütıl glikol ve mono etlien glikol ile yapılan mikrokapsüllerin yüzde verimleri verilmiştir. PEG-400 içeren mikrokapsüllerin verimleri 1., 2., 3., 4., 5. ve 6.’da sırasıyla yüzde 65.66, 67.62, 68.60, 73.56, 70.50, 68.61, propil glikol içeren mikrokapsüllerin verimleri 69.21 75.32, 82.48, 85.02, 75.12 ve 70.75, bütıl glikol içeren mikrokapsüllerin verimleri 65.66, 73.50, 78.4, 70.56, 66.64 ve 64.68, mono etlien glikol içeren mikrokapsüllerin verimleri ise 65.09, 70.66, 80.04, 78.26, 70.72 ve 67.81 olarak bulunmuştur.

4.5 3000 dev/dak’da Kapsüllenen Esansın SEM Görüntüleri



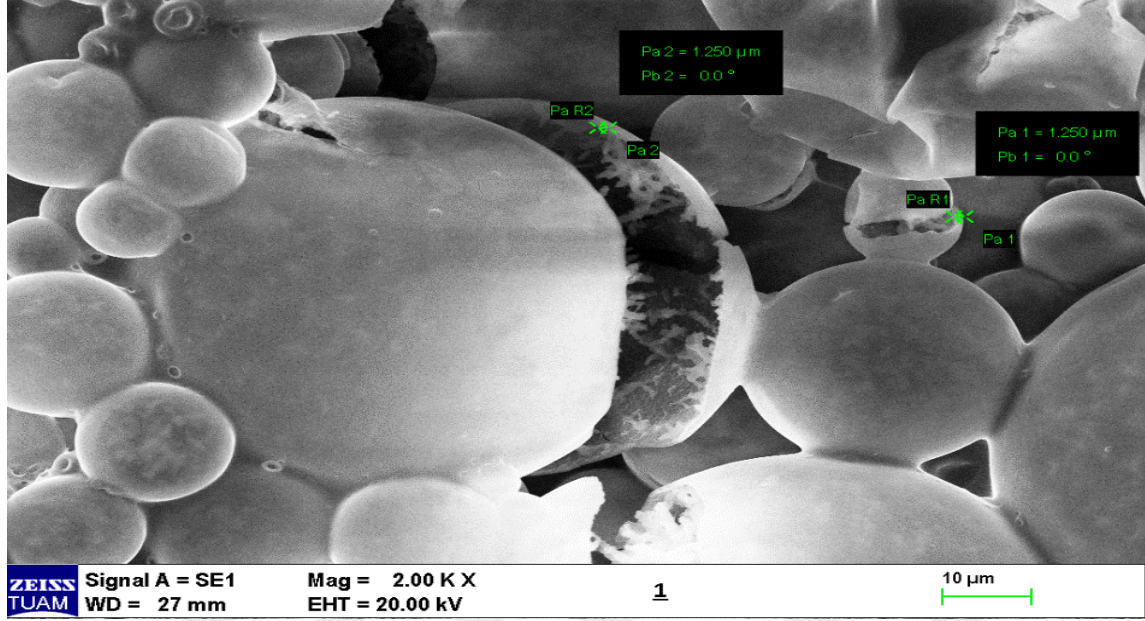
Şekil 4.14 Çeper maddesinde PEG-400 içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak ’daki görüntüsü (a: SEM ve b: ışık mikroskobunda).

Yukarıdaki Şekil 4.14’da PEG-400 ile elde edilen esanslı mikrokapsüllerin SEM ve ışık mikroskobu altındaki görüntüsü verilmektedir.



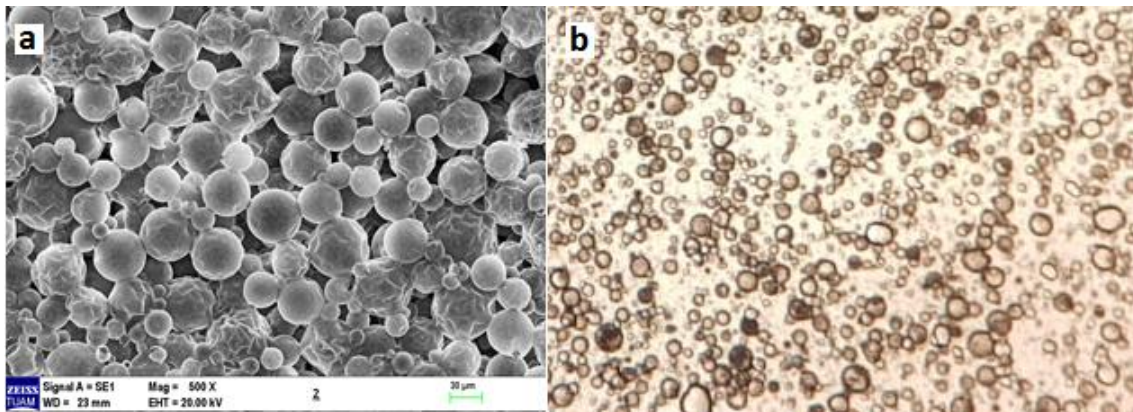
Şekil 4.15 Çeper maddesinde PEG-400 içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak’da kapsülün SEM’deki görüntüsü.

Şekil 4.15'deki SEM görüntüsünde mikrokapsüllerin çözelti ortamlarının temiz olduğu yapılarının küresel ve üzerinde içe doğru çökme olduğu görülmüştür.



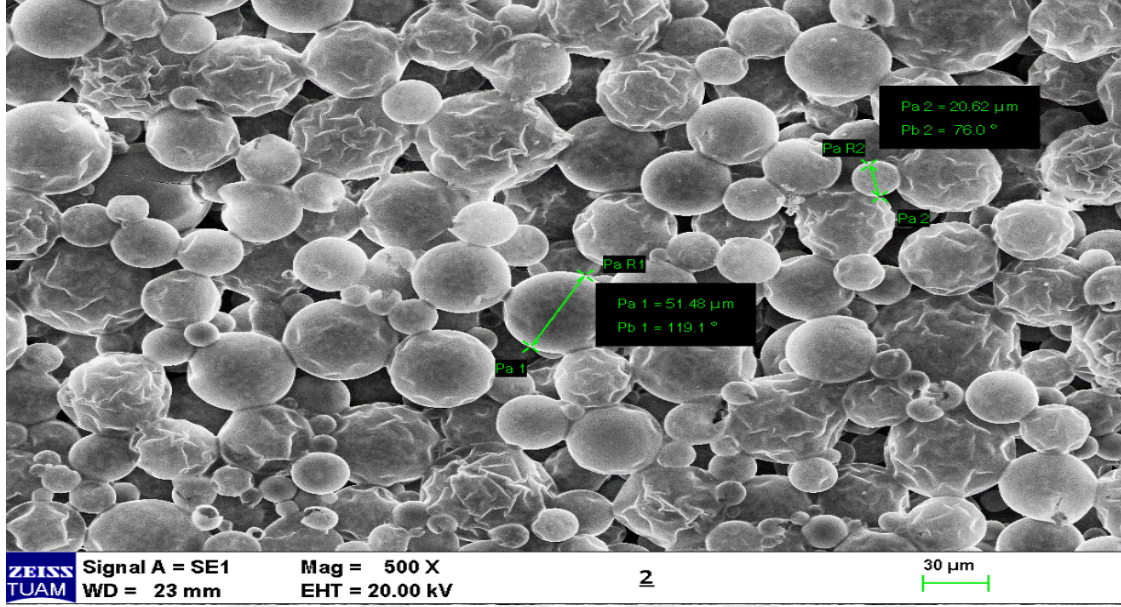
Şekil 4.16 Çeper maddesinde PEG-400 içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.

Şekil 4.16'de kırılmış bir mikrokapsülün SEM görüntüsünden alınan kabuk çapının ortalaması 1250 nm olduğu görülmektedir.



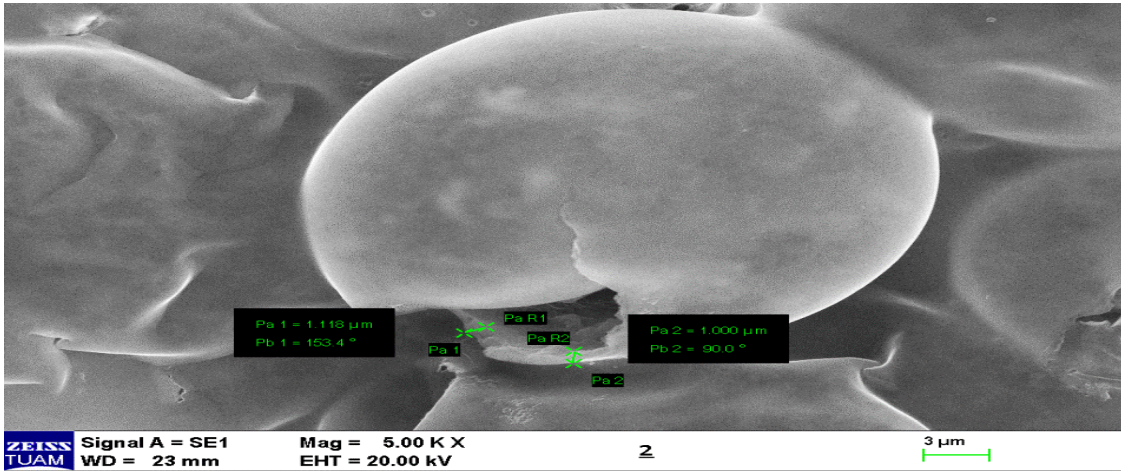
Şekil 4.17 Çeper maddesinde bütül glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki görüntüsü (**a**: SEM ve **b**: ışık mikroskopunda).

