



T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTİM İŞLEMLERİNDE PAMUK, PAMUK/POLİESTER KARIŞIMLI  
KUMAŞLARDA DENDRİMERLERİN RENK ÜZERİNE ETKİSİ

Esra SANCAKTAROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2008



T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTİM İŞLEMLERİNDE PAMUK, PAMUK/POLİESTER KARIŞIMLI  
KUMAŞLARDA DENDRİMERLERİN RENK ÜZERİNE ETKİSİ

Esra SANCAKTAROĞLU

Prof.Dr. M. Abdülhalik İSKENDER  
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2008

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTİM İŞLEMLERİNDE PAMUK, PAMUK/POLİESTER KARIŞIMLI  
KUMAŞLARDADENDRİMERLERİN RENK ÜZERİNE ETKİSİ

Esra SANCAKTAROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 12/02/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. M. Abdülhalik İSKENDER  
Danışman

Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU

Doç. Dr. Behçet BECERİR

## ÖZET

Tekstil terbiye işletmelerinde bitim işlemleri uygulandıktan sonra ürünün istenilen rengi ile elde edilen renk arasındaki fark göz önünde bulundurulması gereken en önemli etmenlerden biridir. Bu çalışmada dendrimerlerle bitim işlemi sonrası Pamuk ve Pamuk/PES boyalı kumaşlarda meydana gelen renk değişiminin değerlendirilmesi incelenmiştir.

Dendrimerler iç boşluklarında kapsüle ederek ya da yüzeylerine tutulu olarak taşıyacak şekilde tasarlanan küresel nano yapılardır. Dendrimerlerin boyutu, yapısı ve reaktiflikleri; dendrimerlerin jenerasyonu (dallanarak büyüme), çekirdek, iç dalları ve yüzey fonksiyonluğu tarafından belirlenir.

Bu çalışmada Pamuk ve Pamuk/PES boyalı kumaşlarda tekstil bitim işlemi için üç ticari bitim kimyasalı kullanılmıştır; dendrimer su itici (DSİ), florokarbon içeren dendrimer su-yağ itici (DSYİ) ve florokarbon su-yağ itici (FSYİ). Kumaş numunelerinin boyanması reaktif ve dispers boyalar kullanarak gerçekleştirilmiştir. Su-yağ iticilik özellikleri ve renk değerlendirmesi üzerine etkileri enstrümental analizler çalışılarak gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Tekstil bitim işlemleri, Renk değişimi, Dendrimerler, Florokarbonlar, Yüzey yansımaları, Absorbans.

## **ABSTRACT**

Color change is one of the important side effects of textile treatments to take into consideration. This research focuses on the assessment of color differences that occurred in dyed Cotton and Cotton/PES fabrics after finish with dendrimers.

Dendrimers are spheroid or globular nanostructures that are precisely engineered to carry molecules encapsulated in their interior void spaces or attached to the surface. Size, shape, and reactivity are determined by generation (shells) and chemical composition of the core, interior branching, and surface functionalities which make dendrimers one of the “smartest” or customizable nanotechnologies commercially available.

In this research three different kinds of commercial products for textile finishing dendrimer water repellent (DWR), dendrimer water-oil repellent (DWOR) and fluorocarbon water-oil repellent (FWOR) were used. The dyeing of the fabric samples were performed by using commercial reactive and disperse dyes. Water and oil repellency properties and their effect on color assessment were carried out by studying instrumental analysis.

**Key Words:** Textile finishing, Color change, Dendrimers, Fluorocarbons, Surface reflectance, Absorbance

## İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER .....	v
KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER DİZİNİ.....	xi
GİRİŞ .....	1
1.1. Dendrimerlerin Genel Yapısı .....	5
1.2. Dendritik Polimerler.....	7
1.3. Dendrimer Hattı .....	8
1.3.1. Sentez .....	9
1.3.2. Dendrimer İşlevselleştirilmesi .....	13
1.3.3. Dendrimer Uygulamaları .....	15
1.4. Moleküler Yapı .....	17
1.5. Dendritik Mimariler .....	18
1.5.1. Supramoleküler Ev Sahibi-Misafir Kimyası.....	19
1.5.2. Dendritik Kutu .....	19
1.5.3. Dendritik Unimoleküler Miseller.....	20
1.6. Kendi Kendine Birleşen Dendrimerler.....	21
1.7. Dendrimer Özellikleri .....	22
1.7.1. Dendrimerler ve Moleküler Büyümenin Etkisi.....	25
1.7.2. Dendrimerler ve pH'ın Etkisi.....	25
1.7.3. Dendrimerler ve Çözücünün Etkisi.....	26
1.7.4. Dendrimerler ve Tuzun Etkisi.....	27
1.7.5. Dendrimerler ve Konsantrasyonun Etkisi .....	28
1.8. Dendrimer Çeşitleri .....	32
1.9. Dendrimerlerin Karakterizasyonu .....	35
1.9.1. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) .....	35
1.9.2. Infra-red (IR) and Raman.....	36
1.9.3. Ultraviyole-görünür (UV-Vis).....	36
1.9.4. Florasan .....	37
1.9.5. Kiralite, Optik Rotasyon, Dairesel Dikroizm (CD) .....	37
1.9.6. X-ışını Difraksiyonu (Kırınım) .....	37
1.9.7. Küçük Açılı X-ışını Saçılım (SAXS).....	38
1.9.8. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) .....	38
1.10. Amfilik Dendritik Polimerler .....	38
1.11. Yüzey ve Ara Yüzeylerde Dendrimerler.....	40

1.12. İticilik Bitim İşlemleri ve Dendrimerlerin Etkisi .....	43
1.12.1. İslatma Davranışının Fiziksel Temeli .....	44
1.12.2. Tekstiller için Florokarbon Bitim İşlemi .....	44
1.12.3. Dendrimer Su ve Yağ İticilik Mekanizması.....	50
1.12.4. Bionik Bitim İşlemi.....	54
1.13. Reflektans ve Renk Farklarının Değerlendirilmesi ve Dendrimer Boyutunun Bu Değerler Üzerine Etkisi.....	57
1.13.1. Reflektansın ve Absorbansın Değerlendirilmesi.....	57
1.13.2. Renk Farkının CIELAB Sisteminde Değerlendirilmesi.....	60
1.13.3. Dendrimer Boyutunun Reflektans ve Renk Farkı Üzerine Etkisi.....	63
2. MATERYAL VE YÖNTEM .....	64
2.1. Kumaşlar ve Numunelerin Hazırlanması .....	64
2.2. Boyarmaddeler .....	65
2.3. Yardımcı Maddeler .....	65
2.4. İticilik Maddeleri.....	66
2.6. Dendrimer ve Florokarbon Aplikasyonu .....	69
2.7. Tekstil Testleri .....	69
2.8. Partikül Büyüklüğü Ölçümü .....	73
2.9. Yüzey Reflektansı ve Düzgünsüzlüğü .....	74
2.10. Renk Farkı ve Absorbans .....	76
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI .....	77
3.1. Partikül Büyüklüğü Ölçüm Değerleri .....	77
3.2. İticilik Ölçümleri.....	80
3.3. Renk Farkı Ölçümleri.....	86
3.4. Reflektans Farkı Ölçümleri.....	87
3.5. Absorbans Ölçümleri .....	89
4. TARTIŞMA .....	98
KAYNAKLAR .....	99
ÖZGEÇMİŞ .....	101
TEŞEKKÜR.....	102

## KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	- Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
CD	- Circular Dichroism (Dairesel Dikroizm)
CIE	- Commission Internationale de L'E' Clairage
DAB	- Diaminobutan
DSC	- Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyal Tarama Kalorimetresi)
DSİ	- Dendrimer Su İtici
DSYİ	- Dendrimer Su ve Yağ İtici
ELB	- Elongation at Break (Kopma Uzaması)
ES	- Elektro Spray
FC	- Florokarbon
FSYİ	- Florokarbon Su ve Yağ İtici
G	- Generation (Jenerasyon)
GSM	- Grams per Square Meter (Metrekare Ağırlığı)
IR	- İnfrared
ISO	- International Standard Organisation (Uluslararası StandardizasyonOrganizasyonu)
LAD	- Laundry-air-dry (Yıkama Asarak Kurutma)
LB	- Langmuir Blodgett
MA	- Molekül Ağırlığı
MALDI-TOF	- Matrix-assisted Laser Desorption/ionization-time of Flight (Matriks Destekli Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı)
MAP	- Multiple Antigen Peptide (Çoklu Antijen Peptid)
MCT	- Monoklortriazin
MFT	- Monoflortriazin
MOL	- Most Outer Layer (En Dış Katman)
MS	- Mass Spectrophotometry (Kütle Spektrofotometresi)
NMR	- Nuclear Magnetic Resonance (Nükleer Manyetik Rezonans)
PAMAM	- Poliamido amin
PES	- Poliester
POPAM	- Polipropilen amin
PPI	- Polipropilen imin
RMS	- Root-mean-square (Karesel Ortalama Değer, Etkin Değer)
SAXS	- Small Angle X-ray Scattering (Küçük Açılı X Işınları Saçılım)
TMC	- Temperature Modulated Calorimetry (Sıcaklık Ayarlı Kalorimetre)
TS	- Tensile Strength (Kopma Dayanımı)
UV	- Ultraviole (Ultraviyole)
UV-VIS	- Ultraviole Visible (Ultraviyole Görünür Bölge)
VOC	- Volatile Organic Compounds (Uçucu Organik Bileşenler)
VS	- Vinilsülfon



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Boosterların Kullanışlı Efektleri .....	48
Çizelge 2.1. Kullanılan Kumaşların Analizleri .....	64
Çizelge 2.2. Kullanılan Reaktif Boyarmaddeler .....	65
Çizelge 2.3. Kullanılan Dispers Boyarmaddeler .....	65
Çizelge 2.4. Boyama Ard İşlemleri .....	68
Çizelge 2.5. Dendrimer ve Florokarbon Aplikasyon Koşulları .....	69
Çizelge 2.6. Tekstil Test Standartları .....	70
Çizelge 2.7. Yağ İtici Tanımı .....	71
Çizelge 2.8. Kopma, uzama ve ağırlık özellikleri .....	73
Çizelge 3.1. Bitim işlemi görmüş ve görmemiş kumaşların AFM yüzey karakterizasyonu .....	79
Çizelge 3.2. Bitim işlemi görmüş kumaşların mekanik özellikleri .....	79
Çizelge 3.3. Bitim işlemleri sonucu Pamuk kumaşlarda $L, * a^*, b^*$ değişimi .....	87
Çizelge 3.4. Bitim işlemleri sonucu Pamuk/PES kumaşlarda $L, * a^*, b^*$ değişimi .....	87
Çizelge 3.6. Reaktif boyarmaddelerin su ve ürün çözeltilerinin $\lambda_{max}$ 'da absorban değerleri .....	94
Çizelge 3.7. Reaktif/dispers boyarmadde karışımının su ve ürün çözeltilerinin $\lambda_{max}$ 'da absorban değerleri .....	95

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Dendrimer Moleküler Yapısı .....	5
Şekil 1.2. Dendrimer Jenerasyon Artışı .....	6
Şekil 1.3. G9 Dendrimer Simülasyonu .....	6
Şekil 1.4. A. Segment-blok Kopolimer B. Katman-blok Kopolimer.....	7
Şekil 1.5. Dendrimer Hattı .....	8
Şekil 1.6. Divergent/Konvergent Sentez Metotları .....	9
Şekil 1.7. Dendrimer Büyüme Matematikleri .....	11
Şekil 1.8. Çift Üstel Büyüme .....	12
Şekil 1.9. Dendrimer Kısımları .....	13
Şekil 1.10. Ev Sahibi-Misafir Sistemi.....	19
Şekil 1.11. Dendritik kutu-Misafir Molekül Etkileşim Mekanizması.....	20
Şekil 1.12. Unimoleküler Misel Yapı .....	21
Şekil 1.13. Dendronların Hegzagonal ve Kübik Paketlenmesi .....	22
Şekil 1.14. Dendrimerlerin Ara Yüzeylerde Şekil Değişimi.....	24
Şekil 1.15. Farklı pH'larda G6-PAMAM dendrimerlerinin üç boyutlu yapısı.....	26
Şekil 1.16. Farklı pH'larda biçimsel değişimin iki boyutlu gösterimi.....	27
Şekil 1.17. Dendrimerlerin iyonik dayanım artışı ile üç biçimsel değişimi.....	28
Şekil 1.18. Dendrimerlerin Polimerizasyon Kontrolü.....	29
Şekil 1.19. Işık Yakalama Anteni .....	30
Şekil 1.20. Reaksiyonda kütle transferini sağlayan dendrimer .....	31
Şekil 1.21. Dendrimerlerin En Yaygın Kullanım Alanları .....	31
Şekil 1.22. PAMAM ve Newkome'un Alborol Dendronları .....	32
Şekil 1.23. Poli(propilen imin) veya PPI dendrimeri.....	33
Şekil 1.24. Fréchet'in Aromatik Polieter Dendrimerleri.....	34
Şekil 1.25. Hidrofilik ve Hidrofobik Katmanların Oluşumu .....	39
Şekil 1.26. Hava-su ara yüzeyinde [G-4]-OH idealize yapısı.....	42
Şekil 1.27. Poli(benzil eter) dendronlarının hava-su ara yüzeyinde uzatılmış şekli .....	42
Şekil 1.28. Yüzeysel olarak işlevselleştirilmiş PPI ve PAMAM dendrimerleri .....	43
hava- su ara yüzeyinde yassılaştırmış konumu.....	43
Şekil 1.29. Florokarbon polimerleri ile fikse olan ve diğer polimer gruplu yüzeylerin kritik yüzey enerjileri mukayesesi .....	45
Şekil 1.30. Lipofob ve lipofil bileşenli amfifilik molekül .....	46
Şekil 1.31. Perfloralkil Monomer Tipleri.....	47
Şekil 1.31. Emdirme Sırasında Boosterların Etki Mekanizması.....	49
Şekil 1.32. Organik Bileşen Genel Formülü .....	51
Şekil 1.33-1.34-1.35. Organik Gruplar .....	51
Şekil 1.36. Karboksiloksan Dendrimer Genel Formülü.....	52
Şekil 1.37. Karboksiloksan Dendrimeri Jenerasyon 1 .....	52
Şekil 1.38. Karboksiloksan Dendrimeri Jenerasyon 2 .....	53
Şekil 1.39. Karboksiloksan Dendrimeri Jenerasyon 3 .....	53
Şekil 1.40. SiH Fonksiyonel Silikon Genel Formülü.....	53
Şekil 1.41. DSİ Ürünü Yüzey Dağılımı .....	56

Şekil 1.42. Klasik FC Yüzey Dağılımı.....	57
Şekil 1.43. DSYİ Ürünü Yüzey Dağılımı .....	57
Şekil 1.44. Reflektans ve Reflektans Faktörü .....	58
Şekil 1.45. Spektral Reflektans .....	58
Şekil 1.46. İki Yönlü Reflektans .....	59
Şekil 1.47. CIE L*a*b* Uniform Renk Uzayı Koordinatları .....	62
Şekil 2.1. Remazol Reaktif Boyama Metodu.....	66
Şekil 2.2. Terasil Dispers Boyama Metodu .....	67
Şekil 2.3. Mathis Labomat FBA laboratuvar tipi boyama makinası.....	67
Şekil 2.4. Bu çalışmadaki reaktif boyarmaddelerinin kimyasal formülleri .....	68
Şekil 2.5. Bu çalışmadaki dispers boyarmaddelerinin kimyasal formülleri.....	68
Şekil 2.6. Spray Test Ölçüm Aparatı .....	70
Şekil 2.7. Kumaşın Yağ İticiliğinin Gösterimi .....	71
Şekil 2.8. Numune Ağırlık Ölçüm Terazisi .....	72
Şekil 2.9. Instron Tensile Tester model 4501 (CRE) dinamometresi .....	73
Şekil 2.10. Mastersizer 2000 partikül büyüklüğü ölçüm cihazı.....	73
Şekil 2.11. Partikül Büyüklüğü Ölçüm Mekanizması.....	74
Şekil 2.12. Lambda 950 Perkin Elmer Reflektans Ölçüm Cihazı.....	75
Şekil 2.13. Thermo Evolution 500 UV- Visible Spektrofotometre Cihazı .....	76
Şekil 3.1. DSİ Partikül Büyüklüğü.....	77
Şekil 3.2. DSYİ Partikül Büyüklüğü.....	77
Şekil 3.3. FSYİ Partikül Büyüklüğü .....	78
Şekil 3.4. DSİ bitim sonrası Pamuk numuneleri için su iticilik.....	80
Şekil 3.5. DSYİ bitim sonrası Pamuk numuneleri için su iticilik .....	81
Şekil 3.6. FSYİ bitim sonrası Pamuk numuneleri için su iticilik.....	81
Şekil 3.7. DSİ bitim sonrası Pamuk/PES numuneleri için su iticilik.....	82
Şekil 3.8. DSYİ bitim sonrası Pamuk/PES numuneleri için su iticilik .....	82
Şekil 3.9. FSYİ bitim sonrası Pamuk/PES numuneleri için su iticilik.....	83
Şekil 3.10. DSYİ bitim sonrası Pamuk numuneleri için yağ iticilik.....	84
Şekil 3.11. FSYİ bitim sonrası Pamuk numuneleri için yağ iticilik.....	84
Şekil 3.12. DSYİ bitim sonrası Pamuk/PES numuneleri için yağ iticilik.....	85
Şekil 3.13. FSYİ bitim sonrası Pamuk/PES numuneleri için yağ iticilik.....	85
Şekil 3.14. Pamuk kumaşlarda bitim işlemi sonrası renk farkı.....	86
Şekil 3.15 Pamuk/PES kumaşlarda bitim işlemi sonrası renk farkı.....	86
Şekil 3.16. Seçilen konsantrasyonlarda Pamuk kumaşlar için reflektans farkı.....	88
Şekil 3.17. Seçilen konsantrasyonlarda Pamuk/PES kumaşlar için reflektans farkı .....	88
Şekil 3.18. İşlemsiz ve DSİ (a), DSYİ (b) ile işlem görmüş kumaşların yüzey düzgünsüzlüğü .....	89
Şekil 3.19. DSİ, DSYİ ve FSYİ çözeltilerinin absorbans spektrumları. ....	90
Şekil 3.20. Yellow Remazol RNL boyarmaddesinin absorbans spektrumları.....	91
Şekil 3.21. Red Remazol F3B boyarmaddesinin absorbans spektrumları .....	91
Şekil 3.22. Black Remazol B boyarmaddesinin absorbans spektrumları .....	92
Şekil 3.23. Remazol Red F3B ve Azo Terasil Red 3BL-01 boyarmadde karışımının absorbans spektrumları.....	92
Şekil 3.24. Remazol Red F3B ve Antrakinon Terasil Red FBN boyarmadde karışımının absorbans spektrumları. ....	93

## SİMGELER DİZİNİ

$\gamma_L$	- Islatıcı Sıvının Yüzey Gerilimi
$\gamma_C$	- Kritik Yüzey Enerjisi
$R_\infty$	- Reflektans
$R\%$	- Yüzde reflektans
$K$	- Absorpsiyon
$S$	- Saçılım
$F(R_\infty)$	- Kubelka-Munk Fonksiyonu
$L^*$	- Aydınlık Koordinatı
$a^*$	- Kırmızı/Yeşil Koordinatı
$b^*$	- Sarı/Mavi Koordinatı
$\Delta E^*$	- Renk Farkı
$\Delta R$	- Reflektans farkı
$W_1$	- Bitim İşlemi Öncesi Ağırlık
$W_0$	- Bitim İşlemi Sonrası Ağırlık
$R_s$	- Düzgün Yüzeyin Optik Reflektansı
$R_r$	- Pürüzlü Yüzeyin Optik Reflektansı
$\lambda$	- Dalgaboyu
$\lambda_{max}$	- Maksimum absorpsiyon dalga boyu
$T_g$	- Camlaşma Noktası

## GİRİŞ

Tekstil terbiyesinde kullanılan bitim işlemleri mekanik, kimyasal ve termal olarak sınıflandırılır. Kimyasal bitim işlemleri doğal ve sentetik kumaşların özelliklerini geliştirmede en çok kullanılanlar arasında yer almaktadır (Schindler ve Hauser 2004). Bu amaçla, kullanılan kumaşlara çeşitli fonksiyonel bitim işlemleri uygulanır; örnek olarak su ve yağ iticilik, kalıcı ütü, güç tutuşurluk, antistatik ve antimikrobiyal özellikler verilebilir (Cerne ve Simoncic 2004). Bir tekstil ürününün terbiyesi düşünüldüğünde ışık, sıcaklık ve çevresel faktörlerin yanında boyama prosesini takip eden bu tür klasik bitim işlemlerinin de renk üzerine nüansı değiştirme eğilimi v.b. etkileri vardır. Kimyasalın partikül boyutu ne kadar küçükse, örneğin nano partiküller daha düzgün bir yüzey yansımaları göstereceğinden renk değişimine etkisi de o kadar az olmaktadır (Qian 2004).

Su, yağ ve kir iticilik bitim işlemleri giyim, ev, teknik tekstiller gibi her türlü tekstil alanında büyük öneme sahiptir. Su iticilik değişik tip ürün grupları kullanarak sağlanır (metal iyonları içermeyen parafin dispersiyonları; metalik tuzlar ve sabunlar; zirkonyum tuzları içeren parafin dispersiyonları ve piridinyum bileşikleri; silikonlar; organo kromyum bileşikleri, stearik asit-melamin) (Vigo 2002). Fakat bu klasik bitim maddeleri tekstilleri yağ ve kir lekelerinden korumak için yeterli değildir ve dolayısıyla işlem gören liflerin yüzey enerjisini materyalin yüzeyince su ve yağ moleküllerinin emilmeyeceği seviyeye düşüren florokarbon polimerleri kullanılır. Film oluşum özelliklerini ve film stabilitesini geliştirmek, yıkama ve aşınma prosesleri sonrasında bile bitim efekti ömrünü uzatmak için florokarbonlar booster (kuvvetlendirici) adı verilen blok isosiyonatlarla kombine edilirler (Duschek 2001). Bunun yanında son yaklaşımlar nano partiküllerin ve dendrimerlerin kullanımına dayanmaktadır. Örneğin SiO<sub>2</sub> nano partikülleri tekstil bitim işleminin yıkama performansını arttırmaları.

Yüksek dallanmış üç boyutlu yüzey fonksiyonel dendrimerlerin kumaş dış yüzeyindeki hidrofob grup içeriğini artırarak su iticiliği iyileştirdiği tespit edilmiştir. İticilik üzerine dendrimerlerin etki mekanizması su geçirmez, su itici ve yüksek aşınma dayanımı sağlayan nano düzeyde düzgün kristal yapı meydana getirecek pozisyonda olunmasına bağlıdır. Dendrimerler floropolimerlerle kombine edildiğinde onları tüm sistemin kendi kendine organizasyonuna ve tekstil en dış yüzeyinde MOL (Most Outer Layer) floropolimerleri zenginleştirmeyi sağlayacak ko-kristalizasyona zorlarlar (Anonim 2007a).

Dendrimerler kontrollü hiyerarşik sentezlerle oluşturulurlar (Holister ve ark. 2003). Divergent (içeriden dışarıya büyüme) ve konvergent (dışarıdan içeriye büyüme) sentezleri olmak üzere iki temel dendrimer hazırlama metodu vardır. Dendrimer çok fonksiyonlu çekirdek molekülünden dışarıya büyür veya uç gruplardan başlayarak içeriye doğru ilerleyecek şekilde basamak basamak oluşturulur (Klajnert ve Bryzewska 2001). Dendrimer sentezinde “Çift Üstel” büyüme de önemli bir uygulamadır ve  $AB_2$  monomerinin, tekrarlanan büyüme reaksiyonu için korunmuş ortogonal trimer vermede seçimli olarak serbest bırakımına dayanır (Matthews ve ark. 1998). Bölgesel yoğunluğun jenerasyonla sarması nedeniyle “starburst (yıldız patlaması)” limitine ulaştıktan sonra dendrimer büyümesi daha fazla gerçekleşemez (Topp ve ark. 1999). Dendrimerlerin fonksiyonellikleri ve özellikleri iç boşluklarını doldurarak veya çekirdek ve zincir uçlarını farklılaştırarak değiştirilebilir (Tully ve Fréchet 2001).

Dendron adı verilen dendrimer dilimlerini dendrimer yapısını oluşturmak için organize etmeye veya bir merkezi başlangıç çekirdek molekülü (Dykes 2001) etrafında sarma işlemine kendi kendine birleşim adı verilmektedir (Fischer ve Vögtle 1999). İyi bir çözücüde dendrimerler hacimsel maksimumla küresele yakın bir şekil gösterirler (Fréchet 2003a). Bu da jenerasyon sayısına ve etkileşimlere bağlıdır (Ballauf ve Nikos 2004). Dendritik yapının düşük jenerasyonlarda katlanmasına (Boas ve ark. 2006) ve polar çekirdeklerin küresel şekil (Zhai ve ark. 2003) almasına izin veren dendrimer dallarının yerleşim düzeni ve esnekliği, dendrimerlerin hidrofilik iç kısımlarını su fazı ile temas edecek şekilde yerleştirme ve hava-su ara yüzeyinde zincirlerini havaya doğru uzatma yeteneğini de sağlar (Menger ve ark. 2001). Ara yüzey özellikleri, faz

izotermeleri, yerleşim pozisyonları üzerinde dendrimer etkisi için sağlam ve düzgün filmleri oluşturmada küçük ve hareketli dendronların önemi göz önünde bulundurulmalıdır (Ahmad ve Shin 2006).

Dendrimerlerin yüzey etkilerinde partikül büyüklüğü de önemli rol oynar. İnorganik partikül boyutu azalınca yüzey alanı artar. Bu da matriks polimeri ile iyi bir etkileşimi ve en yüksek performansın elde edilmesini sağlar. Partikül boyutları nanometre boyutuna azalınca bazı tipik tekstil bitim işlemlerinde yüzey özelliklerini büyük ölçüde değiştirirler ve şeffaf oldukları için de tekstil yüzey rengini bulanıklaştırmazlar (Vigo 2002).

1931 yılında Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) tarafından gözdeki üç bağımsız renk reseptörüne (kırmızı, yeşil ve mavi) dayanan renk algı teorisini destekleyen ve günümüzün en meşhurlarından biri olan CIE-lab adında bir renk uzayı tanımlandı (MacDogall 2002). Bu sistemde  $L^*$  değeri siyah-beyaz eksenini;  $a^*$  yeşil-kırmızı eksenini, ve  $b^*$  mavi-sarı eksenini temsil eder. Bu çalışmada  $\Delta E^*$  olarak kaydedilen renk değişimi kontrol numunesi ile işlem görmüş kumaş arasındaki renk farkıdır (Liao ve ark. 2005). Yaklaşık 1.00  $\Delta E^*$  geçti / kaldı değerlendirmelerinde kabul edilebilirlik değeri olarak alınmıştır (İbrahim ve ark. 2005).

Bu çalışmada, dendrimerlerin sağladığı iticilik etkisinin yıkanma ve aşınma sonrası dayanımı; dendrimerlerin ve florokarbonların (yalnız ve birlikte) renk değerlendirmesi üzerine etkisi kimyasal partikül büyüklüğü, yüzey yansıması, absorban özellikleri incelenerek Pamuk ve Pamuk/PES kumaşlar için değerlendirilmiştir. Bu amaçla DSİ (Dendrimer Su İtici), DSYİ (Florokarbon içeren Dendrimer Su ve Yağ İtici) ve FSYİ (Florokarbon Su ve Yağ İtici) olmak üzere üç farklı tipte ticari ürün kumaşlara emdirilmiş ve belirlenen optimum koşullar altında polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Dendrimerlerin kopma dayanımı ve uzaması üzerine etkisi ve bitim işlemi sonrası kumaştaki % ağırlık artışı da belirlenmiştir.

Bitim işlemi görmüş ve görmemiş kumaşların reflektans ve renk koordinatları Kubelka-Munk ve CIELAB eşitliklerine göre ölçülmüştür. Bitim işlemlerinin kumaş

reflektans farkı ( $\Delta R$ ) ve renk farkına ( $\Delta E$ ) belirgin bir etkisinin olduğu gözlenmiştir. Kumaşın yüzey düzgünsüzlüğü yüzey reflektansını etkiler. Düzgünsüzlük saçılan ışık miktarını arttırarak yüzey reflektansını azaltır. DSİ, DSYİ ve FSYİ kimyasallarının partikül büyüklükleri, yüzeysel dağılımı ve yüzey düzgünsüzlüğünü belirler. Buna ek olarak bu kimyasalların kısa dalga boyunda absorbands değerleri kumaşta renk farkına yol açar.



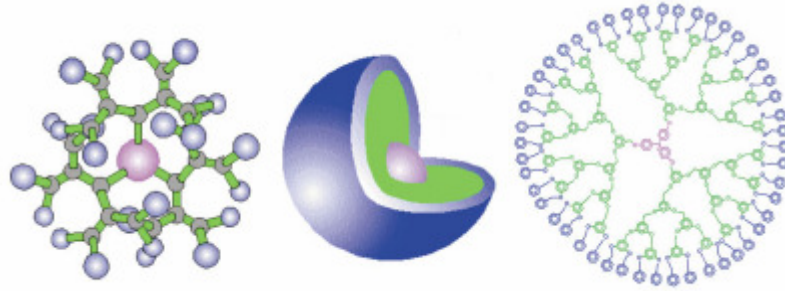
## 1. KAYNAK ÖZETLERİ

### 1.1. Dendrimerlerin Genel Yapısı

Dendrimerler genellikle yüksek derece yüzey fonksiyonelliği ve kullanım yaygınlığı sağlayan yüksek dallanmış üç boyutlu yapı ile karakterize edilen makromolekül olarak tanımlanırlar. Bu yapı daima merkezi çok fonksiyonlu çekirdek molekülü etrafına dallar ve uç gruplarla oluşturulur.

Dendrimerler dallanabilen neredeyse her gruptan oluşabilirler (metal atomları, organometalik gruplar, veya organik materyaller). Ne oluşturdukları ve nasıl oluşturduklarına bağlı olarak çok değişik fonksiyonelliğe sahiptirler.

Dendrimerler hiyerarşik kendi kendine birleşme prosesi çerçevesinde basamak şeklinde sentezlenirler. Her ilave tekrar daha yüksek jenerasyonlu dendrimer oluşumuna yol açar (Şekil 1.1); molekül daha küresel hale gelir ve jenerasyon sayısı artar (Pérez ve ark. 2005).

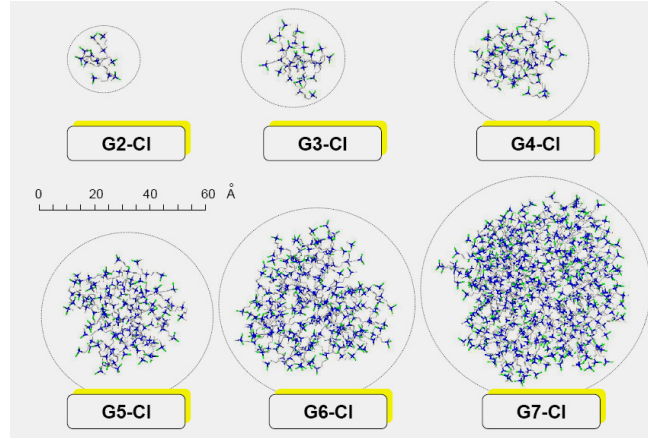


Şekil 1.1. Dendrimer Moleküler Yapısı

**KAYNAK:** Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2003, 41:3714

Özel tasarlanmış kimyasal reaksiyonlar kullanarak dendrimerlerin oluşturulması kontrollü hiyerarşik sentezlerin en iyi örneklerinden biridir. Her yeni katman, aktif kısımların (uç grup adı verilir) sayısı iki katına çıkınca ve molekül ağırlığı bir önceki

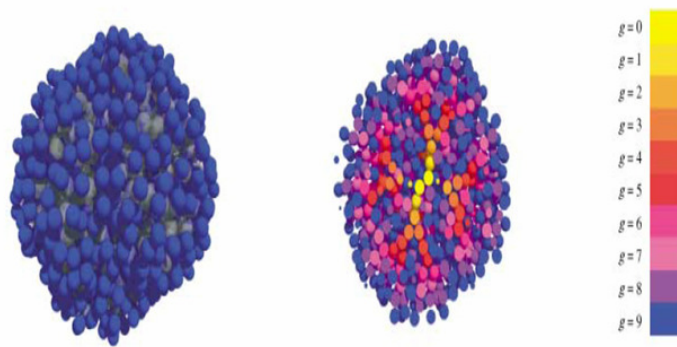
jenerasyonun yaklaşık iki katı olunca yeni bir jenerasyon oluşturur. Dendrimerlere dayanan en ilgi çekici teknolojik bakış açılarından biri boyut, kompozisyon ve kimyasal reaktivite kontrolünün nispeten daha kolay oluşudur. Şekil 1.2’de jenerasyon artışı gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Dendrimer Jenerasyon Artışı

**KAYNAK:** [www.tu-chemnitz.de/chemie/anorg/files/vortraege/gradkolleg\\_halle2004.pdf](http://www.tu-chemnitz.de/chemie/anorg/files/vortraege/gradkolleg_halle2004.pdf)

Dendrimerler aynı zamanda çekirdek olarak görev yapacak bir şablon etrafında da büyüyebilirler. Çekirdek daha sonra iç boşluk yaratmak için uzaklaştırılır. Bu şekilde kir uzaklaştırıcı ve reaksiyon kataliz edici bir yapı kazanılmış olur (Holister ve ark. 2003).



Şekil 1.3. G9 (Jenerasyon 9) Dendrimer Simülasyonu

**KAYNAK:** Angewandte Chemie International Edition 2004, 43:3006

Şekil 1.3 sol taraftaki dendrimerde tüm monomerler küreseldir, son jenerasyona ait olanlar mavi boyalı diğerleri gri yarı geçirgen olarak gösterilmiştir. Dış yüzey, g=9

monomerlerince örtülmüştür. Fakat dendrimer bünyesinde yarı geçirgen kürelerin yüksek konsantrasyonunda anlaşılabilen pek çok uç monomer de vardır. Sağ tarafta ise dendrimerin bünyesindeki farklı jenerasyonlara ait monomerlerin kesit boyunca dağılımı görülmektedir (Ballauf ve Nikos 2004).

## 1.2. Dendritik Polimerler

“Dendritik polimer yapı” içeriği aşağıdaki şekilde kategorilere ayrılabilir:

- Dendronlar/dendrimerlerin evrensel yapı blokları olarak kovalent ve moleküler üstü nano boyutlu oluşumları ve birleşimlerinde,
- Klasik linear polimer mimarinin dendritik yapılarla yeni kopolimer yapılar oluşturmak için melezlenmesinde (dendronlama),
- Doğal polimer yapılara, doğada rastlanan olgulara dendritik biobenzetimde,
- Katalitik ve fotokimyasal incelemelerde ve cihazlar için nano boyutlu tek yapı veya taşıyıcı olarak görev alırlar (Tomalia ve Fréchet 2005).

Dendritik polimerler dendrimerlerin spesifik bir grubudur. İki farklı kopolimer tipi vardır. Şekil 1.4’de şematize edilmişlerdir.

**Segment-blok dendrimerler** farklı terkipte dendritik segmentlerden oluşur. Bir polifonksiyonel çekirdek molekülüne farklı dilimlerin iliştirilmesi ile meydana getirilir.

**Katman-blok dendrimerler** farklı kimyada eş merkezli küreler içerir. Eş merkezli tabakaların merkez çekirdek etrafında yerleşmesinin sonucudurlar (Klajnert ve Bryzewska 2001).



