



TEKSTİL VE MÜHENDİS
(Journal of Textiles and Engineer)



<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>

Hidrofobinler: Çevre Dostu Kimyasallar ve Tekstilde Uygulamaları

Hydrophobins: Eco-Friendly Chemicals and Textile Applications

Esra TOPEL ZEREN, Aysun AKŞİT, Evren SERGİN
Dokuz Eylül Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Buca, İzmir, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 31 Aralık 2018 (31 December 2018)

Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):

Esra TOPEL ZEREN, Aysun AKŞİT, Evren SERGİN (2018): Hidrofobinler: Çevre Dostu Kimyasallar ve Tekstilde Uygulamaları, Tekstil ve Mühendis, 25: 112, 362-369.

For online version of the article: <https://doi.org/10.7216/1300759920182511210>

Sorumlu Yazara ait Orcid Numarası (Corresponding Author's Orcid Number) :

<https://orcid.org/0000-0002-6187-9288>



Derleme Makale / Review Article

**HİDROFOBİNLER: ÇEVRE DOSTU KİMYASALLAR
VE TEKSTİLDE UYGULAMALARI**

**Esra TOPEL ZEREN
Aysun AKŞİT*
Evren SERGİN**

Dokuz Eylül Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Buca, İzmir, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 03.04.2018

Kabul Tarihi / Accepted: 23.07.2018

ÖZET: Hidrofobinler, birkaç nanometre çapında, yarısı hidrofil diğer yarısı hidrofob yapıda olan küresel proteinlerdir. Ayrıca lifli mantarların protein amfifilleri (hem hidrofil hem de hidrofob özellik taşıyan kimyasal bileşik) olarak da tanımlanırlar. Son zamanlarda hidrofobin kullanımı belirgin bir artış göstermekle birlikte tekstildeki uygulamaları henüz sınırlıdır. Moleküler yapıları ve kendi kendine birleşme mekanizmaları sayesinde çeşitli yüzey uygulamalarında kullanımları mümkün olup yapışma, yüzey modifikasyonu veya yüzey aktif benzeri özellikleri ile tekstil malzemeleri için uygundur. Özellikle tekstil yaş kimyasal işlemlerinde hidrofobinler, toksik olmayan çevre dostu bir malzeme olarak kullanım alanı bulmuştur. Bu amaçla tekstil malzemelerinin fonksiyonel özelliklerini geliştirmede hidrofobinlerin kullanımı üzerine yapılmış çalışmalar araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: tekstil, çevre dostu, yaş kimyasal işlemler, hidrofobinler, protein, yüzey aktif madde

HYDROPHOBINS: ECO-FRIENDLY CHEMICALS AND TEXTILE APPLICATIONS

ABSTRACT: Hydrophobins are spherical proteins with a few nanometers in diameter, a hydrophilic half and a hydrophobic half. They are also referred to as protein amphiphiles of filamentous fungi. In recent years, the use of hydrophobins has increased noticeably, but the textile applications are still limited. Due to its molecular structure and self-assembly mechanisms it is possible to use them on various surface treatments and suitable for textile materials with adhesion, surface modification or surfactant-like properties. Especially in textiles wet chemical processes; hydrophobins have found an area for using as a non-toxic eco-friendly material. For this purpose, studies on the usage of hydrophobins to improve the functional properties of textile materials have been investigated.

Keywords: Textile, eco-friendly, wet chemical finishing, hydrophobins, protein, surfactant

Sorumlu Yazar/Corresponding Author: aysun.cireli@deu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-6187-9288>

DOI: 10.7216/1300759920182511210, www.tekstilvemuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Hidrofofinler, amfipatik (hem hidrofobik hem de hidrofilik uçları olan molekül) biyofilm içinde, hidrofobik/hidrofilik arayüzlerde kendi kendine bir araya gelen (self-assemble) ve lifli mantarlar tarafından farklı gelişim evrelerinde üretilen, yaklaşık 100 aminoasitten oluşmuş küçük proteinlerdir. İlk hidrofofin genleri, *Schizophyllum commune*'nin SC3 geninin araştırılması sırasında, proteinlerin kimliği ve doğası bilinmeden bulunmuştur. Elde edilmiş olan protein dizilimlerine dayanarak, Wessel ve ark. yaklaşık 10 kDa boyutundaki nispeten küçük olan ve aynı pozisyonda korunmuş sekiz sisteine sahip olan bu mantar proteinlerini, içerdikleri yüksek oranda hidrofobik aminoasitlerden dolayı hidrofofin olarak adlandırmışlardır [1, 2]. Sahip oldukları ilgi çekici fiziksel-kimyasal özellikleri ile biyoteknolojik olarak birçok uygulama alanında [3, 4] kullanım yeri bulan bu proteinler; yapışma, yüzey modifikasyonu [5] veya yüzey aktif benzeri özelliklere ihtiyaç duyulan diğer alanlarda bir kaplama/koruyucu ajan olarak rol oynayabilirler [6, 7]. Biyoyoumluluğu arttırmak için medikal implantlarda, saç-bakım ürünleri için kozmetik alanında, yüzeylerde enzim hareketinin kısıtlanmasında, biyosensör üretimi veya ilaç salımı gibi uygulama alanlarında kaplama malzemesi olarak kullanımları mevcuttur [8, 9]. Son zamanlarda, gıda sanayii (yüzey aktif madde, emülsiyon yapıcılar, nano-kapsülleme ajanları gibi), biyosensörler, ilaçlar ve doku mühendisliği gibi alanlarda yüzey aktif maddeler ve köpükleştirici maddeler (özellikle köpüklere özel stabilite kazandıran bir hava yapılandırma proteinini temsil eden HFBII sınıfı hidrofofin) olarak hidrofofinlerin kullanımı mevcuttur [7, 10-12].

Bu çalışmada, çevre dostu hidrofofinlerin tekstil malzemelerinin fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yapılmış çalışmaların derlenmesi amaçlanmıştır. Hidrofofinler, tekstil bitim işlemlerinde toksin maddelere alternatif olarak kullanılabilirler çevre dostu bir ürün özelliği sergiledikleri için önümüzdeki yıllarda öneminin gittikçe artacağı düşünülmektedir.

