

TEKSTİL MALZEMELERİNİN YÜZEY MODİFİKASYONLARINDA KULLANILAN BAZI YÖNTEMLER

SOME METHODS USED FOR THE SURFACE MODIFICATION OF TEXTILES

Arş. Gör. H. Aylin KARAHAN
Ege Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü

Arş. Gör. Aslı DEMİR
Ege Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü

Yrd. Doç. Dr. Esen ÖZDOĞAN
Ege Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü

Prof. Dr. Tülin ÖKTEM
Ege Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü

Prof. Dr. Necdet SEVENTEKİN
Ege Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü

ÖZET

Modifikasyon; herhangi bir materyalde meydana gelen sınırlı değişiklik olarak tanımlanmaktadır. Yüzeysel modifikasyonu, materyallerin temel özelliklerinin değiştirilmeden, yüzeylerinde fiziksel ve/veya kimyasal değişimler meydana gelmesini sağlamaktadır. Kimyasal, fizikokimyasal ve biyokimyasal olarak sınıflandırılan bu modifikasyon yöntemleri sayesinde, tekstil materyalinin fonksiyonu artırılabilir. Tekstil materyallerinde kimyasal modifikasyon, herhangi bir kimyasal maddenin uygulaması sonucunda meydana gelen kimyasal reaksiyon ile kimyasal maddelerin tekstil materyallerinin yüzeyine bağlanması şeklinde meydana gelmektedir. Tekstil mamulünün kimyasal maddelere uzun süre maruz kalması sonucunda, rengi bozulmakta, lifler zarar görmekte ve mekanik özellikleri bozulabilmektedir. Kimyasal yöntemlerin dezavantajlarının fazla olması, son yıllarda fizikokimyasal yöntemlerin ticari anlamda önemini artırmış ve böylece mamul özelliklerinin modifikasyonunda klasik yaş işlemlerin yerini alması için çalışmalar yoğunlaşmıştır. Fizikokimyasal yöntemlere örnek olarak; korona boşalması, ısı işlemleri, plazmalar, UV ve γ -radyasyonu, elektron veya iyon bombardmanı, ozon gibi işlemler verilmektedir. Kimyasal yöntemlerin dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla geliştirilen alternatif yöntemlerden birisi de tekstil terbiyesinde enzim kullanımıdır. Tekstil endüstrisine ilk olarak haşıl sökme işleminde amilaz kullanımı ile giren enzimler günümüzde hem doğal hem de sentetik liflerin ön terbiye, boyama ve bitim işlemleri olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Yüzeysel modifikasyonu, kimyasal modifikasyon, fizikokimyasal modifikasyon, biyokimyasal modifikasyon, korona boşalması

ABSTRACT

Modification is defined as a limited change in any material. Surface modification provides some physical and/ or chemical changes on the surface of the materials without effecting their bulk properties. With these modification methods which are classified as chemical, physicochemical and biochemical some properties can be exchanged or given single or multi-functions to the textile materials for various applications. Chemical modification of textiles is carried out with application and reaction of any kind of chemical agent to the material. If the textile material is exposed to the chemicals long time, color, mechanic and chemical properties of the material can be changed. Because of disadvantages of chemical modifications, researchers tend to improve and accessibility of physicochemical modifications. Corona discharge, heat treatments, plasmas, UV and γ -radiations electron or ion bombardment, ozon can be given as an example for physicochemical. Another alternative method is biochemical modification with enzymes. Enzymes are used in desizing (amylase) for the first time in textile industry and now they can be used in many applications from pretreatment to finishing of both synthetic and natural fibres.

Key Words: Surface modification, chemical modification, physicochemical modification, biochemical modification, corona discharge.

GİRİŞ

Tekstil materyallerinin modifikasyonu, mamulden beklenen özelliğe göre ön terbiye ve bitim işlemleri ile elde edilebilmektedir. Ön terbiye işlemlerinde meydana gelen modifikasyonlar ile boyamayı engelleyen her türlü madde

uzaklaştırılabilirken, bitim işlemlerinde elde edilen modifikasyonlarla tekstil mamulüne yeni fonksiyonlar kazandırılmaktadır.