Şekil 1.4. A. Segment-blok Kopolimer B. Katman-blok Kopolimer

**KAYNAK:** Acta Biochimica Polonica, 48:202

Dendritik polimerler linear polimerlerden karışık zincirlerinin olmaması ve fonksiyonelize edilebilecek çok sayıda zincir uçlarının varlığı ile ayrılırlar. Bu yüzden dendritik moleküller farklı özelliklere sahip ayrık sahalardan inşa edilirler. Örneğin bir dendrimer içinde hidrofobik boşluğa ve hidrofilik yüzeye sahip olacak şekilde ya da tam tersi olarak tasarlanabilirler.

Bu polimerlerin dendritik yapısı, düşük intrinsik (gerçek) vizkozite, yüksek çözünürlük ve karışabilirlik ve pek çok zincir ucunun varlığından kaynaklanan yüksek reaktivitelerinden sorumludur (Dagani 1996).

### 1.3. Dendrimer Hattı

Sentezlerini takiben dendrimerler araştırmacının göstermek istediği özelliklerine ve kullanılacakları son uygulama alanına göre işlevselleştirilir. Sonuç olarak, dendrimerler son ürünle Şekil 1.5'de şematize edildiği gibi bütünleşmiş durumdadırlar.

Buna rağmen ardışık bağımsız basamaklardan oluşan linear bir yaklaşım olarak her zaman algılanmamalıdır. Pek çok durumda her bir farklı uygulama, tasarlanan özellikleri elde etmede en düşük miktarda zaman ve harcama (örn. materyal uygulamaları) veya en iyi fonksiyonellik ve miktar (örn. biyomedikal uygulamalar) için bir veya birkaç üretim, saflaştırma ve işlevselleştirme prosesine sahiptir. Bu yüzden tüm basamakları bağımsız iyileştirmek mümkün değildir ve en iyi yaklaşım integral (bütünleyici) olmalıdır (Pérez ve ark. 2005).

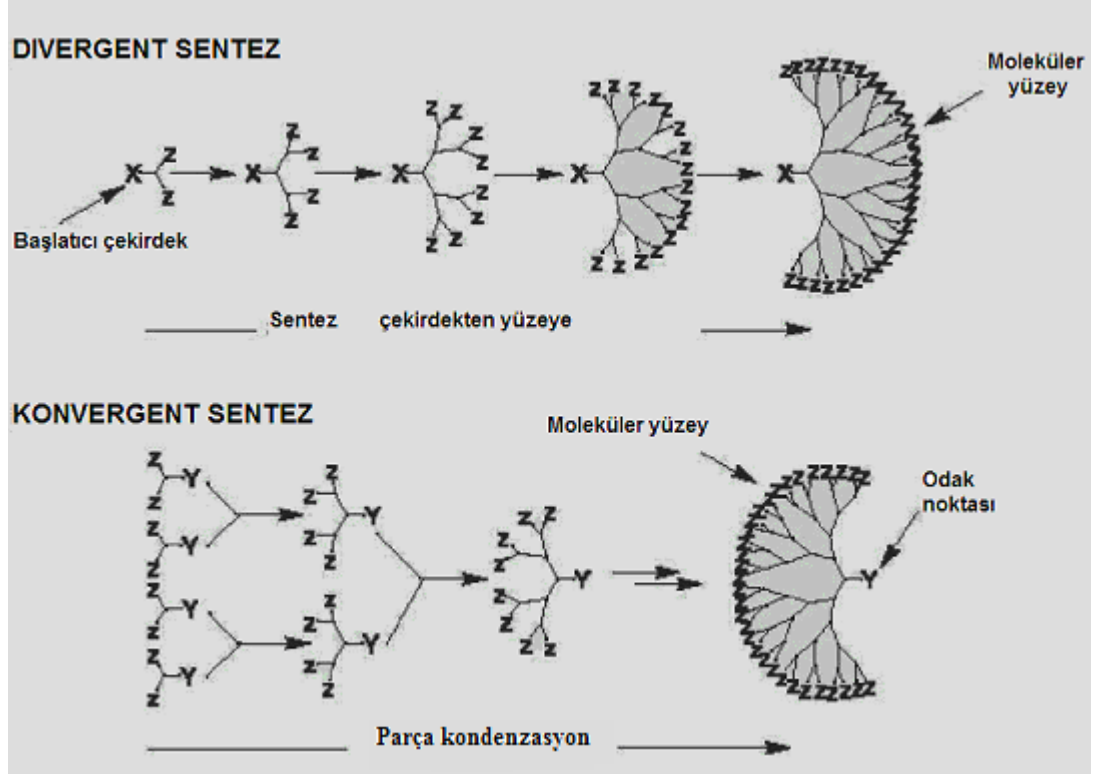


Şekil 1.5. Dendrimer Hattı

**KAYNAK:** Roadmap Report on Dendrimers 2005, s.11

### 1.3.1. Sentez

Dendrimerler genellikle Şekil 1.6'da gösterilen divergent ve konvergent metotlara göre hazırlanırlar. Bu iki yapısal kavram arasında temel bir farklılık vardır.



Şekil 1.6. Divergent/Konvergent Sentez Metotları

**KAYNAK:** Cientifica Technology White Papers, 6:7

Divergent metotlarda dendrimer çok fonksiyonlu bir çekirdek molekülünden dışarıya doğru büyür. Çekirdek molekülü ilk jenerasyon dendrimeri verecek şekilde tek reaktif ve iki baskın grup içeren monomer molekülleri ile reaksiyona girer. Bundan sonra molekülün yeni dış yüzeyi reaksiyon için daha çok monomerle etkileşime girer. Proses pek çok jenerasyon için tekrar eder ve tabaka tabaka bir dendrimer oluşturulur (Klajnert ve Bryzewska 2001).

Divergent sentezde her reaksiyon zincirinin verimi büyük öneme sahiptir. Her jenerasyondan sonra fazla reaktif bileşenleri elimine etmek gerekir. Aynı polariteye göre, başlatıcı moleküller ve kısmen reaksiyona girmiş ürünlerden saflaştırmak güçtür.

Yüksek jenerasyonlu dendrimerler genellikle yüzeyde hatalar gösterirler. Yine de divergent sentez stratejileri dendrimerlerin ticari üretimi için tercih edilen metotlar olarak kalmıştır (Pérez ve ark. 2005).

Divergent yaklaşım dendrimerlerin büyük miktarlarda üretimi için başarılıdır. Problemler yan reaksiyonlardan ve tamamlanmamış yapısal bozukluklara yol açacak uç grup reaksiyonlarından kaynaklanır. Yan reaksiyonları önlemek ve reaksiyonları tamamlanmaya zorlamak için büyük miktarda reaktif bileşene ihtiyaç vardır. Bu ise son ürünün saflaştırılmasında bazı zorluklara yol açar.

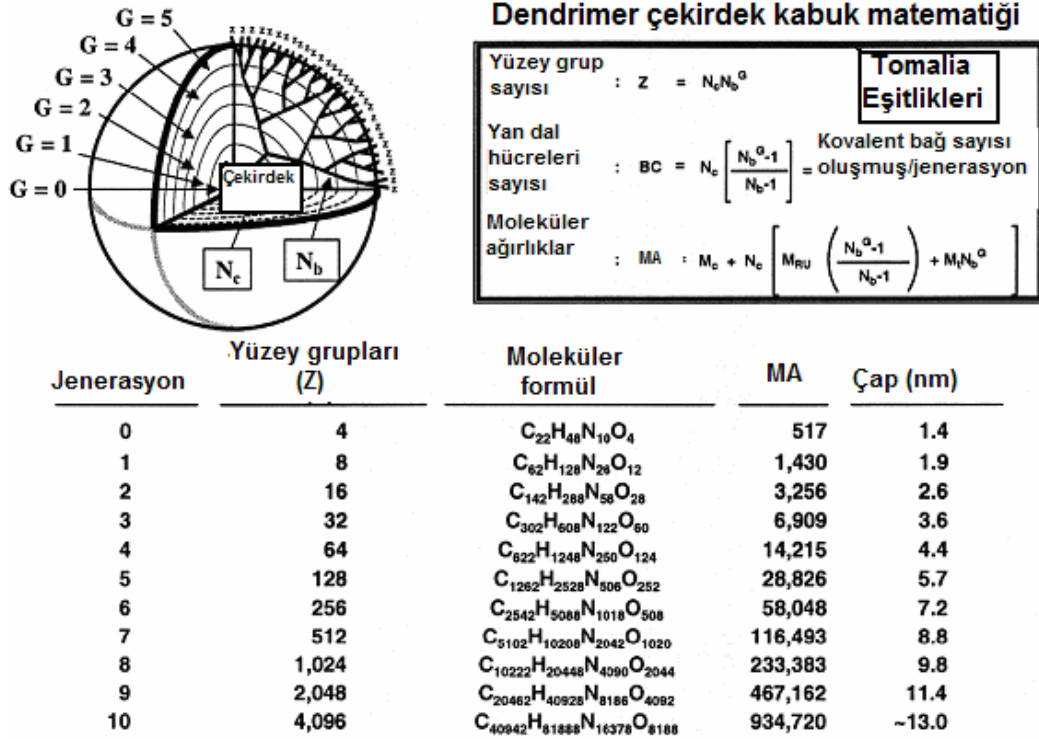
Konvergent metotlar divergent sentezin zayıf yanlarını düzeltmek maksatlı geliştirilmiştir. Konvergent yaklaşımda dendrimer, uç gruplardan başlayarak içeriye doğru ilerleyecek şekilde basamaklı inşa edilir (Klajnert ve Bryzewska 2001).

Bu yaklaşım büyük yapıların çok hızlı inşasına olanak tanır. Diğer yandan bazı durumlarda zor olabilecek geniş moleküllerin verimli bağlanma prosedürlerine gereksinim duyar. Saflaştırma ve karakterize etme metotları daha kolaydır. İhtiyaç duyulan reaktif bileşenlerin miktarı ve ara saflaştırma büyük ölçüde azalır. Buna ek olarak dendronlar diğer moleküllere ilave edilebildiğinden bu yaklaşım pek çok özel mimariye ulaşım olanağını sağlar (Pérez ve ark. 2005). Son yapıda hata oluşumu en aza indirgenir (Klajnert ve Bryzewska 2001).

Dendron/dendrimer sentezinde prosesler basit olarak sıralı derecelenmiş (jenerasyonlar) ve nicelenmiş polimerizasyon oluşumları olarak görülebilir. Reaktif monomerlerin, yan dalların, veya atomik ya da moleküler çekirdeklerin dendrimerleri divergent/konvergent dendritik dallanma prensiplerine göre oluşturmasında dendronların bileşimi tanımlıdır.

Çekirdekler çevresindeki boşlukların yan dal hücreleri ile bu şekilde sistematik doldurulması jenerasyon büyüme adımlarının fonksiyonu olarak ayrı nicelenmiş kütle demetlerini vermede matematiksel olarak gösterilmiştir. Tahminsel teorik moleküler ağırlıklar kütle spektroskopisi ve diğer analitik metotlarla onaylanmıştır. Tüm

durumlarda büyüme ve genişlemeleri de matematiksel ifadelerle Şekil 1.7’de belirtilmiştir (Tomalia ve ark. 2000).



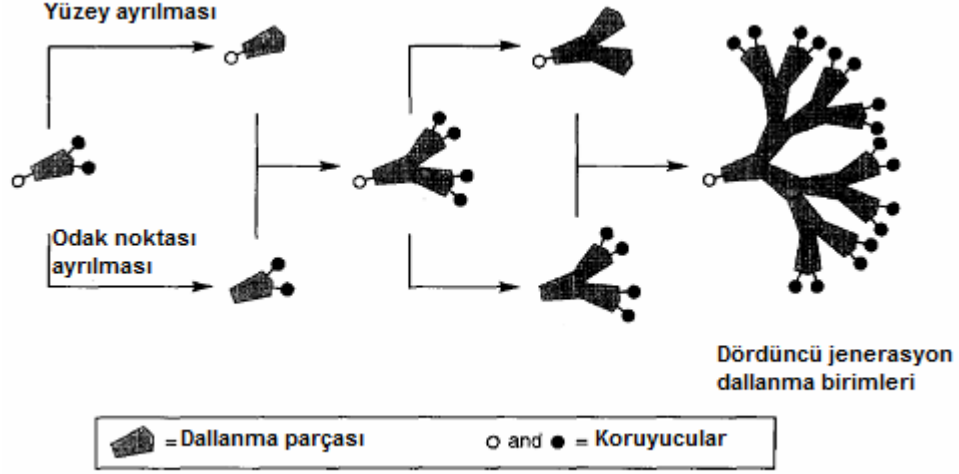
Şekil 1.7. Dendrimer Büyüme Matematikleri

**KAYNAK:** IUPAC Pure and Applied Chemistry 2000, 72:2346

Şekil 1.7’de  $N_c$ ,  $N_b$  sırasıyla çekirdek ve yan dal hücre çoklu değişkenleri, (G) jenerasyonu, (Z) moleküler formülü ve (MA) molekül ağırlıkları, etilendiamin çekirdekli poli(amido amin) dendrimer ailesi yüzey grupları için matematiksel olarak tanımlanmıştır.

Dendrimer sentezinin pratikte yakın zamanlı en temel yeniliği “Çift Üstel” büyüme kavramı ve uygulamaları ile oluşmuştur. Çift üstel büyüme için her ikisi de korunan A ve B fonksiyonel gruplu  $AB_2$  monomeri kullanılır. Bu bütünüyle korunmuş monomer, seçici olarak yüzeyde ve odak noktasında konvergent ve divergent tipli monomerini vermek için birbirinden ayrı reaksiyonlarda serbest bırakılır. Bu iki ürün daha sonra ortogonal korumalı trimeri vermede birlikte reaksiyona girerler. Bu trimer büyüme

prosesinin tekrarında kullanılabilir durumdadır. Şekil 1.8’de büyüme prosesi gösterilmektedir.



Şekil 1.8. Çift Üstel Büyüme

**KAYNAK:** Progress in Polymer Science 1998, 23 :18

Çift üstel büyümenin nitelikleri birkaç adımda büyük boyutlu dendrimer üretme yeteneğinden daha zordur. Aslında çift üstel büyüme o kadar hızlıdır ki bir sonraki büyüme imkansız hale gelmeden sadece iki veya belki üç kere tekrarlanabilir. Daha önemlisi çift üstel yöntem bilimi dendritik parçaların istenildiğinde konvergent ya da divergent yönde genişleyebildiğidir. Bu yolla her iki yaklaşımın olumlu yönlerine kusurlarını kabul etme gereği olmaksızın ulaşılabilir. Dikkatli tasarlanmış dendrimerleri oluşturma yeteneği daha detaylı yapıların yolunu açmaktadır.

1990’lı yılların başında dendrimer araştırmalarında sentetik yöntem bilim sahası Frechét grubu öncülüğünde Cornell Üniversitesi’nde başlatılmıştır. Konvergent yaklaşımın gelişiminden sonra çalışmalar dendrimer sentezinin zor yönleri üzerine odaklanmıştır. Örneğin uzun ve sıkıcı büyüme yöntem bilimlerine ivme kazandırmak gibi. Bu çalışmanın sonucunda “hiper çekirdek” ve “dallanmış monomerler” gösterilmiştir. Bu metotlar oligomerik birimlerin ön birleşmesini içerir. Bu sayede birimler konvergent ve divergent tekniklerin en iyi yanlarını alarak birkaç adımda veya daha yüksek oranda dendrimer verecek şekilde bağlanırlar. “Hiper çekirdek” ve “dallanmış monomerler”, çekirdeklerin ve klasik dendrimer sentezlerinde kullanılan



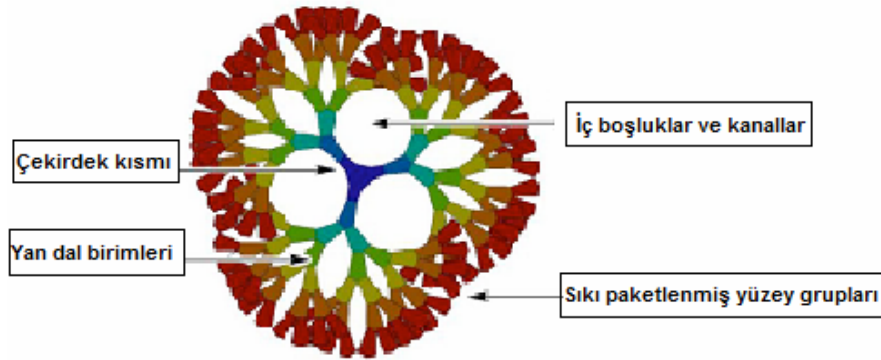
monomerlerin dallanma öncesi analoglarıdır. Standart yolla sentezlenebilirler ve dendrimerlerin üretimi için güçlü birimler haline gelirler (Matthews ve ark. 1998).

Bu bölüme son vermeden önce detaylara ineksizin temel sentetik problemleri aşağıdaki gibi gösterebiliriz:

- Sterik engelleme (uç grupların çok yoğun olup yapıyı rijit hale getirmeleri) ve dolayısıyla tamamlanmamış reaksiyonlar
- Hassas dendronların yüksek fonksiyonel grup nedeniyle otokatalitik bozunması
- Yüksek molar kütle ve bazen reaktif bileşenlerin molar kütlelerindeki doğru stokiometriyi yakalama güçlüğü doğuran büyük değişimler
- Yüksek molekül ağırlıklı reaktif bileşenlerin saflaştırılması (Schlüter ve Rabe 2000).

### 1.3.2. Dendrimer İşlevselleştirilmesi

Dendrimerler tamamlayacakları uygulama için yararlı olan özellikleri göstermede nispeten daha kolay işlevselleştirilebilirler. En yaygın işlevselleştirme metotları dendrimer boşluklarının doldurulması, dendrimer çekirdeğinin ve yüzeyinin değiştirilmesidir (Pérez ve ark. 2005). Şekil 1.9'da işlevselleştirilebilecek dendrimer kısımları detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Dendrimer Kısımları

**KAYNAK:** Roadmap Report on Dendrimers 2005, s.14

### **1.3.2.1. Dendrimer Boşlukları**

Yüksek jenerasyonlarda dendritik moleküllerin yüzeyinde yan dalların sterik birikimi küresel yapıya adapte olmalarına neden olur. Yan dal uçları çözücünün doğası ve dendrimerlerin bileşimi gibi faktörler tarafından belirlenen değişik düzenlemelerle molekülün yüzeyinde veya yapının bütününde uzanır. Yan dal uçları dendrimer yüzeyine yerleştiği zaman bilgisayar modelleme deneyleri dendrimerin iç boşluklar, kanallar ve reaktif uç gruplar içerdiğini göstermiştir. Bu boşlukların dinamik doğasına rağmen yaratmış oldukları mikro çevre, misafir molekülleri yakalamada veya diğer uygulamalar için geliştirmede kullanılabilir (Matthews ve ark. 1998).

Dendrimerlerde bulunan iç boşluklar küçük misafir molekülleri için bağlayıcı siteler olarak kullanılabilir. Yüzeysel işlevselliği sağlayan dallanmış kabuklar tarafından çevrelenen çekirdeğe sahip bir dendrimerin kalıtsal topolojik özellikleri, fonksiyonel çekirdek kısımlarının kapsüllenmesinde ve spesifik site izole nano çevrelerin oluşturulmasında kullanılabilir (Fréchet 2002).

### **1.3.2.2. Dendrimer Çekirdeğinin Modifikasyonu**

Dendrimer çekirdek veya yüzeyinin modifikasyonuna (değiştirilmesine) dayanan tüm iddialar ortak şekilde algılanabilir; sentezin kontrol altında olduğundan emin olmak. Dendrimer çekirdeğinin değiştirilmesindeki başarı pek çok dendrimerin çekirdeğinde yer alan sınırlı sayıdaki reaktif kısma bağlıdır. Bu kısımların her bir dendrimer uygulaması için tanımlanmaları gerektiğinden bu tür engellerin üstesinden gelecek tanımlı bir zaman çizgisi söz konusu değildir.

### **1.3.2.3. Dendrimer Yüzeyinin Modifikasyonu**

Yüzey özellikleri reaktif bileşenlerini en dış jenerasyonda kullanarak işlevselleştirilebilir. Bunu yapmakla dendrimerler daha asil fonksiyonel özellikler gösterirler:

- Çok değerlilik: Dendrimerin dış kabuğu reaktif gruplarla bağlanacak şekilde işlevselleştirilebilir. Bu reaktif sitelerin her biri hedef elemanla çok değerlikli etkileşme potansiyeline sahiptir.
- Esnek yüklenme ve oznme zellikleri: Dendrimer dış yüzeyinde uygun gruplar kullanmakla dendrimerlerin yüklenme ve oznmeleri kolaylıkla sağlanmış olur.
- Esnek bağlanma zellikleri: Dendrimer dış yüzeyinde uygun gruplar kullanmakla, dendrimerlerin özel hedefler için yüksek afinite göstermeleri sağlanabilir.
- Geçiş: Dendrimerler hücre duvarları arasından geçecek ve genetik bilgiyi hücre içine taşıyacak şekilde tasarlanabilirler.

Dendrimer yüzeyinin modifikasyonu uzmanlara göre diğer modifikasyon proseslerine kıyasla daha kolay başarılır ve pek çok durumda dendrimerlerin yapısal özelliklerine ve arzu edilen işlevsellik derecesine bağlı olarak basit ve açıktır. Bazen gereksiz olsa da eğer tam işlevselleştirme isteniyorsa ve zincir uçlarına bağlanacak molekül büyükse sterik engelleme ortaya çıkabilir ve problem teknik boyut kazanır.

### 1.3.3. Dendrimer Uygulamaları

Dendrimerleri içeren sayısız uygulama dünya çapında araştırılmaktadır. Dendrimerlerin tekstil sektöründe en yaygın kullanımını aşağıdaki gibi listelenebilir:

- Pamuk üzerinde reaktif boyarmaddelerin boyama davranışını değiştirmede
- Kaplama ve lamine kumaşlarda polimer membran olarak
- Triarilmetan boya atığını renksizleştirmede
- Dendrimer renklendirici mürekkepler şeklinde
- Dendrimer biozidler kullanarak antimikrobiyal yüzey oluşturmada
- Plasma 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.

Dendrimerler tekstildeki uygulamalarının yanında aşağıda belirtilen amaçlar için de kullanılabilirler:

### **Güç/Enerji**

- Katalitik madde

### **Sağlık Bakımı/Tıp**

- Hücre transferi
- Yapay hücreler
- Teşhis ve analiz
- Hedeflenen sevkiyat (protein, nano partikül, radyonükleid, floresan işaretleyiciler v.b)
- MRI kontrast maddeleri (organ, vasküler ve tümör görüntüleme)
- Geçiş reaktif maddeleri, DNA taşıyıcıları
- Protein/enzim taklitleri veya modelleri
- Yapay kemiklerin üretimi
- Güncel mikrobiyozid kremlerinin geliştirilmesi; antimikrobiyal, antiviral ve antiparazitik maddeler
- Biyomedikal kaplamalar
- Çok değerlikli dendrimerlere dayanan haplar
- Biyomoleküler bağlama maddeleri

**Mühendislik**

- Moleküler ağırlık ve boyut standartları
- Kimyasal/biyolojik sensör ve dedektörler
- Karbon lif kaplamaları ve ultra ince filmler
- Polimer ve plastik katkı maddeleri
- Köpüklerin oluşumu
- Nano yapıda materyaller için yapı blokları

**Tüketim Malları**

- Mürekkep/lazer baskı tonerleri
- Boyarmaddeler ve boyalar
- Endüstriyel yapıştırıcılar
- Nano boyutta batarya ve yağlayıcıların üretimi

**Çevresel**

- Kirliliği önleyici maddeler (metal iyonlarını yakalama)
- Ultrafiltrasyon

**Elektronik/Optoelektronikler**

- Bilgi depolamak için moleküler elektronikler
- Üç boyutlu optik materyaller
- Işık yakalama sistemleri
- Panel göstergeleri ve diğer ışık emilim uygulamaları
- Kuantum noktaları
- Sıvı kristaller (Pérez ve ark. 2005).

**1.4. Moleküler Yapı**

İdeal yapılar üzerindeki ilk teorik çalışmalardan birine göre dendrimerlerin düşük jenerasyonlarının daha düz ve elipsoid şekle sahip olduğu varsayılmıştır.

Divergent metotla sentezlenmiş dendrimerlerde, her yan dal merkezden dış yüzeye yönlendirilmiş ve uç gruplar bir elipsoidin yüzeyinde uzanmış varsayarsak makromoleküller belirli bir jenerasyondan sonra çekirdek molekülüne, dallanma çokluğuna ve yan dal segmenti uzunluğuna bağlı olarak daha küresel bir şekle dönüşürler (Fischer ve Vögtle 1999).

Dendrimerlerin düşük jenerasyonları (0, 1 ve 2) yüksek jenerasyonlu dendrimerlere kıyasla daha yüksek asimetric şekle ve daha açık yapıya sahiptirler. Çekirdek molekülünden büyüyen zincirler daha uzun ve dallı hal aldıkça (4 ve daha yüksek jenerasyonlarda) dendrimerler globüler (küresel) bir yapıya adapte olurlar.

Her yeni jenerasyonla birlikte bir dendrimerin kütlesi  $2^G$ , hacmi ise yalnız  $G^3$  artar. Hacmin kütleyle oranı olan lokal (bölgesel) yoğunluk jenerasyonla ayrılır. Bu yüzden var olan maksimum jenerasyondan sonra mükemmel bir dendrimer büyümesi başarılabilir. Dendrimerler dış yüzey boyunca uzandıkça sıkı paketlenmiş hal alırlar ve kapalı membran yapı oluştururlar. Kritik dallanma konumuna ulaşıncaya kadar yer darlığından dendrimerler büyüyemez (Klajnert ve Bryzewska 2001). Bu teoride “starburst” olarak öngörülen durum deneysel olarak farklı dendrimer ailelerinde gözlenmiştir (Topp ve ark. 1999).

Odak pozisyonunda veya dendronların dış yüzeyinde farklı fonksiyonel gruplar atanarak farklı supramoleküler etkileşimler; örneğin hidrojen bağları, hidrofobik ve florofobik efekt veya iyon kompleksler mukayese edilebilir ve kendi kendine birleşme üzerine enerjik etkileri değerlendirilebilir (Fischer ve Vögtle 1999).

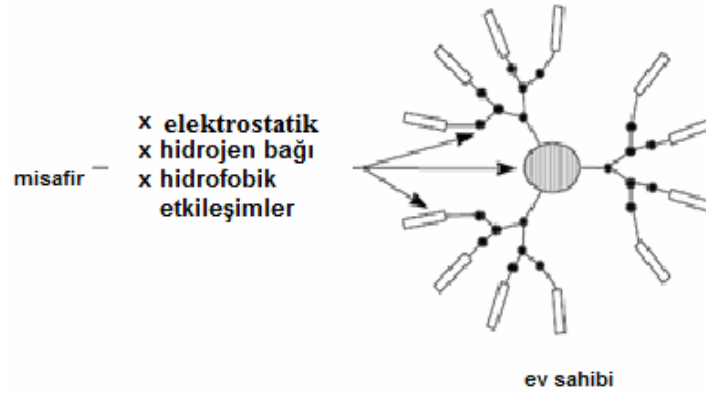
### 1.5. Dendritik Mimariler

Dendrimer uygulamaları dendrimerlerin kendilerine has yeteneklerini açığa çıkarmalarını gerektirir. Bu sistemler dendrimerlerin bilinen özelliklerine değil; aksine yapı blokları veya komplike birleşmeler için prototip olarak kullanılmalıklarına dayanır. Dendritik şekillerin ve fonksiyonelliğinin nasıl kontrol edileceğine bu yüzden dikkat çekilmelidir (Matthews ve ark. 1998).

### 1.5.1. Supramoleküler Ev Sahibi-Misafir Kimyası

Ev sahibi-misafir kimyası bir substrat (misafir) molekülün bir reseptör (ev sahibi) molekülle bağlanmasını içerir. Misafir moleküllere seçimli bağlanma yeteneğine sahip olan ev sahiplerinin tasarım ve konstrüksiyonu, geometrik özellikler ve tamamlayıcı etkileşim çok dikkatli kontrol gerektirir. Bu tanımlı pozisyonlarda yönlü bağlanma, etkileşimli sitelerin girişine olanak veren çok yönlü yapı blokları kullanarak sağlanır.

Elektrostatik, hidrofobik ve hidrojen bağı pek çok çeşit etkileşim vardır (Şekil 1.10). Kombinasyon, seçiciliği ve bağlanma kuvvetini belirler ve daha fazla ev sahibi-misafir sisteminin geliştirilmesinde belirleyici faktör olur ( Baars 2000).

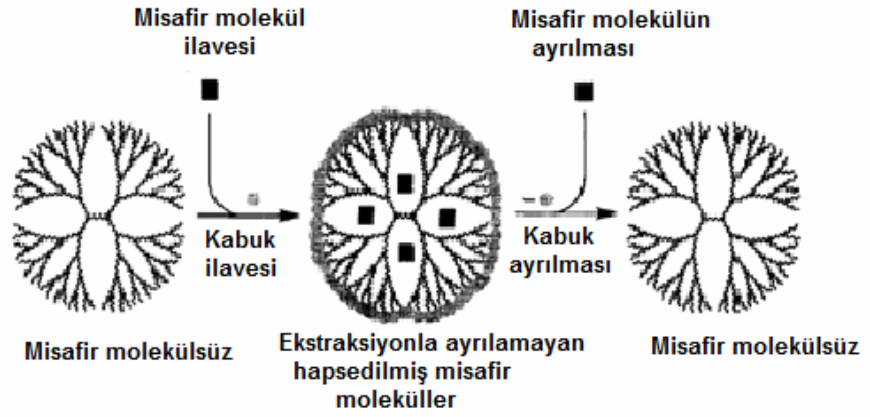


Şekil 1.10. Ev Sahibi-Misafir Sistemi

**KAYNAK:** Baars M. Technische Universitat Eindhoven Netherlands 2000, s.2

### 1.5.2. Dendritik Kutu

Dendrimerlerin belki de en kısıtlayıcı ard sentez modifikasyon örneği “dendritik kutu”nun gösterimidir (Matthews ve ark. 1998). “Dendritik kutu” dendrimer içine küçük bir molekül hapsedildikten sonra yumuşak dendrimer çekirdeğinin üzerine sert bir dış kabuğun çevrenmesi ile oluşturulur (Şekil 1.11). Bu yapı nanoskopik boyutlarda bir moleküler konteynır (taşıyıcı) olarak nitelendirilir (Holister ve ark. 2003).



Şekil 1.11. Dendritik kutu-Misafir Molekül Etkileşim Mekanizması

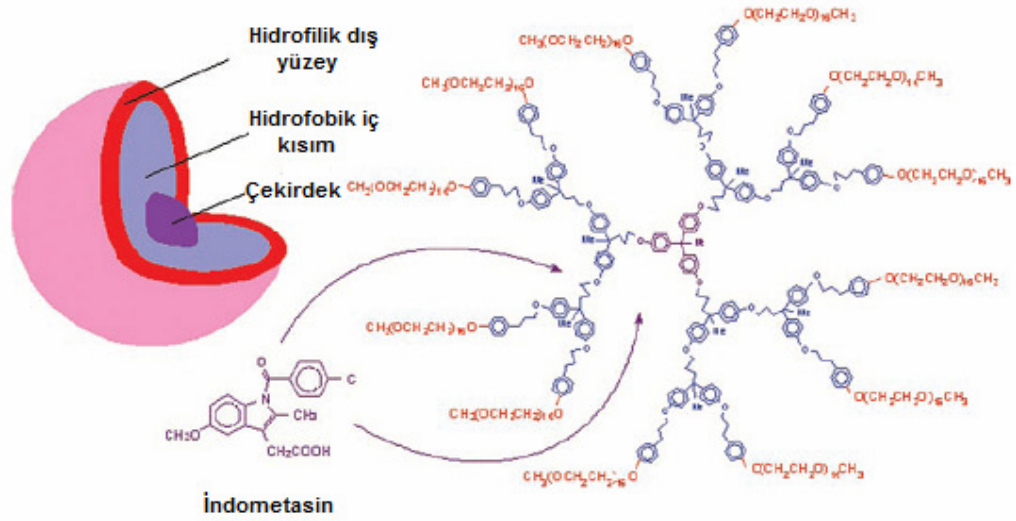
**KAYNAK:** Progress in Polymer Science 1998, 23: 23

Yakalanmış misafir moleküller dış kabuk hidroliz yoluyla uzaklaştırılarak çözeltiliye geçişleri sağlanabilir. Komplike dendrimer mimarilerin sentezi için daha esnek işlevsellik yaklaşımlarına ihtiyaç vardır. Hedeflenen materyalin tüm beklentilerini dendrimer sentezinde birleştirmek mümkündür. Bu yaklaşım sentetik adımları en aza indirgeme ve tasarımcıya daha fazla mimari kontrol olanağı verme avantajına sahiptir (Matthews ve ark. 1998).

### 1.5.3. Dendritik Unimoleküler Miseller

Hidrofobik iç ve hidrofilik dış yüzeye sahip özel tasarlanmış dendrimerler moleküler dahiliyet yeteneğine sahip olmakla kalmamakta hidrofobik molekülleri çözebilmektedirler de. Bu “unimoleküler (tek moleküler) miseller” statiklerdir ve kohezyonlarını konsantrasyonu göz önünde bulundurmaksızın korurlar. Kalıtsal stabilitelelerinin sonucu olarak unimoleküler miseller misafir moleküllerin yakalanmasında kullanılabilirler (Fréchet 2002). Unimoleküler misel yapı Şekil 1.12’ de şematize edilmiştir.





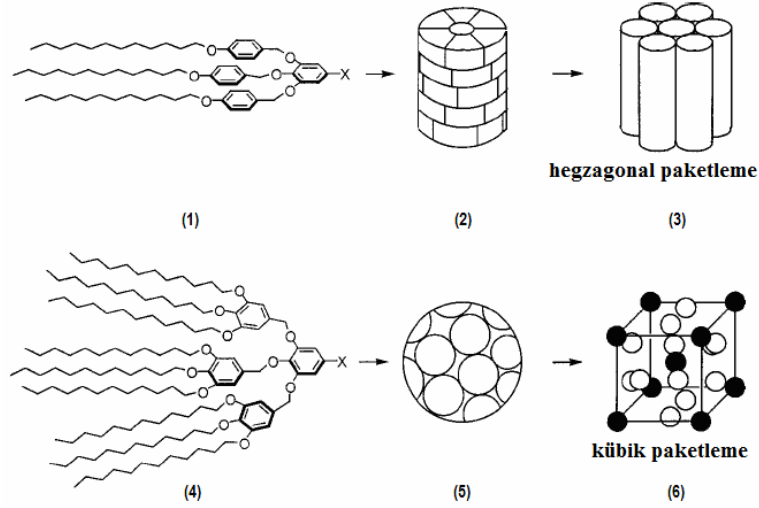
Şekil 1.12. Unimoleküler Misel Yapı

**KAYNAK:** Proceedings of National Academy of Sciences 2002, 99:4784

### 1.6. Kendi Kendine Birleşen Dendrimerler

Bir diğer göz alıcı ve çok hızlı gelişen kimya alanı kendi kendine birleşmedir. Bu birleşme sıradan bilinen kimyasal türlerin özel moleküler arası güçler tarafından birleşmesidir. Son zamanlarda, dendritik yapıların kendi kendine birleşmesi artan bir ilgiye sahiptir.

