



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KOKULU YAĞ İÇEREN BASILABİLİR MİKROKAPSÜL ÜRETİMİ

EMİNE ARMAN KANDIRMAZ

DOKTORA TEZİ

Basım Teknolojileri
Anabilim Dalı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Arif ÖZCAN

İSTANBUL, 2022



MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES
IN PURE AND APPLIED SCIENCES



AROMATIC OIL BASED PRINTABLE MICROCAPSULE PRODUCTION

EMİNE ARMAN KANDIRMAZ

Ph. D. THESIS

Department of Printing Technologies

Thesis Supervisor
Prof. Dr. Arif ÖZCAN

İSTANBUL, 2022

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Öğrencisi Emine ARMAN KANDIRMAZ'ın “**Kokulu Yağ İçeren Basılabilir Mikrokapsül Üretimi**” başlıklı tez çalışması, ... tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Arif ÖZCAN (Danışman)

Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet OKTAV (Üye)

Marmara Üniversitesi

Doç. Dr. Ash BEYLER ÇİĞİL (Üye)

Amasya Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Timur SOYSAL (Üye)

Nişantaşı Üniversitesi

Prof. Dr. Türkün ŞAHİNBAŞKAN (Üye)

Marmara Üniversitesi

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararı ile Emine ARMAN KANDIRMAZ'ın Basım Teknolojileri Anabilim Dalı Programında Doktora derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES IN
PURE AND APPLIED SCIENCES

Emine ARMAN KANDIRMAZ, a Doctor of Philosophy student of Marmara University Institute for Graduate Studies in Pure and Applied Sciences, defended her thesis entitled “**Aromatic oil based printable microcapsule production** on, 20..... and has been found to be satisfactory by the jury members.

Jury Members

Prof. Dr. Arif ÖZCAN (Advisor)

Marmara University

Prof. Dr. Mehmet OKTAV (Jury Member)

Marmara University

Assoc. Prof. Dr. Aslı BEYLER ÇİĞİL (Jury Member)

Amasya University

Assist. Prof. Dr. Timur SOYSAL (Jury Member)

Nişantaşı University

Prof. Dr. Türkün ŞAHİNBAŞKAN (Jury Member)

Marmara University

APPROVAL

Marmara University Institute for Graduate Studies in Pure and Applied Sciences Executive Committee approves that Emine ARMAN KANDIRMAZ be granted the degree of Doctor of Philosophy in Department of Printing Technologies, Printing Technologies Program on February 31, 2020. (Resolution no: 12345).

Director of the Institute

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Basım Teknolojileri Ana Bilim Dalı, Basım Teknolojileri programında gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması Marmara Üniversitesi BAPKO Proje No: FEN-C-DRP-110718-0411 proje kapsamında desteklenmiştir. Proje kapsamında uluslararası dergilerde 1 makale yayınlanmış ve uluslararası kongrede bildiri olarak sunulmuştur.

Çalışmalarımın her aşamasında gerekli desteği hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerini cömertçe aktaran, birçok konuda göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı tez danışmanım Prof. Dr. Arif ÖZCAN'a

Akademik anlamda ilerlememi her zaman destekleyen ve aynı zamanda Organik Kimya alanında yaptığım doktora tezimde danışmanlarım olan Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN ve Prof. Dr. Efe N. GENÇOĞLU'na,

Her zaman desteğini gördüğüm ve ihtiyaç duyduğum her anda yanımda olup bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan tez izleme komitemde yer alan hocalarım Prof. Dr. Mehmet OKTAV'a ve Dr. Öğretim Üyesi Özgül YAMAN'a

Çalışmalarım sırasında manevi destek ve yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Aslı BEYLER ÇİĞİL ve Dr. Öğretim Üyesi Hatice BİRTANE'ye,

Gerek doktora çalışmalarımda gerekse iş hayatımda her zaman yanımda olan Marmara Üniversitesi Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu Basım Teknolojileri Bölümü tüm akademik personeline,

Bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen aileme,

Hep yanımda olan, beni hep destekleyen eşim Murat KANDIRMAZ'a

Hayatımın rengi kızım Aden'e

Teşekkürü bir borç bilirim.

Emine ARMAN KANDIRMAZ

....., 2022

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vii
YENİLİK BEYANI.....	ix
SEMBOLLER.....	x
KISALTMALAR.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
TABLO LİSTESİ	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. AMAÇ.....	1
1.2. GENEL BİLGİLER	2
1.3. MİKROKAPSÜLASYON.....	3
1.4. MİKROKAPSÜLASYON ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	6
1.4.1. Kimyasal mikrokapsül üretim yöntemleri	7
1.4.2. Fiziksel mikrokapsül üretim yöntemleri	10
1.4.3. Fizikomekanik mikrokapsül üretim yöntemleri	13
1.5. MİKROKAPSÜL KULLANIM ALANLARI.....	15
1.6. BASIM VE KÂĞIT ENDÜSTRİSİNDE MİKROKAPSÜL UYGULAMALARI	16
1.6.1. Kâğıda kapsüllerin uygulanması	19
1.6.2. Kokulu kapsül üretiminde kullanılan yağlar	20
1.6.3. Kokulu kapsül üretiminde kullanılan kabuk malzemeleri	31
2. MATERYAL VE YÖNTEM	38
2.1.MATERYAL.....	38
2.1.1. Deneyde kullanılan kimyasallar.....	38
2.2. DENEYDE KULLANILAN CİHAZLAR VE KARAKTERİZASYON METOTLARI	42
2.3. KAPSÜLASYON ÇALIŞMALARINDA KULLANILACAK KABUK MALZEMESİ SENTEZİ	43

2.3.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri sentezi	43
2.3.2. Stearik asit sübstitüte PVA polimeri sentezi.....	44
2.4. LAVANTA YAĞI İLE KAPSÜLASYON ÇALIŞMALARI	45
2.4.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri ile lavanta yağı kapsülasyonu	45
2.4.2. Stearik asit sübstitüte polivinil alkol ile lavanta yağı kapsülasyonu.....	45
2.4.3. Kompleks koaservasyon yöntemiyle lavanta yağının kapsülasyonu.....	46
2.4.4. Poliüretan formaldehit dış kabuğu ile in-sitü polimerizasyonu yöntemiyle lavanta yağının kapsülasyonu.....	47
2.5. NANE YAĞI İLE KAPSÜLASYON ÇALIŞMALARI	48
2.5.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri ile nane yağı kapsülasyonu	48
2.5.2. Stearik asit sübstitüte polivinil alkol ile nane yağı kapsülasyonu	48
2.5.3. Kompleks koaservasyon yöntemiyle nane yağının kapsülasyonu.....	48
2.5.4. Poliüretan formaldehit dış kabuğu ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle nane yağının kapsülasyonu.....	49
2.6. GÜL YAĞI İLE KAPSÜLASYON ÇALIŞMALARI	49
2.6.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri ile gül yağı kapsülasyonu.....	49
2.6.2. Stearik asit sübstitüte polivinil alkol ile gül yağı kapsülasyonu.....	49
2.6.3. Kompleks koaservasyon yöntemiyle gül yağının kapsülasyonu	49
2.6.4. Poliüretan formaldehit dış kabuğu ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle gül yağının kapsülasyonu.....	50
2.7. LAVANTA, GÜL VE NANE İÇERİKLİ MİKROKAPSÜLLER İLE KÂĞIT KAPLAMA FORMÜLASYONLARIN HAZIRLANMASI VE KAPLANMASI	51
2.8. LAVANTA, GÜL VE NANE İÇERİKLİ MİKROKAPSÜLLER İLE KAPLANMIŞ KAĞITLARA SERİGRAFI TEST BASKI ÇALIŞMASI.....	51
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	53
3.1. KAPSÜLASYON ÇALIŞMALARINDA KULLANILACAK KABUK MALZEMESİ KARAKTERİZASYONU	53
3.1.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri karakterizasyonu	53
3.1.2. Stearik asit sübstitüte PVA polimeri karakterizasyonu	54
3.2. LAVANTA YAĞI İLE KAPSÜLASYON SONUÇLARI	56

3.2.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri ile lavanta yağı kapsülasyonu karakterizasyonu.....	56
3.2.2. Stearik asit sübstitüte polivinil alkol ile lavanta yağı kapsülasyonu karakterizasyonu	57
3.2.3. Kompleks koaservasyon yöntemiyle üretilen lavanta yağı kapsüllerinin karakterizasyonu....	59
3.2.4. Poliüretan formaldehit dış kabuğu ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle kapsüllenen lavanta yağının karakterizasyonu	61
3.3. NANE YAĞI İLE KAPSÜLASYON SONUÇLARI	63
3.3.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri ile nane yağı kapsülasyonu karakterizasyonu.....	63
3.3.2. Stearik asit sübstitüte polivinil alkol ile nane yağı kapsülasyonu karakterizasyonu.....	65
3.3.3. Kompleks koaservasyon yöntemiyle nane yağının kapsülasyonu karakterizasyonu	65
3.3.4. Poliüretan formaldehit dış kabuğu ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle nane yağının kapsülasyonu karakterizasyonu	66
3.4. GÜL YAĞI İLE KAPSÜLASYON SONUÇLARI	66
3.4.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri ile gül yağı kapsülasyonu karakterizasyonu.....	66
3.4.2. Stearik asit sübstitüte polivinil alkol ile gül yağı kapsülasyonu karakterizasyonu	67
3.4.3. Kompleks koaservasyon yöntemiyle gül yağı kapsülasyonunun karakterizasyonu	67
3.4.4. Poliüretan formaldehit dış kabuğu ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle gül yağı kapsülasyonunun karakterizasyonu	68
3.5. LAVANTA, GÜL VE NANE İÇERİKLİ MİKROKAPSÜLLER İLE KAPLANMIŞ KAĞITLARIN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ	68
3.6. LAVANTA, GÜL VE NANE İÇERİKLİ MİKROKAPSÜLLER İLE KAPLANMIŞ KAĞITLARA SERİGRAFİ BASKI UYGULAMASI SONUÇLARI	73
4. SONUÇLAR.....	75
KAYNAKLAR.....	82

ÖZET

KOKULU YAĞ İÇEREN BASILABİLİR MİKROKAPSÜL ÜRETİMİ

Kokular günlük hayatımızda vazgeçemediğimiz, gıda, tekstil, boya, mürekkep kâğıt endüstrilerinde de sıklıkla kullanılan doğal yağlar, esanslar ve benzeri malzemelerdir. Basım endüstrisinde kâğıtlarda, çocuk ürünlerinde, ambalaj ve broşürlerde kullanılan kokular kısa zamanda dağılmaları ve özelliklerini yitirmeleri gibi problemler yaratmaktadır. Ayrıca su esaslı malzemelerde homojen dağılmaması, ışık ve ısıdan etkilenmeleri, uçuculukları sebebi ile kâğıt kaplama ve mürekkep üretmede sorun teşkil ederler. Gelişen teknoloji ile kokuları daha uzun süre saklama, formülasyonlara daha iyi dağıtabilme ve istenilen zamanda ve etki ile salınım yapabilmek amacıyla kapsülleme tekniklerinin kullanılabileceği ortaya çıkmıştır. Kapsülleme tekstil, askeri, boya, ambalaj, sağlık ve enerji gibi birçok alanda kullanım potansiyeline sahip bir koruma ve taşıma yöntemidir. Katı, sıvı veya gaz gibi bir çekirdek malzemesinin polimerik bir kabuk ile sarılması, oluşturulan taşıyıcı küçük yapının kabuk özelliklerine bağlı olarak yağ ya da esansı mürekkep veya kaplama formülasyonunda dağıtması daha kolay olacak ve kullanım alanlarını arttıracaktır. Yapılan literatür çalışmalarında kokulu malzemelerin kapsülasyonuna tekstil ve gıda endüstrilerinde rastlanırken basım endüstrisinde konu ile ilgili sınırlı çalışmalar mevcuttur. Bu nedenle basılabilir kâğıtlara koku özelliği kazandırmak, bu özelliğin daha uzun korumasını sağlamak ve istenilen zamanda ve etkiyle salınmasını sağlamak amacıyla farklı doğal kokulu yağlar için kapsülasyon tekniğinin kullanılması amaçlanmıştır.

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında kapsülleme çalışmalarında kullanılmak üzere üç bloklu bir polimer olan polietilen glikol blok polipropilen glikol blok polietilen glikol (PEG-b-PPG-b-PEG) ve polivinil alkol sübstitüe stearik asit polimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin yapıları zayıflatılmış toplam yansıma- fourier dönüşümlü kızılötesi (ATR-FTIR) ve proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ¹H-NMR ile aydınlatılmıştır. Elde edilen polimerler yardımıyla lavanta yağı kapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın devamında farklı bir yöntemle kapsülasyon denemesi amacıyla kompleks koersarasyon yöntemi ile lavanta yağı kullanarak jelatin ve arap zamkı kabuğuna sahip kapsüller üretilmiştir. Ayrıca Poliüretan formaldehit kabuk yapısına sahip lavanta yağı kapsülasyonu da in-sitü polimerizasyonuyla

gerçekleştirilmiş ve kapsüller üretilmiştir. Elde edilen kapsüllerin tamamının boyutları ve şekilleri taramalı elektron mikroskobu SEM ile aydınlatılmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde, kapsülasyon kabukları aynı tutularak çekirdek materyali gül ve nane yağıyla tekrarlanmıştır.

Çalışmanın üçüncü kısmında elde edilen tüm kapsüllerle kâğıt kaplama formülasyonları hazırlanmış ve laboratuvar tipi kaplayıcı ile ofis kâğıdı üzerine uygulanmıştır. Elde edilen kâğıdın renk, parlaklık, gibi basılabilirlik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca kâğıdın yüzey özellikleri de SEM ile aydınlatılmıştır.

Sonuç olarak, mikrokapsülasyonun kokulu kâğıt kaplamasında kullanılabileceği ve kağıtlardaki koku özelliğinin uzun süre dayanmasını sağladığı belirlenmiştir. Elde edilen kağıtların basılabilir olduğu ve kapsüllerin baskı sistemindeki basınca dayanabildiği ve stabilitesini koruduğu, basılabilirliği etkilemediği sonucuna varılmıştır.

ABSTRACT

PRODUCTION OF PRINTABLE MICROCAPSULE WITH FRAGRANT OIL

Fragrances; they are natural oils, essences and similar materials that we cannot give up in our daily life and are frequently used in the food, textile, paint, ink and paper industries. The odors used in papers, children's products, packaging and brochures in the printing industry cause problems such as being removed from the environment in a short time and losing their properties. In addition, they cause problems in paper coating and ink production due to their heterogeneous dispersion in water-based materials, their exposure to light and heat, and their volatility. With the developing technology, it has been revealed that encapsulation techniques can be used in order to store odors for a longer time, to distribute them to formulations better, and to release them at the desired time and with the desired effect. Encapsulation is a protection and transportation method that has the potential to be used in many fields such as textile, military, paint, packaging, health and energy. Wrapping a core material such as solid, liquid or gas with a polymeric wall will make it easier to disperse the oil or essence in the ink or coating formulation, depending on the shell properties of the small carrier structure formed, and will increase the usage areas. While the encapsulation of fragrant materials is encountered in the textile and food industries in the literature studies, there are limited studies on the subject in the printing industry. For this reason, it is aimed to use the encapsulation technique for different natural scented oils in order to provide odor characteristics to printable papers, to ensure that this property is preserved longer and to be released at the desired time and with the desired effect.

In the first stage of this thesis, polyethylene glycol block polypropylene glycol block polyethylene glycol (PEG-b-PPG-b-PEG) and polyvinyl alcohol substituted stearic acid polymers were synthesized to be used in encapsulation studies. The structures of the synthesized polymers were illuminated with Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy $^1\text{H-NMR}$. Lavender oil encapsulation was carried out with the help of obtained polymers. In the continuation of the study, capsules with gelatin and gum arabic shells were produced by using lavender oil with the complex coacervation method in order to test encapsulation with a different method. In addition, lavender oil encapsulation with

polyurethane formaldehyde shell structure was also carried out by in-situ polymerization and capsules were produced. The dimensions and shapes of all the capsules were illuminated by Scanning Electron Microscopy (SEM).

In the second part of the study, the encapsulation shells were kept the same and the core material was repeated with rose and peppermint oil.

Paper coating formulations were prepared with all the capsules obtained in the third part of the study and applied on office paper with a laboratory type coater. The printability properties of the obtained paper such as color, gloss, etc. were determined. In addition, the surface properties of the paper were also illuminated by SEM.

As a result, it has been determined that microencapsulation can be used in scented paper coating and ensures the long-lasting odor characteristics of the papers. It has been concluded that the obtained papers are printable and the capsules can withstand the pressure in the printing system and maintain their stability, without affecting the printability.

YENİLİK BEYANI

Bu tez çalışmasında basım endüstrisinde kullanılabilecek kokulu kâğıt üretilmesi amacıyla farklı kokulu doğal yağlar ve farklı polimerik kabuk malzemeleri kullanılarak üç farklı yöntemde kapsüller üretilmiştir. Oluşturulan kapsüllerin bir kısmı literatürde bulunamamıştır. Ayrıca farklı kapsülasyon teknikleri ile üretilmiş aynı çekirdek malzemeye sahip kapsül karşılaştırılmasına da literatürde rastlanamamaktadır. Bu açıdan bakıldığında sentezlenen kokulu mikrokapsüllerin orijinal olduğu görülmektedir.

Diğer bir açıdan elde edilen mikrokapsüller ile kâğıt kaplama formülasyonları hazırlanmış ve ofis kâğıdı üzerine uygulamalar yapılmıştır. Elde edilen kaplanmış kâğıtların basılabilirlik sonuçları incelendiğinde elde edilen bu kapsüllü kâğıtların basım sektöründe kullanılabilir olduğu görülmektedir. Kâğıda koku kazandırmak literatürde oldukça az bulunan ancak kullanım alanı yaygın bir konudur. Konuyla ilgili literatür taraması yapıldığında bu konuda yapılan çalışmanın literatüre katkıda bulunduğu sonucuna varılabilir.

Çalışmanın son bölümünde kaplanmış kâğıtların bir kısmına baskı yapılmış ve kapsüllerin yapısının bozulmadığı sonucuna varılmıştır. Yani basım endüstrisinde sürekli üretimde kullanılabileceği düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasının sonuçları, uluslararası konferansta sözlü tam metin bildiri olarak sunulmuş ve 1 adet SCI-Expanded indeksinde taranan dergide makale olarak basılmıştır.

SCI-Expanded Makale; pH- controlled lavender oil capsulation with ABA- type block copolymer and usage in paper coating, Flavour and Fragrance Journal 35(2), 174-181, 2020.

Sempozyum tam metin bildiri; Poly [(Vinyl Alcohol)-(Stearic Acid)] Synthesis and Use in Lavender Oil Capsulation, 9. International Symposium Graphic Engineering and Design, GRID2018, 189-196, 2018, Sırbistan

Prof. Dr. Arif ÖZCAN

Doç. Dr. Emine ARMAN KANDIRMAZ

SEMBOLLER

nm	: Metrenin milyarda biridir. Nanometre olarak ifade edilir.
mm	: Metrenin binde biridir. Milimetre olarak ifade edilir.
μm	: Metrenin milyonda birine eři uzunluk birimidir. Mikrometre olarak ifade edilir
pH	: Potansiyel hidrojen. Bir çözeltinin asitlik bazlık derecesini ifade eder.
°C	: Santigrat derece. Sıcaklığı ifade eder.
g/m^2	: Birim alandaki maddenin kütlesini (gramaj) ifade eder.
g/mol	: Moleküler kütleyi ifade eder.
rpm	: Dakikadaki devir sayısıdır.
Kg	: Kilogram olarak ağırlığı ifade eder.
g	: Gram olarak ağırlığı ifade eder.
L	: Litre cinsinden hacmi ifade eder.
mL	: Mililitre cinsinden hacmi ifade eder.
T	: Geçirgenlik
°C	: Sıcaklığı ifade eder.
g/cm^3	: Özkütle birim hacimdeki madde miktarını ifade eder.
h	: Saat cinsinden zamanı ifade eder
mPa.s	: Milipaskal saniye cinsinden viskoziteyi ifade eder.
ppm	: Milyonda bir gram cinsinden kütleyi ifade eder.
M	: Molarite mol/litre cinsinden derişimi ifade eder.
mmol	: Milimol binde bir mol demektir ve madde miktarını ifade eder.
g/mol	: Molar kütleyi ifade eder.
a/v	: Ağırlık/hacim cinsinden derişimi ifade eder.
ΔE	: Renk farkını ifade eder.

KISALTMALAR

ARGE	: Araştırma Geliştirme
UV	: Mor ötesi ışık
3D	: Üç boyutlu
GRAS	: Genellikle güvenli olarak kabul edilen
GC	: Gaz kromatografisi
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
GC/Ms	: Kütle dedektörü eklenmiş gaz kromatografisi
GC/FTIR	: Infrared dedektörü eklenmiş gaz kromatografisi
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı
MRSA	: Metisiline dirençli Stafilokok aureus bakterisi
VRE	: Vankomisin Dirençli Enterokok bakterisi
USP	: Amerika Birleşik Devletleri Farmakopesi
CAS No	: Chemical Abstracts Service, Amerikan Kimya Derneği'nin Kimyasal bileşikleri tanımlayıcı numaraları
PVA	: Polivinil alkol
PEG	: Polietilen glikol
PPG	: Polipropilen glikol
PEG-PPG-PEG	: Polietilen glikol blok Polipropilen glikolblok Polietilen glikol ABA tipi triblok polimeri
PUF	: Poliürefomaldehit
EMA	: Etilen Maleik Anhidrit Yüzey aktif madde
ATR-FTIR	: Zayıflatılmış toplam yansıma üniteli Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
¹H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

CIE L*a*b* : Uluslararası aydınlatma komisyonu tarafından belirlenen renk evreni

TAPPI T : Kâğıt Hamuru ve Kâğıt Sanayii Teknik Derneği



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Charles'ın uçuculuk açısından parfüm yapısı.	2
Şekil 1.2. Mikrokapsülün şematik gösterimi [11].	5
Şekil 1.3. Şekillerine göre mikrokapsüllerin şematik gösterimi [12].	5
Şekil 1.4. Dispersiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi [17].	7
Şekil 1.5. Süspansiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi [12].	8
Şekil 1.6. Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi [12].	8
Şekil 1.7. In-situ polimerizasyonunun şematik gösterimi [20].	9
Şekil 1.8. Ara yüzey polimerizasyonunun şematik gösterimi [50].	10
Şekil 1.9. Basit koaservasyon metodunun şematik gösterimi [30].	11
Şekil 1.10. Kompleks koaservasyon metodunun şematik gösterimi [52].	12
Şekil 1.11. Süperkritik akışkanların hızlı genleşmesi ile polimer enkapsülasyonu metodunun şematik gösterimi [53].	13
Şekil 1.12. Eş-ekstrüksiyon metodunun şematik gösterimi [54].	13
Şekil 1.13. Sprey kurutma metodunun şematik gösterimi [54].	14
Şekil 1.14. Akışkan yataklı metodunun şematik gösterimi [55].	14
Şekil 1.15. Eğirme diski metodunun şematik gösterimi [56].	15
Şekil 1.16. Mikrokapsüllerin kullanım alanları.	16
Şekil 1.17. Limon ağacı.	22
Şekil 1.18. D-limonenin kimyasal yapısı	24
Şekil 1.19. Linolool kimyasal yapısı	25
Şekil 1.20. Mentol'ün kimyasal yapısı	31
Şekil 1.21. Jelatin'in kimyasal yapısı	32
Şekil 1.22. Arabik gum'ın kimyasal yapısı	33

Şekil 1.23. Polivinil alkolün sentezi	36
Şekil 1.24. PEG-PPG-PEG blok polimeri	37
Şekil 2.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri sentezi	44
Şekil 2.2. Stearik asit sübstitüte polivinil alkol polimeri sentezi	44
Şekil 2.3. Lavanta yağı iç materyalli PEG-PPG-PEG blok polimeri kabuklu kapsül üretim şeması.....	45
Şekil 2.4. Lavanta yağının Stearik asit sübstitüte polivinil alkol ile mikrokapsül üretimi şeması	46
Şekil 2.5. Lavanta yağının Kompleks koaservasyon yöntemiyle kapsüllenmesi şeması 47	
Şekil 2.6. Lavanta yağının poliüretan formaldehit dış kabuk ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle kapsüllenmesi şeması	48
Şekil 3.1. PEG ve PEG-PPG-PEG ATR-FTIR spektrumu.....	53
Şekil 3.2. PEG-PPG-PEG ¹ HNMR spektrumu.....	54
Şekil 3.3. a. PVA b. Stearik asit ve c. Stearik asit sübstitüte polivinil alkol polimeri ATR-FTIR spektrumu	55
Şekil 3.5. PEG-PPG-PEG- lavanta yağı mikrokapsülleri ve lavanta yağı ATR-FTIR spektrumları.....	57
Şekil 3.6. PEG-PPG-PEG- lavanta yağı mikrokapsül SEM görüntüsü ve pH bağlı oluşum resmi	57
Şekil 3.7. Stearik asit sübstitüte polivinil alkol lavanta yağı mikrokapsül ve lavanta yağı ATR-FTIR spektrumu	58
Şekil 3.8. Stearik asit sübstitüte polivinil alkol lavanta yağı mikrokapsül optik mikroskop ve SEM görüntüsü	58
Şekil 3.9. a. Jelatin b. Arap zımkı c. Mikrokapsül d. Lavanta yağı ATR-FTIR spektrumu	60
Şekil 3.10. Kompleks koaservasyon yöntemiyle üretilen lavanta yağı mikrokapsüllerin SEM görüntüsü	61

Şekil 3.11. Boş PUF mikrokapsül, lavanta yağı içeren PUF mikrokapsül ve lavanta yağı ATR-FTIR spektrumu	62
Şekil 3.12. Poliüretan formaldehit dış kabuk ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle kapsüllenen lavanta yağı mikrokapsüllerin SEM görüntüsü	63
Şekil 3.13. Poliüretan formaldehit dış kabuk ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle kapsüllenen lavanta yağı mikrokapsüllerin optik mikroskop görüntüsü	63
Şekil 3.14. Nane yağı içeren PEG-PPG-PEG kabuklu mikrokapsül ve nane yağı ATR-FTIR Spektrumu	64
Şekil 3.15. Nane yağı içeren PEG-PPG-PEG kabuklu mikrokapsüllerin SEM görüntüsü	64
Şekil 3.16. Stearik asit sübstitüte polivinil alkol - nane kapsül çöküntüleri SEM görüntüsü	65
Şekil 3.17. Kompleks koaservasyon yöntemiyle üretilen nane yağı çökeltisinin SEM görüntüsü	66
Şekil 3.18. Poliüretan formaldehit nane yağı çöküntüsü SEM görüntüsü	66
Şekil 3.19. Gül yağı içeren PEG-PPG-PEG kabuklu mikrokapsüllerin SEM görüntüsü	66
Şekil 3.20. Gül yağı içeren stearik asit sübstitüte polivinil alkol kabuklu mikrokapsüllerin SEM görüntüsü	67
Şekil 3.21. Kompleks koaservasyon yöntemiyle üretilen gül yağı kapsüllerinin SEM görüntüsü	67
Şekil 3.22. Poliüretan formaldehit gül yağı kapsüllerinin SEM görüntüsü	68
Şekil 3.23. PEG-b-PPG-b-PEG-lavanta, stearik asit sübstitüte PVA -lavanta, jelatin arap zambkı-lavanta ve poliüretan formaldehit lavanta yağı kapsülleri kaplanmış kâğıdın SEM görüntüsü	69
Şekil 3.24. PEG-b-PPG-b-PEG-nane ve poliüretan formaldehit nane yağı kapsülleri kaplanmış kâğıdın SEM görüntüsü	69
Şekil 3.25. PEG-b-PPG-b-PEG-gül, stearik asit sübstitüte PVA -gül, jelatin arap zambkı-gül ve poliüretan formaldehit gül yağı kapsülleri kaplanmış kâğıdın SEM görüntüsü ..	70

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. Mikrokapsül üretim yöntemleri [14].	6
Tablo 1.2. Kimyasal kapsül üretim tekniklerinin avantaj ve dezavantajları [12].	10
Tablo 1.3. Mikrokapsüllerin basım endüstrisinde kullanım örnekleri [61].	17
Tablo 1.4. Mikrokapsül uygulama yöntemleri.	19
Tablo 1.5. Limon yağının özellikleri	23
Tablo 1.6. Gül yağının özellikleri	27
Tablo 1.7. Lavanta yağının özellikleri	29
Tablo 1.8. Nane yağının özellikleri.	30
Tablo 1.9. Jelatin'in özellikleri	32
Tablo 1.10. Arap zamkının özellikleri	33
Tablo 1.11. PVA'nın özellikleri	35
Tablo 3.1. PEG-b-PPG-b-PEG-lavanta, stearik asit sübstitüte PVA -lavanta, jelatin arap zamkı-lavanta ve poliüretan formaldehit lavanta yağı kapsülleri kaplanmış kâğıdın renk ve parlaklıkları.	71
Tablo 3.2. PEG-b-PPG-b-PEG-nane ve poliüretan formaldehit nane yağı kapsülleri kaplanmış kâğıdın renk ve parlaklıkları	72
Tablo 3.3. PEG-b-PPG-b-PEG-gül, stearik asit sübstitüte PVA -gül, jelatin arap zamkı-gül ve poliüretan formaldehit gül yağı kapsülleri kaplanmış kâğıdın renk ve parlaklıkları	72
Tablo 3.4. PEG-b-PPG-b-PEG-gül, nane ve gül yağı kapsülleri kaplanmış kâğıda yapılan baskıların renk ve parlaklıkları	73

1. GİRİŞ

1.1. Amaç

Kokular günlük hayatımızda ilgi çekmek, iştah açmak amacıyla sıklıkla kullanılan malzemelerdir. Kokular; esanslar, parfümler ve yağlar olabilir. Koku özelliği kazandıran bu malzemelerin oksijen, ışık gibi dış etkilere hızlıca etkilenebilir. Bu sebeple hızla bozunmaya uğrarlar, ayrıca açık havaya maruz kalan kokular hızla yayılır ve koku özelliği kazandırılmak istenen malzemeden uzaklaşır ve istenilen özellik uzun süreli olmaz. Bu sebeple kokunun son kullanıcıya ulaşana kadar korunması gerekir. Gelişen teknoloji ile dış ortamdan hızlıca etkilenen, çabuk bozunan, kullanacağı malzemede dağılma sorunu yaşayan kimyasalların korunması, saklanması ve dağıtılmasında mikrokapsüller etkin bir şekilde kullanılabilir. Kokulu kağıtlar ambalaj kağıtları, temizlik kağıtları, kişiselleştirilmiş ürünler veya kataloglar gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Kokular kâğıda kâğıdın üretilmesi esnasında veya üretim sonrasında yüzey kaplama işlemiyle kazandırılabilirler. Kâğıt içeriğine katılacak kokulu malzemelerde en büyük sorun kâğıt içerisinde veya kaplama formülasyonunda koku veren malzemelerin dağılma problemi yaşaması ve kokunun hızlıca kaybedilmesidir. Bu sebeple kokulu kâğıt üretmek amacıyla mikrokapsülleme yapılarak hem koku daha uzun süre saklanır hem de istenilen zamanda salınım sağlanabilir.

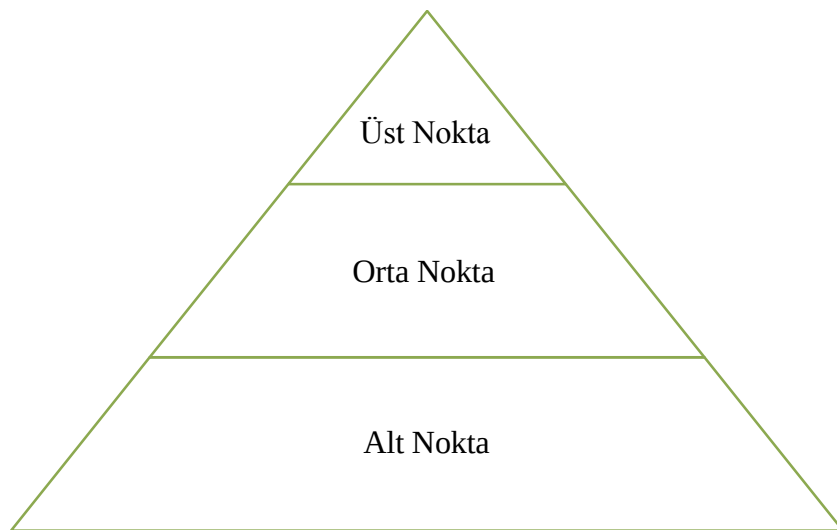
Birçok koku veren madde doğal kaynaklardan elde edilebilmektedir. Elde edilen doğal kaynaklı koku verici malzemeler esanslar ya da uçucu yağlar olabilir. Gelişen teknoloji ve sağlıklı beslenmeye, doğala dönüş ve sürdürülebilirliğe olan talep sebebiyle uçucu yağların koku verici malzeme olarak kullanılması gün geçtikçe daha çok artmaktadır. Koku verici olarak kullanılan uçucu yağlara lavanta yağı, gül yağı, nane yağı, zambak yağı, biberiye yağı, ıtır yağı vb. örnek verilebilir. Doğal kaynaklı koku veren uçucu yağlar hızla bozunur ve son ürün kullanımına kadar dayanması için doğal kabuklu mikrokapsül üretilmesi etkili bir yöntem olarak görülmektedir.

Bu tez çalışmasında, nane, lavanta ve gül kokularına sahip kağıtların üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kokuların daha uzun süre saklanabilmesi amacıyla doğal kaynaklı koku veren maddelerin farklı yöntemlerle kapsüllemesi, kapsüllerin kabuk ve iç materyal farklılaşmasına bağlı olarak oluşacak kapsüllerin basılabilirlik açısından değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen kapsüller ile kâğıt kaplama formülasyonları hazırlanarak kâğıda uygulanmış ve basılabilir nitelikte kokulu kâğıt üretimi amaçlanmıştır.

1.2. Genel Bilgiler

Koku kimyasalları, tüketicinin zevkini artırmak için çamaşır deterjanları, yumuşatıcılar, sabunlar ve kişisel bakım ürünleri gibi birçok ürüne eklenir. Ancak kokular, yüksek uçuculuk sergilerler ve atmosfere maruz kaldıklarında aromalarını hızla kaybeder. Koku malzemelerinin etkililiğini iyileştirmek için çeşitli teknolojiler kullanılmıştır. Yaygın olarak kullanılan bir yöntem, kokuların koruyucu bir kaplamada kapsüllenmesidir. Kapsülleme teknolojisi, kokulu son işlemin işlevselliğini uzatan kontrollü salım özelliklerine sahip ürünleri tasarlamak için kullanılan etkili bir tekniktir. Kapsülasyon, karbonsuz kopya kağıtları, yapıştırıcılar, böcek öldürücüler, boyalar, mürekkepler ilaç sanayi ve akıllı ilaç dağıtım sistemleri gibi çeşitli alanlarda yıllardır kullanılmaktadır. Bu teknik günümüzde artan ihtiyaçlara paralel olarak ilaç sanayi, tekstil, ev ürünleri ve kozmetikte yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle kokuların uçuculuklarından kaynaklanan dayanıklılık sorunu bazı uygulamalarda kapsüllenmeyi zorunlu kılmaktadır.

Kokular, “parfüm” olarak da bilinen uyumlu bir karışım oluşturan uçucu kimyasalların bir karışımıdır. Parfüm teriminin muhtemel ilk kullanımı dini törenlerde yanan tütünün kokusundan gelmektedir. Parfüm kelimesinin kelime kökeninin “duman yoluyla” anlamına gelen Latince “per fumum” kelimesinden türediği düşünülmektedir. Carles [1] kokuları uçuculuğuna göre sınıflandırmıştır. Carles’a göre bir parfümün kokusal yapısı piramit şeklinde sınıflamıştır (Şekil 1.1). Sınıflama üst nota, orta nota ve alt nota olmak üzere üç kısımdan oluşur.



Şekil 1.1. Charles’ın uçuculuk açısından parfüm yapısı.

Üst notalarda hızla buharlaşan küçük, hafif moleküller bulunur. Dayanıklılığı olmayan bu çok uçucu bileşenler diğer bileşenlerden daha önce kaybolur (örneğin narenciye, taze, yeşil notalar). Orta notalar, orta derecede uçuculuğa ve dayanıklılığa sahip bileşenleri içerir. “Kalp notaları” olarak adlandırılan orta notalar, bir parfümün ana hatlarını oluşturur (ör. Çiçek, aldehit notaları). Düşük uçuculuğa ve yüksek dayanıma sahip bileşenler, alt notaları oluşturur ve orta notaların kaybolmasından sonra açığa çıkarlar (örn. Odunsu, tozumsu, misk notaları).

