

Araştırma Makalesi / Research Article

Proteazlarla Enzimatik Modifikasyon Yoluyla İpek Liflerinin Boyanabilirliğinin GeliştirilmesiRıza ATAV¹, Serap EKİNCİ KARABOĞA²¹ Namık Kemal Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Çorlu-Tekirdağ.² Kipaş Denim, İstanbul.

e-posta: ratav@nku.edu.tr

Geliş Tarihi: 24.06.2016 ; Kabul Tarihi:19.04.2017

Özet

İpek lifleri dünyanın sınırlı bölgelerinde bulunmaları ve kendilerine has özellikleri nedeniyle katma değeri yüksek değerli liflerdir. İpek liflerinin en önemli özellikleri ise parlaklığı ve tuşesidir. Ancak kaynama sıcaklığında yapılan boyama işlemleri sırasında ipek liflerinin söz konusu özellikleri zarar görmektedir. Eğer renk veriminde düşüşe yol açmadan düşük sıcaklıkta boyama başarılabilirse, liflerin bu özelliklerinin korunmasının yanı sıra, boyamadaki enerji sarfiyatının azaltılması da sağlanabilecektir. Bu çalışmada ipek liflerinin boyanabilirliğini geliştirmek için proteazlarla enzimatik ön işlem üzerinde çalışılmıştır.

Anahtar kelimelerİpek; Boyama; Proteaz;
Enzim**Improvement of Dyeability of Silk Fiber by Enzymatic Modification with Proteases****Abstract**

Silk is a valuable fiber as they are found in limited regions of the world and they have special properties. The most important properties of silk fibers are their lustre and handle. But, during dyeing processes carried out at boiling temperature, these properties of silk fibers can be damaged. For that reason they should be dyed at lower temperatures. If dyeing at lower temperature without causing any decrease in color yield could be achieved, both preserving of some these properties (and reducing the energy consumption in dyeing will be obtained. In this study, it was worked on enzymatic pretreatment with protease enzymes in order to improve the dyeability of silk fibers.

KeywordsSilk; Dyeing; Protease;
Enzyme

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

İpeğin çeşitli organizmalar (ipek böcekleri, örümcekler vb.) tarafından sentezleniyor olmasına rağmen, en bilineni evcil (*Bombyx mori*) veya yabani (tasar ipeği gibi) ipek böceklerinin kozasından elde edilen ipektir. Yaklaşık 5000 yıldır en değerli lif olan ipek tüm doğal liflerin yalnızca en incesi ve en uzununu değil, sentetik liflerle kıyaslanabilir dayanım özelliklerine sahip muhtemelen en mukavemetli doğal liftir (Burkinshaw ve Paraskevas 2010). İpek iplikleri yünlü kumaş sektörü açısından büyük önem taşımaktadır. Yünün doğallığı, nefes alabilme özellikleri, termofizyolojik konforu ipek ipliklerinin zarafeti ile harmanlanınca görüntü ve dokunma

hissi açısından çok özel kumaşlar ortaya çıkmaktadır. İpek ve yün ipliklerinin pahalı olması nedeniyle bu ürünler yüksek gelir sınıfına hitap etmektedir. Bu nedenle de kalite standartları üst seviyelerde olmakta ve üretimlerinin son derece hassas ve hatasız bir şekilde yapılması gerekmektedir (Ekinci 2014).

İpek lifleri, %75 fibroin ile %25 serisinden oluşmaktadır (Yurdakul ve Atav 2006). Serisin fibroinin tabakasının üstünü sararak liflerin parlak, güzel görünüşünü maskeleyen bir tabaka olduğundan boyama öncesi genellikle uzaklaştırılmaktadır (Tarakçıoğlu 1980). Tüm protein liflerinin boyanma özellikleri temelde aynı

olmasına rağmen, ipek liflerinde pul tabakasının bulunmaması ve bazlara karşı yünden daha dayanıklı olmaları, bu liflerin boyanma özelliklerindeki farklılığın esasını oluşturmaktadır (Yurdakul ve Atav 2006).

Bilindiği gibi ipek liflerine değer kazandıran en önemli özellikleri parlaklığı ve tuşesidir. Ancak kaynama sıcaklığında yapılan boyama işlemleri sırasında ipek liflerinin söz konusu özellikleri zarar görmektedir. Bu nedenle bu çalışmada, renk veriminde düşüşe yol açmadan ve boyamanın haslık özelliklerini olumsuz etkilemeden ipek liflerinin düşük sıcaklıkta boyanmasını sağlayacak bir yöntem bulunması üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla proteazlarla enzimatik işlem yapılarak lif yapısının modifikasyonu üzerinde denemeler yapılmıştır.

