



Dendrimerler ve Tekstilde Yeni Uygulamaları

Meliha OKTAV BULUT ^a, Serap Gamze SERDAR ^{b*}, Ahmet KOYUTÜRK ^c, Ayşen CİRE ^d

^{a,c,d} Tekstil Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, TÜRKİYE

^b Tekstil Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep, TÜRKİYE

*Sorumlu yazar e-posta adresi: sgserdar@gantep.edu.tr

ÖZET

Dendrimerler; yüksek dallı yapıları ve polimerizasyon dereceleri, fonksiyonel grupların yerleştirilebileceği boşlukları ile tanımlanan makromolekül sınıfıdır. Dendrimer ve türevleri eşsiz molekül yapısı, kolay işlevselleştirilebilmesi ve uç grupların kolay yönlendirilmesi sayesinde çeşitli analitik biyomedikal ve çevresel uygulamalarda kullanılan maddelerdir. Bu yazıda, dendrimerlerin yapısından, temel özelliklerinden ve tekstilde kullanım alanlarından bahsedilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polimer, Dendrimer, Tekstil, Fonksiyonel tekstiller

Dendrimers and Novel Applications in Textile

ABSTRACT:

Dendrimers are defined as macromolecules that have high-branched structures and polymerization degrees and also can be added functional groups. Dendrimers and their derivatives are substances with diverse analytical, biomedical and environmental applications due to their unique molecular structure, easy functionalization and manipulation of their terminal groups. In this paper, their structure, properties and applicability in textile areas are described.

Keywords: Polymer, Dendrimer, Textile, Functional textiles

1. GİRİŞ

Yakın geçmişte yüksek derecede dallanmış makromoleküllerin özelliklerinin, nadiren kısa ya da uzun dallar içerebilen lineer polimerlerinkinden çok farklı olduğu bulunmuş ve bunlar eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı son yirmi yılda çok fazla ilgi görmüşlerdir [1,2].

Düzenli olarak dallanmış moleküllerin yeni bir sınıfı dendrimerlerdir [3]. Bunlar yeni gelişen nanoteknolojide çok önemli rol oynamaktadır. Dendrimerler tekrar eden, dallanmış, küre şeklindeki geniş moleküllerdir. Karakteristik özellikleri, iç içe girmiş yapıları, reaktif de olabilen çok sayıdaki uç grupları, dallar arasında çeşitli moleküller ilave edilebilmesidir [4].

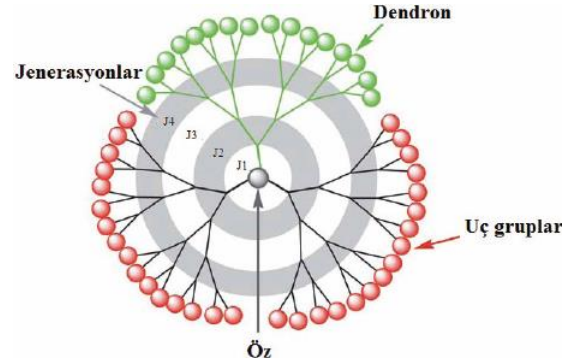
Dendrimerlerin ağaca benzer yapıları ve yüzey fonksiyonellikleri, bunların nano ölçeklerde çok kullanışlı yapı elemanları ve taşıyıcı moleküller olmalarını sağlamaktadır [5]. Bir başka tanıma göre de nanomateryal bilimi, nano boyutta katmanlar halinde sentezlenen ve polimerik tekrar üniteleri içeren sentetik makromoleküllere "dendrimer" adını vermektedir [6].

2. DENDRİMERLERİN YAPISI

Dendritik yapılar, yeryüzünde en yaygın görülen yapılardan biridir. Biyolojik dünyada, ağaçların dal ve kökleri, hayvan ve bitkilerin damarlanma sistemleri ve nöronları dallanmış yapıların en güzel örnekleridir. Bununla birlikte, canlı

sistemlerde olduğu gibi cansız sistemlerde de (örneğin kar kristalleri) bu yapıyı görmek mümkündür. Biyolojik sistemlerde bu dendritik yapılar, ağaçlarda olduğu gibi metre, mantarlarda olduğu gibi santimetre/milimetre veya nöronlarda olduğu gibi mikron boyutlarında olabilir [2, 7].

