

Dendrimerlerin Önemi Ve Kullanım Alanları

Meliha Oktav BULUT^{1*}, Ezgi AKAR²

^{1,2}Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta

Özet: Dendrimerler; yüksek dallı yapıları ve polimerizasyon dereceleri, fonksiyonel grupların yerleştirilebileceği boşlukları ile tanımlanan makromolekül sınıfıdır. Olağan dışı kimyaları, fiziksel özellikleri ve geniş potansiyel uygulama alanları sayesinde son zamanlarda birçok alanda ilgi görmüştür. Bu yazıda, dendrimerlerin yapısından, temel özelliklerinden ve kullanım alanlarından bahsedilmiştir.

Anahtar kelimeler: Dendrimer, tekstil, makromolekül, uç-grup, fonksiyonellik.

The Importance Of The Dendrimers And Its Applications

Abstract: Dendrimers are defined as a macromolecule class of which is high branched structures, having degrees of polymerization, and accommodating spaces of functional groups. Dendrimers have recently received attention in many areas due to their unusual chemistry, physical properties and wide potential applications. In this paper, structure of dendrimers, its properties and applications are described.

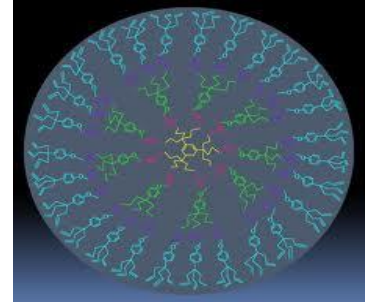
Keywords: Dendrimer, textile, macromolecule, end-group, functionality.

1. Dendrimerin Önemi

Dendrimer kelimesi, Yunancadan ağaçlar anlamına gelen 'dendri' ve kısım anlamına gelen 'meros' kelimelerinden gelmektedir. Dendrimerler tekrar eden, dallanmış, küre şeklindeki geniş moleküllerdir. Karakteristik özellikleri, iç içe geçmiş yapıları, reaktif de olabilen çok sayıdaki uç grupları, dallar arasında çeşitli moleküller ilave edilebilmesidir (1,2,3).

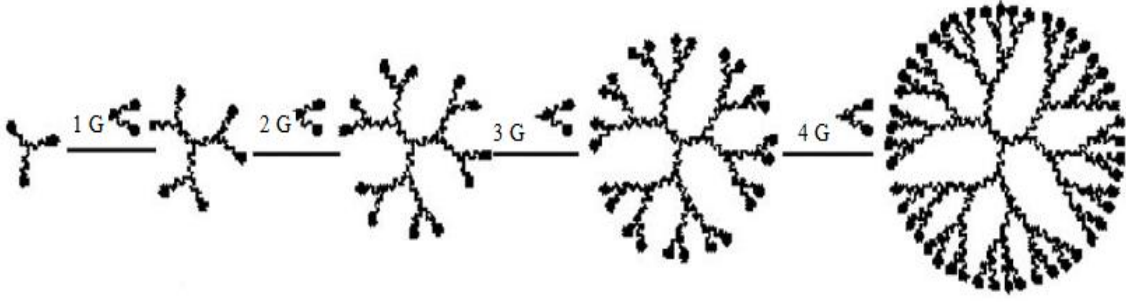
İlk dendrimerler farklı sentezlerle 1978 yılında, Vögtle tarafından elde edilmiştir. Vögtle ilk cascade moleküllerini (PAMAMs) sentezledi. Ancak bu molekül dallanmış bir sekile sahip olduğundan büyük bir ilgi çekmemiştir. 1980' li yıllarda Tomelia ve Nexkome; bu polimerleri kullanarak nano-teknolojide uygulanabilirliğini araştırdılar (2,4,5). 1991 yılında Jean Frenchet tarafından konverjent tekniğiyle sentezlenen dendrimer elde edilmiştir. Dendrimerlerin birçok alanda kullanılabilmesi sebebiyle; bu konu üzerinde yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır.

Dendrimer, bir çekirdek, çekirdek etrafındaki dallanma birimleri ve dallanmış fonksiyonel grup olarak da adlandırılan yüzey gruplarından oluşurlar. Dendrimerlerin çeşitliliği fonksiyonel gruplarla sağlanmaktadır. Dallanma birimleri ise dendrimerlerin tekrarlı bir şekilde büyümesini sağlamaktadır. Şekil 1' de dendrimerin yapısı görülmektedir (60).



Şekil 1. Dendrimerin yapısı

Dendrimerlerin polimerizasyon derecesi, gerçekleştirilen tekrarlama döngüsünü sayısını ifade eden jenerasyon sayısı (G) kavramıyla belirtilir. Jenerasyon sayısı çekirdekte dış yüzeye doğru ilerleyen dallanma noktaları sayısının hesaplanması ile kolayca tespit edilebilir. Dallanma noktası dendrimer büyümesi ile orantısal bir artış göstermektedir. Örneğin bağlanma noktası olmayan bir dendrimer sıfırıncı jenerasyon (G-0) olarak adlandırılmaktadır (6,7). Dendrimerlerde jenerasyon sayısının gösterilişi Şekil 2' de gösterilmiştir (60).