Kapsüllenmiş malzemeleri serbest bırakma (salınım) mekanizmaları, kapsülleme amacına bağlıdır. Kapsüllenmiş malzeme dış basınç, aşınma, ısı ve difüzyon ile serbest bırakılabilir. İlaçlar, vitaminler, mineraller, esansiyel amino asitler veya yağ asitlerinin mikrokapsülleri enzimatik bozunmayla salınabilir. Bazı uygulamalarda çekirdek malzemeleri ısı ile açığa çıkabilir. Bu maddelere örnek olarak ısıya duyarlı kayıt kağıtlar, dondurulmuş gıdalar için sıcaklık göstergeleri, ısıya duyarlı yapıştırıcılar, tekstil yumuşatıcıları, vücut sıcaklığında salınan kozmetik ürünler verilebilir. Bazı uygulamalarda kapsüllerde iç materyal dış basınç yardımıyla açığa çıkar. Örneğin tekstil uygulamalarında kullanılan kokular, çamaşır makineleri ve kurutuculardaki mikrokapsül duvarının aşınmasıyla açığa çıkabilir [2]. Ya da kâğıt üzerine uygulanan kokular basınç etkisiyle salınabilir.

Kapsülleme işlemi, arzu edilen bir zamanda koku bileşiklerinin kontrollü salınımı sağlar. Nispeten uçucu bileşenler, hızlı buharlaşmayı engelleyen kararlı bileşenlere dönüştürülebilir. Ayrıca, kapsülasyon teknolojisi, bileşenlerin israfını azaltarak çevre koruması sağlar. Aynı zamanda kapsülasyon ile malzeme kullanımını ve depolama kararlılığını da geliştirilir. Zamanında ve hedeflenmiş salınım, üreticiler için maliyet etkinliğini artırır, dolayısıyla görsel yönü ve pazarlama konseptini geliştirir [2-3].

1.3. Mikrokapsülasyon

Mikrokapsülasyon hakkında bilinen ilk çalışma ilaçların draje haline getirilmesinde kullanılmıştır. 1924 senesinde balık yağının jelatin ile kapsüllenmiş ve konu ile ilgili patent alınmıştır. 1930’lu yıllarda arap zıkkı ile yağ taneciklerinin sprey kurutma yöntemiyle ilk kez kapsüllenmiştir. Mikrokapsülasyonun ilk ticari uygulaması 1950’lerde National Cash Register Company’den Barrett Green tarafından, yeni bir baskı sisteminde kullanılmak üzere karbonsuz kopya kağıdını geliştirilmesidir.

Mikrokapsülasyon, katı, sıvı veya gaz halindeki bir maddenin etrafının polimerik film tabakası oluşturarak çevrelenmesidir [4]. Mikrokapsül, polimer bir kabuk ve bunun içerisine saklanmış etken maddeden oluşur. Dış kabuk iç materyalle reaksiyon verme eğiliminde

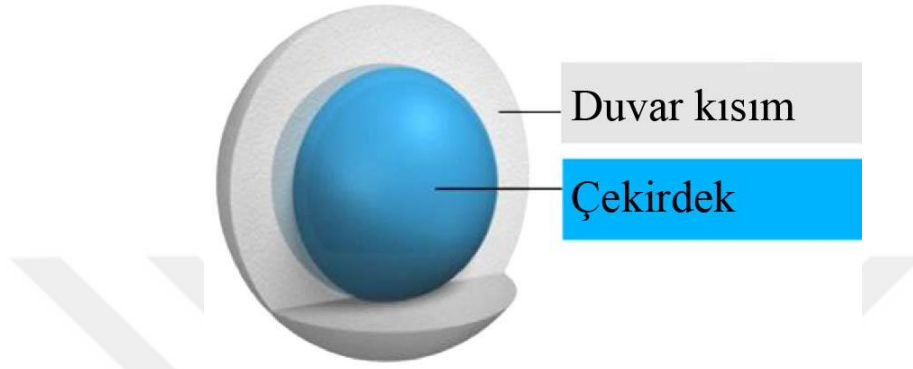
olmayan malzemelerden seçilir. Ebat olarak 1-1000 µm aralığındadır [5]. Kapsüller ebatları açısından makrokapsül, mikrokapsül ve nanokapsül diye adlandırılırlar. 1000 mikrometreden büyük olan kapsüller makrokapsül, 1 mikrometreden küçük olan kapsüller nanokapsül olarak adlandırılır [6].

Bu kapsüller iç materyalin mikroskobik düzeyde saklanması ve depolanmasına olanak sağlar. Bu proses birbirinden farklı üç süreçte gerçekleşir. İlki, çekirdek (öz) malzemesinin çevresinde polimerden bir kabuk oluşturmaktır. İkinci süreçte, çekirdek malzemesinin bu kabuktan çıkması engellenir. Bu süreçte ayrıca, kabuk dışarıdan gelecek diğer malzemelerde girişini engeller. Son süreçte ise, Çekirdek malzemesinin doğru zamanda ve doğru etki ile salınması gerçekleşir [7]. Mikrokapsülasyon ile;

- Etkin iç malzemesinin çevresel etmenlerle ilişkisinin kesilmesi ve çekirdeği ışık, nem ve oksijen gibi dış etmenlere karşı bozunmadan kalmasını amaçlanmaktadır
- İç malzemenin dış ortama buharlaşmasını azaltmak amaçlanmaktadır. Böylelikle kokulu ve uçucu olan kimyasallar kapsüllenebilmekte ve saklanabilmektedir.
- İç malzemenin parçacık formu oluşturularak sıvı veya gaz fazındaki kimyasalların daha kolay aktarılmasını sağlamak amaçlanmaktadır.
- Çekirdek malzemenin toksit özelliklerinin kabuk tarafından örtülmesi ve iç malzemenin daha güvenli şekilde kullanılması amaçlanmaktadır.
- İç materyalin istenmeyen koku ve tadının bastırılması ve maskelenmesi amaçlanmaktadır.
- İstenilen zamanda, istenilen madde miktarının salınması amaçlanmaktadır.
- Uygulanacak yüzeyin yapısal özelliklerden bağımsız kolayca uygulanmasını sağlamak amaçlanmıştır.

Mikrokapsül, katı, sıvı veya gaz halindeki iç materyalin polimerik dış kabuk ile çevrelenmesiyle oluşur. Bir mikrokapsülde korunmak, saklanmak istenen etkin madde çekirdek, dış kabuk olarak kullanılan polimer ise kabuk veya duvar olarak adlandırılır [8]. Kapsüller bir iç malzeme (çekirdek), bir veya birkaç dış kabuk (duvar) malzemesinden oluşur. İç malzeme kapsüllenen korunmak istenen etkin madde, kabuk malzemesi etkin malzemeyi koruyan çevreleyen, kaplayan bölgedir. İç malzeme bazı özelliklere sahip olmalıdır. İç malzeme katı, sıvı, gaz, emülsiyon veya süspansiyon olabilir [8]. Kabuk malzemeleri iç maddeye inert ancak iç malzemeyi iyi bir şekilde çevreleyip film oluşturabilecek

malzemelerdir. Kabuk malzemesi doğal, yarı doğal ve sentetik makromoleküller olabilir. Kapsülde kabuk malzemesinin transparan, kokusuz, tatsız, dayanıklı, esnek olması beklenir [9-10]. Mikroapsülasyonda bir kabuk malzemesinin tercihinde kapsül üretiminde kullanılan yöntem, kapsüllenecek iç materyalin özellikleri ve kapsüllerin hangi amaçla nerede kullanılacağı gibi konular göz ardı edilmemelidir. Şekil 1.2’de mikroapsüle ait şematik yapı gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Mikroapsülün şematik gösterimi [11].

Şekillerine göre mikroapsüller üç grupta incelenebilir. Tek çekirdekli mikroapsüller kabuk tarafından kaplanmış tek iç malzemedendir; çok çekirdekli mikroapsüller, kabuk tarafından sarılmış birden çok iç materyalden meydana gelmektedir. Matriks mikroapsüllerde iç malzeme kabuk içerisinde her yerinde homojen olacak şekilde bulunur [12]. Mikroapsüllerin şekilleri en fazla üretim tekniğiyle değişse de üretim iç materyale, kabuk malzemesine ve kabuk kalınlığına, katkı maddelerine, karıştırma hızı ve sıcaklığı gibi çevresel faktörlere göre farklılık gösterir. Mikroapsüllerin şekillerine göre gruplandırılması Şekil 1.3’de verilmiştir.



Şekil 1.3. Şekillerine göre mikroapsüllerin şematik gösterimi [12].

Mikrokapsül üretiminde kullanılacak iç ve kabuk malzemesi mikrokapsülün kullanılacağı amaca ve alana göre seçilmelidir. Mikrokapsüllerde sıklıkla karşılaşılan iç malzemeler esanslar ve yağlar, makyaj ürünleri ve cilt temizleme ürünleri, enzimler, yiyecek içecek endüstrisi, farmosotikler ve haşere ilaçları gibi maddelerdir. Kabuk malzemeleri de makromoleküllerdir.

Mikrokapsüller, karbonsuz kopya kâğıdı, yapıştırıcılar, insektisitler, gıda, kozmetik, ilaç ve ilaç dağıtım sistemleri gibi birçok alanda yıllardır kullanılmaktadır.

1.4. Mikrokapsülasyon Üretim Yöntemleri

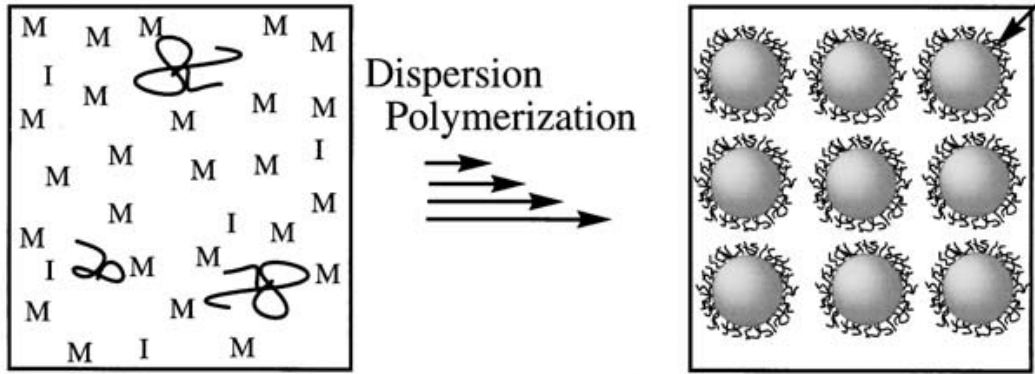
Mikrokapsül üretim teknikleri kimyasal ve fiziksel yöntemler olarak iki ana grupta incelenir. Bütün kapsülleme yöntemlerinde ilk aşama, etken malzemenin kabukta dağıtılması amacıyla karışmayan iki sıvı sistemin oluşturulmasıdır [13]. Tablo 1.1’de mikrokapsül teknikleri gösterilmiştir. Kapsülleme yönteminin tercihinde iç ve kabuk malzemesinin kimyası ve özellikleri, kapsül çapı, kabuk malzemesinin geçirgenliği ve kapsülün kullanılacağı yer ve kullanım amacı göz önünde bulundurulur.

Tablo 1.1. Kapsül üretiminde kullanılan teknikler [14].

Kimyasal Yöntemler	Fiziksel Yöntemler	
	Fizikokimyasal Yöntemler	Fizikomekanik Yöntemler
Süspansiyon polimerizasyonu	Kompleks koaservasyon yöntemi	Sprey kurutma yöntemi
Emülsiyon polimerizasyonu	Süperkritik akışkan tekniği	Santrifüj tekniği
Dispersiyon polimerizasyonu	Fotoelektrik çok tabaka yöntemi	Akışkan yatak yöntemi
Ara yüzey polikondenzasyonu		Elektrostatik yöntem
In-situ polimerizasyonu		Sıcak eriyik yöntemi
		Soğutarak kurutma yöntemi

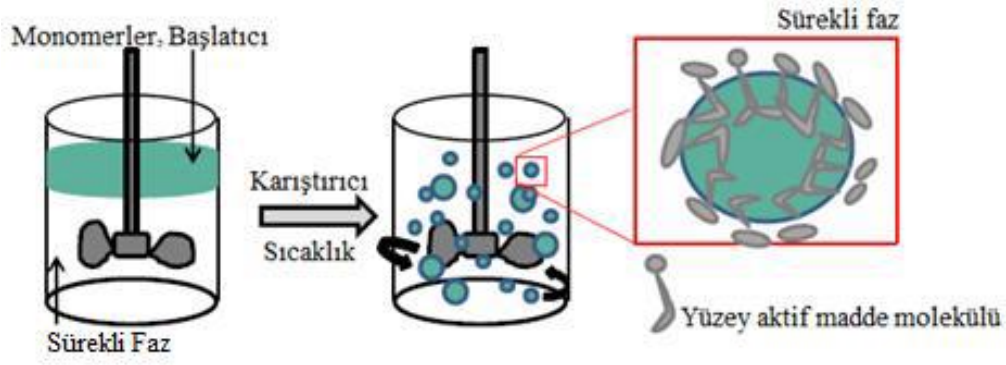
1.4.1. Kimyasal mikrokapsül üretim yöntemleri

Dispersiyon polimerizasyonu: Bu polimerizasyon tekniğinde polimerizasyon başlatıcı üzerinden başlayarak oluşan oligomerlerin çökmesi ile devam eder. Çöken oligomerlerin birleşmesiyle oluşan tanecikler yüzey aktif madde ile stabilize edilir. Bu polimerizasyon tekniğinin emülsiyon polimerizasyonundan farkı, monomer çözünürken sentezlenen polimerin sürekli fazda çökmesidir. Tanecik boyutu dağılımı monodisperstir ve 1-20 μm arasında kapsüller üretilebilir [15]. Dispersiyon polimerizasyonunda başlatıcı monomer, yüzey aktif madde derişimi, karıştırma hızı, sıcaklık ve reaksiyon hızı gibi değişkenler kontrol edilmelidir [12]. Wang ve arkadaşları bu tekniği kullanarak stearik asit çekirdek malzemeli poli(metil metakrilat) kabuklu kapsüller sentezlemişlerdir [16].



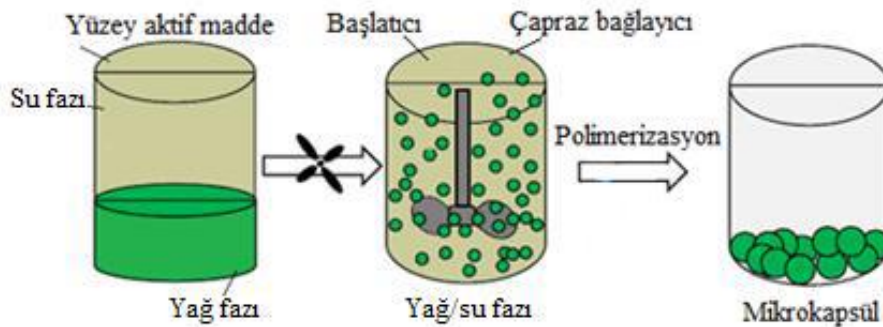
Şekil 1.4. Dispersiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi [17].

Süspansiyon polimerizasyonu: Bu teknik heterojen polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonunun başlamasında başlatıcı yağda çözünür ve buna monomerlerin bağlanmasıyla gerçekleşen kimyasal mikrokapsülasyon tekniğidir [12]. Süspansiyonu elde etmekte sudaki çözünürlüğü düşük monomerlerin suda yüzey aktif madde ile dağıtılması ile meydana gelir. Süspansiyon polimerizasyonunda sentezlenen kapsüller 100 μm 'den büyüktür [18]. Şekil 1.5'te süspansiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi gösterilmiştir. Literatür incelendiğinde bu teknik ile faz değiştiren maddelerin kapsüllemesi çalışmalarla sıklıkla karşılaşılmaktadır [19-20-21].



Şekil 1.5. Süspansiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi [12].

Emülsiyon polimerizasyonu: Bu teknikte süspansiyon polimerizasyonu tekniği gibi heterojen bir yöntemdir. Emülsiyon polimerizasyonunda da sentez esnasında reaksiyon kabında farklı oluşumlar mevcuttur [15]. Emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcı sulu kısımda bulunur. Emülsiye edici malzeme derişimi çok yüksektir ve sentez sıcaklığı zamanla azalır. Kapsül çapını belirleyen en önemli parametre karıştırma hızıdır. Elde edilen kapsüllerin boyutları 100 µm'den küçüktür [22]. Şekil 1.6'da Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi bulunmaktadır. Bu yöntem mikrokapsül üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Literatür incelendiğinde emülsiyon polimerizasyonu ile kapsül üretimine ait çalışmalarda en sık karşılaşılan duvar materyali poli(metil metakrilat)'dır ve yağ asidi çekirdekli kapsülasyon çalışmaları ile karşılaşılmaktadır [22-37]. Akrilik gruba sahip poli(metil metakrilat) çokça kullanılan duvar özellikleri iyi belirlenmiş, birçok çekirdekli düzgün şekilde kapsülleme özelliğine sahip bir malzemedir. Kapsülasyonda kullanılan kabuk malzemesinin transparan olması, düşük ağırlığa sahip olması, sentezinin kolay olması, kolay elde edilmesi, doğa dostu, insan sağlığına zararlı olmaması ve ucuz olması gerekir [37-38].

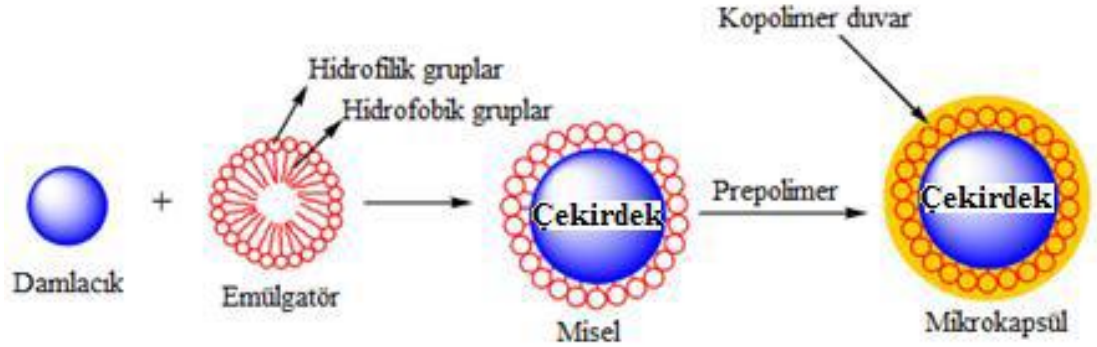


Şekil 1.6. Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi [12].

In-situ polimerizasyonu: In-sitü polimerizasyonu ile mikrokapsül üretiminde birinci aşamada yüzey aktif madde kullanarak yüksek hızlı karıştırmayla iç malzemenin su ile

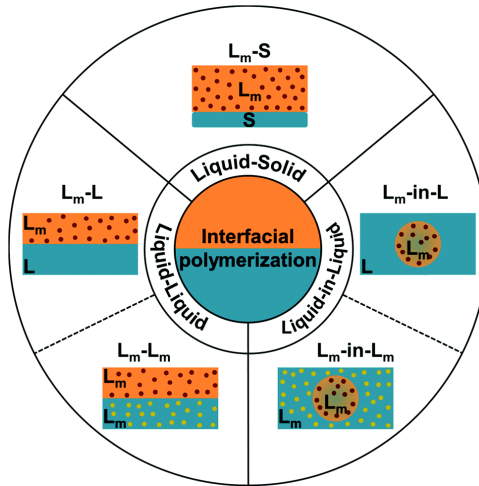
emülsiyeye edilir. Emülsiyon elde edilince pH ve sıcaklık ayarlanarak ön polimer oluşturulur. Daha sonra polimer boyutu büyür ve sürekli fazda bulunan dağılmış polimer iç malzemeyi kaplayarak kapsül oluşturulur [39]. Şekil 1.7’de In-situ polimerizasyonunun şematik gösterimi verilmiştir.

In-situ polimerizasyon tekniği ile üre-formaldehit ve türevleri ile birçok iç malzeme kapsüllenebilmektedir [40-45].



Şekil 1.7. In-situ polimerizasyonunun şematik gösterimi [20].

Ara yüzey polikondenzasyonu: Ara yüzey polimerizasyonu tekniğinde sulu bir fazda, yağda çözülen aktif monomer, iç malzemenin emülsiyeye edilmesiyle sıvı tanecikler üretilir. Reaksiyon kabına suda çözünebilen diğer monomer eklenerek, bu iki monomerle kabuk için misel oluşturulur. Reaksiyon iki fazın arayüzeyinde gerçekleştiğinden ara yüzey polimerizasyonu olarak adlandırılır [18]. Literatür incelendiğinde Kardar tarafından 2015 yılında izoforon diizosiyonat gruplarına sahip kapsüller ara yüzey polikondenzasyon tekniğiyle oluşturulmuştur. Bunun dışında kabuk malzemesi poliüre, çekirdek malzemesi yağ ve parafin olan kapsüllerin polikondenzasyon tekniği ile üretimi sıklıkla karşımıza çıkmaktadır [46-49].



Şekil 1.8. Ara yüzey polimerizasyonunun şematik gösterimi [50].

Kimyasal kapsül sentez tekniklerinin avantaj ve dezavantajları tablo 1.2’de gösterilmiştir.

Tablo 1.2. Kimyasal kapsül üretim tekniklerinin avantaj ve dezavantajları [12].

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Süspansiyon Polimerizasyonu	Reaksiyon ısısının kolay kontrol edilmesi Düşük maliyet	Tanecik ebadı yüksek Monomerlerin suda çözülmesi
Emülsiyon Polimerizasyonu	Yüksek polimer hızı	Reaksiyona girmeden artan monomerler
Dispersiyon Polimerizasyonu	Tek adımda üretim Kapsül boyutu mikrometre	
Ara yüzey Polimerizasyonu	Yüksek mekanik dayanım	Tanecik ebadı yüksek
In-sitü Polimerizasyonu	Kapsül boyutu mikrometre Eşit boyut dağılımı Mukavemetli kabuk Yüksek dayanım	Sentez sıcaklığı kontrolü zorluğu Sentezde pH sabitlenmesi zorluğu

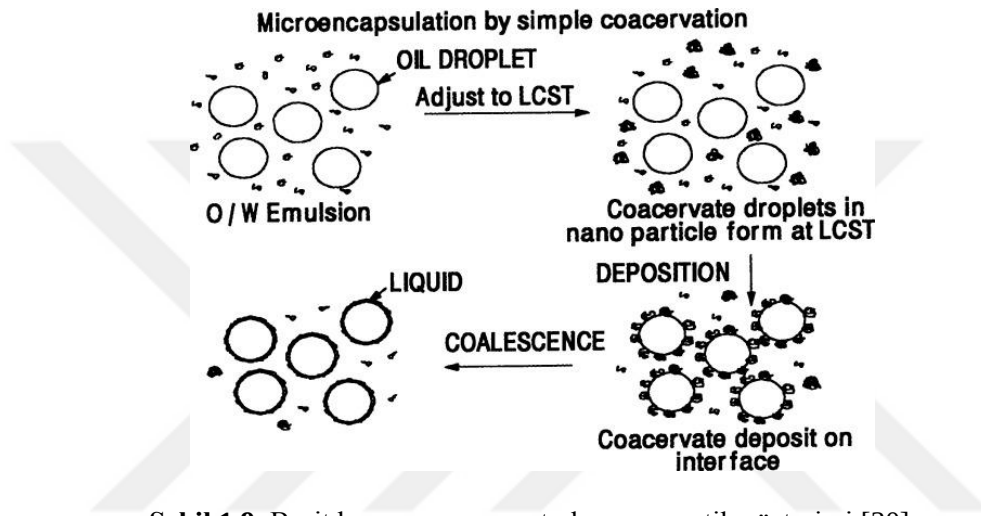
1.4.2. Fiziksel mikrokapsül üretim yöntemleri

Fizikokimyasal mikrokapsül üretim yöntemleri

Koaservasyon: Bu yöntem, sıcaklık değişimi, ikinci bir çözücünün eklenmesi tuz ilavesi, ortama ekstra bir aşırı polimerinin ilavesi veya polimer-polimer etkileşimi ile meydana gelmektedir [51]. Polimer-polimer birlikte ayrıldığı teknikte yağ gibi oleofilik malzemelerin kapsüllenmesinde en sık kullanılan yöntemdir [5]. Teknik Jong ve Kruyt tarafından, 1930’da ilk defa uygulanmış ve iki ana grupta incelenmektedir [4].

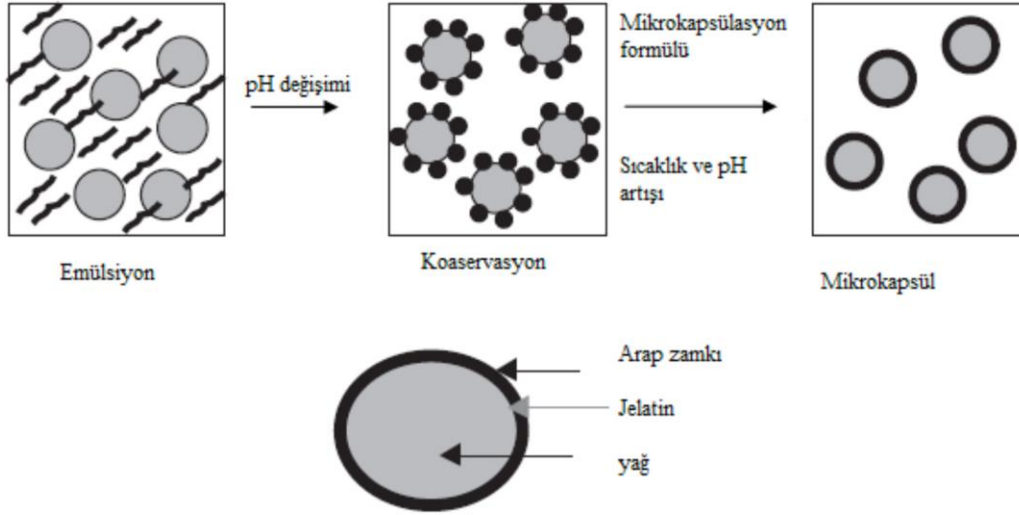
Basit koaservasyon: Basit koaservasyonda suda çözülen polimer veya çözücü olmayan bir çözelti kullanılabilir. Proteinler basit koaservasyonda en fazla kullanılan polimerlerdir. Teknik şu şekilde kısaca açıklanabilir:

- Suda protein çözülür.
- İç materyal 40 °C yüksek hızla karıştırılırken ortama eklenir.
- Elde edilen miktarın iki katı olacak şekilde %20' lik sodyum sülfat veya etanol koaservasyona ilave edilir ve kapsüllenme başlar.
- Sıvıyı çözünmez duruma geçirmek için gluteraldehit vb. malzemeler eklenir ve uygun pH aralığına getirilir.
- Elde edilen kapsüller yıkanır, kurutulur [4].



Şekil 1.9. Basit koaservasyon metodunun şematik gösterimi [30].

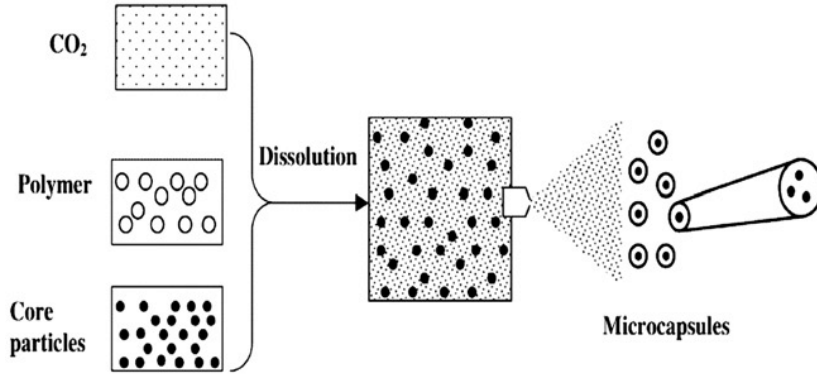
Kompleks koaservasyon: Bu teknikte zıt yüklü kolloidler kullanılmaktadır. Suyu seven kolloid çözülür ardından sisteme zıt yüklü diğer kolloid eklenir. Bu aşamanın ardından kolloidler iç materyalin çevresinde birikir [39]. Zıt iki yüke sahip farklı biyo ve sentetik polimerler kullanılarak kapsülasyon gerçekleştirilebilmektedir. Kompleks koaservasyon işleminde ortamın asitlik bazlığı her iki kolloidin farklı yükte olacağı aralıktadır. Kapsülasyon pH ayarlamasıyla gerçekleştirilir [4]. Şekil 1.10'da Kompleks koaservasyon metodunun şematik gösterimi verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi kabuk ve iç malzeme emülsiyon oluşturmuş, sonrasında ortama zıt yüklü kabuk malzemesi eklenmiş ve pH ayarlanarak iç materyalin etrafında kabuk oluşturulmuştur. Sıcaklık ve asitlik-bazlık ayarıyla kapsül üretilmiştir.



Şekil 1.10. Kompleks koaservasyon metodunun şematik gösterimi [52].

Fotoelektrolit çok tabaka ile enkapsülasyon: Elektronik olarak aktif iç materyalin elektrostatik kaplama yöntemi ile kaplanmasıdır. Fotoelektrolit çok tabaka ile enkapsülasyon yöntemiyle nanomalzemelerin, iyonik renklendiricilerin ve metallerin iyonlarının kapsüllenmesi gerçekleştirilir. Bu yöntemle içi dolu veya boş kapsüller üretilebilir [15].

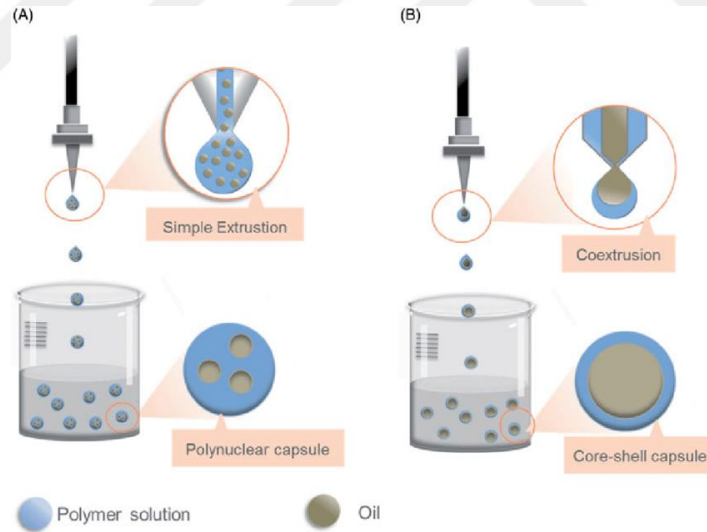
Süperkritik akışkanların hızlı genişmesi ile polimer enkapsülasyonu: Gaz ve sıvıların bazı avantajlarını üzerinde bulundurulmuş basınçlı gazlar olarak tanımlanabilecek süper kritik akışkanlara karbondioksit, tek bağlı karbon bileşikleri ve azot bileşikleri örnek olarak verilebilmektedir. Süperkritik akışkanlar hidrokarbonlara benzer çözünürlük özelliği gösterirler ve hidrojen, azot ile kolaylıkla birleştirilebilirler. Ortam koşullarının değişmesiyle bu malzemeler aşırı yoğunluk değişimi gösterirler. Günlük hayatta kullandığımız birçok malzeme (pestisit, pigment, vitamin, tat ve boya) süperkritik akışkanların hızlı genişmesi ile polimer enkapsülasyonu ile kapsüllenebilmektedir. En yaygın olarak süperkritik CO₂'te çözülmüş (parafin vaks, akrilat, polietilen glikol) yahut çözünmemiş (protein, polisakkarit) gibi makromoleküller kabuk materyali olarak kullanılabilir [15]. Şekil 1.11'de süperkritik akışkanların hızlı genişmesi ile polimer enkapsülasyonu metodunun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.11. Süperkritik akışkanların hızlı genişmesi ile polimer enkapsülasyonu metodunun şematik gösterimi [53].

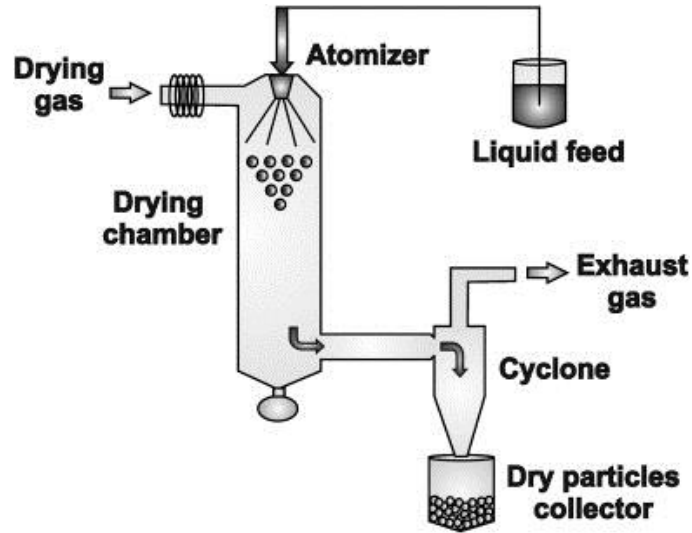
1.4.3. Fizikomekanik mikrokapsül üretim yöntemleri

Eş-ekstrüksiyon: Eş-ekstrüksiyon tekniğinde, aynı merkeze sahip tüpün merkezine iç materyal tüpün dış kısmına kabuk malzemesi eş zamanlı bir pompa ile püskürtülür ve titreşim hareketiyle sıvı tanecikler elde edilir. Dış kabuk çapraz bağlayıcı ve fiziksel yöntemlerle polimerleştirilir ve kapsül oluşturulur [15]. Şekil 1.12’de Eş-ekstrüzyon metodunun şematik gösterimi verilmiştir.



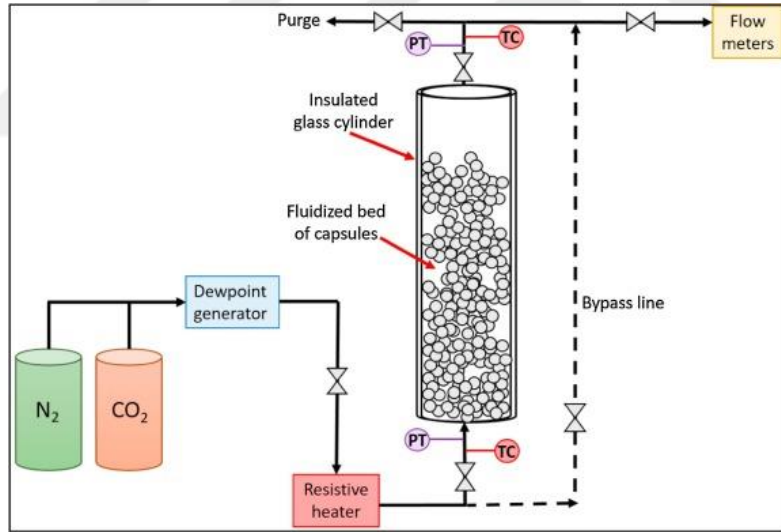
Şekil 1.12. Eş-ekstrüksiyon metodunun şematik gösterimi [54].

Sprey kurutma: 1927 yılında Roberts tarafından yağ sakız ile sprej kurutma yöntemiyle kapsüllemiştir. Bu teknik birçok alanda kullanılır ve kolay uygulanabilir. Ancak girdi maliyeti, yüksek enerji ve yatırım maliyeti, ısıtma problemi ve çokça çözücü kullanılması yöntemin dezavantajlarıdır [4]. Şekil 1.13’de Sprey kurutma metodunun şematik gösterimi verilmiştir.



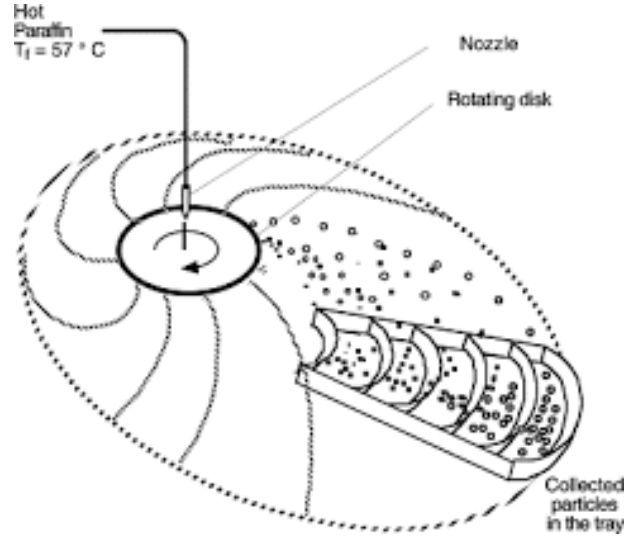
Şekil 1.13. Sprey kurutma metodunun şematik gösterimi [54].

Akışkan yataklı teknoloji: İç materyal olarak katı veya gözenekli maddeler kullanılan bu yöntemde likit kabuk malzemesi iç malzemenin üzerine aktarılır ve hızlı bir buharlaştırmayla kabuk oluşumu meydana gelir. Üstten, alttan veya teğetsel püskürtme gibi değişik teknikler bulunur [15]. Şekil 1.14’de Akışkan yataklı metodunun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.14. Akışkan yataklı metodunun şematik gösterimi [55].