Enzimler güçlü biyokatalizörler olarak reaksiyonları hızlandırdığından tekstil endüstrisinde daha ılıman şartlarda çalışmasına ve dolayısıyla önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlanmasına imkân vermektedir. Ayrıca kontrollü şartlar altında çalışılırsa tekstil liflerine zarar vermeden işlem yapmak mümkündür (Int Kyn. 1). Proteaz enzimleri protein moleküllerindeki peptid bağlarının hidrolizini katalizlemektedirler (Atav ve ark. 2014). Aktif merkezinin yapısına göre proteazlar serin proteazlar, tiol (sistein) proteazlar, asit (aspartik) proteazlar ve metal (metallo) proteazlar olmak üzere 4 gruba ayrılmaktadır (Onar 2003).

Proteaz enzimleri ipek liflerinin terbiyesinde serisin giderme işleminde kullanılmaktadır. Literatürde ipek liflerinde serisinin enzimatik yöntemlerle giderilmesine ilişkin çok sayıda makale bulunmasına karşın, serisini giderilmiş ipek liflerinin enzimatik işlem sonrası boyanabilirliğinin geliştirilmesi ile ilgili makalelere pek rastlanmamaktadır. Yün liflerinde enzimatik işlemin boyanabilirliği üzerine ise pek çok yayın bulunmaktadır (Gulrajani ve Gupta 1995; Yoon ve ark. 1996; Korkmaz ve Öktem 1998; Tsatsaroni ve ark. 1998; Riva ve ark. 1999; Riva ve ark. 2002; Akçakoca ve Atav 2005; Onar ve Sarıışık 2005; Kim

ve ark. 2005; Cardamone ve Damert 2006; Parvinzadeh 2007). Farklı aktif merkezlere sahip proteaz enzimlerinin ipek liflerinde serisin artıklarının uzaklaştırılması üzerine etkisi incelenmiş olmakla birlikte (Atav ve ark. 2014), bunların ipek liflerinde yol açtığı modifikasyonun liflerin boyanabilirliğine etkisi daha önce hiç araştırılmamıştır. Bu husus, çalışmanın en önemli özgün yanını oluşturmaktadır.

2. Materyal ve Metot

Denemelerde YÜNSA A.Ş. firmasından temin edilen serisini giderilmiş ve boyamaya hazır Nm 120/2 iplikten üretilmiş %100 ipekli bezayağı dokuma kumaş kullanılmıştır. Enzimatik işlemlerde ise serin, tiol, aspartik ve metallo olmak üzere 4 farklı proteaz enzimi ile çalışılmıştır. Denemelerde kullanılan enzimlere ait özellikler Tablo 1’de verilmektedir.

Tablo 1: Çalışmada kullanılan enzimlerin özellikleri

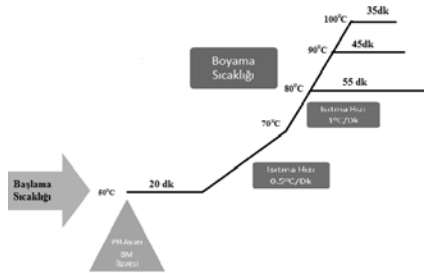
Enzim	Kaynak
Serin tipi proteaz	Genetik olarak modifiye edilen <i>Bacillus</i> mikro organizması
Metallo proteaz	<i>Bacillus Amylolyquefaciens</i> mikro organizmasının seçilmiş türleri
Tiol proteaz	Papaya Latex
Aspartik asit proteaz	Domuz mide mukozası

Tablo 1’de özellikleri verilen enzimlerle ipekli kumaşlara 3 farklı konsantrasyon (%0,5-1-2) ve 3 farklı sürede (15-30-45 dak.) ön işlem uygulanmıştır. Enzimatik işlemler her enzimin aktif olduğu sıcaklık ve pH değerlerinde 1 g/L non-iyonik ıslatıcı varlığında yapılmıştır. Bundan sonra enzimi deaktive etmek için sırasıyla; 70°C’da durulama → nötralizasyon (gerekliyse) → soğuk su ile durulama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 2’de her enzim için işlem sıcaklığı, pH değeri ve pH ayarlamada kullanılan tampon sistemi verilmektedir.

Tablo 2: Enzimatik işlem koşulları

Tip	Sıcaklık	pH	Tampon
Serin tipi proteaz	50°C	8,5	amonyak / amonyumklorür
Metallo proteaz	50°C	7	monosodyumfosfat / disodyumfosfat
Tiol proteaz	25°C	6,2	monosodyumfosfat / disodyumfosfat
Aspartik asit proteaz	37	2	sitrikasit / sodyumsitrat

Denemeler Termal laboratuvar tipi HT boyama cihazında 1:50 flote oranında ve her enzim için o enzimin aktivitesinin en yüksek olduğu sıcaklık ve pH değerlerinde 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Enzimatik işlem görmüş ve görmemiş numuneler daha sonra Şekil 1’de verilen grafiğe göre pH 4,5-5,5’da (asetik asit (0,6 g/L) ve sodyum asetat (1,25 g/L) ile) %3 Telon Red MR (Dystar) (C.I. Acid Red 114) boyarmaddesi kullanılarak 80°C’da boyanmış ve elde edilen renk verimi (K/S) değerleri karşılaştırılmıştır. Böylece en uygun enzim tipi ve her enzim için optimum işlem koşulları saptanmıştır.