Şekil 2. Dendrimerlerde jenerasyon sayısının gösterilişi

Molekül yapıları ve yüzeylerinin farklılığı nedeniyle konvansiyonel lineer polimerlerle karşılaştırıldıklarında bazı belirgin gelişmiş özellikler gösterirler. Çözeltide lineer zincirler bobin halindedir, dendrimerler ise içi dolu top gibidir. Bu dendrimerlerin reolojik özelliklerinde önemli bir etkiye sahiptir. Küresel olmak için yeterince büyük olan dendrimerler yüksek hacimlidir. Birçok zincir uçlarının varlığı, yüksek çözünürlük ve reaktivlik sağlar. Işık altındaki yapraklar gibi dendrimerin ağaç benzeri yapısı da açık yüzey alanını arttırmayı sağlamaktadır. Böylece büyük bir kısmı yüzeyde kalan ve yüksek moleküler yüzey ve hacim oranlarına sahip moleküller oluşturulabilir. Dendrimerlerde sayısız yüzey gruplarının varlığı, yüzey gruplarının çözütücüyle ya da moleküllerle çeşitli eş zamanlı etkileşimini kolaylaştırır ve bunun sonucu olarak yüksek çözünürlük ve reaktivlik eğilimi gösterirler. Polimerin yüzeyinde yer alacak fonksiyonel grupların yeri, sayısı ve cinsini kontrol etme yeteneği, bu yapıların modifikasyonunda da birçok değişikliğe izin vermektedir (Hawker ve Frechet, 1990). Bu modifikasyon ya fonksiyonlu grubun dendrimerlerin iç kısmına bağlanıp, fonksiyonel grubun özelliklerini

kazanması ya da dendrimerin dış yüzeyine fonksiyonel grupların kimyasal olarak bağlanması ile gerçekleştirilmektedir (7,8,9,10,11).

Dendrimerlerin yüzey grup numarası geometrik olarak artarken, dendrimer çapı lineer olarak artar (G1 jenerasyon için 1.1 nm, G8 jenerasyon için 9 nm çaplarında olmaktadır) (12,13,14). Şekil 3' de farklı jenerasyon sayısına sahip dendrimerlerin yüzey grup numarası ve çapı gösterilmiştir (60).

Çekirdeğin, kabukların ve özellikle de yüzey tabakalarının kimyasal özelliklerinin değiştirilmesiyle, dendrimer özellikleri belirli bir uygulamaya yönelik olacak şekilde değiştirilebilir. Dendrimer çekirdeğinin birbirini takip eden reaksiyonlarla dallanması ve gerekli fiziksel ve kimyasal yüzey özelliklerini sağlayan son grupların eklenmesi birbirini takip eden çok basamaklı reaksiyonların sonucunda oluşur. Bu şekilde bir dendrimer molekülü istenilen özelliklere sahip olarak tasarlanmaktadır. Dendrimer molekülündeki bu özellikler nedeniyle; biyolojik hücrelere farklı moleküllerin taşınması, ışık toplama ve enerji elde sistemleri, tekstil gibi çeşitli alanlarda uygulama imkânı bulmuştur (3,15).

Jenerasyon	G0	G1	G2	G3	G4
Yüzey Grubu	3	6	12	24	48
Çap (mm)	1.4	1.9	2.6	3.6	4.4
2 boyutlu görünüş					
3 Boyutlu Kimyasal Yapı					

Şekil 3. Dendrimerlerin yüzey grup numarası ve dendrimer çapı

2. Dendrimerin Kullanım Alanları

Dendrimerlerin eş yüzey grupları, mükemmel kapsülleme özellikleri ve büyük oranda kontrol edilebilir kimyaları ile belirli ilaç taşıma uygulamalarında oldukça uygundur. Yüzey gruplarına bağlı olarak ilaç moleküler dendrimerin içine yüklenebilir. Dendrimerler ya dendritik yapı içinde ilaç enkapsülasyonu ile ya da elektrostatik veya dendrimerin kovalent bağlarla ilacın en sonundaki fonksiyonel gruba etkileşimi ile ilaç taşıyıcı olarak işlev görebilmektedir (16,17,18,19). Oldukça geniş kullanım alanlarına sahip dendrimerler; son yıllarda tekstil alanında da uygulanması hız kazanmıştır.

- Genetik tedavilerde, DNA moleküllerini hücreye taşıyan nano robot görevi yaparlar.
- Dendrimer ve dendrimer polimerleri kullanılarak anti kanser ilaçlar elde edilmiştir.
- HIV ve benzeri cinsel yolla bulaşan hastalıklara karşı cinsel ilişki sırasında aktif koruma sağlamaktadır.