2. HİDROFOBİNLERİN YAPISI

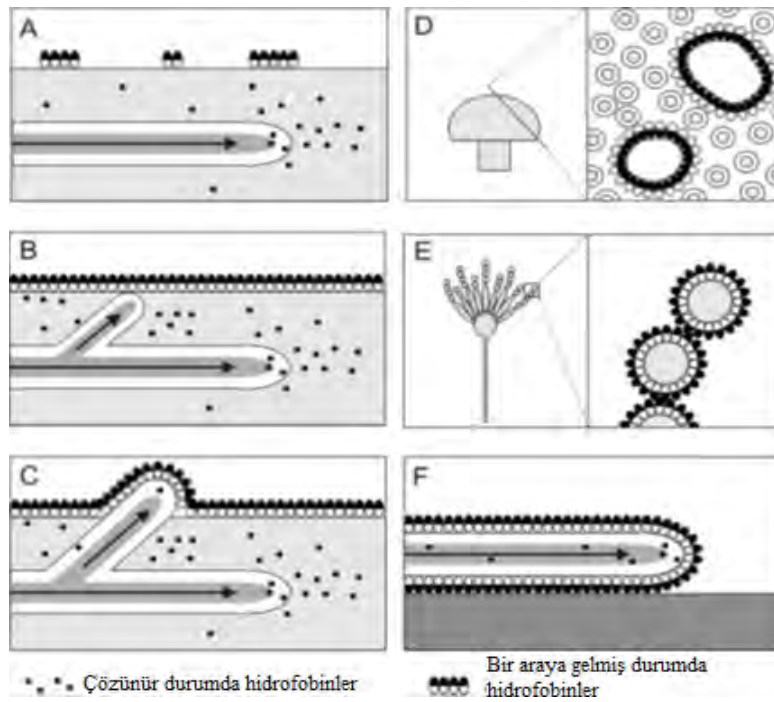
Hidrofofinler, misel mantarlarda bulunan benzersiz proteinlerdir. Bu proteinler ve kodlayıcı genleri *asklı* mantarlar (*ascomycetes*) ve *basidiomiset* (*basidiomycetes*)'ten izole edilmiştir. Hidrofofinler, moleküler seviyede korunmuş aralıklarda dört disülfür köprüsünden oluşmuş sekiz sistein kalıntısına sahiptir [13-16].

Sahip oldukları sistein kalıntılarının arasındaki aminoasit aralıklarına ve oluşturdukları agregatların özelliklerine bağlı olarak sınıf I ve sınıf II olarak iki gruba ayrılır ve bu özelliklere göre tanımlanırlar [13, 17]. Her iki grup da sekiz sistein ürün ve aynı etki alanını içerir, fakat biyofiziksel özellikleri, hidrofobositeleri ve çözünürlükleri bakımından belirgin farklılık gösterirler. Tablo 1' de Sınıf I ve Sınıf II hidrofofinlerin belirgin özelliklerinin karşılaştırılması yer almaktadır. En iyi çalışılan hidrofofinlerden biri, yaygın olarak bulunan bir mantar türü olan basidiomiset *Schizophyllum commune*'den elde edilen sınıf I SC3 hidrofofinidir [17]. SC3 proteinleri tarafından oluşturulan fibriller, amiloid (bozunmaya dirençli çözünmez lifler oluşturmak üzere bir araya gelen normalde çözünür özellikteki proteinler tarafından oluşturulan sistem) fibriller olup, mikrobik bir fonksiyonel amiloidin ilk örneğidir. İncelenen diğer tüm sınıf I hidrofofinlerin, işlevsel amiloid fibriller oluşturduğu bulunmuştur. Buna karşı, sınıf II hidrofofinlerin amiloid fibriller halinde bir araya gelmediği, ancak yüzey aktif özellik sergilediği bilinmektedir [17-20].

Doğada bu proteinler, mantarların (fungi) skorokarplarının (fruiting body) dış yüzeylerinde bulunur ve kuru kalmalarını sağlar [22] (Şekil 1). Hidrofofinlerin amfipatik (hem hidrofil hem hidrofob) membranların içerisine kendiliğinden bir araya gelerek her tipte yüzeylere anında yapışma yeteneği, en karakteristik ve göze çarpan özelliğidir [7, 18, 23]. Bu durum hidrofilik ve hidrofobik özellikteki bifonksiyonel moleküler yapılarından kaynaklanmaktadır. Bu sayede, hidrofilik tarafları ile hidrofil yüzeylere, hidrofobik tarafları ile hidrofob yüzeylere tutunabilirler. Her iki durum da başlangıç yüzeyinin yüzey enerjisini güçlüce etkiler ve su-hava, yağ içinde su veya su-katı yüzeyler arasındaki arabirimler gibi hidrofilik/hidrofobik arayüzlerde kendiliğinden bir araya gelme özellikleri ile yüzeyin ıslanma özelliğini değiştirebilir [18]. Su-hava arayüzünde meydana gelen kendiliğinden bir araya gelme adımına yüzey geriliminde oluşan düşüş eşlik eder. Örneğin, *basidiomiset Schizophyllum commune*'nin kendinden bir araya getirilmiş SC3 hidrofofini, su yüzey gerilimini 72'den 24 mJ m⁻²'ye kadar düşürerek bugüne kadar tespit edilen en iyi yüzey aktif proteinini oluşturmaktadır [24, 25].

Tablo 1. Sınıf I ve Sınıf II hidrofofinlerin belirgin özellikleri

Sınıf I Hidrofofinler	Sınıf II hidrofofinler
Yalnızca kuvvetli asitlerde (formik asit veya %100 TFA gibi) çözünebilen, %2 sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltisinde kaynamaya direnen, çözünmeyen gruplar (assemblies) üretirler [1, 2, 14].	Etanol veya sodyum dodesil sülfatta (SDS) daha kolay çözünebilen gruplar (assemblies) üretirler [21].
100-125 aminoasitten oluşur [13, 16].	50-100 aminoasit kalıntısı içerir, daha kısadır [11].
Sınıf I hidrofofinler, <i>Basidiomiset</i> ve <i>asklı mantarlar</i> 'da tespit edilmiştir [17].	Sınıf II hidrofofinler, sadece <i>asklı mantarlar</i> 'da tespit edilmiştir [17].



Şekil 1. Lifli mantarların büyümesi ve gelişimi sırasında hidrofobinlerin biyolojik rol modeli. (A) Çözünür haldeki hidrofobin, büyüyen batık hif ucunda salgılanır ve sulu ortama yayılır. (B) Ortam-hava arayüzünde hidrofobinin amfipatik membranda bir araya gelmesi ile suyun yüzey gerilimi düşürülür ve böylelikle hiflerin ortam-hava arayüzünü aşması ve havada büyümesi sağlanır. (C) Ortaya çıkan hava hifleri tarafından salgılanan hidrofobin, çevreye yayılmaz ve hücre duvarı-hava arayüzünde toplanır. (D) Meyve cisimciklerindeki hava boşlukları, suyun bu boşlukları doldurmasını engelleyen bir hidrofobik katman ile kaplanmıştır. (E) Hidrofobinler aynı zamanda sporların bir amfipatik hidrofobin katman ile kaplanarak dağılmasında rol oynar. (F) Hücre duvarı ve hidrofobik bir yüzey arasındaki arayüzdeki birleşme yoluyla, hidrofobinler yüzeye yapışmaya aracılık eder [9].

