

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ANTİFUNGAL AJANLARIN
MİKROKAPSÜLASYONU ve TEKSTİL
MATERYALLERİNE APLİKASYONU

Gökhan ERKAN

Eylül, 2008

İZMİR

**BAZI ANTİFUNGAL AJANLARIN
MİKROKAPSÜLASYONU ve TEKSTİL
MATERYALLERİNE APLİKASYONU**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Tekstil Mühendisliği Bölümü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Gökhan ERKAN

Eylül, 2008

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

GÖKHAN ERKAN, tarafından DOÇ. DR. A. MERİH SARIŞIK yönetiminde hazırlanan “BAZI ANTİFUNGAL AJANLARIN MİKROKAPSÜLASYONU ve TEKSTİL MATERYALLERİNE APLİKASYONU ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Doç. Dr. A. Merih SARIŞIK

Danışman

.....
Yard. Doç. Dr. Aysun AKŞİT

Tez İzleme Komitesi Üyesi

.....
Doç. Dr. Nurdan PAZARLIOĞLU

Tez İzleme Komitesi Üyesi

.....
Prof. Dr. Nilüfer ERDEM

Jüri Üyesi

.....
Doç. Dr. Dilek Toprakkaya KUT

Jüri Üyesi

.....
Prof. Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tezimin konusunun belirlenmesi ve çalışmanın yürütülmesinde yardımlarını ve bilgisini esirgemeyen danışmanım sayın Doç. Dr. Merih SARIŞIK'a teşekkür ederim. Tez izleme toplantılarında ve sonrasında çalışmamı fikirleri ile destekleyen tez izleme komitesi üyeleri Yard. Doç. Dr. Aysun Akşit ve Doç. Dr. Nurdan Pazarlıoğlu'na teşekkür borçluyum. Bu çalışma TÜBİTAK 104M265 nolu proje ile desteklenmiştir. Maddi desteği için TÜBİTAK'a teşekkür ederiz. Çalışma numunelerinin temininde yardımcı olan Nobel İlaç Sanayi A.Ş., Dow Chemicals Türkiye, görevlilerine ve Huntsman'dan Gülsüm Banu Mısırlı Pamuk'a teşekkürlerimi sunarım. Antifungal çalışmalarda yardım eden Biyokimyager Alper Akkaya ve Çiğdem Uçar'a teşekkür ederim. Çalışmalarım için püskürterek kurutma cihazının kullanılmasını sağlayan Prof. Dr. Ufuk Yücel'e teşekkürü borç bilirim. FTIR analizlerini gerçekleştirmemde yardımcı olan Dr. Yoldaş Seki'ye teşekkür borçluyum. Çalışmam sırasında destekleri ile her zaman yanımda olan çalışma arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Her zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen babam Dr. Mehmet Tuğrul ERKAN, annem Nazan ERKAN ve eşim Oya Adıgüzel ERKAN'a teşekkür ederim.

Gökhan ERKAN

Eylül 2008, İzmir

BAZI ANTİFUNGAL AJANLARIN MİKROKAPSÜLASYONU ve TEKSTİL MATERYALLERİNE APLİKASYONU

ÖZ

Tekstil bitim işlemleri tekstillere uygulanan son yaş işlemdir. Bu yüzden tüketicinin güç tutuşurluk, su iticilik, güzel koku gibi isteklerinin karşılandığı bir aşamadır. Bu özelliklerin tekstil mamulüne kazandırıldıktan sonra kullanım aşamasında uzun süre etkisini koruması önemlidir. Mikrokapsülasyon, fonksiyonel bitim işlemlerinin etkisini uzun süre koruması için kullanılan önemli bir araçtır. Özellikle kontrollü salınım gibi etkiler istenildiğinde rakipsiz olarak gözükmektedir. Mikrokapsülasyon aynı zamanda boya, baskı gibi diğer yaş işlemlerde de uygulama alanları bulmaktadır. Yıkama şartları, kullanım şartları gibi çevre koşullarına dayanıksız maddelerin uzun ömürlü kullanımları sınırlıdır. Bu tür maddeler mikrokapsülasyon ile bir kabukla koruma altına alınır. Bu yüzden yıkamaya karşı dayanıksız maddelerin aplikasyonunda önemli olmaktadır. Mikrokapsülasyon sistemleri birçok yöntemle yapılabilmektedir. Fakat yöntemin seçilmesinde hapsedilecek maddenin özellikleri ve buna bağlı olarak kabuk polimer sistemin özellikleri de rol oynamaktadır.

Bu çalışmanın amacı ketokonazol ve terbinafin antifungal maddelerinin mikrokapsülasyonu ve tekstil materyaline aktarılmasıdır. Antifungal ecza maddeleri, melamin-formaldehit reçinesi, etil selüloz polimeri ve siklodekstrin türevleri kullanarak mikrokapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen preparatların diferansiyel taramalı kalorimetri, FT-IR (Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi), X ışını difraktometresi, partikül boyutu analizi ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterizasyonları yapılmıştır. Preparatlar pamuklu kumaşa aktarılmıştır. Mikrokapsül aktarılan kumaşların yıkama dayanımları incelenmiştir. Test sonucu yıkamaya karşı dayanımları taramalı elektron mikroskobu ve CHNS elementel analiz ile belirlenmiştir. Yıkamış ve yıkamamış örneklerin antifungal testleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Mikrokapsülasyon, Tekstil, Ketokonazol, Terbinafin, Melamin-formaldehit, Siklodekstrin, Etil selüloz

The MICROENCAPSULATION of SOME ANTIFUNGAL AGENTS and THEIR APPLICATIONS to TEXTILES

ABSTRACT

Finishing is the last wet applications of textiles. For that reason this step provides the consumers' demands such as fire retardant, water repellent, fragrance etc. It is important that these finishing effects must be saved in an extended period of end-uses. Microencapsulation is an important tool for saving of functional finishing effects in an extended period. Especially to need peculiarities such as controlled release etc. it seems unrivalled. Microencapsulation has application areas in other wet applications such as dyeing and printing fields of textiles. Washing and using conditions limit usage life of finishing agents. These agents are protected by a shell, which is achieved by microencapsulation. Thus microencapsulation is important in applications of agents that are influenced by washing easily. Although microencapsulation can be achieved by using many methods, choosing of microencapsulation methods are influenced by properties of entrapped material and shell polymer.

The aim of this study is microencapsulation of ketoconazole and terbinafine antifungal pharmaceutical agents and their applications to the textiles. Antifungal pharmaceutical agents were microencapsulated by melamine-formaldehyde resin and formed inclusion complexes with cyclodextrin derivatives. The preparations were characterized by differential scanning calorimeter, FT-IR (Fourier transformation-infrared spectroscopy), X-ray diffractometer, particle size analyzer and scanning electron microscope. The preparations were applied to the cotton fabric. The fabrics, which microcapsules were applied, were performed washing resistance test. The strength of fabrics to the washing fastness was analyzed by scanning electron microscope and CHNS elemental analyzer. Antifungal properties of washed and unwashed fabrics were evaluated by antifungal tests.

Key Words: Microencapsulation, Textiles, Ketoconazole, Terbinafine, Melamine-formaldehyde, Cyclodextrin, Ethyl cellulose

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
1.1. Mikroapsülasyon.....	1
1.1.1. Mikroapsülasyon Teknikleri.....	3
1.1.1.1. Ara Yüzey Polimerizasyonu.....	5
1.1.1.1.1. Emülsiyon Polimerizasyonu.....	5
1.1.1.1.2. Misel Polimerizasyonu.....	6
1.1.1.1.3. Radikal Zincir Polimerizasyonu.....	6
1.1.1.1.4. Polikondenzasyon Polimerizasyonu.....	6
1.1.1.2. <i>in-situ</i> Polimerizasyon.....	6
1.1.1.3. Koaservasyon.....	7
1.1.1.3.1. Basit Koaservasyon.....	8
1.1.1.3.2. Kompleks Koaservasyon.....	8
1.1.1.4. Süperkritik Akışkan ile Mikroapsülasyon.....	9
1.1.1.4.1. Süperkritik Çözeltilinin Hızlı Genişlemesi.....	10
1.1.1.4.2. Gaz Antisolvent Prosesi.....	10
1.1.1.4.3. Gaz ile Doyurulmuş Çözeltiden Partiküller.....	11
1.1.1.5. Püskürterek Kurutma.....	11
1.1.1.6. Soğutarak Kurutma.....	11
1.1.1.7. Sıcak Eriyik Mikroapsülasyonu – Ekstrüder Yöntemi.....	12
1.1.1.8. Santrifuj Yöntemi.....	13
1.1.1.9. Rotasyonel Süspansiyon Ayırma – Döner Disk Metodu.....	14
1.1.1.10. Akışkan Yatak Yöntemi.....	15

1.1.2. Mikrokapsülasyonun Tekstil Endüstrisinde Uygulamaları.....	18
1.1.2.1. Koku ve Kozmetikler.....	18
1.1.2.2. Güç Tutuşurluk Uygulamaları.....	22
1.1.2.3. Boya, Baskı ve Ağartma Uygulamaları.....	23
1.1.2.4. Faz Değiştiren Materyaller.....	24
1.1.2.5. Diğer Uygulamalar.....	28
1.2. Siklodekstrin.....	29
1.2.2. İnküzyon Kompleksi Oluşturma Yöntemleri.....	37
1.2.2.1. Örme (Yoğurma) Yöntemi.....	37
1.2.2.2. Püskürterek ve Dondurarak Kurutma Yöntemi.....	37
1.2.2.3. Çözelti İçerisinde Siklodekstrin Komplekslerinin Hazırlanması.....	37
1.2.2.4. Birlikte Çöktürme Yöntemi.....	38
1.2.2.5. Katı Fazda Kompleks Oluşturma.....	38
1.2.2.6. Nötralizasyon Yöntemi.....	38
1.2.3. Siklodekstrin İle İlgili Önceki Çalışmalar.....	38
1.2.3.1. Siklodekstrinlerin Flotte Artıklarının Uzaklaştırılmasında Kullanımı.....	39
1.2.3.2. Siklodekstrinlerin Boyamada Kullanımı.....	40
1.2.3.3. Siklodekstrinlerin Bitim İşlemlerinde Kullanımı.....	43
1.2.3.4. β -siklodekstrinlerin Tekstil Yüzeyine Uygulanması	47
1.2.3.4.1. Tekstil Yüzeyini Modifiye Ederek.....	48
1.2.3.4.2. Siklodekstrini Modifiye Ederek.....	50
1.2.3.4.3. Siklodekstrini Bir Çapraz Bağlayıcı ya da Köprü Grubu Kullanarak Tekstil Yüzeyine Bağlamak.....	52
1.3. Etil Selüloz.....	53
1.4. Mantar Enfeksiyonları.....	54
1.5. Antifungal İlaçlar.....	57
1.6. Ketokonazol (Ketoconazole) (KET).....	57
1.7. Terbinafin (Terbinafine) (TER).....	59

BÖLÜM İKİ - MATERYAL VE METOD.....	62
2.1. Materyal.....	62
2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	62
2.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	62
2.1.3. Kullanılan Kumaş.....	63
2.2. Metod.....	63
2.2.1. Ürünlerin Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemler.....	63
2.2.1.1. Örme Yöntemi.....	64
2.2.1.2. Püskürterek Kurutma Yöntemi.....	64
2.2.1.3. Melamin Formaldehit Kapsüllerinin <i>in-situ</i> Polimerizasyonu Yöntemine Göre Hazırlanması.....	65
2.2.1.4. Etil Selüloz Mikrokapüllerinin Hazırlanması.....	66
2.2.2. Elde Edilen Kapsüllerin Kumaşa Aktarımı.....	67
2.2.2.1. MCT- β -CD Kumaşa Aktarımı.....	67
2.2.2.2. β -CD Kumaşa Aktarımı.....	68
2.2.2.3. Melamin Formaldehit Kapsüllerinin Kumaşa Aktarımı.....	68
2.2.2.4. Etil Selüloz Kapsüllerinin Kumaşa Aktarımı.....	68
2.2.3. Ürünlerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler.....	69
2.2.3.1. DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetri).....	69
2.2.3.2. FTIR (Fouier Transform Kızılötesi Spektroskopisi).....	69
2.2.3.3. XRD (X ışını difraktometresi).....	69
2.2.3.4. Partikül Boyutu Analizi.....	69
2.2.3.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	70
2.2.3.6. Yıkama Haslığı.....	70
2.2.3.7. Antifungal Test.....	70
2.2.3.8. CHNS Elementel Analiz.....	71
2.2.3.9. Temas Açısı Ölçümü.....	71
2.2.3.10. Optik Mikroskop ile Görüntüleme.....	71

BÖLÜM ÜÇ-ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	72
3.1. β -Siklodekstrin ve β -Siklodekstrin Monoklortriazin ile Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	72
3.1.1. Örme Yöntemi.....	72
3.1.2. Püskürterek Kurutma Yöntemi.....	82
3.2. Melamin-Formaldehit Mikrokapsülleri ile Gerçekleştirilen Çalışmalar	89
3.3. Etil Selüloz Mikrokapsülleri ile Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	100
3.4. Mikrokapsüllerin Tekstil Materyaline Aplikasyonu ve Yıkama Dayanımları.....	107
3.5. Antifungal Değerlendirme.....	112
BÖLÜM DÖRT-SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	128
KAYNAKLAR.....	133
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ.....	146

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Tekstil sektöründe fonksiyonel bitim işlemlerinin önemi; rekabet, artı değer kazandırmak ve pazardaki payını arttırmak için hızla artmaktadır. Tüketicinin isteklerini sadece estetik özellikler değil aynı zamanda fonksiyonel özellikler de belirlemektedir. Mikrokapsülasyon fonksiyonel bitim işlemlerinde alternatif bir yol olarak gözükmektedir.

Bitim işlemleri tekstil mamullerine uygulanan son işlemlerdir. Bu yüzden tüketicinin güç tutuşurluk, su iticilik, koku gibi isteklerinin karşılandığı bir aşamadır. Bu özelliklerin tekstil mamulüne kazandırıldıktan sonra kullanım aşamasında uzun süre etkisini koruması önemlidir. Mikrokapsülasyon, fonksiyonel bitim işlemlerinin etkisini uzun süre koruması için kullanılan önemli bir araçtır. Özellikle kontrollü salım gibi etkiler istenildiğinde rakipsiz olarak gözükmektedir. Mikrokapsülasyon aynı zamanda boya, baskı gibi diğer yaş işlemlerde de uygulama alanları bulmaktadır. Yıkama şartları, kullanım şartları gibi çevre koşullarına dayanıksız maddelerin uzun ömürlü kullanımları sınırlıdır. Bu tür maddeler mikrokapsülasyon ile bir kabukla koruma altına alınır. Bu yüzden yıkamaya karşı dayanıksız maddelerin aplikasyonunda önemli olmaktadır.

1.1. Mikrokapsülasyon

Mikrokapsülasyon, ilaç, protein, boya, veya kozmetikler gibi çeşitli kimyasalların sıvı, gaz veya katı halde uygun bir kabuk içerisinde hapsedilmesidir. Kapsüllenen maddeye çekirdek, kaplama maddesine de çeper, kabuk veya duvar materyali denir.

Koruyucu kabuk monomerler kullanarak çekirdek materyali etrafında polimerik bir zarın oluşturulması ile veya hazır polimer maddeler ile oluşturulabilmektedir. Mikrokapsülasyonda kullanılacak polimerlere ait bazı örnekler Tablo 1.1'de görülmektedir (Kaş, 2002). Kabuk materyali, elde edilmek istenen etkiye, işlem şartlarına ve çekirdek materyaline göre değişmektedir. Birçok araştırmacı 1 µm den küçük kapsülleri nanokapsüller, 1000 µm den büyük kapsülleri makrokapsüller olarak ifade etmektedirler. Genellikle ticari kapsüller 3 ile 800 µm arasında boyuta ve %10-90 çekirdek materyaline sahiptir (Thies, 1996).

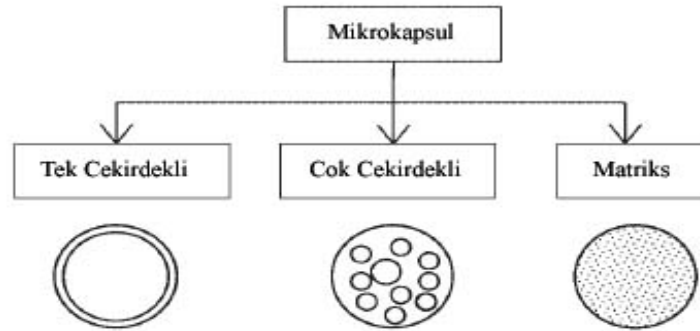
Tablo 1.1 Mikrokapsüllemede kullanılan polimerlere örnekler (Kaş 2002)

Doğal Polimerler		Sentetik Polimerler	
Agar	Selüloz	Akrilik polimerler	Polistiren
Albumin	Kazein	Alifatik polimerler	Polivinil alkol
Alginat	Pektin	Polietilen glikol	Silikonlar
Arap zımkı	Kitosan	Poliamidler	Selüloz türevleri
Nişasta	Dekstran	Poliüretanlar	Polilizin
Jelatin			

Farklı farmakolojik gruplara ait etken maddeler, proteinler, enzimler, hormonlar, bakteriler, antikorlar, hücreler, insektisitler, boyalar, esanslar, pigmentler, polielektrolitler, tarım kimyasalları, besin maddeleri, vitaminler fotoğrafçılık maddeleri kapsüllenebilmektedir (Kaş, 2002; Thies 1996).

Mikrokapsüllerin morfolojisi esas olarak çekirdek materyaline ve mikrokapsülasyon işlemine bağılı olarak değişmektedir. Mikrokapsüller küre şeklinde veya düzensiz şekilde meydana gelebilirler (Thies, 1996). Tek çekirdekli, çok çekirdekli veya matriks yapıda olabilirler (Şekil 1.1). Tek çekirdekli mikrokapsüllerde çekirdek materyali bir kabuk tarafından kesintisiz bir şekilde sarılmaktadır. Çok çekirdekli mikrokapsüllerde ise çekirdek materyali mikrokapsül içerisinde farklı kısımlarda toplanmış olup etrafı kabuk materyali tarafından

sarılmaktadır. Matriks tipi mikrokapsüllerde çekirdek materyali kabuk materyali içerisinde homojen olarak dağılmıştır (Ghosh, 2006).



Şekil 1.1 Mikrokapsüllerin Morfolojisi (Ghosh, 2006)

Mikrokapsülasyon sayesinde çekirdek materyal reaktif, korozif ve zararlı çevreden korunabilmekte, daha iyi işlenebilirlik kazanabilmekte (çözünürlüğün, akışkanlığın artması v.b.), raf ömrü artmakta, tehlikeli ve toksik materyaller güvenli bir şekilde taşınabilmekte, enzim ve mikroorganizma immobilizasyonu gerçekleştirilebilmekte, tat ve kokular gizlenebilmekte, sıvı maddeler katı halde taşınabilmekte ve salımı kontrol altında tutulabilmektedir.

1.1.1. Mikrokapsülasyon Teknikleri

Literatürde birçok mikrokapsülasyon tekniği bulunmaktadır. Mikrokapsülasyon teknikleri kimyasal ve mekanik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Tablo 1.2 de sık kullanılan kimyasal ve mekanik mikrokapsülasyon teknikleri verilmiştir.

Mikrokapsülasyon tekniğinin seçiminde, çekirdek materyalin tipi, istenilen partikül boyutu, kabuk materyalinin geçirgenliği vb. özellikler önemlidir. Hedeflenen etkiye göre mikrokapsülasyon tekniği seçilmelidir. Tablo 1.3 de mikrokapsülasyon tekniklerine göre elde edilebilecek partikül boyutları verilmiştir (Ghosh, 2006).

Tablo 1.2 Sık Kullanılan Mikrokapsülasyon Teknikleri (Ghosh, 2006)

Kimyasal Yöntemler	Mekanik yöntemler
Ara yüzey polimerizasyonu	Püskürterek kurutma yöntemi
in-situ polimerizasyonu	Santrifuj yöntemi
Kompleks koaservasyon	Rotasyonel süspansiyon ayırma
Basit koaservasyon	Akışkan yatak yöntemi
Süperkritik akışkan yöntemi	Elektrostatik yöntem
	Soğutarak kurutma
	Sıcak eriyik yöntemi

Tablo 1.3 Bazı Mikrokapsülasyon Teknikleri ile Elde Edilen Partikül Boyutları (Ghosh, 2006)

Mikrokapsülasyon Tekniği	Partikül Boyutu (μm)
Ekstrüder	250–2500
Püskürterek Kurutma	5–5000
<i>in-situ</i> Polimerizasyon	0.5–1100
Ara Yüzey Polimerizasyonu	0.5–1000
Koaservasyon	2–1200
Döner Disk Metodu	5–1500
Akışkan Yatak Mikrokapsülasyon	20–1500

1.1.1.1. Ara Yüzey Polimerizasyonu

Ara yüzey polimerizasyonu birbiri ile karışmayan iki sıvı fazın ara yüzeyinde çeşitli monomerlerin birbiri ile reaksiyona girerek dispers fazı hapsedecek şekilde film oluşturmasıdır. Genellikle iki reaktif monomer bulunmaktadır. Bunlardan biri çekirdek materyalin çözeltisini veya dispersiyonunu içeren sulu fazda çözülmüş, diğeri ise emülsifiye adımından sonra sulu olmayan fazda çözülmektedir. Su/yağ (W/O) emülsiyonun oluşması için uygun bir emülgatörün stabilizatör olarak ilavesi gerekmektedir. Monomerler birlikte difüze olup ara yüzeyde ince bir kaplama oluşturacak şekilde polimerleşmektedirler. Ortalama polimerizasyon derecesi monomerlerin reaktivliğine, konsantrasyonlarına, fazları oluşturanlara ve ortam sıcaklığına bağlıdır (Deasy, 1984; Kaş, 2002).

1.1.1.1.1. Emülsiyon Polimerizasyonu. Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonuna benzese de üç farklı noktası vardır: Başlatıcı başlangıçta sulu fazda yer alır, daha şiddetli karıştırma uygulanması sonucunda partikül büyüklüğü genellikle 100 μm 'nin altında çoğu kez de 1 μm 'nin altında yani nanometre bölgesindedir, yüzey aktif madde konsantrasyonu çok daha fazladır ve genellikle CMC'nin çok üstündedir.

Emülsiyon polimerizasyonunun; çok yüksek hızda yüksek moleküler ağırlıklı polimerizasyon olması, reaksiyonun sıcaklığının reaksiyon sırasında azalması diğer polimerizasyon yöntemlerine göre üstün taraflarıdır. Dezavantajı ise yüksek konsantrasyonda reaksiyona girmemiş monomer bulunabilir (Deasy, 1984).

Karıştırma hızı, mikrokapsüllerin çaplarını belirlemede en önemli etmendir (Holme, 2003; Lykke, Mistry, Simonsen, ve Symes, 2001).

1.1.1.1.2. Misel Polimerizasyonu. Monomer ve çekirdek materyali polimerizasyon başlamadan önce CMC'den çok daha yüksek konsantrasyondaki misellerin içerisinde. Dıştaki çözgen olmayan faz tarafından, monomerin misellerden difüzyonu engellenir. Bu sayede partikül boyutları oldukça küçük olur.

1.1.1.1.3. Radikal Zincir Polimerizasyonu. Akrilik temelli ürünler radikal zincir polimerizasyonunda çok kullanılmaktadır. Bunların başında akrilik asit, metakrilik asit, krotonik (Crotonic) asit, akrilamid, akrilik ve metakrilik asidin ester türevleri (etil akrilat, metil metakrilat v.b.) oldukça kullanılmaktadır. Başlatıcı olarak benzoil peroksit, azobisisobutyronitril (azobisisobutyronitrile), amonyum persülfat kullanılabilir. Radikal zincir polimerizasyonu bir poliadiyon polimerizasyonudur ve bundan dolayı reaksiyon ortamında yan ürün bulunmaz. Reaksiyon monomerlerden birinde bulunan çift bağın açılması ve diğer monomerin açılan çift bağa katılmasıyla oluşur.

1.1.1.1.4. Polikondenzasyon Polimerizasyonu. Polimerizasyon sırasında yan ürünler ortaya çıkmaktadır. Poliamid 6.6 ve polietilenterftalat (PET) üretimi sırasında kullanılmaktadır.

1.1.1.2. in-situ Polimerizasyon

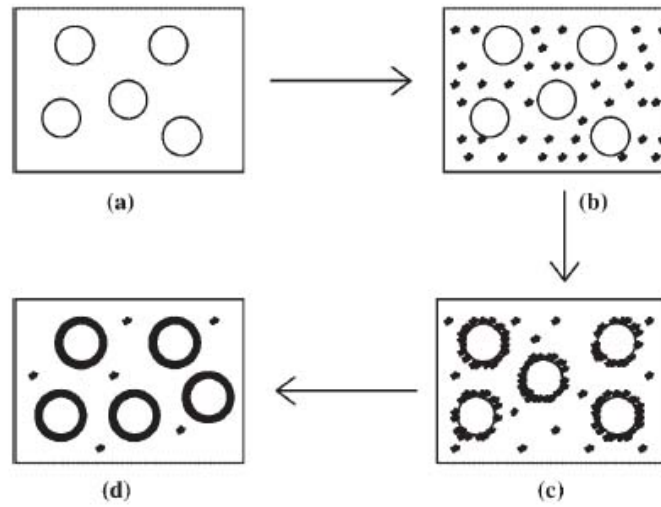
in-situ polimerizasyonu, arayüzey polimerizasyonuna oldukça benzemektedir. Arayüzey polimerizasyonunda monomerler her iki fazda bulunmaktadır ve polimerizasyon reaksiyonu kapsülasyon reaktörünün içerisinde meydana gelmektedir. Fakat *in-situ* polimerizasyonunda çekirdek materyalinin olduğu fazda hiçbir reaktif ajan bulunmamaktadır. Polimerizasyon sadece sürekli fazda ve dispers çekirdek materyali ile sürekli fazın oluşturduğu arayüzeyin devamlı faz kısmında gerçekleşir. Düşük moleküler ağırlıklı ön polimerin polimerleşmesiyle boyutu

büyümekte ve sürekli fazdan dispers çekirdek materyalin üzerine çökmekte ve böylece mikrokapsülasyon gerçekleşmektedir. *in-situ* polimerizasyonunda en çok kullanılan monomerler üre-formaldehit, melamin-formaldehit ve üre-melamin-formaldehit monomerleridir. Bunlar suda çözünmeyen sıvı çekirdek materyallerinin ve katı çekirdek materyallerinin mikrokapsülasyonunda kullanılır. Arayüzey polimerizasyonunda olduğu gibi, uygun bir karıştırıcı ve yüzey aktif madde ile çekirdek maddenin sulu emülsiyonu oluşturulur. Emülsiyon oluştuktan sonra ön polimer ilave edilir ve polimerizasyonun devam etmesi için pH ve sıcaklık uygun şartlara getirilir.

1.1.1.3. Koaservasyon

Koaservasyon metodunda çekirdek materyali polimer çözeltisi içerisinde dispers haline getirilmektedir. Polimer çözeltisinin çözülebilirliği karıştırılırken sıcaklığın düşürülmesi, pH'ın değiştirilmesi, iyon gradiyentinin yaratılması vb. yöntemlerle faz ayrımı gerçekleştirilerek kabuk materyali oluşturulmaktadır. Bir çok doğal polimer bu metoda uygundur (Örnek olarak alginat, Ca^{+} iyonlarına karşı hassastır) (Holme, 2003; Aggarwal, Dayal, ve Kumar, 1998).

Bu yöntem sulu ve organik faz ayrımı olmak üzere iki grup altında incelenmektedir. Sulu çözücüden faz ayrımı ise, basit ve kompleks koaservasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Kaş, 2002). Şekil 1.2 de koaservasyon yöntemine göre mikrokapsülasyon prosedürü şematik olarak gösterilmektedir.



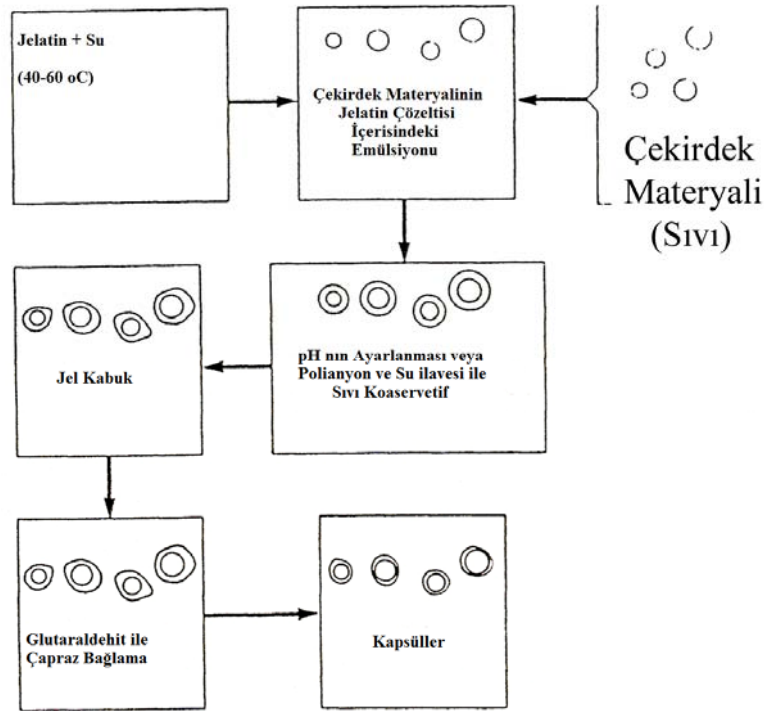
Şekil 1.2 Koaservasyon Yöntemine Göre Mikroapsülasyon

(a) kabuk polimer çözeltisi içerisinde çekirdek materyali dispersiyonu (b) çözeltiden koaservasyonun ayrılması (c) çekirdek materyalinin koaservat mikrodamlacıkları tarafından kaplanması (d) koaservatın çekirdek materyali etrafında kabuk oluşturacak halde çökmesi (Ghosh, 2006)

1.1.1.3.1. Basit Koaservasyon. Basit koaservasyon, tuz veya alkol gibi suya ilgisi yüksek olan maddelerin eklenmesiyle gerçekleştirilir. Sıcaklık, pH, çözücü ve tuz uygun oranlarda seçilmiş ise herhangi bir sulu polimer çözeltisi basit koaservasyona uğramaktadır. Eklenen maddeler, biri kolloid damlacıklar açısından yoğun, diğeri ise seyreltik, iki fazın oluşmasına neden olmaktadır. Ayrı fazların oluşmasından dolayı polimer katılarak çekirdek maddenin çevresini sarmaktadır. Kullanılan polimere ve sisteme göre ilave çapraz bağlayıcılarla kabuk sertleştirilmektedir (Kaş, 2002).

1.1.1.3.2. Kompleks Koaservasyon. Farklı yüklere sahip iki kolloid kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Hidrofilik kolloidin sulu çözeltisi hazırlandıktan sonra ortama farklı yükteki ikinci kolloid ilave edilmektedir. İkinci kolloidin ilavesinden sonra kolloidler çekirdek madde etrafında toplanmaktadır. Böylece kompleks koaservasyona göre mikroapsülasyon gerçekleşmektedir (Kaş, 2002). Şekil 1.3 de

kompleks koaservasyon yöntemine göre mikrokapsülasyonun şematik akış diyagramı verilmiştir.



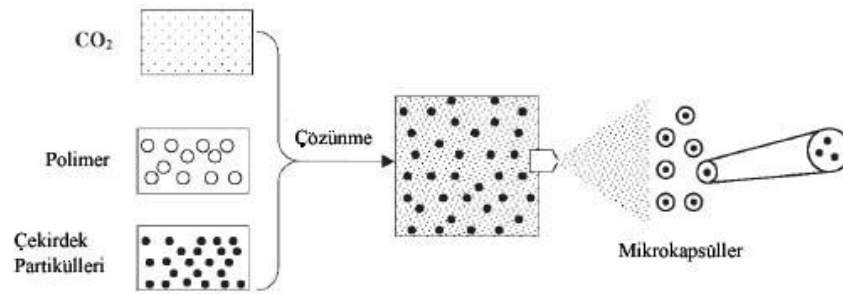
Şekil 1.3 kompleks koaservasyon yöntemine göre mikrokapsülasyonun şematik gösterimi

1.1.1.4. Süperkritik Akışkan ile Mikrokapsülasyon

Süperkritik akışkanlar, hem sıvıların hem de gazların özelliklerini gösteren ve çok fazla sıkıştırılma kabiliyetine sahip gazlardır. En çok kullanılan bileşikler CO₂, alkanlar (C₂ – C₄) ve azot oksitlerdir (N₂O). Sıcaklıkta veya basınçtaki çok küçük değişimler süperkritik akışkanların yoğunluğunda çok büyük değişikliklere yol açtığından birçok endüstri uygulamasında kullanılmaktadır. Süperkritik CO₂, toksik ve yanıcı özelliklerine rağmen, ucuza ve yüksek saflıkta elde edilebilmesinden ve düşük kritik sıcaklık değerine sahip olmasından dolayı en çok kullanılan süperkritik

akışkandır. Pestisitler, pigmentler, ecza maddeleri, vitaminler, koku ve tat veren maddeler ve boyalar bu yöntem ile kapsüllenebilmektedir. Çözünen (akrilatlar, polietilen glikol) veya çözünmeyen (proteinler, polisakkaritler) birçok kabuk materyali kullanılmaktadır.

1.1.1.4.1. Süperkritik Çözeltinin Hızlı Genişlemesi. Bu işlemde, çekirdek ve kabuk materyalleri içeren süperkritik akışkan basınca maruz bırakılır. Basınç altında bulunan bu karışım bir memecik yardımıyla atmosfer basıncının olduğu bir ortama gönderilir. Basıncıdaki bu düşüş kabuk materyalinin akışkan içerisindeki çözünürlüğünü azaltmakta ve çekirdek materyalinin etrafını kaplamasını sağlamaktadır. Şekil 1.4 de bu yönteme göre mikrokapsülasyon işlemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Süperkritik Çözeltinin Hızlı Genişlemesi ile Mikrokapsülasyon
(Ghosh, 2006)

1.1.1.4.2 Gaz Antisolvent Prosesi. Bu yöntemde süperkritik akışkan, kabuk ve çekirdek materyalinin olduğu çözeltiye ilave edilir ve yüksek basınca maruz bırakılır. Yüksek basınç, yüksek doygunluğa yol açan hacimdeki genleşmeyi sağlamaktadır. Yüksek doygunluk sonucunda çökelme meydana gelir.

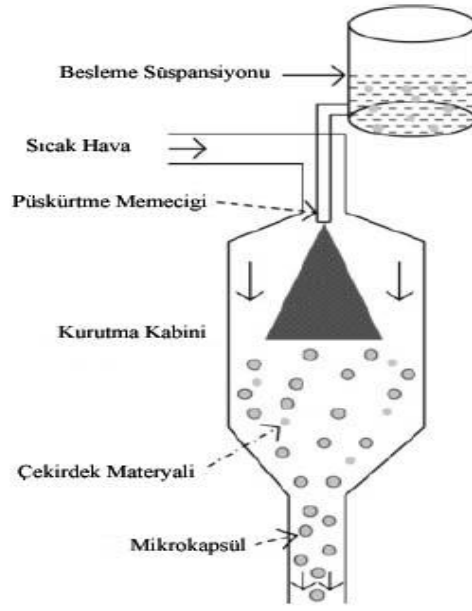
1.1.1.4.3 Gaz ile Doyurulmuş Çözeltiden Partiküller. Bu proseste kabuk ve çekirdek materyali yüksek basınç altında süperkritik akışkan ile birlikte bulunur. Süperkritik akışkan kabuk materyaline nüfuz eder ve şişirir. Karışım kabuk materyalinin camlaşma noktasının üstüne kadar ısıtılarak kabuk materyalini oluşturacak olan polimer sıvılaşır. Basıncın bırakılmasıyla kabuk materyal çekirdek materyalin üzerine katılarak çöker.

1.1.1.5. Püskürterek Kurutma

Püskürterek kurutmada kabuk materyal bir polimer çözeltisinin içerisinde çözülmektedir. Elde edilen çözelti sistemi memeciğin içerisinden pompalanarak içinde sıcak hava bulunan bir kabine aerosol halinde püskürtülmektedir (Şekil 1.5). Kabin içerisindeki sıcak hava nedeniyle çözgen uzaklaştırılmakta ve mikrokapsül oluşturulmaktadır. Çekirdek-kabuk materyal oranı, viskozite, konsantrasyon ve başlangıç çözeltisinin sıcaklığı mikrokapsüllerin özelliklerini etkilemektedir (Mathiowitz, Chickering, Jong, ve Jacop, 2000; Aggarwal, Dayal, ve Kumar, 1998, Ghosh, 2006; Thies, 1996).

1.1.1.6. Soğutarak Kurutma

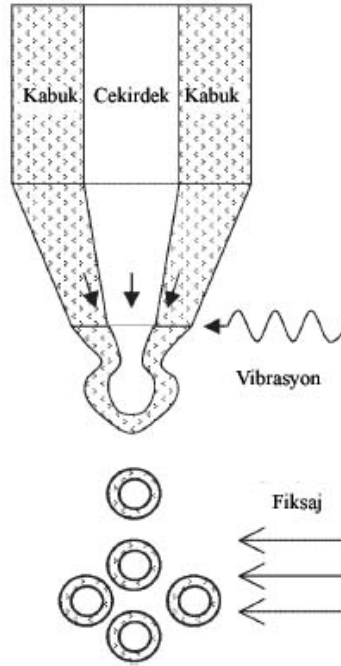
Prensip olarak püskürterek kurutma ile aynıdır. Kurutma işlemi sıcak hava yerine soğutularak yapılır.



Şekil 1.5 Püskürtme Kurutma Yöntemine Göre Mikrokapşülasyon
(Ghosh, 2006)

1.1.1.7. Sıcak Eriyik Mikrokapşülasyonu – Ekstrüder Yöntemi

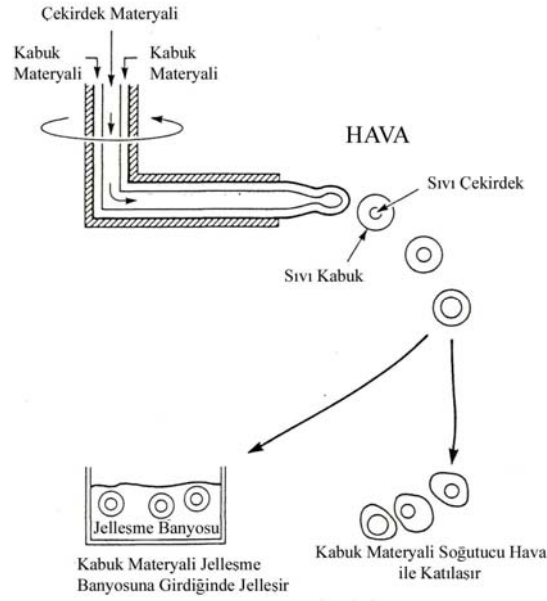
Sıcak eriyik mikrokapşülasyonu, çekirdek materyalinin, eriyik halindeki polimerin içerisine karıştırılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Eriyik polimer cam sıcaklığının altında soğumaya başlayarak kabuk materyalini oluşturur (Mathiowitz, 2000). Kabuk materyali uygun bir solvent içerisinde çözülerek istenen viskozitede ekstrüdere gönderilebilir. Bu durumda çözgen ekstrüder çıkışında sıcak hava ile uzaklaştırılarak katılaştırılır veya kogülasyon banyosuna aktarılarak jelleşmesi sağlanır (Thies, 1996; Ghosh, 2006). Şekil 1.6 da yöntemin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.6 Ekstrüder Yöntemine Göre
Mikrokapsülasyon (Ghosh, 2006)

1.1.1.8. Santrifuj Yöntemi

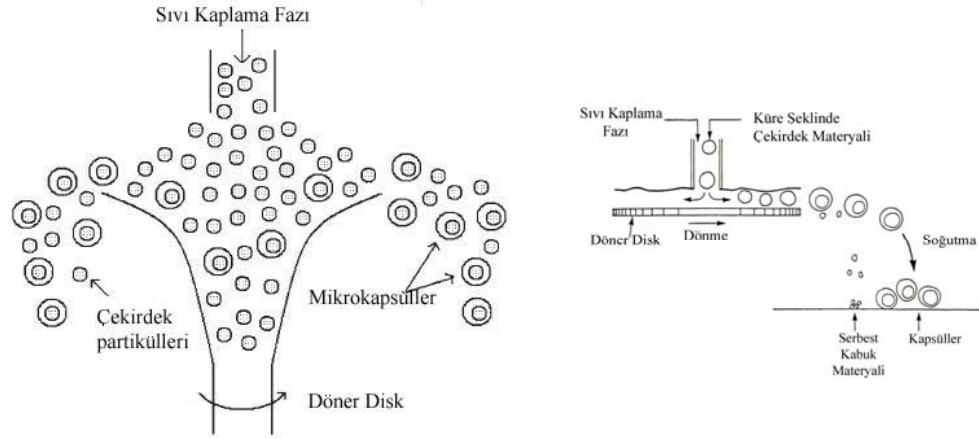
Yöntem olarak ekstrüder yöntemine benzemektedir. Birbiriyle karışmayan iki sıvıyı dönen memeciklerden geçirerek mikrokapsülasyon sağlanır. Şekil 1.7 de yönteme ait şematik gösterim bulunmaktadır. Memecikten çıkan kabuk materyali hızla soğuyarak katılaşır ve çekirdek materyalinin etrafını kaplar. Kabuk materyalinin eriyik halde göreceli olarak düşük viskoziteye sahip olması, soğutma sırasında hızlı kristalizasyonunu sağlar. Çekirdek madde olarak en uygun olanlar sulu çözeltiler gibi polar yapıdaki çözeltilerdir.



Şekil 1.7 Santrifuj Yöntemine Göre Mikrokapsülasyon (Ghosh, 2006)

1.1.1.9. Rotasyonel Süspansiyon Ayırma – Döner Disk Metodu

Bu yöntem ekstrüder, püskürtürerek kurutma ve santrifuj yöntemine oldukça benzemektedir. Çekirdek materyali, kabuk formülasyonu içerisinde dispers halde birlikte döner disk üzerine beslenir. Diskin kenarında kabuk materyali ile fırlayan çekirdek materyali, kabuk materyalinin soğutulup katılmasıyla kapsül içerisine hapsedilir (Şekil 1.8). Düz, konik veya kâse şeklinde diskler kullanılabilir. Bu yöntemin düşük maliyetli, hızlı ve yüksek besleme hızlarıyla çalıştığı ve elde edilen mikrokapsüllerin 150 µm altında boyutlara sahip olduğu belirtilmektedir. Bu metotta iyi sonuç alınabilmesi için çekirdek materyalinin küre formunda cihaza verilmesi gerekmektedir. Kabuk materyalinin viskozitesi önemlidir. Sıcak eriyik halindeki birçok kabuk materyali ile çalışılabilmesine rağmen, viskozitenin 5000 cP den düşük olması gerekmektedir (Thies, 1996).



Şekil 1.8 Döner Disk Metoduna Göre Mikrokapşülasyon (Ghosh, 2006)

1.1.1.10. Akışkan Yatak Yöntemi

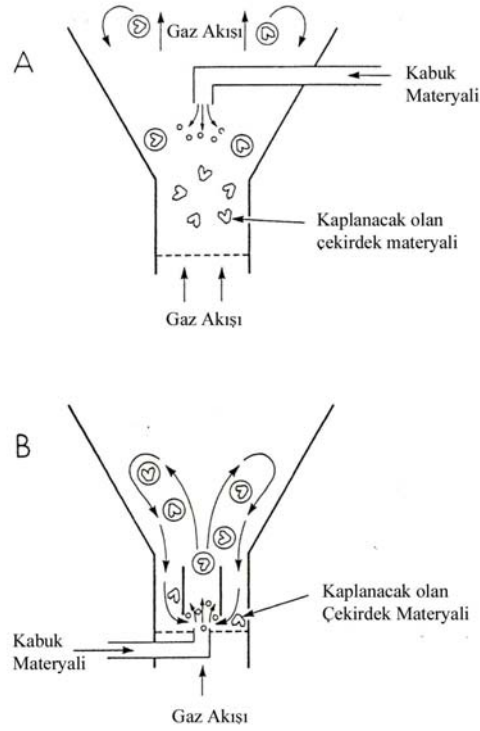
Bu yöntem aynı zamanda Wurster yöntemi olarak da adlandırılmaktadır. Toz halindeki çekirdek madde akışkan yatak kullanılarak havada süspansiyon edilir ve üzerine kapsül çeperini oluşturacak çözelti, süspansiyon veya emülsiyon halindeki kabuk maddesi püskürtülür. Çözücü uzaklaştırılarak kabuk maddesinin çekirdek materyalini kaplaması sağlanır. Bu yöntemle etil selüloz, metil selüloz, stearyl alkol, selüloz asetat ftalat, zamklar, mumlar ve reçineler kabuk maddesi olarak kullanılabilir. Üretim kapasitesinin yüksek olması, her şekildeki partikülün kapsüllemesine olanak sağlaması ve uygun kurutma koşulları bu yöntemin avantajlarıdır. Ancak 75 μm 'den küçük partiküllerin kaplanmasında dispersiyon gücü bulunmaktadır (Kaş, 2002).

Yukarıdan püskürtmeli, aşağıdan püskürtmeli ve teğetsel püskürtmeli olmak üzere üç farklı akışkan yatak kaplayıcı kullanılmaktadır (Şekil 1.9 ve 1.10). Yukarıdan püskürtmeli akışkanlaştırıcı yatak kaplayıcıda, püskürtme hava akımına karşı gerçekleştirilir. Diğer iki yönteme göre daha fazla kapsüllemiş partikül elde edilir (Thies 1996, Ghosh, 2006).



Şekil 1.9 Farklı Tipteki Akışkanlaştırıcı Yataklar (a) yukarıdan püskürtmeli (b) aşağıdan püskürtmeli (c) teğetsel püskürtmeli (Ghosh, 2006)

Aşağıdan püskürtmeli akışkan yatak kaplayıcılarda, püskürtme hava akımıyla aynı yönde gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem aynı zamanda Wurster yöntemi olarak da adlandırılmaktadır. Kaplama kabininin içerisinde delikli bir plaka bulunmakta ve bu plakanın ortasında silindirik bir memecik yer almaktadır. Kaplanacak olan partiküller delikli plakadan yukarı doğru hareket ettirilir. Püskürtme bölgesine gelen partiküller, püskürtülen kaplama maddesi ile temas eder. Sıcak veya soğuk hava kullanılarak kaplama maddesinin partiküller üzerine çökmesi sağlanır. Bu sayede mikrokapsülasyon gerçekleşmiş olur (Ghosh, 2006).



