

ANGORA LİFLERİNİN BOYANABİLİRLİĞİNİN ENZİMATİK İŞLEM İLE GELİŞTİRİLMESİ

Abbas YURDAKUL

Perrin AKÇAKOCA

Rıza ATAV

Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü-Bornova/İzmir

Fusun GÜLER

İzmir Özel Türk Koleji-Güzelyalı/İzmir

ÖZET

Bu çalışmada angora (Ankara tavşanı yünü) lifinin asit, 1:2 metal kompleks ve reaktif boyarmaddelerle boyanma özellikleri üzerine proteaz enziminin etkisi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlara göre, boyama öncesi enzimatik işlemin angora yününün asit, 1:2 metal kompleks ve reaktif boyarmaddeleri alma yeteneğini arttırdığı ve enzimatik işlem sonrası boyanmış numunelerin renk veriminin enzimatik işlem görmemiş numunelere göre yaklaşık %10-40 arasında daha yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Ayrıca enzimatik işlem görmüş ve görmemiş numunelerin yıkama ve ışık haslıkları arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Angora, proteaz, boyarmadde, renk verimi, haslık

IMPROVEMENT OF ANGORA FIBERS' DYEABILITY BY ENZYMATIC TREATMENT

ABSTRACT

In this research effect of protease enzyme on dyeing properties of angora (Angora rabbit wool) fiber with acid, 1:2 metal complex and reactive dyestuffs was investigated. According to the experimental results, it is found that the enzymatic treatment before dyeing increases dyeuptake for the acid, 1:2 metal complex and reactive dyes. Color yield of enzymatic treated samples are approximately %10-40 higher compared to un-treated samples. Furthermore it is observed that there is no important differences in washing and light fastness of enzymatic treated and untreated samples.

Key words: Angora, protease, dyestuff, color efficiency, fastness

1. GİRİŞ

Angora yünleri, (Ankara tavşanında elde edilen lifler) inceliği, yumuşaklığı, kabarıklığı ve hafifliği ile diğer liflerden ayrılmaktadır. 5-30 mikron olan ince Angora liflerinin uzunluğuna görünüşünde dikkati çeken en önemli husus, boncuk veya merdiven tipinde medulaya sahip olmasıdır (Yazıcıoğlu, 1996).

Şekil 1'de ince koyun yünü ve angora yününün kütikula tabakasının görünüşü verilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi angora yününde pul tabakası koyun yünündeki kadar belirgin değildir.



(a)

(b)

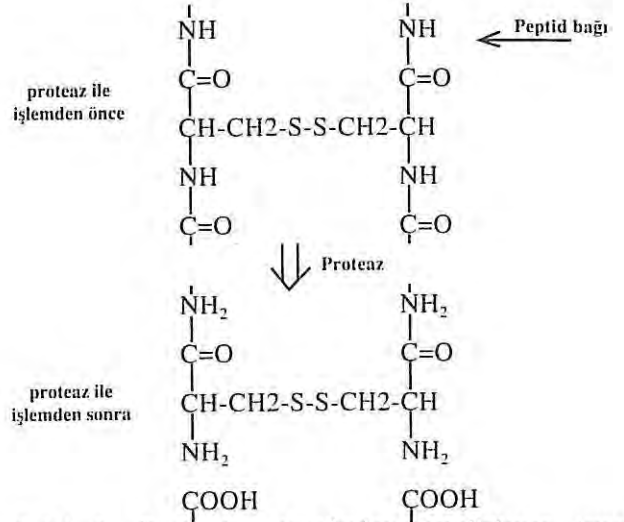
Şekil 1: İnce koyun yünü (a) ve angora yününde (b) kütikula tabakasının görünüşü (Yazıcıoğlu, 1996)

Angora lifleri protein esaslıdır. Bilindiği gibi, protein lifleri peptid bağları ile birbirine bağlanmış aminoasit zincirlerinden oluşmaktadır. Ankara tavşanı yününün kimyasal yapısı da temelde koyunyunüne benzemektedir. Bu lifler kütikula ve korteks olmak üzere iki tabakadan oluşmakta, hidrofobik yapıda olan kütikula tabakası boyarmaddelerin lif içine penetrasyonuna karşı bir direnç oluşturmaktadır. Korteks tabakası ise orto ve para korteks olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Ortokorteks parakortekse kıyasla daha açık yapıda olduğundan boyarmaddeler için daha kolay ulaşılabilir bir özelliğe sahiptir (Robertson, 1999).

Angora lifleri kimyasal yapı bakımından koyun yününe benzemekle beraber, yıkama, ağartma ve boyama sırasındaki işlem koşullarına karşı daha hassastırlar (Atav ve Özdoğan, 2004). Bunun yanısıra bir protein lifi olarak Angora'nın boyanma özellikleri koyun yününe benzemektedir. Bu nedenle bu lifleri yün boyalarıyla boyamak mümkündür. Ancak farklılık angora lifinin kesinlikle kaynama sıcaklığına çıkılmadan, 70°C'de boyanmasıdır. Çünkü tavşan yünleri kaynar su ile muamele edilince özelliklerini kaybederek plastik bir hal almaktadır. Bir diğer farklılık ise angora liflerinin koyun yünü, moher gibi diğer protein liflerindeki kadar çok boyarmadde almamalarıdır (Atav ve Özdoğan, 2004). Bu liflerle çalışırken materyalin ılımlı koşullarda muamele edilmesi önemlidir. Sıkmak, bükme ve sıcaklık şoklarına tabi tutmaktan kaçınılmalıdır (<http://homepage.sunrise.ch/homepage/pglaus/wollverae.htm>).

Bu çalışmanın amacı proteaz enzimi ile ön işleme tabi tutularak, sıkı yapının gevşemesi lifin yapısındaki peptid bağlarının hidrolizi sonucu boyarmaddenin bağlanabileceği fonksiyonel grup sayısındaki artış vb. lif yapısında meydana gelecek değişiklikler sayesinde angora yününün boyarmadde alma yeteneğini arttırmak ve böylece daha verimli boyamalar elde etmektir. Ayrıca alınan boyarmadde miktarının artması demek, boyama sonunda kanala dökülecek işlem flottesinin daha az atık boyarmadde içermesi anlamına gelmektedir ki, çevre ekolojisi açısından bakıldığında da bu durum büyük önem taşımaktadır.