Hidrofofinler, mantarların sulu ortamlardan kaçmasına izin verir, havayla temas eden mantar yüzeylerine hidrofob özellik kazandırır ve hidrofob yüzeylere hiflerin (hifa- ince, uzun, dallanma gösteren iplikli mantar yapısı) eklenmesine aracılık eder [13, 23, 25-27]. Şekil 1’de görüldüğü gibi; hidrofobinler, mantarlar tarafından çözünür proteinler olarak üretilir ve bir arayüze (örneğin; ortam-hava veya hücre duvarı-hava) ulaştıklarında, amfipatik bir membranda kendiliğinden bir araya gelirler [23, 28, 29]. Ortam-hava arayüzünde meydana gelen birleşme, yüzey geriliminin düşmesine neden olup hiflerin su-hava arabirimini aşmasına izin verirken [24, 27], hücre duvarı-hava arayüzünde gerçekleşen kendi kendine birleşme, meyve cisimciklerinde hava hifleri ve hava kanallarının su itici tabaka ile kaplanmasına neden olur [23]. Hidrofobinler, sadece havadaki hiflerin oluşumu ve yerleşimini gerçekleştirmezler. Ayrıca fungal hücre duvarının modifikasyonunda ve meyve organlarında hidrofobik hava kanallarının oluşumunda rol oynar ve bazı olaylarda toksin benzeri bir aktivite gösterir. Ayrıca, yüzeylere hiflerin bağlanmasında hidrofobinin aracılık ettiği gösterilmiştir ki bu, patojenite başlangıcında kritik bir adımdır. Bu nedenle, hidrofobinler, diğer fonksiyonel fibril sistemlerinde beklenebilecek bir özellik olan mantarların büyümesi ve gelişimi sırasında çok sayıda role sahiptir [20, 30].

Doğal kaynaklardan üretilen hidrofobin miktarı miligram ölçütünde olmakla birlikte hidrofobin eldesine ve yüzeylere hidrofo-

bin kaplama yapılmasına yönelik birçok çalışma ve patent literatürü mevcuttur [31- 41]. Bunun yanı sıra BASF firması tarafından endüstriyel uygulamalarda kullanımın mümkün olacağı miktarda hidrofobin üretimi vardır [9, 20, 30].

3. HİDROFOBİNLERİN TEKSTİLDE KULLANIMI

Hidrofofinlerin, amfipatik bir membrana kendiliğinden toplanarak her tür yüzeye anında yapışma kabiliyetinin yanı sıra çevre dostu ve biyoyumlu özellik sergilemeleri, malzeme bilimi, gıda ve medikal endüstrisinde sayısız uygulama için bu malzemeleri ilginç kılmaktadır. Tekstil endüstrisinde, özellikleri geliştirilmiş kumaşlar üretmek ve kimyasal işlemlerden kaynaklanan çevre etkilerini azaltmak için yeni malzemeler ve teknikler üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Tekstil malzemeleri için çevre dostu güç tutuşur sistemlerin tasarımında, bazı biyo-makromoleküllerin (özellikle kazeinler [42], hidrofobinler [43] ve peynir altı suyu proteinleri [44] ve DNA-deoksiribonükleik asit [12, 45, 46]) kullanımı mevcuttur [47]. Tekstil malzemesinin güç tutuşur özelliklerinin geliştirilmesinde protein ve DNA kullanımı; kullanım kolaylığı, kumaş bitim işlemlerinde tasarlanmış ve optimize edilmiş uygulama tekniklerinin (örn. emdirme/çektirme, spreyleme veya katman katman biriktirme [48] gibi) kullanım imkanı ve düşük etkili/sürdürülebilir bitim reçetelerinin oluşturulması (su bazlı solüsyonların/dispersiyonların kullanımı sayesinde) gibi bir çok avantaj sağlayabilir [13, 49, 50]. Bunun yanı sıra yüzey

modifikasyonu ile hidrofilyk veya hidrofob yüzeylerin eldesinde [10] ve antimikrobiyal tekstil malzemelerinin üretiminde hidrofobinlerin kullanım alanı bulunduğu çalışmalar mevcuttur [51, 52].

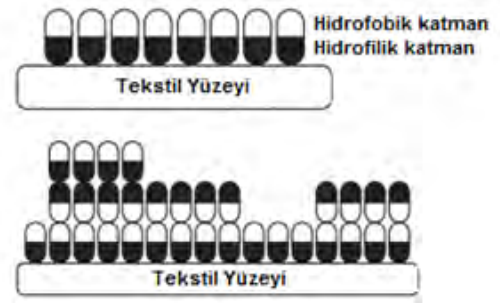
3.1. Yüzey Modifikasyonu

Yüzey modifikasyonu birçok sistem için önemlidir ve kaplamalar, hidrofob/süper hidrofob veya hidrofilyk yüzeylerin tasarımı gibi geniş uygulama yelpazesinde önemli rol oynayabilir. Tekstil malzemelerinin yüzey modifikasyonunda kullanılan yöntem ve kimyasallara alternatif olarak hidrofobinler gibi yeni kimyasal maddelerle çalışmalara yönelme olmuştur.

Hidroforbinler, yüzeylerin hidrofilytesini değiştirebildiği yani hidrofob bir yüzeyi hidrofilyk hale getirebildiği gibi tam tersi özellik de sağlayabilir [53]. Tekstil malzemesinin özelliklerine bağlı olarak, hidrofobinin hidrofobik veya hidrofilyk kısmı yüzey üzerine yerleşir, karşıt özelliğe sahip olan kısım üst kısımda kaldığından tekstil malzemesi bu özelliği kazanmış olur. Örneğin, hidrofilyk özellikteki pamuklu materyalin hidrofobin ile işleminde, hidrofobinin hidrofilyk kısmı tekstil yüzeyi üzerine yerleşir ve sabitlenir. Hidrofobinin hidrofobik kısmı ise katı/hava ara yüzeyinde yönlenir ve böylece pamuklu tekstil yüzeyi hidrofob özellik kazanmış olur [10]. Bu özellik yalnızca hidrofobinin tek katmanlı biriktirilmesi durumunda geçerlidir, hidrofobinler yüzey üzerinde çok katmanlı tabakalar halinde biriktiğinde bu etki azalır. Şekil 2' de hidrofilyk özellikteki bir tekstil yüzeyine hidrofobinlerin tek katmanlı ve çok katmanlı yerleşimi şematik olarak gösterilmiştir.

Opwis ve Gutmann [10] hidrofobinlerin, termal olarak biriktirilen (thermally deposited) çeşitli tekstil yüzeylerinin özelliklerine etkisinin belirlenmesini amaçlayan çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında; pamuk (düz örgü, 170 g/m²), poliester (düz örgü, 170 g/m²) ve poliamid 6,6 (düz örgü, 170 g/m²) kumaşlar ve ticari hidrofobin çözeltileri (sıvı, H* Protein B, %1 ve %5' lik

oranlarda) kullanılmıştır. Kumaşlar bir laboratuvar gergi çerçevesine yerleştirilerek 30 dakika boyunca hidrofobin çözeltisi ile ıslatılmıştır. Bu çalışma, hidrofobinle işlemin doğal olarak hidrofilyk ve hidrofobik tekstil materyalleri üzerindeki etkilerini ıslanabilirlik ve ıslatma kapasitesi açısından değerlendirmek için gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, hidrofobinlerin termal fiksasyon işlemi ile en azından tipik bir tekstil yıkama işlemine ve ekstraksiyon (özütleme) işlemine dayanıklı kalıcı kaplamalar sağladığını göstermiştir. Hidrofob tekstil materyalleri (poliester kumaşlar) çok düşük penetrasyon süreleri ve mükemmel ıslatma davranışı ile önemli ölçüde hidrofilyk hale gelmiştir (Tablo 2). Hidrofilyk tekstil materyalleri (poliamid 6.6 ve pamuk kumaşlar) su iticilik özelliğinde etkili bir iyileşme sağlarken yalnızca düşük konsantrasyonda (%1) hidrofobin kullanımının yeterli bir etki sağlamadığı görülmüştür. Tablo 2' de çalışma sonucunda hidrofobinler ile işlem sonrasında ve öncesinde pamuk, poliamid 6.6 ve poliester kumaşlardan elde edilen damla penetrasyon değerleri görülmektedir.



