

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKSTİL MATERYALLERİNE FONKSİYONEL
ÖZELLİK KAZANDIRAN ÇEŞİTLİ
KAPSÜLLERİN ELDE EDİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Gizem Ceylan TÜRKOĞLU

Ekim, 2013
İZMİR

**TEKSTİL MATERYALLERİNE FONKSİYONEL
ÖZELLİK KAZANDIRAN ÇEŞİTLİ
KAPSÜLLERİN ELDE EDİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

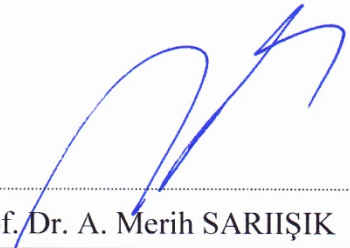
Gizem Ceylan TÜRKOĞLU

Ekim, 2013

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

GİZEM CEYLAN TÜRKOĞLU, tarafından **PROF. DR. AYŞE MERİH SARIŞIK** yönetiminde hazırlanan **“TEKSTİL MATERYALLERİNE FONKSİYONEL ÖZELLİK KAZANDIRAN ÇEŞİTLİ KAPSÜLLERİN ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



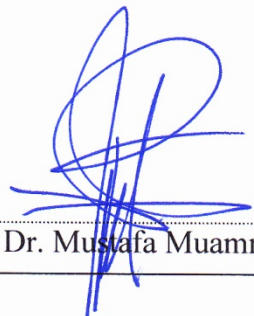
Prof. Dr. A. Merih SARIŞIK

Yönetici



Doç. Dr. Aysun AKŞİT

Jüri Üyesi



Doç. Dr. Mustafa Muammer DEMİR

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe OKUR
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın var olmasında en büyük etken olan, tez çalışmam süresince bana tecrübeleri ve bilgi birikimiyle sabırla yol gösteren çok değerli danışmanım Prof. Dr. Merih SARIŞIK'a teşekkürü bir borç bilirim. Tezimin her aşamasında çok kıymetli fikirleriyle bilim yolunda bana ışık tutan, desteğini her zaman hissettiğim Dr. Gökhan ERKAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalar süresince değerli bilgilerini ve desteğini esirgemeyen sayın hocalarım Doç Dr. Aysun AKŞİT'e, Prof. Dr. Nurdan PAZARLIOĞLU'na, Prof. Dr. Önder DEVECİ'ye en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım. Deneysel çalışmalar ve analizlerin gerçekleştirilmesinde katkı sağlayan Organik Kimya firmasından sevgili Selda ÖZTUNA'ya, sinek kovuculuk denemelerinin yürütülmesinde yardımda bulunan Dr. M. Salih YIKILMAZ'a, püskürterek kurutma cihazının kullanımını sağlayan Birkan YURDAKUL'a, antibakteriyal etkinlik çalışmalarında yardımcı olan dostum Yüksek Biyokimyager Emre ERDEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında yanımda olan can dostlarım Elif YAŞAR, Esra TOPEL ve Hayal DALKILIÇ'a, teknik desteğiyle tez çalışmamın tamamlanmasında katkıda bulunan Dr. Mehmet Akif EZAN'a teşekkür ederim.

Beni her zaman destekleyen sevgili eşim Hüseyin TÜRKOĞLU'na, canım ağabeyim Doğan Alkım ÖZTÜRK'e, ve en önemlisi bana olan inançlarını hiçbir zaman yitirmeyen sevgili annem Prof. Dr. Meral ÖZTÜRK ve babam Prof. Dr. Mehmet ÖZTÜRK'e sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı ve Organik Kimya A.Ş. desteği ile 00783.STZ.2011-1 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Bu yüksek lisans tez çalışmamı çok sevdiğim annem ve babama adıyorum.

Gizem Ceylan TÜRKOĞLU

TEKSTİL MATERYALLERİNE FONKSİYONEL ÖZELLİK KAZANDIRAN ÇEŞİTLİ KAPSÜLLERİN ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZ

Tekstil endüstrisi, ülkemize önemli ihracat getirisi olan, istihdam gücü yüksek bir iş koludur. Ancak son yıllarda özellikle Uzakdoğu ülkelerinde ucuz işgücü ile üretilen düşük fiyatlı ürünler bu ülkeler ile rekabeti zorlaştırmış, Türk tekstil endüstrisinin dünya pazarındaki payı ister istemez azalmıştır. Bu durum firmaları katma değeri yüksek yeni ürünlerin tasarımı ve üretimine yönlendirmiş, güç tutuşur, antibakteriyal, anti statik, yüksek mukavemetli, kir ve su itici özellikte fonksiyonel özelliklere sahip tekstil ürünlerine ilgi artmıştır. Bu tür teknik ürünlerin geliştirilebilmesi için kapsülasyon, kaplama, laminasyon, sol jel, plazma gibi ileri terbiye uygulamaları önem kazanmıştır. Ancak ülkemiz bu yenilikçi ürünlerin üretiminde atik davranamayıp pazarda yerini alamamış ve dış ülkelere bağımlı kalmıştır.

Tekstil ürünlerine yalnızca istenen özelliği kazandırmak yeterli değildir. Bunun yanı sıra özelliklerin kalıcı olması da beklenmektedir. Kapsülasyon, çevresel etkilere dayanıksız fonksiyonel maddelerin korunması istendiğinde akla gelen önemli bir yöntemdir. Tekstil bitim işlemlerinde kapsülasyon teknolojisinin kullanımı ile yıkamaya dayanıksız maddelerin etkilerini uzun süre sürdürmeleri mümkün olmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, antioksidan, antibakteriyal, böcek kovucu ve güç tutuşur özelliğe sahip farklı kapsüllerin elde edilmesi ve bitim işlemlerinde bu kapsüllerin kullanımı ile uzun ömürlü fonksiyonel tekstil ürünleri üretilmesidir. Bu ürünlerin ticarileşmesi ile Türk tekstil endüstrisinin dışa bağımlılığının azaltılması uzun vadeli hedefler arasındadır.

Fonksiyonel etken maddeler, etil selüloz, siklodekstrin ve kitosan kullanılarak kapsüllenmiştir. Elde edilen ürünler FT-IR (Fouier Transform Kızılötesi Spektroskopisi), partikül boyutu analizi, X ışını difraktometresi, SEM (Taramalı

Elektron Mikroskobu), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre), TGA (Termo Gravimetrik Analiz) ile karakterize edilmiştir. Elde edilen her kapsül ayrı ayrı pamuklu kumaşa aktarılmıştır. Kapsül içeren kumaşların yıkama ve sürtmeye karşı dayanımları antioksidan, antibakteriyal, böcek kovucu ve güç tutuşur etkinlik testleri ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Kapsülasyon, antioksidan, antibakteriyal, böcek kovucu, güç tutuşur, fonksiyonel tekstil

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF VARIOUS CAPSULES WHICH ARE GAINED FUNCTIONAL PROPERTIES TO TEXTILE MATERIALS

ABSTRACT

Textile industry is a business segment with high employment capacity that ensure significant export profit to our country. However recently, low price goods produced with cheap labor, especially in countries of Far East, have made it difficult to compete with these countries. Inevitably, Turkish textile industry's share in the world market has decreased. This situation led the companies to design and manufacture new products with high added value. Thus, the textiles has such functional properties as flame retardant, anti-bacterial, anti-static, high strength, dirt and water repellent have attracted more attention. Advanced finishing applications like encapsulating, coating, laminating, sol-gel and plasma have gained importance in order to develop this kind of technical products. Nevertheless Turkey could not behave agile in the manufacture of these innovative products and failed in market debut, so remained dependent to foreign countries.

It is not sufficient only to give textiles the desired features. The features expected to be permanent as well. Encapsulation is an essential technique that comes to mind when it is required to protect the functional substances susceptible to environmental influences. With the usage of encapsulation technology in textile finishing, it is possible of materials non-durable against washing to sustain their characteristics.

The purpose of this study is obtaining different capsules with the properties of antioxidant, antibacterial, insect repellent and flame retardant and producing long lasting functional textiles with the use of these capsules in finishing processes. Reducing economic dependence of Turkish textile industry with the commercialization of these products is among the long-term goals.

Functional substances are encapsulating using ethyl cellulose, cyclodextrin and chitosan. The products are characterized by FT-IR (Fouier Transform Infrared Spectroscopy), particle size analysis, X-ray diffractometer, SEM (Scanning Electron Microscope), DSC (Differential Scanning Calorimeter) and TGA (Termo Gravimetric Analysis). The capsules are applied to the cotton fabric separately. The resistance against washing and rubbing-of the fabrics containing capsules are examined by antioxidant, antimicrobial, insect repellent and flame retardant activity tests and scanning electron microscopy.

Keywords: Encapsulation, antioxidant, antibacterial, insect repellent, flame retardant, functional textiles

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xiii

BÖLÜM BİR - GİRİŞ..... 1

1.1 Kapsülasyon	1
1.1.1 Kapsül Üretim Yöntemleri	3
1.1.1.1 Koaservasyon Yöntemi.....	4
1.1.1.1.1 Basit Koaservasyon.....	5
1.1.1.1.2 Kompleks Koaservasyon.....	5
1.1.1.2 Ara Yüzey Polimerizasyonu	5
1.1.1.3 In Situ Polimerizasyonu	6
1.1.1.4 Süperkritik Akışkan Yöntemi	6
1.1.1.5 Polimer Polimer Uyumsuzluğu.....	7
1.1.1.6 Püskürterek Kurutma Yöntemi	8
1.1.1.7 Püskürterek Soğutma Yöntemi	8
1.1.1.8 Akışkan Yatak Yöntemi.....	8
1.1.1.9 Dönel Süspansiyon Ayırma Yöntemi	9
1.1.1.10 Santrifüj Yöntemi.....	9
1.2 Moleküler Kapsülasyon.....	10
1.2.1 Moleküler Kapsül Üretim Yöntemleri.....	11
1.2.1.1 Çözelti İçerisinde Kompleks Hazırlanması	11
1.2.1.2 Heterojen Şartlarda Kompleks Hazırlanması.....	11
1.2.1.3 Katı Fazda Kompleks Hazırlanması	12
1.2.1.4 Yüksek Çözünürlüğe Sahip CD Türevleri ile Kompleks Hazırlama	12

1.3 Kozmetik Kapsül Uygulamaları.....	13
1.4 Böcek Kovucu Kapsül Uygulamaları.....	15
1.5 Antibakteriyal Kapsül Uygulamaları.....	19
1.6 Güç Tutuşur Kapsül Uygulamaları.....	24
1.7Çalışmada Kullanılan Maddelerle İlgili Genel Bilgiler	26
1.7.1 Etil Selüloz.....	26
1.7.2 Siklodekstrin	27
1.7.3 Kitosan.....	29
1.7.4 E-Vitamini	31
1.7.5 Limonen.....	32
1.7.6 Permetrin.....	32
1.7.7 Timol.....	33
1.7.8 Karvakrol	33
1.7.9 Diamonyum Hidrojen Fosfat	34
BÖLÜM İKİ - MATERYAL VE METOD	36
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	36
2.2 Kullanılan Cihazlar.....	37
2.3 Kullanılan Kumaş.....	38
2.4 Metod.....	38
2.4.1 Kapsüllerin Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemler.....	38
2.4.1.1 Koaservasyon Yöntemi.....	38
2.4.1.2 Örme Yöntemi	40
2.4.1.3 Püskürterek Kurutma Yöntemi	40
2.4.2 Kapsüllerin Kumaşa Aktarılması.....	41
2.4.3 Kapsüllerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler	42
2.4.3.1 Termal Analiz Teknikleri.....	42
2.4.3.2 FT-IR (Fouier Transform Kızılötesi Spektroskopisi)	43
2.4.3.3 Partikül Boyutu Analizi	43
2.4.3.4 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi	43
2.4.3.5 XRD Analizi	44

2.4.3.6 Yıkama Dayanımı	44
2.4.3.7 Sürtme Dayanımı	44
2.4.3.8 Antioksidan Etkinlik Deneyleri	44
2.4.3.9 Böcek Kovuculuk Deneyleri.....	45
2.4.3.10 Antibakteriyal Etkinlik Testleri	46
2.4.3.11 Kapsüllerin Üretim Veriminin Belirlenmesi.....	46
2.4.3.12 Optik Mikroskop ile Görüntüleme.....	47
2.4.3.13 Etken Madde Tayini.....	47
2.4.3.14 Güç Tutuşurluk Analizleri	48
 BÖLÜM ÜÇ - ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	50
 3.1 Kozmetik Kapsül İçeren Tekstiller.....	50
3.2 Böcek Kovucu Kapsül İçeren Tekstiller	57
3.2.1 Limonen Kapsül İçeren Tekstiller	57
3.2.2 Permetrin Kapsül İçeren Tekstiller.....	63
3.3 Antibakteriyal Kapsül İçeren Tekstiller	70
3.2.1 Timol Kapsül İçeren Tekstiller.....	70
3.2.2 Karvakrol Kapsül İçeren Tekstiller	76
3.4 Güç tutuşur Kapsül İçeren Tekstiller.....	80
 BÖLÜM DÖRT-SONUÇLAR	85
 KAYNAKLAR	89

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Bazı olası kapsül yapıları	3
Şekil 1.2 Etil selülozun kimyasal yapısı	27
Şekil 1.3 Siklodekstrin tipleri ve molekül büyüklükleri	28
Şekil 1.4 Siklodekstrinlerin üç boyutlu yapısı	28
Şekil 1.5 β -Siklodekstrinin üç boyutlu yapısı	28
Şekil 1.6 Kitosanın kimyasal yapısı	30
Şekil 1.7 α -Tokoferolün kimyasal yapısı	31
Şekil 1.8 Limonenin kimyasal yapısı	32
Şekil 1.9 Permetrinin kimyasal yapısı	33
Şekil 1.10 Timolün kimyasal yapısı	33
Şekil 1.11 Karvakrolün kimyasal yapısı	34
Şekil 2.1 Koaservasyon yöntemi ile kapsül üretimi akış şeması	40
Şekil 2.2 Böcek kovuculuk denemeleri	45
Şekil 2.3 Çözgen içerisindeki α -TP maddesinin standart doğru grafiği	48
Şekil 3.1 α -TP içeren kapsüllerin SEM görüntüleri	51
Şekil 3.2 α -TP içeren kapsüllerin FT-IR Spektrumları	52
Şekil 3.3 α -TP içeren kapsüllerin partikül boyut dağılımları	52
Şekil 3.4 α -TP içeren kapsül ve hammaddelerinin TGA diyagramları	53
Şekil 3.5 Pamuklu kumaş üzerinde akrilik bağlayıcının görüntüsü	54
Şekil 3.6. α -TP kapsülleri içeren kumaşların yıkama dayanımı	54
Şekil 3.7. α -TP kapsülleri içeren kumaşların sürtme dayanımı	55
Şekil 3.8 α -TP miktar standart doğru grafiği	56
Şekil 3.9 Kumaş içerisindeki α -TP'nin antioksidan özelliği	57
Şekil 3.10 Limonen içeren kapsüllerin SEM görüntüleri	59
Şekil 3.11 Limonen içeren kapsüllerin FT-IR Spektrumları	59
Şekil 3.12 Limonen içeren kapsüllerin partikül boyut dağılımları	60
Şekil 3.13 Limonen içeren kapsül ve hammaddelerinin TGA diyagramları	60
Şekil 3.14 Limonen kapsül içeren kumaşların yıkama dayanımı	61
Şekil 3.15 Limonen kapsül içeren kumaşların sürtme dayanımı	62

Şekil 3.16 Permetrin içeren kapsüllerin SEM görüntüleri	64
Şekil 3.17 Permetrin içeren kapsüllerin FT-IR Spektrumları	65
Şekil 3.18 Permetrin içeren kapsüllerin partikül boyut dağılımları	66
Şekil 3.19 XRD diyagramları a) Boş Kapsül b) Per M3 c) Per M4.....	66
Şekil 3.20 Permetrin içeren kapsül ve hammaddelerinin TGA diyagramları	67
Şekil 3.21 Permetrin kapsül içeren kumaşların yıkama dayanımı	68
Şekil 3.22 Permetrin kapsül içeren kumaşların sürtme dayanımı	68
Şekil 3.23 Timol içeren örneklerin DSC diyagramları	71
Şekil 3.24 Timol içeren kapsüllerin FT-IR Spektrumları	72
Şekil 3.25 Timol içeren kapsüllerin SEM görüntüleri	72
Şekil 3.26 Timol içeren kapsüllerin TGA diyagramları.....	73
Şekil 3.27 Timol kapsül içeren kumaşların yıkama dayanımı	74
Şekil 3.28 Timol kapsül içeren kumaşlara ait gram-negatif bakterilere karşı antibakteriyal test sonuçları.....	75
Şekil 3.29 Timol kapsül içeren kumaşlara ait gram-pozitif bakterilere karşı antibakteriyal test sonuçları.....	75
Şekil 3.30 Karvakrol içeren örneklerin DSC diyagramları.....	76
Şekil 3.31 Karvakrol içeren kapsüllerin FT-IR Spektrumları.....	77
Şekil 3.32 Karvakrol içeren kapsüllerin SEM görüntüleri.....	78
Şekil 3.33 Karvakrol kapsül içeren kumaşların yıkama dayanımı.....	78
Şekil 3.34 Karvakrol kapsül içeren kumaşlara ait gram-negatif bakterilere karşı antibakteriyal test sonuçları.....	79
Şekil 3.35 Karvakrol kapsül içeren kumaşlara ait gram-pozitif bakterilere karşı antibakteriyal test sonuçları.....	79
Şekil 3.36 DAHP içeren kapsüllerin TGA diyagramları	81
Şekil 3.37 DAHP içeren kapsüllerin SEM görüntüleri	82
Şekil 3.38 DAHP içeren kapsüllerin partikül boyut dağılımları	83
Şekil 3.39 Güç tutuşur kapsül içeren kumaşların SEM görüntüleri.....	83
Şekil 3.40 Güç tutuşur kapsül içeren kumaş alev sıçrama analiz sonrası görüntüsü .	84

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Ticari kapsüllerde kullanılan başlıca kabuk malzemeleri.....	2
Tablo 1.2 Başlıca kapsül oluşturma yöntemleri.....	4
Tablo 1.3 Mikrokapsülasyon ve moleküler kapsülasyon arasında karşılaştırma.....	10
Tablo 1.4 Siklodekstrinlerin molekül yapıları ve isimlendirilmeleri.....	29
Tablo 2.1 Deney kumaşı özellikleri	38
Tablo 2.2 Kapsüllerin hazırlanmasında kullanılan madde ve yöntemler.....	38
Tablo 2.3 Koaservasyon yöntemi ile kapsül üretiminde kullanılan kimyasal miktarları.....	39
Tablo 2.4 Püskürterek kurutma ile kapsül üretiminde kullanılan kimyasal miktarları ve deney koşulları	41
Tablo 2.5 ORGAL [®] NA 366 isimli bağlayıcının kimyasal özellikleri.....	41
Tablo 2.6 Kapsüllerin kumaşa aktarım reçetesi	41
Tablo 3.1 α -TP içeren kozmetik kapsül üretim çalışmaları.....	50
Tablo 3.2. α -TP içeren kapsüllerin konsantrasyon değerleri	52
Tablo 3.3 Tekrarlı yıkama sonrası kumaşlardaki α -TP miktarı	56
Tablo 3.4 Tekrarlı yıkama sonrası kumaşlardaki antioksidan özellik değişimi.....	57
Tablo 3.5 Limonen içeren böcek kovucu kapsül üretim çalışmaları	58
Tablo 3.6 Limonen kapsül içeren kumaşların haşere kovuculuk deney sonuçları.....	63
Tablo 3.7 Permetrin içeren böcek kovucu kapsül üretim çalışmaları	63
Tablo 3.8 Permetrin kapsül içeren kumaşların haşere kovuculuk deney sonuçları ...	69
Tablo 3.9 Antibakteriyal özellikteki kapsüllerin üretim çalışmaları.....	70
Tablo 3.10 Timol içeren örneklerin kompleksleşme miktarları.....	71
Tablo 3.11 Güç tutuşur özellikteki kapsüllerin üretim çalışmaları	80
Tablo 3.12 Güç tutuşur kapsül içeren kumaşların LOI değerleri.....	84
Tablo 3.13 Güç tutuşur kapsül içeren kumaşın alev sıçrama analiz sonuçları	84

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Tekstil, gıda ve barınma gibi isteklerden sonra ısınma ve korunma ihtiyacımızı karşılayan hayati bir unsurdur. İnsanoğlu başlangıçta yalnızca bir hayvan postunu kuşanarak gereksinimlerini giderebilirken, günümüzde beklentiler değişmiştir. Artık bir tekstil ürününün temel ihtiyaçları karşılanmasının yanı sıra konforlu, estetik ve çok işlevli olması beklenmektedir.

Söz konusu ülkemizin küresel ticaretteki gücünü arttırmak olduğunda tekstil bitim işlemleri, öne çıkan, gelişime açık bir bilim dalıdır. Bitim işlemleri ile tekstil ürününe çok yönlülük kazandırılması mümkün olmaktadır. Kapsülasyon teknolojisi tekstil ürününe korunması güç olan malzemelerin kazandırılması konusunda kendine yer bulmaktadır. Kapsülasyon yöntemi ile tıbbi özelliği olan maddelerin yanında böcek kovucu, antimikrobiyal, güç tutuşur, kozmetik, kromik özellikteki malzemelerin de uzun süre korunması ve kontrollü salımı olasıdır (Sarıışık ve Cireli, 2002).

Kapsül esaslı tekstil yardımcı maddelerinin tekstil sanayinde kullanımı yaygınlaşsa da üreticiler bu ürünleri yurtdışından temin etmektedir. Bu çalışma ile fonksiyonel özelliğe sahip çeşitli maddeler ile koruyucu kapsüller oluşturulmuştur. Bu kapsüller tekstil ürünlerine aktarılmış; ısı, nem ve oksidasyon gibi çevresel koşulların yanında yıkama, sürtme gibi kullanım koşullarına dayanıklı işlevsel tekstil ürünlerinin de geliştirilmesi amaçlanmıştır. Buna ek olarak bu çalışma kapsül esaslı tekstil yardımcı maddelerinin ülkemizde üretilmesi bakımından önem taşımaktadır.

1.1 Kapsülasyon

Kapsüller bir etken madde ya da öz maddesini dış etkenlere karşı korumak amacıyla bir kaplama ya da kabuk ile etrafını sararak oluşturulan küçük parçacıklardır. Parçacıklar büyüklüklerine göre isimlendirilmekte, boyutları 1µm'den küçük olanlar nanokapsül, 1µm ila 1000µm arındakiler mikrokapsül, 1000 µm'den büyük olanlar ise makrokapsül olarak adlandırılmaktadır. Ticari olarak kullanılan

kapsüllerin partikül boyutlarının 3-800 µm, kapsül doluluk oranlarının %10-90 arasında olduğu bilinmektedir. Kapsül yapımında öz maddesi olarak yapıştırıcılar, tarım ilaçları, hücreler, enzimler, çeşniler, parfümler, ilaçlar ve boyalar gibi birçok madde kullanılabilir (Thies, 1996).

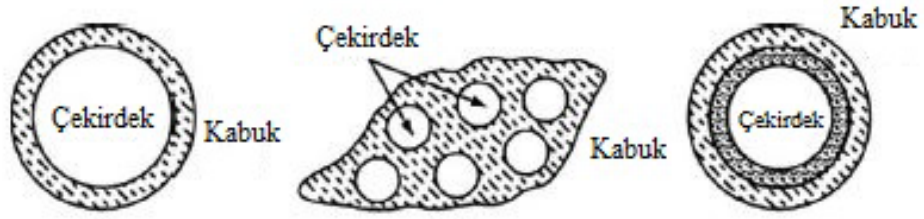
Kabuk maddesi olarak genellikle organik polimerler kullanılsa da yağ ve mumların kullanımı da mümkündür (Thies, 1996). Ticari kapsüllerde yaygın olarak kullanılan kabuk malzemeleri Tablo 1.1’de görülmektedir (Thies, 2005).

Tablo 1.1 Ticari kapsüllerde kullanılan başlıca kabuk malzemeleri (Thies, 2005)

Kabuk Maddesi	Kimyasal Sınıfı	Kapsülasyon Yöntemi	Uygulamalar
Arap Zamkı	Polisakkarit	Püskürterek kurutma	Gıda çeşnileri
Jelatin	Protein	Püskürterek kurutma	Vitamin
Jelatin-Arap Zamkı ^a	Protein-polisakkarit kompleksi	Kompleks koaservasyon	Karbonsuz kâğıt
Etil selüloz	Selüloz eteri	Akışkan yatak (Wurster) yöntemi ya da polimer-polimer uyumsuzluğu	Ağızdan alınan tıbbi ürünler
Poliüre ya da poliamid	Çapraz bağlı polimer	Ara yüzey polimerizasyonu	Tarım ilaçları ve karbonsuz kâğıt
Aminoplastlar	Çapraz bağlı polimer	In situ polimerizasyonu	Karbonsuz kâğıt, hoş kokular ve yapıştırıcılar
Maltodekstrinler	Düşük moleküler ağırlıklı karbonhidrat	Püskürterek kurutma ve çözgen uzaklaştırma	Gıda çeşnileri
Hidrojene edilmiş bitkisel yağlar	Gliseritler	Akışkan yatak yöntemi	Çeşitli gıda malzemeleri

^a Glutaraldehit ile işlem görmüş

Kapsüller düzenli küresel yapıda ya da farklı düzensiz şekillerde olabilmektedir. Ancak tüm kapsül çeşitleri temel olarak çekirdek ve kabuk ismi verilen iki kısımdan oluşmaktadır. Çekirdek maddesi katı, sıvı ya da gaz halde bulunabilmektedir. Kapsüller esasen çekirdek maddeye ve kabuk maddenin depozisyonuna göre şekillenmektedir. Bazı olası kapsül yapıları Şekil 1.1’de gösterilmektedir. Kapsüller tek bir çekirdek ve çekirdeği saran sürekli bir ya da daha fazla kabuktan oluşabildiği gibi, bir dizi çekirdek maddesinin tek bir kabuk tarafından düzensiz bir şekilde sarılmasından meydana gelen matris yapıda da olabilmektedir (Ghosh 2006; Thies, 2005).



Şekil 1.1 Bazı olası kapsül yapıları (Thies, 2005)

Kapsülasyon ile etken madde çevresel etkilerden korunabilmekte ve böylelikle raf ömrü artmakta, kontrollü salım ile yüksek dozda tehlikeli olan etken maddelerin kullanım alanı genişletilebilmektedir (Erkan, 2008). Kapsülleri karakterize etmek için partikül büyüklüğü ve geometrisi, boyut dağılımı, etken madde doluluk oranı, salım hızı ve saklama dayanıklılığı gibi etkenler göz önüne alınabilir (Thies, 2005).

1.1.1 Kapsül Üretim Yöntemleri

Çekirdek malzemesinin bir koruyucu içerisine hapsedilmesi ve küçük parçacıklar oluşturulması kavramı 1930’larda yürütülen püskürterek kurutma çalışmaları ile başlanmış olsa da gerçek anlamda ilk ticari kapsül ürünün kompleks koaservasyon yöntemi ile üretilen karbonsuz kopya kağıdı olduğu varsayılmaktadır. O günden bu yana yapılan araştırmalar sonucunda kapsül üretimi için birçok farklı yöntem geliştirilmiştir. Bu teknikleri kimyasal ve mekanik yöntemler olarak iki temel alt madde altında incelenmek mümkündür (Tablo 1.2). Ancak bu iki yöntemi kesin çizgilerle birbirinden ayırmak mümkün değildir. Kimyasal yöntemler ile gerçekleştirilen kapsülasyon çalışmalarının temelinde fiziksel olaylar yatarken, mekanik yöntemlerin içerisinde de kimyasal reaksiyonlar oluşmaktadır. Bu nedenle kimyasal yöntemler A Tipi, mekanik yöntemler ise B tipi olarak isimlendirilmiştir (Thies, 1996).

A tipi kapsülasyon yöntemlerinde kapsüller sıvı dolu bir karıştırıcılı tank ya da tübüler reaktör içerisinde oluşturulmaktadır. B tipi kapsülasyon yöntemlerinin ortak özelliği ise kapsülasyon işleminin herhangi bir aşamasında gaz fazından yararlanılmasıdır. Kapsüllerin oluşturulması öz maddenin kaplandıktan sonra damlacıklar halinde püskürtülmesi, sıvı damlacıkların gaz ortamına püskürtülerek

katılaştırılması, damlacıkların püskürtülerek sıvı banyoda jelleştirilmesi ya da katı-gaz ara yüzey arasında yürütülen polimerizasyon tepkimesi ile gerçekleştirilmektedir (Thies, 2005).

Tablo 1.2 Başlıca kapsül oluşturma yöntemleri (Thies, 1996; Topbaş, 2011)

A Tipi (Kimyasal) Yöntemler	B Tipi (Mekanik) Yöntemler
Koaservasyon Yöntemi • Basit Koaservasyon • Kompleks Koaservasyon Ara yüzey polimerizasyonu • Emülsiyon polimerizasyonu • Misel polimerizasyonu • Radikal zincir polimerizasyonu • Polikondenzasyon Polimerizasyonu In-situ polimerizasyonu Süperkritik akışkan yöntemi Polimer-polimer uyumsuzluğu Isıl ve iyonik jelleşme yöntemi	Püskürterek kurutma yöntemi Püskürterek soğutma yöntemi Akışkan yatak yöntemi Elektrostatik depozisyon yöntemi Dönel süspansiyon ayırma yöntemi Santrifüj yöntemi Sıvı-gaz ya da katı-gaz ara yüzey polimerizasyonu Sıcak eriyik yöntemi

1.1.1.1 Koaservasyon Yöntemi

Koaservasyon yöntemi, koaservat olarak adlandırılan polimer bakımından zengin homojen fazın ve koaservasyon ortamı olarak isimlendirilen polimerce yoksun faz içerisinde kısmi olarak çözünmesi temeline dayanmaktadır. Latince “*acervus*” kelimesinden türemiş, anlamı yığın, küme olan bu yöntem Bungenberg tarafından ortaya çıkarılmıştır (Ghosh, 2006). Kapsül kabuğunun katılaştırılması için polimer çözeltinin çözünürlüğünün değiştirilmesi gerekmektedir. Sıcaklık, pH değişimi ve iyon değişiminden faydalanarak faz ayrımı gerçekleştirilebilmektedir (Erkan, 2008).

Bu yöntemi basit ve kompleks koaservasyon olmak üzere iki alt başlık altında incelemek mümkündür. İki alt yöntemin kapsül oluşum işlemi aynı esasa dayanmakta ve üç basamaktan oluşmaktadır. İlk olarak etken madde ve polimer madde içeren homojen bir çözelti hazırlanmakta, ikinci basamakta polimerin etken madde üzerinde birikmesi ile kapsülasyon gerçekleşmekte ve son olarak da kapsüllenen parçacığın stabilizasyonu gerçekleşmektedir. Aralarındaki fark faz ayrımının gerçekleştiği yerdir. Basit koaservasyon yönteminde faz ayrımı için çözgenin ortamdan uzaklaştırılması gerekmekte, kompleks koaservasyon yönteminde ise iki zıt yüklü polimer arasında kompleksleşme olmaktadır (Ghosh, 2006).

Suda çözünmeyen etken maddelerin kapsülasyonunda öne çıkan bu yöntemde koaservat sistem içerisinde çözünmekte ve yüksek hızlı bir karıştırıcı yardımıyla mikro damlacıklara ayrılmaktadır. Sistemde dağılan her bir damlacık kendiliğinden ince bir film tabakası ile kaplanmakta, ardından sıvı haldeki film, kapsüllerin toplanabilmesi için katılaştırılmaktadır. Kapsüllerin toplanması için ise suyun sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir (Peniche, 2003; Cheng, 2008).

1.1.1.1.1 Basit Koaservasyon. Faz ayrımı suya ilgilisi yüksek olan tuz, alkol gibi maddelerin sisteme eklenmesi ile oluşmaktadır. Sulu polimer çözeltisi için uygun sıcaklık, pH ve tuz konsantrasyonu sağlandığında basit koaservasyon meydana gelmektedir. Sistem içerisinde biri kolloid açısından yoğun, diğeri ise polimerce fakir iki ayrı faz oluşmakta, karıştırma etkisi ile polimer madde etken maddenin çevresini sarmaktadır (Erkan, 2008).

1.1.1.1.2 Kompleks Koaservasyon. İki zıt yüklü polimerin bir çözücü içerisinde karıştırılması esasına dayanan bu yöntemde iki polimerin kompleksleşmesi ile parçacık stabilizasyonu gerçekleşmektedir. Etken madde içeren sulu polimer çözeltisine karıştırma sırasında zıt yüke sahip ikinci polimer eklenmekte, etken madde çevresinde meydana gelen polimer kompleksleşmesi sonucu kapsül oluşmaktadır (Erkan, 2008; Ghosh, 2006).

1.1.1.2 Ara Yüzey Polimerizasyonu

Polimerizasyon reaksiyonları çoğu zaman ara yüzeyde meydana gelmektedir. Bu yaklaşımdan yararlanılarak kapsül üretimi mümkündür. Dispers halde bulunan etken madde birbirleri ile karışmayan iki sıvı fazın ara yüzeyinde polimerizasyon reaksiyonu sonucu film oluşmasıyla kabuk içerisine hapsolmaktadır (Thies, 2005).

Bu yöntem ile sulu çözeltiler, su ile karışmayan sıvılar ve katılar gibi değişik çekirdek maddelerinin kapsüllemesi olasıdır (Thies, 1996).

1.1.1.3 In Situ Polimerizasyonu

Kelime anlamı “doğal yerinde” olan bu kapsülasyon teknolojisi ara yüzey polimerizasyonuna benzemektedir. Kapsül kabuğunun şekillenmesinde ara yüzey polimerizasyonunda olduğu gibi reaktöre eklenen monomerlerin etken madde yüzeyinde polimerleşmesi rol oynamaktadır. 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 eklenmemektedir. Polimerizasyon reaksiyonu, dispers halde bulunan çekirdek madde ile sürekli faz arasında oluşmaktadır. Burada gerçekleşen reaksiyonlar ile önce düşük moleküler ağırlıklı ön polimerler oluşmakta, bu ön polimerlerin etken madde üzerinde birikmesi ile de çeper meydana gelmekte ve kapsül şekillenmektedir. Bu kapsül yöntemine örnek olarak melamin ve formaldehit arasında sulu ortamda gerçekleşen reaksiyonlar verilebilir (Erkan, 2008; Thies, 1996).

1.1.1.4 Süperkritik Akışkan Yöntemi

Süperkritik akışkanlar, hem sıvıların hem de gazların birçok yararlı özelliğine sahip oldukça basınçlı gazlardır. Sıcaklık ya da basınçta yaşanan ufak bir değişimin bile kritik noktada bulunan süperkritik akışkanların yoğunluğunda büyük farklılıklara neden olması bu maddelere olan ilgiyi arttırmaktadır. Süperkritik CO₂, alkanlar (C₂-C₄) ve azot oksitler (N₂O) endüstri uygulamalarında en çok kullanılanlarıdır. Yüksek saflıkta elde edilebilen maliyeti düşük bir akışkan olan süperkritik CO₂ toksik olmayan, alev almaz özelliklerine ek olarak, düşük kritik sıcaklık değerine sahip olması sayesinde kapsül üretiminde kendine yer bulmaktadır. Pestisitler, pigmentler, tıbbi maddeler, aromalar ve boyalar gibi birçok maddenin bu yöntemle kapsülasyonu mümkündür.

Süperkritik akışkanlar kullanılarak farklı yollar ile kapsül elde etmek olasıdır. Bunlardan ilkinde süperkritik çözeltinin hızlı genişlemesinden yararlanılmaktadır. Bu yöntemde, hem çekirdek hem de kabuk madde süperkritik akışkan madde içerisinde

çözünebilir olmalıdır. Yüksek basınç altında tutulan etken madde ve kabuk materyalini içeren süperkritik akışkan küçük bir memecik yardımıyla atmosferik basınç ortamına salınmaktadır. Basınçtaki ani düşüş kabuk maddesinin çözünmesine ve ardından etken madde çevresinde birikerek bir tabaka oluşmasına neden olmaktadır.

Gaz antisolvent işlemi olarak adlandırılan bir diğer yöntemde etken madde ve kabuk maddeyi içeren çözeltiyeye süperkritik akışkan eklenmekte ve bu karışım yüksek basınç altında saklanmaktadır. Bu işlem hacmin genişlemesine ve böylece süper doygunluğa ulaşılmasını sağlar ve çökeltme meydana gelmektedir.

Süperkritik akışkan içerisinde yüksek basınç altında etken madde ve kabuk maddenin karıştırılması ile doyurulmuş çözeltiden partikül elde etmek mümkündür. Bu işlem sırasında süperkritik akışkan kabuk maddesinin içine girerek şişmesini sağlamaktadır. Karışım camsı geçiş sıcaklığının üstüne kadar ısıtıldığında kabuk madde sıvılaşmakta, yüksek basıncın ortadan kaldırılması ile kabuk madde etken madde üzerinde birikmeye başlamaktadır. Bu yöntemin avantajı hammaddelerin süperkritik akışkan içerisinde çözünmesine ihtiyaç duyulmamasıdır (Erkan, 2008; Ghosh, 2006).

