

Melamin Formaldehit Reçinesiyle Ticari Esans Mikrokapsülasyonu ve Kararlılığının İncelenmesi

Hüseyin Enginar¹, Merve Çayır¹,

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Afyonkarahisar.

e-posta: enginar@aku.edu.tr

Geliş Tarihi: 11.09.2015; Kabul Tarihi: 24.05.2016

Özet

Bu çalışmada, yumuşatıcılarda kullanılan esanslar melamin formaldehit (MF) reçineleri kullanılarak mikrokapsüllendi. oluşturulan kapsüllerin verimi, boyutları, çeper kalınlığı ve oda sıcaklığındaki kararlılıkları incelendi. Kapsül kabuğunun temel bileşeni olan Melamin/formaldehit (M/F, mol/mol) 1/5 oranında, pH=9,0'da, sıcaklık 80 ve 90 °C ve 30 ve 45 dakikada sentezlendi. Endüstriyel olarak kullanılan 4 farklı koku belirlenip bu kokular su içerisinde emülsiyeye (O/W, yağ/su) edici (dört madde) maddeler yardımıyla en kararlı halleri belirlenmiştir. Emülsiyeye karışım sentezlenen MF reçinesi ve akrilikasit akrilamid kopolimer bağlayıcısı ile belirli süre ve sıcaklıklarda karıştırılarak mikron boyutunda kapsüller elde edilmiştir. Sentezlenen MF reçinesinin karakterizasyonu IR spektroskopisinde, emülsiyeye damlacıkların kararlılıkları ve boyutları optik mikroskopla, kapsüllerin boyutları ve duvar kalınlığı elektron mikroskopuyla, termal kararlılıkları diferansiyel taramalı kalorimetre ile incelenmiştir. Elde edilen kapsüllerin verimi % 85-89, kapsül çeper kalınlığı 190-426 nm ve 20 °C deki aktif madde kaybı % 45-56 arasında olmuştur.

Anahtar kelimeler

Mikrokapsülasyon;
Melamin formaldehit;
Koku kapsülasyonu

Microencapsulation of Commercial Scents by Melamine formaldehyde Resin and Investigation of Its Stability

Abstract

In this study, some fragrances (essential oils) which used in the softening were encapsulated by melamine formaldehyde resins. Yield, the sizes and wall thicknesses of the microcapsules and their stability at room temperature were investigated. Melamine formaldehyde (MF), the main component of the capsule shell, was synthesized at a ratio of 1/5 (mol/mol), at pH= 9.0, at a temperature of 80 and 90 °C, and at 30 and 45 minutes of reaction time. The optimum stable conditions of microspheres of 4 different industrial using fragrances were determined by using emulsifying agents. Emulsion mixture, MF resins and acrylic acid acrylamide copolymer were mixed in a fixed time and temperature in order to obtain microns size microcapsules. Synthesized MF resins were characterized by FT-IR spectroscopy, microcapsule size and stability of emulsified droplets were checked by optical microscope, size and wall thickness of the capsules were determined by scanning electron microscope and thermal stability of the capsules was examined by differential scanning calorimetry. The obtained yield of the capsules is 85-89%, capsule wall size is between 190 to 426 nm and active substance loss at 20 °C in the microcapsules is between 45-56 %.

Keywords

Microencapsulation;
Melamineformaldehyde;
Scent encapsulation

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Aktif maddelerin mikrokapsülasyonu değişik amaçlar için yapılmaktadır. Bunlar başlıca; kontrollü salım, uzun süre depolanabilme, çevresel koşullarından korunma, kararlılığı arttırmak, kötü tat ve kokunun gizlenmesi, geçimsizliğin giderilmesi, tozların akış özelliklerinin geliştirilmesi,

sıvıların kolay taşınmasını sağlamak, uçucu maddelerin buharlaşma ile kaybını azaltmak, son kullanıcıların deterjan içindeki kapsülsüz esanstaki kaynaklanan deri hastalıklarını azaltmasıdır(Teixeira, 2012; Nardelli, 2011; Gimenez-Arnau, 2001). Mikrokapsüllere kazandırılan bu özelliklerinden dolayı birçok

maddenin kapsülasyonu (parfümler, gıda maddeleri, katalizörler, mürekkepler, boyalar, şişme ajanları, koku ve lezzet vericiler, tedavi ajanları, yapıştırıcılar, bakteriler, fotoğraf malzemeleri, yanıcı maddeler, deterjanlar, ilaçlar, vitaminler, vb.) yapılmaktadır.

Mikrokapsülleme en çok kullanılan reçine ise Melamin formaldehit reçinesidir(Pan et al., 2012; Long et al., 2009; Monllor et al., 2007; Hwang et al., 2006). Bunun temel nedeni ise suya, ait ve alkalilere karşı yüksek direnç göstermesinin (Li et al., 2007) yanında, endüstriyel uygulamalardaki fiyatının da oldukça ucuz olmasıdır(Pretzl et al., 2012).

Lee ve arkadaşlarının yapmış oldukları MF ile enkapsülasyon çalışmasında, enkapsülasyon sırasında pH değerini 5-6 arasında M/F mol oranını ise 1/2,3-1/5,5 arasında tutmuşlardır. Yapılan bu çalışmada en yüksek verimin ise pH 6 ve M/F mol oranının 1/5,5 olduğunu bulmuşlardır (Lee et al., 2002).