Bu yaklaşımda dendrimer kovalent olmayan etkileşimlerle inşa edilir. Şekil 1.13’de birleşim mekanizmasına örnekler verilmiştir. Bu moleküler arası kuvvetler veya supramoleküler etkileşimler dendrimer yapıyı direk oluşturmada dendronları kendi kendine organize ederler veya alternatif olarak dendronları merkezi bir çekirdek molekül modeli etrafında toplayabilirler. Dendritik yapı bloklarını inşaya olan ilgi birleşme prosesinin kalıtsal tersinirliği ile bağlantılı olarak harcanan zaman miktarını ve yapıları oluşturmak için sarfedilen çabayı azaltmaya dayanır (Dykes 2001).



Şekil 1.13. Dendronların Hegzagonal ve Kübik Paketlenmesi

**KAYNAK:** Journal of Technology and Biotechnology 2001, 76:914

Şekil 1.13’de dendron (1) silindirik supramoleküler dendrimer oluşturmada kendi kendine birleşme (2) birleşimlerin hegzagonal sütunlara dönüşümü (3) dendron (4) küresel supramoleküler dendrimer oluşturmada kendi kendine birleşme (5) kübik sıvı kristalin yapı oluşumu (6) gösterilmiştir.

### 1.7. Dendrimer Özellikleri

Hiç şüphesiz ki dendrimerler kimyacıların hayal gücüne yön veren bir dizi ilgi çekici yapısal özelliğe sahiptirler. Bunlar moleküllerin nanoskopik boyutlarını, küresel yüzeylerini ve geniş iç boşluklarını içerirler. Dendrimerlerin pek çok potansiyel uygulamalarına makalelerde yer verilmesi, ve bilimsel literatür ve popüler basında yayınlanmaları bu yüzden hiç de şaşırtıcı değildir (Matthews ve ark. 1998).

Dendrimerler linear polimerlerin aksine mono dispers makromoleküllerdir. Linear 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 (Klajnert ve Bryzewska 2001).

Dendrimerler diğer sentetik makromoleküllerden dallı mimarisi ve mono dispers doğasından ileri gelen küresel şekli ile ayırt edilecek ayrı bir polimer sınıfını oluşturur. Dendrimerlerin boyut, moleküler ağırlık ve fonksiyonelliği hazırlanmaları için divergent ve konvergent metotların her ikisi tarafından da kullanılan sentetik metotlar çerçevesinde kolaylıkla kontrol edilebilir. Bu her iki yaklaşımla dendritik yapıda her monomer birimine bir yan dal noktası 100% “dallanma derecesi” ile yerleştirilir. Bu yüksek dallanmış dendritik mimari moleküllerin serbest enerjilerini en aza indirmek için üç boyutlu küresel dizilime adapte olmalarına yol açar. Buna ek olarak dendrimer zincir uçlarının kimyasal bileşimi çözünürlük, camlaşma noktası veya gerçek vizkozite gibi pek çok fiziksel özelliklerinde belirleyici etki göstermektedir (Tully ve Fréchet 2001).

Basamaklı sentez prosesleri dendrimerlerin yüksek uniform boyutlu tanımlanmış yüzey işlevselliği ile üretilmelerine olanak tanır. Böylece monodisperslik araştırmacılara tanımlı ölçeklenebilir boyutlar için bir vasıta ile çalışma olanağı sağlar. Bileşenlerin uygun performansta birleşimi istenen boyut ve şekilde çeşitli taşıma ve nüfus etme yeteneklerine sahip dendrimerlerle sonuçlanır.

Yüzeylerine materyaller taşımalarına ek olarak dendritik yapıların iç boşlukları metal, organik veya inorganik molekülleri kapsülleme ve absorbe etme yoluyla taşıma ya da depolamada kullanılabilir. İşlevselliğin uygun tip (ve derecesi) istenen yükleme kapasitesi ile sonuçlanır. Materyallerin taşınma olanağı, dendrimerleri biyomalzeme ve özel materyaller için katkı maddelerinde çekici potansiyel taşıyıcılar haline getirir (Pérez ve ark. 2005).

Dendrimerlerin küresel moleküller olarak belirtilmesi yanıltıcı olabilir. Dendrimerler genellikle iyi bir çözücüde, veya hacimli materyalde tutulduğunda sterik engelleme ile küresel şekle sahip olurlar. Buna rağmen ‘yalın’ dendrimerler çok esnek yapılardır (Holister ve ark. 2003).

Çeşitli deneysel ve teorik yaklaşımlar göstermiştir ki linear polimerlere benzer olarak iyi çözücü koşullarında dendrimerler yoğun çekirdekli ve düzensiz hareket eden monomer grupları ile esnek makromolekül agregatları olarak tanımlanır. Dendrimerlerin

şekli ve iç yapısı jenerasyon sayısına olduğu kadar çözeltide dendrimerler arasında var olan etkileşimlere de bağlıdır. Basitleştirilmiş dendritik yapılara dayanan bu yaklaşımlar çözünebilir dendrimer merkezleri arasında ayarlanabilir ve yumuşak etkileşimlerin olduğunu gösterir. Küçük açı nötron saçılım veri sonuçları teoriyi onaylar, ve dendrimerlerin polimerler ve sert küreler arasında köprü görevi gören çok yumuşak kolloid sistemler olduğunu gösterir. Dendrimerler spesifik özellikler gösteren yıldız polimer ve blok kopolimer misel sistemlerine benzer materyal sınıfı oluşturabilirler (Ballauf ve Nikos 2004).

Çözeltilerde düz zincirler esnek halka şeklinde kıvrılmış saçlar şeklinde bulunur. Bunun tersi dendrimerler sıkı paketlenmiş küre formunu alır. Bunun reolojik özellikleri üzerine büyük etkisi vardır. Dendrimer çözeltileri linear polimerlere nazaran farkedilir derecede düşük viskoziteye sahiptirler. Dendrimerlerin moleküler kütlesi artınca gerçek viskoziteleri dördüncü jenerasyondan sonra maksimuma ulaşır ve daha sonra düşmeye başlar (Klajnert ve Bryzewska 2001). Şekil 1.14’de dendrimerlerin hava-su ara yüzeyindeki yerleşim davranışı gösterilmiştir (Frèchet 2002).



Şekil 1.14. Dendrimerlerin ara yüzeylerde şekil değişimi

**KAYNAK:** Proceedings of National Academy of Sciences 2002, 99:4786

Dendritik konumun bazı özelliklerine, örneğin çekirdek kapsülleme ve farklı çözelti viskozite davranışı sadece belirli bir boyut eşiğinde küresellik sağlandığı zaman erişilebilir. Dendrimerlerin rijitliği (değişmezlik) genellikle tekrar eden birimlerle veya dendrimer jenerasyon sayısı ile birlikte artar. Genelde dendrimerler küresel yakın şekillerine çözeltide veya çok yüksek jenerasyonlarda ulaşırlar.

Zincir gruplarının yerleşimi tümünde fakat daha çok rijit yapılarda serbest enerji tarafından belirlenir. Eğer zincir uçları iç yapı bloklarıyla H bağı,  $\pi$  bağı gibi uygun etkileşimler gösterirse geriye doğru katlanma (dendronların dendrimerlerin içine doğru katlanması) meydana gelebilir. Bu olay çözücü tarafından artırılıp azaltılabilir (Fréchet 2003b).

### 1.7.1. Dendrimerler ve Moleküler Büyümenin Etkisi

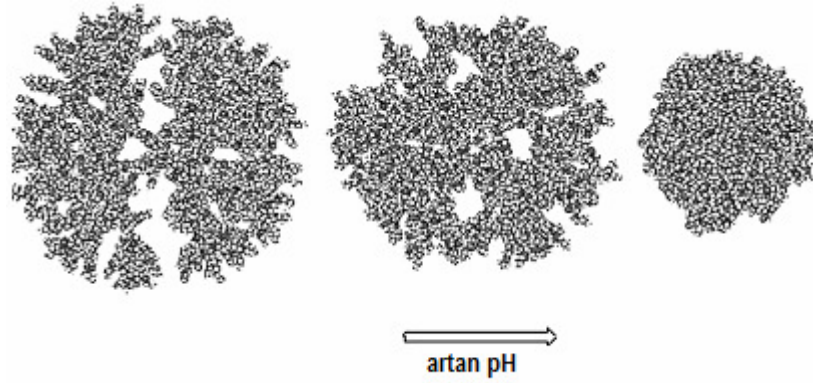
Bir dendrimerin yüksek jenerasyonlara ulaştıkça biçimsel davranışı, kısa monomerlerin küçük boşlukta hızlı çoğalmasına neden olur; dendronların esnekliği ve uç grupların birbiri ile etkileşime girme yeteneği (örneğin hidrojen bağları) yoğun dış kabuk oluşumunu sağlar. Büyüme ile dendrimerlerin dış yüzeyinin artarak kalabalıklaştığı buna nazaran çekirdek bölgesinin moleküler yoğunluğunun düşük kaldığı “Edward Tutarlı Bölge” teorisiyle tespit edilmiştir. Geriye doğru katlanma göz önünde bulundurulmazsa dış kabuktaki artan moleküler yoğunluk jenerasyon sayısına bir kısıtlama getirir.

Hesaplamalar moleküler dinamiklere dayansa da tüm jenerasyonların esnek dendrimerleri, yoğun iç bölge ve molekülün yüzeyine yakın daha az yoğun bölge özelliği gösterir. Düşük jenerasyon dendrimerler yüksek jenerasyonlulara kıyasla düşük seviyede geriye doğru katlanma özelliği gösterirler. Jenerasyon artışıyla geriye doğru katlanma artmasına rağmen moleküler yoğunluk dendrimerin bütünü boyunca neredeyse uniformdur.

### 1.7.2. Dendrimerler ve pH'ın Etkisi

Amino uç gruplu PPI [poli(propilen imin)] ve PAMAM [poli(amido amin)] dendrimerleri temel yüzey grupları olduğu gibi basit bir iç yapıya da sahiptirler. Tersiyer amin içeren iç yapıya sahip bu tip dendrimerler için düşük pH bölgesi pozitif yüklü amonyum grupları arasındaki elektrostatik itmeye bağlı olarak genişlemiş yerleşim düzenine yol açar.

Nötral pH'da iç kısımdaki yüklenmemiş tersiyer ve pozitif yüklenmiş yüzey amin grupları arasındaki hidrojen bağlarından kaynaklanan geriye doğru katlanma meydana gelir. Daha yüksek pH ( $\text{pH} \geq 10$ ) 'larda molekül değeriği nötral oldukça büzülür kompakt ağ sistemindeki kayba dayanan dendrimer kolları ve yüzey grupları arasındaki itme kuvvetlerinin minimuma ulaştığı daha küresel bir yapı halini alır. Bu pH'da yerleşim düzeni zayıf "dendronlar arası" itme kuvvetinin sonucu olarak daha yüksek derecede geriye doğru katlanmaya sahip olur. Şekil 1.15'de artan pH ile dendrimer yapısal değerişimi gösterilmiştir.

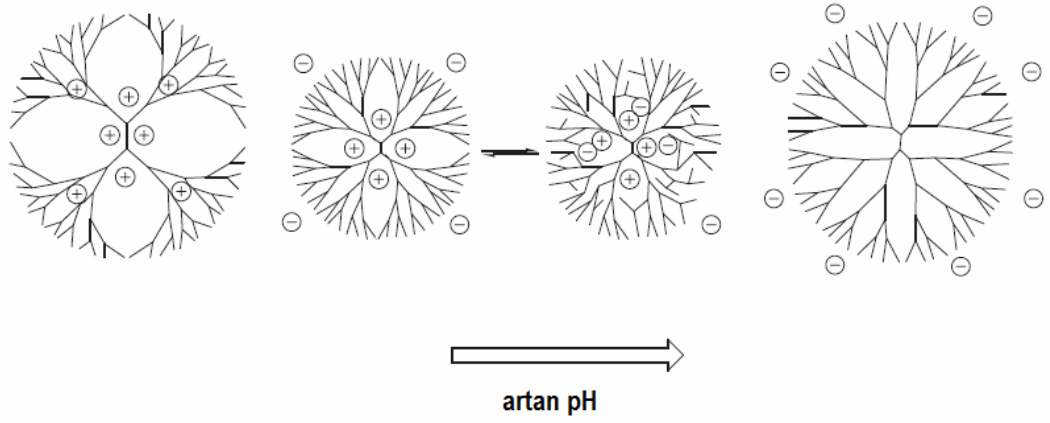


Şekil 1.15. Farklı pH'larda G6-PAMAM dendrimerlerinin üç boyutlu yapısı  
**KAYNAK:** Macromolecules 2002, 35:4510

### 1.7.3. Dendrimerler ve Çözücünün Etkisi

Çözücünün dendrimer yapıyı çözme yeteneği dendrimer yerleşim düzenini incelemede çok önemli bir parametredir. Dendrimer jenerasyonunun farklı çözücülerde fonksiyonu olarak dendrimer biçimsel değerişimi üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda moleküler dinamikler uygulanmıştır.

Tüm jenerasyonlarda dendrimerler çözücü kalitesi yani çözünme azaldıkça daha geniş çapta geriye doğru katlanma gösterirler. Buna rağmen daha esnek olarak düşük jenerasyonlu dendrimerler zayıf çözünme sonucu olarak geriye doğru katlanmaya, yüksek jenerasyon dendrimerlere nazaran daha çok eğilim gösterirler. Şekil 1.16'da artan pH' la biçimsel değerişim gösterilmiştir.

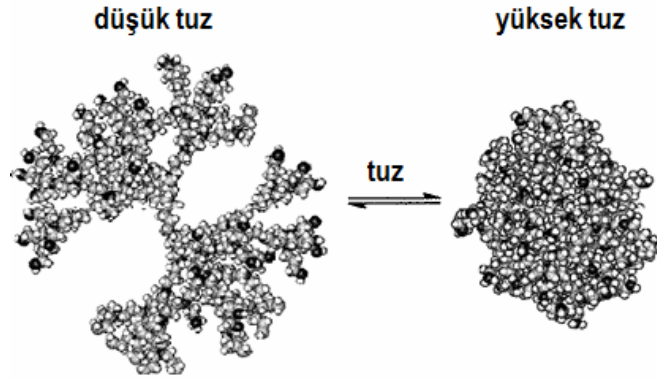


Şekil 1.16. Farklı pH'larda biçimsel değişimin iki boyutlu gösterimi  
**KAYNAK:** Journal of Material Chemistry 2006, 16: 3785-3798

Düşük jenerasyonların yüksek jenerasyonlara nazaran artmış çözünürlüğü, düşük jenerasyon dendrimerlerin çözücü moleküllere dendrimer içine işleme olanağı veren daha açık yapısından ileri gelebilir.

#### 1.7.4. Dendrimerler ve Tuzun Etkisi

Moleküler simülasyonlar (benzetimler) genellikle yüksek iyonik dayanımının (yüksek tuz konsantrasyonu) yüklenmiş PPI dendrimerleri üzerinde güçlü etkisi olduğunu ve artan pH veya zayıf çözünürlük ile de benzeri gözlenen yüksek geriye doğru katlanma şeklinde büzülmuş bir yapıyı desteklediğini göstermiştir. Düşük tuz koşullarında yüklü dendrimer segmentleri arasındaki itme kuvvetleri, yapıdaki yük itimini en aza indirmek için geniş yerleşim düzeniyle sonuçlanır. Şekil 1.17'de artan iyonik dayanım ile dendrimerlerin yerleşim düzenindeki değişim gösterilmiştir.



Şekil 1.17. Dendrimerlerin iyonik dayanım artışı ile üç boyutlu biçimsel değişimi  
**KAYNAK:** Chemical Reviews 1999, 99:1665–1688

### 1.7.5. Dendrimerler ve Konsantrasyonun Etkisi

Esnek yapılı dendrimerlerde yerleşim düzeni çözücüler, tuzlar ve protonlar gibi küçük moleküller tarafından etkilenmekle kalmaz diğer dendrimerler veya moleküller yoğunluk ve dendrimer yerleşim düzenine büyük etkisi olan yüzeyler gibi daha büyük objelere karşı da hassasiyet gösterir. Küçük açı X ışınları saçılım (SAXS) deneyleri PPI dendrimerleri (G4, G5) üzerinde metanol tarzı polar çözücü içinde denenmiş ve dendrimerlerin moleküler şeklinin konsantrasyon artışı ile giderek daha fazla küçülmüş hal aldığını göstermiştir. Bu moleküler küçülme dendrimer molekülleri arasındaki itme kuvvetlerini azaltabilir ve dendrimerlerin daha sıkı moleküller arası paketlenme özelliği gösterme yeteneğini artırabilir (Boas ve ark. 2006).

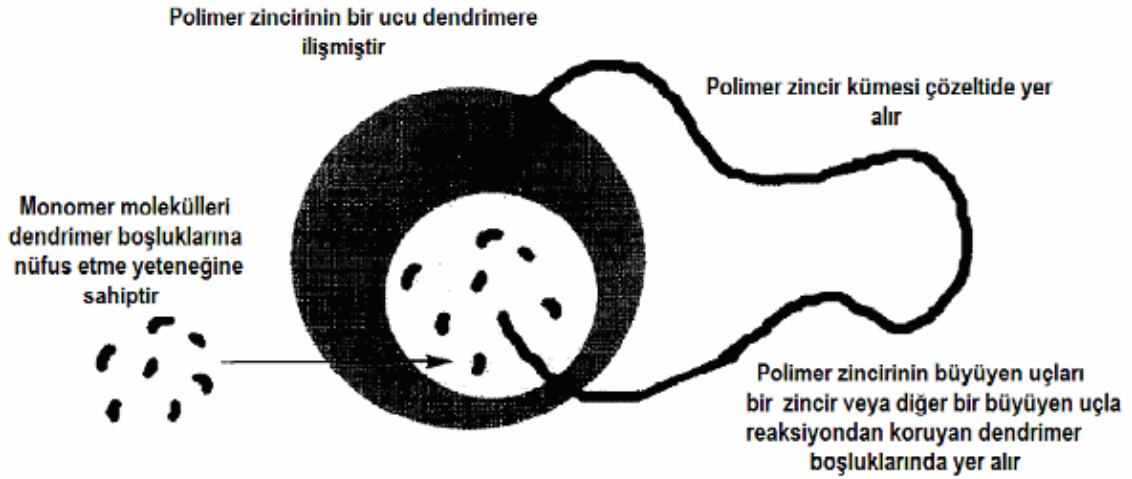
Bir dendrimer konvergent endo- veya divergent ekso-reseptör olarak işlev görebilir. Hiç şüphesiz ilk durum umut verici olarak bilinir, ve boyut, işlevsellik ve esneklik gibi spesifik özelliklerin selektif yolla kontrol edildiği bir reseptörü görüntülemek daha kolaydır. Bu tür bir sistemin belirgin potansiyeli göz önünde bulundurulduğunda dendrimerlerin etkili endo-reseptör olarak hareket eden pek çok örneği bildirilmiştir.

Dendrimerlerin boyutunu arttırmak hidrofobik radikallerin kapsüllenmesini sağlayan hidrofobik boşlukların artışına yol açar. Dendrimer boyutu arttıkça pozitif



yüklü radikallerle negatif yüklü dendrimer yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimin arttığı da belirtilmektedir.

Dendrimerlerin elde edilen polimerlerin polidispersliği ve polimerizasyon derecesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Polimer zincirlerinin büyüyen uçlarının bir dendrimerin boşlukları içinde barınabileceğine, böylece diğer bir zincir reaksiyonu tarafından sonlanmayı önleyebileceğine inanılmaktadır. Monomer molekülleri polimerizasyonun işlev görmesine izin verecek şekilde dendrimer içine nüfus ederler. Bu sistemlerde dikkate değer husus dendrimerin ne şekilde kullanıldığında yatar. Katalitik sitelere farklı şekliyle verdiği destekten ziyade kendine has özellikleriyle supramoleküler bir eleman olarak önem kazanır. Bu bizi terkipleri ve topolojileri arasındaki sinerjinin sonucu olarak dendrimerlerin seçici olduğu ve kolay katalizleri yürütebileceği sonucuna götürür (Matthews ve ark. 1998). Dendrimerlerin polimerizasyon kontrolü Şekil 1.18'de şematik olarak gösterilmiştir.

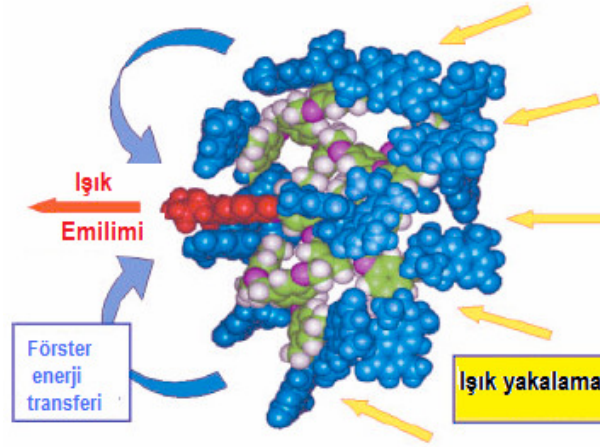


Şekil 1.18. Dendrimerlerin Polimerizasyon Kontrolü  
**KAYNAK:** Progress in Polymer Science 1998, 23: 40

Bir dendrimer molekülü tek bir çekirdek birimi etrafında çoklu yüzeysel fonksiyonel grupları düzenleme yeteneğine benzersiz uygunluktadır. Enerji transfer etkileşimi veya yüzey ile çekirdek arasındaki elektronik bağların tanıtımı doğrultusunda dendritik ışık yakalama anten tasarımı uygulanabilir hale gelmiştir.

Bir dendritik antende son verici kromofor çizgisi pek çok foton yakalar ve enerjilerini boşluktan (Forster Enerji Transferi) dendrimerin çekirdeğinde veya odak noktasında bulunan bir alıcıya transfer eder. Alıcı da bütününde ışık yakalamaya katılımda bulunur (Fréchet 2003b).

Tüm makromolekülün emilim spektrumu yüzey kromoforları geniş bir dalgaboyu aralığını kapladığından genelde çok geniştir. Enerji transfer prosesi bu geniş emilimi merkezin dar emilimine dönüştürür. Işık yakalama yeteneği yüzey kromofor sayısı artışı nedeniyle jenerasyonla artar (Klajnert ve Bryzewska 2001). Şekil 1.19'da ışık yakalama anteni şematize edilmiştir.

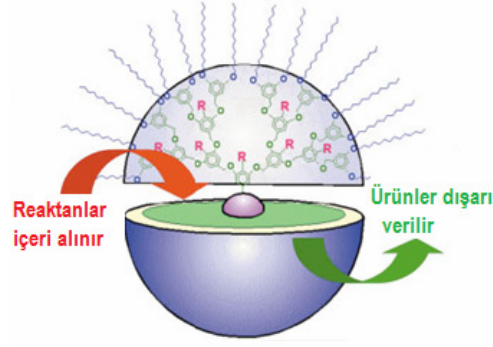


Şekil 1.19. Işık Yakalama Anteni

**KAYNAK:** Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2003, 41:3716

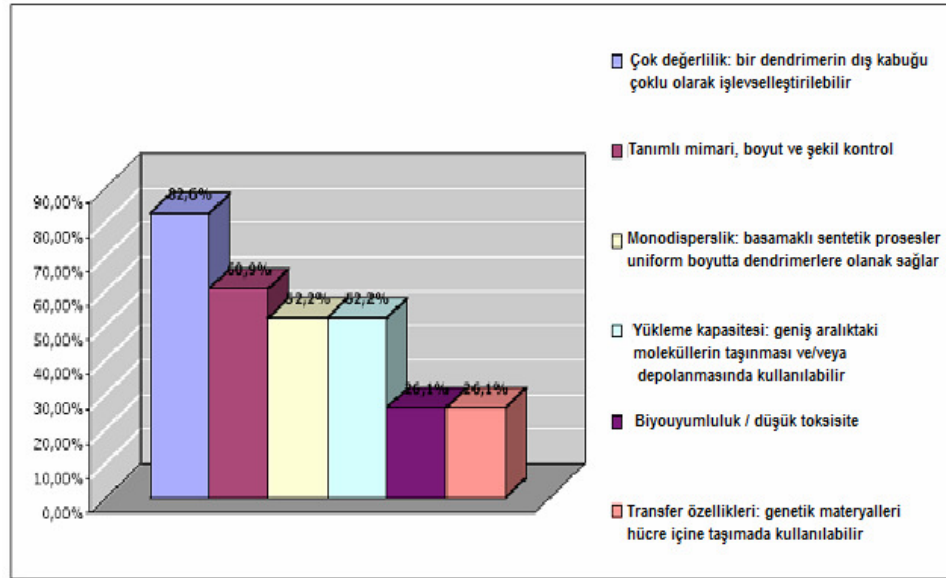
Şekil 1.19'da tüm kromoforlar (mavi ve kırmızı) tarafından yakalanan ışık, odak noktasındaki (kırmızı) alıcı kromofora yoğunlaştırılmış ve monokromatik radyasyon olarak tekrar emilmiştir.

Bir yaklaşımda dendrimer sadece yüzeyindeki katalizatörün çoklu kopyalarını görüntüleyerek destekleyici olarak hareket eder. Bir başka yaklaşımda reaktif gruba deaktivasyonunu önlemede kapsülleme olanağı sunarak veya katalitik prosesi zenginleştirecek ve asiste edecek özel bir nano çevre yaratarak dendrimer içinde kataliz oluşur. Şekil 1.20'de dendrimerin katalitik reaktör olarak işlevselliği gösterilmiştir.



Şekil 1.20. Reaksiyonda kütle transferini sağlayan katalitik reaktör olarak dendrimer  
**KAYNAK:** Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2003, 41:3720

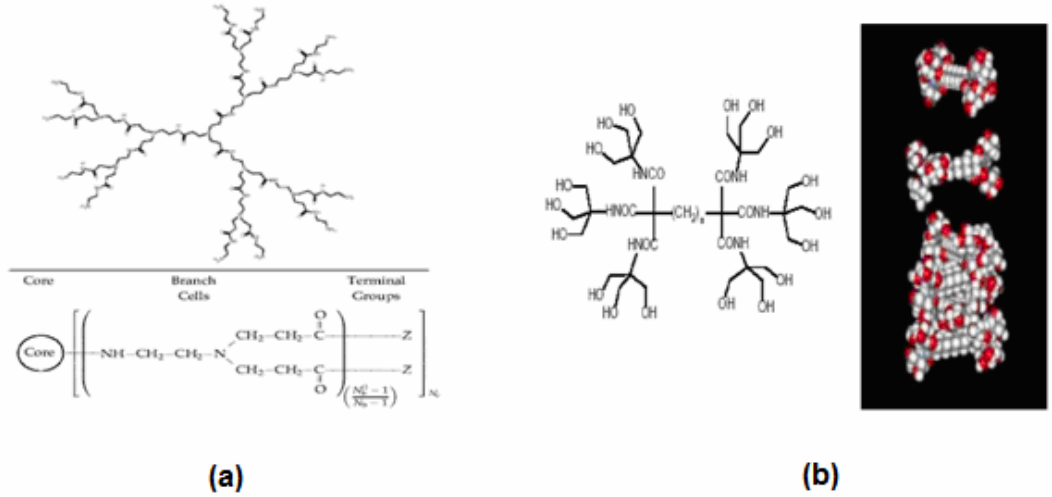
Katalitik sitenin çevresini ve etrafındaki ortamla (çözücü) ilişkisini bütünüyle değerlendirmek sadece katalizden sorumlu özellikleri birleştirmekle kalmamakta aynı zamanda uygun kütle transfer mekanizmasını da desteklemektedir. Bu yüzden dendrimerler sadece saklanmış bir reaksiyon merkezi sağlamamalı; ayrıca enzim, tek moleküler, nano-metrik boyutlu reaktör, reaksiyona en iyi hız kazandıracak substratı çevreye taşıyıp yoğunlaştırıcı ve ürünü katalitik siteden üretilir üretilmez uzaklaştırıcı olarak da işlev göstermelidir (Fréchet 2003b). Şekil 1.21’de dendrimerlerin potansiyel en yaygın kullanımları özetlenmiştir.



Şekil 1.21. Dendrimerlerin En Yaygın Kullanım Alanları  
**KAYNAK:** Roadmap Report on Dendrimers 2005, s.8

## 1.8. Dendrimer Çeşitleri

Tekrarlanan sentetik prosedüre ilk örnek Vögtle tarafından “kaskat sentez” olarak belirtilmiştir. 1980’li yılların başlarında Denkewalter L-lizin bazlı dendrimerlerin patentini almıştır. İlk dendritik yapılar Tomalia’nın PAMAM dendrimerleri ve Newkome’un “arborol” sistemleridir. Her iki tür dendrimer de divergent olarak meydana gelir. Şekil 1.22’de şematize edilmişlerdir. Daha yakın tarihte yine divergent olarak sentezlenmiş poli(propilen imin) dendrimerleri Mülhaupt ve de Brabander tarafından bildirilmiştir. 1990 yılında Fréchet konvergent yaklaşımı aromatik polieter dendrimerleri olarak tanıtmıştır. Son olarak Moore’un konvergent olarak üretilmiş fenil asetilen dendrimerleri yüksek jenerasyonlara kadar belirtilmiş üzerinde en çok çalışılmış ve en çok bilinen beş dendrimer sınıfının sonuncusudur (Bosman ve ark. 1999).



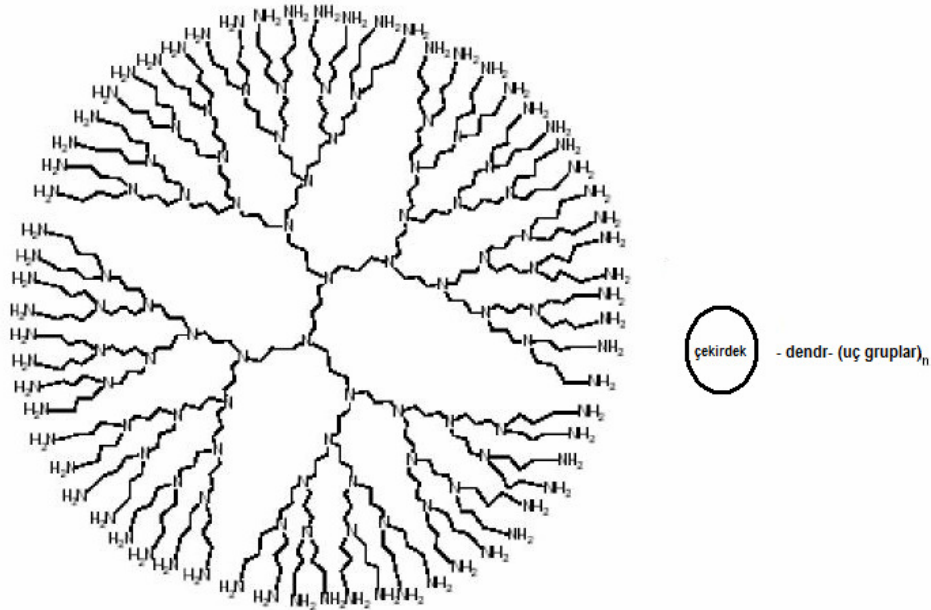
Şekil 1.22. PAMAM (a) ve Newkome’un Arborol Dendronları (b)  
**KAYNAK:** Cientifica Technology White Papers, 6:12

PAMAM dendrimerleri odak noktaları olarak tersiyer aminlerin kullanıldığı poliamid dallarından kurulan orjinal dendrimer tiplerinden birine karşılık gelir. PAMAM dendrimerleri genellikle metanol çözeltisi olarak onuncu jenerasyona kadar ticari kullanım alanı bulmaktadır. Uç veya yüzey grupları amino (tam jenerasyonlular) veya karboksilik asit (yarım jenerasyonlular) olarak elde edilebilir.

Triamino(etilen imin) çekirdeğine dayanan Starburst dendrimerleri PAMAM dendrimerlerinin bir alt sınıfı olarak ticari isimlendirilmiştir. İsim bu tipin yüksek

jenerasyonlu dendrimer yapısına iki boyutlu olarak bakıldığında gözlemlenen yıldız şeklindeki deseni ifade eder. Bu dendrimerler genellikle PAMAM (Starburst) veya sadece Starburst kısaltması ile bilinirler.

Tomalia ve arkadaşları tarafından 1980'lerin ortalarında PAMAM dendrimerleri için yapılan ilk bildirden sonra PPI dendrimerleri bilimde geniş kullanım alanı bulmuştur (Boas ve ark. 2006). 1993 yılında Vögtle'nin orjinal çalışmasına dayanarak Meijer tarafından Hollanda DSM kimyasal firması tarafından divergent yolla üretilmiş poli(propilen imin) dendrimerleri bulunmuştur. Günümüzde PPI dendrimerleri DSM tarafından büyük miktarda sentezlenmekte ve ticari olarak kullanım alanı bulmaktadır (Holister ve ark. 2003). Şekil 1.23'de PPI dendrimerleri şematize edilmiştir.

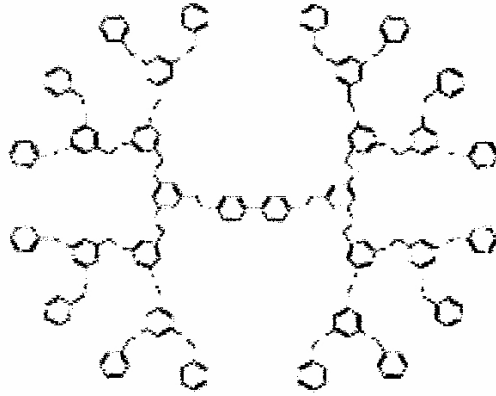


Şekil 1.23. Poli(propilen imin) veya PPI dendrimeri  
**KAYNAK:** Cientifica Technology White Papers, 6:12

PPI dendrimerleri genellikle birincil amin uç gruplu poli(alkil amin)lerdir. Dendrimerin iç kısmı çok sayıda tersiyer tripropilen amin içerir. PPI dendrimerleri ticari olarak G5'e kadar mevcuttur. Biyoloji gibi materyal bilimlerinde geniş kullanım alanı bulur. PPI'a alternatif isim olarak POPAM [poli(propilen amin)] da bu sınıftaki dendrimerleri tanımlamada kullanılır. Ek olarak bu dendrimerler genellikle "DAB-dendrimerleri" olarak da gösterilir. DAB çekirdek yapıdaki diamino butan'a dayanır.

PEI [poli(etilen imin)] dendrimerleri dendritik yan dallara dayanan az yaygın PPI dendrimerleri alt sınıfıdır. Bu dendrimerlerdeki çekirdek yapısı diamino etan veya diamino propandır (Boas ve ark. 2006).

1990 yılında Fréchet dendrimerleri oluşturmada konvergent yaklaşımı tanıtmıştır. Konvergent sentezde prosedür yüzeyde başlar ve çekirdeğe uzanır. Fréchet'in aromatik polieter dendrimerlerine kolaylıkla erişilebilir ve çok sayıda araştırmacı tarafından üzerinde çalışma yapılmıştır (Holister ve ark. 2003). Bu tip dendrimer simetrik olabilir veya asimetrik olarak farklı jenerasyon ya da yüzey motifli 2 veya 3 kısım segment elementi içerebilir. Bu dendrimerler genellikle yüzey grupları olarak ileriki yüzey işlevselliği için tutucu ve bu hidrofobik dendrimer tipinin polar çözücülerde veya sulu ortamda çözünürlüğünü arttırmada polar yüzey grubu görevi gören karboksilik asit grubuna sahiptir (Boas ve ark. 2006). Fréchet'in aromatik polieter dendrimerleri Şekil 1.24'de gösterilmiştir (Holister ve ark. 2003).