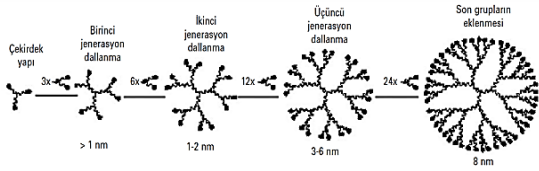
Dendrimer ve türevleri eşsiz molekül yapısı, kolay işlevselleştirilebilmesi ve uç grupların kolay yönlendirilmesi sayesinde çeşitli analitik biyomedikal ve çevresel uygulamalarda kullanılan maddelerdir [8]. Genel olarak dendrimerler üç temel bileşenden oluşur: bir çekirdek, tekrarlanan birimler ve yüzey fonksiyonel grupları [8,9].



Şekil 1. Üç dendronlu 4. jenerasyon bir dendrimerin şematik gösterimi [10]

Dendrimer, bir çekirdek, çekirdek etrafındaki dallanma birimleri ve fonksiyonel grup olarak da adlandırılan yüzey gruplarından oluşurlar. Dendrimerlerin çeşitliliği fonksiyonel gruplarla sağlanmaktadır. Dallanma birimleri ise dendrimerlerin tekrarlı bir şekilde büyümesini sağlamaktadır [7].

Dendrimerlerin polimerizasyon derecesi, gerçekleştirilen tekrarlama döngüsünü sayısını ifade eden jenerasyon sayısı (G) kavramıyla belirtilir. Jenerasyon sayısı çekirdekten dış yüzeye doğru ilerleyen dallanma noktaları sayısının hesaplanması ile kolayca tespit edilebilir [4, 11]. Dallanma noktası, dendrimer büyümesi ile orantısız bir artış göstermektedir. Örneğin 5 bağlanma noktası olan, yani 5 odak noktası olan bir dendrimer beşinci jenerasyon (G5) olarak adlandırılmaktadır [4,7].

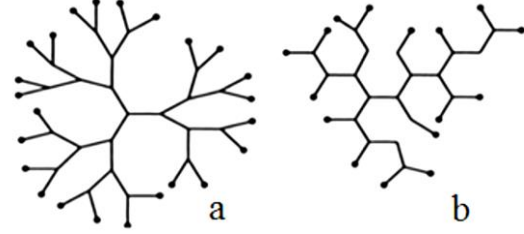


Şekil 2. Dendrimerlerde jenerasyon sayısının gösterilişi [6]

Dendrimerin yapısındaki dallanmalar düzenlidir. Genel olarak dendrimerler sentezleri sırasında kontrol edilebilen, çeşitli boyutlarda ve moleküler ağırlığında ve farklı jenerasyonlarda oluşturulabilirler. Bir dendrimerin dallanması farklı molekül yapısında olabilir ve bu özellik dendrimerin kimyasal özelliklerini büyük ölçüde etkileyebilir [12].

Son yirmi yıldır polimer kimyası tarafından çok sayıda lineer olmayan yapılar ortaya çıkartılmış ve polimer sentezi sırasında çok sayıda yan dalların eklenmesi, çok sayıda uç gruplara sahip makro moleküllerin eldesine yol açmıştır. Çok dallı polimerlerin iki tipi olan düzgün

yapıda dallanmış dendrimerler ile dallanmanın rastgele olduğu hiperdallanmış (hyperbranched) polimerler Şekil 3'te görülmektedir [13,10].



Şekil 3. (a) Dendrimer ve (b) hiperdallanmış polimerlerin genel yapısı [10]

3. DENDRİMERLERİN

ÖZELLİKLERİ

Dendrimerler lineer polimerlerin aksine mono dispers makromoleküllerdir. Lineer polimerlerle sonuçlanan klasik polimerizasyon prosesine doğada nadir olarak rastlanır ve molekülleri farklı boyutlarda üretir. Oysa ki dendrimerlerin boyut ve moleküler kütlesi sentez boyunca spesifik olarak kontrol edilebilir [1].

Özel yapıları nedeniyle dendrimerlerin ve hiperdallanmış (hyperbranched) polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri lineer polimerlerden biraz farklıdır. Dendrimerlerin karakteristik özellikleri; yoğun form, genellikle reaktif özellikteki çok sayıda uç gruplar ve dalların arasında misafir moleküllerini kapsülleyebilme yeteneği şeklinde sıralanabilir [13]. Dendrimerler her molekülün dışında bulunan çok sayıda uç gruplar nedeniyle yüksek kimyasal reaktivite göstermektedir [5]. Dendrimerlerin agregasyon, reaktiflik,

stabilite ve çözünürlük gibi pek çok fiziksel ve kimyasal özellikleri uç grupların yapısına bağlıdır. Bu nedenle, uç gruplarını kimyasal modifikasyona uğratarak dendrimerlerin özelliklerini değiştirmek mümkündür [13].