Tekstil materyallerinin yüzey modifikasyonu için kullanılan yöntemler temelinde kimyasal, biyokimyasal ve fizi-

kokimyasal olarak üçe ayrılmaktadır. Kimyasal yöntemlerin halen yaygın olarak kullanılmasına karşın biyokimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğinin yaygınlaştırılması için çalışmalar devam etmektedir.

1. Kimyasal Modifikasyon

Tekstil materyallerinde kimyasal modifikasyon, herhangi bir kimyasal maddenin uygulaması sonucunda meydana gelen kimyasal reaksiyon ile kimyasal maddelerin tekstil materyallerinin yüzeyine kovalent bağlar ile bağlanması şeklinde meydana gelmektedir.

Modifikasyonun etkinliği, kimyasal maddenin substrata olan difüzyonuyla meydana gelen reaksiyon arasındaki oran ve reaksiyon süresinden kontrol edilebilmektedir. Bu parametrelerin kontrolü, modifikasyonun derecesi ve optimizasyonu açısından önemlidir. Tekstil mamulünün kimyasal maddelere uzun süre maruz kalması sonucunda, rengi bozulmakta, lifler zarar görmekte ve mekanik özellikleri bozulabilmektedir.

Kimyasal maddelerin tekstil mamulüne fonksiyonellik kazandırabilmesi için genellikle ısıtma işlemlere gereksinim duyulmaktadır. Bu işlemler, sadece kurutma işlemleri olmayıp, kimyasal maddelerin aktive olup yüzeye fikse olabilmesi için yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Bu aşamada da mamulün gerek mekanik, gerekse estetik özelliklerinin korunması açısından hassas bir denge söz konusudur.

Kimyasal maddeler kullanarak elde edilen buruşmazlık, keçeleşmezlik, güç tutuşurluk, kir-yağ-su iticilik, su geçirmezlik gibi birçok bitim işlemi tekstil materyallerinin kimyasal modifikasyonuna örnek olarak verilebilmektedir. Bu işlemler konveksiyonel yollarla veya aşı polimerizasyonu gibi yöntemlerle elde edilebilmektedir. Klasik yöntemlerde kimyasal madde emdirme veya çektirme yöntemine göre applike edilirken; aşı polimerizasyonunda lif yüzeyinde aşılacak komonomer veya kopolimerlerin veya grupların bulunması gerekmektedir. Lif üzerinde aktif merkezler yok ise, lifi oluşturan makromolekül zinciri üzerinde aktif merkezler oluşturulmalıdır. Aşı polimerizasyonunda lifi oluşturan makromolekülün yapısı oldukça önemlidir. Ayrıca aşılacak olan monomerin cinsi de uygulanacak reaksiyon tipini seçme bakımından oldukça önemlidir. Kimyasal

yöntem ile aşı polimerizasyonunda ya da bir redoks sistemi kullanılmakta ya da serbest radikal oluşturan maddeler (inisiyator) kullanılmaktadır. Radikal oluşturuucu madde olarak genellikle benzoilperoksit kullanılır. Benzoilperoksitin parçalanması ile oluşan radikal reaktivitesini lif makromolekülü üzerine vererek, lif üzerinde aktif merkezlerin oluşmasına (aktivasyon) neden olur. Bu aktif merkezlerden de monomer life aşılabilir.

Kale ve Lokhande, 1,2 dikloreten/su ve tetrakloreten /su karışımları içerisinde şişirdikleri poliester liflerine, benzoilperoksit yardımıyla %8,3 oranında akrilik asit aşılamışlardır. Bunun sonucu olarak poliester liflerinin alabileceği nem miktarı artmış, bazik ve direkt boyarmaddeler ile boyanabilirliği sağlanmıştır. Ayrıca aşılama miktarı arttıkça, poliesterin dispersiyon boyarmaddeleri ile boyanabilirliğinin arttığı bildirilmiştir.

Bu yöntemin bazı dezavantajları bulunmaktadır:

Lif üzerine aşılama monomer miktarını kontrol etmek zordur.

Aşı polimerizasyonu sırasında çok büyük miktarda homopolimer oluşmaktadır. Homopolimer, life aşılama monomerlerin kendi aralarında polimerleşmesi sonucunda oluşan maddelerdir (1).