Şekil 1.24. Fréchet'in Aromatik Polieter Dendrimerleri  
**KAYNAK:** Cientifica Technology White Papers, 6:13

MAP-dendrimerleri "Multiple Antigen Peptide" (çoklu antijen peptit) terimini ifade eder. Polilizin iskelete dayanan dendron şeklinde moleküler yapıdır. Alkilamin yan zincirli lizin çok sayıda dallanma noktalarının başlangıcı için iyi bir monomer görevi yapar. Bu tip dendrimer J. P. Tam tarafından 1988 yılında tanıtılmış ve daha çok biyolojik alanda kullanım alanı bulmuştur. MAP orijinalinde "ağaç şeklinde" çekirdeksiz dendron olarak tasarlanmıştır. Buna rağmen, dendrimerlerin bütünü dendron kullanarak çözeltide segmental eşleşme veya katı faz sentezi ile basamaklı olarak sentezlenmiştir (Boas ve ark. 2006).

## 1.9. Dendrimerlerin Karakterizasyonu

Dendrimerler moleküler ve polimer kimyası arasındadır. Moleküler kimya dünyası ile basamak basamak kontrollü sentezi gerçekleştirmeleri nedeniyle, ve polimer dünyası ile monomerlerden oluşan tekrarlanır yapıları nedeniyle ilgilidirler. Bu yüzden her iki dünyadan türeyen analitik tekniklerden de yarar sağlamalıdır. Bu bölümde dendrimerlerin homojenite, şekil, morfoloji, ve kimyasal karışımının karakterizasyonu için kullanılan temel analitik teknikler gözden geçirilmiştir.

### 1.9.1. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ve kütle spektrofotometresinin (MS) her ikisi de dendrimerlerin karakterizasyonunda değerli ölçülmez tekniklerdir. Hakikaten, dendrimerlerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrası yapıların hata ve safsızlıkları ile ilgili geniş bilgi içerir. Aynı şekilde  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR karakterizasyon ve saflık değerlendirmeleri için fazlasıyla yararlıdır. Dendrimerlerin kütle spektrometresi büyük biyomoleküler çalışmalar için geliştirilen yumuşak iyonizasyon tekniğinden yararlanmıştır.

Pek çok sonuç matriks destekli lazer desorpsiyon/iyonizasyon uçuş zamanı (MALDI-TOF) ve elektro-spray (ES) kütle spektrometrik metotları tarafından elde edilmiştir. Çoğunlukla, kütle spektrometresi özellikle de örneğin NMR spektrometresi belirsizlik arzettiğinde dendritik yapılar için en iyi kanıttır. Mikroanaliz dendrimer yapıların değerlendirilmesinde genellikle sınırlı kullanım alanı bulur. Şayet dendrimerlerin elementel kompozisyonları dendritik aileler arasında çok az değişiklik gösterir (Matthews ve ark. 1998).

Rutin NMR analizleri özellikle basamaklı dendrimer sentezi sırasında yüksek jenerasyonlarda bile yararlıdır. Çünkü uç gruplar tarafından yürütülen kimyasal geçişler hakkında bilgi sağlarlar.

Dendrimerlerin boyut, morfoloji veya dinamiklerini incelemek maksadıyla özel NMR teknikleri çözültide kullanılmıştır. Protonların spin-lattice relaksasyon zamanı (T1) özellikle kısıtlanmamış iç ve sert dış kabuğa sahip azobenzen dendrimerlerini göstermek için kullanılır.

### 1.9.2. Infra-red (IR) and Raman

Infra-red spektroskopisi temel olarak dendrimer yüzeyinde meydana gelen sentezde nitril gruplarının kaybolması, glisin işlevselli dendrimerlerde hidrojen bağlarının oluşması veya dendrimer sentezi sırasında aldehidlerin yok olması gibi kimyasal geçişlerin rutin analizleri için kullanılır. Hesaplamalarla kombine edilmiş detaylı IR analizleri de fosfor dendrimerleri için gerçekleştirilir. IR spektroskopisi değişime uğramış dendrimer uç grupları arasındaki delokalize olmuş  $\pi$ - $\pi$  bağ etkileşiminin karakterizasyonunda da kullanılmıştır (Caminade ve ark. 2005).

Raman spektroskopisi titreşimsel spektroskopi biçimidir, çoğunlukla infrared (IR) spektroskopisine benzer. Buna rağmen IR bandları molekülün dipol momentindeki değişimden kaynaklanmasına rağmen Raman bandları kutuplaşabilirlikteki değişimden doğar.

Pek çok durumda Raman'da izin verilen geçişler IR'de yasaklanmıştır. Bu yüzden bu teknikler genellikle birbirini tamamlayıcıdır (<http://www.kosi.com/raman/resources/technotes/index.asp>, 2001). Raman spektroskopisi polifenilen dendrimerlerinin çiklodehidrojenasyon derecesi ve PPI ile fosfor dendrimerlerinin karakterizasyonu hakkında yararlı bilgiler vermiştir.

### 1.9.3. Ultraviyole-görünür (UV-Vis)

UV-Visible spektroskopisi dendrimer sentezlerini görüntülemeye kullanılabilir. Metalin büyüme ve ligand yükleme, transfer bandına düşüş organoplatinyum dendrimerleri için gözlenebilir. Absorbsiyon bandının yoğunluğu esasen kromoforik birimlerin sayısı ile orantılıdır ve azobenzen uç gruplu PPI dendrimerlerinin saflığı, yan



dallarında azobenzen içeren fosfor dendrimerleri veya çift katmanlı dendrimerler için deneme olabilir.

#### **1.9.4. Florasan**

Florasanın yüksek hassasiyeti dendrimerlerin sentezi sırasında oluşan hataları ölçmede kullanılmıştır; örneğin reaksiyona girmemiş  $\text{CO}_2\text{H}$  grupları. Fakat ana kullanımı belirli bir bölüme kovalent olarak bağlanmış fotokimyasal örnekler içeren dendrimer yapılarının karakterizasyonudur. Florasan birim dendrimer çekirdeğine veya dendrona iliştiğinde florasan spektrasında boyut ve şekil değişiminden ileri gelen değişimler belli bir jenerasyondan sonra gözlemlenir.

#### **1.9.5. Kiralite, Optik Rotasyon, Dairesel Dikroizm (CD)**

Kiralite ile dendrimerlerin kombinasyonu pek çok özel araştırmada ve yayında tanımlanmıştır. Fakat burada sadece optik rotasyonca elde edilen bilgiler tanımlamada kullanılacaktır. Tek bir kiral grup, örneğin aminofenil propandiol veya binaftil dendrimer çekirdeğine yerleştiği zaman artan jenerasyonla birlikte optik rotasyon azalır.

CD spektrası dallardaki yerleşimsel alt yapıları göstererek çarpıcı bir biçimde değişim gösterir. Diğer yandan G2'ye kadar dayanan fenilalanin tipli tamamıyla kiral dendrimer serisinin CD spektrası çok az bir sterik etkileşim gösterir, fakat sterojenik merkez sayısı tarafından bölünen molar rotasyon dendritik yapının boyutu arttıkça azalır.

Yapının içinde bir kat kiral ferosen içeren dendrimerler için kiroptik özellikler G11'e kadar dendrimerlerin içine kiral ünitelerin yerleşimine karşı hassas değildir.

#### **1.9.6. X-ışını Difraksiyonu (Kırınım)**

Bu teknik kimyasal kompozisyonun, dendrimerlerin boyut ve şeklinin açık olarak belirlenmesine olanak tanınmalıdır. Fakat pek çok dendrimer katı olmasına rağmen

kondense olmuş fazda amorf yapıda olup uzun aralıkta dizilimden yoksundur. Bu yüzden moleküler yapıları, ilk jenerasyonlar hariç X-ışını difraksiyonu ile tespiti olanak vermez. Bazı dendrimerlerin ikinci jenerasyon yapısı tespit edilebilmiştir fakat her yan dal başına düşen küçük sayıdaki bağlara bağlı olarak (bir, iki veya üç), boyutları ilk jenerasyon dendrimerlerinden daha küçüktür.

### **1.9.7. Küçük Açılı X-ışını Saçılımı (SAXS)**

SAXS tekniği genellikle polimerlerin karakterizasyonunda kullanılır. Dendrimerlerde kullanımında çözeltilerdeki ortalama atalet yarıçapları ( $R_g$ ) hakkında bilgi verir. Açının bir fonksiyonu olarak polimer segmentlerinin düzenlenmesinde dolayısıyla molekül boyunca segment yoğunluğu dağılımı üzerine bilgi sağlar.

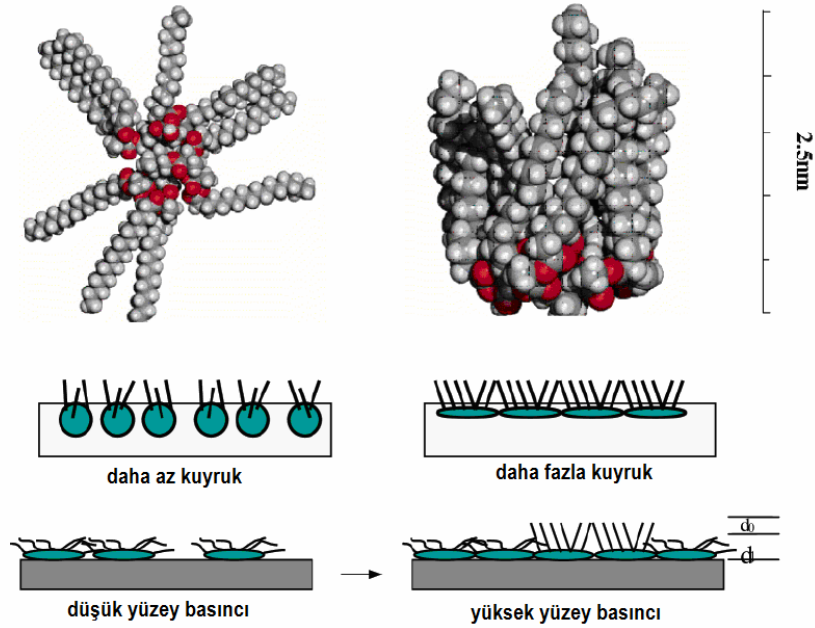
### **1.9.8. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)**

DSC tekniği genellikle polimerlerin molekül ağırlığı, zincir uç kompozisyon ve karışıklığına bağlı olan camlaşma noktasının ( $T_g$ ) tespitinde kullanılır.  $T_g$  uç grupların yer değiştirmesi, moleküler kütle tarafından etkilenir ve  $n_e/M$  ( $n_e$  zincir uçlarının sayısı) ile karşılıklı ilişki içindedir. DSC ve Sıcaklık Ayarlı Kalorimetre (TMC) de dendrimerlerin fiziksel yaşlanmasını tespit için kullanılmıştır (Caminade ve ark. 2005).

### **1.10. Amfifilik Dendritik Polimerler**

Ara yüzeylerde organize olmuş agregat ve tek katmanlara şekil verme yeteneğine sahip dendritik molekülleri tasarlamada amfifilik denge örneğinin hidrofobik kuyruklu uç grupların uygun değişimi ile sağlanmalıdır. Hidrofilik ve hidrofobik etkileşimlerin dengesi üzerine dayanan bu tür bir değişimin pek çok örneği düzgün yapıları dendrimerler ve yüksek dallanmış polimerlerin her ikisi için de bildirilmiştir. Hava-su ara yüzeylerindeki stabil Langmuir tek katmanlarının ve katı substrat üzerindeki Langmuir-Blodgett (LB) tek tabakalarının seri üretimi polar çekirdek ve hidrofobik kabuklu dendrimerler için bildirilmiştir. Dendrimer dallarının biçimsel esnekliği dendritik yapıların katlanmasına ve hava-su ara yüzeyinde yuvarlak şekil almasına olanak tanır.

Stabil tek katmanlar su yüzeyine doğru dikey uzanmış alkil zincirleri ve su fazında yuvarlak şekilde dendritik çekirdek ile oluşturulmuştur. Bu model dendritik çekirdeklerin dikkate değer esnekliğinin biçimsel yeniden organize olmayı yani düzlemsel hava-su ara yüzeyi ile rekabet edebilir bir şekil oluşturmayı sağladığını ileri sürmektedir. Sadece yüksek jenerasyonlu dendrimerler tek katmanların yüzey düzgünsüzlüğünü göstermektedir. Bu da kabuk-çekirdek dallı yapıların etkisiyle oluşan boşluk kısıtlamalarının sonucu olarak görülmüştür. Epoksi içeren alkil kuyruklu yüksek dallanmış poliesterler sağlam elastik yüzey işlevselli tek katmanların seri üretimi için kullanılmıştır (Zhai ve ark. 2003). Şekil 1.25’de yoğunlaşmış tek katmanlarda farklı moleküler segmentlerden oluşan hidrofilik ve hidrofobik katmanların oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 1.25. Hidrofilik ve Hidrofobik Katmanların Oluşumu

**KAYNAK:** Macromolecules 2003, 36:3105

Şekil 1.25’de üst kısımda modifiye yüksek dallanmış polimer modelleri, uç alkil kuyruklarının rastgele oryantasyonu (düzgün yerleşim) (sol) ve dikilmiş alkil kuyruklu, düzlenmiş polar çekirdekli sıkıştırılmış oryantasyonu (sağ) gösterilmiştir. Merkezde yoğunlaşmış tek katman durumunda düşük (sol) ve yüksek (sağ) sayıda alkil kuyruklu

moleküler yerleşim taslakları ve aşağı sıradaki şekillerde de Langmuir tek katmanı için düşük (sol) ve yüksek (sağ) yüzey basınçlarında moleküler paketleme taslakları görülmektedir.

Amfifilik PAMAM dendrimerlerinin hava-su ara yüzeyindeki davranışları iki model ile tanımlanmıştır. Birinci model dendrimerleri hidrofilik iç kısımlarını su ara fazı ile temas edecek şekilde yerleştirme ve hava-su ara yüzeyi üzerinden zincirlerini havaya doğru uzatma yeteneklerine sahip olduklarını belirtmektedir. İkinci bir model dendrimerleri su yüzeyinde yüzen ‘hidrofobik küreler’ olarak görmektedir. Bu modellerden hangisinin daha olası olduğu konusunda yorum getirme de güçtür. Belki de düşük jenerasyonlara daha uygun olduğu sanılan ilk modelden daha sıkı yüksek jenerasyonlar için uygun düşünülen yüzen hidrofobik küresel modele doğru bir geçiş durumu söz konusudur (Menger ve ark. 2001).

Dendritik amfifillerin hava-su ara yüzeyinde oryantasyonu ise sadece bir model varsayılarak açıklanabilir. Muhtemelen tüm jenerasyonlar hidrofilik dendritik çekirdek sıvı faza yönelecek ve tüm hidrofobik kuyruklar dikey olarak birbirlerine paralel yerleşim göstereceklerdir.

Amfifilik dendrimerler asidik suda çözüldüğünde küçük küresel agregatların oluşumu gözlenmiştir. Muhtemelen dendrimer birimi artı yüklenmiş bu da genişlemiş bir şekil almasına yol açmıştır. Dendritik iç kısım dışarıya yönelir ve hidrofobik zincirler yuvarlaklaşır, sıkı paketlenmiş birbirine paralel yönlenmiş bir tabaka oluşur (Schenning ve ark. 1998).

### **1.11. Yüzey ve Ara Yüzeylerde Dendrimerler**

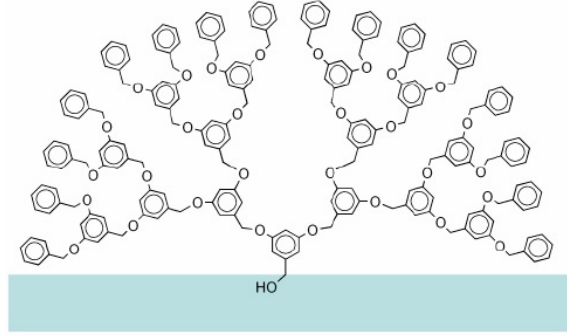
Yüksek yoğunlukta ve küresel şekil aynı zamanda dendrimerlerin uniform boyut ve çok fonksiyonelliği ayrıca kendi kendine birleşmiş tek katmanları; Langmuir filmlerini, çoklu katmanları ve diğer yüzey sınırlı birleşimleri içeren geniş aralıktaki ara yüzey materyalleri için dendrimerleri ideal moleküler yapı blokları haline getirir. Buna ek olarak dendrimerlerin yüzey ve ara yüzeylerdeki davranışları üzerine yapılan çalışmalar

kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerinde benzersiz bir görüş sağlar. Dendritik makromoleküller, materyaller ve yüzey bilimleri üzerinde artan öneme sahiptirler. Polimer ince filmler kullanarak gerçekleştirilen uygulamalar bu özelliklerden yarar sağlayabilir. En son araştırmalar dendrimerlerin işlevsel yüzeyler ve membran, adezyon, mikroelektronik veya kimyasal ve biyolojik sensörler için uygulamalarda ara yüzey materyali olarak kullanımına dikkat çeker (Tully ve Fréchet 2001).

Dendrimerlerin değişik iki boyutlu supramoleküler yapıları oluşturma olasılığı yüzey gruplarının doğasını ve konsantrasyonlarını, fonksiyonel kısımları ve polimer temel mimarisini değiştirmede kullanılabilir. Dendrimerlerin fiziksel özellikleri kimyasal yapıya ve jenerasyon sayısına bağlı olduğundan ara yüzeyler üzerindeki etkileri hala kesinlik kazanmamıştır ve birkaç sayıda hususla aşağıdaki şekilde vurgulanır:

- Moleküler davranışı, moleküler etkileşimi ve moleküler birleşimi tahminlemede faz izotermelerinin (hava-su ara yüzeyi) önemi
- Fonksiyonel grupların sayısı, tip ve boyutunun ara yüzey davranışları ve dendrimerlerin biçimsel durumu üzerine etkisi
- Küçük ve hareketli dendronların kompleks dendrimerlerden ziyade daha stabil ve düzgün filmlerin üretiminde önemi
- Ultra ince filmlerin başarılı bir şekilde hazırlanması için öncelikle dendrimerlerin yüzey davranışlarının önemi
- Dendrimerlerin özel olarak geliştirilmiş biçimsel durumunun UV radyasyon, alt faz koşulları, metalik iyonlar ve biyolojik materyaller ile kompleks oluşturma gibi dış faktörler tarafından kullanılması ve kontrolü (Ahmad ve Shin 2006 ).

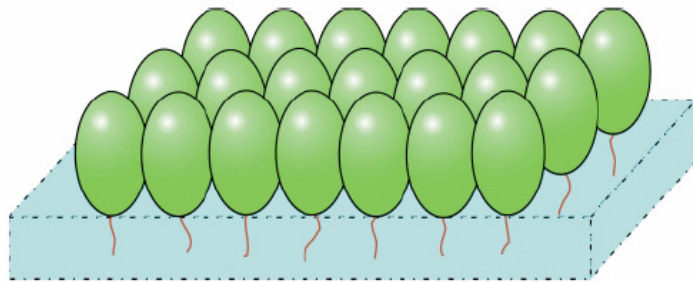
Analog [G-4]-OH dendronlarından hazırlanan ek kontrast için hidrojene olmuş zincir uçlu Langmuir filmleri üzerinde yürütülen nötron yansıma çalışmaları Şekil 1. 26'da gösterilen bir tek katman yapısını desteklemektedir.



Şekil 1.26. Hava-su ara yüzeyinde [G-4]-OH idealize yapısı

**KAYNAK:** Chem. Commun. 2001, s.1230

Yüzeysel benzil grupları molekülün dışına ve su ara yüzeyinden uzağa yerleşir. Nitekim odak noktasındaki alkol-su yüzeyi ile birleşmiştir. Nötron yansıma deneylerinden elde edilen diğer kanıtlar [G-4]-OH Langmuir tek katmanının stabil iki katmana kolayca daralabileceğini göstermiştir. Tüm yüzey örtücülüğünü sağlayan dendronların alt tabakası yaklaşık 25% su içerir. Bu arada örtücülüğü 50% ve 100% arasında değişen üst tabaka az su içerir veya hiç su içermez. Bu durum alt dendrimer tabakasının hidrofobik bariyer olarak görev gördüğü ve bu tabakadan içeri su geçişini engellediği izlenimini verir. Dahası düşük sıkıştırılarda [G-4]-OH dendronları Langmuir filmleri içinde küresel şekilde kabul edilir. Buna rağmen yüksek sıkıştırılarda dendronlar düşük katmanlarda 2:1 görünüm oranında Şekil 1.27’de gösterildiği gibi eliptik şekil alır.

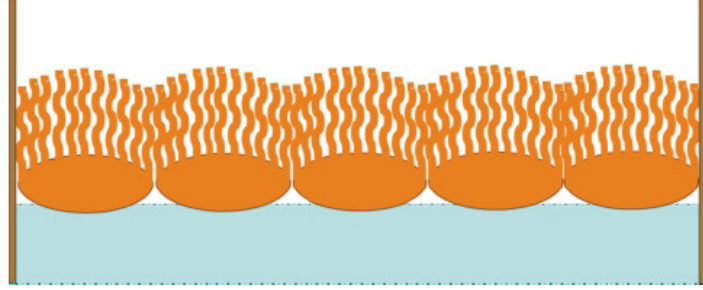


Şekil 1.27. Poli(benzil eter) dendronlarının hava-su ara yüzeyinde uzatılmış şekli

**KAYNAK:** Chem. Commun. 2001, s.1230

Amfifilik dendrimerlerin davranışı Şekil 1.28’deki modelle açıklanabilir. Esnek dendrimerler yassılanmış biçimde kabul edilir. Bu durumda hidrofilik dendrimer iç

kısmı su yüzeyinde birleşimini maksimum hale getirir; hidrofobik uç gruplar ise yukarıya ve su yüzeyinden uzağa yönelmeye zorlanır (Tully ve Fréchet 2001).



Şekil 1.28. Yüzeysel olarak işlevselleştirilmiş PPI ve PAMAM dendrimerleri hava- su ara yüzeyinde yassılaştırmış konumu

**KAYNAK:** Chem. Commun. 2001, s.1232

### 1.12. İticilik Bitim İşlemleri ve Dendrimerlerin Etkisi

Su, yağ ve kir iticiliği sağlayan bitim işlemleri tekstil ürünlerinin giysi, ev, teknik tekstiller olsun her tür kullanım alanında büyük öneme sahiptir. Su iticilik farklı ürün grupları kullanarak elde edilebilir fakat yağ iticilik sadece florokarbon polimerleri ile sağlanır. İstenen amaçlarda ve kullanıcı taleplerini karşılamada değişim ve yeni gelişimler gösteren kimyasal bitim işlemleridirler (Schindler ve Hauser 2004).

Su iticilik bitim işlemi her bir lifin su geçirmez kimyasallar ile kaplanması fakat gözeneklerin ve ara boşlukların sayesinde nefes alabilirliğin sağlanması esasına dayanır. Buna rağmen düşük su basıncı dayanımı nedeniyle çadır kumaşları ve tenteler için uygun değildirler ([http://www.kreussler-chemie.de/download/english/Info%202024%20GB\\_06\\_2003.pdf](http://www.kreussler-chemie.de/download/english/Info%202024%20GB_06_2003.pdf), 2003).

Benzer olarak yağ itici bitim işlemleri de yağimsı akışkanları ıslatıcı ile işlem görmüş tekstillerden uzaklaştırırlar. Kir iticilik bitim işlemleri de tekstilleri hem kuru hem ıslak katılardan korumalıdır. Tüm durumlarda bitim işlemi görmüş kumaşların hava geçirgenliğinde düşüş yaşanmamalıdır (Schindler ve Hauser 2004).

### 1.12.1. Islatma Davranışının Fiziksel Temeli

Sıvılarla yüzey gerilimi direk ölçülebilse de bu durum katı yüzeyler için mümkün değildir. Bu yüzden katı yüzeyler için ilgili miktar kritik yüzey enerjisi  $\gamma_c$  olarak türevlenmiştir. İticilikle temas açısı  $\cos \theta$ , ıslatıcı sıvının yüzey gerilimi  $\gamma_L$ , ve kritik yüzey enerjisi  $\gamma_c$  arasındaki bağlantı Denklem 1.1 'de ifade edilmiştir.

$$\cos \theta = 1 + m (\gamma_L - \gamma_c) \quad (1.1)$$

Bu ekstrapolasyon sıvı tarafından bütünüyle yüzey ıslanması ile ilişkilidir. Basitleştirecek olursak tekstiller üzerindeki ıslanma olayı aşağıdaki kurallarla açıklanabilir:

- Her sistem en düşük enerji konumunda bulunmak için çalışır. Yüksek temas açısı düşük ıslanmayı ve tersi düşük temas açısı yüksek ıslanmayı ifade eder.
- Tekstil yüzeyi kritik yüzey alanına sahiptir. Eğer daha düşük veya eşit yüzey gerilimli bir sıvı damla bu yüzeye applike edilirse yüzeyi ıslatır ( $\gamma_L < \gamma_c$ ).
- Eğer daha yüksek yüzey gerilimli damla applike edilirse tekstil üzerine yayılan sıvı daha yüksek enerjili yani daha yüksek enerji konumlu bir yüzey oluşumunu sağlar. Bu yüzden damla itilir ( $\gamma_L > \gamma_c$ ) (Duschek 2001).

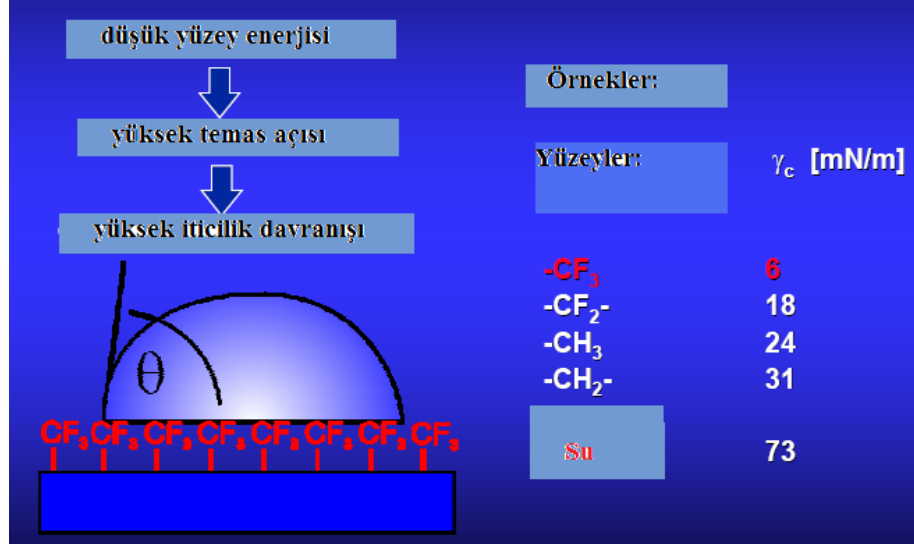
### 1.12.2. Tekstiller için Florokarbon Bitim İşlemi

Parafin ve silikona dayalı klasik su iticilik bitim maddeleri tekstilleri gres ve yağ kirlerinden korumak için yeterli olmamışlar ve bu yüzden florokarbon polimerlerinin kullanımına başlanmıştır.

Yaygın olarak florokarbonlar adıyla bilinen florokarbon polimerleri su, yağ ve kir iticilik bitim işlemleri teknolojisinin kaçınılmaz bir parçasını temsil ederler. Şekil 1.29'da görüldüğü gibi florokarbon polimerleri ile fikse olan yüzeylerin yüzey enerjisi



daha düşük olması sonucu görülen yüksek temas açısı yüksek iticilik davranışı anlamına gelmektedir (Anonim 2007a).



Şekil 1.29. Florokarbon polimerleri ile fikse olan ve diğer polimer gruplu yüzeylerin kritik yüzey enerjileri mukayesesi

**KAYNAK:** Rudolf Chemie Bionic Finish 2007, s.5

Florokarbon bitim kimyasalları genellikle farklı zincir boylarında perfloralkil yan grupları içeren poliüretan ve poliakrilatlara dayanır. Buna rağmen florokarbon polimerlerinin performansından perfloralkil yan zincirlerinin yanısıra polimerde yer alan uzun alkil zincirleri de sorumludur. Bu iki grubun polimerdeki birlikteliği kendi kendine organizasyon yoluyla perfloralkil gruplarının tekstil yüzeyinde çok düşük yüzey enerjisi gösterecek şekilde oryantasyonuna yol açar (Anonim 2007b).

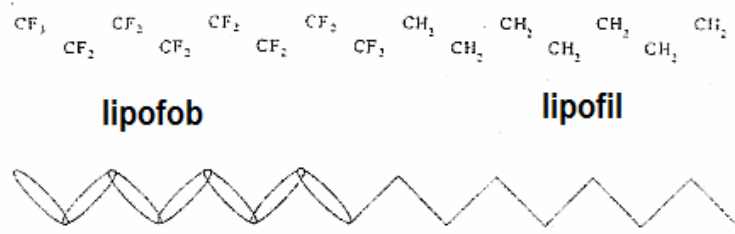
Bu bitim işlemleri tekstillerin görünümünü korumakla birlikte aynı zamanda ıslanma davranışını da değiştirirler. Bu floropolimerler çoğunlukla emdirme ve çektirme yöntemleri ile uygulanırlar. Bazı durumlarda bu aplikasyon işlemleri yağlanma ve kirlenmeye de bağlı olarak tekstil yüzey özelliklerini değiştirmeye de olanak kılmaktadırlar.

Florokarbon işlem görmüş liflerin yüzey enerjisini ne sulu ne de yağlı maddelerin materyal yüzeyine işleyebileceği bir seviyeye düşürür. Silikonlardan farklı olarak

floropolimerlerin kendileri doğal olarak yağ itici olduklarından yağlı kirleri çekme özelliği yoktur (Anonim 2007a).

### 1.12.2.1. Flor Yüzeylerin Kimyası

Perfloralkanlar ( her hidrojen atomunun flor atomu ile yer değiştirdiği hidrokarbon bileşikleri) ve alkanlar (hidrokarbonlar) belirli bir zincir uzunluğundan sonra uyumsuz olur ve oda sıcaklığında kendiliğinden ayrılırlar. Hidrokarbon kısmı perflorkarbon kısmı ile birleşirse sonuç birbirine uymayan iki bileşikten oluşan Şekil 1.30'daki gibi bir amfifilik molekül olur.



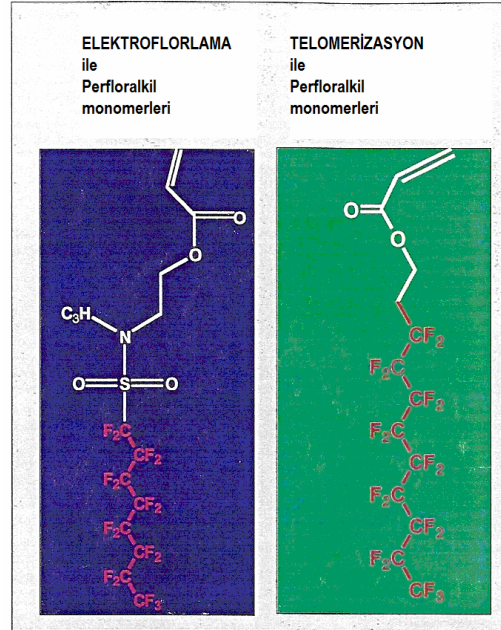
Şekil 1.30. Lipofob ve lipofil bileşenli amfifilik molekül  
**KAYNAK:** Meliand English 2001, 7-8:149

Belirli bir zincir uzunluğunda (en azından 6-8 C atomlu bileşenler) bu tür amfifiller kendi kendine organizasyon eğilimindedir. 80-90 °C üstü yüksek sıcaklıklarda maddeler homojen olarak eriyebilir. 90 °C'nin altına soğutulduğunda faz ayrımı artar, örn. hidrokarbon artıkları diğer hidrokarbon artıklarının yakınlığında kristalleşecek iken perfloralkil artıkları ancak diğer perfloralkil artıkları yakınlığında kristalleşeceklerdir.

Bu tür bileşenlerin havada kristalizasyonu esnasında florokarbon artıkları sınır yüzeyinde dizilirler ve istenen düşük kritik yüzey enerjisini sağlayan sıkı paketlenmiş –CF<sub>3</sub>- yüzey şeklini alırlar.

Pratikte, perfloralkil monomerler olarak isimlendirilen düşük moleküler ağırlıklı florokarbon bileşenleri uzun zincirlere bağlıdır. Monomer bileşenlerin sentezi için temelde iki farklı proses vardır. Yani Şekil 1.31'de gösterilen iki farklı tip perflor monomeri sağlar :

- Elektroflorlama ile akrilik asit türevleri perfloralkil sülfon amidlerden elde edilir.
- Telomerizasyon ile perfloralkiletil akrilikasit esterleri elde edilir (Duschek 2001).



Şekil 1.31. Perfloralkil Monomer Tipleri

**KAYNAK:** Meliand English 2001, 7-8:148

#### 1.12.2.2. FC Boosterları Olarak Blok İzosiyanatlarının Etkisi

Pek çok FC (florokarbon) ürünü emdirilir, kurutulur ve fikse edilir. Isıl işlemler perflor yan zincirlerinin kristaline yakın yapılar oluşturmak üzere oryantasyonuna yol açar. Optimal iticilik için bu çok gereklidir. Yıkama ve kuru temizleme bu oryantasyonu bozar (Schindler ve Hauser 2004) ve perfloralkil yan zincirlerinin oryantasyonunun bozulmasına neden olur ve sonuç olarak oda koşullarında kurutmadan sonra su-yağ iticilik efektlerinde performans düşüşü olur. Diğer termal işlemlerle (ütüleme, presleme veya tumbler kurutma) yıkama esnasında hidrofilik koşullardan uzaklaşmak için polimer yüzey içine dönüş yapan hidrofobik perfloralkil yan zincirleri (Sato ve ark. 1994) yeniden yüzeye dönerek oryantasyonu gerçekleştirirler (Anonim 2007b). Fakat bazı yeni FC ürünleri ile havada kurutma yeterli gelmektedir ( laundry-air-dry veya LAD ürünleri). Uygun hale getirilmiş FC lar ve booster adı verilen blok izosiyonatları

bu efekt için kullanılır. Blok grubunun türüne bağlı olarak izosiyonat farklı sıcaklıklarda aktive edilir ve daha sonra FC fonksiyonel grupları ile, lifle veya kendi kendine (çapraz bağlar) reaksiyona girer. Lif yüzeyindeki bu fikse işlemi yıkamaya, kuru temizleme ve ikinci önemli etki olarak sürtünmeye karşı dayanımı sağlar. Boosterlar aynı zamanda daha iyi film oluşturma ve dolayısıyla daha yüksek iticilik etkileri sağlar. Boosterların kullanışlı efektleri Çizelge 1.1’de özetlenmiştir. Buna rağmen boosterların fazla kullanımı kumaş tutumunu olumsuz etkiler (Schindler ve Hauser 2004).