Şekil 1: Denemelerde kullanılan boyama grafiği

Enzimatik ön işlem görmüş numune ile işlemsiz numunelere mukavemet testleri yapılarak, enzimatik işlemlerin kumaş mukavemeti üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Daha sonra enzimatik ön işlemin ipek liflerinin yüzeyinde yarattığı değişimi ortaya koyabilmek için işlemsiz numune ve optimum koşullarda enzimatik ön işlem görmüş numuneye SEM analizleri uygulanmıştır.

Enzimatik işlemin optimizasyonuna ve en uygun enzim tipinin belirlenmesine ilişkin çalışmalar tamamlandıktan sonra, enzimatik ön işlem görmüş numunenin renk verimi kaybına yol açmadan konvansiyonel yöntem yerine (100°C’da boyama), 90°C’da boyanmasının mümkün olup olmayacağını gözlemlemek için en iyi sonuç veren serin tipi proteaz enzimi ile optimum koşullarda (%0,5 enzim ile pH 8,5’de 50°C’da 15 dak. işlem) işlem görmüş ve işlemsiz numuneler Telon Red M-R boyarmaddesi ile 90°C’da boyanarak elde edilen elde edilen renk verimleri (K/S), CIEL*a*b* değerleri ve boyama düzgünlükleri 100°C’da boyanmış işlemsiz numuneninkiyle karşılaştırılmıştır. Numunelere yıkama ve ışık haslığı testleri de yapılmıştır.

Numunelere Uygulanan Test ve Analizler

- Yırtılma mukavemeti testi: Yırtılma mukavemeti tesleri ISO 13937-1 standardı dikkate alınarak sarkaç prensibine göre Elmatear (James H. Heal) cihazında yapılmıştır.

- Renk ölçümleri: Kumaşların remisyon (%R) değerlerinin ölçümleri D65 gün ışığı altında, 100 gözlem açısı altında yapılmıştır. 400-700 nm’lik spektral bölgede ve maksimum absorpsiyon (minimum remisyon) dalga boyunda ölçülen remisyon (%R) değerleri ile Kubelka-Munk eşitliğinden faydalanılarak renk verimi (K/S) değerleri hesaplanmıştır.

$$K/S = (1 - R)^2 / 2 * R$$

R: Maksimum absorpsiyon dalga boyundaki (λ_{max}) reflektans

K: Absorpsiyon katsayısı

S: Yansıma katsayısı

Spektral fotometre ile numunelerin ayrıca CIEL*a*b* değerleri ölçülmüştür.

L*: Açıklık/koyuluk değeri (+ daha açık, - daha koyu)

a*: Kırmızılık/yeşillik değeri (+ daha kırmızı, - daha yeşil)

b*: Sarılık/mavilik değeri (+ daha sarı, - daha mavi)

- Düzgünlük ölçümleri: Kumaşların 30 farklı yerinden, maksimum absorpsiyon (minimum remisyon) dalga boyunda ölçülen remisyon (%R) değerleri ile Kubelka-Munk eşitliğinden faydalanılarak renk verimi (K/S) değerleri hesaplanmış ve aşağıdaki formülden yararlanılarak düzgünlük değerleri (L) hesaplanmıştır.

$$L = 1 - \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{K/S_i}{K/S} - 1 \right)^2}{n - 1}}$$

L : Boyama düzgünlüğü (%) (L=1 için boyama %100 düzgün, L=0 için boyama tamamen düzgünlük)

K/S: Renk verimi

n : Ölçüm sayısı

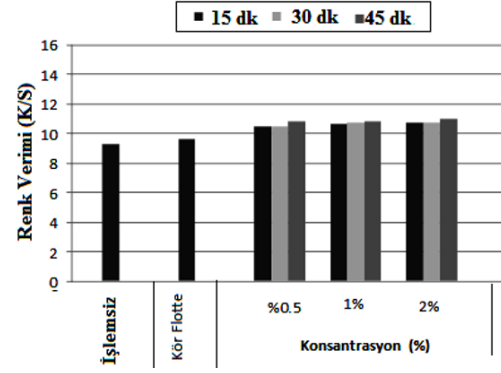
- Yıkama haslığı testi: Boyanmış kumaşların yıkamaya haslığı tayini TS-7584'e (ISO-105 C06) göre yapılmıştır. Yıkama haslığı testi için bir yüzüne multifiber dikilmiş olan kumaş, 40°C'da 30 dakika süreyle 4 g/L'lik deterjan çözeltisiyle işleme tabi tutulmuştur.

- Işık haslığı testi: Boyalı kumaşların ışık haslığı TS-1008 (ISO 105 B02) standardına göre yapılmış ve mavi skala ile değerlendirilmiştir.