Şekil 4.17’de bütül glikol içeren mikrokapsülün ışık mikroskopunda ve SEM görüntüsünde de kapsüllerin bir kısmının küresel bir kısmının ise kabuğunda göçmeler olduğu bulunmuştur.



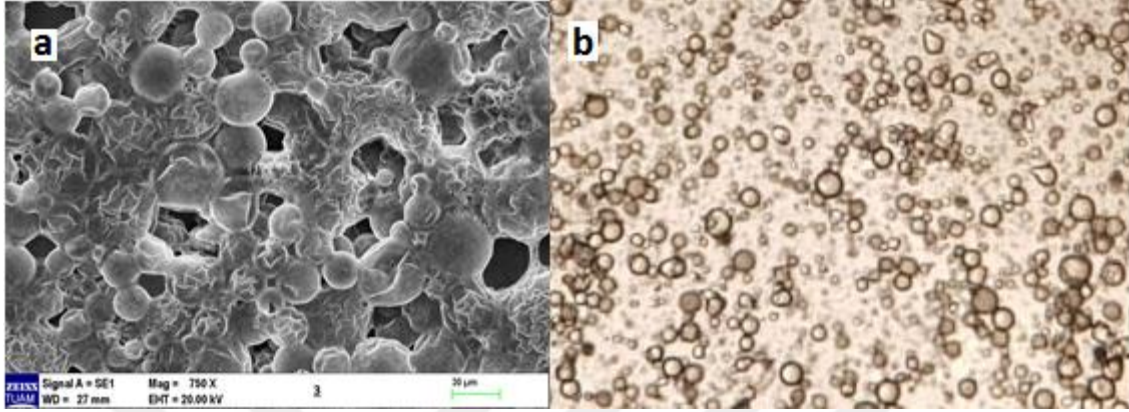
Şekil 4.18 Çeper maddesinde bütül glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak’daki kapsülün SEM’deki kapsül çap boyutu görüntüsü.

Bütül glikol içeren mikrokapsüllerin çapları 20.62 µm ile 51.48 µm arasındadır. Şekilde mikrokapsüllerin homojen büyüklükte dağılmadığı görülmektedir (Şekil 4.18).



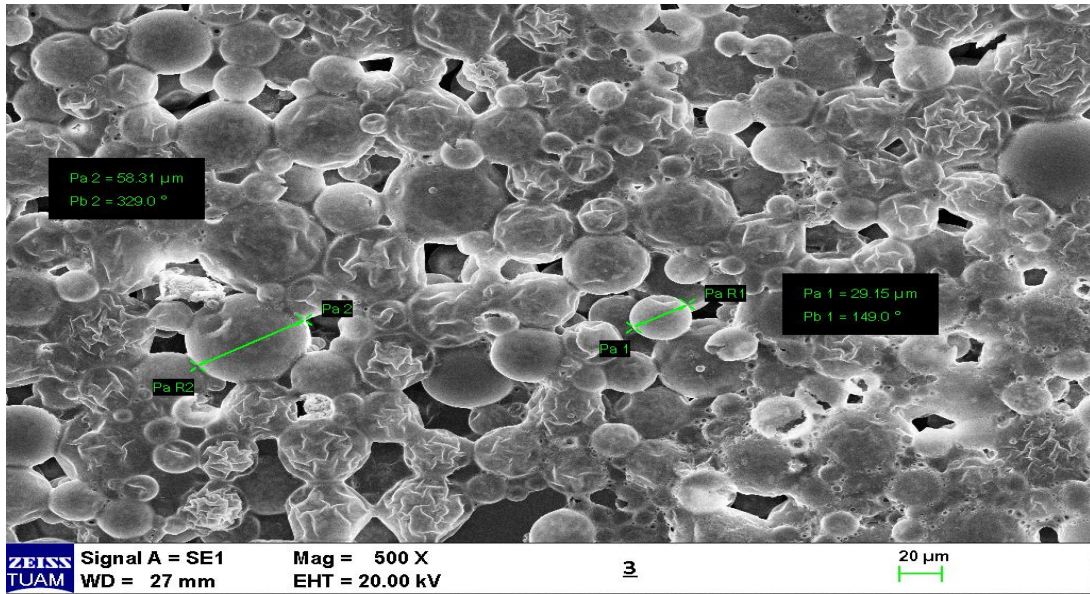
Şekil 4.19 Çeper maddesinde bütül içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak’daki kapsülün SEM’deki kabuk çapı görüntüsü.

Şekil 4.19’de mikrokapsüllerin kabuk kalınlığı 1.000nm ile 1.118 nm arasında olduğu gözlenmiştir.



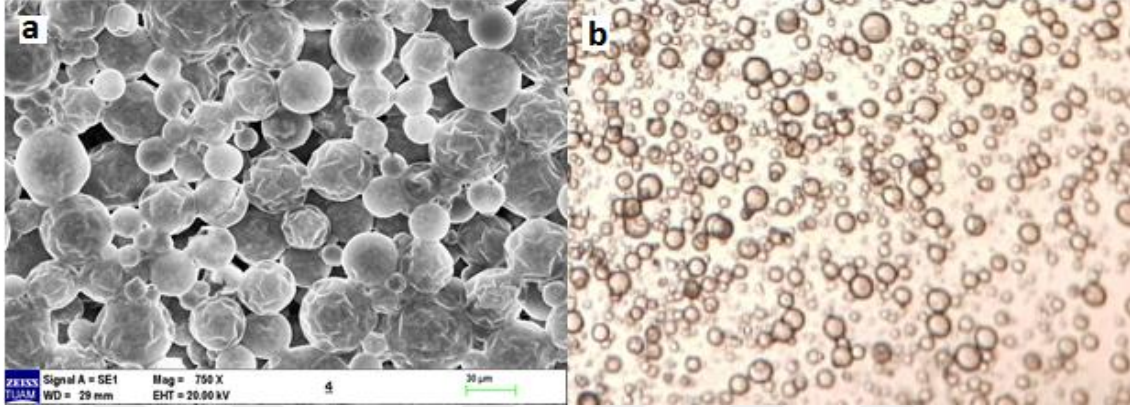
Şekil 4.20 Çeper maddesinde mono etlien glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak’daki görüntüsü (**a**: SEM ve **b**: ıfık mikroskobunda).

mono etlien glikol ile elde edilen mikrokapsüllerin çözelti ortamında kirlilik görölmektedir (Şekil 4.20).



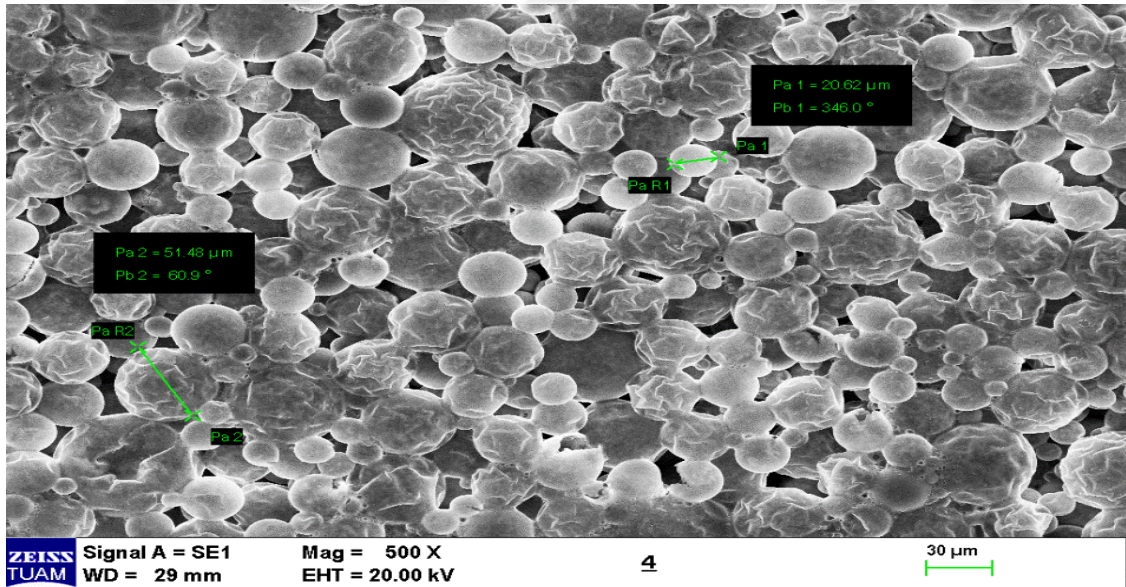
Şekil 4.21 Çeper maddesinde mono etlien glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak’daki kapsölün SEM’deki kapsöl çap boyutu göröntüsü.

mono etilen glikol ile elde edilen mikrokapsülün ortalama boyut büyüklüğü 29.15-58.31 μm arasında olduğu mikrokapsüllerin bir kısmının küresel yapıdan uzaklaştığı bulunmuştur (Şekil 4.21).