Bilindiği gibi enzimler, normalde çok yavaş yürüyecek olan kimyasal reaksiyonları hızlandırabilen protein esaslı biyolojik katalizörlerdir. Enzimlerin katalitik gücü, seçimli reaksiyonların gerçekleşmesine izin vermeleridir. Proteazlar yünün özellikle pulcuk yüzeyinin hidrolizi için çok güçlü enzimlerdir. Proteaz enzimleri özel olarak protein liflerinin peptid bağlarına etki ederek bu bağları hidrolize ederler (Şekil 2). Bu şekilde protein zincirinin uzunluğu azalmakta ve hidroliz sonucu serbest aminoasitler açığa çıkmaktadır (Chikkodé et al. 1995).



Şekil 2: Proteazlar tarafından katalizlenen temel reaksiyon (MIHALYI, 1972)

Çoğu proteolitik enzimlerin aktif merkez yapılarının aydınlatılması, proteazların bu özelliğe göre gruplandırılması mümkün kılmıştır. Aktif merkezlerin yapısına göre proteazlar serin proteazlar, tiol (sistein) proteazlar, asit (aspartik) proteazlar ve metal (metallo) proteazlar olmak üzere 4 gruba ayrılmaktadır (MIHALYI, 1972).

Proteaz ile enzimatik işlem, yün liflerinin yüzeyini modifiye ederek yeni ve özel bitim işlemi etkileri kazandırabilmektedir. Yünün dış tabakası çözünmeyen ve uzaklaştırılması zor olan epikütikula tabakasını içermektedir. Bu nedenle, bu dış tabakanın direncinin kırılması ve lifin sonraki işlemlere hazır hale gelebilmesi için yün liflerinin ön terbiye işlemi görmesi gerekmektedir. Yünün yumuşaklığı proteaz enzimleri ile işlem sayesinde geliştirilebilmektedir. Proteazların yünün protein yapısını biraz parçalamaları ile yumuşaklık artmaktadır (<http://novozymes.com/cgi-bin/bvisapi.dll/solutions/solutions.jsp?cid=-10224&id=29921>). Proteazlar aynı zamanda yünün keçeleşmesini önlemek amacıyla da kullanılabilir (http://science.ntu.ac.uk/research/EnzyTex/EnzRep1.html). Proteolitik enzimlerle işlem gören yünün hidrofobik özelliğinin artması, yünün boyanma özelliklerini de geliştirmektedir. Renk koyuluğu ve boyarmadde adsorbsiyon oranı enzimatik işlem gören mamüllerde artmaktadır.

Litertürde, proteaz ile enzimatik işlemin protein liflerinin boyanma özellikleri üzerine etkisine ilişkin çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bunlardan birkaçı aşağıda özetlenmektedir.

Korkmaz ve Öktem (2003); %100 yünlü dokuma kumaşı proteaz enzimi Perizym AFW ile çeşitli konsantrasyonlarda (0,5-1-2-4 g/l) muamele etmişlerdir. Sonra reaktif, asit (pH 2-3, 4-5, 6-7 koşullarında) ve metal kompleks boyarmaddeler ile boyama yapmışlardır. Reaktif boyarmadde ile boyanan kumaşların K/S değerlerinde belirgin bir artış

sağlamışlardır ve enzim konsantrasyonu artarken, K/S değerleri artmıştır. Enzimatik işlemlerin boyamaların haslık değerlerini etkilemediği görülmüştür.

Riva ve ark. (1999); normal, klorlanmış ve enzimatik işlem görmüş yün liflerinin boyanma özelliklerini karşılaştırmışlardır. Araştırmada *Streptomyces Fradie Protease* (SPF) enzimi ile farklı konsantrasyon ve sürelerde muamele edilen yün liflerini C.I. Reactive Red 116 ve C.I. Reactive Red 28 olmak üzere iki farklı reaktif boyarmadde ile boyamışlardır. Enzimatik işlemin boyarmadde alımı ve haslıklara etkisini araştırmışlardır. Enzimle işlemin yünün boyarmadde alma yeteneğini artırdığını ve enzim konsantrasyonu ve işlem süresi arttıkça bu yeteneğin arttığını saptamışlardır. Klorlanmış yüne göre enzimle işlem görmüş yün daha az boyarmadde almıştır. Enzimle işlem gören yünün su, yıkama ve ışık haslıkları arasında bir fark gözlemlenmemişlerdir.

Yoon ve ark. (1996); yünlü kumaşları proteaz Enzylon PN-10L (Rakuto Kasei) ve düşük sıcaklık plazması (LTP) ile muamele etmişlerdir. Bu işlemlerin yünün mekanik özelliklerine ve boyanma özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Yünlü numuneler egaliz tipi asit boyarmaddesi (C.I. Acid Orange 7) ile boyandığında, plazma işlemi veya proteaz ile enzimatik işlem ile dengedeki boyarmadde alımı değişmemiş, fakat boyama hızı plazma ile ön işlem sayesinde artmıştır. Dinkleme tipi asit boyarmaddesi (C.I. Aid Blue 113) ile hem dengedeki boyarmadde alımı, hem de boyama hızı işlemsiz<proteaz işlemi<plazma işlemi<plazma/proteaz işlemi sırasına göre artmıştır. Bu sonuçlardan plazmanın lifin yüzeyine etki ettiği ve enzimin ise öncelikle lifin iç kısımlarına etki ettiği varsayımını çıkarmışlardır.

Tsatsaroni ve ark. (1995); yünlü kumaşı tripsin ile ön işleme tabi tutmuşlar ve ardından Chlorophyll (C.I. Natural Green 5) ve Carmine (C.I. natural Red 4) doğal boyarmadeleri ile boyamışlardır. Sonuçları boyarmadde adsorbsiyon değerleri, yıkama ve ışık haslıkları açısından değerlendirilmiştir. Enzimatik ön işlemin boyarmaddelerin adsorbsiyon değerini artırdığını kaydetmişlerdir.

Tsatsaroni ve ark. (1998); tripsin ile ön işlem gören yün liflerini Curcumin (C.I. Natural Yellow 3) ve Crocin (C.I. Natural Yellow 6) isimli doğal boyarmaddeler ile boyamışlardır. Enzimatik işlem için farklı sıcaklıklarda (25 ve 60°C), farklı enzim konsantrasyonlarında (2 ve 4 g/l) ve farklı boyarmadde konsantrasyonlarında (%0,5 ve 2) çalışmışlardır. Denemeler için boyarmadde adsorbsiyon değerleri, yıkama ve ışık haslık değerlerini saptamışlardır. Crocin adsorbsiyonunun tripsin ile ön işlem sonucu arttığını, Curcumin boyarmaddesinde ise adsorbsiyonda önemli bir artış sağlanmadığını saptamışlardır.