Çizelge 1.1. Boosterların Kullanışlı Efektleri

Efekt	Oluşum nedeni
Yüksek iticilik	Daha iyi film oluşumu ve perflöre yan zincirlerin oryantasyonu
Yıkama, kuru temizleme ve sürtünmeye karşı yüksek dayanım	Lif yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla çapraz bağlanma ve çok fonksiyonel izosiyonat reaksiyon ürünleri ile ağda birleşim
Daha düşük fiksaj sıcaklığı	Katalitik efektler, çapraz bağ aktivasyonu ve kristalizasyonu
LAD , yıkama sonrası tekrar iticiliği daha düşük sıcaklıkla sağlama	Perflöre yan zincirlerin daha iyi ve kolay oryantasyonu
Daha az uçucu organik bileşen VOC (volatile organic compounds)	Daha yüksek florokarbon verimi (eşit iticilik için daha az FC polimer)
Daha yumuşak tuşe	Daha yüksek florokarbon verimine bağlı olarak daha az FC kullanımı

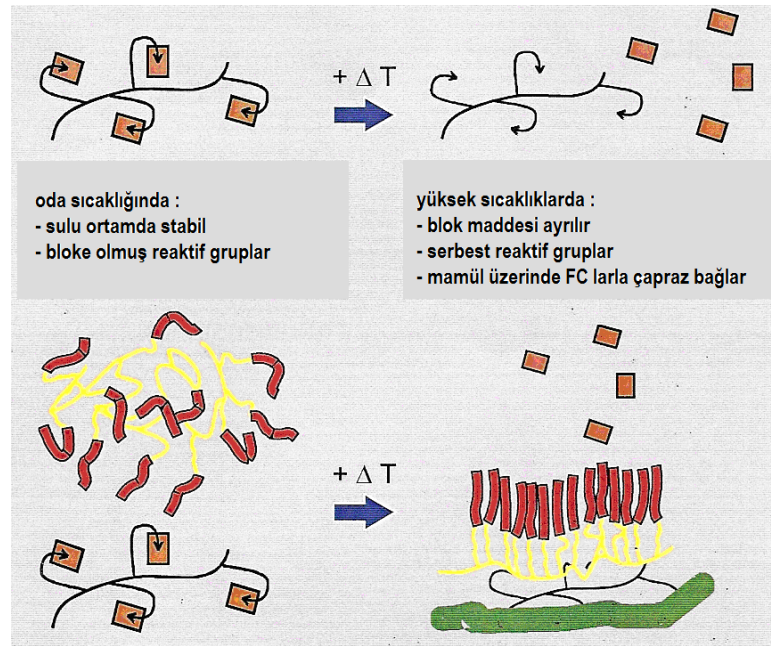
### 1.12.2.3. Boosterların Aplikasyonu

Kimyasal bakış açısına göre yüzey üzerine bitim maddesinin fikse edilmesinde en iyi metot kovalent kimyasal bağlıdır. Florokarbon bitim maddesi ve tekstil yüzeyi bir kimyasal bileşik oluşturur veya kimyasal köprü ile bağlanırlar. Problem tekstil üzerinde uygun bulunan reaktif gruplarla reaksiyona girebilen tüm bileşiklerin aynı koşullar altında su ile de reaksiyona girebilmeleridir.

Boosterlardan beklenti sulu ortamda oda koşullarında stabilite ve kolaylıkla zarar vermeden işlenebilmeleridir. Sadece booster tekstil yüzeyinde florokarbon ile birlikte

bulduğunda ve potansiyel reaksiyon partneri su uzaklaştığında kimyasal reaksiyon gerçekleşir. Zararsızlıkları ve artan kimyasal üstünlüklerine bağlı olarak izosiyonat temelli ürean ön polimerleri melamin formaldehit rezinelerinin yerine geçmiştir. İzosiyonat bileşiklerinin temel eksikliği oda sıcaklığında yüksek reaktiviteleri ve nem hassasiyetleridir. İzosiyonatları koruyucu gruplarla maskeleyerek bu eksiklikler giderilebilir.

Booster ve florokarbon emülsiyonları aynı banyoda kumaş yüzeyine emdirildikten sonra emdirilen su öncelikle ramözde kurutma işlemi sırasında buharlaştırılır. Bunu takiben 110-170 °C sıcaklıkları civarında uygulanan boosterın tipine bağlı olarak koruyucu gruplar ayrılır ve yüksek reaktif gruplar serbest kalır. Bu gruplar birbirleri ile, florokarbon polimeri üzerinde veya içinde eşleşen fonksiyonel gruplarla ve yüzeyle reaksiyona girebilirler. Böylelikle lif etrafında üç boyutlu ağ yapısı sağlanmış olur. Şekil 1.31’de boosterların etki mekanizması görülmektedir (Duschek 2001).



Şekil 1.31. Emdirme Sırasında Boosterların Etki Mekanizması

**KAYNAK:** Meliand English 2001, 7-8:151

Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi analizleri (ESCA), florokarbon ve blok izosiyonatları ile işlem görmüş kumaş yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları ve bu

reaksiyonların blok izosiyonlatları tarafından sağlanan iyileştirilmiş kuru temizleme ve yıkama dayanımı ile bağıntılarını araştırmak maksadıyla kullanılmıştır.

İticilik işlem maliyeti floro bileşiği iğeriğine bağlıdır. Modifiye diol veya siloksan diol yağ asitlerini floro bileşiği yapmada kullanma ve lateks bileşeni hazırlamada oktadesil akrilat kullanımı performans özelliklerinde düşüş yaşanmadan maliyeti düşürmeyi sağlar (Wicks 2001).

### **1.12.3. Dendrimer Su ve Yağ İticilik Mekanizması**

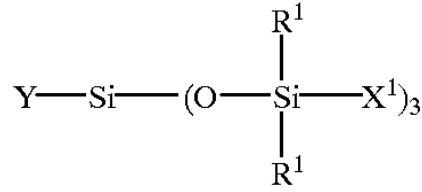
Dendrimerlerin su iticilik mekanizmasını açıklayan patentli (US 6238745) bir dendrimer su itici ürünü bu bölümde detayları ile izah edilecektir.

Dendrimerler düşük viskozite, yüksek reaktiflik, yüksek çözünürlük ve düşük camlaşma sıcaklığı ile karakterize edilir. Bunun sonucu olarak uygulamaları da çalışma konusu olmuştur.

Tekstil ve diğer katı mamüller için kullanılan US 6238745 patentli su itici kalıcı ve sağlam bir su iticilik sağlar. Bu su iticinin aktif iğeriği fonksiyonel vinil polimeri (A) - karboksiloksan dendrimeri (B) dir. Vinil polimerleri yan zincirlerinde veya askı pozisyonunda karboksiloksan dendrimer yapısına sahip olmakla (askıda karboksiloksan dendrimer-fonksiyonel vinil polimerler) mükemmel bir performans sağlamakla kalmamakta çevresel problem de yaratmamaktadır. Çünkü bu tür kopolimerler pek çok alkolden oluşan organik solventlerde çözünebilirler.

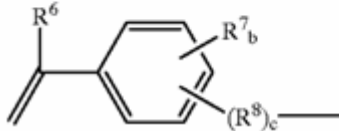
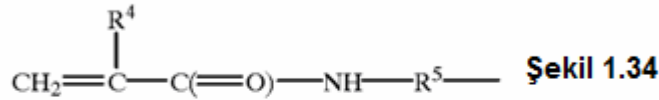
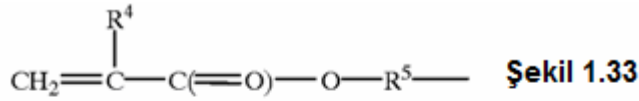
Su itici iğeriğinde kullanılan karboksiloksan dendrimeri yüksek moleküler ağırlıktadır ve yüksek dallanmış yapısı tek çekirdek merkezinden çevreye doğru yayılmış durumdadır.

Vinil monomer ve karboksiloksan dendrimeri polimerizasyonu ile elde edilen su itici ürünün içinde aşağıdaki formüle sahip (Şekil 1.32) radikal olarak polimerize olabilen organik grup iğermesi tercih edilir.



Şekil 1.32. Organik Bileşen Genel Formülü  
**KAYNAK:** US 6238745 Patent 2001

Y radikal olarak polimerize olabilen organik gruptur. Özel olarak Y C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub> alkenil ve metakriloksi fonksiyonel organik gruplar, metakrilamid fonksiyonel organik gruplar, ve stiril fonksiyonel organik gruplar olarak aşağıdaki formüllerde gösterilebilir (Şekil 1.33- 1.34- 1.35).



Şekil 1.35

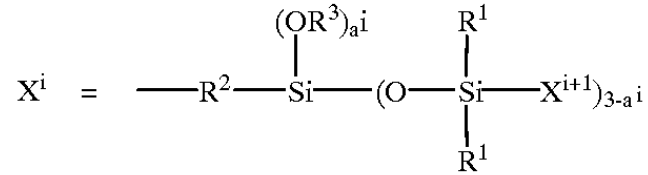
Şekil 1.33-1.34-1.35. Organik Gruplar  
**KAYNAK:** US 6238745 Patent 2001

R<sup>4</sup> ve R<sup>6</sup> hidrojen veya metil; R<sup>5</sup> ve R<sup>8</sup> C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> alkilen; R<sup>7</sup> C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> alkil; b 0 – 4 arası tamsayı ve c 0 veya 1'dir.

Bu radikal olarak polimerize olabilen organik gruplara örnek olarak akriloksi metil, 3-akriloksi propil, metakriloksi metil, 4-vinilfenil, 5 hekzenil verilebilir.

Karboksiloksan dendrimerleri (B) için gösterilen aşağıdaki genel formülde (Şekil 1.36) ve Şekil 1.32'de R<sup>1</sup> C<sub>1</sub> – C<sub>10</sub> alkil veya arıldir. R<sup>1</sup> olarak ifade edilen alkil

gruplarına metil, etil, propil, butil, pentil, izopropil, izobutil, çiklopentil ve çikloheksil örnek olarak verilebilir.  $R^1$  olarak ifade edilen aril gruplarına fenil ve naftil örnek olarak verilebilir. Bu gruplar arasında fenil ve metil öncelikli olarak da metil tercih edilmektedir.  $X^1$  silil alkil grubudur ve Şekil 1.36'da  $i=1$  olarak gösterilmiştir.

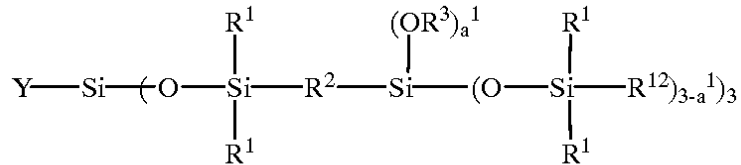


Şekil 1.36. Karboksiloksan Dendrimer Genel Formülü

**KAYNAK:** US 6238745 Patent 2001

$R^1$  yukarıda tanımlandığı gibidir.  $R^2$   $C_2 - C_{10}$  alkilen;  $R^3$   $C_1 - C_{10}$  alkil örneğin metil, etil, propil, butil;  $X^{i+1}$  hidrojen atomu içeren gruplardan seçilir,  $C_1 - C_{10}$  alkil, aril ve silil alkil grubu;  $i$  belirtilen silil alkil grubunun jenerasyon sayısını belirleyen 1 – 10 arası tamsayı ve  $a^i$  0 – 3 tamsayıdır.

Böylelikle karboksiloksan dendrimeri (B) jenerasyon 1 için aşağıdaki genel formüle sahiptir (Şekil 1.37) :



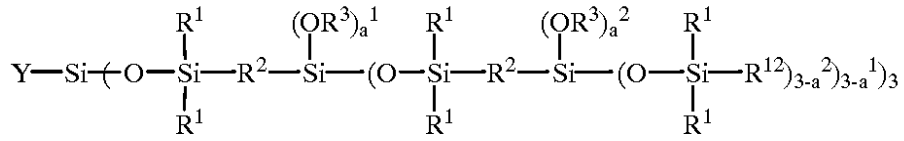
Şekil 1.37. Karboksiloksan Dendrimeri Jenerasyon 1

**KAYNAK:** US 6238745 Patent 2001

$Y$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  yukarıda tanımlandığı gibidir;  $R^{12}$  hidrojen atomu veya  $R^1$  ile aynı tanımlıdır;  $a^1$   $a^i$  ile aynı tanımlıdır; ve  $a^1$  değerlerinin ortalaması her bir molekülde 0 – 7 arasındadır.

Karboksiloksan dendrimeri (B) jenerasyon 2 için aşağıdaki genel formüle sahiptir (Şekil 1.38):



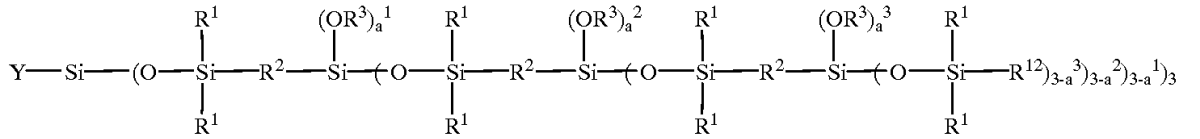


Şekil 1.38. Karboksiloksan Dendrimeri Jenerasyon 2

**KAYNAK:** US 6238745 Patent 2001

Şekil 1.38'deki  $a^1$  ve  $a^2$ ,  $a^i$  ile aynı tanımlıdır;  $a^1$  ve  $a^2$  değerleri ortalaması her bir molekülde 0 – 25 arasındır.

Karboksiloksan dendrimeri (B) jenerasyon 3 için aşağıdaki genel formüle sahiptir (Şekil 1.39):

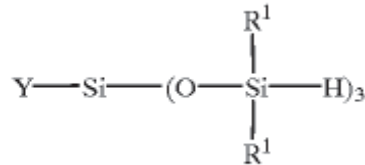


Şekil 1.39. Karboksiloksan Dendrimeri Jenerasyon 3

**KAYNAK:** US 6238745 Patent 2001

Şekil 1.39'daki  $a^1$ ,  $a^2$  ve  $a^3$ ,  $a^i$  ile aynı tanımlıdır;  $a^1$ ,  $a^2$  ve  $a^3$  değerlerinin ortalaması her bir molekülde 0 – 79 arasındır.

Yukarıda tanımlanan karboksiloksan dendrimeri dallanmış siloksan-silalkilen kopolimer sentez metodu ile sentezlenebilir. Bu sentez örneğın alkenil fonksiyonel organosilikon bileşiğı ile aşağıdaki genel formülle (Şekil 1.40) gösterilen SiH fonksiyonel silikon arasında hidroksilasyon reaksiyonları yürütülerek gerçekleştirilir.



Şekil 1.40. SiH Fonksiyonel Silikon Genel Formülü

**KAYNAK:** US 6238745 Patent 2001

$R^1$  ve Y yukarıda tanımlandığı gibidir. Silikon bileşik 3-metakriloksipropiltri (dimetilsiloksi)silan, 3-akriloksipropiltri (dimetilsiloksi)silan ve 4-vinilfeniltri (dimetilsiloksi)silan şeklinde örneklendirilebilir.

Bu su itici üründe kullanılan karboksiloksan dendrimer-fonksiyonel vinil tipi polimer yukarıda tanımlı (A) ve (B) bileşenlerinin kopolimerizasyonu veya tek başına (B) bileşeni polimerizasyonu ile sağlanır. Bu polimerizasyon çözelti, emülsiyon, veya suspansiyon polimerizasyon metodu kullanarak radikal polimerizasyon mekanizması veya iyonik polimerizasyon mekanizması tarafından etkilenebilir.

Radikal polimerizasyon mekanizması ile çözelti polimerizasyonu en uygun olanıdır. Bu çözelti polimerizasyonu çözücüdeki reaksiyona girecek bileşenler (A) ve (B) tarafından radikal başlatıcı varlığında 3 - 20 saat arası 50 - 180 °C’de yürütülür.

Elde edilen su itici ürün tekstil ve diğer katı yüzeylere emdirme ve ardından kurutma/fiksaj işlemleri sonucu aplikasyonu ile mükemmel su iticilik sağlar (<http://www.google.com/patents?id=NTtoIAAAAEB AJ&dq=6238745, 2001>).

#### **1.12.4. Bionik Bitim İşlemi**

Bionik terimi “bağımsız teknik tasarımlar için bir etki olarak doğadan öğrenim” anlamına gelmektedir. Doğadan öğrenime kemik yapısından etkilenecek inşaat mühendisliği ve araç konstrüksiyonunda hafif ağırlıklı yapılar kullanımı, gemi ve uçak gövdelerinde köpekbalığı derisi etkisi, yüzücü mayosu örnek olarak verilebilir. Doğal yapıların temel prensipleri aşağıdaki gibi özetlenebilir :

- Çeşitli bileşenler içeren biyomoleküler materyaller
- Kendi kendine organizasyona ve yüksek işlevsellikte düzenlenmiş yapıların oluşumuna yol açan moleküler arası etkileşimler
- Bireysel elementlerin maksimizasyonu yerine bütünün optimizasyonu
- Elementlerin çoklu işlevselliği

- Doğa içinde bütünsel düzen
- Atıktan kaçınım

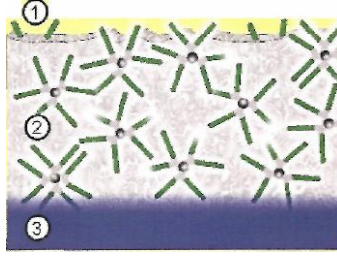
Doğa milyonlarca yıldır değişik ihtiyaçları için bireysel çözüm yolları geliştirmiştir. Günümüzde bilim doğanın geliştirme kavramlarını kullanmış ve etkileyici teknik uygulamalara dönüştürmüştür. Bu bağlamda tekstil yüzeyleri için su iticilik ve/veya kombine su, yağ ve kir iticilik sağlamak için patentli Bionik Bitim Rudolf sistemi dönüşüme örnek olarak verilebilir.

Bu sistemde klasik teknolojinin aksine polimerlerin kendi kendine organizasyonunda dendrimerler kullanılır. Bu dünya çapında endüstriyel tekstil materyalini lif, iplik veya kumaş olsun kullanım sırasında bile bütünüyle korumaya olanak tanır.

#### **1.12.4.1. Dendrimer Su İtici Ürün (DSİ)**

DSİ olarak adlandırdığımız ürünler hidrokarbon matriks ve dendrimer içerirler. Rudolf Chemie tarafından patentlenmiş ürün içindeki bu dendrimerler çok sayıda  $\text{CH}_3$ -gruplu hidrofobik uç kısımlar bulundurlar. Hidrokarbon matrikste ısı işlemler sırasında düzgün dizilmiş ko-kristalizasyonu sağlayacak şekilde kendi kendine organize olurlar. Kristalize  $\text{CH}_3$ - grupları, yüzeyi klasik FC bitim işlemleri ile eşit su iticilik değerlerini, zor uzaklaşan bileşikler kullanımına gerek kalmaksızın sağlamaktadır.

Sistemi ısıttığımız veya soğuttuğumuz zaman tekstil üzerinde iki bileşenin mikro faz ayrılımı gerçekleşir ve tabakaların kalınlığına bağlı olarak farklı boyutlardaki dendrimer kristalleri matrikste kendilerini organize ederler. Şekil 1.41'de bu durum ifade edilmiştir.



Şekil 1.41. DSİ Ürünü Yüzey Dağılımı

1. Yüzeyde oryante olan CH<sub>3</sub> grupları
2. Hidrokarbon matrisinde kristalize olmuş dendrimerler
3. Tekstil yüzeyi

**KAYNAK:** Rudolf Chemie Bionic Finish 2007, s.22

#### 1.12.4.2. Dendrimer Su-Yağ İtici Ürün (DSYİ)

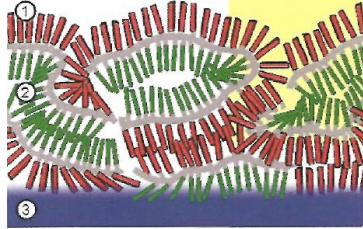
Birbirlerini dendrimerlerle nano boyutta ko-kristalizasyon sağlayarak organize eden katkı maddelerinin yardımıyla su, yağ ve kir iticilik maksimum boyutta sağlanmaktadır (Anonim 2007a).

Florokarbon polimerleri kendi kendine organizasyon yeteneğine sahip dendrimerlerle birlikte uygulanarak, florokarbon zincirlerinin yüzeyde zenginleşmesi ve dendrimerlerle ko-kristalizasyonun gerçekleşmesi sağlanır (Schindler ve Hauser 2004).

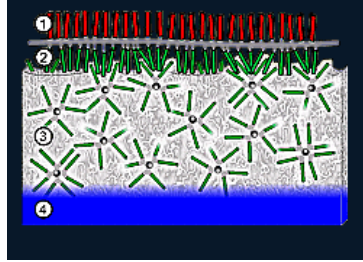
DSYİ olarak adlandırılan ürün dendrimerleri FC polimerlerini ko-kristalize olmaya zorlarlar. Bu da tüm sistemde ko-kristalizasyona yol açar. Tekstil en üst yüzeyindeki FC polimerlerinin zenginleşmesi kullanılan flor oranını 50% oranında azaltır, maliyet avantajı sağlar ve uzaklaştırılması zor bileşenlerden ileri gelen çevre kirliliği de azalmış olur (Anonim 2007a).

Sonuç olarak elde edilen polar veya polar olmayan sıralı düzenlenmeler daha az florokarbon kullanarak dendrimersiz FC bitim işlemlerine nazaran eşit veya daha iyi iticilik değerleri sağlarlar. Diğer avantajları düşük kondenzasyon sıcaklığı (80-130 °C), yüksek sürtünme ve yıkama dayanımı, ve yumuşak tuşedir (Schindler ve Hauser 2004).

DSYİ ile bitim işlemi hidrofobik ve oleofobik bitim fonksiyonlarını bir arada gerçekleştirir. Klasik FC ve DSYİ yüzey dağılımları sırası ile Şekil 1.42 ve 1.43' de gösterilmiştir.



Şekil 1.42. Klasik FC Yüzey Dağılımı  
1. FC zincirleri 2. Hidrokarbon zincirleri 3. Tekstil yüzeyi  
**KAYNAK:** Rudolf Chemie Bionic Finish 2007, s.7



Şekil 1.43. DSYİ Ürünü Yüzey Dağılımı  
1. FC zincirleri 2. Hidrokarbon zincirleri 3. DSYİ dendrimerleri 4. Tekstil yüzeyi  
**KAYNAK:** Rudolf Chemie Bionic Finish 2007, s.17

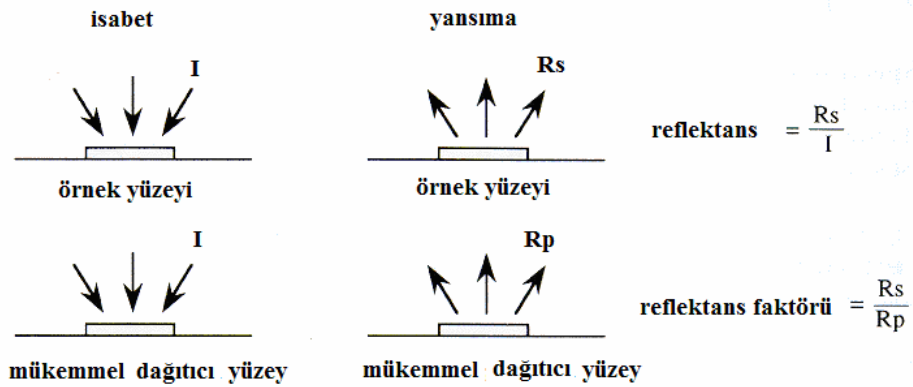
### 1.13. Reflektans ve Renk Farklarının Değerlendirilmesi ve Dendrimer Boyutunun Bu Değerler Üzerine Etkisi

#### 1.13.1. Reflektansın ve Absorbansın Değerlendirilmesi

Bir cisim üzerine ışık düştüğünde belirli bir kısmı daima yansır. Cisim opak değilse belirli bir kısım da cisim tarafından emilir. Cismin kolorimetrik özelliği reflektans veya transmitansı ile karakterize edilir. Renkli cisimlerin çoğunluğu reflektans özelliğinin çok önemli olduğu opak veya yarı saydam şekilde karşımıza çıkar. Opak cisimlerden saçılan ışık 'yansıyan ışık' olarak tanımlanır. Bir materyalin algılanan rengi görünür bölgede (örn. 380-750 nm veya pratik amaçlar için 400-700 nm) yansıtılan relatif ışık miktarı olarak tanımlanır (Kumar ve Choudhury 2006).

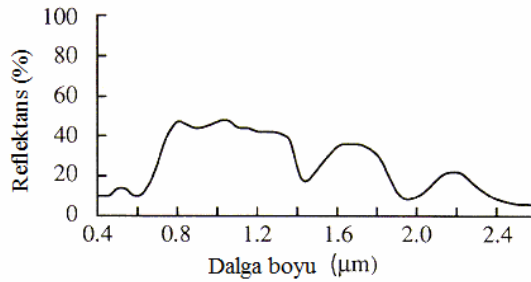
Reflektans örnek yüzey üzerine isabet eden akışın Şekil 1.44’de gösterildiği gibi yüzeyden küresel doğrultuda yansıyan akışa oranı olarak tanımlanır ve 0-1 arasında değerler alır. Reflektans faktörü genelde örnek yüzeyinden yansıyan akışın mükemmel dağıtıcı yüzeyden yansıyan akışa oranı olarak kullanılır. Mükemmel dağıtıcı yüzey reflektansı 1 olan, yüzeye gelen ışınları uniform olarak dağıtan yüzey olarak tanımlanır.

Dalgaboyuna bağlı reflektans spektral reflektanstır ve örnek olarak Şekil 1.45’de gösterilmiştir. Temel kabul spektral reflektansın tek olduğu ve bir cisim için değerinin diğer bir cisminkinden farklı olduğudur (<http://www.profc.udec.cl/~gabriel/tutoriales/rsnote/contents.htm>, 1996). Reflektansın salt olarak ölçümü inandırıcı olamadığından spektral reflektans terimi CIE (International Commission on Illumination, Paris) tarafından tanımlanmıştır. Reflektans değerleri materyal florasan olmadığı sürece aydınlatıcı enerji dağılımından bağımsızdır (Kumar ve Choudhury 2006).



Şekil 1.44. Reflektans ve Reflektans Faktörü

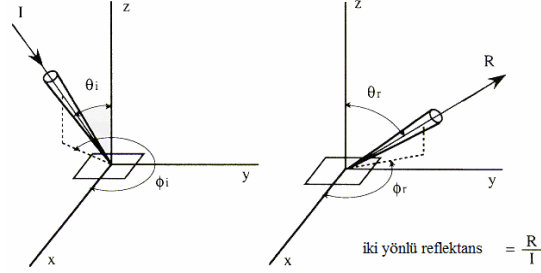
**KAYNAK:** <http://www.profc.udec.cl/~gabriel/tutoriales/rsnote/contents.htm>



Şekil 1.45. Spektral Reflektans

**KAYNAK:** <http://www.profc.udec.cl/~gabriel/tutoriales/rsnote/contents.htm>

Özelleşmiş isabetli ve elektro manyetik radyasyon veya ışığın yansıtılmış doğrultulu reflektansına ‘yönlü reflektans’ denir. İsbet ve yansımanın iki yönü belirli bir doğrultuda, konik veya dokuz olası kombinasyonu gerçekleştirerek yarı küresel olabilir. Örneğin isabet ve yansımanın her ikisi de doğrusal ise iki yönlü reflektans olarak adlandırılır ve Şekil 1.46’daki gibi şematize edilebilir. Bu kavram sensörlerin tasarımında kullanılır (<http://www.profc.udec.cl/~gabriel/tutoriales/rsnote/contents.htm> , 1996).



Şekil 1.46. İki Yönlü Reflektans

**KAYNAK:** <http://www.profc.udec.cl/~gabriel/tutoriales/rsnote/contents.htm>

Boyanmış tekstillerde renklendiriciler daha sıkı paketlenmiş vaziyettedir. Bu yüzden tek partikül tarafından saçılan ışık ortamdaki diğer partikül tarafından da saçılıma uğrar. Bu olaya çoklu veya bağımlı saçılım adı verilir ve matematiksel ifadesi oldukça karmaşıktır. Bu teoremin karmaşıklığını azaltmak için Kubelka ve Munk florasan kavramını ortaya atmış ve iki akış teorisini öne sürmüşlerdir. Ortam içindeki ışığın sadece absorpsiyon ve saçılımını göz önüne alarak ortam içindeki radyan akışın biri aşağı diğeri yukarı gidecek şekilde iki akışa ayrışabileceğini varsayımlardır. Eğer K ve S absorpsiyon ve saçılımın sırasıyla katsayıları olarak kabul edilir ve materyalin sonsuz kalınlıkta olduğu varsayılırsa reflektansı,  $R_\infty$  Denklem 1.2 ‘deki gibi tanımlanmıştır.

$$R_\infty = 1 + (K/S) - [(K/S)^2 + 2(K/S)]^{1/2} \quad (1.2)$$

K/S çözüldüğünde eşitlik ünlü Kubelka-Munk eşitliği halini alır (Denklem 1.3).

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (1.3)$$

$F(R_{\infty})$  Kubelka-Munk fonksiyonu olarak bilinir. Yukarıdaki eşitlik 3 tek dalga boyu veya monokromatik ışık için geçerlidir ve hesaplamalar tüm görünür bölgede gerçekleştirilmiştir.  $R_{\infty}$  reflektans ölçüm tamamen opak ortamda yapılarak elde edilmiştir. Tekstil yüzeylerinde reflektans katlama sayısından bağımsız olana kadar kumaşın tekrarlanan katlanmasıyla elde edilmiştir (Kumar ve Choudhury 2006).

UV-Vis absorbans spektrumu ışığın hangi dalga boylarında numune tarafından absorbe edildiğini gösterir. Bu spektrum boyarmadde çözeltisinden farklı dalga boylarında ışık geçirilerek elde edilir ve çözeltilen geçen ışığın yoğunluğu ölçülür. Numune içinden geçirilmeyen ışık numune tarafından absorbe edilmiş demektir. Transmittans numuneden geçen ışığın (I), numuneye gelen ışığa ( $I_0$ ) oranıdır. Absorbans (A)  $-\log(T)$  olarak tanımlanır. Absorbans ölçümündeki en önemli ilişkilerden biri Denklem 1.4'de gösterilen Beer-Lambert kanunudur. Denklemde (A) absorbans, (a) belirli dalga boyunda bir molekülün ışınım absorblama yeteneği, (b) ışık hüzmesinin içinden geçtiği numune uzunluğu ve (c) absorbe eden maddenin konsantrasyonudur.

$$A=a.b.c \quad (1.4)$$

### 1.13.2. Renk Farkının CIELAB Sisteminde Değerlendirilmesi

#### 1.13.2.1. Kolorimetrik Temeller

The CIE 1976  $L^*a^*b^*$  renk uzayı cisim renklerini ölçüm ve düzenlemede kullanılan en yaygın metottur. Tekstil yüzey renklerinin yanısıra mürekkep, plastik, duvar boyası, kağıt, basılmış materyallerin de kontrolünde dünya çapında uygulama alanı bulmuştur.

1976 CIELAB renk uzayı ilk olarak 1931 yılında CIE tarafından yayınlanan kolorimetrik sistemin matematiksel bir transformasyonudur. 1931 ve 1976 renk uzaylarının her ikisi de aynı temel prensiplere dayanır:

- Renk ışık, obje ve gözlemcinin kombinasyonundan doğan bir duyumdur.
- Işık kaynağı objeyi aydınlatır.



- Obje ışığı değiştirir ve gözlemciye yansıtır (veya geçirir).
- Gözlemci yansıyan ışığı algılar.

Tristimulus değerleri (ışık, obje, gözlemci) CIE verileri kullanılarak programlanan renk algılama koordinatlarıdır.

The 1976 CIE L\*a\*b\* sistemi 1931 sisteminden farklı olarak şu önemli avantajları sunar:

- Algısal olarak uniformdur.
- Kullanışlı ve kabul edilir olana karşıt renklerin tanımlanma teorisine dayanır.

1931 CIE sistemi kullanıcılara renkleri tanımlama ve düzenleme olanağı sunmuştur. Renk koordinat sistemi ve diyagramları ile CIE sistemi renklerin mukayesesini de kolaylaştırmıştır. Y, x, y, saflık, ve baskın dalga boyu gibi fonksiyonlar kullanarak renkler grafiksel ve nümerik datalarla da tanımlanmıştır.

1931 sistemi kullanışlı olmasına rağmen pratikte uygulaması uniform algı çerçevesinde renkler arası farkı ifade edemediğinden sınırlı kalmıştır. Farkların görsel algısı (aydınlık, saflık ve baskın dalga boyu) sistemden elde edilebilir nümerik bilgilerle çoğunlukla süreklilik arzetmez.

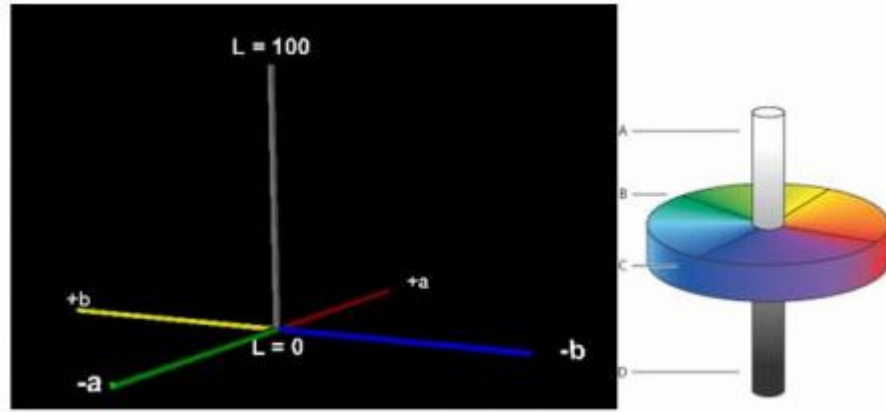
### 1.13.2.2. CIELAB Renk Sistemi

1976 CIELAB renkler arasındaki nümerik farklılıklarda sürekli algıyı sağlamak üzere geliştirilmiştir.

Karşıt bir renk sistemi tarafından renklerin tanımlanması (düzenlenmesi) metodunun yararlılığı kanıtlanmış ve yaygın olarak kabul edilmiştir. Bu yaklaşım göz ve beyin arasındaki bir yerde gözdeki koni reseptörlerinin kodlanmış açık-koyu, kırmızı-yeşil ve sarı-mavi sinyalleri alması fikrine dayanır. Kavram renklerin aynı anda kırmızı ve yeşil veya sarı ve mavi olamayacağı buna rağmen kırmızı ve sarı, kırmızı ve mavi, yeşil ve

sarı, veya yeşil ve mavi kombinasyonları şeklinde algılanabileceği 'Karşıtlık' esasını benimser.

Şekil 1.47'de gösterilen CIE L\*a\*b\* uniform renk uzayı koordinatları: L\* - aydınlık koordinatı. a\* - kırmızı/yeşil koordinat, +a\* kırmızıyı, ve -a\* yeşili ifade eder. b\* - sarı/mavi koordinat, +b\* sarıyı, ve -b\* maviyi ifade eder.



Şekil 1.47. CIE L\*a\*b\* Uniform Renk Uzayı Koordinatları

**KAYNAK:** [http://www.datacolor.com/index.php?name=Sections &req=viewarticle &artid=285](http://www.datacolor.com/index.php?name=Sections&req=viewarticle&artid=285)

CIELAB renk uzayı üç boyutlu olarak görüntülenebilir. Her renk tek bir konumda yer alır ve L\*, a\* ve b\* değerleri ile renk koordinatı tanımlanır.

### 1.13.2.3. CIELAB Sisteminde Renk Farkı

CIE uzayındaki iki renk arasındaki CIELAB renk farkı renk konumları arasındaki mesafedir. Bu mesafe  $\Delta E^*$ , CIE L\*a\*b\* olarak Denklem 1.4'deki gibi ifade edilir.

$$\Delta E^* = [ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 ]^{1/2} \quad (1.4)$$

$\Delta L^*$  aydınlık farkı,  $\Delta a^*$  kırmızı/yeşil farkı,  $\Delta b^*$  sarı/mavi farkıdır.

#### 1.13.2.4. CIELAB Sistemindeki Renk Toleransları

CIELAB sistemi renkli ürünlerin kalite kontrolünü kolaylaştırmak amacıyla kullanılır. Bu durumlarda ürün numunesinin rengi CIELAB uzayına yerleştirilir ve ürün için belirlenmiş renk standartı ile karşılaştırılır. Ürün numunesi ve standart arasındaki renk farkları bilgisayara işlenir ve farklılık çoğunlukla renkli ürün için müşterinin kabul edebileceği sınır (tölerans) çerçevesinde değerlendirilir.