Şekil 2. Hidrofilyk bir tekstil yüzeyinde tek katmanlı hidrofobin (üstte) ve çok katmanlı hidrofobin (altta) yerleşiminin şematik gösterimi [53]

Tablo 2. Pamuk, Poliamid 6.6 ve Poliester kumaşların damla penetrasyon testi sonuçları [10]

	Damla Penetrasyon Süresi (s)		
Poliamid6.6	Minimum	Ortalama	Maksimum
Orijinal	<1	<1	<1
Hidrofobinsiz (Kontrol)	<1	<1	<1
%1 hidrofobin	2	8	32
%5 hidrofobin	960	1050	1200
	Damla Penetrasyon Süresi (s)		
Pamuk	Minimum	Ortalama	Maksimum
Orijinal	<1	1	2
Hidrofobinsiz (Kontrol)	<1	<1	<1
%1 hidrofobin	1	2	12
%5 hidrofobin	2760	3000	3360
	Damla Penetrasyon Süresi (s)		
Poliester	Minimum	Ortalama	Maksimum
Orijinal	2460	2800	3300
Hidrofobinsiz (Kontrol)	1680	1800	2040
%1 hidrofobin	1	4	12
%5 hidrofobin	9	31	61

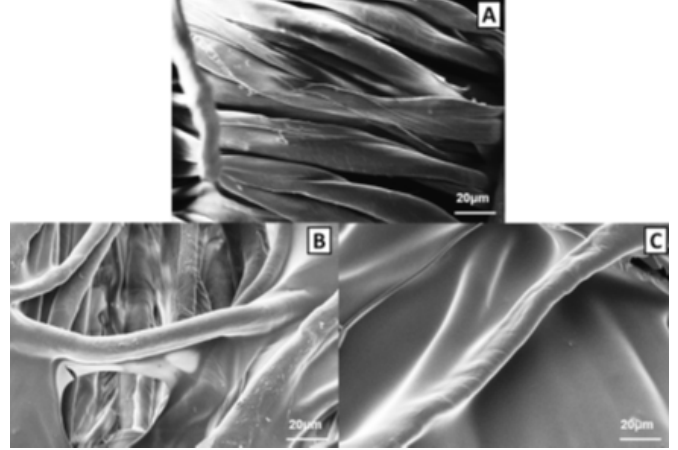
3.2. Güç Tutuşurluk Bitim İşlemi

Kimyasal bileşimlerine, ısı ve yanma özelliklerine göre, lifler ve kumaşlar, doğası gereği güç tutuşurluk özellik sergilemiyorsa, halojen, azot, fosfor, kükürt, bor gibi metaller içeren katkı maddeleriyle işlemde geçirilerek güç tutuşurluk özellik kazandırılır. Bahsedilen katkı maddeleri sentetik liflerin üretimi esnasında katkılanarak veya sentetik ve/veya doğal lif/kumaş yapıları üzerine biriktirilerek koruyucu tabaka/kaplama oluşturulur. Özellikle güç tutuşur (FR) malzemelerin tekstilde kullanımında yıkama dayanımı önemlidir. Bu özelliğin yanı sıra bazı halojenli bileşikler (bromlu difenil türevleri gibi) yüksek toksisiteye sahip oldukları için bunlara alternatif daha az toksik görünen ve halojen esaslı muadillerine uygun bir alternatif olan fosfor esaslı bileşiklerin tasarım ve geliştirilmesi üzerine çalışmalara yönelme olmuştur. Fosfor bileşiklerinin toksik olmadığına dair kesin bir durum olmamasına rağmen, fosfor bileşiklerini temel alan güç tutuşurluk malzemelerinin gelişimi, halojen esaslı malzemelere kıyasla daha düşük toksisiteye sahip olduklarını göstermiştir [54-58]. Günümüzde güç tutuşurluk malzemelere olan yaklaşım biraz daha değişmiştir. Malzemenin dayanıklılığı halen önem taşıırken geliştirilen yeni işlemler ve yöntemler, düşük etkili ve çevreye duyarlı sistemlerin tasarımına daha fazla değinildiğini göstermektedir. Yakın zamanda incelenen tekstil için çevre dostu güç tutuşur sistemlerin tasarımı, bazı biyo-makromoleküllerin (özellikle kazeinler, hidroforbinler ve peynir altı suyu proteinleri ve DNA-deoksiribonükleik asit gibi proteinler) kullanımına dayanmaktadır [59, 60]. Bu ürünlerin bazılarının kimyasal yapısı, farklı elyaflara ve kumaşlara güç tutuşur özellik kazandıran fosfor ve diğer elementlerin (azot ve/veya kükürt gibi) varlığını göstermektedir. FR olarak biyo-makromoleküllerin kullanımı, tekstil için standart güç tutuşur kimyasalların tasarımının arkasındaki kimyasal yaklaşımın ötesine geçen potansiyel bir yeniliği temsil eder.

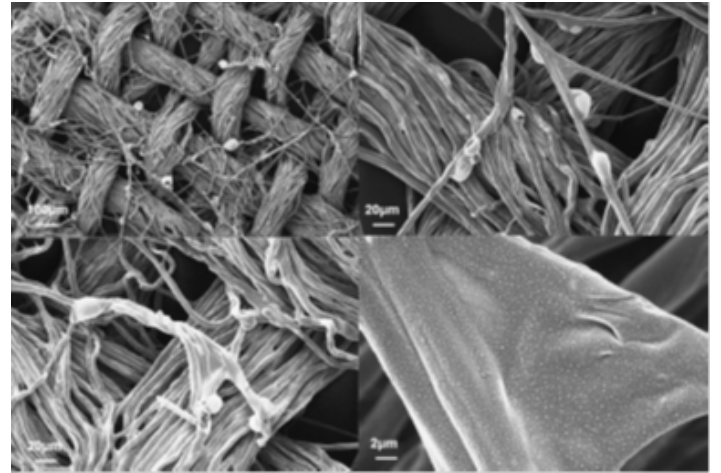
Alongi ve ark. 2014 yılında hayvan veya mikrobik kaynaklardan türetilen bazı proteinlerin çevre dostu güç tutuşur maddeler olarak araştırılması üzerine yaptıkları çalışmada, tekstil malzemesi olarak 200 g/m² ağırlığında pamuklu kumaş, güç tutuşur madde olarak kazein tozu ve ticari hidroforbin çözeltisi (H* Protein B, sıvı) kullanmıştır. Birinci çalışmada; saf suda çözünen kazein tozu çözeltisi kumaşlara bir spatula ile yayılmış, çözelti fazlalığı bir döner tamburda preslenerek uzaklaştırılmış ve kumaşlar sabit ağırlığa kadar kurutulmuştur. İkinci çalışmada ise ticari hidroforbin çözeltisine bir dakika süre ile daldırılan kumaşların çözelti fazlalığı bir döner tambur kullanılarak uzaklaştırılmış ve kumaşlar sabit ağırlığına kadar kurutulmuştur. Sonuçlar, kazein ve hidroforbinlerin, pamuklu kumaşlar için yeni çevre dostu güç tutuşur madde olarak başarılı bir şekilde uygulandığını göstermiştir. Şekil 3'te çalışmada elde edilmiş kazein ve hidroforbin kaplanmış kumaşların SEM görüntüleri verilmiştir [43].