3. Dendrimerlerin Tekstilde Kullanım

Alanları

3.1. Dendrimerlerin tekstil boya/bitim işlemlerinde kullanımı

Pamuk boya/baskısında en fazla kullanılan boyarmadde grubu reaktiflerdir (20,21,). Parlak renk tonları, geniş renk paleti, orta/iyi haslık değerleri, kolay uygulanma teknikleri ve yüksek tekrarlanabilirlik özellikleriyle karakterize edilen bu boyarmaddelerin substantiflikleri orta düzeydedir (22). Alımı arttırmak için boya banyosuna yüksek oranlarda elektrolit (90 g/l) ilave edilir. Bu da atık suyun AOX değerinin artması demektir. Fiksaj verimini arttırmak için ilave edilen gruplara rağmen verim % 80' i geçmez. Tekstil atıksuda fiske olmamış boyarmadde miktarı 10 m/l düzeyindedir. COD, BOD gibi değerler açısından atık su miktarı, Su ve toprak kontrol yönetmeliklerindeki sınır değerlerinden 5 kat daha fazladır (23,24,25).

Reaktif boyarmaddelerle yapılan genel çalışmalar; hetero ve homo bifonksiyonel boyarmaddeler kullanılarak fiksaj derecesinin artırılması, selüloza amino ya da amonyum grupları gibi katyonik gruplar ilave ederek anyonik boyarmaddelere alımını artırılması ve çapraz bağlı maddeler ilave edilmesi üzerinedir (26,27,28,29,30,31).

Yeterli fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle; dendrimer ve katli polimerler son 20 yılda büyük ilgi çekmiştir ve kaplama, aditif, ilaç ve gen transferi, makromoleküler yapı iskeletleri, nanoteknoloji ve supramoleküler alanlarında kullanılmaktadır (32).

Son yıllarda reaktif boyarmadde ile yapılan çalışmalar; pamuklu materyallerin boya alımının artırılarak tuzsuz boyanması doğrultusundadır. Suda çözünür amino reaktif gruplu dallı polimerin özel türevleri; metil akrilat, dietilen triamin, dodecylaminin farklı iki tipi (HSDA-1 ve HSDA-2) sentez edilmesiyle elde edilmiştir (20). Elde edilen moleküler ağırlık ve yapı, jel filtrasyon kromatografisi, FTIR ve nükleer manyetik rezonans (NMR) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. HSDA' nın sulu çözeltisiyle işlem gören pamuklu kumaş farklı reaktif boyarmaddeler ile elektrolitsiz boyandığında, renk koyuluğunun önemli oranda arttığı kaydedilmiştir. HSDA polimerin, pamuğun reaktif boyamasında tuzsuz yüksek koyuluk sağlayıcı yardımcı madde olarak kullanılabilceği önerilmiştir (33).

Zhang vd., 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada; pamuğun anyonik boyarmaddelerle boyanabilirliğini arttırmak için 2- hidroksi propil trimetil amonyum klorit aminofonksiyonel dallı polimer pamuklu kumaşa applike edilmiş ve işlem parametreleri olan konsantrasyon değişimi, sıcaklık ve sürenin boyanabilirliğe etkisi araştırılmıştır. Tuzsuz boyandığında işlem görmemiş numuneye göre daha yüksek renk verimi ve daha iyi haslık özellikleri (yıkama, sürtme) kaydedilmiştir (34).

2008 yılında yapılan diğer bir çalışmada; sodyum periodatın sulu çözeltisi ile oksidasyona tabi tutulan pamuklu kumaş sulu amino dallı polimer (HBP-NH₂) ile aşılanmıştır. İşlem görmüş kumaş; FTIR ile analizi sonucunda oksitlenmiş pamuğun tüm aldehit gruplarının, HBP-NH₂' nin amino gruplarıyla reaksiyona girdiği görülmektedir. Reaktif Brilliant Yellow A-4GLN, Reaktif Violet A-5RV, Reaktif Brilliant Red A-EF, Reaktif deep Blue A-2GLN, vinil sülfon ve monoklorotriazin bifonksiyonel boyarmaddelerle NaCl (60 g/l) ve tuzsuz boyanmıştır. İşlem görmüş kumaşın düzgün, yeterli yıkama ve sürtme haslıklarına sahip olması yanında kopma mukavemetinin de problem teşkil etmediği bildirilmektedir. Aynı çalışmayı grup, keten materyal için tekrarlamıştır (32). Yapılan çalışmada amino dallı polimerin amino grupları ile oksitlenen keten yüzeyin aldehit gruplarının reaksiyona sokulmuş ve yüzeyin reaktif boyarmadde ile tuzsuz işlem görmemiş kumaşa göre sürtme haslığı biraz düşük iken daha yüksek renk koyuluğu ve yıkama haslığı değerleri verdiği, düzgün boyandığı gözlenmiştir. Bu yüzden HBP-NH₂' nin reaktif boyarmadde ile oksitlenmiş ketenin tuzsuz boyanmasında yardımcı madde olarak kullanılabilceği bildirilmiştir (35).