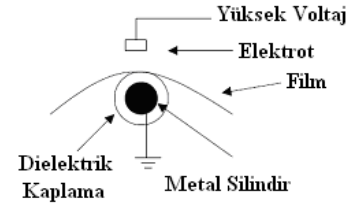
Kimyasal modifikasyonlar, tekstil materyallerine estetik, mekanik ve fonksiyonel açıdan önemli özellikler kazandırmalarına rağmen kullanılan kimyasal madde miktarının fazla olması, işlemlerin yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi gibi birçok dezavantajı da bulunmaktadır. Birçok tekstil materyalinin absorban özelliğe olması nedeniyle, kimyasal maddeleri yapısına kolayca alıp, iç kısımlara kadar iletebilmesi karşılaşılan en önemli sorunlardan birisidir. İç kısımlarına kadar ilerleyebilen kimyasal maddeler, tekstil materyallerin temel özelliklerini de etkileyebilmektedir. Artan maliyetler ve ekolojik kaygılar da bu işlemlere alternatif yöntemlerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır (2,3,4).

2. Fizikokimyasal Modifikasyonlar

Kimyasal yöntemlerin dezavantajlarının fazla olması, son yıllarda fizikokimyasal yöntemlerin ticari anlamda önemini artırmış ve böylece mamul özelliklerinin modifikasyonunda klasik işlemlerin yerini alması için çalışmalar yoğunlaşmıştır. Fizikokimyasal yöntemlere örnek olarak; korona boşalması, ısıtma işlemler, plazmalar, UV ve γ radyasyonu, elektron veya iyon bombardımanı, ozon gibi işlemler verilmektedir (2).

2.1. Korona Boşalması (Deşarjı)

Elektriksel korona boşalması, yüklü ince teller veya noktadaki iyonlaşma sonucu yüksek enerjili elektromanyetik alanların oluşmasıdır (3).



Şekil 1. Korona boşalmasının şematik gösterimi

Korona boşalması tam bir plazma değildir, iyonlaşma etkisi ile elektronlar ve iyonlar oluşmaktadır. Ayrıca, boşalma enerjisi iyonlaşmamış atomların ve moleküllerin uyarılması için yeterli olmaktadır. Boşalma sonucu oluşan elektronlar, iyonlar, uyarılmış nötr türler ve fotonlar polimer yüzeyi ile reaksiyona girip, yüzey radikallerinin oluşmasını sağlamaktadır. Bu radikaller daha sonra yüzeyde etkili bir fizikokimyasal modifikasyonun meydana gelmesini sağlayan fonksiyonel grupları oluşturmak üzere yeniden düzenlenmektedir. Bu işlemin dezavantajları arasında, üniform olmaması, yüzeyde küçük deliklerin oluşması, işlem kontrolünün zor olması sayılabilmektedir.

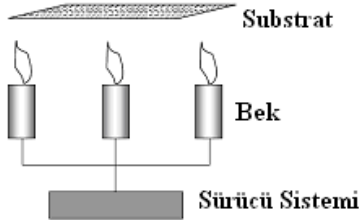
Üniform etkiler elde edilmemesinin temel sebepleri, iyon ve elektron enerjilerindeki değişimler ve herbirinin rastgele bir halde bulunmasıdır. Oluşan küçük arklar (korona darbeleri), yüzeyde bölgesel ısınmaya ve dolayısı

ile yüzeydeki oyukların oluşmasına sebep olmaktadır (5,6,7).

WO 2005/115063 A1 numaralı patente, pamuk, keten, kenevir gibi selülozik liflerin ve bunların rejener ve sentetik liflerle olan karışımlarının kontinü veya kesikli bir şekilde atmosferik koşullarda (hava bulunan ortamda) 20-40 Khz'lik frekans altında korona işlemine maruz bırakılması sonunda hidrofiliğin arttığı belirtilmiştir (8).

2.2. Isıl İşlemler

Isıl işlemlerde, korona boşalmasında olduğu gibi, polimer/kumaş yüzeyinde oksidasyon meydana gelmektedir. Radikallerin ve iyonların aktivasyonu, moleküllerin uyarılması yüksek sıcaklık etkisi ile meydana gelmektedir.