Protein kaplamalarının, termal ve termo-oksidatif bozunum sırasında pamuğun hassaslaşmasından sorumlu oldukları kanıtlanmıştır. Aynı zamanda, kumaşın tutuşma özelliklerini değiştirdikleri; yanıcı uçucu türlerin daha fazla üretilmesiyle birlikte depolimerizasyondan ziyade, kömür tabakasını oluşturmak için

selülozun dehidrasyonunu destekledikleri bulunmuştur. Şekil 4'te yanma testi sonrasında kumaş numunelerinden alınmış olan SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3. SEM görüntüleri A) COT, B) COT_kazein, C) COT_hidroforbin [43]



Şekil 4. Yanma testi sonrası COT_hidroforbin kalıntılarının SEM görüntüleri [43]

Toplam yanma süresinin artmasının yanı sıra toplam yanma hızının azalması, işlem görmüş kumaşların güç tutuşur özelliklerinde bir artış elde edildiğini göstermiştir. Kullanılan protein türüne bakılmaksızın yanma testlerinin sonunda belirgin bir kalıntı bulunmuştur. Protein kaplamanın varlığı, pamuğun PHRR (ısı salım hızı tepe noktası)'sinde önemli bir azalma (kazeinler için %27 ve hidroforbinler için %45) sağlanmış ve kumaşların ısı akışına karşı direncini değiştirmiştir. Bu nedenle, bu proteinlerin sürdürülebilir ve çevre dostu güç tutuşur maddelerin tasarımı için alternatif olarak kullanılmasının umut vaat ettiği ve daha fazla araştırılmaya ihtiyaç olduğu görülmüştür [43].

3.3. Antimikrobiyal Bitim İşlemi

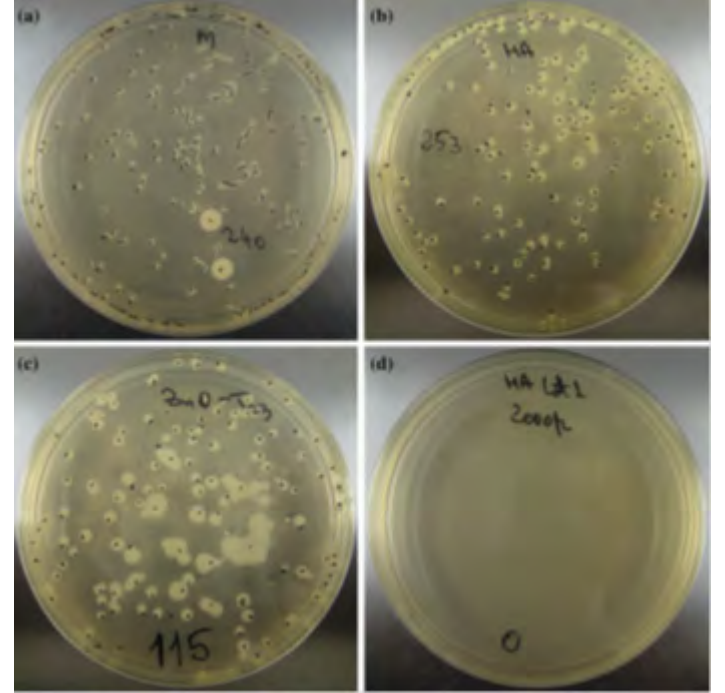
Tekstil malzemeleri, üretim, depolama veya kullanım esnasında özellikle de mikrobiyal büyüme için uygun koşullarda uzun süre bırakılırsa mikroorganizmalar tarafından kirlenmeye maruz kalabilir. Bu durum, malzemede kalite kaybına neden olabildiği

gibi (lekelenme, solma, mukavemette azalma gibi) kullanıcının rahatını (kötü koku, cilt tahrişi, enfeksiyon gibi) da olumsuz etkileyebilir. Tekstil malzemelerinin antimikrobiyal etkinliğini geliştirmek için gümüş, ZnO, TiO₂ gibi maddelerin kullanımı mevcuttur. Fakat malzeme yüzeyine yapışma yeteneğinin az olması ve düzensiz yerleşim sergilemeleri bu bileşiklerin sahip oldukları dezavantajlardır. Bu dezavantajların önlenmesinde kullanılacak yöntemlerden birinin de hidrofobinlerin kullanılması olduğu yönünde çalışmalar mevcuttur.

Popescu ve ark. 2013 yılında yaptıkları çalışmada tıbbi tekstil ürünlerine bir hidrofobinle işlem sonrası pulsed laser deposition (PLD) yöntemiyle ZnO kaplamaların uygulanmasıyla mantar önleyici (antimikrobiyal) etkinliğin artırılması üzerine çalışmışlardır. Çalışmada tıbbi giysiler için kullanılan %56/44 pamuk/poliester karışımı kumaş, *Aspergillus nidulans*'tan elde edilen hidrofobin türü ve antimikrobiyal madde olarak da yüksek saflıkta (% 99.99) ZnO tozu kullanılmıştır. Yöntemde ilk olarak kumaş, *Escherichia coli*'nin (yaaD-DewAHis6) rekombinant vektöründe tasarlanmış *A. nidulans*'tan hidrofobinleri içeren bir füzyon proteini ile emdirilmiştir. İkinci aşamada hidrofobinler kaplanmış kumaşlar üzerine PLD yöntemi kullanılarak düzgün ZnO ince filmler biriktirilmiştir. Yapılan işlemler sonucu hidrofobin tampon tabakasının, ZnO'nun kaplanmasında ve fikse olmasında daha iyi etki gösterdiği bulunmuştur. Hidrofobinin tek başına kullanıldığı kumaşlarda hem *C. albicans* kolonileri hem de iplikli mantarların altı türü üzerinde herhangi koruma sağlamadığı görülmüştür. ZnO ile basit bir işlem sonrası ise *C. albicans*'a ve bir küf karışımına karşı sırasıyla % 50 ve % 70'den fazla aktiviteye ulaşamamıştır. Bununla birlikte, kumaş üzerinde hidrofobin ile ZnO ince filmlerin varlığı mantar önleyici etkinliği her iki durumda da % 100'e yükseltmiştir. Şekil 5'te *C. albicans* testinde kaydedilen koloni plak sayısı görüntüleri verilmiştir. Bu artış, hidrofobin ara tabakası üzerinde büyüyen oksit filmin daha yüksek dokulaşmasına bağlanmıştır [51].