Yapılan diğer bir çalışmada, M/F mol oranının 1/3,5 ve 1/8 oranı, emülsifiye edici madde olarak sodyum loril sülfat ve bağlayıcı polimer olarak polivinil alkol kullanmışlardır(Palanikkumaran et al., 2010). Buldukları sonuçlar ise, elde edilen kapsüller 3-4 mikron boyutunda, kapsüllerin aktif maddeyi tutma verimin ve kapsüllerin su ve organik çözücülere karşı kararlılıklarının ise M/F oranının yüksek olan polimerde olduğunu bulmuşlardır.

Aliç ve arkadaşlarının yaptığı bütül stearatın MF ile enkapsülasyon çalışmasında, MF ticari olarak sağlanmış, enkapsülasyon sırasında pH 6,0'dan başlanarak lineer olarak 5,5, 5,0 ve 4,5 düşürmüşlerdir. pH değişimi farkının fazla olduğu durumlarda kabuk kalınlığının yüksek olduğu, pH değişimi arttıkça kapsüllerin yüzey kirliliğinin arttığı, termal kararlılığının ise düştüğünü göstermişlerdir(Aliç et al., 2010).

Hong ve Park'ın yaptığı kokulu yağ enkapsülasyonunda, M/F oranını 1/2,5, emülsifiye edici madde olarak SLS ve oluşan kapsüllerin korunması için PVA kullanmışlardır (Hong and Park, 1999). Elde ettikleri sonuçlara göre kapsüllerin boyutları 4-8 µm arasında olduğu, oluşan kapsüllerin 25 °C de 60 gün boyunca koku salınımı %15 olurken 60 °C ise %80 olduğunu bulmuşlardır.

Yaptığımız çalışmada, melamin formaldehit reçinesinin kapsül çeperi üzerinde etkili olduğu için (M/F, mol/mol) 1/5, oranında sentezlenmiştir. Endüstriyel olarak kullanılan 2 farklı koku belirlenerek bu kokular su içerisinde emülsifiye (O/W, yağ/su) edici (dört madde) maddeler yardımıyla en kararlı halleri bulundu. Emülsifiye karışım sentezlenen MF reçinesi ve akrilikasit akrilamid kopolimer bağlayıcısı ile belirli süre, pH ve sıcaklıklarda karıştırılarak mikron boyutunda kapsüller elde edilmiştir. Oluşturulan kapsüllerin morfolojik yapısı üzerinde MF'nin sentez şekli, emülsifiye edicilerin etkileri, kapsül oluşturulurken değiştirilen süre, pH, sıcaklıklarda ve karıştırma hızları incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Deneyde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, ticari olarak satılan maddelerdir. Melamin(Merck), Formaldehit(Merck) Akrilik asit akrilamid(kopolimer, poliscience) Emülsifiye edici madde olarak, tween 20(Merck), emulgin(Basf), CMC(karboksi metil selüloz, Merck), NP-10(Nonilfenol etoksilat, Dow) ve ticari esans olarak Power 27, Relief, simpleflower, Teos T-21 kullanılmış ve kullanılan maddeler herhangi bir saflaştırılma işlemine tabi tutulmaksızın kullanılmışlardır.

2.1. Melamin Formaldehit Sentezi

5 g melamin 50 ml reaksiyon balonuna alındıktan sonra 16,25 g % 37 formaldehit çözeltisi üzerine eklenip % 20 NaOH çözeltisi ile pH'ı 9 ayarlanır. Sıcaklık 20 °C'den 80 ve 90 °C çıkarıldıktan sonra belirli süre (30 ve 45 dak.) geri soğutucuda tutulup

MF arasındaki reaksiyonun gerçekleşmesi sağlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutularak daha sonraki kapsülasyon işlemine geçilir. MF karakterizasyonu FTIR spektroskopisinde yapılmıştır.

2.2 Çekirdek Maddelerinin Su İçerisinde Emülsiyeye Edilmesi

Emülsiyeye edici madde olarak, tween 20, emulgin ve ticari esans olarak Power 27, Relief, simpleflower, Teos T-21 maddeleri seçilmiştir. Emülsiyeye edici madde miktarı kapsülasyon verimini ve oluşumunu etkilediği için düşük miktarda emülsiyeye edici madde kullanılmıştır.

2,0 g emülsiyeye edici madde alınıp 100 mL suda çözüldü. Bu çözeltiden 10 mL alınıp üzerine 4,0 mL ticari esanslar ilave edildi. Bu karışım homojenizatörde 800-10000 devir/dak 2,0 dakika karıştırılarak 1-50 µm boyutunda damlacıklar elde edildi. Bu damlacıkların kararlılığına 10., 30., 60. ve 120. dakikadaki kararlılıklarına bakıldı. Kararlılık testleri faz ayırımı olup olmadığına ve ışık mikroskopunda lamel üzerine konan damlacıkların patlayıp patlamadıklarına bakılarak karar verildi. Tane boyutları ise ışık mikroskopunda incelendi.

2.3. Mikro Kapsüllerin Oluşturulması

7,0 ml su ve 1,0 ml (% 10) emülsiyeye edici madde(NP-10) alınarak 5 dak. karıştırıldıktan sonra üzerine 6,0 ml esans ilave edilerek istenilen tane boyutuna homojenizatörde ayarlandı. Diğer bir behere 5,0 mL su, üzerine 1,8 g Melaminformaldehit, 1,1 g kopolimer(%10) ilave edilerek 30 dak. oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen polimer çözeltisi çekirdek çözeltisi üzerine 10 dak. yavaş yavaş ilave edilip pH ayarı istenilen değere ulaştıktan sonra 10 dak. 900 dev/dak. karıştırıldıktan sonra sıcaklık 60 dakikada 65 °C olacak şekilde yavaş yavaş artırıldı ve bu sıcaklıkta 2 saat karıştırılıp oda sıcaklığına karıştırılarak soğutuldu. Oda sıcaklığındaki mikrokapsül çözeltisinin pH değeri 7,0-8,0 arasında olacak şekilde % 20,0 NaOH ile ayarlanıp üzerine 0,05 g

melamin ilavesi ve sonra % 10 NP-10 2,0 mL ilave edilerek 10 dak. karıştırılıp mikro kapsüller analizler için ağızları kapatılarak oda sıcaklığında saklandı.