Eğirme Diski: kabuk ve iç materyal aynı zamanda eğirme diskiye damlatılır ve kapsül formunda diskten ayrılır. Elde edilen kapsüller ebatlarına göre toplanır [4]. Şekil 1.15’te eğirme diski metodunun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.15. Eğirme diski metodunun şematik gösterimi [56].

1.5. Mikrokapsül Kullanım Alanları

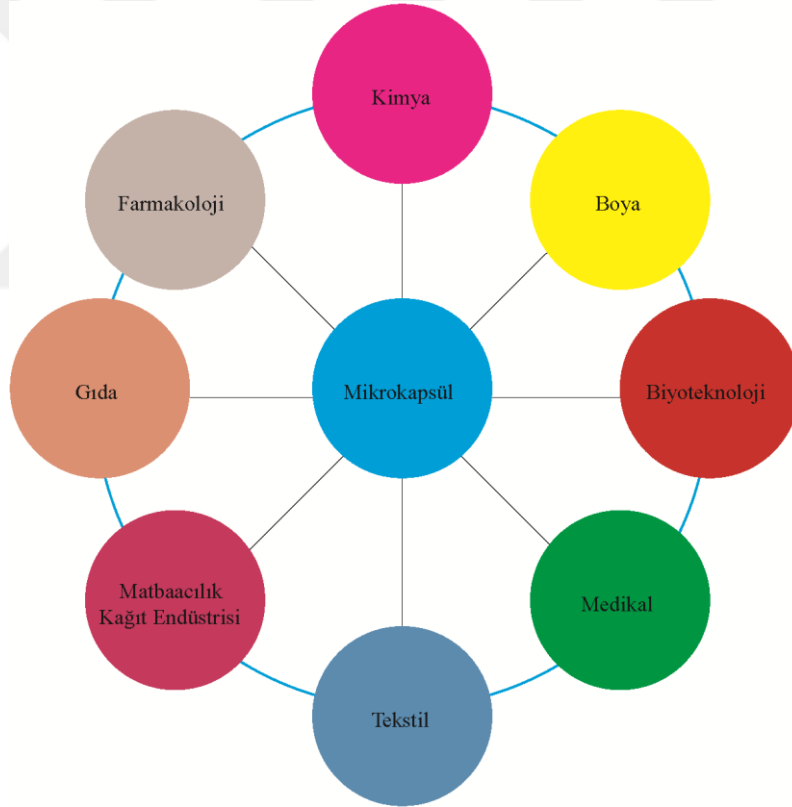
Mikrokapsüller uzun yıllardır hayatın her alanında karşımıza sıklıkla çıkmaktadır. Mikrokapsülasyon uygulamalarının en çok kullanıldığı alanlar; kozmetik, kozmeto tekstilleri, kâğıt ve dokunmamış malzemeler, grafik sanatlar ve baskı endüstrisi, tekstil endüstrisi, özel kaplamalar ve deodorantlar, gıda endüstrisi, deterjan-bitki sağlığı ürünleri, biyoteknoloji, elektronik, tıp, eczane, tarım, inşaat, atık arıtma, kimya sanayi, fotoğrafçılık gibi büyük pazarlardan oluşmaktadır.

Eczacılıkta, ilaç, vitamin, krem, kozmetik gibi malzemeler kapsüllenmesi son yıllarda karşımıza en fazla çıkan kapsülasyonun kullanım alanıdır [5]. Günümüzde birçok bilinen esansiyel malzemenin oksitlenmesini önlemek amacıyla kapsülasyon yapılmaktadır. Kokulu ürünlerde, etkiye duyarlı kağıtlarda, daktilo şeritlerinde, fotografik materyallerde, günlük hayatta kullandığımız bazı ürünlerin tat ve kokularının saklanması, ziraatta böcek ilaçlarında, süreli salınımlı gübrelerde ve tarım katkı maddelerinde, boya ve mürekkepte, sigara vb. ürünlerde koku verici olarak, korozyon inhibitörlerinin ve canlı hücrelerin kapsüllenmesi alanlarında kapsülasyon kullanılmaktadır [5].

Akıllı tekstil uygulamalarında mikrokapsüller asker ve sporcu malzemelerinde, nevresim, döşemelik kumaş gibi ev tekstilinde (bakteri ve mantar üremesini engelleyen, antistres, iyileşme hızlandırıcı kumaş ve bunlardan üretilen yastık ve uyku takımları, kendi kendini temizleme özelliğine sahip, koku önleyici koltuk kılıfları ve tül/ perde kumaşları), bedeni çevresel etmenlerden koruyan kıyafetleri vitamin içerikli cilt bakımı yapan ürünler ve

maskelerde, vücut ısını ayarlayan veya belirleyen ürünlerde olmak üzere bir çok malzemede mikrokapsüller kullanılmaktadır.

Bilinç ve gelir seviyesi yükseldikçe kozmetik malzemelere karşı olan talep artmaktadır. Son zamanlarda birçok firma kendi koku maddelerini üretmektedir. Bu kokuların kıyafetlere gömülmesiyle bir pazarlama stratejisi yaratılmaktadır. Bu da uzun süre kalıcı parfüm gereksinimini ortaya koyar. Bu da kapsüllenmiş kokuların kullanımına olanak sağlar. Akıllı teknoloji kullanan birçok gıda, ilaç veya tekstil firması mikrokapsüllerle ilgili ARGE çalışmaları yapmaktadır. Hatta bu alandaki gelişmeler o kadar ilerledi ki kokuları oluşmadan önleme özellikleri bile kapsüllerle ürünlere kazandırılmıştır. Ayrıca vücutta sadece hastalığın olduğu bölgede salınan ilaçlarla birçok ilacın hedefe duyarlı yapılması sağlanmıştır. Yapılan araştırmaların daha ileri aşamalara ulaşacağı yapılan literatür çalışmalarından öngörülebilmektedir.



Şekil 1.16. Mikrokapsüllerin kullanım alanları.

1.6. Basım ve Kâğıt Endüstrisinde Mikrokapsül Uygulamaları

Basım endüstrisinde, ilk ve en çok bilinen kapsül uygulaması karbonsuz kopya kâğıdı üretimidir [57]. Günümüzde mikrokapsüllerin ana pazarı, kozmetik alanları (örneğin mikrokapsüllü parfümler), kozmeto tekstiller, kâğıt ve non-woven malzemeler, grafik sanatlar

ve basım endüstrisi, özel kaplamalar, koku maskeleyiciler (örn. Ayakkabı astarı) ve deodorantlar, gıda endüstrisi, deterjan-bitki sağlığı ürünleri, biyoteknoloji, elektronik, ilaç, eczane, tarım, inşaat, atık işleme, kimya endüstrisi, fotoğrafçılık, vb. [58-60]. Mikrokapsüllerin basım endüstrisindeki uygulamaları Tablo 1.3'te verilmiştir.

Tablo 1.3. Mikrokapsüllerin basım endüstrisinde kullanım örnekleri [61].

Mikrokapsüllenmiş ürün	Basım endüstrisinde kullanım alanı
Karbonsuz kopya kâğıdı	Kopya kâğıdı
Basınca duyarlı filmler	Basınç yoğunluğu ve basınç dağılımı ölçümleri
Kokulu mikrokapsüller	Çiz -kokla ve sıyrılıp ayırarak kokla gibi basılı ürünler
Termokromik mürekkepler	Akıllı ambalaj, güvenlik mürekkepleri
Genişletilebilir mikro küreler	Kapsüllenmiş kâğıt; kahve veya çay fincanları için karton ve kağıtlar, baskı mürekkepleri, sızdırmazlık malzemeleri, yapıştırıcılar, suni ve genunie deri, boya, dokumasız malzemeler, kâğıt ve karton için kaplamalar
Mikrokapsüllü enzimler	Biyoaktif kâğıt, biyosensörler ve biyoyakıt hücreleri
Termal CTP kalıpları	Ofset baskı kalıbı üretimi
Faz değiştiren madde kapsülleri	Termal özellikleri iyileştiren fonksiyonel tekstillerin baskısı

Paketleme, baskı ve kâğıt üretimi gibi farklı grafik işlemlerinde kısırtma basıncı yoğunluğunu ve basınç dağılımını ölçmek ve kontrol etmek için mikrokapsüller (karbonsuz kopya kağıdına benzer) içeren basınca duyarlı filmler kullanılır. Bu filmler genellikle birbirine bakan çift katmanlı kaplamalı polyester filmlerden oluşur. Birinci katman, mikrokapsüllenmiş renk oluşturucu materyalin bir katmanıyla kaplanırken, diğer katman, renk geliştiren materyal katmanıyla kaplanır. Film üzerine basınç uygulandığında, renk oluşturucu materyali tutan mikrokapsüller patlar ve renk geliştiren materyal ile reaksiyona girerek anında temas alanı boyunca basınç değişiminin kalıcı, yüksek çözünürlüklü “topografik” görüntüsünü üretir. Basım endüstrisinde, nihai ürünün kalitesi neredeyse tamamen basılı malzemenin görsel

izlenimine bağlıdır. Basım teknolojilerindeki ilerleme, kalitenin sadece görsel gözleminin ve dokunsal algı ile değil, aynı zamanda mikrokapsüllerin içine güvenli bir şekilde hapsolmuş kokuları uygulanmasıyla koku alma algısının da eklenmesiyle mümkün kılınmaktadır [62]. Anıların tekrar yaratıldığı, duyguların artırıldığı veya sakinleştirici özellikleri bulunan kokuların uygulandığı baskılarla ürünlerin değeri artırılabilir [63].

Katma değeri yüksek özelliklere sahip yeni ürünlerin geliştirilmesi, endüstrinin ekonomik büyümesine yol açabilecek rekabet gücünü ve pazar dinamiklerini iyileştirir [64]. Basım endüstrisinde kullanılabilen binin üzerinde farklı koku vardır [63]. Kokuların son derece uçucu maddeler olması ve çevresel koşullara çok duyarlı olması nedeniyle, kapsülleme daha uzun aktivite ve çevreye karşı koruma ve hapsedilen maddenin kontrollü salınmasını sağlayabilir [65-67]. Kokulu maddeler genellikle sıvılar, emülsiyonlar ve sıvı çözeltiler, jeller ve hatta bazı durumlarda mikrokapsüller şeklinde katılar şeklinde üretilen uçucu yağlardır. Kokulu mikrokapsüller, basınç kuvveti uygulanmaya kadar kapsül içinde hapsolür ve basınç altında mikrokapsül kabuğu yırtılır ve çekirdek malzemeyi serbest bırakır [68-70]. Mikrokapsüller genellikle “çiz-n-kokla” uygulamalarında örneğin, gazete ve dergi eklerinde parfümler ve “peel-a-part” uygulamalarında örneğin promosyon reklam kampanyalarında çocuk kitaplarında ve yemek kitaplarında çıkartmalarda kullanılırlar [71].

Mikrokapsülleme teknolojisinin basım endüstrisindeki diğer bir uygulaması, bir polimer kabukta bir löko boyarmadde-geliştirici-çözücü sistemini kapsülleyen termokromik pigmentler içeren termokromik mürekkeplerdir. Kapsüllenmiş termokromik malzemeler, ısınma sırasında rengini kaybederek ve soğutularak yeniden kazanır, sıcaklık değişimine tepki olarak renklerini değiştirirler. Esas olarak akıllı paketlenme, güvenlik baskısı ve pazarlama faaliyetleri için kullanılır [72-74]. Termokromik mürekkeplerin aktivasyonu üç standart sıcaklık aralığı ile sınırlıdır: soğuk ($\sim 10^{\circ}\text{C}$), vücut ısısı ($\sim 31^{\circ}\text{C}$) ve sıcak sıcaklık ($\sim 43^{\circ}\text{C}$) [75].

Baskı mürekkepleri ayrıca, baskı altı malzemesinde üç boyutlu görsel efekt (farklı dokunsal his) için kullanılan genişletilebilir mikro küreler içerebilir [76-77]. Çapı 5 ile 100 mikrometre arasında olan bu mikrokapsüller, genellikle, kaynama sıcaklığı termoplastik kabuk malzemesinin yumuşama noktasının altında olan bir sıvı çekirdek içerir. Bu mikrokapsüller, yüksek sıcaklığın neden olduğu artan basınç altında genişler [76]. Genişletilebilir mikrokapsüller kaplanmış kapsüllü kâğıtta da kullanılır, bu da stereokopi yöntemi kullanılarak yükseltilmiş dokunsal desenlerin oluşturulmasını sağlar. Genişleyen mürekkeplerde olduğu gibi bazen mikrokapsüller ısıya maruz kaldıklarında da genişler (daha yüksek ısıtma sıcaklığı

daha fazla genişlemeye yol açar) [78] ve desen ısı ile de oluşturulur. Genişletilebilir mikrokapsüller, selüloz liflerinin ile genişleyebilir mikrokürelerin birleştirildiği kahve veya çay bardakları için kartonların üretiminde de kullanılabilir. Bu mikro küreler, kahve (veya çay) fincanları üretmek için kullanılan kartonun hacmini ve kalınlığını (yaklaşık %20 ila %25) artırarak ürünün ısı yalıtımını iyileştirir.

1.6.1. Kâğıda kapsüllerin uygulanması

Farklı içerikli mikrokapsüller, baskıaltı malzemesi üzerine, dokunmuş veya dokunmamış malzemelere uygulanabilirler. Kâğıda veya diğer baskıaltı malzemelerine kapsüllerin eklenmesi işleminde kaplama ve püskürtme, kokulandırma, nemlendirme gibi sayısız baskı dışı teknikten biri kullanılarak yüzeye aktarılabilir.

Tablo 1.4. Mikrokapsül uygulama yöntemleri.

Uygulama Yöntemleri		
Baskı Dışı Teknikler	Kaplama, Püskürtme	Kokulu, Hijyenik, Nemlendirici ve Güvenlik Kağıtları
Baskı Teknikleri	Ofset baskı, Flekso Baskı, Gravür, Tampon Baskı	Bioaktif Kağıtlar, Kokulu Mikrokapsüllü Ambalajlar, Reklam Ürünleri
	Serigrafi Baskı	Tekstil Ürünleri, Bioaktif Kağıtlar
	Inkjet Baskı	Barkod Uygulamaları
	Elektrofotografi	Üç Boyutlu Baskı, Renkli Baskı

Mikrokapsüllerin belirli bir baskı tekniği ile uygulanmasının ana avantajı, mikrokapsüllerin alt baskıaltı malzemesinin hedef bölgelerine ve homojen olarak uygulanabilmesidir. Mikrokapsüller, mikroskobik boyutları ve mekanik mukavemetleri nedeniyle kâğıt, karton, plastik malzemeler gibi çeşitli baskıaltı malzemeleri üzerine serigrafi, tabaka beslemeli ve web ofset baskı, gravür, tampon baskı, fleksografi gibi yöntemlerle uygulanırlar. Mikrokapsüller genellikle su bazlı, UV ve plastisol mürekkeplere eklenirler. Su bazlı mikrokapsül içeren mürekkepler viskozite, tack ve kuruma özellikleri açısından gravür ve

serigrafi baskı için uygundur. Ink-jet drop-on-demand sistemi (termal veya piezo teknolojisi) ve sürekli mürekkep püskürtmeli sistemler gibi dijital baskı teknikleri, boyutları 1 µm'den küçük olmadığı sürece, nozulların tıkanması nedeniyle mikrokapsüllerin basılması için uygun değildir. Ink jet teknolojisine dayalı süreç, uygun kaplama veya baskı sistemi ile birlikte 10 µm'nin altındaki çaplara sahip mikrokapsüllerin uygulanmasına izin verir. Elektrofotografik baskı tekniği, köpük oluşturan mikrokapsüllerin (mikro küreler) baskı makinesinin mürekkep rezervuarındaki mürekkep veya tonerle karıştırılarak 3B desen baskısını yükseltmek için kullanılabilir.

Mikrokapsüller, tabaka beslemeli ve web ofset baskı tekniğinin yanı sıra flekso, serigrafi ve gravür baskı teknikleri için baskı mürekkebi ve baskı vernikleri ile karıştırılabilir. Literatürde karşılaşılan araştırmalardan biri, baskılı mikrokapsüllerin farklı yüzey yapılarına (mat ve parlak) sahip kağıtların belirli mekanik özelliklerini (çekme gerilmesi, yırtılma direnci) etkilediğini göstermiştir. Daha pürüzlü yüzey yapısına sahip olan kağıtlar kuşe kâğıda göre daha büyük değişimlere maruz kalmıştır. Her iki kâğıt türünde de tabaka beslemeli ofset baskı tekniğinde kullanılan yüksek baskı basıncı nedeniyle baskılı mikrokapsüller, hasarsız bir şekilde basılmıştır.

1.6.2. Kokulu kapsül üretiminde kullanılan yağlar

Kokulu oda sıcaklığında buharlaşabilen esansiyel yağlar, kuvvetli aromatik koku özelliklerini meyve ve tek ve çok yıllık bitkilerin farklı bölgelerinden üretilen malzemelerdir. Yapıları gereği standart koşullarda likit fazdayken buharlaşabilen, rahatlıkla katı kristal oluşturabilen çok açık sarı renklerde bulunurlar. Çekici kokularından dolayı esans da denen bu malzemeler eterik özellik göstermektedir. Uzun zincirli organik yapıya sahip olan bu yağlar sular ile faz ayırımına uğramaktadır [79]. Yağlar çürümeyi yavaşlatıcı ve önleyici, oksitlenmeyi yavaşlatıcı, yıkım hızlandırıcı, enzimle gerçekleşen reaksiyon hızlandırıcı gibi özellikleri ile yiyecek ve içeceklerin korunmasında karşımıza çıkmaktadır. Esansiyel bitki esaslı yağlar Amerikan Gıda ve İlaç dairesi (FDA) tarafından genellikle GRAS yani genellikle güvenli olarak tanımlanır [80]. Esansiyel yağ esaslı antimikrobiyal ambalajlama malzemeleri gıda uygulamaları için yüksek potansiyele sahiptir [81]. Birçok esansiyel yağların antibakteriyel aktivitesinin belirlenmesi amacıyla in vitro ve gıdalar üzerinde mikroorganizmaların kullanılması ile ilgili geniş kapsamlı çalışmalar yürütülmektedir. Esansiyel yağların antimikrobiyal aktivitesinin kimyasal bileşimi ve esas olarak fenolik içerikleriyle ilişkili olduğu bilinmektedir [82].

Esansiyel yağlar, parfüm, ilaç ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan aromatik bileşiklerdir. Esansiyel yağlar, 200'den fazla farklı bileşiğin karışımından oluşmaktadır. Bu bileşikler, esasen monoterpen ve seskiterpen hidrokarbonlardan ve esterler, alkoller, aldehytler ve ketonlar gibi oksijenli türevlerinden oluşmaktadır [83]. Esansiyel yağlar, genellikle aromatik bitkiler tarafından üretilmektedir. Esansiyel yağların özgül ağırlığı çoğunlukla sudan küçüktür ve az sayıdaki esansiyel yağların suya göre daha yüksek özgül ağırlığı vardır. Esansiyel yağlar, su ile karışmaz ancak, kokularını sulu tabakaya aktarabilirler. Bu bileşikler, dietil eter, hekzan, etil asetat gibi organik çözücülerin çoğunda çözünmektedir. Esansiyel yağlar, hava ve ısı varlığında buharlaşmaktadır; bu yüzden, uçucu yağlar ve etersi yağlar diye adlandırılmaktadırlar [84]. Esansiyel yağlar, farklı konsantrasyonlarda yaklaşık 20-60 bileşen içerebilen lipofilik maddelerin komplike doğal karışımlarıdır. Bu yağlar, iki ya da üç ana bileşen (limonen, psymene ve ocimene) ile karakterizedir ve bu bileşenler yüksek konsantrasyonlarda (%20-70) bulunmaktadır [85].

Limon (Citrus limon) Rutaceae familyasına aittir ve askorbik asit açısından çok zengin bir bitkidir. Limon kökü, ateş düşürücü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, limon kolik (kalınbağırsak ağrısı) tedavisi için de kullanılmaktadır. İştah artırıcı, antioksidan ve immün sistemi güçlendirici özelliklere sahip olan limon, sindirime de yardım etmektedir. Limon, limonen, askorbik asit, naringin ve hesperidin açısından da zengin bir meyvedir [86]. Esansiyel yağlar, turunçgillerin işlenmesi esnasında oluşan yan ürünlerdendir. Önemli bir aroma ajanı olan limon yağı damıtma işlemi ile elde edilmektedir. Bazı işlemler iki basamak gerektirmektedir ve ikincisi deterpenizasyon olarak da adlandırılmaktadır. Bu işlemde, terpenler çıkarılarak yağ, suda daha çözünür hale getirilmektedir. Limon yağı, her çeşit meşrubat, alkolsüz içecek tozu ve tabletlerinde ve pastalar, hamur işleri, şekerleme, dondurma, vb. ürünlerde yaygın olarak kullanılan en önemli aroma yağlarından biridir. Limon esansiyel yağı; terpenler, oksijenatlar, ve seskiterpenler olmak üzere üç ana sınıfı temsil eden limonen, sitral, terpinen, linalol ve beta-karyofilin gibi kimyasallardan oluşan kompleks yapıdır. Temel limon yağının ana bileşeni olan limonene karşı endüstriyel talep her geçen gün artmaktadır. Bu yağın duyuşal ve fizikokimyasal özellikleri ise doğrudan aldehyt içeriğiyle ilişkilidir [87]. Şifalı bir meyve olan limon, antikanser aktiviteleri olan alkaloidleri içerdiği için ayrı bir öneme sahiptir. Limonun farklı kısımlarının (yaprak, kök, çiçek) ham özütlerinde, klinik olarak anlamlı bakteri suşlarına karşı antibakteriyel potansiyel olduğu bildirilmiştir [88]. Sitrus flavonoidleri, antibakteriyel, antifungal, antidiyabetik, antikanser, antiviral olmak üzere çok çeşitli aktivite göstermektedir. İçerisinde bulunan aktif maddeler yardımıyla, direk

antioksidan ve serbest radikalik ajanlar olarak işlev görmektedir. Enzim temelli reaksiyonları düzenleme ve vücut içi proliferasyonunu önleme gibi özelliklere de sahiptir [89]. Bunlara ek olarak, bitkilerde virüsler, bakteriler ve mantarlar gibi istilacı patojenlere karşı savunma rolü oynamaktadırlar. Flavonoidler, bitkilerde genellikle glikolize edilmiş şekillerde bulunmaktadır. Şeker kısmı biyoyararlanımı belirleyen önemli bir faktördür. Sitrus kabuğu, flavonoid glikozidler, kumarinler ve uçucu yağlar bakımından çok zengindir. Sitrus lifi, C vitamini (askorbik asit) ve polifenoller gibi biyoaktif bileşenleri de içermektedir [89].



Şekil 1.17. Limon ağacı.

Coğrafik Dağılımı: Limon, Asya'ya özgü yaprak dökmeyen ağacın meyvesidir. Bu meyve hem mutfakta hem de mutfak dışı amaçlar için kullanılmaktadır. Dünyada önde gelen limon üretici ülkeler: Hindistan, Meksika, Arjantin, Brezilya, İspanya, Çin Halk Cumhuriyeti, Amerika Birleşik Devletleri, Türkiye, İran ve İtalya'dır [89].

Limon yağı

Limon kabuğu, limon suyu işlenmesinin bir yan ürünüdür ve yüksek bir potansiyel kullanıma sahiptir. Limon kabuğu, flavedo ve albedo denilen iki farklı dokudan oluşmaktadır. Flavedo, rengi yeşilden sarıya değişen kabuğun dış katmanıdır. Zengin bir esansiyel yağ kaynağıdır. Eski zamanlardan beri lezzet ve koku endüstrisinde kullanılmaktadır. Albedo, limon

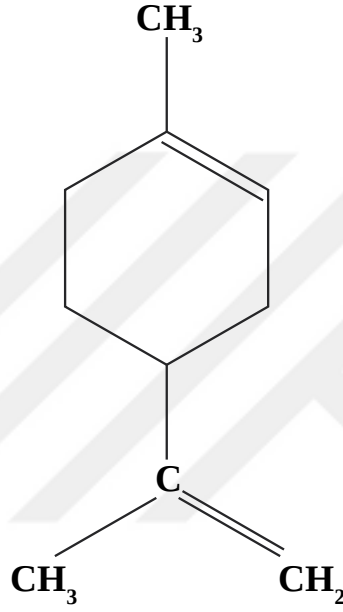
kabuğunun ana bileşenidir ve flavedo altında bulunan süngerimsi ve selülozik bir katmandır. Albedo kalınlığı, çeşitlilik ve olgunlaşma derecesi gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Albedo, yüksek diyet lifi içeriğine sahiptir ve et ürünlerine eklenirse sığır eti hamburgeri, sucuk ve kuru kürlenmiş sosisler gibi daha sağlıklı ürünlerin hazırlanmasını sağlamaktadır [90].

Tablo 1.5. Limon yağının özellikleri

Özellik	Limon yağı
Renk	Soluk sarıdan yeşilimsi sarıya kadar
Koku	Taze sitrus, yoğun
Özgül ağırlık	0.849-0.855
Kırılma indisi	1.474-1.467
Optik çevirme	+57 - +65.6
Stabilite	Hava ve ışığa duyarlı
Çözünürlük	
Su	Çözünmez
Etanol	Çözünür
Propilen glükol	Çözünür

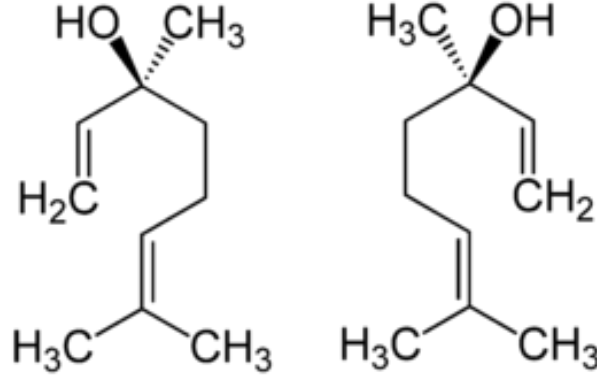
Limon yağı eldesi için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Limon yağı çıkarma işlemi, olgun meyvelerin dış kabuklarına el ile ya da makine ile basarak gerçekleşir. Bu yağlar, Brown Oil Extractor gibi entegre meyve suyu yağı prosedürü kullanılarak daha ekonomik şekilde üretilmektedir. Belirtilen yağ verimi limon için yaklaşık %4'tür. Bu yağlar, limonun doğrudan damıtılması ile de üretilmektedir. Çözünürlüğü arttırmak ve karbonatlı içeceklerin lezzetlendirilmesinde kullanılabilmesi için, limon yağı damıtılarak terpenler uzaklaştırılmaktadır. D-limonen, en bol bulunan terpendir ve antimikrobiyal özelliklere sahiptir. Özellikle gram pozitif bakterilere karşı antimikrobiyal etki göstermekte ve koruyucu olarak sodyum benzoatın etkinliğini arttırmaktadır. Farklı çalışmalarda, limon esansiyel yağı

içerisinde bulunan 30'dan fazla bileşen kütle spektrometresi ile tanımlanmıştır. Limonen, limon kabuğu yağının ana bileşenidir ve limonda %40-95 konsantrasyonlarda bulunmaktadır [91]. D-limonen (1-metil-4-(1-metiletenil)-sikloheksan), limon benzeri kokuya sahip olan monosiklik monoterpendir. Limonen, hoş kokusu nedeniyle parfüm, gıda, sabun, sakız ve içeceklerde lezzet ve koku katkı maddesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Limonenin ana metabolitleri; perilik asit, dihidroperilik asit ve limonen-1-,2-diol'dür. Diğer metabolitler ise; limonen-8,9-diol ve perilik asit izomerdir. Şekil 1.18'de limonenin kimyasal yapısı verilmiştir [92].



Şekil 1.18. D-limonenin kimyasal yapısı

Gülde elde edilen içerikler hücre yenileme, deformasyonda düzeltme ve bazı hastalıkların tedavisinde kullanılır. Ayrıca gül ekstraktlarının stres ve kaygı bozukluğu tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir. Türk kültüründe bitki temelli sinir hastalıkların tedavi yöntemleri arasında yer almaktadır. Sedatif ve hafıza güçlendirici olduğu halk arasında yaygındır. Gülde elde edilen ekstratlar incelendiğinde kokunun kaynağının monoterpen alkoller olan linalool, sitronellol, eterler ve yüksek molekül ağırlığına sahip doğrusal karbon bileşikler, esterler, fenoller ve esterler olduğu belirlenmiştir. Bunların dışında kokuya katkı sağlayan eser miktardaki bileşenler arasında β -damasenon, β -damasen, β -iyonen bulunmaktadır.



Şekil 1.19. Linolool kimyasal yapısı

Gül yapraklarından aromatik maddeler elde etmenin birkaç yöntemi vardır. Damıtma, gül esansiyel yağlarını çıkarmanın en yaygın kullanılan ve en ekonomik yöntemidir. Damıtmada, gül çiçekleri ya kaynatılan suya konarak ya da içinden buhar geçirilerek imbiklerde ısıtılır. Isı ve buhar, bitki materyalinin hücre yapısının patlamasına ve parçalanmasına neden olarak uçucu yağları serbest bırakır. Uçucu yağ molekülleri ve buhar bir boru boyunca taşınır ve bir soğutma tankından (kondansatör) geçer, burada sıvı forma (ekstre) döner ve özel bir tankta (Floransalı) toplanır. Ortaya çıkan sıvı, bir yağ ve su karışımıdır ve uçucu yağlar suda çözünmedikleri için sudan kolaylıkla ayrılıp sifonla alınabilirler. Sudan daha hafif olan uçucu yağlar, floransalı şişede yüzeyde yüzecektir. Bahçelerden toplanan ve çuvallara sıkıca paketlenen gül yaprakları, hafif ayırmaya izin vermek için fabrika zeminine serilir, bu da uçucu yağın aromatik kalitesinin gelişmesine ve iyileştirilmesine yardımcı olur. Gül yaprakları imbiklere yüklenir. Damıtma için bakırdan yapılmış ve buhar ceketli 3000 litrelik imbikler kullanılmaktadır. Damganın alt kısmındaki bobinler, damıtma cihazındaki suyu ısıtan buharı taşır. Damıtma genellikle 500 kg çiçek ve 1500 litre ılık su kapasiteli bakır imbiklerde yapılır. Damıtma imbiklerinde damıtma 1.5 saat boyunca gerçekleştirilir. Gül çiçeklerinin hidrodistilasyonu sırasında uçucu yağlar, taç yapraklarında depolandığı yapılardan difüzyon yoluyla serbest bırakılır. Damıtma sırasında, mumların yoğunlaştırıcıda birikmesini önlemek için yoğunlaştırıcı sıcaklığı 35-45°C'de tutulur ve yaklaşık 0.85 özgül ağırlıkta yağ bileşenleri su yüzeyine oturur. Ancak ne yazık ki, büyük bir kısmı damıtma suyunda çözülmüş halde kalan fenil-etil alkolün kaybı nedeniyle, otto çiçek kokusunu tam olarak temsil etmez. Distilat, bakır imbiklerin 200 litrelik floransa şişelerinde toplanır. Florentine şişelerde ayrılan yağa dekante yağ, birinci yağ veya direkt yağ denir. Florentine şişelerdeki dip suyu ve dökülen yağ daha sonra su yağı, ikinci yağ veya dolaylı yağ olarak adlandırılan yeniden damıtılmış yağı elde etmek için paslanmaz çelik tanklara pompalanır. Daha sonra birinci ve ikinci gül yağları karıştırılarak marketlerde satılan nihai ürün elde edilir.

Birinci ve ikinci yağların bileşimleri oldukça farklıdır. İkinci yağda sitranelol, geraniol, nerol ve linalool gibi monoterpen alkollerin içerikleri birinci yağ göre daha yüksektir [93]. Kalite farklılıklarından dolayı, nihai inanılmaz ve değerli gül yağı – gül ottosunu elde etmek için GC analizlerinden sonra birinci ve ikinci yağlar belirli bir oranda karıştırılmalıdır. Yağın uzaklaştırılmasından sonra elde edilen distilat da gül suyu olarak satılmaktadır. Sonuç olarak gül suyu, gülden esansiyel yağ eldesi esnasında çiçeklerin hidro-damıtma işlemi sırasında ortaya çıkan bir ekstra malzemedir. Bu malzeme çok az gül yağı içerir. Gül suyunun ana uçucu yağ bileşikleri fenil-etil alkoldür [94]. Gül yaprakları, diğer uçucu yağ bitkileriyle karşılaştırıldığında genellikle çok az uçucu yağ içerir. Genellikle 3000-4000 kg gül yaprağından 1 kg gül yağı elde edilebilir. Yani gül yağı verimi yaklaşık %0.03-0.04'tür. Bu nedenle gül yağı, kısmen doğal ve sentetik ikame maddelerinin bulunmaması nedeniyle dünya pazarlarında satılan en pahalı uçucu yağlardan biridir. Solvent ekstraksiyonu, su distilasyonu ile elde edilenin yaklaşık 10 katı verim sağlar, 375-400 kg gül yaprağından 1 kg gül betonu elde edilebilir. 2005 yılında 1 kg gül yağının parasal değeri 5750 ile 6000 ABD Doları arasında, 1 kg gül betonunun parasal değeri ise 600 ile 650 \$ arasındaydı. Gül yağı, taze gül çiçeklerinin suyla damıtılmasıyla elde ediliyor. Türk gül yağının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.6'da sunulmuştur. Gül yağı 100'den fazla farklı bileşenin çok karmaşık bir karışımıdır. Linalol gibi terpenik alkoller, dokuz ve daha fazla karbon içeren uzun dallanmamış karbon bileşikleri, sekiz karbonlu alken, seskiterpenler ve ayrıca bazı özel ester, aldehit ve fenoller Türk gül yağında bulunan en önemli rozalı karakterlerdendir [95-98]. Gül yağı esas olarak sitranelol, geraniol, nerol, linalool ve fenil-etil alkol dahil olmak üzere yüksek oranda monoterpen alkole sahip olmasıyla karakterize edilir. Fenil-etil alkol önemli bir yağ bileşenidir, ancak suda çözünürlüğü nedeniyle gül suyu olarak toplanmadıkça genellikle distilasyon sularında kaybolur. Gül yağındaki diğer birçok bileşen sadece eser miktarda bulunur ancak genel kalite için de çok önemlidir. Bu bileşenler esas olarak gül yağının parfümeri değerine katkıda bulunur. Gül yağı kalitesinin yüksek olması için yağ soğuduğunda katılaşmaya neden olan hidrokarbonların düşük içeriği ile gül yağı ve tazelik karakterine neden olan monoterpen alkollerin yüksek içeriği istenir. Geç distilasyonlardan ve geç toplamalardan elde edilen yağlar, monoterpen alkol bileşenlerinin daha fazla yüzdesini ve steoropten hidrokarbonların daha az yüzdesini verir [97]. Citranelol, gül yağı kalitesini belirleyen ana bileşendir. Gül yağının temel alkolik bileşenleri olan sitranelol, nerol ve geraniolün toplam yüzdeleri % 45'ten % 72'ye değiştikçe gül yağı kalitesinin değerlendirilmesinde kullanılan sitranelol/geraniol (C/G) oranları 1.10 ile 3.91 arasında değişmektedir [99]. Metil öjenol, insan sağlığı üzerindeki olası olumsuz yanları ve alerjik

etkileri nedeniyle gül yağında belirli bir konsantrasyonun üzerinde istenmemektedir. Metil öjenol seviyeleri, özellikle aşırı veya uzun süreli fermente çiçeklerden damıtılan yağlarda %2.5'in üzerinde olabilir.