Şekil 1.10 Yukarıdan (A) ve Aşağıdan (B)
 Püskürtmeli Akışkanlaştırıcı Yatakların Çalışma
 Prensipleri (Ghosh, 2006)

Teğetsel püskürtmeli sistemde ise, kabin ile aynı çapta kabinin alt kısmında döner bir disk bulunmaktadır. Proses sırasında döner disk, kabinin kenarı ile aralık yaratacak şekilde yükselir. Bu aralıktan kaplanacak olan çekirdek materyali gönderilir. Diske teğet memecikten püskürtülen kaplama maddesi (kabuk), çekirdek maddesi ile temas ettiğinde mikrokapsülasyon tamamlanmış olur (Ghosh, 2006).

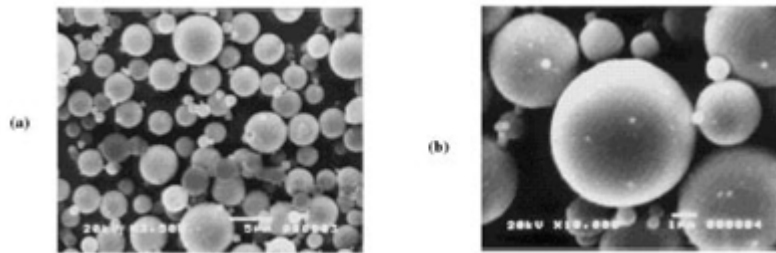
1.1.2. Mikrokapsülasyonun Tekstil Endüstrisinde Uygulamaları

1.1.2.1. Koku ve Kozmetikler

Tüketicinin seçiminde koku önemli bir etkidir. Bundan dolayı giysi üreticileri, karlılarını ve pazardaki paylarını arttırmak için tekstillerin içerisine çeşitli kokular ilave etmektedirler. Kumaşa doğrudan emdirme yöntemine göre koku ilavesi kısa ömürlü olmaktadır. Fakat mikrokapsüllenmiş koku ilave edildiğinde kokunun kalıcılığı artırılmış olmaktadır.

Mikrokapsül hazırlandıktan sonra uygun binder kullanılarak pamuklu kumaş yüzeyine basılır veya kaplanır. Bu amaçla akrilik veya poliüretan binderler kullanılır (Hong ve Park, 1999).

Hong ve Park (1999a), melamin-formaldehit reçinesi ile Migrin yağını mikrokapsüllemişlerdir. Akrilik binder kullanarak pamuklu kumaş yüzeyine applike etmişlerdir. Özellikle 10µm'den küçük mikrokapsüllerin yıkamaya karşı daha dayanıklı olduklarını belirtmişlerdir. Şekil 1.11'de migrin yağı içeren Melamin-Formaldehit mikrokapsüllerine ait SEM fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 1.11 Migrin Yağı İçeren Melamin Reçinesi Mikrokapsüllerinin SEM Görüntüleri. a) X 3500 b) X 10 000

Hong ve Park (2000), başka bir çalışmada poly(L-laktit) mikrokapsülleri oluşturarak lif yüzeyine akrilik binder aracılığı ile bağlamışlardır. İşlemin ayrıntıları şu şekilde belirtilmiştir. 50 ml %10 koku içeren çözelti ve %10 sodyum tetrat dihidrat çözeltileri hazırlanır. Su/yağ (w/o) emülsiyonu, hazırlanan sulu çözeltilerin 3500 rpm hızda karıştırılan ve içerisinde %2 poli(L-laktit) ve %1 Span 80 bulunan 200 ml diklormetan içerisine ilavesiyle elde edilir. %2 polivinil alkol içeren çözeltiden 200 ml ilave edilir ve 30 dakika karıştırılır. Ardından 200 ml %2 polivinil alkol içeren çözeltiden tekrar ilave edilir. Oluşan bu (su/yağ)/yağ emülsiyonu 2 °C/dakika hızda 40 °C oluncaya kadar ısıtılır. Böylece diklormetan uzaklaştırılır. 2 saat karıştırmaya devam edilerek poli(L-laktit) sıvı çekirdek çözeltisi üzerine çökmesi sağlanır. Daha sonra yıkanarak 40 °C'de vakumlu kurutucuda kurutulmaktadır.

Hong ve Park (1999b), arayüzey polimerizasyonu yöntemi kullanarak, farklı yumuşak kısımlara sahip poliüretan mikrokapsülleri hazırlamışlardır. Çekirdek madde olarak migrin yağı (koku), monomer olarak 2,4-tolien diisosiyanat ve farklı polioller (polietilen glikol -400, 600, 1000, 2000 moleküler ağırlığa sahip, etilen glikol, 1,4-bütan diol ve 1,6-hekzan diol) kullanılmıştır. Polioller'in moleküler ağırlığındaki düşüşün, kabuk polimerindeki hidrofobik katı segmentlerin artmasından dolayı daha gözenekli ve geçirgen mikrokapsüller oluşturduğunu belirtmişlerdir.

Hong ve Park (1999c), migrin yağını alifatik isopron diisosiyanat (IPDI) ve aromatik 2,4-tolien diisosiyanat (TDI) kullanarak poliüre kabuk materyali içerisinde mikrokapsüllemişlerdir. Alifatik IPDI ile ortalama partikül büyüklüğünün azaldığını ve partikül boyut dağılımı arttığını; termal stabilite açısından da IPDI, TDI göre çok daha yüksek termal stabilite gösterdiğini belirtmişlerdir.

Lee ve arkadaşları (2002), farklı pH ve melamin-formaldehit oranlarında Floral yağı (koku) içeren mikrokapsüller elde etmişlerdir. pH ve mol oranının melamin-formaldehit önpolimerinin ayrılmasında etkili olduğunu ve bunun sonucunda

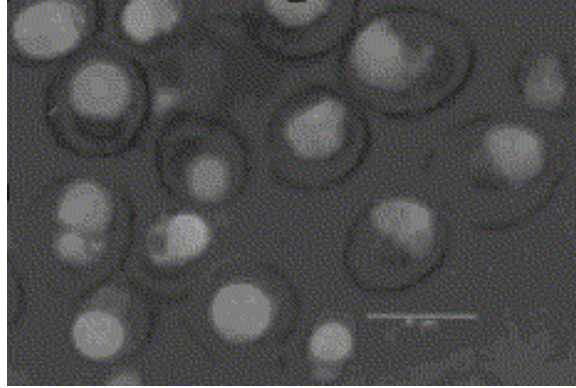
mikrokapsüllerin morfolojik özelliklerinin değiştiğini vurgulamışlardır. Elde edilen kapsülleri pamuk lifine applike etmişlerdir.

Badulescu ve arkadaşları (2008), etil selülozu kabuk maddesi olarak kullanarak rosemary yağını (koku) koaservasyon yöntemine göre mikrokapsüllemişlerdir. Etilasetatın suda doymuş çözeltisine etilselüloz ve yağın çözündüğü etilasetat çözeltisini ilave ederek emülsiyon elde etmişlerdir. Emülsiyon stabilite kazandıktan sonra ortama su ilavesi yaparak, etilasetatın fazdan ayrılarak su içerisinde karışması sağlanmıştır. Bu sayede etilasetat içerisinde çözünen fakat suda çözülmeyen etil selüloz katılarak çekirdek maddenin etrafında zar oluşturmuştur. Elde edilen mikrokapsülleri siyanamid ve *N,N*-disikloheksilkarbodiimid katalizatörleri varlığında 1,2,3,4-bütan tetra karboksilli asit ile pamuk lifine aktarmışlardır. Katalizatörlerin çeşitli süre ve sıcaklıklardaki etkilerini incelemişlerdir. 1,2,3,4-bütan tetra karboksilli asit ile işlem sırasında etil selülozun selüloza bağlanmasını, selülozda bulunan hidroksil gruplarının birbiriyle çapraz bağlanmasını ve etil selülozda bulunan hidroksi gruplarının birbiriyle çapraz bağlanmasını eş zamanlı gerçekleştirdiğini ifade etmişlerdir.

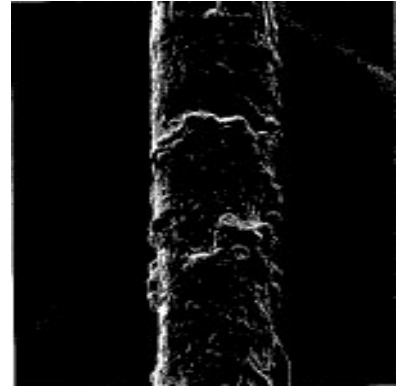
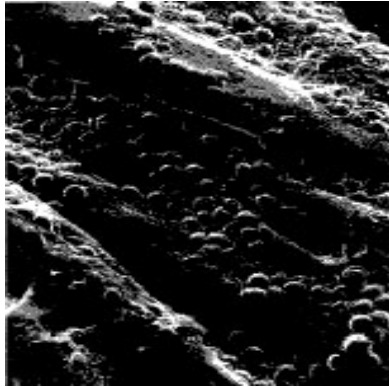
Son yıllarda nemlendirici, selülit önleyici, yaşlanmayı geciktirici maddeler gibi kozmetik ürünleri içeren tekstiller pazarda yer almaya başlamışlardır. Specialty Textile Products Ltd. A, D, E vitaminleri ve Aloe Vera içeren Biocap ticari markalı mikrokapsüller üretmektedir (Holme, 2003). Cognis firması çeşitli kozmetik maddeler içeren SkinTex serisi ile pazarda yer almaktadır. SkinTex'in kabuk materyali kitosandan oluşmaktadır (Achwal, 2003; <http://www.cognis.com/textiles/pdfs/Skintex-English.pdf>).

Nelson ve arkadaşları (1991), maya hücrelerinin (*Saccharomyces cerevisiae*) (Şekil 1.12) içini doldurarak mikrokapsülasyonu gerçekleştirmiştir. Daha sonra çekirdek materyali içeren hücreler çapraz bağlayıcı maddeler ve binderler kullanılarak selüloz ve yün lifine bağlanmıştır (Şekil 1.13). İşlem şu şekildedir: ilk önce maya hücreleri yıkanır, kurutulur. Çekirdek madde etanol içerisinde çözülür.

Daha sonra hücre bu çekirdek maddesiyle doldurulur. Etanol uzaklaştırılır. Su içinde tekrar süspansiyon edilir ve Vinamul 6705 reçinesi ilave edilir. Nelson (2002), maya hücrelerini kabuk materyal olarak kullanılmasının, yüksek doldurma kapasitesi, termoplastik olmaması, ışık, oksijen ve zararlı ortamlardan koruması ve maliyetinin düşük olması gibi avantajları olduğunu belirtmiştir.



Şekil 1.12 Sage Yağı İçeren Maya Hücreleri (Nelson ve arkadaşları 1991).



Şekil 1.13 Migrin Yağı İçeren Maya Hücrelerinin Pamuk (solda) ve Yün (sağda) Lifleri Üzerinde Yerleşimi (Nelson ve arkadaşları 1991).

Koku içeren mikrokapsüller tekstil sektöründe ticari ürün olarak uzun süredir kullanılmaktadır. RT Dodge, Welbeck Fabrics, Celessence International, The Matsui Shikiso Chemical Co., LJ Specialities, Eldorado Int. Co., Speciality Textile Products

Ltd. (STP), Harko-Werke GmbH, Euracli vb. birçok firma koku içeren tekstil ürünlerini ticari olarak üretmektedir (Carpio, 2000, Nelson, 2002, www.packline-fance.com/euracli/uk/d01.htm):

1.1.2.2. Güç Tutuşurluk Uygulamaları

Fosfat'ın suda çözünürlüğü nedeniyle güç tutuşurluk bitim işlemi kalıcı olmamaktadır. Giraud ve arkadaşları (2002), di-amonyum hidrojen fosfatı (DAHP) poliüretan (PUR) kabuk içerisine kapsüllemişlerdir. DAHP içeren mikrokapsüllerin termal parçalanma davranışlarını incelemişlerdir. Poliüretan ile mikrokapsülenmiş fosfatın önemli güç tutuşurluk etkisi gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca değişik PUR:DAHP oranlardaki etkiyi incelemişlerdir.

Giraud ve arkadaşları (2005), DAHP içeren arayüzey polimerizasyonu ile elde edilen poli(eter/üretan/üre) ve solvent uzaklaştırılması ile elde edilen poli(ester/üretan/üre) mikrokapsüllerini karşılaştırmışlardır. Pamuk lifinin poliüre esaslı mikrokapsüller ile kaplanmasının iyi bir güç tutuşurluk etkisi sağladığını belirtmişlerdir. Poliester-poliüretan kabuğa sahip mikrokapsül uygulamasının en düşük duman ve karbon monoksit miktarı verdiğini belirtmişlerdir.

Saihi, Vorman, Giraud ve Bourbigot (2005), koaservasyon tekniği kullanarak DAHP'yi jelatin - poliüretan ve polivinil alkol - poliüretan kabuk ile mikrokapsüllemişlerdir. Her iki tipteki mikrokapsülün, yüksek termal dayanım gösterdiğini ve güç tutuşurluk maddesi olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

1.1.2.3. Boya, Baskı ve Ağartma Uygulamaları

Son yıllarda fotokromik ve termokromik boyalar içeren mikrokapsüller kullanılmaya başlanmıştır. Nelson (2002), bu boyaların faz ayrılması ve ara yüzey polimerizasyon yöntemleri ile mikrokapsüllendiğini ve özellikle üre ve melamin-formaldehit sistemlerinin en yaygın sistemler olduğunu belirtmiştir.

Lipozomlar fosfolipid yapıdaki maddelerdir. Seçici geçirgen ve esnek bir zar özelliği gösterirler. Hem hidrofilik hem de lipofilik maddeler için taşıyıcı görevi üstlenirler. Marti, Coderch, De la Maza, Manich, ve Parra, (1998), yün ve yün/PES karışımların boyanmasında lipozomları carrier olarak kullanmıştır. Yünün asit, 1:2 metal kompleks ve dispers boyalarla boyanmasında ve klorlama (ağartma) işlemlerinde kullanıma yönelik birçok araştırma vardır (De La Maza, Parra, ve Bosch, 1991; De La Maza ve Parra, 1993; De la Maza, Manich ve ark. 1995).

Soane ve arkadaşları (2003), selüloz liflerinin reaktif boyarmaddelerle boyanmasında mikrokapsülleri kullanarak reaktifliği olmayan boyaların kullanılabilmesini önermişlerdir. Leyko indigo ve indigo boyarmaddelerinin, maleik anhidrit veya stiren-maleik anhidrit ve polietilenimin kombinasyonlarıyla mikrokapsüle edilerek kumaşa aktarılabilmesini belirtmişlerdir. Fazla miktardaki maleik anhidrit grupların reaktif grup işlevi görerek selülozdaki -OH grupları ile reaksiyona girdiğini kanıtlamışlardır.

Christie ve Bryant (2005), siyah poliamid/likra kumaş üzerine filmdruck baskı ile 4 tip mikrokapsüllenmiş termokromik boya aktarmışlardır. Kabul edilebilir düzeyde yıkama haslığına ancak düşük derecede ışık haslığına sahip baskı sonuçlarına ulaşılmıştır.

Yi, Jihong ve Shuilin (2005), %100 PES kumaşı, herhangi bir yardımcı madde kullanmadan mikrokapsüllenmiş CI Disperse Blue 56 boyarmaddesi ile boyamışlardır. Boyama düzgünlüğünün arttığını; yıkama ve sürtme haslıklarının indirgen yıkama yapılmış klasik boyama kadar iyi sonuç verdiğini belirtmişlerdir. Atık suyun filtreden geçirildiğinde mikrokapsüllü boyarmaddenin filtrede kaldığını fakat mikrokapsülsüz boyarmaddenin filtreden geçtiğini bildirmişlerdir. Kimyasal oksijen ihtiyacı ve biyolojik oksijen ihtiyacı değerlerinin, mikrokapsüllü boyalarda daha düşük çıktığını belirtmişlerdir.

Son yıllarda geniş uygulama alanı bulan ink-jet baskı sistemlerinde de mikrokapsüllenmiş boyarmaddeler kullanılmaktadır.

1.1.2.4. Faz Değiştiren Materyaller

Faz değiştiren materyaller (FDM), ısının absorblanmasında ve gerektiğinde absorblanan ısının açığa çıkarılmasında kullanılmaktadırlar. Faz değiştiren materyal olarak birçok maddeden faydalanabilmektedir. Tekstil uygulamalarında faz değişim sıcaklığının vücut sıcaklığı civarında olan maddeler tercih edilmektedir. Tekstilde en çok kullanılan faz değiştiren materyaller polietilenglikol ve parafinlerdir. Literatürde inorganik tuzlar kullanılarak yapılan çalışmalar da mevcuttur (Bryant ve Colvin., 1998, 1994). Polietilenglikol'ün moleküler ağırlığı ve parafinin karbon sayısı faz değiştirme sıcaklığını etkilemektedir (Zhang, 2001).

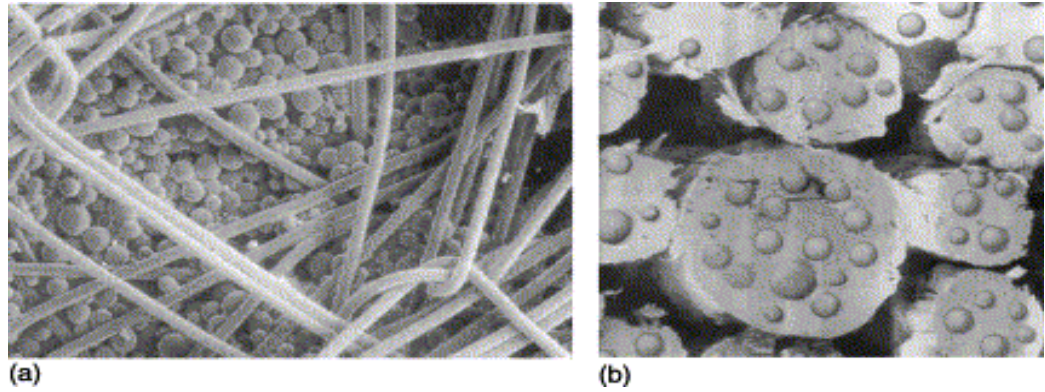
Tekstil üretimi için ilk yol faz değiştiren materyali lif içerisine hapsedmektir. Bunun için çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır:

- Polipropilen içerisine polietilen glikol hapsedilebilmektedir.
- Polietilen içerisine parafin hapsedilebilmektedir.
- Akrilik lifleri içerisine parafin hapsedilebilmektedir (Outlast lifleri) (www.outlast.com).

İkinci yol ise faz değiştiren materyal PUR içerisine mikrokaps lenerek, tekstil yüzeyine kaplanmasıdır.

Faz değiştiren materyal çapraz bağlayıcı matriks arasında tutuklanarak hem mikrokapsülasyonu hem de tekstil yüzeyine fiksajı gerçekleştirilir (Zhang, 2001).

Şekil 1.14’de lif içerisine ve çapraz bağlayıcılarla kumaş içerisine applike edilmiş faz değiştiren materyal içeren mikrokapsüller görülmektedir.



Şekil 1.14 Faz Değiştiren Materyal Ieren Mikrokapsüllerin (a) apraz Bağlayıcılarla (b) Lif içerisinde Tekstil Materyaline Uygulanması (www.outlast.com).

FDM içeren tekstiller ve giysiler üzerine araştırmalar hala devam etmektedir. Zhang (2001) tarafından açıklanan olası uygulamalar Tablo 1.4’de özetlenmiştir.

Nuckols (1999), mikrokapsüllenmiş FDM’ler ile desteklenmiş dalgıç kıyafetinin analitik modeli üzerinde çalışmıştır. Mikrokapsüllenmiş FDM içeren Comfortemp köpüklerin dalışın başlangıç anında dalgıın ısı kaybını düşürebileceğini göstermiştir. FDM’nin görevi soğuk etkisinin dalgıç giysisi içerisine işlemesini geciktirmektir. Bu

gecikme FDM katılaşınca kadar devam eder. FDM katılaştığında Comfortemp köpük klasik izolasyon ile aynı şekilde davranmaktadır.

Pause (2003) nonwoven koruyucu giysinin ısı etkisinin FDM'nin ince bir polimer filmin içerisine konularak ve kumaşın iç kısmına laminasyon ile uygulanması ile azalacağını göstermiştir.

Tablo 1.4 Faz Değiştiren Materyallerin Tekstilde Uygulamaları

Uygulama	Kısa Tanımı
Günlük Giyim	İç çamaşırı Ceket Spor Giysileri Kayak Giysisi
İş Kıyafetleri	İtfaiyeci Üniforması Kurşun Geçirmez Yelek Dalgıç Giysisi Uzay Giysisi Pilot Giysisi Denizci Kıyafeti vb.
İç Dekorasyon ve Nevresim	Perdeler Yorganlar Uyku Tulumları
Ayakkabı Astarları	Kayak Ayakkabısı Golf Ayakkabısı
Tıbbi Kullanım	Cerrahi Tül (gazlı bez) Bandaj Bebek Bezleri
İnşaat Elemanları	Çatılarda Çimentonun İçerisinde
Diğer Kullanımları	Otomotiv İçi Pil, Akü Tarım Jeotekstilller

Colvin ve Bryant (1995), bir mikro-iklim soğutmalı giysi icat etmişlerdir. Bu giysi, parafinik hidrokarbon esaslı FDM'li cepler içeren ağırlı yelek formundadır. Yeleğin altı adet cebi bulunmaktadır. Kapsüllenmiş FDM'ler bal peteği formunda cepler içerisine yerleştirilmiştir.

Pause (2001), üç tabakadan oluşan bir giysi sistemi bulmuştur. İlk tabaka FDM içeren 10 mikron çapında mikroküreciklere sahip 0.1 mm kalınlığında poliüretan köpük ile kaplanmış poliamidden oluşur. İkinci tabaka yaklaşık %10 ağırlığı kadar parafinik hidrokarbon mikroküreciklerden oluşan akrilik liflerdir. Üçüncü tabaka ise poliamid dokumadır. Pause ayrıca basit termel izolasyon etkisini (BTR), dinamik izolasyon etkisini (DTR) ve BTR ile DTR'nin toplamından elde edilen toplam izolasyon etkisini de (TTR) hesaplamıştır.

Doherty (2001) iki ana kısımdan oluşan bir giysi tasarlamıştır. Dış kısımdaki ilk bölüm ışığı ve ısıyı yansıtan metalik bir deridir. İkinci kısım ise cepler içeren esnek kumaştan (aramid, pamuk, Co/PES vb.) oluşmaktadır. Her bir cepte FDM (n-alkan) içeren keseler bulunmaktadır.

Pause (2002) FDM içeren tekstillerin termal rahatlığı arttırmak için otomobillerde kullanılabileceğini belirtmiştir. FDM içeren tekstillerin otomotivlerin halı ve üst döşemelerine uygulamıştır.

Pause (1999) FDM'ler içeren tekstillerin ameliyat elbisesi, yatak ve yoğun bakım materyali gibi medikal uygulamalar için de kullanılabileceğini göstermiştir.

Salyer (1998) FDM, silika ve karbon siyahı karışımının tekstillerde, ambalajlarda mikrodalga termal enerji depolayan materyal olarak kullanılabileceğini işaret etmiştir.

1.1.2.5. Diğer Uygulamalar

Mitsubishi Firması, temizleme çözümleri olarak mikrokapsüllü parafin, tunç yağı ve oktan içeren polipropilen dokusuz yüzeyden oluşan temizleme bezi üretmiştir (Nelson, 2002).

Böcekler ve toz akarları ile mücadele için akar ve böcek ilaçlarının mikrokapsülasyon tekniği ile tekstillere uygulanması araştırılmıştır (Holme, 2003). Mikrokapsülasyon sayesinde zararlı kimyasalların kullanıcıya zarar vermeyecek dozlarda ve uzun süre zarfında ortama kontrollü salımı hedeflenmiştir. Soane ve arkadaşları (2003), 3-(trimetoksisilil)-propiloktadesildimetil, gümüş nitrat ve 2-bromo-2-nitropropan-1,3-diol gibi antifungal ve antibakteriyel maddelerin mikrokapsüllenebileceğini belirtmişlerdir. Thor Chemicals firması permethrini mikrokapsülleyerek böcek kovucu uygulamalar yapmıştır. Speciality Textile Products Ltd., Silver Cap olarak isimlendirdiği mikrokapsülün duvarına gümüş nano partiküller yerleştirmiştir. Bu sayede etkili antimikrobiyal etki sağlanmıştır. Silver Cap 650 farklı virüse karşı etkilidir (Holme, 2003).

Koruyucu giysiler için mikrokapsüllenmiş biyosensörler ve kimyasal sensörler içeren uygulamalar bulunmaktadır (Aggarwal, Dayal, ve Kumar, 1998).

Soane ve arkadaşları (2003), manyetik parçacıklar içeren nanopartiküllü tekstillerin; giysilerin çalınmasını önleyeceğini, günümüzde kullanılan alarmların yerini alacağını iddia etmektedir.

Gundjian ve Kuruvilla (2000), giysi-marka taklitçiliğinin önlenmesinde mikrokapsülasyon teknolojisinden faydalanabileceğini belirtmiş ve bununla ilgili olarak patent geliştirmişlerdir. Bu patentte mikrokapsüllenmiş boyarmaddeler tekstil

yüzeyine marka veya firma ismi olarak aplike edilir. Daha sonra aktivatör sayesinde mikrokapsüller parçalanarak boyarmaddelerin ya UV ışık altında ya da görünen bölgede belirginleşmesi sağlanır.

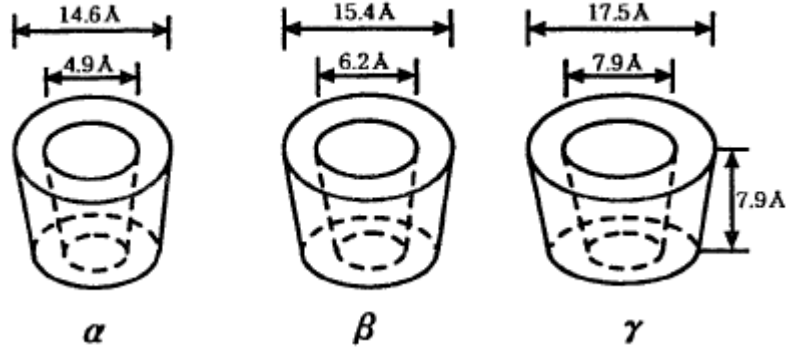
Goetzendorf-Grbowska, Krolikowska ve Gadzinowski (2004), triclosan içeren poli(L,L-laktit) mikrokapsüllerini solvent uzaklaştırma yöntemine göre elde etmişlerdir. Elde edilen mikrokapsüller viskoz esaslı dokusuz yüzey kumaşa, püskürtme ve emdirme yöntemine göre aplike edilmiştir. Triclosan mikrokapsülleri aplike edilmiş kumaşların antibakteriyel özellikte olduğunu belirtmişlerdir.

1.2. Siklodekstrin

Siklodekstrinler, nişastanın glikoziltransferaz enzimi katalizliğinde (CGT) parçalanıp halkalı ürünler açığa çıkarması sonucu oluşur. Gerçekleşen bu reaksiyon intramoleküler bir reaksiyondur ve reaksiyon sırasında su açığa çıkmamaktadır. Bu enzimatik reaksiyon sonucu çeşitli miktarlarda birbirine α -1,4 bağları ile birbirine bağlanmış glikopiranoz birimlerinden oluşan halkalı ürünler ortaya çıkmaktadır. Dekstrin heterojen, amorf ve higroskopik olmasına rağmen, siklodekstrinler homojen ve kristal yapıdadır ve higroskopik değildir (Taneri, 2004; Szejtli, 1988; Frömmling ve Szejtli, 1988).

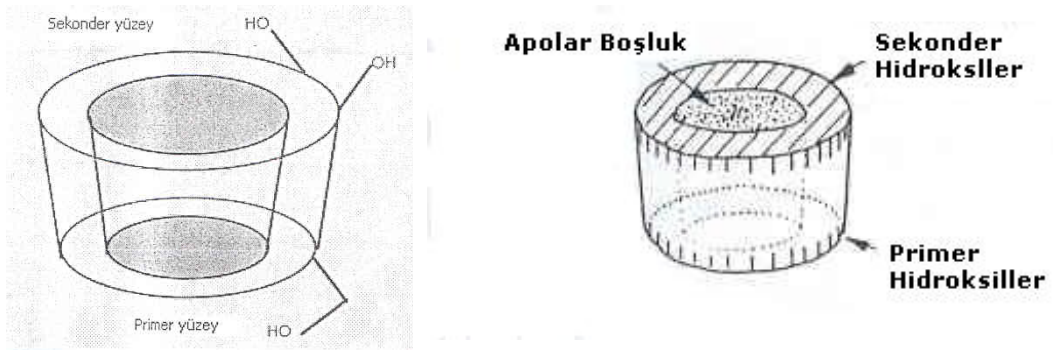
Siklodekstrinler en az altı şeker halkasına sahiptir. 6 şeker halkasından küçük siklodekstrinler sterik nedenlerden dolayı oluşmamaktadır. En çok bilinen ve ticari olarak da üretilen siklodekstrinler 6,7 ve 8 şeker halkasına sahip siklodekstrinlerdir. Bunlar sırasıyla α , β ve γ siklodekstrinlerdir (Şekil 1.15). 9 şeker halkasına sahip siklodekstrin karakterize edilmiştir fakat endüstriyel olarak üretilmemektedir. Teorik olarak daha fazla şeker halkasına sahip siklodekstrinler üretmek mümkündür. Fakat suda çözünürlüklerinin artması ve düşük kompleks oluşturma özelliklerinden

dolayı istenmemektedir. α , β ve γ siklodekstrinlere ait özellikler Tablo 1.5 ve 1.6'da özetlenmiştir (Taneri, 2004; Szejtli, 1988; Frömring ve Szejtli, 1988).

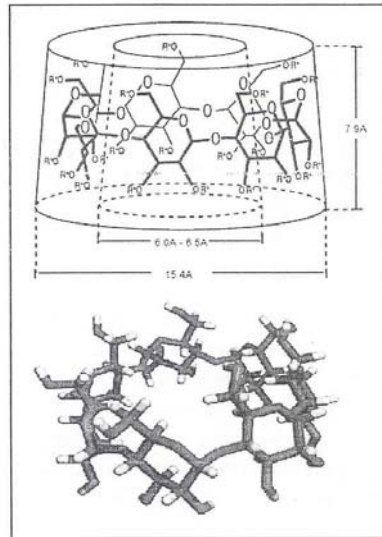


Şekil 1.15 Soldan Sağa α , β ve γ siklodekstrinler ve Molekül Boyutları

Siklodekstrinler, glukopiranoz birimlerini birbirine bağlayan bağların rotasyon kabiliyetleri olmadığından, mükemmel silindirik moleküller olmayıp, torus ya da kesik koniği andıran bir yapıya sahiptir. Torusun dar tarafında primer hidroksil grupları (glikoz ünitelerinin C_6 atomlarında), geniş tarafında sekonder hidroksil grupları (glikoz ünitelerinin C_2 ve C_3 atomlarında) bulunmaktadır. Boşluğun içi hidrojen atomları ve oksijen köprüleriyle kaplıdır. Boşluğa bakan kısımda bulunan oksijen köprü bağları, boşluğa hidrofobik yapı kazandırmaktadır. Siklodekstrinin primer ve sekonder yüzeyinde bulunan hidroksil grupları dışarıya doğru yönlendiği için siklodekstrinin dış yüzeyine hidrofilik bir yapı kazandırmaktadır (Şekil 1.16 – 1.17) (Taneri, 2004; Szejtli, 1988; Frömring ve Szejtli, 1988).

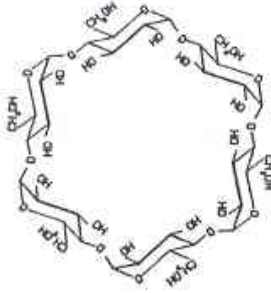
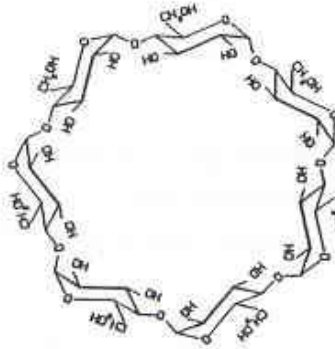
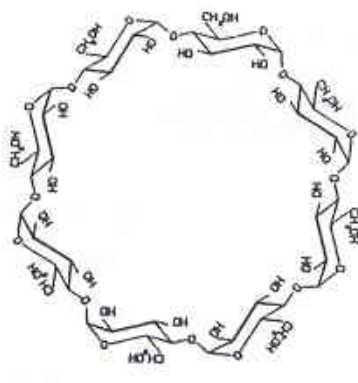


Şekil 1.16 Siklodekstrinlerin Üç Boyutlu Yapısı (Taneri, 2004)



Şekil 1.17 β -siklodekstrinin Üç Boyutlu Yapısı (Taneri, 2004)

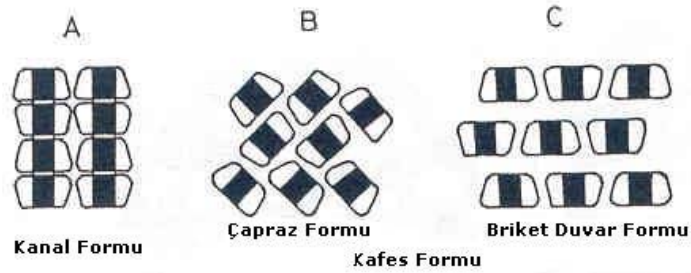
Tablo 1.5 Siklodekstrinlerin Molekül Yapıları ve Adlandırmaları (Taneri, 2004)

Molekül Yapısı	İsimlendirme
 <p style="text-align: center;">αCD</p>	<p>α-siklodekstrin, Schradinger's α-dekstrin, siklomaltohekzaoz, siklohekzaglukan, siklohekzaamiloz, α-CD, ACD ve C6A (C₃₆H₆₀O₃₀)</p>
 <p style="text-align: center;">βCD</p>	<p>β-siklodekstrin, Schradinger's β-dekstrin, siklomaltoheptaoz, sikloheptaglukan, sikloheptaamiloz, β-CD, BCD ve C7A (C₄₂H₇₀O₃₅)</p>
 <p style="text-align: center;">γCD</p>	<p>γ-siklodekstrin, Schradinger's γ-dekstrin, siklomaltooktaoz, siklooktaglukan, siklooktaamiloz, γ-CD, GCD ve C8A (C₄₈H₈₀O₄₀)</p>

Tablo 1.6 α , β ve γ Siklodekstrinlerin Özellikleri (Taneri, 2004)

	α	β	γ
Glikoz birimi sayısı	6	7	8
Moleküler Ağırlık	972	1135	1297
Suda Çözünürlük (g/100 ml)	14,5	1,85	23,2
$[\alpha]_D^{25}$	150±0,5	162,5±0,5	177,4±0,5
Boşluk Çapı Å	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Torusun Yüksekliği Å	7,9±0,1	7,9±0,1	7,9±0,1
Dış Çap Å	14,6±0,4	15,4±0,4	17,5±0,4
Yaklaşık Boşluk Hacmi Å ³	174	262	427
Yaklaşık Boşluk Hacmi (ml)			
1 Mol Siklodekstrindeki	104	125,7	427
1 Gram Siklodekstrindeki	0,10	0,14	0,20
Kristalografik parametreler:			
C ₁ —O ₄ —C ₄ Açısı °	119	117,7	112,6
Φ°/Ψ°	166/-169	169/-172	165/-169
O ₄ ...O ₄ Mesafesi Å	4,23	4,39	4,48
O ₂ ...O ₃ Mesafesi Å	3	2,86	2,81
Kristal Suyu Miktarı (ağırlıça %)	10,2	13,2-14,5	8,13-17,7
Difüzyon Sabiti (40 °C)	3,443	3,223	3,000
<i>A. Oryzae</i> α -amilazı Tarafından Hidrolizi	İhmal edilebilir	Düşük	Hızlı
V _{max} Değeri (dak ⁻¹)	5,8	166	2300
pK Değeri (25°C de)	12,332	12,202	12,081

Siklodekstrinler kristal haldeyken iki tip formda bulunurlar: kanal ve kafes formu. Kanal formunda siklodekstrin molekülleri kafa-kuyruk veya kafa-kafa formunda birbirleri üzerine dizilip, iç boşlukları kanal oluşturur. Misafir moleküller bu kanal içerisine dizilirler. Kafes formunda bir siklodekstrin molekülünün boşluğu her iki taraftan komşu siklodekstrinlerle kapatılarak izole edilir. Kafes tipi kristal yapıda siklodekstrin molekülleri, çapraz veya briket duvar formu halinde bulunmaktadır. Kristal formdaki siklodekstrinlerde su molekülleri hem siklodekstrin içerisindeki boşlukta hem de kristal yapının iç bölümlerinde bulunmaktadır. İnklüzyon kompleksleri, uygun misafir molekülleri ile su moleküllerinin su molekülleri ile yer değiştirmesi ile gerçekleşir (Taneri, 2004; Szejtli, 1988; Frömring ve Szejtli, 1988).



Şekil 1.18 Siklodekstrinlerin Kristal Yapı Formları (Szejtli, 1988; Frömring ve Szejtli, 1988)



Şekil 1.19 Siklodekstrinlerin Kristal Kanal Formundaki Yapıları (Szejtli, 1988; Frömring ve Szejtli, 1988)

Siklodekstrinlerin çözültü halindeki konformasyonları, kristal formuyla hemen hemen aynıdır. NMR, IR çalışmaları DMSO ve D₂O da D-glukopiranoz birimlerinin C1 konformasyonunda bulunduğunu göstermektedir. Bu durum primer ve sekonder OH gruplarının kristal ve çözülmüş durumda benzer konformasyonda bulduklarını işaret etmektedir. Bundan dolayı siklodekstrinler olağan dışı çözünürlüğe sahiptir. Fakat β -siklodekstrin, α -siklodekstrin ve γ -siklodekstrine göre sırasıyla 7 ve 14 kat daha düşük çözünürlüğe sahiptir. β -siklodekstrinin daha rijit yapıya sahip olması ve molekül içerisindeki hidrojen bağlarının molekülü stabilize etmesi sonucu, β -siklodekstrin daha düşük çözünürlüğe sahiptir. Siklodekstrinlerin sıcaklığa bağlı çözünürlükleri ve değişik çözümlerdeki çözünürlükleri sırasıyla Tablo 1.7 ve 1.8'de verilmiştir (Taneri, 2004; Szejtli, 1988; Frömming ve Szejtli, 1988).

Tablo1.7 Siklodekstrinlerin Sıcaklığa Bağlı Çözünürlükleri (Szejtli, 1988; Frömming ve Szejtli, 1988)

t °C	Suda Çözünürlükleri mg/g		
	A	β	γ
20	90	16,4	185
25	127	18,8	256
30	165	22,8	320
35	204	28,3	390
40	242	34,9	460
45	285	44	585
50	347	52,7	-
55	-	60,5	-
60	-	74,9	-
65	-	101,8	-
70	-	120,3	-
75	-	148	-

Tablo 1.8 Siklodekstrinlerin Değişik Çözgenlerdeki Çözünürlükleri (Szejtli, 1988; Frömming ve Szejtli, 1988)

Organik Çözgen	α	β	γ
Metanol %100	Çözünmez	Çözünmez	>0,1
Metanol/Su %50	0,3	0,3	208
Etanol %100	Çözünmez	Çözünmez	>0,1
Etanol/Su %50	>0,1	1,3	2,1
İsopropanol	Çözünmez	Çözünmez	>0,1
Aseton	Çözünmez	Çözünmez	>0,1
Kloroform	Çözünmez	Çözünmez	Çözünmez
Pridin	7	37	
Tetrahidrofuran	Çözünmez	Çözünmez	
Dimetilformamid	54	32	
Dimetilsülfoksit	2	35	
Etilen Glikol	9	21	
Propilen Glikol	1	2	
Gliserin	Çözünmez	4,3	

1.2.2. İnküzyon Kompleksi Oluşturma Yöntemleri

1.2.2.1. Örne (Yoğurma) Yöntemi

Bu yöntemde siklodekstrin ve misafir molekülün fiziksel karışımları, su ve organik çözen ilavesiyle karıştırılmaktadır. Elde edilen pasta kıvamındaki preparat organik çözen uzaklaştırılıncaya kadar yoğrulmaktadır. Yoğurma işlemi el ile havanda yapılabileceği gibi, bu işlem özel yoğurma cihazlarında da gerçekleştirilebilmektedir (Taneri, 2004; Szejtli, 1988; Frömming ve Szejtli, 1988).

1.2.2.2. Püskürterek ve Dondurarak Kurutma Yöntemi

Organik çözen/su karışımında siklodekstrin ve misafir molekül çözülmekte ve ısıtılmış bir kabine bir memecik vasıtasıyla püskürtülmektedir. Çözenlerin ortamdan hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasıyla inküzyon kompleksi oluşturulmaktadır. Cihazın iç ve dış sıcaklıkları, pompalama hızı ve memecik büyüklüğü önemli parametrelerdendir. Dondurarak kurutma yönteminde ise çözelti dondurularak (-40 °C) vakum altında kurutulur (Taneri, 2004; Szejtli, 1988; Frömming ve Szejtli, 1988).

1.2.2.3. Çözelti İçerisinde Siklodekstrin Komplekslerinin Hazırlanması

Siklodekstrinin sıcak sulu çözeltisi üzerine etken madde ilave edilerek, karışım içerik bileşiği çökene kadar karıştırılmakta, çökmenin olmadığı durumlarda içerik bileşiği parçalanmıyorsa, ortam soğutularak çökme sağlanmaktadır. Bu yöntem suda çözünen misafir maddeler için uygundur (Taneri, 2004).

1.2.2.4. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Misafir maddenin organik çözücüdeki sıcak çözeltisi, siklodekstrinin sudaki çözeltisine devamlı karıştırarak yavaş yavaş eklenir, böylece oluşan kompleks çöker. Vakum altında organik çözücü uçurularak çöken ürün ayrılarak kurutulur, toz forma getirilip, elenerek homojenize edilir (Taneri, 2004; Szejtli, 1988; Frömming ve Szejtli, 1988).

1.2.2.5. Katı Fazda Kompleks Oluşturma

Siklodekstrin ve misafir maddenin havanda öğütülmesiyle oluşturulmaktadır.

1.2.2.6. Nötralizasyon Yöntemi

Bazik misafir moleküller asidik bir çözeltide, asidik misafir moleküller ise bazik bir çözeltide çözündürülür. Tümü çözündükten sonra, siklodekstrin sürekli karıştırılarak çözeltiliye ilave edilir. Berrak bir çözelti oluşturuncaya kadar karıştırılır. Elde edilen berrak çözeltinin pH'ı değiştirilerek misafir molekülün suda çözünürlüğü azaltılır. Böylece kompleksleşme gerçekleştirilir. Elde edilen katı kompleks santrifuj ve filtrasyon ile çözücünden ayrılır (Taneri, 2004).

1.2.3. Siklodekstrin İle İlgili Önceki Çalışmalar

Siklodekstrinler, molekül yapısı, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstriyel anlamda birçok kullanım alanı bulmuşlardır. Özellikle misafir molekülünün çözünürlüğünün artırılmasında, ışığa, oksidasyona ve sıcaklığa karşı stabilize edilmesinde, istenmeyen etkilerin engellenmesinde, kontrollü salımının sağlanmasında kullanılmaktadır. Siklodekstrinlerle yapılan toksisite çalışmalarında

oral, parenteral ve dermal olarak zararlı olmadıklarını göstermektedir. Uzun yıllardır eczacılık, kozmetik ve gıda endüstrisinde kullanılan siklodekstrinler, yukarıda bahsedilen özelliklerden dolayı son yıllarda tekstil endüstrisinde de önem kazanmaya başlamışlardır.

Siklodekstrinlerin kompleks oluşturma yetenekleri, flotte içerisinde istenmeyen atıkların uzaklaştırılmasında, boyama yardımcı maddesi olarak kullanılmasında ve bitim işlemleri maddesi olarak kullanılmasında benzersiz kullanım özellikleri kazandırmaktadır.

Siklodekstrinler tekstil mamulüne; tekstil yüzeyini modifiye ederek, siklodekstrini modifiye ederek, siklodekstrini bir çapraz bağlayıcı ya da köprü grubu kullanarak tekstil yüzeyine bağlayarak bağlanabilmektedir.

1.2.3.1. Siklodekstrinlerin Flotte Artıklarının Uzaklaştırılmasında Kullanımı

Siklodekstrinlerin kompleks oluşturma kabiliyeti, flotte içerisinde bulunan yardımcı maddelerin (yüzey aktif maddelerin) uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermiştir. Böylece yardımcı maddelerin bir sonraki işlemdeki olumsuz etkilerinden kaçınılmış olunur hem de kullanılan yardımcı maddelere göre daha az kimyasal oksijen ihtiyacına (KOİ) sahip olabileceğinden atık suların arıtılmasında kolaylık sağlayabilmektedir. NP-10 (poliester) için KOİ 2020 mg/g; Uniperol O (yağ alkolu poliglikol eteri) için KOİ 1930 mg/g ve Gisapon 1459 (dispersiyon boyarmaddeleri için difüzyon arttırıcı solvent) için KOİ 2290 mg/g dır. Fakat β -siklodekstrin için KOİ 1060 mg/g olmaktadır (Szejtli, 2003).

Siklodekstrinler deterjan molekülleri ile kompleks oluşturarak köpük önleyici etki gösterebilmektedir. Elde edilen köpük önleyici etki sayesinde durulama sırasında su kullanımının azaltılmasına olanak tanıyabilmektedir. Yıkama işlemi sonrasında her

biri 3 dakikalık bir soğuk yumuşak su ile durulama ve ardından soğuk sert su ile durulama sırasında son durulama suyuna ilave edilen 3 g/l siklodekstrin, yıkanmış kumaştaki artık yüzey aktif madde konsantrasyonunu 209 ppm'den 134 ppm'e düşürmektedir (Szejtli, 2003).

Enzimlerin çalışma verimliliğini, kullanıldığı ortamın pH, sıcaklığı, iyon şiddeti vb. etmenler etkilemektedir. Tekstil terbiyesinde, bir önceki işlemde kalan flotte artıkları enzimatik işlem üzerinde olumsuz etkiler yaratabilmektedir. Bundan dolayı enzimatik işlem öncesi flotte artıkları etkin yıkama ve durulama adımları ile kumaştan mutlaka uzaklaştırılmalıdır. Kumaş ile birlikte gelen yüzey aktif maddeler bir sonraki enzimatik işlemi olumsuz etkileyebileceğinden, uygun siklodekstrin ilavesi ile uzaklaştırılabilmektedir. Bu sayede optimum işlem koşulları sağlanabilmektedir (Yurdakul ve Özen, 2000).