Zhang vd., 2007 yılında yaptıkları başka bir çalışmada; suda çözülen amino dallı polimer, eriyik polikondenzasyon yöntemine göre metilakrilat ve dietilen triaminin sentezlenmesiyle elde edilmiştir. Moleküler ağırlığı ve yapısı, jel filtrasyon kromatografisi, FTIR ve magnetik rezonans teknikleri ile ölçülmüştür. Pamuklu kumaşın zeta potansiyel (6 g

dm(-3)), (2 g dm(-3)) sitrik asit ve (3 g dm(-3)) sodyum hipofosfat ile su fazında pH 7.5' in altında pozitifdir. Pamuklu kumaş reaktif boyarmadde ile tuzsuz boyandığında işlem görmemiş kumaşa göre renk verimi ve yıkama, sürtme haslığının daha yüksek olduğu kaydedilmiştir. İşlem görmüş kumaş Reactive Brilliant Yellow A-4GLN ile boyandığında Langmuir tipi adsorbsiyon eğrisi göstermektedir. Bu da amino fonksiyonel polimerin pamuğun reaktif boyanmasında tuzsuz yardımcı madde olarak kullanılabileceğini de göstermektedir (31).

Yünün ve diğer protein esaslı liflerin yüksek sıcaklıkta boyanması lifin pillingenmesi, boyut değişimi, liffeki kovalent bağların koparak mukavemetinin azalması gibi unsurlar nedeniyle dezavantajlıdır. Bu tip lifler asit, 1:2 metal kompleks boyarmaddelerle boyanabilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda daha düşük boyama sıcaklığını düşürmek üzerinedir (36,37).

Yapılan bir çalışmada; yüksek sıcaklıkta boyanmaya hassas olan moher ve angora liflere uygulanarak boyama sıcaklık ve süresi azaltılmaya çalışılmıştır (Atav R., Yurdakul A,2010). Deney sonuçlarına göre dendrimer applike edilmiş moher ve angora lifleri işlem görmemiş liflere göre daha yüksek renk koyuluğunda boyanmakta ve özellikle işlemlerle moher iplikler reaktif boyarmadde ile daha düşük sıcaklık ve sürelerde renk koyuluğunda herhangi bir düşme olmaksızın boyanabilmektedir (38).

Zhangs vd. 2008 yılında, parlak renklere sahip reaktif boyarmadde ile ipeği boyayabilmek için B. Mori ipekli kumaş amino dallı polimerin (HBT-HTC) kuaterner amonyum tuzu ile modifiye etmişlerdir. Yüzeyin zeta potansiyeli ve modifiye ipeğin boyanabilirliği incelenmiştir. Sonuçlar; sudaki zeta potansiyelinin pH 10.3' ün altında pozitif olduğunu, orijinal ipeğin reaktif boyarmadde ile konvensiyonel boyanmasına göre, modifiye ipeğin elektrolitsiz daha yüksek renk koyuluğu ve haslık değerleriyle düzgün boyama verdiğini göstermiştir. İşlem görmüş kumaşın reaktif boyarmadde ile boyanmasında CIELAB renk değerleri (L,a,b,C,h değerleri) hafifçe değişmektedir (39).

Hidrofobik liflerin dispersiyon boyarmaddesi ile boyama ve basılmasında hızlandırıcı olarak kullanılan carrier; yüksek toksik, kansorejen, biyolojik arıtmayı önleyici olarak atık suyu yükleyen önemli kirleticilerdendir. Final kumaş üzerinde de bulunması gereken miktar Ecotex Standart 100' e göre belli sınırlar dâhilindedir (61). Carrier Hidrofobik PP, molekül zincirinde boyanın bağlanabileceği vazifeli gruplar bulunmaması ve yüksek kristalitesi nedeniyle konvensiyonel boyama prosedürüne göre boyanamaz. 2010 yılında Tavanaie vd., boyanabilir PP eldesi için; PP, polibutyl teraftalat ile değişik oranlarda (5–10–20–30–40%) karıştırmış ve Maddock ekstruderde eriyik

halde çekim yapmışlardır. Tüm PP/PBT lif karışımları, carrier ilavesi yapılmaksızın çektirme yöntemine göre boyanabilmektedir. PBT dispers faz oranı arttıkça boya alımı artmaktadır. Karışım oranının artması, lifin kristalite oranını azaltmakta; bu da boya alımının artmasını sağlamaktadır. Boya verimi açısından en uygun oran; 72/28 PP/PBT karışım oranıdır. Çalışma sonunda düzgün bir boyanma gözlemlenmiş ve mekanik özelliklerde herhangi bir düşüş yaşanmamıştır. Tüm karışım lifler iyi bir yıkama haslığı ve çok iyi/ mükemmel ışık haslık değerleri göstermektedir (40).

PET tekstil endüstrisinde düşük fiyatı yanında mükemmel özellikleriyle geniş kullanım alanına sahiptir. PET kumaşlar sulu flotted carrier mevcudiyetinde boyanabilir. Son yıllardaki çalışmalar, daha az zararlı carrierlar kullanarak carrier alan ihtiyacın elemine edilmesi doğrultusundadır. 2010 yılında Khatibzadeh M. ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada, dendritik aditif olarak Hybrane H 1500 kullanımı sonucunda PET' in boyanabilirliğini araştırmışlardır. Lif bileşimi değişik oranlarda (0.5-1-2 ve 3) Hybrane H 1500' in karıştırılması ile elde edilmiştir. 1 mm inceliğindeki filmler preslenmiş ve ardından Samaron Yellow 6 GSL 200 ile boyanmıştır. Dendritik aditifin yüzdesi arttıkça boya alım değeri olan K/S' in arttığı gözlenmiştir. C* (chroma) değeri artarken h (hue) değeri çok fazla değişmemiştir. Boyanabilirliğin artması analitik teknikle tespit edildiği gibi, camlaşma noktasının düşmesine mal edilmiştir (41).