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 [4, 14].

Dendrimerlerin içyapısı, her çeşit fonksiyonelliği transfer etmeye uygun kılacak molekülleri veya nanopartikülleri taşımak için kullanılabilir [15]. Çözgenler ve aynı zamanda daha büyük moleküller dendrimerlerin dalları arasında kapsüllenebilmektedir [13, 10].

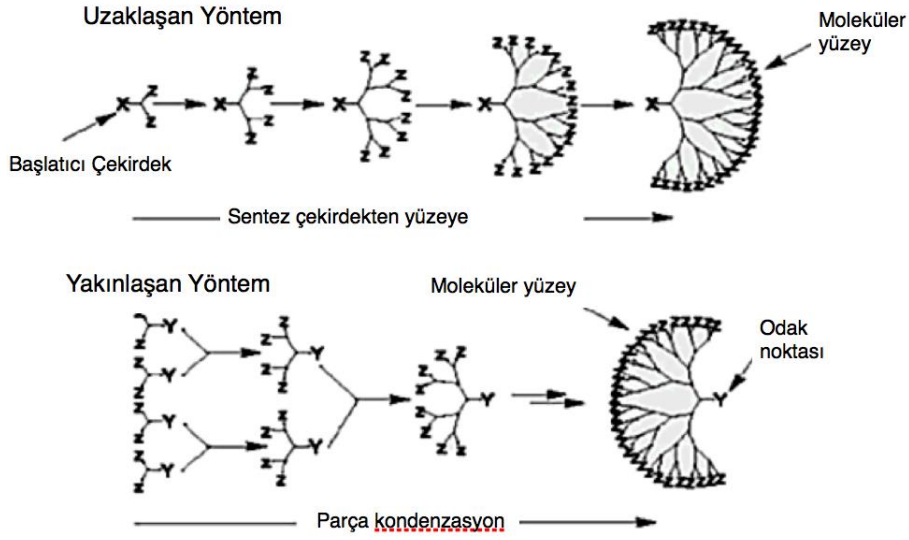
Dendrimerlerin çok fazla zincir sonlarının bulunması yüksek çözünürlük, karışabilirlik ve yüksek reaktivite

sağlamaktadır. Dendrimerlerin çözünürlükleri yüzey gruplarının doğasından etkilenmektedir. Hidrofobik uç gruplara sahip dendrimerler apolar solventlerde çözünebilirken hidrofilik gruplar ile sonlanmış dendrimerler polar solventlerde çözünebilmektedir [1, 10].

4. DENDRİMERLERİN SENTEZİ

Dendrimerler, genel olarak birbirlerini takip eden bir dizi tekrarlı kimyasal sentez prosedürü sonucunda moleküler düzeyden nano düzeye doğru standart bir kimya laboratuvarında sağlanabilecek koşullarda üretilebilir. Genel olarak, uzaklaşan ve yaklaşan adı verilen iki yöntemle sentezlenirler. Uzaklaşan yönteminde çoğul tepkime bölgelerine sahip çekirdek bir reaktant ile tepkimeye sokulur. Oluşan tepkimede, her bir aktif bölgeye tutunan reaktant yeni bağlanma noktalarının oluşmasını sağlar ve devam eden seri tepkimelerle art arda çoğaltılma yöntemiyle üç boyutlu dallanmalar sağlanır. Yakınlaşan yönteminde ise farklılık başlangıç noktasındadır. Öncesinde sentezlenmiş büyük dendrimerik kısımlar, bir seri reaksiyonla bir öz tabakasının reaktif noktalarına eklenir. Her iki yöntemde de sonuç olarak parçacığın çapı doğrusal olarak artarken, yüzeyindeki reaktif noktaların sayısı geometrik olarak artmakta ve bu da dendrimerlerin yüzey taşıyıcısı olarak