1.1.1.5 Polimer Polimer Uyumsuzluğu

Bu yöntemde faz ayrımından yararlanılarak kapsül üretilse de koaservasyon yönteminden oldukça farklıdır. Kompleks koaservasyon tekniğinde iki zıt yüklü polimer bir araya gelerek kapsül kabuğunu oluşturmaktayken, polimer polimer uyumsuzluğu yönteminde ise tam tersine aynı çözgen içerisinde çözünen ancak birbirleri ile uyumsuz ve çözelti içerisinde karışmayan kimyasal olarak farklı iki polimer görev almaktadır. Bu iki polimer birbirini itererek iki ayrı faz oluşturmaktadır. Polimerce zengin fazlardan biri kabuk materyalini oluşturmaktadır. Uyumsuz polimerin sistemde olmasının sebebi faz ayrımı sağlamasıdır. Aspirin bu yöntemle üretilen en ünlü ticari ürünlerden biridir (Thies, 1996).

1.1.1.6 Püskürterek Kurutma Yöntemi

Diğer kapsül oluşturma yöntemlerine göre düşük maliyetli ve verimi yüksek olan bu yöntemin esası kabuk maddesi olarak kullanılacak polimerin ve etken maddenin uygun bir çözücünde çözündükten sonra püskürterek kurutma cihazında maddelerin zarar görmeyeceği optimum bir sıcaklıkta çözgenin uzaklaştırılarak kurutulmasıdır. Çözelti mikrometre boyutlarında bir düzeden pompa yardımıyla sıcak hava odasına püskürtülmekte, kuruyan tanecikler hava akımı yardımıyla aktarılan kolektörde toplanmaktadır (Erkan 2008; Ghosh, 2006).

Etken madde olarak genellikle suda çözünmeyen maddeler kullanılmaktadır. Kabuk materyali olarak siklodekstrin bileşikleri ve etil selüloz, arap zımkı, kitosan gibi polimerler kullanılabilir. Bu yöntemde elde edilen kapsüllerin doluluk oranları %20-30 arasında olmaktadır. Bunun nedeni sıcak hava odasında çözgen uzaklaşmasının çok hızlı bir şekilde olmasıdır (Erkan 2008; He, 1999; Thies 1996; Topbaş, 2011).

1.1.1.7 Püskürterek Soğutma Yöntemi

Püskürterek kurutma yöntemine benzer bir şekilde kullanılacak hammaddeler uygun bir çözücü içinde homojen bir hale gelecek şekilde karıştırılır. Ancak kurutma işlemi sıcak hava yerine soğutma ile yapılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda etkinliğini yitiren ya da bozulan enzim ve gıda maddelerinin kapsülasyonuna uygundur (Erkan, 2008).

1.1.1.8 Akışkan Yatak Yöntemi

Wurster tekniği olarak da adlandırılan bu yöntem katı parçacıklar ya da gözenekli parçacıklara emdirilmiş sıvıların kapsüllenmesinde kullanılmaktadır. Bu yöntemin esası; kapsüllenecek maddelerin bir gaz akışı yardımıyla tek tek ayrılması ve akışkan haldeki kabuk materyalinin çekirdek maddeyi kaplamasıdır. Kaplanan malzeme odacık içerisinde devir daim ederken soğuma ya da çözgenin uzaklaşması sebebiyle

kurumaktadır. Birbiri ardına gerçekleştirilen kaplama ve kuruma işlemleri istenen kabuk kalınlığı oluşana kadar devam etmektedir (Erkan, 2008; Gosh, 2006; Thies, 1996).

1.1.1.9 Dönel Süspansiyon Ayırma Yöntemi

Kabuk madde çözeltisi içerisinde dağılmış halde bulunan etken madde dönel diske beslenmektedir. Film ile kaplanan her bir çekirdek parçacığının dönel diskten saçılmasıyla kapsül elde edilmektedir. Dönel diskler düz, konik ya da kâse şeklinde olabilmektedir. Yalnızca kabuk materyalinden oluşan parçacıklar kütleleri daha az olmasından dolayı dönel diskten çok uzağa fırlatılamamakta böylece safsızlık oluşmamaktadır. Elde edilen kapsülün geometrisi sisteme eklenen etken maddeye bağlıdır. Bu nedenle beslenen maddenin küresel yapıda olmasına dikkat edilmelidir (Ghosh, 2006; Thies, 1996).

1.1.1.10 Santrifüj Yöntemi

Diğer ismi birlikte çekim olan, birbirleri ile karışmayan iki sıvının (etken madde ve kabuk madde) dönen bir düzeden geçirilmesine dayanan bir yöntemdir. Birbiri içerisine geçmiş iki silindirik kolon bulunmaktadır. Sisteme iç kolondan etken madde, dış kolondan ise eriyik haldeki kabuk madde beslenmektedir. Maddeler titreşim ile düzeden geçmektedir. Kapsül kabuğu soğuması, çözgen uzaklaşması, çapraz bağlanma reaksiyonları gibi işlemler sonrasında sertleşmekte ve son halini almaktadır. Kapsül kabuğunun hızla kristalleşmesi için bal mumu gibi nispeten düşük vizkositeye sahip maddelerin kullanılması gerekmektedir. Etken madde olarak sıcak eriyik kabuk materyaline uyumlu polar sıvılar kullanılabilir. Kabuk maddenin katılaşması için diğer bir yol ise kabuk madde olarak kolayca jelleşebilen bir madde kullanılmasıdır. Bu durumda düzeden çıkan parçacıklar bir jelleşme banyosu içerisine düşmekte ve jel boncuklar oluşmaktadır. Bu yöntemde kabuk maddesi olarak sodyum aljinat, jelleşme banyosu olarak ise CaCl_2 çözeltisi kullanılabilir. Çekirdek madde olarak su ile karışmayan yağlar kullanılmaktadır (Erkan 2008; Ghosh, 2006; Thies 1996).

1.2 Moleküler Kapsülasyon

Moleküler kapsülleme yöntemi bir misafir molekülünün supramoleküler ev sahibi molekülünün boşluğuna hapsedilmesi işlemidir. Bu yöntem ile moleküler büyüklükte kapsüller elde edilmekte ve bu bileşiğe inklüzyon kompleksi ismi verilmektedir. Schlenk tarafından 1950 yılında tanıtilen “Einschlussverbindung” inklüzyon bileşiği terimi literatürde eklenti (adduct), klatrat, moleküler bileşik, kriptat ve kompleks gibi isimler ile de anılmaktadır.

Tablo 1.3 Mikrokapsülasyon ve moleküler kapsülasyon arasında karşılaştırma (Frömming ve Szejtli, 1988)

	Mikrokapsülasyon	Moleküler Kapsülasyon
Endüstriyel uygulamalar	1960'dan beri	1983'den beri
Teknolojinin esası	Kapsüllenecek maddenin tanecik ya da damlalarının dış yüzeyine katı bir kaplamanın uygulanması (fiziksel işlem)	Apolar-apolar inklüzyon etkileşimlere dayanarak kristalin inklüzyon komplekslerin şekillenmesi (kimyasal işlem)
Kapsül materyali	Polimerler	CDler
Kapsüllenen madde oranı	% 50-90	%5-25
Kapsül içerisinde bulunan molekül sayısı	10^{10} - 10^{13}	0,5-2 (genellikle 1)
Basınç hassasiyeti	Sıvı içeren kapsüller kırılmalıdır	Hassas değildir
Kapsül duvarı ve etken madde arasındaki etkileşim	İhmal edilebilir	Kristalin halde bulunan CD etken maddenin dekompozisyonunu önlemektedir
Etken maddenin çözünürlüğüne etkisi	Geciktirilmiş çözünme	Çözünme oranı ve çözünürlük limiti artmaktadır
Etken maddenin salımı	Difüzyon, çözünme, enzimatik bozunma ya da kapsül kabuğunun kırılması	Sulu ortamlarda çözünme dengesi hemen kurulmaktadır
Farmakokinetik etki	Yan etkiler azalmakta, adsorbsiyon geciktirilmekte ve planlama mümkün olmaktadır	Moleküler disper hal dolayısıyla biyo-yararlılık genelde geliştirilmektedir

İnklüzyon kompleksleri iki ya da daha fazla molekülden oluşmaktadır. Bu moleküllerden biri ev sahibi olarak adlandırılmakta ve misafir molekülü içine almaktadır. Ev sahibi ve misafir molekül arasında kovalent bağlar yoktur, daha ziyade fiziksel kuvvetler rol oynamaktadır. Siklodekstrinler (CD) inklüzyon kompleksi oluşumunda en çok kullanılan ev sahibi moleküllerden biridir. Supramoleküler halkalar, tüpler, kavite ve kavite gibi diğer supramoleküler yapıların da misafir molekülü hapsetme yeteneği vardır. Fakat yapıda topolojik farklılıklar

olmaktadır. Kullanılan diğ er ev sahibi moleküllere örnek olarak glikoluril, siklofan, piridin ve pirimidin verilebilir (Hof, 2002; Fr m m ng ve Szejtli, 1988).

Moleküler kapsülasyon da mikrokapsülasyon gibi fonksiyonel bir etken maddenin korunmasında kullanılan bir yöntem olsa da birbirlerinden farklılaşmaktadır. Bu iki teknik arasındaki temel farklılıklara Tablo 1.3’de yer verilmiştir (Fr m m ng ve Szejtli, 1988).

1.2.1 Moleküler Kapsül  retim Yöntemleri

1.2.1.1  z lti  zerisinde Kompleks Hazırlanması

Bu yöntemde kompleks hazırlanırken sistemde su bulunmalıdır. Misafir molekülün hidrofobik özellikte olduğu ya da erime noktasının 100 C’nin üzerinde olduğu durumlarda etken maddenin dağılması için organik  z gen içeren sulu sistemler kullanılması gerekmektedir. Bu yöntemin temeli  z lti içerisinde bulunan siklodekstrin bileşiği ve etken maddenin sürekli olarak karıştırılması ya da  alkalanmasıdır. Partikül elde etmek için suyun uzaklaştırılması gerekmektedir (Fr m m ng ve Szejtli, 1988; Taneri, 2004).

Damlatma ve nötralizasyon yöntemi bu temele dayanmaktadır. Damlatma yönteminde ev sahibi ve misafir bileşikleri uygun bir üzücü varlığında ayrı ayrı  z ltileri hazırlanmakta ve siklodekstrin  z ltisi karışırken etken maddenin damlalar halinde eklenmesi yoluyla hazırlanmaktadır. Nötralizasyon yöntemindeki temel farklılık etken madde  z ltisinin hazırlanmasındadır. Misafir madde  z ltisi bazik etken maddelerin asidik  z ltide, asidik etken maddelerin ise bazik  z ltide  z nmesi ile hazırlanmaktadır (Fr m m ng ve Szejtli, 1988; Taneri, 2004).

1.2.1.2 Heterojen şartlarda Kompleks Hazırlanması

Bulamaç hazırlama olarak da adlandırılan bu yöntemde ev sahibi ve misafir molekülünün  z nmesi gerekmemektedir. Ortam sıcaklığında yapılan bu işlemdede

güçlü bir karıştırma işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntemle örnek olarak örme (yoğurma) yöntemi verilebilir. Bu yöntem ile inklüzyon kompleksi oluşturulması ev sahibi ve misafir molekülün fiziksel anlamda karıştırılması esasına dayanmaktadır. Yoğurma işlemi bir havan ve tokmak yardımı ile elle yapılabileceği gibi, yoğurma işlemine uygun aygıtlarda da yapılabilmektedir. Moleküler kapsülün oluşumu için, inklüzyon kompleksini oluşturan temel malzemeler uygun organik çözügen varlığında karıştırılmakta, macun kıvamındaki bu karışım organik çözügen uzaklaşana kadar yoğrulmaktadır (Erkan 2008; Frömming ve Szejtli, 1988; Taneri, 2004).

1.2.1.3 Katı Fazda Kompleks Hazırlanması

Kristalin haldeki siklodekstrin ve kristalin ya da sıvı haldeki etken maddenin titreşimli öğütücü ya da bilyeli değirmende karıştırılması sonucu amorf yapıda kompleksler oluşmaktadır. Bu yöntemde stabil olmayan kristal komplekslerin oluşma ve depolama sırasında tekrar kristalize olma olasılığı vardır. Bu nedenle ortamdaki nem oranı kontrol altına alınmalıdır (Frömming ve Szejtli, 1988; Taneri, 2004).

1.2.1.4 Yüksek Çözünürlüğe Sahip CD Türevleri ile Kompleks Hazırlama

Çözünürlüğü yüksek olan CD türevlerinin sulu çözeltilerinin basit bir karıştırma işlemi ile hazırlanabildiği gibi güçlü bir çalkalama işlemi ile de yapılabilmektedir. Çözünmemiş ev sahibi moleküller filtrasyon ya da santrifüjleme ile uzaklaştırılmalıdır. Komplekslerin elde edilmesi hızlı bir şekilde çözügenin uzaklaştırılması ile olmaktadır.

Bu sistemlere -40°C’de vakum altında dondurarak ya da yüksek sıcaklıkta püskürterek kurutma yöntemleri örnek olarak gösterilebilir. Bu yöntemlerde hızlı bir şekilde yüksek verimde homojen büyüklüğe sahip partiküller elde edilebilse de düşük saflıkta ya da amorf durumda komplekslerin oluşma riski vardır (Frömming ve Szejtli, 1988; Taneri, 2004).

1.3 Kozmetik Kapsül Uygulamaları

Son yıllarda tüketicinin de yönlendirmesiyle nemlendirici, selüloit önleyici, yaşlanmayı geciktirici maddeler gibi kozmetik malzemelere tekstil pazarında geniş bir yer ayrılmıştır. Specialty Textile Products firması, A, D, E vitaminleri ve Aloe-vera içeren Biocap ticari markalı mikrokapsüller üretmektedir (Holme, 2003). Pazarda Cognis firmasının, çeşitli kozmetik maddeler içeren SkinTex serisi de bulunmaktadır (Achwal, 2003; Skintex, (b.t)).

E vitamini yapısındaki serbest radikalleri sayesinde doğal bir antioksidandır ve yaşlanmayı geciktirici etki sağlamaktadır. Yenilmez ve ark., kitosan içerisine α - tokoferol kapsülleyerek yeni bir işlevsel malzeme geliştirmişlerdir. Parçacıkların karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan *in vivo* çalışmalar E-vitamini içerikli kitosan kapsüllerinin cilt kırışıklıklarını azalttığı, cildin nem ve elastikiyetini yükselttiğini ve gelecek vaat eden yaşlanmayı geciktirici bir ürün olduğunu göstermiştir (Yenilmez, Başaran ve Yazan, 2010).

Cheng, Yuen, Kan, Cheuk ve Tang. (2010) yaptıkları araştırmada cilde bakım yapan kozmetik tekstil ürünü geliştirmeyi amaçlanmış ve tekstil endüstrisinde de kullanılan aloe vera içerikli mikrokapsül esaslı bir tekstil kimyasalı, ticari bir firmadan temin edilmiştir. Deney aşamasında üç farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmış, mikrokapsül çözeltisi kumaşa uygulandıktan sonra firma tarafından önerilen iki ayrı bağlayıcı ile kumaş yüzeyine bağlanmıştır. Ardından elde edilen kumaş numunelerinin mikrokapsül verimliliği, performans özellikleri ve biyolojik uyumu incelenmiştir. Mikrokapsül varlığının ve verimliliğinin belirlenmesi amacıyla SEM görüntüleri alınmış, FT-IR ve parçacık boyut analizleri yürütülmüştür. Lif yüzeyinde, boyutları 0,2 ila 2,5 μm arasında değişen çok sayıda aloe vera içeren mikrokapsülün bulunduğu ispatlanmış, daha yüksek konsantrasyonda çözelti uygulanan kumaşlarda daha fazla mikrokapsülün bulunduğu belirtilmiştir. Ayrıca mikrokapsüllerin aloe vera içerdiği tespit edilmiş, ortalama boyutlarının 1,43 μm olduğu, mikrokapsül boyutu arttıkça darbelerden daha kolay etkilendiği vurgulanmıştır.

Mikrokapsül uygulanmış kumaşların kopma ve yırtılma dayanımlarının hem atkı hem de çözgü yönünde arttığı, tutumunun kötüleştiği ve hava geçirme yeteneğinin azaldığı çeşitli kumaş performans testleri sonucu belirlenmiştir. Bunun yanında mikrokapsül uygulanan kumaşların yıkama dayanımları 5, 10, 15, 20, 25 ve 50 yıkama sonrasında SEM görüntüleri yardımıyla kontrol edilmiş, 50 yıkama sonrasında kumaş üzerinde az da olsa mikrokapsül bulunduğu, aşınma deneyleri sonucunda daha büyük boyuttaki mikrokapsüllerin daha kolay kırıldığı belirtilmiştir. Mikrokapsüllerin insan cildine gösterdiği tepkiyi ölçmek amacıyla yapılan hücre yaşayabilme yeteneği testi sonucunda söz konusu mikrokapsüllerin sitotoksitesinin olmadığı ve kozmetik bir ürün olarak kullanılmasında hiçbir sakınca olmadığı tayin edilmiştir.

Rubio, Alonso, Coderch, Parra ve Marti (2010) çalışmalarında, tekstil ürününden insan cildine ufak dozlarda kozmetik bir etken maddenin aktarılmasını sağlayan biyo-işlevsel bir ürün geliştirmişlerdir. Bu doğrultuda, merkezi sinir sistemini uyarıcı özellikteki iki ayrı kafein ürünü ticari bir firmadan sağlanmıştır. İlkinin yaklaşık 250 nm çapında, kafein içeren lesitin lipozomu, diğerinin ise %1'lik sulu kafein çözeltisi olduğu belirtilen ürünler çalışmanın ilerleyen aşamalarında ayrı ayrı hassas bir mikro-pipet yardımıyla tekstil yüzeyine uygulanmış, salım ve cilde emilim mekanizmasının incelenmesi amacıyla çeşitli testler yürütülmüştür. Yüzey üzerinden yayılan etken madde miktarının, lipozom uygulanmış kumaşa daha düşük değerde olduğu, kumaşa uygulanan etken maddenin cildin alt tabakalarına kadar nüfuz ettiği, cilt emilim değerlerinin basınç ile arttırılabildiği belirtilmiştir.

Persico, Carfagna, Danicher ve Frere (2005) yürüttükleri araştırmada, kozmetik tekstil alanındaki uygulamalarda kullanılmak üzere jojoba yağı içeren mikrokapsül oluşturulması hedeflenmiştir. Ara yüzey polimerizasyonu tekniğiyle hazırlandığı belirtilen poliamid mikrokapsüllerin ultrasonik ışınlama yardımıyla ortalama 5 µm çapta elde edildiği belirtilmiştir. Stabilizatör konsantrasyonu ve karıştırma hızı arttıkça daha küçük ve homojen kapsüllerin elde edildiği vurgulanmıştır.

Asma (2011)'nın Tübitak tarafından desteklenen (110M349) “Aromaterapide Kullanılacak Fonksiyonel Bir Havlu Tasarımı” başlıklı proje çalışmasında iki farklı tip uçucu yağ (lavanta ve üzüm çekirdeği yağları) ve E-vitamini bileşiği ile β -siklodekstrin kompleksi oluşturulmuş, uzun süreli hoş koku veren, nemlendirici, yaşlanmayı geciktirici ve rahatlatıcı bir tekstil ürünü geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kompleks oluşumu FT-IR analizi ile desteklenen çalışmada, kumaşın koku özelliğinin 20 yıkama sonrasında da Kuvars Kristal Mikrobalans (KKM) algılayıcıları ile tespit edilebileceği, spektrofotometre ile yapılan analizlerle aromaterapik bileşikler içeren inklüzyon kompleksinin kumaşa uygulanması sonrasında kumaşta belirgin bir sararmaya yol açmadığı sonucuna varılmıştır.

1.4 Böcek Kovucu Kapsül Uygulamaları

Yeryüzünde böcekler insanoğlu açısından yararlı ya da zararlı sayılabilecek birçok işleve sahiptir. Sıtma ve Kırım Kongo Kanamalı Ateşi (KKKA) gibi birçok hastalığın canlıdan canlıya taşınmasında ve bulaştırılmasında böcekler etkindir. Tarımsal ürünlere ve tekstil endüstrisinde kullanılan yün, pamuk gibi doğal esaslı hammaddelerden üretilmiş malzemelere çok önemli zararlar verebilmektedir. Bazıları sokarak ya da ısırarak, bazıları ise yalnızca çıkardığı sesler ve görüntüsü ile bile insanoğluna rahatsızlık verebilmektedir. Diğer yandan aynı organizmalar tarımsal ürünlerin yetiştirilmesi sırasında tozlaşmada, besin zincirinde birçok üst organizmanın besini olarak ya da çeşitli organik atıkların dönüştürülmesini sağlayarak, zaman zaman da doğrudan insan gıdası olarak kullanılarak yararlı organizma olarak karşımıza çıkmaktadır. Tüm bunlar göz önüne alındığında, salt verdiği zararlar düşünülerek bu tür organizmaların tümüyle ortadan kaldırılması ekolojik felaketlere yol açabilir. Bu nedenle zararlı diye nitelendirilen böceklerin çeşitli kimyasallarla kitlesel olarak yok edilmesi yerine cilt, kıyafet gibi yüzeylere uygulandığında böceklerin bu yüzeylere yaklaşmasını engelleyen haşere kovucu maddelerin kullanılması yeğlenebilir.

Sibley ve Kaushik (1991)'in yaptığı çalışmada poliamid-poliüre polimerleri kullanılarak ara yüzey polimerizasyonu yöntemi ile üretilmiş mikrokapsüller ele

alınmıştır. Permetrin bileşiği içeren yaklaşık 30 µm çapa sahip ticari bir mikrokapsülün (Pennacpthrin) hedef olmayan sucul organizmalara karşı toksik etkileri, emülsiyeye edilmiş permetrin çözeltisi ve Pennacpthrin adlı parathion içeren diğer bir ticari kapsül ile karşılaştırılmıştır. Söz konusu bu üç farklı formül, akarsu ve durgun su faunasında bulunan ve besin zincirinde önemli bir yeri olan bazı böcek türleri üzerinde ayrı ayrı denenmiş ve tartışılmıştır. Pennacpthrin formülünün hedef olmayan canlılar üzerindeki toksik etkisinin diğer formüllere kıyasla daha az olduğu ancak aralarında çok önemli bir fark olmadığı belirtilmiştir.

Hirech, Payan, Carnelle, Brujes ve Legrand (2003) yaptıkları çalışmada dezenfektan çözelti içerisinde askıda bulunan diazinon insektisitini ara yüzey polimerizasyonu yöntemine göre poliüre ile mikrokapsülleyerek iki işlevli bir ürün elde etmeyi amaçlamışlardır. Ortalama 30 µm çapa ve 3 µm duvar kalınlığına sahip mikrokapsül içerisinden pH değişimi ile salım yapan etken maddenin 130 güne kadar dayandığı tespit edilmiştir.

Chih-Pong ve Dobashi (2003) yaptıkları çalışmada doğal insektisit ve antibakteriyal özellik gösteren okaliptol bileşiğini sodyum aljinat polimeri ile ara yüzey polimerizasyonu yöntemine göre kapsüllemişlerdir. Kapsüllenen etken maddenin $1,5 \times 10^6$ dyn basınç kuvvet değeri ile kontrol edildiği, salım oranının kapsül içerisindeki yük miktarıyla doğru orantılı olduğu belirtilmiştir. Bunun yanı sıra kapsül boyutunun sodyum aljinat konsantrasyonunun azalmasıyla azaldığı, kalsiyum klorür konsantrasyonunun azalması ile arttığı gözlenmiştir.

Wen-Chuan, Chih-Pong ve Ying-Lin (2006)'ın yürüttüğü çalışmada buğdaygiller ailesinden elde edilen böcek kovucu özelliğe sahip Sitronella, biyo-uyumluluğu yüksek doğal bir polisakkarit olan kitosan ile faz ayrımı yöntemine göre kapsüllemiştir. Farklı kitosan konsantrasyonları kullanılarak üretilen kapsüllerin salım oranları incelenmiştir. Kitosan konsantrasyonu arttıkça, kapsül duvar kalınlığı artarken kitosan molekülleri arasındaki gözenek alanının küçüldüğü bulunmuştur. Bu sayede uçucu olan etken maddenin ortama daha yavaş yayılmasının sağlandığı,

kapsülün 80°C ortam sıcaklığında ön muamele edildiği durumlarda kitosan duvarın büzüşlüğü ve de salım oranının azaldığı belirtilmiştir.

N'Guessan, Knols, Pennetier ve Rowlanda (2008) DEET (N,N dietil-m-toluamide) içeren yavaş salım formüllü melamin kapsüllerinin uygun bir tekstil yüzeyine uygulanması üzerine bir çalışma yürütmüşlerdir. Piretroidlere karşı direnç geliştirmiş anofel sinekleri uzaklaştırmak ve sıtmayı engellemek için yeni bir yaklaşım olacağı öngörülen bu çalışmada kullanılmak üzere %30 sulu DEET süspansiyonu içeren mikrokapsüller temin edilmiştir ve ortalama büyüklüğü 4-5 µm olan bu mikrokapsüller emdirme yöntemine göre poliester cibinlik kumaşına uygulanmıştır. Bu sayede DEET'in uçucu olması nedeniyle sivrisinekler üzerindeki etkisinin birkaç hafta içerisinde kaybolması sorunu ortadan kaldırılmıştır. Yıkamaya karşı dayanıksız olan bu sistemin insektisit etkinliğinin 180 gün sonra bile sürdürdüğü belirtilmiştir.

Abdel-Mohdy, Fouda, Rehan ve Aly (2008) insektisit özellikli cypermethrin ve prallethrin bileşikleri uygulanmış pamuklu kumaşlar üzerinde kontrollü salım ile böcek uzaklaştırma etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla seçilen etken maddelerin ve modifiye edilmiş siklodekstrin MCT-β-CD ile ayrı ayrı kompleks bileşikleri oluşturulmuş, oluşan kompleks bileşiği kumaş yüzeyine kalıcı olarak fiks edilmiştir. Elde edilen tekstil materyalinin böcek kovuculuk etkisi ve yıkamaya dayanımı yalnızca insektisit madde içeren çözelti uygulanmış aynı özellikteki bir kontrol kumaşı ile karşılaştırılmıştır. Yapılan çeşitli deneyler sonucunda prallethrinin cypermethrine göre daha iyi bir böcek kovuculuk ve öldürücülük etkisi olduğuna değinilmiştir. Bunun yanı sıra kompleks bileşiği ile işlem görmüş kumaşın kontrol kumaşına göre toksik etkisinin daha fazla olduğu ve yıkamaya karşı daha dayanıklı olduğu belirtilmiştir.

Hebeish, Fouda, Hamdy, El-Sawy ve Legrand (2008) yaptığı çalışmada insektisit olarak kullanılan limonen, emdirme yöntemi, yüzey kaplama yöntemi ve de MCT-β-CD ile kapsülasyon yöntemiyle kumaşlara uygulanmıştır. Her üç yöntemle de elde edilen kumaşların toksik etkileri ve yıkamaya karşı dayanımları incelenmiştir. Deney

sonuçları, emdirme yöntemi kullanılarak işlem görmüş kumaşların uzaklaştırma, bayıltma ve öldürme etkilerinin herhangi bir işlem görmemiş kumaşlarla yaklaşık olarak aynı olduğunu, çalışma kapsamında uygulanan diğer yöntemlere göre ise daha düşük olduğunu göstermiştir. Yüzey kaplama tekniği ise sivrisineklere karşı yüksek koruma sağlamıştır. MCT- β -CD ile bitim işlemi görmüş kumaşların diğer yöntemlere kıyasla daha yüksek sivrisinek uzaklaştırma, bayıltma, öldürme etkisi gösterdiği belirtilmiştir. Bütün yöntemler incelendiğinde ise insektisit konsantrasyonu ve sivrisineklerin kumaşlara maruz kalma sürelerinin artışıyla toksik etkinin arttığı söylenmiştir.

Rodrigues ve diğer. (2009) geleneksel giyim ürünlerine katma değer kazandırmak için hoş kokulu takım elbiseler üretmişlerdir. Bu amaçla aynı zamanda böcek kovucu etkinliği bulunduğu belirlenen limonen uçucu bileşiği ara yüzey polimerizasyonu yöntemine göre kapsüllenmiş, yün ve poliester karışımından oluşan bir kumaş üzerine uygulanmıştır. İşlem görmüş kumaşın sürtmeye ve kuru temizlemeye karşı dayanımı araştırılmış, yapılan deneyler sonucunda 9000 devir sürtme ve kuru temizleme ile 5 yıkama sonrasında kumaş üzerindeki koku etkisinin sürdürdüğü belirtilmiştir.

Miró Specos ve ark. (2010)'ın yürüttükleri çalışmada, kumaşlarda uzun süre kalıcı böcek uzaklaştırıcı etki sağlanması ve sıtma gibi sivrisinek kaynaklı hastalıkların yayılmasının önlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda doğal böcek kovucu özellik gösteren sitronella yağı çözeltisi püskürtülmüş bir kumaş ile jelatin-arap zamkı karışımından oluşan bir kabuk materyali ile kompleks koaservasyon yöntemine göre kapsüllemiş sitronella yağı emdirilmiş diğer bir kumaş üzerinde deneyler yürütmüşlerdir. Yapılan çeşitli deneyler sonucunda mikrokapsül emdirilmiş kumaşın diğer kumaşa oranla daha etkili ve uzun süre böcek kovucu etki gösterdiği tespit edilmiştir.

İnceboz, Erkan, Öztürk, Sarıışık, Balcı, Üner ve Üner (2011) son yıllarda hızla yayılan kene kaynaklı hastalıkların önlenmesi adına böcek kovucu mikrokapsüller içeren kumaşlar üretmişlerdir. Bu amaçla seçilen böcek kovucular DEET(N,N-

Diethyl-meta-toluamide) ve ökaliptol ile ayrı ayrı inklüzyon kompleksleri oluşturulmuş ardından emdirme yöntemine göre pamuklu bir kumaşa aktarılmıştır. Üretilen kumaşların böcek kovuculuk etkisi Kırım Kongo Kanamalı Ateşi (KKKA) hastalığının başlıca vektörü *Hyalomma marginatum* türü keneler üzerinde denenmiştir. Tekrarlı yıkamalar sonrasında böcek kovucu uygulanan kumaşların etkinliği, kenelerin yaşamlarının izlenmesiyle ölçülmüştür. Yapılan *in-vivo* ve *in-vitro* deneyler sonucunda kumaşa uygulanan ökaliptolün DEET'e göre daha güçlü bir böcek itici özellik gösterdiği ve her ikisinin de böcek öldürücü özelliği olmadığı saptanmıştır. Tavşanlar üzerinde yapılan araştırmada, kenenin vücuda yapışması durumunda böcek kovuculuk etkisinin daha az olduğu, 20 yıkama sonucunda bu özelliğinin çoğunu yitirdiği belirlenmiştir.

1.4 Antibakteriyal Kapsül Uygulamaları

Anita, Ramachandran, Rajendran, Koushik ve Mahalakshmi (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 yürüttükleri çalışmalarını aktarmışlardır. Ortalama 50 nm büyüklüğe sahip bu parçacıkların elde edilebilmesi için öncelikle yaş kimyasal yöntem ile sentez işleminin gerçekleştiğini ardından iyonik jelleşme yöntemi ile bu bakır oksit parçacıklarının kapsüllendiğini belirtilmiştir. Elde edilen kapsüller çektirme yöntemine göre kumaşa aktarılmış, sıkma silindirleri arasından geçirildikten sonra kurutulup fiske edilmiştir.

Kumaşların antimikrobiyal etkinliği AATCC 100 ve 147 test yöntemleri referans alınarak incelenmiştir. 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 örnekler ışık mikroskobu altında incelenmiştir. İşlem görmüş kumaşın iki tip bakteri için de bir hayli antimikrobiyal etkinlik gösterdiği, bu etkinliğin 10 yıkama sonrasında bir miktar azalarak sürdüğü belirtilmiştir. 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 olduğuna, 10 yıkama sonrasında bu etkinliğin yaklaşık %10 oranında azaldığına değinilmiştir. Çalışmada 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 değiştirmeyeceğinin üzerinde durulmuştur.

Arana-Sanchez, Estarron-Espinosa, Obledo-Vazquez, Padilla-Camberos, Silva-Vasquez ve Lugo-Cervantes (2010) bir tür kekik türü olan *L. Graveolens* bitkisinden elde edilen esansiyel yağı püskürterek kurutma yöntemine göre β -CD içersine hapsetmiştir. Antimikrobiyal ve antioksidan özellikte olduğu birçok çalışmada belirtilen timol, karvakrol ve p-cymene gibi bileşenlerden oluşan bu yağın, yağ içersindeki söz konusu bileşenlerinin oranlarının bitkinin hasat edildiği zamana göre değiştiği bunun da antimikrobiyal etkinliği değiştirilebileceği belirtilmiştir. Bu nedenle bu bileşiklerin oranlarının farklı olduğu yağlar ile kapsüller hazırlanmıştır. Çalışmanın sonucunda p-cymene bileşiğinin yağ içersindeki diğer bileşenlere göre daha uçucu olması yüzünden kapsüllendikten sonra yağ içersindeki oranının azaldığı, karvakrol ve timol bileşiklerinin yapı içersinde daha çok bulunduğu çalışmalarda antimikrobiyal etkinliğin daha iyi olduğu belirtilmiştir. Ayrıca yağların antioksidan etkinliğinin kapsülleme işlemi sonrası arttığı da vurgulanmıştır.

Gouveia (2010), antimikrobiyal özellikte tekstil esaslı bir yara örtüsü geliştirmek amacıyla ultrasonik dalgalar yardımıyla BSA ve L-Cys proteinleri içeren mikro kürecikler oluşturmuştur. Sono-kimyasal yöntem ile oluşturulan bu kürecikler altı farklı tekstil lifine (VIS, CO, WO, CA, PA ve PET) applike edilmiştir. Antibakteriyal etkinliğin belirlenmesi amacıyla sırasıyla *S. Aureus* ve *K. Pneumoniae* gram pozitif ve negatif bakterileri ile %100 pamuklu kumaş üzerinde çalışmalar yürütölmüştür. Mikro küreciklerin şekillenmesinde sonikasyon süresi yanı sıra akustik dalgaların salınım yoğunluğunun da önemli olduğu, en iyi sonuçların 150 W/cm² yoğunlukta sırasıyla 30' ve 10' BSA+dodecane ve BSA+L-Cys+dodecane uygulamaları ile elde edildiğine değinilmiştir. L-Cys'in BSA ile birlikte kullanılmasının öncelikli nedenin

bu yeni karışım ile patent alma olanağının ortaya çıkması olduğunun ancak S-S bağlarının artması ile çapraz bağlama etkisinin de arttığı böylelikle de belirlenen pH ve sıcaklıklarda daha kararlı küreciklerin elde edildiği belirtilmiştir. L-Cys ve BSA proteinlerinin birlikte kullanılarak oluşturulan küreciklerin yalnızca BSA ile üretilen küreciklere göre daha büyük olduğu, mikro küreciklerin PET gibi sentetik ve daha az reaktif liflere daha az sayıda bağlandığı SEM görüntüleri ile belirlenmiş ve antibakteriyel etkinliğin varlığı yapılan deneyler sonucu kanıtlanmıştır. Cilt ile temas halinde kullanılacak bu ürünlerin en büyük üstünlüğünün sitotoksisite göstermemesi ve tekstil materyaline aktarılırken herhangi bir bağlayıcı kullanılmaması olduğu vurgulanmıştır.

Nissen ve ark. (2010) hasat ettikleri üç yasal kenevir türünden elde ettikleri özütlerin antimikrobiyal etkinliğinin araştırılması üzerinde yoğunlaşmışlardır. Carmagnola, Fibranova ve Futura kenevir çeşitlerinin özütlerinden Futura'nın diğer türlere göre yüksek antimikrobiyal etkinlik gösterdiği çok sayıda bakteri türü üzerinde yapılan denemelerle kanıtlanmıştır.

Saraswathi, Krishnan ve Dilip (2010)'in yaptıkları çalışmada neem ağacı (*A. Indica*) yaprakları, zerdeçal (*O. Sanctum*) yaprakları ve Hint fesleğeni olarak bilinen Tulsi (*C. Longa*) kökünden bir özüt karışımı elde edildiği ve bu karışımın canlı maya ile kaplanarak mikrokapsül elde edildiği belirtilmiştir. Antimikrobiyal etkinliğe sahip olduğu varsayılan söz konusu kapsüllerin poliamid bir binder yardımıyla %100 pamuk ve %100 ipek iki farklı kumaşa bağlanması sağlanmıştır. AATCC 143 referans alınarak yapılan antimikrobiyal etkinlik deneylerinde besi yeri olarak agar kullanılmıştır. *S. Aeurus*, *E. Coli* ve *Pseudomonas* bakteri tipleri üzerinde yapılan deneylerde tekstil numunelerinin tüm tiplere karşı antimikrobiyal etki gösterdiği ve bu etkinin en yüksek *Pseudomonas* tipi bakterilerde olduğu belirlenmiştir. İşlem görmüş pamuklu kumaşın hava geçirgenliğinin azaldığı, ipekli kumaşa ise önemli bir değişiklik olmadığı vurgulanmıştır.