Şekil 2. Isıl işlemler

Şekil 2'den de görüldüğü gibi, alt kısımdaki sürücü bek tarafından oluşturulan alevi kontrol etmektedir. Bu tür modifikasyon genellikle adhezyonun artırılması için kullanılmaktadır. Hava/gaz oranı, gazın akış oranı, numune ile alev arasındaki mesafe, işlem süresi gibi değişkenler işlem verimini etkileyen parametrelerdir (2, 9,10,11).

2.3. Plazmalar

Plazma, maddenin dördüncü hali olup, temel veya uyarılmış halde bulunan elektronlardan, iyonlardan gaz atomlarından ve moleküllerinden oluşan ve toplam yükü nötr olan iyonize gaz olarak tanımlanabilmektedir.

Plazmalar sıcak veya soğuk olarak ikiye ayrılmaktadır. Plazma sıcaklığı "eV" (1eV = 11600K) olarak ifade edilmektedir. Soğuk veya non-termal plazmalarda serbest elektronların sıcaklığı çok yüksek iken (oldukça yüksek kimyasal reaktivite oluşturmak-

tadır), nötr türlerin ve iyonların sıcaklığı oda sıcaklığına yakın olmaktadır (0.025eV).

Soğuk plazmalar, düşük iyonizasyon oranına bağlı olarak kısmi iyonize olmuşlardır. Diğer taraftan, sıcak ve termal denge plazmalarda bulunan türlerin sıcakları birbirine eşittir. Bu yüzden, toplam sıcaklık çok yüksek olmaktadır (>10000K, 1eV'a yakın).

Bu tür sıcak plazmalar, kısmen iyonize olsalar da lokal termodinamik dengeye sahiplerdir (LTP). Bir başka plazma türü olan füzyon plazmalarının sıcaklıkları birkaç keV civarındadır. Bu plazmalar LTE olup, tamamen iyonize olmuşlardır.

Sıcak veya soğuk plazmalar yüzey işlemlerinde kullanılabilen fakat füzyon plazmaları sadece füzyon reaktörlerinde enerji üretimi için kullanılmaktadır. Bir çok tekstil/polimerik materyalin ısı direnci düşük olduğu için, sıcak plazma işlemleri yüzey modifikasyonunda hemen hemen hiç kullanılmamaktadır.

Soğuk plazma ise yüzey aktivasyonu, aşındırma, temizleme, kaplama, aşılama, polimerizasyon gibi farklı amaçlar için kullanılabilir. Plazma işleminin bu farklılıkları ve klasik yaş işlemlerden uzaklaşma çabaları plazma ile ilgili çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur.

Gerek doğal gerekse sentetik liflerin hidrofiliğinin, boyanabilirliğinin ve fonksiyonelliğinin artırılması için birçok çalışma yapılmıştır (2,3,11,12).

2.4. UV Radyasyonu

UV ışınları elektromanyetik spektrumunda X ışınları ile görünür ışınlar arasında (200-400 nm) yer almaktadır. Bu ışınlar görülmeyen ve iyonize olmayan ışınlardır. İyonize olmayan bir ışın molekül tarafından absorblandığı için molekülleri pozitif veya negatif yüklü iyonlara dönüştürememektedir. Görünür ışınlardan UV ışınlarına doğru gidildikçe dalga boyu küçülmekte, enerji miktarı ve frekansı artmaktadır. Bir ışının dalga boyunun küçülmesi ve

dolayısıyla enerjisinin artması sonucunda yüzeye nüfuz etme kabiliyeti de artmaktadır. UVR olarak adlandırılan ve 200-400 nm arasında yer alan ultraviyole (mor ötesi) radyasyonu dalga boylarına ve enerjilerine göre temelde üçe ayrılmaktadır: UV-A, UV-B ve UV-C'dir

UV-A, dalga boyu 320-400 nm arasında değişen ışınlardan oluşmaktadır. UV ışınları içinde dalga boyu en fazla ve enerjisi en az olan ışınlardır. Endüstride genellikle ışıklandırma sistemlerinde kullanılmaktadır.