Dumitrescu ve ark. 2013 yılında hidrofobin ve Ag/ZnO kompozit nano toz pigmentlerinin kullanılması ile antimikrobiyal tekstillerin eldesine yönelik çalışma gerçekleştirmiştir. Hidrofobin katmanların biriktirilmesi için %57,5 pamuk (atkı)/%42,5 poliester (çözgü) karışımı 3/2 dimi dokuma kumaş kullanılmıştır. Ag/ZnO süspansiyonları, Ag⁺ iyonlarının "in situ" kimyasal indirgemesi ile Zn nano parçacıkları üzerine çökeltilecek hazırlanmıştır. H*Protein A (HA) ve H*Protein B (HB) hidrofobinler kullanılmıştır. Araştırmacılar, hidrofobin çözeltilerini su içerisinde çözecek hazırlamışlardır. Kumaşlar hidrofobin çözeltileriyle işlemden sonra Ag/ZnO çözeltileriyle kaplanmıştır. Amfipatik özellikleri hidrofobinlerin hidrofob (poliester) ve hidrofil (pamuk) yüzeylere yönelmesine olanak sağladığı için hidrofobinlerin ve Ag/ZnO'nun pamuk/poliester kumaş üzerinde üniform tabakalar halinde biriktirilmesine olanak vermiştir. Hidrofobin filmler, kumaş yüzeyine Ag/ZnO nano parçacıklarının fonksiyonel gruplarının iyonik bağlar, okso köprüleri (-O-) ve Van der Waals kuvvetleri ile bağlanarak daha iyi fikse olmasına olanak sağlamıştır. Ag konsantrasyonu arttıkça, kumaş üzerine biriken nano parçacıkların sayısı da artmıştır. Bu işlemler sonrasında malze-

melerin fiziksel-mekanik özelliklerinin önemli ölçüde değişmediği görülmüştür. Test edilen mikroorganizmalara (*Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli*) karşı yapılan antibakteriyel etkinlik analizleri sonucunda hidrofobinler ile Ag/ZnO nano parçacıklarının birlikte kullanıldığı işlem sonucunda yüksek verimlilik elde edildiği bulunmuştur [52].



Şekil 5. *C. albicans* testinde kaydedilen koloni plak sayısı görüntüleri (başlangıç konsantrasyonu 4.6×10^3 CFU / mL, 48 saat 37 ± 0.5 °C inkübasyon) (a) işlem görmemiş kontrol kumaş, (b) kumaş/hidrofobin, (c) kumaş/ZnO, (d) kumaş/hidrofobin/ZnO [51].

Hidrofobinlerin, insan dokusu ile temas halindeyken hiçbir olumsuz yan etkisi olmadığı ve tıbbi uygulamalarda hidrofobin kullanımının muhtemel immünojenik reaksiyonları ortaya çıkarmadığı bildirilmiştir [31, 61]. Belirli durumlarda, biyomedikal uygulamaların yararına olacak şekilde, antimikrobiyal aktiviteye sahip, dirençli tek katlı tabakalar oluşturarak kullanımı mümkün olmaktadır [61].

4. HİDROFOBİNLERİN GELECEKTE KULLANIMI

Tekstil malzemelerinin son ürün halinde tüketiciler için caz edici özellikler kazandırılması ve iyileştirme yapılması amacıyla kullanılan bazı konvansiyonel kimyasal maddelerin insan sağlığı ve çevre açısından zararlı olduğu üzerine araştırmalar olduğu bilinmektedir. Yeni arayışlar tekstil yüzeylerinin bitim işlemlerinde biyo-makromoleküllerin kullanılmasında yönelmeye neden olmuştur. Hidrofobinler gibi biyo-makromoleküller ile işlem görmüş tekstil malzemeleri üzerine yapılan çalışmalar henüz sınırlıdır. Bunun bir nedeni maliyetin fazla olması iken diğer bir nedeni de doğal kaynaklardan hidrofobin eldesinin miligram gibi çok düşük bir miktar olmasıdır. Aynı zamanda doğal biyo-makromoleküllerin farklı coğrafi bölgelerdeki kaynakların çeşitli varyasyonları, işlem ve ürün optimizasyonu için engel yarata-

bilir. Ticari uygulamalar için yeterli olmayan bu üretim miktarı çalışmaların başlangıçta laboratuvar düzeyinde kalmasının diğer bir nedenidir. Piyasada endüstriyel uygulamalar için uygun miktarlarda üretim de mevcuttur.