Enzimatik işlemlerin yün liflerinin boyarmadde alma özelliklerine etkisi üzerine çeşitli çalışmalar bulunmakla beraber, literatürde proteaz ile enzimatik işlemin, angora liflerinin boyarmadde alma özellikleri üzerine etkisine dair bir

çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, serin tipi proteaz enzimiyle (Savinase 12 T W) ön işlemin angora liflerinin asit (kuvvetli asidik ortamda boyayan, orta kuvvetli asidik ortamda boyayan ve zayıf asidik-nötr ortamda boyayan asit boyarmaddeleri), 1:2 metal kompleks (çözünürlük sağlayan grup içermeyen, sınırlı çözünürlük sağlayan grup içeren ve sülfü grubu içeren 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri) ve reaktif boyarmaddeleri alma özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada 16.3 mikron inceliğindeki angora yünü kullanılmıştır. Gerek enzimatik işlem gerek boyama deneyleri çektirme yöntemine göre ve yumuşak su (1-2°dH) kullanılarak iki tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır.

3.1 Angora Liflerinin Proteaz ile Enzimatik İşlemi

Çalışmada proteolitik enzim olarak Savinase (Novo Nordisk A/S, Denmark) kullanılmıştır. Proteolitik enzimler proteazlar olarak sınıflandırılmakta ve bakterilerden türedikleri için proteaz, subtilisin, Bacillus alkali proteaz ve proteaz (*Myxobacter alpha-lytic*) gibi birçok tanımlayıcı isime sahiptirler(<http://www.nicnas.gov.au/publications/CAR/PEC/PEC2/PEC2.asp>). Savinase genetik olarak modifiye edilen *Bacillus amyloliquefaciens* mikroorganizmasının fermantasyonu ile üretilen serin tipi proteaz enzimidir (<http://www.unicapinvitrosight.com/templates/Allergens.asp?id=2187>).

Enzimatik işlemler ATAÇ LAB-DYE HT10 boyama cihazında 1:15 flote oranında ve enzimin aktivitesinin en yüksek olduğu sıcaklık ve pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Enzimatik işlem için öncelikle amonyumklorür (Merck) (0,22 g/l) / amonyak (Saf Kimya S.) (% 25'lik) (0,84 g/l) tamponu kullanılarak pH 9-9,5'a ayarlanmış ve ardından floteye % 2,5 enzim (Savinase 12 T W) ile 1 g/l non-iyonik ıslatıcı (Gemsol NS 60 (Gemsan A.Ş.)) ilave edilmiştir. Daha sonra bu flote 50°C'ye ısıtılmış ve materyaller bu sıcaklıkta 20 dak. işleme tabi tutulmuştur.

Enzimatik işlemlerden sonra numuneler 70°C'deki suya daldırılarak ve ardından 2 g/l asetik asit (UPARC) ile nötralize edilerek enzimlerin deaktivasyonu sağlanmıştır. Ardından numuneler ılık ve soğuk su ile durulanmıştır.

3.2 Angora Liflerinin Çeşitli Ticari Boyarmaddelerle Boyanması

Eşit gramajlı işlemsiz ve Savinase 12 T W ile işlem görmüş elyaf numunesi için ortak bir boyama flottesini hazırlanmış ve ardından flote ikiye bölünerek birine enzimatik işlemlerle, diğerine ise işlem görmemiş elyaf numunesi konularak boyama işlemi gerçekleştirilmiştir. Boyama işlemleri 1:20 flote oranında ve Termal HT tipi boyama cihazında yapılmıştır. Her boyarmadde için iki farklı Şekil 3-

koyuluktaki (% 0,5 ve % 2) boyamalar yapılmıştır.

Boyama işlemine pH ayarı yapılmış ve boyarmadde ilave edilmiş (reaktif boyarmadde ile yapılan boyamalarda ayrıca 1 g/l sodyumsülfat tuzu eklenmiş) flotteyle 40°C'de başlanarak bu sıcaklıkta materyal 10 dak. muamele edildikten sonra 30 dak. içerisinde sıcaklık 70°C'ye yükseltilmiştir. Bu sıcaklıkta asit ve 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri için 30, reaktif boyarmaddeler için ise 45 dakika boyama yapılmıştır. Boyama sonrası flotte soğutulmuş lifler çıkartılmıştır. Ardından boyanmış numuneler sırasıyla soğuk (5 dak.) - ılık (50-60°C'de 10 dak.) - soğuk (10 dak.) suyla taşar durularak, kurutulmuştur. Boyama işlemlerindeki flotte pH'ları boyarmadde sınıfına bağlı olarak Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1: Boyarmadde sınıfına bağlı olarak boyama pH'ları

Boyarmadde Sınıfı	Ticari Adı	Boyama pH'ı
Zayıf asidik-nötr ortamda boyayan (dinkleme tipi) asit boyarmaddesi	Supranol	6-7
Orta kuvvetli asidik ortamda boyayan asit boyarmaddesi	Supramin	4-5
Kuvvetli asidik ortamda boyayan (egaliz tipi) asit boyarmaddesi	Supracen	2-3
Çözünürlük sağlayan grup içermeyen 1:2 metal kompleks boyarmaddesi	Vialon	6
Sınırlı çözünürlük sağlayan grup içeren 1:2 metal kompleks boyarmaddesi	İsolan	6
Sülfü grubu içeren 1:2 metal kompleks boyarmaddesi	Acidol-M	5,5-6,5
Reaktif boyarmadde	Realan	4,5

Proteaz enziminin protein esaslı materyallerin asit, 1:2 metal kompleks ve reaktif boyarmaddelerle boyanma özellikleri üzerine etkisini değerlendirmek amacıyla Minolta 3600d spektrofotometre (D 65/10°) kullanılarak, numunelerin reflektans (%R) değerleri ölçülerek Kubelka Munk denklemi ile renk verimleri (K/S) hesaplanmıştır:

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

R = Maksimum absorpsiyon dalga boyundaki reflektans değeri (nm)

K = Absorpsiyon katsayısı

S = Transmisyon katsayısı

Enzimle muamele edilmeden boyanmış numunenin K/S değerini 100 kabul ederek, enzimatik işlem sonrası boyanan kumaş numunesinin Bağlı (%) Renk Verimi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\text{Bağlı Renk Verimi (\%)} = \left[\frac{(K/S)_e}{(K/S)_i} \right] * 100 \quad (2)$$

(K/S)_i: Enzimle muamele edilmeden boyanmış (işlemsiz) materyalin K/S değeri

(K/S)_e: Enzimle muamele edildikten sonra boyanmış (enzimatik işlemler) materyalin K/S değeri

Boyanmış numunelere daha sonra ISO 105 B02 standardına göre ışık haslığı ve ISO 105 C06 standardına göre yıkama haslığı testleri yapılmıştır.