UV-B, dalga boyu 280-320 nm arasında olan ve hem enerji hem de dalga boyu açısından UV bandının ortasında yer alan ışınlardır. Güneş kaynaklı UV-B ışınlarının % 70'e yakın bir kısmı atmosfer tarafından tutulmaktadır. Endüstride ışıklandırma sistemlerinde kullanılmaktadır.

UV-C, dalga boyu 100-280 nm arasında, dalga boyu en kısa, enerjisi en yüksek olan ışınlardır. Koruyucu önlemler alınmadan hiçbir şekilde UVC radyasyonuna maruz kalınmamalıdır. Güneş kaynaklı UVC ışınları ozon tabakası tarafından filtre edilmekte veya atmosferdeki gazlar tarafından tutulmaktadır. Bu yüzden ancak elektronik-endüstriyel işlemler sonucunda elektrik enerjisi kullanılarak üretilmektedir. Herhangi bir yüzeye değer değmez enerjisini kaybettiği için özellikle son zamanlarda yüzey modifikasyonlarında kullanılmaktadır. UV yüzey işlemlerinde genellikle fotoinisiatörler kullanılmakta ve bu sayede elde edilen verim artmaktadır. Çarptığı yüzeylerde, zayıf bağların kopup yeni fonksiyonel grupların oluşmasını sağlamaktadır. Bu sayede malzemelerin, ıslanabilirlik, adhezyon gibi özelliklerinin artmasını sağlarken; foto-oksidasyon etkisi ile yüzeyin antistatik özelliklerini de değiştirmektedir (14).

Millington yaptığı çalışmalarda, foto modifikasyon olarak adlandırılan UV işlemleri sonucunda tekstil materyallerinde hidrofiliğin, boyama ve baskı işlemleri sonunda elde edilen renk veriminin arttığını, boyamanın daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıkta gerçekleşebildiğini, yünlü ve pamuklu

örme kumaşlarda pillinglenme eğilimi- nin azaldığını bildirmiştir (4).

Ortamda polimerize olabilen organik gaz bulunması durumunda, yüzeyde ince bir film tabakası oluşmaktadır (15). Fakat UV ışınları yüzey liflerinden öteye geçemediği için, tekstil materyalinin iç kısımlarına nüfuz etmiş ve fikse olamamış monomer artıkları kalmaktadır. Kullanım sırasında gerek koku, gerekse toksisite açısından özellikle deri ile temas eden tekstillerin kullanımında sorun oluşturabilmektedir. Karşılaşılan sorunlardan bir diğeri de polimerize olan monomerin kumaşın dökümlülüğünü olumsuz yönde etkilemesidir. UV ışınları etkisi ile oluşan çapraz bağ sayısının fazla olması durumunda ise, kumaş dökümlülüğünü kaybetmekte, rijit bir yapı kazanmaktadır; bu da giysi konforu açısından olumsuz bir etki yaratmaktadır (4).

Tüm yüksek enerji kaynaklarında olduğu gibi, aşırı UV radyasyonu sonucu foto-degradasyon meydana gelmekte ve mamulün fiziksel özellikleri bozulmaktadır (17).

Jang ve Jeong yaptıkları çalışmada UV/O₃ kombinasyonu kullanarak PET ve PTT liflerinin yüzey modifikasyonu üzerine çalışmışlardır. AFM sonuçlarına göre yüzeydeki pürüzsüzlük değerleri 58 nm'den 122 nm'ye çıkmıştır (9.5 J/cm²'lik UV dozunda). Bunun yanında işlem sonunda, anyonik karakter kazanan yüzeyin katyonik boyarmaddeler ile elektrostatik etkileşimi dolayısıyla boyanabilirliği artmıştır (18).