1.2.3.2. Siklodekstrinlerin Boyamada Kullanımı

Siklodekstrinlerin yapısında bulunan primer ve sekonder yüzeylerdeki hidroksil gruplar, siklodekstrinin çözünürlüğünü olumlu yönde etkilemektedir. Bundan dolayı çözünürlüğü kötü olan boyarmaddelerin suda çözünürlüğünü arttırmada kullanılabilir. Ayrıca siklodekstrinler boyarmaddeler ile kompleks oluşturduğundan boyarmaddelerin agregasyon ve difüzyon davranışlarını değiştirebilmekte, dolayısıyla boyama işleminde retarder veya düzleştirici olarak kullanılabilir.

Buschmann, Knittel, ve Schollmeyer (1996), direkt boyarmadde ile pamuk lifinin boyanmasında siklodekstrinlerin etkisini incelemişlerdir. Ortama ilave edilen siklodekstrinin kompleks stabilitesinin çok yüksek olmadığını gözlemlemişlerdir. Lif ile flotte arasındaki dengenin bozularak, boyarmaddenin flotte tarafına kaydığını bildirmişlerdir. Denter ve Schollmeyer (1994) ve Denter, Buschmann ve Schollmeyer (1991), pamuğun trikromik boyamasında, β -siklodekstrinin pamuk

lifleri ile direkt boyarmadde arasındaki etkileşimi modifiye ettiğini bildirmişlerdir. Kırmızı, mavi ve turuncu direkt boyarmaddeler ile yapılan boyamalarda siklodekstrin kullanıldığında rengin mavi eksene doğru kaydığı ve renk açıklığının değişmeden kaldığı tespit edilmiştir. Noniyonik yardımcı madde kullanıldığında rengin yeşil eksene kaydığı ve renk açıklığının arttığı belirtilmiştir. Ortamda bulunan turuncu boyarmaddenin siklodekstrin ile etkileşime girdiğini, mavi ve kırmızı boyarmaddelerin uç kısmında bulunan substitüentlerden dolayı siklodekstrin içerisindeki boşluğa giremediğini belirtmişlerdir. Siklodekstrinin retarder etkisi gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Cireli ve Yurdakul (2006), çalışmalarında 8 farklı direkt boyarmadde kullanmıştır. Boyama flottesine β -siklodekstrin ilave edildiğinde, Sirius Orange KCF ve Sirius Red F3B boyarmaddeleri ile etkileşime girdiğini gözlemlemişlerdir. Sirius Orange KCF yapısının kullanılan diğer direkt boyarmaddelere göre daha küçük molekül yapısında olmasından dolayı β -siklodekstrin ile kompleks oluşturduğunu ve Sirius Red F3B boyarmaddesinin göreceli büyük yapısına rağmen boyarmaddenin uç kısımlarında kompleksleşmeyi önleyecek grupların bulunmamasından dolayı β -siklodekstrin ile kompleks oluşturduğunu belirtmişlerdir. β -siklodekstrin ile Levegal ED arasında karşılaştırma yapmışlardır. β -siklodekstrinin boyarmaddeye karşı affinitesi olmasına rağmen Levegal ED nin life karşı affinitesi vardır. Bu durumdan dolayı β -siklodekstrinin bazı boyarmaddeler üzerinde etkili olduğunu belirtmişlerdir. Aynı etkiyi sağlamak için β -siklodekstrin miktarının çok daha fazla olması gerektiğini vurgulamışlardır. Araştırmacılar ayrıca boyama sonrası yıkama işleminde β -siklodekstrinin etkisini incelemişlerdir. Tuz ile yıkamalarda banyoya çok az boyarmadde geçmekte olduğunu, buna karşılık β -siklodekstrin ilave edilen banyolarda kompleks oluşturmaya meyilli boyarmaddelerin yıkama flottesini kirlettiğini gözlemlemişlerdir.

Pamuk ve pamuk/PES kumaşların dispers boyarmadde ile baskısında, β veya α siklodekstrinlerle kumaşların muamele edilmesinin boya absorpsiyonunu arttırdığı gözlenmiştir (Szejtli, 2003).

4-Aminoazobenzen, monosibstüte fenil grupları ile β -siklodekstrinin boşluğu içerisine girmektedir. Bu durum boyama hızının azalmasını sağlayarak retarder etkisi sağlamaktadır. Bu retarder etkisi boyarmaddenin tekstil materyaline olan afinitesini artırmakta fakat kumaş içerisine olan difüzyon sabitini azaltmaktadır (Szejtli, 2003).

PES liflerinin boyanmasında kullanılan dispers boyarmaddelerin suda çözünürlüğü oldukça azdır (0.1-10 mg/l). Dispergatör kullanmadan düzgün bir boyama yapmak imkânsızdır (Szejtli, 2003).

Buschmann, Knittel ve Schollmeyer (1990), PES'in dispers boyarmaddeler ile boyanmasında yüzey aktif madde yerine siklodekstrinleri ve halkalı olmayan dekstrinleri kullanmışlardır. 1 g/l Levegal HTN (noniyonik yüzey aktif madde) yerine, 0.3 g/l dekstrin karışımının yeterli olacağını vurgulamışlardır. Resolin Orange RL ve Resolin Rot FB boyarmaddeleri ile kullanıldığında kabul edilebilir homojenlikte boyamaya sebep olduklarını belirtmişlerdir.

Savarino ve arkadaşları (1999), siklodekstrinin PA 6,6 ve PA 6 mikroliflerinin boyanmasında kullanılmasının, siklodekstrin içeren boyamaların siklodekstrin içermeyen boyamalara göre renk düzgünlülüğünü 4 ila 10 kat arttırdığını, buna karşılık boya veriminde çok az değişikliğe yol açtığını belirtmişlerdir.

Savarino ve arkadaşları (2000), farklı hidrofobik zincir uzunluğunda ve hidrofilik kısma sahip azo dispers boyarmaddeleri ile sodyum dodesil sülfat, Brij 35, β -siklodekstrin ve metil- β -siklodekstrin varlığında farklı flote oranlarında boyamalar yapmışlardır. β -siklodekstrin ve metil- β -siklodekstrin içeren flottelerde düşük flote oranlarında bile uniform boyamaların yapıldığını gözlemlemişlerdir.

Shibusawa ve arkadaşları (1998), altı adet azo dispers boyarmaddesinin (4-amino-4'-nitroazobenzen türevleri) 70-90°C sıcaklıklarda α , β ve γ siklodekstrinler varlığında asetat lifi üzerine sorpsiyon isotermlerini incelemişlerdir.

Knittel ve Schollmeyer (1996), reaktif boyarmaddeler ile baskıda, baskı patında üre yerine siklodekstrin türevlerinin kullanımını incelemişlerdir. Ftalosiyanın kökenli reaktif boyarmadde ile yapılan çalışmada, daha düşük üre varlığında baskı patına α , β ve γ siklodekstrin ve MCT- β -CD ilave etmişlerdir. Viskozitede %5 düşüş gözlemlenmiştir. Fakat β -siklodekstrin ile çalışıldığında viskozitedeki düşüşün %20 ye çıktığını belirtmişlerdir. α , β ve γ siklodekstrin ile çalışıldığında boya fiksajında azalma olduğunu gözlemlenmiştir. MCT- β -CD ile çalışıldığında ise boya fiksajının arttığını bildirmişlerdir. Bu durumun selülozun hidroksil gruplarına kovalent bağlanan MCT- β -CD'nin bünyesinde bulunan hidroksil gruplarının reaktif boyarmadde ile reaksiyona girmesi ile açıklamışlardır. MCT- β -CD ile işlem görmüş selüloz liflerinde, MCT- β -CD bünyesindeki hidroksil grupları nedeniyle hidroksil gruplarında bir artış söz konusu olabilmektedir.

Kimura, Wakai ve Shimizu (1986), karboksi metil selüloz (CMC) ve heksametilolmelamin siklodekstrin karışımını, boyama atık sularının arıtılmasında kullanılmasını araştırmışlardır. Kullanılan karışımın noniyonik yüzey aktif maddeyi absorbe ettiği, fakat anyonik boyarmadde absorbe etmediğini gözlemlenmiştir. Boyama atık suyunun bu absorbent ile işleme tabii tutulmasından sonra boyarmadde ilavesi ile tekrar kullanılabilirliğini iddia etmişlerdir (Szejtli, 2003).

1.2.3.3. Siklodekstrinlerin Bitim İşlemlerinde Kullanımı

Siklodekstrinlerle işlem görmüş tekstil materyallerinde, fiziksel olarak fikse olmuş siklodekstrinler, ter ve ter ürünlerinin lif içerisine girmeden kolaylıkla uzaklaştırılmasını sağlamaktadırlar (Szejtli, 2003).

Selülozik, ipek ve sentetik kumaşları yıkamaya dayanıklı ve koku absorplayabilen kumaş haline getirmek için siklodekstrin ile formulize edilmiş deodorant ajanı aplike edilmiştir. Belirtilen kumaşları elde etmek için 100 kısım %30 luk siklodekstrin ve 50 kısım deodorant ajanı içeren çözelti hazırlanıp 150 dakika homojenizatörde karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen bu deodorant tozdan % 0.04 çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiye alınan flotte (AF) %80 olacak şekilde emdirilip kurutulmuştur. Hazırlanan bu kumaş *n*-bütanoik asit, NH₃ ve trimetilamin için iyi absorpsiyon özelliği ve yıkamaya karşı iyi bir dayanım göstermiştir. Siklodekstrinlerle muamele edilmiş ve yıkamaya dayanıklı koku absorbe edebilen yün ve PES kumaşlar üretilmiştir (Szejtli, 2003).

Ritter ve arkadaşları (2002), pamuklu kumaşlar için reçine ve siklodekstrin içeren bir bitim işlemi geliştirmişlerdir. Geliştirilen bitim işlemi ter içerisindeki organik moleküllerin buhar basıncını düşürebilmektedir. Ayrıca bu bitim işleminin koku içerebileceği ve bitim işlemi sayesinde buhar basıncının düşeceği, bu sayede zaman içerisinde koku salınabileceğini belirtmişlerdir.

Wang ve Chen (2005), lavanta yağını β -siklodekstrin ile çözeltide kompleks oluşturmuşlardır. Elde edilen komplekse ait XRD analizini yapmışlar ve lavanta yağı ile β -siklodekstrin arasında kompleks oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Siklodekstrin, pamuk üzerine düşük fiksaj sıcaklığına sahip binder kullanılarak emdirme-termofiksaj metodu kullanılarak aktarılmıştır. Fiksaj koşulları 80°C'de 5 dakikadır. Lavanta yağının kumaş üzerindeki miktarı alkol ile 12 saat sonunda elde edilen ekstraktın 276 nm'de ki absorpsiyonuna bakılarak ölçülmüştür. Aynı kumaşı limon, sandal ağacı, yasemin, gül, lavanta ve biberiye kokuları aplike ederek kokuların kalıcılığını incelemişlerdir. En yüksek kalıcılığı biberiye kokusunun sağladığını saptamışlardır.

Martel ve arkadaşları (2002), sitrik asit, BTCA ve poliakrilik asitler kullanılarak siklodekstrin aplike edilmiş pamuk, yün ve poliester kumaşları, altı farklı koku molekülü (β -citronellol, camphor, mentol, *cis*-jasmone, benzil asetat, geraniol) ve

citronella yağı ile emdirmişlerdir. Koku yoğunluğu bir yıl boyunca test edilmiştir. Testler yıl boyunca düzenli aralıklarla deneklere koklatılarak gerçekleştirilmiştir. Denekler dörtten (çok güçlü koku) sıfıra (koku yok) kadar gösterge çizelgesi kullanarak kumaşları puanlamışlardır. İşlem görmüş birçok kumaşın bir yıl boyunca kokusunu koruduğu gözlenmiştir. Poliakrilik asidin, sitrik asit veya BTCA'ya göre daha az etkili olduğu gözlenmiştir. Siklodekstrinler arasında verimlilik kıyaslaması yapıldığında en verimli siklodekstrinin γ -siklodekstrin olduğunu, α -siklodekstrinin en az verimliliğe sahip olduğunu ve koku efektinin kalıcılığının kumaş üzerinde bulunan siklodekstrin konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Rehmann, Yoshii ve Furuta (2003), monoklortriazin- β -siklodekstrini (MCT- β -CD) toz selüloza bağlamışlardır. Koku maddesi olarak *d*-limonene kullanmışlardır. Kullanılan selüloz toz formda bulunmaktadır. Elde edilen etkilerin lif veya kâğıt gibi selüloz ürünlerinde denenmesi gerekmektedir. Selüloz üzerinde bulunan MCT- β -CD miktarını CHNS elementel analiz yöntemi kullanarak belirlemişlerdir.

Wang ve Chen (2004), BTCA kullanarak β -siklodekstrini selülozik life bağlamışlardır. Limon, sandal ağacı, yasemin, gül, lavanta ve biberiye kokularını siklodekstrin applike edilmiş life uygulamışlardır. 5 ile 30 gün arasında deneklere koku testleri yapmışlardır. Pamuklu kumaşa ait kopma uzaması, kopma dayanımı ve eğilme dayanımlarını incelemişlerdir. Kumaşın fiziksel özellikleri siklodekstrin varlığında çok değişmemekte olduğunu gözlemlemişlerdir.

Zyschka ve arkadaşları (2004), γ -siklodekstrini ile Vitamin E'nin kompleksini hazırlayıp poliüretan binder aracılığı ile life bağlamışlardır.

Siklodekstrin ile koku çalışmaları sadece kumaş üzerine aplikasyonu içermemektedir. Özellikle yıkama sırasında kullanılan yumuşatıcılara siklodekstrin/koku sistemleri ilave edilerek, yıkama sonrasında tekrar ıslatıldığında parfüm salımı yapmaktadır (Szejtli, 2003).

Siklodekstrin ve *o*-metoksisianimaldehit etanol/su karışımı ile emdirilen pamuklu kumaşlar, iki polivinilden klorür filmi arasına yerleştirilmiştir. Elde edilen bu sistem ayakkabı içerisine yerleştirilip, mikrobiyal büyümenin önlenmesi hedeflenmiştir (Szejtli, 2003).

Böcek ilacı içeren tekstil materyallerinin yapılanmasında da siklodekstrinler kullanılabilir. Literatürde isobornil tiociyanoasetat (IBTCA) kullanılarak yapılmış çalışmalar mevcuttur. %0.34 β -siklodekstrin ve % 0,14 IBTCA içeren solüsyon ile akrilik lifleri muamele edilmiş ve 20 yıkamaya kadar etki göstermiştir (Szejtli, 2003).

Hastanelerdeki enfeksiyonları kontrol edebilmek için uçucu organik antimikrobiyal ajanların β -siklodekstrin kompleksleri ile kristalin olmayan kalsiyum fosfat ile işleme tabii tutulmuş çarşafların kullanılabileceği belirtilmiştir (Szejtli, 2003).

Scalia ve arkadaşları (2006), β -siklodekstrin monoklortriazin applike edilmiş ve edilmemiş Tencel kumaşları, güneş koruyucu maddesi oktil metoksisinnamat (OMC) içeren su/metanol çözeltisi ile işleme tabii tutmuşlardır. Elde edilen örnekler yıkama yapılmış ve örnekler UV spektroskopisi ve termogravimetrik analizler yapmışlardır. Kumaşlar üzerindeki OMC miktarını HPLC ile β -siklodekstrin monoklortriazin içeren kumaş için % 0,0203, modifiye edilmemiş kumaş için de % 0,0025 bulmuşlardır. β -siklodekstrin monoklortriazin içeren kumaşların modifiye edilmemiş kumaşlara göre güneşten korunma faktörü (SPF) değerlerinin 3,2 kat arttığını tesbit etmişlerdir.

Wang ve Cai (2008), β -siklodekstrin monoklortriazin applike edilmiş ve edilmemiş pamuklu kumaşları, 2 saat %5 mikonazol nitrat içeren etanol çözeltisi ile applike etmişlerdir. Kumaşlar üzerindeki mikonazol nitrat miktarını HPLC ile β -

siklodekstrin monoklortriazin içeren kumaş için % 0.458, modifiye edilmemiş kumaş için de % 0.056 bulmuşlardır. β -siklodekstrin monoklortriazin aplike edilmiş kumaşta 10 yıkama sonunda %70 antibakteriyel özelliklerini koruduğunu gözlemişlerdir. Özellikler *Candida albicans* ile yapılan denemelerin diğer mikroorganizmalara göre daha iyi sonuç verdiğini vurgulamışlardır.

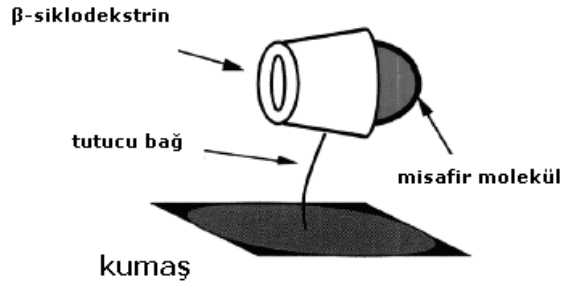
Thuaut ve arkadaşları (1999), polipropilen lifinde aşı polimerizasyonu ile aktif gruplar oluşturarak α -, β - ve γ -siklodekstrinlerin fiksajını gerçekleştirmişlerdir. Siklodekstrin içeren PP dokusuz yüzeyin filtrasyon amaçlı kullanılabileceğini önermişlerdir.

Abdel-Mohdy ve arkadaşları (2008), cypermethrin ve prallethrin böcek ilaçlarını monoklortriazin- β -siklodekstrin (MCT- β -CD) ile işleme tabii tutulmuş pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Elde edilen örneklerin sivrisineklere karşı koruyuculuğunu Dünya Sağlık Örgütü'nün (World Healthy Organization - WHO) standartlarına göre test etmişlerdir. İşlem görmemiş kumaşların %90 oranla sivrisinekleri etkilemediğini, buna karşılık MCT- β -CD ve cypermethrin ve prallethrin içeren kumaşların hızlı kovucu özellik ve yavaş öldürme etkisi gösterdiğini belirtmişlerdir.

Hebeish ve arkadaşları (2008), limonene maddesini üç farklı yöntemle kumaşa aplike etmişlerdir. Yöntemler, MCT- β -CD içeren pamuklu kumaşa limonene emdirilmesi, polivinil asetat binderi ve arkofix çapraz bağlayıcı içeren flotte ile limonene emdirilmesi ve polivinil asetat binderi kullanarak limonene ile kaplanmasıdır. Kaplama ve MCT- β -CD ile aplikasyon yapılmış kumaşların, sivrisineklere karşı toksik etki gösterdiğini belirtmişlerdir.

1.2.3.4. β -siklodekstrinlerin Tekstil Yüzeyine Uygulanması

Siklodekstrinde ve selüloz makromolekülünde hidroksil gruplarının bulunmasından dolayı, lif ile siklodekstrini bu gruplar üzerinden bağlamak mümkündür. Aynı durum protein lifleri için de mümkün olmasına rağmen sentetik lifler için lif yüzeyinde bağlanacak grup olmadığından dolayı mümkün değildir. Sentetik lifler için ya lif yüzeyinde reaksiyona girebilecek gruplar oluşturmak ya da çok miktarda çapraz bağlayıcı reçineler kullanmak gerekmektedir. Lif ile siklodekstrin arasındaki bağın, yıkama gibi kullanım sırasında oluşabilecek zorlayıcı etmenlere karşı dayanıklı olması gerekmektedir (Şekil 1.20).

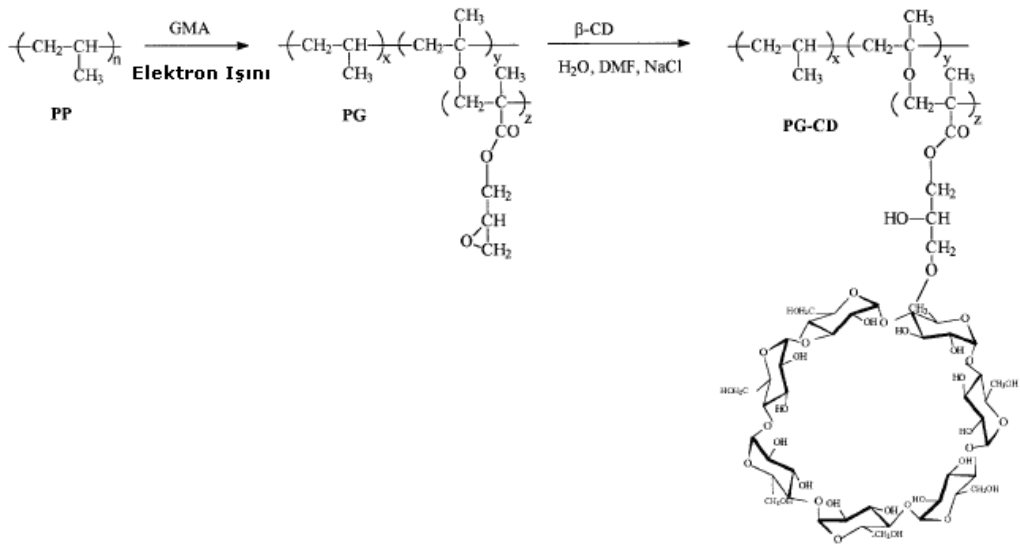


Şekil 1.20 β -siklodekstrinin Kumaş Yüzeyine Bağlanması

Siklodekstrinler, lif üzerine üç ana yöntemle bağlanabilmektedir. Bu üç ana yöntem: tekstil yüzeyini modifiye ederek, siklodekstrini modifiye ederek ve çapraz bağlayıcı veya köprü grubu kullanarak bağlayabilmektedir.

1.2.3.4.1. Tekstil Yüzeyini Modifiye Ederek. Thuaut ve arkadaşları (1999), PP dokusuz yüzey kumaşın elektron ışınmasıyla glisidil metakrilat (glycidyl methacrylate - GMA) aşılması sonucunda epoksi grupları oluşturmuşlardır (Şekil 1.21). Siklodekstrinler oluşturulan epoksi grupları üzerinden kumaşa bağlanmıştır. Işıma

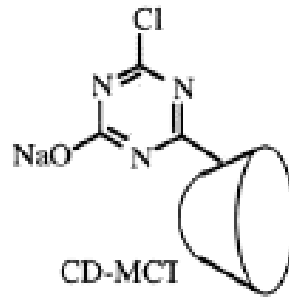
dozu ve süresi arttıkça life aşılama GMA miktarında artış gözlenmiştir. Aşı polimerizasyonu ile aktif hale gelmiş PP lifi DMF ile şişirilmekte ve NaCl ve siklodekstrin içeren sulu çözelti ile işleme tabii tutulmaktadır. Süreye bağlı olarak lif üzerine bağlanan siklodekstrin miktarı artmaktadır. 0,5 molar NaCl miktarı bağlanan siklodekstrin miktarını arttırmakta fakat daha yüksek NaCl konsantrasyonlarında bağlanma miktarı düşmektedir. PP dokusuz yüzey kumaşa siklodekstrinlerin ilavesiyle büyük parçacıkların filtrasyonunun yanı sıra moleküler düzeyde filtrasyon da gerçekleştirilebilecektir.



Şekil 1.21 Siklodekstrinin PP (Polipropilen) Üzerine Aşılmasının Şematik Gösterimi (Thuaut ve arkadaşları, 1999)

Hirotsu (2006), Ar-plazma (13,56 MHz / 20 Pa / 40W / 60 ve 120 s) uygulayarak pamuk lif üzerine GMA aşılama yapmıştır. Aşılama pamuk lifleri üzerinde oluşan epoksi grupları siklodekstrin bünyesindeki OH grupları ile reaksiyona girebilmektedir. GMA aşılama pamuk liflerine siklodekstrinin bağlanabilmesi için kumaşı 0,5 M NaCl ve siklodekstrin içeren DMF/Su çözeltisi ile applike etmiştir. Plazma çözeltisinde kullanılan sodyum dodesil sülfatın 1 mM lık konsantrasyonun maksimum reaksiyon verimi verdiğini belirtmiştir. Oluşturulan kumaşın, sulu çözeltilerde fenolun giderilmesinde kullanılabileceğini vurgulamıştır.

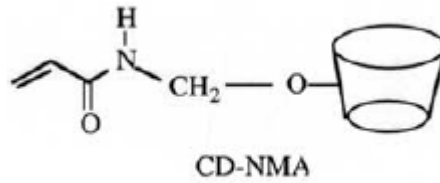
1.2.3.4.2. *Siklodekstrini Modifiye Ederek.* Siklodekstrinin hidroksil grupları ve selülozun hidroksil gruplarıyla reaksiyona girebilen reaktif gruplar bağlayarak gerçekleştirilir. Ticari olarak da piyasada bulunabilen monoklorotriazin- β -siklodekstrin (4-klorür-6-hidroksi-*S*-triazin-2-yl- β -siklodekstrin - MCT- β -CD) bu gruba örnek verilebilir (Şekil 1.22). Monoklorotriazin β -siklodekstrin, yapısında bulunan elektron seven gruba bağlı halojenlerin, selüloz makromoleküllerindeki Sel-O⁻ gruplar ile nükleofilik adisyon-eliminasyon (heteroaromatik) substitusyon mekanizmasına göre yer değiştirmesi sonucunda selüloza bağlanmaktadır. Monoklorotriazin β -siklodekstrin, β -siklodekstrininin NaOH varlığında 0-5°C de sulu ortamda siyanürik klorür ile kondenzasyonu sonucunda elde edilir (Szejtli 2003). Monoklorotriazin β -siklodekstrin, tekstil materyallerine asidik veya bazik ortamda aktarılabilir. Asidik monoklorotriazin β -siklodekstrin flotteleri için pH 4-5, bazik flotteler içinse pH 10-11 arasındır. Tekstil materyali içerisinde MCT- β -CD çözeltisi bulunan fular teknesine batırılır, ardından sıkma yapılarak buharlayıcıya aktarılır. Buharlayıcıda 150°C de 5 dakika fikse edilir (Moldenhauer ve Hohberg, 2004).



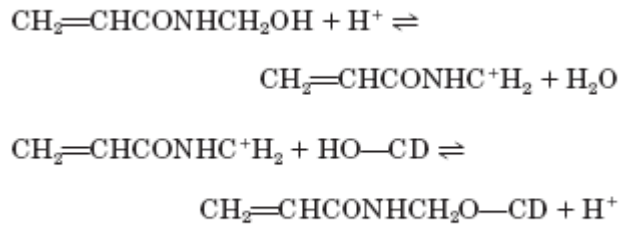
Şekil 1.22 Monoklorotriazin- β -siklodekstrin

Alternatif bir yol da akrilamidometillenmiş- β -siklodekstrinlerin (Şekil 1.23) selülozun hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek bağlanmasıdır. Lee, Yoon ve Ko (2000), siklodekstrini hidroksil gruplarına, formik asit katalizatörlüğünde *N*-metilol-akrilamid (NMA) bağlayarak akrilamidometillenmiş- β -siklodekstrin (CD-NMA) elde

etmişlerdir (Şekil 1.24). Aşılama reaksiyonu üç boyunlu reaktörde 80°C sıcaklıkta 30 dakikada gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen CD-NMA, pamuk lifine azot atmosferinde, %1 lik nitrik asit varlığında, serik amonyum nitrat (CAN) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 40°C de 20, 40, 60, 90 ve 120 dakikalık sürelerde gerçekleştirilmiştir. Bağlanma yüzdesini işlem öncesi pamuklu kumaşın ağırlığından, işlem sonundaki pamuklu kumaşın ağırlığının çıkarılmasıyla belirlemişlerdir. En fazla aşılama verimini 40°C de 1 saat işlem süresi ve 0,012M CAN konsantrasyonunda elde etmişlerdir. Lee, Yoon ve Ko (2001), CD-NMA sentezini farklı asitlerin katalizatörlüğünde gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon parametrelerinin etkilerini araştırmışlardır. Hidroklorik asit veya formik asit kullanıldığında, 80°C de 15 ve 30 dakika reaksiyon süresinin yeterli olduğunu belirtmişlerdir. CD-NMA çift bağ içeriğinin, NMA/CD mol oranına bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir.



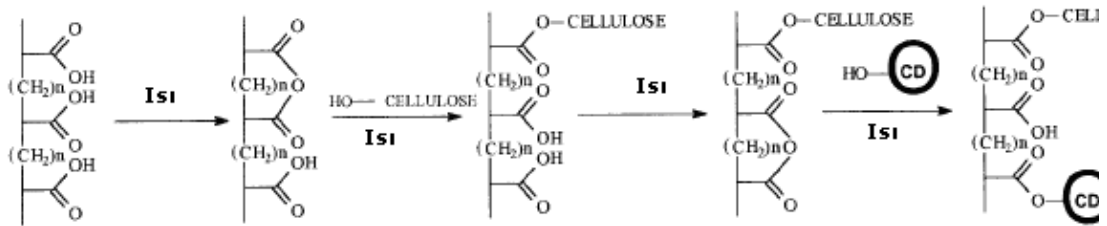
Şekil 1.23 Akrilamidometillenmiş-β-siklodekstrin (CD-NMA) (Lo Nostro ve arkadaşları 2003)



Şekil 1.24 N-metilol-akrilamidin (NMA) Siklodekstrinin Hidroksil Gruplarıyla Reaksiyonu (Lee, Yoon ve Ko 2000)

Lo Nostro ve arkadaşları (2003), tencel kumaş üzerine hem MCT- β -CD hem de β -CD-NMA aşılamışlardır. Kumaşlara SEM, XRD, DSC, su emicilik ve mukavemet testi yapmışlardır. Aşılanmış ve aşılanmamış kumaşlar arasında yapı ve yüzey özellikleri açısından bir fark olmadığını belirtmişlerdir.

1.2.3.4.3. Siklodekstrini Bir Çapraz Bağlayıcı ya da Köprü Grubu Kullanarak Tekstil Yüzeyine Bağlamak. Siklodekstrin tekstil sektöründe kullanılan klasik çapraz bağlayıcılarla (Melamin üre, polikarboksilik asitler v.b.) tekstil yüzeyine bağlanabilmektedir. Hem selülozda hem de siklodekstrinin dış yüzeyinde OH gruplarının olması bu yönetime olanak tanımaktadır (Şekil 1.25).



Şekil 1.25 Polikarboksilik Asit Kullanılarak Siklodekstrinin Selüloza Bağlanması (Martel ve ark. 2002)

Martel ve ark. (2002) 1,2,3,4 bütantetrakarboksilik asit, sitrik asit ve poliakrilik asit kullanarak çeşitli siklodekstrin türevlerini bir ağ oluşturarak fiziksel olarak poliester kumaş üzerine applike etmişlerdir.

Chao-Xia ve Shui-Lin (2003), koku içeren β -siklodekstrinin heterobifonksiyonel reaktif boya kullanılarak selüloz lifine fiksajını gerçekleştirmişlerdir. Kullanılan reaktif boyarmaddeler monoklortriazin ve vinil sülfon reaktif gruplarını içermektedir. Dört farklı renkte boyarmadde kullanılmıştır. Boyama banyosuna hem reaktif boyarmadde hem de β -siklodekstrin ilave edilmektedir. İlave edilen β -siklodekstrinin boyanan örneklerin boya alımını, boyama verimini etkilediği gözlemlenmiştir, fakat

yıkamaya ve sürtmeye karşı haslıklarda bir değişim gözlememişlerdir. Limon, lavanta, biberiye, yasemin, gül ve sandal ağacı kokularını boyanmış örneklere applike etmişlerdir. Örneklerin 30 günden daha fazla sürede kokularını kaybetmediğini gözlemlemişlerdir.

Wang ve Chen (2006), β -siklodekstrini sol-jel (sol-gel) metodu ile pamuklu kumaşa aktarmışlardır. Silan bileşiği olarak 3-glisidilokspropil-trimetoksisilan (GPTMS) ve tetraetoksisilan (TEOS) kullanılmıştır. Araştırmacılar ilk önce β -siklodekstrin içeren sol-jel çözeltisi hazırlamışlardır. Bu amaçla β -siklodekstrin etanol/su karışımında çözülmüş, ardından silan bileşikleri ve hidroklorik asit ilave edilmiştir. Elde edilen sol-jel çözeltisi seyreltilerek AF %100 olacak şekilde kumaşa aktarılmıştır. Emdirilen kumaş 80°C de 5 dakika fikse edilmiştir. Silan bileşiklerinin reaktif grupları hem β -siklodekstrinin hem de selülozun hidroksil grupları ile reaksiyona girebilmekte ve her ikisi arasında köprü vazifesi görmektedir. İşlem görmüş kumaşlar, limon, lavanta, biberiye, yasemin, gül ve sandal ağacı kokularını içeren sulu çözelti içerisinde 24 saat bekletilmiştir. Kumaşların koku özelliklerinin 30 günden daha fazla koruduklarını ve 15 yıkamaya kadar dayanıklı olduğunu gözlemlemişlerdir.

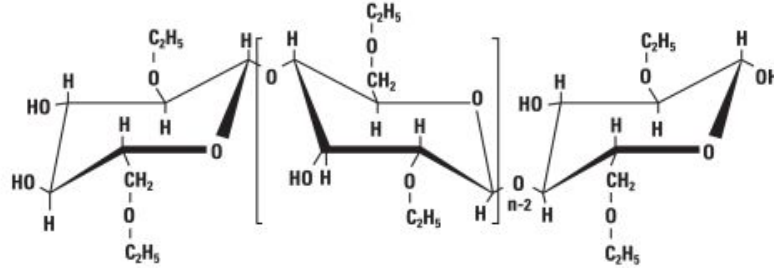
1.3. Etil Selüloz

Etil selüloz, selüloz makromolekülünün alkalilerle işleme tabi tutulmasından sonra oluşan alkali selülozun etil klorür ile reaksiyona girmesiyle elde edilir (Savage, Young ve Maasberg, 1954).



Etil selüloz, sert, termoplastik ve hidrofob yapıda bir polimerdir. Alkaliler, tuzlar ve suya karşı dayanıklıdır. Çok geniş sıcaklık aralığında mukavemetini ve esnekliğini

korumaktadır. Ucuz çözümlerde çözülebilmesinden dolayı endüstriyel uygulamalarda geniş kullanım olanağı bulmaktadır. Yapıştırıcılarda, seramiklerde iletkenlerde, elektroniklerde, gıda endüstrisinde, eczacılıkta, gıda paketlemede, mürekkeplerde kullanılmaktadır.



Şekil 1.26 Etil Seltülozun Kimyasal Yapısı

1.4. Mantar Enfeksiyonları

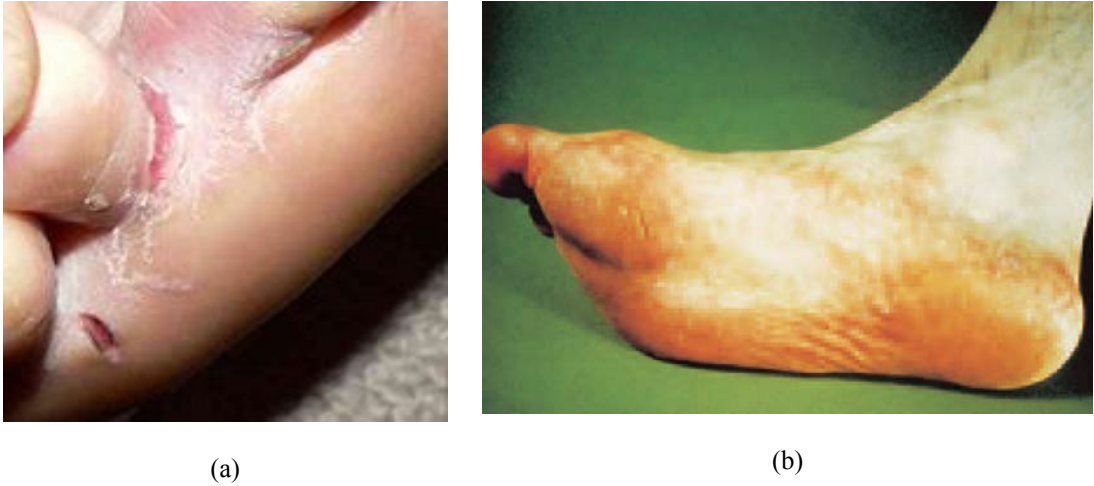
Mantarlar, ökaryotik, spor üreten, genellikle eşeyli ve eşeysiz çoğalan, heterotrof canlılardır. Mantarlar hayvanlar gibi aktif hareket edemezler ama bitkiler gibi klorofil de taşımazlar, dışarıdan besin alarak beslenirler yani heterotrofdurlar. Mantarlar parazitik, çürükçül veya simbiyotik olarak yaşayabilirler. Besinlerini hücre dışında sindirdikten sonra absorpsiyonla hücre içine alırlar. Parazit mantarlar çoğunlukla bitkileri, bazen hayvanları ve insanları hastalandırmak suretiyle enfekte ederler. Saprofit olanlar ise cansız organik maddeler üzerinde yaşarlar. Hücreleri çeperli ve genellikle hareketsizdir. Sporla ürerler (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Mantar#S.C4.B1n.C4.B1fland.C4.B1rmalar.C4.B1>).

İnsanlarda tedavi açısından mantar enfeksiyonları (mikozlar) üç gruba ayrılırlar. Bunlardan mukokütanöz mantar enfeksiyonlar ve sistemik mantar enfeksiyonları,

immun sistemi yeterli (immunokompotent) kimselerde pek olmaz; buna karşılık nötropenik hastalarda, immunosupresyon yapılmış hastalarda ve AIDS'lilerde nispeten sık görülürler; tanıları zordur (Yalçın, 2006).

Dermatofitik mantar enfeksiyonlar (Dermatofitozlar), en sık görülen ve cilt, saç, kıl ve tırnaklarda yerleşen enfeksiyonlardır. Ciltte esas olarak *stratum corneum*'u tutarlar. Ortak olarak dermatofit mantarlar diye adlandırılan *Epidermophyton*, *Trichophyton* ve *Microsporum* türleri tarafından oluşturulurlar. Yaptıkları enfeksiyonlar *tinea* genel adını alır (*tinea pedis*, *tinea corporis*, *tinea barbae*, *tinea unguium* vb.) Özel durumlar dışında, kural olarak lokal uygulanan ilaçlarla tedavi edilirler. Mantar bu ilaçlara dayanıklı ise veya mantar tırnak, kıl ve saçlara sokulmuşsa sistemik ilaç tedavisi yapılır (Yalçın, 2006).

Dermatofitoz olan *tinea pedis*, dermatofik mantarların ayakta yarattığı enfeksiyondur ve atlet ayağı olarak da adlandırılmaktadır. Genellikle yetişkin erkeklerde görülmesine rağmen çocuk ve kadınlarda da görülebilmektedir. Enfekte olan hastalar ile aynı banyonun, soyunma odasının veya hastaların ayakkabısının, terliğinin ve çorabının kullanılması ile geçmektedir. Enfeksiyona neden olan mantarlar vücudun diğer taraflarına bulaşabilmektedir. *Tinea pedis* özellikle ayak parmaklarının arasında ortaya çıkmaktadır. Ayağın taban ve yan kısımlarında yayılma gösterebilmektedir. Hastalığın bu formuna "moccasin" denilmektedir (http://en.wikipedia.org/wiki/Tinea_pedis). Şekil 1.27'de *tinea pedis* hem ayak parmağı arasında hem de ayak taban ve kenarlarına yayılmış "moccasin" formunda görülmektedir.



Şekil 1.27 *Tinea Pedis* (a) parmak arasında (b) "moccasin" formunda

Mükokütanöz mantar enfeksiyonları esas olarak *Candida* türü mantarlar (olguların büyük bir çoğunluğunda *Candida albicans*) tarafından oluşturulurlar. Bu mantarlar ıslak kalma olasılığı fazla olan cilt bölgelerini ve mukozaları severler (parmak araları, ağız boşluğu, barsak, anüs çevresi ve vulvovajinal bölge gibi). Genellikle diyabet, uzun süren glukokortikoid veya geniş spektrumlu antibiyotik tedavisi ve benzeri predispozisyon yapan faktörlerin eşliğinde ortaya çıkarlar. Nötropenili ve immün yetmezlikli hastalarda sık görülen bir şekli; *orofarengeal kandidiyazis*'tir. Seyrek görülen özel bir şekli konik *mükokütanöz kandidiyazis*'tir ve genellikle immünoşüpresyon yapılan hastalarda ortaya çıkar, bu hastalık ilaçla tedaviye en dirençli olan kandidiyazis şeklidir (Yalçın, 2006).

Sistemik mantar enfeksiyonları; yerleşme alanına göre, derin (Asperjilozis, blastomiyozis, kriptokokozis, histoplazmozis, koksidioidomikozis, parakosidioidomikozis ve mukormikozis) ve ciltaltı (hipodermik) (Sporotrikozis, kromomikozis ve misetoma'dır) olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Genelde seyrek görülürler ve daha ziyade immün yetmezliği olan kişilerde ortaya çıkarlar (Yalçın, 2006).

1.5. Antifungal İlaçlar

Antifungal ilaçlar cilt ve mukozaların lokal mantar enfeksiyonlarına ve/veya çeşitli sistemik mantar enfeksiyonlarına karşı etkili ilaçlardır. Antibakteriyel etkileri çok zayıftır veya hiç yoktur. Antifungal ilaçlar genel olarak antibakteriyel ilaçlara göre daha toksik ilaçlardır; bunun temel nedeni mantar hücrelerinin prokaryotik olan bakteri hücrelerinin aksine memeli hücreleri gibi ökaryotik olmalarıdır. Bundan dolayı antifungal ilaçların, her ikisi de ökaryotik olan mantar ve memeli hücreleri arasındaki seçicilik olanağı düşüktür (Yalçın, 2006). Tablo 1.9 da antifungal ilaçlar ve türleri özetlenmiş ve bu çalışmada kullanılan ajanlar hakkında bilgi verilmiştir.

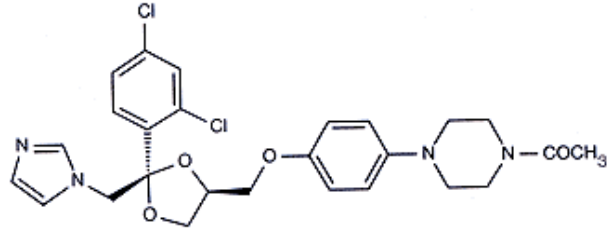
Tablo 1.9 Antifungal İlaçlar (Yalçın, 2006)

Antifungal Antibiyotikler	Amfoterisin B, Gliserofulvin ve Nistatin
İmidazol ve Triazol Türevi	Ketokonazol, Flukonazol ve diğer Azol Türevleri (mikonazolnitrat, klotrimazol, itrakonazol, tiokonazol, izokonazol nitrat)
Alilamin Türevleri	Terbinafin ve Naftitin
Diğer Antifungallar	
Sistemik Uygulananlar	Flusitozin, potasyum iyodür, hidroksistilbamidin
Lokal Uygulananlar	Tolnaftat, yağ asitleri, iyot, siklopiroksolamin

1.6. Ketokonazol (Ketoconazole) (KET)

Moleküler ağırlığı 531,44 gr, kapalı formülü $C_{26}H_{28}Cl_2N_4O_4$ şeklindedir. Beyaz kristalize bir tuzdur. Erime noktası: 146 °C'dir. Suda çözünmez. 1 kısım; 54 kısım etanol, 2 kısım kloroform ve 9 kısım metanolde çözünür. UV spektrumu: sulu

asitlerde 269 nm, sulu alkalilerde 287 nm, metanolde 244 ve 296 nm’lerde maksimum verir. FTIR spektrumunda 1507, 1640, 1240, 1258, 1200 ve 1221 dalga sayılarında karakteristik pikler verir (KBr disk) (Taneri 2002, The Merck Index). Şekil 1.28’de Ketokonazol formülü yer almaktadır.



Şekil 1.28. Ketokonazol

KET etkisini mantarların hücre zarındaki primer sterol olan ergosterolün sentezini bloke ederek gösterir. Bu etkisi bir sitokrom P-450 enzimi olan ve lanosterolün ergostrole dönüşümünü sağlayan C-14 α -demetilaz enziminin blokajı sonucunda ortaya çıkar. Blokaj sonucunda membranın fonksiyonu bozulduğundan hücrenin geçirgenliği artar (Shrum ve Millikan, 2000).

KET geniş spektrumlu bir antimikrobiyal aktiviteye sahiptir: *Candida spp.*, *Blastomyces dermatidis*, *Coccidioides immitis*, *Cryptococcus neoformans*, *Histoplasma capsulatum*, *Paracoccidioides brasiliensis*, *Malassezia furfur*, *Aspergillus spp.*, *Sporothrix shenkii*, *Epidermophyton floccosum*, *Microsporum canis*, *Trichophyton mentagrophytes*, *T. rubrum* ve bazı bakteriler dahil dermatofitlere karşı aktivite gösterir (Shrum ve Millikan, 2000).

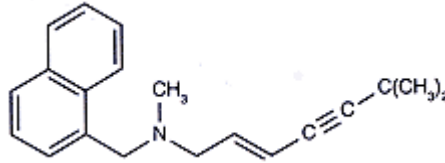
Ketokonazol, hem oral hem de topikal olarak kullanılabilir. Ülkemizde ticari olarak yer alan ketokonazol etken maddeli ilaçlar ve firmaları Tablo 1.10’da verilmiştir. Ticari ürünler 200 mg tablet, %2 şampuan, %2 krem, 400 mg supozituar ve 400 mg ovül formunda sunulmaktadır.

Tablo 1.10 Ülkemizde Satışa Sunulan Ketokonazol Etken Maddesi İçeren İlaçların Ticari Adları ve Firmalar

Ticari İsmi	Firma
Ketoral	Bilim
Nizoral	Johnson & Johnson
Konazol	Kurtsan
Fungoral	Sandoz
Ketoderm	Terra

1.7. Terbinafin (Terbinafine) (TER)

Moleküler ağırlığı 327,90 gr, kapalı formülü $C_{21}H_{25}N \cdot HCl$ şeklindedir. Erime noktası: 195-198 °C dir(kristal yapıdaki değişiklikler 150 °C civarında başlar). Metanol, metilen klorür içerisinde tamamen çözünür. Etanol içerisinde çözünür. Suda çok az çözünür (The Merck Index). Şekil 1.29'da Terbinafin formülü yer almaktadır.



Şekil 1.29 Terbinafin

Terbinafin skualeni skualen-2,3 epokside dönüşümünü katalizleyen skualen epoksidaz enzimini inhibe eder. Skualen-2,3 epoksidten lanosterol sentezlenir.