Kabul edilebilirlik toleransları deneyimlere ve ticari faktörlere bağlı olarak tedarikçi ve müşterisi arasında kararlaştırılır. CIELAB sistemi her müşteri ve renk kombinasyonu için kabul edilebilirlik toleransları nicelleme ve düzenlemede kullanılır. Bu işlem sırasında  $\Delta E^*$ ,  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  için ayrı toleranslar belirlemek en iyi yoldur. Ayrı toleranslar müşteri kabul edilebilirlik kriteri CIELAB renk uzayı uniform algılamasından sapmış olsa da CIE sisteminin kabul edilebilir uygulamalarda yer almasını sağlar (<http://www.datacolor.com/index.php?name=Sections&req=viewarticle&artid=285>, 1996).

#### 1.13.3. Dendrimer Boyutunun Reflektans ve Renk Farkı Üzerine Etkisi

Dendrimer içerenler de dahil olmak üzere bitim kimyasalları kumaşın üstünde yüzeysel katmanlar oluştururlar ve partikül büyüklükleri film tabakalarının dağılım ve oryantasyonunu ve life olan bağlantıyı belirlerler. İnorganik partikül büyüklüğü azaldıkça yüzey alanı artar böylece matriks polimerle daha iyi etkileşim sağlanır ve daha yüksek performans elde edilir. Bir emülsiyonun stabil olması ya da olmaması emülsiyonun hazırlanma koşullarına bağlı olan partikül büyüklüğüne bağlıdır. Partikül boyutu küçüldükçe emülsiyon stabilitesi artmaktadır. Partikül boyutu ve kimyasalların dağılımının işlem görmüş kumaşların renk değerlendirmesi üzerine etkisi vardır. Reflektans değerlerine bağlı olarak kimyasalın partikül boyutu küçüldükçe lifin yüzey morfolojisinde daha az değişim ve renk değişimine daha az etki görülmüştür (Vigo 2002).

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

“Bitim İşlemlerinde Pamuk, Pamuk/PES Karışımli Kumaşlarda Dendrimerlerin Renk Üzerine Etkisi” isimli tezimin bu bölüm uygulamaları Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı tez danışmanım Prof. Abdülhalik İskender danışmanlığında; Erasmus programı içerisinde Prof. Giuseppe Rosace denetmenliğinde İtalya Bergamo Üniversitesi Tekstil Laboratuvarı ve Dr. Maria Rosaria Massafra denetmenliğinde İtalya Milano Stazione Sperimentale per la Seta Testler Laboratuvarı’nda gerçekleştirilmiştir.

### 2.1. Kumaşlar ve Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada Çizelge 2.1’de özellikleri belirtilen 100 % Pamuk (68 g/m<sup>2</sup>) ve 50/50 Pamuk/PES (95 g/m<sup>2</sup>) dokuma kumaşları kullanılmıştır.

Çizelge 2.1. Kullanılan Kumaşların Analizleri

Pamuk	Çözgü	Atkı	Pamuk/PES	Çözgü (Pamuk)	Atkı (PES)
Sıklık <i>Tel/cm</i>	40	33	Sıklık <i>Tel/cm</i>	48	29
Numara <i>Tex</i>	9	8.5	Numara <i>Tex</i>	11	11
Büküm <i>z/m</i>	750	1050	Büküm <i>z/m</i>	900	Hava jetli

Kaynatılıp ağartılmış Pamuk/PES ve Pamuk kumaşlar 30 dakika 60°C 0.5 g/l ıslatıcı içeren 5 g/l ECE solüsyonunda bekletilip sıkılmıştır. ECE, ISO 105 renk haslık test serilerinde kullanılan fosfat ve optik beyazlatıcı içermeyen bir deterjandır. Numunelerin kondisyonlanma işlemi nem geri kazanımı 25 ± 2 °C ve 65 ± 2% bağıl nemde gerçekleştirilmiştir.

## 2.2. Boyarmaddeler

Reaktif Remazol (Dystar) (Çizelge 2.2) ve dispers Terasil (Ciba) (Çizelge 2.3) boyarmaddeleri kullanılmıştır. Bu belirleyici tip farklı renklerden boyarmaddeler, dendrimer bitim işlemi sonrasında farklı reaktif ve dispers grupları üzerinde renk değişiminin değerlendirilmesi amacıyla seçilmiştir. Maksimum absorbans gösterdikleri dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ölçülmüştür.

Çizelge 2.2. Kullanılan Reaktif Boyarmaddeler

Ticari isim	Renk	$\lambda_{max}$	C.I. genel ismi
Remazol Yellow Gold RNL	Sarı	413	Reactive Orange 107
Remazol Red F3B	Kırmızı	541	Reactive Red 180
Remazol Black B	Mavi	600	Reactive Black 5

Çizelge 2.3. Kullanılan Dispers Boyarmaddeler

Ticari isim	Renk	$\lambda_{max}$	C.I. genel ismi
Azo Terasil Red 3BL-01 150%	Kırmızı	603	Disperse Red 82
Antrakinin Terasil Red FBN	Kırmızı	589	Disperse Red 60

## 2.3. Yardımcı Maddeler

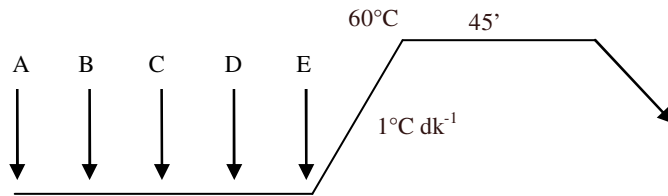
Tüm kimyasallar ticari ürünlerdir. Bersol CM (1g/l) (iyon tutucu - Europizzi), Berdet WF (1g/l) (ıslatıcı madde – Europizzi), Depsolube ACA (1g/l) (kırık önleyici - Basf) ve Super NSI (dispergator – Europizzi) kumaşların düzgün ve sürekli boyanmasında kullanılmıştır. Dispers boyama, nötralizasyonlar ve bitim maddeleri uygulaması için gerekli pH değerleri Sigma-Aldrich'den temin edilen asetik asit (9.60 g  $dm^{-3}$ ) ve sodium asetat (3.56 g  $dm^{-3}$ ) tamponu kullanılarak ayarlanmıştır.

## 2.4. İtıcılık Maddeleri

Rudolf Kimya'dan tedarik edilen patentli dendrimer su itici (yoğunluk = 1.1 g/cm<sup>3</sup>), florokarbon/dendrimer su-yağ itici (yoğunluk = 1.03 g/cm<sup>3</sup>) ve florokarbon su-yağ itici (yoğunluk = 1.03 g/cm<sup>3</sup>) bitim kimyasalları olarak kullanılmış; sırasıyla DSİ, DSYİ ve FSYİ olarak kodlanmıştır.

## 2.5. Boyama

Ön terbiyesi yapılmış kumaşlar Şekil 2.1 ve 2.2'de gösterilen metotlardan boyanacakları boyarmadde grubuna uygun olanı ile Şekil 2.3'de gösterilen Mathis Labomat FBA laboratuvar tipi boyama makinasında çektirme yöntemine göre boyanmışlardır. Pamuk/PES kumaşlarda önce kumaşın pamuk kısmı boyanmıştır. Vinilsülfon gruplu reaktif boyarmaddelerin kimyasal formülleri Şekil 2.4'te; azo ve antrakinon gruplu dispers boyarmaddelerin kimyasal formülleri de Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Reaktif boyamalar 1:10, dispers boyamalar 1:15 flotte oranında gerçekleştirilmiştir. Boyamadan sonra ard yıkaması yapılan numuneler laboratuvar koşullarında kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 2.1. Remazol Reaktif Boyama Metodu

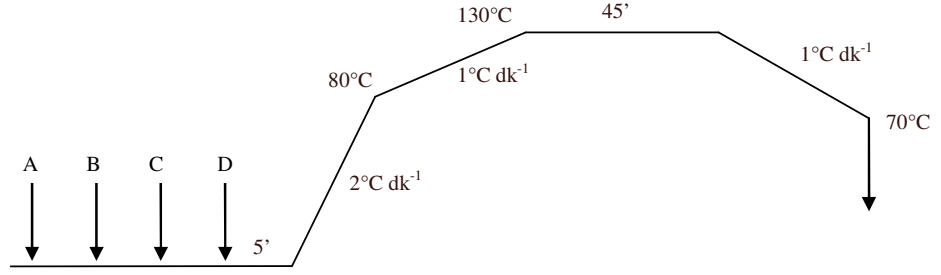
**A** Boyarmadde 1% & Kumaş

**B** Bersol CM 1g/l

**C** NaCl 50 g/l NaCO<sub>3</sub> 12g/l

**D** Berdet WF 1g/l

**E** Depsolube ACA 1g/l



Şekil 2.2. Terasil Dispers Boyama Metodu

**A** Boyarmadde 1% & Kumaş

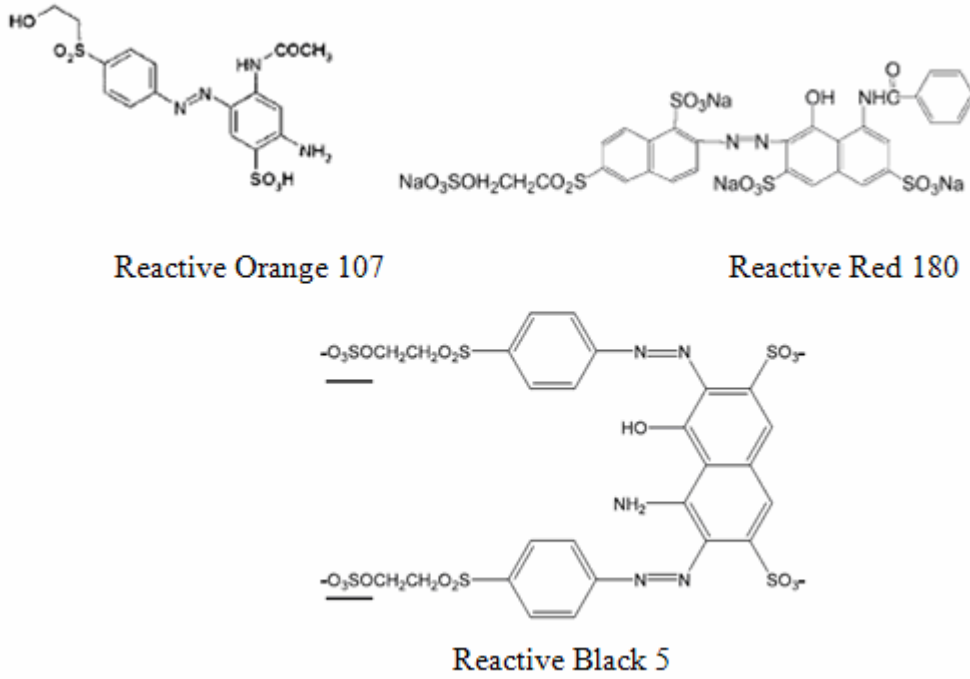
**B** Super NSI 2g/l

**C** Asit tamponu (pH 5.5)

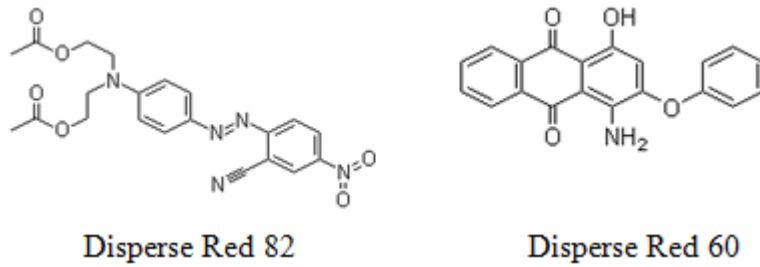
**D** Bersol CM 1g/l



Şekil 2.3. Mathis Labomat FBA laboratuvar tipi boyama makinası



Şekil 2.4. Bu çalışmadaki reaktif boyarmaddelerinin kimyasal formülleri



Şekil 2.5. Bu çalışmadaki dispers boyarmaddelerinin kimyasal formülleri

Çizelge 2.4. Boyama Ard İşlemleri

Remazol Reaktif	Terasil Dispers
50°C 10' durulama	İndirgen yıkama
50°C nötralizasyon (pH=5.5)	Hidrosülfıt 3 g/l
98°C 1g/l deterjanla yıkama	NaOH 48 Be 3g/l
80°C 10'	80°C 30' yıkama
70°C 10'	80°C 20' durulama
50°C durulama	Nötralizasyon
	50°C (pH 4-4.5)



## 2.6. Dendrimer ve Florokarbon Aplikasyonu

Boyanmış Pamuk ve Pamuk/PES numuneler dendrimer (DSİ), dendrimer ve florokarbon (DSYİ) ve de sadece florokarbon içeren (FSYİ) ürünleri ile ayrı ayrı emdirilir. Her üç tip ürün de pad-dry metotuna göre 60-80% alınan flotte ile 20°C'de emdirilir ve 140-150 °C'de 120 saniye fikse edilir. Her ürün grubuna seçilen iki farklı dendrimer konsantrasyonu hem Pamuk hem de Pamuk/PES numuneleri için Çizelge 2.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. Dendrimer ve Florokarbon Aplikasyon Koşulları

Koşullar	DSİ				DSYİ ve FSYİ			
	Pamuk		Pamuk/PES		Pamuk		Pamuk/PES	
Konsantrasyonlar (g/l)	100	125	80	130	30	50	30	50
Alınan flotte (%)	60-80		60-80		60-80		60-80	
pH	5-5.5		5-5.5		5-5.5		5-5.5	
Fikse sıcaklığı (°C)	150		150		140-150		140-150	
Fiksaj süresi (dk)	2		2		2		2	

## 2.7. Tekstil Testleri

Su ve yağ iticiliğin bütünüyle değerlendirilmesinde bu performanslar aşınma, yıkama ve ütü işlemlerinden sonra ölçülmüştür. Bu çalışmada kullanılan tüm test standartları Çizelge 2.6'da özetlenmiştir. Numuneler testler öncesi ISO 139:2005 standartına göre  $20 \pm 2$  °C ve  $65 \pm 4$  % bağıl nem koşullarında 24 saat kondisyonlanmışlardır. Tüm ölçümler aynı şekilde bitim işlemi görmüş numunelerle üç kere tekrar edilmiş ve ortalama alınmıştır. Su ve yağ iticilik testleri ISO 6330'da tanımlanan şekilde 5 ve 15 tekrarlı ev tipi yıkamanın ardından 80°C'de 20' tumbler kurutma sonrası gerçekleştirilmiştir. Numunelerin yarısı 150°C'de 60 saniye ısının iticilik geri kazanımı üzerine etkisini gözlemlemek üzere ütülenmiştir. Bitim işlemi görmüş numuneler ve kontrol numuneleri Nu-Martindale aşınma test cihazı (Mesdan

İtalya) ile ISO 12947-3 standartına göre iki farklı tur sayısında (150 ve 300) aşınmaya tabi tutulmuştur.

Çizelge 2.6. Tekstil Test Standartları

Test metot başlığı	Standart test referansı	Yorumlar
Spray Test	ISO 4920-81	Kumaşların yüzey ıslanmasına karşı dayanımının tespiti
Yağ İticilik	ISO 14419	Hidrokarbon dayanım testi
Aşınma	ISO 12947-3	Martindale metodu ile kumaşların dayanımı- Kısım 3 Kütle kaybı tespiti
Yıkama	ISO 6330	Tekstil testi için ev tipi yıkama ve kurutma prosedürleri
Kondisyonlama	ISO 139:2005	Analiz öncesi numunelerin bekleme koşulları
Kopma Dayanımı	ISO 13934-1	Kumaşların kopma özellikleri- Kısım 1 Şerit metodu (strip) kullanarak maksimum yükün tespiti

Su iticilik testleri yüzey ıslanmasına, su emilim ve geçirgenliğine dayanımı ölçer. Yüzey ıslanmasının derecesini tespit için ISO 4920 standartını izleyen spray test kullanılmıştır. Test boyunca numune halkalar arasında 15 cm çapında gergin olarak 45° açıda tutulmuş ve 250 ml destile su 23 ± 1°C de numune üzerine 15.2 cm mesafeden püskürtülmüştür. Hafifçe suyun fazlası uzaklaştırılıp yüzey ıslanmasını değerlendirmek üzere derecelendirilmiştir. Yüksek derece daha iyi su iticiliği gösterir ve genelde 80 ve yukarısı (90-100) kumaşın kabul edilebilir bir su iticiliğe sahip olduğunu gösterir. Şekil 2.6'da spray test ölçüm aparatı gösterilmiştir.



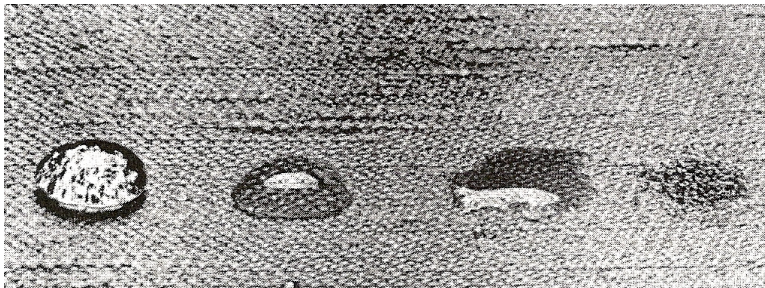
Şekil 2.6. Spray Test Ölçüm Aparatı

Yağ iticilik ISO 14419 standartına göre ölçülmüştür. Bu testte yağ damlaları yüzey üzerine biriktirilmiş ve 30 saniye boyunca kalmaları sağlanmıştır. Daha sonra bir kağıt mendille emdirilerek ya da silinerek mamül üzerinde kalan ıslanma izleri gözlemlenir. Farklı sıvı gerilimine sahip farklı özellikte sekiz sıvı, iticiliği en kolay vazelin 1 numaradan en zor n-heptan 8 numaraya kadar derecelendirilir (Çizelge 2.7). Yağ iticilik mamül yüzeyini ıslatmayacak maksimum sıvı seviyesi olarak ifade edilir. Daha detaylı mukayeseler için her sıvının çoklu damlaları test edilir. Genelde 5 ve yukarısı yağ iticilik değeri kabul edilebilirdir. Şekil 2.7’de damlaların yüzeysel görünümü gösterilmiştir.

Çizelge 2.7. Yağ İtici Tanımı

Yağ iticilik derecelendirme	Test sıvısı	$\gamma_L$ , mN/M
8	n-heptan	19.8
7	n-oktan	21.4
6	n-dekan	23.5
5	n-dodekan	24.7
4	n-tetradekan	26.4
3	n-hexadekan	27.3
2	35/65 mix og n-hexadekan/vazelin	29.6
1	Vazelin	31.5

**KAYNAK:** Yağ iticilik ISO 14419 standardı



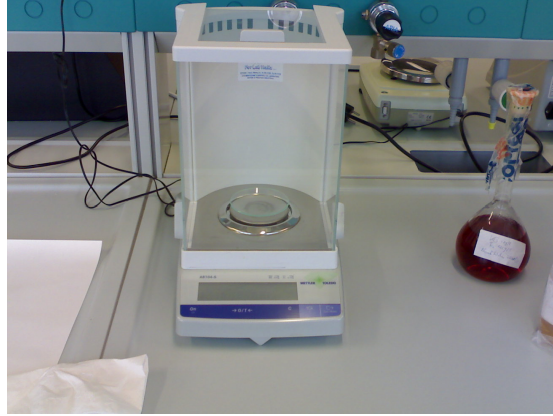
Şekil 2.7. Kumaşın Yağ İticiliğinin Gösterimi

**KAYNAK:** Yağ iticilik ISO 14419 standardı

Kumaşın metre kare ağırlığı (GSM), kopma dayanımı (TS) ve kopma uzaması (ELB) özellikleri Çizelge 2.8’de Pamuk ve Pamuk/PES kumaş numuneleri için tanımlandığı gibi tüm dendrimer aplikasyonları için ölçülmüştür. Ölçüm değerleri bir sonraki bölüm Çizelge 3.2’de listelenmiştir. GSM birim alandaki kumaş ağırlığının standart ölçümüdür ve tüm numuneler için şu şekilde belirlenmiştir: 20 cm<sup>2</sup> boyutlu numunelerin ağırlığı Şekil 2.8’de gösterilen Mettler terazisinde ( $\pm 10^{-5}$  g) ölçülür. Kumaş ağırlığının yüzde değişimi Denklem 2.1 ile hesaplanır.

$$\text{Ağırlık değişimi (\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Denklem 2.1’deki  $W_1$  mamülün bitim işlemi sonrası ağırlığı ve  $W_0$  bitim işlemi görmemiş mamülün başlangıç ağırlığıdır.

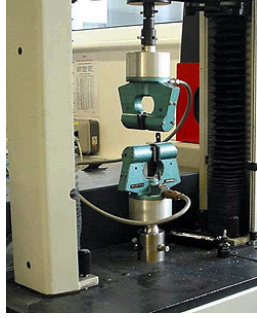


Şekil 2.8. Numune Ağırlık Ölçüm Terazisi

Kopma dayanımı ve kopma uzaması ISO 13934-1 standartına göre Şekil 2.9’da gösterilen Instron Tensile Tester model 4501 (CRE) dinamometresinde standart test metotları kullanılarak ölçülmüştür. Beşi çözü ve diğer beşi de atkı yönünde olacak şekilde test için on numune hazırlanmıştır. Tüm deney sonuçlarının standart sapmaları  $\pm 2.5\%$  ‘den küçük çıkmıştır.

Çizelge 2.8. Kopma, uzama ve ağırlık özellikleri

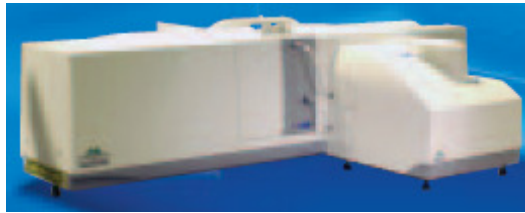
Özellikler	Sembol	Tanım	Birim
Kopma dayanımı (Tensile strength)	TS	Gerilime tabi tutulduğunda materyalin kopmaya karşı gösterdiği dayanım	N
Kopma uzaması (Elongation at break)	ELB	Numunenin tamamen kopuşu anında boyundaki uzama yüzdesi	%
Metre kare ağırlığı (Grams per square)	GSM	Kumaşların birim alanı üzerine etkileyen yer çekimi kuvvetinin standart ölçümü	g/m <sup>2</sup>



Şekil 2.9. Instron Tensile Tester model 4501 (CRE) dinamometresi

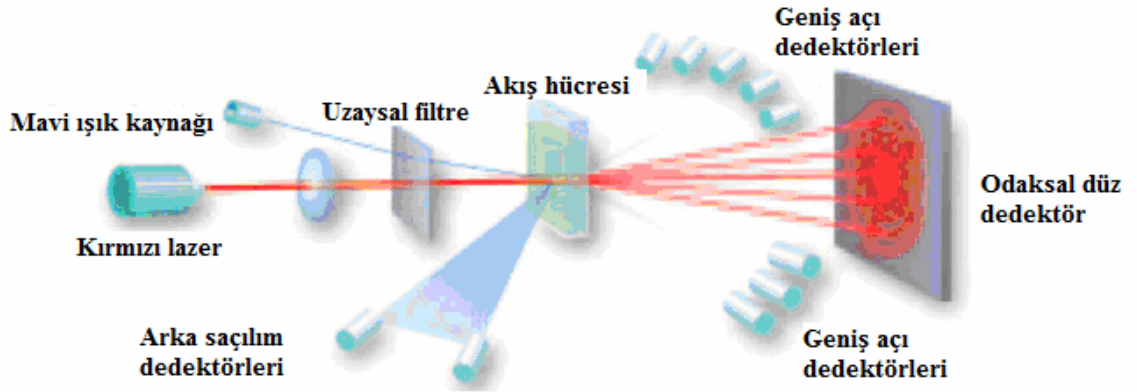
## 2.8. Partikül Büyüklüğü Ölçümü

Kimyasalların partikül büyüklükleri Şekil 2.10'da gösterilen Malvern Instruments Mastersizer 2000 cihazı ile ölçülmüştür. Şekil 2.11'de cihazın çalışma mekanizması özetlenmiştir.



Şekil 2.10. Mastersizer 2000 partikül büyüklüğü ölçüm cihazı

**KAYNAK:** [http://www.malvern.com/common/downloads/MRK501-02\\_LR.pdf](http://www.malvern.com/common/downloads/MRK501-02_LR.pdf)



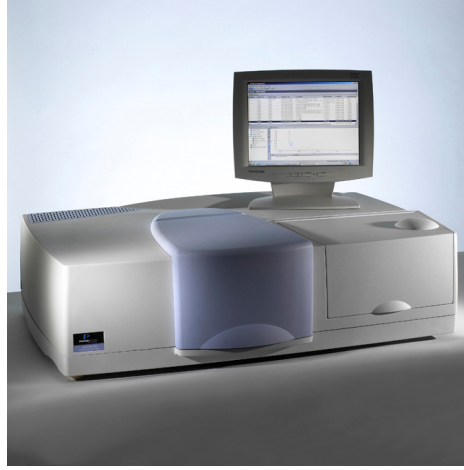
Şekil 2.11. Partikül Büyüklüğü Ölçüm Mekanizması

**KAYNAK:** [http://www.malvern.com/common/downloads/MRK501-02\\_LR.pdf](http://www.malvern.com/common/downloads/MRK501-02_LR.pdf)

Lazer difraksiyon ölçümü sırasında partiküller odaklı ışın demeti içinden geçerler. Bu partiküller ışığı bir açıda saçarlar. Bu açı boyutlarına tersinir olarak orantılıdır. Saçılan ışığın açısız yoğunluğu daha sonra ışığa hassas dedektörler tarafından ölçülür. Bu dedektörlerin sayısı ve pozisyonu geniş boyut aralığında maksimum çözünürlüğü sağlayacak şekilde optimize edilmiştir. Açıya karşı saçılım yoğunluğu haritası partikül büyüklüğünü ölçmede kullanılan temel bilgi kaynağıdır ([http://www.malvern.com/common/downloads/MRK501-02\\_LR.pdf](http://www.malvern.com/common/downloads/MRK501-02_LR.pdf), 2008).

## 2.9. Yüzey Reflektansı ve Düzgünlüğü

Boyanmamış kumaşların (bitim işlemi görmüş ve görmemiş) reflektansı Şekil 2.12'de gösterilen RSA-PE-150 ekipmanlı Lambda 950 Perkin Elmer cihazı ile ölçülmüştür.



Şekil 2.12. Lambda 950 Perkin Elmer Reflektans Ölçüm Cihazı

**KAYNAK:**<http://las.perkinelmer.com/Catalog/ProductInfoPage.htm?ProductID=L950>

Her reflektans değeri dört ölçümün ortalaması alınarak 1-2% hata toleransı ile belirlenmiştir. Reflektans yüzdesi değerleri (R%) Kubelka Munk eşitliği doğrultusunda K/S değerlerine dönüştürülmüştür (Denklem 1.3).

Yüzey yükseklikleri dağılımı Gaussian olası dağılımı tarafından tanımlanan rastgele düzensüz yüzey için reflektans aşağıdaki Denklem 2.2 ile ilişkilendirilebilir.

$$R_r = R_s \exp [ - (4\pi\sigma \cos i / \lambda)^2 ] \quad (2.2)$$

Denklem 2.2'de  $R_s$  and  $R_r$  düzgün ve pürüzlü yüzeylerin sırasıyla spekular (optik) reflektanslarıdır;  $\sigma$  yüzey pürüzlülüğünün bir fonksiyonu olarak yüzeyin temel seviyesinden standart sapmasıdır;  $i$  ve  $\lambda$  sırasıyla ışığın anlık açısı ve dalga boyudur.

Eşitliğe göre spekular reflektans, ışık dağılımını arttıran ve yüzey yansımalarını azaltan veya tam tersi etki gösteren yüzey pürüzlülüğü ile azalır (Jang 2006). Böylece sonuç olarak küçük partikül büyüklüğündeki kimyasallar uniform dispersiyon yüzeyini sağlayan yüksek yüzey alanına yani düzgün yansıma yüzeyine sahiptirler.

Kumaşların bitim işlemi sonrası morfolojik değişimleri AutoProbe CP Atomik kuvvet Mikroskobu (AFM) (ThermoMicroscopes, ABD) ile belirlenmiştir. 1  $\mu\text{m}$  kare alanları X-Y boyutlarında temassız moda ayarlı işlem yapılarak taranmıştır. Tüm AFM

görüntüleri oda sıcaklığında toplanmıştır. İşlem görmüş kumaşların yüzey düzgünlüğündeki değişimler sıranan alanların dikey Z boyutlu değerlerinin karesel ortalama değeri (RSM) olarak Denklem 2.3 eşitliği kullanılarak gösterilmiştir.

$$RMS_{xy} = \sqrt{\sum_{x,y=1}^N \frac{(Z_{x,y} - Z_{average})^2}{N^2}} \quad (2.3)$$

## 2.10. Renk Farkı ve Absorbans

Boyanmış Pamuk ve Pamuk/PES (bitim işlemi görmemiş ve görmüş) numunelerin renk koordinatları ve bitim kimyasallarının ultraviyole-görünür absorpsiyon spektralleri ISO 105 J01 standartına göre D65/10<sup>0</sup> aydınlatıcı altında Şekil 2.13’de gösterilen Thermo Nicolet Evolution 500 UV- Visible Spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür. Her numune için her ölçümden önce 90° döndürülerek 400-700 nm dalga boyları arasında yapılan dört ölçümün ortalaması alınmıştır.



Şekil 2.13. Thermo Evolution 500 UV- Visible Spektrofotometre Cihazı

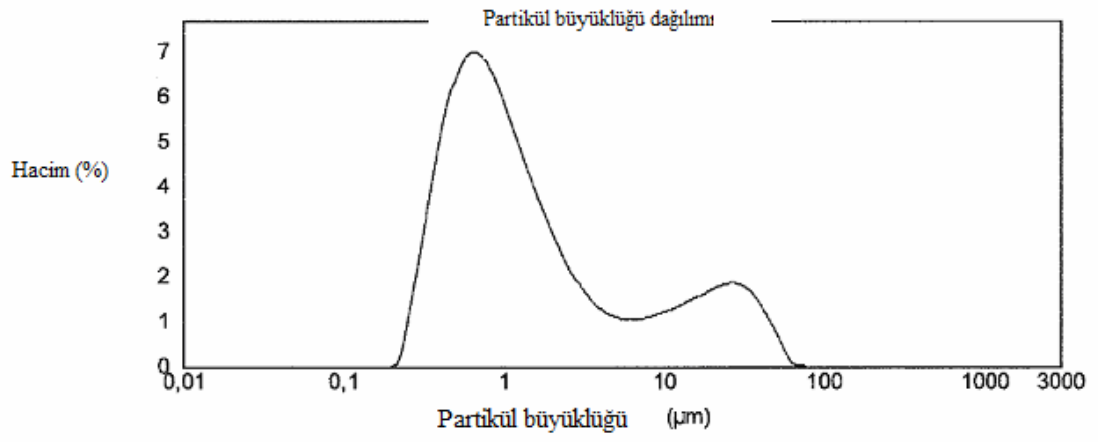
Boyarmadde/bitim kimyasalları ve boyarmadde/su çözeltilerinin absorbans ölçümü sonucu çözelti içindeki boyarmaddelerin  $\lambda_{max}$ ’larındaki absorbans değerleri alınmıştır. Hazırlanan çözeltilerdeki reaktif dispers boyarmaddeler ve her üç bitim kimyasalı çözeltisi proseslerde kullanılan konsantrasyonları 1:100 oranında seyreltilmiş ve 1:1 karışım oranında boyarmadde/su veya boyarmadde/bitim kimyasalı çözeltileri hazırlanmıştır.



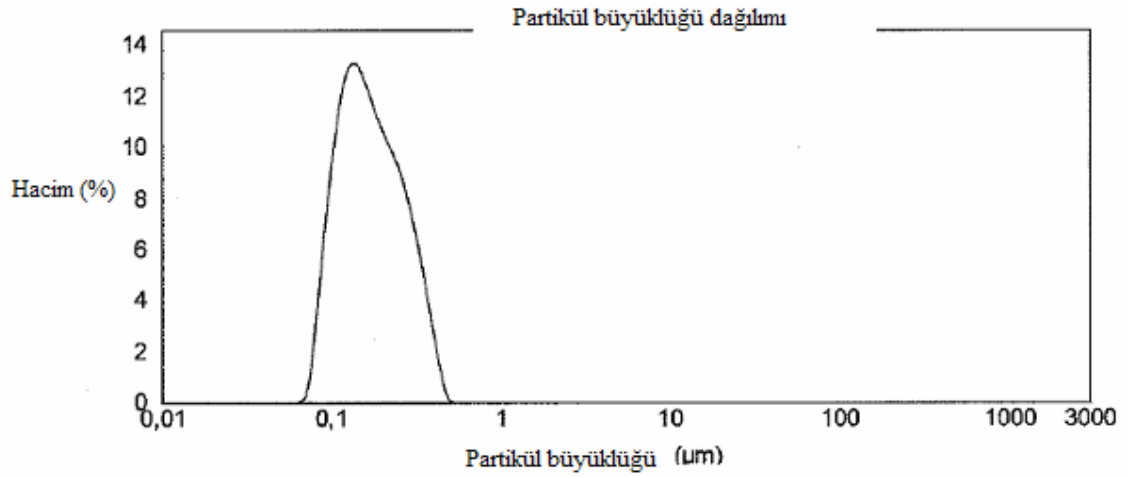
### 3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

#### 3.1. Partikül Büyüklüğü Ölçüm Değerleri

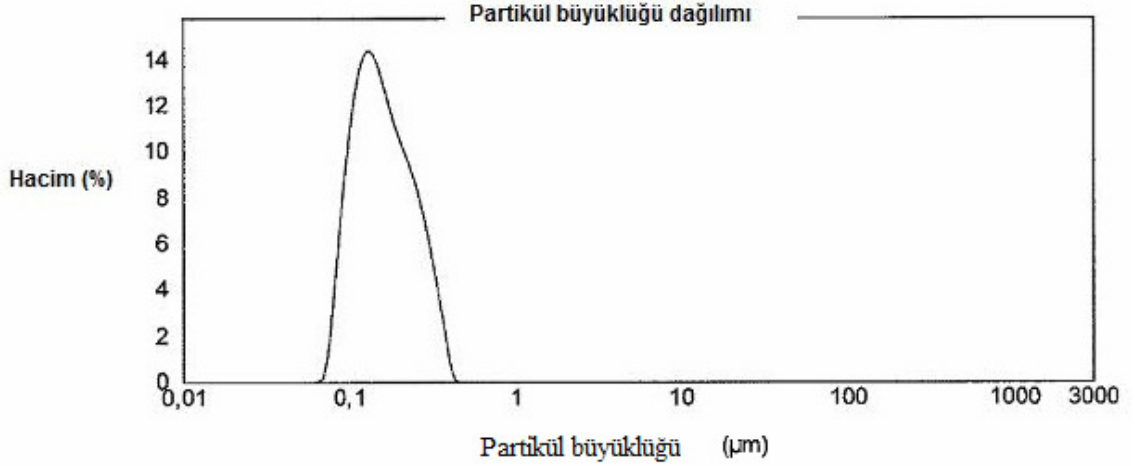
DSİ, DSYİ ve FSYİ bitim işlemlerinin kimyasallarının partikül büyüklükleri Şekil 3.1-3.2 ve 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. DSİ Partikül Büyüklüğü



Şekil 3.2. DSYİ Partikül Büyüklüğü



Şekil 3.3. FSYİ Partikül Büyüklüğü

Üç ürünlerdeki tüm kimyasal maddeler nano aralıkta yaklaşık eşit boyuttadırlar. Sadece DSİ ürününde düşük konsantrasyonda 10-100 nm arası boyutta partiküllere rastlanmıştır. Dykes'in tanımladığı gibi (Dykes 2001) bu durum dendrimerlerin kendi kendine birleşmeleri sonucu bu ikinci boyut aralığını oluşturma nedeniyle görülmüş olabilir. Aynı ölçüm sonuçlarına göre nano partiküllerin özgül yüzey alanları DSİ, DSYİ ve FSYİ için sırasıyla  $6,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $38 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $40,1 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak tespit edilmiştir. Partikül yüzey alanı partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. En yüksek partikül yüzey alanına yüksek oranda nanometre boyutlu partikül konsantrasyonu ile erişilir. Şekil 3.1-3.2 ve 3.3'de ürünlerin yüzey alanlarına baktığımızda dendrimerlerin DSİ ürünü içinde hacimsel yoğunluğunun diğer ürünler ile karşılaştırıldığında daha az olduğunu görürüz. Bu da DSİ ürününden aynı su ve yağ iticilik efektini sağlamada DSYİ ve FSYİ'den daha fazla kullanılma nedenini açıklamaktadır. Tekstil mamüllerine fikse olan partiküllerin dağılımı işlemsiz kumaşların karesel ortalama değerlerinden (RMS) sapma görülmesine yol açar. Kullanılan kimyasalların Pamuk numuneleri için iticilik performanslarına göre seçilen konsantrasyonlarında RSM değerleri Tablo 4.1'de gösterildiği gibi partikül büyüklüğü ne kadar azsa tekstil yüzeyine applike edilen polimer tabakası o kadar düzgün olmaktadır. Bitim maddelerinin aplikasyonu ile lif ve iplikler arası sürtünme kuvvetinin arttığı tekstil yüzeyindeki düzgünlük efektiyle kanıtlanır.