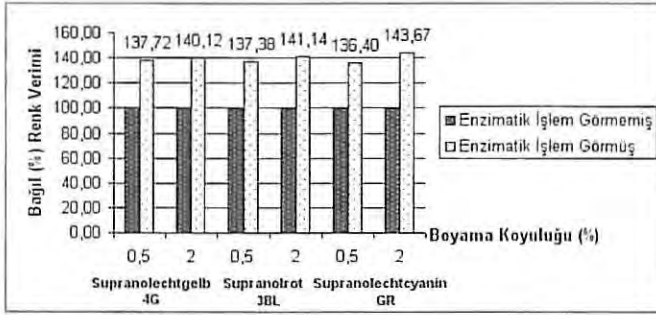
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Boyanmış numunelerin remisyon (%R) ve renk verimi (K/S) değerleri Tablo 2'de verilmektedir. Tablodan da görülebileceği gibi enzimatik işlem tüm boyarmadde sınıflarında boyarmadde alımını ve dolayısıyla renk verimini arttırmıştır.

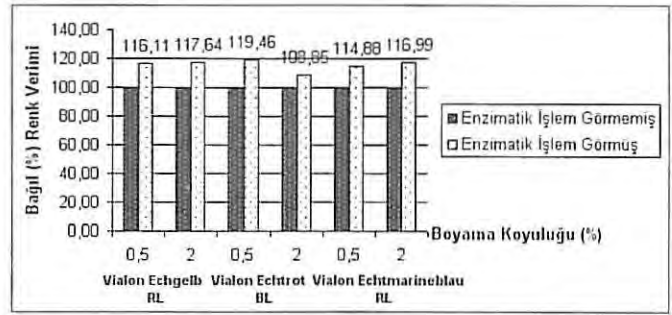
Tablo 2: Asit, 1:2 metal kompleks ve reaktif boyarmaddeler ile boyanmış numunelerin renk ölçümü sonuçları

		% 0,5'lik Boyama		% 2'lik Boyama		
		% R	K/S	% R	K/S	
SUPRANOL	Echtgelb 4G	İşlemsiz	35,06	0,60	24,90	1,13
		Enzimatik İşlemler	29,81	0,83	20,14	1,58
	Rot 3BL	İşlemsiz	29,51	0,84	20,20	1,58
		Enzimatik İşlemler	24,62	1,15	15,87	2,23
	Echtcyanin GR	İşlemsiz	15,92	2,22	12,80	2,97
		Enzimatik İşlemler	12,61	3,03	9,58	4,27
SUPRAMIN	Gelb GW	İşlemsiz	10,32	3,90	5,46	8,18
		Enzimatik İşlemler	9,85	4,13	4,70	9,66
	Rot GW	İşlemsiz	14,96	2,42	6,55	6,67
		Enzimatik İşlemler	12,40	3,09	5,33	8,41
	Blau GW	İşlemsiz	18,02	1,86	6,28	6,99
		Enzimatik İşlemler	15,95	2,21	5,31	8,44
SUPRACEN	Gelb GR	İşlemsiz	13,07	2,89	4,83	9,38
		Enzimatik İşlemler	12,60	3,03	4,23	10,84
	Rot B	İşlemsiz	15,54	2,30	7,52	5,69
		Enzimatik İşlemler	13,40	2,80	6,23	7,06
	Blau BN	İşlemsiz	14,86	2,44	6,38	6,87
		Enzimatik İşlemler	13,60	2,74	5,54	8,05
VIALON	Echtgelb RL	İşlemsiz	14,70	2,47	9,09	4,55
		Enzimatik İşlemler	13,15	2,87	7,92	5,35
	Echtrot BL	İşlemsiz	32,70	0,69	19,03	1,72
		Enzimatik İşlemler	29,85	0,82	17,97	1,87
	Echtmarineblau RL	İşlemsiz	43,06	0,38	29,99	0,82
		Enzimatik İşlemler	40,52	0,44	27,44	0,96
ISOLAN	Gelb RLS	İşlemsiz	28,59	0,89	18,69	1,77
		Enzimatik İşlemler	26,32	1,03	16,03	2,20
	Bordo BBLS	İşlemsiz	22,41	1,34	13,26	2,84
		Enzimatik İşlemler	19,60	1,65	10,97	3,61
	Marineblau S-RL	İşlemsiz	23,80	1,22	14,2	2,59
		Enzimatik İşlemler	21,68	1,41	12,67	3,01
ACIDOL	Gelb M-3RL	İşlemsiz	25,49	1,09	19,02	1,72
		Enzimatik İşlemler	23,81	1,22	17,94	1,88
	Bordo M-B	İşlemsiz	28,20	0,91	24,45	1,17
		Enzimatik İşlemler	25,77	1,07	21,84	1,40
	Dunkelblau M-TR	İşlemsiz	30,96	0,77	23,35	1,26
		Enzimatik İşlemler	28,36	0,90	21,95	1,39
REALAN	Goldgelb RC % 150 gran.	İşlemsiz	19,43	1,67	11,25	3,50
		Enzimatik İşlemler	17,28	1,98	9,88	4,11
	Rot RC gran.	İşlemsiz	20,80	1,51	17,72	1,91
		Enzimatik İşlemler	19,57	1,65	15,74	2,26
	Navyblue R gran.	İşlemsiz	20,19	1,58	21,41	1,44
		Enzimatik İşlemler	18,91	1,74	19,67	1,64