2.4. Mirokapsülleme Verimi

Mikrokapsülasyon bittikten sonra kapsül karışımı deney tüplerinin 1/4 kapsül çözeltisiyle bunun üzerine 1/4 oranında hekzan ilave edilerek vorteks cihazında 2 dakika çalkalandıktan sonra santrifüj cihazında 2500 dev/dak. 5 dakika santrifüjlenip üzerindeki hekzan fazı ayrıldı. Bu işlem 4 kez tekrarlandı. Biriktirilen hekzan fazı rötarı evaporatörde 30°C'de vakum altında hekzan uçurularak kalan madde miktarı bulundu.

$$KV = \frac{BE - HE}{BE} * 100$$

KV: Kapsül verimi %, **BE:** Başlangıçtaki esans miktarı, **HE:** Hekzan fazına geçen esans miktarı

2.5. Mirokapsüllerde Zamanla Ağırlık Kaybı

Kapsülleme bittikten sonra mavi süzgeç kâğıdı üzerinde kapsüller vakumlu trompta süzülerek 24 saat laboratuvar ortamında bekletildikten sonra etüvde 75°C 24 saat daha kurutuldu. Bu süre sonunda 5,0 g kapsül numuneleri alınarak petri kabına konup etüvde 20°C'de her beş günde bir ağırlık ölçümü alınarak kapsüllerdeki ağırlık kaybı ölçülmüştür.

2.6. Mirokapsüllerde Boyut Analizi

Ölçümler ışık mikroskopu ve Malvern Nano-Zs cihazı ile su ortamında alınmıştır. Işık mikroskopunda ise numunelerden 10 µL alınarak üzerine 20 µL % 2,0'lik emülsiyeye edici madde (NP-10) ilave edilerek birim alandaki kapsüller sayıldı ve boyutları ölçüldü. Malvern Nano-Zs cihazı ile her bir örnekten 10 µL alınarak 990 µL su eklenmiş ve örnekler süspanse hale gelene kadar pipetleme yapılmıştır. Ölçüm oda sıcaklığında, disposable size küvetleri ile gerçekleştirilmiştir.

2.7. Optik Mikroskop

Mikrokapsüllerin morfolojilerini incelemek için optik mikroskop ve SEM analizi yapılmıştır. Optik mikroskop analizi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümünde bulunan Olympus CX41 marka mikroskop ile görüntüler alınarak gerçekleştirilmiştir. Optik mikroskop görüntüleri 10X büyütme ile çekilmiştir. Gerek emülsiyonda oluşturulan gerekse kapsüllemenin yapıldığı aşamalarda, emülsiyeye damlaların yapıları ve kararlılıkları, kararlı kapsüllerin oluşma zamanı, kapsül kabuğunun oluşum morfolojisi, ortam kirliliği ise Olympus CH20 optik mikroskopuyla takip edilmiştir

2.8. DSC Analizi

Üretilen mikrokapsüllerin ısı depolama ve yayma sıcaklık ve entalpi değerleri gibi ısıl özelliklerini belirlemek için DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) cihazı kullanılmıştır. DSC analizleri için Shimadzu marka DSC cihazı kullanılmış ve ölçümler 5°C'de ısıtma/soğutma oranında, 0 - 400°C aralığında, azot (N₂) atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

2.9. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR spektrumları Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde alınmıştır. Çalışma aralığı 4000–400 cm⁻¹ ve KBr ile paletler oluşturularak alınmıştır (Shimadzu, Japon). Melamin formaldehit reçineleri tamamen kurutulup, % 2,0 KBr karıştırılıp tamamen toz haline getirildikten sonra basınç altında diskleri oluşturularak ölçümleri yapılmıştır.

2.10. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi

SEM analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (TUAM) yapılmıştır. Kapsül numuneleri tamamen kurutulduktan sonra üzerleri altınla kaplandıktan sonra analizleri yapılmıştır. SEM görüntüleri

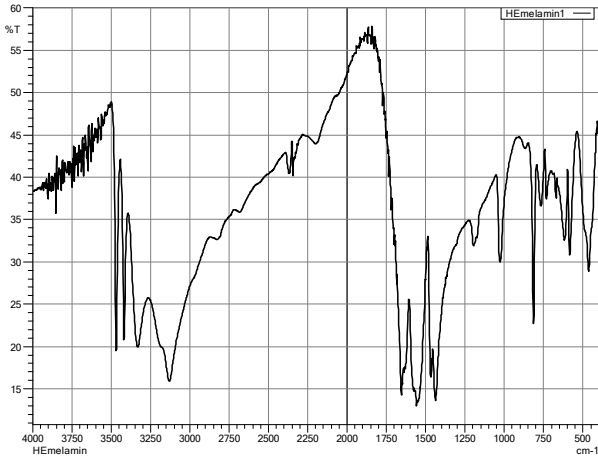
alınırken kırık kapsüllerden kapsüllerin çeper kalınlıkları ve ayrıca kapsüllerin çapları da ölçülmüştür.