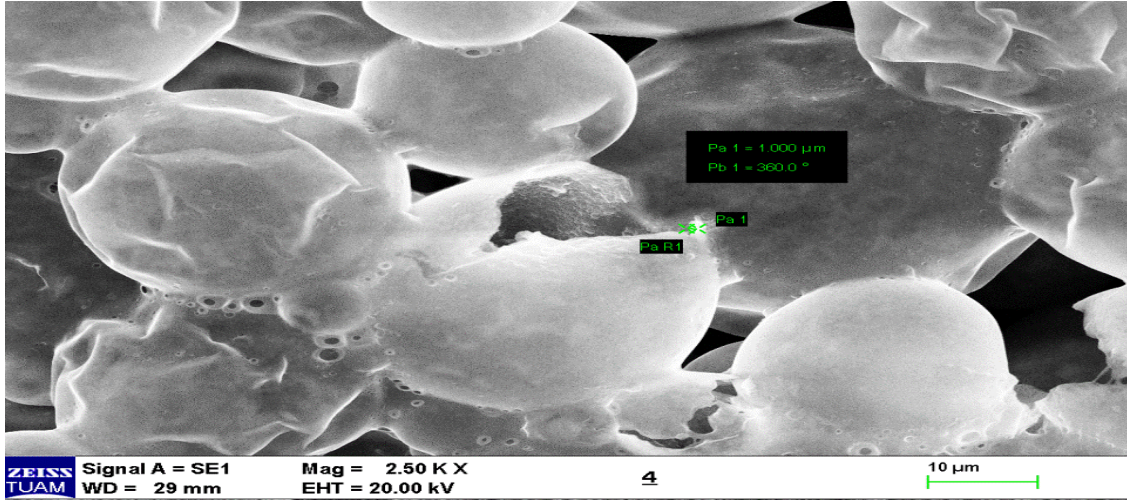
Şekil 4.22 Çeper maddesinde propil glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki görüntüsü (**a**: SEM ve **b**: ışık mikroskobunda).

Şekil 4.22'de propil glikol içeren mikrokapsülün ışık mikroskobunda ve SEM görüntüsünde kapsüllemenin irili ufaklı olup, kapsüllerde içine çökme görülmektedir.



Şekil 4.23 Çeper maddesinde propil glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.

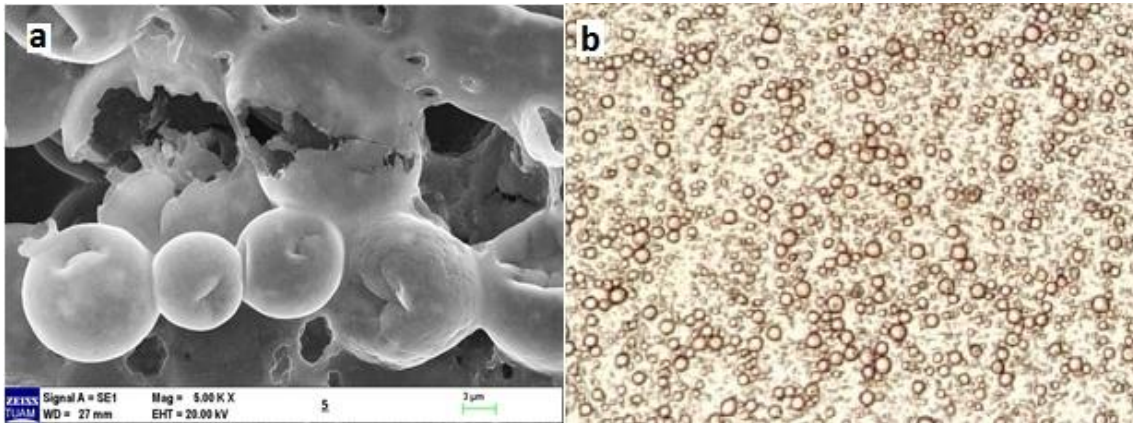
Propil glikol ile yapılan mikrokapsüllerin ortalama büyüklükleri 20.62-51.48 μm , duvar kalınlığı ise 1000 nm arasındadır (Şekil 4.23 ve Şekil 4.24).



Şekil 4.24 Çeper maddesinde propil glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 3000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.

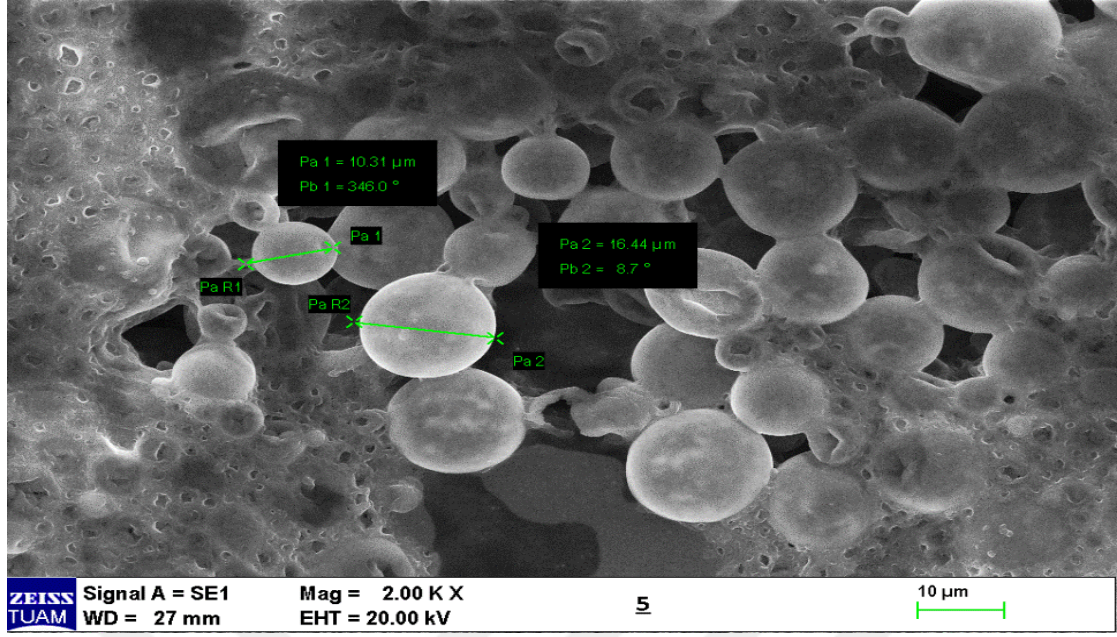
3000 dev/dak elde edilen mikrokapsüllerin çeper kalınlıklarının 1000nm olduğu ve çeperlerin buruştuğu gözlenmiştir.

4.6 9000 dev/dak'da Kapsüllenen Esansın SEM Görüntüleri



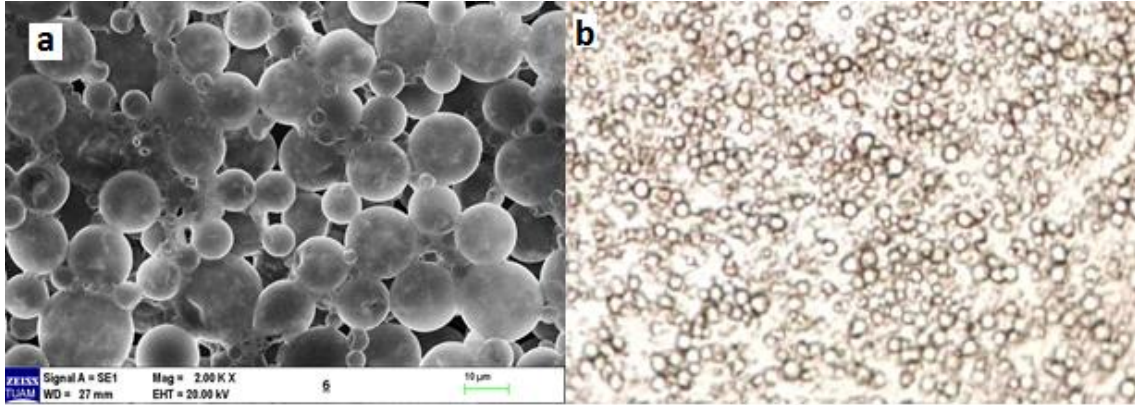
Şekil 4.25 Çeper maddesinde PEG-400 içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki görüntüsü (**a**: SEM ve **b**: ışık mikroskopunda).