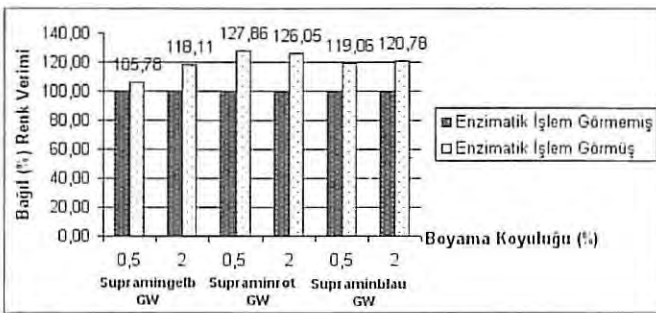
Daha önce de belirtildiği gibi enzimatik işlemin boyama sonucu üzerine etkisini daha net bir şekilde görebilmek için enzimle muamele edilmeden boyanmış numunenin K/S değerini 100 kabul ederek, enzimatik işlem sonrası boyanan kumaş numunesinin Bağlı (%) Renk Verimi hesaplanmıştır. Boyanmış numunelere ait Bağlı (%) Renk Verimi değerleri Şekil 3-9'da verilmektedir.



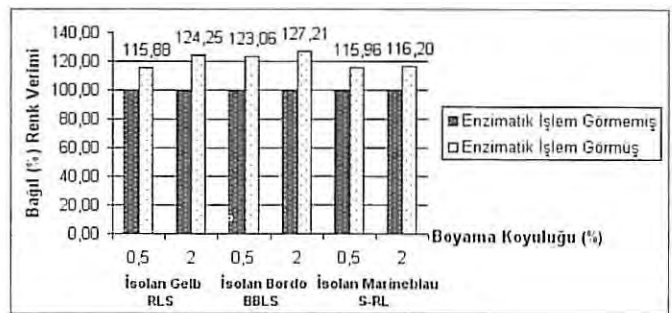
Şekil 3: Zayıf asidik-nötr ortamda boyayan asit boyarmaddesi ile boyanmış numunelerin bağıl (%) renk verimleri



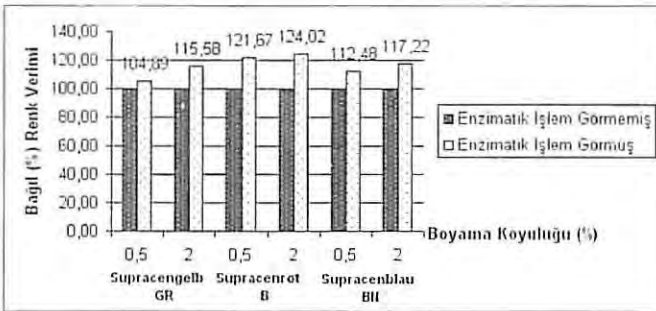
Şekil 6: Çözünürlük sağlayan grup içermeyen 1:2 metal kompleks boyarmaddesi ile boyanmış numunelerin bağıl (%) renk verimleri



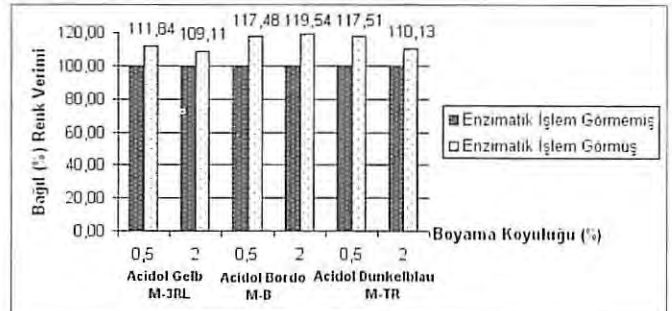
Şekil 4: Orta kuvvetli asidik ortamda boyayan asit boyarmaddesi ile boyanmış numunelerin bağıl (%) renk verimleri



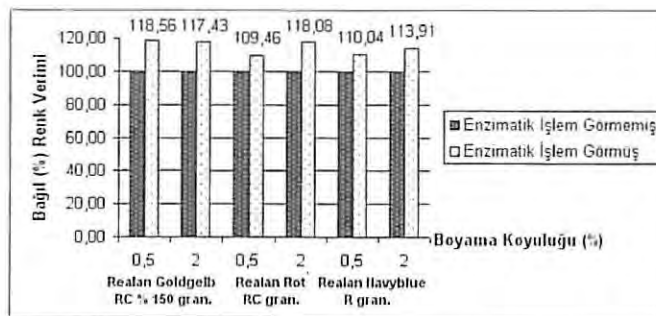
Şekil 8: Sülfü grubu içeren 1:2 metal kompleks boyarmaddesi ile boyanmış numunelerin bağıl (%) renk verimleri



Şekil 5: Kuvvetli asidik ortamda boyayan asit boyarmaddesi ile boyanmış numunelerin bağıl (%) renk verimleri

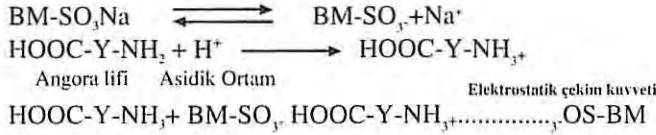


Şekil 7: Sınırlı çözünürlük sağlayan grup içeren 1:2 metal kompleks boyarmaddesi ile boyanmış numunelerin bağıl (%) renk verimleri

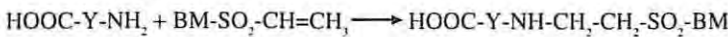


Şekil 9: Reaktif boyarmadde ile boyanmış numunelerin bağıl (%) renk verimleri

9'dan görüldüğü gibi angora yününde boyama öncesi enzimatik işlem görmüş numunelerin boyarmadde alımları artmakta ve dolayısıyla renk verimleri daha yüksek çıkmaktadır. Normal şartlarda angora liflerinin dış yüzeyinde bulunan epikütikula tabakası (her ne kadar koyun yünündeki kadar belirgin olmasa da) boyarmaddenin lif içerisine girmesine karşı bir bariyer vazifesi görmektedir. Proteaz enzimi ile ön işlem yapıldığında söz konusu pul tabakası kısmen parçalanmakta, lif makromolekülleri arası peptid bağları hidrolize uğramakta (Şekil 2), sonuç olarak lif yapısındaki gevşeme ve peptid bağlarının kopması boyarmadde moleküllerinin bağlanabileceği yeni serbest amino grupları açığa çıkaracağından angora liflerinin boyarmadde alma yetenekleri artmaktadır. Bilindiği gibi asit, 1:2 metal kompleks ve reaktif boyarmaddeler BM-SO₃Na genel formülüne sahip anyonik boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler sulu ortamda iyonlarına ayrışmakta (dissosiyasyon) ve asidik ortamdaki boyama sırasında angora lifinin yapısında oluşan (+) yüklü amonyum gruplarına elektrostatik çekim kuvvetleri ile bağlanmaktadır. Eğer angora lifinin yapısındaki serbest amino (-NH₂) gruplarının sayısı artarsa asidik ortamda oluşacak (+) yüklü amonyum gruplarının miktarı artacak ve sonuçta lif daha fazla anyonik boyarmaddeyi bağlayabilecektir ki, bu durumda lif daha koyu boyanmış olacaktır.