Poliesteramid yapısındaki dallı polimerin PET filmlerin boyanabilirliğini üzerindeki etkisi incelenmiştir. Dendritik aditif oranı arttıkça carriersiz ortamda K/S değeri artmıştır. Chroma artarken hue önemli değişim göstermemiştir. Numunelerin boyanabilirliğinin artması diferansiyel scanning kalorimetresi ile tespit edildiği gibi camlaşma noktasının düşmesine ve polimerin kristalizasyon oranının düşmesine mal edilmiştir (42).

Son yıllarda iyi boyanabilir PP eldesi problem oluşturmaktadır. Çalışmada PP' nin P(St-EDGMA)/P(St-MMA-BA-MA) polistiren-etilen glikol dimetilakrilat/polistiren-metilmetakrilat-butilakrilat-metilakrilat çekirdek parçacıkları boyanabilir PP lif eldesinde kullanılmaktadır. Boyama çalışmaları tasarlanan çekirdek parçacıklarının PP liflerinin boyanabilirliğini üç farklı dispers boyarmadde ile boyanmasında arttığını göstermektedir. Elde edilen renkler koyu ve parlaktır. Kopma mukavemet testleri partiküllerin PP liflerinin mukavemetini hafifçe düşürdüğünü göstermektedir. Tasarlanan çekirdek parçacıkları nano boyutta monodisperstir ve eriyik büküm işleminde stabil haldedir. Boyanabilir PP' in karışımın, kristalite ve lif oryantasyonu incelenmiş ve renk koyuluğu yüksek lif elde edilmiştir (43).

Liu G.T. ve arkadaşlarına ait çalışmada, saf isotaktik polipropilen (İPP'nin isothermal kristalizasyonu ile bu polimere 5% AB(3) hiperdallanmış polimer ilavesi, diferansiyel görüntüleme kalorimetrisi (DCS) ile incelenmiştir. İsothermal kristalizasyon esnasında, karışımın kristalizasyon hızı İPP' den yüksektir. Üstelik $t(1/2)$ değeri, karışımındaki HBP' nin molekül ağırlığı arttıkça azalmaktadır. Karışımın kristalizasyon hızı da molekül ağırlığı yüksek HBP kullanıldığında düşmektedir ve karışım sıcaklığa karşı İPP' den daha duyarlıdır (44).

Bitim işlemleri; tekstil materyallerine yeni özellikler katarak değerini yükselten işlemlerdir. Boyanmış/basılmış materyale uygulanan buruşmazlık, yağ iticilik, yanmazlık, antistatik, antimikrobiyel, su/yağ iticilik işlemleri örnek verilebilir. Bu işlemler sonrası boyalı kumaşın rengi değişir. Colleoni C. ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmanın amacı, boyalı pamuk-polyester kumaşın nano boyutta dendrimer (DWR), dendrimer florokarbon (DWOR) ve florokarbon (FWOR) uygulayarak renk değişimlerini tespit etmektir. Renk değişimi için kontrol kumaşı, boyanmış /bitim işlemi görmemiş numune ve işlem görmüş numunelerin renk ölçümleri görünür bölgede yapılmıştır. CIELAB değerlerine göre renk değişimi uygulanan bitim işlemi yanında yüzey düzgünlüğüne bağlıdır. Ayrıca renk değişimleri ile birlikte mekanik özellikler de değerlendirilmiştir. Numunelerin mekanik özelliklerinin çok fazla değişmediği saptanmıştır (45).

2010 yılında İbrahim N.A. ve ark. ait bir çalışmada; yeni çok katlı poliesteramin, çapraz bağlı selüloz yapısını oluşturması için sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve bitim flottesinde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlarda, kumaş esnekliğinin azalmasına karşılık azot miktarının, eğilme rijitliğinin ve anyonik boyarmadde ile boyanabilirliğinin arttığı; iyot çözeltisi ile ard işlemin antimikrobiyel özellikleri önemli oranda iyileştirdiği, Zn ya da Cu asetatla ard işlem ile daha iyi UV koruyucu, antibakteriyel özellik ve boyut stabilitesi kazandıği sonuçlarına varılmıştır (46).

Dendrimer-boya ilişkisi; dallı polimere, yapısal sonlandırıcı olarak boyarmadde eklenmesi, dendrimerle birleştirilen boyanın foton enerjisini tutması ya da transfer etmesi, boyanın dendrimer yardımıyla ekstraksiyon ve kapsülasyonu olarak özetlenebilir. Boya molekülü, dendrimer molekülünün çekirdek, dal yahut son grubuna bağlanarak, dendrimerin yapı ve çevre ile etkileşimine göre boyanın absorpsiyon ve emisyon özelliklerinin değiştirilmesini sağlar. Çözeltide ise; dendrimer moleküllerinin kompakt formu sayesinde özel reolojiye sahiptir. Düşük viskozitenin yüksek kurutma hızlarıyla birleştirildiği ink jet baskısında kullanım alanı bulmuştur. Dendrimerin çok sayıdaki son grupları mürekkebin kumaşa adezyonunu artırır ve yüksek su haslığı kazanmasını sağlar (3,47,48,49).