Yapılan literatür taramasında çeşitli tekstil materyalleri için minimum miktarda biyo-molekül kullanımı ile termal dayanım üzerine yapılan çalışmalar umut vericidir. Bu teknolojinin olabildiğince olgunlaştırılması için yıkama dayanımı ve tekrarlı yıkamalardan sonra termal özelliklerin korunması çalışmaları üzerinde yoğunlaşılması gerektiği görülmektedir. Buna ek olarak, biyomolekül bazlı yüzeylerin bazılarının (ıspanak, muz pseudostem sap), alev söndükten sonra daha fazla miktarda duman üretmesi ile son kullanıcılar için zehirli gazların açığa çıkması olasılığının göz önünde bulundurulması gerekir. Doğal biyomoleküller kullanarak güç tutuşur özellik kazandırmak henüz netleştirilmemiştir ve derinlemesine araştırmalara daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır. Termal dayanımın artırılması üzerine odaklanılacak başka bir teknik konu da farklı biyomoleküllerin kombinasyonlarının kullanılması ile uygun kompozisyonun bulunmasıdır. Ayrıca bitki biyo-makromolekülleri kullanarak çevre dostu güç tutuşur maddelerin önemini arttırmak için çeşitli potansiyel bitki biyo-makromolekülleri araştırılmalıdır. Ancak hem teknik hem de ev tekstilinde askeri çadır, çanta, perde ve diğer dekoratif ürünler gibi çeşitli alanlarda kullanılabilecek tekstil yüzeylerine güç tutuşurluk etki kazandırmak için bu teknolojinin olgunlaştırılması ve ticari hale getirebilme potansiyeli yüksek ve uygunluğu konusunda şüphe yoktur. Flor karbon bileşikler ile yapılan konvansiyonel bitim işlemleri sağlık ve çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Araştırmacılar bu kimyasallara alternatif lotus etkisi, plazma yöntemi ve dendrimerler ve hidrofobinler gibi yeni malzeme aplikasyonu gibi uygulama yöntemleri üzerine çalışmaktadır. Antimikrobiyal etkinlik olarak tek başına hidrofobinlerin etki sağlamadığı araştırmalar sonucunda görülmüştür. Fakat antimikrobiyal ajan ile beraber kullanımının mikroorganizmalara karşı koruma oranı arttırdığı görülmektedir. Hidrofobinlerin tekstilde başarılı ve doğru kullanımları üzerine daha fazla araştırmaya ihtiyaç olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Wessels, J.G.H., de Vries, O.M.H., Asgeirsdottir, S.A. and Springer, J. (1991), *The thn Mutation of Schizophyllum Commune, which Suppresses Formation of Aerial Hyphae, Affects Expression of The Sc3 Hydrophobin Gene*. Journal of General Microbiology, 137, 2439-2445.
2. Wessels, J.G.H., de Vries, O.M.H., Asgeirsdottir, S.A., Schuren, F.H.J., (1991), *Hydrophobin Genes Involved in Formation of Aerial Hyphae and Fruit Bodies in Schizophyllum*, Plant Cell, 3:793-799.
3. Sunde, M., Kwan A.H.Y., Templeton, M.D., Beaver R.E., Mackay, J.P., (2008), *Structural Analysis of Hydrophobins*, Micron 39, 773-784.
4. Janssen M.I., van Leeuwen M.B.M., van Kooten T.G., de Vries, J., Dijkhuizen L., Wösten H.A.B., (2004), *Promotion of Fibroblast Activity by Coating with Hydrophobins in the B-Sheet End State*, Biomaterials 25, 2731-2739.
5. Wei Q., (2009), *Surface Modification of Textiles*, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 139-163.
6. Linder, M.B., Szilvay, G.R., Nakari-Setala, T., Penttila, M.E., (2005), *Hydrophobins: The Protein-Amphiphiles of Filamentous Fungi*, FEMS Microbiology Reviews 29, 877-896.
7. Linder M.B., (2009), *Hydrophobins: Proteins that Self Assemble at Interfaces*, Current Opinion in Colloid & Interface Science 14, 356-363.
8. Scholtmeijer, K., Wessels, J.G.H., Wösten, H.A.B., (2001), *Fungal Hydrophobins in Medical and Technical Applications*, Applied Microbiology and Biotechnology, 56, 1-8.
9. Wösten, H.A.B., Scholtmeijer, K., (2015), *Applications of Hydrophobins: Current State and Perspectives*, Applied Microbiology and Biotechnology, 99, 1587-1597.
10. Opwis, K., ve Gutmann, J.S., (2011), *Surface Modification of Textile Materials with Hydrophobins*, Textile Research Journal, 81, 1594.
11. Hektor, H.J. ve Scholtmeijer, K., (2005), *Hydrophobins: Proteins with Potential*, Current Opinion in Biotechnology, 16, 434-439.
12. Malucelli, G., Bosco, F., Alongi, J., Carosio, F., Di Blasio, A., Molle, C., Cuttica, F., ve Casale, A., (2014), *Biomacromolecules as Novel Green Flame Retardant Systems for Textiles: an Overview*, RSC Advances, 4, 46024-46039.
13. Wessels J.G.H., (1994), *Developmental Regulation of Fungal Cell Wall Formation*, Annual Review of Phytopathology, 32, 413-37.
14. de Vries, O.M., Fekkes, M.P., Wösten, H.A.B., Wessels, J.G., (1993), *Insoluble Hydrophobin Complexes in the Walls of Schizophyllum Commune and Other Filamentous Fungi*, Archives of Microbiology, 159, 330-335.
15. Bayry, J., Aïmanianda, V., Guijarro, J.I., Sunde M., Latge, J.P., (2012), *Hydrophobins-Unique Fungal Proteins*, PLoS Pathogens, 8(5): e1002700.
16. Wessels, J.G.H., (1997), *Hydrophobins: Proteins That Change the Nature of the Fungal Surface*, Advances in Microbial Physiology, 38, 1-45.
17. Wösten, H.A.B., (2001), *Hydrophobins: Multipurpose Proteins*, Annual Review of Microbiology, 55, 625-646.
18. Wessels, J.G.H., (1996), *Fungal Hydrophobins: Proteins That Function at an Interface*, Trends in Plant Science, 1(1), 9-15.
19. Scholtmeijer, K., Janssen, M.I., Gerssen, B., de Vocht, M.L., van Leeuwen, B.M., van Kooten, T.G., Wösten, H.A.B. and Wessels, J.G.H., (2002), *Surface Modifications Created by Using Engineered Hydrophobins*, Applied and Environmental Microbiology, 1367-1373.
20. Gras, S.L. ve Claessen, D., (2014), *Natural Products Analysis: Instrumentation, Methods, and Applications*, Editörler, Vladimír Havlíček, Jaroslav Spízek, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 573-600.
21. Wösten, H.A.B., de Vocht, M.L., (2000), *Hydrophobins, the Fungal Coat Unravalled*, Biochimica et Biophysica Acta, 1469, 79-86.
22. Lugones, L.G., Bosscher, J., Scholtmeyer, K., de Vries, O.M. H. ve Wessels, J. G. H., (1996), *An Abundant Hydrophobin (ABHI) Forms Hydrophobic Rodlet Layers in Agaricus Bisporus Fruiting Bodies*, Microbiology, 142, 1321-1329.
23. Wösten, H.A.B., de Vries, O.M.H., Wessels, J.G.H., (1993), *Interfacial Self Assembly of a Fungal Hydrophobin into a Hydrophobic Rodlet Layer*, Plant Cell, 5, 1567-1574.
24. Wösten H.A.B., ve Willey J.M., (2000), *Surface-Active Proteins Enable Microbial Aerial Hyphae to Grow into The Air*, Microbiology 146, 767-773.
25. Wessels, J. G. H., (1999), *Fungi in Their Own Right*, Fungal Genetics and Biology, 27, 134-145.
26. Wösten, H. A. B., ve Wessels, J. G. H. (1997), *Hydrophobins, from Molecular Structure to Multiple Functions in Fungal Development*, Mycoscience, 38: 363-374.