Reaktif boyarmaddeler protein liflerine elektrostatik çekim kuvvetlerinin yanı sıra, lifin serbest amino (-NH₂) ve tioalkol (merkaptan) (-SH) grupları üzerinden kovalent bağlarla bağlanabilmektedir. pH 2,5-3,5'da yapılan boyamalarda kovalent bağların daha ziyade tioalkol (-SH) grupları üzerinden, pH 4-7 arasında yapılan boyamalarda ise amino grupları üzerinden meydana geldiği belirtilmektedir (Tarakçıoğlu, 1982). Bu çalışmada, reaktif boyarmaddelerle boyama pH'ı 4,5 olduğundan enzimatik işlemin etkisiyle peptid bağlarının hidrolizi sonucu amino (-NH₂) gruplarının sayısında meydana gelen artışın, angora lifine bağlanan reaktif boyarmadde miktarını artırdığı düşünülmektedir. Aşağıda vinilsülfon esaslı bir reaktif boyarmaddenin angora lifine kovalent bağlarla bağlanması gösterilmektedir. Buradan da görüldüğü gibi vinilsülfon esaslı reaktif boyarmadde angora lifine serbest amino grubu üzerinden katılma reaksiyonu vermektedir.



Kovalent bağ

Şekil 3-9 incelendiğinde dikkati çeken bir diğer husus, enzimatik işlemin en fazla dinkleme tipi asit

boyarmaddeleriyle yapılan boyamalarda boyarmadde alımını artırdığı, bu etkinin egaliz tipi asit boyarmaddelerinde daha az olduğudur. Bunun nedeni olarak zaten küçük moleküllü olan egaliz tipi asit boyarmaddelerinde enzimatik işlemin etkisiyle lif yapısının gevşemesi nedeniyle boyarmadde moleküllerinin lif içerisine girmesini kolaylaştırıcı etkisinin pek önem taşımadığı söylenebilir. Oysa dinkleme tipi asit boyarmaddeleri büyük moleküllü olup, bunların lif içerisine girmesi daha zordur ve enzimatik işlemin etkisiyle lif yapısının gevşemesi sayesinde boyarmadde molekülleri lif içine daha kolay nüfuz ederek lifin fonksiyonel gruplarına ulaşabilmektedir. 1:2 metal kompleks boyarmaddelerinde de enzimatik işlemin sağladığı verim artışı dinkleme tipi asit boyarmaddelerine kıyasla daha düşük çıkmıştır. Bu boyarmaddeler, dinkleme tipi asit boyarmaddelerinden bile daha büyük moleküllü boyarmaddelerdir. Bu nedenle enzimatik işlemin sağladığı lif yapısındaki gevşemeye rağmen, bu boyarmaddelerin lif içerisine girmesi yine de daha zor olmaktadır ve lifteki fonksiyonel grup sayısında artış meydana gelmiş olsa bile bu boyarmaddeler lif içine kolay işleyemediklerinden fonksiyonel grup sayısındaki artışın boyarmadde alımını arttırıcı etkisinin, dinkleme tipine kıyasla daha düşük çıkması olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 3: % 0,5'lik Boyanmış numunelerin ışık ve yıkama haslığı değerleri

		Işık Haslığı	Yıkama Haslığı					
			WO	PAC	PES	PA	CO	CA
SUPRANOL	Echtgelb 4G	İşlemsiz	3-4	5	4-5	4-5	5	5
		Enzimatik İşlemli	3-4	5	4-5	4-5	4-5	5
	Rot 3BL	İşlemsiz	2	5	4-5	5	4-5	5
		Enzimatik İşlemli	2	5	4-5	4-5	4	4-5
	Echtcyanin GR	İşlemsiz	4	5	5	5	4	5
		Enzimatik İşlemli	4-5	5	5	5	4	5
SUPRAMIN	Gelb GW	İşlemsiz	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Enzimatik İşlemli	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	Rot GW	İşlemsiz	5	5	5	5	4-5	5
		Enzimatik İşlemli	5	4-5	4-5	4-5	4	4-5
	Blau GW	İşlemsiz	4-5	5	5	4-5	4	4-5
		Enzimatik İşlemli	5	4-5	5	4-5	4	4-5
SUPRACEN	Gelb GR	İşlemsiz	6	4	4-5	4-5	4	4-5
		Enzimatik İşlemli	6	3-4	4-5	4-5	4	4-5
	Rot B	İşlemsiz	5	4-5	4-5	5	4-5	4-5
		Enzimatik İşlemli	5-6	4-5	4-5	5	4	4
	Blau BN	İşlemsiz	4	4-5	4-5	4-5	4	4-5
		Enzimatik İşlemli	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5
VIALON	Echtgelb RL	İşlemsiz	6-7	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Enzimatik İşlemli	6-7	4-5	4-5	4-5	4	4-5
	Echtrot BL	İşlemsiz	4	5	4-5	4-5	4-5	5
		Enzimatik İşlemli	4	5	4-5	4-5	4	4-5
	Echtmarineblau	RL İşlemsiz	6	5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Enzimatik İşlemli	6-7	5	4-5	4-5	4-5	4-5
ISOLAN	Gelb RLS	İşlemsiz	6-7	5	4-5	4-5	4	4-5
		Enzimatik İşlemli	6-7	5	4-5	4-5	4	4-5
	Bordo BBLs	İşlemsiz	6-7	5	4-5	4-5	4	4-5
		Enzimatik İşlemli	6-7	5	4-5	4-5	3-4	4-5
	Marineblau S-RL	İşlemsiz	6	5	4-5	4-5	4	4-5
		Enzimatik İşlemli	6-7	5	4-5	4-5	4	4-5
ACIDOL	Gelb M-3RL	İşlemsiz	5	5	5	5	5	4-5
		Enzimatik İşlemli	5-6	5	5	5	5	4-5
	Bordo M-B	İşlemsiz	3	5	4-5	4-5	4-5	5
		Enzimatik İşlemli	3-4	5	4-5	4-5	4	4-5
	Dunkelblau M-TR	İşlemsiz	5-6	5	4-5	4-5	4	4-5
		Enzimatik İşlemli	6	5	4	4-5	4	4-5
REALAN	Goldgelb RC % 150 gran.	İşlemsiz	5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Enzimatik İşlemli	5-6	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	Rot RC gran.	İşlemsiz	4	5	4-5	5	4-5	5
		Enzimatik İşlemli	4-5	5	4-5	5	4-5	4
	Navyblue R gran.	İşlemsiz	3	5	4-5	4-5	4-5	5
		Enzimatik İşlemli	3	5	4-5	4-5	4-5	5