3. Bulgular

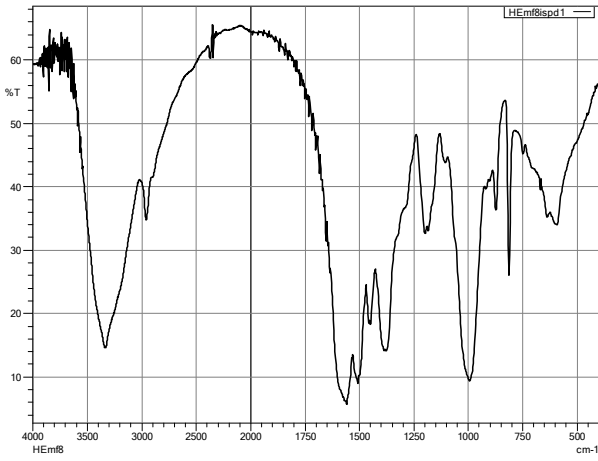
Şekil 1'deki melaminin FTIR spektrumu incelendiğinde, N-H(primer amin) gerilme pikinin 3400-3500 cm⁻¹ arasında, 3100-3300 arasında ise N-H(primer amin) eğilme piki, 1650 cm⁻¹ civarında olan pik ise N-H eğilme piki, 1550 cm⁻¹ civarında olan pik ise C=N' gerilme piki, 800 ve 1000 cm⁻¹ civarında olan pik ise triazinde bulunan C-H eğilme pikleridir. Şekil 2 incelendiğinde 3350 cm⁻¹ civarındaki piki metilol piki, 2950-3000 cm⁻¹ arasında olan pik ise alifatik C-H gerilme piki, 800 cm⁻¹ ve 1350-1570 cm⁻¹ arasında olan pikler triazin halkasının titreşim ve 1560 cm⁻¹ aynı halkanın gerilim piki ve 1000 cm⁻¹ de görülen pik ise -C-OH pikine aittir.

Tablo 1 Ticari kokuların emülsiyeye edildikten sonraki kararlılık süreleri.

Emülsiyeye Edici Madde	Süre (dak.)	Power 27	Simple Flower	Relief	Teose T-21
Emulgin	0	5	5	4	4
	10	3	4	4	3
	30	2	3	3	3
	60	2	2	3	3
	120	1	1	2	2
Tween 20	0	5	5	3	4
	10	5	5	3	4
	30	4	5	3	4
	60	4	5	3	4
	120	4	5	2	3
CMC	0	3	3	3	3
	10	2	3	3	2
	30	2	2	3	2
	60	2	2	2	2
	120	1	1	1	2
NP-10	0	5	4	5	5
	10	5	4	5	5
	30	5	3	4	4
	60	5	2	3	3
	120	5	2	3	3



Şekil 1 Melamin FT-IR spektrumu



Şekil 2 Melamin Formaldehidin FT-IR spektrumu

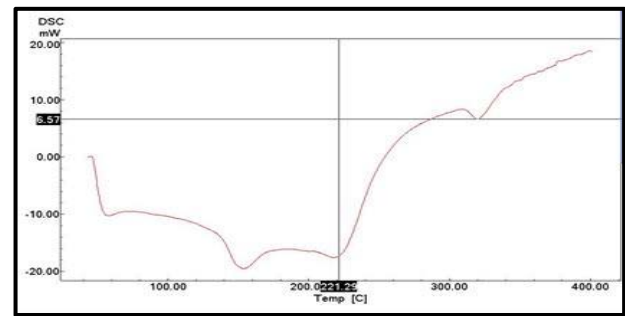
Ticari olarak elde edilen kokular su ortamında elmülgatör (Emülgin, Tween 20, CMC, NP-10) varlığında emülsiyeye (yağ/su) edildiler. Oluşan mikro damlacıkların kararlılıkları Tablo 1 verilmiştir. Ticari kokuların içerikleri bilinmediğinden değişik HLB değerine sahip emülsiyeye edici maddeler kullanılmıştır. Emulgin maddesinde başlangıçta power 27 ve simple flower esansları diğer iki esansa göre su içerisinde çok iyi emülsiyeye olurken 120 dakika sonunda diğer iki esansın belirtilen esanslardan daha iyi durumda olduğu tesbit edilmiştir. Dört esansın yağ/su emülsiyonu üzerindeki Tween 20 etkisi incelendiğinde en karalı simple flower olduğu ve başlangıçtaki değerini hep koruduğu, daha sonra sırasıyla power 27, Teose T-21 ve relief olduğu bulunmuştur. Kokuların CMC ile

kararlı mikrodamlacıklar oluşturmadıkları ortaya çıkmıştır. NP-10 ile elde edilen emülsiyonlarda en kararlı power 27 ile diğer esanslar ise power 27 göre daha zayıf olduğu bulunmuştur.