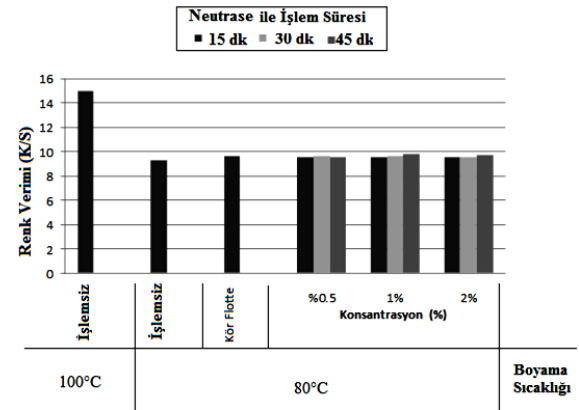
- Tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) analizleri: Numunelerin yüzey yapılarındaki değişimlerin ve serisin artıklarının görüntülenebilmesi amacıyla Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (NABİLTEM) bulunan FEİ marka Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak numunelerin SEM fotoğrafları çekilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

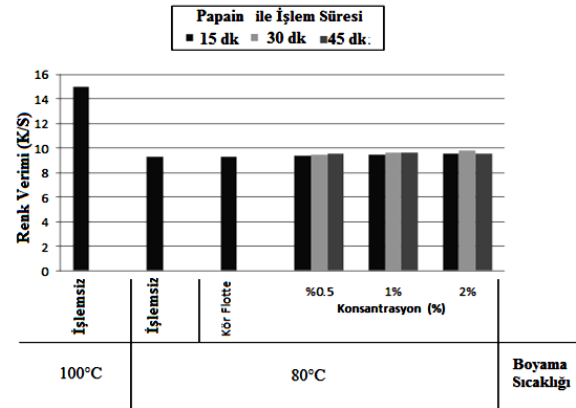
4 farklı enzimle çeşitli konsantrasyon ve sürelerde ön işlem görmüş ipek liflerinin dinkleme tipi asit boyarmaddesi (Telon Red MR) ile 80°C'da yapılan %3'lük boyamalarına ilişkin renk verimi sonuçları Şekil 2-5'de verilmektedir.



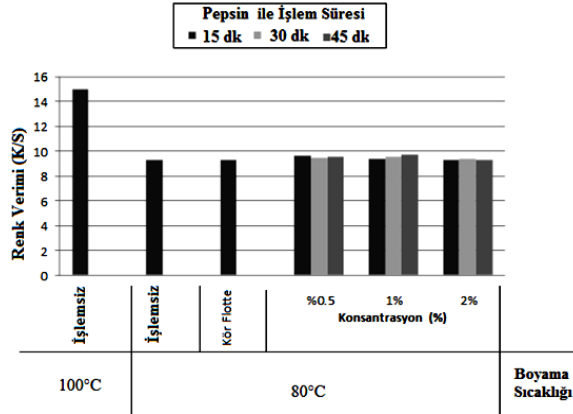
Şekil 2: Serin tipi proteaz ile çeşitli koşullarda ön işlemin ipek liflerinin boyanmasında elde edilen renk verimi üzerine etkisi



Şekil 3: Metallo proteaz ile çeşitli koşullarda ön işlemin ipek liflerinin boyanmasında elde edilen renk verimi üzerine etkisi



Şekil 4: Tiol tipi proteaz ile çeşitli koşullarda ön işlemin ipek liflerinin boyanmasında elde edilen renk verimi üzerine etkisi



Şekil 5: Aspartik tipi proteaz ile çeşitli koşullarda ön işlemin ipek liflerinin boyanmasında elde edilen renk verimi üzerine etkisi

Şekil 2-5 incelendiğinde, enzimatik ön işlemin ipek liflerinde boyarmadde alımını arttırmış olmasına karşın, sağlanan artışın çok da yüksek olmadığı dikkati çekmektedir. Bunun nedeni denemelerde kullanılan ipeğin serisini giderilmiş, dolayısıyla sadece fibroin proteininden oluşuyor olmasıdır. Enzimlerin fibroin kısmına etki etmesinin daha güçlü olması ise serisin ve fibroin proteinlerinin farklı makromoleküler yapısından ileri gelmektedir. Bilindiği gibi fibroin oldukça kristalin bir yapıya sahip olup, %60 kristalin, %40 amorf bölgeden oluşmaktadır. Bu nedenle, fibroinde enzimlerin etkisi yetersiz kalmaktadır. Oysaki ipek liflerinin ön terbiyesinden hatırlanacağı üzere serisin uzaklaştırma işleminde enzimlerle başarılı sonuçlar alınabilmektedir. Çünkü serisin kısmı fibroine göre daha amorf yapıdadır.