3.2. Dendrimerlerin renkli tekstil atıksularından boya temizleyici olarak kullanımı

Proses suyunun ya da atık suyun ağır metal iyonları içermesi, kimya, petrol, mineral, kozmetik ve tekstil endüstrilerinde en ciddi problemlerden birisidir (50,51). İyon değişim kolonu, alkali çöktürme, elektrokimyasal uzaklaştırma, membran ve filtrasyon ağır metal iyonlarını uzaklaştırma tekniklerinden bazılarıdır (50). Ancak; bu yöntemlerin katı atık bırakması, zayıf seçicilik, düşük yüklenme kapasitesi ve zararlı metal ya da organik bileşik açığa çıkarması gibi dezavantajları vardır. Bu sınırlamaların üstesinden gelebilmek için; bazı ümit verici adsorbantlar geliştirilmiştir. Özellikle orta gözenekli silika esaslı adsorbantlar, geniş yüzey alanları, iyi bilinen gözenek büyüklük ve şekli ve başarılı modifiye yüzey özellikleri ile ilgili dikkat çekmektedirler. Örneğin; ağır metallerin efektif adsorpsiyonu için değişik organik gruplar orta gözenekli silika üzerine yerleştirilmiştir (MCM-41, HMS, SBA-15ve SBA_1) (52,53,54). Bu adsorbantların fonksiyoneliyeti, üzerine aşlanmış ligantların kompleksliğinden ileri gelmektedir. Buna göre organik grupların ya da kompleks oluşturuca ligantın değişmesi arzu edilen ürünün eldesine imkan vermektedir.

PAMAM dendrimeri, yüksek oranda primer amin, karboksilat gibi fonksiyonel grupları sayesinde değişik toksik metal iyonlarını bağlama kapasitesine sahiptir. Cu^{+2} iyonlarını bağlama kapasitesi 1999 yılından beri bilinmektedir (55). Ancak dendrimerlerin ultra filtrasyon ile geri dönüşümü sağlamak zorunluluğu yöntemin maliyetini arttırmakta ve kullanımın önlemektedir. Çalışmada Gn-PAMAM-SBA-15 (n=1,2,3,4) ve EDTA modifiye organik-inorganik hibritlerinin karakteristik özellikleri XRD, FT-IR, CP-MAS ^{13}C NMR metodlarıyla saptanmış ve adsorbantların metal bağlama süresi, maksimum adsorpsiyon miktarı, uzaklaştırma etkinlikleri ve çözelti pH' sı saptanmıştır. Araştırma sonuçlarına göre; G3- ve G4-PAMAM-SBA-15 numunelerinin Cr^{+3} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , e yüksek seçimli olduğu ve dağılım katsayısı olan K_d değerinin 1.25×10^4 ve EDTA modifiyeli adsorbantların Cu^{+2} ve Ni^{+2} için K_d değerini arttırdığı gözlemlenmiştir (56).

Tekstil boyalı atık suyun renksizleştirilmesi (57,58) için 3. jenerasyon PAMAM' da başarıyla kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada, bu polimer; flokülant olarak atık suda bulunan (CI Acid Violet 19 ve CI Asit Blue 93 boyarmaddelerinin çöktürülmesinde kullanılmıştır. Başka bir çalışmada; Aynı polimer proses suyundaki CO_2 ' in uzaklaştırılmasında da kullanılabildiği bildirilmektedir (59).

4. SONUÇ

Tüm teknolojiler gibi polimer teknolojisi de büyük gelişme göstermektedir. Bu yönüyle maddenin temel

yapısını ortaya koyan dendrimerler, polimer kimyasının üzerinde çalıştığı en önemli konulardan biridir. Lineer polimerlerle, dendrimerleri kıyaslamada dendrimerler, maddeye farklı kullanım özellikleri sunması nedeniyle özel bir öneme sahiptir. Özellikle insan sağlığının söz konusu olduğu, fiyat kısıtlaması olmayan, kritik öneme sahip alanlarda kullanılmaktadır. Ancak ileri teknoloji ve fonksiyonellik çağı olan 21. yüzyılda, pek çok alanda olduğu gibi tekstil sektöründe de büyük ilgi göreceği açıktır.