Lanosterolden de ergosterol sentezlenmektedir. Ergosterol, mantar hücresinin plazma zarının önemli yapıtaşlarından biridir. Ergosterolun sentezlenmesiyle hücre zarının geçirgenliği artar. Bundan dolayı fungistatik etki sağlanmaktadır. Bu açıdan azol türevi antifungal ilaçlarla benzer etki göstermektedir. Ayrıca hücre içerisinde skualen birikmesinden dolayı mantar hücresi için toksik etki gösterdiği de düşünülmektedir. Terbinafin mantar hücrelerine karşı çok güçlü bir afiniteye sahiptir. Fakat azol türevlerine göre (ketokonazol v.b.) insan sitokrom P-450 enzim ailesine karşı düşük afinite gösterirler. Bu özellik diğer azol türevi antifungal ajanlara karşı bir üstünlük sağlamaktadır (Pappas, 2003).

Terbinafin geniş antifungal aktivite spektrumuna sahip, *Trichophyton* (örn. *T. rubrum*, *T. mentagrophytes*, *T. verrucosum*, *T. violaceum*), *Microsporum canis* ve *Epidermophyton floccosum* gibi dermatofitlerin neden olduğu derinin fungal enfeksiyonlarında etkili bir alilamindir. Düşük derişimlerde dermatofitlere, küf mantarlarına ve dimorfik mantarlara karşı fungusidal etki gösterir. Maya mantarlarına karşı etkinlik, mantarın türüne göre fungusidal (örn. *Pityrosporum orbiculare* veya *Malassezia furfur*) veya fungustatik özelliğindedir.

Terbinafin, plazma proteinlerine güçlü olarak (%95) bağlanır. Deriye hızla diffüze olup lipofilik stratum korneumda konsantre olur. Lipofilik bileşik olmasından dolayı yağdokularında ve tırnak, saç, deri ve sebum gibi keratin dokularında en yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Ayrıca terbinafinin tedavinin ilk birkaç haftasından itibaren tırnak yatağına dağılma özelliği de vardır. Terbinafin, deri, saç ve tırnaklarda fungusidal aktivite oluşturacak düzeyde konsantre olur (Pappas, 2003; Bayel, 2006).

Terbinafin vücutta karaciğer tarafından parçalanır. Metabolitlerden hiçbiri antifungal etki göstermemektedir. Terbinafin metabolitlerinin yaklaşık %80-85'i idrar ve %15-20 kadarı safra yoluyla atılır. Eliminasyon yarılanma ömrü 26 saattir. Ancak böbrek veya karaciğer bozukluğu olan hastalarda, terbinafinin yüksek kan düzeylerine çıkması ile sonuçlanan eliminasyon yavaşlaması olabilir (Pappas, 2003).

Keratin dokularına karşı iyi affinitesinden dolayı, son dozdan 12 hafta sonra bile stratum korneumda, saçta ve tırnakta tedavi konsantrasyonlarında bulunabilmektedir. 10 ay sonra bile kesilmiş tırnaklarda ölçülebilir konsantrasyonlarda terbinafin saptanmıştır (Pappas, 2003).

Terbinafin, hem oral hem de topikal olarak kullanılabilir. Ülkemizde ticari olarak yer alan terbinafin etken maddeli ilaçlar ve firmaları Tablo 1.10’da verilmiştir. Ticari ürünler 250 mg tablet, %1 krem ve sprey formunda sunulmaktadır.

Tablo 1.11 Ülkemizde Satışa Sunulan Terbinafin Etken Maddesi İçeren İlaçların Ticari Adları ve Firmalar

Ticari İsmi	Firma
Laminox	Abdi İbrahim
Myconaf	Koçak-Farma
Mikonafin	Münir Şahin
Mycocur	Nobel
Tigal	Sanovel
Terminus	Yeni İlaç
Terbisil	Berksam
Terbonile	Bilim
Tekfin	Deva
Terbin	Eczacıbaşı İlaç Sanayi
Terafin	Fako
Lamisil	Novartis
Corbinal	Biofarma

BÖLÜM İKİ

MATERYAL ve METOD

2.1 Materyal

2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ketokonazol	Milen İlaç San. A.Ş., İstanbul, Türkiye
Terbinafin	Nobel A.Ş., İstanbul, Türkiye
Beta-Siklodekstrin	Wacker , İstanbul, Türkiye
Beta-Siklodekstrin monoklortriazin	Wacker , İstanbul, Türkiye
Melamin	Fluka, Seelze, Almanya
Formaldehit	Fluka, Seelze, Almanya
Sitrik asit	Riedel-de-Haën, Seelze, Almanya
Sodyum karbonat	Riedel-de-Haën, Seelze, Almanya
Etil alkol	Riedel-de-Haën, Seelze, Almanya
Metil alkol	Riedel-de-Haën, Seelze, Almanya
Kloroform	Riedel-de-Haën, Seelze, Almanya
Aseton	Riedel-de-Haën, Seelze, Almanya
Sodyum hidroksit	Merck, Darmstadt, Almanya
Melamin-formaldehit reçinesi	Huntsman, İstanbul, Türkiye
KNITTEX® FFRC	
Etil Selüloz	Dow Chemicals, İstanbul, Türkiye
Etilen Diklorür	Fluka, Seelze, Almanya

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

Mekanik karıştırıcı	İKA-Werke, Staufen, Almanya
Manyetik Karıştırıcı	ISOLAB, Wertheim Almanya
Püskürterek Kurutma Cihazı	Lab Plant Ltd., North Yorkshire, İngiltere
Su Banyosu	Memmert, Schwabach, Almanya
pH Metre	WTW, Weilheim, Almanya
FT-IR Spektrofotometre	PerkinElmer, Massachusetts, ABD
Diferansiyel Tarama Kalorimetresi	PerkinElmer, Massachusetts, ABD
Elektron Tarama Mikroskobu	JOEL, Tokyo, Japonya
X ışını difraktometresi	Rigaku, Tokyo, Japonya
Parçacık Boyut Analizörü	Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, İngiltere
UV-Vis Spektrofotometre	PerkinElmer, Massachusetts, ABD
Hassas Terazi	Ohaus, Nänikon, İsviçre
Yıkama Haslığı Test Cihazı	SDL Atlas, Stockport, İngiltere
Laboratuar Tipi Buharlayıcı	Xiamen rapid precion machinery co., ltd. Xiamen, Fujian, Çin
Fulard	Xiamen rapid pre. Mach. co., ltd. Xiamen, Fujian, Çin
Ters Ozmoz Saf Su Cihazı	EUROSAN, İstanbul, Türkiye
Etüv	Nüve, Ankara, Türkiye
Temas Açısı Ölçüm Cihazı	KSV, Finlandiya

2.1.3. Kullanılan Kumaş

Çalışmada kasar işlemleri görmüş %100 pamuklu 1x1 bezayağı düzeninde dokuma mamül kullanılmıştır. Kullanılan kumaş özellikleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

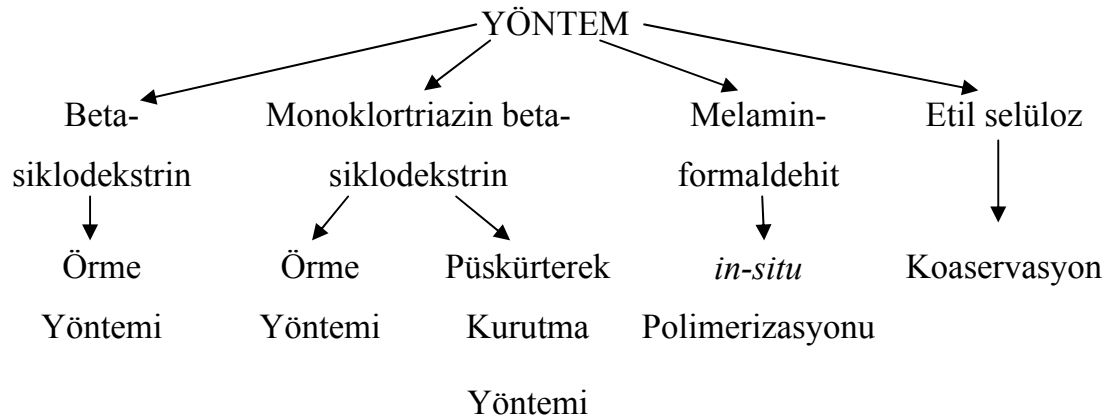
Tablo 2.1. Kullanılan Kumaş Özellikleri

Doku Tipi	1/1 bezayağı
Gramaj	125 g/m ²
Atkı sıklığı	35 tel/cm
Çözgü sıklığı	38 tel/cm

2.2. Metod

2.2.1. Ürünlerin Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemler

Ürünlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Ürünlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler

2.2.1.1. Örme Yöntemi

Çalışma kapsamında ilk olarak terbinafin (TER) ve ketokonazol (KET) etken maddelerinin örme yöntemine göre 1:1, 1:2, 1:3 ve 2:1 (Taneri, 2004) etken madde:monoklortriazin beta siklodekstrin (MCT- β -CD) molar oranlarında ve terbinafin etken maddesi beta siklodekstrin (β -CD) ile 1:1, 1:2, 1:3 ve 2:1 (Taneri, 2004) molar oranlarında çalışılmıştır.

Örme yönteminin prosedürü şu şekildedir: etken madde-siklodekstrin türevi toz karışımına 1:1 (v:v) oranında metanol ve su karışımı ilave edilip porselen havanda çözgen uçuncaya kadar karıştırılmıştır. Elde edilen pasta oda sıcaklığında kurutulduktan sonra etüvde 100 °C’de 2 saat kurutulmuştur (Taneri, 2004).

2.2.1.2. Püskürterek Kurutma Yöntemi

Püskürterek kurutma özellikle gıda ve ilaç sektörlerinde kullanılan bir yöntemdir. Yöntem, kurutulmak istenilen maddenin uygun bir çözgen içerisindeki çözeltisinden alınıp ısıtılmış kabin içerisine püskürtülmesi ile gerçekleştirilir. Püskürtme sırasında sıcak hava sirkülasyonu yapıldığından çözelti, emülsiyon veya süspansiyon haldeki örnek hızla kuru maddeye dönüşebilmektedir. Böylelikle siklodekstrin türevleri ile hapsedilecek maddeler arasında inklüzyon kompleksi oluşturmak için kullanılabilir. Bu amaçla, bu çalışmada MCT- β -CD ile etken maddeler arasında Inklüzyon kompleksi oluşturmada kullanılmıştır. MCT- β -CD suda çözüldükten sonra KET’in metil alkol içerisindeki çözeltisi ile karıştırılmıştır. Elde edilen MCT- β -CD-su/KET metil alkol çözeltisi 10 ml/dak. pompa hızıyla 0,5 mikron meme ucuna sahip memeden kabin içerisine püskürtülmüştür. Hava giriş sıcaklığı 90 °C, hava çıkış sıcaklığı 40-50 °C dir. Kompresör ve hava sirkülasyon hızı maksimumda çalışılmıştır. Denemeler ana kabin boyutu 380 mm x 110 mm olan a

Lab Plant SD4 spray drier (Şekil 2.2) cihazında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen toz formundaki preparat etüvde 100 °C’de 2 saat kurutulmuştur (Taneri, 2004).

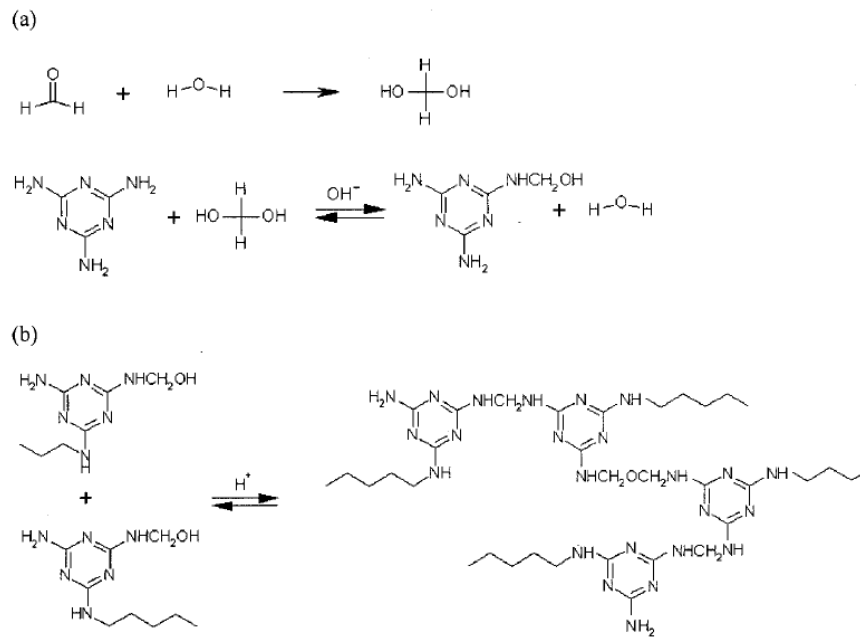


Şekil 2.2 Sprey Kurutma Cihazı

2.2.1.3. Melamin Formaldehit Kapsüllerinin in-situ Polimerizasyonu Yöntemine Göre Hazırlanması

Melamin ve formaldehit monomerleri kullanılarak melamin-formaldehit kabuk materyali oluşturulmaya çalışılmıştır. Çözgen olarak kloroform kullanılmıştır. Etken madde olarak ilk etapta ketokonazol kullanılmıştır. 4 gr etken madde 50 ml organik çözügende çözülmüş, daha sonra elde edilen bu organik faz, 100 ml saf su ve %2’lik Tween 20 içeren su fazı içerisine ilave edilmiştir. 2000 rpm hız ile yaklaşık 50 °C de karıştırılarak, önpolimer formaldehit/melamin 2,5, 3, 5 ve 8 mol oranlarında hazırlanmıştır. Önpolimer oluşturmak için, 50 ml su içerisine ilk önce formaldehit ilave edilerek, pH 8,5-9 arasına ayarlanmıştır. Ardından melamin ilave edilerek sıcaklık 80 °C’ye çıkarılmıştır. Reaksiyon süresi optimizasyonu için Nash reaktifi hazırlanarak (AATCC 112 1998), UV-Vis spektrofotometre de 412 nm dalga boyundaki absorbansa bakılmıştır. 412 nm de Nash reaktifi ile formaldehit sarı renk oluşturarak absorbans vermektedir. Önpolimer hazırlandıktan sonra enjektör ile hazırlanan emülsiyon sistemine enjektörle dozajlanarak ilave edilmiştir. Sıcaklık 65 °C’ye yükseltilecek hız 600 rpm’e indirilmiştir. Koruyucu kolloid olarak arab zamkı

kullanılmış, sitrik asit ile pH 5,5 (sitrik asit) olarak ayarlanmıştır. 3 saat karıştırıldıktan sonra emülsiyon filtre kâğıdında süzümüştür. Daha sonra elde edilen mikrokapsül çamuru 2 defa saf suyla 1 defada etanol/metanol (1:3) ile yıkanmıştır. Yıkanan mikrokapsüller oda sıcaklığında 1 gün kurtulduktan sonra etüvde 105 °C de 4 saat kurutulmuştur (Hong ve Park, 1999; Lee ve ark., 2002).



Şekil 2.3 Melamin-Formaldehit Polimerinin Oluşması; (a) Başlangıç, (b) Polimerizasyon

2.2.1.4. Etil Selüloz Mikrokapsüllerinin Hazırlanması

Etil selüloz mikrokapsülleri, koaservasyon - solvent uzaklaştırma yöntemine göre hazırlanmıştır. İki tip etil selüloz kullanılmıştır. Kullanılan etil selülozlara ait özellikler Tablo 2.2 de verilmektedir.

Tablo 2.2 Etil Selüloz Polimerinin Özellikleri

	Ethocel Premium 4	Ethocel Premium 7
Etoksil Miktarı (%)	48-49,5	48-49,5
Viskozite (cP)	3-5,5	6-8

Solvent uzaklaştırma yöntemi ile mikrokapsülasyon için ilk olarak koruyucu kolloid (arap zıncı) su içerisinde 2000 rpm hızda çalışan mekanik karıştırıcı ile çözülmüştür. Arap zıncı/su çözeltisine, 50 ml etilen diklorür içerisinde çözülmüş etil selüloz ve etken madde ilave edilmiştir. Oluşan sistem 2000 rpm de 1,5 saat karıştırıldıktan sonra filtre kâğıdı ile filtre edilmiştir. Elde edilen mikrokapsüller su/etanol/metanol (1/1/1) karışımı ile yıkanmıştır. Yıkanan mikrokapsüller oda sıcaklığında kurutulmuştur.

2.2.2. Elde Edilen Kapsüllerin Kumaşa Aktarımı

2.2.2.1. MCT-β-CD Kumaşa Aktarımı

MCT-β-CD esaslı kapsüllerin kumaşa aktarma işlemleri emdirme yöntemine göre fulardda gerçekleştirilmiştir.

20g/l MCT-β-CD

pH 10 (0,5 N NaOH)

AF = %75

150 °C'de kurutma ardından 5 dakika fiksaj

2.2.2.2. β -CD Kumaşa Aktarımı

β -CD esaslı kapsüllerin kumaşa aktarma işlemi emdirme yöntemine göre fularda aşağıdaki reçete kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

20g/l β -CD

150 g/l ticari ürün olana çapraz bağlayıcı ajan KNITTEX® FFRC

pH 5 (Asetik asit)

AF = %75

130 °C’de kurutma ardından 3 dakika fiksaj

2.2.2.3. Melamin Formaldehit Kapsüllerinin Kumaşa Aktarımı

Çapraz bağlayıcı olarak Arcofix (melamin-formaldehit esaslı - Clariant) ve Acramin BA-N (bütadien/akrilonitril esaslı - Bayer) denenmiştir. Fakat her iki preperasyonun tavsiye edilen 150 °C fiksaj sıcaklığı KET’in erime noktası olmasından dolayı daha düşük fiksaj sıcaklığına sahip KNITTEX® FFRC tercih edilmiştir.

MF mikrokapsüllerin aktarılmasında emdirme yöntemine göre aşağıdaki reçete kullanılmıştır.

150 g/l ticari ürün olana çapraz bağlayıcı ajan KNITTEX® FFRC

pH 5 (Asetik asit)

AF = %80

130 °C’de kurutma ardından 3 dakika fiksaj

2.2.2.4. Etil Selüloz Kapsüllerinin Kumaşa Aktarımı

Etil Selüloz mikrokapsüllerin aktarılmasında emdirme yöntemine göre aşağıdaki reçete kullanılmıştır.

150 g/l ticari ürün olana çapraz bağlayıcı ajan KNITTEX® FFRC

pH 5 (Asetik asit)

AF = %80

130 °C'de kurutma ardından 3 dakika fiksaj

2.2.3. Ürünlerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler

2.2.3.1. DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetri)

Elde edilen inklüzyon komplekslerin ve mikrokapsüllerin gerçekleşme derecelerinin belirlenmesinde DSC analizi kullanılmıştır. DSC (Perkin Elmer Diamond DSC) çalışmaları azot gazı altında (30 ml/dakika) alüminyum referans materyali alınarak gerçekleştirilmiştir. -70 °C - +300 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızı uygulanmıştır.

2.2.3.2. FTIR (Fouier Transform Kızılötesi Spektroskopisi)

Etken maddenin sistemdeki varlığının belirlenmesi ve elde edilen üründe etken maddenin spektrumunun değişimini gözlenmesi için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR çalışmaları Perkin-Elmer Spectrum BX cihazında KBr pellet yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.3.3. XRD (X ışını difraktometresi)

Elde edilen inklüzyon komplekslerin ve mikrokapsüllerin gerçekleşme derecelerinin belirlenmesinde XRD analizi kullanılmıştır. XRD patternleri Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz Cu ışın kaynağına ve grafit monokromatöre sahiptir.

2.2.3.4. Partikül Boyutu Analizi

Elde edilen MF mikrokapsüllerin boyutlarının ve boyut dağılımının belirlenmesi amacıyla partikül boyutu analizi yapılmıştır. Partikül boyutu analizi ile spesifik

yüzey alanı da belirlenebilmektedir. Mie saçılması prensibine göre helyum neon lazer kırmızı ışık kaynağı kullanılarak ölçülmüştür.

2.2.3.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

MF ve Etil selüloz mikrokapsüllerinin morfolojik özelliklerinin belirlenebilmesi ve yıkamaya karşı dayanımlarının incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Örnekler SEM de görüntülenmeden önce altın-platinyum ile kaplanmıştır. SEM çalışması JOEL marka taramalı elektron mikroskobunda gerçekleştirilmiştir.

2.2.3.6. Yıkama Dayanımı

Mikrokapsül aktarılmış kumaşlar TS EN ISO 105-C06: Tekstil – Renk Haslığı Deneyleri – Bölüm C06 Eysel Yıkamaya ve Ticari Müesseselerde Yıkamaya Karşı Renk Haslığı standardına göre yıkamaya karşı dayanıklılıkları test edilmiştir.

2.2.3.7. Antifungal Test

Mikrokapsül uygulanmış kumaşların *Aspergillus niger* aktivitesine karşı direnci Antifungal Activity, Assessment on Textile Materials: Mildew and Rot Resistance of Textile Materials, AATCC Test Method 30 1993 standardına göre test edilmiştir. *Trichophyton rubrum* (DSMZ 16111) için büyüme ortamı olarak malt ekstrakt pepton agar kullanıldı.

Malt ekstrakt pepton agar içeriği: 30 g/L malt ekstrakt, 3 g/L pepton, 15 g/L agar
Büyüme koşulları: 30 °C ve 7 gün

Yukarıda belirtilen ortamda miselleri oluşan mikroorganizma kumaş denemesi için hazırlanan ve bu ortamı içeren 32 adet steril petriye ekilmiştir.

Kesilen kumaşlarda (63 adet) ekim yapılmış petrilere yerleştirilmiştir. Kumaşların yerleştirilmesinden 9 gün sonra örneklerin antifungal etkinlikleri, Nikon marka dijital fotoğraf makinesi ile makro çekim ve flaş kullanmadan belirlenmiştir.

2.2.3.8. CHNS Elementel Analiz

Elementel analiz cihazı ile homojen ve az miktarda (~2mg) örnek kullanılarak karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementleri eş zamanlı analiz edilmektedir. Bu analiz, MCT- β -CD ve β -CD aktarılmış kumaşların yıkamaya karşı dayanımlarını belirlenmek için yapılmıştır. Toplam azot yüzdesi üzerinden yıkama sonucunda üzerinde kalan azot miktarı hesaplanarak kumaş üzerinde ne kadar MCT- β -CD ve β -CD kaldığı hesaplanmıştır.

2.2.3.9. Temas Açısı Ölçümü

Farklı mol oranlarında elde edilen MF polimerlerinin, gliserin kullanarak damla yöntemiyle CAM 100 KSV (KSV, Finland) cihazında ölçülmüştür. Cihaz CCD video kamera ile görüntü analizi yöntemi kullanarak ölçüm yapmaktadır. Ölçümler 20 °C’de gerçekleştirilmiştir.

2.2.3.10. Optik Mikroskop ile Görüntüleme

Etil selüloz mikrokapsüllerine ait optik mikroskop görüntüleri, Olympus CX21 marka optik mikroskop ile CCD video kamera aracılığı ile elde edilmiştir.

BÖLÜM ÜÇ

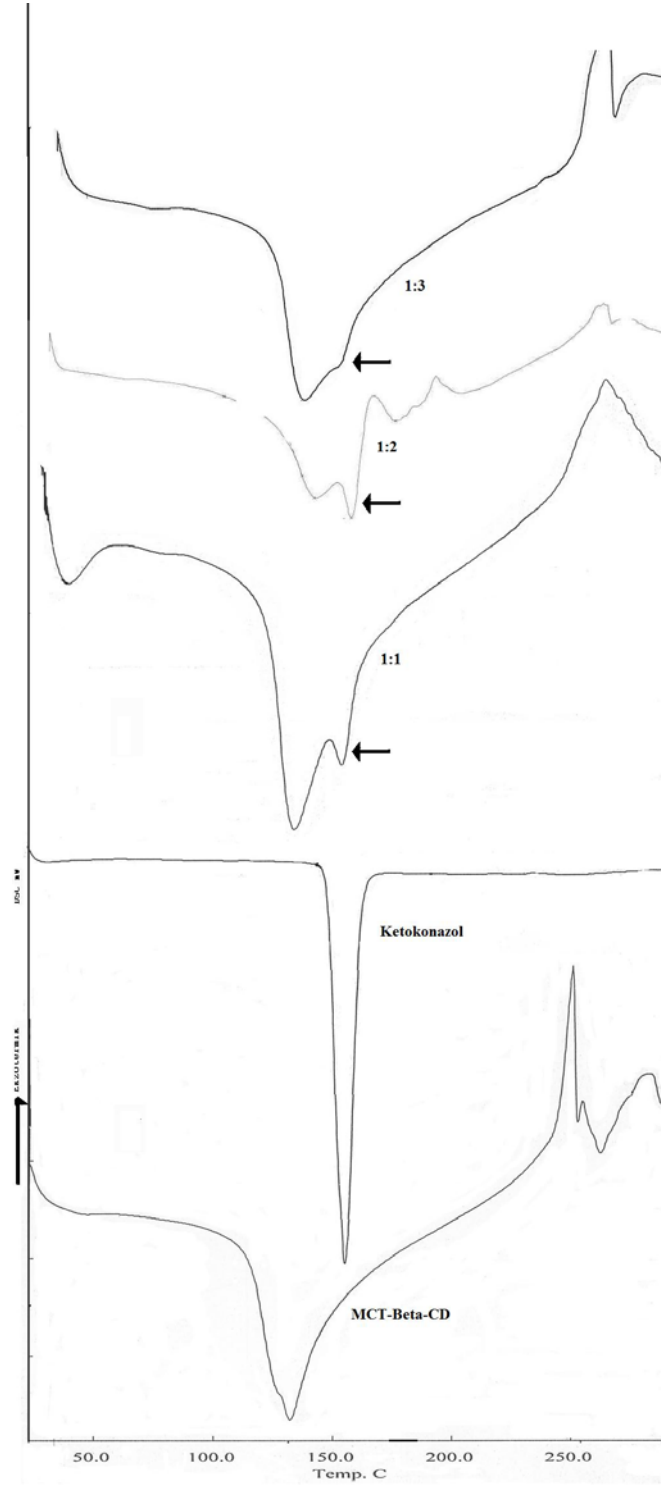
ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

3.1. β -Siklodekstrin ve β -Siklodekstrin Monoklortriazin ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

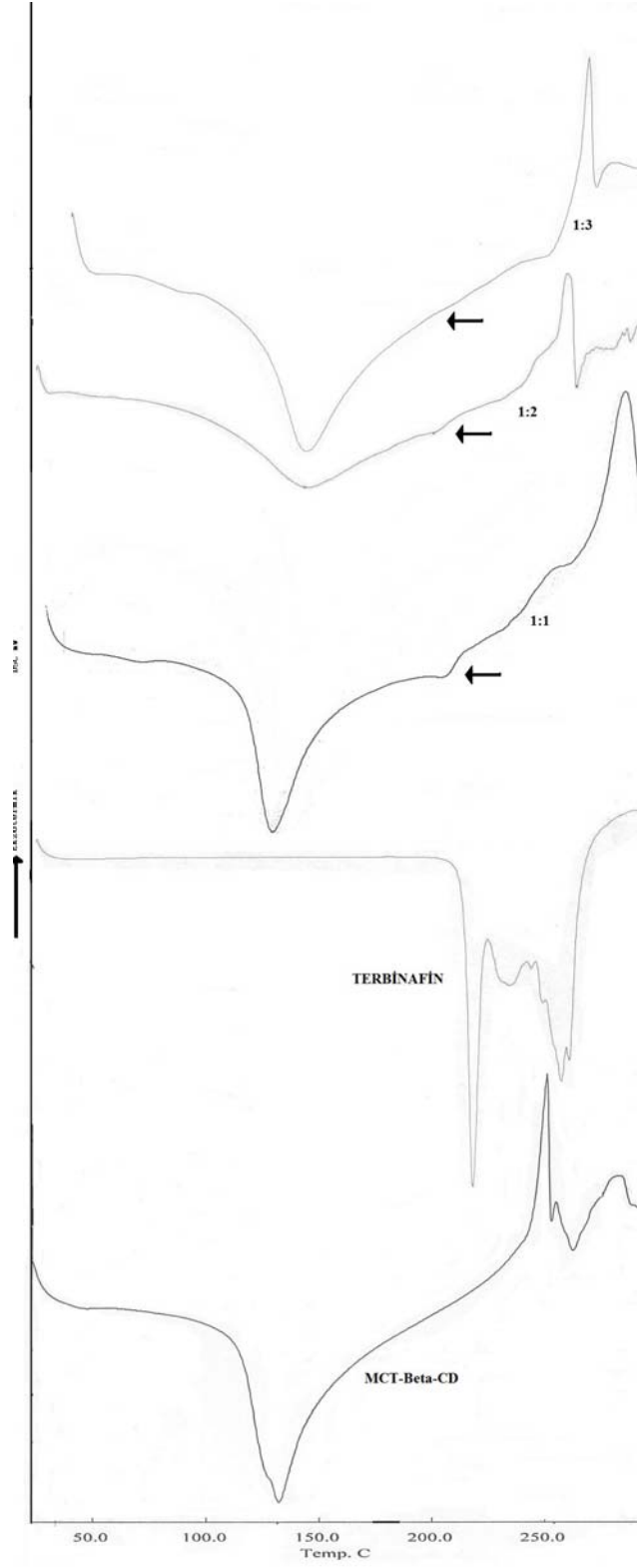
3.1.1. Örme Yöntemi

KET etken maddesi ve MCT- β -CD ile çeşitli oranlarda elde edilen preparatlara ait DSC diyagramları Şekil 3.1.'de görülmektedir. KET'e ait endotermik pik, etken maddenin erime sıcaklığına denk gelmektedir. KET'e ait bu karakteristik pik, örme yöntemi ile elde edilen karışımların DSC eğrilerinde MCT- β -CD'nin oranı arttıkça azalma göstermektedir. Misafir molekül siklodekstrin türevinin boşluğu içerisine girerse, karışımın elde edilen DSC diyagramında misafir molekülünün DSC diyagramı siklodekstrin türevi tarafından perdelenir. 1:3 mol oranındaki örnekte bu durum gözükmemektedir. Elde edilen DSC grafiklerinden 1:3. mol oranındaki örnek için KET ve MCT- β -CD arasında bir kompleksleşme olduğu söylenebilir. Fakat 1:1 ve 1:2 mol oranındaki örneklerde KET'e ait erime piki çok açık bir şekilde gözükmemektedir.

TER-MCT- β -CD karışımları incelendiğinde, KET ile aynı şekilde sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 3.2). MCT- β -CD miktarı arttıkça TER'in karakteristik endotermik pikinde azalma meydana gelmektedir. Özellikle 1:3 mol oranındaki örnek hemen hemen MCT- β -CD'nin DSC diyagramını göstermektedir. 1:1 ve 1:2 mol oranındaki örneklerde MCT- β -CD'nin DSC eğrilerinde 200-250 °C arasında bir deformasyon görülmektedir.

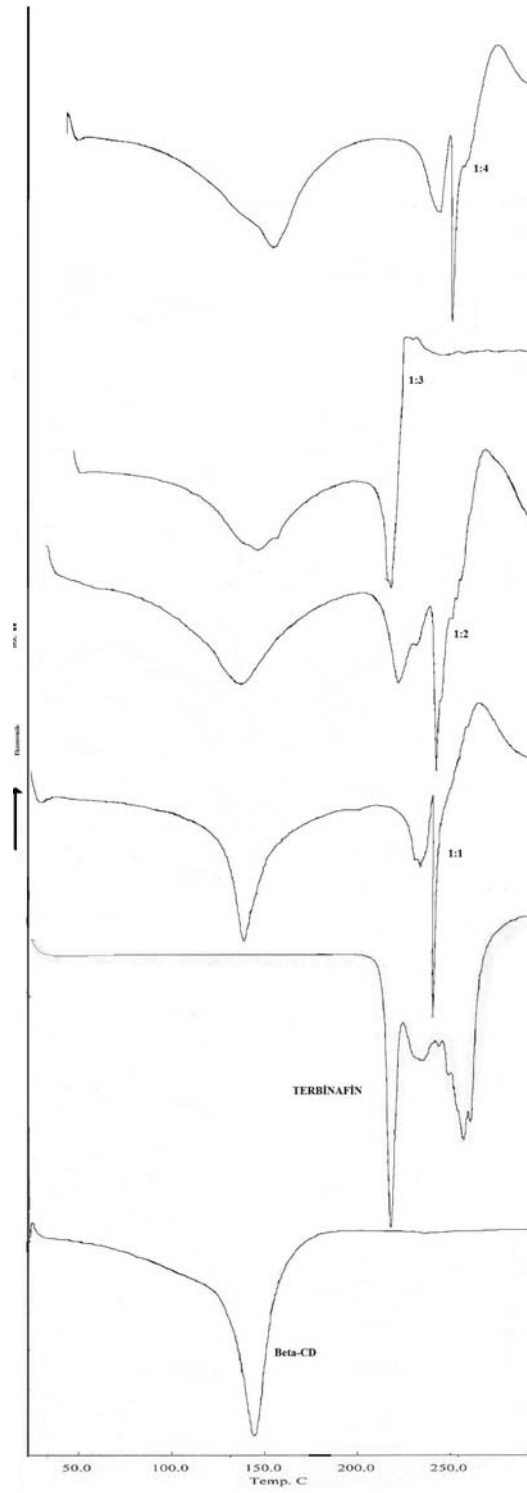


Şekil 3.1 Aşağıdan Yukarıya Doğru Sırasıyla MCT- β -CD, KET, Örne Yöntemiyle Hazırlanan 1:1, 1:2 ve 1:3 KET:MCT- β -CD Karışımlarına ait DSC Diyagramları



Şekil 3.2 Aşağıdan Yukarıya Doğru Sırasıyla MCT-β-CD, TER, Örne Yöntemiyle Hazırlanan 1:1, 1:2 ve 1:3 TER:MCT-β-CD Karışımlarına ait DSC Diyagramları

Örme yöntemine göre çeşitli oranlarda TER ile beta siklodekstrin (β -CD) preparatları hazırlanmıştır. Hazırlanan preparatların DSC analizleri yapılmıştır (Şekil 3.3). Elde edilen analiz sonuçlarından TER ve β -CD arasında kompleks oluşumu gözlenmemiştir. Hazırlanan preparatlarda β -CD'nin DSC grafiğinde oldukça belirgin bir deformasyon görülmektedir. Bu çalışmada diğer iki çalışmaya göre farklı olarak 1:3 mol oranındaki örnekte TER oranı β -CD'ye göre daha yüksek alınmıştır.



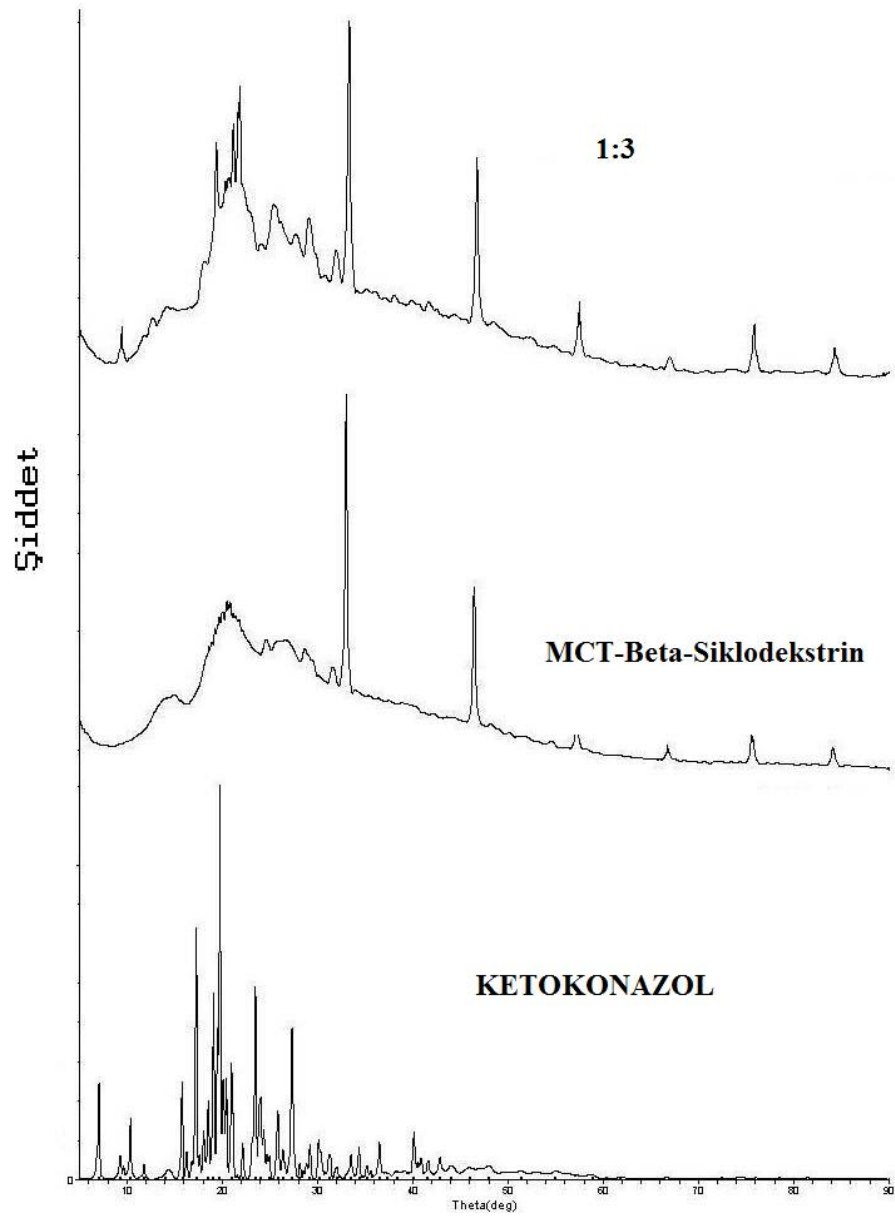
Şekil 3.3 Aşağıdan Yukarıya Doğru Sırasıyla β -CD, TER, 1:1, 1:2, 1:3 ve 2:1 TER: β -CD Karışımlarına ait DSC Diyagramları

Etken maddeler ve MCT- β -CD ile hazırlanan preparatların XRD (X-Ray Diffraction) analizleri yapılmıştır (Rigaku D/Max-2200, Cu ışın kaynağına ve grafit

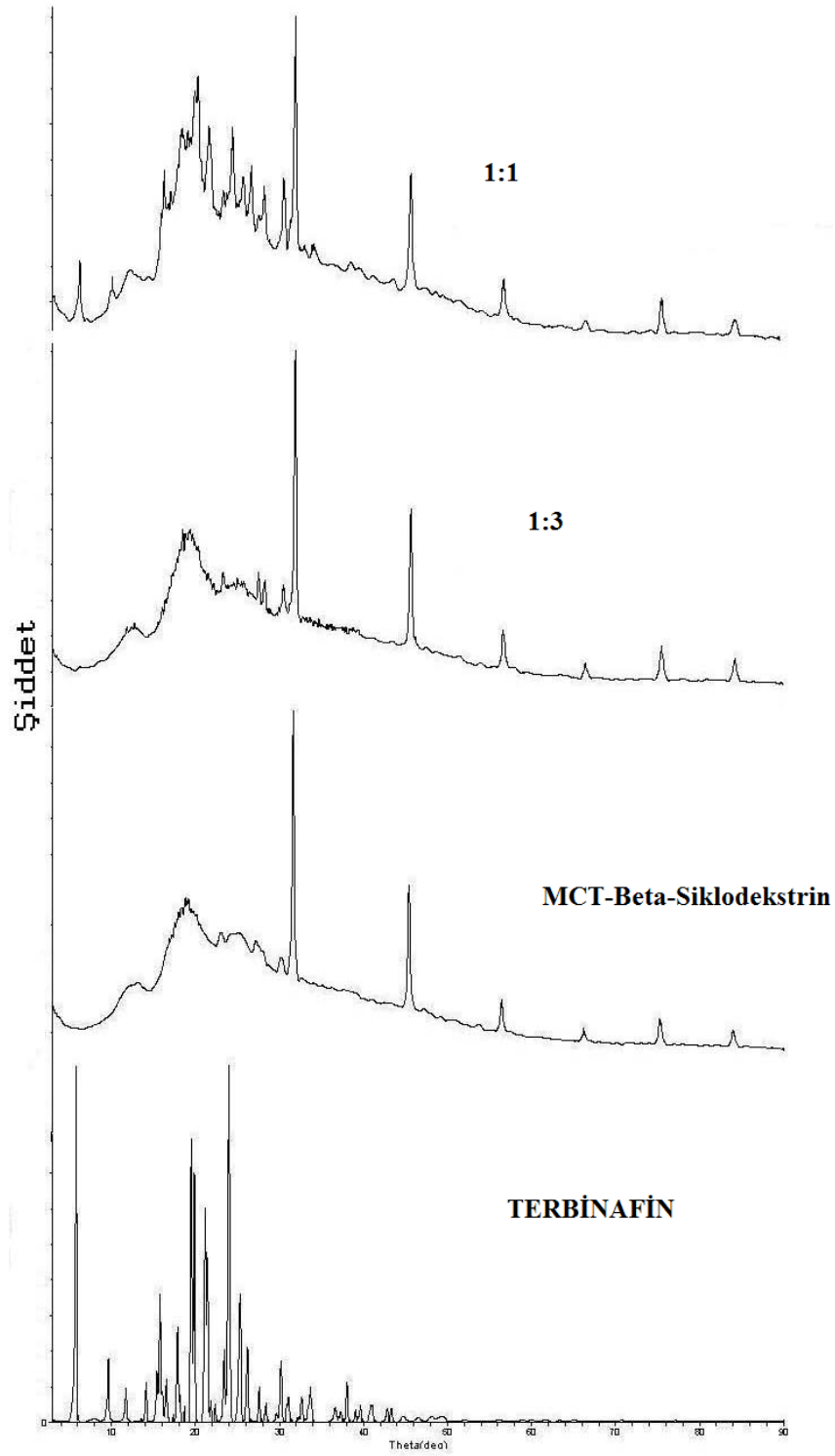
monokromatöre sahip). XRD yöntemi siklodekstrin ve misafir molekül arasındaki etkileşimleri belirlemede etkili yöntemlerden biridir. Misafir molekülün ve/veya siklodekstrin türevlerinin amorf veya kristal yapısında meydana gelen değişiklikler misafir molekül ve ev sahibi molekül arasındaki etkileşimleri belirlemektedir. Şekil 3.4 ve 3.5 de sırasıyla KET ve TER'in MCT- β -CD ile karışımlarına ait XRD paternleri görülmektedir.

MCT- β -CD'nin XRD paterni, MCT- β -CD'nin amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. KET paternine bakıldığında, KET'in karakteristik XRD pikleri görülmektedir. XRD paternlerindeki keskin pikler, molekülün kristal yapısını göstermektedir. Mol oranı 1:1'e bakıldığında KET'e göre daha amorf yapıda olduğu fakat KET'in karakteristik piklerinin seçilebildiği görülmektedir. Bu bize kompleks oluşumunun yeterli olmadığı konusunda bir fikir verebilir. Bu yöntemler tek başına bakıldığında yetersiz kalmaktadır ama elde edilen DSC diyagramları da 1:1 mol oranı için bu sonucu desteklemektedir.

TER'in XRD paternindeki keskin pikler kristal yapıya işaret etmektedir. TER - MCT- β -CD preparatları incelendiğinde, MCT- β -CD oranının artmasıyla MCT- β -CD'nin XRD paterninde çok az bir bozulma olduğu görülmüştür. Özellikle 5 teta derecedeki TER piki yok olmuştur. Mol oran 1:1'de terbinafin HCl'in karakteristik XRD pikleri açıkça gözükmemektedir. Elde edilen sonuçlar bir önceki bölümde incelenen DSC diyagramları ile uyum göstermektedir.

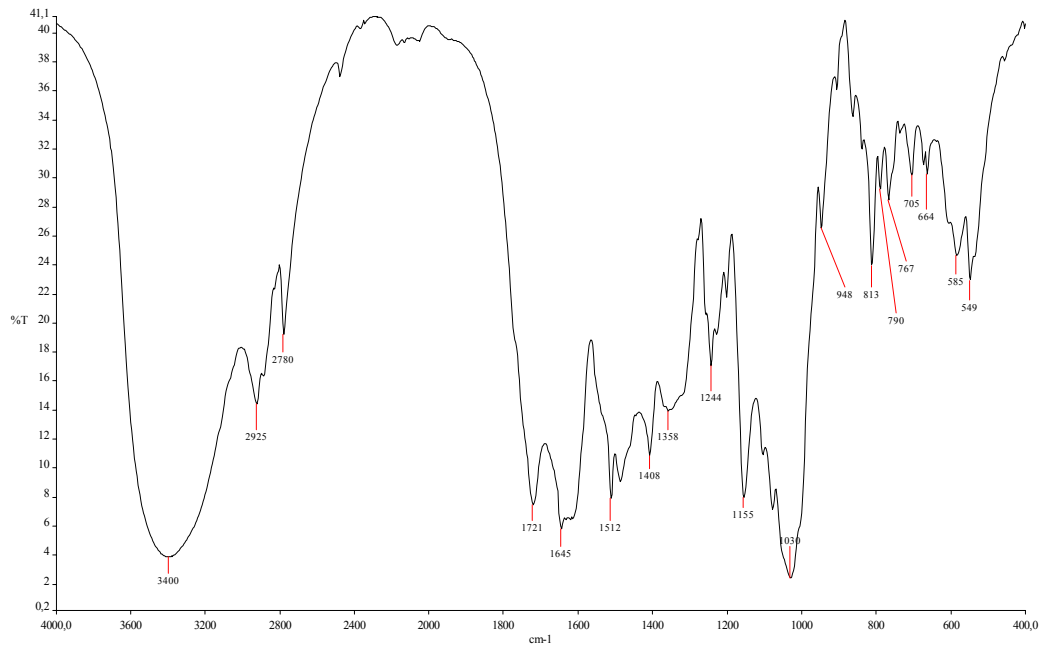


Şekil 3.4 Aşağıdan Yukarıya Doğru Sırasıyla KET, MCT- β -CD ve 1:1 Mol Oranındaki Karışıma ait XRD Paternleri



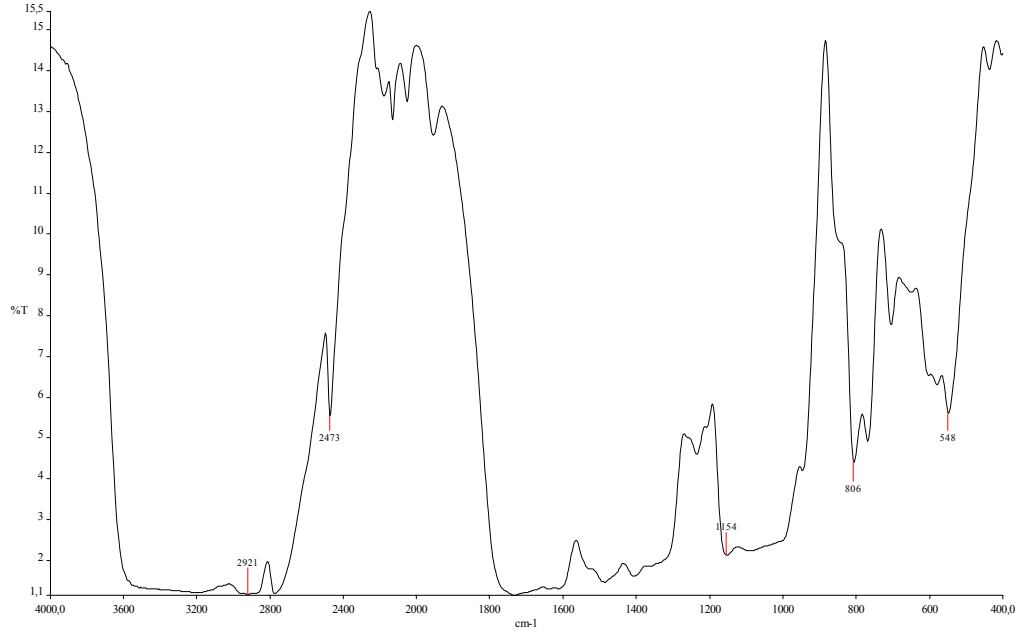
Şekil 3.5 Aşağıdan Yukarıya Doğru Sırasıyla MCT-β-CD, TER, Örne Yöntemiyle Hazırlanan 1:3 ve 1:1 TER:MCT-β-CD Karışımlarına ait XRD Paternleri

FTIR analizi kompleks oluşturma hakkında kesin bir bilgi vermemektedir. Fakat kompleks oluştuğunda bazı bantların kaydığı gözlenmektedir. Şekil 3.6'da örme yöntemine göre hazırlanan KET:MCT- β -CD preparatına ait FTIR spektrumu gösterilmektedir. 1646 cm^{-1} daki amit-I bağı 1645 cm^{-1} de görölmektedir. C=O gerilim vibrasyonu buradaki pike sebep olmaktadır. KET karakteristik diğer pikleri arasında 1240 cm^{-1} deki pikde bulunmaktadır. Hazırlanan örnekte bu banttaki pik 1244 cm^{-1} ye kaymıştır.