Proteaz enzimi ile ön işlem yapıldığında lif makromolekülleri arası peptid bağları hidrolize uğramakta ve sonuç olarak lif yapısındaki gevşeme ve peptid bağlarının kopması boyarmadde moleküllerinin bağlanabileceği yeni serbest amino grupları açığa çıkaracağından ipek liflerinin boyarmadde alma yetenekleri artmaktadır. Bilindiği gibi asit boyarmaddeleri $BM-SO_3Na$ genel formülüne sahip anyonik boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler sulu ortamda iyonlarına ayrılmakta (diasosiye olmakta) ve asidik ortamdaki boyama sırasında liflerin yapısında oluşan (+) yüklü amonyum gruplarına elektrostatik çekim kuvvetleri

ile bağlanmaktadır. Eğer lifin yapısındaki serbest amino ($-NH_2$) gruplarının sayısı artarsa asidik ortamda oluşacak (+) yüklü amonyum gruplarının miktarı artacak ve sonuçta lif daha fazla anyonik boyarmaddeyi bağlayacaktır. Dolayısı ile lif daha koyu boyanmış olacaktır. Bu durum enzimatik ön işlem görmüş ipek liflerinin asit boyarmadde alma yeteneğindeki artışı açıklamaktadır.

Şekiller incelendiğinde enzim konsantrasyonunun ve enzimatik işlem süresinin artırılmasının önemli bir fayda sağlamadığı ortaya çıkmaktadır. Enzimler kendi arasında karşılaştırıldığında ise en yüksek etkili olanın serin tipi proteaz enzimi olduğu söylenebilir. Bunun nedeni, ipek liflerinin kimyasal yapısı incelendiğinde anlaşılabilir (Tablo 3).

Tablo 3: Çin ipeğinin fibroin ve serisin kısımlarının aminoasit içerikleri (Yazıcıoğlu ve Gülümser 1993)

A.asitler	Fibroin	Serisin	A.asitler	Fibroin	Serisin
Glisin	45,24	15,55	Serin	11,27	34,61
Alanin	29,18	4,73	Threonin	0,88	8,82
Loysin	0,70	1,32	Fenilalanin	0,66	0,34
Izoloysin	0,51	0,75	Tirosin	5,14	3,36
Valin	2,16	3,12	Prolin	0,46	0,63
Arginin	0,47	3,17	Metionin	0,08	Eser
Histidin	0,20	1,31	Triptofan	0,03	-
Lisin	0,32	2,36	Sistein	0,01	-
Aspartik Asit	1,63	15,95	Sistin	-	0,03
Glutamik Asit	1,19	3,95			

Tablo 3'de ipek liflerinin yapısındaki fibroin ve serisin komponentlerindeki aminoasit yüzdeleri karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Bizim yaptığımız denemelerde kullanılan ipek lifleri serisini uzaklaştırılmış boyamaya hazır ipek lifleri olduğundan yapılarında esas olarak fibroin proteini bulunduğunu dikkate alacak olursak, fibroinin yapısındaki serin, aspartik asit ve tiol (sistein) aminoasitlerinin yüzdelerinin sırasıyla 11,27, 1,63 ve 0,01 olduğunu söyleyebiliriz. Denemelerde kullanılan proteaz enzimleri farklı aktif merkezlerine sahip olduğu için, bu enzimlerin

sağlayacakları etki ipek liflerinin yapısındaki aminoasit niceliğine bağlı olacaktır ki, deneysel bulgular en iyi etki sağlayan enzimin serin tipi proteaz olduğunu göstermektedir. Bu durumun nedeni ipek fibroinindeki serin içeriğinin aspartik asit ve özellikle de sistein içeriğinden belirgin ölçüde daha yüksek olmasıdır.

Yukarıda da açıklandığı gibi proteaz enzimleri protein makromoleküllerindeki peptid bağlarını hidrolize uğratan hidrolaz sınıfı enzimlerdir. Söz konusu hidroliz sonucu bir taraftan yeni amino grupları açığa çıkararak liflerin anyonik boyarmadde alma yetenekleri artarken diğer yandan lif makromolekülünü oluşturan yapı taşları arası bağlar kopmuş olacağından lif mukavemeti düşmektedir. Burada önemli olan husus söz konusu mukavemet düşüşünün kabul edilebilir sınırlar içinde olup olmadığıdır. Zira liflerin boyanabilirliğini çok yüksek oranda geliştiriyor olsa da, eğer bir enzim kabul edilemeyecek bir mukavemet düşüşüne neden oluyorsa bununla yapılan ön işlemin değeri olmayacaktır. Bu düşünceden hareketle, en iyi sonuç veren enzimle en uygun koşullarda muamele edilmiş kumaş numunesine yırtılma mukavemeti testi uygulanmış ve elde edilen bulgular işlemsiz kumaşın değerleriyle kıyaslanmıştır. Bulgular Tablo 4'de sunulmaktadır.