Şekil 4.25'de PEG-400 ile yapılan mikrokapsülün SEM ve Işık mikroskopundaki genel görüntüsünde çözelti ortamında kirlilikler olmuştur.



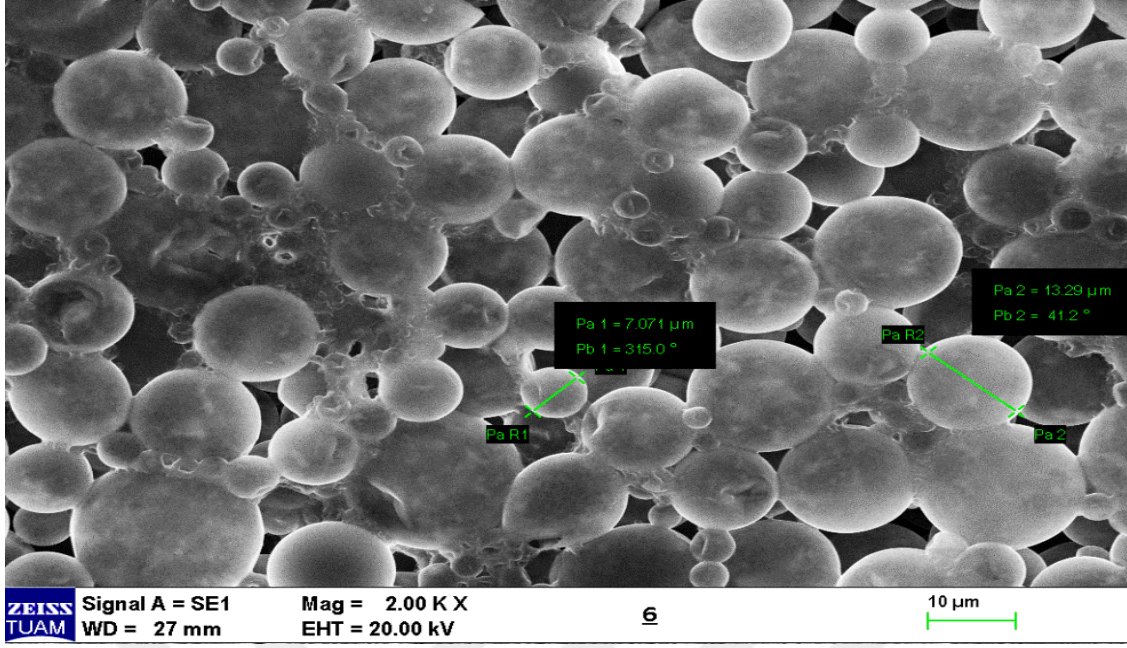
Şekil 4.26 Çeper maddesinde PEG-400 içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.

PEG-400 ile yapılan mikrokapsüllerin ortalama boyut büyüklüğü 10.31-16.44 µm arasında değişmektedir (Şekil 4.26).



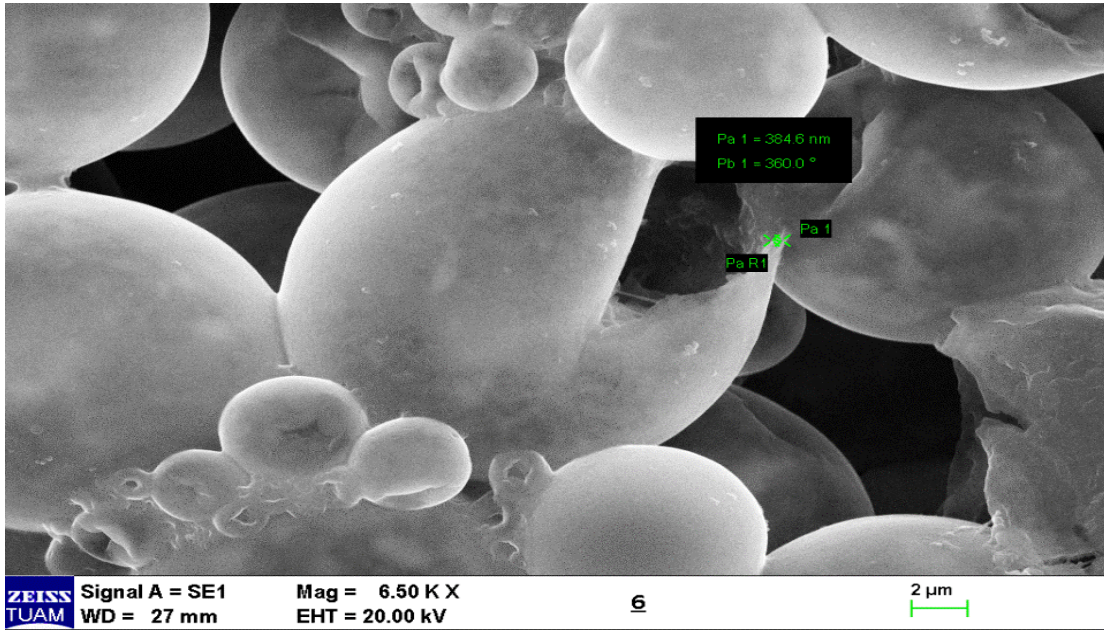
Şekil 4.27 Çeper maddesinde bütül glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki görüntüsü (**a**: SEM ve **b**: ışık mikroskopunda).

Bütül glikol ile elde edilen mikrokapsüllerin ortamında kirlilik olmayıp homojen bir şekilde dağılmıştır (Şekil 4.27).



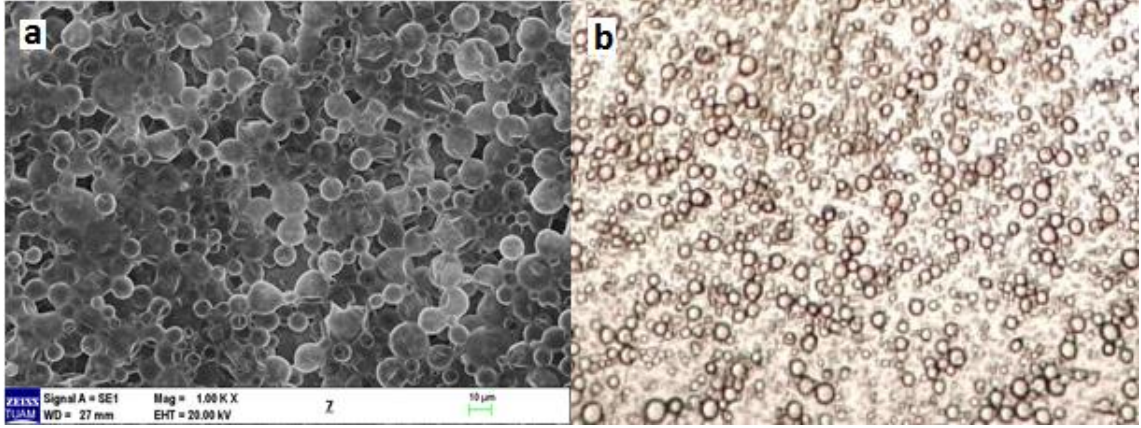
Şekil 4.28 Çeper maddesinde bütül glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.

Bütül glikol ile elde edilen mikrokapsülün ortalama boyut büyüklüğü 7.071-13.29 μ m, kabuk kalınlığı ise 384.6 nm'dir (Şekil 4.28-Şekil 4.29).