Soylu, Kurt ve Soylu (2010) bitkilerde kullanılan sentetik fungusitlerin yerine kullanılmak üzere doğal yağların antifungal etkinliklerini araştırmaya yönelik bir

Çalışma yapmışlardır. Bu doğrultuda mercanköşk, lavanta ve biberiyeden elde edilen esansiyel yağların etkinlikleri domateste gri küf olarak bilinen hastalığa sebebiyet veren *B. Cinera* üzerinde denenmiştir. Mercanköşk yağının antimikrobiyal etkinliğinin oldukça yüksek ve çalışmada ele alınan diğer yağlara göre üstün olduğu *in-vitro* ve *in-vivo* deneyler sonucu belirlenmiştir. Çalışma sonucunda esansiyel yağların gelecekte pestisit olarak kullanımın önemin oldukça artacağına dikkat çekilmiştir.

Buczylko, Chwala, Niekraszewicz, Ciechanska ve Wagner (2008)'in yaygın alerjen olduğu belirtilen toz akarlarına karşı yürütölen çalışmasında yatak ve arşaflarda kullanmak üzere akar kovucu tekstil yüzeyi geliştirmek amaçlanmıştır. Yarı yarıya poliester ve Ceramite ticari isimli borik asit katkılı bir etken madde içeren polipropilen liflerinden oluşturulmuş dokusuz bir yüzey üretilmiş ve bu yüzeylerden nevresim takımı dikilmiştir. Akar kovucu özellikteki bu nevresimler akar alerjisi olduğu bilinen hastalar üzerinde altı hafta boyunca plasebo kontrollü olarak denenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda deney kumaşının hastalar üzerinde alerjik reaksiyonlara yol açmadığı ve kullanımın rahat olduğu sonucuna varılmıştır. İyileşme etkisinin sınıandığı deneylerde kumaştaki akar miktarının azaldığı tespit edilmesine rağmen, pozitif grup ile kontrol grubu arasında önemli bir farklılık elde edilememiştir.

Joshi, Wazed ve Purwar (2009) evre bilincinin ve dolayısıyla doğaya dost ürönlere olan ilginin arttığına dikkat çekerek bu amaçla kullanılabilecek antimikrobiyal aprelerden bahsetmişlerdir. Kitosan, serisin gibi doğal polimerlerin; Neem (*A. İndica*), tulsi (*O. Basilicum*), aloe vera (*A. Barbadensis*), ay ağacı (*M. Alternifolia*), ökaliptus (*E. Radiate*), karanfil (*S. Aromaticum*) özütü gibi bitkisel yağların; nar, kına, ceviz gibi bitkilerden elde edilen doğal boyaların antimikrobiyal etkinliğinin bulunduğunu belirtmişlerdir.

Wang ve ark. (2009) geliştirdikleri karvakrol içerikli kapsöllerin *E. Coli* bakterisine karşı etkinliğini test etmek amacıyla çalışmalar yürötmüşlerdir. Çalışmada emölsiyon polimerizasyonu yöntemine göre üretilen milimetrik boyuttaki

aljinat kapsüller elde edilmiştir. Kapsül içerisinde ve serbest halde bulunan etken maddeyi karşılaştırmak için sindirim sistemi simüle edilerek yapılan antimikrobiyal etkinlik deneyleri sonucunda, iki formül için de benzer sonuçlar alınmıştır, antimikrobiyal etkiye sahip oldukları tespit edilmiştir. Yapılan *in-vitro* deney, kapsülasyon işlemi sayesinde, kapsülün sindirim yolunu takip ederken mide bölgesinden etken maddeyi kaybetmeden ve asidik ortamdan etkilenmeden geçtiğini, etken maddenin ince bağırsak ortamına geldiğinde pH değişimi ile salım yaptığını göstermektedir.

Goetzendorf-Grabowska, Krolikowska, Bak, Gadzinowski, Brycki ve Szwajca (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 test yöntemine 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.

Fernandes, Turatti, Lopes, Ferreira, Candido ve Oliveira (2008) çalışmalarında büyük bir oranda timol bileşiğinden oluştuğu belirlenen *L. Sidoides* esansiyel yağını püskürterek kurutma yöntemine göre kapsüllemişlerdir. Elde edilen maltodekstrin-arap zımkı mikro parçacıkları üzerinde yürütülen çeşitli çalışmalar sonucunda bu parçacıkların oldukça etkin antifungal özellikte olduğu saptanmıştır.

Salaün, Vroman ve Giraud (2008), zerdeçal bitkisinden (*C. Longa L.*) elde edilen antibakteriyel özellikte bir etken madde olan Curcumin'i ara yüzey polimerizasyonu esaslı üç farklı yöntem kullanarak poliüre içerisine hapsedmişlerdir. Çözgen difüzyonu ve doğal emülsiyon ile oluşturulan kapsüllerin yüklenme verimliliği değerinin klasik ara yüzey polimerizasyonu yöntemi ile elde edilen kapsüllere göre daha yüksek olduğu tayin edilmiştir.

Bethanis, Tzamalıs, Tsorteki, Kokkinou, Christoforides ve Mentzafos (2012) bitkisel kökenli öjenol, karvakrol ve timol esansiyel yağları içeren β -CD inklüzyon komplekslerinin kristal yapılarını incelemek amacıyla bir çalışma yürütmüşlerdir. Antibakteriyal ve antifungal etkinliği olduğu bilinen bu maddelerin kullanımlarının süblimleşme, ışık hassasiyeti, suda sınırlı çözünürlük gibi nedenle kısıtlı olduğu belirtilmiş ve bu maddelerin bir ev sahibi molekül tarafından inklüzyon kompleksi oluşturulması ile korunmasının kullanım kısıtlarını ortadan kaldıracığına değinilmiştir. 1:1, 1:1,5 ve 1:2 ev sahibi:misafir mol oranlarında kompleks oluşturma denemeleri yapılmış, timol, karvakrol ve öjenol için sırasıyla 1:1, 1:1,5 ve 1:2 ev sahibi:misafir mol oranlarına sahip inklüzyon kompleksleri ile çalışmalara devam edilmiştir. Elde edilen kristallerin yapıları incelenmiştir.

Cevallos, Buera ve Elizalde (2010) antimikrobiyal sinnamaldehit ve timol bileşiklerini birlikte çöktürme (co-precipitation) yöntemine göre β -CD boşluğu içerisine hapsederek inklüzyon kompleksi oluşturmuşlardır. Inklüzyon komplekslerinin kararlılığını ve misafir maddenin salımını, oluşan kompleksin su emilimi ile ilişkilendirmişlerdir. Her iki etken madde için de en verimli denemelerin 1:1 mol oranında olduğu ve komplekslerin, β -CD bileşiğinden daha az su emme kapasitesinin olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada kompleksler için en uygun saklama koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

1.5 Güç Tutuşur Kapsül Uygulamaları

Güç tutuşurluk bitim işlemi birçok tekstil ürününe uygulanmaktadır. Fakat bazı durumlarda yumuşaklığı azaltarak ve dökümlülüğü kötü yönde etkileyerek tutumu bozabilmektedir (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; Tarakçıoğlu, 1979).

Güç tutuşurluk maddeleri etki mekanizmalarına göre temel olarak üçe ayrılmaktadır. Bunlardan ilki fosfor ve halojen bileşikleri ve bunların kombinasyonları ile meydana gelen birincil güç tutuşurluk maddeleridir. Azot ile birlikte kullanımları ile sinerjistik etki kazanılmaktadır. Fosfor türevleri genellikle kondense fazda etki göstermektedir. İkinci tip güç tutuşurluk maddeleri halojen esaslı maddelerdir ve gaz fazda etkinlik göstermektedir. Sinerjistik olarak antimon bileşikleri kullanılmaktadır. Üçüncü tip bileşiklerin genellikle fiziksel olarak etki gösterdiği bilinmektedir. Bu tip bileşiklere örnek olarak alüminyum hidroksit gösterilebilir (Lewin, 1983).

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, Bourbigot, Rochery, Vroman, Tighzert ve Delobel (2002) tarafından yapılan bir çalışmada Diamonyumhidrojenfosfat (DAHP), poliüretan (PU) kabukla mikrokapsüllenmiş ve tekstil mamulüne kaplama tekniği ile aktarılmıştır. Poliüretan ile mikrokapsüllenmiş fosfatın önemli güç tutuşurluk etkisi gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca değişik PUR:DAHP oranlardaki etkiyi incelemişlerdir. Elde edilen kapsüller tam küresel formda olmayıp, farklı boyutlarda kümelenmiş koagüle şekilde olduğu saptanmıştır.

Giraud ve ark. (2005) bir başka çalışmalarında, iki farklı kapsülasyon yöntemi ile DAHP içeren güç tutuşur kapsüller elde etmeyi hedeflemiştir. Ara yüzey polimerizasyonu yöntemi ile ise poli(eter/üretan/üre) ve solvent uzaklaştırılması yöntemi ile poli(ester/üretan/üre) mikrokapsüller üretmiş ve bu iki tip kapsülü karşılaştırmışlardır. Poliüre esaslı kapsüllerin pamuk lifine uygulanmasının, liflere iyi bir güç tutuşurluk etkisi kazandırdığı belirtilmiştir. En düşük duman ve karbon monoksit miktarının açığa çıktığı tipin poliestester-poliüretan kabuğa sahip mikrokapsül uygulamasında elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Saihi, Vroman, Giraud ve Bourbigot (2005), koaservasyon tekniği kullanarak DAHP'yi jelatin – poliüretan ve polivinil alkol – poliüretan kabuk ile mikrokapsülasyonuna yönelik çalışmalar yürütmüşlerdir. Elde edilen iki çeşit

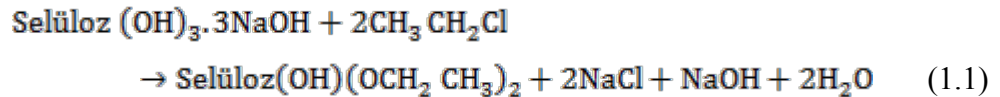
kapsülün de ısı dayanımının yüksek olduğu ve güç tutuşurluk maddesi olarak kullanılmasının mümkün olduğuna değinilmiştir.

Wu, Song, Wang, Hu, Kandare ve Kandola (2009), nişasta ve melamin kaplı amonyum fosfat bileşiklerini polipropilen kumaşa uygulayarak kompozit bir tekstil ürünü tasarlamayı amaçlamışlardır. Bu amaçla sentezlenen güç tutuşur bileşik çubuksu yapıda ve bir çekirdek/kabuk bileşiğine benzemektedir. Elde edilen ürün sıcak baskı ile tekstil ürününe sabitlenmiştir. İşlem ile güç tutuşurluk maddesinin suda çözünürlüğünün azaldığı belirlenmiştir. Kompozitin LOI yöntemine göre güç tutuşurluk özelliği test edilmiş, ön polimerizasyon işlemi sırasında nişasta miktarının güç tutuşurluğa olumlu etkisinin olduğu belirtilmiştir.

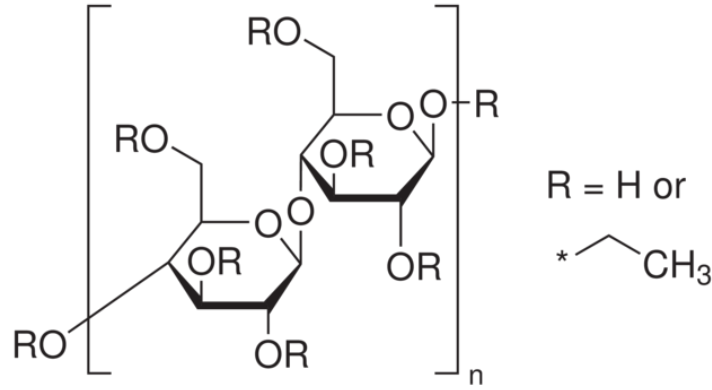
1.7 Çalışmada Kullanılan Maddelerle İlgili Genel Bilgiler

1.7.1 Etil Selüloz

Etil selüloz, etil klorür ve alkali selüloz reaksiyonu sonucu oluşan selüloz eteridir (Erkan, 2008).



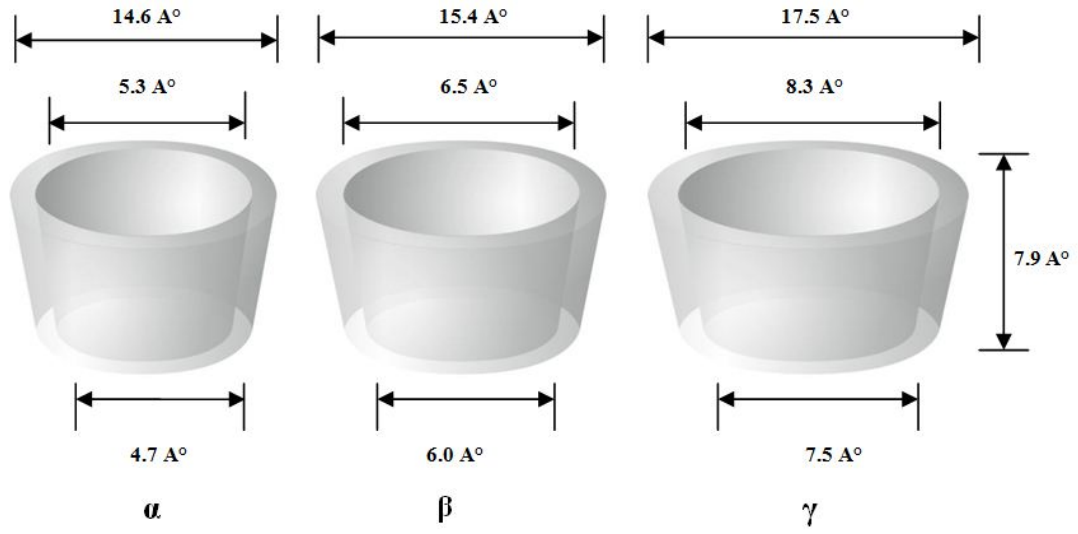
Sert, termoplastik ve hidrofob özellik gösteren etil selüloz (EC) çok geniş sıcaklık aralığında mukavemetini ve esnekliğini koruyabilen bir polimerdir. Alkalilere, tuzlara ve suya karşı dayanıklıdır (Erkan, 2008). Kompleks koaservasyon yöntemine göre mikrokapsül oluşturulmasında kabuk materyali olarak kullanılmaktadır (Badulescu, Vivod, Jausovec ve Voncina, 2008).



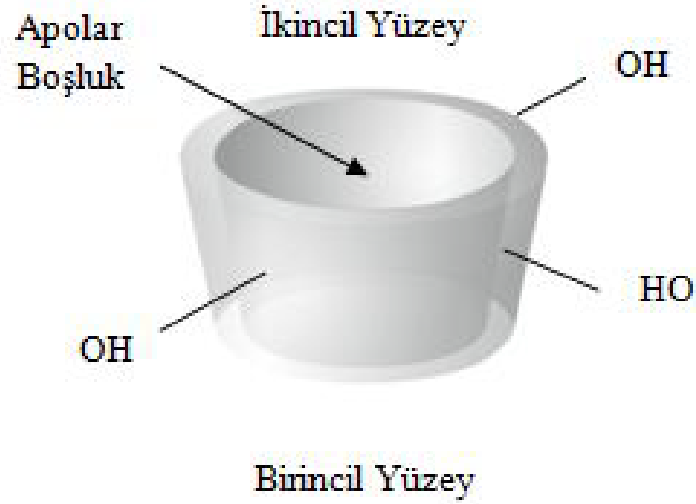
Şekil 1.2 Etil selülozun kimyasal yapısı (<http://www.sigmaaldrich.com>)

1.7.2 Siklodekstrin

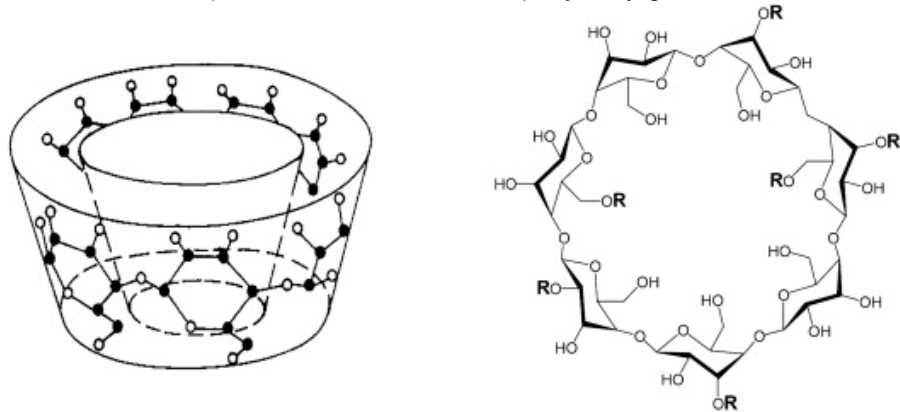
CDler nişastanın enzimatik hidrolizi sonucu elde edilen çiklik oligosakkaritlerdir. Endüstriyel olarak üretilen başlıca CDler α -CD, β -CD ve γ -CD sırasıyla, altı, yedi ve sekiz glikopiranoz monomeri içermektedir. CDler içlerinde boşluk bulunan ve şekilleri kesik koniyi andıran moleküllerdir. Bu boşluğun uzunluğu 7,9 Å° olmakla beraber dar ve geniş tarafların boşluk genişlikleri sırasıyla, α -CD için 4,7 ve 5,3 Å°, β -CD için 6,0 ve 6,5 Å°, γ -CD için 7,5 ve 8,3 Å°'dur. Dış çap ise α , β ve γ -CD için sırasıyla 14,6, 15,4 ve 17,5 Å°'dur. Birincil hidroksil grupları kesik koninin dar tarafında (glikoz ünitelerinin C₆ atomlarında), ikincil hidroksil gruplar ise geniş tarafında bulunmaktadır (glikoz ünitelerinin C₂ ve C₃ atomlarında) (Şekil 1.3). Boşluk içerisinde oksijen köprü bağları ve hidrojen atomları bulunmaktadır. Oksijen köprü bağları siklodekstrin boşluğuna hidrofobik özellik kazandırmaktadır. Birincil ve ikincil yüzeyde dışarı doğru konumlanmış şekilde bulunan hidroksil gruplar siklodekstrin yüzeyine hidrofilik özellik vermektedir (Şekil 1.4). Siklodekstrinler bu hidrofobik boşluk sayesinde hidrofobik veya amfifilik karakterli maddeleri sulu bir ortam içerisinde boşluğunun içerisine alarak inklüzyon kompleksi oluşturabilmektedirler (Şekil 1.5). Inklüzyon komplekslerinde CD bileşiklerine ev sahibi molekül, etken maddeye ise misafir molekül ismi verilmektedir (Douhal, 2006; Dodziuk, 2006; Frömming ve Szejtli, 1988; Taneri 2004).



Şekil 1.3 Siklodekstrin tipleri ve molekül büyüklükleri

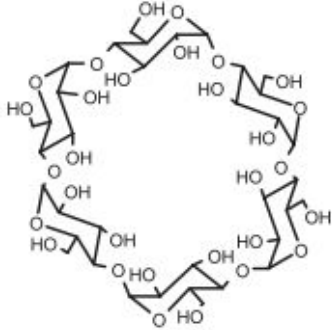
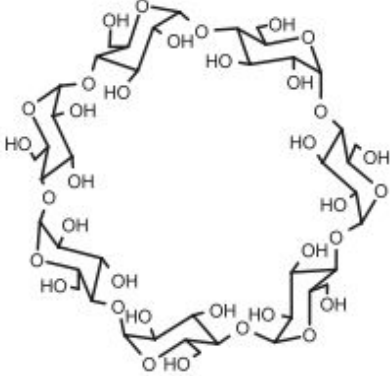
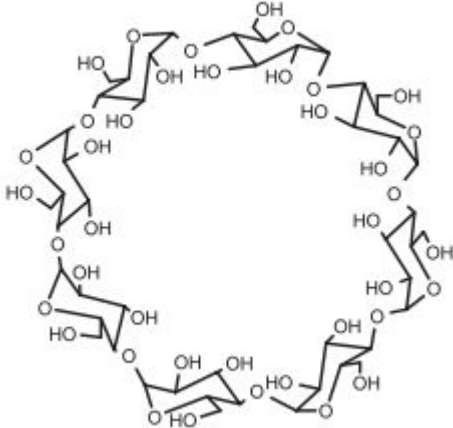


Şekil 1.4 Siklodekstrinlerin üç boyutlu yapısı



Şekil 1.5 β -Siklodekstrinin üç boyutlu yapısı (Rafati, 2009)

Tablo1.4 Siklodekstrinlerin molekül yapıları ve isimlendirilmeleri (Dodziuk, 2006; Erkan, 2008; Taneri, 2004)

Molekül Yapısı	İsimlendirme
	– α-siklodekstrin – Schradinger's α-dekstrin – siklomaltohekzaoz – siklohekzaglukan – siklohekzaamiloz – α-CD – ACD – α-CyD – C6A ($C_{36}H_{60}O_{30}$)
	– β-siklodekstrin – Schradinger's β-dekstrin – siklomaltoheptaoz – sikloheptaglukan – sikloheptaamiloz – β-CD – BCD – β-CyD – C7A ($C_{42}H_{70}O_{35}$)
	– γ-siklodekstrin – Schradinger's γ-dekstrin – siklomaltooktaoz – siklooktaglukan – siklooktaamiloz – γ-CD – GCD – γ-CyD – C8A ($C_{48}H_{80}O_{40}$)

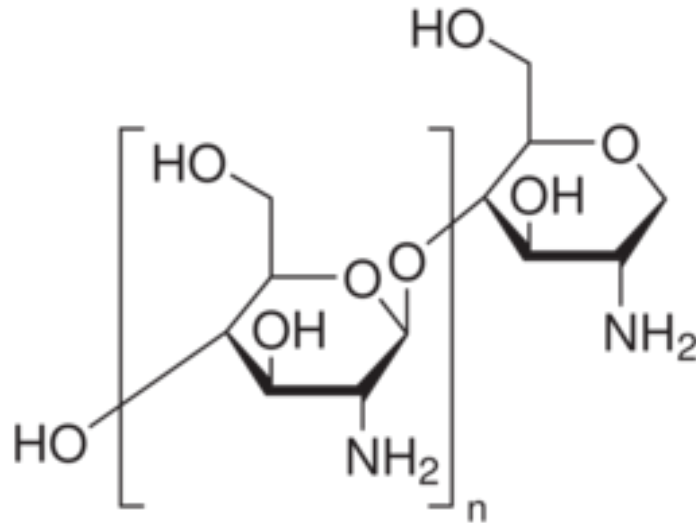
1.7.3 Kitosan

Kitosan, temel olarak belli oranda N-asetilglukosamin birimleri ile birlikte $\beta(1-4)$ bağlı glukosamin birimlerinden oluşmuş katyonik bir polisakkarittir (Peniche,

Arguelles-Monal, Peniche ve Acosta, 2003). Kitosan antimikrobiyal özelliğe sahip, hidrofilik, biyo-uyumlu, toksisitesi düşük ve birçok farklı yöntem ile kapsül oluşumunda kabuk maddesi olarak kullanılabilmektedir. (He, Davis ve Illum, 1999; Peniche ve ark., 2003).

Kitosan genellikle karides ve diğer deniz kabuklu kabuklarından elde edilen doğal bir polisakkarit olan kitinin bir deasetillasyon türevidir. Toksisitesi olmayan biyo-uyumlu ve biyo-bozunur bu madde aynı zamanda antibakteriyal özelliğe sahiptir (Simoncic ve Tomsic, 2010).

Kitosanın yapısındaki moleküler içi ve arası hidrojen bağları kristalin yapının temelini oluşturmaktadır. Bu da kitosanın suda çözünmesini sınırlandıran ana unsurdur. Bu nedenle kitosan nötr ve bazik pH aralığında ($\text{pH} > 6$) çözünmemektedir, belli bir erime noktasına sahip değildir. Sitrik asit, formik asit, asetik asit gibi bazı organik asitlerde ve nitrik asit, hidroklorik asit gibi bazı anorganik asitlerde çözünebilmektedir. Kitosanın çözünürlüğü temelde üç değişken tarafından belirlenmektedir: deasetilasyon derecesi, asetil grupların dağılımı ve polimerizasyon derecesi. Bu üç unsurda değişiklik yapılarak kitosanın çözünebilirliğini değiştirmek mümkündür (Fan, Hu ve Shen, 2009).

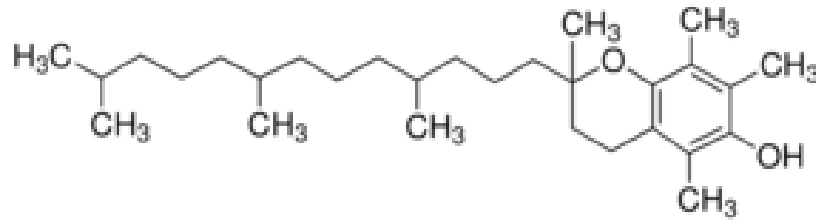


Şekil 1.6 Kitosanın kimyasal yapısı (<http://www.sigmaaldrich.com>)

İyonotropik jelleşme, sprey kurutma, emülsiyon faz ayrımı, koaservasyon yöntemleri ile kitosan kullanarak boyut, çözünürlük ve gözeneklilik gibi farklı özelliklere sahip kapsüller üretmek mümkündür (Peniche ve ark., 2003).

1.7.4 E-Vitamini

E vitamini, memelilerin plazma ve hücrelerinde bulunan yağda çözünen anti oksidan bir maddedir. İnsanlarda E vitamini dengesi, oksidatif strese bağlı çeşitli hastalıkların anlaşılmasında hayati rolü bulunmaktadır. E-Vitamini kimyasal yapı itibarı ile bir tokoldür. Tokollerin (tokoferol ve tokotrienol) farklı bileşikleri E vitamini aktivitesi göstermektedir. Bunlardan en aktif α -tokoferoldür (α -TP). İnsan vücudunda tokoferol sentezlenemediği için dışarıdan alınmak zorundadır. (Asma, 2011). Vücutta E vitamini naklinin daha iyi anlaşılması amacıyla α -TP'nin bağırsaktan emilimi, karaciğerden taşınması ve hücrelerden alınması *in vivo* çalışmalarla izlenmiştir (Rigotti, 2007). Terapötik (A, D vitaminleri ve onların analokları) ve antioksidan (E, C vitaminleri ve koenzim Q) vitaminler cilt bakımında büyük rol oynamaktadır. Bu vitaminler sedef, akne gibi çeşitli deri hastalıklarının önlenmesinde yarar sağlamaktadır (Shapiro ve Saliou, 2001).

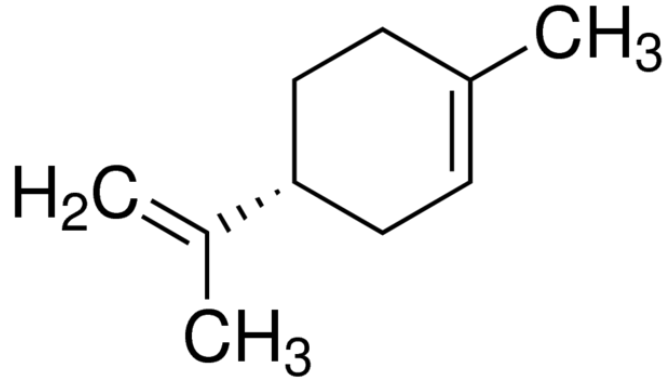


Şekil 1.7 α -Tokoferolün kimyasal yapısı (<http://www.sigmaaldrich.com>)

Oksidasyon reaksiyonları serbest radikallerin üretimi ile zincir reaksiyonlar oluşturarak hücrelerin zarar görmesine neden olan reaksiyonlardır. Antioksidan moleküller bu zincir reaksiyonlarının önlenmesi ile hücreleri korumaktadırlar. Ancak özellikle α -TP çok çabuk oksitlenmektedir. E-vitaminin biyolojik fonksiyonu çok büyük oranda antioksidan özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle α -TP bileşiğinin saklama koşullarının genişletilmesi ve çevresel şartlardan korunması gerekmektedir (Asma, 2011).

1.7.5 Limonen

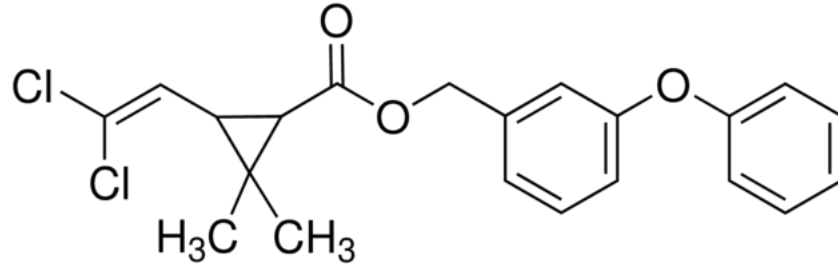
Limonen genellikle turunçgiller ailesinden elde edilen oldukça uçucu bir yağdır. Hoş kokusu ve aromasından dolayı gıda ve kozmetik maddelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu doğal etken madde ayrıca böcek kovucu etkiye sahip olmasından dolayı birçok haşere kovucu üründe kullanılmaktadır. Aynı dozda kullanıldıklarında etkili bir kimyasal böcek öldürücü olan DEET (N,N-Diethyl-m-toluamide) kadar tesirli olduğu belirlenmiştir. Ancak uçucu tabiatından dolayı buharlaşarak etkinliğini hızla kaybetmekte, kullanıcıyı böceklere karşı savunmasız bırakmaktadır (Maia ve Moore, 2011; Hebeish ve ark., 2008).



Şekil 1.8 Limonenin kimyasal yapısı (<http://www.sigmaaldrich.com>)

1.7.6 Permetrin

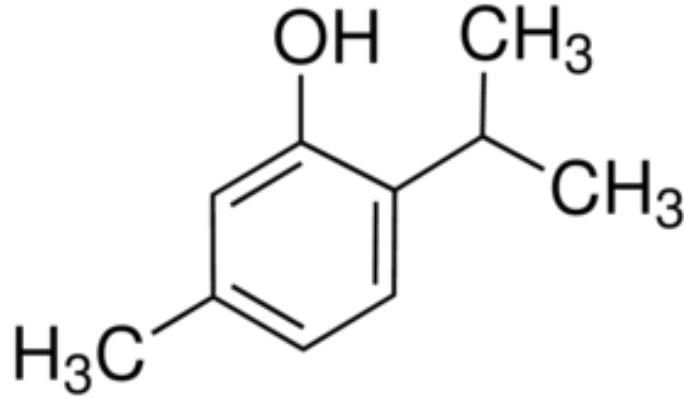
Permetrin, toksisitesi düşük ve geniş böcek öldürücü spektruma sahip ışık karşısında kolaylıkla parçalanarak etkinliğini kaybeden doğal piretrinlerin dayanımlarını arttırmak amacıyla geliştirilen, sentetik piretroidler grubuna ait kimyasal bir böcek öldürücüdür. Temas ve mide etkili bir insektisittir. Yağda çözünme özellikleri sayesinde haşerenin kütikulasından hızla emilerek toksik etkilerini gösterirler. Memeliler gibi hedef dışı canlılara karşı toksisitesi düşüktür ve deri emilimi azdır, bu nedenle halk sağlığı haşere kontrolünde tercih edilmektedir. Suda çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle tekstil terbiyesinde kullanımı sınırlıdır (Li, Lu, Sheng, Yang ve Wang, 2010; Öncüer,2000).



Şekil 1.9 Permetrinin kimyasal yapısı (<http://www.sigmaaldrich.com>)

1.7.7 Timol

Timol, genellikle *Origanum vulgare* ve *Thymus vulgaris* bitkilerinden elde edilen doğal bir monoterpendir. Beyaz kristal yapıya sahip bu etken madde; antiseptik, antiromatizmal, antibakteriyal, insektisit, uyarıcı, diüretik gibi birçok terapötik özelliği ile bilinmektedir. Bunların yanı sıra aromatik hoş bir kokuya sahiptir. Tüm bu özellikleri sayesinde gıda ve eczacılık alanındaki çalışmalarda kendisine geniş bir yer bulmaktadır. Sudaki çözünürlüğü çok düşük olan bu madde alkoller ve diğer organik çözücülerde kolaylıkla çözünmektedir (Arana-Sanchez ve ark., 2010; Martins ve ark., 2011).

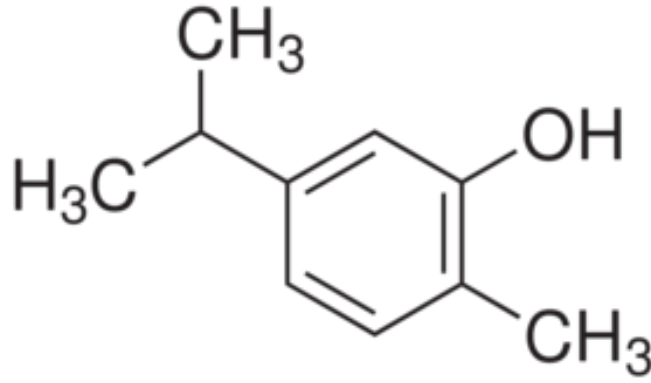


Şekil 1.10 Timolün kimyasal yapısı (<http://www.sigmaaldrich.com>)

1.7.8 Karvakrol

Karvakrol, *Origanum* ve *Thymus* ailesine mensup bitkilerden elde edilen bir monoterpendir. Timol ile izomerik olan bu doğal etken madde aynı zamanda hoş

kokusu ile tanınmaktadır. Çok sayıda bilimsel çalışmada antimikrobiyal ve insektisit özelliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Gıda endüstrisinde güvenli gıda katkı maddesi olarak bilinmektedir. Gıda, eczacılık, tıp ve kozmetik alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Uçucu bir yapısı olduğu için kullanım ömrü sınırlı bir bileşiktir. Hidrofobik özelliktedir. Çözelti hazırlanmasında organik çözücüler tercih edilmektedir (Keawchaon ve Yoksan, 2011; Rubilar, Cruz, Silva, Vicente, Khmelinskii ve Vieira, 2013).

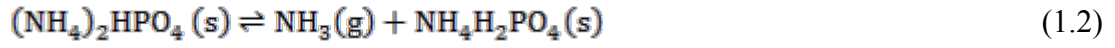


Şekil 1.11 Karvakrolün kimyasal yapısı (<http://www.sigmaaldrich.com>)

1.7.9 Diamonyum Hidrojen Fosfat

Dumanlı yangınlar konut yangınları içerisinde en yüksek ölüm ve yaralanma oranlarına sahip yangınlardır. Güç tutuşur özellikteki maddeler arasında fosfat bileşikleri açığa çıkardıkları düşük duman oranı açısından büyük önem taşımaktadır (Mostashari ve Mostashari, 2008). Güç tutuşurluk uygulamaları için sıklıkla halojen bileşiklerine başvurulsa da, yanma esnasında açığa çıkan toksik gazlar sebebiyle kullanımları sakıncalı olmaktadır. Fosfor katkılı güç tutuşurluk maddeleri, halojen bileşiklerine göre yanma sırasında daha az toksik gaz ve duman açığa çıkarmaktadır. Güç tutuşur etkinliğin kondense fazda gerçekleşmesi ile daha az yanıcı gaz açığa çıkmakta ve katı kömürleşme artığı miktarı artmaktadır. Yanmayan gazların enerji tüketmesi ateşin soğumasına neden olacak, ayrıca yanan yüzeyin etrafını sararak oksijen ile temas kısıtlanacaktır. Katı kömürleşme artıkları da hem yanıcı gazların dışarı difüzyonunu azaltmakta hem de ısı izolasyonu nedeniyle termik parçalanmayı yavaşlatmaktadır. (Demirel, 2010; Errifai, 2008; Lewin, 1983; Tarakçıoğlu, 1979).

Diamonyum hidrojen fosfat ya da amonyum fosfat dibazik (DAHP), toksisite göstermeyen suda çözünebilir bir tuzdur. Amonyak ile fosforik asitin reaksiyonu sonucu oluşan kristal yapıda bir bileşiktir. Bu reaktif madde ateşe dayanıklı tekstil, kağıt ve ahşap ürünleri gibi birçok malzemenin üretiminde kullanılmaktadır. Maliyeti düşük olduğundan endüstride tercih sebebidir. Ancak suda çözünürlüğünün yüksek olması ve migrasyonu nedeniyle fosfat bileşikler kullanılarak yapılan güç tutuşur bitim işlemleri kalıcı olmamakta ve kullanım alanları kısıtlı kalmaktadır (Balalaie, Bararjanian, Sheikh-Ahmadi, Hekmat ve Salehi, 2007; Giraud ve ark., 2002; Ömeroğulları ve Kut, 2012).



BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE METOD

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

α -Tokoferol	Merck, Darmstadt, Almanya
Limonen	Merck, Darmstadt, Almanya
Permetrin	Farmatek, İstanbul, Türkiye
Etil selüloz Premium 4	Dow Chemicals, İstanbul, Türkiye
Kitosan	Sigma, ABD
Diamonyum Hidrojen Fosfat	Fluka, Seelze, Almanya
Karvakrol	Merck, Darmstadt, Almanya
Timol	Merck, Darmstadt, Almanya
Beta Siklodekstrin Cavatex [®] W7	Wacker, İstanbul, Türkiye
Etil asetat (EA)	Merck, Darmstadt, Almanya
Etil Alkol	Merck, Darmstadt, Almanya
Asetik Asit	Merck, Darmstadt, Almanya
Tween 20	Merck, Darmstadt, Almanya
ORGAL [®] NA 366	Organik Kimya A.Ş., İstanbul, Türkiye
Nutrient Agar	Oxoid Limited, Cambridge, İngiltere
Nutrient Broth	Oxoid Limited, Cambridge, İngiltere
Sodyum Hidroksit	Tekkim, Bursa, Türkiye

2.2 Kullanılan Cihazlar

Yüksek Devirli Karıştırıcı	Silverson, Massachusetts, ABD
Etüv	Nüve, Ankara, Türkiye
Manyetik Karıştırıcı	ISOLAB, Wertheim, Almanya
Çalkalamalı Su Banyosu	PMI Labotechnik, Grafstal, İsviçre
Ramöz	Laborteks, İstanbul, Türkiye
Fulard	Laborteks, İstanbul, Türkiye
Hassas Terazı	Ohaus, Nänikon, İsviçre
Santrifüj	Elektro-mag, İstanbul, Türkiye
Işık Mikroskobu	Olympus, Hamburg, Almanya
Püskürterek Kurutma Cihazı	BUCHI Labortechnik AG, İsviçre
Ters Ozmos Saf Su Cihazı	EUROSAN, İstanbul, Türkiye
Ultrasonik Banyo	İntersonik, Ankara, Türkiye
Yıkama Haslığı Test Cihazı	SDL Atlas, Stockport, İngiltere
Sürtme Haslığı Test Cihazı	SDL Atlas, Stockport, İngiltere
UV-Vis Spektrofotometre	Perkin Elmer Massachusetts, ABD
Termogravimetre	Perkin Elmer Massachusetts, ABD
Parçacık Boyut Analizörü	Malvern Zetasizer, İngiltere
FT-IR Spektrofotometre	Perkin Elmer, Massachusetts, ABD
Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	Perkin Elmer Massachusetts, ABD
Elektron Tarama Mikroskobu	FEI Quanta250 FEG, Oregon, ABD
Kaplama Cihazı	Emitech K550X, Paris, Fransa

2.3 Kullanılan Kumaş

Çalışmada %100 pamuk 1x1 bezayağı kumaş kullanılmıştır. Deney kumaşının özellikleri Tablo 2.1’de belirtilmiştir.

Tablo 2.1 Deney kumaşı özellikleri

Kumaş Cinsi	%100 Pamuk	
Doku Tipi	1x1 Bezayağı	
İplik Numarası (Ne)	Çözü	30
	Atkı	30
Sıklık (tel/cm)	Çözü	30
	Atkı	24
Gramaj (g/m ²)	120	

2.4 Metod

Bu tez çalışmasında dört farklı fonksiyonel özelliğe sahip kapsül çeşidinin üretilmesi hedeflemiştir. Bu kapsüller belirlenen deney kumaşına aktarılmış ve etkinlik deneyleri gerçekleştirilmiş. Tablo 2.2’de istenen fonksiyonellikteki kapsüllerin hazırlanması için kullanılan madde ve yöntemlere yer verilmiştir.

Tablo 2.2 Kapsüllerin hazırlanmasında kullanılan madde ve yöntemler

Özellik	Etken Madde	Kabuk Maddesi	Yöntem
Kozmetik	α -TP		
Haşere Kovucu	Limonen Permetrin	Etil Selüloz	Koaservasyon
Antibakteriyal	Karvakrol Timol	Beta Siklodekstrin	Yoğurma Metodu
Güç Tutuşurluk	DAHP	Kitosan	Püskürterek Kurutma Yöntemi

2.4.1 Kapsüllerin Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemler

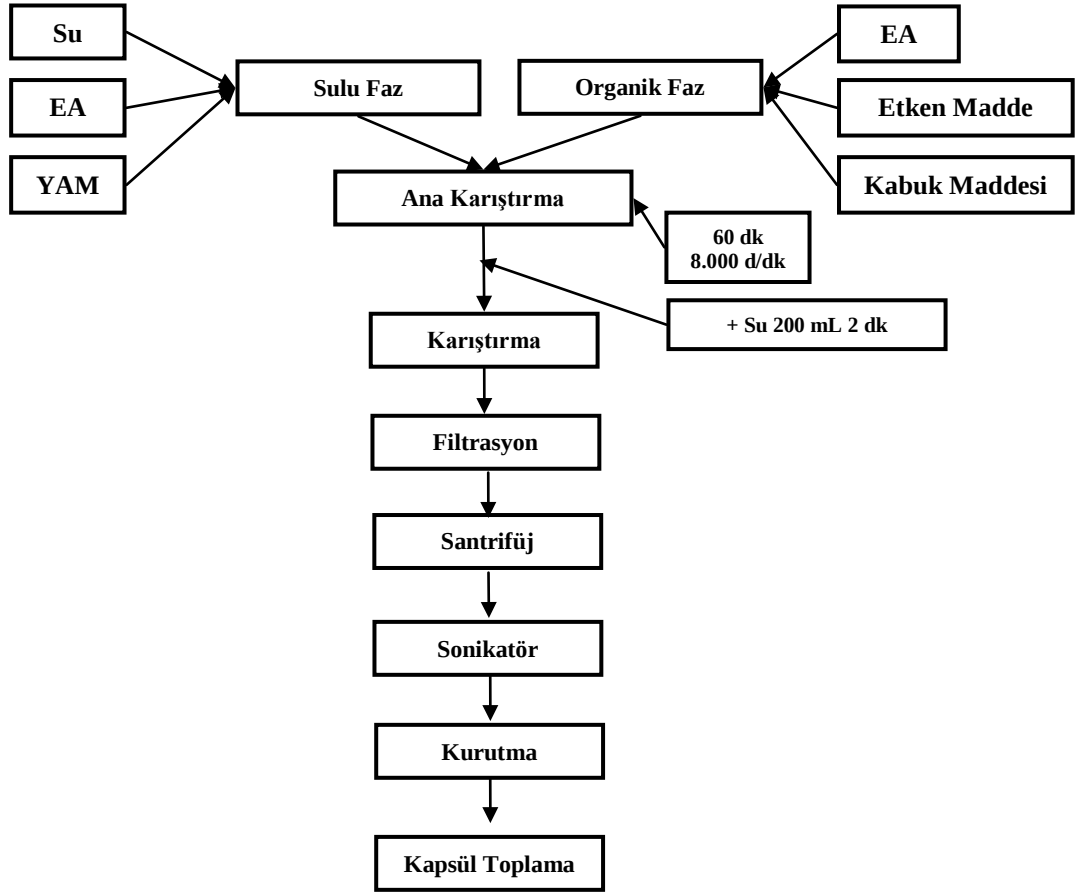
2.4.1.1 Koaservasyon Yöntemi

Kozmetik ve haşere kovucu özelliğe sahip kapsüller kabuk maddesi olarak etil selüloz kullanılarak koaservasyon tekniği ile hazırlanmıştır.

Deneyin işleyişinde ilk adım olarak organik fazı oluşturan etil asetat (EA), çalışılacak etken madde ve kabuk madde olarak belirlenen etil selüloz (EC) belirlenen oranlarda tartılarak 100 mL beher içerisinde homojen hale gelinceye kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaktadır. Bu adıma paralel olarak yürütülen diğer adımda su, EA ve yüzey aktif maddeden (YAM) oluşan sulu faz bir ön karışma işlemi görmektedir (Tablo 2.3). Bu ön karışım sonrası elde edilen homojen organik faz hassas bir şekilde sulu faza eklenmektedir. Ön çalışmalar ile belirlenmiş 8000 d/dk karıştırma hızı ve 60 ana karıştırma süresi boyunca sistem karışmakta, sisteme suyun eklenmesi ile kapsül duvarı katılaştırılmaktadır. Kaba filtre kağıdından geçirilerek çok büyük parçalar elimine edilmekte, santrifüj ile elde edilen ufak boyuttaki kapsüller toplanmaktadır. Elde edilen kapsül çamuru ultrasonik banyo ile işlem gördükten sonra kurutularak toplanmaktadır (Şekil 2.1).

Tablo 2.3 Koaservasyon yöntemi ile kapsül üretiminde kullanılan kimyasal miktarları

Sulu Faz		Organik Faz	
Su	300 mL	Etken Madde	Değişken
EA	30 mL	EC	1 g
YAM	% 2	EA	7 mL



Şekil 2.1 Koaservasyon yöntemi ile kapsül üretimi akış şeması

2.4.1.2 Örme Yöntemi

Antibakteriyal maddelerin moleküler kapsüllenmesinde örme (yoğurma) yöntemi kullanılmıştır. Ürünün hazırlanması için belirlenen oranlarda tartılan toz haldeki β -CD'ye porselen havana eklenmiştir. Etil alkol ile hazırlanmış etken madde çözeltisi β -CD'ye eklendikten sonra çözgen uçuncaya kadar karıştırılmıştır. Elde edilen macun kuruyuncaya kadar oda sıcaklığında bekletilmiştir.

2.4.1.3 Püskürterek Kurutma Yöntemi

Güç tutuşur özellikteki DAHP bileşiğinin kapsülasyonunda püskürterek kurutma yöntemi ele alınmıştır. Kabuk maddesi olarak kitosan kullanılmış etken ve kabuk madde oranları farklılaştırılarak denemeler yapılmıştır. Kitosan ve etken maddeyi içeren asidik çözelti manyetik karıştırıcı yardımı ile hazırlanmış (Tablo 2.4),

homojen çözelti sevk borusu yardımı ile sıcak odacığa gönderilmiştir. Kuruyan tanecikler kolektörde toplanmıştır.

Tablo 2.4 Püskürterek kurutma ile kapsül üretiminde kullanılan kimyasal miktarları ve deney koşulları

Polimer Çözeltisi		Giriş Sıcaklığı	Çıkış Sıcaklığı	Aspiratör (%)	Pompa (%)
Kitosan	1,25 g	200°C	130°C	90	15
DAHP	Değişken				
%1'lik HCOOH Çözeltisi	250 mL				

2.4.2 Kapsüllerin Kumaşa Aktarılması

Etil selüloz esaslı kozmetik ve böcek kovucu kapsüllerin, siklodekstrin esaslı antibakteriyal kapsüllerin ve güç tutuşur özellikteki kitosan kapsüllerin kumaşa aktarma işlemleri yatay fularda emdirme yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Bağlayıcı olarak Organik Kimya A.Ş.'den temin edilen ORGAL® NA 366 kullanılmıştır. Bağlayıcı Alkilfenol Etoksilatları (APEO) içermeyen beyaz renge sahip bir akrilik emülsiyonudur (Tablo 2.5).

Tablo 2.5 ORGAL® NA 366 isimli bağlayıcının kimyasal özellikleri

Çözünürlük	Katı Madde Miktarı (%)	pH Değeri	Viskozite (LVT 2/30 25°C)	Yoğunluk (25°C, gr/cm ³)	Tg (°C)
Suda çözünür	45±1	2.5 – 4.5	400 cps maks..	1.06 ± 0.01	- 6

Seçilen ideal formülasyonların kumaşa aplikasyonu aşağıda verilen reçeteye göre gerçekleştirilmiştir (Tablo 2.6).

Tablo 2.6 Kapsüllerin kumaşa aktarım reçetesi

Kapsül (g/l)	Bağlayıcı (g/l)	AF (%)	Kurutma+Fiksaj	
40	50	89	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
			120	7

2.4.3 Kapsüllerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler

2.4.3.1 Termal Analiz Teknikleri

Termal analizler ile sıcaklığa bağlı olarak maddede meydana gelen fiziksel ve kimyasal hal değişimlerinin gözlenmesi amaçlanmıştır. Bu hal değişimleri endotermik ya da ekzotermik olabilmektedir (Sarıkaya, 1993). Bu çalışmada DSC ve TGA analizlerinden yararlanılmıştır.

Elde edilen moleküler kapsüllerin gerçekleşme derecelerinin belirlenmesi amacıyla Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) analizi kullanılmıştır. DSC analizi için DEÜ Makine Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan Perkin Elmer marka Pyris Diamond model cihaz kullanılmıştır. Analizler azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar 5°C/dk tarama hızında, 0-350°C aralığında gerçekleştirilmiştir.

Moleküler kapsül çalışmalarında elde edilen antibakteriyal preparatların ve bu prepartları oluşturan misafir ve ev sahibi bileşiklerin faz değiştirme entalpileri DSC cihazında hesaplanmıştır (Taneri, 2004).

$$(\%) \text{Kompleksleşmemiş Misafir} = \left(1 - \frac{\Delta H_i}{\Delta H_o \times c}\right) \times 10^4 \quad (2.1)$$

Burada ΔH_i , ürüne ait normalize integral veriyi, ΔH_o ise etken maddeye ait normalize integral veriyi simgelemektedir. Ürün içerisindeki etken madde yüzdesi c ile verilmiştir.

Güç tutuşur kapsül oluşturma denemelerinde elde edilen örnekler dışındaki termo gravimetrik analizleri (TGA) 0-600°C sıcaklık aralığında azot gazı ile Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazında gerçekleştirilmiş olup, sıcaklık artışı ile kütledeki değişimin gözlenmesi temeline dayalı bir tekniktir. Güç tutuşur kapsülasyon denemelerinde elde edilen ürünlerde analizler 0-1000°C arasında gerçekleştirilmiştir.

2.4.3.2 FT-IR (*Fouier Transform Kızılötesi Spektroskopisi*)

Kapsül içerisindeki etken maddenin varlığının ve kapsülasyon işleminin gerçekleştiğinin kızılötesi spektrumunun değişimi yardımıyla belirlenmesinde kullanılmıştır. FT-IR analizi çalışmaları, Organik Kimya A.Ş.'de bulunan Perkin Elmer Frontier cihazında gerçekleştirilmiştir.

Ölçümü yapılacak numuneler potasyum bromür (KBr) bileşiği ile homojen olarak karıştırılmış ve basınç altında sıkıştırılmıştır. Karışımın 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki kızılötesi spektrumları ölçülmüştür.

2.4.3.3 *Partikül Boyutu Analizi*

Elde edilen kapsüllerin boyutlarının belirlenmesi amacıyla Organik Kimya A.Ş. laboratuvarlarında bulunan Malvern marka Zetasizer Nano-S cihazı kullanılmıştır. Ölçüm öncesinde kapsüller belli oranda alınarak sulu bir çözelti hazırlanmakta ve iyi bir karışım oluşturma kadar ultrasonik banyoda karıştırılmaktadır. Ardından tek kullanımlık küvetlerde lazer dopler yardımı ile parçacıklar içerisinde ışık geçirilerek ölçüm yapılmaktadır. Bu cihaz 0.3nm - 10 μm boyutlarda bulunan parçacıkları ve bu parçacıkların çözelti içerisindeki dağılımını öğrenmek için kullanılmaktadır.

2.4.3.4 *SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi*

Üretilen kapsüllerin şekilsel özelliklerinin saptanması, yıkama ve sürtmeye karşı dayanımlarının belirlenebilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntü alınmıştır. SEM'de örnek alınmadan örnekler ile iletkenlik kazandırmak için 15 mA elektrik akımında 2 dakika süre ile altın ile kaplanmıştır. Ölçümler için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'nde bulunan FEI Quanta250 FEG marka cihaz kullanılmıştır.

2.4.3.5 XRD Analizi

Proje bünyesinde üretilen kapsüllerin yapılarının belirlenmesinde XRD analizinden yararlanılmıştır. Toz madde üzerine belirli bir açı ile gönderilen X ışını maddenin kristal ve amorf yapı durumuna göre kırılma gösterecektir. XRD örnekleri Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz Cu-K ışın kaynağına sahip olan cihazda gerçekleştirilen analizlerde ısıtma hızı 4°C/dk, ölçüm aralığı 3-90°C'dır.

2.4.3.6 Yıkama Dayanımı

Kapsül aktarılmış kumaşların yıkamaya karşı dayanımlarının belirlenebilmesi için Atlas Linitest cihazında TS EN ISO 105-C06: Tekstil – Renk Haslığı Deneyleri Bölüm C06 Evsel Yıkamaya ve Ticari Müesseselerde Yıkamaya Karşı Renk Haslığı Tayini standardına göre yıkamalar yapılmıştır. 1, 10 ve 20 yıkama yapılmış kumaşlar oda şartlarında kurutulmuştur.

2.4.3.7 Sürtme Dayanımı

Kapsül içeren kumaşların Atlas marka Krokmetre sürtme cihazında TS EN ISO 105-X12: Tekstil– Renk Haslığı Deneyleri Bölüm X12 Sürtmeye Karşı Renk Haslığı Tayini standardına göre yaş ve kuru sürmeye gösterdikleri dayanımlar ölçülmüştür.

2.4.3.8 Antioksidan Etkinlik Deneyleri

DPPH serbest radikal gaz çıkarma yöntemine göre antioksidan etkinlik denemeleri gerçekleştirilmiştir (Türkoğlu, Kıvrak, Mercan, Duru, Gezer ve Türkoğlu, 2006). 50 mg kumaş üzerine 1 ml metanol ve 4 ml %0.004 lük DPPH metanollü çözeltisi eklendikten sonra 30 dakika süre boyunca oda ısısında karanlıkta bekletilmiştir. Süre sonunda 517 nm'ye karşılık gelen absorbands değerleri UV-Vis Spektrofotometrede, metanol referans alınarak ölçülmüştür. Kumaş içermeyen,

yalnızca 1 ml metanol içeren DPPH çözeltisinin de absorbanası ölçüldükten sonra % DPPH antioksidan aktivite sonuçları aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$(\%)DPPH = \frac{(A-E)}{A} \times 100 \quad (2.2)$$

A; kumaş içermeyen çözeltinin, E; kumaş içeren çözeltinin 517 nm'ye karşılık gelen absorban değerini göstermektedir.

2.4.3.9 Böcek Kovuculuk Deneyleri

Limonen kapsül ve permetrin kapsül içeren kumaş örnekleri ayrı ayrı, 1, 10 ve 20 kez yıkama yapılmıştır. İşlem görmemiş (kontrol kumaşı), işlem gördükten sonra yıkama yapılmamış ve belirli sayıda yıkama yapılmış örneklerin böcek kovucu etkinliğinin belirlenebilmesi için denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler Ege Üniversitesi, Biyoloji Bölümü Laboratuvarları'nda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2 Böcek kovuculuk denemeleri

Böcek kovuculuk denemeleri, 28°C sıcaklık, %50-70 orantılı nem ve 24 saat gün uzunluğu koşullarında WHO standart koni testi uygulanarak yapılmıştır. Denemeler için 60° eğimli düzenek tasarlanmış, bu düzenek üzerine serilmiş kumaşlara koni yerleştirilmiştir. Koniler içerisine sivrisinek eklenerek denemeler yapılmıştır. Bu denemeler 3'er kez tekrarlanmıştır. Deneyler sırasında *Culex pipiens* türü sivrisinekler kullanılmıştır. Sineklerin kumaşlar ile temas süresi 30 dakikadır. Bu süre sonrasında aspiratör sistemi ile ayrı bir gözlem düzeneğine yerleştirilen sinekler 24 saat süre ile gözlenmiştir. Bu süre zarfında sinekler şekerli su çözeltisi ile beslenmiştir (Şekil 2.2).

2.4.3.10 Antibakteriyal Etkinlik Testleri

Kapsül uygulaması gerçekleştirilmiş kumaşların antibakteriyal direnci gram negatif ve gram pozitif bakteri türleri *Klebsiella pneumoniae* ve *Staphylococcus aureus* karşı Antibacterial Activity Assesment of Textile Materials: Parallel Streak Method, AATCC Test Method 147-1998 standardına göre denenmiştir. Besi ortamı olarak Nutrient Broth ve Nutrient Agar kullanılmıştır. 1 g/L Lab-Lemco tozu, 2 g/L maya ekstraktı, 5 g/L pepton, 5 g/L sodyum klorür içeren Nutrient Broth, 37°C'de 165 d/dk hızla karıştırılarak inkübasyonu gerçekleştirilmiştir. 1 g/L Lab-Lemco tozu, 2 g/L maya ekstraktı, 5 g/L pepton, 5 g/L sodyum klorür ve 15 g/L agar içeren Nutrient Agar kullanılmış ve 37°C'de inkübe edilmiştir.

Ortamlar steril petri kaplarına ekilmiş, kapsül uygulanmış kumaşlar paralel şekilde beş çizgi ekim yapılmış petri kaplarına yerleştirilmiştir. Petri kaplarının fotoğrafları kumaşların yerleştirilmesinden 24 saat sonra çekilmiştir.

2.4.3.11 Kapsüllerin Üretim Veriminin Belirlenmesi

Elde edilen etil selüloz kapsüllerin üretim verimi aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir.

$$(\%)Verim = \frac{\text{Kapsül içerisindeki gerçek madde miktarı}}{\text{Kapsül içerisindeki teorik madde miktarı}} \times 100 \quad (2.3)$$

2.4.3.12 Optik Mikroskop ile Görüntüleme

Yapılan her bir kapsül üretim denemesi sonrasında elde edilen maddelerin, kapsüllemenin gerçekleşip gerçekleşmediğinin belirlenmesi için, Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan Olympus marka ışık mikroskobu ile gözlenmektedir.

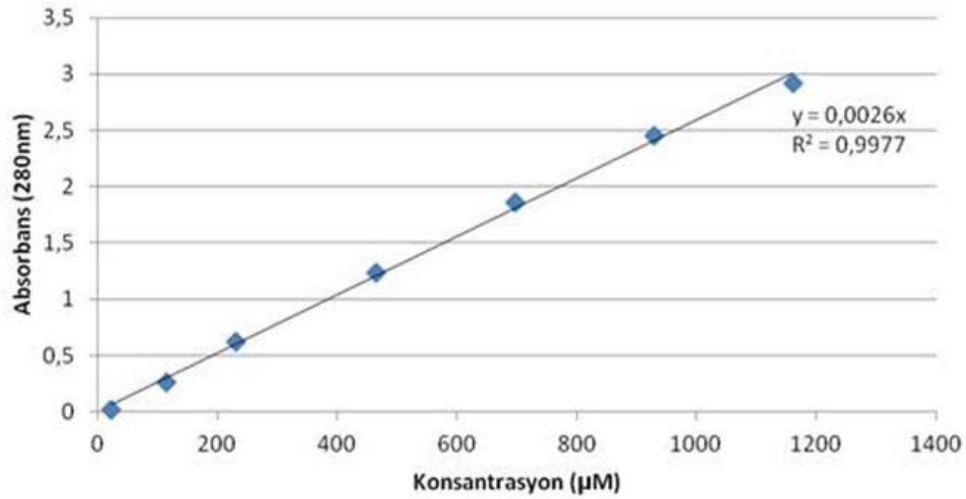
2.4.3.13 Etken Madde Tayini

α -TP içeren kapsüllerin taşıdığı etken madde miktarının tespit edebilmek için Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan Perkin Elmer UV-Vis Spektrofotometre ile analizler gerçekleştirilmiştir. Kapsüllerin içerdiği etken madde miktarının bulunabilmesi için kullanılan yöntem kabuk maddesinin tamamen çözünmesi ile açığa çıkan etken maddenin spektroskopik olarak ölçülmesi temeline dayanmaktadır (Yoo, Song, Chang ve Lee, 2006). Bu amaçla öncelikle α -TP'nin UV Spektrumunun ve $\lambda_{\max}$ değerinin belirlenmesi gerekmektedir. Belirlenen konsantrasyondaki etil alkol çözgeni içerisindeki α -TP kör çözeltiye karşı okunmuş ve $\lambda_{\max}$ 280 nm absorbans değerine karşılık geldiği bulunmuştur. Bu değer alınarak standart kalibrasyon doğrusu çizilmiştir.

α -TP etken maddesinin miktar tayininde kullanılmak üzere standart doğru çizilmesi için ilk olarak 50 mg α -TP hassas terazide tartılmış ve 50 ml beher içerisinde bir miktar etil alkol konularak Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarında bulunan çalkalamalı su banyosu WiseBath yardımıyla karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Çözelti cam pastör pipeti yardımıyla 100 ml hacmindeki balon joje içerisine aktarılmıştır. Tartılan α -TP ile kayıpsız bir şekilde çözelti hazırlamak amacıyla beher içerisine etil alkol eklenerek beherin iç kısmının hassas bir şekilde yıkanması sağlanmıştır. Bu işlem tekrar ettirilerek çözelti 100 ml hacme tamamlanmıştır.

Bu şekilde iki ayrı çözelti hazırlanmıştır. Çözeltiler belirlenen oranlarda seyreltilerek yardımcı çözeltiler hazırlanmıştır. Kuvartz küvetlere aktarılan

çözeltilerin 280 nm dalga boyunda, bu konsantrasyonlara karşılık gelen absorbans değerleri kaydedilmiştir. İki çözeltiden elde edilen birbirine yakınlık gösteren değerlerin ortalaması hesaplanmıştır. α -TP'un konsantrasyon değerlerine karşılık gelen ortalama absorbans değerleri grafiğe aktararak kalibrasyon doğrusu çizilmiştir. α -TP için karşılık gelen kalibrasyon doğrusu $y=0,002519x$ (y;absorbans, x; konsantrasyon [mM] ve R^2 0.9977) olarak bulunmuştur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Çözgen içerisindeki α -TP maddesinin standart doğru grafiği

Kapsül içerisindeki α -TP oranının bulunabilmesi için 50 mg kesin ağırlıktaki kapsül hassas terazide 100 ml hacmindeki otoklav şişesi içerisine tartılmış, 50 mL etil alkol ilave edildikten sonra çalkalamalı su banyosunda 700 d/dk hızında oda sıcaklığında 12 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. Örnekler bu işlemin ardından 10 dakika ara ile 20'şer dakika 2 kere ultrasonik banyoda ve 10 dakika santrifüjde işlem görmüştür. Elde edilen süzöntü, önceden belirlenen absorbans değerinde UV-VIS spektrofotometre kullanılarak analiz edilmiştir.

2.4.3.14 Güç Tutuşurluk Analizleri

Limit oksijen indeksi (LOI), yanmayı destelemek için ortamda bulunması gerekli olan minimum oksijen konsantrasyonudur. LOI değeri, yanan bir örnek üzerinde oksijen ve azot gaz karışımı geçirmek ve kritik oksijen değerine ulaşana kadar oksijen miktarını değiştirerek bulunmaktadır (Kutlu, 2008).

LOI analizleri TS 11162-2 EN ISO 4589-2:2006 Plastikler-Oksijen indisi ile yanma özelliklerinin tayini standardına göre Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarları'nda gerçekleştirilmiştir.

Tekstil materyallerinin tutuşturma alevi ile kısa süre temasa karşı gösterdikleri davranışın incelenmesi amacı ile TS EN ISO 15025:2006 Koruyucu giyecekler –Isı ve aleve karşı koruma – Sınırlandırılmış alev sıçraması için deney metodu standardına göre analizler gerçekleştirilmiştir. Deney yüzey tutuşması yöntemine göre yürütülmüştür.

BÖLÜM ÜÇ

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1 Kozmetik Kapsül İçeren Tekstiller

Koaservasyon yöntemine göre gerçekleştirilen kozmetik kapsül denemeleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Bu çalışmada 2:1, 4:1 ve 10:1 EC: α -TP (w/w) oranlarında kozmetik kapsül üretim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Ürünlerin basit verim hesaplamaları 2.4.3.11’de verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır.

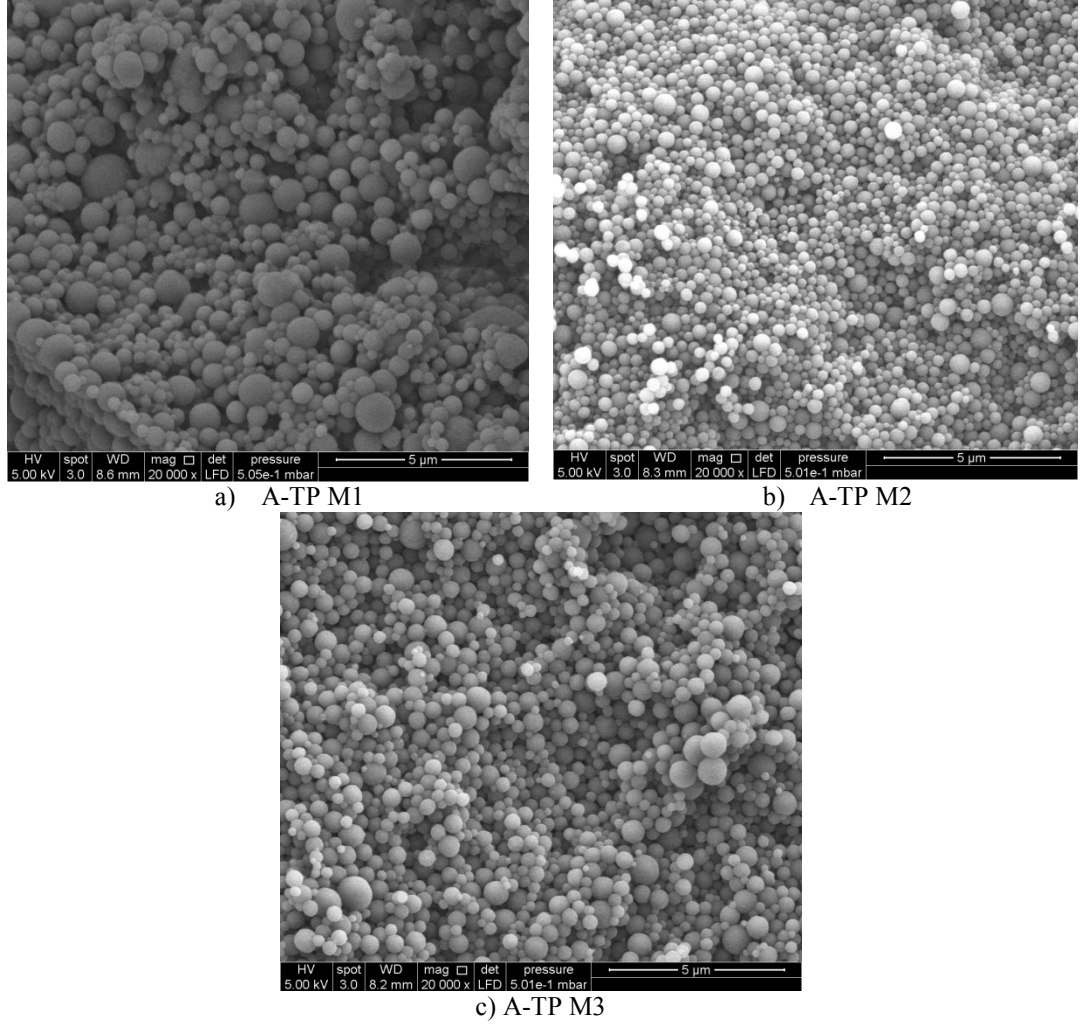
Tablo 3.1 α -TP içeren kozmetik kapsül üretim çalışmaları.

Kapsül	EC: α -TP (w/w)	Verim (%)
A-TP M1	2:1	42
A-TP M2	4:1	58
A-TP M3	10:1	62

Çalışma kapsamında elde edilen α -TP içerikli kapsüllerin yüzey morfolojisinin incelenebilmesi amacıyla elde edilen 20000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 3.1’de verilmiştir. Görüntüler morfolojik açıdan incelendiğinde elde edilen tüm kapsüllerin küre formunda olduğu gözlenmiştir. A-TP M1 denemesine ait görüntüler incelendiğinde kapsüllerin başarı ile oluşturulduğu ancak kapsüllerin boyut dağılımının düzensiz olduğu belirlenmiştir. A-TP M2 ve A-TP M3 numaralı çalışmalarda A-TP M1’e oranla daha ufak kapsüllerin elde edildiği, nanometre boyutlarında ve partikül dağılımı bakımından oldukça homojen kapsüllerin elde edildiği görülmektedir.

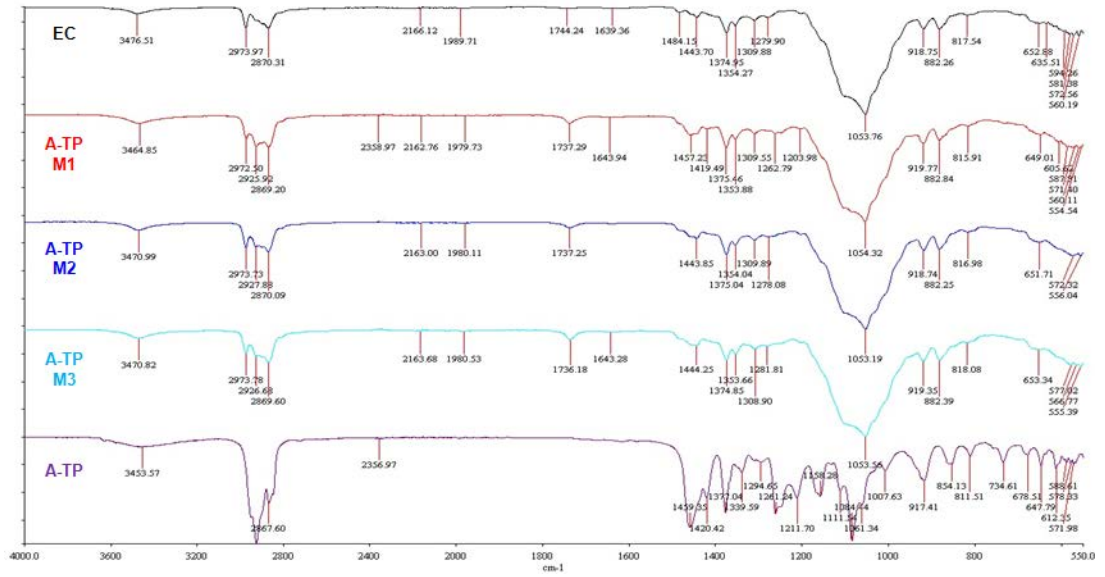
Şekil 3.2’de α -TP etken maddesi içeren etil selüloz kapsüllerin ve bu kapsüllerin ham maddelerinin FT-IR spektrumları görülmektedir. Etil selülozun FT-IR spektrumuna bakıldığında 1052 cm^{-1} ’de --C--O--C-- bandının, 2870 cm^{-1} ve 2972 cm^{-1} ’de C-H bandının karakteristik gerilme titreşimleri gözlenmektedir. C-H bükülmesi 1374 cm^{-1} ’de yer almaktadır. α -TP’nin FT-IR spektrumunda ana pikler incelendiğinde 1083 cm^{-1} ’de --C--O--C-- titreşimleri ve 916 cm^{-1} ’de CH düzlem dışı açılı bükülmesi, 1457 cm^{-1} CH_2 bükülme titreşimleri, 2869 cm^{-1} CH gerilme

titreşimleri görülmektedir. Bu bilgiler ışığında kapsüllere ait FT-IR spektrumları ele alındığında etil selüloza ait pikler kayma göstermekte, α -TP'ye ait karakteristik pikler gözlenememektedir. Bunun kapsülasyon işleminin bir sonucu olduğu ve α -TP ait piklerin etil selülozun bantları içerisine kaydığı düşünülmektedir.