27. Wösten, H.A.B., van Wetter, M-A, Lugones, L.G., van der Mei, H.C., Busscher, H.J., Wessels, J.G.H., (1999), *How a Fungus Escapes the Water to Grow into the Air*, Current Biology, 9, 85-88.
28. Wösten, H.A.B., Ruardy, T.G., van der Mei, H.C., Busscher, H.J., ve Wessels, J.G.H., (1995), *Interfacial Self-Assembly of a Schizophyllum Commune Hydrophobin into an Insoluble Amphipathic Membrane Depends on Surface Hydrophobicity*, Coll. Surf. B: Biointerfaces 5, 189-195.
29. Wösten, H.A.B., Schuren, F.H.J. ve Wessels, J.G.H. (1994), *Interfacial Self-Assembly of a Hydrophobin into an Amphipathic Membrane Mediates Fungal Attachment to Hydrophobic Surfaces*, EMBO Journal, 13, 5848-5854.
30. Wohlleben, W., Subkowski, T., Bollschweiler, C., von Vacano, B., Liu Y., Schrepp, W., Baus, U., (2010), *Recombinantly Produced Hydrophobins from Fungal Analogues as Highly Surface-Active Performance Proteins*, European Biophysics Journal, 39, 457-468.
31. Janssen M.I., van Leeuwen M.B.M., Scholtmeijer K., van Kooten T.G., Dijkhuizen L., Wösten H.A.B., (2002), *Coating with Genetic Engineered Hydrophobin Promotes Growth of Fibroblasts on a Hydrophobic Solid*, Biomaterials, 23(24), 4847-4854.
32. de Vocht, M.L., Reviakine, I., Ulrich, W.P., Bergsma-Schutter, W., Wösten, H.A.B., Vogel, H., Brisson, A., Wessels, J.G.H., Robillard, G.T., (2002), *Self-assembly of the Hydrophobin SC3 Proceeds via two Structural Intermediates*, Protein Science, 11, 1199-1205.
33. Wang, X., de Vocht, M.L., de Jonge, J., Poolman, B., and Robillard, G.T. (2002), *Structural Changes and Molecular Interactions of Hydrophobin SC3 in Solution and on A Hydrophobic Surface*, Protein Science, 11, 1172-1181.
34. Qin, M., Wang, L.K., Feng, X.Z., Yang, Y.L., Wang, R., Wang, C., Yu, L., Shao, B., Qiao, M.Q., (2007), *Bioactive Surface Modification of Mica and Poly(Dimethylsiloxane) with Hydrophobins for Protein Immobilization*, Langmuir, 23, 4465-4471.
35. Boeuf S., Throm T., Gutt B., Strunk T., Hoffmann M., Seebach E., Muhlberg L., Brocher J., Gotterbarm T., Wenzel W., Fischer R., Richter W. (2012), *Engineering Hydrophobin DewA to Generate Surfaces that Enhance Adhesion of Human but not Bacterial Cells*, ActaBiomaterialia, 8(3), 1037-1047.
36. Schönherr, M., Faust, T., Richter, U., Subkowski, T., Karos, M., (2012), *Method for the Production of Dry Free-Flowing Hydrophobin Preparations*, U.S. Patent No. 8,096,484.
37. Subkowski, T., Karos, M., Lemaire H.G., Barg, H., Bollschweiler, C., (2011), *Hydrophobin Fusion Products, Production and Use Thereof*, US 7,892,788.
38. de Vocht, M. L., Wosten, H.A. B., Wessels, J. G. H., (2003), *Method of Treating a Surface of an Object with a Hydrophobin-Containing Solution*, US 20030134042.
39. de Vocht, M. L., Wösten, H.A. B., Wessels, J. G. H., (2003), *Method Of Purifying A Hydrophobin Present In A Hydrophobin-Containing Solution*, US6903191.
40. Montag,T., Baus,U., Karos, M., Subkowski, T., Schwendemann, V., Baur, R., Mendera, C., Bollschweiler, C., Lemaire, H.G., Brodt, G., (2009), *Method for Coating Fibre Substrate Surfaces*, US20090117796.
41. Boeckh, D., Schwendemann, V., Baus,U., Montag,T., Karos, M., Subkowski, T., Bollschweiler, C., Lemaire, H.G., (2009), *Use of Surface-Active Non-Enzymatic Proteins for Washing Textiles*, US20090101167.
42. Carosio, F., Di Blasio, A., Cuttica, F., Alongi, J., Malucelli, G., (2014), *Flame Retardancy of Polyester and Polyester-Cotton Blends Treated with Caseins*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 53, 3917-3923.
43. Alongi, J., Carletto, R.A., Bosco, F., Carosio, F., Di Blasio, A., Cuttica, F., Antonucci, V., Giordano, M., Malucelli, G., (2014), *Caseins and Hydrophobins as Novel Green Flame Retardants for Cotton Fabrics*, Polymer Degradation and Stability, 99, 111-117.
44. Bosco, F.; Carletto, R.A.; Alongi, J.; Marmo, L.; Di Blasio, A.; Malucelli, G. (2013), *Thermal Stability and Flame Resistance of Cotton Fabrics Treated with Whey Proteins*, Carbohydrate Polymer, 94, 372-377.
45. Alongi, J.; Carletto, R.A.; Di Blasio, A.; Carosio, F.; Bosco, F.; Malucelli, G. (2013), *DNA: A novel, green, natural flame retardant and suppressant for cotton*, Journal of Materials Chemistry A, 1, 4779-4785.
46. Alongi, J.; Carletto, R.A.; Di Blasio, A.; Cuttica, F.; Carosio, F.; Bosco, F.; Malucelli, G. (2013), *Intrinsic Intumescent-Like Flame Retardant Properties of DNA-Treated Cotton Fabrics*, Carbohydrate Polymer, 96, 296-304.
47. Alongi, J., Bosco, F., Carosio, F., Di Blasio, A., Malucelli, G., (2014), *A New Era for Flame Retardant Materials? Think proteins and nucleic acids, and flame proofing might not spring to mind. But recent research suggests biomacromolecules may play a part in the future of textile flame retardation*, Materials Today, 17(4), 152-153.
48. Malucelli, G., (2016), *Layer-by-Layer Nanostructured Assemblies for the Fire Protection of Fabrics*, Materials Letters, 166, 339-342.
49. Salmeia, K.A., Gaan, S., ve Malucelli, G., (2016), *Recent Advances for Flame Retardancy of Textiles Based on Phosphorus Chemistry*, Polymers, 8, 319.
50. Basak, S., Ali S.W., (2016), *Sustainable Fire Retardancy of Textiles Using Bio-Macromolecules*, Polymer Degradation and Stability 133, 47-64.
51. Popescu, A.C., Stan, G.E., Duta, L., Dorcioman, G., Iordache, O., Dumitrescu, I., Pasuk, I., Mihailescu, I.N., (2013), *Influence of a Hydrophobin Underlayer on The Structuring and Antimicrobial Properties of ZnO Films*, Journal of Materials Science, 48, 8329-8336.
52. Dumitrescu, I., Iordache, O.G., Mocioiu, A.M., Nicula, G., (2013), *Antimicrobial Functionalization of Textile Materials with Hydrophobins and Ag/ZnO Composite Nanopowders*, IndustriaTextila, 64(6), 303-312.
53. Mahltig, B. (2015). *Hydrophobic and Oleophobic Finishes for Textiles, Functional finishes for Textiles Improving Comfort, Performance and Protection*, Paul, R. (Editör), Woodhead Publishing, 387-428.
54. Ezechiáš, M., Covino, S., Cajthaml, T., (2014), *Ecotoxicity and Biodegradability of New Brominated Flame Retardants: A review*, Ecotoxicology and Environmental Safety 110, 153-167.
55. Hendriks, H.S., Westerink, R.H.S., (2015), *Neurotoxicity and Risk Assessment of Brominated and Alternative Flame Retardants*, Neurotoxicology and Teratology, 52, 248-269.
56. van der Veen, I., de Boer, J., (2012), *Phosphorus Flame Retardants: Properties, Production, Environmental Occurrence, Toxicity and Analysis*, Chemosphere 88, 1119-1153.
57. Horrocks, A. R., (2011), *Flame Retardant Challenges for Textiles and Fibres: New Chemistry versus Innovative Solutions*, Polymer Degradation and Stability 96, 377-392.
58. Magovac, E., Bischof, S., (2015), *Non-halogen FR Treatment of Cellulosic Textiles*, Tekstil, 64 (9-10), 298-309.
59. Malucelli, G., (2015), *Biomacromolecules as Effective Green Flame Retardants for Textiles: An Overview*, International Journal of Energy, Environment, and Economics, 23(4/5), 663-683.
60. Samanta, K.K., Basak, S. ve Chattopadhyay, S.K., (2017), *Sustainable Dyeing and Finishing of Textiles Using Natural Ingredients and Water-Free Technologies*, Textiles and Clothing Sustainability, Editör, Muthu S.S., Springer, 99-131.
61. Duta, L., Popescu, A.C., Zgura, I., Preda, N. and Mihailescu, I.N., (2015), *Wettability of Nanostructured Surfaces*, Wetting and Wettability, Editör, Mahmood Aliofkhaezai, InTech, DOI: 10.5772/60808. Available from: <https://www.intechopen.com/books/wetting-and-wettability/wettability-of-nanostructured-surfaces>.