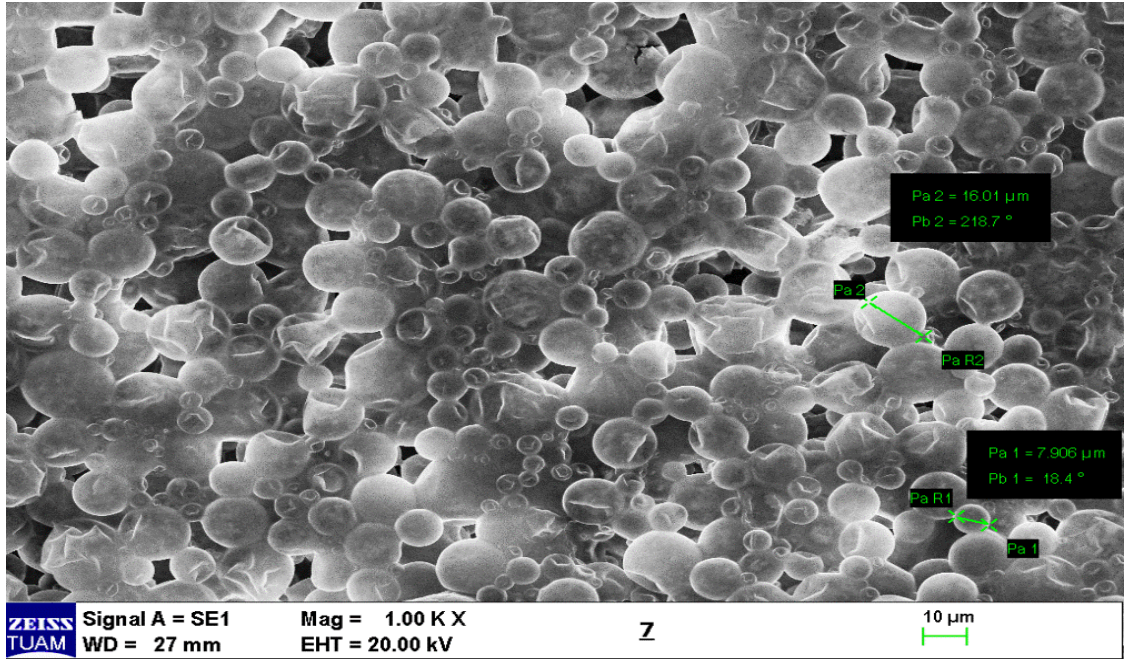


Şekil 4.29 Çeper maddesinde bütül glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.

4.6 9000 dev/dak'da Kapsüllenen Esansın SEM Görüntüleri

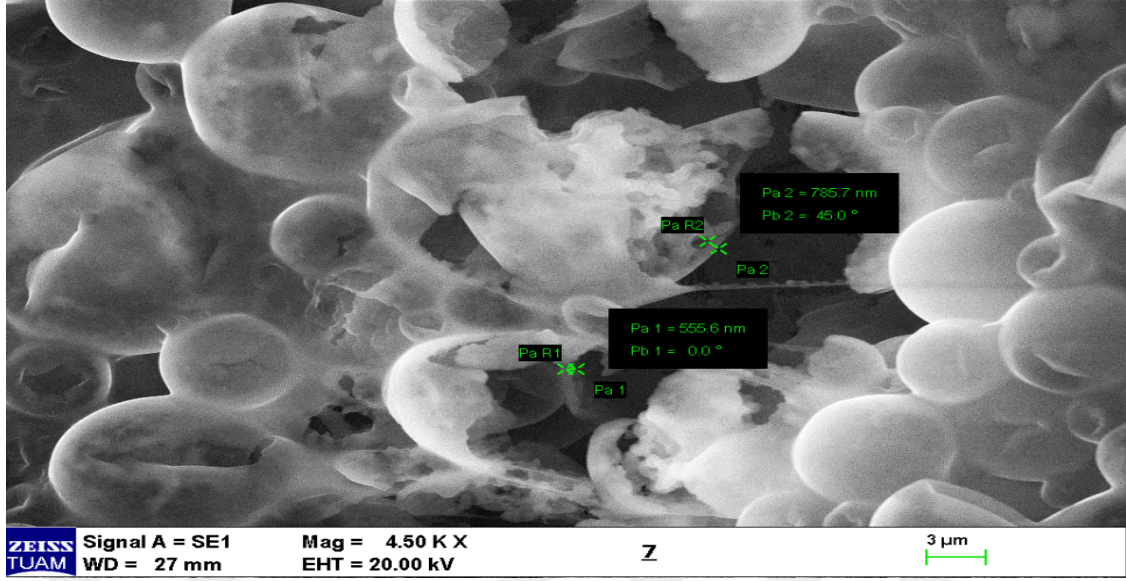


Şekil 4.30 Çeper maddesinde mono etilen glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki görüntüsü (**a**: SEM ve **b**: ışık mikroskopunda).

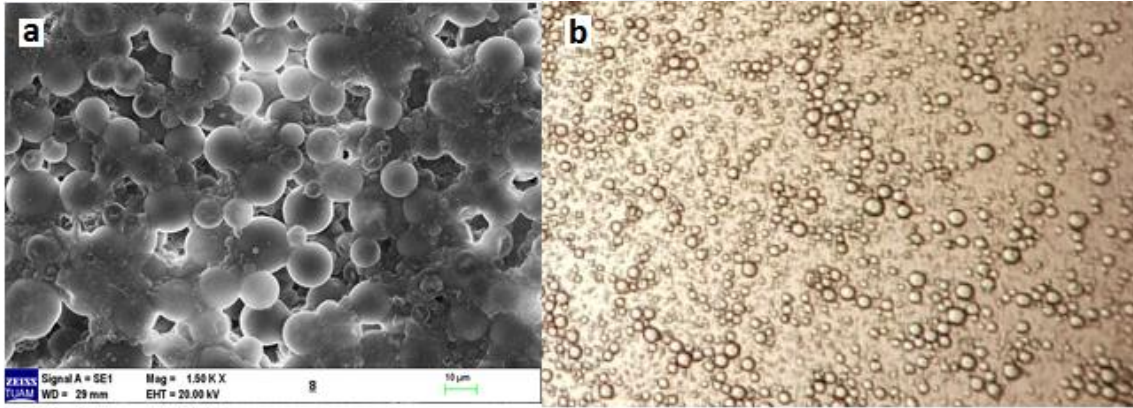


Şekil 4.31 Çeper maddesinde mono etilen glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.

mono etilen glikol ile elde edilen mikrokapsülün ortalama boyut büyüklüğü 7.906-16.01 µm, kabuk kalınlığı ise 555.6-785.7 nm arasında değişmektedir. Işık mikroskopunda ki görüntülerde ise kirlilikler az ve homojen büyüklükte, SEM görüntüsünde ise çözelti ortamında yapışma görülmektedir (Şekil 4.30-Şekil 4.31).

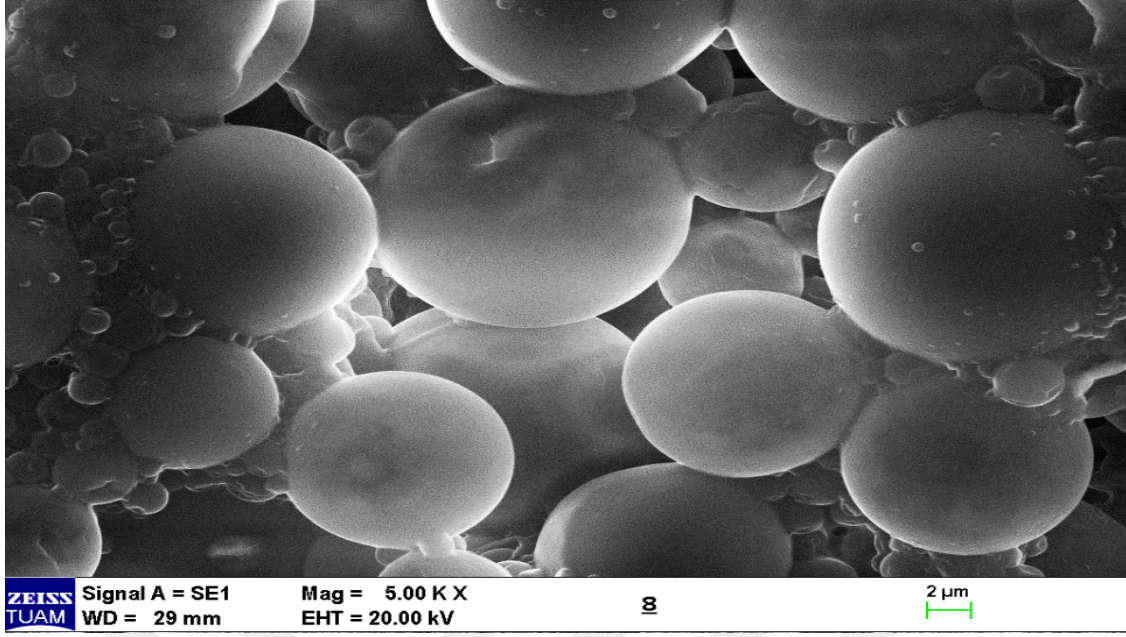


Şekil 4.32 Çeper maddesinde mono etilen glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.