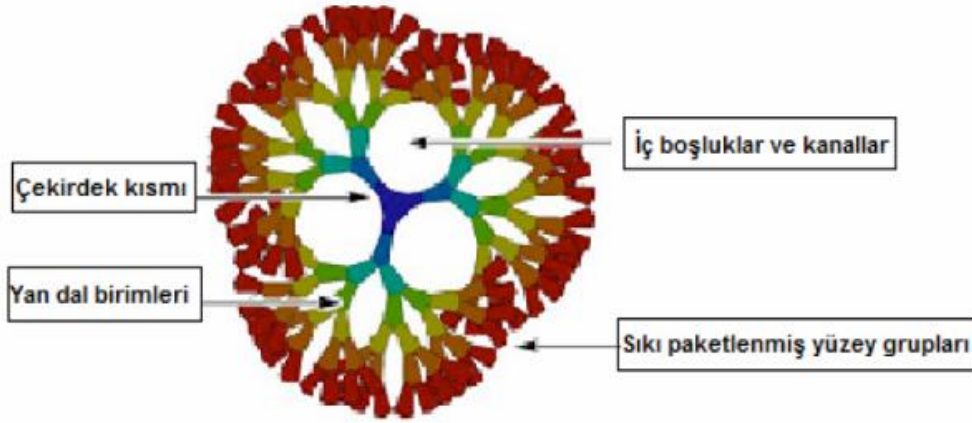
kullanılmasında büyük bir avantaj oluşturmaktadır [16, 17].



Şekil 4. Dendrimerlerin uzaklaşan ve yakınlaşan yöntemle sentezi [18, 19]

Dendrimerler tamamlayacakları uygulama için yararlı olan özellikleri göstermede nispeten daha kolay işlevselleştirilebilirler. En yaygın işlevselleştirme metotları dendrimer boşluklarının doldurulması,

dendrimer çekirdeğinin ve yüzeyinin değiştirilmesidir [20]. Şekil 5'te işlevselleştirilebilecek dendrimer kısımları detaylı olarak gösterilmiştir [21].



Şekil 5. Dendrimer Kısımları [21]

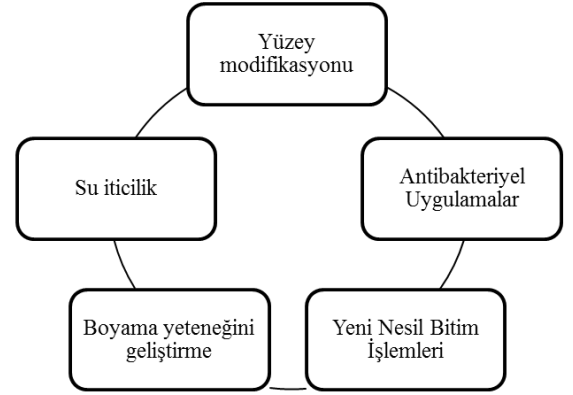
5. TEKSTİLDE KULLANIM

ALANLARI

Dendrimerleri içeren sayısız uygulama dünya çapında araştırılmaktadır. Dendrimerlerin tekstil sektöründe en yaygın kullanımı aşağıdaki gibi listelenebilir [21]:

- Pamuk üzerinde reaktif boyarmaddelerin boyama davranışını değiştirmede
- Kaplama ve lamine kumaşlarda polimer membran olarak
- Triarilmetan boyarmadde atık çözeltisinin renksizleştirmede
- Dendrimer renklendirici mürekkepler şeklinde
- Dendrimer biositler kullanarak antimikrobiyal yüzey oluşturmada
- Plazma ile işlem görmüş tekstillerin modifikasyonunda
- Kimyasal toksin deaktivasyon kaplamaları olarak dendrimer/nano partikül birleşmeleri şeklinde
- Suya dayanıklı boya karışımları oluşturmada
- Ağartıcı etkili dendrimer ligandları ve metal kompleksleri içeren çamaşır deterjanları ve temizleyicileri içinde
- Tekstil materyallerinin su/yağ iticilik bitim işlemlerinde
- Dendrimer kopolimer kaplı nano partiküller olarak

- Mikrobiyozid nano partiküller üzerinde yüzey aktif madde olarak dendrimer kopolimerleri kullanılır.



Şekil 6. Dendrimerlerin tekstilde kullanım alanlarına örnekler

Tekstilde boya, terbiye ve bitim işlemleri dendrimerler için geniş çalışma alanı barındırmaktadır. Dendrimerler ile işlem görmüş kumaşların boyarmadde alımı ve haslık değerleri araştırma alanlarından biridir. Yapılan çalışmalarda [12] dendrimerlerle ön işlem görmüş pamuklu kumaşların renk yoğunluğunda artış görülmüştür. Naylon ve polipropilen elyaf ile yapılan çalışmalarda dendrimerlerin olumlu etkisinin gözlemlendiği sonuçlar elde edilmiştir [22, 26]. PET filmlerin boyanma özelliklerini geliştirmek için dendrimerlerle yapılan uygulamalarda renk koyuluğunda artış tespit edilmiştir [27]. Pamuklu kumaşlarda boyarmadde alımı artırarak tuzsuz boyama yapmak amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmalar [24, 25, 30] dendrimerlerin boya alımını artırdığını göstermektedir.