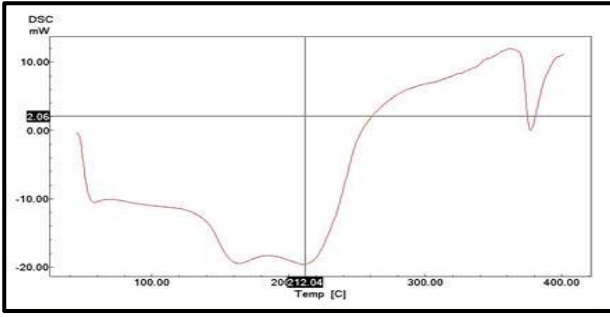
Çalışmadan elde kapsüllerin içindeki 20 °C'deki aktif madde kaybı Tablo 2 de verilmiştir. Bu tablo incelendiğinde en az uçucu polimer yapısı(pH=10, melamin/formaldehit oranı 1/5, sıcaklık 90°C ve reaksiyon süresi 45 dakikada) ile elde edilen kabuk maddesinde 60 gün boyunca madde kaybı 5,0 g dan 2,97 g düştüğü görülmüştür. En fazla madde kaybı ise 60 gün sonunda 5,0 g dan 2,25 g düşerek çeper yapısında MF(pH=10, M/F oranı 1/5, sıcaklık 80°C ve reaksiyon süresi 30 dakikada) kullanılan kapsüllerde gerçekleşmiştir.

Tablo 2 Kapsüllerdeki zamanla uçucu madde kaybı (pH =9, Melamin/Formaldehit (M/F) (mol/mol, 1/5), (reaksiyon süresi 30 dak. ve 45 dak. reaksiyon sıcaklığı 80°C ve 90°C).

Süre (gün)	pH=10, M/F=1/5 t=30 dak.		pH=10, M/F=1/5 t=45 dak.	
	80 °C	90 °C	80 °C	90 °C
	Kapsül Ağırlığı (g)	Kapsül Ağırlığı (g)	Kapsül Ağırlığı (g)	Kapsül Ağırlığı (g)
0	5	5	5	5
10	4,62	4,63	4,73	4,69
20	4,15	4,27	4,59	4,52
30	3,67	3,80	4,41	4,32
40	3,30	3,43	4,10	3,96
50	2,94	2,93	3,42	3,30
60	2,25	2,48	2,62	2,79



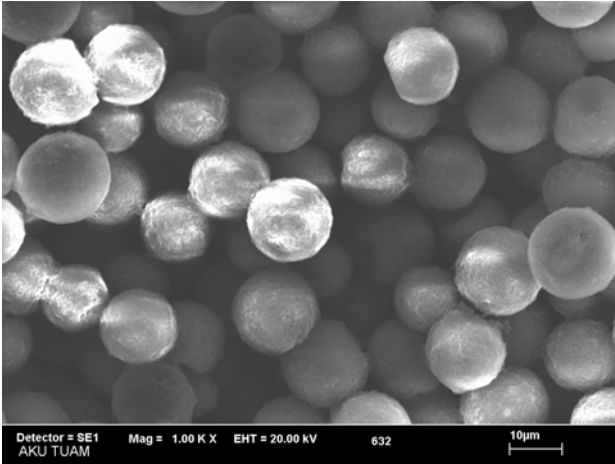
Şekil 3 Melaminformaldehit (pH=10, Melamin/Formaldehit (M/F) (mol/mol, 1/5), (reaksiyon süresi 30 dak, reaksiyon sıcaklığı 80°C) kapsüllemiş mikrokapsülün DSC grafiği.



Şekil 4 Melaminformaldehit (pH=10, Melamin/Formaldehit (M/F) (mol/mol), 1/5), (reaksiyon süresi 45 dak, reaksiyon sıcaklığı 90°C) kapşülenmiş mikrokapsülün DSC grafiği.

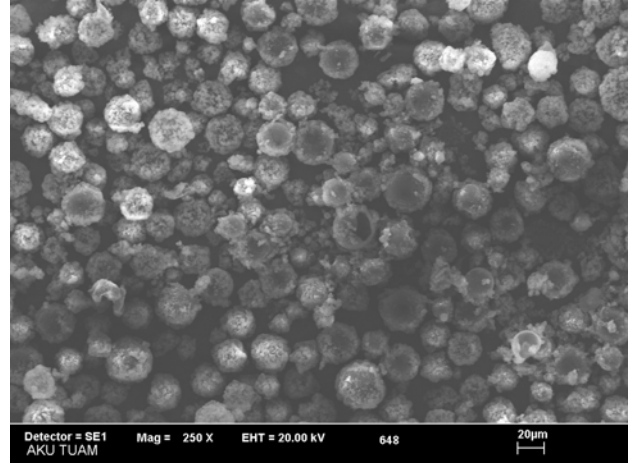
DSC grafikleri incelendiğinde Şekil 3’de 30, 152 ve bölgelerinde kapşüllerin ısı absorpladığı, 319 °C’de ise kapşül kabuğunu oluşturan polimer yapısının bozulduğu görülmüştür. Benzer şekilde şekil 4’deki grafikte ise 30, 163 ve 212 °C kapşülün çekirdek maddesi ısı absorpladığı ve 377 °C’de ise MF reçinesinin bozulduğu görülmüştür.

SEM görüntüleri yardımıyla kapşüllerin dış morfolojileri (Şekil 5, Şekil 6), kapşül kabuklarının kalınlıkları ve kapşüllerin çapları bulunmuştur.



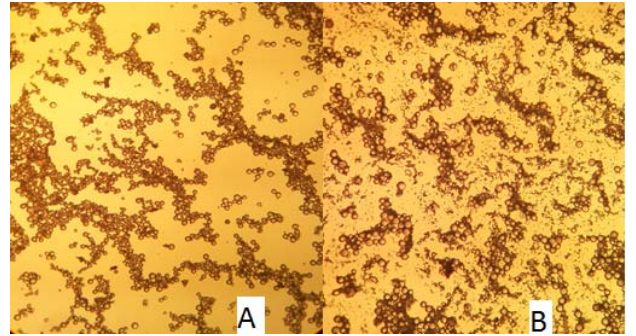
Şekil 5 Orta karıştırma hızında ve pH= 4,9 de elde edilen kapşüllerin SEM görüntüleri.