Tablo 1.6. Gül yağının özellikleri

Özellikleri	Türk gül yağı
Koku açıklaması	Çiçeksi, güçlü ve tatlı gülüşü karakter
Görünüm	Sıvı (25 °C) (sıvı, donma noktasının üzerinde şeffaf sıvı)
Renk	Sarıdan sarı-yeşile
Spesifik yerçekimi (25 °C)	0.844 – 0.868
Kırılma indisi (25 °C)	1.452 – 1.463
Optik döndürme (25 °C)	(-3.3) – (-5.9)
Donma noktası	16.5 - 23.0 °C
Asit numarası	2.75 (maks. 3.75)
Ester numarası	15.1
Ester numarası (Asetilasyondan sonra)	223.6
Patlama sınırları	Alt limit 88 °C, Üst limit 122 °C
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	460 °C
Safılık	%100 Doğal
Kompozisyon	Citronellol (%35.1), geraniol (%17.9), nonadesen (%10.2), nerol (%8.4), heneikosan (%3.9), fenil-etil alkol (%2.5), metil öjenol (%2.3), etanol (%2.1)), öjenol (%1.6), heptadekan (%1.4), alfa-pinen (%1.2), geranil asetat (%1.1), linalool (%1.0) ve farnezol, terpinen-1-ol-4 gibi diğerleri, sitronelil asetat, neril asetat, linalil asetat vb. gibi belirtilen alkollerin asetatları, serbest asitler, yağlı

	ve aromatik aldehitler, gerenial, neral, ketonlar, fenoller ve fenol esterleri , hidrokarbonlar, gül oksit ve steropten.
Kullanım amacı	Parfümeri, kozmetik ve eczane

Lavandula cinsinin üyelerinden damıtılan uçucu yağlar, yüzyıllardır hem kozmetik hem de terapötik olarak kullanılmıştır ve en yaygın kullanılan türler *Lavandula angustifolia*, *Lavandula spike*, İspanya lavantası ve lavantindir. Bu yağların biyolojik aktivitesi hakkında önemli anekdotsal bilgiler olmasına rağmen, bunların çoğu bilimsel veya klinik kanıtlarla doğrulanmamıştır. Lavanta yağı için yapılan iddialar arasında antibakteriyel, antifungal, gaz giderici (düz kas gevşetici), yatıştırıcı, antidepresif, yanıklara ve böcek ısırıklarına karşı etkili olduğu öne sürülmektedir. Lavantalar (*Lavandula* spp.) Labiatae (Lamiaceae) ailesine aittir ve yüzyıllardır çeşitli terapötik ve kozmetik amaçlar için kurutulmuş veya uçucu bir yağ olarak kullanılmıştır. Lavanta esansiyel yağı, genellikle hem çiçek başlarından hem de yapraklardan buharla damıtma yoluyla üretilir, ancak kimyasal bileşim büyük ölçüde farklılık gösterir. Çiçeklerden elde edilen daha tatlı ve en aromatik yağdır [100]. Yağın geleneksel olarak antibakteriyel, antifungal, gaz giderici (düz kas gevşetici), yatıştırıcı, antidepresif ve yanıklar ve böcek ısırıkları için etkili olduğuna inanılmaktadır [101-102]. Bugün, saf yağ çoğunlukla aromaterapide kullanılmaktadır veya sabunlara ve diğer ürünlere hoş bir koku veya antimikrobiyal madde olarak dahil edilmektedir.

Esansiyel yağlar, birçok çeşitli halkalı karbon iskeletli kimyasalların bir arada bulunmuş halidir. Yağın türü ve içeriği genellikle ekstre edilen aromatik bitkinin ailesi ve gen yapısı tarafından oluşturulur, ancak damıtma işleminden de etkilenebilir [100]. *Lavandula* spp.'den elde edilen yağların analizi için kullanılan bir dizi yöntem vardır. Kütle spektrometrisi (GC/MS) veya kızıl ötesi spektroskopisi (GC/IRFT) ile gaz kromatografisinin standart analitik teknikleri dahil. Sonuç olarak, ticari olarak kullanılan lavantaların yağ profili iyi bilinmektedir [103] ve lavantaların tümü olmasa da bazıları için Uluslararası Standart spesifikasyonları (ISO) yayınlanmıştır [100]. Lavanta yağının ana bileşenleri linalool, linalil asetat, 1,8-cineole, -ocimene (genellikle her ikisi de cis and trans-), terpinen-4-ol ve kafurdur. Bu bileşenlerin her biri, farklı çeşitlerden elde edilen yağlarda önemli ölçüde farklılık gösterebilir ve her birinin göreceli seviyeleri piyasa değeri, uygulama ve aromanın ana belirleyicisi olur. Bununla birlikte, *Lavandula* yağlarının geleneksel analizi, esas olarak, türetilen yağın analizine odaklanmıştır. Daha yakın zamanlarda, odak, tüm sıvı yağdan ziyade

baş boşluk uçucu bileşenlerinin analizi olarak tanımlanan çiçek aromasının analizine çevrildi. Birkaç araştırmacı, çeşitli lavantalar için, tüm yağ profilinden önemli ölçüde değişebilen aroma profilleri üretmiştir. Yağ ve aroma profilleri (uçucu bileşen), özellikle linalool, linalil asetat (her ikisi de yağda daha yüksek) ve çeşitli seskiterpenler (uçucularda daha yüksek) seviyesi açısından iki profil arasında önemli farklılıklar göstermiştir [104]. Bu, aromaterapi durumlarında bu yağların biyoaktivitesi düşünüldüğünde özellikle önemli bir noktadır.

Lavanta yağının (öncelikle *L. angustifolia*) birçok bakteri ve mantar türüne karşı aktif olduğu bulunmuştur [105-106]. Ayrıca lavanta dahil olmak üzere esansiyel yağların antibiyotiklere dirençli bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde yararlı olabileceği öne sürülmüştür. Örneğin, *L. angustifolia* yağının hem MRSA'ya (metisiline dirençli *Staphylococcus aureus*) hem de in vitro aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir.

%1'den daha az bir konsantrasyonda VRE (vankomisine dirençli *Enterococcus faecalis*). Hem yağ hem de yağ buharının bir miktar antifungal aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir. *L. angustifolia* (%1 ve %10), *Botrytis cinerea* mantarının conidium çimlenmesini ve germtüp büyümesini engelledi [107]. Ancak 1000 g/mL'a kadar konsantrasyonlarda *Penicillium digitatum*'un konidial üretimi *L. angustifolia*'dan etkilenmedi [108].

Tablo 1.7. Lavanta yağının özellikleri

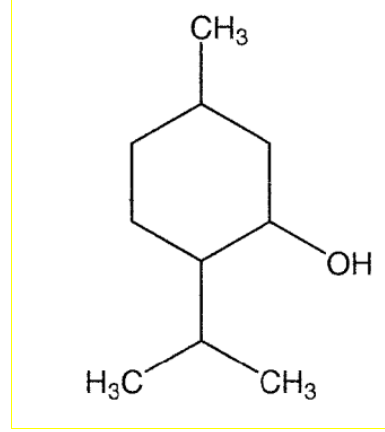
Renk ve görünüm	Renksiz veya hafif sarı berrak sıvı	Uygun
Koku	Lavantanın karakteristik kokusu ile	Uygun
Bağıl yoğunluk (20 °C)	0.880 ~ 0.890	0.888
Bağıl indeks (20 °C)	1.458 ~ 1.464	1.459
Optik döndürme (20 °C)	-11.5° ~ -7°	-4°
Çözünürlük (20 °C 70% Etanol)	1:5 (v/v)	Berrak
Linalil asetat	%25 - %45	%30.29
Linalol	%25 - %38	%27
Lavandulil asetat	≥%3	%6

Nane Amerika Birleşik Devletleri Farmakope Konvansiyonu (U.S. Pharmacopeial Convention, USP) “*Mentha piperita* L”nin (Labiatae) kuru yaprakları ve çiçekli üstleri olarak tanımlanır, gaz giderici, mide uyarıcı ve tahrişe karşı önleyici özelliklere sahiptir. Nane, ilaçlar için aromalı bir araç olarak bir yağ, ispirto veya su özütü olarak kullanılır. Nane yağı, güçlü, nüfuz eden bir nane kokusuna ve keskin bir tada sahip, ardından ağza hava çekildiğinde soğukluk hissi veren renksiz veya açık sarı bir sıvı olarak tanımlanır.

Tablo 1.8. Nane yağının özellikleri

Özellik	
Açısal döndürme	-18 °C ve 32 °C arasında
Kırılma indisi	1.459 ve 1.465 (20°) arasında
Spesifik yerçekimi	0.896 ve 0.908 arasında
Toplam esterler için tahlil	Mentil asetat olarak hesaplanan esterlerin en az %5.0’i
Toplam mentol testi	En az %50 mentol
Dimetil sülfür	Testi geçti (düzeltildi); başarısız testi (doğal)
Ağır metaller (Pb olarak)	Testi geçer (%0,004 sınırı)
Alkolde çözünürlük	Testi geçer (1 hacim 3 hacim %70 alkolde çözülür)

Nane yağı 30’dan fazla bilinen bileşene sahiptir. Esas olarak mentol (%35 ila %60) ve mentondan (%15 ila %30) oluşur. Nane yağında mentil asetat (%4 ila %14) ve küçük miktarlarda sineol ve diğer terpenler de bulunur. Tanımlanan diğer bileşenler asetaldehit, amil alkol, mentil esterler, limon, pinen, phellandren, kadinen ve dimetilsülfittir. Avrupa ve Amerikan Nane Yağı, çiçekli bitki *Mentha piperita* Linne’nin taze, yer üstü kısımlarından elde edilen buharla damıtılır, damıtma ile rektifiye edilir ve mentolize edilmez

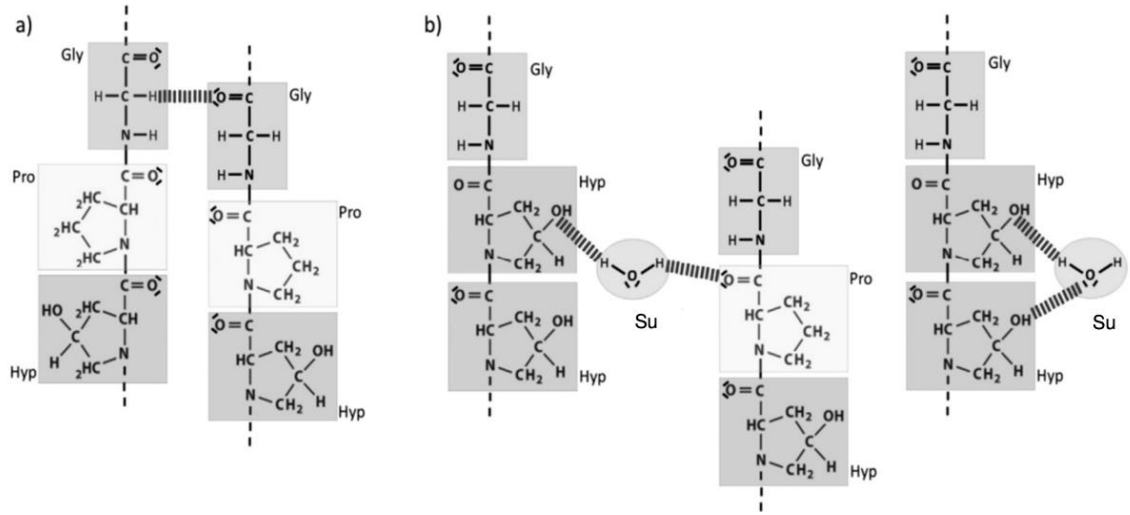


Şekil 1.20. Mentol'ün kimyasal yapısı

1.6.3. Kokulu kapsül üretiminde kullanılan kabuk malzemeleri

Kapsülasyon işleminde kullanılan tekniğe ve öz malzemeye bağlı olarak duvar malzemeleri değişmektedir. Genellikle polimer ya da oligomerik doğal ve sentetik malzemeler esneklikleri, yarı geçirgenlikleri, etkiye duyarlı olmaları, şeffaf olmaları sebebiyle tercih edilirler. Kullanılan polimerler elektriksel olarak yüklü ya da yüksüz olabilir. Bu da kapsülasyon tekniğini belirler. Polisakkaritler, karboksimetilselüloz gibi yarı sentetik malzemeler, arap zamkı jelatin gibi doğal malzemeler blok polimerler ve süstitüe polimerler farklı çalışmalarda duvar malzemesi olarak kullanılmıştır.

Jelatin, proteindir yapısına sahip bir polimerdir ve yapısında glisin ve benzeri aminoasitleri barındırır. Yapısında bulunan proteinler yardımıyla jelleşmeye yatkın bir malzemedir. Glisin ve benzeri bu maddeler jelatinin jel oluşturmada etkili olan triple sarmal düzenini oluşturduğu bilinmektedir ve jelatindeki çapraz bağlanmayı arttırmak için genellikle glutaraldehite ihtiyaç vardır. Jelatin kolayca şekil alır ve şeklini uzun süre korur, oluşturduğu jel ve filmler genellikle şeffaftır, kolay işlenebilir ve film haline getirilebilir, su ile oluşturduğu hidrojen bağları sayesinde yarı yüksek sıcaklıktaki sularda kolayca dağıtılabilir bu sebepten dolayı eczacılıktan fotoğrafçılığa, basım endüstrisinden kozmetiğe birçok endüstri tarafından kullanılmaktadır.



Şekil 1.21. Jelatin'in kimyasal yapısı

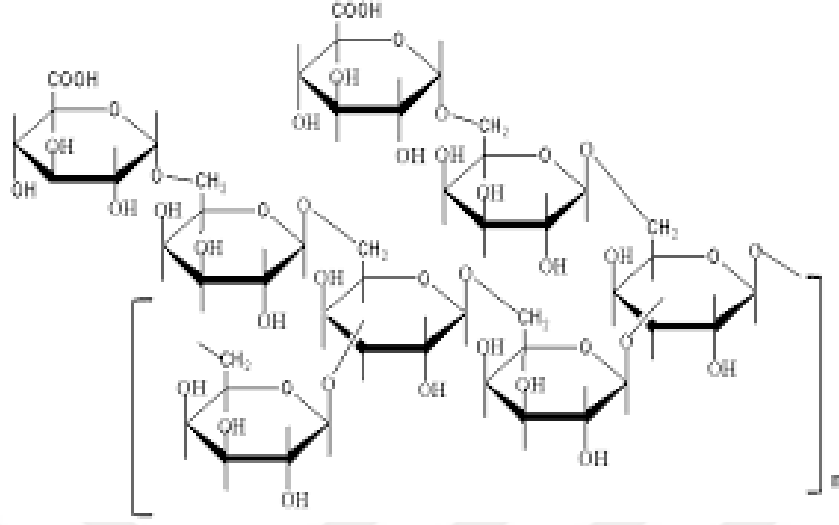
Domuz kemiğinden asidik proses sonucu Tip A jelatini ve büyük baş hayvan kemiğinden bazik proses sonucunda Tip B jelatini elde edilir. Jelatin olarak adlandırdığımız malzemenin yapısı incelendiğinde 200 gramında yaklaşık 180 gram protein, 4 gram inorganik tuz ve 16 gram kadarda sudan oluştuğu görülmektedir.

Tablo 1.9. Jelatin'in spesifikasyonları

	Tip A	Tip B
pH	3.8-5.5	5.0-7.5
İzoelektrik nokta	7.0-9.0	4.7-6.0
Jel kuvveti (Bloom)	50-300	50-300
Viskozite (mps)	15-75	20-75

Çok sayıda glikozit bağına sahip arapzamlı, Afrika'da yetişen tropikal Acacia ağaç ailesinin üyelerinden elde edilir. Kimyasal yapısı incelendiğinde düşük miktarda protein bulunduran bu malzemenin sudaki çözünürlüğü oldukça iyidir. Maksimum %55 derişimde sulu çözeltisi hazırlanabilen arap zamlı %40 ve altındaki derişimlerde yüksek akışkanlık özelliği göstermektedir. Seyreltik çözeltilerinde iyi oleofil-hidrofil emülsiyonu oluşturduğundan birçok alanda yaygın bir şekilde karşımıza çıkmaktadır. Boya, mürekkep ve kıyafet renklendirme işlemlerinde akışkanlık ayarlamada kullanılan arapzamlı açık sarı renkli oda

sıcaklığında yumuşaktır. Gıda endüstrisinde de tatsız kıvam verici olması dolayısıyla kullanılmaktadır. Sıklıkla su içerisinde hazırlanan dispersiyonlarda akışkanlığı azaltır.



Şekil 1.22. Arap zamk'ının kimyasal yapısı

Arap zamkının birçok kullanım alanı vardır. Bunlardan bir tanesi de esansların ve yağların kapsüllenmesidir. Arap zamkının kapsülasyonda kullanılmasının başlıca nedenleri arasında suda çok farklı derişimlerde çözünebilmesi böylelikle de kokuları kolayca sarabilmesidir. Arap zamkının yiyecek içecek endüstrisinde kapsülasyonda daha az kullanılmasının nedeni ise gıda endüstrisinde daha ucuza bu işlevleri görebilecek duvar malzemelerinin bulunmasıdır. Arap zamk ve malto dekstrinin kapsülasyon verimlerinin karşılaştırıldığı birçok yayın literatürde mevcuttur [52]. Şekil 1.22' de arap zamkının kimyasal yapısı verilmiştir.

Tablo 1.10. Arap zamkının özellikleri

Bileşenler	Garantili analiz
Görünüş	Kirli beyazdan sarıya - granül veya toz
Koku	Kendine özgü koku, koku yok
Viskozite (Brookfield RVT, %25, 25°C, Spindle #2, 20rpm, mPa.s)	60-100
pH	3.5-6.5
Nem (105°C, 5h)	%15 Maks

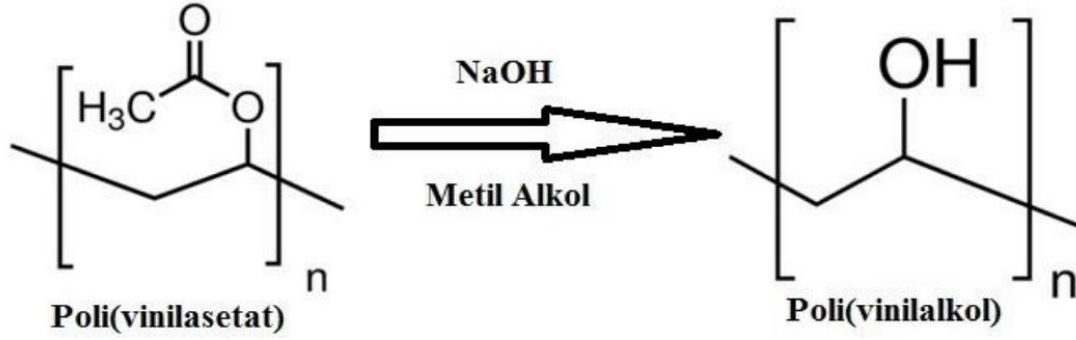
Çözünürlük	Suda çözünür, etanolde çözünmez
Nitrojen	%0.24 - %0.41
Kül	%4 Maks
Asitte çözünmeyenler	%0.5 Maks
Nişasta	Negatif
Dannin	Negatif
Arsenik (As)	3ppm Maks
Kurşun (Pb)	10ppm Maks
Ağır metaller	40ppm Maks
E. coli	Negatif
Salmonella / 10g	Negatif
Toplam plaka sayısı	1000 cfu/g Maks

Polivinil alkol (PVA) ilk olarak 1924'te Hermann ve Haecnel tarafından hazırlanmıştır. PVA, polivinilasetattan ticari olarak üretilmektedir. PVA, hidroksil gruplarıyla birlikte basit bir kimyasal yapıya sahiptir. PVA, vinil asetatın, polivinil asetata (PVAc) polimerleşmesi ve sonra da PVAc'nin hidrolizi sonucunda üretilmektedir. PVA; film, lif ve toz formunda elde edilebilen önemli polimerlerin bir tanesidir PVA polimeri, hafif kokulu, beyaz, granüler haldedir. Yüksek sıcaklıklarda suda çözünebilir. Özgül ağırlığı ise $1.19 - 1.31 \text{ g/cm}^3$ arasındadır. Sulu çözeltisi nötral veya hafif asidik karakterdedir. Erime noktası $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Genellikle yüksek polimerizasyon derecesinden dolayı 26.300 ile 30.000 g/mol arasında moleküler ağırlığı değerlerine sahiptir. Ticari PVA yüksek hidroliz derecesiyle (%98.5 in üzerinde) elde edilebilmektedir. Hidroliz derecesi ve polimerleşme PVA'nın çözünürlüğü üzerinde etkili olmaktadır. PVA proteinlerle daha az etkileşime girmesi, biyoyuumluluğu, esnek ve yumuşak yapıda olması, bu polimerin kullanımını arttırmaktadır.

Tablo 1.11. PVA'nın özellikleri

Özellikler	Veriler
CAS-NO	9002-89-5
Kapalı molekül formülü	(CH ₂ CHOH) _n
Molekül ağırlığı ((g/mol)	(44.05) _n
Yoğunluk (g/m ³)	1.19-1.31
Erime noktası (°C)	Yaklaşık 200
Kaynama noktası (°C)	Elde edilememiştir
Camsı geçiş noktası (°C)	85

Asetat grupları, sulu sodyum hidroksit ya da anhidro sodyum metilatın bulunduğu ortamda metanol ile esterin fonksiyonel değişimi ile hidroliz edilir. Fiziksel karakteristiği ve onun özel fonksiyonel kullanımı, hidroliz derecesine ve polimerizasyonun derecesine bağlıdır. Polivinilalkol genellikle iki kategoride değerlendirilir. Bunlar kısmi hidroliz olanlar ve tamamen hidroliz olanlardır. Kısmi hidroliz olan PVA, genellikle gıdalarda tercih edilmektedir [109]. PVA'nın hidroliz derecesi malzemenin kristallenme oranını etkilemektedir. Bu halde olan kristalin erime noktası yaklaşık olarak 230 °C civarındadır. Hidroliz miktarı ile kristallenme oranı, doğru orantılı olarak gözlenmiştir. PVA'nın erime derecesi ve kristalinite noktası hidroliz derecesini, dolayısı ile PVA'nın polimer uzunluğunu etkilemektedir. PVA'nın fazla hidroliz edildiği durumda sudaki çözünürlüğü düşük değerler vermiştir. Hidroliz sonucunda asetat grubunun yüksek olduğu şartlarda PVA polimeri organik çözücülerde çözünebilmektedir. Asetat grubunun hidriliz ile azalması sonrasında PVA'nın sudaki çözünürlüğü gerçekleşmektedir



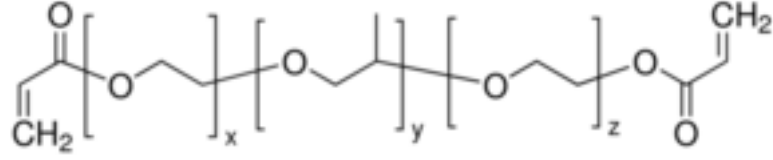
Şekil 1.23. Polivinil alkolün sentezi

PVA gıda endüstrisinde kaplama ve bağlayıcı ajanı olarak farklı uygulamalara sahiptir. Uygulamalarda özel olarak film kaplama ajanı, nem bariyeri ve koruyucu özelliği için gerekli olmaktadır. PVA bariyer özelliği ile nemden, oksijenden ve diğer çevre bileşimlerinden gelen aktif maddelerden korumaktadır. Bununla beraber kâğıtlarda kaplama ajanı, tutkal ve filmlerde kullanılmaktadır. PVA biyobozur polimer olarak kabul edilmektedir ve diğer biyobozunur polimerler ile karşılaştırıldığında, endüstriyel kullanım amacı ile şişirme ekstrüzyonu ve enjeksiyon kalıplamada erime özelliğinin yanı sıra suda erime ve dağılma özelliği gibi çok yönlü bir biyopolimer olması, endüstriyel kullanımda ve bilimsel araştırmalarda ilgileri üzerine çekmiştir. Biyofilm için PVA, yıllardır paketleme uygulamalarında da tercih edilmektedir [110]. PVA'ya üzerinde bulunan hidroksil grupları vasıtasıyla süstitüe gruplar bağlanabilir böylece hem hidrofilik hem de hidrofobik yapıya sahip polimerler üretilip bunlar kapsül üretiminde kullanılabilir.

Endüstriyel olarak sıklıkla kullanılan Poli (etilen glikol) biyouyumluluğu, su sevmesi ve iyonik olmaması gibi üstün özelliklere sahiptir. Poli(etilen glikol) bir çok farklı yapıda (dallanmış ve doğrusal) ve bir çok molekül ağırlığında üretilen polimerdir ve suyu ve bir çok organik çözücüü sever. Biyo uyumlu olması sebebiyle biyoteknoloji alanında uygulamalarına sıklıkla rastlanmaktadır. Düşük toksitise, hücre ile mükemmel uyumve metal iyonlarıyla koordinasyon bileşikleri oluşturabilen PEG yüzey modifikasyon uygulamalarında da kullanılabilir. Yüzey uygulamalarında kullanılarak çözünmeyen malzemeleri suyun içerisinde rahat bir şekilde dağıtmaya yardım eder.

Polipropilen glikol (PPG) ya da yaygın ismiyle propilen oksit renksiz, kokusuz, viskoz polimerik bir sıvıdır. Farklı molekül ağırlığında PPG üretilmiş birçok çeşidi mevcuttur. Kozmetik endüstrisinde, ev eşyalarında, temizlik ürünlerinde yaygın olarak kullanılan PPG için fosil temelli olmayan üretim teknikleri araştırmaları devam etmektedir. Düşük toksitesi sebebiyle sağlık endüstrisinde de kullanılmaktadır.

PEG-PPG-PEG simetrik üç bloklü kopolimer, poli(etilen oksit)(PEO) ve poli(propilen oksit) (PPO)'dan oluşur. 288 Kelvin'in üzerindeki sıcaklıklarda hidrofobiklik ve 288K'nin altındaki sıcaklıklarda suda çözünürlük sergileyen PPO bloğunun benzersiz özelliği, PEG-PPG-PEG triblok kopolimerlerinden oluşan misel oluşumuna yol açar. Bazı çalışmalar hidrofobik çekirdeğin PPG bloğu içerdiğini ve hidrofilik bir koronanın PEG bloğundan oluştuğunu bildirmektedir.



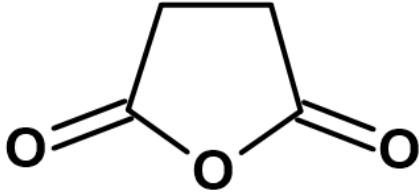
Şekil 1.24. PEG-PPG-PEG blok polimeri

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Deneyde kullanılan kimyasallar

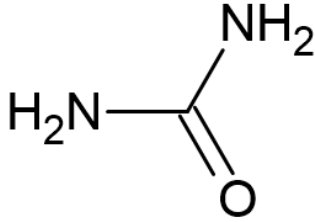
- EMA (Poly-ethylene-alt-maleic-anhydride); Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.



Molekül Ağırlığı: 98.06 g/mol

Saflık Derecesi : %99.0

Kapalı Formülü : C₄H₂O₃



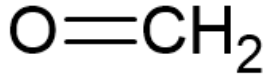
- Üre; Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

Molekül Ağırlığı : 60.056 g/mol

Saflık Derecesi : %99.5

Kapalı Formülü : CH₄N₂O

- Formaldehit; Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

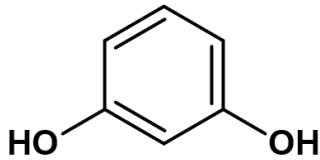


Molekül Ağırlığı: 30.026 g/mol

Saflık Derecesi : %99

Kapalı Formülü : CH₂O

- Resorsinol; Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

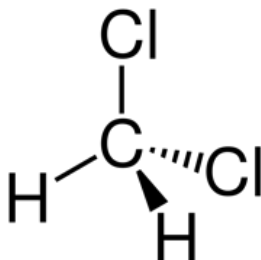


Molekül Ağırlığı : 110.11 g/mol

Saflık Derecesi : %99.97

Kapalı Formülü : C₆H₆O₂

- Metilen klorür; Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

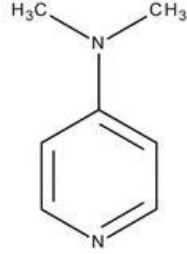


Molekül Ağırlığı : 84.93 g/mol

Saflık Derecesi : %99.0

Kapalı Formülü : CH_2Cl_2

- 4-Dimetilamino piridin Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

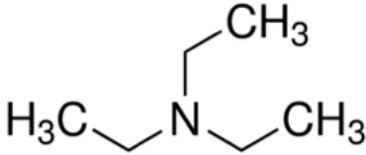


Molekül Ağırlığı : 122.17 g/mol

Safılık Derecesi : %98.0

Kapalı Formülü : $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$

- Trietilamin Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

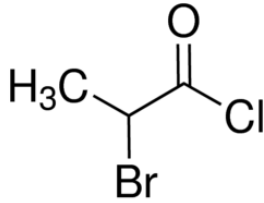


Molekül Ağırlığı : 101.19 g/mol

Safılık Derecesi : %99.5

Kapalı Formülü : $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

- 2- Bromopropiyonil klorit Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

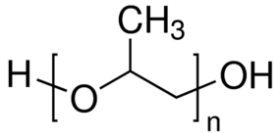


Molekül Ağırlığı: 171.42 g/mol

Safılık Derecesi : Teknik

Kapalı Formülü : $\text{CH}_3\text{CHBrCOCl}$

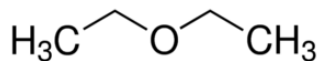
- Polipropilen glikol Merck'ten temin edilmiştir.



Molekül Ağırlığı : 1500 g/mol

Kapalı Formülü : $\text{H}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n\text{OH}$

- Dietil eter Merck'ten temin edilmiştir.

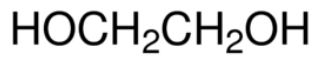


Molekül Ağırlığı : 74.12 g/mol

Safılık Derecesi : %99.0

Kapalı Formülü : $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$

- Etilen glikol Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

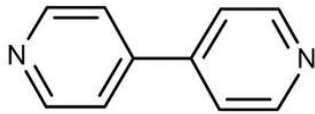


Molekül Ağırlığı : 62.07 g/mol

Saflık Derecesi : %99.8

Kapalı Formülü : $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

- Bipiridin Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.



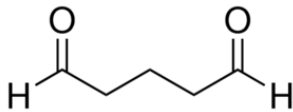
Molekül Ağırlığı : 156.18 g/mol

Saflık Derecesi : %99.0

Kapalı Formülü :

$4-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-4-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$

- Glutaraldehit Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

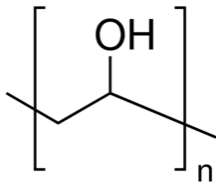


Molekül Ağırlığı : 100.12 g/mol

Saflık Derecesi : %25

Kapalı Formülü : $\text{OHC}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$

- Polivinil alkol Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

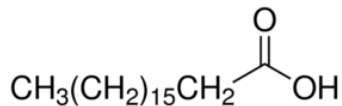


Molekül Ağırlığı : 10000 g/mol

Saflık Derecesi : %80 hidrolize

Kapalı Formülü : $[-\text{CH}_2\text{CHOH}-]_n$

- Stearik asit Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

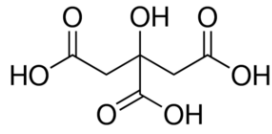


Molekül Ağırlığı : 284.48 g/mol

Saflık Derecesi : %95

Kapalı Formülü : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

- Sitrik asit Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.



Molekül Ağırlığı : 192.12 g/mol

Saflık Derecesi : %99.5

Kapalı Formülü :

$\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$

- Bakır Bromür; Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

Molekül Ağırlığı : 143.45 g/mol

Saflık Derecesi : %98.0

Kapalı Formülü : CuBr

- Sodyum Hidroksit (NaOH); Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

Molekül Ağırlığı : 39.9971 g/mol

Saflık Derecesi : %99

Kapalı Formülü : NaOH

- Hidroklorik Asit (HCl); Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

Molekül Ağırlığı : 36.46 g/mol

Saflık Derecesi : %99.9

Kapalı Formülü : HCl

- Sülfirik Asit; Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

Molekül Ağırlığı : 98.08 g/mol

Saflık Derecesi : %99.9

Kapalı Formülü : H_2SO_4

- Ethanol; Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

Molekül Ağırlığı : 46.07 g/mol

Saflık Derecesi : %99.8

Kapalı Formülü : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

- Jelatin; Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.
- Arap zımkı; Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.
- Katyonik nişasta; Alfa Chemical'dan temin edilmiştir.
- Magenta serigrafi mürekkebi; Toyo Inks'ten temin edilmiştir.
- Nane yağı; Yalova Atatürk Bahçe Bitkileri Araştırma Enstitüsü'nden temin edilmiştir.
- Gül yağı; Yalova Atatürk Bahçe Bitkileri Araştırma Enstitüsü'nden temin edilmiştir.
- Lavanta yağı; Yalova Atatürk Bahçe Bitkileri Araştırma Enstitüsü'nden temin edilmiştir.

2.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar ve Karakterizasyon Metotları

ATR-FTIR Spektrofotometre

Sentezlenen tüm ana ve ara maddeler ve makromoleküler fotobaşlatıcıların yapısal karakterizasyonları Perkin–Elmer firmasına ait Spectrum 100 ATR-FTIR spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirildi. Ölçümlerde $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığı taranmıştır.

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

Sentezlenen tüm ana ve ara maddeler ve makromoleküler fotobaşlatıcıların NMR spektrumları Varian Mercury-VX 400 BB NMR cihazı ile alındı.

Serigrafi Baskı Test Cihazı

Elde edilen farklı formülasyondaki lak ve vernikler ile ARUS yarı otomatik serigrafi test cihazı kullanarak gerçekleştirildi.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Üretilen kapsüller ve kaplanmış yüzeylerin yapısını ve morfolojisini incelemek üzere JOEL JSM-5910 LV markalı elektron tarama mikroskobu kullanılmıştır.

Spektrofotometre

Test baskılarının renk ölçümleri Gretagmacbeth Spectro Eye Spektrofotometre ile gerçekleştirildi. Ölçüm koşulları; 2 derece gözlemci açısı polarizasyon filtresi olmadan D50 ışık kaynağıdır.

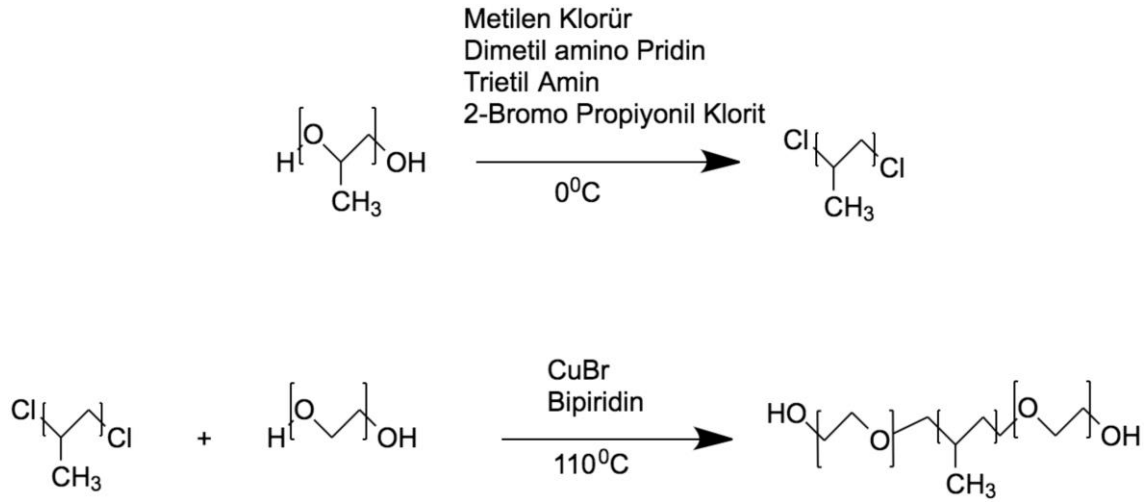
Parlaklık Ölçer

Test baskılarının parlaklık ölçümleri BYK Glossmetre ile 60° ile gerçekleştirildi.

2.3. Kapsülasyon Çalışmalarında Kullanılacak Kabuk Malzemesi Sentezi

2.3.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri sentezi

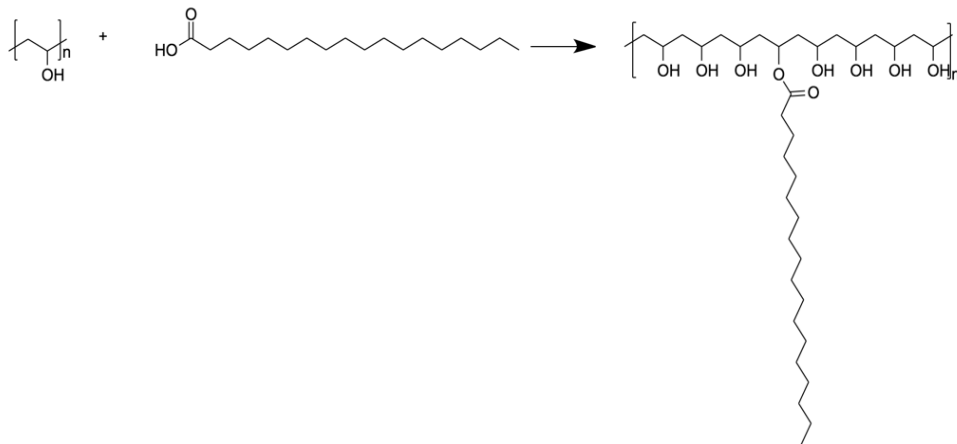
20 mililitre susuz dikloro metan 15 milimol 4- (Dimetilamino) piridin, 10 milimol trietil amin ile bir beherde birleştirildi. Beherdeki birleşim azot ile beslenen geri soğutucu takılmış balona konulduktan sonra balon sıfır dereceye kadar soğutuldu ve reaksiyon hızının düşürülmesi sağlandı, bu esnada karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla devamlı karıştırıldı. Karıştırma etkisi altında reaksiyon balonuna 25 milimol 2-Bromopropionil klorit 20 mililitre susuz dikloro metan içerisinde eklendi. Bu esnada sarı koloidal çözelti oluşumu gözlemlendi. Azot beslemesine devam ederken 2 saatte yavaş yavaş 100 mililitre susuz dikloro metan ve 5 milimol polipropilenglikol (MW:1500) eklendi. İki saat sonunda balon oda sıcaklığına getirildi ve 20 saat süresince karıştırılmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda elde edilen koloidal karışım mavi bantlı süzgeç kağıdından geçirildi ve çözücüsünün ½'si uzaklaştırıldı. Sentezlenen PPG polimerik başlatıcı eter ve etanolde ikili çöktürme işlemine tabi tutuldu ve vakum etüvünde kurutuldu. Sentezlenen bu polimerik başlatıcı kullanılarak etilen glikol monomeri, aşağıdaki koşullar ve kimyasallar yardımıyla, ATRP (atom transfer radikal polimerizasyonu) yöntemiyle üç bloklu polimerik kabuk malzemesi üretilmiştir [111].