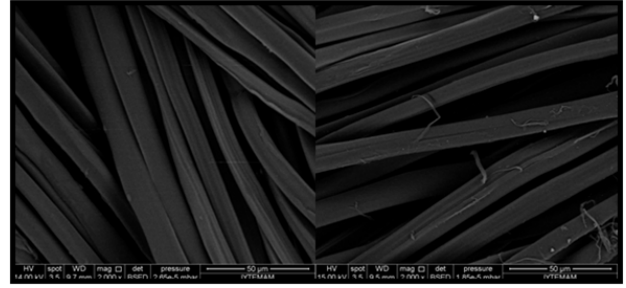
Tablo 4: İşlemsiz ve enzimatik işlemlenmiş numunelerin yırtılma mukavemeti değerleri (g.)

	Atkı	Çözü
İşlemsiz numune	6200	6500
İşlemlenmiş numune	5670	6403

Tablo 4'den görülebileceği üzere enzimle muamele edilmiş kumaşın hem atkı hem çözgü yönündeki yırtılma mukavemetinde biraz düşüş ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni yukarıda da açıklandığı üzere proteaz enziminin yol açtığı hidroliz sonucu peptid bağlarındaki kopmalardır. Enzimatik işlemin kumaş numunelerinin yırtılma mukavemetinde bir miktar düşüşe yol açmasına karşın, numunelerin başlangıç mukavemetinin oldukça yüksek olması nedeniyle, kumaşların zarar görmüş halinin bile mukavemetinin oldukça iyi olduğu söylenebilir. Zira dünyada yün ve yün karışımı kumaşların

kullanıldığı takım elbiselik kumaşlar için kabul edilmiş minimum yırtılma mukavemeti sınırı 900 g.'dır. Pantolonluk kumaşlar için ise bu değer minimum 1200 g.'dır. Dolayısıyla kumaşların zarar görmüş haldeki mukavemetleri bile bu değerlerin oldukça üzerinde kalmakta ve mukavemet değerlerinde az da olsa görülen düşüşler nihai ürün üzerinde etki etmeyecektir.

Enzimatik işlem etkisiyle ipek liflerinin yüzey yapısında meydana gelen değişimi gözlemleyebilmek için liflerin SEM fotoğrafları çekilmiştir. Sonuçlar Şekil 6'da görülmektedir.

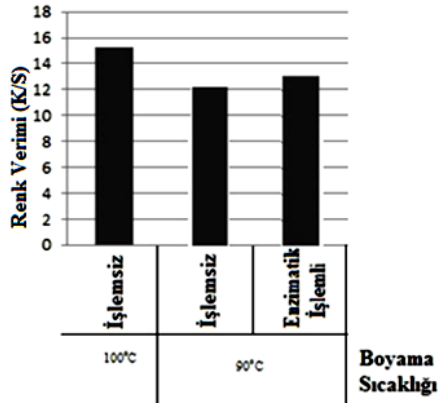


Şekil 6: İşlemsiz (solda) ve enzimatik işlemlenmiş numunelerin SEM fotoğrafları

Şekil 6 incelendiğinde enzimatik işlem sonrası ipek liflerinin yüzeyinde meydana gelen modifikasyon açıkça görülebilmektedir.

Yapılan denemeler sonucunda ipek liflerinin boyanabilirliğini geliştirmede en uygun enzim tipinin serin tipi proteazlar ve optimal işlem koşulların %0,5 enzim ile 15 dak. ön işlem olduğu söylenebilir.

Enzimatik işlemin optimizasyonuna ve en uygun enzim tipinin belirlenmesine ilişkin çalışmalar tamamlandıktan sonra, enzimatik ön işlem görmüş numunenin renk verimi kaybına yol açmadan konvansiyonel yöntem yerine (100°C'da boyama), 90°C'da boyanmasının mümkün olup olmayacağını gözlemlemek için Telon Red MR boyarmaddesi ile serin tipi proteaz ile enzimatik işlem görmüş ve işlemsiz numuneler 90°C'da %3'lük boyanarak elde edilen renk verimleri 100°C'da boyanmış işlemsiz numuneninkiyle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 7'de verilmektedir.



Şekil 7: Telon Red MR boyarmaddesi ile enzimatik işlemlili ve işlemsiz numunelerin boyanmasına ilişkin deneme sonuçları

Şekil 7 incelendiğinde boyama öncesi enzimatik işlem yapılmasının ipek liflerinin boya alımında artışa yol açtığı, ancak yine de verim kaybı olmadan 90°C'da boyanmasını sağlayamayacağı söylenebilir. Söz konusu işlemin liflerin boyanabilirliğini geliştirmesinin ötesinde elde edilen rengin nüansını, boyamanın düzgünlüğü ve haslık özelliklerini bozmaması da büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, 100°C'da boyanmış işlemsiz numune ile 90°C'da boyanmış enzimatik ön işlemlili numunenin CIEL*a*b* değerleri de ölçülmüş olup, sonuçlar Tablo 5'de verilmektedir.