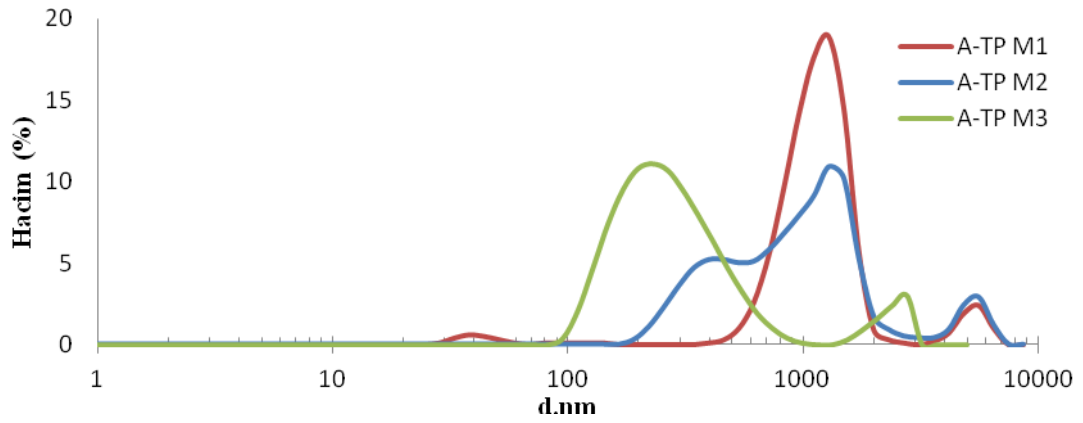


Şekil 3.1 α -TP içeren kapsüllerin SEM görüntüleri

α -TP içeren kapsüllerin partikül boyut dağılımları (Şekil 3.3) incelendiğinde A-TP M1 denemesinden elde edilen kapsüllerin yaklaşık %90'ının ortalama 1,156 μ m partikül boyutuna, A-TP M2 denemesinden elde edilen kapsüllerin %65'inin 1,1 μ m %25'inin 0,4 μ m partikül boyutuna sahip olduğu tespit edilmiştir. A-TP M3 denemesinden elde edilen kapsüllerin %90'ının ortalama partikül büyüklüğünün ise 0,3 μ m olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.2 α -TP içeren kapsüllerin FT-IR Spektrumları



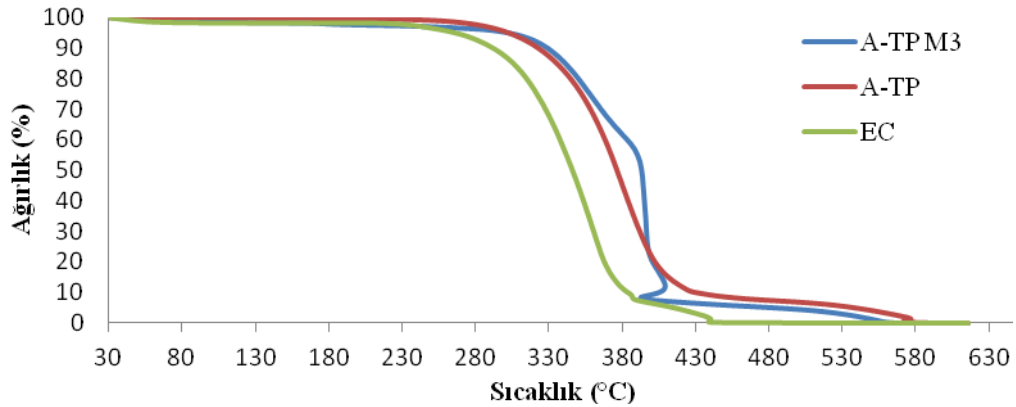
Şekil 3.3 α -TP içeren kapsüllerin partikül boyut dağılımları

Etil selüloz kapsüllerin içerisindeki α -TP miktarlarına Tablo 3.2’de yer verilmiştir. Elde edilen veriler sonucunda etken maddenin kapsülasyonunun başarı ile gerçekleştiği, kapsül oluşum aşamasında organik faza eklenen etken madde oranının azalması ile kapsül içerisine alınan etken maddenin doğrusal olarak azaldığı tespit edilmiştir.

Tablo 3.2 α -TP içeren kapsüllerin konsantrasyon değerleri

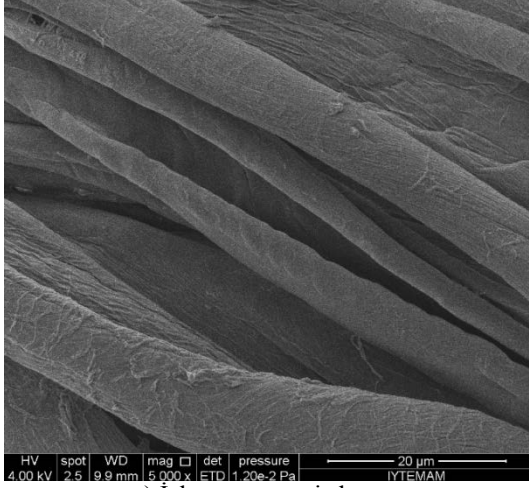
Kapsül	Absorbans (280 nm)	Konsantrasyon (μ M)
A-TP M1	0,857	331
A-TP M2	0,398	154
A-TP M3	0,169	65

EC ile α -TP maddelerinin ve A-TP M3 isimli kapsülün TGA grafikleri Şekil 3.4’de verilmiştir. EC’nin TGA grafiği incelendiğinde, 100°C’de yaklaşık %2’lik bir ağırlık kaybı görülmektedir. Bu ağırlık kaybı maddenin içerisinde bulunan nemden kaynaklanmaktadır. Piroliz 225°C sıcaklık değeri civarında başlamakta, yaklaşık 325°C’de hızı artmaktadır. EC 440°C’de ağırlığının yaklaşık %99’unu kaybetmiştir. α -TP bünyesinde %0,1’den az nem barındırdığı, pirolizin 150°C’nin üzerinde başladığı, 300°C sıcaklıkta hızlanmaya başladığı, 425°C’de ağırlığının %90’nın kaybettiği, 576°C’de, maddenin %99’unun bozularak kömürleştiği belirlenmiştir. EC ve α -TP sentezi sonucu oluşturulan A-TP M3 ürününün TGA grafiği analiz edildiğinde nem kaynaklı ağırlık kaybının 100°C’de %2 civarında olduğu, pirolizin 150°C civarında başladığı, yaklaşık 390°C’de hızlandığı, 409°C’de kütlenin %87’sin kaybolduğu, 550°C sıcaklık sonrasında kütlenin %99’luk çoğunluğunun bozulduğu gözlenmiştir.

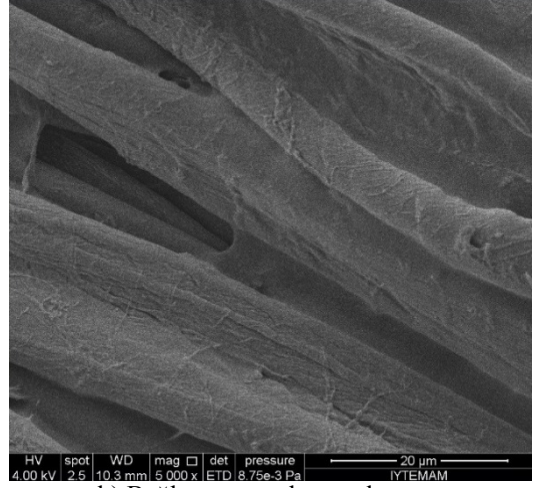


Şekil 3.4 α -TP içeren kapsül ve hammaddelerinin TGA diyagramları

Gerçekleştirilen SEM, FT-IR ve partikül boyut dağılımı analizleri ve verimlilik çalışmaları sonucunda en kararlı ve iyi kapsül formülasyonun A-TP M3 olduğu belirlenmiştir. Seçilen kapsül bölüm 2.4.2’de belirtilen şartlarda, akrilik esaslı bir bağlayıcı ile deney kumaşına aktarılmıştır. İşlem görmemiş kumaşın ve yalnızca bağlayıcı uygulanmışın kumaşın 5000 kat büyütülmüş görüntüleri incelendiğinde lif üzerine uygulanan bağlayıcı tabakası açıkça görülmektedir (Şekil 3.5).



a) İşlem görmemiş kumaş

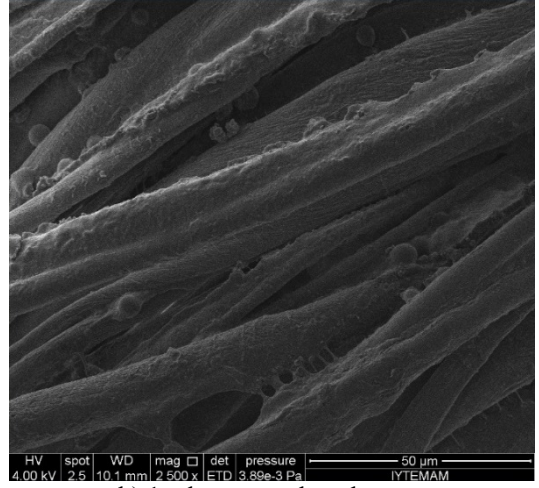


b) Bağlayıcı uygulanmış kumaş

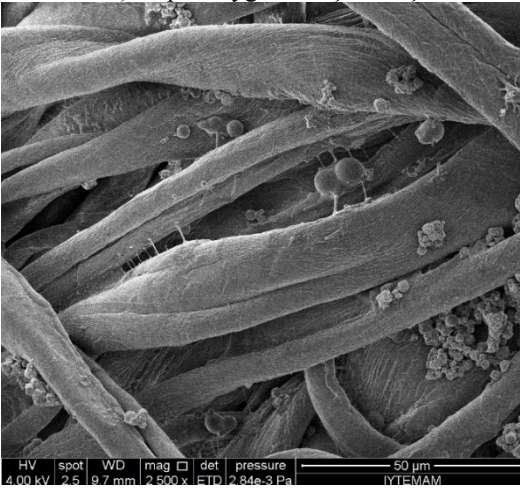
Şekil 3.5 Pamuklu kumaş üzerinde akrilik bağlayıcının görüntüsü



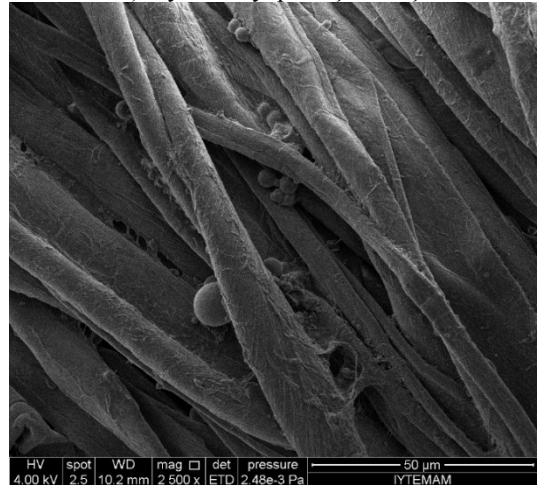
a) Kapsül uygulanmış kumaş



b) 1 yıkama yapılmış kumaş



c) 10 yıkama yapılmış kumaş

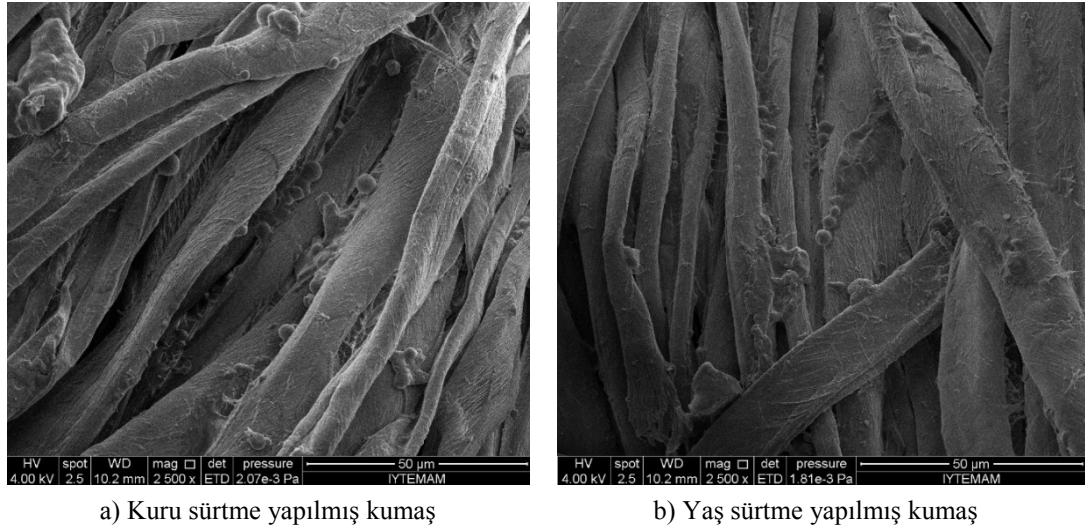


d) 20 yıkama yapılmış kumaş

Şekil 3.6 α -TP kapsülleri içeren kumaşların yıkama dayanımı

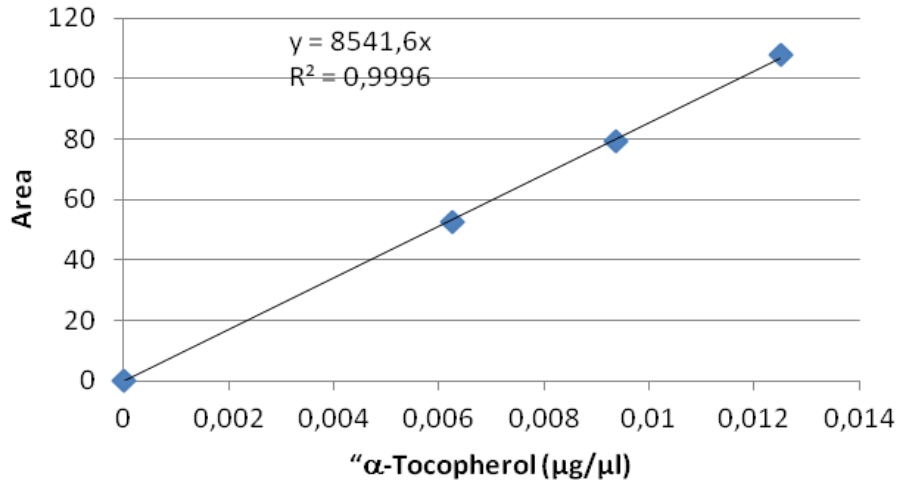
Kapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi ve sonrası ile 1, 10 ve 20 yıkama sonrası görüntülerine Şekil 3.6’da yer verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, kapsüllerin 20 yıkama sonrasında kumaş üzerindeki varlığını koruduğu belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında üretilen en uygun kapsül formülasyonuna sahip olduğu belirlenen A-TP M3 uygulanmış kumaşın gerçekleştirilen kuru ve yaş sürtme testleri sonucu çekilen SEM görüntülerine Şekil 3.7’de yer verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde kapsüllerin çoğunlukla elyaf aralarında konumlandığı gözlenmiştir.



Şekil 3.7 α -TP kapsülleri içeren kumaşların sürtme dayanımı

Kozmetik kumaşların içerdiği etken maddenin belirlenmesi üzerine çalışmalar Ege Üniversitesi, Eczacılık Bölümü, Farmakognozi Anabilim Dalı’nda HPLC (DAD, UV Dedektörü) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kumaşların içerisinde barındırdığı α -TP miktarının bulunabilmesi için Şekil 3.8’de verilen standart doğru grafiği ve regresyon denklemi kullanılmıştır. Buna göre $y=8541,6x$ (y ; area, x ; konsantrasyon [$\mu\text{g}/\mu\text{l}$] ve R^2 0,9996) olarak bulunmuştur. Bu denklem göz önüne alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda 1 gram A-TP M3 kapsülü içerisinde bulunan α -TP miktarı Tablo 3.3’de verilmiştir.



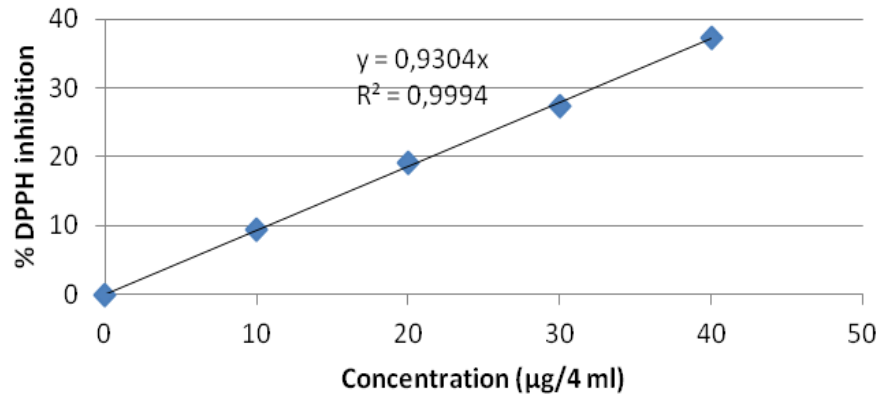
Şekil 3.8 α-TP miktar standart doğru grafiği

Bütün veriler göz önüne alındığında kumaş içerisindeki α-TP miktarının 1 yıkama sonrasında %35,73 oranında azaldığı bulunmuştur. 10 yıkama sonrasında kumaş içerisindeki α-TP miktarı %30,63 daha azalmış, 20 yıkama sonrasında 10 yıkamaya göre %40,60 daha az α-TP içerdiği belirlenmiştir.

Tablo 3.3 Tekrarlı yıkama sonrası kumaşlardaki α-TP miktarı

Kumaş	α-TP (mg)/ A-TP M3 (g)	α-TP Kaybı (%)
Yıkanmamış Kumaş	0,86	0
1 Defa Yıkanmış Kumaş	0,55	36
10 Defa Yıkanmış Kumaş	0,38	55
20 Defa Yıkanmış Kumaş	0,23	74

Antioksidan madde miktarı tayini Ege Üniversitesi, Eczacılık Bölümü, Farmakognozi Anabilim Dalı'nda DPPH yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. %DPPH İnhibisyonu-Konsantrasyon eğrisi Şekil 3.9'da verilmiştir. Buna göre $y=0,9304x$ (y; %DPPH inhibisyonu, x; konsantrasyon [$\mu\text{g}/4\text{ ml}$] ve $R^2 0,9994$) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.9 Kumaş içerisindeki α -TP'nin antioksidan özelliği

50 mg kumaşın 1 mL metanol içerisinde çözündürülmesi ile DPPH yöntemi temel alınarak yürütülen antioksidan etkinlik çalışma sonuçlarına Tablo 3.4'de yer verilmiştir. 50 mg kumaştaki α -TP etkinliği hesaplanmıştır. 20 yıkama sonrasında kumaşta α -TP etkinliği saptanmıştır.

Tablo 3.4 Tekrarlı yıkama sonrası kumaşlardaki antioksidan özellik değişimi

Kumaş	DPPH İnhibisyonu (%)	α -TP Etkinlik (µg)
Yıkanmamış Kumaş	57	62
1 Defa Yıkanmış Kumaş	33	35
10 Defa Yıkanmış Kumaş	27	29
20 Defa Yıkanmış Kumaş	14	15

3.2 Böcek Kovucu Kapsül İçeren Tekstiller

3.2.1 Limonen Kapsül İçeren Tekstiller

Haşere kovucu özellikteki limonen etken maddesi ile gerçekleştirilen kapsül denemeleri Tablo 3.5'de verilmiştir. Bu çalışmada 1:1, 2:1, 4:1 ve 10:1 EC:Limonen (w/w) oranlarında böcek kovucu kapsül üretim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Li M1 kapsülünde santrifüj ile kapsül toplama adımında çökme gözlenmemiş, tüp üst kısmındaki yüzüntüden toplama yapılmış, bu nedenle oldukça düşük kapsül verimi elde edilmiştir.

Şekil 3.10'da verilen 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri limonen ile gerçekleştirilen kapsül çalışmalarına aittir. Bu görüntüler incelendiğinde Li M1

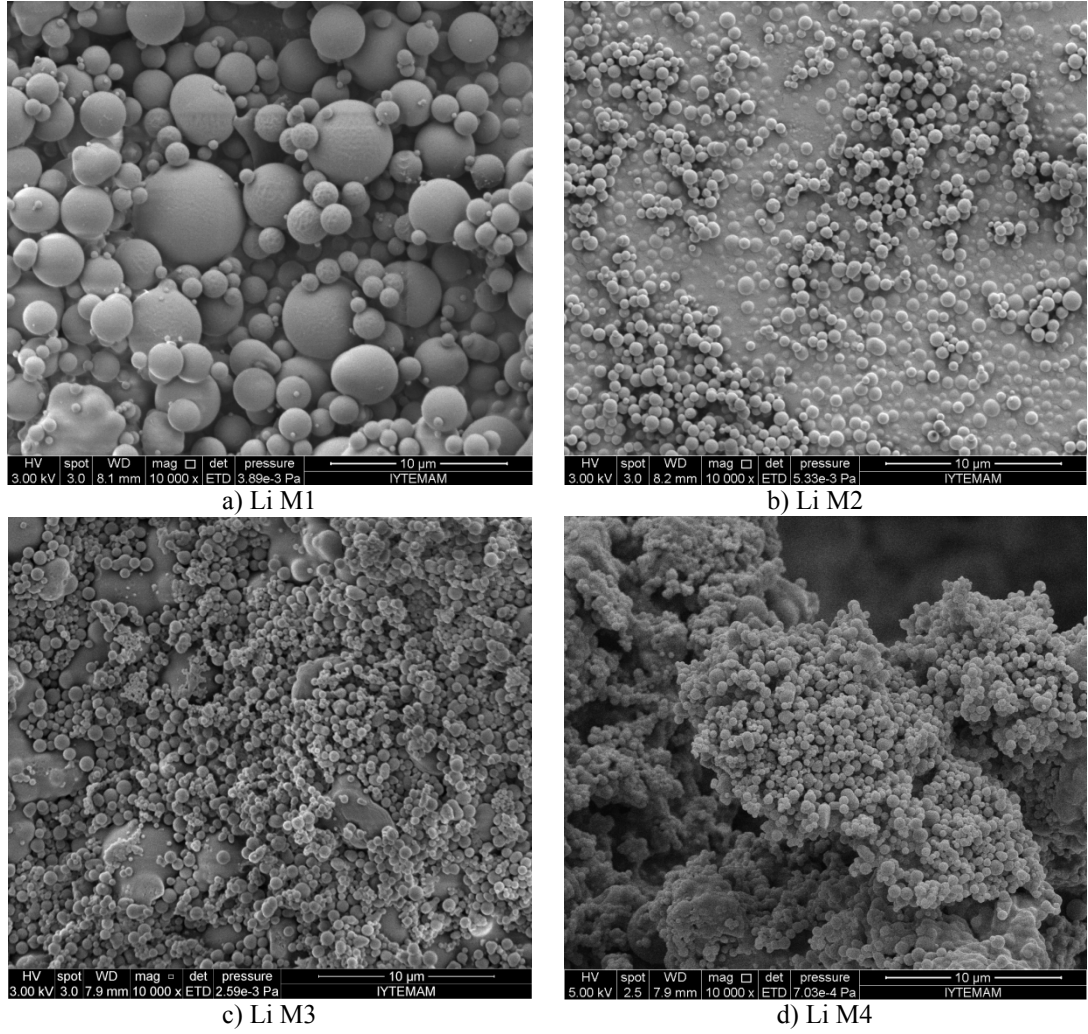
denemesine ait kapsüllerin her ne kadar küresel formda olduğu gözlenirse de, kapsül boyut dağılımının homojen olmadığı gözlenmiştir. Li M2 denemesine ait örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde kapsül oluşumunun başarı ile gerçekleştiği, genel olarak homojen yapıda ve küresel kapsüllerin elde edildiği anlaşılmıştır.

Tablo 3.5 Limonen içeren böcek kovucu kapsül üretim çalışmaları

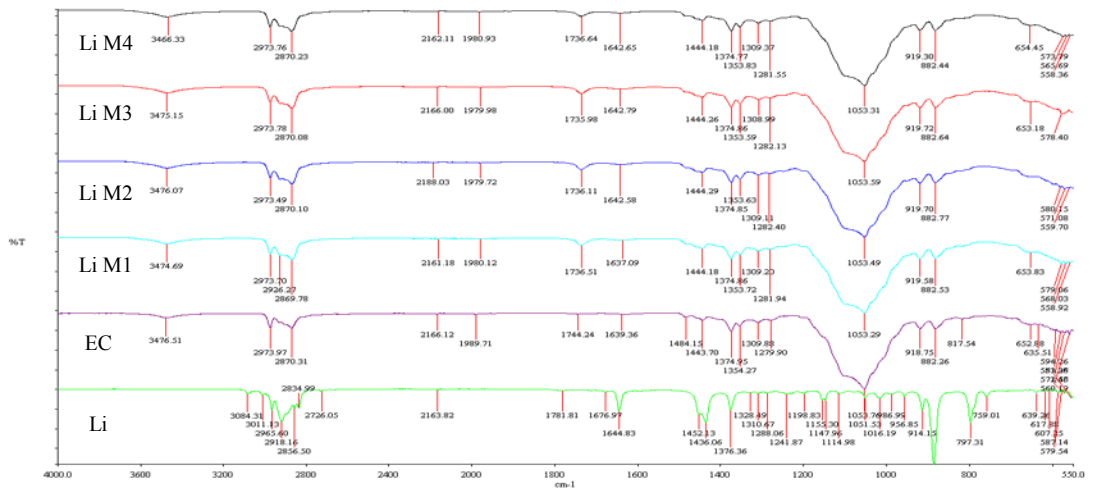
Kapsül	EC: Limonen (w/w)	Verim (%)
Li M1	1:1	9
Li M2	2:1	41
Li M3	4:1	62
Li M4	10:1	75

Li M3 ve Li M4 denemesi sonrası elde edilen kapsüllerin numaralı deneme sonrası elde edilen kapsüllerin morfolojik yapısı incelendiğinde de Li M2 denemesine benzer bir şekilde küresel ve ufak kapsüller görüntülere yansımıştır.

Çalışmalarda elde edilen Li M1, Li M2, Li M3 ve Li M4 isimli etil selüloz kapsüllerin ve bu kapsüllerin ham maddelerinin FT-IR spektrumları Şekil 3.11’de görülmektedir. Haşere kovucu etkisi bulunan esansiyel limonen (Li) yağının FT-IR spektrumu literatür ile uyum göstermektedir (Sharma ve Srivastava, 2005). Limonene ait karakteristik 2917 cm^{-1} ’de CH ve 1645 cm^{-1} ’de konjüge C=O esneme titreşimleri, 1436 cm^{-1} ’de CH bükülmesi ve 885 cm^{-1} ’de düzlem dışı açılı bükülmesi pikleri gözlenmektedir. Etil selülozun FT-IR spektrumuna bakıldığında 1052 cm^{-1} ’de –C–O–C– bandının, 2870 cm^{-1} ve 2972 cm^{-1} ’de C–H bandının karakteristik gerilme titreşimleri gözlenmektedir. C–H bükülmesi 1374 cm^{-1} ’de yer almaktadır. Bu iki hammadde ile oluşturulan kapsüllerin FT-IR spektrumları incelendiğinde limonenin piklerinin görülemediği, etil selüloza ait piklerin ise kaydığı belirlenmiştir. Bunun kapsülasyon işleminin bir sonucu olduğu ve limonene ait karakteristik piklerin etil selülozun bantları içerisine kaydığı düşünülmektedir.

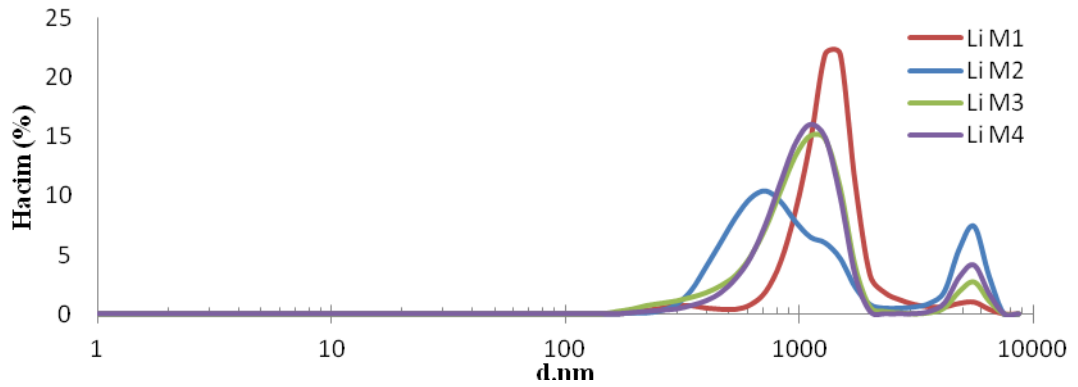


Şekil 3.10 Limonen içeren kapsüllerin SEM görüntüleri



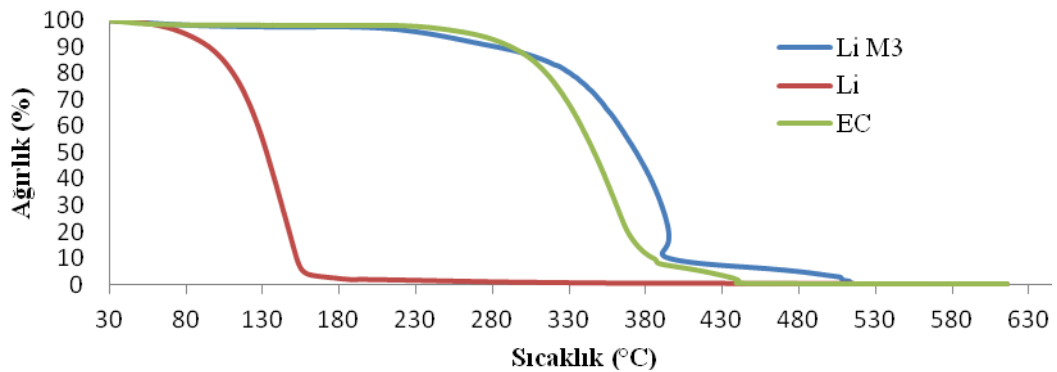
Şekil 3.11 Limonen içeren kapsüllerin FT-IR Spektrumları

Limonen içeren kapsüllerin partikül boyutu analizlerine Şekil 3.12’de yer verilmiştir. Bu analiz sonucunda Li M1 kapsüllerinin yaklaşık %90’ının 1,4 μm , Li M2 kapsüllerinin %80’inin 0,9 μm büyüklüğe sahip olduğu belirlenmiştir. Li M3 kapsüllerinden elde edilen analiz sonuçlarına göre 1 μm ortalama kapsül büyüklüğünün genelin %90’ını temsil ettiği, Li M4 kapsüllerinde ise bu değerin yine 1 μm olduğu görülmüştür.



Şekil 3.12 Limonen içeren kapsüllerin partikül boyut dağılımları

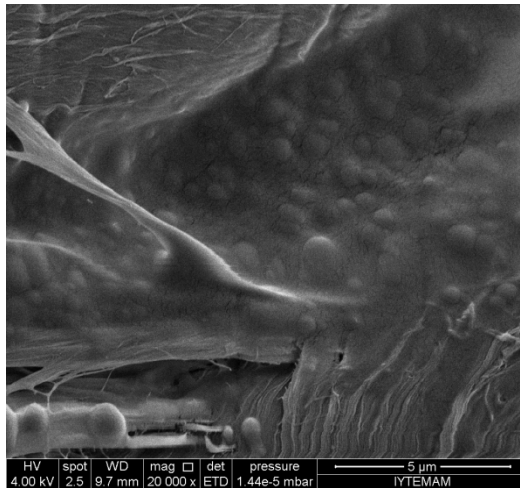
EC, limonen ve bu iki madde kullanılarak sentezlenen Li M3 isimli kapsülün TGA grafikleri Şekil 3.13’de verilmiştir. Limonene ait TGA grafiği incelendiğinde pirolizin 100°C’nin altında başladığı, 100°C’de kütlenin yaklaşık %12sini kaybettiğini 157°C sonunda maddenin %96’sının bozunduğu görülmektedir. Li M3 kodlu kapsül 100°C’de bünyesindeki %2’lik nemi kaybetmiş, bozunma 200°C sonrasında başlamıştır. 325°C’de piroliz hızlanmış 400°C kütlenin yaklaşık %90’nı kaybolmuştur. Yaklaşık 515°C’de piroliz son bulmuştur.



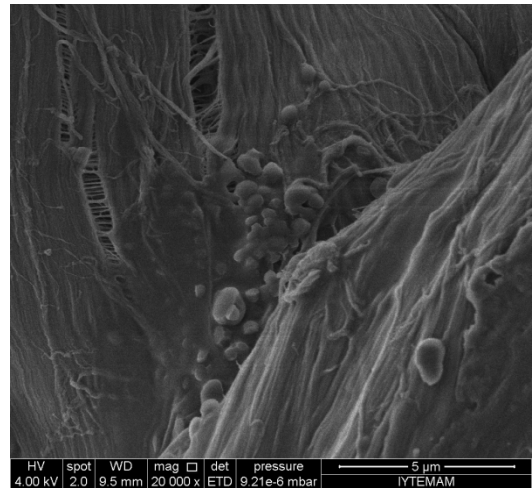
Şekil 3.13 Limonen içeren kapsül ve hammaddelerinin TGA diyagramları

Limonen ile gerçekleştirilen kapsül denemelerinin verim değerleri hesaplanmış, SEM, FT-IR, DSC ve partikül büyüklüğü analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm bu analizler sonucunda 4:1 EC: α -Limonen (w/w) oranındaki Li M3 isimli haşere kovucu kapsüller kumaşa aktarılmıştır.

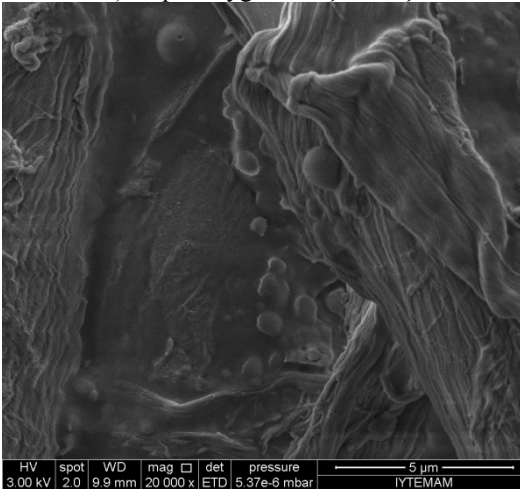
Kapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi ve sonrası ile 1, 10 ve 20 yıkama sonrası çekilmiş 20000 kere büyütülmüş SEM görüntülerine Şekil 3.14’de yer verilmiştir. Numunelerin SEM analizlerinden elde edilen görüntüler incelendiğinde, kapsüllerin kumaş yüzeyi ile akrilik bağlayıcı katmanı arasında bulunduğu görülmüştür. 20 yıkama sonrasında kapsüllerin kumaş üzerinde varlığını sürdürdüğü belirlenmiştir. Kapsüllerin akrilik bağlayıcı içerisine hapsolmasının yıkama dayanımına katkı sağladığı düşünülmüştür.



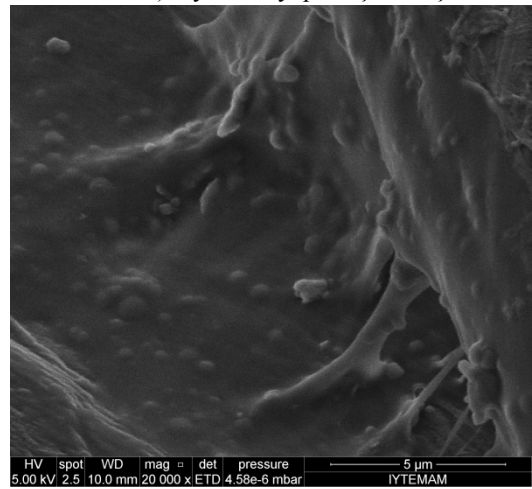
a) Kapsül uygulanmış kumaş



b) 1 yıkama yapılmış kumaş



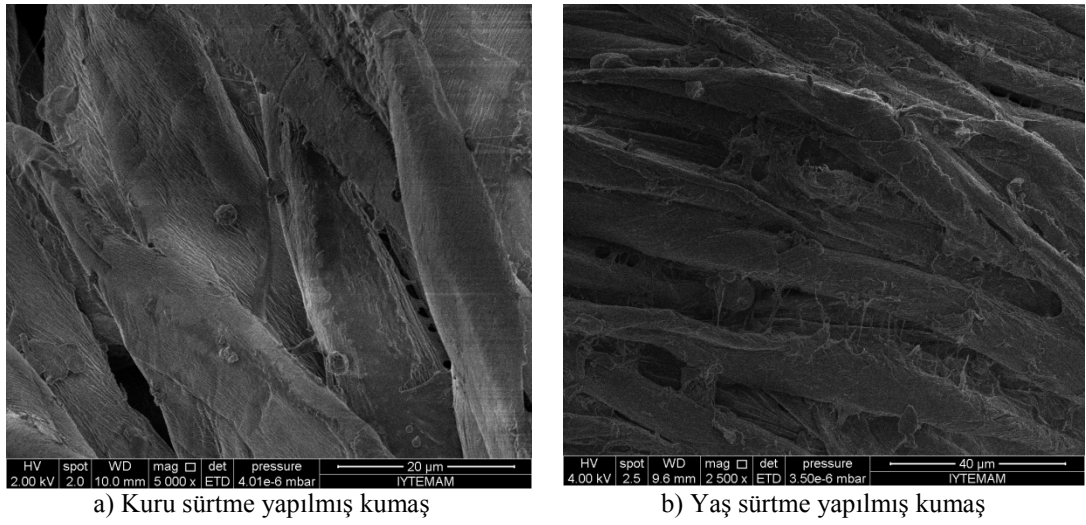
c) 10 yıkama yapılmış kumaş



d) 20 yıkama yapılmış kumaş

Şekil 3.14 Limonen kapsül içeren kumaşların yıkama dayanımı

Li M3 kodlu formülasyon uygulanmış kumaşın kuru ve yaş sürtme testleri sonrasındaki davranışını incelemek amacıyla SEM analizi uygulanmıştır (Şekil 3.15). Görüntüler incelendiğinde kapsüllerin kumaş yüzeyinden lif aralarına yerleştiği gözlenmiştir. Kumaş yüzeyindeki liflerin sürtme sonucunda eliptik şeklini kaybederek düzleştiği düşünülmektedir. Bu yüzeydeki kapsüllerin, lif aralarındakilere göre sürtmeden daha çok etkilendiğini göstermektedir. Mekanik hareketlerin kapsüllerin kırılmasına yol açtığı ve hızlı etken madde açığa çıkışına sebep olduğu kanısına varılmıştır.