Şekil 2.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri sentezi

2.3.2. Stearik asit sübstütü PVA polimeri sentezi

Stearik asit sübstütü polivinil alkol polimeri asidik esterifikasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu amaçla; PVA (40 mmol), 200 mL distile su ve stearik asit (10 mmol), azot girişli, manyetik karıştırıcılı, termometreli, geri soğutucu bağlanmış üç boyunlu balona yüklenmiştir. Yağ banyosunda 80 °C’de 250 rpm karıştırılırken damlatma hunisi yardımıyla damla damla 1 ml H₂SO₄ eklenmiştir. Karışım 24 saat 80 °C’de reflüks edildi. Çözelti, etanol ile çöktürüldü. Polimer süzüldü ve gece boyunca bir vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutuldu.

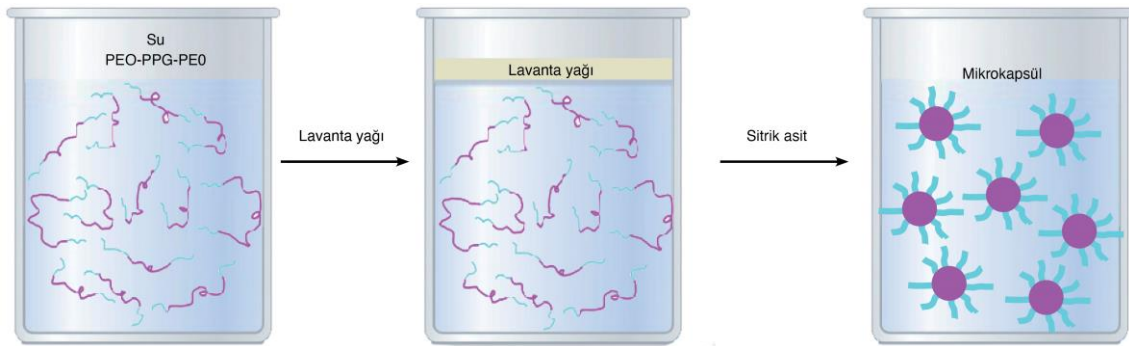


Şekil 2.2. Stearik asit sübstütü polivinil alkol polimeri sentezi

2.4. Lavanta Yağı ile Kapsülasyon Çalışmaları

2.4.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri ile lavanta yağı kapsülasyonu

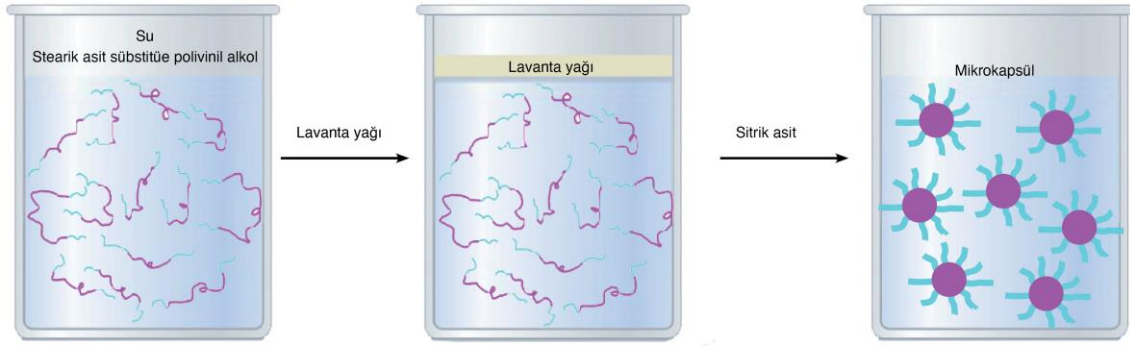
Elde edilen üç bloklu polimer kullanılarak gerçekleştirilen kapsülasyon şu şekilde uygulanmıştır. 1.6 g üç bloklu makromolekül 8 mililitre 1 Molar sitrik asit yardımıyla 100 mL saf suda çözölmüştür. Tam çözünme gerçekleştikten sonra üzerine 2 mL lavanta yağı yavaş yavaş ilave edilmiş, elde edilen karışım 500 rpm hızında 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu süreçte kapsüller oluşmuştur. Oluşan kapsüller kaba süzgeç kağıdıyla ayrılmış, temizlenmiş ve kurutulmuştur [112]. Üretilen lavanta yağı içeren kapsüllerin kimyasal yapısı ATR-FTIR ve boyutları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir.



Şekil 2.3. Lavanta yağı iç materyalli PEG-PPG-PEG blok polimeri kabuklu kapsül üretim şeması

2.4.2. Stearik asit sübstitütle polivinil alkol ile lavanta yağı kapsülasyonu

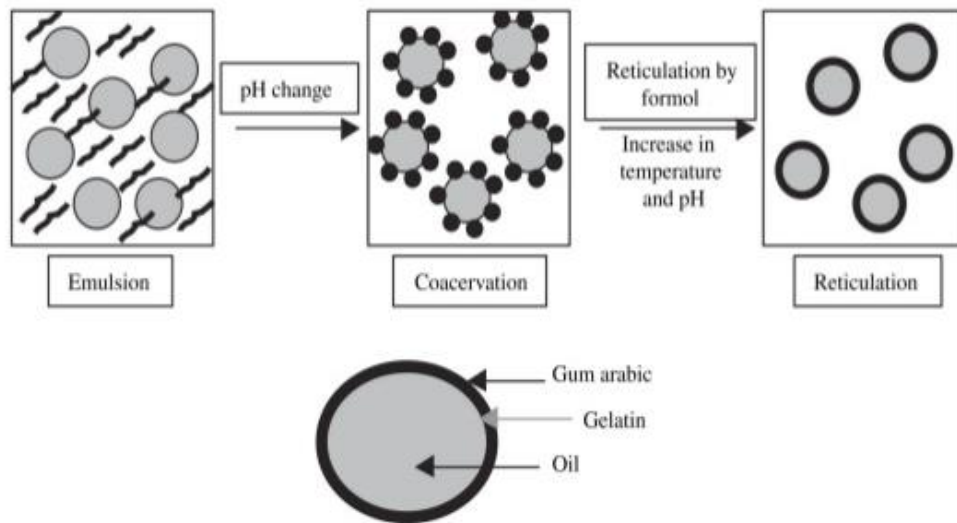
Kapsülleme çalışmasında bir gram üretilen stearik asit sübstitütle polivinil alkol makromolekölü 50 mL bidistile suda dağıtılmış ve reaksiyon kabına 4mL 1M sitrik asit eklenmiştir. Reaksiyon ortamına 1 mL lavanta yağı yavaş yavaş ilave edilmiş karışım iki saat 500 rpm'de kapsülasyon gerçekleştirilmiştir. Üretilmiş kapsüller süzölerek sıvı kısımdan ayrılmış, üzerinde tutunmuş malzeme kalmaması amacıyla birkaç kez yıkanmış ve kurutulmuştur. Sentezlenen kapsülasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği ATR-FTIR ve yüzey yapısı ve boyutları SEM ile belirlenmiştir.



Şekil 2.4. Lavanta yağının Stearik asit sübtütite polivinil alkol ile mikrokapsül üretimi şeması

2.4.3. Kompleks koaservasyon yöntemiyle lavanta yağının kapsüllemesi

%10 (a/v) ağırlığındaki birinci kabuk materyali olan jelatin 1500 rpm gibi yüksek hızla manyetik karıştırıcıda iyice karıştırıldıktan sonra ortama jelatine eşit oranda lavanta yağı ilave edilmiştir. Ortama (Poly-etilen-alt-maleik-anhidrid (EMA) yavaş yavaş eklenerek emülsiyon elde edilmiştir. Elde edilen karışım 10 dakika karıştırılmış ve üzerine %10 (a/v)'luk ikinci duvar malzemesi arap zamkı eklenmiş ve karıştırılmıştır. 15 dakika karıştırmadan sonra ortamın asitliği 4-4.5'a ayarlanmıştır. Ardından karıştırma yavaşlatılmış ve karışımın derişimi saf su ilavesiyle azaltılmıştır. Kabuk malzemesinde çapraz bağları oluşturmak için glutar aldehit ilave edilmiştir. Reaksiyona giren ve girmeyen tüm maddeler 3°C'de suyun içerisine aktarılıp 60 dakika 800 rpm'de karıştırılmaya devam edildi. Bu sürenin ardından ortama baz eklenerek 9-11 arasında bir baz değerine getirildi. Bu pH değerinde bir saat karıştırıldı. Elde edilen kapsüller sıvı fazdan ayrıldı, temizlendi 30 °C'de vakum altında 1 gece kurutuldu. Üretilen kapsüllerin içeriği ATR-FTIR ve boyut ve yüzey özellikleri SEM ile belirlenmiştir.

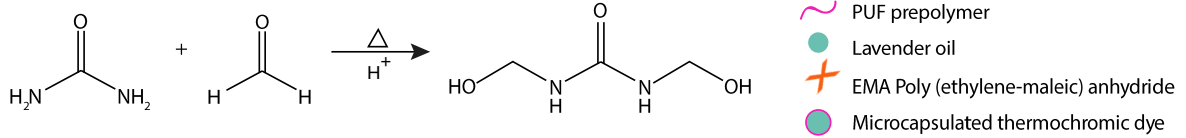


Şekil 2.5. Lavanta yağının Kompleks koaservasyon yöntemiyle kapsüllemesi şeması

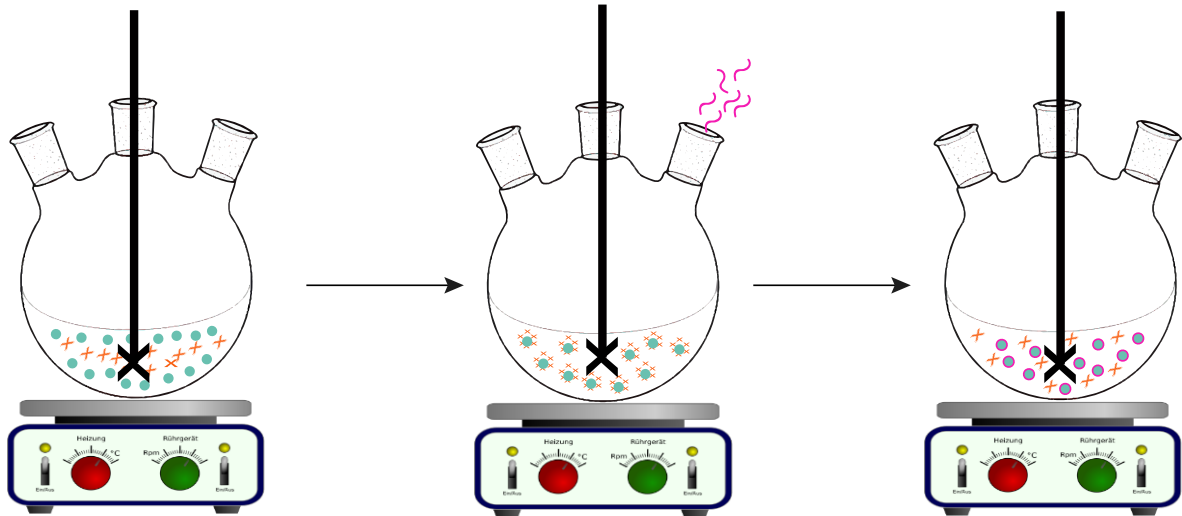
2.4.4. Poliüretan formaldehit dış kabuk ile in-sitü polimerizasyonu yöntemiyle lavanta yağının kapsüllemesi

Lavanta yağı için en uygun miktarların seçilmesi için farklı, tekrarlı deneyler kurulmuştur bunlardan en iyi sonuç vereni aşağıda açıklanmıştır. Poliüretan formaldehit kabuk malzemesine sahip kapsüller in-situ polimerizasyonu yöntemiyle üretilmiştir. Üretim işleminde 0,1 L bidistile suya 10 gr üre, 1 gr rezorsinol ve 2.5 gr poli (etilen-maleik) anhidrit (EMA) eklenmiştir. Oda sıcaklığında 700 rpm’de homojen, şeffaf bir çözelti oluşturana kadar beklenmiş üzerine kapsül iç malzemesi olan 20 ml lavanta yağı ilave edilip asit-bazlığı 3.5’den düşük olduğu görülmüştür. Karışımın pH’ını 3.5’a yükseltmek için yaklaşık 1 ml (%10’luk) sodyum hidroksit (NaOH) ilave edilmiş ve karışımın pH’ı ayarlanmıştır. Elde edilen karışımın üzerine 25 ml formaldehit ilave edilmiş ve reaksiyonun gerçekleşmesi için sıcaklık dakikada 2 °C artırılarak 60 °C’ye ayarlanmış ve kapsülasyonun tamamen gerçekleşmesi için 4 saatte beklenmiştir. Sıvı kısımdan kapsüller süzülerek ayrılmış, üzerindeki tutunmuş kimyasallardan arındırmak için saf su ile yıkanmış ardından kurutulmuştur. Üretilen kapsüllerin içeriği ATR-FTIR, yüzey özellikleri ve morfolojisi SEM ile belirlenmiştir [112].

Synthesis of Urea Formaldehyde



Fabrication of Thermochromic PUF Microcapsule



Şekil 2.6. Lavanta yağının poliüretan formaldehit dış kabuk ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle kapsüllenmesi şeması

2.5. Nane Yağı ile Kapsülasyon Çalışmaları

2.5.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri ile nane yağı kapsülasyonu

Bu çalışmada kapsülasyon işleminde 0.8 g üç bloklu makromolekül 50 mL distile suda dağıtılmış ardından ortama 4 mL 1 M sitrik asit eklenmiştir. Reaksiyon kabına 1 ml nane yağı yavaş yavaş ilave edilmiş kapsülasyonun gerçekleşmesi ve etkileşimin tam olması için iki saat 500 rpm’de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Üretilen kapsüller sıvı kısımdan uzaklaştırılmış, yüzeye tutulan kimyasallardan arındırılmak için birkaç defa saf su ile yıkanmış ve vakum etüvünde kurutulmuştur [113]. Üretilen kapsüllerin yapısı ATR-FTIR ve boyut ve yüzey özellikleri SEM ile belirlenmiştir.

2.5.2. Stearik asit sübstitüe polivinil alkol ile nane yağı kapsülasyonu

Kapsülleme çalışmasında 1 g stearik asit sübstitüe polivinil alkol makromolekülü 50 mL saf suda dağıtılmış ardından ortama 4 mL 1M sitrik asit eklenmiştir. Reaksiyon kabına 1 ml nane yağı yavaş yavaş ilave edilmiş kapsülasyonun gerçekleşmesi ve etkileşimin tam olması için iki saat 500 rpm’de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Oluşan çöküntü sıvı kısımdan uzaklaştırılmış, yüzeye tutulan kimyasallardan arındırılmak için birkaç defa saf su ile yıkanmış ve vakum etüvünde kurutulmuştur. Bu çöküntünün morfolojik özellikleri SEM ile aydınlatılmıştır.

2.5.3. Kompleks koaservasyon yöntemiyle nane yağının kapsüllenmesi

%10 (a/v) ağırlığındaki kapsülde kullanılacak birinci makromolekül olan jelatin 1500 rpmde mekanik olarak karıştırılırken bu makromoleküle kütlece eşit miktarda nane yağı ilave edildi. Bir süre karıştırıldıktan sonra ortama poli (etilen-maleik) anhidrit (EMA)’nın %1’lik çözeltisi yavaş yavaş eklendi bu vasıta ile emülsifikasyon gerçekleştirildi. Tam dağılım sağlandıktan sonra 15 dakika daha karıştırılmaya devam edildikten sonra birinci makromoleküle eş değer oranda %10 (a/v) ikinci makromolekül olan arap zıncı eklendi ve yaklaşık yirmi dakika boyunca karıştırıldı. Karıştırma tamamlandığında ortamın asitliği 4-4.5’a asit ile ayarlandı. Asit ilavesiyle karıştırma hızı düşürülmüş ve kapsüllerin daha iyi oluşabilmesini sağlamak amacıyla reaksiyon kabına distile su eklendi. Kabukta kullanılan makromoleküllerin arasında çapraz bağlanmayı sağlamak amacıyla glutar aldehit eklendi. Elde edilen tüm ürün, 1 °C’de

distile su içeren başka bir balona aktarıldı. Karışım 1 saat süresiyle 500 rpm’de karıştırıldı. 1 saatten ortamın bazlığı NaOH ile arttırıldı ve bir saat daha karıştırıldı. Elde edilen çöküntü süzüldü, yıkandı ve vakum etüvünde 30 °C’de 1 gece kurutuldu. Elde edilen çöküntünün morfolojik özellikleri SEM ile aydınlatılmıştır.

2.5.4. Poliüretan formaldehit dış kabuk ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle nane yağının kapsüllenmesi

Nane yağı için en uygun miktarların seçilmesi için farklı ve tekrarlı deneyler kurulmuştur bunlardan hiçbirinde kapsül üretilenmemiştir.

2.6. Gül Yağı ile Kapsülasyon Çalışmaları

2.6.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri ile gül yağı kapsülasyonu

Daha Önce sentezi anlatılan polimer ile gül yağı için kapsülasyon çalışmaları yapılmıştır. Kapsülasyon işleminde 0.8 g üç bloklu makromolekül 50 mL distile suda dağıtılmış ardından ortama 4 mL 1 M sitrik asit eklenmiştir. Reaksiyon kabına 1 ml gül yağı yavaş yavaş ilave edilmiş kapsülasyonun gerçekleşmesi ve etkileşimin tam olması için iki saat 500 rpm’de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Üretilen kapsüller sıvı kısımdan uzaklaştırılmış, yüzeye tutulan kimyasallardan arındırılmak için birkaç defa saf su ile yıkanmış ve vakum etüvünde kurutulmuştur. Üretilen kapsüllerin yapısı ATR-FTIR ve boyut ve yüzey özellikleri SEM ile belirlenmiştir.

2.6.2. Stearik asit sübstitüte polivinil alkol ile gül yağı kapsülasyonu

Daha önce sentezi anlatılan polimer ile gül yağı için kapsülasyon çalışmaları yapılmıştır. Kapsülleme çalışmasında 1 g stearik asit sübstitüte polivinil alkol makromolekülü 50 mL saf suda dağıtılmış ardından ortama 4 mL 1M sitrik asit eklenmiştir. Reaksiyon kabına 1 ml gül yağı yavaş yavaş ilave edilmiş kapsülasyonun gerçekleşmesi ve etkileşimin tam olması için iki saat 500 rpm’de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Oluşan çöküntü sıvı kısımdan uzaklaştırılmış, yüzeye tutulan kimyasallardan arındırılmak için birkaç defa saf su ile yıkanmış ve vakum etüvünde kurutulmuştur. Bu çöküntünün morfolojik özellikleri SEM ile aydınlatılmıştır.

2.6.3. Kompleks koaservasyon yöntemiyle gül yağının kapsüllenmesi

%10 (a/v) ağırlığındaki kapsülde kullanılacak birinci makromolekül olan jelatin 1500 rpm’de mekanik olarak karıştırılırken bu makromoleküle kütlece eşit miktarda gül yağı ilave edildi. Bir süre karıştırıldıktan sonra ortama poli (etilen-maleik) anhidrit (EMA)’nın %1’lik çözeltisi yavaş yavaş eklendi bu vasıta ile emülsifikasyon gerçekleştirildi. Tam dağılım sağlandıktan sonra on beş dakika daha karıştırılmaya devam edildikten sonra birinci makromoleküle eş değer oranda %10 (a/v) ikinci makromolekül olan arap zıncı eklendi ve yaklaşık yirmi dakika boyunca karıştırıldı. Karıştırma tamamlandığında ortamın asitliği 4-4.5’a asit ile ayarlandı. Asit ilavesiyle karıştırma hızı düşürülmüş ve kapsüllerin daha iyi oluşabilmesini sağlamak amacıyla reaksiyon kabına distile su eklendi. Kabukta kullanılan makromoleküllerin arasında çapraz bağlanmayı sağlamak amacıyla glutar aldehit eklendi. Elde edilen tüm ürün, 1°C’de distile su içeren başka bir balona aktarıldı. Karışım 1 saat süresiyle 500 rpm’de karıştırıldı. 1 saatten ortamın bazlığı NaOH ile artırıldı ve bir saat daha karıştırıldı. Üretilen kapsüller süzüldü, yıkandı ve vakum etüvünde 30 °C’de 1 gece kurutuldu. Elde edilen kapsüllerin morfolojik özellikleri SEM ile aydınlatılmıştır.

2.6.4. Poliüretan formaldehit dış kabuk ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle gül yağının kapsüllenmesi

Gül yağı için en uygun miktarların seçilmesi için farklı, tekrarlı deneyler kurulmuştur bunlardan en iyi sonuç vereni aşağıda açıklanmıştır. Poliüretan formaldehit kabuk malzemesine sahip mikrokapsüller in-situ polimerizasyonu yöntemiyle üretilmiştir. Üretim işleminde 0,1 L bidistile suya 10 gr üre, 1 gr rezorsinol ve 2.5 gr poli (etilen-maleik) anhidrit (EMA) eklenmiştir. Oda sıcaklığında 700 rpm’de homojen, şeffaf bir çözelti oluşturana kadar beklenmiş üzerine kapsül iç malzemesi olan 20 ml lavanta yağı ilave edilip asit-bazlığı 3.5’den düşük olduğu görülmüştür. Karışımın pH’ını 3.5’a yükseltmek için yaklaşık 1 ml (%10’luk) sodyum hidroksit (NaOH) ilave edilmiş ve karışımın pH’ı ayarlanmıştır. Elde edilen karışımın üzerine 25 ml formaldehit ilave edilmiş ve reaksiyonun gerçekleşmesi için sıcaklık dakikada 2 °C artırılarak 60 °C’ye ayarlanmış ve kapsülasyonun tamamen gerçekleşmesi için 4 saatte beklenmiştir. Sıvı kısımdan kapsüller süzülerek ayrılmış, üzerindeki tutunmuş kimyasallardan arındırmak için saf su ile yıkanmış ardından kurutulmuştur. Üretilen kapsüllerin içeriği ATR-FTIR, yüzey özellikleri ve morfolojisi SEM ile belirlenmiştir.

2.7. Lavanta, Gül ve Nane İçerikli Mikrokapsüller ile Kâğıt Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması ve Kaplanması

Sentezlenen mikrokapsüller ile kaplama formülasyonları aşağıdaki gibi hazırlanmıştır. Öncelikle %7.5 (a/v) katyonik nişasta-su çözeltisi hazırlanmış ve nişasta liflerinin birbirinden ayrılması ve sıvılaşması için 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Elde edilen katyonik nişasta çözeltisi mikrokapsüllerin bozunmadan kalacağı sıcaklığa indirildikten sonra %1'lik mikrokapsüller formülasyona eklenmiştir. Kaplama işleminden önce kâğıtlar laboratuvar koşullarında 48 saat şartlandırılmıştır. Elde edilen mikrokapsül içeren kâğıt kaplama formülasyonları, Mayer Rod 2 kullanılarak laboratuvar tipi K303 Multicoater (RK Print Coat Instruments Ltd, UK) ile oda sıcaklığında 0.1 g/m² olacak şekilde kâğıdın tek yüzüne 80 g/m² olacak şekilde kaplandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Kaplama makinası hızı 2 m/dak hızında seçildi. Kâğıt kaplamalarının ortalama kalınlığı 3 µm'ye ayarlandı. Elde edilen kaplanmış kâğıtların renk değerlerini karşılaştırmak için kontrol grubu olarak kapsül eklenmemiş nişasta kaplamaları yapılmıştır. Elde edilen kaplamaların yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Kaplanmamış, sadece katyonik nişasta kaplanmış ve farklı yağ içeren mikrokapsül kaplanmış kâğıtların CIE Lab renk değerleri renk değerleri X-Rite eXact el tipi spektrofotometre kullanılarak ISO 12647-2:2013'e göre (D50 ışık kaynağı, 2° gözlemci açısı, polarize filtreli ve 0/45-derecelik geometriyle) ölçülmüştür. Renk farkı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\Delta E_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2} + R_T \frac{\Delta C'}{k_C S_C} \frac{\Delta H'}{k_H S_H} \quad (1)$$

Parlaklık ölçümleri BYK-Gardner GmbH glossmetre ile ISO 2813:2014'e göre 60° geometri ile gerçekleştirilmiştir.

2.8. Lavanta, Gül ve Nane İçerikli Mikrokapsüller ile Kaplanmış Kâğıtlara Serigrafi Test Baskı Çalışması

İlk olarak serigrafi baskı kalıpları hazırlanmıştır. Öncelikle ışığa duyarlı emülsiyon hazırlanmış ve dokuma üzerine ince bir tabaka halinde sürülüp, kurutma dolabında kurutulmuştur. Kuruma işlemi gerçekleştikten sonra pozitif görüntünün olduğu film ile ışığa duyarlı emülsiyon sürülen kalıp çakıştırılarak pozlandırılmıştır. Görüntünün olduğu ve baskıda mürekkebin geçeceği alanlar poz görmeyerek su ile banyo edilerek atılmıştır. Kalıp tekrar kurutma dolabında kurutulup baskı makinesine yerleştirilmiştir. Magenta renk serigrafi

mürekkebi ile Arus yarı otomatik serigrafi baskı makinesiyle 80 g/m² ofis kâğıdı yüzeyine 75 'lik rakle açısıyla, 77 tpc dokuma sıklığında, 75 shore sertliğinde rakle özellikleri ile serigrafi baskılar gerçekleştirilmiştir. Yapılan baskılara BYK Gardner parlaklık cihazı kullanarak TAPPI T480 om-15 standardı kullanarak parlaklık ölçümleri yapılmıştır. Renk  l  mleri ise X-Rite eXact spektrofotometre cihazı ile 2  gözlemci açısı, D50 ışık kaynağı ve polarizasyon filtresi kapalı  l  m koşullarında gerçekleştirilmiştir.

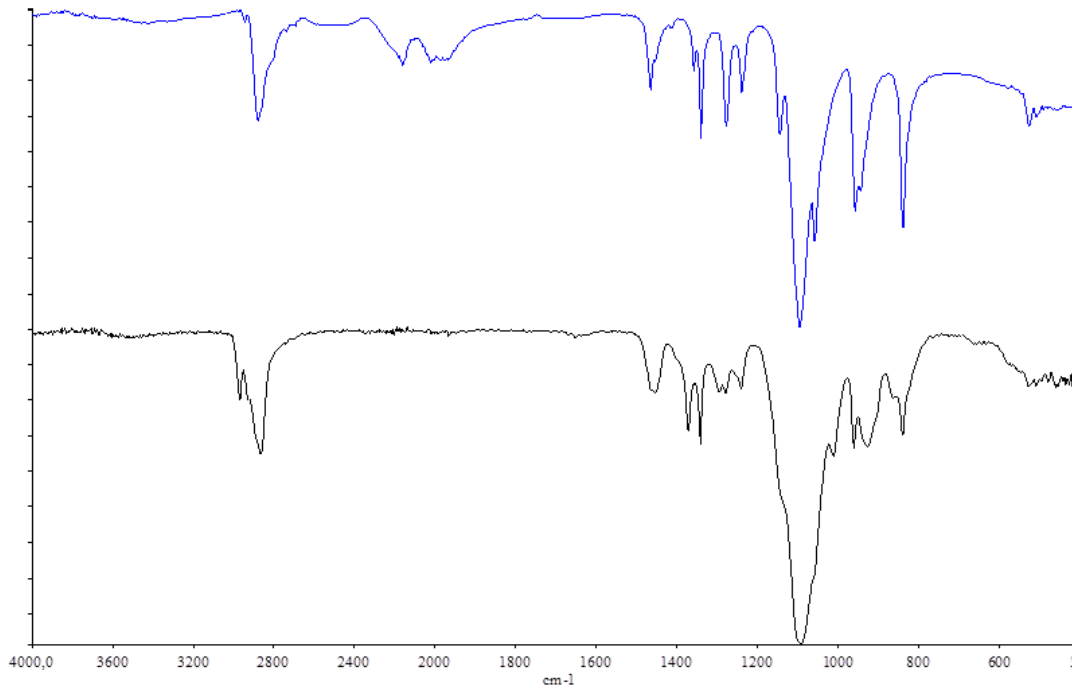


3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Kapsülasyon Çalışmalarında Kullanılacak Kabuk Malzemesi Karakterizasyonu

3.1.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri karakterizasyonu

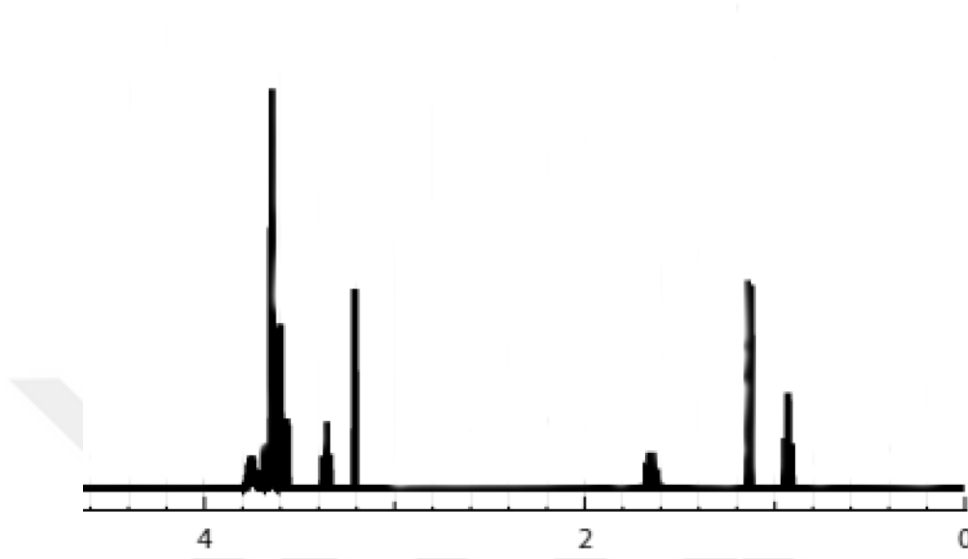
Sentezlenen PEG-PPG-PEG blok polimerinin yapısı ATR-FTIR ve ^1H -NMR ile belirlenmiştir. Şekil 3.1’de PEG monomeri ve PEG-PPG-PEG makromolekülünün ATR-FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde PEG ve PPG’ye ait CH_2 simetrik germe bandı 2880 cm^{-1} ’de bulunmaktadır. Ayrıca deforme olmuş alkile ait C-H pikleri 1242 , 1281 ve 1469 cm^{-1} ’de, tekrarlanan $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ grubunda bulunan C-O-C gerilme titreşimi 1082 cm^{-1} ’de PEG ve PPG birimleri için ortaya çıkmıştır. Spektrum incelendiğinde bunlara artı olarak karbonil germe bandı (1723 cm^{-1}) PPG’un kimyasal yapısını açıklanmaktadır. İlk (üstteki) spektrum incelendiğinde $2000\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ yakınında C-O-C grubuna ait titreşimler PEG’in literatürdeki pikleri ile benzerdir [114].



Şekil 3.1. PEG ve PEG-PPG-PEG ATR-FTIR spektrumu

PEG-PPG-PEG triblok makromolekülüne ait ^1H -NMR spektrumu şekil 3.2’de gösterilmiştir. Şekil 3.2. incelendiğinde makromolekülün orta bloğu olan PPG’deki metilin protonları 1.13 ppm ’de ve düz zincirdeki PEG ve PPG protonları $3.5\text{-}3.7\text{ ppm}$ ’de açığa çıkmıştır. Bunun dışında PEG birimindeki ilk ve son protonlar $0,9\text{ ppm}$ ’de gözükmektedir. Bu spektrum

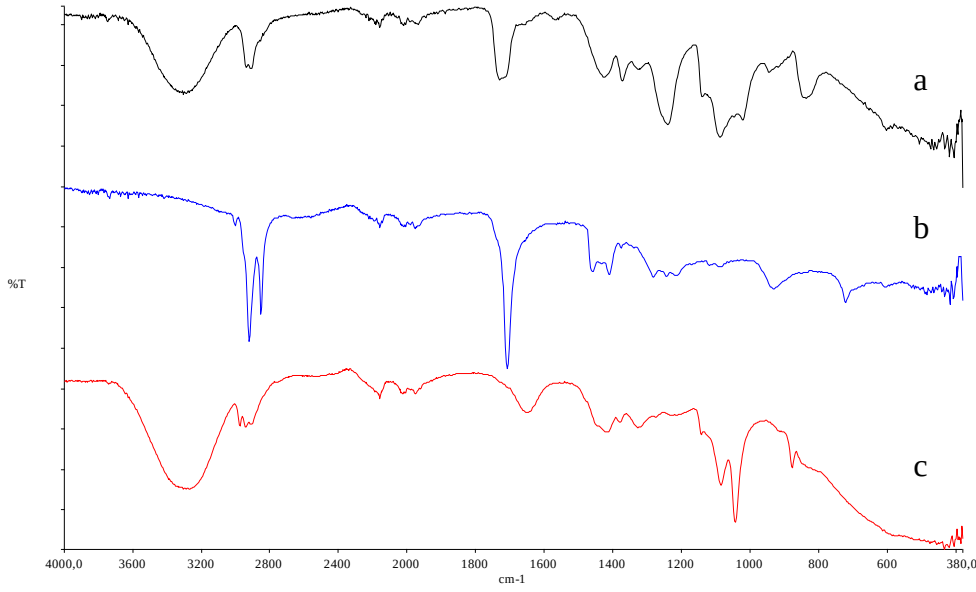
incelendiğinde sentezin gerçekleştiği kanıtlanabilmektedir. Spektrumdan elde edilebilecek diğer bir veri de 1.13 ppm'deki ve 3.5 ppm'deki pik alanları hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır. Buna bağlı olarak makromolekülün bloklarının birleşme oranları 30-40-30 olacak şekilde hesaplanmış.



Şekil 3.2. PEG-PPG-PEG ¹H-NMR spektrumu

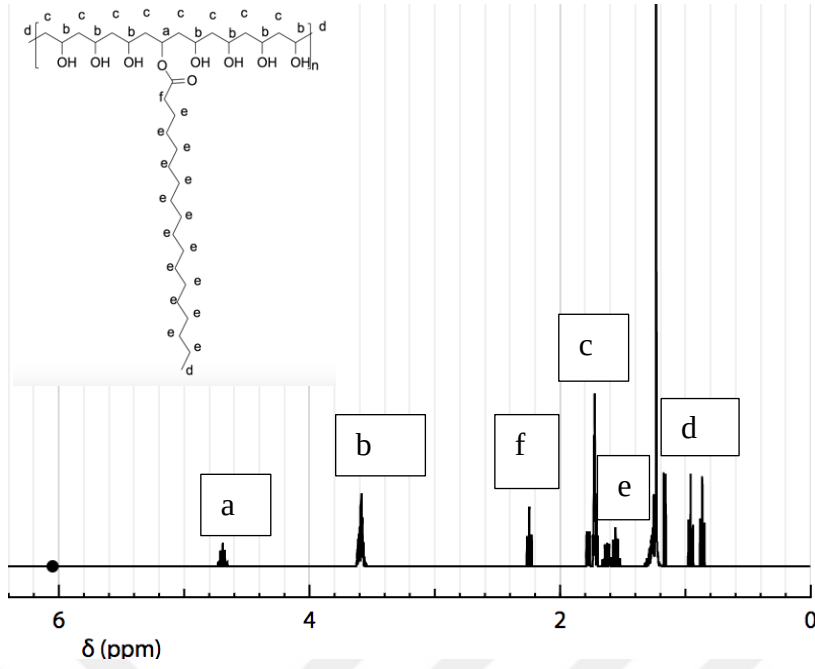
3.1.2. Stearik asit sübstitüe PVA polimeri karakterizasyonu

Sentezlenen Stearik asit sübstitüe PVA polimerinin kimyasal yapısı ATR-FTIR ve ¹H-NMR ile aydınlatılmıştır. ATR-FTIR ve ¹H-NMR spektrumları tasarlanan yapıyı doğrulamıştır. Şekil 3.3.a incelendiğinde 2915 cm⁻¹'de PVA için karakteristik C-H₂ asimetrik alkil germe bağı titreşimi görülmektedir. Ayrıca, 3307 cm⁻¹ -OH ve kristalin PVA titreşimi 1090 cm⁻¹'dir. Şekil 3.3.b'de 3299 cm⁻¹ hidroksil titreşimi ve serbest karbonil grupları 1711 cm⁻¹ açığa çıkmıştır. Stearik asit sübstitüe polivinil alkol polimeri ATR-FTIR spektrumu 3.3.c de verilmiştir. 1644 cm⁻¹'de açıkça görülen ester titreşimi reaksiyonun gerçekleştiğini ve stearik asit ve PVA ya ait diğer piklerin kendini koruması bozunmanın olmadığını kanıtlamaktadır.