Dendrimer-boya ilişkisi; dallı polimere, yapısal sonlandırıcı olarak boyarmadde eklenmesi, dendrimerle birleştirilen boyarmaddenin foton enerjisini tutması ya da transfer etmesi, boyarmaddenin dendrimer yardımıyla ekstraksiyon ve kapsülasyonu olarak özetlenebilir. Boyarmadde molekülü, dendrimer molekülünün çekirdek, dal yahut son grubuna bağlanarak, dendrimerin yapı ve çevre ile etkileşimine göre boyarmaddenin alım ve difüzyon 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 [4].

Kumaşa fonksiyonel özellikler kazandırmak için de dendrimerlerden yararlanılmaktadır. Kumaşa koku moleküllerinin applike edildiği bir çalışmada [23], dendrimerlerle işlem gören kumaşların daha fazla yıkama dayanımına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Kumaşlara antimikrobiyal özellik kazandırmak için gümüş dendrimer kompleksleri hazırlanmış ve işlem görmüş kumaş örnekleri bakteriyel ortama bırakıldıklarında kumaş yüzeyinde bakteri çoğalması gözlenmemiştir [28]. Dendrimer

esaslı yeni nesil su, yağ ve kir itici kimyasalların performans özelliklerinin daha üstün özellik gösterdiği belirlenmiştir [29]. Ayrıca dendrimerlerle aplikasyonda belirlenen su/yağ iticilik değerlerine ulaşmada ürün içinde kullanılması gereken florokarbon miktarı azalmaktadır [21].

Proses suyunun ya da atık suyun ağır metal iyonları içermesi, kimya, petrol, mineral, kozmetik ve tekstil endüstrilerinde en ciddi problemlerden birisidir [31]. Atık suların arıtılması ve yeniden kullanılması için dendrimer yapıları membranlar üretilmiş ve yapılan deneylerde ağır metal geçişinde düşüş kaydedilmiştir [8]. Bu sonuçlar göz önüne alındığında arıtmada dendrimerlerin kullanımı önemli katkı sağlayacaktır.

6. SONUC

Tekstil sektörü, dendrimerlerin geniş uygulama ve araştırma olanağı bulacağı sektörlerden biridir. Yüksel dallanmış yapısıyla dendrimerler düz makromolekül zincirlerine oranla daha fazla verimliliğe sahiptir. Bu özelliği ile boya ve terbiye işlemlerinin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır. Boyarmadde verimliliğinin artırılması, tuz kullanımının azaltılması ve atık suların arıtılması için dendrimerlerle çalışmalar yapılmakta ve olumlu sonuçlar elde edilmektedir. Ayrıca dendrimerler fonksiyonel tekstil ürünlerinin eldesinde de kullanılmaktadır. Ancak tekstil sektöründe dendrimer uygulamaları henüz başlangıç

aşamasındadır. Buna rağmen sektörel olarak gelecek vaat etmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Klajnert, B., Bryszewska, M. 2001, Dendrimers: properties and applications, ActaBiochimica Polonica. 48 (1),199–208.

[2] Gao, C.,Yan, D. 2004, Hyperbranched polymers: from synthesis to applications, Progress in Polymer Science,(29), 183–275.

[3] Dastjerdi, R., Montazer, M. 2010, A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbialproperties, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 79, 5–18.

[4] Oktav Bulut, M., Akar, E., 2012, Dendrimerlerin Önemi Ve Kullanım Alanları, Sdü Teknik Bilimler Dergisi, 2-1, 5-11.

[5] Sarkar, A., Kaganove, S.N., Dvornic, P.R. ve Satoh, P.S. 2005. Colorimetric biosensors based on polydiacetylene (PDA) and polyamidoamine (PAMAM) dendrimers, Polymer News. (30), 370-377.

[6] Kocaefe, C., 2007, Nanotıp: Yaşam Bilimlerinde Nanoteknoloji Uygulamaları, Hacettepe Dergisi, 38: 33-38.

[7] Karabulut, B., Kerimoğlu, O., Uğurlu, T., 2015, Dendrimer – İlaç Taşıyıcı Sistemler, Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi Cilt: 5, Sayı: 1, s 31-40.