Şekil 3.15 Limonen kapsül içeren kumaşların sürtme dayanımı

Limonen içeren kapsül uygulanmış, sırası ile 1 10 ve 20 yıkama yapılmış kumaşlara ait böcek kovuculuk etkinlik deneylerinin sonuçları verilmiştir (Tablo 3.6). Tabloda denemeye alınan canlı sayısı lx , baygın canlı sayısı KD , baygın canlı yüzdesi $\%KD$, ölen canlı sayısı dx ve ölüm oranı $\%dx$ ile belirtilmiştir. Kumaş ile temastan hemen sonra yapılan gözlemlerde kapsül içeren kumaşlar ile etkileşime girmiş canlılarda hareketsizlik gözlenmiştir. Kontrol kumaşında temastan hemen sonra ölüm gözlenmemiş, 24 saat sonrasında doğal nedenlerden kaynaklandığı düşünülen göz ardı edilebilir mortalite saptanmıştır. Limonen kapsül içeren kumaşlara maruz kalan canlılarda ilk temasta önemli bir mortalite gözlenmezken, 24 saat sonraki gözlemlerde 20 yıkama yapılmış kumaşlarda dahi ölüm görülmüştür.

Tablo 3.6 Limonen kapsül içeren kumaşların haşere kovuculuk deney sonuçları

SİVRİSİNEK (<i>Culex pipiens</i>)	lx	KD sayısı	% KD	%100 KD süresi (dk)	dx (24 saat)	%dx	%dx düzeltilmiş
Kontrol Kumaşı							
	20	-	-		1	05.00	
Yıkanmamış Kumaş							
1. Deneme	16	-	-	>15	5	31.25	27.63
2. Deneme	15	2	13.33	>15	7	46.66	43.85
3. Deneme	15	1	06.66	>15	8	53.33	50.87
1 Defa Yıkanmış Kumaş							
1. Deneme	18	1	05.55	>15	8	44.44	41.51
2. Deneme	16	-	-	>15	4	25.00	21.05
3. Deneme	15	-	-	>15	3	20.00	15.78
10 Defa Yıkanmış Kumaş							
1. Deneme	14	-	-	>15	4	28.57	24.81
2. Deneme	16	-	-	>15	4	25.00	21.05
3. Deneme	18	1	05.55	>15	7	38.88	35.66
20 Defa Yıkanmış Kumaş							
1. Deneme	15	-	-	>15	4	26.66	22.80
2. Deneme	15	-	-	>15	3	20.00	15.78
3. Deneme	17	-	-	>15	4	23.52	19.49

3.2.2 Permetrin Kapsül İçeren Tekstiller

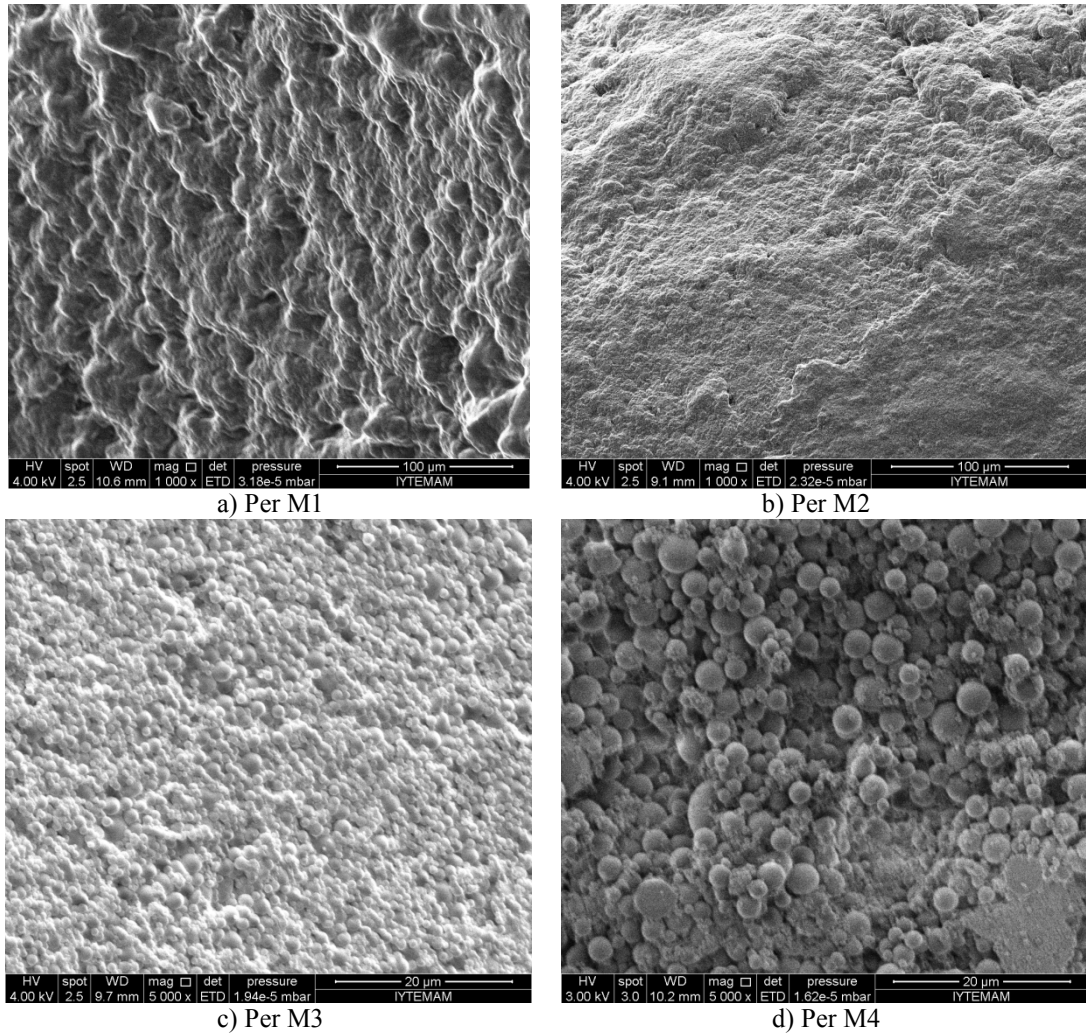
Permetrin ile böcek kovucu kapsül oluşturma çalışmaları 1:1, 2:1, 4:1 ve 10:1 EC:Permetrin (w/w) oranlarında gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.7). Per M1 ve Per M2 kodlu çalışmalar sırasında kapsül toplanabilmesi için uygun koşullar oluşmadığı için verim değerleri hesaplanamamıştır.

Tablo 3.7 Permetrin içeren böcek kovucu kapsül üretim çalışmaları

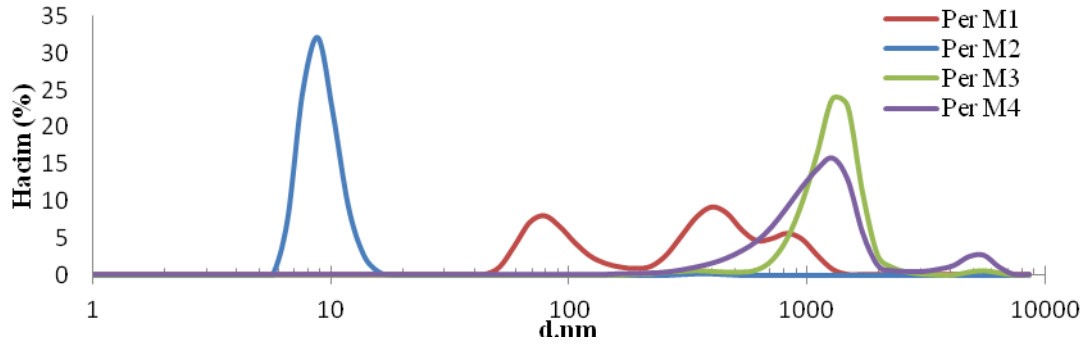
Kapsül	EC: Permetrin (w/w)	Verim (%)
Per M1	1:1	-
Per M2	2:1	-
Per M3	4:1	52
Per M4	10:1	85

Permetrin içeren kapsüllerin 5000 kere büyütülmüş SEM görüntüleri (Şekil 3.16) incelendiğinde, Per M1 kapsüllerinin küme halde bulunduğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde Per M2 denemesi ile elde edilen kapsüllerin birleşik yapıda olduğu gözlenmiştir. Kapsül oluşturma çalışmaları sırasında yapı jelleşmiş, oluşan kapsüller jel içerisine hapsolmuştur.

Per M3 formülasyonu ile üretilen kapsüllerin, Per M1 ve Per M2 kapsüllerinin aksine ayırık ve küresel yapıda olduğu tespit edilmiştir. Yapı içerisindeki kapsüllerin boyutsal tutarlılık gösterdiği ve nanometre boyutunda olduğu belirlenmiştir. Per M4 denemesi sonrasında oluşan kapsül yapısının Per M3 denemesine benzerlik gösterdiği, küresel formda oluşan kapsüllerin dağılımının kısmen homojen olduğu SEM görüntülerinden yararlanılarak tespit edilmiştir.

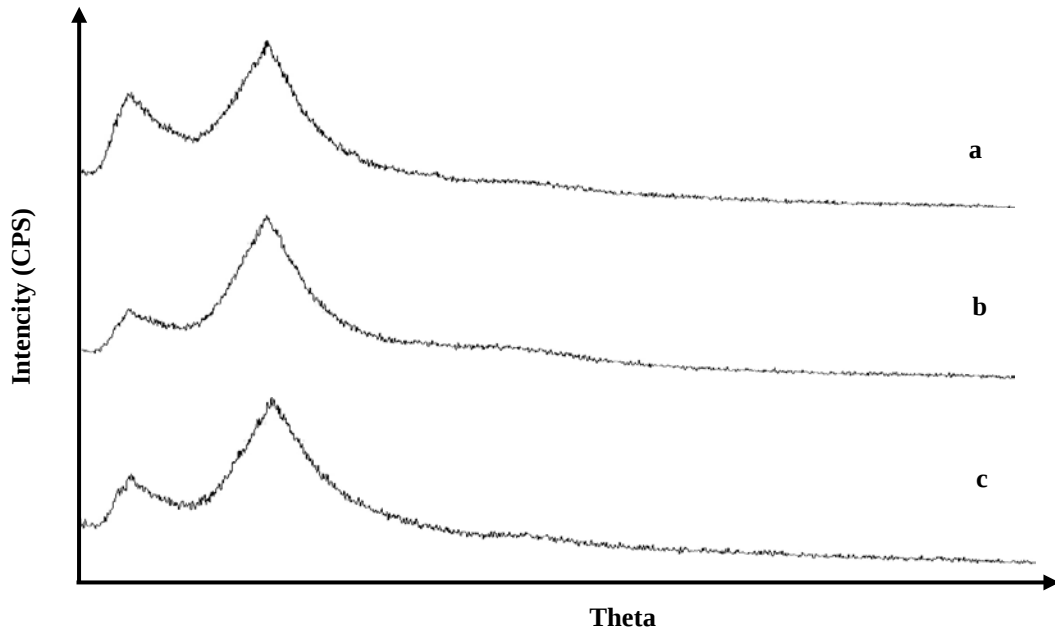


Şekil 3.16 Permetrin içeren kapsüllerin SEM görüntüleri



Şekil 3.18 Permetrin içeren kapsüllerin partikül boyut dağılımları

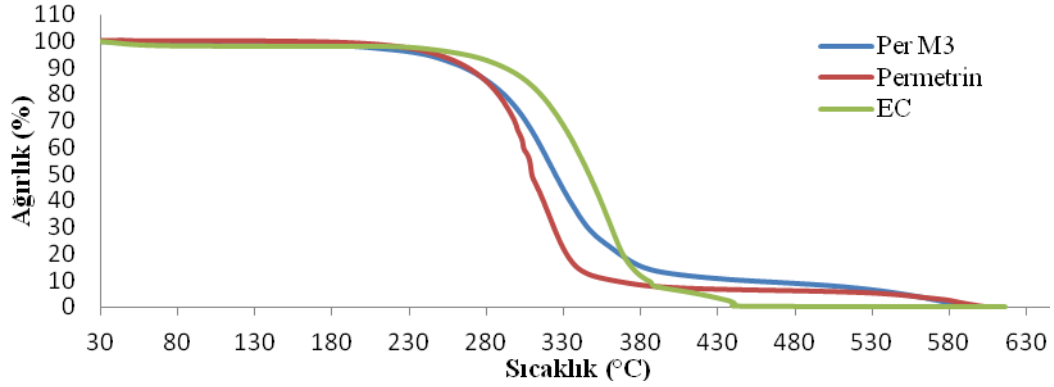
Permetrinin kristal yapısının incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen XRD analiz sonuçlarına Şekil 3.19'da yer verilmiştir. Difraktogramlar incelendiğinde, kristalin bölgede piklerin oluşmadığı, oluşturulan ürünlerin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Nano permetrinin kristal yapısı literatürle aynı doğrultudadır (Anjali, Sudheer, Sudheerkhan, Margulis-Goshen, Magdassi, Mukherjee ve Chandrasekaran 2010).



Şekil 3.19 XRD diyagramları a) Boş Kapsül b) Per M3 c) Per M4

EC, permetrin ve bu iki madde kullanılarak sentezlenen Per M3 isimli kapsülün TGA grafikleri Şekil 3.20'de verilmiştir. Permetrine ait TGA grafiği, bozulmanın 200°C sıcaklıkta başladığını pirolizin 250°C'nin üzerinde hızlandığını

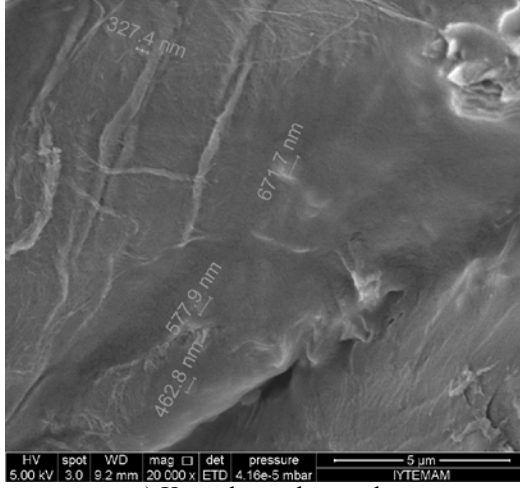
göstermektedir. Per M3 isimli üründe, etken maddenin aksine daha ılımlı bir TGA grafiği görülmektedir. 345°C’de etken madde kütlesinin %12’si kömürleşmezken, Per M3’ün kütlesinin %30’u bozunmadan kalmıştır.



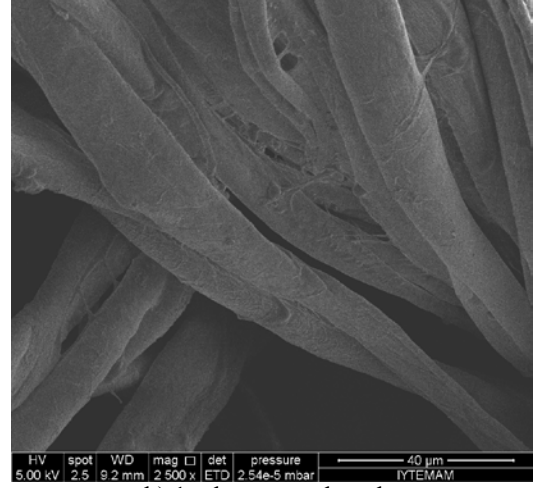
Şekil 3.20 Permetrin içeren kapsül ve hammaddelerinin TGA diyagramları

Gerçekleştirilen analizlere göre kapsül kalitesi en yüksek olan ürün Per M3 seçilmiştir. Kapsül akrilik bağlayıcı ile bölüm 2.4.2’de belirtilen şartlara uygun olarak deney kumaşına aktarılmıştır. Kumaşın yıkama öncesi ve 1, 10 ve 20 tekrarlı yıkamaları sonrası SEM görüntüleri çekilmiştir (Şekil 3.21). Tekrarlı yıkamaların kumaştaki kapsüller üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla SEM çıktıları gözden geçirildiğinde, kapsüllerin bağlayıcı ile örtüldüğü gözlenmiştir. Kumaşta bulunan kapsüllerin 20 yıkamaya dayandığı belirlenmiştir.

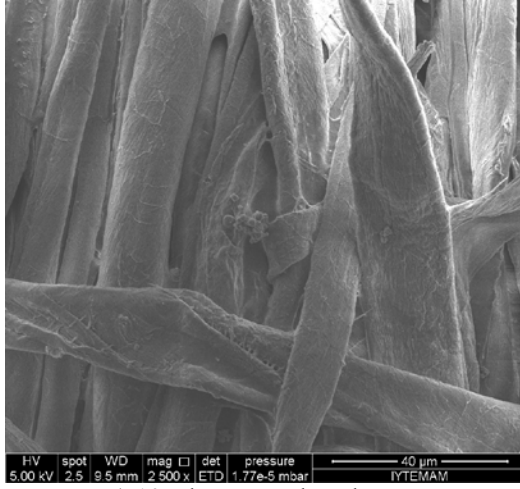
Permetrin içeren kapsül aktarılmış kumaşlar, kuru ve yaş sürtme testleri uygulanmıştır. Sürtme sonrası kumaş üzerindeki kapsül davranışı SEM görüntüleri ile değerlendirilmiştir (Şekil 3.22). Sürtme sonucunda kumaş yüzeyindeki kapsüllerin ezildiği ancak kumaştan uzaklaşmadığı gözlenmiştir.



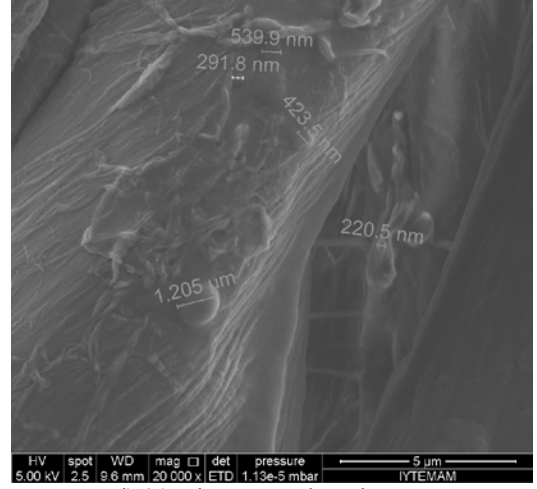
a) Kapsül uygulanmış kumaş



b) 1 yıkama yapılmış kumaş

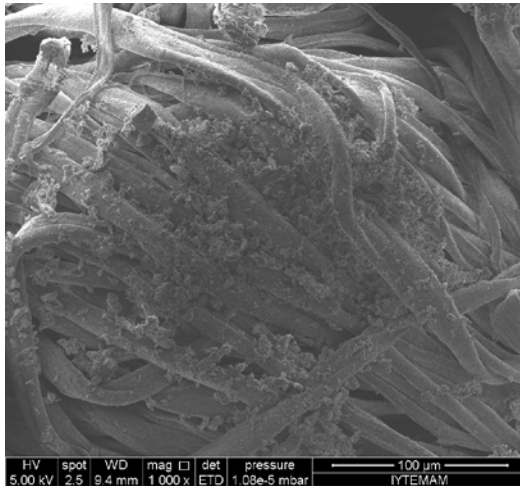


c) 10 yıkama yapılmış kumaş

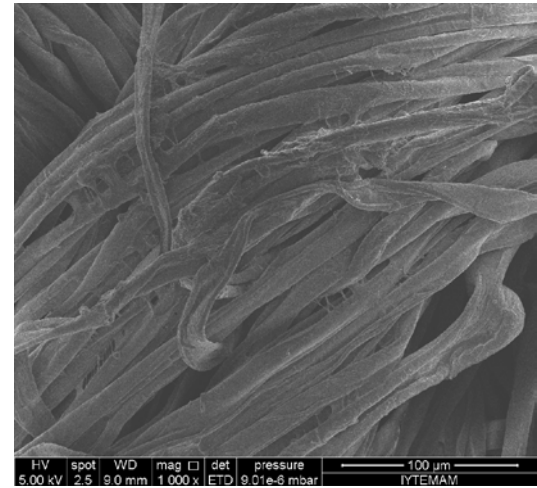


d) 20 yıkama yapılmış kumaş

Şekil 3.21 Permetrin kapsül içeren kumaşların yıkama dayanımı



a) Kuru sürtme yapılmış kumaş



b) Yaş sürtme yapılmış kumaş

Şekil 3.22 Permetrin kapsül içeren kumaşların sürtme dayanımı

Permetrin içeren kapsül uygulanmış, sırası ile 1 10 ve 20 yıkama yapılmış kumaşlara ait böcek kovuculuk etkinlik deneylerinin sonuçları Tablo 3.8’de verilmiştir. Tabloda denemeye alınan canlı sayısı *lx*, baygın canlı sayısı *KD*, baygın canlı yüzdesi *%KD*, ölen sanlı sayısı *dx* ve ölüm oranı *%dx* ile belirtilmiştir. Permetrin kapsül uygulanmış kumaşlar ile etkileşime girmiş canlılarda, kumaş ile temastan hemen sonra yapılan gözlemlerde hareketsizlik saptanmıştır. Kontrol kumaşında dikkat çeken bir ölüm oranı belirlenmemiştir. Permetrin kapsül içeren kumaşlara maruz kalan sineklerde ilk temas sonrasında kayda değer bir ölüm belirlenmemiştir. 24 saat sonra gerçekleştirilen gözlemlerde 20 yıkama yapılmış kumaşlarda dahi mortalite kaydedilmiştir.

Tablo 3.8 Permetrin kapsül içeren kumaşların haşere kovuculuk deney sonuçları

SİVRİSİNEK (<i>Culex pipiens</i>)	<i>lx</i>	<i>KD</i> sayısı	<i>%</i> <i>KD</i>	<i>%100 KD</i> süresi (dk)	<i>dx</i> (24 saat)	<i>%dx</i>	<i>%dx</i> düzeltilmiş
Kontrol Kumaşı							
	20	-	-		1	05.00	
Yıkanmamış Kumaş							
1. Deneme	19	-	-	>15	14	73.68	72.29
2. Deneme	15	-	-	>15	9	60.00	57.89
3. Deneme	20	-	-	>15	7	35.00	31.57
1 Defa Yıkanmış Kumaş							
1. Deneme	18	-	-	>15	5	27.77	23.96
2. Deneme	16	1	06.25	>15	10	62.50	60.52
3. Deneme	18	1	05.50	>15	4	22.22	18.12
10 Defa Yıkanmış Kumaş							
1. Deneme	15	-	-	>15	4	26.66	22.80
2. Deneme	17	-	-	>15	7	41.17	38.07
3. Deneme	16	-	-	>15	5	31.25	27.63
20 Defa Yıkanmış Kumaş							
1. Deneme	17	-	-	>15	4	23.52	19.49
2. Deneme	18	-	-	>15	3	16.66	12.27
3. Deneme	18	-	-	>15	5	27.77	23.96

3.3 Antibakteriyal Kapsül İçeren Tekstiller

Antimikrobiyal özellik taşıyan karvakrol ve timol ile kapsül oluşturma çalışmalarında örme ile moleküler kapsülasyon yöntemi seçilmiştir. Bu yöntem ile yapılacak çalışmalarda hem verimin yüksek olması, hem de üretimin nispeten daha az zaman alması bu yöntemi seçmenin ana sebebidir. Piyasada bulunan kapsüller ile fiyatların rekabet edilebilir olması amacıyla verimi daha yüksek bir yöntem ile çalışılması düşünülmüştür. Seçilen her bir etken madde ile 1:1, 2:3 ve 1:2 β -CD:Etken Madde (M/M) oranlarında kapsüller oluşturulmuştur (Tablo 3.9).

Tablo 3.9 Antibakteriyal özellikteki kapsüllerin üretim çalışmaları

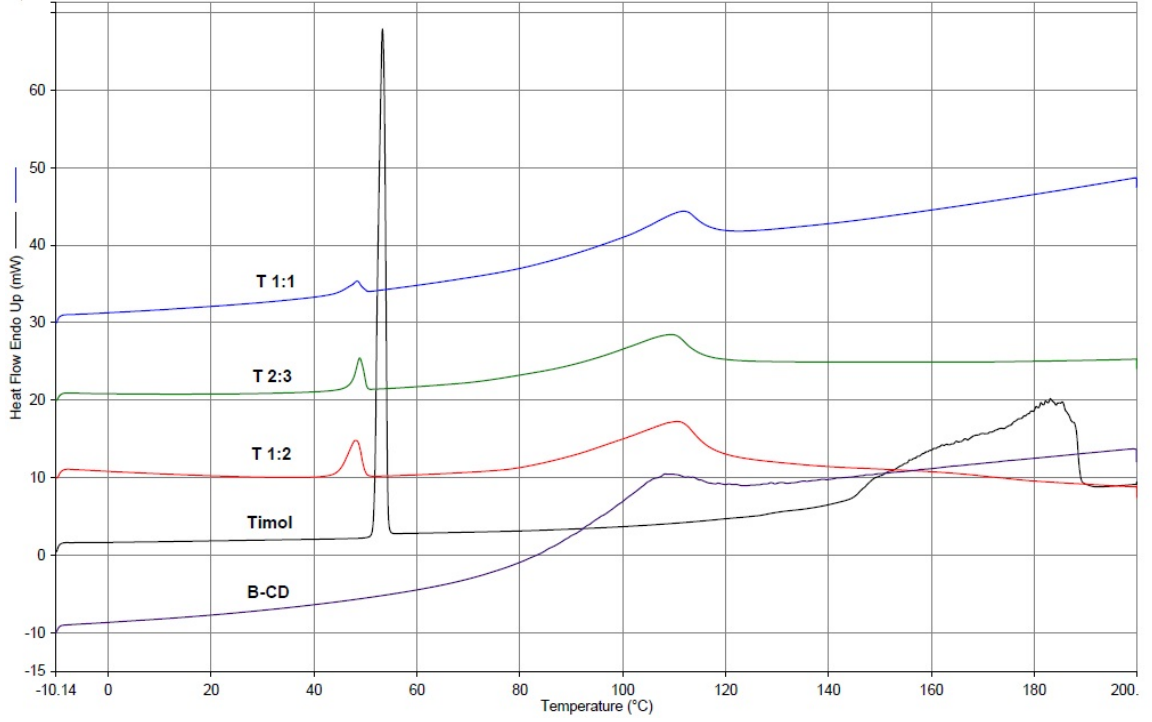
Kapsül	Etken Madde	β -CD: Misafir Molekül (M/M)
Ti CD 1	Timol	1:1
Ti CD 2	Timol	2:3
Ti CD 3	Timol	1:2
Kar CD 1	Karvakrol	1:1
Kar CD 2	Karvakrol	2:3
Kar CD 3	Karvakrol	1:2

3.2.1 Timol Kapsül İçeren Tekstiller

Timol etken maddesi, β -CD ve β -CD ile farklı oranlarda oluşturulan ürünlerin DSC diyagramları Şekil 3.23’de görülmektedir. B-CD ait termogram incelendiğinde 100°C üzerinde başlayan ve 150°C’nin üzerinde hızlanan bir endotermik pik görülmektedir. Bunun muhtemel bir su buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Cevallos, 2010). Timol bileşiğine ait termogramda yaklaşık 48-51°C aralığında bulunan ve timolün erime noktasına denk gelen endotermik bir pik görülmektedir. Bu ham maddelerden elde edilen preparatların grafikleri incelendiğinde etken maddenin erime noktasına karşılık gelen ılımlı pikler görülmektedir. Bu küçük piklerin enkapsüle olmayan etken madde kaynaklı olduğu kanısına varılmıştır. DSC Faz değişim entalpisi bölüm 2.4.3.1’de verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır (Tablo 3.10).

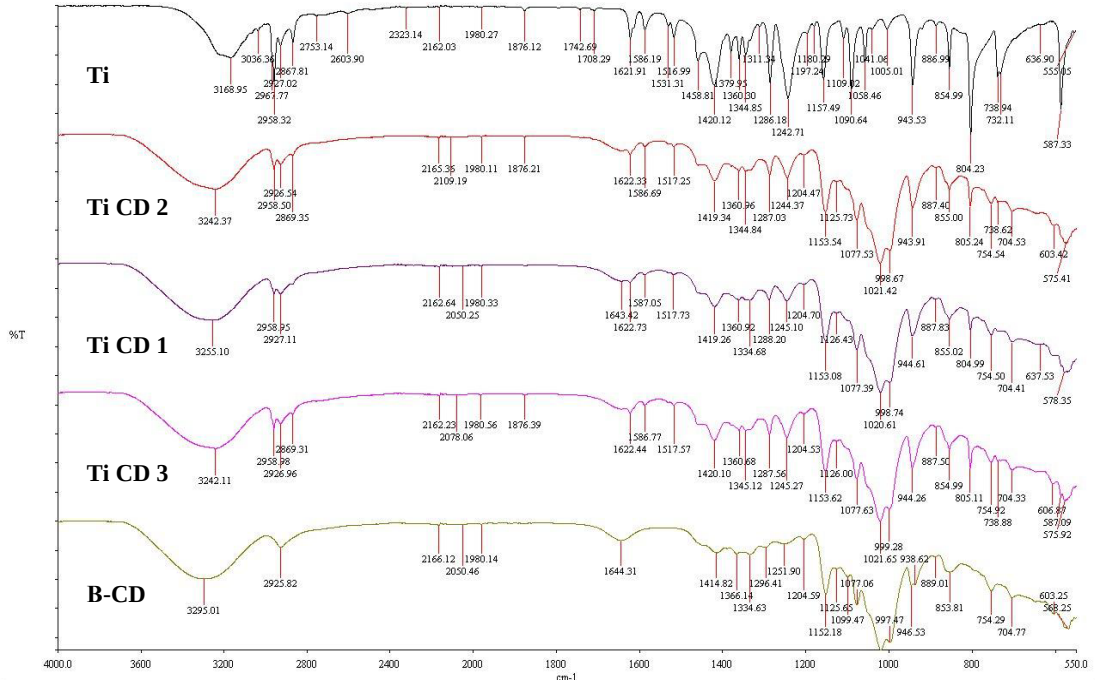
Tablo 3.10 Timol içeren örneklerin kompleksleşme miktarları

Kapsül	c %	ΔH_i J/g	ΔH_0 J/g	Kompleksleşme %
Ti CD 1	11,69	7,59	129,02	50
Ti CD 2	16,57	13,03	129,02	39
Ti CD 3	20,93	20,07	129,02	26



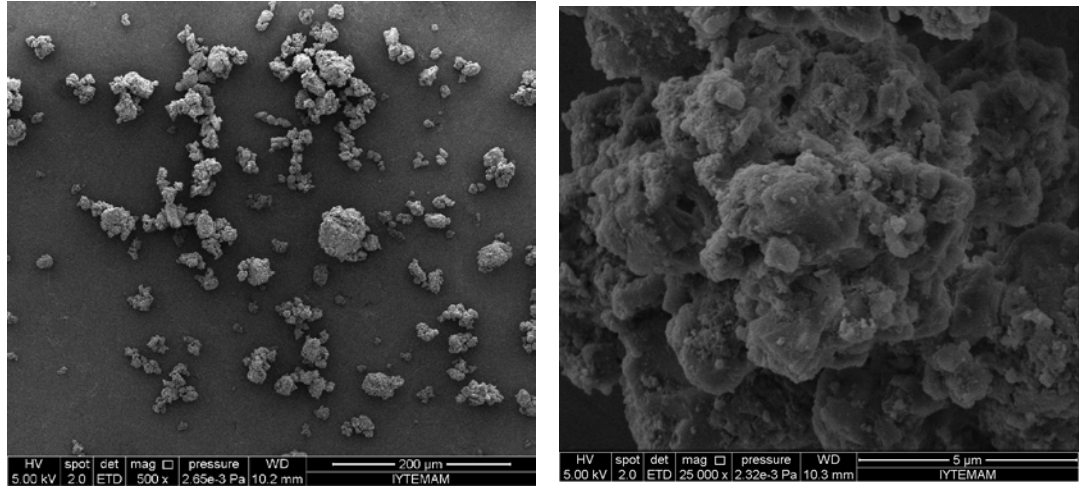
Şekil 3.23 Timol içeren örneklerin DSC diyagramları

Şekil 3.24’de timol (Ti) etken maddesi içeren Ti CD 1, Ti CD 2, Ti CD 3 isimli preparatların ve onları oluşturan ham maddelerinin FT-IR spektrumları görülmektedir. 3200-3600 cm^{-1} aralığında gözlenen geniş pik O–H germe titreşiminden, 2800-3000 cm^{-1} aralığındaki pik –CH ve –CH₂ gruplarının titreşiminden kaynaklanmaktadır. Timol etken maddesine ait 3168 ve 3036 cm^{-1} ’de bulunan pik, oluşturulan preparatların IR spektrumlarında görülmemektedir. Karbonil gruplara ait bantlar incelendiğinde oluşturulan üründe bant kaymalarına rastlanmıştır. Bunun ev sahibi molekül boşluğunda bulunan hidroksil gruplar ve timole ait karbonil gruplar arasında hidrojen bağı oluşması sonucunda kompleks bileşiği meydana gelmesinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür.



Şekil 3.24 Timol içeren kapsüllerin FT-IR Spektrumları

Timol içeren Ti CD 1 isimli moleküler kapsülün elektron mikroskobu altında 500 ve 25000 kat büyütülmüş görüntüleri Şekil 3.25’de verilmiştir. Kapsüller incelendiğinde düzensiz şekildeki kristalin yapılar tespit edilmiştir.



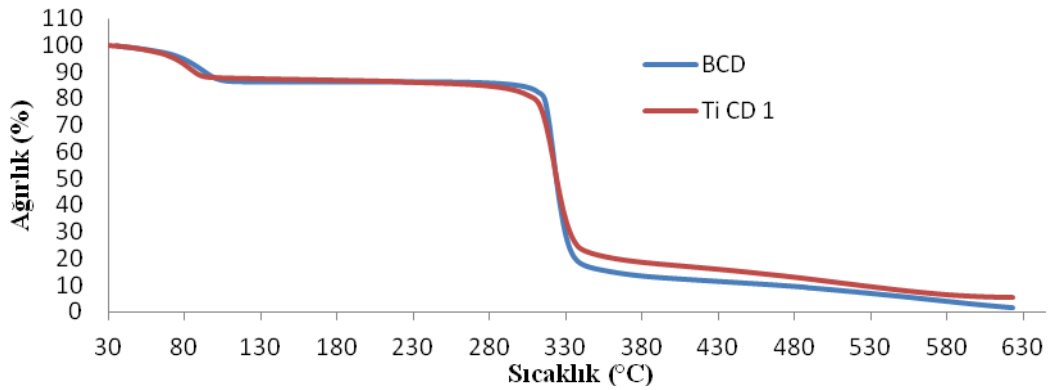
Ti CD 1 (500x)

Ti CD 1 (2500x)

Şekil 3.25 Timol içeren kapsüllerin SEM görüntüleri

B-CD ve timol içeren Ti CD 1 isimli kompleks bileşiğin TGA grafikleri Şekil 3.26’da verilmiştir. Etken madde olarak kullanılan timolün erime noktası 48-51°C, kaynama noktası ise 232°C’dir. Bu sıcaklıktan sonra madde bozunmaya başlamakta

ve 600°C’de tamamen kömürleşmektedir (Shanmugapriya, Palanichamy, Arabindo ve Murugesan, 2004). TGA grafikleri incelendiğinde timol içeren kompleks β -CD bileşiğine benzer bir bozulma davranışı gösterdiği görülmektedir. 310°C üzerinde pirolizin hızlanmaya başlamıştır. B-CD, 340°C’de kütlelerinin %82’sini kaybederken, kompleks bileşikte bu değer %77’dir. Kütle kaybı 630°C’ye kadar yavaş bir şekilde sürmektedir.