Şekil 5 ve şekil 6’da orta karıştırma (5000-7500 dev/dak) hızlarında ve değişik kapşülleme pH’ları verilmiştir. pH değeri yüksekken kapşüllerin yüzeyleri temiz görülürken pH değeri düşük iken kapşüllerin üzerindeki kirliliklerin arttığı görülmüştür.



Şekil 6 Orta karıştırma hızında ve pH= 4,3 de elde edilen kapşüllerin SEM görüntüleri.

Şekil 7 A’da verilen kapşüller Emülsiyeye edici 1 mL (%10) madde kullanılarak ve Şekil 7 B’de ise 1 mL % 20’luk emülsiyeye edice madde kullanılarak sıcaklığın yavaş yavaş 20 °C’den 75 °C çıkarılmasıyla elde edilen kapşüller görülmektedir. Emülsiyeye edici maddenin az olduğu (% 10’luk) kapşüllerin bulunduğu ortamın emülsiyeye edici maddenin yüksek olduğu ortamdaki daha temiz olduğu bulunmuştur.



Şekil 7 Orta karıştırma hızında, pH=4,5 çalışma ortamında ve değişik emülsiyon konsantrasyonlarındaki kapşüllerin ışık mikroskop görüntüleri.

Şekil 7 A’da verilen kapşüller Emülsiyeye edici 1 mL (%10) madde kullanılarak ve Şekil 7 B’de ise 1 mL % 20’luk emülsiyeye edice madde kullanılarak sıcaklığın yavaş yavaş 20 °C’den 75 °C çıkarılmasıyla elde edilen kapşüller görülmektedir. Emülsiyeye edici maddenin az olduğu (% 10’luk) kapşüllerin bulunduğu ortamın emülsiyeye edici maddenin

yüksek olduğu ortamdan daha temiz olduğu bulunmuştur.

Tablo 3 Elde edilen kapsüllerin Zeta boyut analizi ile elde edilen ortalama kapsül boyutları.

Homojenizatör Hızı (dev/dak)	Zeta Boyut (nm)
4500	32428
5500	19340
6500	11150
7500	6342
8500	3411

Kapsüllerin boyut analiz ölçümler Malvern Nano-Zs cihazı ile su ortamında alınmıştır ve Tablo 3'te verilmiştir. Her bir örnekten 10 µL alınarak 990 µL su eklenmiş ve örnekler süspansiyon haline gelene kadar pipetleme yapılmıştır. Ölçüm oda sıcaklığında, disposable size küvetleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere göre düşük karıştırma hızında kapsüllerin boyutları yüksek olurken yüksek karıştırma hızlarında kapsül boyutları düşmüştür.

4. Tartışma ve Sonuç

Kapsül yapımında pH=10, melamin/formaldehit (M/F) mol oranı 1/5, sıcaklık 80 ve 90°C ve reaksiyon süresi 30 ve 45 dakikada olan M/F reçinesi, emülsiyon edici madde olarak NP-10, kopolimer olarak akrilikasit/akrilamid kopolimeri kullanılmıştır. Üretilmiş olan mikrokapsüllerin boyut analizleri zeta potansiyel boyut analizi ile yapıldı. Tablo 3 verilen sonuçlara göre kapsüllerin çapları ile karıştırma hızı arasında ters bir orantının olduğu görülmüştür. Karıştırma hızı 8500 dev/dak iken kapsül yarıçapı 3,411 µm, 6500 dev/dak iken kapsül yarıçapı 11,150 µm ve 4500 dev/dak ise 32,428 µm olarak bulunmuştur. Brown ve arkadaşlarının (2003) yaptığı disiklopentadienin üreformaldehit ile yapmış oldukları enkapsülasyon çalışmasında karıştırma hızı ile kapsül boyutu arasında ters bir ilişkinin olduğunu, 200 dev/dak kapsül boyutlarının 1000 µm, 1000 dev/dak 60 µm ve 2000 dev/dak ise 20 µm civarında olduğunu bulmuşlardır(Brown, 2003). Melaminle modifiye edilmiş üreformaldehit reçinesiyle yapılan çalışmada; karıştırma hızı ile

kapsül boyutu arasında ters bir ilişki olduğu, yüksek karıştırma hızında kapsüllerin boyutlarının bir birine çok daha yakın olduğunu bulmuşlardır (Hu et al., 2009). Yapılan diğer bir çalışmada polimetilmetakrilatla elde edilmiş olan mikrokapsüllerin mekanik ve yapısal özellikleri incelenmiş ve elde ettikleri sonuçlardan birisi de karıştırma hızı ile kapsül boyutu arasındaki ters bir orantının olduğu sonucudur (Pan et al., 2013). M/F mol oranı 5/1'den 5/2.4 düştüğünde kapsül çeper kalınlığı 84 nm'den 308 nm çıktığını belirtmişlerdir (Long vd., 2009). Yukarıdaki çalışmalarda kullanılan polimer ve yöntemler bizim çalışmamızla farklılık gösterse de kapsül boyutu ile karıştırma hızı arasındaki ters orantı bizim çalışmamızla paralellik göstermektedir(Tablo 3).