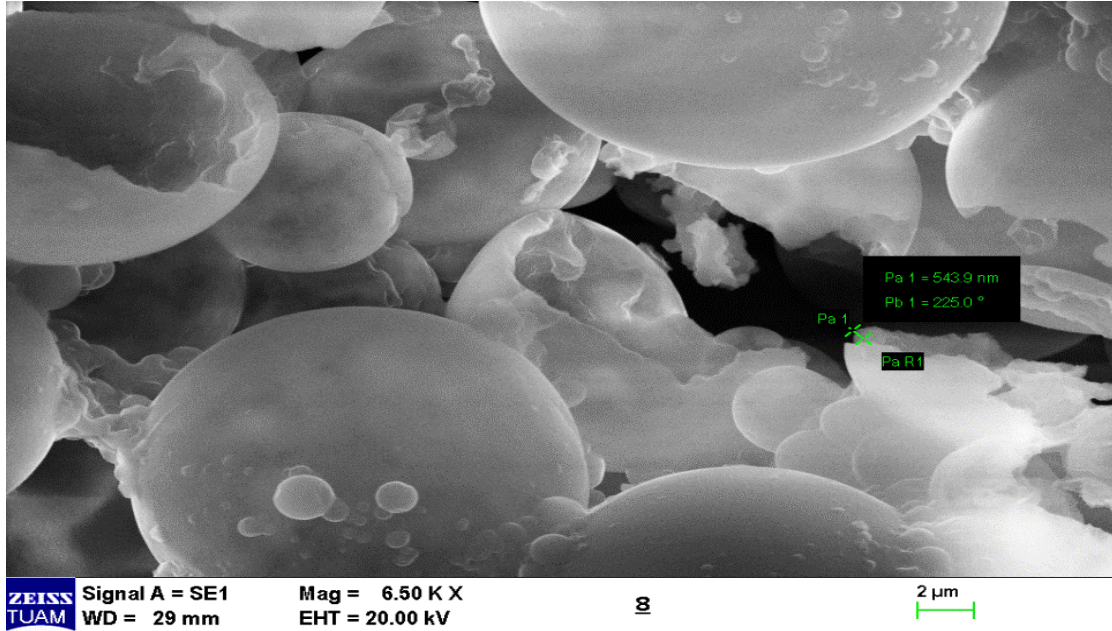
Şekil 4.33 Çeper maddesinde propil glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki görüntüsü (**a**: SEM ve **b**: ışık mikroskobunda).

Propil glikol ile kapsüllenene esans maddesinin kapsüllenmesinde, çözelti ortamında kirlilik olduğu ve homojen dağılım olmadığı görülmüştür (Şekil 4.33).



Şekil 4.34 Çeper maddesinde propil glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.

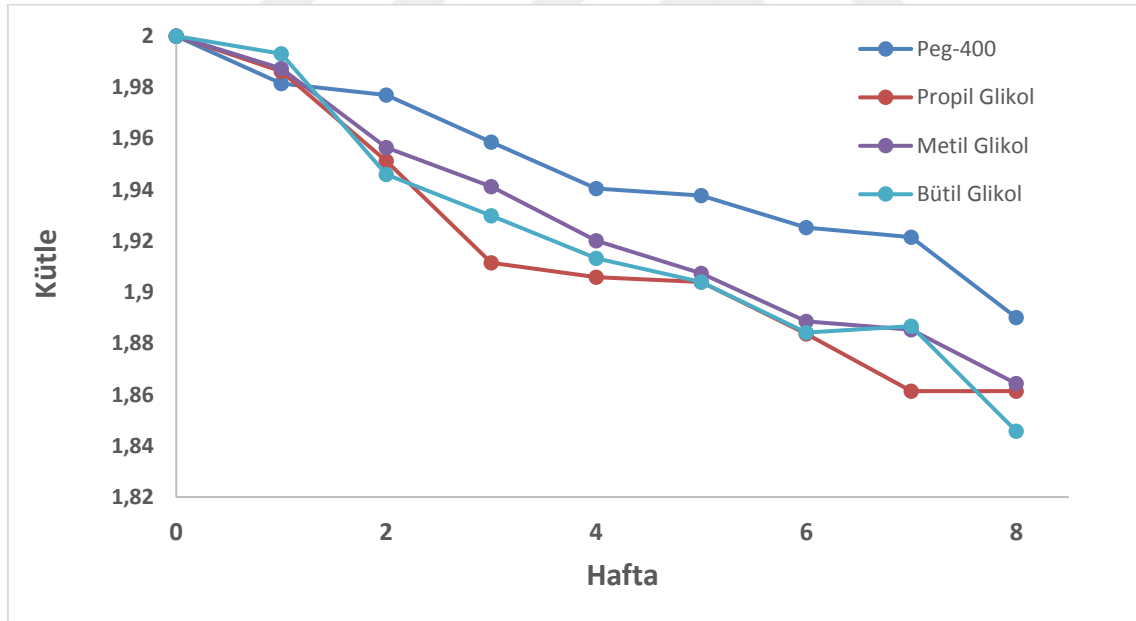
Propil glikol ile elde edilen mikrokapsüllerin SEM cihazındaki genel görüntüsü Şekil 4.33'de görülmektedir. Mikrokapsüllerin kabuk kalınlığı ise ortalama 543.9 nm'dir (Şekil 4.34- Şekil 4.35).



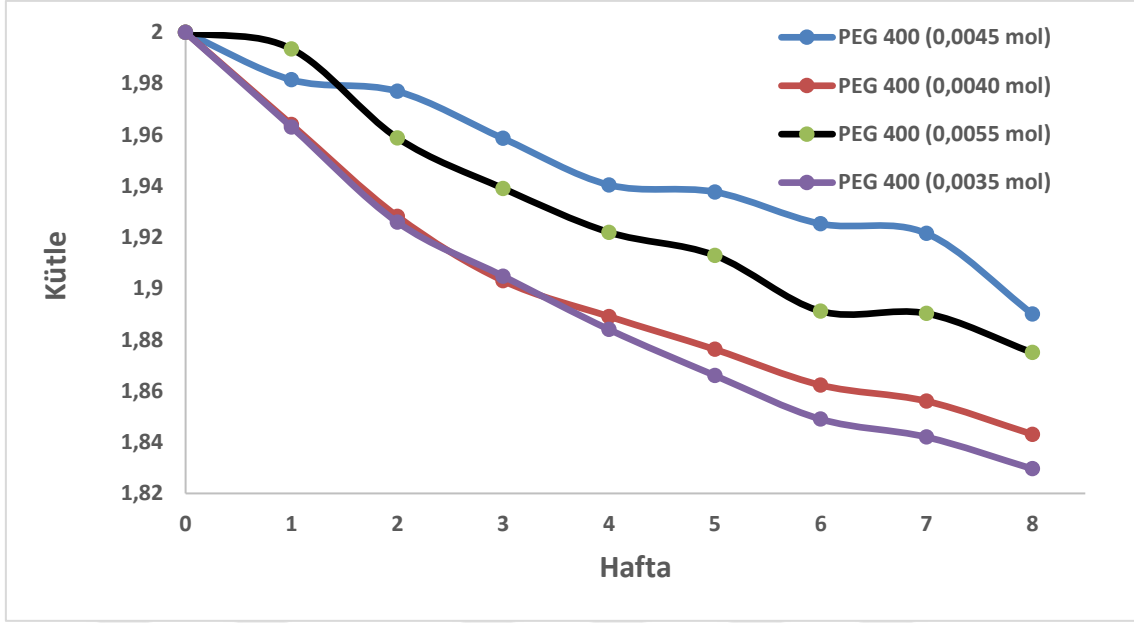
Şekil 4.35 Çeper maddesinde propil glikol içeren esanslı mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 9000 dev/dak'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.

4.7 Mirokapsüllerde Zamanla Ağırlık Kaybı

Kapsülleme bittikten sonra mavi süzgeç kâğıdı üzerinde mikrokapsüller vakumlu trompta süzülerek 24 saat laboratuvar ortamında bekletildikten sonra etüvde 75°C 24 saat kurutulmuştur. Bu süre sonunda 2.0 g kapsül numuneleri alınarak petri kabına konup 20°C sıcaklıkta, her yedi günde bir ölçüm alınarak kapsüllerdeki ağırlık kaybı ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar şekil 4.36 ve şekil 4.37’de verilmiştir. Şekil 4.36 incelendiğinde PEG-400 propilen glikol, mono etilen glikol ve bütıl glikol ile 0.0045 mol oranı ile, elde edilen kapsüllerin sırasıyla ağırlık kayıp yüzdeleri; %5.5, %7.0, %7.0, %8.5 olarak bulunmuştur. Şekil 4.37’de ise PEG-400 ile elde edilen mikrokapsüllerin 8 hafta boyunca esans kaybı görülmektedir.buna göre 8 hafta sonunda en yüksek kaybın PEG-400 0.0035 molde %8.5 oranında olduğu ve en düşük kaybın ise PEG-400 0.0045 molde %5.5 oranında olduğu görülmüştür.