5. KAYNAKLAR

- [1]. Webster, QW. *Macromol Symp* 1995. 36, 1361-72.
- [2]. Bomsan, AW., Janssen, HM., Meijer, EW. 1999. *Chem Rev*, 99, 1665-88.
- [3]. Froehling, P.E. 2001. *Dendrimers and Dyes. Dyes and Pigments*, 48, 187-195.
- [4]. Frechet JMJ. *Science*. 1994. 263, 1710-5.
- [5]. Van Genderen, MHP., De Brabander, EMM., Meijer EW. 1999. *Advances in Dendritic Macromolecules*. JAI Pres, 4, 61-105.
- [6]. Nourse A., Millar, D.B., Minton A.P. 2000. *Biopolymers* 53, 316-328.
- [7]. Kramer M. 2004. *Polymeric Nanocarriers with Dendritic Core-Shell Architectures*. Inaugural Dissertation, Breisgau.
- [8]. Nourse, A., Millar, D.B., Minton, A.P. 2000. *Biopolymers*, 53, 316-328.
- [9]. Kobayashi, H. et al. 1999. *Bioconjugate Chem.*, 10, 103-111.
- [10]. Kobayashi, H., Kawamoto, S., Star, R.A., et al. 2003. *Cancer Res*, 63, 271-276.
- [11]. Hawker C.J., Fréchet J.M.J., Am, J. 1990. *Chem. Soc.* 112, 21, 7638-7647.
- [12]. Shi, X., Bányai, I., Rodriguez, K., et al. 2006. *Electrophoresis* 27, 1758-1767.
- [13]. Venuganti, V.V.K., Perumal, O.P. 2008. *J. Pharm. Sci.*
- [14]. Langereis, S., Dirksen, A., Hackeng, T.M. et al. 2007. *New J. Chem.*, 31, 1152-1160.
- [15]. Zhang, F., Chen, Y., Lin, H., Wang, H., Zhao, B. 2008. *HBP-NH₂ Grafted Cotton Fiber: Preparation and Salt-Free Dyeing Properties*. *Carbohydrate Polymers*, 74, 250-256.
- [16]. Lee, H., Larson, R.G. 2009. *Molecules*, 14, 423-438.
- [17]. Tekade, R.K., Kumar, P.V., Jain, N.K. 2009. *Chem. Rev.*, 109, 49-87.
- [18]. Najlah, M., A. D'Emanuele, 2002. *Curr. Opin. Pharmacol.*, 6, 5, 522-527.
- [19]. Patri, A.K., Majoros, I.J., Baker, J.R. 2002. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 6, 466-471.
- [20]. Jekky. 2010. *Printing and Dyeing Industry Needs The Energy Saving Type Reactive Dyes*, www.goarticles.com.
- [21]. *Application of Chitosan Derivatives In Wash-Off Reactive Cotton Dyeings*. 2010. www.latest-science-articles.com
- [22]. Oktav Bulut, M., Akar, E. 2010. *Reaktif Boyarmaddelerde Alım ve Fiksaj Sorunları. Akıllı Tekstil Teknolojileri AR-GE Proje Pazarı, Gaziantep Sanayi Odası.*
- [23]. Ek-1-B Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği, Anon, 2005.
- [24]. Cailean, D., Barjoveanu, G., Musteret, CP., Sulitanu, N., Manea, LR., Teodosiu, C. 05/2009. *Reactive Dyes Removal From Wastewater By Combined Advanced Treatment*. *Environmental Engineering and Management Journal*, Cilt: 8 Yayın: 3, 503 – 511.
- [25]. Cailean, D., Teodosiu, C., Brinza, F. 9/2009. *Reactive Dyes Removal from Textile Effluents*. *Environmental Engineering and Management Journal*, Cilt: 8 Yayın: 5, 1045-1051.
- [26]. Oktav, M. 2001. *Pamuk Liflerinin İyonik Modifikasyon Yardımıyla Boyanabilirlik ve Kolay Bakım Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [27]. Burkinshaw, S. M., Mignanelli, M., Froehling, P. E., & Bide, M. J. 2000. *The Use of Dendrimers to Modify the Dyeing Behaviour of Reactive Dyes on Cotton*. *Dyes and Pigments*, 47, 259-267.
- [28]. Kin, T. K., Yoon, S. H., & Son, Y. A. 2004. *Effect of Reactive Anionic Agent on Dyeing of Cellulosic Fibers with a Berberine Colorant*. *Dyes and Pigments*, 60, 121-127.
- [29]. Lewis, D. M., & McIlroy, K. A. 1997. *Modification of Cotton with Nicotinyl thioglycolate to Improve its Dyeability*. *Dyes and Pigments*, 35, 69-86.
- [30]. Ma, W., Zhang, S. F., & Tang, B. T. 2005. *Pretreatment of Cotton with Poly (vinylamine chloride) for Salt-free Dyeing with Reactive Dyes*. *Coloration Technology*, 121, 193-197.
- [31]. Zhang, F., Chen, Y.Y., Lin, H., Lu, Y.H. 2007. *Synthesis of an Amino-terminated Hyperbranched Polymer and its Application in Reactive Dyeing on Cotton as a Salt-Free Dyeing Auxiliary*. *Coloration Technology*, 123, 6, 351-357.
- [32]. Zhang, F., Chen, Y., Lin H., Wang, H., Zhao, B. 2008. *HBP-NH₂ Grafted Cotton Fiber: Preparation and Salt-Free Dyeing Properties*, *Carbohydrate Polymers*, 74, 250-256.
- [33]. Wu, XL., Chen, YY., Han, HT. 2011. *Synthesis of the Hyperbranched Polymers-RSD Compound and Its Application in Dyeability Modification of Cotton*. *Advanced Materials Research*, 175-176, 750-754.
- [34]. Zhang, F., Chen, YY., Lin, H. 2009. *The Application of HBP-HTC To Improve The Dyeability of Cotton Fabric*. *Proceeding Of The Fiber Society 2009 Spring Conference, Vols I and II*, 1538-1542.