Tablo 5: İşlemsiz ve enzimatik işlemlili numunelerin CIEL*a*b* değerleri

Numune	L*	a*	b*	c	H
100°C - İşlemsiz	43,43	57,88	23,49	62,73	14,15
90°C - İşlemlili	44,07	57,40	22,20	61,11	20,94

Tablo 5 incelendiğinde 90°C'da boyanmış enzimatik işlem görmüş ipeğin L* değerinin 100°C'da boyanmış işlemsiz ipekten yüksek olduğu görülmektedir. L* değeri açıklık-koyuluk değeri olup, bu değer büyümeye rengin açıldığını gösterdiğinden, elde edilen sonuçlar K/S değerleriyle paraleldir. a* değerleri incelendiğinde ise numunelerin nüansının kırmızılık-yeşillik açısından çok farklı olmadığı söylenebilir. Ancak b* değerleri incelendiğinde 90°C'da boyanmış numunenin 100°C'da boyanmışa göre b* değerinin daha küçük olduğu dikkati çekmektedir. b* değerinin sarılık-mavilik değeri olduğu ve bu değer

büyükçe rengin sarılığının arttığı dikkate alınacak olursa, daha yüksek sıcaklıkta boyanmış olan numunenin renginin nüansının daha sarı olduğu söylenebilir. Bu durumun sıcaklık etkisiyle numunenin zemin renginde meydana gelen sararmadan kaynaklandığı düşünülmektedir ki bu husus rengin parlaklığını da bozan etmendir. Bu nedenle, ipek liflerinin düşük sıcaklıkta boyanmasının boyalı kumaş kalitesi açısından da büyük önem taşıyacağını söylemek mümkündür.

Elde edilen renklerin nüansları karşılaştırıldıktan sonra, 100°C'da boyanmış işlemsiz numune ile 90°C'da boyanmış enzimatik ön işlemlili numunenin boyama düzgünlükleri de test edilmiştir. Sonuçlar Tablo 6'da verilmektedir.

Tablo 6: İşlemsiz ve enzimatik işlemlili numunelerin boyama düzgünlüğü değerleri

Boyama Düzgünlüğü (%)	
100°C - İşlemsiz	95,64
90°C - İşlemlili	94,38

Tablo 6 incelendiğinde enzimatik ön işlem uygulanmadan kaynama sıcaklığında boyanmış numune ile enzimatik ön işlem sonrası 90°C'da boyanmış numunenin her ikisinin de düzgün boyandığı ve düzgünlükleri açısından aralarında önemli bir farklılık bulunmadığı görülmektedir. Boyama düzgünlüğünün ötesinde enzimatik işlemin haslıklar üzerine de etkisi incelenmiş olup, sonuçlar Tablo 7'de verilmektedir.

Tablo 7: İşlemsiz ve enzimatik işlemlili numunelerin yıkama ve ışık haslığı değerleri

	Yıkama Haslığı						Işık Haslığı
	CA	CO	PA	PES	PAC	WO	
100°C - İşlemsiz	4-5	3	2	3	4	4-5	5-6
90°C - İşlemlili	4-5	3	2	3	4	4-5	5

Tablo 7 incelendiğinde enzimatik ön işlem görmüş ve 90°C'da boyanmış numunelerin yıkama haslığının 100°C'da boyanmış işlemsiz numuneyle aynı, ışık haslığının ise 100°C'da boyanmış işlemsiz numuneden 1/2 puan düşük olduğu görülmektedir.

Ancak ışık haslığının daha düşük çıkmasının nedeni enzimatik işlemin boyamanın ışık haslığını bozması değil, enzimatik işlem sonrası 90°C'da boyanmış numunenin 100°C'da boyanmışa göre renginin daha açık olmasıdır. Çünkü ışığın etkisiyle zarar gören boya miktarı sabittir ve eğer boyama koyuluğu yüksekse, ışık etkisiyle zarar gören boyama yüzdesi düşecek, bundan dolayı ışık haslığı değerleri daha yüksek olacaktır.

4. Sonuç

Bu çalışmada ipek liflerinin boyanabilirliğinin geliştirilmesi için proteazlarla enzimatik işlem yoluyla liflerin modifikasyonu denenmiştir. Bu amaçla ipekli kumaşlara 4 farklı enzimle çeşitli konsantrasyon ve sürelerde ön işlem yapılmış ve kumaşlar dinkleme tipi asit boyarmaddesi (Telon Red MR) ile boyanmıştır. Yapılan denemeler sonucunda enzimatik ön işlemin ipek liflerinde boyarmadde alımını arttırdığı görülmüştür.

Yapılan işlemlerde enzim konsantrasyonunun ve enzimatik işlem süresinin arttırılmasının önemli bir

fayda sağlamadığı, en yüksek etkili olan enzimin ise serin tipi proteaz enzimi olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlara göre ipek liflerinin boyanabilirliğini geliştirmede optimal koşulların %0,5 enzim ile 15 dak. ön işlem olduğu sonucuna varılmıştır.