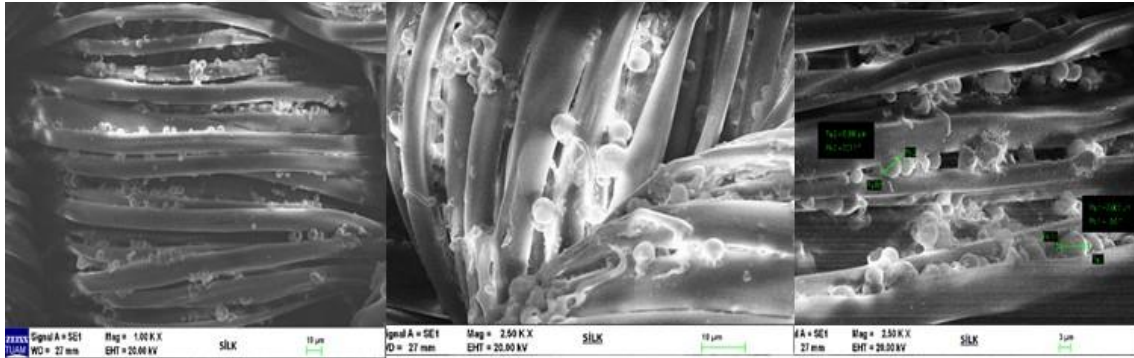


Şekil 4.36 Mikrokapsüllerde zamanla ağırlık kaybı. Glikol oranı 0.0045 mol olan

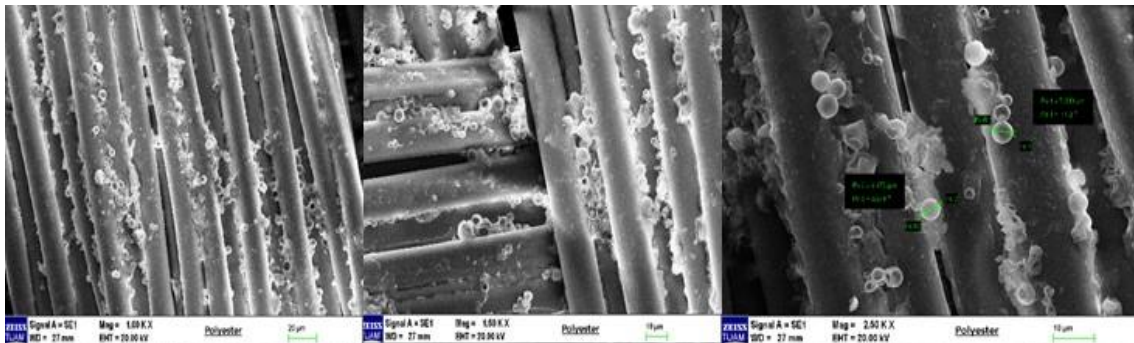


Şekil 4.37 Değişik oranlarda PEG-400 ile yapılan mikrokapsüllerdeki zamanla ağırlık kaybı.

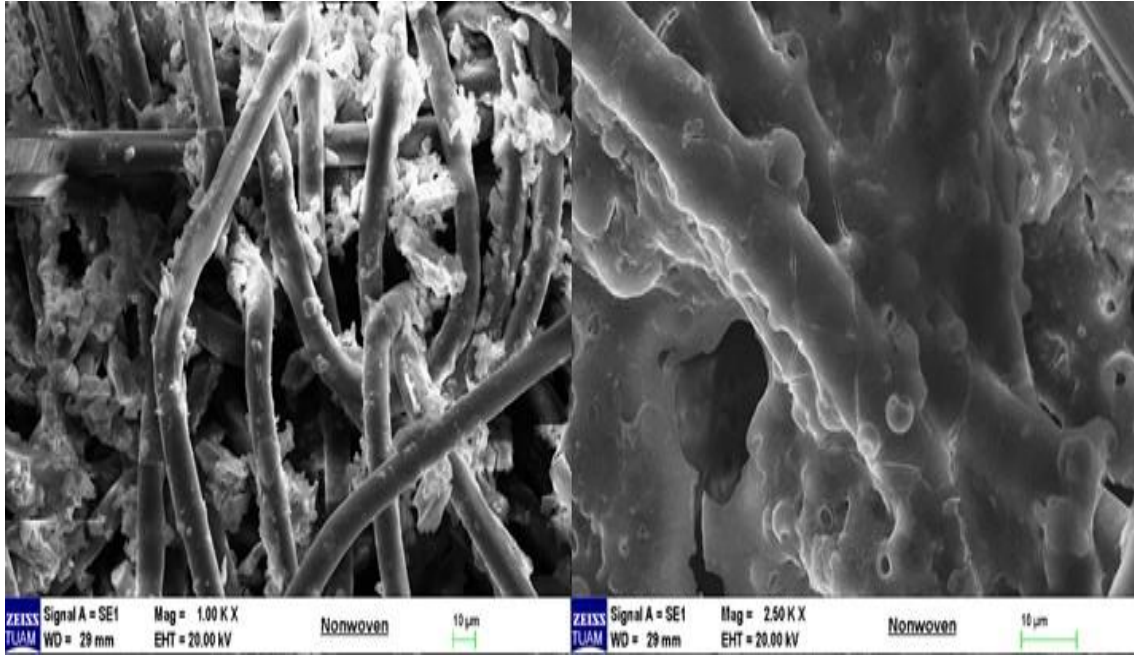
4.8 Kumaş Üzerine Fikse Edilmiş Kapsüllerin SEM Analizleri



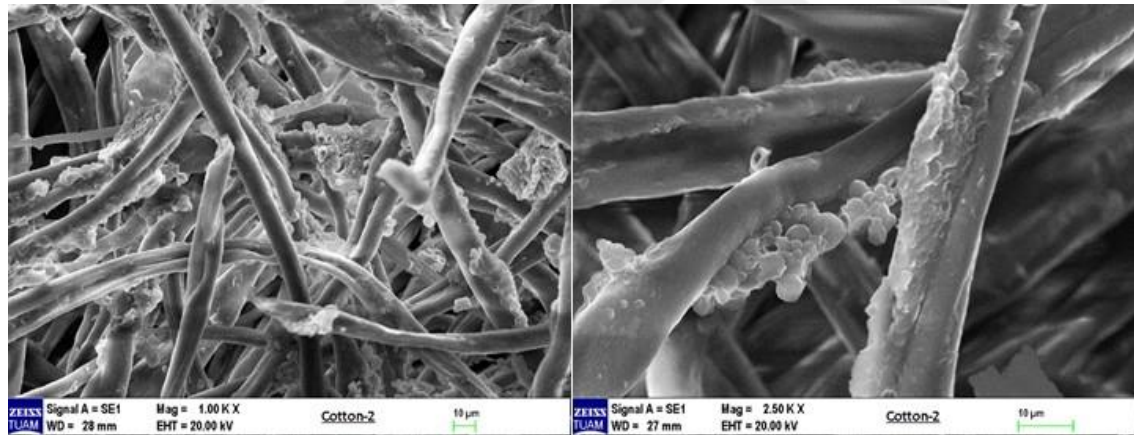
Şekil 4.38 İpek kumaş üzerine fikse edilmiş kapsüllerin SEM görüntüsü



Şekil 4.39 Polyester kumaş üzerine fikse edilmiş kapsüllerin SEM görüntüsü



Şekil 4.40 Dokusuzkumaş üzerine fikse edilmiş kapsüllerin SEM görüntüsü



Şekil 4.41 Pamuk kumaş üzerine fikse edilmiş kapsüllerin SEM görüntüsü

Şekil 4.38-Şekil 4.41 arasında 1-12 μm arasındaki mikrokapsüllerin ipek, pamuk, polyester ve dokusuz kumaş üzerine fikse edildikten sonraki SEM görüntüleri görülmektedir. Elde edilen SEM görüntülerine göre, en iyi tutulmanın ipek kumaş üzerinde olduğu bulunmuştur. Bunun temel nedeni ise fiksatorün mikrokapsülleri ipek kumaşı üzerinde bulunan amin gruplarına daha iyi tutturduğu olduğu düşünülmektedir. Mikrokapsüllerin en az tutulması ise polyester kumaşa olduğu bulunmuştur.

Mikrokapsüllü kumaşlar ev tipi çamaşır makinesinde narin yıkama programına alınarak yıkamaları yapılmış olup, polyester kumaş üzerinde iki yıkamaya kadar tutulduğu, pamuk ve dokusuz kumaş üzerinde ise üç yıkamaya kadar tutulduğu ve ipek kumaş üzerinde ise 4 yıkamaya kadar tutulduğu saptanmıştır.



5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yapılan çalışmada, ara yüzey polimerizasyonu metodu ile çekirdek metaryali olarak bir esans poliüretanüre (PUU) polimeri ile mikrokapsüllendi. PUU reçinesinin mol oranı (izosiyanat/ polialkol/ poliamin, (5.4/3.0-5.5/1.5-3.9) olan değişik glikoller (PEG-400, propil glikol, bütül glikol ve etil glikol) ve aminler(hekza metilen diamin ve hidrazin) kullanılmıştır. Ortam kararlılığını sağlamak için seyreltik PVA kullanılmıştır. Elde edilmiş olan mikrokapsüllerin boyut analizleri optik mikroskop, Malvern Nano-Zs ve SEM ile verim analiz çalışmaları ise UV spektroskopisinde yapılmıştır. Kararlı bir şekilde oluşturulan mikrokapsüller değişik kumaşlar üzerine uygulanarak kumaş yüzeyindeki tutulmaları incelenmiştir.