- [35]. Zhao, B., Zhang, F., Lin, H., Chen, YY. 2008. The Dyeing Behavior Of Reactive Dyes On Oxidized Linen Fiber Grafted With HBP-NH₂. Textile Bioengineering and Informatics Symposium Proceeding, Vols 1 and 2, 984-988.
- [36]. Simpson, W.S., Crawshaw, G.H. 2008. Wool: Science and Technology. The Textile Institute, England.
- [37]. Kan, C., Yuen, C.M. 2007. "Plasma Technology in Wool". Textile Progress, 39, 3, 121-187, 2007.
- [38]. Atav, R., Yurdakul, A. 2010. The Use of Dendrimers To Obtain Low Temperature Dyeability On Mohair and Angora Fibers. *Industria Textila*, 61, 57-61.
- [39]. Zhangs, DS., Lin, H., Zhang, F., Chen, YY. 2008. Dyeability of the Silk Fabric Modified by HBT-HTC with Reactive Dyes. Textile Bioengineering and Informatics Symposium Proceeding, Vols 1 and 2, 616-621.
- [40]. Tavanaie, M.A., Shoushtari, A.M., Goharpey, F. 2010. Polypropylene/poly (butylene terephthalate) Melt Spun Alloy Fibers Dyeable with Carrier-Free Exhaust Dyeing as an Environmentally Friendlier Process. *Journal of Cleaner Production*, 18, 1866-1871.
- [41]. Khatibzadeh, M., Mohseni, M., Moradian, S. 2010. Study of Optical Properties of Dyed Pet Compounded with a Dendritic Polymers Additive. Textile Bioengineering and Informatics Symposium Proceeding, Vols 1-3, 410-414.
- [42]. Meng, J.J., Yao, C. 2010. Synthesis and Properties of Hyperbranched Polyurethane Elastomers Based On Dimer Fatty Acid-Ethylene Glycol Polyester Diol. *E-Polymers*, 34.
- [43]. Yan, HZ., Chen, YM., Zhang, Y., Wu, WH. 2010. Effect of P(MMA-St-BA-MA) Core Shell Particles On Dyeable Fine Polypropylene Fibres, *E-Polymers*, 30.
- [44]. Liu, GT., Zhao, MS. Isothermal Crystallization Kinetics Of AB(3) Hyperbranched Polymer (HBP)/Polypropylene (PP) Blends, *Polymer Bulletin*, 63,4,565-573.
- [45]. Colleoni, C., Massafra, MR., Migani, V., Rosace, G. 2011. Dendrimer Finishing Influence On Co/Pes Blended Fabrics Color Assessment. *Journal Of Applied Polymer Science*, 120, 4, 2122-2129.
- [46]. İbrahim, NA., Fahmy, HM., Rehim, MA., Sharaf, SS., Abo-Shosha, MH. 2010. Finishing of Cotton Fabrics with Hyperbranched Poly (ester-amine) to Enhance Their Antibacterial Properties and UV Protection. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49, 13, 1297-1304.
- [47]. Uppuluri, S., Morrison, FA., Dvornic, PR. 2000. *Macromol*, 33:2551-60.
- [48]. Patent US 5098475 (Xerox).
- [49]. Patent US 5596027 (Videojet Systems International).
- [50]. Jaber, M., Mieke, J., Michelin, L., Delmotte, L. 2005. *Chem. Mater*, 17, 5275.
- [51]. Beatty, S.T., Fischer, R.J., Hagers, D.L., Rosenberg, E. 1999. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 4402.
- [52]. Liu, A.M., Hidajat, K., Zhao, D.Y. 2000. *Chem. Commun*, 145..
- [53]. Antochshuk, V., Olkhovyk, O., Jaroniec, M., Park, I., Ryoo, R. 2003. *Langmir* 19, 3031.
- [54]. Stein, A., Melde, B.J., Schroden, R.C. 2000. *Adv. Mater.*, 12, 1403.
- [55]. Diallo, M.S., Balogh, L., Shafagati, A., Johnson, J.H., Goddard, W.A., Taomalia, D.A. 1999. *Environ. Sci. Technol.* 33, 820.
- [56]. Jiang, Y., Gao, Q., Yu, H., Chen, Y., Deng, F. 2007. Intensively Competitive Adsorption for Heavy Metal Ions by PAMAM-SBA-15 and EDTA-PAMAM-SBA-15 Inorganic-Organic Hybrid Materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103, 316-324.
- [57]. Ahmed, S.M., Budd, P.M., McKeown, N.B. 2001. *Polymer*, 42, 889.
- [58]. Muditha, D.S., Scott, S. 2001. *Anal. Chim. Acta*, 432, 89.
- [59]. Yiyun, C., Jiepin, Y. 2005. Effect of Polyamidoamine Dendrimers in Decolorising Triarylmethane Dye Effluent. *Coloration Technology*, 121, 72-75.
- [60]. Yücel, A., 2011. Dendrimerlerin Önemi ve Uygulama Alanları, Bitirme Ödevi, Süleyman Demirel Üniversitesi. Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta.
- [61]. Ecotex Standart 100.