Çalışmada enzimatik işlemin rengin nüansı, boyama düzgünlüğü, yıkama ve ışık haslığı üzerine de etkileri test edilmiş olup, herhangi bir olumsuz etkiye rastlanmamıştır. Bunun yanı sıra enzimatik işlemin kumaş numunelerinin yırtılma mukavemetinde bir miktar düşüşe yol açtığı, ancak başlangıç mukavemetinin oldukça yüksek olması nedeniyle, kumaşların zarar görmüş halinin bile mukavemetinin oldukça iyi olduğu görülmüştür. Ayrıca SEM analizleri ile enzimatik işlemin lif yüzeyinde meydana getirdiği modifikasyon ortaya koyulmuştur.

Teşekkür

Bu çalışmanın yapılmasını 1321.STZ-2012-1 nolu SANTEZ projesi kapsamında destekleyen Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na ve proje ortağı firma olan YÜNŞA A.Ş.'ye teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

Akçakoca, E.P. and Atav, R., 2005. Çeşitli protein liflerinin doğal boyalarla (adaçayı ve sumak) boyanması üzerine proteaz enzimi ile ön işlemin etkisi. *Tekstil Maraton*, **15**,53-58.

Atav, R., Ekinci, S., Namırtı, O., 2-5 Nisan 2014. İpekteki Serisin Artıklarının Giderilmesinde En Uygun Aktif Merkeze Sahip Proteaz Enziminin Belirlenmesi, XIII. Uluslararası İzmir Tekstil ve Hazır Giyim Sempozyumu, Antalya, Book of Abstracts, 174-175.

Burkinshaw, S.M., Paraskevas, M., 2010. The Dyeing of Silk Part 1: Low Temperature Application of Solubilised Sulphur Dyes Using Sodium Thioglycolate. *Dyes and Pigments*, **87**, 225-233

Cardamone, J.M. and Damert, W.C., 2006. Low-temperature dyeing of wool processed for shrinkage control. *Textile Research Journal*, **76**, 78-85.

Ekinci, S., 2014. Bobin boyalı filament ipek ipliklerinin atkı olarak kullanıldığı dokuma kumaşlarda karşılaşılan çeşitli düzgünlük sorunlarının çözümü için proses geliştirme ve ipek ipliklerinin düşük sıcaklıkta boyanması. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorlu-TEKİRDAĞ, 79.

Gulrajani, M. L. and Gupta, S.V., 1995. Enzymatic processing of waste silk fabric. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, **20**, 192-195.

Currie, R., 2000. Chapter 1: Silk, in "Silk, Mohair, Cashmere and other Luxury Fibres", Edited by R.R. Franck,

Kim, S.J., Cha, M. K., Kang, S.M., So, J.S. and Kwon, Y.J., 2005. Use of protease produced by Bacillus sp. SJ-121 for improvement of dyeing quality in wool and silk. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, **10**, 186-191.

Korkmaz, A. and Öktem, T., 2003. Enzimatik işlem görmüş yünlü mamüllerin çeşitli özelliklerinin

araştırılması. Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu IX Bildiriler Kitabı, TMMOB Kimya Muhendisleri Odası Bursa Subesi, Bursa, 13-28.

Onar, N., 2003. Protein Liflerinin (Yün, İpek) Terbiyesinde Enzimlerin Kullanımı, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Bölümü, Tekstil Bilimleri Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi (Danışman: A.M. Sarıışık)

Onar, N. and Sarıışık, M., 2005. Use of enzymes and chitosan biopolymer in wool dyeing. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, **13**, 54-59.

Parvinzadeh, M., 2007. Effect of proteolytic enzyme on dyeing of wool with madder. *Enzyme and Microbial Technology*, **40**, 1719-1722.

Riva, A., Alsina, J.M. and Prieto, R., 1999. Enzymes as auxiliary agents in wool dyeing. *Journal of Society of Dyers and Colorists (JSDC)*, **115**, 125-129.

Riva, A., Algaba, J. and Prieto, R., 2002. Dyeing kinetics of wool fabrics pretreated with a protease. *Coloration Technology*, **118**, 59-63.

Tarakçıoğlu, I., 1980. Tekstil Boyacılığı Teksiri, Cilt I, E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayınları

Tsatsaroni, E., Liakopoulou, K.M. and Eleftheriadis, I., 1998. Comparative study of dyeing properties of two natural pigments-effect of enzymes and proteins. *Dyes and Pigments*, **37**, 307-315.

Yoon, N.S., Yong, J.L., Tahara, M. and Takagishi, T., 1996. Mechanical and dyeing properties of wool and cotton fabrics treated with low temperature plasma and enzymes. *Textile Research Journal*, **66**, 329-336.

Yazıcıoğlu, G., Gülümser, G., 1993. İpek ve Diğer Salgı Lifleri, E.Ü. Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları, 99.

Yurdakul, A. and Atav, R., 2006. Boya-Baskı Esasları, Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, 55

İnternet kaynakları

1-
<http://www.eng.auburn.edu/department/te/ntc/2002/C02AE07.pdf>, (08.08.2016)