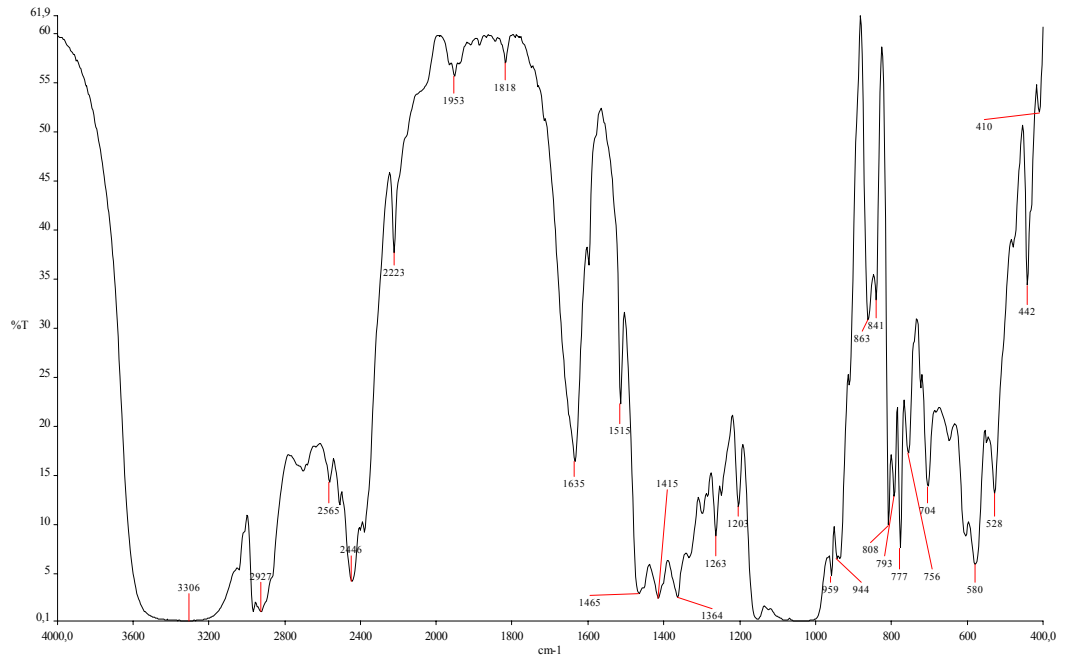
Şekil 3.6 Örme Yöntemine Göre Hazırlanan KET:MCT- β -CD Preparatına ait FTIR Spektrumu

Şekil 3.7'de örme yöntemine göre hazırlanan TER:MCT- β -CD preparatına ait FTIR Spektrumu gösterilmektedir.



Şekil 3.7 Örme Yöntemine Göre Hazırlanan TER:MCT-β-CD Preparatına ait FTIR Spektrumu

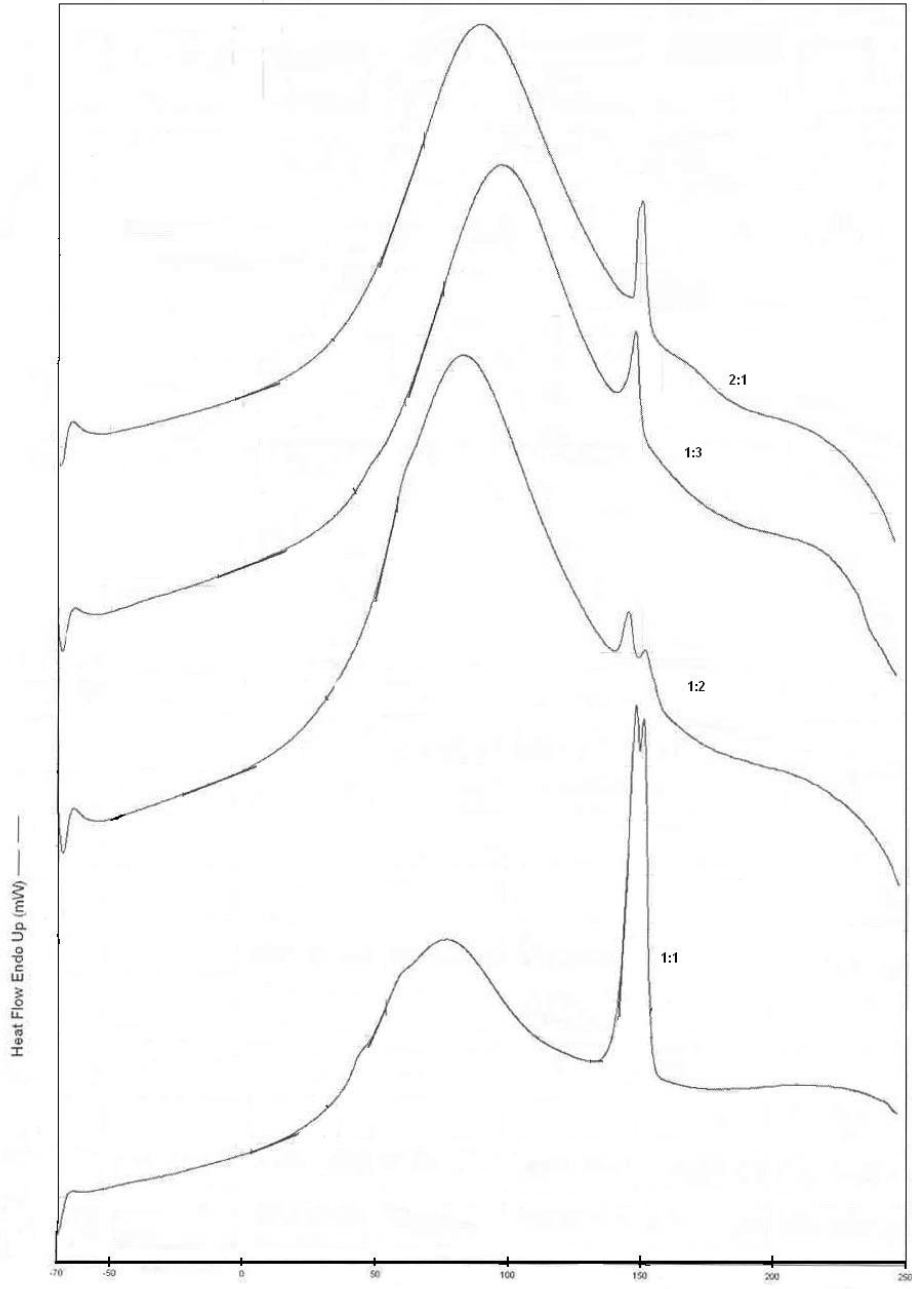
FTIR grafikleri incelendiğinde 2473 cm^{-1} de N-CH₂ bağının gerilimine bağlı olarak karakteristik bir pik vermektedir. C≡C gerilimine ait 2223 cm^{-1} de pik spektrumunda görülmektedir.



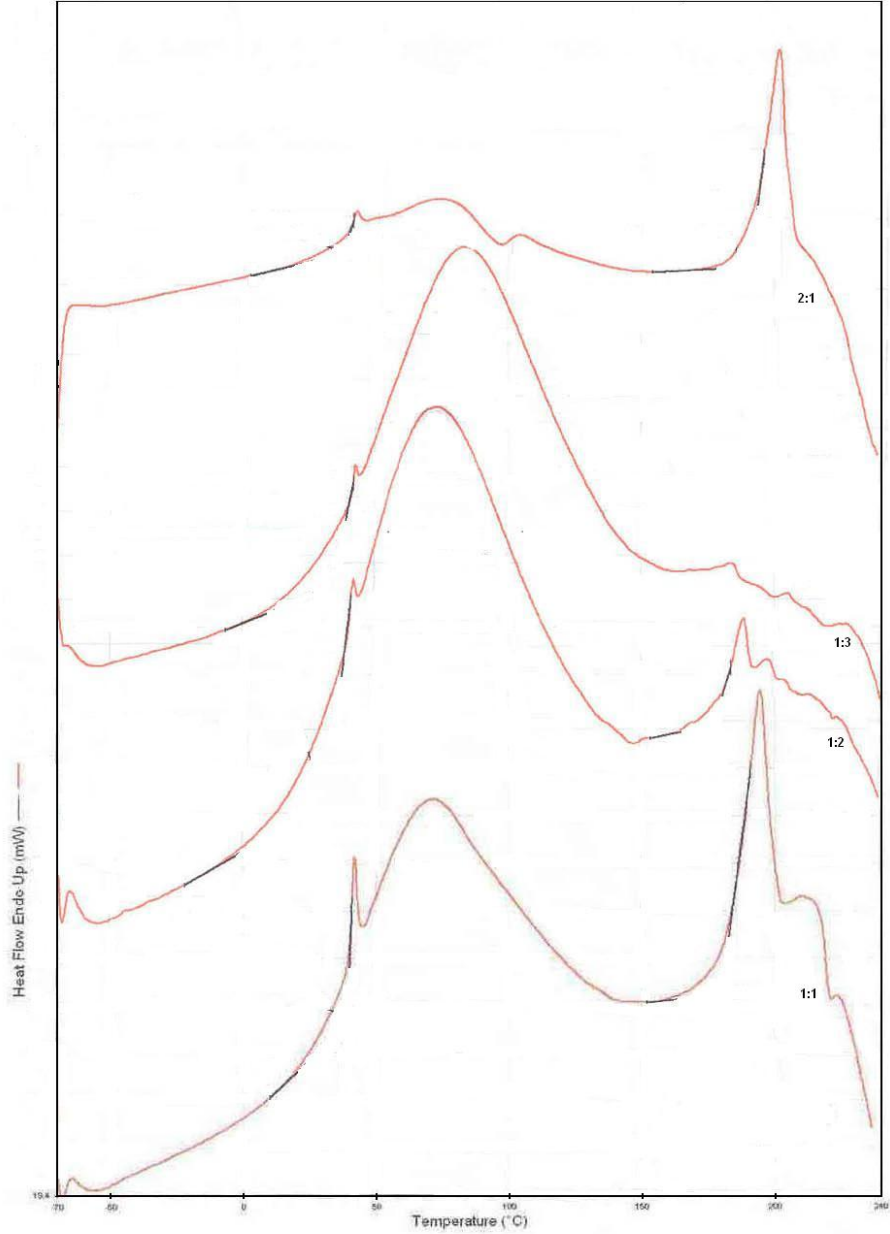
Şekil 3.8 Örme Yöntemine Göre Hazırlanan TER:β-CD Preparatına ait FTIR Spektrumu

3.1.2. Püskürterek Kurutma Yöntemi

KET'in farklı mol oranlarında MCT- β -CD ile karışımından elde edilen preparatlara ait DSC diyagramları Şekil 3.9'da verilmektedir. KET'in 150 °C deki erime noktasını gösteren piki özellikle 1:1 mol oranında açıkça görülmektedir. Özellikle 1:2 mol oranındaki preparatta 150 °C deki pikin oldukça azaldığı görülmektedir. Bu durum bize İnküzyon kompleksinin oluştuğunu işaret etmektedir. 1:3 mol oranında ise 1:2 mol oranına göre daha az miktarda inküzyon kompleksinin oluştuğu söylenebilir.



Şekil 3.9 Aşağıdan Yukarıya Doğru Sırasıyla MCT-β-CD, KET, Püskürtürerek Kurutma Yöntemiyle Hazırlanan 1:1, 1:2, 1:3 ve 2:1 KET:MCT-β-CD Karışımlarına ait DSC Diyagramları

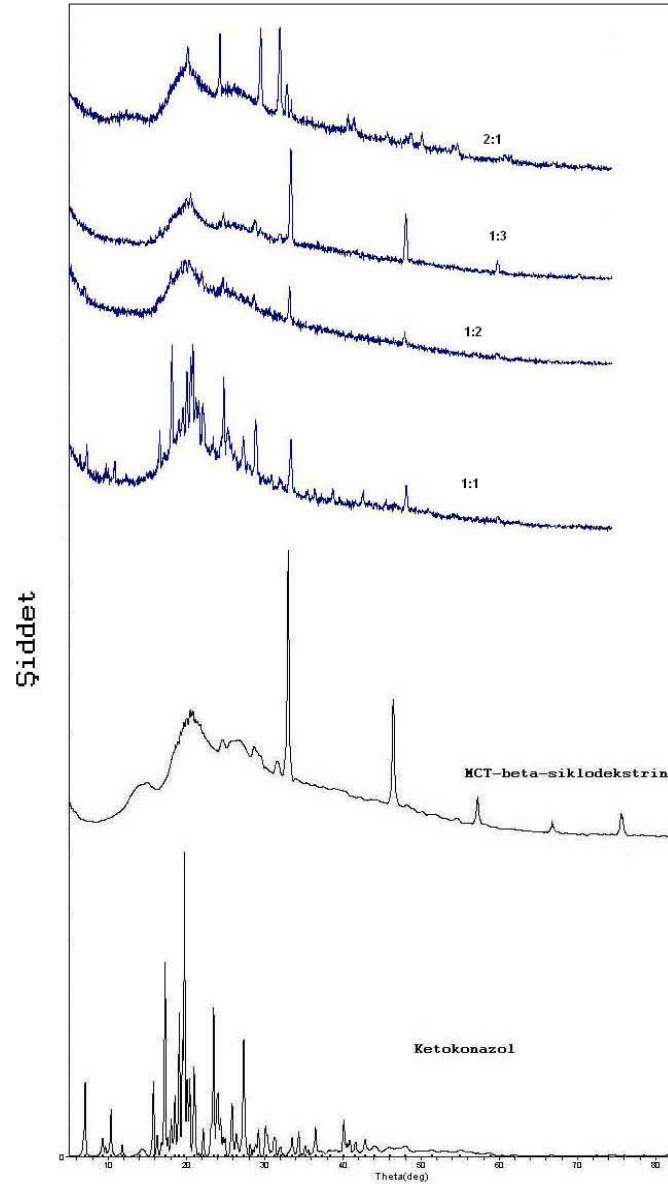


Şekil 3.10 Aşağıdan Yukarıya Doğru Sırasıyla MCT-β-CD, TER, Püskürterek Kurutma Yöntemiyle Hazırlanan 1:1, 1:2, 1:3 ve 2:1 TER:MCT-β-CD Karışımlarına ait DSC Diyagramları

TER'in farklı mol oranlarında MCT-β-CD ile karışımından elde edilen preparatlara ait DSC diyagramları Şekil 3.10'da verilmektedir. 1:1 ve 2:1 mol oranlarındaki karışımların DSC grafikleri incelendiğinde TER'in 195-198 °C deki erime noktası belirgindir. Hem kristal yapının varlığı hem de erime noktasındaki pikin varlığı, 1:1 ve 2:1 mol oranlarında sprey kurutma yöntemi ile çalışıldığında

elde edilen preparatın fiziksel bir karışım olduğunu göstermektedir. 1:2 mol oranına bakıldığında erime noktasının belirginliğinin az olmasından dolayı kompleksleşmenin olduğu söylenebilir. 1:3 mol oranında TER'in erime noktasının kaybolduğu gözlenmektedir. DSC analizi sonucunda 1:3 mol oranında kompleks meydana geldiği anlaşılmaktadır.

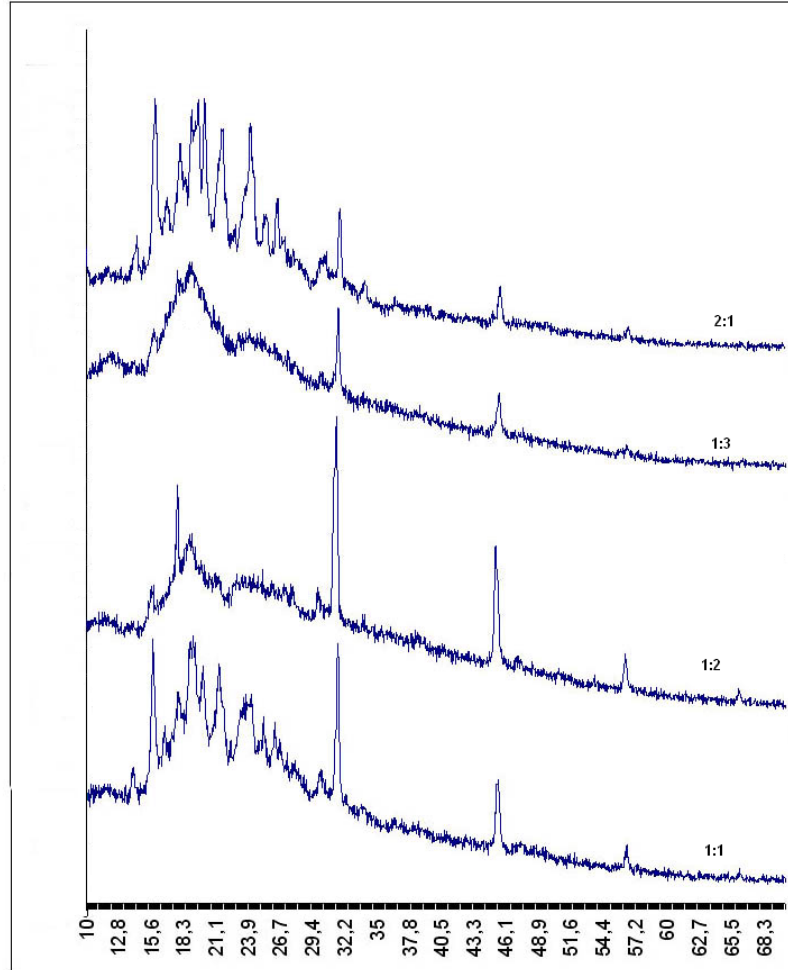
KET ve MCT- β -CD'nin püskürterek kurutma cihazında elde edilen 1:1, 1:2, 1:3 ve 2:1 mol oranlarında karışımlarına ait XRD patternleri Şekil 3.11'de gösterilmektedir. XRD diyagramlarından 1:2 ve 1:3 mol oranındaki örneklerde KET ile MCT- β -CD arasında inklüzyon kompleksinin oluştuğu anlaşılmaktadır. 2:1 mol oranında MCT- β -CD'nin amorf yapısının açıkça belli olmasına rağmen, KET'in karakteristik XRD pikleri belirgindir. 1:1 mol oranında inklüzyon kompleksinin oluşmadığı, örnekte fiziksel bir karışım olduğu belirgindir. Özellikle 7, 15 ve 19 θ değerlerinde oluşan pikler KET'in MCT- β -CD'nin kaviteasyonunda bulunmadığını göstermektedir. Elde edilen XRD analizi bulguları DSC analizi sonucunda elde edilen bulgularla örtüşmektedir.



Şekil 3.11 Aşağıdan Yukarıya Doğru Sırasıyla MCT-β-CD, KET, Püskürterek Kurutma Yöntemiyle Hazırlanan 1:1, 1:2, 1:3 ve 2:1 KET:MCT-β-CD Karışımlarına ait XRD Diyagramları

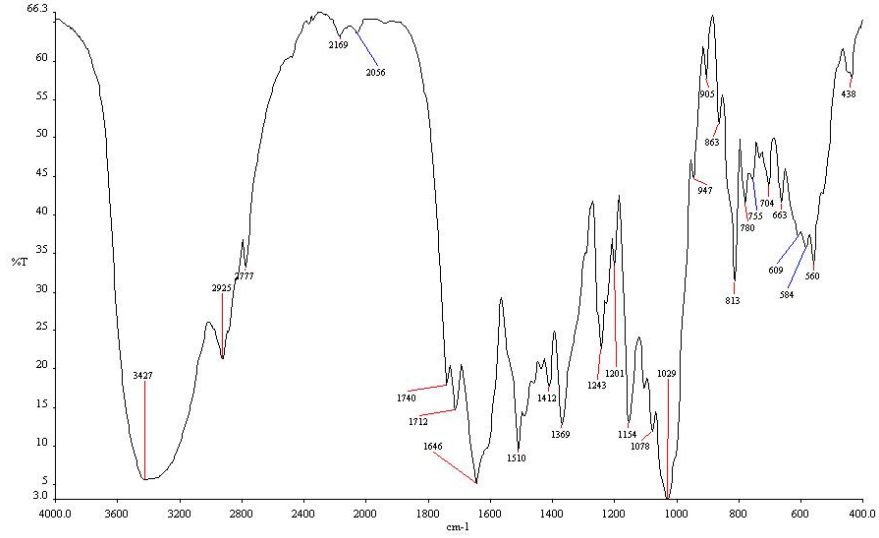
TER ve MCT-β-CD'nin püskürterek kurutma cihazında elde edilen 1:1, 1:2, 1:3 ve 2:1 mol oranlarında karışımlarına ait XRD patternleri Şekil 3.12'de gösterilmektedir. XRD diyagramlarından 1:3 mol oranındaki preparatta TER ile MCT-β-CD arasında İnküzyon kompleksinin oluştuğu anlaşılmaktadır. Özellikle 1:1 ve 2:1 oranında TER'e ait karakteristik piklerin varlığı, TER ve MCT-β-CD'nin

fiziksel karışım halinde bulunduğunu göstermektedir. Elde edilen XRD analizi bulguları DSC analizi sonucunda elde edilen bulguları desteklemektedir.



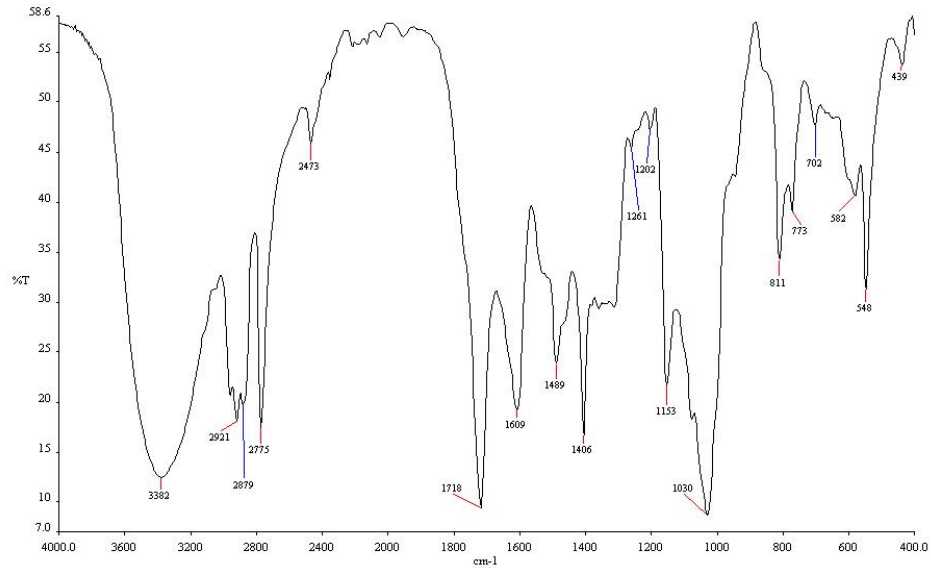
Şekil 3.12 Aşağıdan Yukarıya Doğru Sırasıyla MCT-β-CD, TER, Püskürterek Kurutma Yöntemiyle Hazırlanan 1:1, 1:2, 1:3 ve 2:1 TER:MCT-β-CD Karışımlarına ait XRD Diyagramları

Şekil 3.13’de püskürterek yöntemine göre hazırlanan KET:MCT-β-CD preparatına ait FTIR spektrumu gösterilmektedir. 1646 cm^{-1} daki amit-I bağı görülmektedir. C=O gerilim vibrasyonu buradaki pike sebep olmaktadır. KET karakteristik diğer pikleri arasında 1240 cm^{-1} deki pik 1243 cm^{-1} de, 1507 cm^{-1} deki pik 1510 cm^{-1} da ve 1200 cm^{-1} deki pik 1201 cm^{-1} de görülmektedir.



3.13 Püskürterek Yöntemine Göre Hazırlanan KET:MCT- β -CD Preparatına ait FTIR Spektrumu

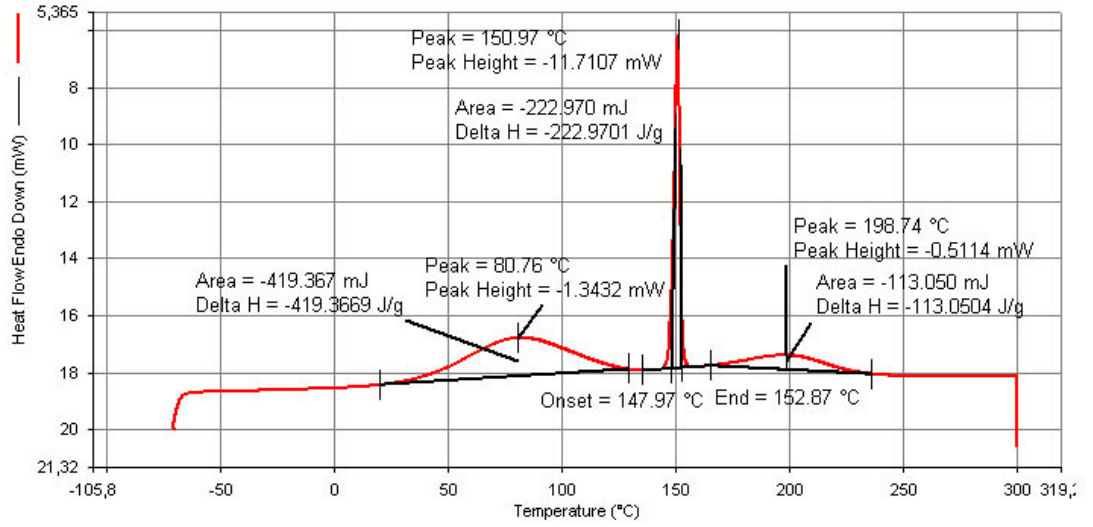
Şekil 3.14'de örne yöntemine göre hazırlanan TER:MCT- β -CD preparatına ait FTIR spektrumu gösterilmektedir. 2775 cm^{-1} de N-CH₂ bağının gerilimine bağlı olarak karakteristik bir pik vermektedir. C \equiv C gerilimine ait 2225 cm^{-1} de pik spektrumda görülmektedir.



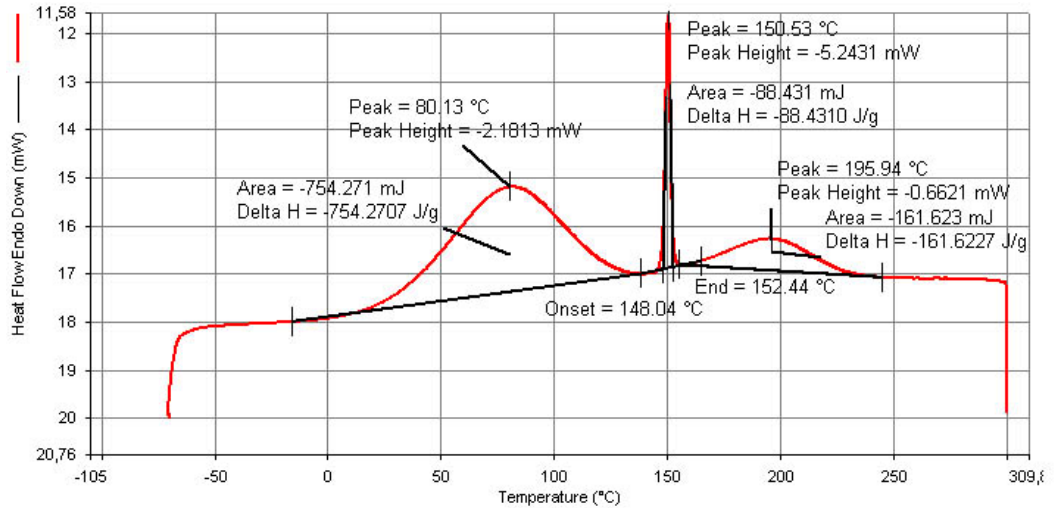
3.14 Püskürterek Yöntemine Göre Hazırlanan TER:MCT- β -CD Preparatına ait FTIR Spektrumu

3.2. Melamin-Formaldehit Mikrokapsülleri ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

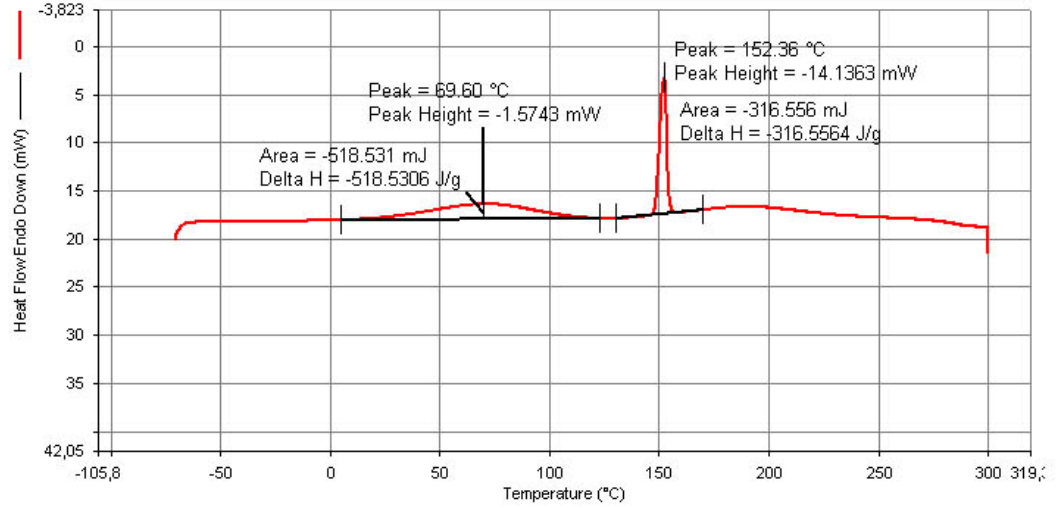
Melamin-formaldehit çeper maddesi ile terbinafin ve ketokonazol içeren kapsüller, farklı melamin/formaldehit mol oranlarında in-situ polimerizasyonuna göre oluşturulmuştur. Şekil 3.15 – 3.18’de ketokonazol etken maddesi içeren farklı melamin-formaldehit mol oranlarında elde edilen mikrokapsüllere ait DSC diyagramları verilmiştir.



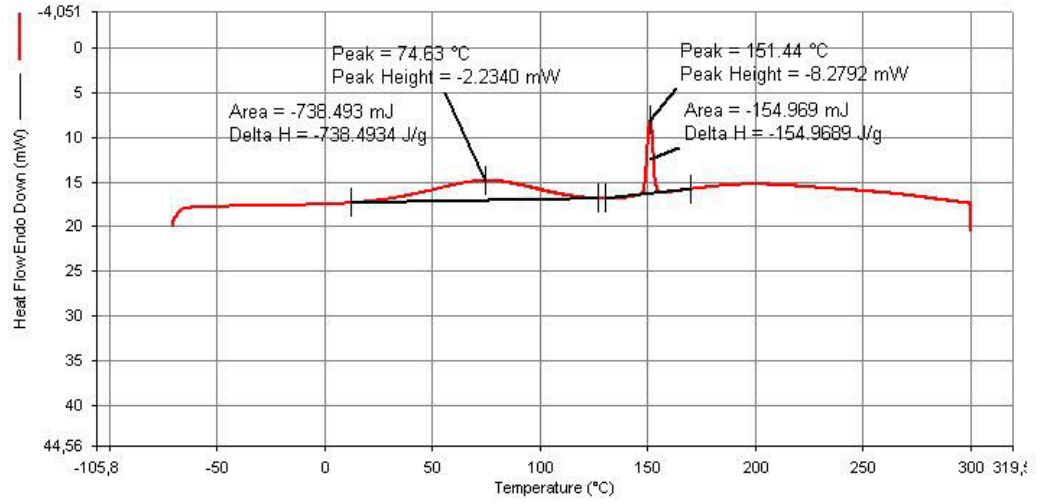
Şekil 3.15 KET Etken Maddesi İçeren 2,5 Mol Oranında Melamin-Formaldehit Mikrokapsüllerine ait DSC Grafiği



Şekil 3.16 KET Etken Maddesi İçeren 3 Mol Oranında Melamin-Formaldehit Mikrokapsüllerine ait DSC Grafiği

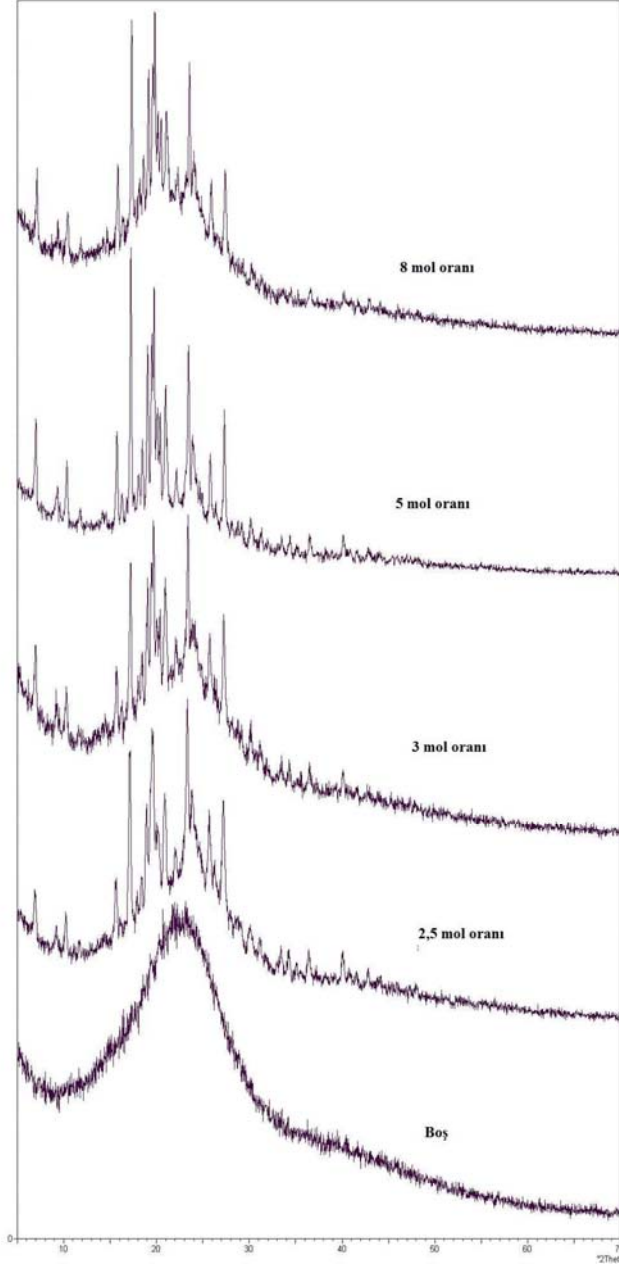


Şekil 3.17 KET Etken Maddesi İçeren 5 Mol Oranında Melamin-Formaldehit Mikrokapüllerine ait DSC Grafiği



Şekil 3.18 KET Etken Maddesi İçeren 8 Mol Oranında Melamin-Formaldehit Mikrokapüllerine ait DSC Grafiği

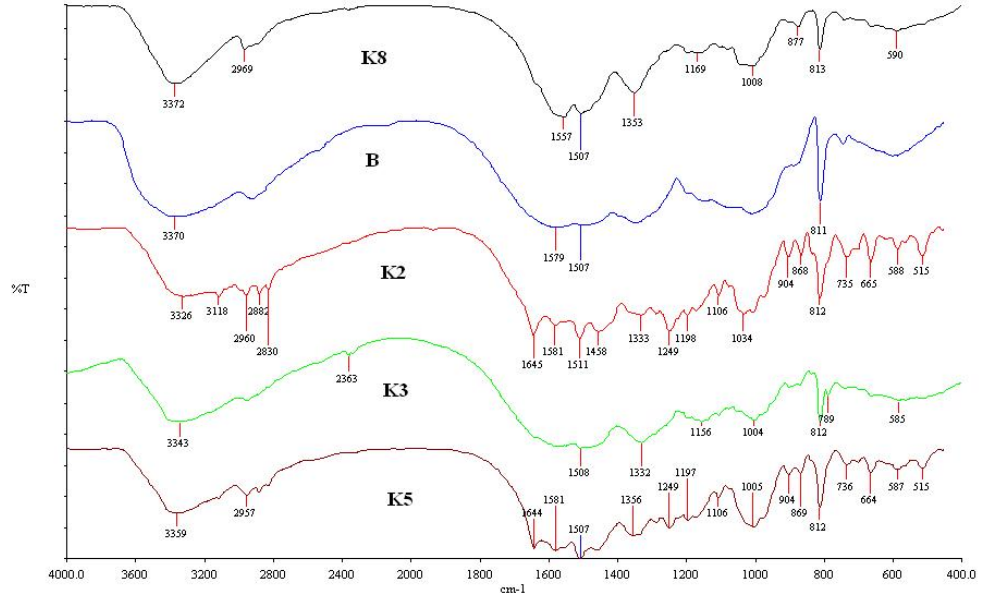
Şekil 3.19’da KET içeren mikrokapüllere ait XRD grafiği görülmektedir. Boş mikrokapüller amorf yapıda bulunmaktadır. KET içeren mikrokapüllerde KET’in kristal yapısına ait karakteristik pikler belirgin olarak görülmektedir. Fakat formaldehit-melamin mol oranı arttıkça elde edilen karakteristik piklerin şiddeti azalmaktadır. DSC termogramları (Şekil 3.15-3.18) incelendiğinde 150 °C de KET’e ait erime noktasının piki görülmektedir. Tüm bu sonuçlardan KET’in moleküler düzeyde mikrokapül içerisinde üniform bir şekilde dağılmadığını göstermektedir.



Şekil 3.19 KET İçeren Farklı Melamin-Formaldehit Mol Oranlarındaki Mikrokapsüllere ait XRD Grafikleri

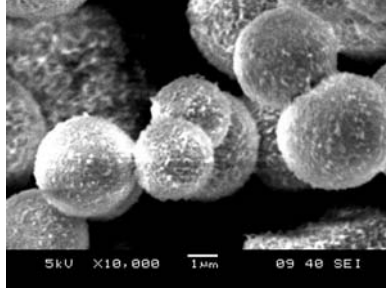
Şekil 3.20’de KET içeren mikrokapsüllere ait FTIR spektrumları görülmektedir. FTIR spektrumları incelendiğinde boş mikrokapsüllere ait FTIR spektrumu literatür ile örtüşmektedir (Lee, Lee, Cheong ve Kim, 2002 ve Hong ve Park, 1999a). Özellikle 2,5 ve 5 mol oranlarında 1645 cm^{-1} deki amit I bağına ait belirgin bir şekilde görülmektedir. C=O gerilim vibrasyonu buradaki pike sebep olmaktadır.

KET'in karakteristik diğer pikleri arasında 1200 cm^{-1} daki piki örneklerde 1197 cm^{-1} ye kaymıştır. 1240 cm^{-1} daki pik 1249 cm^{-1} de kendi göstermektedir. Farklı mol oranlarındaki $585\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bantlarda bulunan pikler KET bünyesindeki C-Cl bağı gerilmesine aittir.

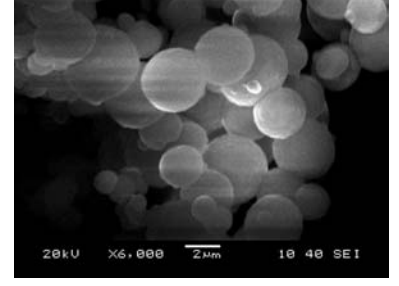


Şekil 3.20 KET İçeren Melamin-Formaldehit Mikrokapsüllerine ait FTIR Spektrumları (K2: 2,5 mol oranı, K3: 3 mol oranı, K5: 5 mol oranı, K8: 8 mol oranı ve B: boş mikrokapsüller).

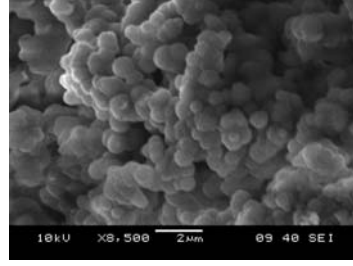
Morfolojik olarak incelendiğinde kapsüllerin küre formunda olduğu görülmektedir. 2,5 mol oranında mikrokapsül yüzeyinde kristal yapılar görülmektedir (Şekil 3.21). Kurutma sırasında yüzeye göç eden etken maddenin kristal halde yüzeye çökmesinden kaynaklanabileceği düşünülebilir. Bu durum XRD ve DSC sonuçlarıyla örtüşmektedir. En yüksek yüzey alanı (Tablo 3.1) 2,5 mol oranında elde edilmiştir. 2,5 ve 8 mol 10 mikron civarında dar bir dağılım bulunmaktadır. 3 ve 5 mol oranlarında ise 10 ile 100 mikron arasında dar dağılım mevcuttur. 2,5, 3 ve 8 mol oranlarında 1 mikron civarında da dar bir dağılım elde edilmiştir.



(a)

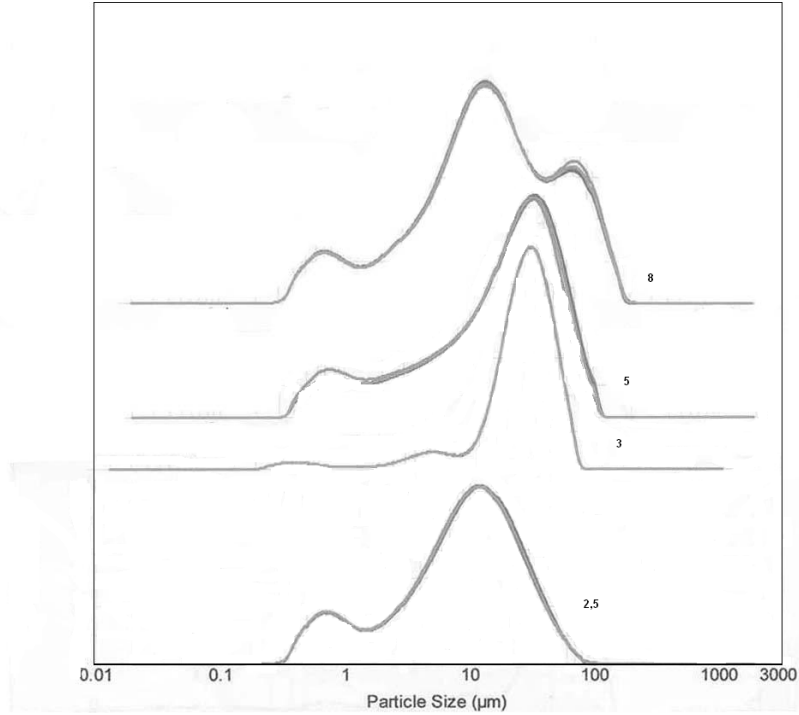


(b)



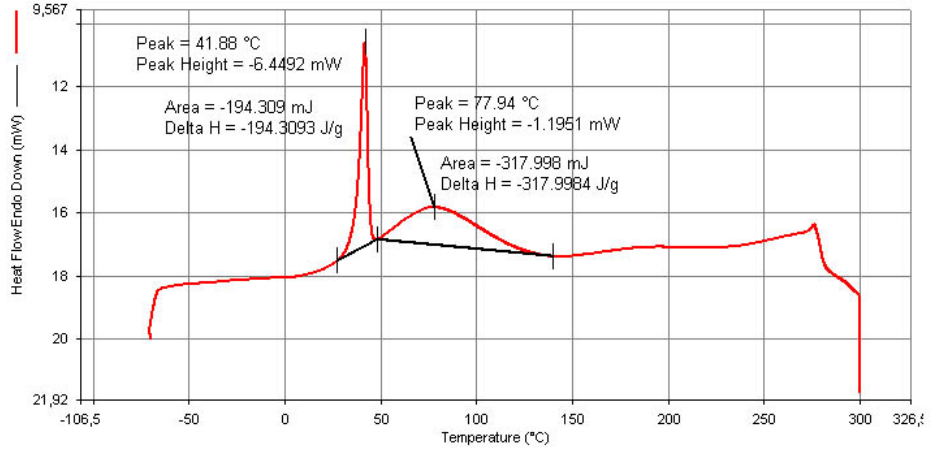
(c)

Şekil 3.21 KET İçeren Melamin-Formaldehit Mikrokapsüllerine ait SEM Görüntüleri (a) 2,5 mol oranı (b) 3 mol oranı (c) 5 mol oranı).