Şekil 3.3. a. PVA b. Stearik asit ve c. Stearik asit süstitüte polivinil alkol polimeri ATR-FTIR spektrumu

Şekil 3.4'te stearik asit süstitüte polivinil alkolün karakteristik ¹H-NMR sinyalleri görülmektedir. Stearik asidin bağlandığı karbon üzerindeki proton 4.69 ppm'de açığa çıkmıştır. Buna ek olarak spektrum, 3.59 ppm'de hidroksil bağlı karbonun protonu, 1.72 ppm'de PVA'ya simetrik protonları, 1.23 ppm'de stearik asit üzerindeki simetrik protonları, 2.25 ppm'de stearik asit ilk karbonunda simetrik protonları ve 1.67-0.84 ppm'de son protonlar açıkça görülmektedir. ¹H-NMR spektrumu sentezin başarıyla gerçekleştirildiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca stearik asit PVA oranı %11 olarak hesaplanmıştır.

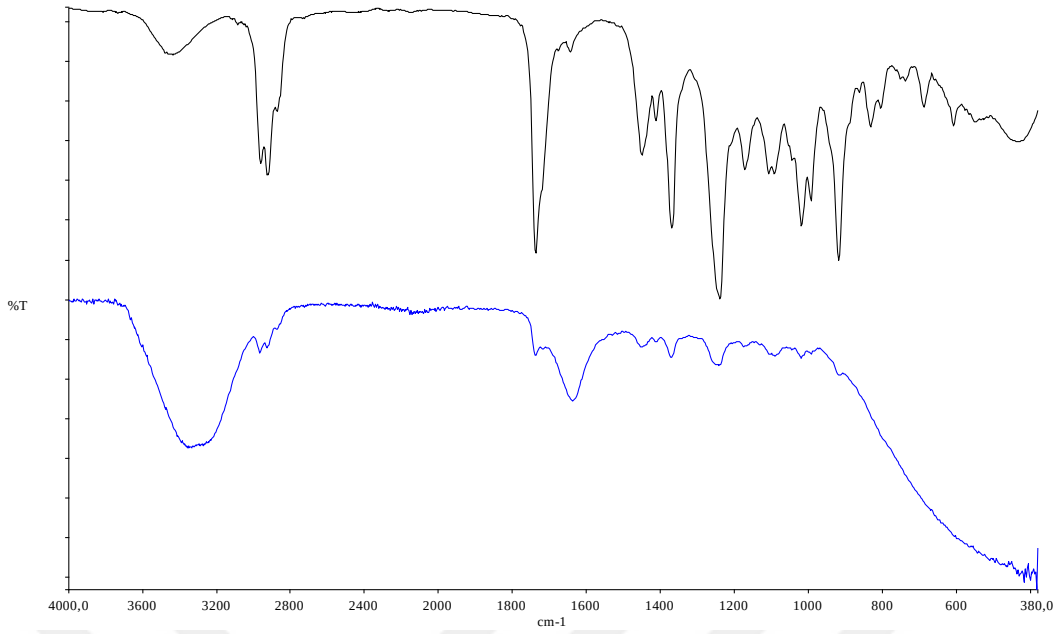


Şekil 3.4. Stearik asit süstitüte polivinil alkol polimeri ¹H-NMR spektrumu

3.2. Lavanta Yağı ile Kapsülasyon Sonuçları

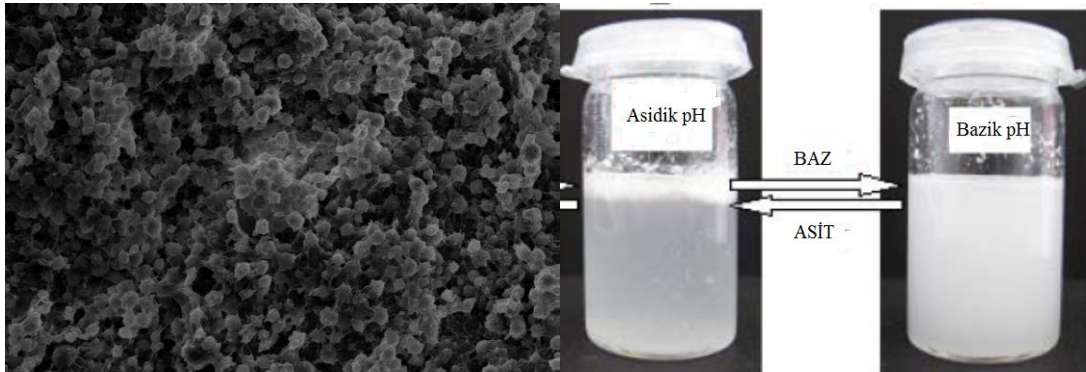
3.2.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri ile lavanta yağı kapsülasyonu karakterizasyonu

Elde edilen PEG-PPG-PEG blok polimeri ile lavanta yağı kapsüllerinin yapısal karakterizasyonu zayıflatılmış toplam yansıma üniteli fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (ATR-FTIR), yüzey özellikleri ve kapsül boyutları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen üç bloklu makromolekül kullanılarak asidik koşullarda lavanta yağı kapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Kapsülasyon işlemi sonucunda ortamdan alınan örnek ATR-FTIR incelendiğinde ortama eklenen yağın tamamının kapsülün içinde olduğu serbest yağ piklerinin bulunmadığı, sadece makromolekül piklerinin bulunduğu görülmüştür. Böylelikle reaksiyonda serbest yağa ait piklerin görülmemesi kapsülasyonu net bir şekilde açıklamaktadır.



Şekil 3.5. PEG-PPG-PEG- lavanta yağı mikrokapsülleri ve lavanta yağı ATR-FTIR spektrumları

Şekil 3.6 incelendiğinde kapsülasyonun gerçekleşmesi için asidik pH'a ihtiyaç olduğu nötr ve bazik pH'larda kapsülasyonun gerçekleşmediği belirlenmiştir (Şekil 3.6). Bunun yanında üretilen kapsüllerin boyutları SEM görüntüleri incelenerek hesaplanmıştır. İnceleme sonucunda bu kapsüllerin yaklaşık 6.5 nm büyüklüğünde ve dar boyut dağılımına sahip oldukları belirlenmiştir.

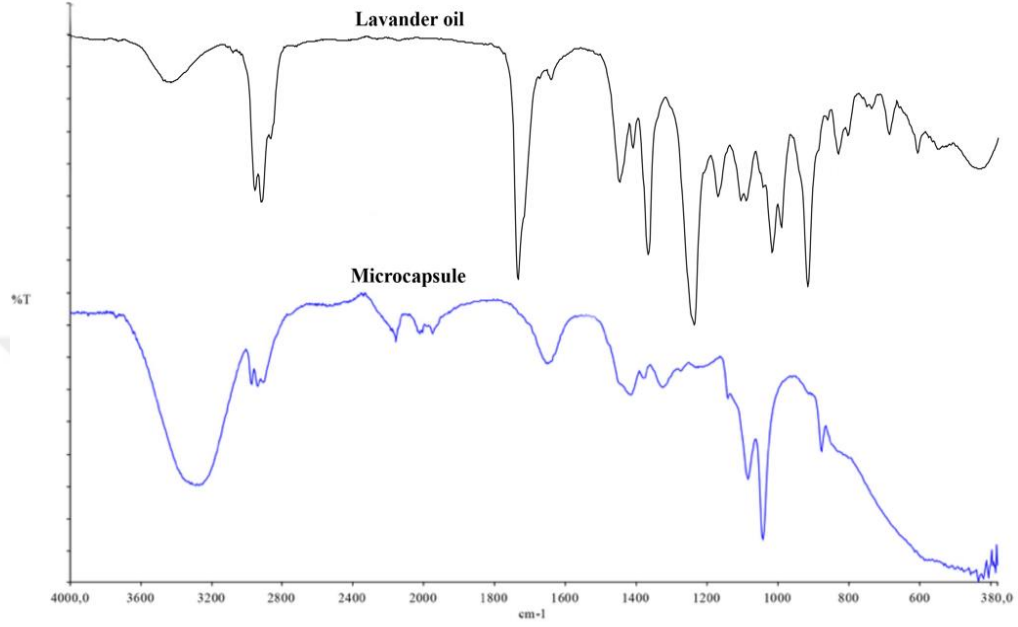


Şekil 3.6. PEG-PPG-PEG- lavanta yağı mikrokapsül SEM görüntüsü ve pH bağlı oluşum resmi

3.2.2. Stearik asit sübstitüte polivinil alkol ile lavanta yağı kapsülasyonu karakterizasyonu

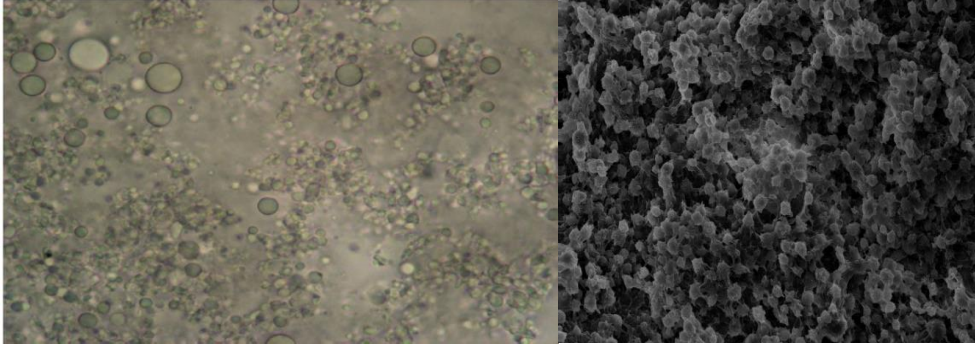
Stearik asit sübstitüte polivinil alkol ile lavanta yağı kapsülasyonu başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretilen kapsüllerin yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR ve boyutları ve yüzey özellikleri SEM ile belirlenmiştir. Elde edilen kapsüllerin ATR-FTIR spektrumu

incelendiğinde kapsüllerin spektrumunda lavantaya ait hiçbir pikin bulunmaması kapsülasyonun gerçekleştiği ve ortamda kapsülünmeyen yağın kalmadığı görülmektedir.



Şekil 3.7. Stearik asit sübstitüte polivinil alkol lavanta yağı mikrokapsül ve lavanta yağı ATR-FTIR spektrumu

Elde edilen kapsüllerin şekilleri optik mikroskop ve SEM ile incelenmiştir (Şekil 3.8). Mikrokapsül sentezi incelendiğinde, kapsüllemenin sadece aşırı asidik pH'da gerçekleştiği bazik pH'ta meydana gelmediği sonucuna varılmıştır. Ek olarak, SEM görüntüleri incelendiğinde, mikrokapsül boyutunun homojen ve yaklaşık 13 nm olduğu belirlenmiştir.

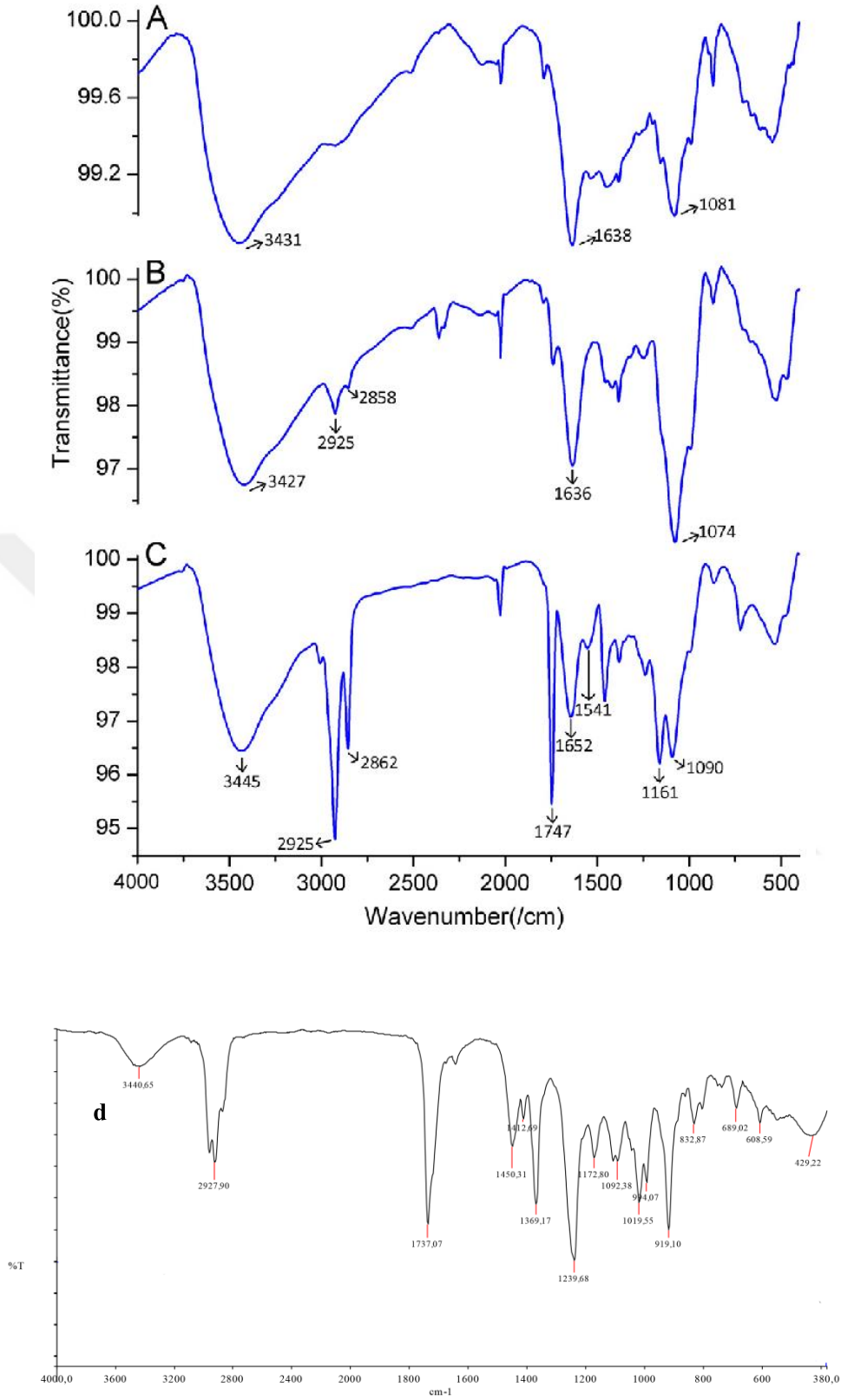


Şekil 3.8. Stearik asit sübstitüte polivinil alkol lavanta yağı mikrokapsül optik mikroskop ve SEM görüntüsü

3.2.3. Kompleks koaservasyon yöntemiyle üretilen lavanta yağı kapsüllerinin karakterizasyonu

Kompleks koaservasyon yöntemiyle jelatin ve arap zambı kabuklu lavanta yağı kapsülleri başarılı şekilde elde edilmiştir. Üretilen kapsüllerin yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR ve boyutları ve yüzey özellikleri SEM ile belirlenmiştir. Şekil 3.9'da a. Jelatin b. Arap zambı c. Mikrokapsül d. Lavanta yağının ATR-FTIR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde arapzambı mikrokapsül ve lavanta yağında 2925 cm^{-1} de karbonil piki ve 3400 civarında hidroksil pikleri görülmektedir. Ayrıca jelatinin pozitif şarjlanarak kapsülasyona hazırlandığı 3300 cm^{-1} 'deki omuzla açığa çıkmıştır. Negatif şarjlanan Arap zambındaki 2858 cm^{-1} 'deki pik kapsülde 2862 cm^{-1} 'de açığa çıkmıştır. Bu kimyasal reaksiyon oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen veriler literatür ile de uyumludur.

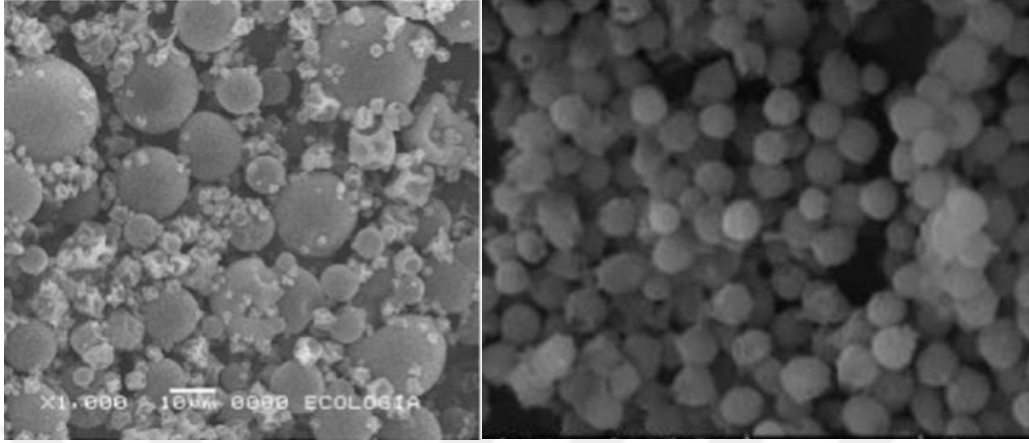
Elde edilen enkapsüle lavanta yağı ile lavanta yağı karşılaştırılmıştır. Elde edilen kapsülünlerin reaksiyon kabından örnek alınmış ATR-FTIR ile inceleme yapılmıştır. Şekil 3.9'da c ve d incelendiğinde yağın tamamının kapsüllenmediği bir miktarının kapsülasyon ortamında kaldığı görülmüştür. Sonuç olarak blok polimerle lavanta yağı daha etkili bir şekilde kapsüllendiği belirlenmiştir.



Şekil 3.9. a. Jelatin b. Arap zamkı c. Mikrokapsül d. Lavanta yağı ATR-FTIR spektrumu

Üretilen kapsüllerin boyut ve dağılımları SEM yardımıyla incelenmiştir. Öncelikle deney manyetik karıştırıcı yardımıyla gerçekleştirilmiş elde edilen kapsüllerin polidispers olduğu

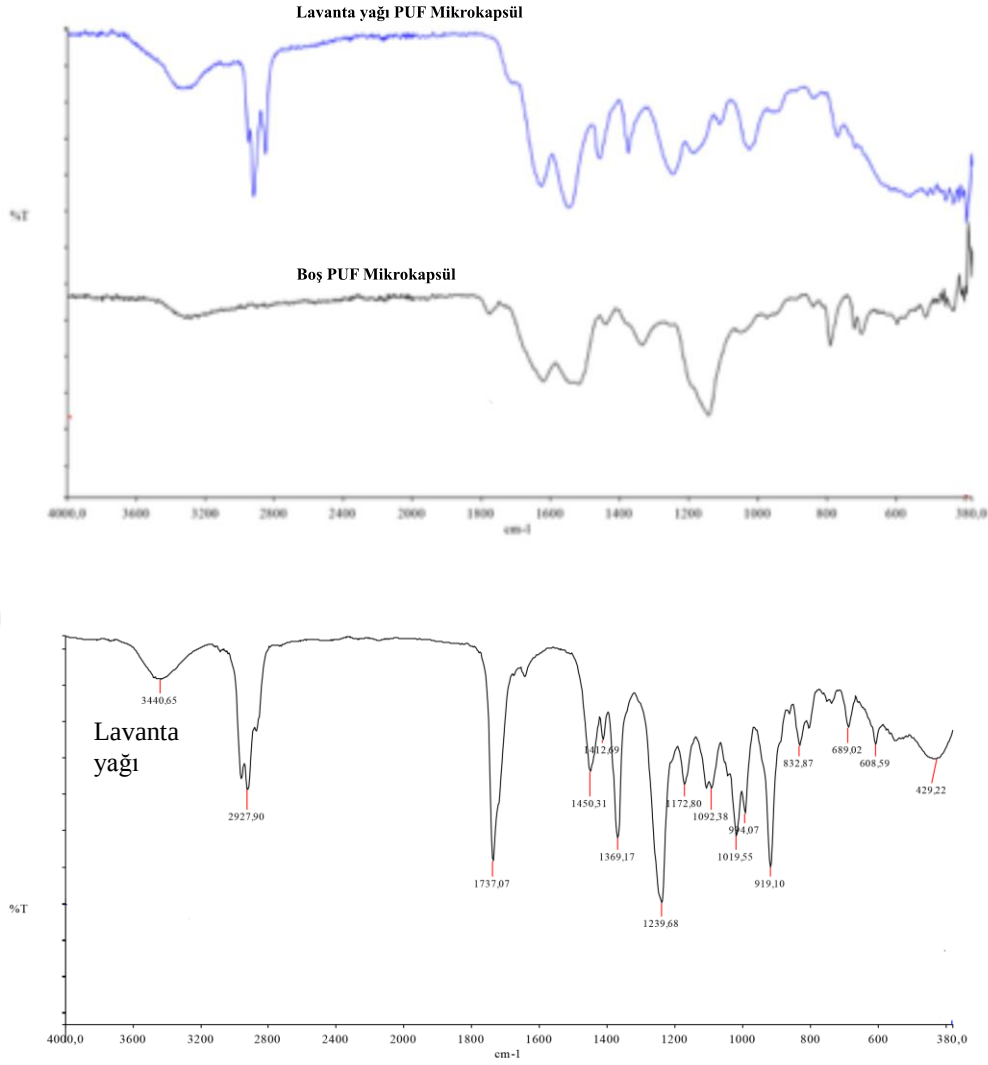
belirlendikten sonra kapsülasyon tekrar mekanik karıştırıcı ile tekrarlanmış ve monodispers dağılımlı kapsüller elde edilmiştir. Elde edilen kapsüllerin boyutları 20 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.10. Kompleks koaservasyon yöntemiyle üretilen lavanta yağı mikrokapsüllerin SEM görüntüsü

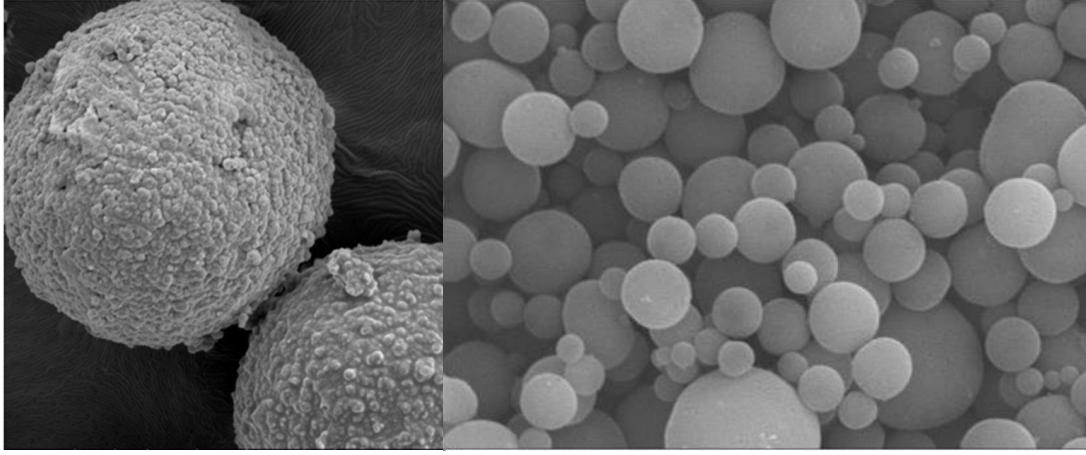
3.2.4. Poliüretan formaldehit dış kabuk ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle kapsüllenen lavanta yağının karakterizasyonu

Poliüretan formaldehit dış kabuk ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle lavanta yağı kapsüllemesi başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretilen kapsüllerin yapısal analizi ATR-FTIR, yüzey özellikleri ve morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile belirlenmiştir. Şekil 3.11’de boş PUF mikrokapsül, lavanta yağı içeren mikrokapsül ve lavanta yağının ATR-FTIR spektrumu görülmektedir. PUF kabuk malzemesinin ATR-FTIR spektrumunda, NH ve OH germe bantları 3600 cm^{-1} ve 3200 cm^{-1} ’de açığa çıkmıştır. Poliüretan formaldehit kabuğunun azota bağlı karbonilin’in gerilmesi 1623 cm^{-1} görülmektedir. Lavanta yağı içeren mikrokapsüller incelendiğinde boş mikrokapsül spesifik piklerinin yanında lavanta yağına ait piklerinde görüldüğü belirlenmiştir. Buda ortamda lavanta yağının kapsüllemeden bulunduğu göstermektedir. Bu akla iki olasılık getirmektedir. İlki ortamda kabuk dışında kapsüllemeden kalan serbest lavanta yağı vardır. İkincisi ise kabuk yüzeyine tutunmuş lavanta yağı bulunmaktadır. Bu sebeple elde edilen kapsüller su ile defalarca yıkanmış ve ortamdan lavanta yağının azalması ATR-FTIR ile incelenmiştir. Ancak 10 döngü yıkamadan sonra bile lavanta yağının pik şiddetinde azalma olmadığı belirlenmiştir. Bu sebeple lavanta yağının kabuğa tutunduğu fikri ağırlık basmıştır. Bu sebeple yapı incelenmesinde kabuk üzerinde yağın olup olmadığını belirleme gereksinimi doğmuştur. Ayrıca oluşan kapsüllerin içinin boş tüm lavanta yağının kabukta tutunmuş olup olmadığını belirlemek için elde edilen kapsüllerin optik mikroskop ile incelemesi yapılmıştır.



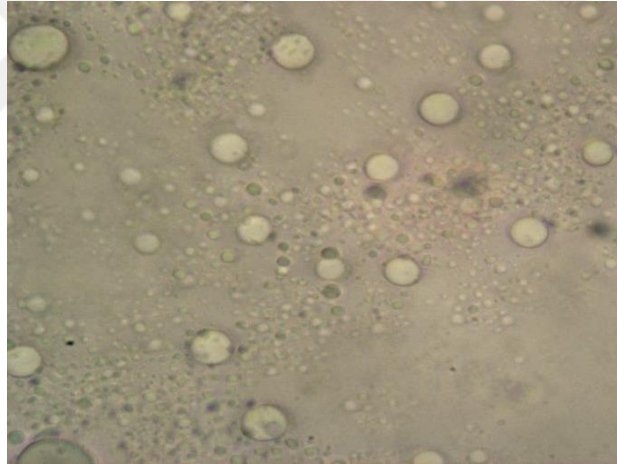
Şekil 3.11. Boş PUF mikro kapsül, lavanta yağı içeren PUF mikro kapsül ve lavanta yağı ATR-FTIR spektrumu

Sentezlenen lavanta yağı iç malzemeli kapsüllerin ebatları ve boyutsal dağılımları SEM ile incelenmiştir. İlgili kapsüllerin SEM görüntülerinde üretilen kapsüllerin iki eş boyut dağılımında bulunduğu ve büyük olanlarının boyutları 2.4 μm küçük olanlarınsa 0.8 μm olduğu belirlenmiştir. Kapsüller homojen dağılımlıdır. Üretilen kapsül yüzeyine odaklanılmış ve yakından incelenmiştir. Kapsüllerin küresel bir şekle sahip olduğu ve kapsül kabuğuna tutulmuş lavanta yağı açık şekilde görülmektedir.



Şekil 3.12. Poliüretan formaldehit dış kabuk ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle kapsüllenen lavanta yağı mikrokapsüllerin SEM görüntüsü

Sentezlenen lavanta yağı içeren mikrokapsüller ayrıca optik mikroskop ile incelenmiştir. İçlerinin boş olup olmadığı araştırılmıştır. Elde edilen kapsüllerinin içlerinin dolu olduğu belirlenmiştir. Yani hem kapsül içerisinde hem de kabukta lavanta yağı olduğu belirlenmiştir.



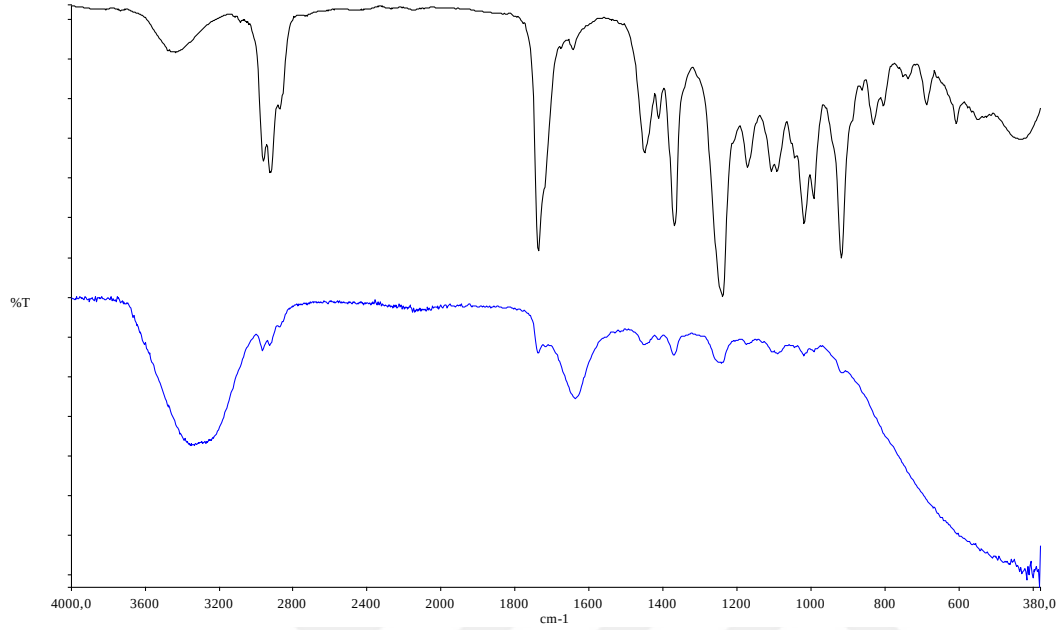
Şekil 3.13. Poliüretan formaldehit dış kabuk ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle kapsüllenen lavanta yağı mikrokapsüllerin optik mikroskop görüntüsü

3.3. Nane Yağı ile Kapsülasyon Sonuçları

3.3.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri ile nane yağı kapsülasyonu karakterizasyonu

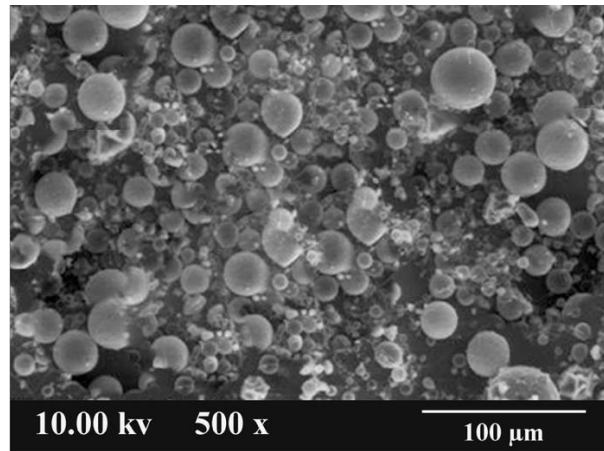
PEG-PPG-PEG blok polimeri ile nane yağı kapsülasyonu başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretilen kapsüllerin yapısal analizi ATR-FTIR ve yüzey özellikleri ve boyutları SEM ile yapılmıştır. Üretilen makromolekül yardımıyla düşük pH'ta lavanta yağı kapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabından örnek alınmış ve ATR-FTIR incelenmiştir. Şekil 3.14'deki spektrumlara bakıldığında örnekteki yağın tamamının kapsülasyona katıldığı ve

serbest yağın kalmadığı ve ortamda yalnızca PEG-PPG-PEG makromolekülünün piklerinin bulunduğu belirlenmiştir. Serbest yağın spektrumunda görülmemesi kapsülasyon işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.14. Nane yağı içeren PEG-PPG-PEG kabuklu mikrokapsül ve nane yağı ATR-FTIR Spektrumu

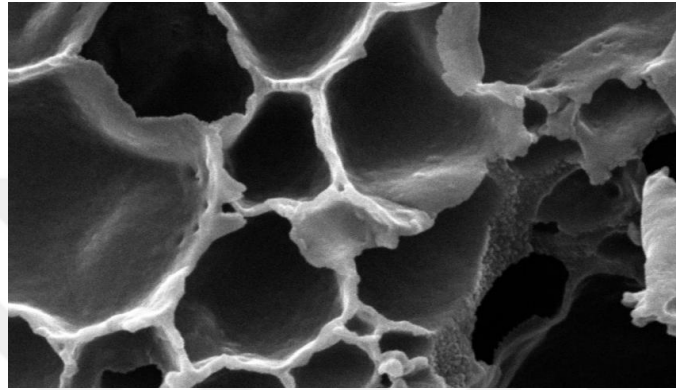
Sentezlenen nane yağı iç materyalli kapsüllerin ebatları ve boyut dağılımları SEM ile ölçülmüştür. Taramalı Elektron Mikroskobu görüntülerinden kapsüllerin monodispers, ebatlarının yaklaşık 32 µm olduğu ölçülmüştür. Kapsüller homojen dağılımlıdır. Bu kapsüller odaklanarak tekrar incelenmiş ve kapsüllerin küresel yapıda ve kapsül kabuğunda nane yağı olmadığı görülmektedir.



Şekil 3.15. Nane yağı içeren PEG-PPG-PEG kabuklu mikrokapsüllerin SEM görüntüsü

3.3.2. Stearik asit süstitüte polivinil alkol ile nane yağı kapsülasyonu karakterizasyonu

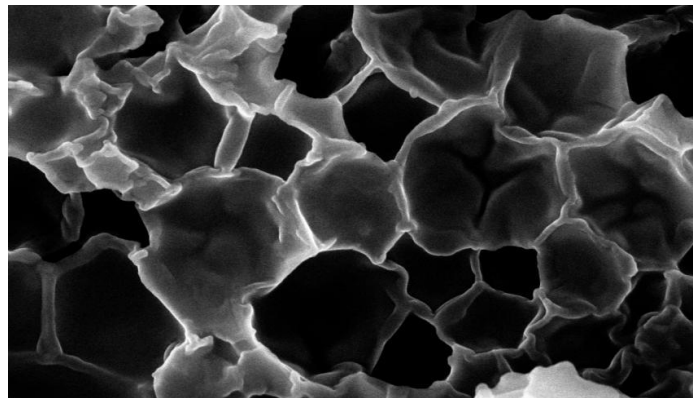
Stearik asit süstitüte polivinil alkol ile nane yağı kapsülasyonu belirlenen koşullar altında gerçekleştirilememiştir. Kapsül oluşması gerekirken bir çöküntü oluşmuştur. İlgili çöküntü süzülerek ortamdan alınmış ve ne olduğunun belirlenmesi amacıyla SEM ile yapı analizi yapılmıştır. Elde edilen çöküntünün SEM görüntüleri incelendiğinde kapsülasyonun gerçekleşmediği belirlenmiştir. Çünkü nane yağının asidik yapısı ortamın pH'ını aşırı düşürmüş ve çok asidik ortamda kapsülasyon gerçekleşmemiştir.



Şekil 3.16. Stearik asit süstitüte polivinil alkol - nane kapsül çöküntüleri SEM görüntüsü

3.3.3. Kompleks koaservasyon yöntemiyle nane yağının kapsülasyonu karakterizasyonu

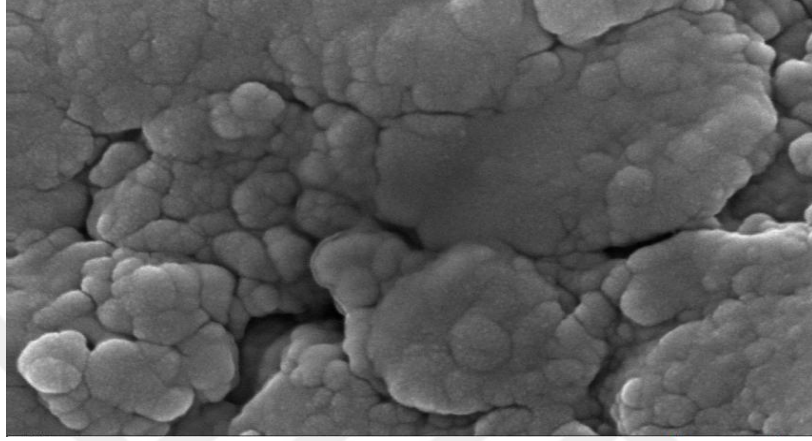
Kompleks koaservasyon yöntemi kullanarak jelatin ve arap zıncı kabuk ile nane yağı kapsülasyonu belirlenen koşullar altında gerçekleştirilememiştir. Kapsül oluşması gerekirken bir çöküntü oluşmuştur. İlgili çöküntü süzülerek ortamdan alınmış ve ne olduğunun belirlenmesi amacıyla SEM ile yapı analizi yapılmıştır. Elde edilen çöküntünün SEM görüntüleri incelendiğinde kapsülasyonun gerçekleşmediği belirlenmiştir. Çünkü nane yağının asidik yapısı ortamın pH'ını aşırı düşürmüş ve çok asidik ortamda kapsülasyon gerçekleşmemiştir.