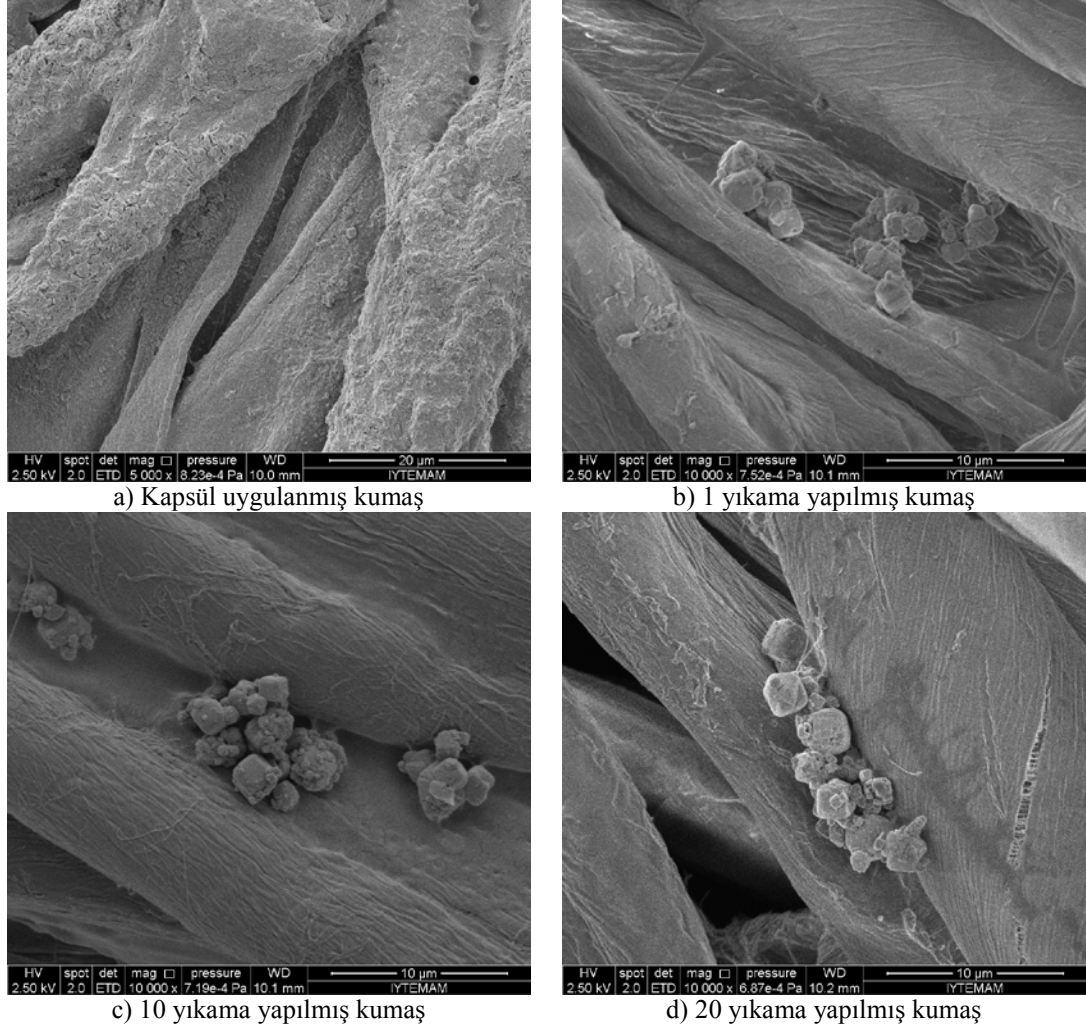
Şekil 3.26 Timol içeren kapsüllerin TGA diyagramları

Gerçekleştirilen analizlere göre kompleksleşme yüzdesi en yüksek ürün olan 1:1 β :CD:Ti (M/M) oranlarındaki Ti CD 1 kumaşa uygulanmak üzere seçilmiştir. Moleküler kapsüller bölüm 2.4.2.1’de belirtilen şartlara uygun olarak akrilik bağlayıcı ile pamuklu kumaşa uygulanmıştır.

Kumaşların yıkama öncesi ve 1, 10 ve 20 tekrarlı yıkamaları sonrası SEM görüntüleri çekilmiştir. Şekil 3.27’de verilen görüntülerde timol kapsüller akrilik bağlayıcı kullanılarak kumaşa aktarılmıştır. Şekil 3.27.a’da moleküler kapsül uygulanmış kumaşın 5000 kat büyütülmüş genel görüntüsü bulunmaktadır. Lif yüzeylerinin kristalize durumdaki siklodekstrin ürünleri ile örtüldüğü görülmüştür. Kumaşın yıkama sonrasında çekilmiş 10000 kat büyütülmüş görüntüleri incelendiğinde 20 yıkama sonrasında inklüzyon bileşiklerinin lif aralarında varlığını koruduğu belirlenmiştir.

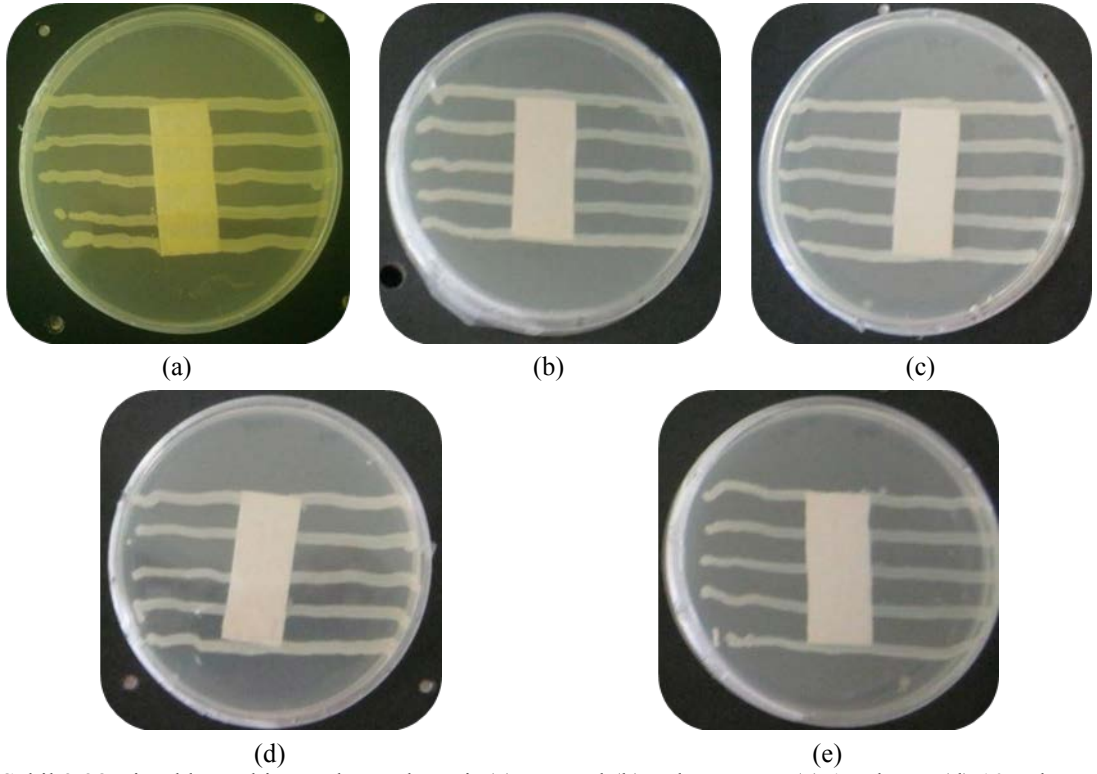
Timol moleküler kapsülleri içeren kumaşların antibakteriyal etkinlik testleri AATCC 147’e göre yapılmıştır. Kumaşlar yıkama öncesi ve yıkama sonrasında gram

negatif ve gram pozitif olmak üzere iki farklı bakteriye maruz bırakılmıştır. Seçilen gram negatif ve gram pozitif bakteri türü standarda uygun olarak sırasıyla *Klebsiella pneumoniae* ve *Staphylococcus aureus* tipi bakterilerdir.

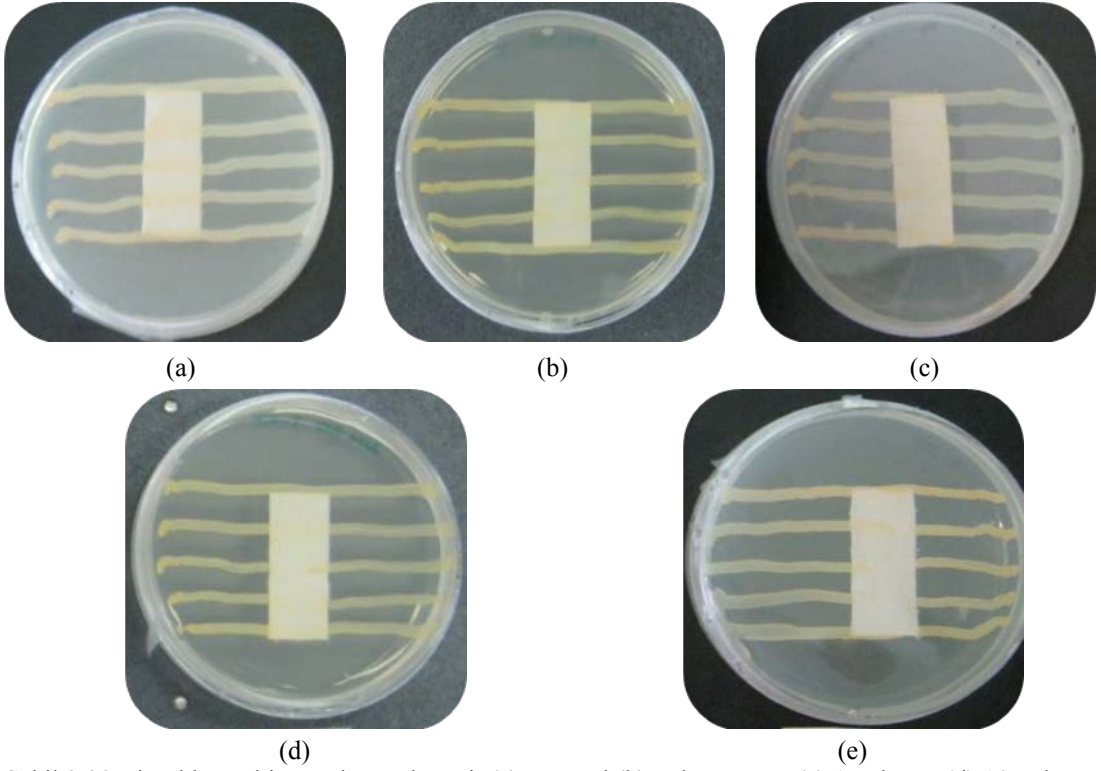


Şekil 3.27 Timol kapsül içeren kumaşların yıkama dayanımı

Bakteriler çizgi ekim ile besi yerine ekildikten sonra kontrol kumaşı ve antibakteriyal etki beklenen kumaşlar yerleştirilmiştir. 24 saat sonra gerçekleştirilen gözlemlerde kumaş üzerindeki bakteriyel gelişim izlenmiştir. Antibakteriyal analiz sonrasında kontrol kumaşı ve yıkanmamış örnekler karşılaştırıldığında timol kapsül uygulanmış tüm örneklerde hem gram negatif hem de gram pozitif bakteriler için antibakteriyal etkinlik tespit edilmiştir. Yıkama yapılmamış kumaşlar üzerinde temas bölgesinin oluştuğu görülmektedir.



Şekil 3.28 Timol kapsül içeren kumaşlara ait (a) Kontrol (b) Yıkılmamış (c) 1 Yıkama (d) 10 Yıkama (e) 20 Yıkama sonucunda elde edilen gram-negatif bakterilere karşı antibakteriyal test sonuçları

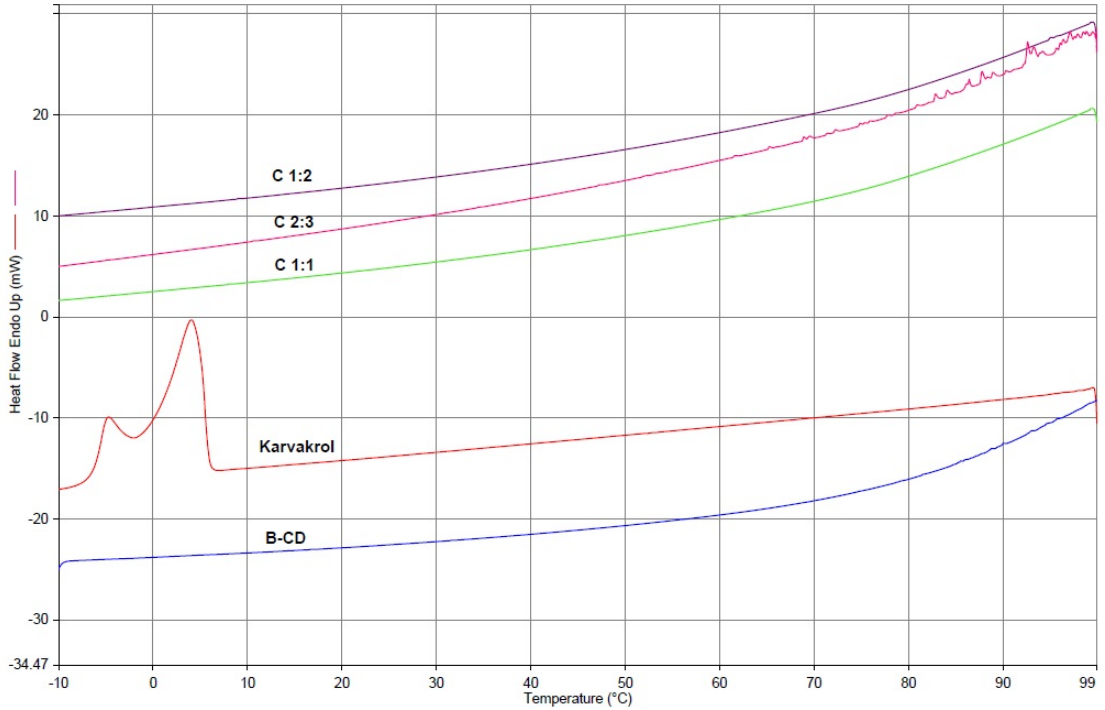


Şekil 3.29 Timol kapsül içeren kumaşlara ait (a) Kontrol (b) Yıkılmamış (c) 1 Yıkama (d) 10 Yıkama (e) 20 Yıkama sonucunda elde edilen gram-pozitif bakterilere karşı antibakteriyal test sonuçları

Timol moleküler kapsülleri içeren kumaşların gram negatif bakterilere karşı (Şekil 3.28) ve gram pozitif bakterilere karşı (Şekil 3.29) antibakteriyal test sonuçları verilmiştir. 20 yıkama yapılmış kumaşların gram negatif bakterilere karşı etkinliğinin devam ettiği, gram pozitif bakterilere karşı etkinliğin yıkama ile azaldığı görülmektedir.

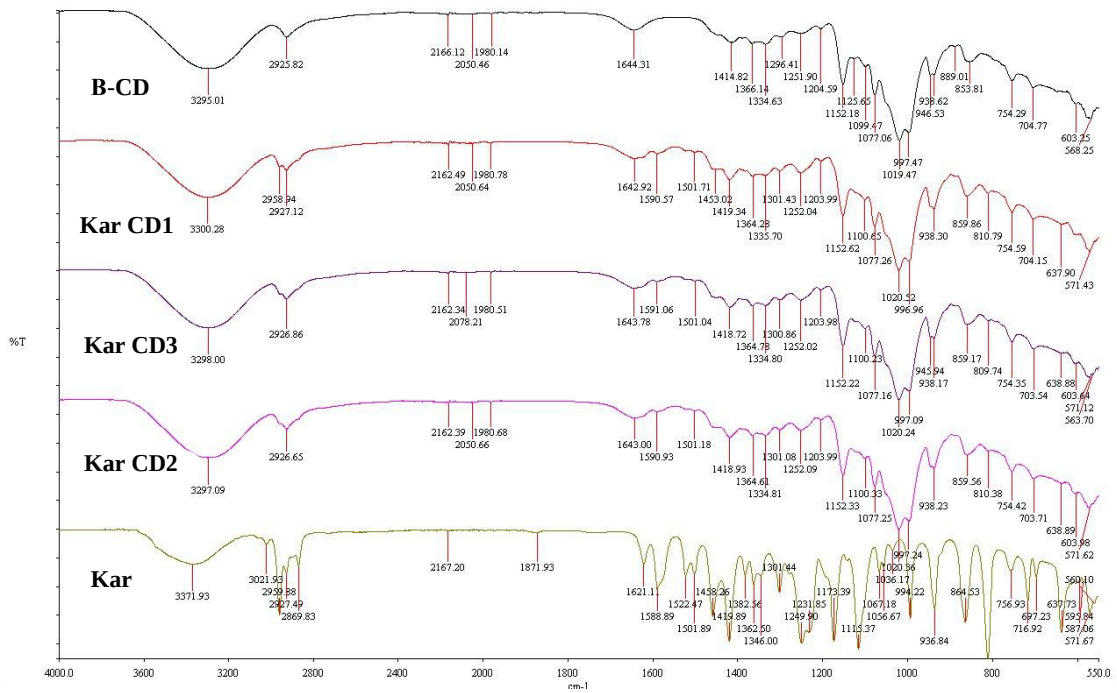
3.2.2 Karvakrol Kapsül İçeren Tekstiller

Karvakrol, β -CD ve β -CD ile farklı oranlarda oluşturulan preparatların DSC termogramları Şekil 3.30’da verilmiştir. Etken madde karvakrole ait termogram incelendiğinde -10 ila 10°C arasında geniş bir endotermik pik görülmektedir. Bu pikin karvakrolün erime noktasına yakın oluşmasından dolayı hal değişimi sonucu belirdiği düşünülmektedir. Ev sahibi ve misafir moleküllerin birleşiminden elde edilen örneklerin termogramları analiz edilmiş, önemli bir ısı değişimi ve buna bağlı bir pik gözlenmemiştir. Preparatların endotermik piklerindeki bu kaybın kapsülasyon sonrasında ev sahibi molekülün boşluğu dışarısında etken maddenin kalmadığına ve kompleksleşmenin tamamen gerçekleştiği sonucuna varmamıza neden olmuştur.



Şekil 3.30 Karvakrol içeren örneklerin DSC diyagramları

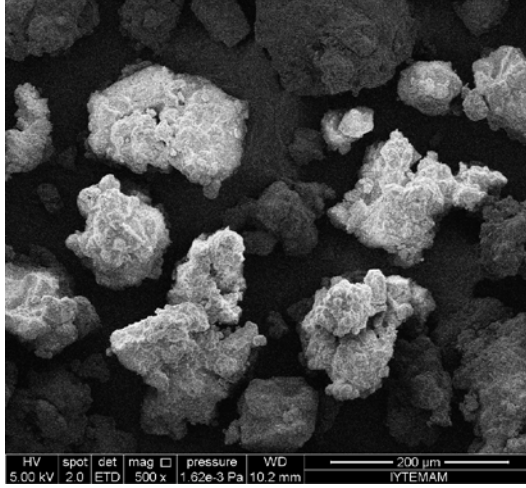
Karvakrol (Kar) kullanılarak oluşturulan Kar CD 1, Kar CD 2, Kar CD 3 ürünlerine ait FT-IR grafikleri Şekil 3.31’de verilmiştir. IR bantları incelendiğinde 3021, 2959 ve 2869 cm^{-1} ’de bulunan piklerin ev sahibi-misafir etkileşimi sonucu oluşan ürünlerin bandında gözlenmediği görülmekte, karvakrole ait karbonil bantlarda hafif kaymalar seçilmektedir. Bu kaymaların, hidroksil gruplar ile karbonil gruplar arasında oluşabilecek olası bir hidrojen bağı nedeniyle ortaya çıktığı düşünülmekte ve etken maddenin β -CD boşluğu içerisine gömüldüğü kanısına varılmıştır.



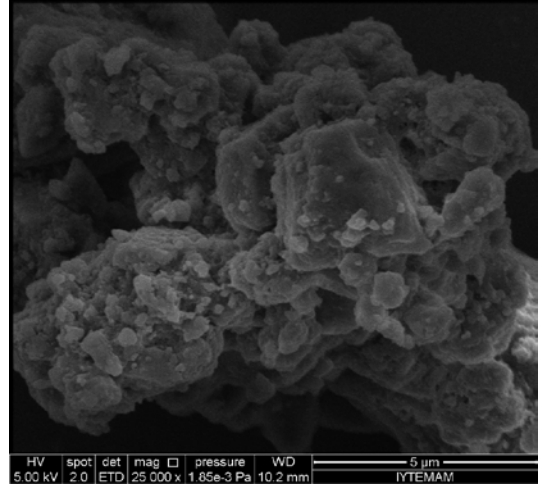
Şekil 3.31 Karvakrol içeren kapsüllerin FT-IR Spektrumları

Kar CD 3 isimli moleküler kapsülün elektron mikroskobu altında 500 ve 25000 kat büyütülmüş görüntüleri Şekil 3.32’de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde morfolojik olarak düzensiz kristalin yapılar tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen analizlere göre karvakrol içeren tüm moleküler kapsüllerin tamamıyla kompleksleştiği düşünüldüğünden, en yüksek etken madde oranına sahip olan 1:2 β :CD:Kar (M/M) oranlarındaki Kar CD 3 kumaşa uygulanmak üzere seçilmiştir. Moleküler kapsüller bölüm 2.4.2.1’de belirtilen şartlara uygun olarak akrilik bağlayıcı ile pamuklu deney kumaşına uygulanmıştır.

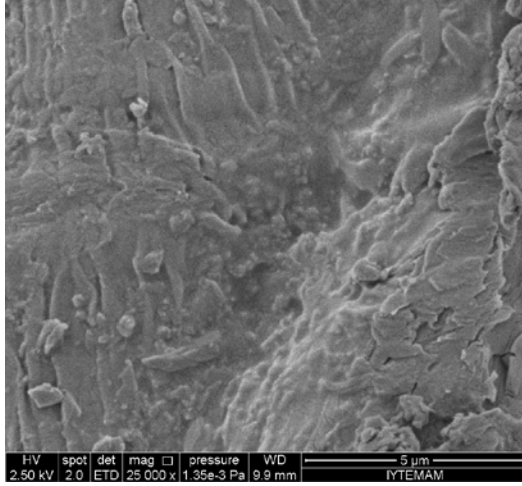


Kar CD 3 (500x)

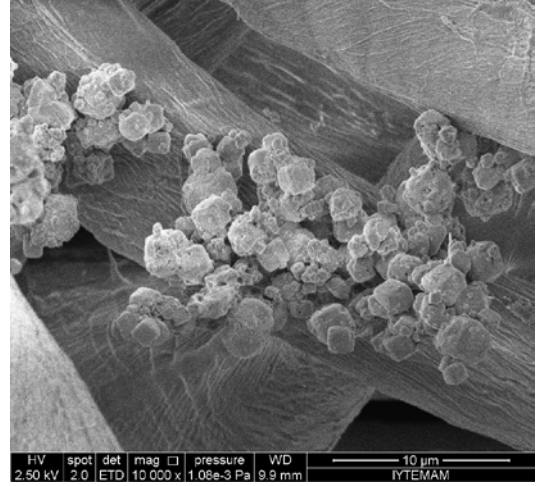


Kar CD 3 (2500x)

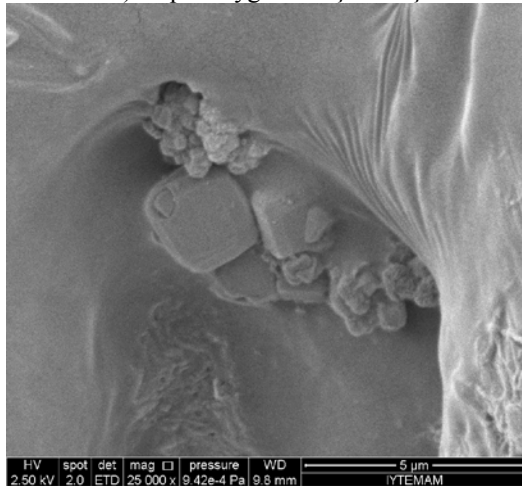
Şekil 3.32 Karvakrol içeren kapsüllerin SEM görüntüleri



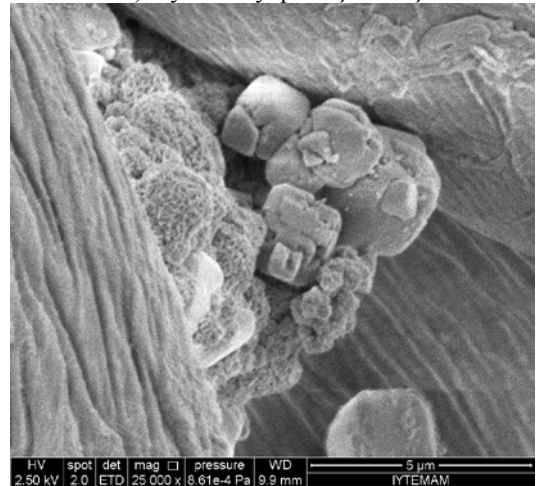
a) Kapsül uygulanmış kumaş



b) 1 yıkama yapılmış kumaş

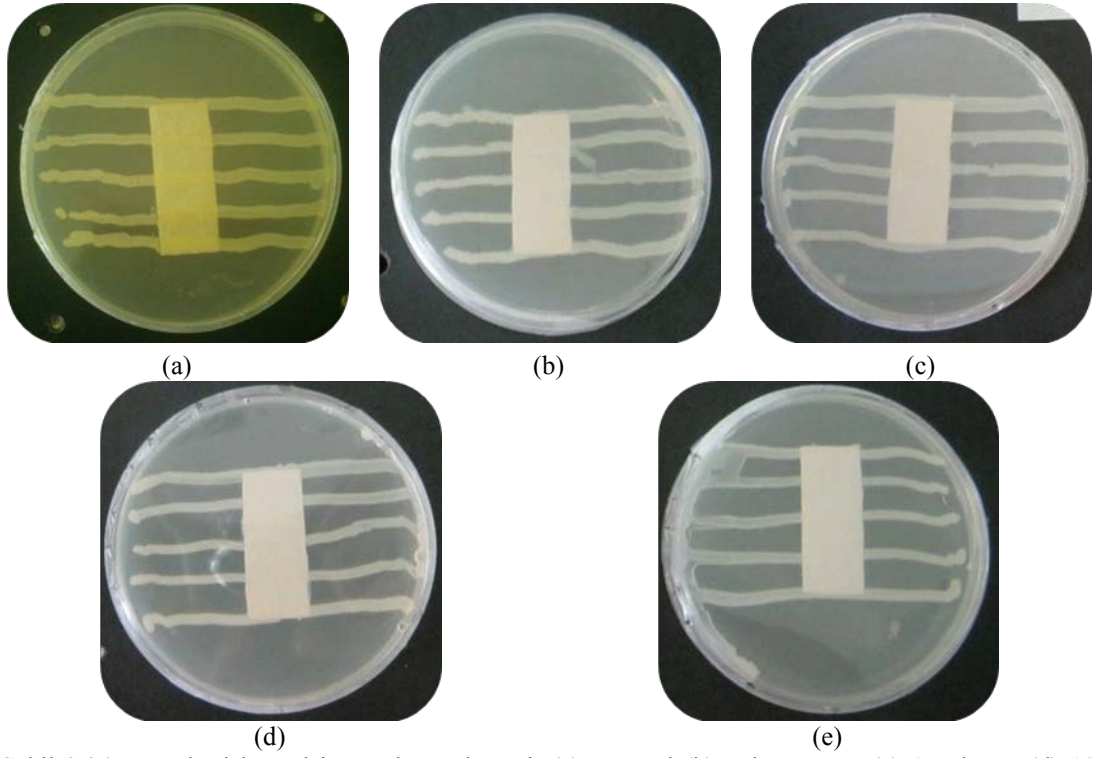


c) 10 yıkama yapılmış kumaş

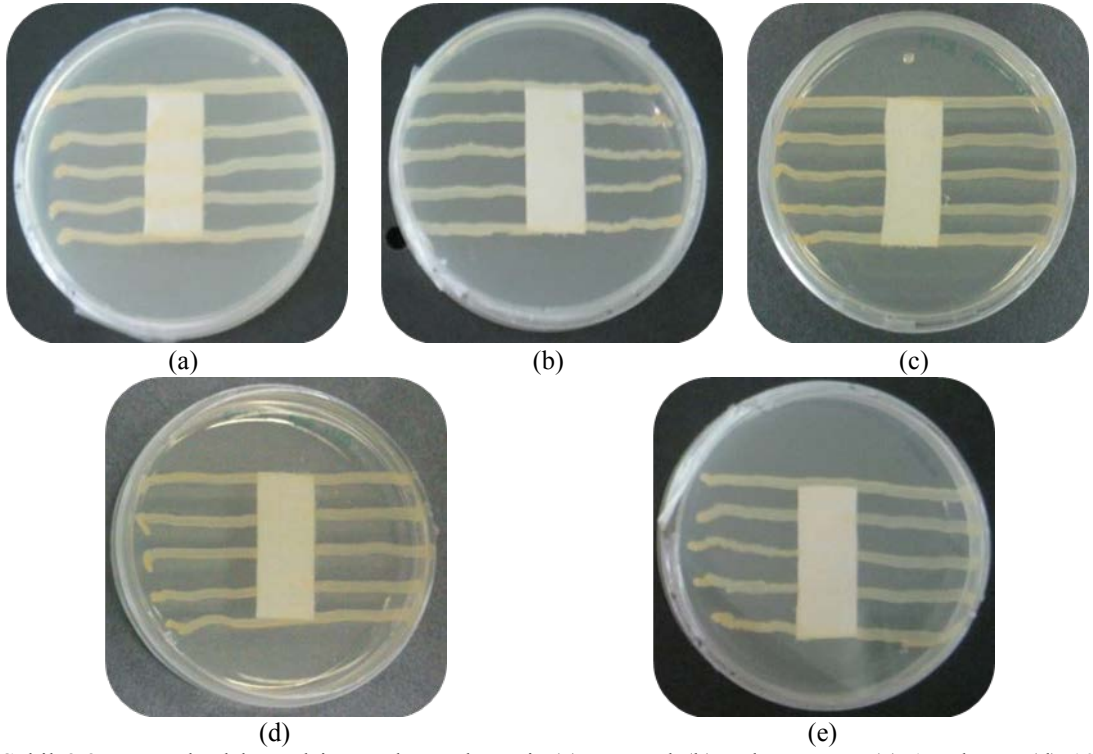


d) 20 yıkama yapılmış kumaş

Şekil 3.33 Karvakrol kapsül içeren kumaşların yıkama dayanımı



Şekil 3.34 Karvakrol kapsül içeren kumaşlara ait (a) Kontrol (b) Yıkanmamış (c) 1 Yıkama (d) 10 Yıkama (e) 20 Yıkama sonucunda elde edilen gram-negatif bakterilere karşı antibakteriyal test sonuçları



Şekil 3.35 Karvakrol kapsül içeren kumaşlara ait (a) Kontrol (b) Yıkanmamış (c) 1 Yıkama (d) 10 Yıkama (e) 20 Yıkama sonucunda elde edilen gram-pozitif bakterilere karşı antibakteriyal test sonuçları

Kumaşların yıkama öncesi ve 1, 10 ve 20 tekrarlı yıkamaları sonrası SEM görüntüleri çekilmiştir. Şekil 3.33’de verilen görüntüler analiz edildiğinde, 20 yıkama sonrasında karvakrol kapsüllerin lif aralarında varlığını koruduğu belirlenmiştir.

Karvakrol moleküler kapsülleri içeren ve akrilik bağlayıcı ile bağlanmış kumaşların gram negatif bakterilere karşı (Şekil 3.34) ve gram pozitif bakterilere karşı (Şekil 3.35) antibakteriyal test sonuçları verilmiştir. Gram negatif bakterilerle yapılan test sonucunda kumaş üzerinde temas zonu 20 yıkama sonrasında da gözlenmektedir. Gram pozitif bakteriler ile yapılan denemelerde yıkama yapılmamış, 1 ve 10 yıkama yapılmış kumaşlarda temas zonu görülmektedir. 20 yıkamadan sonra temas bölgesi kaybolmaya başlamıştır.

3.4 Güç Tutuşur Kapsül İçeren Tekstiller

Güç tutuşur özelliğe sahip DAHP ile kitosan duvarlı kapsül oluşturma çalışmalarında püskürterek kurutma yöntemi seçilmiştir. Güç tutuşur etken madde ile çeşitli Kitosan:DAHP (w/w) oranlarında kapsüller oluşturulmuştur (Tablo 3.11).

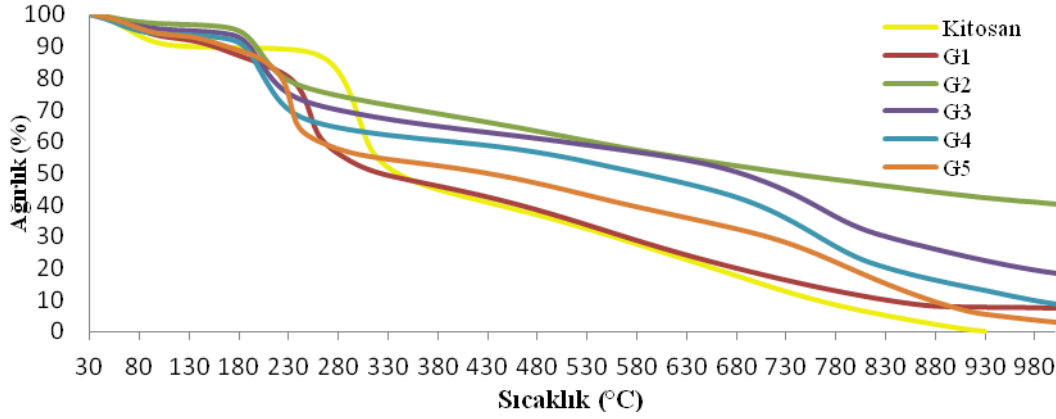
Tablo 3.11 Güç tutuşur özellikteki kapsüllerin üretim çalışmaları

Kapsül	Kitosan:DAHP (w/w)
G1	16:1
G2	1:3
G3	1:2
G4	1:1
G5	2:1

DAHP kullanılarak elde edilen kitosan kabuklu güç tutuşurluk ürünlerinin ve kitosanın TGA grafikleri Şekil 3.36’da verilmiştir. Kitosanın TGA grafiği incelendiğinde, 100°C’deki ağırlık kaybından yaklaşık %9 civarında nem ihtiva ettiği anlaşılmaktadır. Piroliz 255°C sıcaklık değeri civarında başlamakta, yaklaşık 285°C’de hızı artmaktadır. Dekompozisyon 915°C’de sonlanmaktadır.

Kitosanın DAHP ile birleşiminden elde edilen ürünler incelendiğinde, ürünlerdeki güç tutuşur etken madde oranının artmasıyla, aynı sıcaklık değerinde bozunan kütle

miktarının azaldığı kaydedilmiştir. Elde edilen tüm ürünlerin piroliz olayının, kitosandan farklı bir şekilde 930°C'nin üzerinde sürdüğü görülmektedir. 1:3 Kitosan:DAHP (w/w) oranındaki G2 isimli güç tutuşur ürünün 1000°C'de kütlesinin yaklaşık yarısını koruduğu gözlenmiştir.

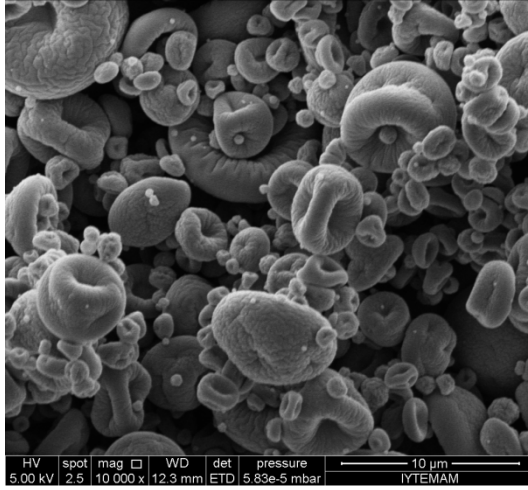


Şekil 3.36 DAHP içeren kapsüllerin TGA diyagramları

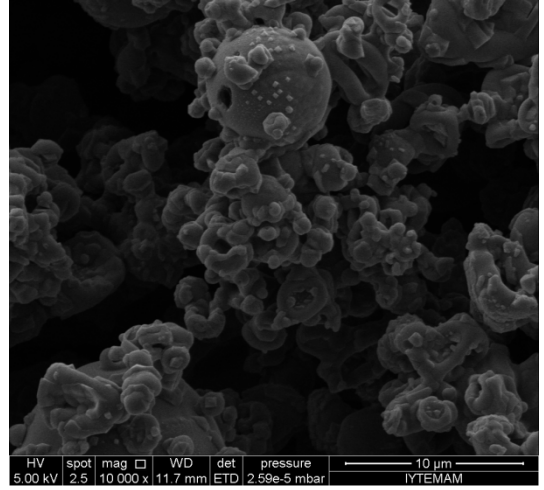
Şekil 3.37'de güç tutuşur özellikteki bu ürünlerin 10000 kat büyütülmüş SEM görüntülerine yer verilmiştir. G1, G5 ve G4 kapsüllerin görüntüleri incelendiğinde, morfolojik olarak küresel olmadıkları gözükmemektedir. Kabuk maddesinin merkez kısmı içeri göçmüş ve yassı bir hal almıştır. Bunun sebebinin püskürterek kurutma işlemi sırasında kitosan polimerlerinin düşük oranda etken madde ile işlem görmesi ve etken madde ve kabuk madde çözeltisinin sıcak hava odasına girdiğinde ani çözgen uzaklaşmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür (Thies, 1996).