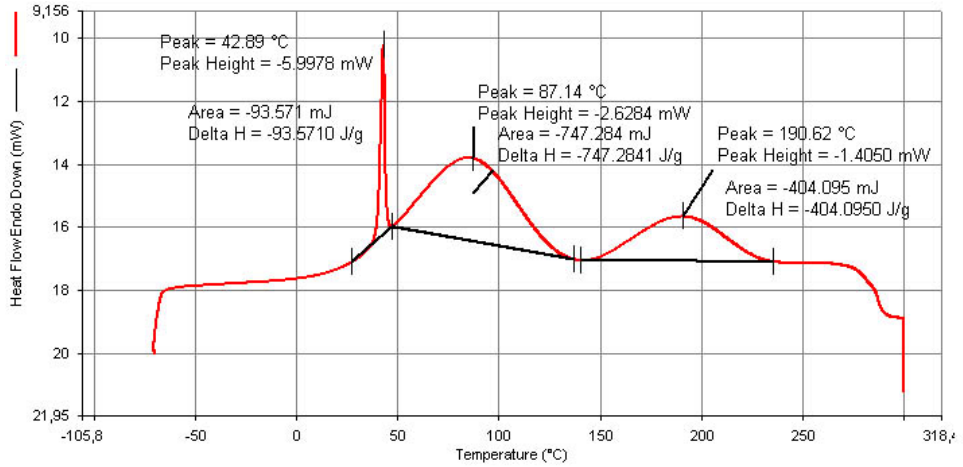


Şekil 3.22 KET İçeren Farklı Formaldehit-Melamin Mol Oranlarındaki Mikrokapsüllere ait Partikül Büyüklükleri ve Dağılımı.

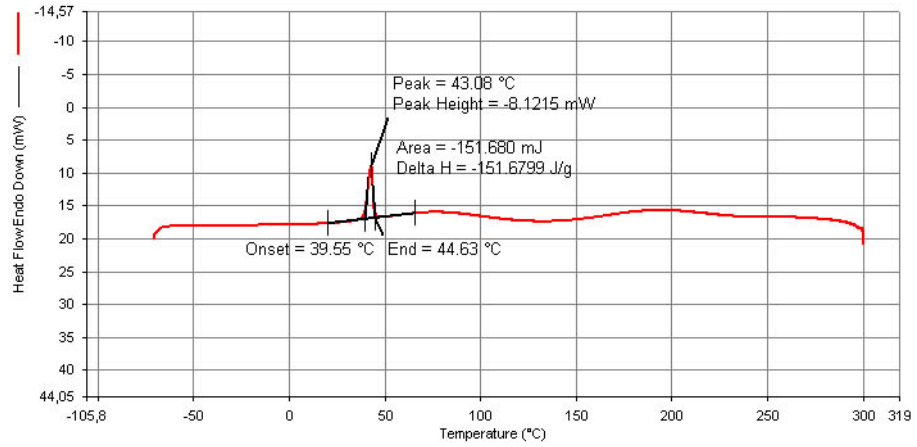
Şekil 3.23-3.26'da TER etken maddesi içeren sırasıyla 2,5, 3, 5 ve 8 mol oranlarında MF mikrokapsüllerine ait DSC termogramları görülmektedir. DSC termogramları incelendiğinde 195-198 °C de TER'e ait erime noktasının piki görülmemektedir. Fakat kloroforma bağlı olarak 42-43 °C de endotermik pik verdiği görülmektedir.



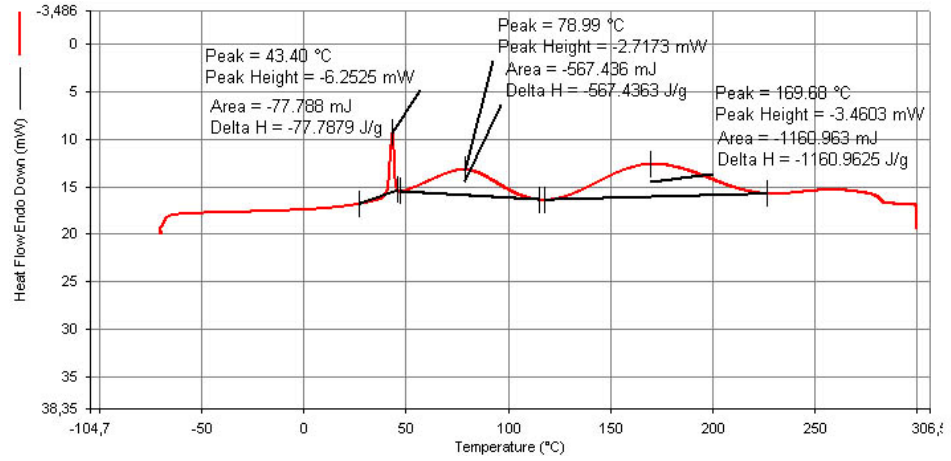
Şekil 3.23 TER Etken Maddesi İçeren 2,5 Mol Oranında Melamin-Formaldehit Mikrokapsüllerine ait DSC Grafiği



Şekil 3.24 TER Etken Maddesi İçeren 3 Mol Oranında Melamin-Formaldehit Mikrokapsüllerine ait DSC Grafiği

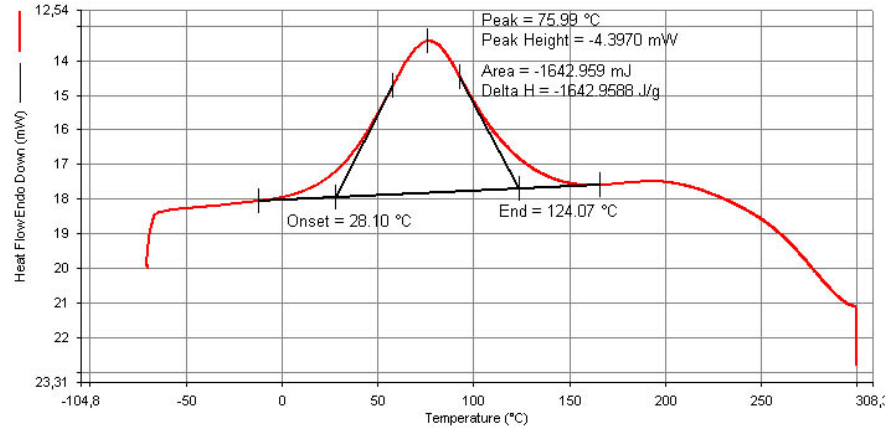


Şekil 3.25 TER Etken Maddesi İçeren 5 Mol Oranında Melamin-Formaldehit Mikrokapüllerine ait DSC Grafiği



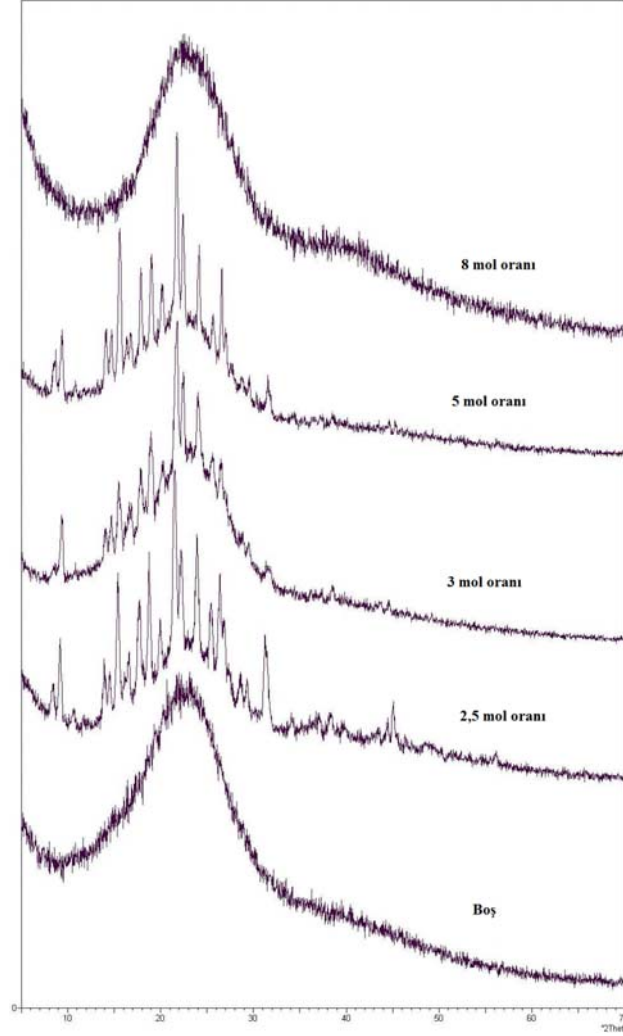
Şekil 3.26 TER Etken Maddesi İçeren 8 Mol Oranında Melamin-Formaldehit Mikrokapüllerine ait DSC Grafiği

Şekil 3.27’de boş M-F mikrokapsüllerine ait DSC termogramı verilmiştir.



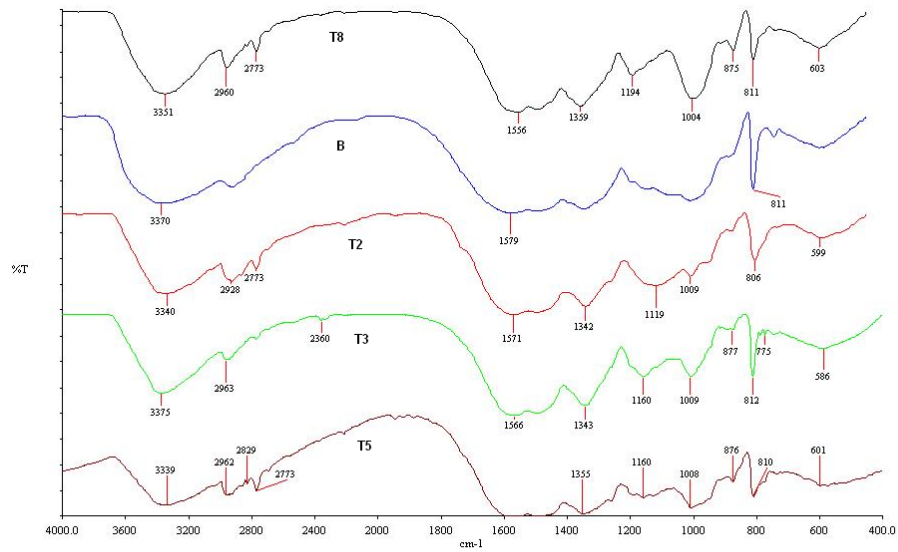
Şekil 3.27 Boş Melamin-Formaldehit Mikrokapsüllerine ait DSC Grafiği

Şekil 3.28’de TER içeren mikrokapsüllere ait XRD grafiği görülmektedir. Boş mikrokapsüller amorf yapıda bulunmaktadır. TER içeren mikrokapsüllerde, formaldehit-melamin mol oranı 8 olan haricinde TER’in kristal yapısına ait karakteristik pikler belirgin olarak görülmektedir. Mol oranı 3 olan örneğin mol oranı 2,5 ve 5’e göre daha amorf yapıda olduğu söylenebilir. Mol oranı 8 olan örnekte TER etken maddesi moleküler düzeyde uniform bir şekilde dağıldığı söylenebilir.



Şekil 3.28 TER İçeren Farklı Melamin-Formaldehit Mol Oranlarındaki Mikrokapsüllere ait XRD Grafikleri

Şekil 3.29’da TER içeren mikrokapsüllere ait FTIR spektrumları görülmektedir. FTIR grafikleri incelendiğinde 2773 cm^{-1} de N-CH₂ bağının gerilimine bağlı olarak karakteristik bir pik vermektedir. Bu pik tüm mol oranlarında kendini göstermektedir. C≡C gerilimine ait pikler $2260\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ arasında bulunmasına rağmen zayıf pik verdikleri için spektrumda görülememektedir.

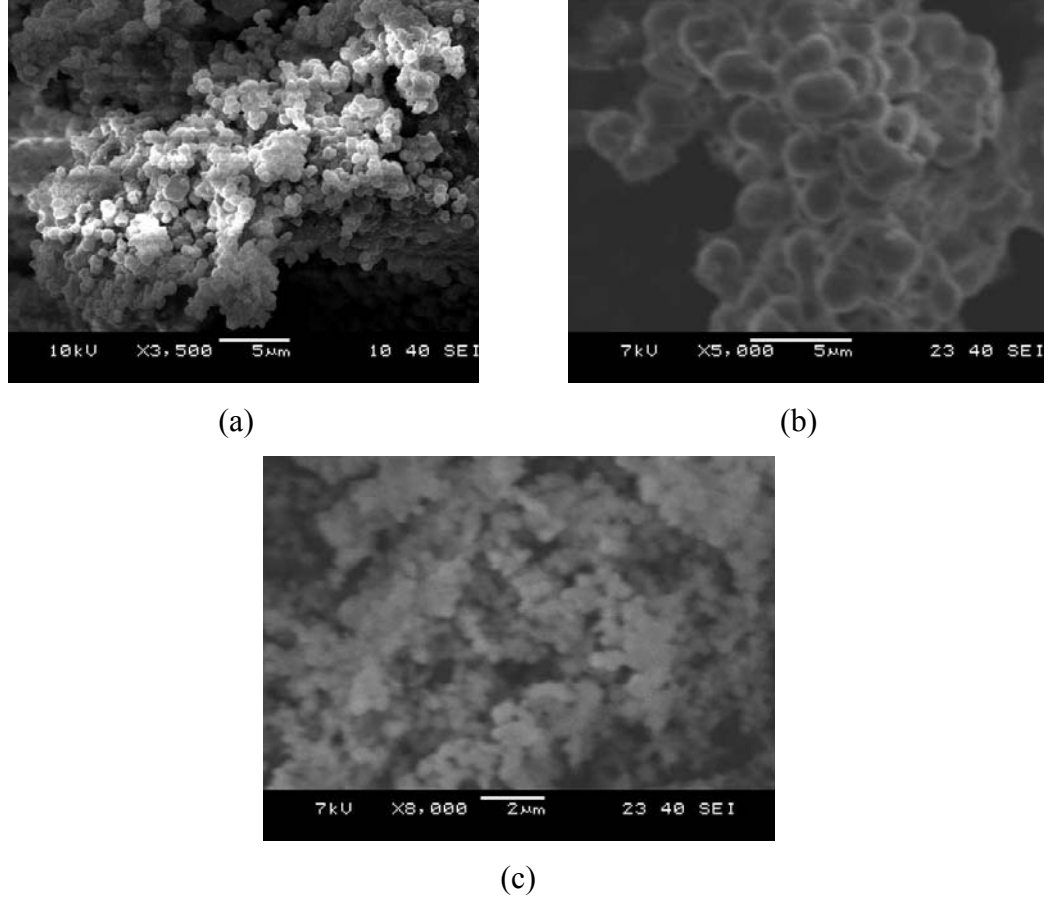


Şekil 3.29 TER İçeren Melamin-Formaldehit Mikrokapsüllerine ait FTIR Spektrumları (T2 2,5 mol oranı, T3 3 mol oranı, T5 5 mol oranı, T8 8 mol oranı ve B boş mikrokapsüller).

Şekil 3.30'da sırasıyla 2,5, 5 ve 8 mol oranlarında elde edilen MF mikrokapsüllerine ait SEM fotoğrafları verilmiştir. Morfolojik olarak incelendiğinde kapsüllerin küre formunda olduğu görülmektedir. Tablo 3.1'de elde edilen mikrokapsüllere ait spesifik yüzey alanları verilmiştir. Partikül boyutuna bağlı olarak spesifik yüzey alanının mol oranı azaldıkça arttığı gözlenmiştir. Partikül boyutu dağılımı (Şekil 3.31) incelendiğinde mol oranı 2,5 olan örneğin 1 µm civarında yüksek bir dağılım verdiği fakat 0,5 µm ile 100 µm arasında geniş bir dağılıma sahip olduğu gözlenmiştir. 3 ve 8 mol oranlarında 10 µm civarında daha dar bir dağılım bulunmaktadır. Tüm örneklerde 1 µm civarında dar bir dağılım mevcuttur.

Tablo 3.1: Spesifik Yüzey Alanları (m²/g)

Etken Madde	Formaldehit-Melamin Mol Oranı			
	2,5	3	5	8
Ketokonazol	1.78	0.393	1.23	1.29
Terbinafin	4.34	2.61	1.85	1.14

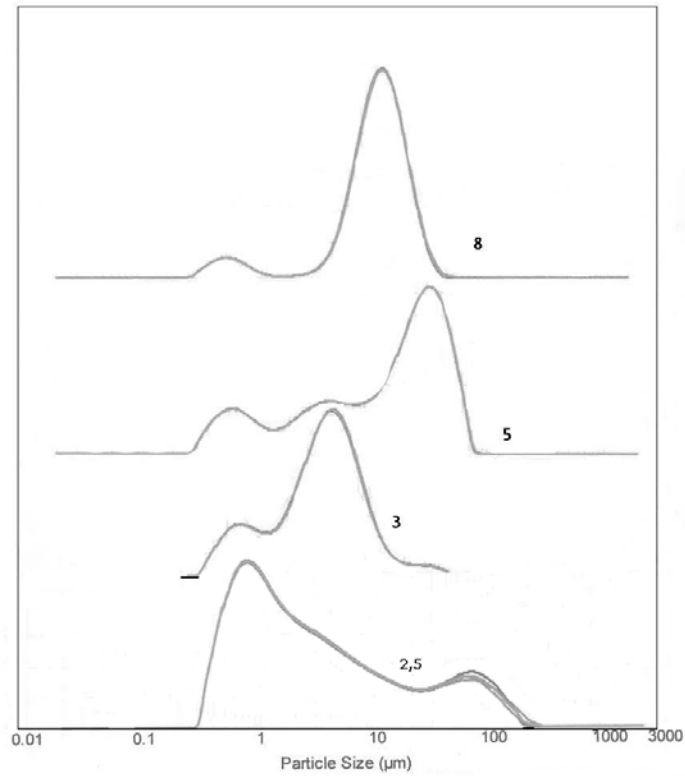


Şekil 3.30 TER İçeren Melamin-Formaldehit Mikrokapsüllerine ait SEM Görüntüleri (a: 2,5 mol oranı, b: 5 mol oranı, c: 8 mol oranı).

Tablo 3.2 de farklı mol oranlarında elde edilen MF polimerlerine ait temas açıları verilmiştir. Mol oranı arttıkça ortalama temas açısında bir düşüş gözlenmektedir. Temas açısının azalmasıyla ıslanma artmaktadır. Mol oranı arttıkça melamine bağlanan aldehit grupları artacak fakat yüksek mol oranından dolayı başka bir melamin molekülü ile bağ yapamayacağı için polimerde bulunan hidroksil grupları da artacaktır. Böylece elde edilen yüksek mol oranındaki MF polimeri bünyesinde daha fazla polar gruplar bulunduracağından, polar yapıdaki gliserin ile oluşturduğu temas açısı düşecektir.

Tablo 3.2 Farklı mol oranlarında elde edilen melamin-formaldehit polimerlerine ait temas açıları

Melamin-Formaldehit Mol Oranları	Sol Temas Açısı	Orta Temas Açısı	Sağ Temas Açısı	Temas Açısı Histerisleri
2,5	102,7157	101,7467	100,7776	1,9606
3	73,96056	73,22712	72,49364	4,09056
5	64,70948	66,68597	68,66245	6,930533
8	61,80155	64,25347	66,70538	15,78233

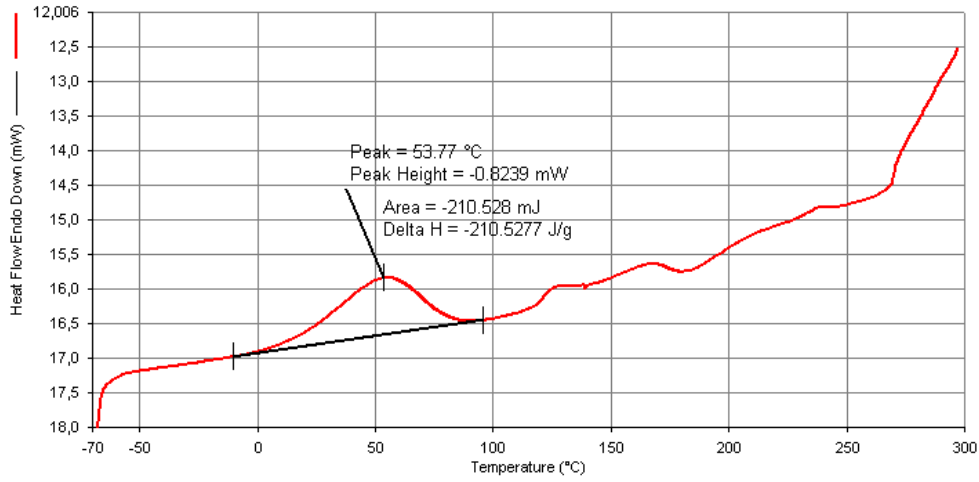


Şekil 3.31 TER İçeren Farklı Mol Oranlarındaki Melamin-Formaldehit Mikrokapsüllere ait Partikül Büyüklükleri ve Dağılımı.

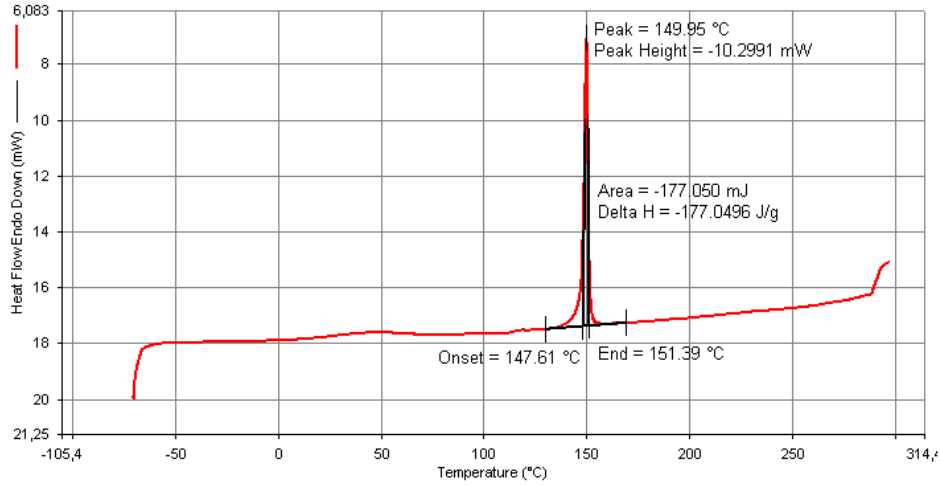
3.3. Etil Selüloz Mikrokapsülleri ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Şekil 3.32’de boş etil selüloz mikrokapsüllerine ait DSC termogramı gösterilmektedir. Termogram incelendiğinde boş etil selüloz mikrokapsüllerinin amorf yapıda olduğu görülmektedir. Etil selüloz polimeri, etilen diklorür çözeltisinden tekrar kogüle olduğunda makromoleküller arasında oryantasyon birbirine paralel şekilde olmamakta, küre formunda oryantasyona tabii tutulduğundan ağ formunda amorf yapıda bulunmaktadır. Amorf yapı hem DSC hem de XRD

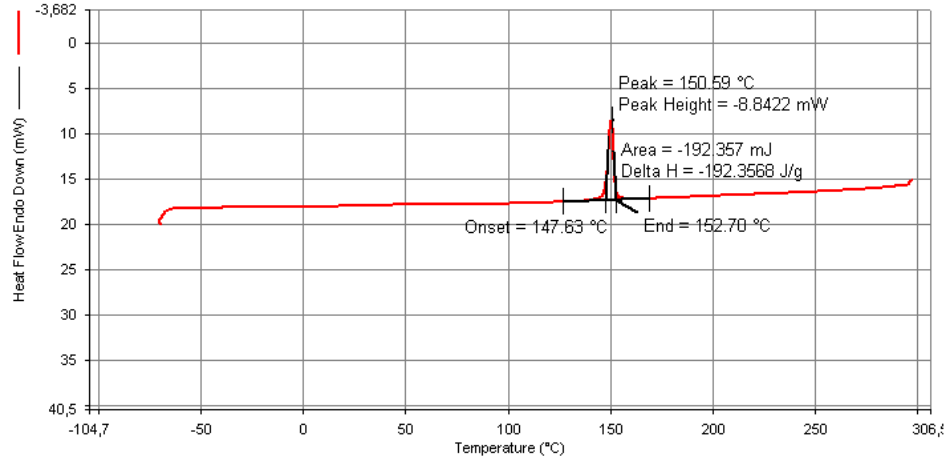
diyagramlarında açıkça görülmektedir. Şekil 3,33 ve 3.34 de sırasıyla hem Premium 4 hem de 7 etil selüloz ile mikrokapsülenmiş ketkonazol mikrokapsüllerine ait DSC termogramları gösterilmektedir. Termogramlar incelendiğinde her iki tipteki mikrokapsüllerde ketokonazole ait endotermik pik görülmektedir. XRD diyagramı incelendiğinde ketokonazole ait XRD karakteristik pikler belirgin olarak gözükmemektedir. Fakat XRD diyagramlarında etil selüloz polimerine ait amorf yapıda görülmektedir.



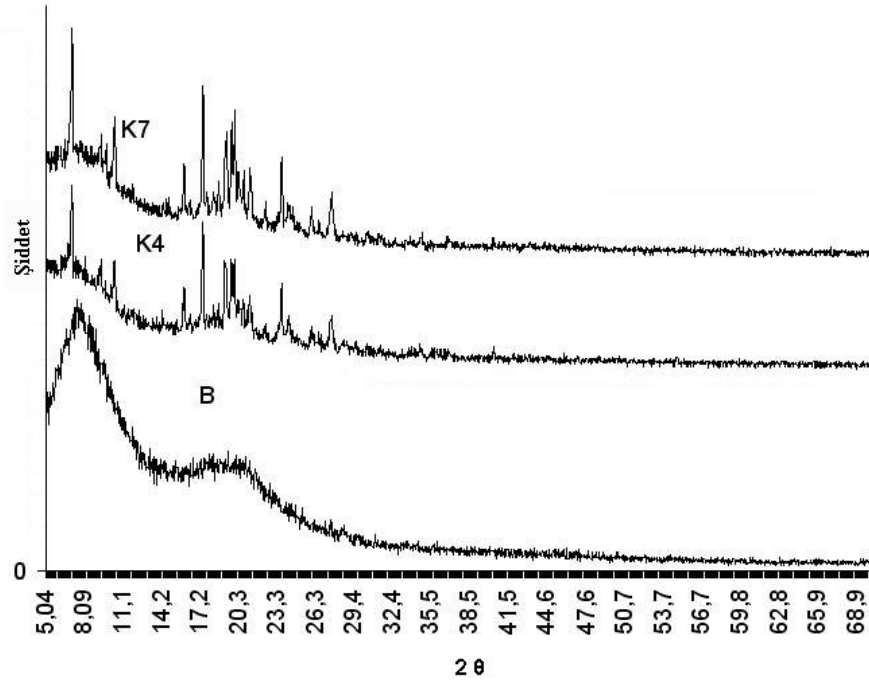
Şekil 3.32 Boş Etil Selüloz Mikrokapsüllerine ait DSC Grafiği



Şekil 3.33 KET Etken Maddesi İçeren Etil Selüloz Premium 4 Mikrokapsüllerine ait DSC Grafiği



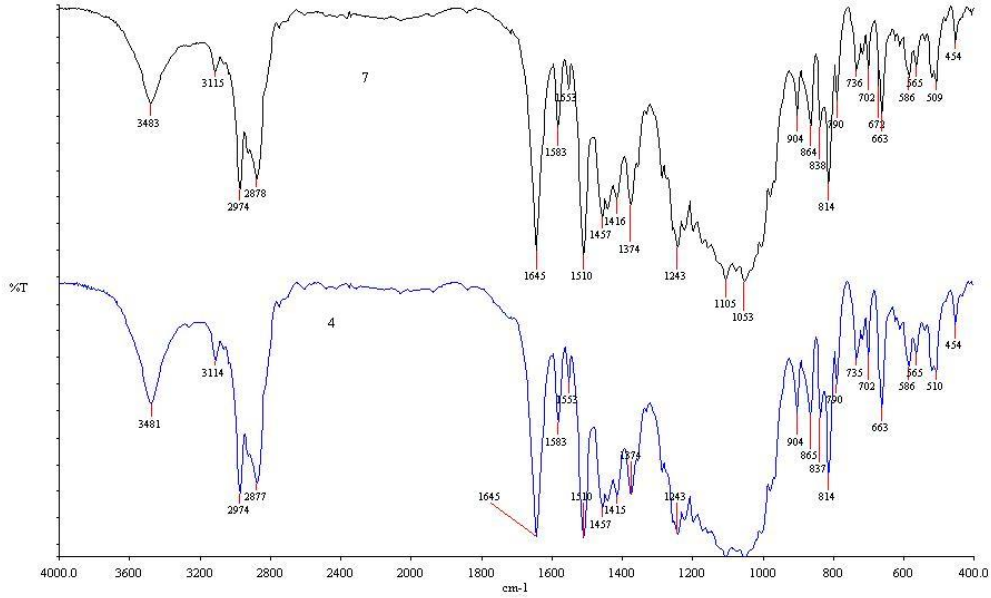
Şekil 3.34 KET Etken Maddesi İçeren Etil Selüloz Premium 7 Mikrokapsüllerine ait DSC Grafiği



Şekil 3.35 KET İçeren Etil Selüloz Premium 4, Premium 7 ve Boş Etil Selüloz Mikrokapsüllere ait XRD Grafikleri

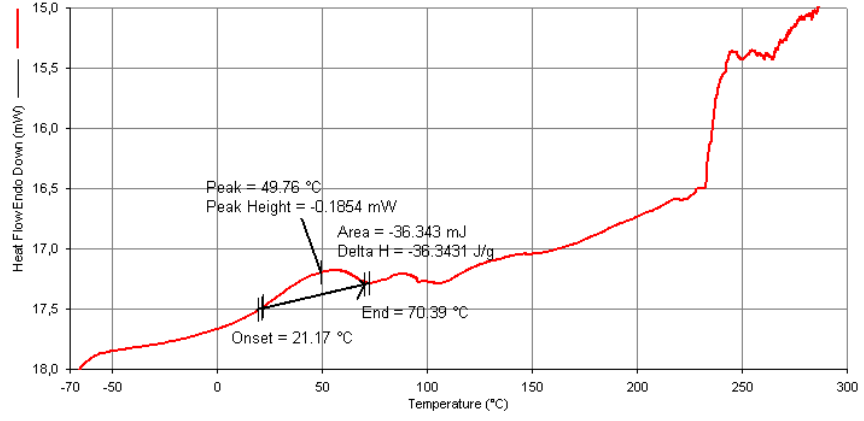
Şekil 3.36'da sırasıyla hem Premium 4 hem de 7 etil selüloz ile mikrokapsülenmiş ketkonazol mikrokapsüllerine ait FTIR grafikleri görülmektedir. 1645 cm^{-1} daki amit-I bağı görülmektedir. C=O gerilim vibrasyonu buradaki pike sebep olmaktadır. KET karakteristik diğer pikleri arasında 1240 cm^{-1} deki pik 1243

cm^{-1} de, 1507 cm^{-1} deki pik 1510 cm^{-1} da ve 1200 cm^{-1} deki pik 1201 cm^{-1} de görülmektedir.

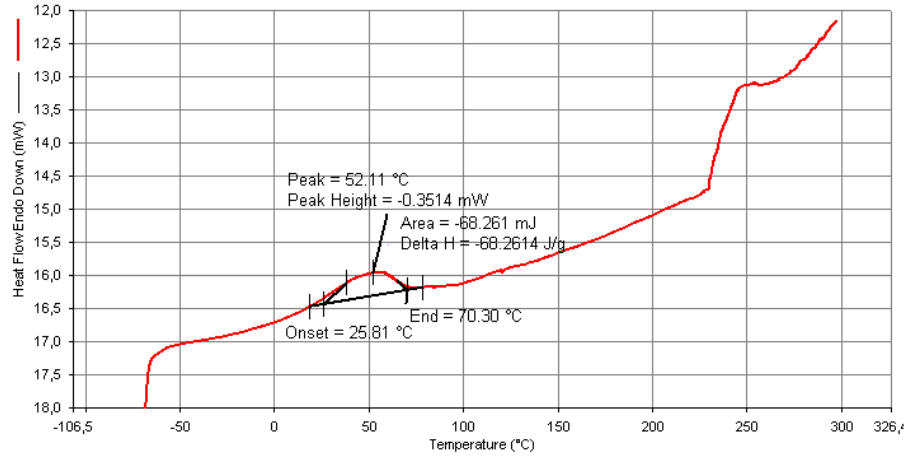


Şekil 3.36 KET İçeren Etil Selüloz Mikrokapsüllerine ait FTIR Spektrumları (7 Premium7, 4 Premium4).

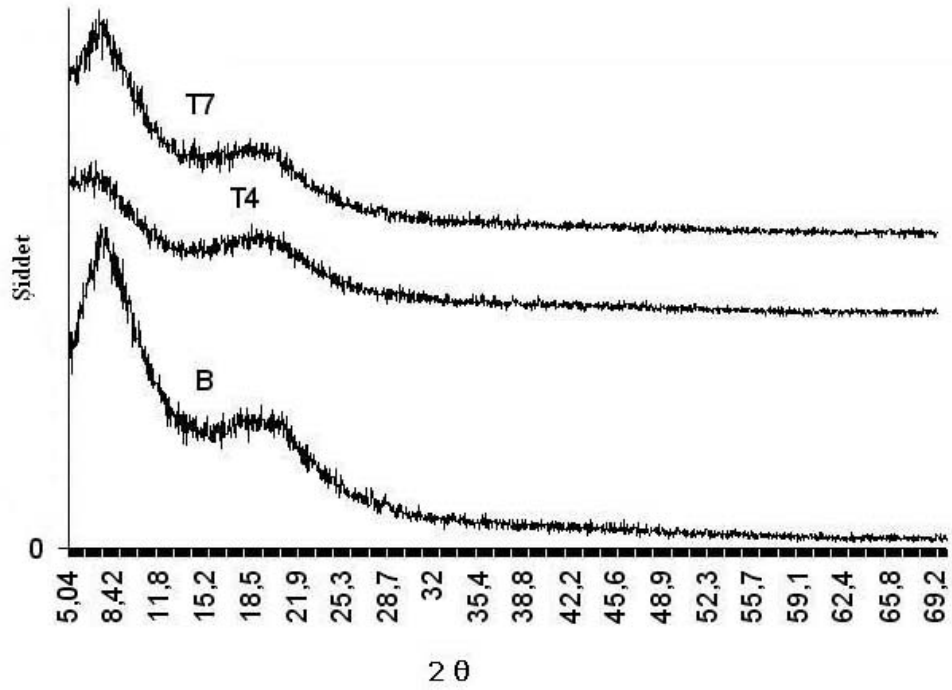
Şekil 3.37 ve 3.38 de sırasıyla TER etken maddesi içeren Premium 4 ve Premium 7 etil selüloz mikrokapsüllerine ait DSC termogramları verilmiştir. Termogramlardan TER etken maddesinin etil selüloz mikrokapsülleri içerisinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Şekil 3.39 daki XRD grafiği incelendiğinde her iki mikrokapsülün amorf yapıda ve terbinafine ait karakteristik pikleri göstermediği görülmektedir. XRD grafikleri DSC termogramları ile edilen sonuçları doğrulamaktadır. Terbinafin etken maddesi her iki tipteki etil selüloz polimeri ile elde edilen mikrokapsüller içerisinde homojen olarak bulunmaktadır.



Şekil 3.37 TER Etken Maddesi İçeren Etil Selüloz Premium 4 Mikrokapsüllerine ait DSC Grafiği

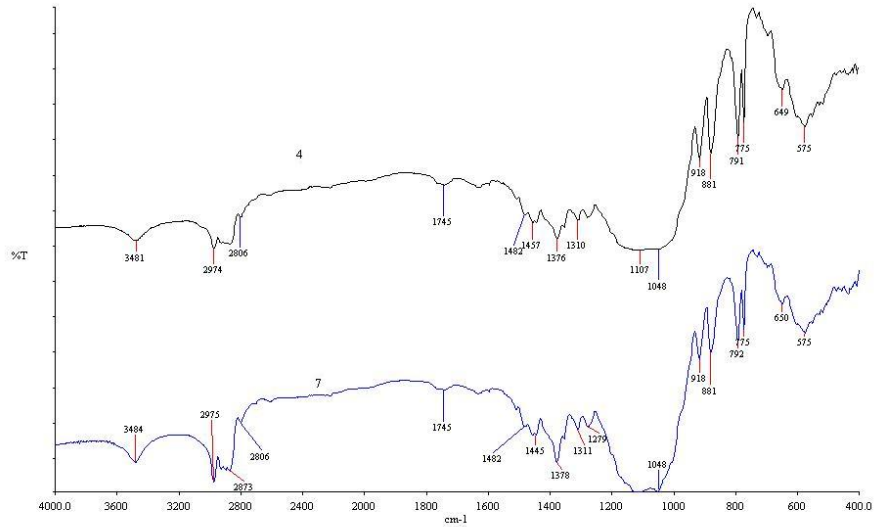


Şekil 3.38 TER Etken Maddesi İçeren Etil Selüloz Premium 7 Mikrokapsüllerine ait DSC Grafiği

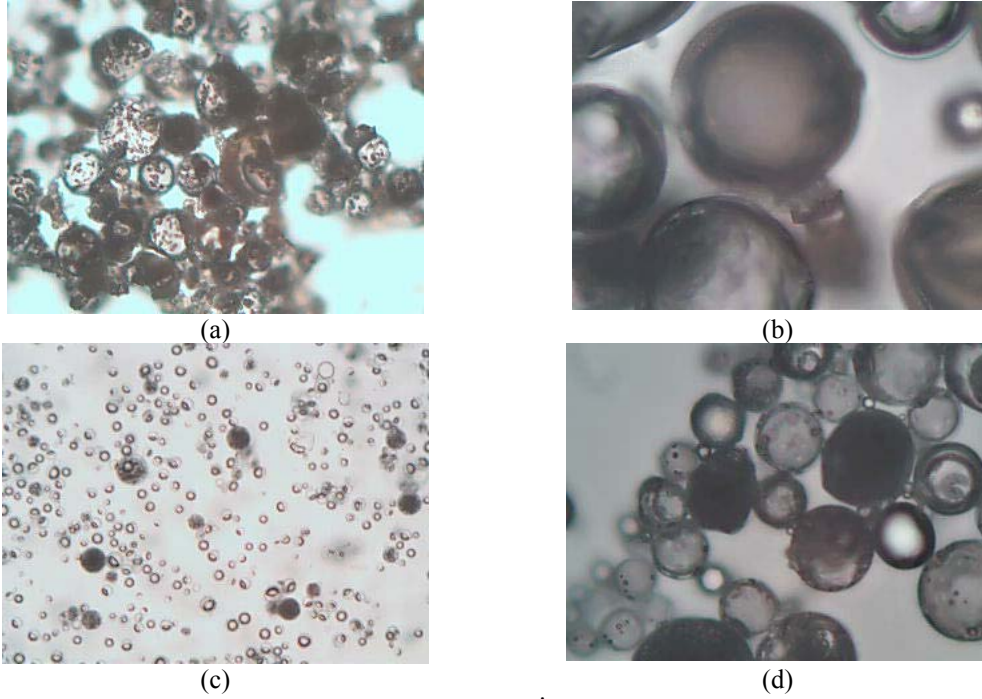


Şekil 3.39 TER İçeren Etil Selüloz Premium 4, Premium 7 ve Boş Etil Selüloz Mikrokapşüllere ait XRD Grafikleri

Şekil 3.40'da sırasıyla hem Premium 4 hem de 7 etil selüloz ile mikrokapsülenmiş terbinafin mikrokapsüllerine ait FTIR grafikleri görülmektedir. N-CH₂ bağının gerilimine bağlı olarak karakteristik pik 2806 cm⁻¹ kaymıştır.

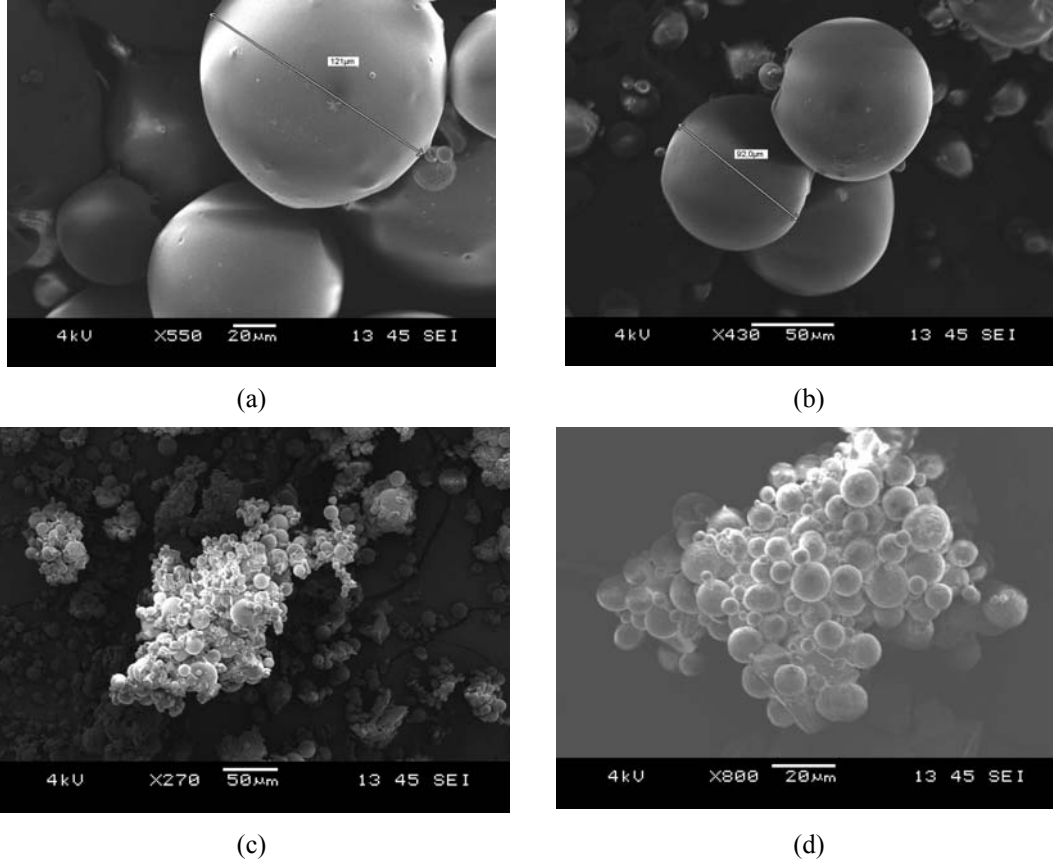


Şekil 3.40 TER İçeren Etil Selüloz Mikrokapşüllerine ait FTIR Spektrumları (7 Premium7, 4 Premium4).



Şekil 3.41 (a) Premium 4 x10 (b) Premium 7 x40 KET İçeren (c) Premium 4 x10 (d) Premium 7x40 TER İçeren Etil Selüloz Mikrokapsüllerine Ait Optik Mikroskop Görüntüleri

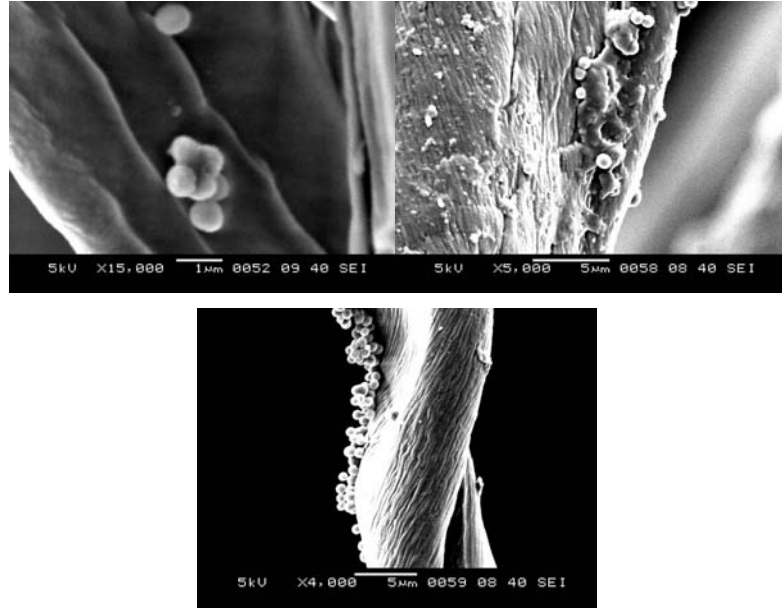
Şekil 3.41’de etil selüloz mikrokapsüllerine ait optik mikroskop görüntüleri gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere elde edilen mikrokapsüller küresel formdadır. Şekil 3.42’de mikrokapsüllere ait SEM görüntüleri verilmektedir. Elde edilen SEM görüntüleri de mikrokapsüllerin küresel formda olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.42 (a) Premium 4 (b) Premium 7 KET İçeren (c) Premium 4 (d) Premium 7 TER İçeren Etil Selüloz Mikrokapsüllerine ait SEM Görüntüleri

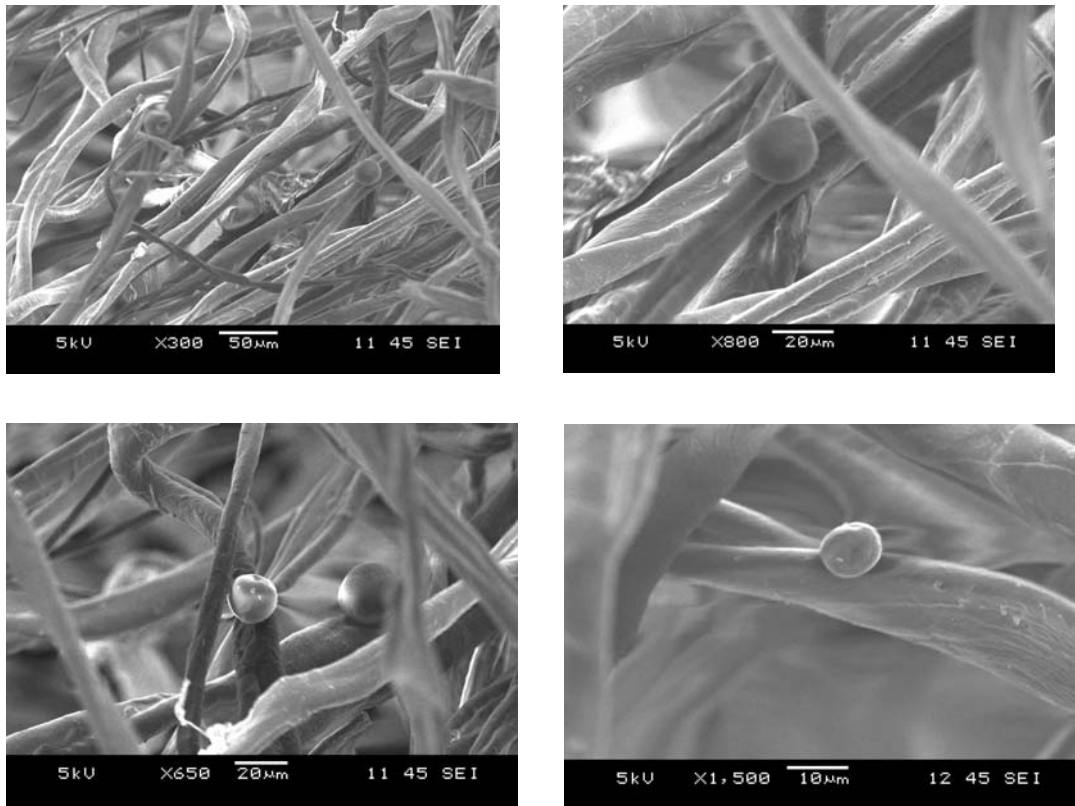
3.4. Mikrokapsüllerin Tekstil Materyaline Aplikasyonu ve Yıkama Dayanımları

Melamin-Formaldehit mikrokapsülleri emdirme yöntemi ile pamuklu kumaşa applike edilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.43'de gösterilmektedir. (b) resminde lif üzerindeki mikrokapsüllerin yanı sıra, kapsülleri life yapıştırmak için kullanılan çapraz bağlayıcının lif üzerindeki katmanını da açıkça görülmektedir.