Emülsiyе damlacıklar homojenizatörde 2 dakika 3000 ve 9000 dev/dak karıştırma hızlarında elde edildikten sonra reaktöre konarak 2 kanatlı karıştırıcıda 600 dev/dak'da karıştırmaya devam edilmiştir. Emülsiyе edilmiş damlacıkların daha kararlı olabilmeleri için oda sıcaklığında (20°C civarında) oluşturulması gerekmektedir. Kararlılık oluşturulduktan sonra sıcaklık kademeli olarak 20°C'den 55°C'ye yükseltildiğinde kapsüllerin temiz olduğu, sıcaklığın birden 20°C'den 55°C'ye yükseltilmesinde ise ortamın kirli olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise emülsiyе edilmiş damlacıkların kararlılığını koruyacak olan PVA çözeltisinin yüksek sıcaklıklarda bu damlacıkların kararlılığını koruyamamasından kaynaklanmaktadır. Patlayan bu damlacıklar düşük karıştırma hızında (600 dev/dak) belli bir süre sonra büyük çaplı emisifiye damlacıklar oluşturmaktadır. Oluşan bu damlacıkların çeperleri yeterince sağlam olmadığı için gerek kapsül üretilirken gerekse kapsül üretildikten sonra içerisindeki aktif maddeyi kolaylıkla ortama vererek kırılan kapsül çeperleri ortamda kirlilik oluşturmaktadır. Ortam kirliliğine neden olan diğer bir etmen ise; kapsül boyutunun küçültülmesi için karıştırma hızının artırılması sırasında ortamda hıza bağlı olarak emülsiyе edici madde köpürme yaptığı için, ortamda kararlı etrafı polimerle çevrili hava kabarcıkları oluşmasıdır. Bunlar ısıtılma esnasında zamanla patlayarak ortamda kirlilikler oluşturmaktadır.

TGA analiz sonuçlarına göre, kapsül kabuk karalılıklarının bir birine yakın olduğu ancak bütül glikol içeren yapının diğerlerine göre biraz daha kararlı olduğu bulunmuştur.

Mikrokapsül kabuk oluşturulması için ortama verilen TDI' nin ortamda bulunan glikoller ve aminle olan reaksiyonu FTIR spektrumuyla takip edilmiştir. TDI'ye ait siyanat grubundan kaynaklanan 2270 cm^{-1} kuvvetli keskin bir piki bulunurken, kapsül kabuğu oluşturduktan sonra bu piki kaybolduğu ve TDI'de bulunan izosiyanat grubunun tam olarak reaksiyona girdiği görülmüştür.

Üretilen mikrokapsüllerin parçacık büyüklüğü dağılımı, lazer dispersiyon tekniği ve SEM kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen kapsüllerin 3000 dev/dak ortalama parçacık büyüklüğü %4'ün üzerinde $17.1\text{-}38.3\text{ }\mu\text{m}$ maksimum yüzde de ise $25.1\text{-}27.2$ arasında, kapsül çeper kalınlığı yaklaşık $384.6\text{-}1250\text{ nm}$ değiştiği, 9000 dev/dak ise ortalama parçacık büyüklüğü %4'ün üzerinde $3.8\text{-}10.5\text{ }\mu\text{m}$ ve maksimum yüzde de boyut ise $6.3\text{-}7.2\text{ }\mu\text{m}$ arasında mikrokapsül çeper kalınlığı yaklaşık 384.6 nm ile 1344 nm arasında olduğu belirlenmiştir. Mikrokapsüllerin şekillerinin ise küresel formda olduğu gerek optik mikroskobu gerekse SEM görülmüştür. Sonuç olarak; tekstilde kullanılan ticari bir esans arayüzey polimerizasyon tekniği kullanılarak PUU ile kaplanarak değişik boyutlarda mikrokapsüller üretilmiştir. Bu kapsüllerin verimi en fazla %85, kapsül çeper kalınlığı $384.6\text{-}1250\text{ nm}$ arasında değiştiği, 60 gün boyunca $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aktif madde kaybı en az %5.5 olduğu görülmüştür. $1\text{-}12\text{ }\mu\text{m}$ olan mikrokapsüller laboratuvar ortamında ipek, pamuk, polyester ve dokusuz kumaş üzeri akrilik bağlayıcı kullanılarak tutturuldu ve ev tipi çamaşır makinesinde 4 yıkamaya kadar ipek kumaş üzerindeki kapsüllerin tutulduğu saptanmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Alic, B., Sebenik, U., 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**: 826-836.
- Chuanjie, F., Xiaodong, Z. (2001). Effect of Emulsifier on Poly(ureaformaldehyde) Microencapsulation of Tetrachloroethylen. *Polymer Bulletin*, **67**: 15-27.
- Costa, R., Moggridge, G.D., Saraiva, P.M. (2006). Chemical product engineering: an emerging paradigm within chemical engineering. *American Institute of Chemical Engineers.*, **52**: 1976-86.
- Köksal, E., Göde, F. (2017). Kompleks Koaservasyon Yöntemi ile E Vitamini İçeren Mikrokapsül Üretimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, **12**: 1-14
- Mačiulytė, S., Gutauskienė, G., Niedritis, J., Kochanė, T. (2017). Saulutė Budrienė PVA and various diisocyanates based poly(urethane– urea) microcapsules for encapsulation of enzyme in water/butyl acetate emulsion: synthesis and study. *CHEMIJA*, **28**: 74-84.
- Michael, H. (2009). Chemical product engineering the third paradigm. *Computers & Chemical Engineering*, **33**: 947-953.
- Monllor, P., Bonet, M.A., Cases, F. (2007). Characterization of the Behavior of Flavour Microcapsules in Cotton Fabrics, *European Polymer Journal*, **43**: 2481-2490.
- Nelson, G. (2001). Microencapsulation in textile finishing, *Rev. Prog. Color*, **31**: 57-64.
- Pariot, N., Levy, F., Andry, M-C., Levy, M-C., (2000). Cross-linked β -cyclodextrin Microcapsules: Preparation and Properties. *International Journal of Pharmaceutics*, **211**: 19-27.
- Podshivalov, A.V., Bronnikov, S., Zuev, V.V., Jiamrungraksa, T. and Charuchinda, S. (2013). Synthesis and characterization of polyurethane-urea microcapsules containing galangalessential oil: statistical analysis of encapsulation. *Journal Microencapsul*, **30**: 198-203.

- Ré, M. I. (1998). Microencapsulation by spray drying. *Drying Technology*, **16**: 1195-1236.
- Rodrigues, C.S.N., (2010). Microencapsulation of Perfumes for Application in Textile Industry. Doktora Tezi, Universidade Do Porto, Kimya Mühendisliği, Portekiz.
- Rodrigues, S.N., Fernandes, I., Martins, I.M., Mata, V.G., Barreiro, F., Rodrigues, A. E. (2008). Microencapsulation of Limonene for Textile Application, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**: 4142-4147.
- Salaün, F., Bedek, G., Devaux, E., Dupont, D. and Gengembre, L. (2011). Microencapsulation of a cooling agent by interfacial polymerization: Influence of the parameters of encapsulation on poly(urethane–urea) microparticles characteristics. *Journal of Membrane Science*, **370**: 23-33.
- Soest, J.J.G.V., (2007). Encapsulation of fragrances and flavours: a way to control odour and aroma in consumer products. in: R.G. Berger (Ed.) *Flavours and. Fragrances Flavours and Fragrances – Chemistry*. Springer, Frankfurt, Germany.
- Sun, G., Zhang, Z. (2002). Mechanical Strength of Microcapsules Made of Different Wall Materials, *International Journal of Pharmaceutics*, **242**, 307-311.
- Tekin, R., Bac, N. and Erdogmus, H. (2013). Microencapsulation of Fragrance and Natural Volatile Oils for Application in Cosmetics, and Household Cleaning Products. *Macromolecular Symposia*, **333**: 35-40.
- Wesselingh, J.A., Kill, S., Vigild, M.E., *Design & Development of Biological, Chemical, Food and Pharmaceutical Products*, Wiley, UK, 2007.
- Yoo Y, Martinez C., and Youngblood J. P. 2017. Synthesis and Characterization of Microencapsulated Phase Change Materials with Poly(urea–urethane) Shells Containing Cellulose Nanocrystals, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**: 31763–31776.
- Zev, L., (2005). Microencapsulation: an overview of the technology landscape. *Delivery System Handbook for Personal Care and Cosmetic Products* Editör: Rosen Meyer, R. NY: William Andrew Publishing, 181-190.

İnternet Kaynakları

- 1- <https://www.capsularis.com> , 29.05.2019
- 2- <https://www.slideshare.net>, 29.05.2019
- 3- <http://www.cmrcp.ac.in>, 29.05.2019
- 4- <https://www.sciencedirect.com/>, 29.05.2019
- 5- <https://www.researchgate.net/>, 29.05.2019