Daha yüksek oranda etken madde ile işleme giren G3 ve G2 ürünlerinde yassı şeklin kısmen kaybolduğu görülmüştür. Küme halinde bulunan ürünlerde kısmi küre yapılar gözlenmiştir.

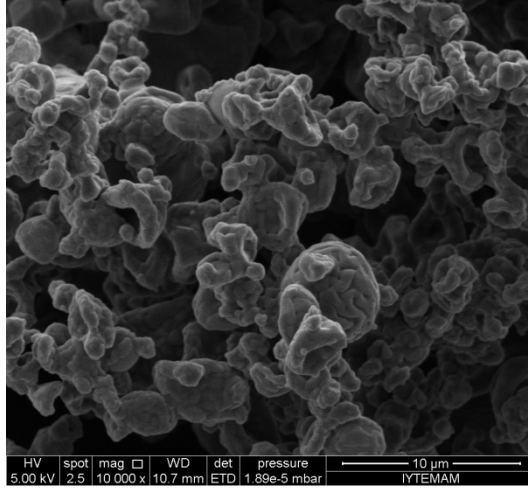
DAHP içeren partiküllerin boyut dağılımı sonuçları Şekil 3.38'de görülmektedir. G1 isimli partiküllerin %98'inin 0,2 µm ortalama partikül büyüklüğüne sahip olduğu görülmektedir. G2 ürünün hacmen %72'si 0,1 µm, %28'i 0,3 µm; G3'ün hacmen %54'ü 0,3 µm, %46'sı 5.2 µm ortalama partikül boyutundadır. G4 kapsüllerinin %94'ünün ortalama partikül büyüklüğü 0,3 µm'dir. G5 partiküllerinin %85'i 5.1 µm civarında dağılım göstermektedir.



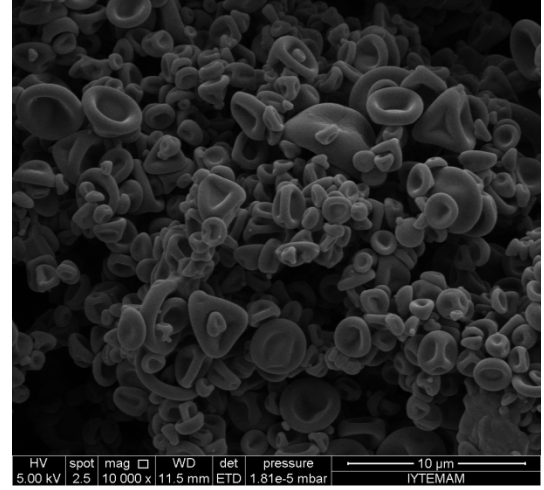
a) G1



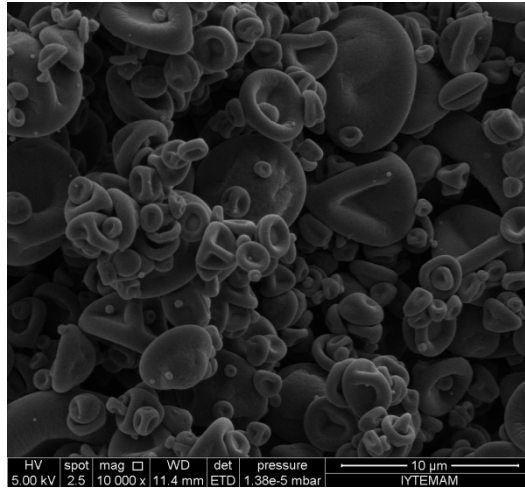
b) G2



c) G3

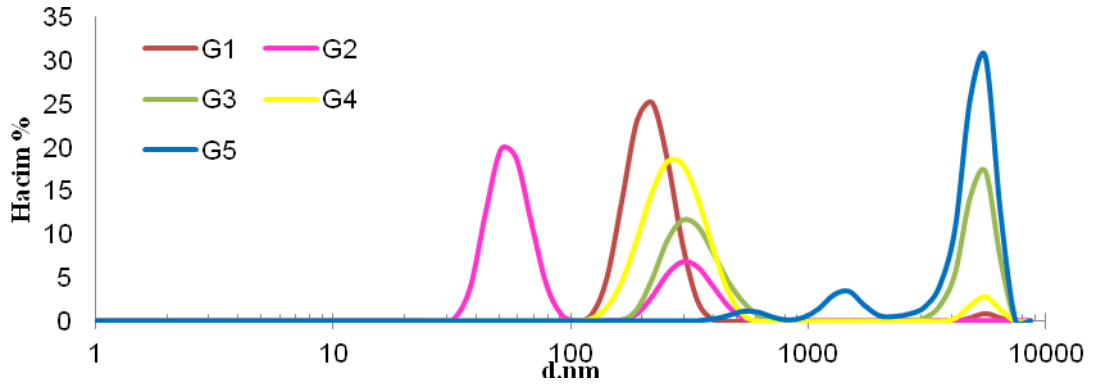


d) G4



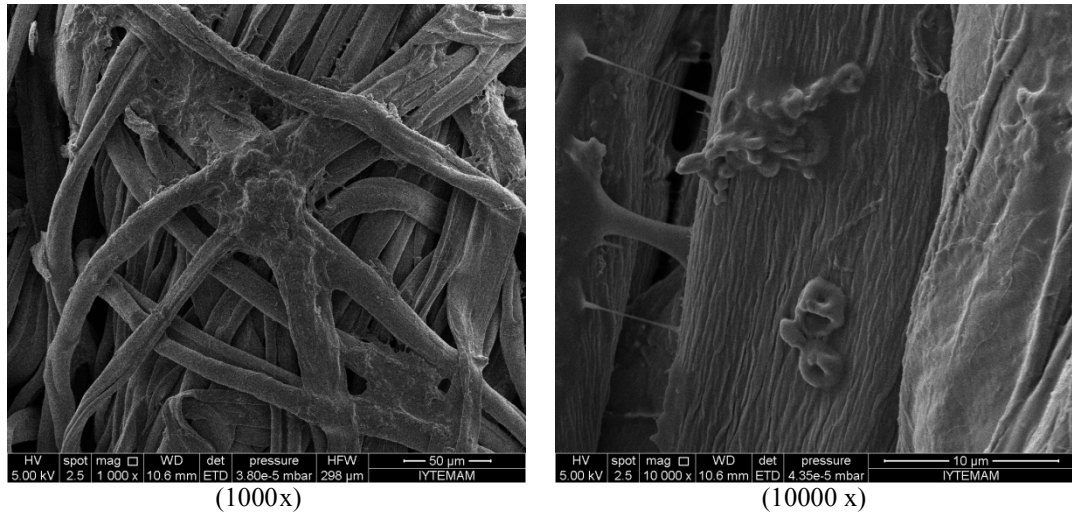
e) G5

Şekil 3.37 DAHP içeren kapsüllerin SEM görüntüleri



Şekil 3.38 DAHP içeren kapsüllerin partikül boyut dağılımları

Gerçekleştirilen analizlere göre en yüksek güç tutuşurluk karakterine sahip ürünün G2 olduğu belirlenmiştir. Seçilen kapsül 2.4.2.1’de belirtilen şartlarda, akrilik esaslı bir bağlayıcı ile deney kumaşına aktarılmıştır. Kumaş üzerindeki kapsül görüntüsü 1000 kat ve 10000 kat büyütülmüş görüntülerde Şekil 3.39’da verilmiştir.



Şekil 3.39 Güç tutuşur kapsül içeren kumaşların SEM görüntüleri

Güç tutuşur kapsül uygulanmış kumaşların yıkama öncesi ve sonrası LOI sonuçlarına Tablo 3.12’de yer verilmiştir. Kapsül içeren kumaşın yanması için gereken asgari oksijen miktarı kontrol kumaşına göre yüksekken, yıkama ile bu değerin azaldığı gözlenmiştir. İşlem görmüş kumaşların yanma davranışları, pamuklu kumaşa benzerdir. Kumaş tutuştuktan sonra için için yanmaktadır. Ancak işlem görmemiş kumaş yanarken gri kül kalıntıları bırakırken, işlem görmüş kumaşlar bütünlüğünü korumakta, kalıntı bırakmadan yanmaktadır.

Tablo 3.12 Güç tutuşur kapsül içeren kumaşların LOI değerleri

Kumaş	DAHP İçeren Kapsül ile İşlem Gören Kumaş LOI Değeri	DAHP ile İşlem Gören Kumaş LOI Değeri
İşlem Görmemiş Kumaş	18,4	18,4
İşlem Görmüş Kumaş	22,2	26,3
1 Yıkama	19,2	18,4
5 Yıkama	19,2	18,4

Tekstil materyallerinin tutuşturma alevine gösterdiği tepkinin ölçülmesi amacıyla gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 3.13’de verilmiştir. Kapsül içeren kumaş alev tutulduğu noktanın üst kısmının yandığı, yanma sonrası kumaşın bütünlüğünü koruduğu, kontrol kumaşının tamamının yanarak kül olduğu Şekil 3.40’da görülmektedir.

Tablo 3.13 Güç tutuşur kapsül içeren kumaşın alev sıçrama analiz sonuçları

Gözlemler	Güç Tutuşur Kapsül İçeren kumaş	İşlem Görmemiş Kumaş
Herhangi bir alevlenmenin üst kenara veya deney numunesinin düşey kenarlarından herhangi birine ulaşip ulaşmadığı	Evet	Evet
Alev sonrası zaman (sn)	48	27
Kalıntı oluşumu	Yok	Gri kül
Delik oluşumu	Yok	Kumaş bütünlüğü bozuldu



a) İşlem Görmüş Kumaş



b) İşlem Görmemiş Kumaş

Şekil 3.40 Güç tutuşur kapsül içeren kumaşın alev sıçrama analiz sonrası görüntüsü

BÖLÜM DÖRT

SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında antioksidan madde olarak α -TP, böcek kovucu madde olarak limonen ve permetrin, antibakteriyal madde olarak timol ve karvakrol, güç tutuşurluk maddesi olarak DAHP seçilmiştir.

E-vitaminli kapsül içeren antioksidan tekstil ürünü geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalarda koaservasyon yöntemi ile etil selüloz kabuğa sırasıyla 1:2, 1:4 1:10 EC: α -TP (w/w) oranlarındaki A-TP M1, A-TP M2, A-TP M3 adlı kapsüller başarıyla oluşturulmuştur. Elde edilen kapsüllerin SEM, FT-IR, TGA partikül boyut dağılımı, basit verim ve etken madde tayini analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlere göre en iyi sonuç 1:10 EC: α -TP (w/w) oranındaki A-TP M3'e aittir. SEM görüntülerine göre elde edilen kapsüllerin homojen yapıda, küçük ve düzgün yüzeyli olduğu ortaya konmuştur. Partikül boyut analizleri bunu destekler niteliktedir. Uygulanan TGA analizi sonucunda oluşturulan kapsülün yanma davranışının kapsül duvar maddesi olan etil selüloza benzer olduğu görülmüştür.

A-TP M3 isimli kapsül %100 pamuklu kumaşa aktarılmış ve yıkama işlemi uygulanmıştır. Kapsüllerin ortalama 280 nm gibi oldukça küçük partikül büyüklüğüne sahip olması sayesinde lif aralarına kolayca girebildiği, yapılan tekrarlı yıkamalar sonucunda kapsüllerin kumaştan uzaklaştığı ancak kapsüllerin önemli bir miktarının 20 yıkama sonrasında kumaş üzerinde kaldığı tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen kuru ve yaş sürtme deneylerinin kumaş yüzeyindeki kapsülleri etkilediği, lif aralarındaki kapsüllerin yapısını koruduğu gözlenmiştir.

Kumaşların sıralı yıkamalar sonrasında etken madde verimliliği ve antioksidan özelliklerinin belirlenebilmesi için yürütülen çalışmalarda α -TP'nin 20 yıkama sonrasında kumaş içerisinde kaldığı ve antioksidan etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir.

Böcek kovucu özellikte bir tekstil ürünü geliştirmek üzere yürütülen çalışmalarda seçilen limonen ve permetrin maddeleriyle 1:1, 1:2, 1:4 ve 1:10 EC:Etken Madde (w/w) oranlarında kapsül üretim denemeleri yapılmıştır. Denemeler koaservasyon yöntemine göre gerçekleştirilmiş olup, kapsül kabuğu olarak etil selüloz kullanılmıştır. Başarı ile oluşturulan bu kapsüllere sırası ile Li M1, Li M2, Li M3 ve Li M4; Per M1, Per M2, Per M3 ve Per M4 isimleri verilmiştir.

Kapsüllerin yüzey morfolojisini değerlendirmek, kapsül oluşum ve dağılımı ile ilgili bilgi edinebilmek için SEM görüntüleri incelenmiş, bu sonuçlar doğrultusunda Li M3 ve Per M3 isimli kapsüllerinin kendi türleri içerisindeki diğer kapsüllere oranla yüzeylerinin daha düzgün ve yapı olarak benzer oldukları görülmüştür. Partikül boyut dağılım analizi sonucu, söz konusu kapsüllerin diğer kapsül denemelerine göre daha kararlı bir dağılım gösterdiği ortaya konmuştur. Li M3 ve Per M3 kapsüllerine ait TGA analizi incelendiğinde oluşturulan kapsülün etken maddeyi alıkoyduğu düşünülmüştür.

Analiz sonuçlarından derlenen verilere göre seçilen Li M3 ve Per M3 kapsülleri %100 pamuklu deney kumaşına uygulanmıştır. Kumaşlar 1, 10 ve 20 defa yıkandıktan sonra, kuru ve sürtme analizleri uygulanmıştır. Gerçekleştirilen yıkama ve sürtme sonrasında kumaş üzerinde kapsüllerin korunduğu SEM görüntüleri yardımıyla ortaya konmuştur. Kumaşların böcek kovucu özelliğinin belirlenebilmesi amacıyla gerçekleştirilen böcek kovuculuk denemeleri, kumaşların böcekleri olumsuz yönde etkilediğini, 20 yıkama sonrasında dahi etkinliğini koruduğunu göstermiştir.

Antibakteriyal özellikte bir tekstil ürünü geliştirmek üzere yürütülen çalışmalarda seçilen timol ve karvakrol bileşikleri ile 1:1, 2:3 ve 1:2 β -CD:Etken Madde (M/M) oranlarında inklüzyon kompleksi üretim denemeleri yapılmıştır. Bu moleküler kapsül çalışmalarına sırası ile Ti CD 1, Ti CD 2 ve Ti CD 3; Kar CD 1, Kar CD 2 ve Kar CD 3 isimleri verilmiştir.

Elde edilen ev sahibi-misafir etkileşimlerinin yüzey morfolojisini incelemek adına SEM görüntüleri değerlendirilmiş, bu ürünlerin şekil itibarıyla düzensiz yapıda olduğu gözlenmiştir. Gerçekleştirilen FT-IR analizlerinin değerlendirilmesi sonucunda kompleks bileşiklerin olduğu düşünülmüştür.

DSC analizi sonucu elde edilen veriler, kompleks oluşum oranı en yüksek olan timol ile oluşturulan preparatın Ti CD 1 isimli örnek olduğunu göstermektedir. Karvakrol ile yapılan moleküler kapsül oluşum çalışmalarında gerçekleştirilen DSC analiz verileri kompleks bileşiğin tüm örneklerde tamamıyla oluştuğuna işaret etmektedir. Bu nedenle kumaşa uygulama amacıyla en yüksek etken madde miktarına sahip Kar CD 3 ve en yüksek kompleksleşme oranına sahip Ti CD 1 örnekleri seçilmiştir.

Seçilen kapsüllerden Kar CD 3 ve Ti CD 1 deney kumaşına akrilik bağlayıcı yardımıyla bağlanmıştır. Kumaşlar 1, 10 ve 20 sıralı yıkama işleminden geçirilmiş, bu kumaşların taramalı elektron mikroskobu altında görüntüleri alınmıştır. Görüntüler incelendiğinde tüm denemelerde kapsüllerin kumaş yüzeyine tutunduğu ve 20 yıkama sonrasında varlıklarını sürdürdüğü görülmektedir.

Ayrıca gerçekleştirilen etkinlik deneyleri sonucunda uygulama yapılmış tüm kumaşlar hem gram-pozitif hem de gram-negatif bakterilere karşı temas bölgelerinde antibakteriyel etkinlik göstermiştir. Kumaşların gram-negatif bakterilere karşı antibakteriyel etkinliğinin gram-pozitif bakterilere oranla daha yüksek olduğu görülmüştür. Aynı koşullarda uygulanan bileşiklerden Kar CD 3 isimli kapsülün yıkamaya karşı antibakteriyel dayanıklılığın Ti CD 1 kapsüllerine göre daha yüksek olduğu, Kar CD 3 ile yapılan çalışmalarda 20 yıkama sonrasında etkinliğin devam ettiği görülmektedir.

Güç tutuşur özellikte bir tekstil ürünü geliştirmek üzere gerçekleştirilen denemelerde 16:1, 1:3, 1:2, 1:1 ve 2:1 Kitosan:DAHP (w/w) oranlarında kapsül üretim denemeleri yapılmıştır. Püskürterek kurutma yöntemine göre oluşturulan kitosan kapsüllere sırasıyla G1, G2, G3, G4 ve G5 isimleri verilmiştir. SEM ile

incelenen kapsüllerin küme halde bulundukları ve genelinin şeklinin yassı olduğu belirlenmiştir. TGA analizi, G2 kapsülünün diğer kapsül denemelerine göre sıcaklık artışına daha dayanıklı olduğunu göstermiştir. G2 kapsülü %100 pamuklu kumaşa aktarılmış ve kumaşların etkinlik analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonrasında kumaşın yanma davranışının olumlu yönde değiştiği, yanma için kontrol kumaşına göre daha yüksek oksijen miktarına ihtiyaç duyduğu belirlenmiştir. Yıkama ile LOI değerlerinde düşüş gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- AATCC Test Method 147, (1998). Antibacterial Activity Assesment of Textile Materials: Parallel Streak Method.
- Abdel-Mohdy, F. A., Fouda, M. M. G., Rehan, M. F. ve Aly, A. S. (2008). Repellency of controlled-release treated cotton fabrics based on cypermethrin and prallethrin. *Carbohydrate Polymers*, 73 (1), 92-97.
- Achwal, W. B. (2003). Textiles with cosmetics substances. *Colourage, March*, 41-42.
- 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.
- Anjali, C. H., Sudheer Khan, S., Margulis-Goshen, K., Magdassi, S., Mukherjee, A. ve Chandrasekaran, N. (2010). Formulation of water-dispersible nanopermethrin for larvicidal applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73, 1932–1936.
- Arana-Sanchez, A., Estarron-Espinosa, M., Obledo-Vazquez, E. N., Padilla-Camberos, E., Silva-Vazquez, R. ve Lugo-Cervantes, E. (2010). Antimicrobial and antioxidant activities of Mexican oregano essential oils (*Lippia graveolens* H. B. K.) with different composition when microencapsulated in β -cyclodextrin. *Letters in Applied Microbiology*, 50, 585–590.
- Asma Ş. (2011). *Aromaterapide kullanılacak bir havlu tasarımı*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.

- Ayesha Farhana, S., Shantakumar, S. M. ve Narasu, L. (2009). Sustained release of diltiazem hydrochloride from chitosan microcapsules. *Current Drug Delivery*, 6 (3), 238-48.
- Badulescu, R., Vivod, V., Jausovec, D. ve Voncina, B. (2008). Grafting of ethylcellulose microcapsules onto cotton fibers. *Carbohydrate Polymers*, 71, 85–91.
- Balalaie, S., Bararjanian, M., Sheikh-Ahmadi, M., Hekmat, S. ve Salehi, P. (2007). Diammonium hydrogen phosphate: an efficient and versatile catalyst for the onepot synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyran derivatives in aqueous media. *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*, 37, 1097–1108.
- Bethanis, K., Tzamalís, P., Tsorteki, F., Kokkinou, A., Christoforides, E. ve Mentzafos, D. (2012). Structural study of the inclusion compounds of thymol, carvacrol and eugenol in β -cyclodextrin by X-ray crystallography. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, DOI:10.1007/s10847-012-0230-9.
- Buczylko, K., Chwala, C., Niekraszewicz, A., Ciechanska, D. ve Wagner, A. (2008). Evaluation of the effect of anti-mite fabric on the well-being of patients with a mite allergy. *Fibres&Textiles in Eastern Europe*, 16- 4 (69), 121-125.
- Cevallos, P. A. P., Buera, M. P. ve Elizalde, B. E. (2010). Encapsulation of cinnamon and thyme essential oils components (cinnamaldehyde and thymol) in β -cyclodextrin: Effect of interactions with water on complex stability. *Journal of Food Engineering*, 99, 70–75.
- Cheng, S. Y., Yuen, C. W. M., Kan, C. W. ve Cheuk, K. K. L. (2008). Development of cosmetic textiles using microencapsulation technology. *Research Journal of Textile and Apparel*, 12 (4), 41-51.

- Cheng, S. Y., Yuen, C. W. M., Kan, C. W., Cheuk, K. K. L ve Tang, J. C. O. (2010). Systematic characterization of cosmetic textiles. *Textile Research Journal*, 80 (6), 524-536.
- Chih-Pong, C. ve Dobashi, T. (2003). Preparation of alginate complex capsules containing eucalyptus essential oil and its controlled release. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 32, 257-262.
- Çimen, E. (2007). *Mikrokapsülleme yöntemiyle dokuma kumaşlara yeni özellikler katma olanakları*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Demirel, M., Pamuk, V. ve Dilsiz, N. (2010). Investigation of flame retardancy and physical–mechanical properties of zinc borate/boric acid polyester composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 2550–2555.
- Dodziuk, H. (Ed.). (2006) *Cyclodextrins and their complexes*. 6 Şubat 2013, <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527608982>.
- Douhal, A. (Ed.). (2006). *Cyclodextrin materials photochemistry, Photophysics and Photobiology*, 12 Ocak 2013, <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444527806>.
- Erkan, G. (2008). *Bazı antifungal ajanların mikrokapsülasyonu ve tekstil materyallerine aplikasyonu*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İzmir.
- Errifai, I., Jama, C., Delobel, R., De Jaeger, R. ve Mazzah, A. (2008). Elaboration and grafting of cold plasma organo-phosphorus copolymers on polyamide 6: new approach to flame retardancy. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 486, 316–324.

- Fan, M., Hu, Q. ve Shen, K., (2009). Preparation and structure of chitosan soluble in wide pH range. *Carbohydrate Polymers*, 78, 66–71.
- Fernandes, L. P., Turatti, I. C. C., Lopes, N. P., Ferreira, J. C., Candido, R. C. ve Oliveira W. P. (2008). Volatile retention and antifungal properties of spray-dried microparticles of *Lippia sidoides* essential oil. *Drying Technology*, 26, 1534–1542.
- Ghosh, S. K. (2006). Functional coatings and microencapsulation: a general perspective. *Functional coatings by polymer microencapsulation* içinde (1-28) Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Giraud, S., Bourbigot, S., Rochery, M., Vroman I., Tighzert L., Delobel R. ve diğer. (2005). Flame retarded polyurea with microencapsulated ammonium phosphate for textile coating. *Polymer Degradation and Stability*, 88, 106-113.
- 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., Bak, 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*, 16, (68), 102-107.
- Gouveia, I. C. (2010). Synthesis and characterization of a microsphere-based coating for textiles with potential as an in situ bioactive delivery system. *Polymers for Advanced. Technology*, 23 (3), 350–356.
- Gürsoy, A.Z., (Ed.). (2002). *Kontrollü salım sistemleri 1*. İstanbul: Kontrollü Salım Sistemleri Derneği Yayınları.

He, P., Davis, S. S. ve Illum, L. (1999). Chitosan microspheres prepared by spray drying. *International Journal of Pharmaceutics*, 187, 53-65.

Hebeish, A., Fouda, M. G., Hamdy, I. A., El-Sawy, S. M. ve Abdel-Mohdy, F. A. (2008). Preparation of durable insect repellent cotton fabric: Limonene as insecticide. *Carbohydrate Polymers*, 74 (2), 268-273.

Hirech, K., Payan, S., Carnelle, G., Brujes, L. ve Legrand, J. (2003). Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerisation. *Powder Technology*, 130, 324–330.

Holme, I. (2003). Versatile technology comes of age. *International Dyer*, August, 9-13.

İnceboz, T., Erkan, G., Öztürk, G. C., Sarıışık, A. M., Balcı, S., Üner, S. ve Üner, A. (2011). Tick repellent cotton fabrics via molecular encapsulation of DEET and eucalyptol, *ICONTEX2011*, International Congress of Innovative Textiles, Proceedings Oral Presentations, 484-492.

Joshi, M., Wazed Ali, S. ve Purwar, R. (2009). Ecofriendly antimicrobial finishings of textiles using bioactive agents based on natural products. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 34, 295-304.

Kimyasal yapılar, (b.t). Eylül 2013, <http://www.sigmaaldrich.com>

Keawchaoon, L. ve Yoksan, R. (2011). Preparation, characterization and in vitro release study of carvacrol-loaded chitosan nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84 (1), 163-171.

Kutlu, B. (2008). *Plazma teknolojisi kullanılarak çeşitli doğal ve sentetik liflerin buruşmazlık ve güç tutuşurluk özelliklerinin geliştirilmesi*. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İzmir.

- Lewin, M. ve Sello, S. B. (Ed.). (1983). Handbook of fiber science and technology II: chemical processing of fiber and fabrics, functional finishes part b.
- Li, W., Lu, B., Sheng, A., Yang, F. ve Wang, Z. (2010). Spectroscopic and theoretical study on inclusion complexation of beta-cyclodextrin with permethrin. *Journal of Molecular Structure*, 981, 194–203.
- Maia, M. F. ve Moore, S. J. (2011). Plant-based insect repellents: a review of their efficacy, development and testing, 4 Eylül 2012, <http://www.malariajournal.com/content/10/S1/S11>.
- Martins, I. M., Rodrigues, S. N., Barreiro, M. F. ve Rodrigues, A. E. (2011). Polylactide-based thyme oil microcapsules production: evaluation of surfactants, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 898–904.
- Mihai, S., Bondarev, A. ve Pântea, O. (2009). Microencapsulation of essential oils by using biocompatible polymer. *Seria*, 61 (1), 7-12.
- Miró Specos, M. M., García, J. J., Tornesello, J., Marino, P., Della Vecchia, M., Defain Tesoriero, M. V. ve diğer. (2010). Microencapsulated citronella oil for mosquito repellent finishing of cotton textiles. *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, 104, 653–658.
- Mostashari, S. M. ve Mostashari, S. Z. (2008). The effect of selected phosphates on the flame retardancy of cotton and polyester fabrics, *International Journal of Polymeric Materials*, 57, 338–342.
- Mulinacci, N., Melani, F., Vincieri, F. F., Mazzi, G. ve Romani, A. (1996). H-NMR NOE and molecular modelling to characterize thymol and carvacrol β -cyclodextrin complexes, *International Journal of Pharmaceutics*, 128, 81-88.

- Mürk, A. G. (2004). *Koruyucu giysilerde pestisit penetrasyonu ve test yöntemleri*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Nelson, G. (2002). Application of microencapsulation in textiles. *International Journal of Pharmaceutics*, 242 (1-2) 55-62.
- N'Guessan, R., Knols, B. G. J, Pennetier, C. ve Rowlanda, M. (2008). DEET microencapsulation: a slow-release formulation enhancing the residual efficacy of bed nets against malaria vectors. *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, 102, 259-262.
- Nikolescu, C., Arama, C. ve Monciu, C. M. (2010). Preparation and characterization of inclusion complexes between repaglinide and β -cyclodextrin, 2-hydroxypropyl- β – cyclodextrin and randomly methylated β -cyclodextrin, *Farmacia*, 58, 1.
- Nissen, L., Zatta, A., Stefanni, I., Grandi, S., Sgorbati, B., Biavati, B. ve diğer. (2010). Characterization and antimicrobial activity of essential oils of industrial hemp varieties (*Cannabis sativa* L.). *Fitoterapia*, 81, 413-419. DOI:10.1016/j.fitote.2009.11.010.
- Ömeroğulları, Z. ve Kut, D. (2012). Tekstilde güç tutuşurluk. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 17 (1), 27-41.
- Öncüler, C. (2000). *Tarımsal zararlılarla savaş yöntemler ve ilaçları*. Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Aydın.
- Peniche, C., Arguelles-Monal, W., Peniche, H. ve Acosta, N. (2003). Chitosan: an attractive biocompatible polymer for microencapsulation. *Macromolecular Bioscience*, 3, 511–520.

- Persico, P., Carfagna, C., Danicher, L. ve Frere, Y. (2005). Polyamide microcapsules containing jojoba oil prepared by inter-facial polymerization. *Journal of Microencapsulation*, 22 (5), 471-486.
- Rafati, A. A., Amnabard, N., Ghasemian, E. ve Nojini, Z. B. (2009). Study of inclusion complex formation between chlorpromazine hydrochloride, as an antiemetic drug, and β -cyclodextrin, using conductometric technique. *Materials Science and Engineering: C*, 29, 791-795. DOI:10.1016/j.msec.2008.07.016.
- Rigotti, A. (2007). Absorption, transport, and tissue delivery of vitamin E. *Molecular Aspects of Medicine*, 28, 423–436.
- Rodrigues, A. P., Hirsch, D., Figueiredo, H. C. P, Logato, P. V. R. ve Moraes, A. M. (2006). Production and characterization of alginate microparticles incorporating *Aeromonas hydrophila* designed for fish oral vaccination, *Process Biochemistry*, 41, 638-643.
- Rodrigues, S. N., Martins, I. M., Fernandes, I. P., Gomes, P. B., Mata, V.G., Barreiros, M.F. ve diğer. (2009). Scentfashion®: microencapsulated perfumes for textile application. *Chemical Engineering Journal*, 149, 463–472.
- Rubilar, J. F., Cruz, R. M. S., Silva, H. D., Vicente, A. A., Khmelinskii, I. ve Vieira, M. C. (2013). Physico-mechanical properties of chitosan films with carvacrol and grape seed extract, *Journal of Food Engineering*, 115 (4), 466-474.
- Rubio, L., Alonso, C., Coderch, L., Parra, J. L. ve Marti, M. (2010). Skin delivery of caffeine contained in biofunctional textiles. *Textile Research Journal*, 80 (12), 1214-1221.
- Saihi, D., Vroman, I., Giraud, S. ve Bourbigot, S. (2005). Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell part I: Coacervation technique. *Reactive and Functional Polymers*, 64 (3), 127-138.

- Salaün, F., Vroman, I. ve Giraud, S. (2008). Nanoencapsulation of curcumin prior their incorporation on textile substrate to improve antibacterian property. *Autex 2008, World Textile Conference*, Biella, Italy.
- Saraswathi, R., Krishnan, P. N. ve Dilip, C. (2010). Antimicrobial activity of cotton and silk fabric with herbal extract by micro encapsulation. *Asian Pasific Journal of Tropical Medicine*, 128-132.
- Sarikaya, Y. (1993). *Fizikokimya*. Ankara: Gazi Büro Kitabevi.
- Sarıışık, M. ve Cireli, A. (2002). Yüzyılın devrimi: Mikrokapsüller. *I. Ulusal Tekstil Yardımcı Kimyasalları Kongresi*, 12-13 Aralık 2002, Bursa, 183-189.
- Shanmugapriya, K., Palanichamy, M., Arabindoo, B. ve Murugesan, V. (2004). Novel route to produce thymol by vapor phase reaction of m-cresol with isopropyl acetate over Al-MCM-41 molecular sieves, *Journal of Catalysis*, 224, 347-357.
- Shapiro, S. S. ve Saliou, C. (2001). Role of vitamins in skin care. *Nutrition*, 17, 839-844.
- Sharma, S. ve Srivastava, A. K. (2005). Free radical copolymerization of limonene with butyl methacrylate: Synthesis and characterizatın. *Indian Journal of Chemical Technology*, 12, 62-67.
- Sibley, P. K. ve Kaushik, N. K. (1991). Toxicity of Microencapsulated Permethrin to Selected Nontarget Aquatic Invertebrates. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 20, 168-176.
- Simon, B. (2006). *Microencapsulation: methods and industrial applications*, New York: CRC Press.

- Simoncic, B. ve Tomsic, B. (2010). Structures of novel antimicrobial agents for textiles – a review. *Textile Research Journal*, 80 (16), 1721–1737.
- Skintex, (b.t)). Eylül 2009, <http://www.cognis.com/textiles/pdfs/Skintex-English.pdf>
- Soylu, E. M., Kurt, Ş. ve Soylu, S. (2010). In vitro and in vivo antifungal activities of essential oils of various plants against tomato grey mould disease agent *Botrytis cinerea*. *International Journal of Food Microbiology*, 143, 183-189.
- Suthar, V., Pratap, A. ve Raval, H. (2000). Studies on poly (hydroxy alkanoates)/(ethylcellulose) blends. *Bulletin Material Science*, 23, 215–219.
- Szejtli, J. (1988). Cyclodextrin technology. J.E.D. Davies, (Ed.), *Topics in inclusion science* içinde (186–334). Dordrecht, Netherland; Kluwer Academic Science.
- Taneri, F. (2004). *Bazı antimikrobiyal maddelerin siklodekstrin komplekslerinin hazırlanması ve bunların farmasötik formülasyonlarda kullanımı*. Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İzmir.
- Tarakçıoğlu, I. (1979). *Tekstil terbiyesi ve makinaları 1*. İzmir: Ege Üniversitesi Tekstil Fakültesi Yayınları.
- Thies, C. (1996). A Survey of Microencapsulation Processes. S. Benita, (Ed.), *Microencapsulation Methods and Industrial Applications* içinde (1-21). New York, USA; Marcel Dekker Incorporated.
- Thies, C. (2005). Microencapsulation. J. Wiley and Sons (Ed), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* içinde (1-29). ISBN: 9780471440260
- Thuaut, P., Martel, B., Crini, G., Maschke, U., Coqueret, X. ve Morcellet, M. (1999). Grafting of cyclodextrins onto polypropylene nonwoven fabrics for the

- manufacture of reactive filters. I. synthesis parameters. *Journal of Applied Polymer Science*, 77 (9), 2118–2125.
- Topbaş, Ö. (2011). *Mikrokapsülasyon tekniği ile iyileştirici bandaj üretimi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- TS 11162-2 EN ISO 4589-2, (2006). Plastikler-Oksijen indisi ile yanma özelliklerinin tayini.
- TS EN ISO 105-C06, (2001). Tekstil- Renk Haslığı Deneyleri- Bölüm C06: Evsel Yıkamaya ve Ticari Müesseselerde Yıkamaya Karşı Renk Haslığı
- TS EN ISO 105-X12, (2006). Tekstil– Renk Haslığı Deneyleri Bölüm X12 Sürtmeye Karşı Renk Haslığı Tayini.
- TS EN ISO 15025, (2006). Koruyucu giyecekler – Isı ve aleve karşı koruma – Sınırlandırılmış alev sıçraması için deney metodu.
- Turkoğlu, A., Kıvrak, I., Mercan, N., Duru, M. E., Gezer, K. ve Turkoğlu, H. (2006). Antioxidant and antimicrobial activities of *morchella conica Pers.*, *African Journal of Biotechnology*, 5 (11), 1146-1150.
- Wang, Q., Gong, J., Huang, X., Yu, H. ve Xue, F. (2009). In vitro evaluation of the activity of microencapsulated carvacrol against *Escherichia coli* with K88 pili. *Journal of Applied Microbiology*, 107, 1781–1788.
- Wang, W., Liu, X., Xie, Y., Zhang, H., Yu, W., Xiong, Y. ve diğer (2006). Microencapsulation using natural polysaccharides for drug delivery and cell implantation, *Journal of Materials Chemistry*, 16, 3252–3267.

- Wen-Chuan, H., Chih-Pong, C. ve Ying-Lin, G. (2006). Controlled release properties of chitosan encapsulated volatile citronella oil microcapsules by thermal treatments. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 53, 209–214.
- World Health Organization: Guidelines for laboratory and field testing of long-lasting insecticidal mosquito nets, (2005). WHO/CDS/WHOPES/GCDPP/2005.11.
- Wu, K., Song, L., Wang, Z., Hu, Y., Kandare, E. ve Kandola, B. K. (2009). Preparation and characterization of core/shell-like intumescent flame retardant and its application in polypropylene, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 46, 837–846.
- Yenilmez, E., Başaran, E. ve Yazan, Y. (2010). Incorporation of tocopherol into chitosan microspheres for cosmetic application, DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.07.002.
- Yeom, C. K., Oh, S. B., Rhim, J. W. ve Lee, J. M. (2000). Microencapsulation of water-soluble herbicide by interfacial reaction. I. *Charachterization of Microencapsulation, Journal of Applied Polymer Science*, 78, 1645-1655.
- Yoo, S. H, Song, Y. B., Chang, P. S. ve Lee, H. G. (2006). Microencapsulation of α -tocopherol using sodium alginate and its controlled release properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 38, 25–30.