Çizelge 3.1. Bitim işlemi görmüş ve görmemiş kumaşların AFM yüzey karakterizasyonu

Numuneler	Konsantrasyon (g/l)	RMS nm
İşlemsiz	0	25.41
DSİ	125	13.7
DSYİ	50	6.9
FSYİ	50	6.5

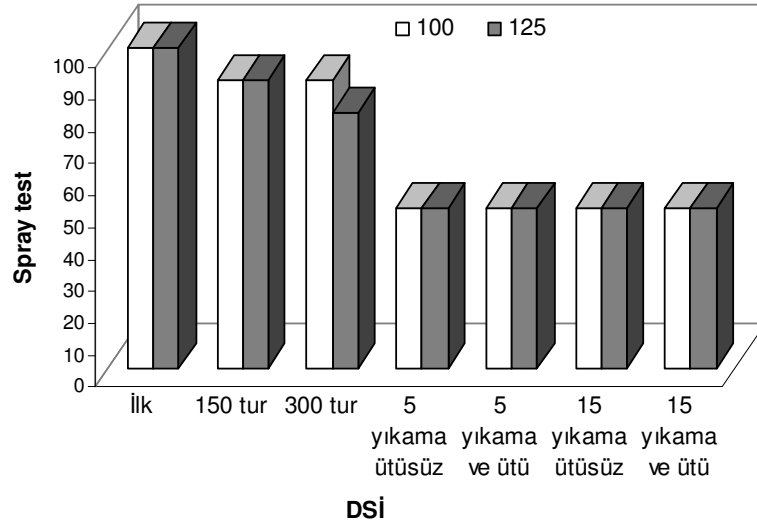
Sonuç olarak dendrimer ve florokarbon bitim işlemlerinden sonra numuneler çok benzer mekanik özellikler göstermiştir. DSİ, DSYİ ve FSYİ bitim maddeleri ile işlem görmüş kumaşların mekanik özelliklerindeki (ağırlık değişimi, kopma dayanımı ve kopma anındaki uzama) değişim Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Bitim işlemi görmüş kumaşların mekanik özellikleri

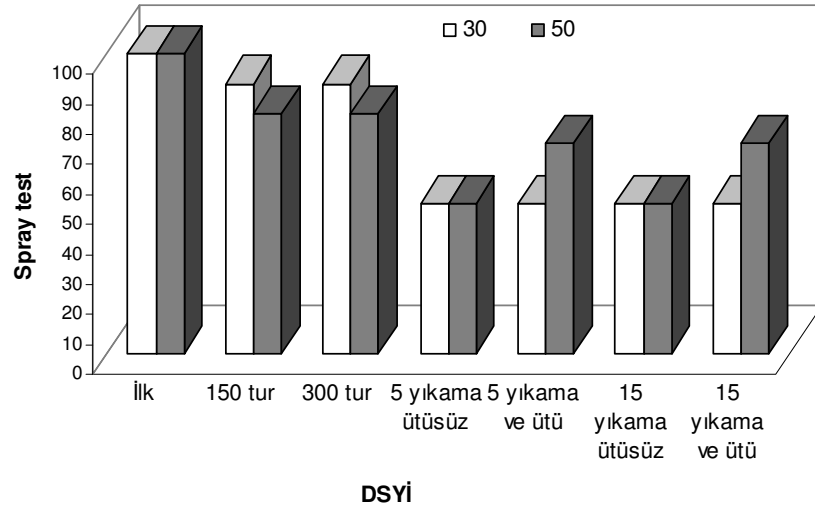
Pamuk	İşlemsiz	DSİ		DSYİ		FSYİ		
Konsantrasyon(g/l)	0	100	125	30	50	30	50	
GSM (g/m <sup>2</sup> )	66.80	70.84	70.79	69.29	71.39	69.00	70.05	
Ağırlık değişimi (%)	0.0	6.0	6.0	3.7	6.9	4.0	6.7	
TS (N)	Çözgü	223.1	212.2	204.5	235.8	219.3	237.7	220.4
	Atkı	144.6	85.5	112.7	152.7	192.3	154.1	189.3
ELB (%)	Çözgü	7.6	4.5	3.6	4.6	5.5	4.7	5.3
	Atkı	14.1	15.8	18.0	23.2	26.0	23.1	25.0
Pamuk/PES	İşlemsiz	DSİ		DSYİ		FSYİ		
Konsantrasyon (g/l)	0	80	130	30	50	30	50	
GSM (g/m <sup>2</sup> )	94.70	95.41	100.50	97.53	96.95	97.41	96.00	
Ağırlık değişimi (%)	0.0	0.8	6.1	3.0	2.4	2.5	2.5	
TS (N)	Çözgü	639.6	642.5	642.5	600.1	639.8	610.7	640.0
	Atkı	401.4	387.1	387.1	393.4	315.4	392.6	360.1
ELB (%)	Çözgü	7.3	5.4	5.4	5.4	5.5	6.0	5.4
	Atkı	70.9	81.9	81.9	78.6	63.4	78.9	66.9

### 3.2. İticilik Ölçümleri

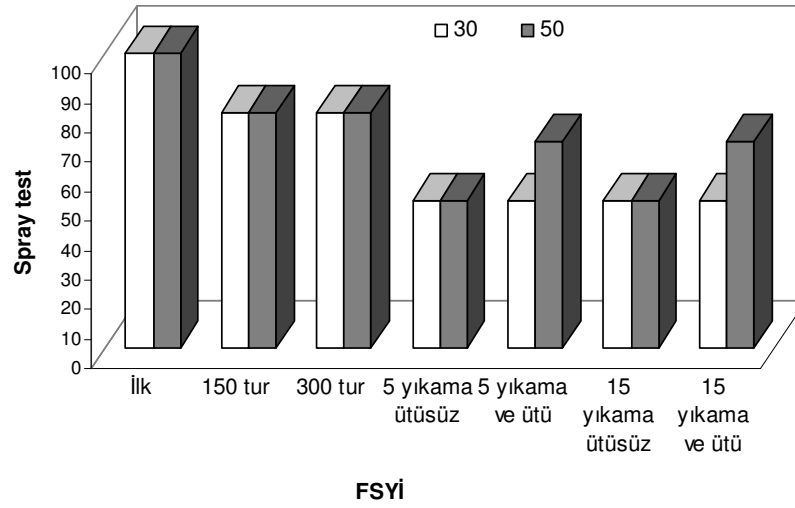
Pamuk numuneleri için Şekil 3.4- 3.5- 3.6'da ve Pamuk/PES numuneleri için Şekil 3.7- 3.8-3.9'da gösterildiği gibi dendrimerlerin yüksek su iticilik değerleri florokarbon polimerleri ile birleştirildiklerinde iyileşme eğilimi gösterirler. Üç farklı bitim işlemi için de başlangıç su iticilik değerleri aynıdır. Pamuk ve Pamuk/PES numunelerinin dendrimer bitim işlemi sonrasında dikkate değer bir kopma dayanımı farkı ve ağırlık kaybı görülmemiştir. Abrazyon sonrasında performans kaybı düşük oranda görülmüştür. Dendrimerlerin tekstil yüzeylerine bağlanma özellikleri kabul edilebilir haslık ve aşınmaya dayanımlı iticilik efekti ile sonuçlanır.



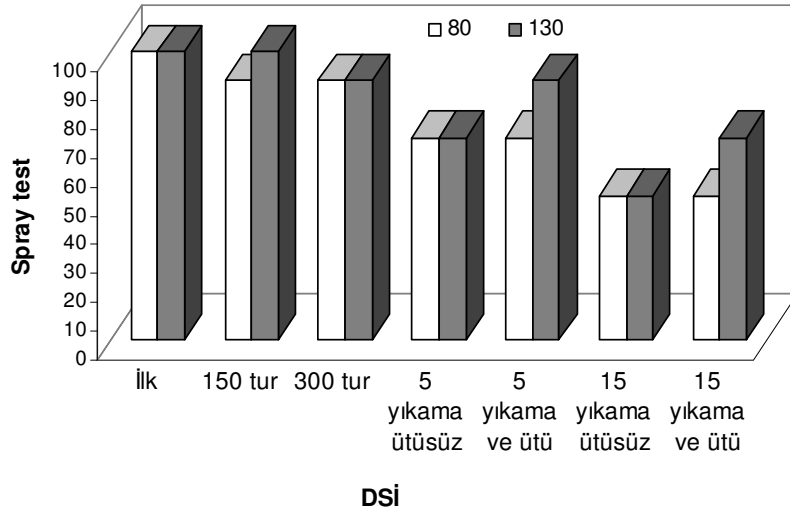
Şekil 3.4. DSİ bitim sonrası Pamuk numuneleri için su iticilik



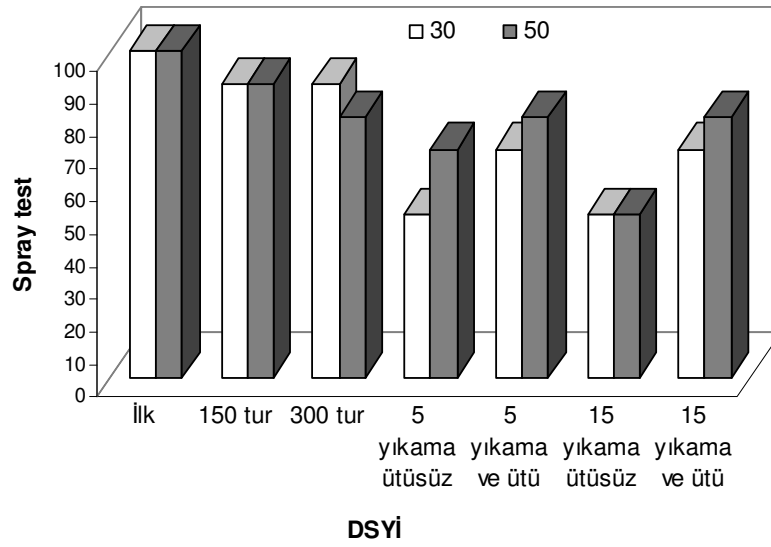
Şekil 3.5. DSYİ bitim sonrası Pamuk numuneleri için su iticilik



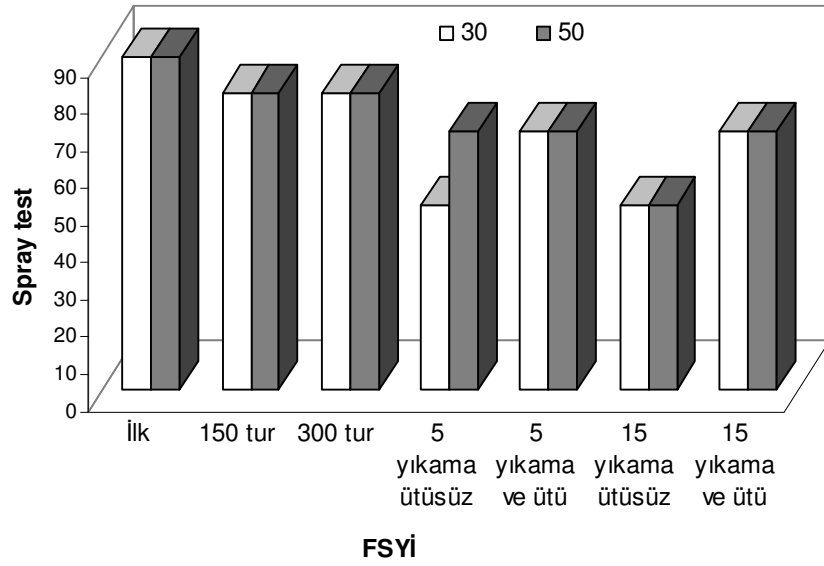
Şekil 3.6. FSYİ bitim sonrası Pamuk numuneleri için su iticilik



Şekil 3.7. DSİ bitim sonrası Pamuk/PES numuneleri için su iticilik



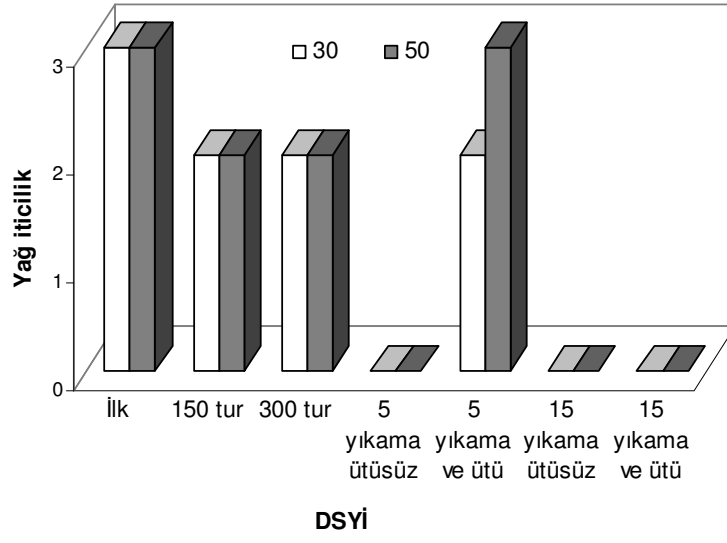
Şekil 3.8. DSYİ bitim sonrası Pamuk/PES numuneleri için su iticilik



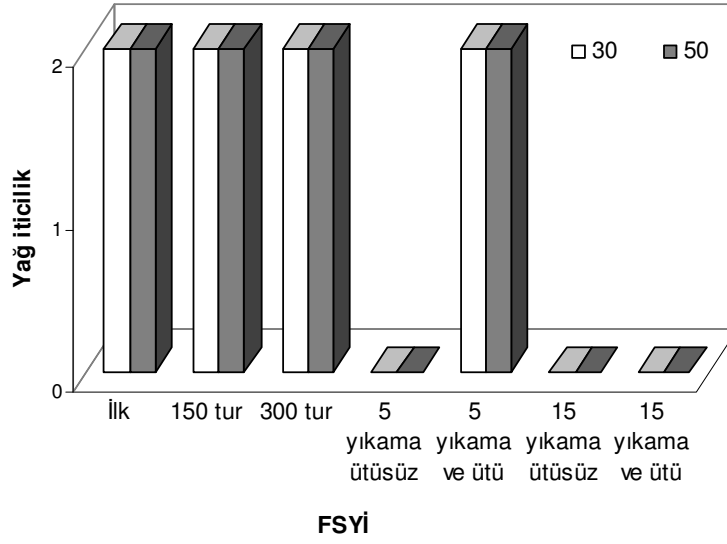
Şekil 3.9. FSYİ bitim sonrası Pamuk/PES numunleri için su iticilik

Yağ iticilik ölçümleri sonucu DSYİ ürününün yağ iticiliğinin olmadığı görülmüştür. Bu durum yağ moleküllerine (20-35 mN/m) göre ürünün daha yüksek kritik yüzey enerjisine sahip olmasından ileri geliyor olabilir. DSYİ ve FSYİ ürünleri bünyelerindeki florokarbon grupları varlığında çok düşük kritik yüzey enerjisini (6 mN/m) sağlayabilmektedirler (Duschek 2001). DSYİ ve FSYİ ürünleri ile yağ iticilikteki değişim Pamuk numuneleri için Şekil 3.10 ve 3.11’de ve Pamuk/PES numuneleri için Şekil 3.12 ve 3.13’de gösterilmiştir.

FSYİ ürünlerinde DSYİ dendrimer içerikli ürüne göre konsantrasyonun iticiliğe etkisi daha net olarak görülmektedir. Bu durum DSYİ ürününde florokarbon zincirlerinin dendrimerler etkisiyle sağlanan oryantasyonu ile açıklanabilir. Bu nedenle aynı iticilik etkisini sağlamak için DSYİ ürününden, dendrimer içermeyen FSYİ ürününe kıyasla daha düşük oranda florokarbon içerecek şekilde aynı veya daha düşük konsantrasyonda kullanarak aynı etki sağlanmış olacaktır (Duschek 2004). Bu hem çevreci hem de daha ekonomik bir yaklaşımdır.

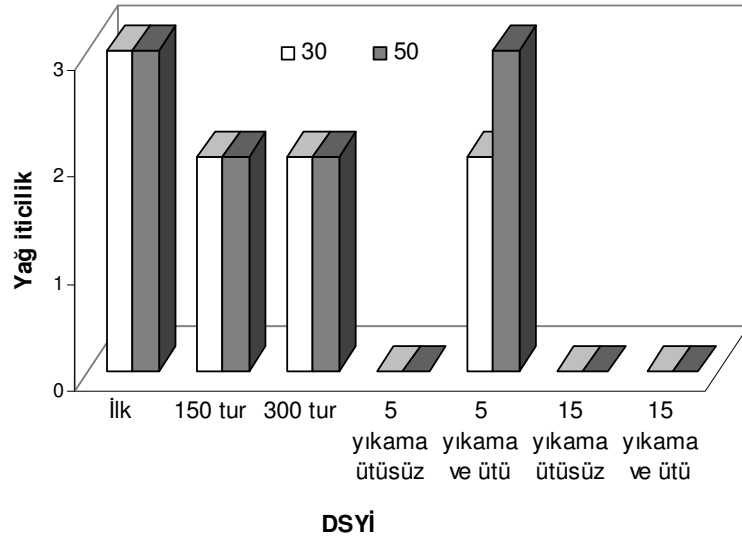


Şekil 3.10. DSYİ bitim sonrası Pamuk numuneleri için yağ iticilik

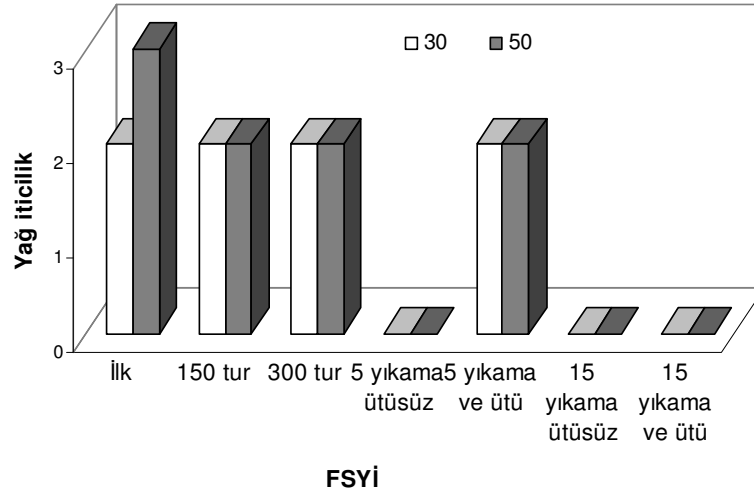


Şekil 3.11. FSYİ bitim sonrası Pamuk numuneleri için yağ iticilik





Şekil 3.12. DSYİ bitim sonrası Pamuk/PES numuneleri için yağ iticilik



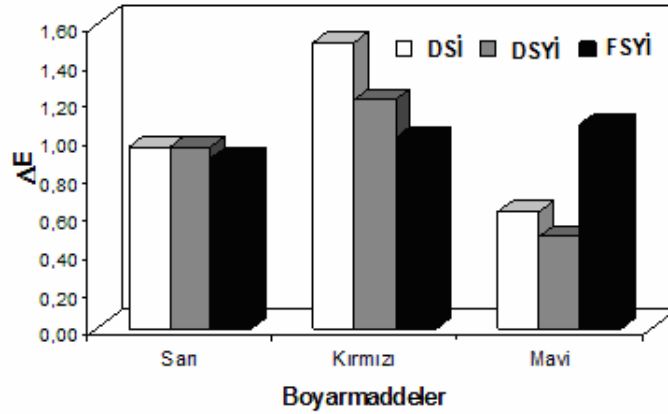
Şekil 3.13. FSYİ bitim sonrası Pamuk/PES numuneleri için yağ iticilik

Yeterli fiksaj sağlanmasına rağmen florokarbon bitim işlemi gören tekstil mamülleri yıkamadan sonra büyük oranda efekt kaybına maruz kalırlar. Bunun nedeni florokarbon polimerlerinin yıkama makinasında olumsuz koşullara maruz kalmalarıdır. Yüze aktif maddeler özellikle polar ortam sağlayan su ve en az 40°C sıcaklık mekanik etkenlerin etkisiyle birleşince oryante olmuş florokarbon zincirlerinin uçlardan tekstil mamül yüzeyine gömülmesine ve büyük oranda düzgün yerleşimlerinin bozulmasına neden olurlar. Sonuçlardan da görüldüğü gibi kurutmadan sonra polimer hala mamül üzerinde

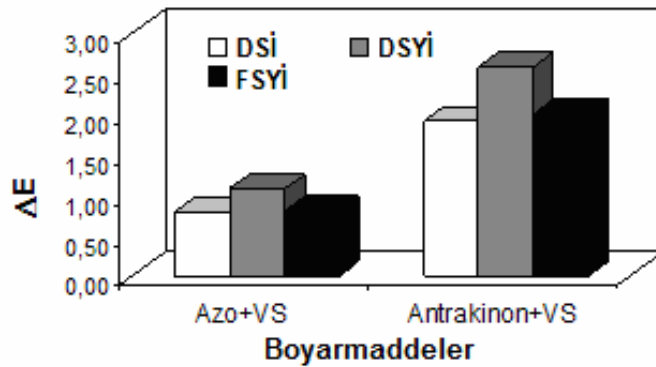
bulunmaktadır. Buna rağmen yan zincirleri düzensüz yerleşimdedir ki bu da neden su ve yağ iticilik etkileri göstermediklerinin gerekçesidir. Florokarbon zincirlerinin erime noktası yaklaşık 80-90°C olduğundan oda koşullarında veya kurutma sıcaklığında kendiliğinden tekrar oluşumu gerçekleşemez. Basit bir ütüleme işlemi uygulanarak florokarbon zincirlerinin ergime sıcaklığına ulaşıp yeterli oranda organize olmaları ve eski iticilik performans seviyelerine ulaşmaları sağlanabilir (Duschek 2001). Fikrimize göre yıkama ve abrazyon sonrası su iticiliğin değişimi bu nedenle ilişkilidir.

### 3.3. Renk Farkı Ölçümleri

CIELAB renk uzayı ile renk değişimi değerlendirmesi ton, kroma veya parlaklık için olsun görünür dalga boyundaki yüzey yansımasına dayanır (400-700 nm). Üç ürün uygulaması sonrasında bu faktörlere yansıyan renk farklılıkları tespit edilmiştir (Anonim 1991). Renk farklılıkları Pamuk numuneler için Şekil 3.14 ve Pamuk/PES numuneleri için Şekil 3.15’de gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Pamuk kumaşlarda DSİ, DSYİ ve FSYİ bitimi sonrası renk farkı



Şekil 3.15 Pamuk/PES kumaşlarda DSİ, DSYİ ve FSYİ bitimi sonrası renk farkı

Şekil 3.14 ve 3.15’de gösterilen renk eşlemeleri ve boyama için seçilen boyarmaddelerin bitim işlemi sonrasında belirlenen Pamuk ve Pamuk/PES kumaşlar için sırasıyla Çizelge 3.3 ve 3.4’teki  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  değerleri bitim işlemlerinin tekstil mamülleri rengi üzerine farkedilir bir etkisi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.3. Bitim işlemleri sonucu Pamuk kumaşlarda  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  değişimi

Renk	$\Delta L^*$			$\Delta a^*$			$\Delta b^*$		
	DSİ	DSYİ	FSYİ	DSİ	DSYİ	FSYİ	DSİ	DSYİ	FSYİ
Sarı	0.40	0.84	0.80	0.78	0.30	0.25	0.38	-0.30	-0.29
Kırmızı	-0.77	0.37	0.25	-1.86	-1.29	-1.15	-1.01	-1.03	-0.59
Mavi	0.34	0.28	-0.39	-0.46	-0.36	0.88	-0.22	-0.15	-0.46

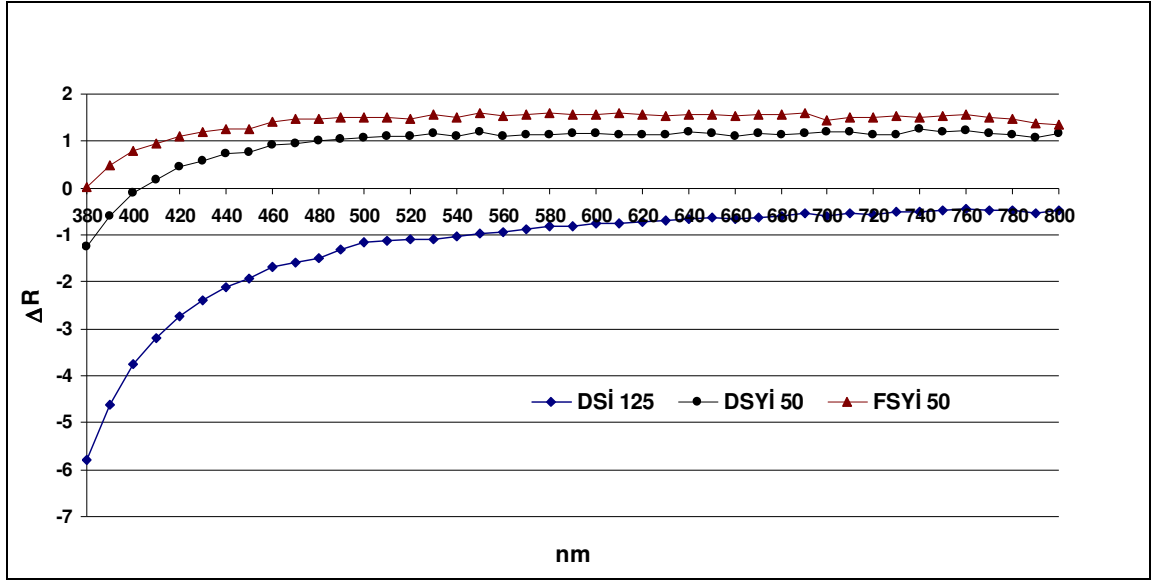
Çizelge 3.4. Bitim işlemleri sonucu Pamuk/PES kumaşlarda  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  değişimi

Grup	$\Delta L^*$			$\Delta a^*$			$\Delta b^*$		
	DSİ	DSYİ	FSYİ	DSİ	DSYİ	FSYİ	DSİ	DSYİ	FSYİ
Azo+VS	0.25	0.64	0.65	0.65	0.87	-0.29	-0.35	0.04	-0.14
Antra+VS	0.51	1.36	-0.21	1.73	2.08	-0.15	-0.59	-0.66	-0.41

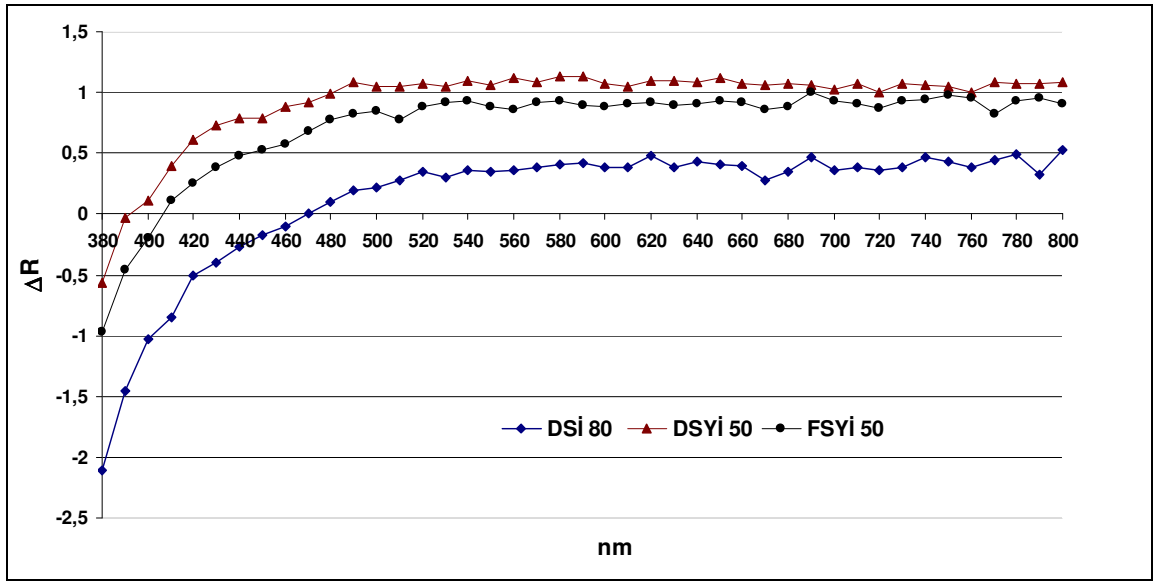
### 3.4. Reflektans Farkı Ölçümleri

Bitim işlemi sonrası karşılaşılan renk farkının en önemli nedenlerinden biri kontrol (işlemsiz) ve işlem görmüş numunelerin yüzde reflektans değerleri birbirinden çıkarılarak elde edilen reflektans farkına ( $\Delta R$ ) yansıyan yüzey düzgünlüğüdür. Şekil 3.16 ve 3.17’de numunelerin üç farklı ürünle seçilen optimum konsantrasyonda aplikasyon sonrası  $\Delta R$  değerleri gösterilmiştir.

Sonuçlar bitim işlemlerinin kumaş yüzde reflektans değerlerini büyük ölçüde değiştirdiğini göstermiştir. Küçük partikül büyüklüklü kimyasallar daha yüksek yüzde reflektans değerleri vermektedir.



Şekil 3.16. Üç ürün performans verilerine bakılarak seçilen konsantrasyonlarda Pamuk kumaşlar için reflektans farkı



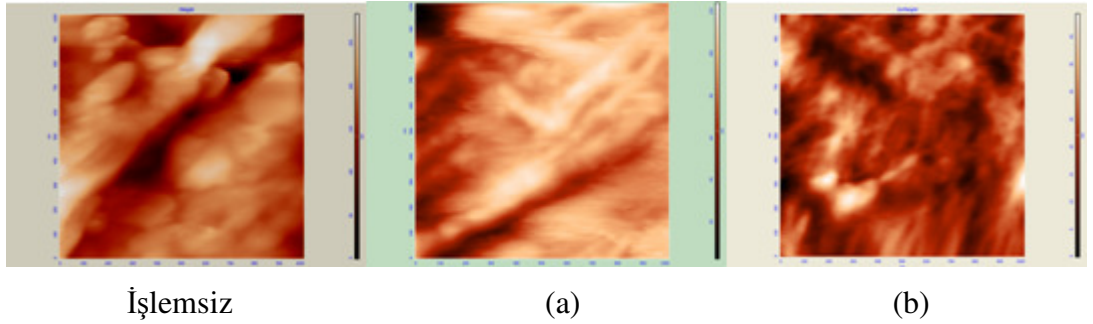
Şekil 3.17. Üç ürün performans verilerine bakılarak seçilen konsantrasyonlarda Pamuk/PES kumaşlar için reflektans farkı

Reflektans farkı grafiklerinden de görüldüğü gibi üç ürün benzer eğim göstermektedir. Görünür bölge 400-530 nm dalga boyu civarında daha yüksek reflektans farkı görülmekte ve 530 nm den sonra tüm ürünler için eğri yatay doğrusal bir hal almaktadır. Bunun yanında kısa dalga boyunda DSİ reflektans farkının diğer iki ürün olan DSYİ ve FSYİ değerlerinden her zaman daha yüksek olduğu dikkat çekmiştir.

Bu durum DSİ ürününün ölçülen partikül büyüklük değerinin florokarbon polimerleri içeren DSYİ ve FSYİ ürünlerinkinden daha yüksek olmasıyla açıklanabilir. DSİ partikül boyutu dağılımının gösterdiği üzere partikül boyutunun işlem görmüş kumaşın yüzey yansımada büyük öneme sahip olduğu söylenebilir.

Florokarbon içerikli ürünlerle işlem gören numunelerde kısa dalga boyunda daha fazla yüzde reflektans artışı görülmektedir ve 530 nm'den sonra pozitif reflektans stabil değerler almaktadır. Bu da ilgili ürünlerin kendi başına applike edildikleri kumaştan daha yüksek yansıma indeksine sahip olduğuna dikkati çeker. Partikül büyüklüğü azaldıkça yüzey alanı artar ve yüzeyde uniform bir dağılım sağlanır. Kumaş daha düzgün bir yüzeye sahip olur. Bu durum az oranda dendrimer içeren DSYİ ürününde de kendini göstermiştir. Bu ürün uygulaması sonrasında düzgün yüzey yansımaları florokarbonların yüksek oryantasyonunun dendrimerlerle sağlanması ile ilişkilendirilebilir.

Şekil 3.18'de sırasıyla işlemsiz, sadece dendrimer içerikli DSİ ve dendrimer/florokarbon polimer içerikli DSYİ ürünleri ile uygulaması yapılmış kumaşların AFM cihazı ile çekilen yüzey fotoğrafları görülmektedir. İşlem görmüş numunenin yükseklik profil dağılımı numunelerin reflektans farkı grafiklerinde gösterdikleri davranışlarla bağdaştırılabilir.