Kapsüllerin kararlı ve dış etkenlere karşı dayanıklı, raf ömrünün uzun ve çekirdekte hapsettiği maddeyi kararlı bir şekilde tutması için kapsül çeperinin belirli bir kalınlıkta olması gerekmektedir. Elde edilen kapsüllerin çeper kalınlıklarının 190 nm – 426 nm arasında değiştiği bulunmuştur. Çeper kalınlığının yüksek olmasında pH değerinin 4,5'in altında, M/F oranının 1/4-1/5 arasında olması, çalışma sıcaklığının 60-85°C ve süresinin ise 2 saat üzerinde olması etkin olmaktadır. Alic ve arkadaşlarının (2012) yaptığı bir çalışmada bütülestearatı melamin formaldehit ile kapsüllerken pH değişiminin kapsül kirliliği ve çeper kalınlığına etkisini incelemişlerdir. 60. dakikada ve pH değeri 6 iken kapsül yüzeyinin çok temiz olduğu 120 dakikada pH değerinin 5,0 düştüğünde kapsül yüzeyindeki kirlenmenin arttığı ve kapsül çeper kalınlığının 295 nm den 335 nm yükseldiği, 180. dakikada pH değerinin 4,5 olduğunda kapsül yüzeyindeki kirlenmenin da arttığı ve kapsül çeper kalınlığının 345 nm değerlerine ulaştığını bulmuşlardır (Alic vd., 2012). Lee ve arkadaşlarının (2002) MF ile kapsülasyon çalışmasında, en yüksek verimin ise pH 6 ve M/F mol oranının 1/5,5 olduğunu bulmuşlardır (Lee vd., 2002).

Elde edilen kapsül ortamının kirsiz olması istenir. Bunun nedeni ise kapsüller kullanılacak ortama

kondukları zaman tek tek durmaları gerekmektedir. Aksi durumda kapsül ortamındaki kirlilikler kapsüllerin etrafında topaklaşma yaparak kapsüllerin ortamda etkinliğini azaltmaktadır.

Ön denemeler yaparken Lee ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaları tekrarlanmıştır(2002). pH 6'da yaptığımız ön denemelerde kararlı kapsüller oluşturulamamıştır bunun temel nedenin ise ortamda bulunan emülsiyecici madde ve pH'nın çok yüksek olmasıdır. Kapsül oluşumunda emülsiyecici maddenin yapısı ve miktarı önemlidir. Yüksek miktarda emülsiyecici madde kullanıldığında kapsül ortamının kirliliği görülmüştür (şekil 7 B). Kararlı emülsiyon damlacıkları, polimer ortamıyla karıştırıldıktan sonra ortamda bulunan emülsiyecici maddenin yapısında bulunan hidrofobik gruplar kapsül yüzeyini kaplayacak olan matriks yapının kararlılığını azaltmaktadır. Bu neden dolayı kararsız kapsüllerde patlamalar meydana geldiği için oluşan kararsız matriks yapı ortamda kirlilik oluşturmaktadır.

Kapsül ortam kirliliğini oluşturan diğer bir etmen ise, kararlı emülsiyon damlacıkları oluşturulduktan sonra polimer ortamına konulan damlacıklar kararlılıklarını kaybederek patlamalarıdır. Patlayan bu damlacıklar karıştırılma esnasında tekrar oluşmakta ancak kapsüllerin boyutları büyümektedir. Kapsül boyutunun küçültülmesi için ise yüksek hızlara çıkıldığında ortamda bulunan emülsiyecici madde köpürmeye neden olabileceğinden ortamda kararlı etrafı polimerle çevrili hava kabarcıkları oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise bu kabarcıklar patlamakta ve ortama kirlilikler vermektedir.

Polimer ile kopolimer arasındaki reaksiyon hızını etkileyen üç etmen vardır. Bunlar ortamda bulunan emülsiyecici madde miktarı, ortamın pH'ı ve sıcaklığıdır. Düşük pH'larda reaksiyon hızlı gerçekleştiği için patlayan kapsüllerin dış yüzeyindeki matriks yapı tekrar kapsül yüzeyine tutunmadan ortamda kalarak kirliliklere neden olmaktadır. Yapılan çalışmada şekil 4 ile şekil 5

incelendiğinde pH değeri yüksekken kapsüllerin yüzeyinin temiz olduğu (şekil 4) pH değeri düştüğünde kapsül yüzeyindeki kirliliğin arttığı(şekil 5) bulunmuştur.

Mikrokapsüllerin DSC analizlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde kapsülün dış yapısını oluşturan MF reçinesi ile akrilik asit akrilamid kopolimerinin reaksiyonlarıyla oluşan matriks yapının kararlılıklarına bakıldığında MF oluşturma parametrelerinin(sıcaklık ve sürenin) etkili olduğu bulunmuştur. Şekil 3 de MF Melaminformaldehit (pH=9, Melamin/Formaldehit ((M/F) (mol/mol), (1/5),(reaksiyon süresi 45 dak, reaksiyon sıcaklığı 90°C) polimer matriksinin bozulma sıcaklığı 319 °C iken şekil 4 de MF (pH=9, Melamin/Formaldehit (M/F) (mol/mol), (1/5) (reaksiyon süresi 30 dak, reaksiyon sıcaklığı 80°C) polimer matriksinin bozulma sıcaklığı 377 °C olarak bulunmuştur.

Simple flower esansının tween 20 emülsiyecici maddeden daha uzun süre kararlı olduğu halde biz kapsülasyonumuzu power 27 esansını kullanılmıştır. Power 27 esansı ile elde edilen kapsüllerin diğer esanslarla elde edilen kapsüllere göre daha hızlı ve daha kararlı oldukları bulunmuştur. Bunun nedeni ise esansı oluşturan bileşiklerin kapsülün dış matriksini oluşturan MF reçinesi ve akrilikasit akrilamid kopolimeri ile uyumlu olmasıdır.