Şekil 3.17. Kompleks koaservasyon yöntemiyle üretilen nane yağı çökeltisinin SEM görüntüsü

3.3.4. Poliüretan formaldehit dış kabuk ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle nane yağının kapsüllasyonu karakterizasyonu

Nane yağı için en uygun miktarların seçilmesi için farklı ve tekrarlı deneyler kurulmuştur bunlardan hiçbirinde kapsül üretilenmemiştir.

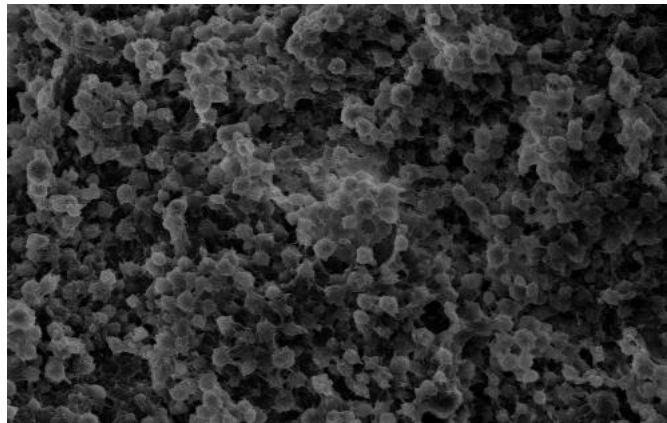


Şekil 3.18. Poliüretan formaldehit nane yağı çöküntüsü SEM görüntüsü

3.4. Gül Yağı ile Kapsülasyon Sonuçları

3.4.1. PEG-PPG-PEG blok polimeri ile gül yağı kapsülasyonu karakterizasyonu

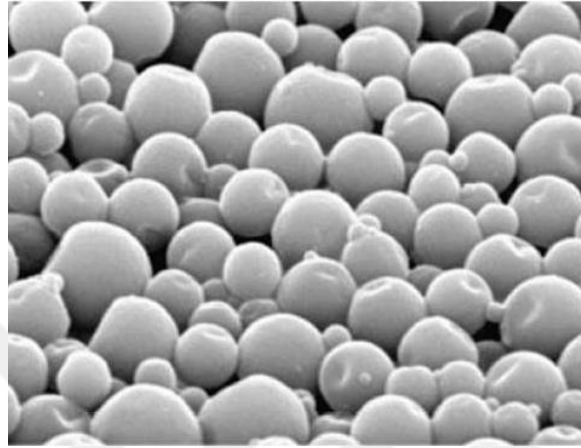
PEG-PPG-PEG blok polimeri ile gül yağı kapsülasyonu başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kapsüllerin morfolojik özellikleri SEM ile aydınlatılmıştır. Elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde monodispers homojen dağılımlı 10 nm boyutunda kapsüllerin elde edildiği sonucuna varılmıştır. Yani gül yağı için PEG-PPG-PEG polimeri uygun bir kabuk malzemesi ve miselizasyon uygun bir yöntemdir.



Şekil 3.19. Gül yağı içeren PEG-PPG-PEG kabuklu mikrokapsüllerin SEM görüntüsü

3.4.2. Stearik asit sübstütüte polivinil alkol ile gül yağı kapsülasyonu karakterizasyonu

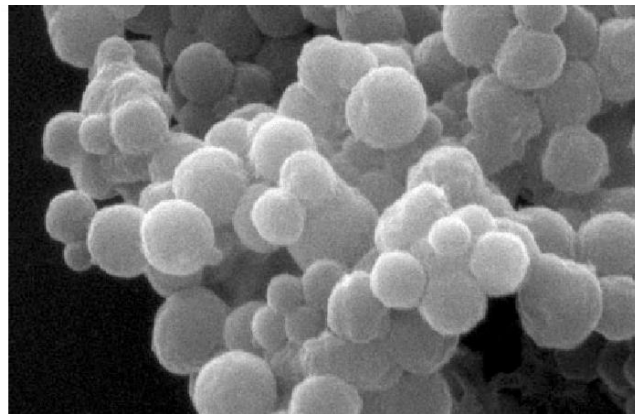
Stearik asit sübstütüte polivinil alkol polimeri ile gül yağı kapsülasyonu başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kapsüllerin morfolojik özellikleri SEM ile aydınlatılmıştır. Elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde monodispers homojen dağılımlı 3 mikrometre ara ara içe göçük tam küresel olmayan kapsüllerin elde edildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.20. Gül yağı içeren stearik asit sübstütüte polivinil alkol kabuklu mikrokapsüllerin SEM görüntüsü

3.4.3. Kompleks koaservasyon yöntemiyle gül yağı kapsülasyonunun karakterizasyonu

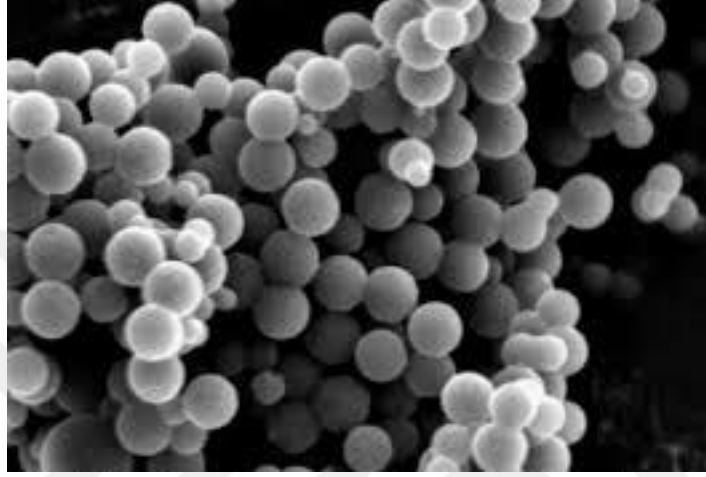
Kompleks koaservasyon yöntemini kullanarak jelatin ve arapzamkı kabuklu gül yağı kapsülasyonu başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kapsüllerin morfolojik özellikleri SEM ile aydınlatılmıştır. Elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde monodispers homojen dağılımlı 50 nm tam küresel kapsüllerin elde edildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.21. Kompleks koaservasyon yöntemiyle üretilen gül yağı kapsüllerinin SEM görüntüsü

3.4.4. Poliüretan formaldehit dış kabuk ile In-Sitü polimerizasyonu yöntemiyle gül yağı kapsülasyonunun karakterizasyonu

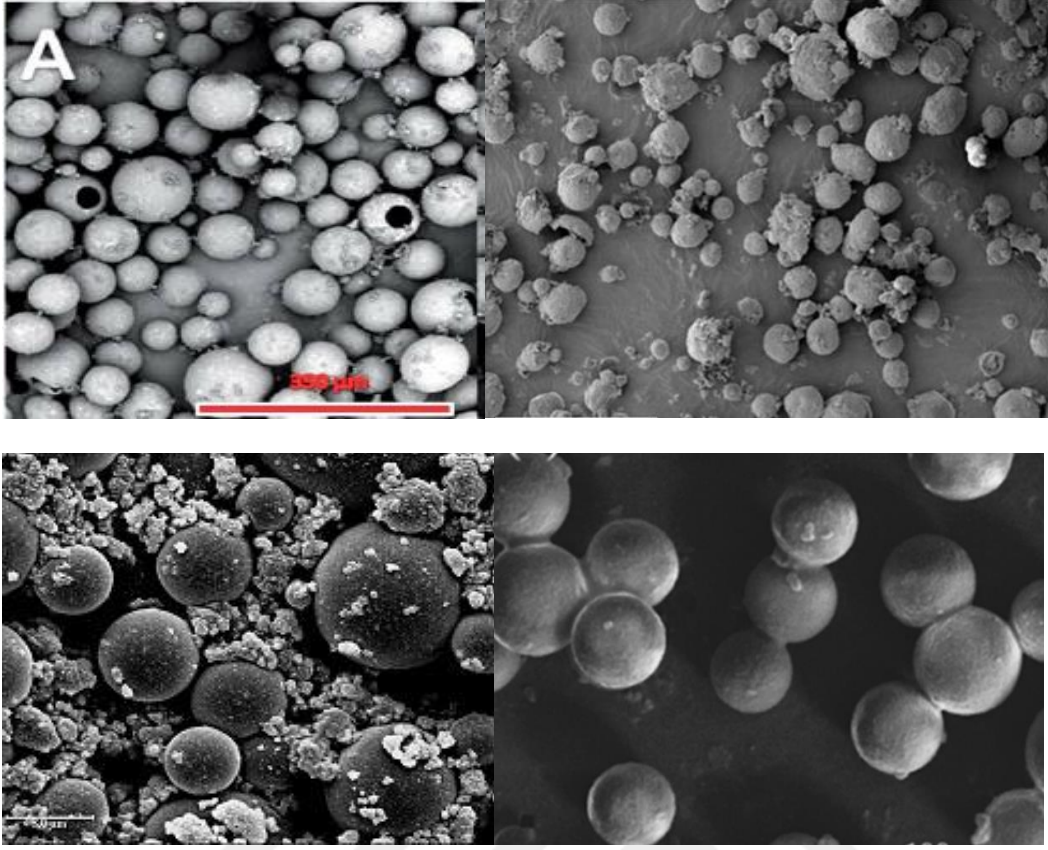
In-sitü polimerizasyon tekniğini kullanarak poliüretan formaldehit kabuklu gül yağı kapsülasyonu başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kapsüllerin morfolojik özellikleri SEM ile aydınlatılmıştır. Elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde monodispers homojen dağılımlı 2.1 µm tam küresel kapsüllerin elde edildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.22. Poliüretan formaldehit gül yağı kapsüllerinin SEM görüntüsü

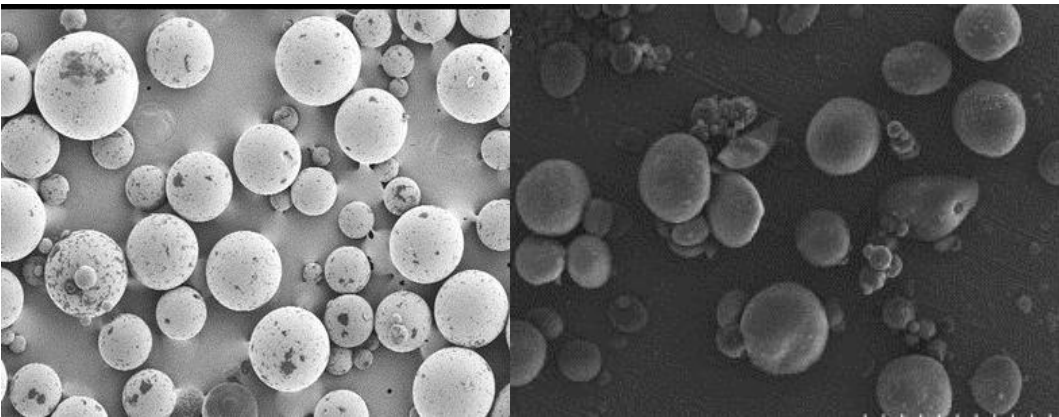
3.5. Lavanta, Gül ve Nane İçerikli Mikrokapsüller ile Kaplanmış Kağıtların Özelliklerinin Belirlenmesi

Sentezlenen mikrokapsülleri içeren ve içermeyen kaplama formülasyonları hazırlanmış ve ofis kağıtları üzerine kaplanmıştır. Elde edilen kaplamaların yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Elde edilen lavanta yağı içeren mikrokapsül içerikli kaplamaların SEM görüntüleri incelendiğinde tüm formülasyonların yüzeye tutunduğu ve yüzeyde homojen olarak dağıldığı görülmüştür. PEG-b-PPG-b-PEG-lavanta mikrokapsülünün kaplama esnasında bir miktar patladığı ama çoğunluğun yapısının korunduğu belirlenmiştir. Ayrıca kompleks koaservasyonla üretilmiş kaplamada arıtılamayan lavanta yağının kapsül üzerinde hala bulunduğu görülmüştür. Sonuç olarak bütün kapsüller yüzeye kabul edilebilir deformasyon şartlarında uygulanmış ve lavanta yağlı mikrokapsül içeren kaplanmış kağıtlar üretilmiştir.



Şekil 3.23. PEG-b-PPG-b-PEG-lavanta, stearik asit sübstitüe PVA -lavanta, jelatin arap zımkı-lavanta ve poliüretan formaldehit lavanta yağı kapsülleri kaplanmış kâğıdın SEM görüntüsü

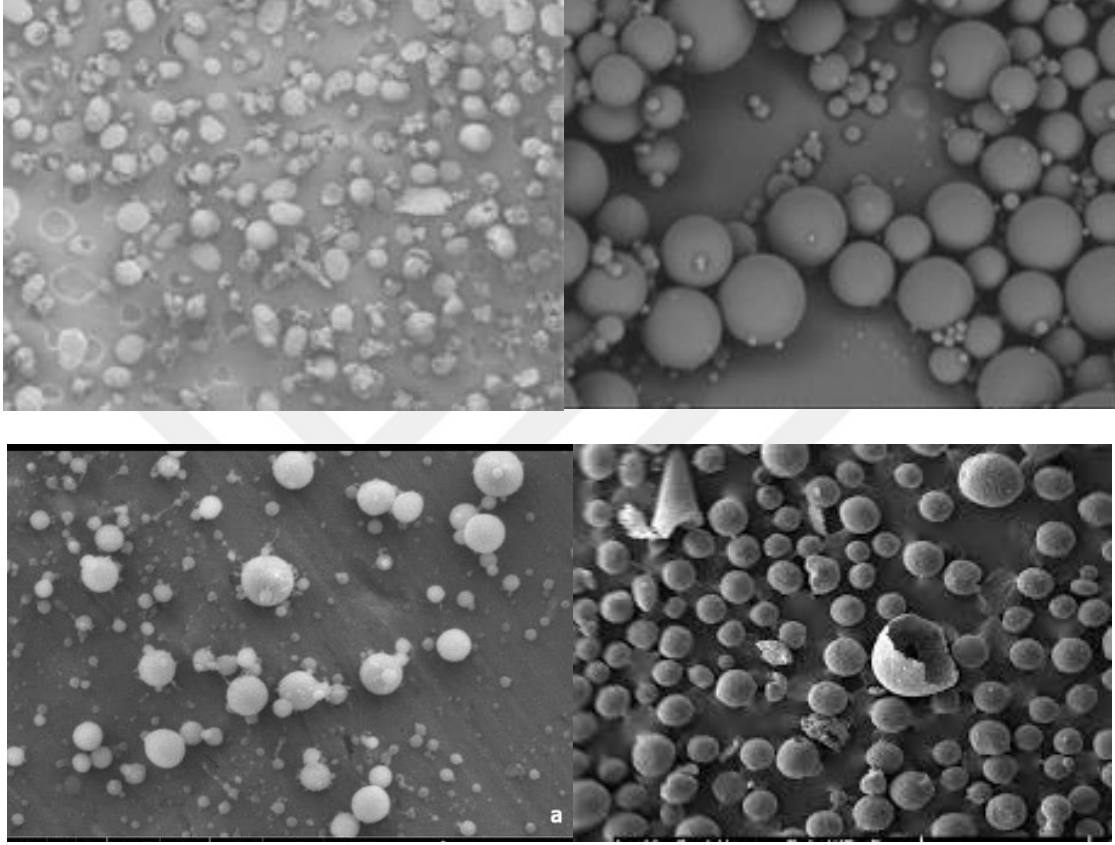
Elde edilen nane yağı içeren mikrokapsül içerikli kaplamaların SEM görüntüleri incelendiğinde tüm formülasyonların yüzeye tutunduğu ve yüzeyde homojen olarak dağıldığı görülmüştür.



Şekil 3.24. PEG-b-PPG-b-PEG-nane ve poliüretan formaldehit nane yağı kapsülleri kaplanmış kâğıdın SEM görüntüsü

Gül kapsülleri kendi aralarında incelendiğinde PEG-b-PPG-b-PEG-gül ve PUF-gül mikrokapsülünün homojen kaplama esnasında kolay ve iyi dağılım gösterdiği ancak stearik

asit sübstitüte-PVA- gül ve jelatin arap zmkı - gül mikrokapsüllerinin kaplama içerisinde kendi aralarında ve katyonik nişasta arasındaki Van der Waals etkileşimlerinden dolayı topaklanarak, iyi dağılmadan kaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak bütün kapsüller yüzeye kabul edilebilir deformasyon şartlarında uygulanmış ve farklı yağ iç materyaline sahip mikrokapsül içeren kaplanmış kağıtlar üretilmiştir.



Şekil 3.25. PEG-b-PPG-b-PEG-gül, stearik asit sübstitüte PVA -gül, jelatin arap zmkı-gül ve poliüretan formaldehit gül yağı kapsülleri kaplanmış kâğıdın SEM görüntüsü

Tablo 3.1 incelendiğinde b değerlerinde mikrokapsül kaplı kağıtların normal kağıtlardan daha sarı olduğu belirlenmiştir. Sarılık değeri en düşük olan poliüretan formaldehit - lavanta mikrokapsül kaplanmış kağıt ve en yüksek olan ise jelatin arap zmkı-lavanta Mikrokapsül kaplanmış kağıttır. Bir biyopolimerin yapısında bulunan çift bağlardaki eşlenmiş elektronların kromofor özellik göstermesi beklenen bir sonuçtur. Ayrıca referans değer kaplanmamış kâğıt olunca renk farkları sırasıyla 2.71, 3.23, 0.65, 5.64 ve 4.59 olarak hesaplanmıştır. Rengin sadece nişasta kaplandığında 2.71 farka sahip olduğu belirlenmiştir. Renkler kabul edilebilir sınırlar içerisinde farklılaşmıştır ancak ortama Stearik asit sübstitüte PVA lavanta mikrokapsülü eklendiğine renk farkı daha azalmış ve 0.65'e kadar düşmüştür. Böylelikle

yüzey yapıştırma kaynaklı renk farkı azaltılmıştır. En büyük renk farkı sararmadan dolayı jelatin arap zımkı-lavanta mikrokapsül kaplanmış kâğıtta görülmüştür.

Parlaklık değerleri incelendiğinde kaplanmamış kâğıttan daha parlak ancak katyonik nişasta kaplı kâğıttan daha mat olduğu bulunmuştur. Kapsüller yüzeyde pürüzlülük oluşturmuş bu da parlaklığı düşürmüştür.

Tablo 3.1. PEG-b-PPG-b-PEG-lavanta, stearik asit süstitüte PVA -lavanta, jelatin arap zımkı-lavanta ve poliüretan formaldehit lavanta yağı kapsülleri kaplanmış kâğıdın renk ve parlaklıkları

Özellik	Kaplanmamış Kâğıt	Katyonik nişasta kaplı kâğıt	PPEG-b-PPG-b-PEG-lavanta mikrokapsül kaplanmış kâğıt	Stearik asit süstitüte PVA -lavanta mikrokapsül kaplanmış kâğıt	Jelatin arap zımkı-lavanta mikrokapsül kaplanmış kâğıt	Poliüretan formaldehit lavanta yağı kapsül kaplanmış kâğıt
L	90.87	89.65	90.23	90.23	90.52	90.06
a	2.29	2.19	2.44	2.37	2.59	2.35
b	-8.02	-5.6	-4.85	-8.14	-2.40	-2.12
Gloss (TAPPI 60°)	4.5	8.9	8.1	7.19	6.4	7.1

Tablo 3.2 incelendiğinde b değerlerinde mikrokapsül kaplı kâğıtların normal kâğıtlardan daha sarı olduğu belirlenmiştir. PEG-PPG-PEG polimeri ile kapsüllenmiş nane yağının sarılık değeri, poliüretan formaldehit kabuklu nane yağından daha düşüktür. Bir biyopolimerin yapısında bulunan çift bağlardaki eşlenmiş elektronların kromofor özellik göstermesi beklenen bir sonuçtur. Ayrıca referans değer kaplanmamış kâğıt olunca renk farkları sırasıyla 2.71, 1.08 ve 2.64 olarak hesaplanmıştır. Renkler kabul edilebilir sınırlar içerisinde farklılaşmıştır. Parlaklık değerleri incelendiğinde kaplanmamış kâğıttan daha parlak ancak katyonik nişasta kaplı kâğıttan daha mat olduğu bulunmuştur. Kapsüller yüzeyde pürüzlülük oluşturmuş bu da parlaklığı düşürmüştür.

Tablo 3.2. PEG-b-PPG-b-PEG-nane ve poliüretan formaldehit nane yağı kapsülleri kaplanmış kâğıdın renk ve parlaklıkları

Özellik	Kaplanmamış kâğıt	Katyonik nişasta kaplı kâğıt	PPEG-b-PPG-b-PEG-nane mikrokapsül kaplanmış kâğıt	Poliüretan formaldehit nane yağı kapsül kaplanmış kâğıt
L	90.87	89.65	89.93	89.74
a	2.29	2.19	2.41	2.37
b	-8.02	-5.6	-7.49	-5.64
Gloss (TAPPI 60°)	4.5	8.9	6.9	6.4

Tablo 3.3. incelendiğinde b değerlerinde mikrokapsül kaplı kâğıtların normal kâğıtlardan daha sarı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kapsüllerin kendi arasında karşılaştırılmasında nane yağı kapsüllerinin sarılık değerinin en az olduğu belirlenmiştir. ΔE renk farklılıkları karşılaştırıldığında kaplanmamış kâğıt referansı yanında renk farkları 1.10 - 2.7 arasında değişmektedir. Yani kaplamalar rengi bir miktar sarıya çekse de bu fark ISO 12647-2'ye göre kabul edilebilir sınırlarda kalmaktadır. Mikrokapsül içeren kaplamaların rengindeki sararma polimerlerin yapısındaki kromofor grupların yanında iç materyali olan yağların kendi renginden de kaynaklanmaktadır.

Parlaklık değerleri incelendiğinde kaplanmamış kâğıttan daha parlak ancak katyonik nişasta kaplı kâğıttan daha mat olduğu bulunmuştur. Kapsüller yüzeyde pürüzlülük oluşturmuş, bu da parlaklığı düşürmüştür.

Tablo 3.3. PEG-b-PPG-b-PEG-gül, stearik asit sübstitüe PVA -gül, jelatin arap zımkı-gül ve poliüretan formaldehit gül yağı kapsülleri kaplanmış kâğıdın renk ve parlaklıkları

Özellik	Kaplanmamış kâğıt	Katyonik nişasta kaplı kâğıt	PPEG-b-PPG-b-PEG-gül mikrokapsül kaplanmış kâğıt	Stearik asit sübstitüe PVA - gül mikrokapsül kaplanmış kâğıt	Jelatin arap zımkı-gül mikrokapsül kaplanmış kâğıt	Poliüretan formaldehit gül yağı kapsül kaplanmış kâğıt
---------	-------------------	------------------------------	--	--	--	--

L	90.87	89.65	90.73	90.46	90.54	90.91
a	2.29	2.19	2.35	2.63	2.18	2.27
b	-8.02	-5.6	-3.63	-3.07	-3.85	-3.44
Gloss (TAPPI 60°)	4.5	8.9	6.8	8.5	8.1	7.2

3.6. Lavanta, Gül ve Nane İçerikli Mikrokapsüller ile Kaplanmış Kağıtlara Serigrafi Baskı Uygulaması Sonuçları

Üç farklı kokulu aromatik uçucu yağ içeren kapsüllerden sadece PEG-PPG-PEG kabuklu olanlar seçilmiş ve bunların üzerine serigrafi baskı sistemini kullanarak baskılar yapılmıştır. Elde edilen baskıların renk ve parlaklıkları ölçülmüş ve tablo 3.4.'te verilmiştir.

Tablo 3.4. PEG-b-PPG-b-PEG-gül, nane ve gül yağı kapsülleri kaplanmış kâğıda yapılan baskıların renk ve parlaklıkları

Özellik	Kaplanmamış kâğıt	Katyonik nişasta kaplı kâğıt	PPEG-b-PPG- b-PEG-lavanta mikrokapsül kaplanmış kâğıt	PPEG-b- PPG-b-PEG- nane mikrokapsül kaplanmış kâğıt	PPEG-b- PPG-b-PEG- gül mikrokapsül kaplanmış kâğıt
L	47.68	48.49	48.20	48.12	47.96
a	74.20	74.53	74.71	74.89	74.81
b	-3.48	-5.28	-4.73	-5.12	-3.97
Gloss (TAPPI 60°)	6.9	16.1	15.7	15.3	15.2

Elde edilen baskıların renk değerleri incelendiğinde kaplanmamış kâğıt ile kaplanmış kâğıt karşılaştırıldığında rengin biyo polimerin renginden kaynaklı olarak bir miktar sarıya kaydığı

içerisine kapsül eklenmesinin bu sarıya kaymayı azalttığı belirlenmiştir. Kapsül kaplanmış kağıtlara yapılan baskılarda en sarı olanı nane yağı ile elde edilirken en az sarı olan gül yağı olarak belirlenmiştir. Oluşan bu farkın sebebi kullanılan yağların kendi renklerinin az da olsa kapsül renklerini dolayısıyla kaplama ve baskı rengini etkilemesidir. Renk farklılıkları incelendiğinde baskı yapılmamış kaplanmış kağıtların renk farkının baskılıdan daha büyük olduğu görülmüştür. Bu da renk farkının mürekkep tarafından bir miktar tolere edilebildiğini göstermektedir. Elde edilen kaplanmış kağıtların kaplanmamış kâğıt referans alınarak hesaplanan renk farkları sırasıyla 2.00, 1.45, 1.83 ve 0.83 olarak belirlenmiştir. Sonuç incelendiğinde gül yağı içeren kapsülleri içeren kâğıdın renginin en az değiştiği en fazla değişimin ise kapsül içermeyen kaplamalara yapılan baskılarda görüldüğü belirlenmiştir. Elde edilen tüm baskıların renk farklılıkları ilgili standarda göre uyumludur. Ayrıca insan gözü tarafından da fark edilemeyecek kadar düşüktür. Elde edilen baskıların parlaklık değerleri incelendiğinde parlaklığın yapılan bütün kaplamalarda arttığı ancak kapsül eklenmesi ile yüzeyde oluşan pürüzlülükten kaynaklı olarak parlaklıkta kapsülsüz kaplamaya göre bir miktar düşüş yaşanmıştır. Elde edilen bütün kaplamaların parlaklık değeri kaplanmamış kâğıda göre yaklaşık 2 kat artmıştır.

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında uzun süre koku salabilen doğal yağ içerikli farklı kapsülasyonlu kâğıt kaplamaları hazırlanması amaçlanmıştır.

Bu amaçla çalışmada öncelikle kapsüllemeye kullanılacak blok (PEG-PPG-PEG) ve yan dallı polimer (Stearik asit sübstitüe PVA) sentezlendi.

Sentezlenen PEG-PPG-PEG blok polimerinin yapısı ATR-FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ ile belirlenmiştir. PEG monomeri ve PEG-PPG-PEG makromolekülünün ATR-FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde PEG ve PPG'ye ait CH_2 simetrik germe bandı 2880 cm^{-1} 'de bulunmaktadır. Ayrıca deforme olmuş alkile ait C-H pikleri 1242 , 1281 ve 1469 cm^{-1} 'de, tekrarlanan $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ grubunda bulunan C-O-C gerilme titreşimi 1082 cm^{-1} 'de PEG ve PPG birimleri için ortaya çıkmıştır. Spektrum incelendiğinde bunlara artı olarak karbonil germe bandı (1723 cm^{-1}) PPG'un kimyasal yapısını açıklanmaktadır. İlk (üstteki) spektrum incelendiğinde $2000-2200\text{ cm}^{-1}$ yakınında C-O-C grubuna ait titreşimler PEG'in literatürdeki pikleri ile benzerdir.

Sentezlenen stearik asit sübstitüe PVA polimerinin kimyasal yapısı ATR-FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ ile aydınlatılmıştır. ATR-FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları tasarlanan yapıyı doğrulamıştır. 2915 cm^{-1} 'de PVA için karakteristik C-H₂ asimetrik alkil germe bağı titreşimi görülmektedir. Ayrıca, 3307 cm^{-1} -OH ve kristalin PVA titreşimi 1090 cm^{-1} 'dir. Stearik asit 3299 cm^{-1} hidroksil titreşimi ve serbest karbonil grupları 1711 cm^{-1} açığa çıkmıştır. Stearik asit sübstitüe polivinil alkol polimeri ATR-FTIR spektrumunda 1644 cm^{-1} 'de açıkça görülen ester titreşimi reaksiyonun gerçekleştiğini ve stearik asit ve PVA ya ait diğer piklerin kendini koruması bozunmanın olmadığını kanıtlamaktadır. $^1\text{HNMR}$ incelendiğinde stearik asidin bağlandığı karbon üzerindeki proton $4,69\text{ ppm}$ 'de açığa çıkmıştır. Buna ek olarak spektrum, $3,59\text{ ppm}$ 'de hidroksil bağlı karbonun protonu, $1,72\text{ ppm}$ 'de PVA'ya simetrik protonları, $1,23\text{ ppm}$ 'de stearik asit üzerindeki simetrik protonları, $2,25\text{ ppm}$ 'de stearik asit ilk karbonunda simetrik protonları ve $1,67-0,84\text{ ppm}$ 'de son protonlar açıkça görülmektedir. $^1\text{HNMR}$ spektrumu sentezin başarıyla gerçekleştirildiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca stearik asit PVA oranı %11 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen PEG-PPG-PEG blok polimeri ile lavanta yağı kapsüllerinin yapısal karakterizasyonu zayıflatılmış toplam yansıma üniteli fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (ATR-FTIR), yüzey özellikleri ve kapsül boyutları taramalı elektron

mikroskobu (SEM) ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen üç bloklu makromolekül kullanılarak asidik koşullarda lavanta yağı kapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Kapsülasyon işlemi sonucunda ortamdan alınan örnek ATR-FTIR incelendiğinde ortama eklenen yağın tamamının kapsülün içinde olduğu serbest yağ piklerinin bulunmadığı, sadece makromolekül piklerinin bulunduğu görülmüştür. Böylelikle reaksiyonda serbest yağa ait piklerin görülmemesi kapsülasyonu net bir şekilde açıklamaktadır. Kapsülasyonun gerçekleşmesi için asidik pH'a ihtiyaç olduğu nötr ve bazik pH'larda kapsülasyonun gerçekleşmediği belirlenmiştir. Bunun yanında üretilen kapsüllerin boyutları SEM görüntüleri incelenerek hesaplanmıştır. İnceleme sonucunda bu kapsüllerin yaklaşık 6,5 nm büyüklüğünde ve dar boyut dağılımına sahip oldukları belirlenmiştir.

Stearik asit sübstitüe polivinil alkol ile lavanta yağı kapsülasyonu başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretilen kapsüllerin yapısal analizi ATR-FTIR ve yüzey özellikleri ve boyutları SEM ile yapılmıştır. Elde edilen kapsüllerin ATR-FTIR spektrumu incelendiğinde kapsüllerin spektrumunda lavantaya ait hiçbir pikin bulunmaması kapsülasyonun gerçekleştiği ve ortamda kapsüllenmeyen yağın kalmadığı göstermektedir. Elde edilen kapsüllerin şekilleri optik mikroskop ve SEM ile incelenmiştir. Mikrokapsül sentezi incelendiğinde, kapsüllemenin sadece aşırı asidik pH'da gerçekleştiği bazik pH'ta meydana gelmediği sonucuna varılmıştır. Ek olarak, SEM görüntüleri incelendiğinde, mikrokapsül boyutunun homojen ve yaklaşık 13 nm olduğu belirlenmiştir.

Kompleks koaservasyon yöntemiyle jelatin ve arap zımkı kabuklu lavanta yağı kapsülleri başarılı şekilde elde edilmiştir. Üretilen kapsüllerin yapısal analizi ATR-FTIR ve yüzey özellikleri ve boyutları SEM ile yapılmıştır. ATR-FTIR spektrumu incelendiğinde arapzımkı mikrokapsül ve lavanta yağında 2925 cm^{-1} de karbonil piki ve 3400 cm^{-1} civarında hidroksil pikleri görülmektedir. Ayrıca jelatinin pozitif şarjlanarak kapsülasyona hazırlandığı 3300 cm^{-1} 'deki omuzla açığa çıkmıştır. Negatif şarjlanan arap zımkındaki 2858 cm^{-1} 'deki pik kapsülde 2862 cm^{-1} 'de açığa çıkmıştır. Bu kimyasal reaksiyon oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen veriler literatür ile de uyumludur. Elde edilen enkapsüle lavanta yağı ile lavanta yağı karşılaştırılmıştır. Sentez balonundan alınan örnek üzerinde ATR-FTIR yöntemi kullanılarak kimyasal yapı incelemesi yapılmıştır. ATR-FTIR spektrumları incelendiğinde yağın tamamının kapsüllenmediği bir miktarının kapsülasyon ortamında kaldığı görülmüştür. Sonuç olarak blok polimerle lavanta yağı daha etkili bir şekilde kapsüllendiği görülmüştür. Üretilen kapsüllerin ebat ve dağılımları SEM ile incelenmiştir. Öncelikle deney manyetik karıştırıcı yardımıyla gerçekleştirilmiş elde edilen kapsüllerin polidispers olduğu belirlendikten sonra

kapsülasyon tekrar mekanik karıştırıcı ile tekrarlanmış ve monodispers dağılımlı kapsüller elde edilmiştir. Elde edilen kapsüllerin boyutları 20 nm olarak belirlenmiştir.

Poliüretan formaldehit dış kabuk ile In-Sitü Polimerizasyonu yöntemiyle lavanta yağı kapsüllenmesi başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kapsüllerin yapısal analizi ATR-FTIR, yüzey özellikleri ve morfolojisi taramalı elektron mikroskopuyla aydınlatılmıştır. PUF kabuk malzemesinin ATR-FTIR spektrumunda, NH ve OH germe bantları 3600 cm^{-1} ve 3200 cm^{-1} 'de açığa çıkmıştır. Poliüretan formaldehit kabuğunun azota bağlı karbonilin'in gerilmesi 1623 cm^{-1} görülmektedir. Lavanta yağı içeren mikrokapsüller incelendiğinde boş mikrokapsül spesifik piklerinin yanında lavanta yağına ait piklerinde görüldüğü belirlenmiştir. Buda ortamda lavanta yağının kapsüllenmeden bulunduğunu göstermektedir. Bu akla iki olasılık getirmektedir. İlki ortamda kabuk dışında kapsüllenmeden kalan serbest lavanta yağı vardır. İkincisi ise kabuk yüzeyine tutunmuş lavanta yağı bulunmaktadır. Bu sebeple elde edilen kapsüller su ile defalarca yıkanmış ve ortamdan lavanta yağının azalması ATR-FTIR ile incelenmiştir. Ancak 10 döngü yıkamadan sonra bile lavanta yağının pik şiddetinde azalma olmadığı belirlenmiştir. Bu sebeple lavanta yağının kabuğa tutunduğu fikri ağırlık basmıştır. Bu sebeple yapı incelenmesinde kabuk üzerinde yağın olup olmadığını belirleme gereksinimi doğmuştur. Ayrıca oluşan kapsüllerin içinin boş tüm lavanta yağının kabukta tutunmuş olup olmadığını belirlemek için elde edilen kapsüllerin optik mikroskop ile incelemesi yapılmıştır. Sentezlenen lavanta yağı iç malzemeli kapsüllerin ebat ve boyut dağılımları SEM ile incelenmiştir. SEM fotoğraflarında üretilen kapsüllerin iki eşit boyutta olduğu ve büyük olanlarının boyutları $2.4\text{ }\mu\text{m}$ küçük olanlarınsa $0.8\text{ }\mu\text{m}$ olduğu belirlenmiştir. Kapsüller homojen dağılımlıdır. Üretilen kapsüllere odaklanılarak yapılan incelemelerde kapsül kapsüllerin şeklinin küresel ve kabukta lavanta yağının tutunmuş olduğu açık şekilde görülmektedir. Sentezlenen lavanta yağı içeren kapsüller ayrıca optik mikroskop ile incelenmiştir. İçlerinin boş olup olmadığı araştırılmıştır. Elde edilen kapsüllerinin içlerinin dolu olduğu belirlenmiştir. Yani hem kapsül içerisinde hem de kabukta lavanta yağı olduğu belirlenmiştir.