Boyanmış numunelerin ışık ve multifibreli yıkama haslığı değerleri Tablo 3 ve 4'de verilmektedir.

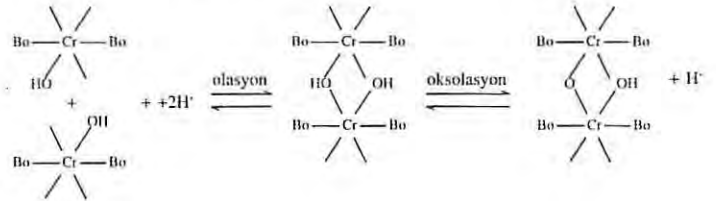
Tablo 4: % 2'lik Boyanmış numunelerin ışık ve yıkama haslığı değerleri

	Işık Haslığı	Yıkama Haslığı						
		WO	PAC	PES	PA	CO	CA	
SUPRANOL	Echtgelb 4G	İşlemsiz	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Enzimatik İşlemli	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	Rot 3BL	İşlemsiz	2-3	5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Enzimatik İşlemli	2-3	5	4-5	4-5	4	4-5
Echtcyanin GR	İşlemsiz	5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	
	Enzimatik İşlemli	5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	
SUPRAMIN	Gelb GW	İşlemsiz	6	4-5	4-5	4-5	4	4
		Enzimatik İşlemli	6	4-5	4-5	4-5	4	4
	Rot GW	İşlemsiz	6-7	4	4	4-5	2-3	4
		Enzimatik İşlemli	7	4	4	4-5	2-3	4
Blau GW	İşlemsiz	5-6	4-5	4-5	4-5	3-4	4	
	Enzimatik İşlemli	5-6	4	4	4	3-4	4	
SUPRACEN	Gelb GR	İşlemsiz	7	3-4	4	4	2-3	3
		Enzimatik İşlemli	7	3-4	4	4	2-3	3
	Rot B	İşlemsiz	6	5	4-5	4-5	4	4-5
		Enzimatik İşlemli	6-7	4-5	4-5	4-5	4	4-5
Blau BN	İşlemsiz	5-6	4-5	4-5	4-5	4	4-5	
	Enzimatik İşlemli	5-6	4-5	4-5	4-5	3-4	4	
VIALON	Echtgelb RL	İşlemsiz	7	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Enzimatik İşlemli	7	4-5	4	4	4	4-5
	Echtrot BL	İşlemsiz	4-5	4-5	4	4-5	4	4-5
		Enzimatik İşlemli	4-5	4-5	4	4-5	4	4-5
Echtmarineblau RL	İşlemsiz	6-7	5	4-5	4-5	4-5	4-5	
	Enzimatik İşlemli	6-7	5	4-5	4-5	4-5	4-5	
ISOLAN	Gelb RLS	İşlemsiz	6-7	4-5	4-5	4-5	4	4-5
		Enzimatik İşlemli	6-7	4-5	4	4	3-4	4
	Bordo BBLS	İşlemsiz	7	4-5	4	4-5	2-3	4-5
		Enzimatik İşlemli	7	4-5	4	4-5	2	4-5
Marineblau S-RL	İşlemsiz	6-7	4-5	4-5	4-5	4	4-5	
	Enzimatik İşlemli	7	4-5	4	4-5	3-4	4-5	
ACIDOL	Gelb M-3RL	İşlemsiz	6-7	5	5	5	4-5	4-5
		Enzimatik İşlemli	6-7	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	Bordo M-B	İşlemsiz	3-4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Enzimatik İşlemli	4	4-5	4	4-5	4	4-5
Dunkelblau M-TR	İşlemsiz	6	4-5	4-5	4-5	4	4-5	
	Enzimatik İşlemli	6-7	4-5	4	4-5	3-4	4-5	
REALAN	Goldgelb RC% 150 gran.	İşlemsiz	6	4-5	4	4-5	4-5	4-5
		Enzimatik İşlemli	6-7	4	4	4-5	4-5	4
	Rot RC gran.	İşlemsiz	4-5	5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Enzimatik İşlemli	5	4-5	4	4	4	3-4
Navyblue R gran.	İşlemsiz	3-4	5	4-5	4-5	4-5	4-5	
	Enzimatik İşlemli	3-4	5	4-5	4-5	4-5	4-5	

Tablo 3 ve 4'den de görülebileceği gibi, enzimatik işlem görmüş numunelerin yıkama haslığı değerleri enzimatik işlem görmemiş numunelerle ya aynı çıkmakta ya da 1/2 puan daha düşük olmaktadır. Yıkama haslığında meydana gelen 1/2 puanlık düşüşün nedeni, enzimatik işlem görmüş kumaş numunesinin renginin, işlem görmemiş kumaşa kıyasla daha yüksek olmasından ileri gelmektedir. En iyi haslıklar beklediği gibi dinkleme tipi boyarmaddelerle yapılan boyamalarda elde edilirken, egaliz tipi asit boyarmaddelerinin yıkama haslıkları en düşük çıkmıştır. Bilindiği gibi dinkleme tipi asit boyarmaddeleri büyük moleküllü boyarmaddeler olup, bunların lif içerisinde girmesi zor olduğu gibi, yıkama sırasında lif içindeki boyarmaddenin dışarı çıkması da zor olmaktadır. Bu durum yaş haslıklarının yüksek olmasını sağlamaktadır. Egaliz tipi asit boyarmaddeleri küçük moleküllü olup, yıkama sırasında boyarmaddenin lif dışına çıkabilmesi daha kolay olmaktadır.