Sonuç olarak bu çalışmada; Yumuşatıcı ve deterjanlarda kullanılan kokuların hedeflenmiştir. Bu amaçla ticari kokular MF reçinesi ve akrilikasit akrilamid kopolimeri kullanılarak işlem sürecinde (in-stue) polimerizasyon yöntemi kullanılarak başarıyla kapsüllenmişlerdir. Mikrokapsüllerin oluşum aşamaları optik mikroskop görüntüleri kullanılarak takip edildi ve tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen mikrokapsüllerin morfolojileri ortaya konulmuştur. Kapsül boyutları istenilen boyutlarda ayarlanabilen(3,4 µm- 32,4 µm arası), kapsül çeperleri 190-426 nm arasında olan mikrokapsüller elde edilmiştir. Değişik ticari kokuları % 85-89 arasında oldukça yüksek verimle

kapsüllemeleri yapılmıştır. Oluşturulan kapsüller 20°C deki kapsüllenmiş madde kaybı 60 gün sonunda % 45-56 arasında değişmiştir.

Teşekkür

Bu çalışmalar TÜBİTAK'ın 114Z568 nolu ve Afyon Kocatepe Üniversitesi 14.HIZ.DES.77 nolu projelerinin maddi desteğiyle gerçekleştirilmiştir. DSC analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Yüksek lisans öğrencisi Ahmet GÜLDİKEN'e ve ayrıca gerekli katkılarından dolayı Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Bölümüne teşekkür ederiz.

Kaynaklar

Teixeira, M. A., Rodriguez, O., Rodrigues, S., Martins, I., Rodrigues, A. E., 2012. A case study of product engineering: Performance of microencapsulated perfumes on textile applications, *AIChE J.*, 58, 1939.

Nardelli, A., Drieghe, J., Claes, L., Boey, L., Goossens, A., 2011. Fragrance allergens in "specific" cosmetic products, *Contact Dermatitis*, 64, 212.

Gimenez-Arnau, A., Gimenez-Arnau, E., Serra-Baldrich, E., Lepoittevin, J. P., Camarasa, J. G., 2002. Principles and methodology for identification of fragrance allergens in consumer products, *Contact Dermatitis*, 47, 345.

Pan, X.M., York, D., Preece, J. A., Zhang, Z. B., 2012. Size and strength distributions of melamine-formaldehyde microcapsules prepared by membrane emulsification, *Powder Technol.*, 227, 43.

Monllor, P., Bonet, M. A., Cases, F., 2007. Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics, *Eur. Polym. J.*, 43, 2481.

Long, Y., York, D., Zhang, Z. B., Preece, J. A., 2009. Microcapsules with low content of formaldehyde:

Preparation and characterization, *J. Mater. Chem.*, 19, 6882.

Hwang, J. S., Kim, J. N., Wee, Y. J., Yun, J. S., Jang, H. G., Kim, S. H., Ryu, H. W., 2006. Preparation and characterization of melamineformaldehyde resin microcapsules containing fragrant oil, *Biotechnol. Bioprocess. Eng.*, 11, 332.

Li, W., Wang, J. P., Wang, X. C., Wu, S. Z., Zhang, X. X., 2007. Effects of ammonium chloride and heat treatment on residual formaldehyde contents of melamine-formaldehyde microcapsules, *Colloid Polym. Sci.*, 285, 1691.

Pretzl, M., Neubauer, M., Tekaas, M., Kunert, C., Kuttner, C., Leon, G., Berthier, D., Erni, P., Ouali, L., Fery, A., 2012. Formation and Mechanical Characterization of Aminoplast Core/Shell Microcapsules, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 2940.

Lee, H.Y., Lee, S.J., Cheond, I.W., Kim, J.H. 2002. "Microencapsulation of Fragrant Oil Via In Situ Polymerization: Effects of pH and Melamine-Formaldehyde Molar Ratio", *Journal Microencapsulation*, 19, 559-569.

Palanikkumaran, M., Gupta, K.K., Agrawal, A.K., Jassal, M. 2010. "Effect of Emulsion Preparation Method on Microencapsulation of n-octadecane Using Melamine-Formaldehyde Pre-Polymers, *Indian Journal of Fiber and Textile Research*, 35, 101-106.

Alic, B., Sebenik, U., Krajnc M. 2012. "Microencapsulation of Butyl Stearate with Melamineformaldehyde Resin: Effect of Decreasing the pH Value on the Composition and Thermal Stability of Microcapsules", *Express Polymer Letters*, 6, 826-836.

Hong, K., Park, S. 1999. "Melamine Resin Microcapsules Containing Fragrant Oil: Synthesis

and Characterization”, *Materials Chemistry and Physics*, 58, 128-131.

Brown, E. N., Kessler, M. R., Sottos, N. R., White, S. R. 2003. “In situ Poly(urea-formaldehyde) Microencapsulation of Dicyclopentadiene”, *Journal of Microencapsulation*, 20, no. 6, 719–730.

Hu, J., Chen, H., Zhang, Z. 2009. “Mechanical Properties of Melamine Formaldehyde Microcapsules for Self-Healing Materials”, *Materials Chemistry and Physics*, 118, 63–70.

Pan, X., Mercade-Prieto, R., York, D., Preece, J. A., Zhang, Z. 2013. “Structure and Mechanical Properties of Consumer-Friendly PMMA Microcapsules”, *American Chemical Society*, 52, 11253–65.