Üretilen kapsüllerin yapısal analizi ATR-FTIR ve yüzey özellikleri ve boyutları SEM ile yapılmıştır. Üretilen makromolekül yardımıyla düşük pH'ta lavanta yağı kapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabından örnek alınmış ve ATR-FTIR incelenmiştir. Ayrıca spektrumlara bakıldığında örnekteki yağın tamamının kapsülasyona katıldığı ve serbest yağın kalmadığı ve ortamda yalnızca PEG-PPG-PEG makromolekülünün piklerinin bulunduğu belirlenmiştir. Serbest yağın spektrumda görülmemesi kapsülasyon işleminin başarılı

olduğunu göstermektedir. Sentezlenen nane yağı çekirdek malzemeli kapsüllerin ebatları ve boyut dağılımları SEM ile incelenmiştir. SEM fotoğraflarında monodispers kapsülasyonun gerçekleştiği ve boyutlarının 32 µm olduğu belirlenmiştir. Kapsüller homojen dağılımlıdır. Üretilen kapsüllere odaklanılarak yapılan incelemelerde kapsül kapsüllerin şeklinin küresel ve kabukta nane yağı olmadığı görülmektedir.

Stearik asit sübstitüe polivinil alkol ile nane yağı kapsülasyonu belirlenen koşullar altında gerçekleştirilememiştir. Kapsül oluşması gerekirken bir çöküntü oluşmuştur. İlgili çöküntü süzülerek ortamdan alınmış ve ne olduğunun belirlenmesi amacıyla SEM ile yapı analizi yapılmıştır. Elde edilen çöküntünün SEM görüntüleri incelendiğinde kapsülasyonun gerçekleşmediği belirlenmiştir. Çünkü nane yağının asidik yapısı ortamın pH'ını aşırı düşürmüş ve çok asidik ortamda kapsülasyon gerçekleşmemiştir.

Kompleks koaservasyon yöntemi kullanarak jelatin ve arap zambak kabuk ile nane yağı kapsülasyonu belirlenen koşullar altında gerçekleştirilememiştir. Kapsül oluşması gerekirken bir çöküntü oluşmuştur. İlgili çöküntü süzülerek ortamdan alınmış ve ne olduğunun belirlenmesi amacıyla SEM ile yapı analizi yapılmıştır. Elde edilen çöküntünün SEM görüntüleri incelendiğinde kapsülasyonun gerçekleşmediği belirlenmiştir. Çünkü nane yağının asidik yapısı ortamın pH'ını aşırı düşürmüş ve çok asidik ortamda kapsülasyon gerçekleşmemiştir.

Nane yağı poliüretan formaldehit insitü polimerizasyonu ile kapsülasyon için farklı ve tekrarlı deneyler kurulmuştur bunlardan hiçbirinde kapsül üretilmemiştir.

PEG-PPG-PEG blok polimeri ile gül yağı kapsülasyonu başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kapsüllerin morfolojik özellikleri SEM ile aydınlatılmıştır. Elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde monodispers homojen dağılımlı 10 nm boyutunda kapsüllerin elde edildiği sonucuna varılmıştır. Yani gül yağı için PEG-PPG-PEG polimeri uygun bir kabuk malzemesi ve miselizasyon uygun bir yöntemdir.

Stearik asit sübstitüe polivinil alkol polimeri ile gül yağı kapsülasyonu başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kapsüllerin morfolojik özellikleri SEM ile aydınlatılmıştır. Elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde monodispers homojen dağılımlı 3 mikrometre ara ara içe göçük tam küresel olmayan kapsüllerin elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Kompleks koaservasyon yöntemini kullanarak jelatin ve arapzambak kabuklu gül yağı kapsülasyonu başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kapsüllerin morfolojik

özellikleri SEM ile aydınlatılmıştır. Elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde monodispers homojen dağılımlı 50 nm tam küresel kapsüllerin elde edildiği sonucuna varılmıştır.

In-sitü polimerizasyon tekniğini kullanarak poliüretan formaldehit kabuklu gül yağı kapsülasyonu başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kapsüllerin morfolojik özellikleri SEM ile aydınlatılmıştır. Elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde monodispers homojen dağılımlı 2.1 µm tam küresel kapsüllerin elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Sentezlenen mikrokapsülleri içeren ve içermeyen kaplama formülasyonları hazırlanmış ve ofis kağıtları üzerine kaplanmıştır. Elde edilen kaplamaların yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Elde edilen lavanta yağı içeren mikrokapsül içerikli kaplamaların SEM görüntüleri incelendiğinde tüm formülasyonların yüzeye tutunduğu ve yüzeyde homojen olarak dağıldığı görülmüştür. PEG-b-PPG-b-PEG-Lavanta mikrokapsülünün kaplama esnasında bir miktar patladığı ama çoğunluğun yapısının korunduğu belirlenmiştir. Ayrıca Kompleks koaservasyonla üretilmiş kaplamada arıtılamayan lavanta yağının kapsül üzerinde hala bulunduğu görülmüştür. Sonuç olarak bütün kapsüller yüzeye kabul edilebilir deformasyon şartlarında uygulanmış ve lavanta yağlı mikrokapsül içeren kaplanmış kağıtlar üretilmiştir.

Elde edilen nane yağı içeren mikrokapsül içerikli kaplamaların SEM görüntüleri incelendiğinde tüm formülasyonların yüzeye tutunduğu ve yüzeyde homojen olarak dağıldığı görülmüştür.

Gül kapsülleri kendi aralarında incelendiğinde PEG-b-PPG-b-PEG-gül ve PUF-gül mikrokapsülünün homojen kaplama esnasında kolay ve iyi dağılım gösterdiği ancak stearik asit sübstitüe-PVA- gül ve jelatin arap zımkı - gül mikrokapsüllerinin kaplama içerisinde kendi aralarında ve katyonik nişasta arasındaki Van der Waals etkileşimlerinden dolayı topaklanarak, iyi dağılmadan kaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak bütün kapsüller yüzeye kabul edilebilir deformasyon şartlarında uygulanmış ve farklı yağ iç materyaline sahip mikrokapsül içeren kaplanmış kağıtlar üretilmiştir.

Farklı kabuk malzemeleri lavanta yağı kapsülleri kaplanmış kâğıdın renk ve parlaklıkları incelendiğinde b değerlerinde mikrokapsül kaplı kağıtların normal kağıtlardan daha sarı olduğu belirlenmiştir. Sarılık değeri en düşük olan poliüretan formaldehit - lavanta Mikrokapsül kaplanmış kağıt ve en yüksek olan ise Jelatin Arap zımkı-Lavanta Mikrokapsül kaplanmış kağıttır. Bir biyopolimerin yapısında bulunan çift bağlardaki eşlenmiş elektronların kromofor özellik göstermesi beklenen bir sonuçtur. Ayrıca referans değeri kaplanmamış kâğıt

olunca renk farkları sırasıyla 2,71; 3,23; 0,65; 5,64 ve 4,59 olarak hesaplanmıştır. Rengin sadece nişasta kaplandığında 2,71 farka sahip olduğu belirlenmiştir. Renkler kabul edilebilir sınırlar içerisinde farklılaşmıştır ancak ortama stearik asit süstitüte PVA lavanta mikrokapsülü eklendiğine renk farkı daha azalmış ve 0,65'e kadar düşmüştür. Böylelikle yüzey yapıştırma kaynaklı renk farkı azaltılmıştır. En büyük renk farkı sararmadan dolayı jelatin arap zambkı-lavanta mikrokapsül kaplanmış kâğıtta görülmüştür. Parlaklık değerleri incelendiğinde kaplanmamış kâğıttan daha parlak ancak katyonik nişasta kaplı kâğıttan daha mat olduğu bulunmuştur. Kapsüller yüzeyde pürüzlülük oluşturmuş bu da parlaklığı düşürmüştür.

Farklı kabuk malzemeleri nane yağı kapsülleri kaplanmış kâğıdın renk ve parlaklıkları incelendiğinde b değerlerinde mikrokapsül kaplı kâğıtların normal kâğıtlardan daha sarı olduğu belirlenmiştir. PEG-PPG-PEG polimeri ile kapsüllenmiş nane yağının sarılık değeri, poliüretan formaldehit kabuklu nane yağından daha düşüktür. Bir biyopolimerin yapısında bulunan çift bağlardaki eşlenmiş elektronların kromofor özellik göstermesi beklenen bir sonuçtur. Ayrıca referans değeri kaplanmamış kâğıt olunca renk farkları sırasıyla 2,71; 1,08; 2,64 olarak hesaplanmıştır. Renkler kabul edilebilir sınırlar içerisinde farklılaşmıştır. Parlaklık değerleri incelendiğinde kaplanmamış kâğıttan daha parlak ancak katyonik nişasta kaplı kâğıttan daha mat olduğu bulunmuştur. Kapsüller yüzeyde pürüzlülük oluşturmuş bu da parlaklığı düşürmüştür.

Farklı kabuk malzemeleri ile gül yağı kapsülleri kaplanmış kâğıdın renk ve parlaklıkları incelendiğinde b değerlerinde mikrokapsül kaplı kâğıtların normal kâğıtlardan daha sarı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kapsüllerin kendi arasında karşılaştırılmasında nane yağı kapsüllerinin sarılık değerinin en az olduğu belirlenmiştir. ΔE renk farklılıkları karşılaştırıldığında kaplanmamış kâğıt referansı yanında renk farkları 1.10 - 2.7 arasında değişmektedir. Yani kaplamalar rengi bir miktar sarıya çekse de bu fark ISO 12647-2'ye göre kabul edilebilir sınırlarda kalmaktadır. Mikrokapsül içeren kaplamaların rengindeki sararma polimerlerin yapısındaki kromofor grupların yanında iç materyali olan yağların kendi renginden de kaynaklanmaktadır. Parlaklık değerleri incelendiğinde kaplanmamış kâğıttan daha parlak ancak katyonik nişasta kaplı kâğıttan daha mat olduğu bulunmuştur. Kapsüller yüzeyde pürüzlülük oluşturmuş, bu da parlaklığı düşürmüştür.

Üç farklı kokulu aromatik uçucu yağ içeren kapsüllerden sadece PEG-PPG-PEG kabuklu olanlar seçilmiş ve bunların üzerine serigrafi baskı sistemini kullanarak baskılar yapılmıştır. Elde edilen baskıların renk ve parlaklıkları ölçülmüştür. Elde edilen baskıların renk değerleri

incelendiğinde kaplanmamış kâğıt ile kaplanmış kâğıt karşılaştırıldığında rengin biyo polimerin renginden kaynaklı olarak bir miktar sarıya kaydığı içerisine kapsül eklenmesinin bu sarıya kaymayı azalttığı belirlenmiştir. Kapsül kaplanmış kağıtlara yapılan baskılarda en sarı olanı nane yağı ile elde edilirken en az sarı olan gül yağı olarak belirlenmiştir. Oluşan bu farkın sebebi kullanılan yağların kendi renklerinin az da olsa kapsül renklerini dolayısıyla kaplama ve baskı rengini etkilemesidir. Renk farklılıkları incelendiğinde baskı yapılmamış kaplanmış kağıtların renk farkının baskılıdan daha büyük olduğu görülmüştür. Bu da renk farkının mürekkep tarafından bir miktar tolare edilebildiğini göstermektedir. Elde edilen kaplanmış kağıtların kaplanmamış kâğıt referans alınarak hesaplanan renk farkları sırasıyla 2,00; 1,45; 1,83; 0,83 olarak belirlenmiştir. Sonuç incelendiğinde gül yağı içeren kapsülleri içeren kâğıdın renginin en az değiştiği en fazla değişimin ise kapsül içermeyen kaplamalara yapılan baskılarda görüldüğü belirlenmiştir. Elde edilen tüm baskıların renk farklılıkları ilgili standarda göre uyumludur. Ayrıca insan gözü tarafından da fark edilemeyecek kadar düşüktür. Elde edilen baskıların parlaklık değerleri incelendiğinde parlaklığın yapılan bütün kaplamalarda arttığı ancak kapsül eklenmesi ile yüzeyde oluşan pürüzlülüktan kaynaklı olarak parlaklıkta kapsülsüz kaplamaya göre bir miktar düşüş yaşanmıştır. Elde edilen bütün kaplamaların parlaklık değeri kaplanmamış kâğıda göre yaklaşık 2 kat artmıştır.

Sonuç olarak aromatik yağ içeren kapsüller sentezlenmiş ve kokulu kağıtlar üretilerek serigrafi baskı ile basılabilir olduğu belirlenmiştir. Gelecek çalışmalarda kapsül kabuğunda kullanılan polimerler farklılaştırılabilir, aromatik yağlar yerine esanslar kullanılabilir, kapsül üretim teknikleri değiştirilerek yeni kapsüller üretilir, mürekkep içerisinde kapsüller kullanılabilir ofset, tiftdruk, flekso gibi baskı sistemlerine uygun kapsül içerikli mürekkepler üzerine literatür genişletilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Carles, Jean. “A method of creation in perfumery”. FAFAI JOURNAL 8.3 (2006): 43.
- [2] Velazquez, J. M., Rivas, G. M., RiosDiaz, R. G., Alvarez, A. B., Marin, E. M., & Glogowski, M. W. (2002). U.S. Patent No. 6,458,754. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [3] Tai, H. T. (1987). U.S. Patent No. 4,713,193. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [4] Çimen, E. (2007). Mikrokapsülleme Yöntemiyle Dokuma Kumaşlara Yeni Özellikler Katma Olanakları (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [5] Övez, B., & Yüksel, M. (2002). Parfümlerin çapraz bağlı mikrokapsüllerden yavaş salgılanmaları. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 11(43), 26-29.
- [6] Bilici, S. A. (2019). Zein–kazein ile kapsüllenmiş nane uçucu yağının antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesi (Master’s thesis, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [7] Erikci, T., & Kalaoğlu, F. (2011). Mikrokapsül uygulanmış kumaşı Chitosan ile kaplamanın mikrokapsüllerin yıkama dayanımı üzerine etkileri. *İTÜDERGİSİ/d*, 9(2).
- [8] Erkmen, Ş. (2013). Tekstil Terbiyesinde Mikrokapsüllendirilmiş Kimyasalların Kullanımı (Doctoral dissertation, Marmara Üniversitesi (Turkey)).
- [9] Cosco, S. (2006). Polymer Based Microparticles for Advanced Composite Materials Applications (Doctoral dissertation, Ph. D. Thesis, University of Naples ‘Federico II’ Department of Materials and Productions Engineering, Italy).
- [10] Karagönlü, S. (2011). Medikal tekstil uygulamaları için antibakteriyel ajan içeren mikrokapsüllerin hazırlanması (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye, ss. 84).
- [11] Khadiran, T., Hussein, M. Z., Zainal, Z., & Rusli, R. (2015). Encapsulation techniques for organic phase change materials as thermal energy storage medium: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143, 78-98.
- [12] Giro-Paloma, J., Martínez, M., Cabeza, L. F., & Fernández, A. I. (2016). Types, methods, techniques, and applications for microencapsulated phase change materials (MPCM): a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1059-1075.

- [13] Ömeroğulları, Z., & Dilek, K. U. T. (2012). Tekstilde güç tutuşurluk. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 17(1), 27-41.
- [14] Demirbağ, S. (2014). Kompleks koaservasyon metodu ile ısı depolama ve güç tutuşur özellikli mikrokapsül üretimi ve tekstil uygulamaları. *Fen Bilimleri Enstitüsü*, 109.
- [15] Alay, S. (2010). Isıl Enerji Depolama Özellikli Mikrokapsüller İçeren Akıllı Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Isparta.
- [16] Wang, Y., Xia, T. D., Feng, H. X., & Zhang, H. (2011). Stearic acid/polymethylmethacrylate composite as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage. *Renewable Energy*, 36(6), 1814-1820.
- [17] Kawaguchi, S., & Ito, K. (2005). Dispersion polymerization. *Polymer particles*, 299-328.
- [18] Kebapçı, K. (2012). Kokulu Mikrokapsüller. Süleyman Demirel Üniversitesi (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, 55s, Isparta).
- [19] Yafei, A., Yong, J., Jing, S., & Deqing, W. (2007). Microencapsulation of n-hexadecane as phase change material by suspension polymerization. *e-Polymers*, 7(1).
- [20] Fang, Y., Kuang, S., Gao, X., & Zhang, Z. (2008). Preparation and characterization of novel nanoencapsulated phase change materials. *Energy conversion and management*, 49(12), 3704-3707.
- [21] Sánchez-Silva, L., Rodriguez, J.F., Romero, A., Borreguero, A.M., Carmona, M., Sánchez, P., (2010). Microencapsulation of Pcms with A Styrene-Methyl Methacrylate Copolymer Shell by Suspension-Like Polymerisation. *Chemical Engineering Journal*, 157 (1), 216-222.
- [22] Özerdem, B. (2011). Ev Tekstilinde Kullanılacak Materyallerde Multifonksiyonel Özellik Sağlayacak Mikrokapsül Hazırlanması ve Uygulanması, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bursa.
- [23] Alkan, C., Sarı, A., Karaipekli, A., Uzun, O. (2009). Preparation, Characterization, And Thermal Properties of Microencapsulated Phase Change Material for Thermal Energy Storage, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 143–147.

- [24] Chang, C., Tsai, Y., Chiu, J., Chen, H. (2009). Preparation of Phase Change Materials Microcapsules by Using PMMA Network-Silica Hybrid Shell Via Sol–Gel Process, *Journal Of Applied Polymer Science*, 112, 1850–1857.
- [25] Sari, A., Alkan, C., Karaipekli, A., Uzun, O. (2009). Microencapsulated N-Octacosane as Phase Change Material for Thermal Energy Storage, *Solar Energy*, 83, 1757–1763.
- [26] Shan, X.L., Wang, J.P., Zhang, X.X., Wang, X.C. (2009). Formaldehyde-Free and Thermal Resistant Microcapsules Containing N-Octadecane, *Thermochim Acta*, 494, 104–109.
- [27] Sari, A., Alkan, C., Karaipekli, A. (2010). Preparation, Characterization and Thermal Properties Of PMMA/N-Heptadecane Microcapsules as Novel Solid–Liquid Microcapsule for Thermal Energy Storage. *Applied Energy*, 87, 1529–1534.
- [28] Alkan, C., Sari, A., Karaipekli, A. (2011). Preparation, Thermal Properties and Thermal Reliability of Microencapsulated N-Eicosane as Novel Phase Change Material for Thermal Energy Storage, *Energy Conversion and Management*, 52, 687–692.
- [29] Shirin-Abadi, A.R., Mahdavian, A.R., Khoei, S. (2011). New Approach for The Elucidation of PCM Nanocapsules Through Miniemulsion Polymerization With An Acrylic Shell, *Macromolecules*, 44, 7405–7414.
- [30] Wang, Y., Zhang, Y., Xia, T.D., Zhao, W.J., Yang, W.H. (2014). Effects of Fabricated Technology on Particle Size Distribution and Thermal Properties of Stearic–Eicosanoic Acid/Polymethylmethacrylate Nanocapsules. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 120, 481–490.
- [31] Qiu, X., Li, W., Song, G., Chu, X., Tang, G. (2012). Fabrication and Characterization Of Microencapsulated N-Octadecane with Different Crosslinked Methylmethacrylate-Based Polymer Shells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98, 283–293.
- [32] Qiu, X., Li, W., Song, G., Chu, X., Tang, G. (2012). Microencapsulated N-Octadecane with Different Methylmethacrylate-Based Copolymer Shells as Phase Change Materials for Thermal Energy Storage, *Energy*, 46, 188–199.
- [33] Sari, A., Alkan, C., Biçer, A., Altıntaş, A., Bilgin, C. (2014). Micro/Nanoencapsulated N-Nonadecane with Poly(Methyl Methacrylate) Shell for Thermal Energy Storage, *Energy Conversion And Management*, 86, 614–621.

- [34] Alkan, C., Alay-Aksoy S., Altun-Anayurt, R. (2015). Synthesis of Poly(methyl Methacrylate-Co-Acrylic Acid)/N-Eicosane Microcapsules for Thermal Comfort in Textiles, *Textile Research Journal*, 85(19), 2051–2058.
- [35] Al-Shannaq, R., Farid, M., Al-Muhtaseb, S., Kurdi, J. (2015). Emulsion Stability and Cross-Linking of PMMA Microcapsules Containing Phase Change Materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132, 311–318.
- [36] Sari, A., Alkan, C., Özcan, A.N. (2015). Synthesis and Characterization of Micro/Nano Capsules of PMMA/Capric–Stearic Acid Eutectic Mixture for Low Temperature-Thermal Energy Storage In Buildings, *Energy And Buildings*, 90, 106–113.
- [37] Shi, J., Wu, X., Fu, X., Sun, R. (2015). Synthesis and Thermal Properties of a Novel Nanoencapsulated Phase Change Material with Pmma and Sio2 As Hybrid Shell Materials, *Thermochimica Acta*, 617, 90–94.
- [38] Wang, Y., Shi, H., Xia, T.D., Zhang, T., Feng, H.X. (2012). Fabrication and Performances of Microencapsulated Paraffin Composites with Polymethylmethacrylate Shell Based on Ultraviolet Irradiation-Initiated, *Materials Chemistry And Physics*, 135(1), 181–187.
- [39] Erkan, G. (2008). Bazı Antifungal Ajanların Mikrokapsülasyonu ve Tekstil Materyallerine Aplikasyonu, *Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 146, İzmir.
- [40] Zhang, X.X., Fan, Y.F., Tao, X.M., Yick, K.L. (2004). Fabrication and Properties of Microcapsules and Nanocapsules Containing N-Octadecane. *Materials Chemistry And Physics*, 88 (2-3), 300-307.
- [41] Zhang, X.X., Tao, X.M., Yick, K.L., Wang, X.C. (2004). Structure and Thermal Stability of Microencapsulated Phase-Change Materials, *Colloid and Polymer Science*, 282 (4), 330-336.
- [42] Fan, Y.F., Zhang, X.X., Wu, S.Z., Wang, X.C. (2005). Thermal Stability and Permeability of Microencapsulated N-Octadecane and Cyclohexane, *Thermochimica Acta*, 429 (1), 25-29.
- [43] Zhang, X.X., Fan, Y.F., Tao X.M., Yick, K.L. (2005). Crystallization and Prevention of Supercooling of Microencapsulated N-Alkanes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281 (2), 299-306.

- [44] Li, W., Zhang, X.X., Wang, X.C., Niu, J.J. (2007). Preparation and Characterization of Microencapsulated Phase Change Material with Low Remnant Formaldehyde Content, *Materials Chemistry and Physics*, 106, (2-3), 437-442.
- [45] Salaun, F., Devaux, E., Bourbigot, S., Rumeau, P. (2009). Influence of Process Parameters on Microcapsules Loaded with N-Hexadecane Prepared by In-Situ Polymerization, *Chemical Engineering Journal*, 155 (1-2), 457-465.
- [46] Cho, J.S., Kwon, A., Cho, C.G. (2002). Microencapsulation of Octadecane as a Phase-Change Material by Interfacial Polymerization in an Emulsion System, *Colloid Polymer Science*, 280 (3), 260-266.
- [47] Zou, G.L., Tan, Z.C., Lan, X.Z., Sun, L.X., Zhang, T. (2004). Preparation and Characterization of Microencapsulated Hexadecane Used for Thermal Energy Storage, *Chinese Chemical Letters*, 15 (6), 729-732.
- [48] Liang, C., Lingling, X., Hongbo, S., Zhibin, Z. (2009). Microencapsulation of Butyl Stearate as a Phase Change Material by Interfacial Polycondensation in a Polyurea System. *Energy Conversion And Management*, 50 (3), 723-729.
- [49] Zhang, H., Wang, X., (2009). Fabrication and Performances of Microencapsulated Phase Change Materials Based on N-Octadecane Core and Resorcinol-Modifiedmelamine-Formaldehyde Shell, *Physicochem*, 332, 129-138.
- [50] Song, Y., Fan, J. B., Wang, S., (2017). Recent Progress in Interfacial Polymerization, *Materials Chemistry Frontiers*, 1, (6), 1028-1040.
- [51] <http://www.bilecik.edu.tr/myogida/dkmlnr/257.pdf> Erişim tarihi: 17.12.2021.
- [52] Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., Desobry, S. (2006). Flavour Encapsulation and Controlled Release-a Review. *International Journal of Food Science and Technology*, 41(1), 1-21.
- [53] Jyothi, N., Prassana, P., Sakarkar, S., Prabha, S. (2010). Microencapsulation Techniques, Factors Influencing Encapsulation Efficiency. *Journal of Microencapsulation*, 27, (3), 187-197.
- [54] Martins, E., Poncelet, D., Rodrigues, R.C., Renard, D. (2017). Oil Encapsulation Techniques Using Alginate as Encapsulating Agent: Applications and Drawbacks. *Journal of Microencapsulation*, 34, (8), 754-771.

- [55] Hornbostel, K., Nguyen, D., Bourcier, W., Knipe, J., Worthington, M. (2019). Packed and Fluidized Bed Absorber Modelling for Carbon Capture with Micro-encapsulated Sodium Carbonate Solution. *Applied Energy*, 235, 1192-1204.
- [56] Teunou, E., Poncelet, D. (2005). Rotary Disc Atomisation for Microencapsulation Applications Prediction of the Particle Trajectories. *Journal of Food Engineering*, 71, (4), 345-353.
- [57] Kipphan, H. (2001) *Handbook of Print Media*, Springer, Newyork.
- [58] Boh B, Sajovic I, Voda K (2003) Microcapsule applications: patent and literature analysis. In: Arshady R, Boh B (eds) *Microcapsule patents and products*. The MML series, Vol. 6, Citus reference series, London, pp 85–156
- [59] Boh B (2007) *Developpements et applications industrielles des microcapsules*. V: Van Damme, T.F. (ur.): *Microencapsulation: des sciences aux technologies*. Paris, Lavoisier, pp 9–22
- [60] Poncelet, D., & Boh, B. (2008). Microcapsules deliver. *Chemistry and industry*, (2), 23-25.
- [61] Urbas, R., Milošević, R., Kašiković, N., Pavlović, Ž., & Elesini, U. S. (2017). Microcapsules application in graphic arts industry: a review on the state-of-the-art. *Iranian Polymer Journal*, 26(7), 541-561.
- [62] Pavić N (2015) Possibility of microcapsule application in screen and offset printing techniques. Master Thesis, University of Novi Sad, Serbia
- [63] Rose H (2007) Scent encapsulated in printed products. *New Technologies and Economic Developments*.
[https://projekt.beuth-hochschule.de/fileadmin/projekt/sprachen/sprachenpreis/erfolgreiche_beitraege_2007/1.Preis_07 - Scent Encapsulated in Printed Products - Heike Rose.pdf](https://projekt.beuth-hochschule.de/fileadmin/projekt/sprachen/sprachenpreis/erfolgreiche_beitraege_2007/1.Preis_07_-_Scent_Encapsulated_in_Printed_Products_-_Heike_Rose.pdf)
- [64] Costa R, Moggrifge GD, Saraiva PM (2006) Chemical product engineering: an emerging paradigm within chemical engineering. *AIChE J* 52:1976
- [65] Ternat C, Ouali L, Sommer H, Fieber W, Velazco M, Plummer C, Kreutzer G, Klok H, Manson J, Herrmann A (2008) Investigation of the release of bioactive volatiles from amphiphilic multiarm star-block copolymers by thermogravimetry and dynamic headspace analysis. *Macromolecules* 41:7079–7089.

- [66] Herrmann A, Debonneville C, Laubscher V, Aymard L (2000) Dynamic headspace analysis of the light-induced controlled release of perfumery aldehydes and ketones from keto esters in bodycare and household applications. *Flav Fragr J* 15:415–420.
- [67] Jacquemond M, Jackelmann N, Ouali L, Haeffliger O (2009) Perfume-containing polyurea microcapsules with undetectable levels of free isocyanates. *J Appl Polym Sci* 114:3074–3080.
- [68] Rogers, D. E., & Lutz, E. B. (2006). Scented packaging and products. *Patent US*, 246265.
- [69] Martín Á, Varona S, Navarrete A, Cocero MJ (2010) Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids: applications with essential oils. *Open Chem Eng J* 4:31–41
- [70] Stanković Elesini U, Urbas R (2016) In: Izdebska J, Thomas S (eds) *Printing on polymers*, 1st edn, ISBN: 978-0-323-37468-2. Elsevier, Oxford.
- [71] https://venturecenter.co.in/techrx/pdfs/TechShowcase_Microsphere.pdf
- [72] Seeboth A, Löttsch D (2008) *Thermochromic phenomena in polymers*. Smithers Rapra, Shrewsbury
- [73] Phillips GK (2000) Combining thermochromic and conventional inks to deter document fraud. In: *Proceedings of SPIE 2000. Optical Security and Counterfeit Deterrence Techniques III*, San Jose, CA, 3973:99–104.
- [74] Johansson L (2006) *Creation of printed dynamic images*. PhD Thesis, Linköping University, Sweden, ISSN 0280-7971.
- [75] Kulčar R, Friškovec M, Hauptman N, Vesel A, Klanjšek Gunde A (2010) Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks. *Dyes Pigment* 86:271–277.
- [76] Stanković Elesini U, Šumiga B, Manojlović S, Urbas R (2014) Raised printing with screen printing technique. In: *Proceedings of 7th symposium information and graphic arts technology*, Ljubljana, Slovenia, pp 187–192.
- [77] Urbas R, Manojlović S, Šumiga B, Stanković Elesini U (2017) Influence of microcapsules on the properties of raised prints. *Cellul Chem Technol* 51:319–331.
- [78] https://www.nise.go.jp/kenshuka/josa/kankobutsu/pub_a/nise_a-8/nise_a-8_1.pdf
- [79] Ceylan, A. (1983). *Tıbbi Bitkiler-II*, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayını No: 481, Bornova-İzmir.

- [80] Kabara, J. J. (1991). Phenols and chelators. *Food Preservatives*, 200-214.
- [81] Ahmad, M., Benjakul, S., Prodpran, T., & Agustini, T. W. (2012). Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils. *Food Hydrocolloids*, 28(1), 189-199.
- [82] Gómez-Estaca, J., De Lacey, A. L., López-Caballero, M. E., Gómez-Guillén, M. C., & Montero, P. (2010). Biodegradable gelatin–chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation. *Food Microbiology*, 27(7), 889-896.
- [83] Lv, X., Zhao, S., Ning, Z., Zeng, H., Shu, Y., Tao, O., ... & Liu, Y. (2015). Citrus fruits as a treasure trove of active natural metabolites that potentially provide benefits for human health. *Chemistry Central Journal*, 9(1), 1-14.
- [84] Kamaliroosta, L., Zolfaghari, M., Shafiee, S., Larijani, K., & Zojaji, M. (2016). Chemical identifications of citrus peels essential oils. *Journal of Food Biosciences and Technology*, 6(2), 69-76.
- [85] Palazzolo, E., Laudicina, V. A., & Germanà, M. A. (2013). Current and potential use of citrus essential oils. *Current Organic Chemistry*, 17(24), 3042-3049.
- [86] González-Molina, E., Domínguez-Perles, R., Moreno, D. A., & García-Viguera, C. (2010). Natural bioactive compounds of Citrus limon for food and health. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 51(2), 327-345.
- [87] Gamarra, F. M. C., Sakanaka, L. S., Tambourgi, E. B., & Cabral, F. A. (2006). Influence on the quality of essential lemon (*Citrus aurantifolia*) oil by distillation process. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 23(1), 147-151.
- [88] Yazgan, H. (2022). Antimicrobial activities of emulsion-based edible solutions incorporating lemon essential oil and sodium caseinate against some food-borne bacteria. *Journal of Food Science and Technology*, 1-11.
- [89] Mohanapriya, M., Ramaswamy, L., & Rajendran, R. (2013). Health and medicinal properties of lemon (*Citrus limonum*). *International Journal of Ayurvedic and Herbal Medicine*, 3(1), 1095-100.
- [90] Janati, S. S. F., Beheshti, H. R., Feizy, J., & Fahim, N. K. (2012). Chemical composition of lemon (*Citrus limon*) and peels its considerations as animal food. *GIDA: Journal of Food*, 37(5), 267-71.

- [91] Khan, A. A., Mahmood, T., Siddiqui, H. H., & Akhtar, J. (2016). Phytochemical and pharmacological properties on Citrus limetta (Mosambi). *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 8(3), 555-563.
- [92] Sun, J. (2007). D-Limonene: safety and clinical applications. *Alternative Medicine Review*, 12(3).
- [93] Baydar, H. (2006). Oil-bearing rose (*Rosa damascena* Mill.) cultivation and rose oil industry in Turkey. *Euro Cosmetics*, 14(6), 13.
- [94] Göktürk Baydar, N., & Baydar, H. (2005, September). Essential oil compositions of Turkish oil rose (*Rosa damascena* Mill.) products. In *36th International Symposium on Essential Oils* (pp. 5-7).
- [95] Anac, O. (1984). Gas chromatographic analysis on Turkish rose oil, absolute and concrete. *Perfumer & Flavorist*, 9(1), 3-14.
- [96] Kürkçüoğlu, M., (1988). Production and analysis of Turkish rose oil. MS thesis in Anadolu University, Eskişehir, Turkey.
- [97] Baser, K. H. C. (1992). Turkish rose oil. *Perfumer and Flavorist*, 17, 45-45.
- [98] Bayrak, A., & Akgül, A. (1994). Volatile oil composition of Turkish rose (*Rosa damascena*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 64(4), 441-448.
- [99] Lawrence, B. M. (1991). Progress in essential oil, rose oil and extracts. *Perfum. Flavor*, 16, 43-77.
- [100] McGimpsey, J. A., & Porter, N. G. (1999). Lavender. *A growers guide for commercial production*. New Zealand Institute for Crop and Food Research Limited, Christchurch, New Zealand.
- [101] Grieve, M. (1992). A modern Herbal. 1931. *Jonathan Cape Ltd, London*.
- [102] Gattefosse, R. M. (2012). *Gattefosse's Aromatherapy*. Random House.
- [103] Ristorcelli, D., Tomi, F., & Casanova, J. (1998). ¹³C- NMR as a tool for identification and enantiomeric differentiation of major terpenes exemplified by the essential oil of *Lavandula stoechas* L. ssp. *stoechas*. *Flavour and Fragrance Journal*, 13(3), 154-158.
- [104] Cavanagh, H. M. A., & Wilkinson, J. M. (2002). Biological activities of lavender essential oil. *Phytotherapy Research*, 16(4), 301-308.

- [105] Lis- Balchin, M., Deans, S. G., & Eaglesham, E. (1998). Relationship between bioactivity and chemical composition of commercial essential oils. *Flavour and Fragrance Journal*, 13(2), 98-104.
- [106] Hammer, K. A., Carson, C. F., & Riley, T. V. (1999). Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. *Journal of Applied Microbiology*, 86(6), 985-990.
- [107] Antonov, A., Stewart, A., & Walter, M. (1997, August). Inhibition of conidium germination and mycelial growth of *Botrytis cinerea* by natural products. In *Proceedings of the New Zealand Plant Protection Conference* (Vol. 50, pp. 159-164).
- [108] Daferera, D. J., Ziogas, B. N., & Polissiou, M. G. (2000). GC-MS analysis of essential oils from some Greek aromatic plants and their fungitoxicity on *Penicillium digitatum*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(6), 2576-2581.
- [109] Saxena, S. K. (2004). Polyvinyl alcohol (PVA). *Chemical and Technical Assessment*, 1(3), 3-5.
- [110] Ismail, H., & Zaaba, N. F. (2011). Effect of additives on properties of polyvinyl alcohol (PVA)/tapioca starch biodegradable films. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50(12), 1214-1219.
- [111] Kandirmaz, E. A., Apohan, N. K., & Gençoğlu, E. N. (2018). Preparation of novel thioxanthone based polymeric photoinitiator for flexographic varnish and determination of their migration behaviour. *Progress in Organic Coatings*, 119, 36-43.
- [112] Kandirmaz, E. A., Ozcan, A., & Ulusoy, D. E. (2020). Production of thermochromic microcapsulated inks for smart packaging and examination of printability properties. *Pigment & Resin Technology*.
- [113] Arman Kandirmaz, E., Birtane, H., Beyler Cigil, A., & Ozcan, A. (2020). pH- controlled lavender oil capsulation with ABA- type block copolymer and usage in paper coating. *Flavour and Fragrance Journal*, 35(2), 174-181.
- [114] Khosravi, T., & Omidkhah, M. (2015). Preparation of CO₂-philic polymeric membranes by blending poly (ether-b-amide-6) and PEG/PPG-containing copolymer. *RSC Advances*, 5(17), 12849-12859.

ÖZGEÇMİŞ

Emine ARMAN KANDIRMAZ, Lisans eğitimini Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde tamamladı. Yüksek lisans eğitimini Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Matbaa Eğitimi anabilim dalında mürekkepler üzerine tamamlamıştır. Birinci doktorasını Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya bilim dalı Organik Kimya anabilim dalında polimerik fotobaşlatıcılar üzerine tamamladı. Aynı esnada ikinci doktorasını Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Basım Teknolojileri anabilim dalında yapmaya başlamış ve hala devam etmektedir. 2021 yılında Üniversitelerarası kurumdan Kimya alanında Doçent unvanını almıştır. 2009 yılından beri Marmara Üniversitesi Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu Basım Teknolojileri bölümünde Doçent olarak çalışmaktadır. Evli ve bir kız çocuğu annesidir.