1:2 metal kompleks boyarmaddelerine baktığımızda ise,

bu boyarmaddelerin de haslıkları genelde iyi çıkmıştır. 1:2 metal kompleks boyarmaddelerinin liflerin içerisinde iyi bir şekilde fiksajının; zaten büyük olan ve sudaki çözünürlüğü düşük olan boyarmadde komplekslerinin liflerin içerisinde Şekil 10'da gösterilen olasyon ve oksalasyon tepkimeleriyle iyice büyümeleri ve dolayısıyla buldukları yerde sıkışıp kalmalarından kaynaklandığı söylenebilir (Tarakçıoğlu, 1982).



Şekil 10: 1:2 metal kompleks boyarmaddelerinin olasyon ve oksalasyon tepkimeleri ile moleküllerinin büyümesi

Reaktif boyarmaddeler ise, selüloz liflerinde olduğu gibi yün liflerine elektrostatik çekim kuvvetleri ve ikincil çekim kuvvetlerinin yanı sıra kovalent bağlarla da bağlanabilmektedir. Bu nedenle bu boyarmadde grubu ile elde edilen yıkama haslığı değerleri genelde yüksek çıkmıştır.

Işık haslıklarına baktığımızda ise, enzimatik işlem görmüş ve görmemiş numunelerde önemli bir fark gözlenmemekle beraber, bazı boyamalarda enzimatik işlem görmüş numunenin ışık haslığının 1/2 puan daha yüksek çıktığı görülmüştür. Bu durum enzimatik işlem görmüş numunenin daha koyu boyanmış olmasından ileri gelmektedir. Boyarmadde grubu açısından ışık haslığını değerlendirecek olursak, boyama koyuluğu ve boyarmaddenin kromofor grubunun yapısına bağlı olarak egaliz tipi asit boyarmaddeleri ile 1:2 metal kompleks boyarmaddelerin ışık haslıklarının genelde oldukça iyi, orta kuvvette asidik ortamda boyayan asit boyarmaddelerinin ve reaktif boyarmaddelerin orta-yüksek ve dinkleme tipi asit boyarmaddelerinin ise düşük olduğu söylenebilir.

4. SONUÇLAR

Angora yünlerinin ıslanmasındaki zorluk ve sıkı yapıları nedeniyle normal koşullarda boyarmadde alımı oldukça güç olmakta ve bu nedenle açık renkler elde edilmektedir. Bu çalışma sonucunda angora yününde asit, 1:2 metal kompleks ve reaktif boyarmaddelerle boyama öncesi proteaz ile enzimatik işlem yapmanın, renk verimini boyarmadde tipine bağlı olarak % 10-40 civarında artırdığı tespit edilmiştir. Bu husus angora boyamacılığı açısından büyük önem taşımaktadır. Boyama öncesi proteaz ile enzimatik işlem, angora liflerinin boyarmadde alımını artırdığı için koyu tonların eldesi ve kanala daha az atık boyarmadde boşaltılması sağlanmış olacaktır. Çevre ekolojisi açısından bakıldığında bu durum büyük önem taşımaktadır.

Haslıklar açısından ise enzimatik işlemin yıkama ve ışık haslıkları üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı, yalnızca rengin daha koyu olmasından dolayı bazı boyamalarda yıkama haslığının 1/2 puan daha düşük, ışık haslığının ise 1/2 puan daha yüksek çıktığı görülmüştür. Yapılan çalışmada angora boyama için tüm bu boyarmadde sınıflarının uygun olduğu, hem yıkama hem de ışık haslığı açısından en iyi sonuçların 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri ve reaktif boyarmaddelerde elde edildiği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- Atav, R., Özdoğan, E., Tavşan soyuna ait hayvanlardan elde edilen lifler - Angora, Tekstil ve Konfeksiyon, 2, 75, Nisan-Haziran 2004
- Chikkodi, S.V., Khan, S., Mehta, R.D., Effects of Biofinishing on Cotton/Wool Blended Fabrics, Textile Research Journal, 65 (10), 564-569, 1995
- Korkmaz, A., ve Öktem, T., Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu IX Bildiriler Kitabı, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Bursa Şubesi, Bursa, 2003
- Mihalyi, E., application of Proteolytic Enzymes to Protein Structure Studies. Cleveland. OH: CRC Press., 1972
- Riva, A., Alsina, J.M., Prieto, R., J., Enzymes as auxiliary agents in wool dyeing, Journal of the Society of Dyers and Colorists, 115 (4), 125-129, 1999
- Robertson, J.(CB), Forensic Examination of Fibers, London, UK: CRC Press, 1999, <http://site.ebrary.com/lib/ege/Doc?id=10054585&page=29>
- Tarakçioğlu, I., Tekstil Boyacılığı I ders kitabı, 1982
- Tsatsaroni, E., Liakopoulou, K.M., Effect of Enzymatic Treatment on the Dyeing of Cotton and Wool Fibres with Natural Dyes, Dyes and Pigments, 29, 3, 203, 1995
- Tsattorini, E., Liakopoulou, K.M., Eleftheriadis, I., Comparative Study of Dyeing Properties of Two Yellow Natural Pigments -Effect of Enzymes and Proteins, Dyes and Pigments, 37 (4), 307-315, 1998
- Yazıcıoğlu, G., Tekstil mikroskopisi, Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova-İzmir, Yayın No. 34, 1996
- Yoon, N.S., Yong, J.L., Tahara M., Takagishi, T., Mechanical and dyeing properties of wool and cotton fabrics treated with low temperture plasma enzymes, Textile research Journal, 66(5), 329-336, 1996
- <http://homepage.sunrise.ch/homepage/pglaus/wollverae.htm>
- <http://novozymes.com/cgi-bin/bvisapi.dll/solutions/solutions.jsp?cid=-10224&id=29921>
- <http://science.ntu.ac.uk/research/EnzyTex/EnzRep1.html>
- <http://www.nicnas.gov.au/publications/CAR/PEC/PEC2/PEC2.asp>
- <http://www.unicapinvitrosight.com/templates/Allergens.asp?id=2187>