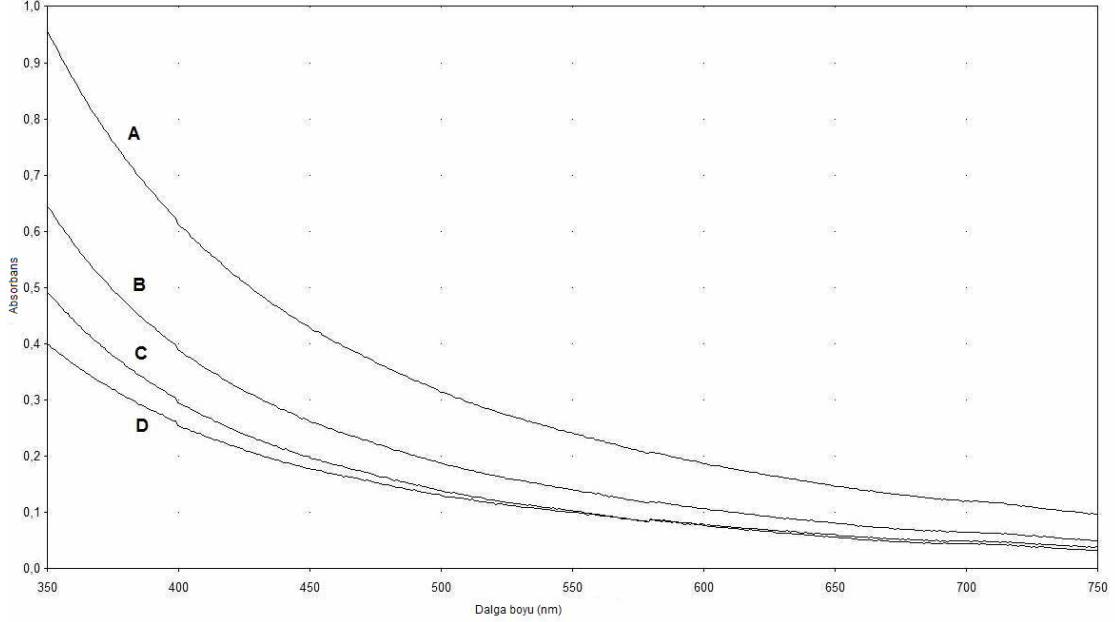


Şekil 3.18. İşlemsiz ve DSİ (a), DSYİ (b) ile işlem görmüş kumaşların yüzey düzgünlüğü

### 3.5. Absorbans Ölçümleri

Bitim kimyasallarının renk üzerine bir başka etkisi de Şekil 3.19'da gösterilen 400-700 nm görünür aralıktaki absorbanslarıdır. Reflektans farkı verilerinin tam tersine aynı

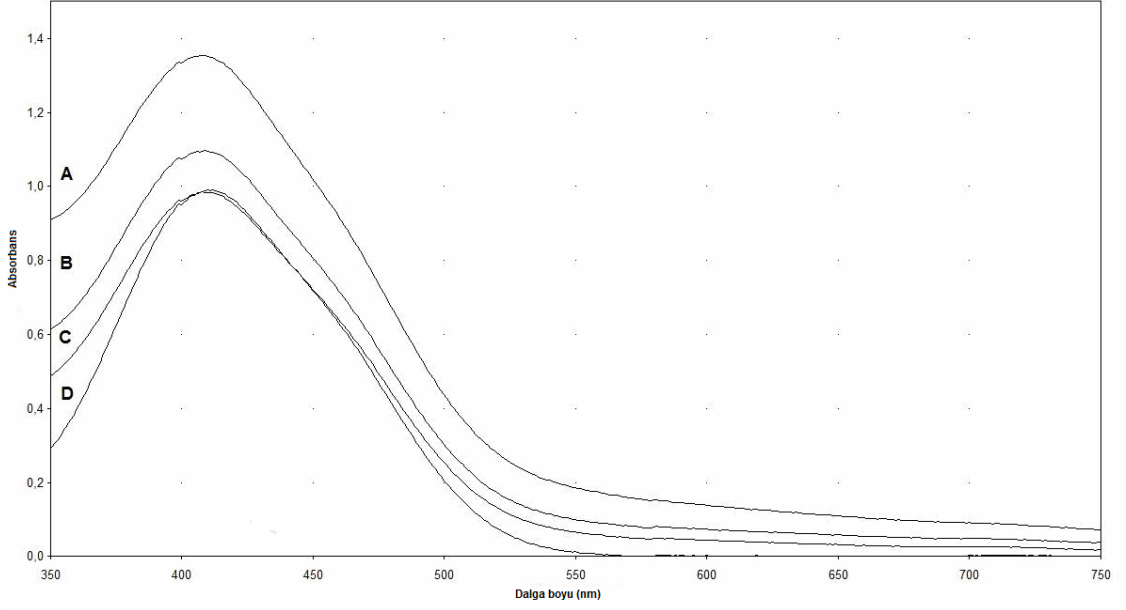
konsantrasyonda DSİ ürünü en düşük, sadece florokarbon içeren FSYİ ise en yüksek absorbans değerini göstermektedir.



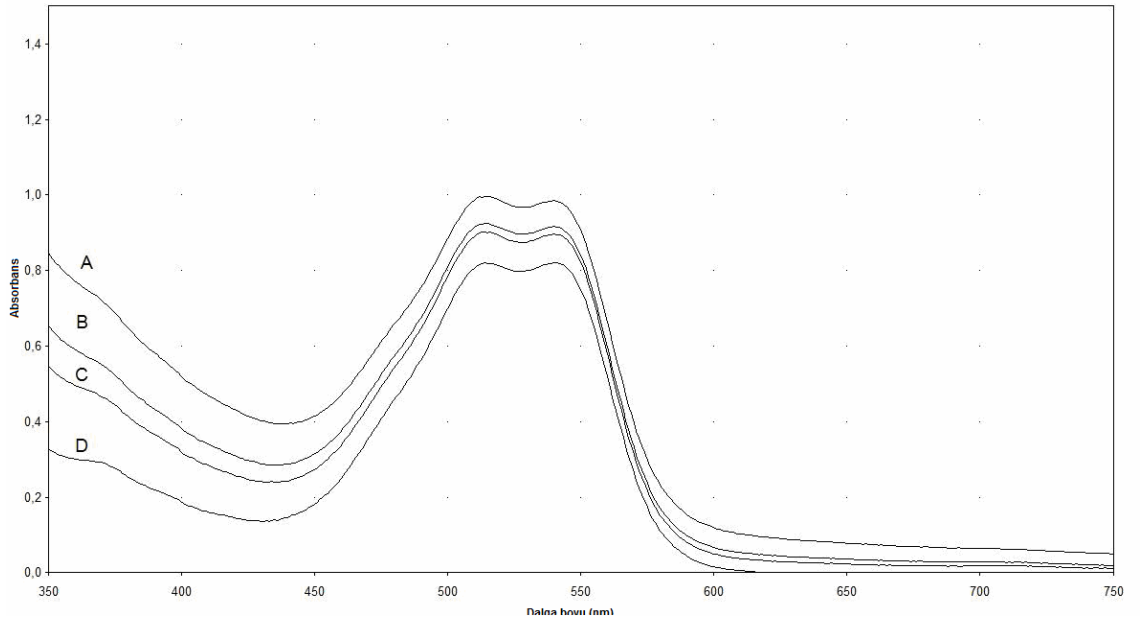
Şekil 3.19. DSİ (A:1,25 g/l; D: 0,5 g/l), DSYİ (B: 0,50 g/l), FSYİ (C: 0,50 g/l) çözeltilerinin görünür bölgede absorbans spektrumları.

Şekil 3.19'da gösterildiği gibi her absorbans eğrisi için iki belirgin kısım oluşmuştur. İlk kısım ürünlerin yüksek oranda absorbe edildiği ve eğriler arası farkın çok büyük olduğu yaklaşık 350-500 nm dalga boyları arasındır. Bu kısımdan sonra absorbans dereceli olarak azalmakta ve eğriler arası fark da giderek küçülmektedir. Bu durum eş değer konsantrasyonlar kullanıldığında geçerlidir (B, C, D: 0,50 g/l). Aynı ürün için absorbans konsantrasyonla orantılı olarak artmaktadır (örn. DSİ A:1,25 g/l, D:0,50 g/l).

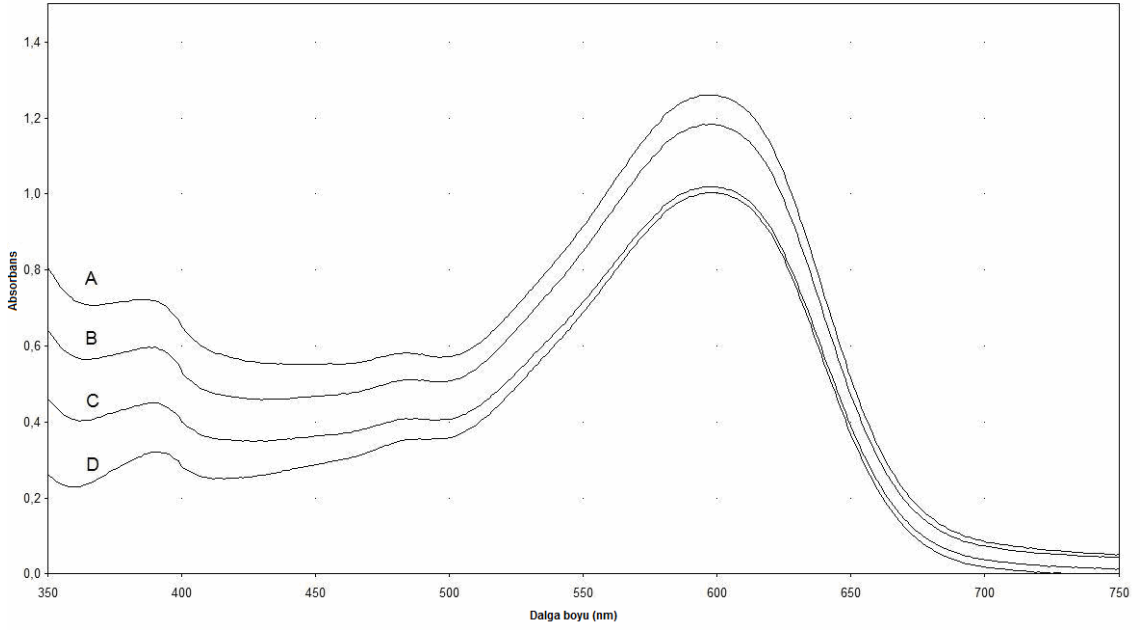
Üç ürün için absorbans farkları reaktif boyarmaddeler için Şekil 3.20 - 3.21 ve 3.22'de; dispers boyarmaddeler için ise Şekil 3.23 ve 3.24'te gösterilmiştir. Ölçüm için boyarmadde ve su/bitim kimyasalı çözeltilerinden eşit oranda alınmıştır ve ölçüm işlemi Thermo Evolution 500 UV- Visible spektrofotometre cihazında gerçekleştirilmiştir.



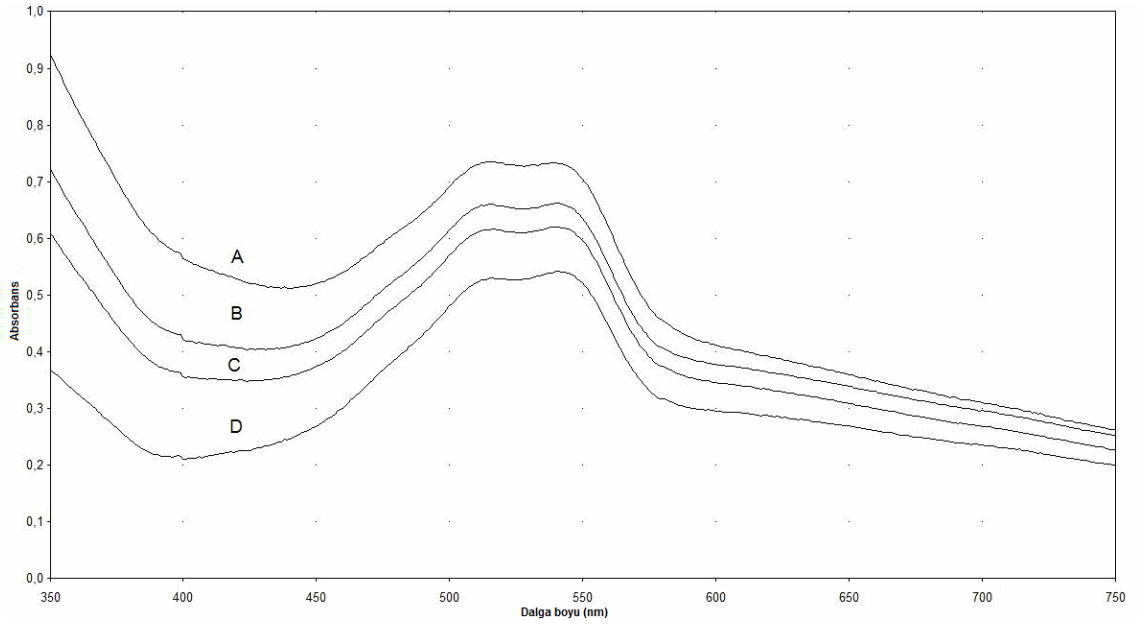
Şekil 3.20. Yellow Remazol RNL boyarmaddesinin su çözeltisindeki (D) ve DSİ (A:1,25 g/l), DSYİ (B: 0,50 g/l), FSYİ (C: 0,50 g/l) ürünleri ile hazırlanan çözeltilerinin görünür bölgedeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 3.21. Red Remazol F3B boyarmaddesinin su çözeltisindeki (D) ve DSİ (A:1,25 g/l), DSYİ (C: 0,50 g/l), FSYİ (B: 0,50 g/l) ürünleri ile hazırlanan çözeltilerinin görünür bölgedeki absorpsiyon spektrumları

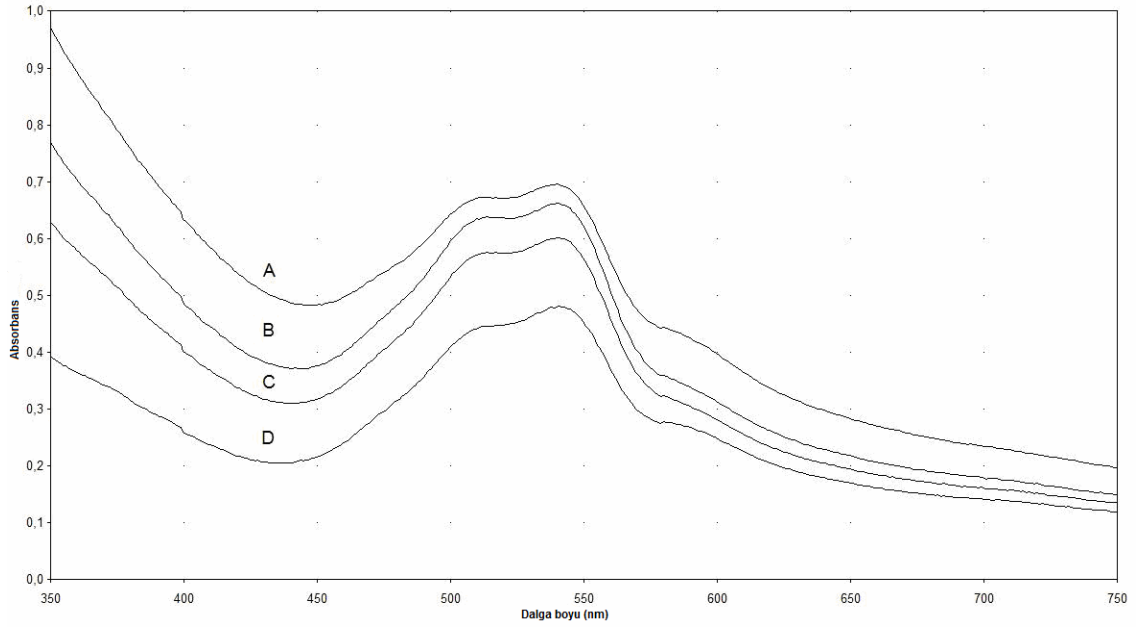


Şekil 3.22. Black Remazol B boyarmaddesinin su çözeltisindeki (D: 0,1 g/l) ve DSİ (A:1,25 g/l), DSYİ (C: 0,50 g/l), FSYİ (B: 0,50 g/l) ürünleri ile hazırlanan çözeltilerinin görünür bölgedeki absorbans spektrumları



Şekil 3.23. Remazol Red F3B ve Azo Terasil Red 3BL-01 boyarmadde karışımının su çözeltisindeki (D) ve DSİ (A:1,25 g/l), DSYİ (C: 0,50 g/l), FSYİ (B: 0,50 g/l) ürünleri ile hazırlanan çözeltilerinin görünür bölgedeki absorbans spektrumları





Şekil 3.24. Remazol Red F3B ve Antrakinon Terasil Red FBN boyarmadde karışımının su çözeltisindeki (D) ve DSİ (A:1,25 g/l), DSYİ (C: 0,50 g/l), FSYİ (B: 0,50 g/l) ürünleri ile hazırlanan çözeltilerinin görünür bölgedeki absorbans spektrumları.

Şekil 3.20 - 3.21 - 3.22 - 3.23 - 3.24'den de görüldüğü gibi bitim kimyasallarının boyarmadde absorbans spektrumunu değiştirici herhangi bir etkileri yoktur. Fakat kısa dalga boylarında kendilerine has ilave absorbans değerleri vardır. Bu değerler ile boyarmadde değerleri bu aralıklarda üst üste binmektedir. Bu da boyarmaddelerin bitim kimyasalları ile etkileşime girmediğini fakat  $\lambda_{max}$  absorbans değerlerinde küçük farklılıklar gösterdiklerini bunun da  $\Delta E$  renk değişimine yol açtığını göstermektedir. Kullanılan boyarmaddelerin  $\lambda_{max}$ 'larında absorbans değerlerindeki farklılık aplikasyon koşullarına göre belirlenen su ve ürün çözeltilerine ait olmak üzere Çizelge 3.6 ve 3.7'de sırasıyla reaktif ve dispers boyarmaddeler için gösterilmiştir.

Çizelge 3.6. Reaktif boyarmaddelerin su ve ürün çözeltilerinin  $\lambda_{max}$ 'da absorbans değerleri

Boyarmaddeler	Absorbans dalga boyu	Boyarmadde absorbansı	DSİ absorbansı	DSYİ absorbansı	FSYİ absorbansı
Yellow Remazol RNL	413	0.98	1.34	0.98	1.09
Red Remazol F3B	541	0.82	0.98	0.90	0.92
Black Remazol B	600	1.00	1.26	1.02	1.18

Çizelge 3.6'da verilere bakıldığında sarı renk için DSİ absorbans efekti diğer renklere nazaran en yüksektir. Dolayısıyla da ilgili dalga boyunda DSİ ürününün reflektans farkı en yüksek olmasına rağmen yüksek absorbans renk farkını azaltıcı ve DSYİ ürününe yaklaştıracı etki sağlamıştır. FSYİ reflektans farkı değeri DSİ'den daha düşük ve absorbansı yakın bir değer olduğundan en düşük renk farkı bu ürünle yapılan aplikasyon sonucu görülmektedir.

Kırmızı renk absorpsiyonu diğer renklere nazaran en düşüktür. DSİ reflektans farkı bu dalga boyunda nispeten azalmış da olsa absorbans desteği göremediğinden renk farkı tüm ürünler içinde en yüksek kalmaktadır. DSYİ reflektans farkında artış görülmesine rağmen absorbans etkisi daha önemli olduğundan bu iki ürün arasındaki renk farkı açılmaktadır. FSYİ kırmızı renk için tüm renkler içinde en düşük absorbans değeri göstermektedir. Kırmızı renkte gösterdiği reflektans farkı sarı renk için gösterdiği reflektans farkından biraz daha yüksek de olsa diğer ürünlere nazaran kırmızı için daha düşük bir renk farkı göstermektedir.

Mavi renkte absorbansın az da olsa artış gösterdiğini ama sarı renkten daha az olduğunu görmekteyiz. DSİ reflektans farkı değeri bu dalga boyunda diğer renklere kıyasla en düşüktür ve ilave olarak yeterli bir absorbans artışı da gerçekleşir. Dolayısıyla DSİ renk farkı en düşük bu renktedir. DSYİ ürünü reflektans farkı olarak kırmızıdan maviye geçişte değişmese de en yüksek absorbans değerini mavi renkte gösterdiğinden üç renk içinde mavi için en az renk farkına yol açar. FSYİ absorbans değeri üç renk içinde en yüksek değere mavi için ulaşsa da reflektans farkı da bu dalga boyunda en yüksek olduğundan diğer ürünlere nazaran bu renkte aplikasyon sonrası

daha fazla renk farkına yol açar. Absorbansı en yüksek değerde mavi renkte olan DSYİ ürününün hem kırmızı renge göre hem de bu renkte diğer ürünlere kıyasla renk farkı daha düşüktür.

Çizelge 3.7. Reaktif/dispers boyarmadde karışımının su ve ürün çözeltilerinin  $\lambda_{max}$ 'da absorbans değerleri

Boyarmaddeler	Absorbans dalga boyu	Boyarmadde absorbansı	DSİ absorbansı	DSYİ absorbansı	FSYİ absorbansı
Azo+VS	603	0.29	0.40	0.34	0.38
Antrakininon+VS	589	0.27	0.43	0.30	0.34
Azo+VS	541	0.54	0.73	0.62	0.66
Antrakininon+VS	541	0.48	0.69	0.60	0.66

Bu üç ürünün Pamuk/PES kumaşlara aplikasyonları sonucu göstermiş oldukları reflektans farklarını kıyasladığımızda  $DSİ < FSYİ < DSYİ$  olarak ürünleri sıralayabiliriz. Absorbans değerlerine bakıldığında ise kırmızı karışım renkleri için  $DSİ > FSYİ > DSYİ$  olduğu görülür. En yüksek absorbans ve en düşük reflektans farkı DSİ'ye ait olduğu için en düşük renk farkına bu ürün yol açar. Sonrasında sırasıyla FSYİ ve DSYİ ürünleri gelir. Antrakininon gruplu boyarmaddelerle boyama sonucu neden daha fazla renk farkının oluştuğunu ilgili dalga boyunda (540-600 nm) reflektans farkı eğrileri yatay doğru şeklinde uzandıklarından bu verilerle yorumlamak oldukça zor olur. Bu dalga boyu aralığında reflektansın renk farkı üzerine belirgin bir etkisi yoktur.

Fakat absorbans efekti bu aralıkta üç ürün ve farklı iki grup için net olarak görülmektedir. Vinilsülfon grupları dispers azo grupları ile birleşince antrakininon grupları ile birleşmelerinden daha yüksek  $\lambda_{max}$  absorbans değeri göstermektedir. Azo ile birleşimde buna ek olarak vinilsülfon grubunun kendine ait 541 nm dalga boyundaki absorbans değeri de daha yüksek çıkmaktadır. Absorbans efekti arttıkça reflektans farkı desteklenerek renk üzerine daha az olumsuz etki sağlanmış olur. Dolayısıyla renk farkı en düşük DSİ ve en yüksek DSYİ ürün aplikasyonu ile olmaktadır.

#### 4. TARTIŞMA

Reflektans farkına yol açan pek çok karmaşık faktör bulunmaktadır. Gelen ışık açısı, düzgün olmayan kumaş yüzeyi ve kumaş renk koordinatları gibi. DSİ, DSYİ ve FSYİ partikül büyüklükleri yüzey tabakasının dağılım ve yerleşimini belirler; bu da renk farkı ile sonuçlanır. Bitim işlemi görmüş kumaştaki reflektans değişimi uygulanan kimyasalın partikül büyüklüğü ve dağılımı ile ilişkilendirilebilir. Reflektans değişimine ek olarak bitim kimyasallarının boyarmadde  $\lambda_{max}$  absorbans değerlerine etkisi de göz önünde bulundurulmalıdır.

Pamuk ve Pamuk/PES kumaşları üzerine dendrimer etkisi karşılaştırıldığında Pamuk kumaş aplikasyonunda daha fazla konsantrasyonda DSİ ürünü kullanıldığı için Pamuk/PES kumaşa nazaran daha fazla reflektans farkı doğmaktadır. Yapısı gereği kumaşa daha zor penetrasyon sağlandığı; bu da dendrimer ve florokarbon partiküllerinin tekstil yüzeyinde nispeten daha düzgün dağılımına yol açtığı için Pamuk/PES kumaşların DSYİ ile aplikasyonu sonrası reflektans değeri FSYİ reflektans değerlerine nazaran daha yüksek çıkmaktadır.

DSİ yüzey düzgünsüzlüğü DSYİ ve FSYİ ürünlerine nazaran renk üzerine daha fazla etki etmektedir. Bu da yüzeye bağlanan dendrimer partiküllerinin nispeten daha büyük ve daha fazla sayıda olmasından ileri gelmektedir. Bu nedenle sadece bu faktör göz önünde bulundurulursa en yüksek renk farkı değerinin DSİ için görülmesi beklenmektedir. Ürünlerin absorbans seviyeleri farklı renk gruplarında ve farklı boyarmadde kombinasyonlarında aynı olmadığından absorbans faktörünün de renk farkı üzerine olumlu etkisini gözleme fırsatı yakalanmıştır.

Kimyasal bitim işlemleri yüzeye ilave kimyasallar bağlandığından ilave absorbansa dolayısıyla  $\lambda_{max}$ 'da absorbans artışına yol açmaktadır. Sonuçlar doğrultusunda absorbans değerinin konsantrasyon artışı ile paralel arttığı en yüksek konsantrasyonda

kullanılan DSİ verilerine bakılarak kolayca görülebilir. Dendrimerler florokarbon polimerleri ile birlikte aynı üründe kullanıldığında onların düzgün yerleşimine destek verdiklerinden aynı su-yağ iticilik değerlerine ulaşmada ürün içinde kullanılması gereken florokarbon miktarı azalmaktadır. Bu DSYİ ürününün absorpsiyon değerinin en düşük olmasını açıklamaktadır. DSYİ sadece florokarbon içerikli ürün olarak en yüksek oranda absorpsiyon arttırmaktadır. Aynı konsantrasyonda DSİ kullanıldığında absorpsiyon değeri, içinde sadece dendrimerler bulunan bu ürün için en düşük olmaktadır. Dolayısıyla tek başına kullanıldığında dendrimerlerin  $\lambda_{max}$  absorpsiyon değeri artışı üzerine etkisi florokarbonlarınkinden çok daha az olmaktadır.

## KAYNAKLAR

- SCHINDLER, W.D. ve P. J. HAUSER 2004. Chemical Finishing of Textiles. Woodhead Publishing in Textiles, Cambridge England. p.79-81.
- CERNE, L. ve B. SIMONCIC 2004. Influence of Repellent Finishing on the Free Surface Energy of Cellulosic Textile Substrates. Textile Research Journal, 74:426
- QIAN, L. 2004. Nanotechnology in Textiles: Recent Development and Future Prospect. AATCC Rev, 4:14
- VIGO, T.L. 2002. Textile Processing and Properties. Elsevier, Netherlands. p. 245-248
- DUSCHEK, G. 2001. Low-emission and APEO-free Fluorocarbon Finishing. Melland English, 7-8 : 148-152
- HOLISTER, P., C.R. VAS ve T. Harper 2003. Dendrimers., Cientifica, 6 : 1-15
- KLAJNERT, B. ve M. BRYZEWSKA 2001. Dendrimers: Properties and Applications. Acta Biochimica Polonica, 48:199-208
- DAGANI, R. 1996. Chemists Explore Potential Of Dendritic Macromolecules As Functional Materials. C&EN., 23:30-38
- MATTHEWS, O.A.,A.N. SHIPWAY ve J.F. STODDART 1998. Dendrimers-Branching out from Curiosities into New Technologies. Prog. Polym. Sci., 23 :1-56
- TOPP, A., B.J. BAUER, D.A. TOMALIA ve E.J. AMIS 1999. Effect of Solvent Quality on the Molecular Dimensions of PAMAM Dendrimers. Macromolecules, 32:7232-7237
- TULLY, D.C. ve J.M.J. FRECHET 2001. Dendrimers at Surfaces and Interfaces: Chemistry and Applications. Chem. Commun., 1229-1239
- DYKES, G.M. 2001. Dendrimers: A Review of Their Appeal and Applications. Chem. Technol. Biotechnol., 76:903-918
- FISCHER, M. ve F. VOGTLE 1999. Dendrimers: from Design to Application. Angew. Chem. Int. Ed., 38:884-905
- FRECHET, J.M.J. 2003a. Dendritic Macromolecules at Interfaces of Nanoscience and Nanotechnology. Macromol. Symp., 201:11-22
- BALLAUF, M.ve C.N. NIKOS 2004. Dendrimers in Solution : Insight from Theory and Simulation. Angew. Chem. Int. Ed., 43:2998-3020
- BOAS, U., B. CHRISTENSEN ve P. M. H. HEEGAARD 2006. Dendrimers : Design, Synthesis and Chemical Properties. J. Mater. Chem., 16:3785 - 3798
- ZHAI, X., S. PELESHANKO, N.S. KLIMENKO, K.L. GENSON, D. VAKNIN, M.Y. VORTMAN, V.V. SHEVCHENKO ve V.V. TSUKRUK 2003. Amphiphilic Dendritic Molecules: Hyperbranched Polyesters with Alkyl-Terminated Branches. Macromolecules, 36:3101-3110
- MENGER, F.M., A.V. PERESYPKIN ve S. WU 2001. Do Dendritic Amphiphiles Self-Assemble in Water? A Fourier Transform Pulse-Gradient Spin-Echo NMR Study. J. Phys. Org. Chem., 14:392-399

- SCHENNING, A.P.H., C.E. ROMAN, J.W. WEENER, M. BAARS, S.J GAASST ve E.W. MEIJER 1998 Amphiphilic Dendrimers as Building Blocks in Supramolecular Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:8199-8208
- AHMAD, F. ve K. Shin 2006. Dendrimers at the Air-Water Interface: Surface Dynamics and Molecular Ordering. *Int.J. Nanotechnology*, 3:353-371
- MACDOGALL, D.B. 2002. Colour measurement of food: principles and practice, in: *Colour in Food*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge England.p.80-88
- LIAO, J.D., C. CHEN, Y.T. WU ve C.C. WENG 2005. Hydrophilic Treatment of the Dyed Nylon-6 Fabric using High-density and Extensible Antenna-coupling Microwave Plasma System. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 25(3): 255-273
- IBRAHIM, M.S., K.M. SALMAWI ve S.M. IBRAHIM 2005. Electron-beam modification of textile fabrics for hydrophilic finishing. *Applied Surface Science*, 241:309-320
- PEREZ, J., L. BAX, ve C. ESCOLANO. Roadmap Reports on Dendrimers. 6th Framework Programme of European Commission. Barcelona Spain, November 2005, p.8-18
- TOMALIA, D.A. ve J.M. FRECHET 2005. Introduction to Dendrimers and Dendritic Polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 30:217-219
- TOMALIA, D.A., S. UPPULURI, D.R. SWANSON ve L. JING 2000. Dendrimers as Reactive Modules for the Synthesis of New Structure-controlled, Higher-complexity Megamers. *Pure Appl. Chem.*, 72(12):2343-2358
- SCHLUTER, D. ve J.P. RABE 2000. Dendronized Polymers: Synthesis, Characterization, Assembly at Interfaces, and Manipulation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39:864-883
- FRECHET, J.M. 2002. Dendrimers and Supramolecular Chemistry. *PNAS*, 99(8):4782-4787
- BAARS M.W.P.L. 2000. Dendritic Macromolecules Host-Guest Chemistry and Self-Assembly by Design. Technische Universitat Eindhoven Netherlands, p.2-9
- FRECHET, J.M. 2003b. Dendrimers and Other Dendritic Macromolecules: From Building Blocks to Functional Assemblies in Nanoscience and Nanotechnology. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 41:3713-3725
- BOSMAN, A.W., H.M. JANSSEN ve E.W. MEIJER 1999. About Dendrimers: Structure, Physical Properties, and Applications. *Chem. Rev.*, 99:1665-1688
- CAMINADE, A.M., R. LAURENT ve J.P. MAJORAL 2005. Characterization of Dendrimers. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 57:2130-2146
- <http://www.kosi.com/raman/resources/technotes/index.asp>, Erişim Tarihi: 30.09.2007. Konu: Raman Spectroscopy – An Overview
- [http://www.kreussler-chemie.de/download/english/Info%2024%20GB\\_06\\_2003.pdf](http://www.kreussler-chemie.de/download/english/Info%2024%20GB_06_2003.pdf) Erişim Tarihi: 30.09.2007. Konu: Proofing (Hydrophobing) in Textile Cleaning
- [http://clariantindia.com/e2wportal/india/e2wtools.nsf/lookupDownloads/tex1.pdf/\\$FILE/tex1.pdf](http://clariantindia.com/e2wportal/india/e2wtools.nsf/lookupDownloads/tex1.pdf/$FILE/tex1.pdf), Erişim Tarihi: 30.09.2007. Konu: Fluorocarbon Polymers-New Generation Water and Stain Repellants
- ANONIM, 2007a. Bionic-Finish. Rudolf Chemie, Geretsried Germany, 26p.
- ANONIM, 2007b. High-end Effects. Rudolf Chemie, Geretsried Germany, 37p.

- SATO, Y., T. WAKIDA, S. TOKINO, M. UEDA, H. MIZUSHIMA ve S. TAKEKOSHI 1994. Effect of Crosslinking Agents on Water Repellency of Cotton Fabrics Treated with Fluorocarbon Resin. *Textile Research Journal*, 64:316-320
- WICKS, D.A. ve Z.W. WICKS 2001. Blocked Isocyanates III Part B: Uses and Applications of Blocked Isocyanates. *Progress in Organic Coatings*, 41:1-83  
<http://www.google.com/patents?id=NTolIAAAAEBAJ&dq=6238745>, Erişim Tarihi: 30.09.2007. Konu: US 6238745 Patent-Water Repellent for Treating Solids
- KUMAR, A. ve R. CHOUDHURY 2006. *Textile Preparation and Dyeing*. Science Publishers, Enfield USA. p.340-341.  
<http://www.profc.udc.cl/~gabriel/tutoriales/rsnote/contents.htm>, Erişim Tarihi: 30.09.2007. Konu: Reflectance  
<http://www.datacolor.com/index.php?name=Sections&req=viewarticle&artid=285>, Erişim Tarihi: 30.09.2007. Konu: Colorimetric Fundamentals  
[http://www.malvern.com/common/downloads/MRK501-02\\_LR.pdf](http://www.malvern.com/common/downloads/MRK501-02_LR.pdf) , Erişim Tarihi: 13.11.2007. Konu: Malvern Mastersizer 2000 Ölçüm Cihazı ve Mekanizması
- JANG, J. Ve Y. JEONG 2006. Nano roughening of PET and PTT fabrics via continuous UV/O<sub>3</sub> irradiation. *Dyes Pigments*, 69:137
- DUSCHEK, G. 2004. Bionic Finish. *Revista de Quimica Textil*, 170: 20-35
- ANONIM, 1991. American Association of Textile Chemists and Colorists: Research Triangle Park, North Carolina ABD, 337.



## **ÖZGEÇMİŞ**

Esra Sancaktaroğlu 25.12.1980 tarihinde Ankara'da doğmuştur. İlk öğrenimini Düzce Uzun Mustafa İlköğretim Okulu'nda, orta öğrenimini Eskişehir Anadolu Lisesi'nde ve lise öğrenimini Balıkesir Anadolu Lisesi'nde tamamlamıştır. 2002 yılında Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nden mezun olan Esra Sancaktaroğlu, özel bir tekstil kuruluşunda iki yıl çalıştıktan sonra 2006 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

## TEŞEKKÜR

Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı'nda tez danışmanım Prof. M. Abdülhalik İskender'e; tezimin uygulama kısmının gerçekleştirilmesinde bana yardımcı olan Prof. Giuseppe Rosace'ye ve tüm teknik imkanları sunan İtalya Bergamo Üniversitesi'ne; kalite kontrol testlerinin, partikül büyüklüğü ve reflektans ölçümlerinin yürütüldüğü İtalya Milano Stazione Sperimentale per la Seta Araştırma Merkezi'ne ve Dr. Maria Rosaria Massafra'ya katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı'na, Tekstil Mühendisliği bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim. Ayrıca Erasmus programı çerçevesinde İtalya Bergamo Üniversitesi'nde görevlendirilmemi gerçekleştirilen Uludağ Üniversitesi'ne teşekkür ederim.