[8] Algarra, M., Vázquez, M.I., Alonso, B., Casado, C.M., Casado, J., Benavente, J., 2014, Characterization of an engineered cellulose based membrane by thiol dendrimer for heavy metals removal, Chemical Engineering Journal, 253 (2014), 472–477.

[9] Akbari, S., 2013, The Application of Dendritic Material in Textile Engineering, Scientific Bulletin Of Escorena, 11-26.

[10] Namırtı, O., Atav, R., 2011, Tekstilde Yeni Bir Konsept Olan Dendrimerlerin Tarihçesi, Sınıflandırılması, Molekül Yapısı ve Özellikleri, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt 17, Sayı 2, Sayfa 109-115.

[11] Yücel, A., 2011. Dendrimerlerin Önemi ve Uygulama Alanları, Bitirme Ödevi, Süleyman Demirel Üniversitesi. Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta.

[12] Khakzar Bafrooei, F., Malek, R.M.A., Mazaheri, F., 2014, The Effect Of Dendrimer On Cotton Dyeability With Direct Dyes, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 20 (3) 379–385 (2014).

[13] Froehling, P.E. 2001. Dendrimers and Dyes. Dyes and Pigments, 48, 187-195.

[14] 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.

- [15] Reinhoudt, D.N. 2007. Dendrimers as building blocks for nanofabrication, Second International Symposium on "Trends in Nanoscience", Irsee.
- [16] Genç, R., 2008, Dendrimerler: Yeni Nesil Polimerik Nano Ağaçlar, Katalizör Popüler Kimya Dergisi, Yıl:1, Sayı:1.
- [17] Neil J. Wells, A.B., Marks Bradley, Solid-Phase Dendrimer Synthesis. Biopolymers (Peptide Science), 98. 47: p.381-396.
- [18] Maiti, S., Adivarekar, R.V., 2013, Dendrimers – An Auxilliary in Dyeing, Journal of the Textile Association, p. 26-30.
- [19] Holister, P., C.R. Vas ve T. Harper 2003. Dendrimers., Technology White Papers, 6.
- [20] Perez, J., L. Bax, ve C. Escolano, 2005, Roadmap Reports on Dendrimers. 6th Framework Programme of European Commission. Barcelona Spain, November 2005, p.8-18.
- [21] Sancaktaroğlu, E., 2008, Bitim İşlemlerinde pamuk, pamuk/polyester karışımli kumaşlarda dendrimerlerin renk üzerine etkisi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bursa.
- [22] Dodangeh, M., Gharanjig, K., Arami, M., Atashrouz, S., Surface Alteration of Polyamide Fibers by Polyamidoamine Dendrimers and Optimization of Treatment Process Using Neural Network Towards Improving Their Dyeing Properties, Dyes and Pigments 111 (2014) 30-38
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Jekky. 2010. Printing and Dyeing Industry Needs The Energy Saving Type Reactive Dyes, www.goarticles.com.
- [26] Wu, XL., Chen, YY., Han, HT. 2011. Synthesis of the Hyperbranched Polymers-RSD Compound and Its Application in Dyeability Modification of Cotton.
- [27] Burkinshaw, S.M., Mignanelli, M., Froehlinh, P.E., Bide, M.J., 2000, The Use of Dendrimers to Modify The Dyeing Behaviour of Reactive Dyes on Cotton, Dyes and Pigments, Vol:47, s.259-267.
- [28] Barış, B., Atav, R., 2012, Dendrimer Teknolojisi Kullanılarak Aromaterapi Özelliğine Sahip Pamuklu Fonksiyonel Kumaş Eldesi, Electronic Journal of Vocational Colleges, s. 171-175.Mc
- [29] Ghosh, S., Yadav, S., Vasanthan, N., Sekosan, G., 2009, A Study of Antimicrobial Property of Textile Fabric Treated with Modified Dendrimers, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 115, 716-722.

[30] Namlıgoz E.S., Bahtiyari M.İ., Hoşaf E., Coban S. (2009). Performance comparison of new (dendrimer, nanoparticle) and conventional water, oil and stain repellents. *Fibres&Textiles in Eastern Europe*, 17(5): 76-81.

[31] Jaber, M., Mische-Brendle, J., Michelin, L., Delmotte, L. 2005, Heavy Metal Retention by Organoclays: Synthesis, Applications and Retention Mechanism, *Chemistry of Materials*, Vol:17(21), 5275-5281.