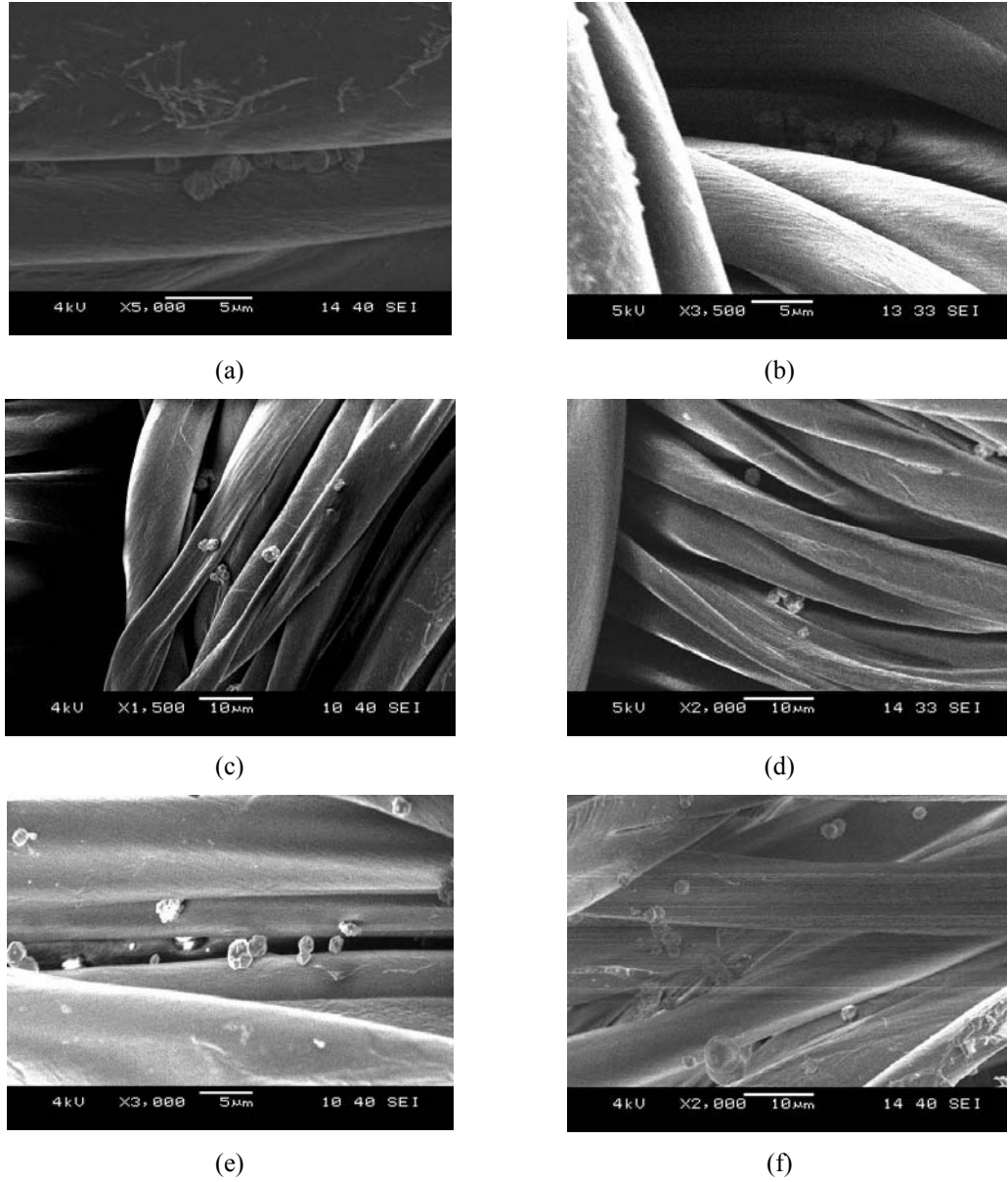


Şekil 3.43 Pamuk Lifi Üzerinde Bulunan Melamin-Formaldehit Mikrokapsülleri

Şekil 3.44’de etil selüloz applike edilmiş pamuk lifine ait SEM görüntüsü gösterilmektedir. Etil selüloz mikrokapsülleri pamuk lifine applike edilmiştir.



Şekil 3.44 Etil Selüloz Applike Edilmiş Pamuk Lifine ait SEM Görüntüsü



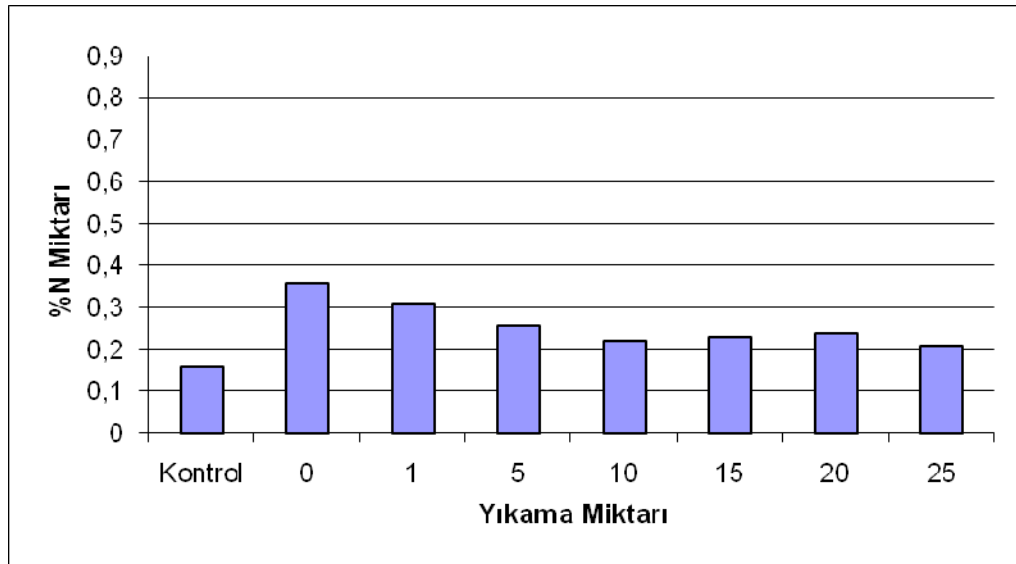
Şekil 3.45 Pamuk Lifine Uygulanmış Melamin-Formaldehit Mikrokapsüllerinin (a) 1 yıkama sonrasında, (b) 5 yıkama sonrasında, (c) 10 yıkama sonrasında, (d) 15 yıkama sonrasında, (e) 20 yıkama sonrasında ve (f) 25 yıkama sonrasında elde edilen SEM görüntüleri

Şekil 3.45’de sırasıyla 1, 5, 10, 15, 20 ve 25 yıkama sonrası elde edilen görüntüleri verilmiştir. Elde edilen görüntülerden mikrokapsüllerin 25 yıkamaya kadar dayandığı görülmüştür.

Yıkama sonrasında etil selüloz mikrokapsüllerine rastlanmamıştır. Hong ve Park (1999a) özellikle 10 µm altında bulunan mikrokapsüllerin yıkamaya karşı dayanıklı

olduğunu belirtmiştir. Etil selüloz ve melamin formaldehit mikrokapsülleri ile yapılan çalışmalar bu sonucu desteklemektedir.

Kumaş üzerinde kalan KET: MCT- β -CD miktarlarını belirlemek için CHNS elementel analiz ile azot miktarına bakılmıştır. Şekil 3.46'da KET: MCT- β -CD applike edilmiş kumaşların yıkama öncesi ve yıkamalar sonrası % azot miktarları görülmektedir. Applike edilmemiş kontrol kumaşında azot yüzdesi %0,16 olarak görülmektedir. KET: MCT- β -CD aplikasyonu sonucunda azot miktarı %0,36'ya yükselmiştir. İlk yıkama sonucunda bu oran %0,31'e düşmektedir. Takip eden yıkamalar sonucunda azot miktarında önemli bir düşüş görülmemektedir.

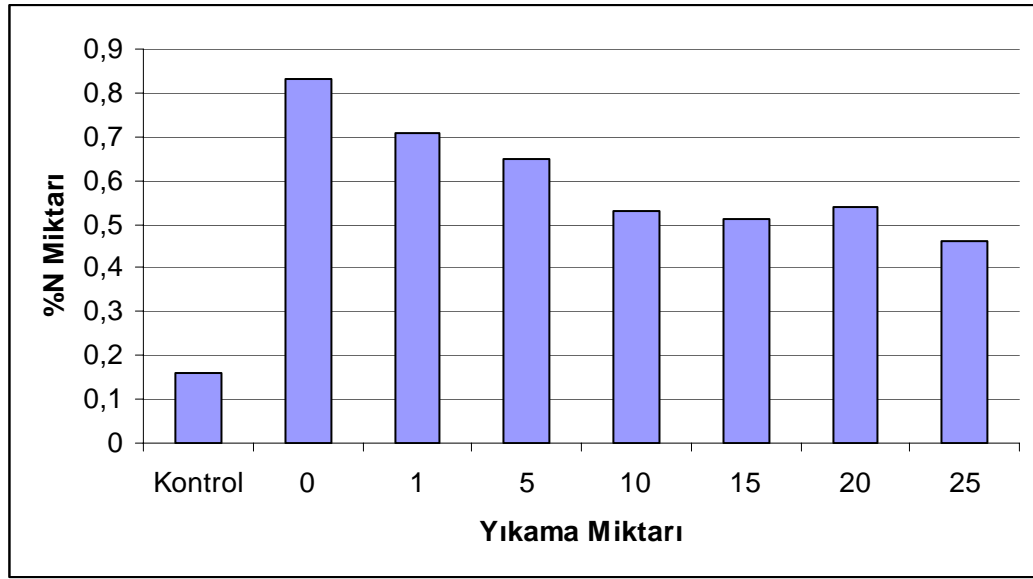


Şekil 3.46 KET: MCT- β -CD Applike Edilmiş Kumaşların Yıkama Öncesi ve Yıkamalar Sonrası % Azot Miktarları

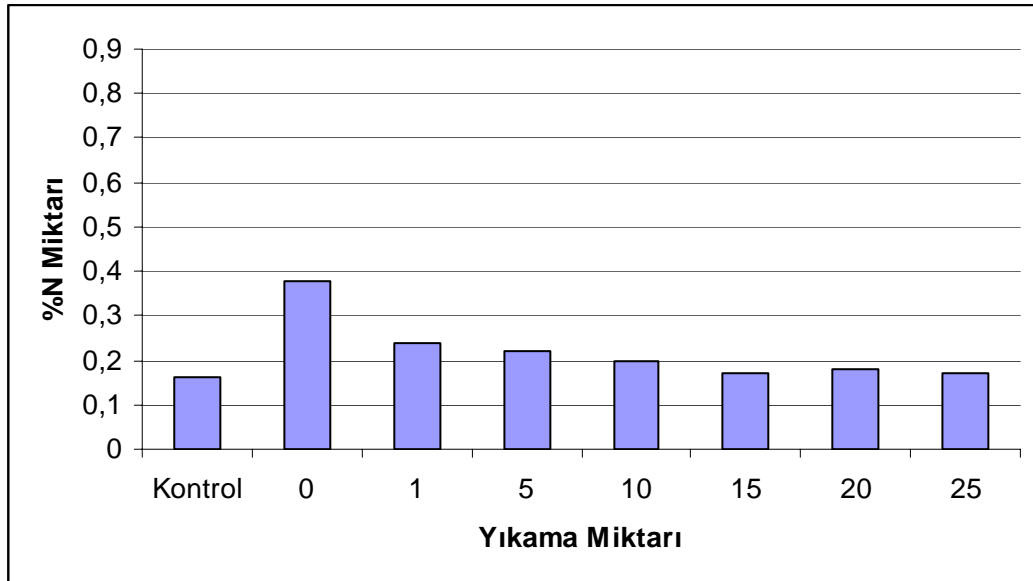
Şekil 3.47 ve 3.48 de sırasıyla TER: β -CD ve TER:MCT- β -CD applike edilmiş kumaşların yıkama öncesi ve yıkamalar sonrası % azot miktarları görülmektedir. Applike edilmemiş kontrol kumaşında azot yüzdesi %0,16 olarak görülmektedir. TER: β -CD aplikasyonu sonucunda azot miktarı %0,83'e yükselmiştir. İlk yıkama sonucunda bu oran %0,71'e düşmektedir. Takip eden yıkamalarda azot miktarlarında

lineer bir düşüş görülmektedir. 25 yıkama sonrasında azot yüzdesi %0,46'ya kadar inmektedir.

TER:MCT- β -CD aplikasyonu sonucunda azot miktarı %0,38'e yükselmiştir. İlk yıkama sonucunda bu oran %0,24'e düşmektedir. Takip eden yıkamalarda azot miktarlarında önemli bir değişim görülmemektedir.



Şekil 3.47 TER: β -CD Aplike Edilmiş Kumaşların Yıkama Öncesi Ve Yıkamalar Sonrası % Azot Miktarları

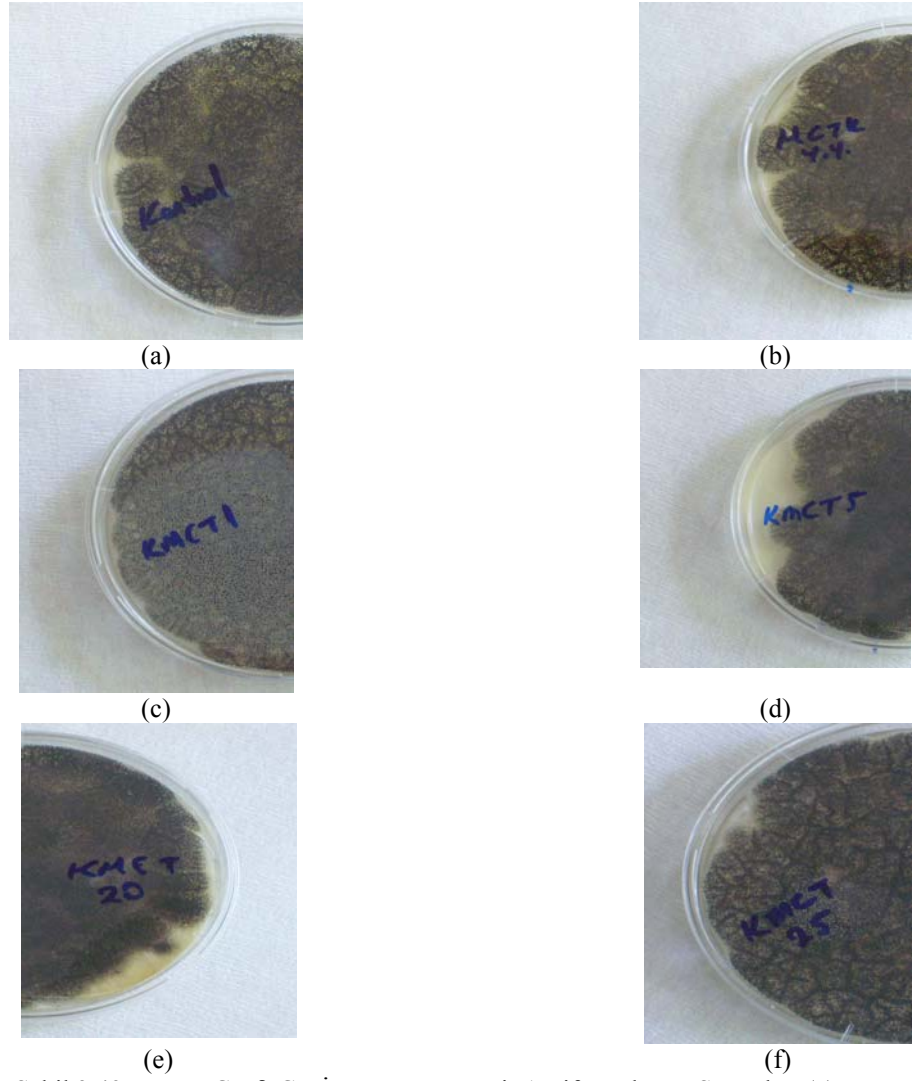


3.48 TER:MCT- β -CD Aplike Edilmiş Kumaşların Yıkama Öncesi ve Yıkamalar Sonrası % Azot Miktarları

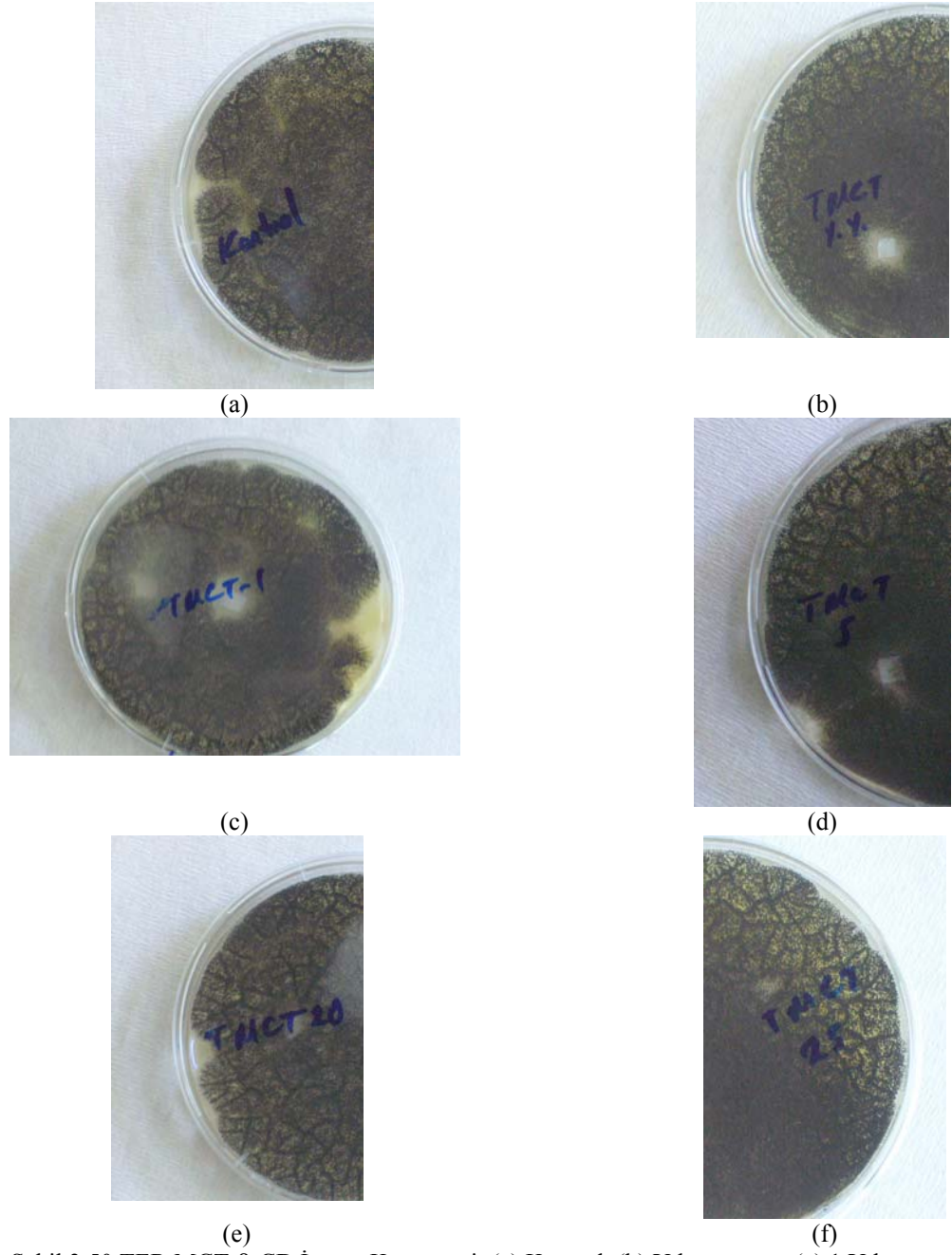
3.5. Antifungal Değerlendirme

Mikrokapsül aktarılan kumaşların yıkama öncesi ve sonrası antifungal testleri AATCC 30 göre yapılmıştır. Şekil 3.49'da KET:MCT aktarılmış kumaşlara ait antifungal test sonuçları verilmektedir. Kontrol kumaş ile yapılan analiz ile karşılaştırıldığında yıkanmamış örnekte *Aspergillus niger*'in kumaş üzerinde çok az ürediği görülmektedir. KET:MCT aktarılmış kumaşların *Aspergillus niger* üzerinde antifungal bir etki göstermediği görülmektedir.

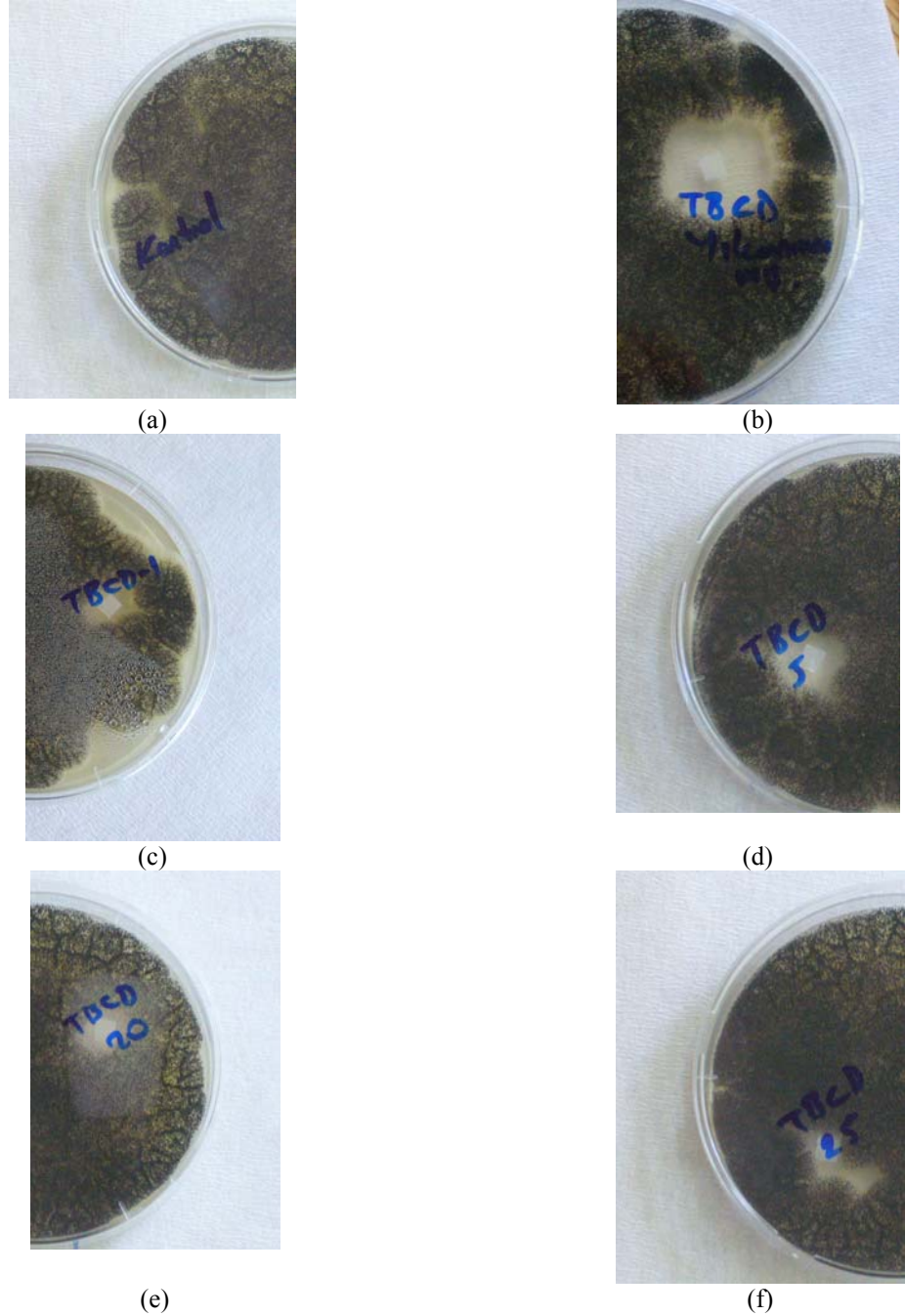
TER:MCT aktarılmış kumaşlara ait antifungal test sonuçları Şekil 3.50'de gösterilmektedir. TER in etkinliği 1 yıkamaya kadar devam etmekte, fakat 5. yıkamadan itibaren antifungal etkinlik kaybolmaktadır.



Şekil 3.49 KET:MCT-β-CD İçeren Kumaşa ait Antifungal Test Sonuçları (a) Kontrol (b) Yıkanmamış, (c) 1 Yıkama, (d) 5 Yıkama, (e) 20 Yıkama, (f) 25 Yıkama Sonucunda Elde Edilen Antifungal Test Sonuçları



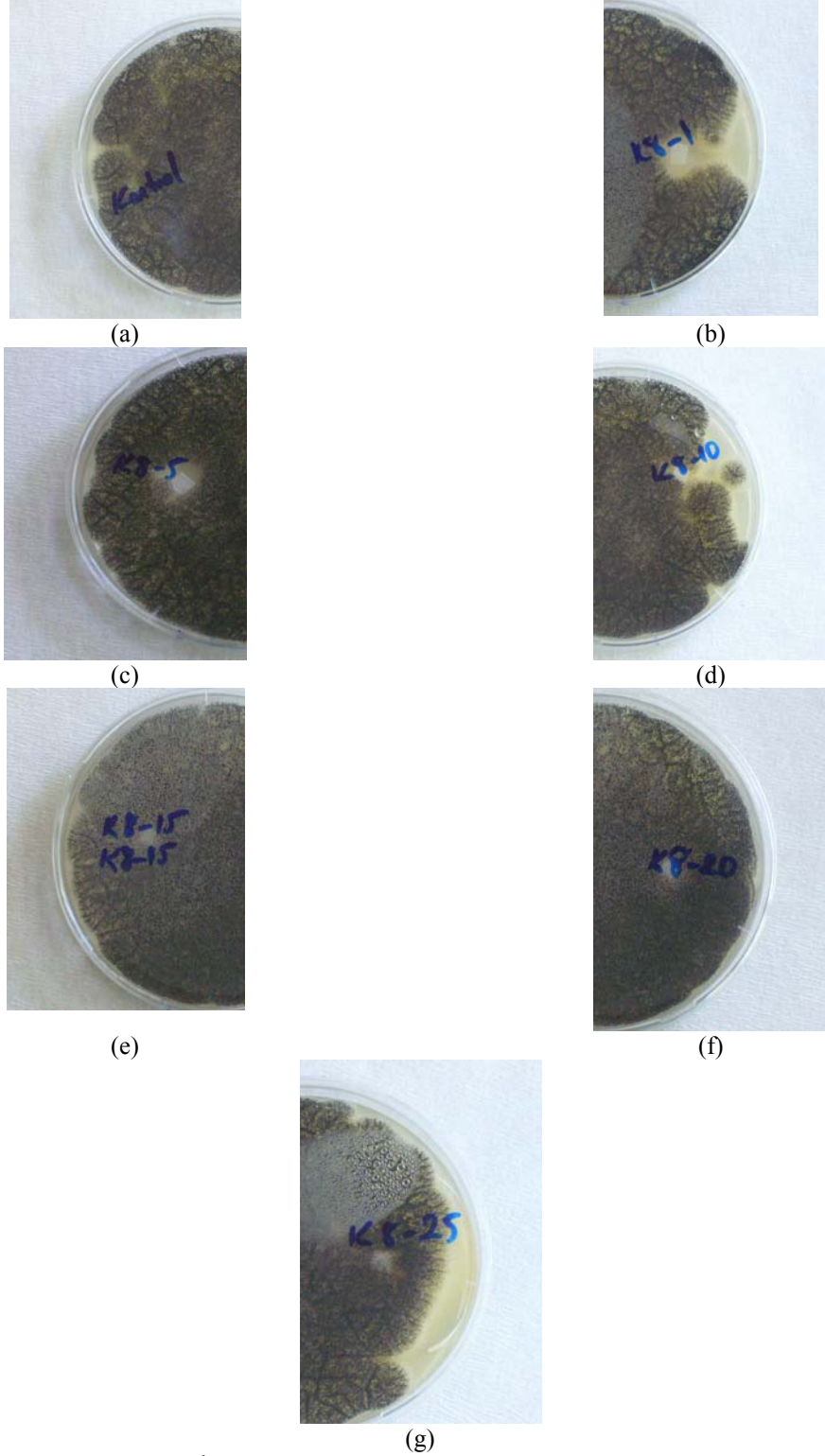
Şekil 3.50 TER:MCT- β -CD İçeren Kumaşa ait (a) Kontrol, (b) Yıkanmamış, (c) 1 Yıkama, (d) 5 Yıkama, (e) 20 Yıkama, (f) 25 Yıkama Sonucunda Elde Edilen Antifungal Test Sonuçları



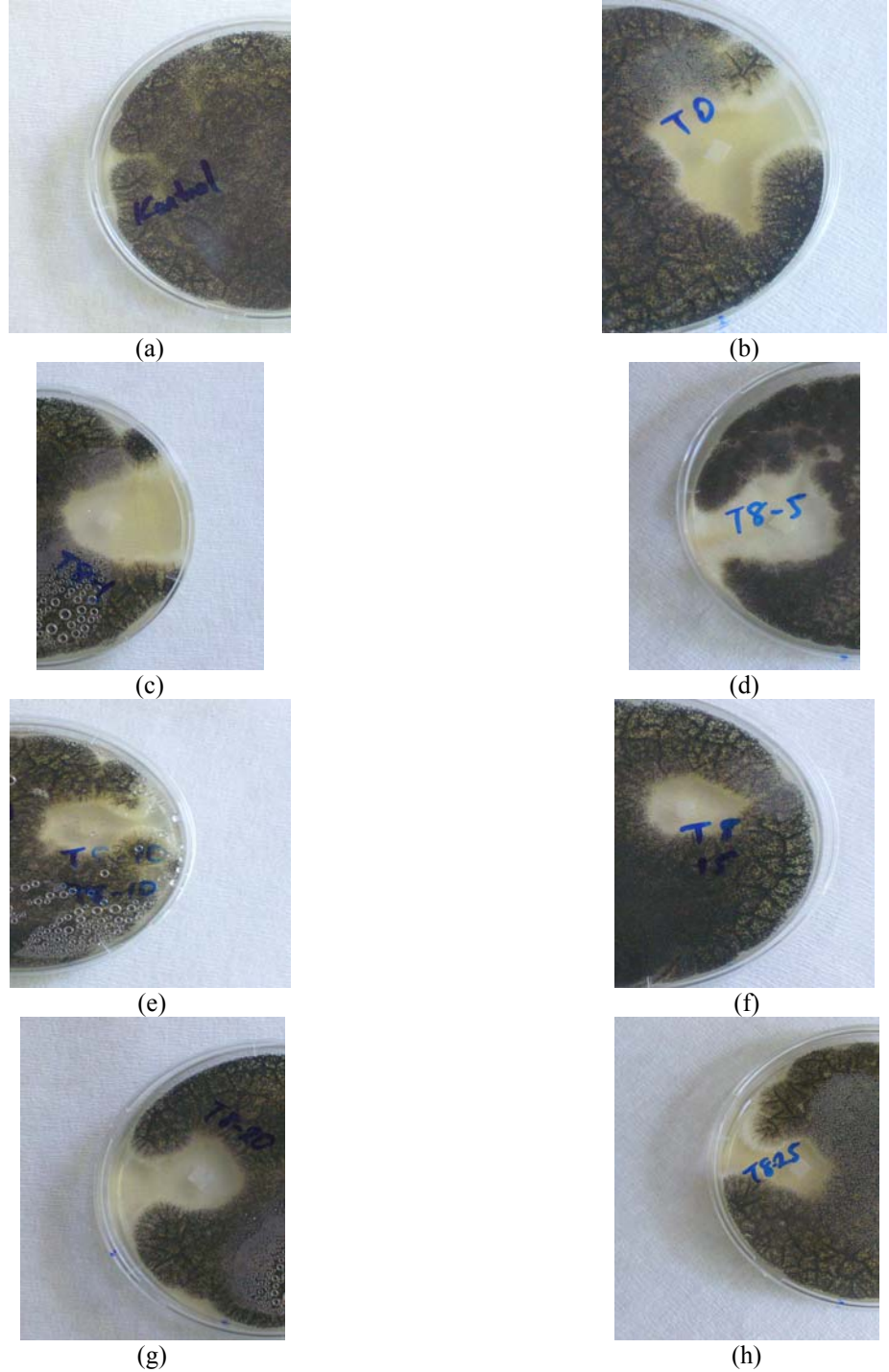
Şekil 3.51 TER:β-CD İçeren Kumaşa ait (a) Kontrol (b) Yıkanmamış, (c) 1 Yıkama, (d) 5 Yıkama, (e) 20 Yıkama, (f) 25 yıkama Sonucunda Elde Edilen Antifungal Test Sonuçları

TER: β-CD aktarılmış kumaşlara ait antifungal test sonuçları Şekil 3.51’de gösterilmektedir. Yıkanmamış kumaş örneğinde inhibisyon bölgesi açıkça görülmektedir. 1. yıkama sonrasında inhibisyon bölgesinde azalma görülmektedir. 25 yıkamaya kadar inhibisyon bölgesi gözlenmektedir.

KET:MF mikrokapsüller içeren kumaşlara ait antifungal test sonuçları Şekil 3.52'de gösterilmektedir. 1. ve 5. yıkamada inhibisyon bölgesi görülmektedir. 10. yıkamadan sonra inhibisyon bölgesi kaybolmaya başlamaktadır.



Şekil 3.52 8 Mol oranında KET:MF İçeren Kumaşa ait (a) Kontrol (b) 1 Yıkama, (c) 5 Yıkama, (d) 10 Yıkama, (e) 15 Yıkama, (f) 20 Yıkama, (g) 25 Yıkama Sonucunda Elde Edilen Antifungal Test Sonuçları



Şekil 3.53 8 Mol oranında TER:MF İçeren Kumaşa ait (a) Kontrol (b) Yıkanmamış, (c) 1 Yıkama, (d) 5 Yıkama, (e) 10 Yıkama , (f) 15 Yıkama, (g) 20 Yıkama, (h) 25 Yıkama Sonucunda Elde Edilen Antifungal Test Sonuçları

TER:MF mikrokapsüller içeren kumaşlara ait antifungal test sonuçları Şekil 3.53'de gösterilmektedir. Yıkama sayısı arttıkça inhibisyon çapında düşüş

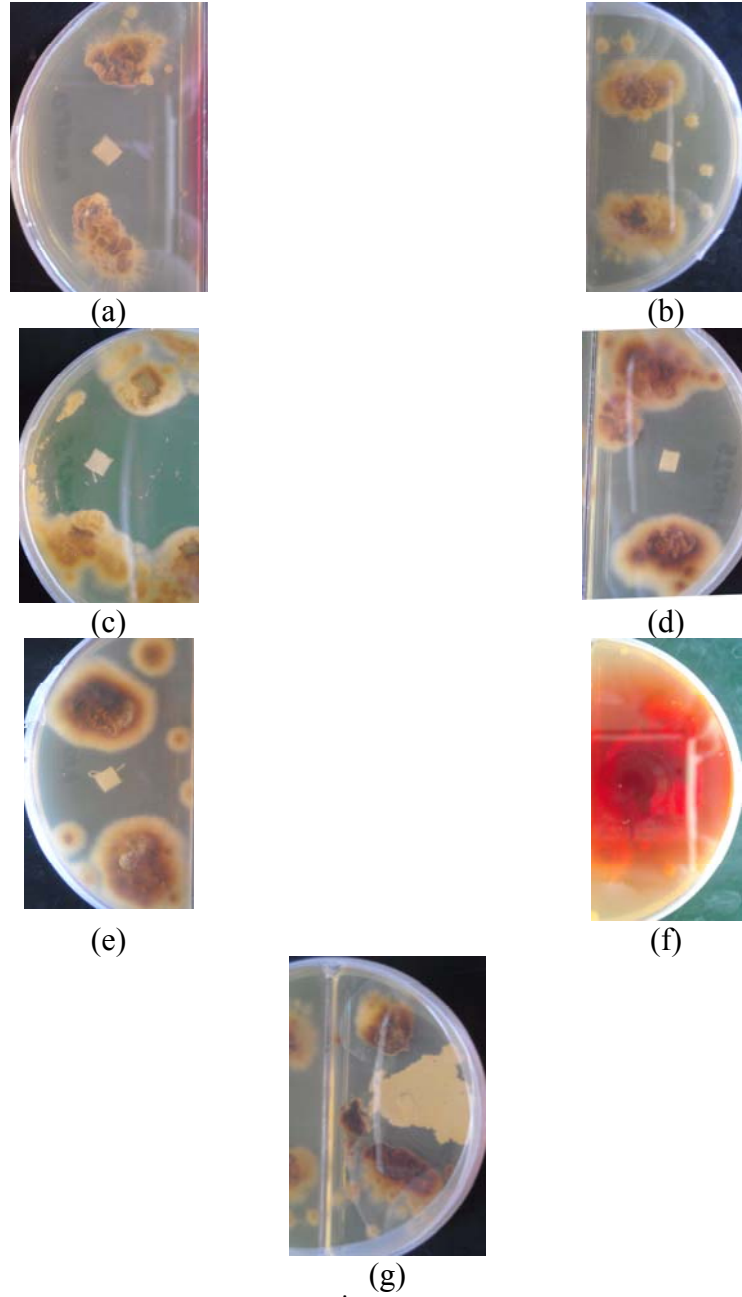
görülmektedir fakat TER:MF mikrokapsülleri 25. yıkama sonrasında dahi etkili olmaktadır.

Şekil 3.54'de malt ekstrakt pepton agar içerisinde büyütülmüş *Trichophyton rubrum* (DSMZ 16111) gösterilmektedir. Mikrokapsül aktarılan kumaşların yıkama öncesi ve sonrası antifungal testleri AATCC 30 göre, *Tinea Pedis*'e yol açan *Trichophyton rubrum* kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



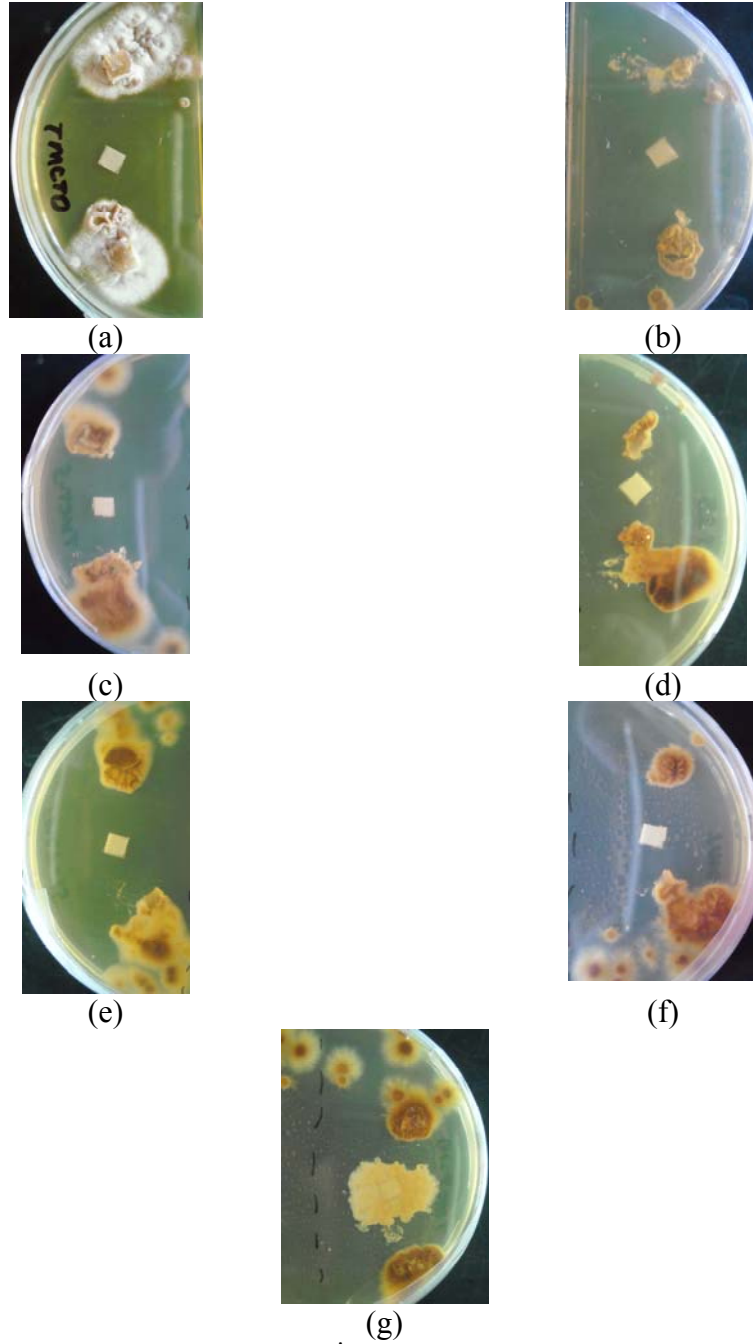
Şekil 3.54 malt ekstrakt pepton agar içerisinde büyütülmüş *Trichophyton rubrum* (DSMZ 16111)

Şekil 3.55'de KET:MCT ile işlem görmüş ve yıkanmış kumaşara ait antifungal test sonuçları gösterilemektedir. Kumaş örnekleri 15 yıkamaya kadar antifungal özellik göstermekte, 20 ve 25 yıkama sonrasında özellik tamamen ortadan kalkmaktadır.



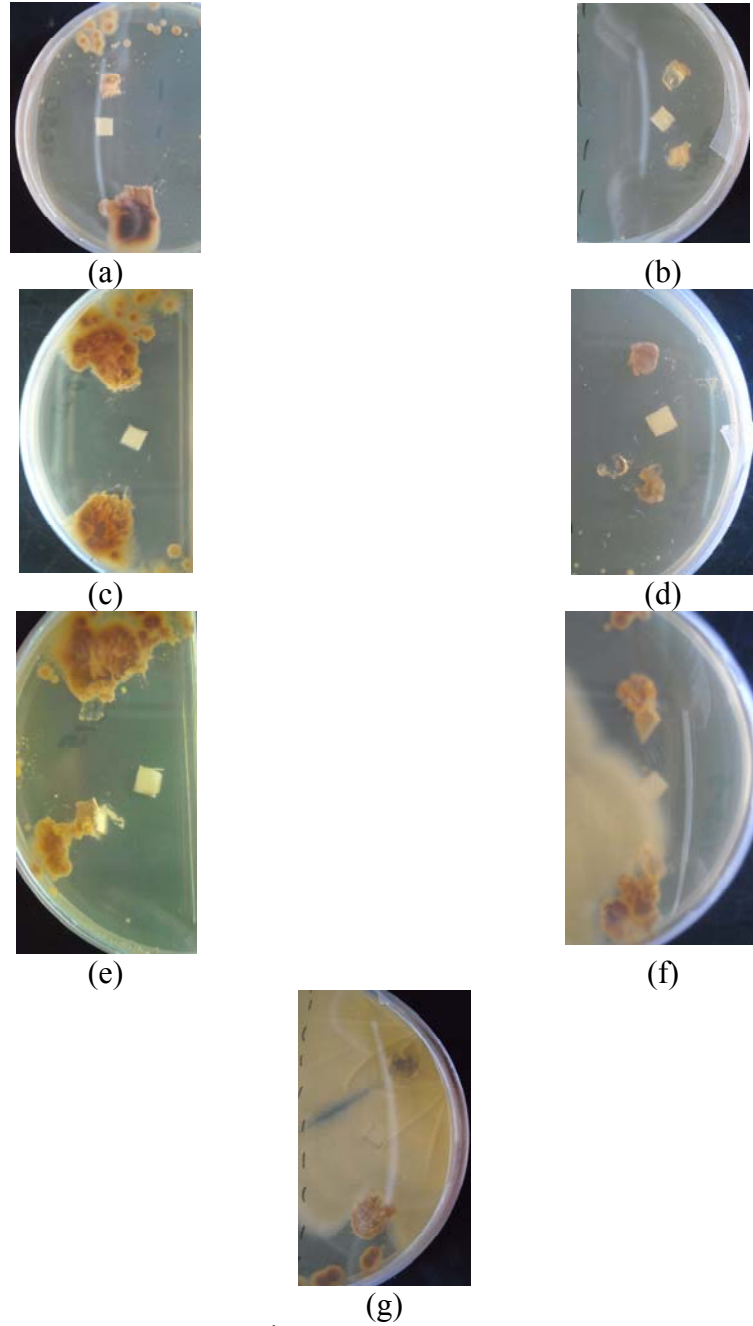
Şekil 3.55 KET:MCT- β -CD İçeren Kumaşa ait Antifungal Test Sonuçları
 (a) Yıkanmamış, (b) 1 Yıkama, (c) 5 Yıkama, (d) 10 Yıkama, (e) 15 Yıkama, (f) 20 Yıkama, (g) 25 Yıkama Sonucunda Elde Edilen Antifungal Test Sonuçları

TER:MCT ile işlem görmüş ve yıkanmış kumaş örneklerine ait antifungal test sonuçları Şekil 3.56'da gösterilmektedir. Kumaş örnekleri 20 yıkamaya kadar antifungal özellik göstermekte, fakat 25 yıkama sonucunda kumaş üzerinde mikroorganizmanın çoğaldığı görülmektedir.



Şekil 3.56 TER:MCT- β -CD İçeren Kumaşa ait Antifungal Test Sonuçları
 (a) Yıkanmamış, (b)1 Yıkama, (c) 5 Yıkama, (d) 10 Yıkama, (e) 15
 Yıkama, (f) 20 Yıkama, (g) 25 Yıkama Sonucunda Elde Edilen Antifungal
 Test Sonuçları

TER: β -CD içeren kumaşlara ait antifungal test sonuçları Şekil 3.57’de verilmiştir. İncelenen örneklerde 20. yıkama sonunda kumaş üzerinde fungal çoğalma gözlenmektedir.

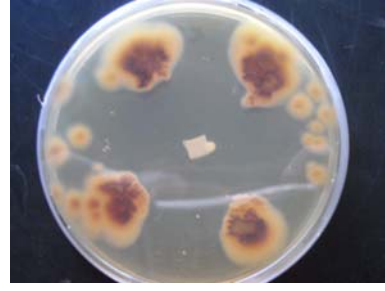


Şekil 3.57 TER:β-CD İçeren Kumaşa ait Antifungal Test Sonuçları (a) Yıkanmamış, (b)1 Yıkama, (c) 5 Yıkama, (d) 10 Yıkama, (e) 15 Yıkama, (f) 20 Yıkama, (g) 25 Yıkama Sonucunda Elde Edilen Antifungal Test Sonuçları

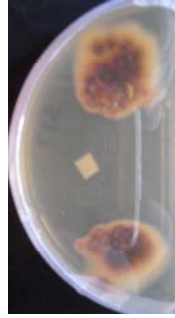
Şekil 3.58’de KET-MF mikrokapsülleri içeren kumaşlara ait antifungal test sonuçları verilmiştir. 20. yıkama sonucunda kumaş üzerinde az miktarda mikroorganizma gelişimi gözlenmiştir. 25. yıkama sonunda kumaş üzerinde mikroorganizma gelişimi artmaktadır.



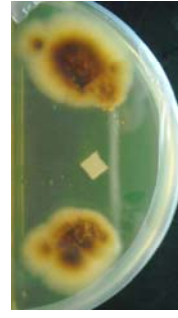
(a)



(b)



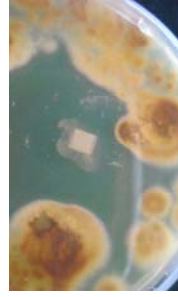
(c)



(d)



(e)



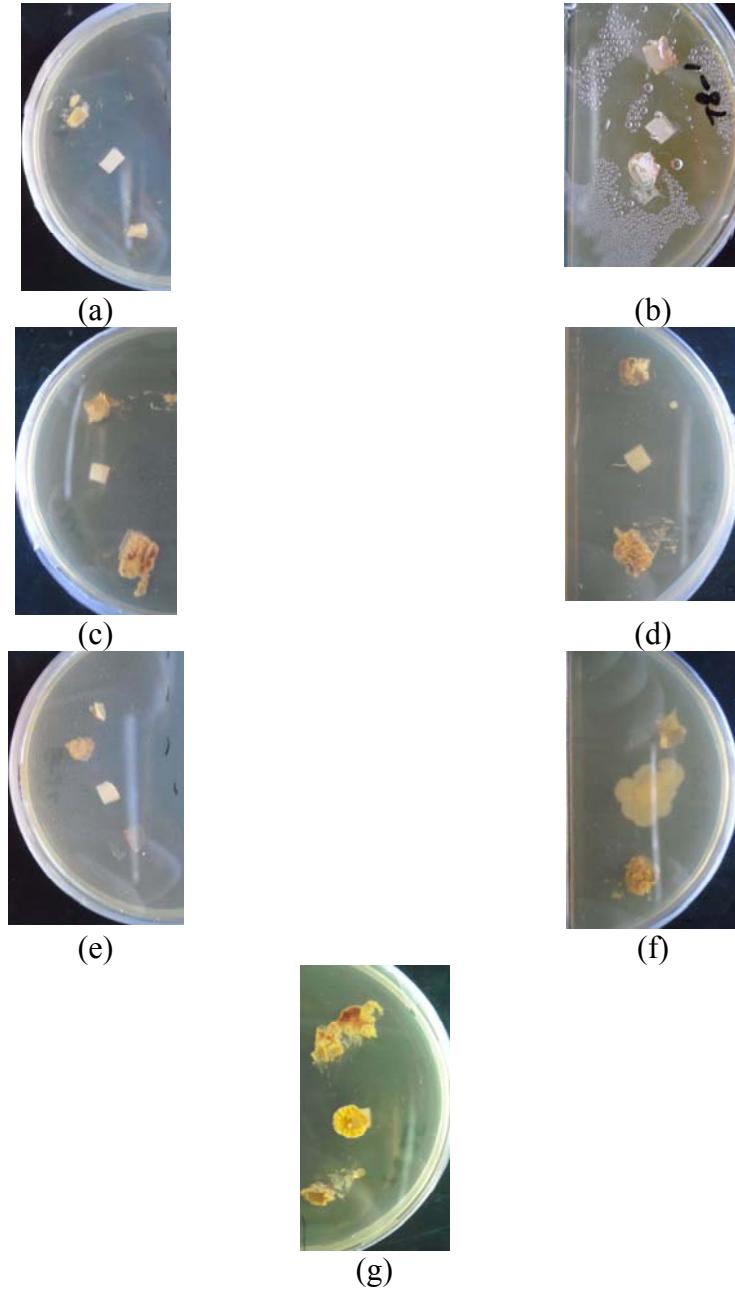
(f)



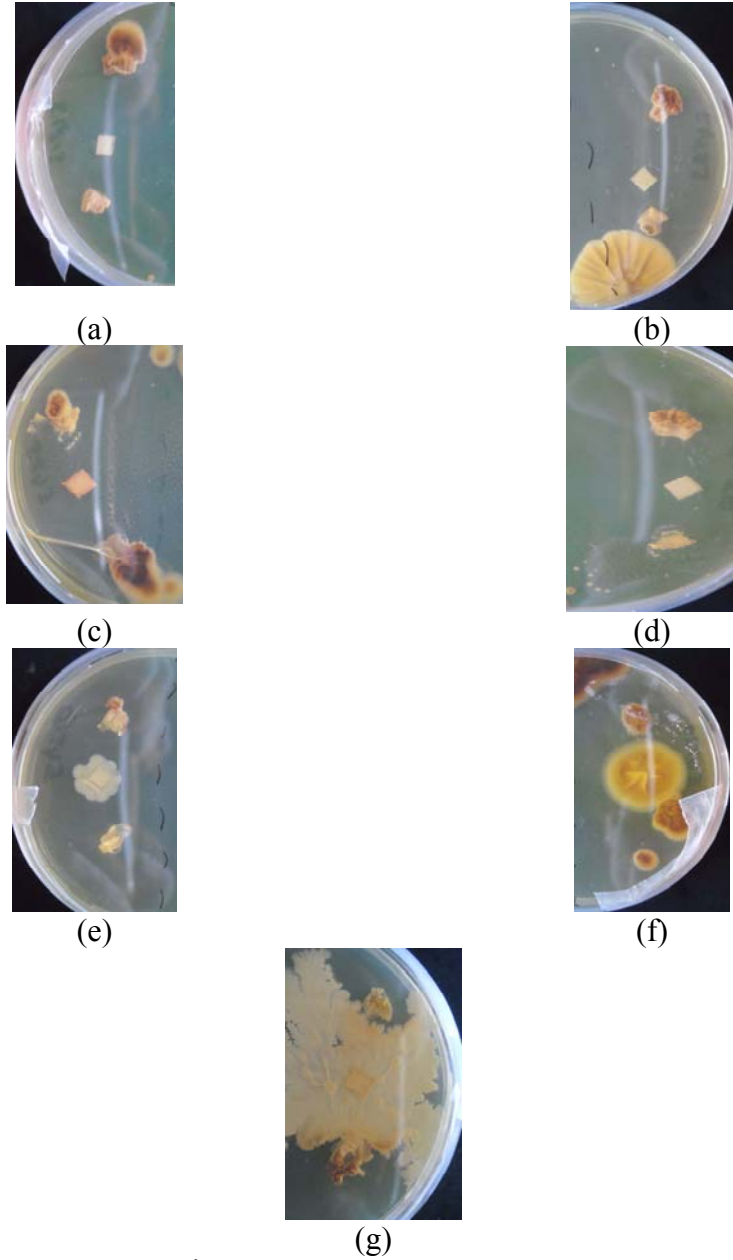
(g)

Şekil 3.58 8 Mol oranında KET:MF İçeren Kumaşa ait Antifungal Test Sonuçları (a) Yıkanmamış, (b) 1 Yıkama, (c) 5 Yıkama, (d) 10 Yıkama, (e) 15 Yıkama, (f) 20 Yıkama, (g) 25 Yıkama Sonucunda Elde Edilen Antifungal Test Sonuçları

TER-MF mikrokapsülleri aplike edilmiş kumaşlara ait antifungal test sonuçları Şekil 3.59'da görülmektedir. 20. yıkama sonrasında kumaşların antifungal özelliklerini yitirdiği gözlenmiştir.



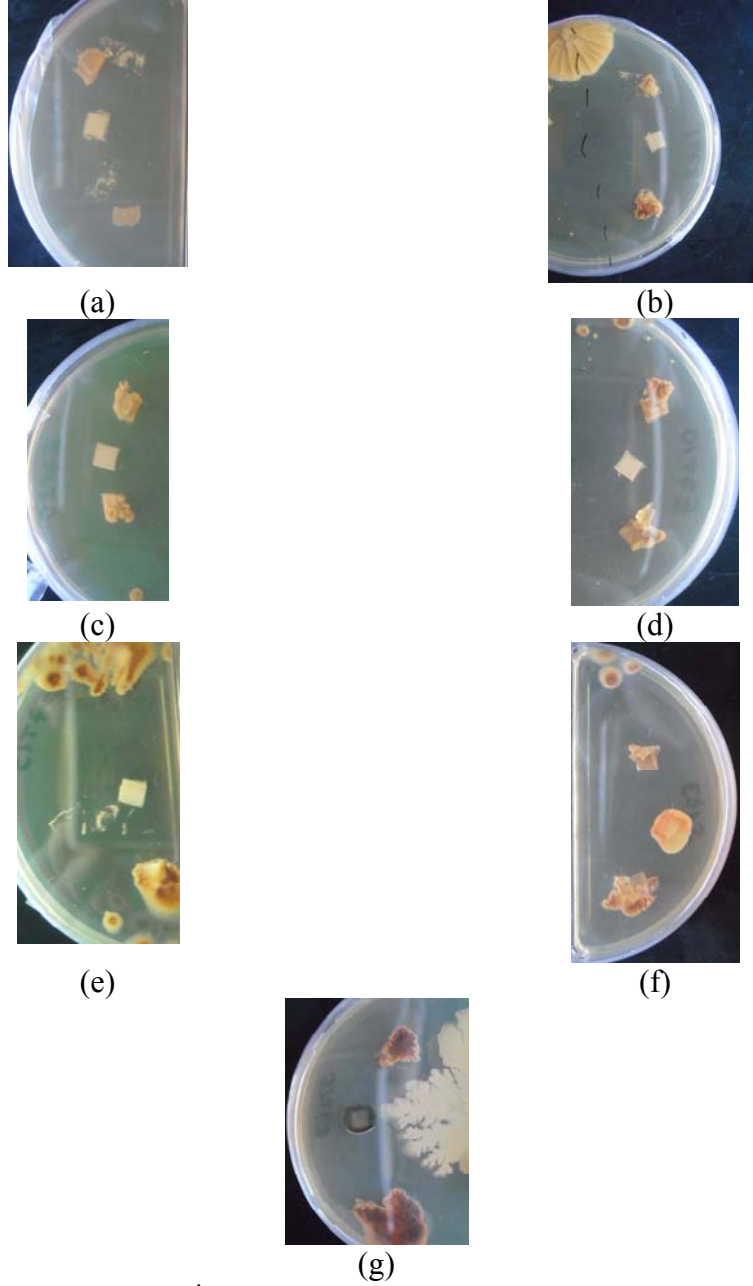
Şekil 3.59 8 Mol oranında TER:MF İçeren Kumaşa ait Antifungal Test Sonuçları (a) Yıkanmamış, (b)1 Yıkama, (c) 5 Yıkama, (d) 10 Yıkama, (e) 15 Yıkama, (f) 20 Yıkama, (g) 25 Yıkama Sonucunda Elde Edilen Antifungal Test Sonuçları



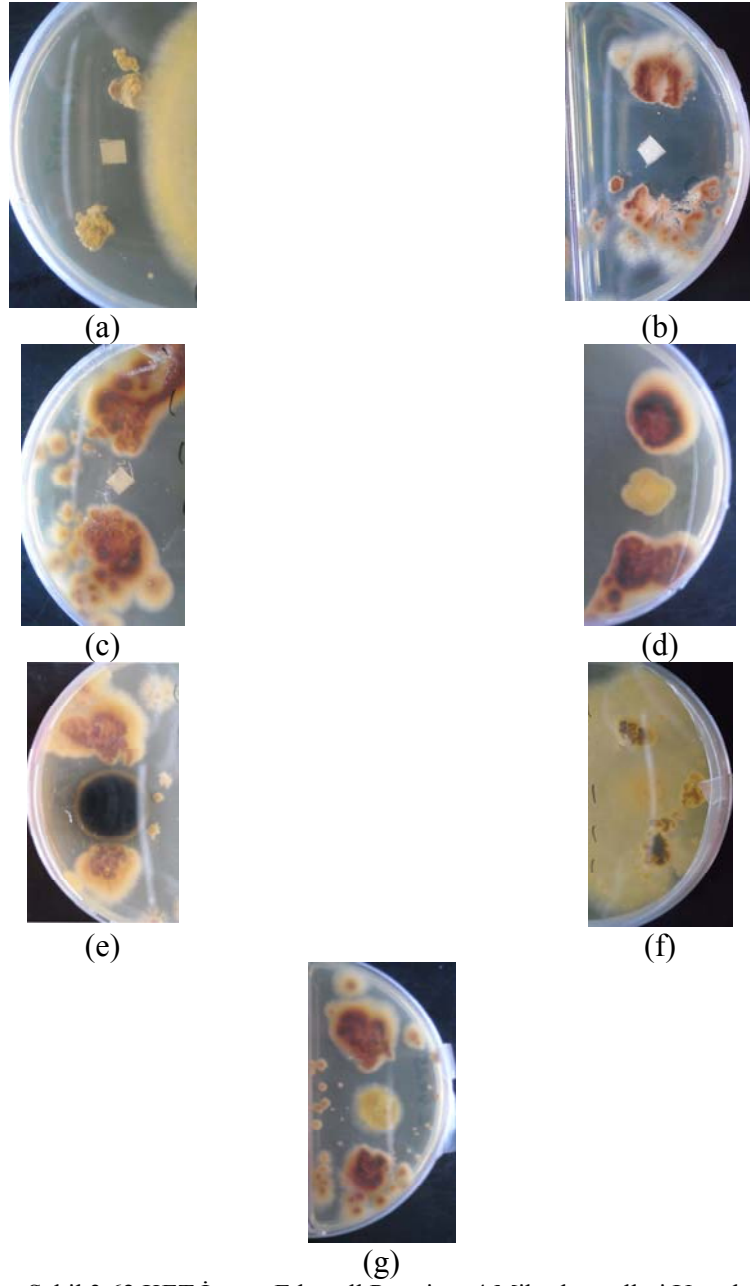
Şekil 3.60 TER İçeren Ethocell Premium 4 Mikrokapsülleri Uygulanmış Kumaşa ait Antifungal Test Sonuçları (a) Yıkanmamış, (b)1 Yıkama, (c) 5 Yıkama, (d) 10 Yıkama, (e) 15 Yıkama, (f) 20 Yıkama, (g) 25 Yıkama Sonucunda Elde Edilen Antifungal Test Sonuçları

Şekil 3.60 ve 3.61’de TER içeren etil selüloz (Ethocell Premium 4 ve 7) mikrokapsülleri aplike edilmiş kumaşlara ait antifungal test sonuçları görülmektedir. Etil selüloz mikrokapsülleri 5. yıkamadan itibaren antifungal özelliğini kaybetmiştir. Benzer durum KET ile yapılan çalışmada da gözlenmiştir (Şekil 3.62 ve 3.63).

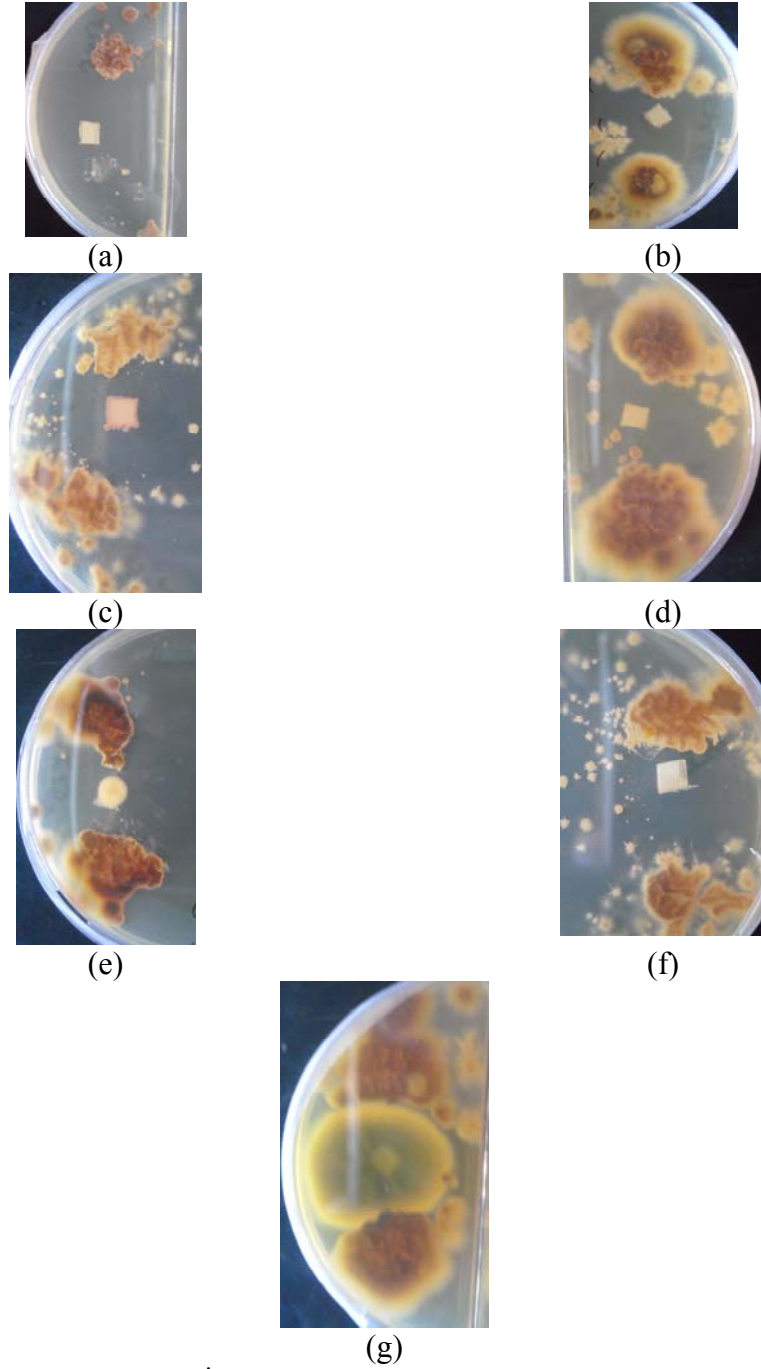
Aspergillus niger ile yapılan çalışma ile kıyaslandığında KET'in etkinliğinin *Trichophyton rubrum*'a karşı oldukça arttığı görülmektedir.



Şekil 3.61 TER İçeren Ethocell Premium 7 Mikrokapşülleri Uygulanmış Kumaşa ait Antifungal Test Sonuçları (a) Yıkanmamış, (b) 1 Yıkama, (c) 5 Yıkama, (d) 10 Yıkama, (e) 15 Yıkama, (f) 20 Yıkama, (g) 25 Yıkama Sonucunda Elde Edilen Antifungal Test Sonuçları



Şekil 3.62 KET İçeren Ethocell Premium 4 Mikrokapsülleri Uygulanmış Kumaşa ait Antifungal Test Sonuçları (a) Yıkanmamış, (b) 1 Yıkama, (c) 5 Yıkama, (d) 10 Yıkama, (e) 15 Yıkama, (f) 20 Yıkama, (g) 25 Yıkama Sonucunda Elde Edilen Antifungal Test Sonuçları



Şekil 3.63 KET İçeren Ethocell Premium 7 Mikrokapsülleri Uygulanmış Kumaşa ait Antifungal Test Sonuçları (a) Yıkanmamış, (b) 1 Yıkama, (c) 5 Yıkama, (d) 10 Yıkama, (e) 15 Yıkama, (f) 20 Yıkama, (g) 25 Yıkama Sonucunda Elde Edilen Antifungal Test Sonuçları

BÖLÜM DÖRT

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Tez kapsamında antifungal ajan olarak ketokonazol (Milen İlaç Sanayi A.Ş.) ve terbinafin (Nobel A.Ş.) seçilmiştir. Antifungal ajanların monoklortriazin- β -siklodekstrin ve β -siklodekstrin ile inklüzyon kompleksleri oluşturulmuş ve %100 pamuklu kumaşa aktarılmıştır. Ayrıca antifungal ajanlar, melamin ve formaldehit monomerleri kullanılarak melamin-formaldehit duvara sahip mikrokapsüller içerisine hapsedilmiştir. Solvent uzaklaştırma yöntemi kullanılarak etil selüloz polimer duvarına sahip mikrokapsüller de üretilmiştir. Elde edilen mikrokapsüller ticari çapraz bağlayıcı ürün ile %100 pamuklu kumaşa aktarılmıştır. Elde edilen monoklortriazin- β -siklodekstrin ve β -siklodekstrin - ketokonazol ve terbinafin preperatlarına diferansiyel taramalı kalorimetri, fouier transform kızılötesi spektroskopisi, X ışını difraktometresi, CHNS elementel analiz, yıkama dayanım testi, antifungal test analizleri, melamin-formaldehit mikrokapsüllerine ise diferansiyel taramalı kalorimetri, fouier transform kızılötesi spektroskopisi, X ışını difraktometresi, partikül boyutu analiz, taramalı elektron mikroskobu, yıkama dayanım testi, antifungal test analizleri ve etil selüloz mikrokapsüllerine, diferansiyel taramalı kalorimetri, fouier transform kızılötesi spektroskopisi, X ışını difraktometresi, taramalı elektron mikroskobu, yıkama dayanım testi, antifungal test analizleri yapılmıştır.

Çalışma kapsamında seçilen antifungal ecza maddeleri ketokonazol ve terbinafin, örme ve püskürterek kurutma yöntemi ile monoklortriazin- β -siklodekstrin ve β -siklodekstrin ile çeşitli oranlarda kompleks oluşturulmuştur. Yapılan analizlere göre en iyi sonuç her iki yöntemde de 1:3 mol oranında elde edilmiştir.

1:3 mol oranında etken madde ve monoklortriazin- β -siklodekstrin kompleksleri kumaşa aktarılmıştır. Elde edilen kumaş örneklerinin yıkama dayanımı incelenmiş ve yıkanmış ve yıkanmamış kumaş örneklerine ait azot yüzdesi ve antifungal testi değerlendirilmesi yapılmıştır. Monoklortriazin- β -siklodekstrin aplike edilmiş kumaşların yıkamaya karşı dayanımları düşük çıkmıştır. Antifungal test sonuçları da bu durumu desteklemektedir. Ancak β -siklodekstrin:terbinafin ihtiva eden kumaşların yıkama sonrası azot miktarları oldukça yüksek seviyelerde kalmıştır. 25 yıkama sonrasında bile *Aspergillus niger*'e karşı az da olsa etkili olabilmektedir.

Ketokonazol ve terbinafin, melamin-formaldehit polimeri kullanılarak mikrokapsüllenmiştir. Ketokonazol etken maddesi kullanılarak yapılan çalışmada en iyi sonuç 2,5 mol oranında elde edilmiştir. Elde edilen mikrokapsüller küre formunda ve 10 mikron partikül büyüklüğü etrafında partikül dağılımı göstermektedir. Yapılan yıkamalar sonucunda 25 yıkamaya kadar kumaş içerisinde mikrokapsüllerin bulunduğu gözlenmiştir. Antifungal test sonucunda 10 yıkamaya kadar etkinlik göstermektedir.

Terbinafin etken maddesi kullanılarak yapılan çalışmada en iyi sonucu 8 mol oranında elde edilmiştir. Elde edilen mikrokapsüller küre formunda ve 10 μ m

partikül büyüklüğü etrafında partikül dağılımı göstermektedir. Yapılan yıkamalar sonucunda 25 yıkamaya kadar kumaş içerisinde mikrokapsüllerin bulunduğu gözlenmiştir. Antifungal test sonucunda 25 yıkama sonucunda bile etkinliğin çok az kaybolduğu gözlenmiştir.

Ketokonazol ve terbinafin, etil selüloz polimeri kullanılarak koaservasyon yöntemine göre mikrokapsülenmiştir. Ketokonazol etken maddesi kullanılarak yapılan çalışmada ketokonazolun mikrokapsül içerisinde homojen bir şekilde dağılmadığı, fakat terbinafin ile yapılan çalışmada etken maddenin mikrokapsüller içerisinde homojen olarak dağıldığı bulunmuştur.

Elde edilen tüm bulgular sonucunda yıkama dayanımı açısından en iyi etki terbinafin etken maddesi ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilmiştir. Özellikle β -siklodekstrin ve melamin-formaldehit esaslı mikrokapsüllerin aplikasyonu sonucu kumaşların 25 yıkamada bile *Aspergillus niger*'e karşı etkili olduğu görülmektedir. Elde edilen mikrokapsüllerin başarıyla tekstile uygulandığı ve yıkamaya karşı çok iyi dayanımlarının olduğu gözlenmiştir.

Elde edilen mikrokapsüllerin daha homojen boyut dağılımında elde edilmesi için uygun bir reaktör tasarımı yapılabilir. Reaktör tasarımının pilot ölçekli üretim için de anahtar olacağı düşünülmektedir.

Tıbbi alanda kullanılan tedavi edici ajanlar, tablet, kapsül, flakon, ampul, süspansiyon, şurup, supozituar, ovül, toz, transdermal sistem ve implant sistem

şeklinde bulunmaktadır. Tedavi olan kişiler, ilaçların kullanımı sırasında prospektüs kurallarını sıkı bir şekilde uygulamasında sorunlar yaşayabilirler. Örneğin mantar tedavisi gereken bir hasta pomat sürmeyi veya kapsülü kullanmayı unutabilir. Ecza maddelerinin mikrokapsüllenenek tekstil materyaline aktarılması, kullanıcıdan kaynaklanabilecek olumsuzlukları yenebilir.

Mantar tedavisi oral yolla alınan ilaçlar ve lokal olarak uygulanan pomatlarla yapılmaya çalışılmaktadır. Buna rağmen asker, sporcu ve işçi gibi uzun süre ayakkabı giyen kişilerde mantara karşı pomatların uygulanması pratikte zorluk çıkarabilmektedir. Bu projede gerçekleştirilen mikrokapsül içeren çoraplar, sorunları olan hastalar için pratik bir çözüm getirebilir.

Bu çalışma ile geliştirilen mikrokapsüller sadece çorap gibi klasik ürünlere değil aynı zamanda bebek bezi, hijyenik ürünler gibi dokusuz yüzeylere de (nonwoven) uygulanabilir.

Bu çalışmada kullanılan tekniklerle farklı gruptaki ecza maddeleri kapsüllenenek tekstil materyallerine aktarılabilir. Bu sayede birçok hastalığın tedavisinde ve önlenmesinde destek tedavi amaçlı kullanılabilir. İlaçların mikrokapsüllenenek tekstil yüzeyine aktarılması, ilaç preparatlarında kullanılan yardımcı ve katkı maddelerinin kullanımını sınırlandırabilir. Bu açıdan hem maliyetlerin düşürülmesinde hem de istenmeyen yan etkilerin bir kısmının ortadan kalkmasında etkili olabilir.

Sadece ecza maddeleri değil aynı zamanda kozmetik ürünler ve farklı bir çok madde (kokular, beta karoten, E vitamini, aloea vera v.b.), bu projede gerçekleştirilen yöntemlerle mikrokapsüllenenek tekstil materyallerine aktarılabilir.

Türkiye de tekstil sektörüne yönelik ıslatıcı, emülgatör v.b. tekstil kimyasalları üreten gelişmiş bir sektör bulunmaktadır. Üretilen ürünlerin kar payları düşük ve basit kimya üretim tesislerinde üretime olanak tanımaktadır. Bunun sonucunda özellikle girdi maliyetlerinin az olduğu ülkelerde üretilen tekstil kimyasalları rekabet gücü yüksek olarak Türkiye pazarına girebilmektedir. Hem tekstil kimyasalı hem de tekstil piyasasında rekabet gücü yüksek bir ülke olmanın en önemli şartı know-how a sahip, spesifik ürünlerin üretilmesidir. Mikrokapsüller bu gruba girmekte ve ticari olarak Dünyada gelişmiş ülkelerde üretilmektedir. Mikrokapsüllerin sanayi ölçekli üretilmesi ve üretilen mikrokapsüllerin tekstil mamullerine aktarılması, rekabet gücü kazanmış tekstil ve tekstil kimyasalları sanayini destekleyebilir.

KAYNAKLAR

AATCC Test Method 30-2004 Antifungal Activity, Assessment on Textile Materials: Mildew and Rot Resistance of Textile Materials.

Abdel-Mohdy, F.A., Fouda, M.M. G., Rehan, M.F., 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.

Aggarwal, A.K., Dayal, A. ve Kumar, N. (1998). Microencapsulation processes and applications in textle processing. *Colourage*, August, 15-24.

Athlete's foot, (b.t.), 2008, http://en.wikipedia.org/wiki/Tinea_pedis

Badulescu, R., Vivod, V., Jausovec, D., Voncina, B. (2008). Grafting of ethylcellulose microcapsules onto cotton fibers. *Carbohydrate Polymers*, 71, 85–91.

Bayel, İ. (2006). Terbinafin'in İnsan Lenfosit Kültürlerindeki Etkilerinin Kardeş Kromatid Değişimi (Sister Chromatid Exchange) Yöntemi İle İn Vitro Araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi),Mersin; Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü.

Buschmann, H.J., Knittel, P., Schollmeyer, E. (1990). Cyclodextrins as leveling agents for high-temperature dyeing of polyester. *Textil Paraxis International*, 45 (4), 376-378.

Buschmann, H.J., Knittel, P., Schollmeyer, E. (1996). Möglichkeiten des Einsatzes von cyclodextrin-farbstoff komplexen in Färbeprozessen. *Textilveredlung*, 31 (5/6), 115-117.

Bryant, Y.G. ve Colvin, D.P. (1994). USP 5,366,801.

Bryant, Y.G. ve Colvin, D.P. (1998). USP 4,756,958.

Carpio, L. (2000). Fragrant frocks. *Soap, Perfumery, and Cosmetics*, 73 (2), 40-42.

Cireli, A., Yurdakul, B., (2006). Application of cyclodextrin to the textile dyeing and washing processes. *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (1), 208-218.

Chao-Xia, W. ve Shui-Lin, C. (2003). Alternative route to fragrant fabrics. *International Dyer*, August, 14-19.

Chao-Xia, W. ve Shui-Lin, C., (2004). Surface modification of cotton fabrics with β -cyclodextrin to impact host-guest effect for depositing fragrance. *AATCC Review*, 4 (5), 25-28.

Chao-Xia, W. ve Shui-Lin, C. (2005). Fragrance-release property of β -cyclodextrin inclusion compounds and their application in aromatherapy. *Journal of Industrial Textiles*, 34 (3), 157-166.

Colvin, D.P., Bryant, Y.G., (1995). USP 5,415,222.

Christie, R.M., Bryant, I.D. (2005). An evaluation of thermochromic prints based on microencapsulated liquid crystals using variable temperature colour measurement. *Coloration Technology*, 121 (4), 187-192.

Deasy, P.B. (1984). *Microencapsulation and related drug processes*. New York, NY, USA: Marcel Dekker Incorporated.

De La Maza, A., Parra, J.L. ve Bosch, P. (1991). Using liposomes in wool chlorination. Stability of chlorine liposomes and their application on wool fibers. *Textile Research Journal*, 61 (6), 357-362.

De La Maza, A. ve Parra, J.L. (1993). Unilamellar lipid bilayers including cholesterol in wool chlorination. Stability of chlorine liposomes and application on wool. *Textile Research Journal*, 63 (1), 44-50.

De La Maza, A., Manich, A.M., Coderch, L., Parra, J.L. (1995). Multilamellar liposomes including cholesterol as carriers of azobenzene disperse dyes in wool dyeing. *Textile Research Journal*, 65 (3), 163-170,

De la Maza, A., Coderch, L.; Manich, A.M. ve Parra J.L. (1997). Multilamellar liposomes including cholesterol as carriers of a 1:2 metal complex dye in wool dyeing. *Textile Research Journal*, 67 (5), 325-333.

De la Maza, A., Coderch, L.; Manich, A.M.; Marti, M., Parra, J.L. (1998). Optimizing a wool dyeing process with an azoic 1:2 metal complex dye using commercially available liposomes. *Textile Research Journal*, 68 (9), 635-642,

Doherty, B., (2001). USP 6,185,742 B1.

Denter, U., Buschmann, H.J., Schollmeyer, E. (1991). Trichrome färbungen von baumwolle. *Textilveredlung*, 26 (4), 113-116.

Denter, U., Schollmeyer, E. (1994). Bestimmung der farbstoff-aufnahme beim trichromen färben von baumwolle. *Textilveredlung*, 29 (10), 288-291.

Euracli, (b.t). (2005). www.packline-fance.com/euracli/uk/d01.htm

Frömming, K.H. ve Szejtli, J. (1988). *Cyclodextrins in Pharmacy*. Dordrecht, Netherland: Kluwer Academic Science.

Ghosh, S.K. (2006). Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective. S.K. Ghosh. *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. ve Delobel, R., (2002). Microencapsulation of phosphate: application to flame retarded coated cotton. *Polymer Degradation and Stability*, 77 (2), 285-297.

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.

Goetzendorf-Grabowska B., Królikowska, H., Gadzinowski, M. (2004). Polymer microspheres as carriers of antibacterial properties of textiles: a preliminary study. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 12 (4), 62-64

Gregory, K.W. Harrison, A.B., Betts, W.B. (1999). A modified AATCC 30–1993 method to test fungicide treated fabrics against dermatophytes. *Mycological Research*, 103, 88-90

Gundjian, A. ve Kuruvilla, A. (2000). USP 6,086,966.

Hak, L.M., Jong, Y.K. ve Sohk-Won, K. (2000). Grafting onto cotton fiber with acrylamidomethylated β -cyclodextrin and its application. *Journal of Applied Polymer Science*, 78 (11), 1986-1991.

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

Hirotsu, T. (2006). Plasma graft polymerization of glycidyl methacrylate and cyclodextrin immobilization. *Thin Solid Films*, 506, 173-175.

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

Hong, K. ve Park, S. (1999a). Melamine resin microcapsules containing fragrant oil: synthesis and characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 58 (2), 128-131.

Hong, K. ve Park, S. (1999b). Preparation of polyurethane microcapsules with different soft segments and their characteristics. *Reactive and Functional Polymers*, 42 (3), 193-200.

Hong, K. ve Park, S., (1999c). Preparation of polyurea microcapsules with different composition ratios: structures and thermal properties. *Materials Science and Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, 272 (2), 418-421.

Hong, K ve, Park, S. (2000). Preperation of poly(L-lactide) microcapsules for fragrant fiber and their characteristics. *Polymer*, 41 (12), 4567-4572.

Hong, K. ve Park, S. (2002). Effects of protective colloids on the preparation of poly(l-lactide)/poly(butylene succinate) microcapsules. *European Polymer Journal*, 38 (2), 305-311.

Kaş, S.H. (2002). İlaç taşıyıcı partiküler sistemler, A. Z. Gürsoy, (Ed.), *Kontrollü salım sistemleri içinde* (65-99). İstanbul; Kontrollü Salım Sistemleri Derneği Yayınları, No:1.

Kimura, M., Wakai, M., Shimizu, Y., (1986). Selective adsorption of components in dyeing wastewater by a cellulosic adsorbent and reuse of the treated wastewater. *Mizu Shori Gijutsu*, 27 (7), 485-490.

Knittel, D., Buschmann, H.J., Schollmeyer, E. (1996). Beiträge zum reaktivdruck-subtitution von harnstoff. *Textilveredlung*, 31 (7/8), 153-157.

Lykke, M., Mistry, K.K., Simonsen, O. ve Symes, K.C., (2001). USP 6,225,372.

Lee, H. Y., Lee, S. J., Cheong, I. W. ve Kim, J. H. (2002). Microencapsulation of fragrant oil via in situ polymerization: effects of pH and melamine-formaldehyde molar ratio. *Journal of Microencapsulation*, 19 (5), 559-569.

- Lee, M. H., Yoon, K. J. ve Ko, S.-W. (2000). Grafting onto cotton fiber with acrylamidomethylated β -cyclodextrin and its application. *Journal of Applied Polymer Science*, 78 (11), 1986-1991.
- Lee, M. H., Yoon, K. J. ve Ko, S.-W. (2001). Synthesis of a vinyl monomer containing β -cyclodextrin and grafting onto cotton fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (3), 438-446.
- Le Thuaut, P., Martel, B., Crini, G., Maschke, U., Coqueret, X., 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 (10), 2118-2125.
- Lo Nostro, P., Fratoni, L., Ridi, F. ve Baglioni, P. (2003). Surface treatments on Tencel fabric: Grafting with β -cyclodextrin. *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (3), 706-715.
- Mantar, (b.t.) 2008, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Mantar#S.C4.B1n.C4.B1fland.C4.B1rmalar.C4.B1>.
- Martel, B. , Weltrowski, M., Ruffin, D. ve Morcellet, M. (2002). Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins onto cotton and wool fabrics: Study of the process parameters. *Journal of Applied Polymer Science*, 83 (7), 1449-1456.
- Marti, M., Coderch, L., De la Maza, A., Manich, A.M. ve Parra, J.L. (1998). Phosphatidilcholine liposomes as vehicles for disperse dyes for dyeing polyester/wool blends. *Textile Research Journal*, 68 (3), 209-218.

Mathiowitz, E., Chickering, D., Jong, Y.S. ve Jacop, J.S. (2000). USP 6,143,211.

Moldenhauer, J.P., Hohberg, T. (2004). Cyclodextrins Basic Properties and selected applications. *Wacker Silicones Eğitim Semineri*.

Nelson, G., Wales, D.S. ve Sagar, B.S. (1991). EP0511 258 B1.

Nelson, G. (2002). Application of microencapsulation in textiles. *International Journal of Pharmaceutics*, 242 (1-2) 55-62.

Nuckols, M.L. (1999). Analytical modeling of a diver dry suit enhanced with micro-encapsulated phase change materials. *Ocean Engineering*, 26, 547-564.

Outlast, (b.t). 2005, www.outlast.com.

Pause, B., (1999). Phase change materials show potential for medical applications. *Technical Textiles International*, September, 23-26.

Pause, B., (2001). USP 6,217,993.

Pause, B., (2002). Driving more comfortable with phase change material. *Technical Textiles International*, March, 24-26.

Pause, B., (2003). Chemical protective garments with thermo-regulating properties. *2nd ECPC and NOKOBETEF7*.

- Pappas, P. G. (2003). Terbinafine, Dismukes, W.E., Pappas, P. G. ve Sobel J. D.(Eds.). *Clinical Mycology* içinde (104-111), Cary, NC, USA; Oxford University Press.
- Rehmann, L., Yoshii, H., Furuta, T. (2003). Characteristics of modified beta-cyclodextrin bound to cellulose powder. *Starch-Starke*, 55 (7), 313-318.
- Ritter, W., Delney, J., Volz, W., Kerr, I. (2002). DE 10101294.
- Saihi, D., Vroman, I., Giraud, S., Bourbigot, S., Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell part I: Coacervation technique. *Reactive and Functional Polymers*, 64 (3), 127-138.
- Salzer, I.O., (1998). USP 5,804,266.
- Savage, A. B., Young, A. E., Maasberg, A. T. (1954). Ethers, Ott E. Spurlin H. M. Grafflin M. W. (Eds.) *Cellulose and Cellulose Derivatives* içinde (882-958), New York, NY, USA, Interscience Publishers, Inc.
- Savarino, P., Viscardi, G., Quagliotto, P., Montoneri, E., Barni, E., (1999). Reactivity and effects of cyclodextrins in textile dyeing. *Dyes and Pigments*, 42 (2), 143-147.
- Savarino, P., Piccinini, P., Montoneri, E., Viscardi, G., Quagliotto, P., Barni, E., (1999). Effects of additives on the dyeing of nylon-6 with dyes containing hydrophobic and hydrophilic moieties. *Dyes and Pigments*, 47 (1-2), 177-188.

- Scalia, S., Tursilli, R., Bianchi, A., Lo Nostro, P., Bocci, E., Ridi, F., Baglioni, P., (2006). Incorporation of the sunscreen agent, octyl methoxycinnamate in a cellulosic fabric grafted with beta-cyclodextrin. *International Journal of Pharmaceutics*, 308 (1-2), 155-159.
- Shrum ,J. P. ve Millikan, L. E. (2000). Oral Antifungal Therapy, L. E. Millikan, (Ed) *Drug Therapy in Dermatology*, içinde (79-103). New York, NY, USA; Marcel Dekker Incorporated.
- Shibusawa, T., Okamoto, J., Abe, K., Sakata, K., Ito, Y., (1998). Inclusion of azo disperse dyes by cyclodextrins at dyeing temperature. *Dyes and Pigments*, 36 (1), 79-91
- Skintex, (b.t). 2005, <http://www.cognis.com/textiles/pdfs/Skintex-English.pdf>
- Soane, D.S., Offord, D.A., Linford, M.R., Millward, D.B., Ware, W.Jr., Erksine, L., ve diğer. (2003). USP 6,607,994 B2.
- Szejtli, J. (1988). Cyclodextrin technology. J.E.D. Davies, (Ed.), *Topics in inclusion science* içinde (186–334). Dordrecht, Netherland; Kluwer Academic Science.
- Szejtli, J. (2003). Cyclodextrins in the textile industry. *Starch/Staerke*, 55 (5), 191-196.
- Taneri, F. (2004). Bazı antimikrobiyal maddelerin siklodekstrin komplekslerinin hazırlanması ve bunların farmasötik formülasyonlarda kullanımı, (Doktora Tezi), İzmir; Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü.

TS EN ISO 105 C06, (2001). Tekstil- Renk Haslığı Deneyleri- Bölüm C06: Evsel Yıkamaya ve Ticari Müesseselerde Yıkamaya Karşı Renk Haslığı.

Thuaut, P., Martel, B., Crini, G., Maschke, U., Coqueret, X., 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.

The Merc Index, (2006). Elsevier Science, ISBN 091191000X, 1740.

Thies, C. (1996). A Survey of Microencapsulation Processes. S. Benita, (Ed.), *Microencapsulation Methods and Industrial Applications* içinde (1-21). New York, NY, USA; Marcel Dekker Incorporated.

Voncina, B., Majcen Le Marechal A., (2005). Grafting of cotton with β -Cyclodextrin via poly(carboxylic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 96 (4), 1323-1328.

Yalçın, E. (2006). Antifungal Bir Ajan Olan Terbinafın'ın Deriden Geçiş Çalışmaları, (Yüksek Lisans Tezi), İzmir; Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü.

Yi, Z., Jihong, F., Shuilin, C. (2005). Dyeing of polyester using micro-encapsulated disperse dyes in the absence of auxiliaries. *Coloration Technology*, 121 (2), 76-80.

Yurdakul, A., Özen, İ. (2000). Tekstil terbiyesinde çiklodekstrin kullanımı. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 1-2, 30-33.

- Wang, C.X., Chen, S.L. (2004). Surface modification of cotton fabrics with β -cyclodextrin to impart host-guest effect for depositing fargrance. *AATCC Review*, 4 (6), 25-28.
- Wang, C.X., Chen, S.L. (2005). Fargrance-release property of β -cyclodextrin inclusion compounds and their application in aromatherapy. *Journal of Industrial Textiles*, 34 (3), 157-166.
- Wang, C.X., Chen, S.L. (2006). Surface treatment of cotton using β -cyclodextrins sol-gel method. *Applied Surface Science*, 252 (18), 6348-6352.
- Wang, J.H., Cai, Z.S. (2008). Incorporation of the antibacterial agent, miconazole nitrate into a cellulosic fabric grafted with beta-cyclodextrin. *Carbohydrate Polymers*, 72 (4), 695-700.
- Wang, J.H., Cai, Z.S. (2008). Investigation of inclusion complex of miconazole nitrate with beta-cyclodextrin. *Carbohydrate Polymers*, 72 (2), 255-260.
- Whateley, T. L. (1996). Microcapsules:Preparation by Interfacial Polymerization and Interfacial Complexation and Their Applications. S. Benita, (Ed.), *Microencapsulation Methods and Industrial Applications* içinde (349-377). New York, NY, USA; Marcel Dekker Incorporated.
- Zhang, X. (2001). Heat-storage and thermo-regulated textiles and clothing. X. Tao, (Ed.), *Smart fibers, fabrics and clothing* içinde (34-58). Cambridge, UK; Woodhead Publishing Ltd.

Zyschka, R., Brückmann, R., Kammerer, B., Schreiber, H., (2004). Wellness-finish mit Vitamin E. *Textilveredlung*, 39 (7/8), 10-13.

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

Ketokonazol	KET
Terbinafine	TER
Beta-Siklodekstrin	β -CD
Monoklortriazin-Beta-Siklodekstrin	MCT- β -CD
Melamin-formaldehit	MF
Etil Selüloz	ES
Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi	FTIR
X ışını difraktometrisi	XRD
Difarensiyel tarama kalorimetrisi	DSC
Taramalı elektron mikroskobu	SEM
Mor ötesi ve görünen bölge	UV-Vis
Faz değiştiren materyal	FDM
Karboksimetil selüloz	CMC
Güneşten korunma faktörü	SPF