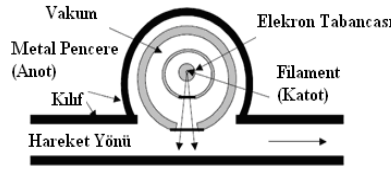
Rich yaptığı çalışmada, sürekli karbon liflerini UV ışınlarına maruz bırakmıştır. UV ışınlarının hava oksijeni ile reaksiyona girmesi sonucunda ozon oluşmaktadır. Daha sonra UV ışınları oluşan ozon ile reaksiyona girerek oldukça reaktif ve liflerin oksidasyonu için uygun bir tür olan monoatomik oksijen oluşumunu sağlamaktadır. Ayrıca, UV fotonları, lif yüzeyindeki bağların koparılacak yapının ozon ve monoatomik oksijenle reaksiyona girebilecek şekilde değişmesini sağlamaktadır. Bu iki taraflı etki, lif yüzeyinin hızlı bir şekilde yükseltgenmesi ve

kompozit malzemelerde lifin matrisi ile istenen etkileşimleri göstermesi açısından önem taşımaktadır (19).

Seventekin, yüksek basınçlı UV lambası kullanarak poliester üzerine akrilik asit aşılamaştır. İniyator olarak benzofenon kullanarak, hidrofil hale gelen poliester liflerinin kir tutmazlık özelliklerinin yıkamaya karşı dayanım-larını ölçmüştür (1).

2.5 Elektron (Demet) Bombardımanı

Elektron bombardımanında çapraz bağlanma reaksiyonları ve polimerizasyonu başlatmak için, yüksek enerjili elektronlar kullanılmakta; materyalin fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir (25).



Şekil 3. Electrocurtain Düzeneği

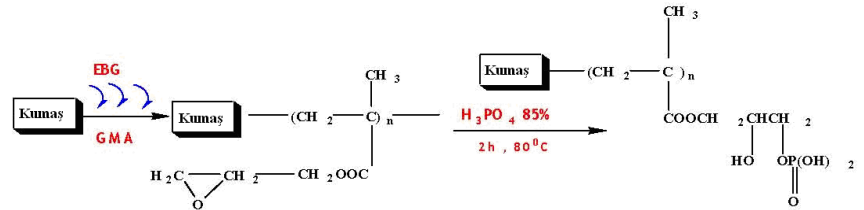
Bu işlem, hızlandırıcı kullanarak gerçekleştirilmektedir. Hızlandırıcıda, yüksek enerjili elektron demetleri oluşturulmaktadır. Yüksek hıza sahip olan bu elektron demetleri substrata yönlendirilmekte ve yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmektedir.

Elektron demeti oluşturan sistemler, enerjisine göre 60 keV'den (düşük

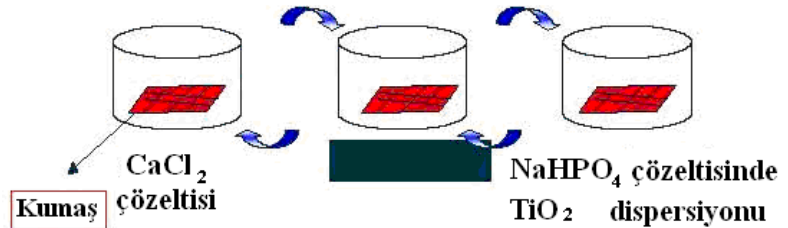
enerjili) 300keV'ye (yüksek enerjili) kadar değişebilmektedir. Şekil 3'de "elektron (demet) bombardımanı" sistemi gösterilmektedir. Bu sistemde, elektron demeti sıcak filamentten termiyonik (ısı-elektronik) yayılım ile üretilmekte ve metal pencere (anod) ile filament (katod) arasındaki yüksek voltaj etkisi ile oluşan yüksek yoğunluktaki elektriksel alanda hızlandırılmaktadır (20).

Radyasyon derecesi, materyalin geçiş hızı veya bombardıman yoğunluğunun değiştirilmesiyle kontrol edilmektedir (21).

Foto-inisyatörlere ihtiyaç duyulan UV işlemlerinin aksine bu işlemde, elektron demetleri substrat ile veya substratın üzerindeki kaplama ile direkt olarak etkileşime girmekte ve radikaller üretmektedir. Elektronlar çok hafif ve negatif yüklü parçacıklar olduğu için, direkt olarak radikal polimerizasyonunu başlatmakta ve böylece çapraz bağlanmayı sağlamaktadır. Bu işlemlerin ortam sıcaklığında fiksaj yapılabilmesi, işlemin kısa sürmesi ve maliyetlerde azalma sağlaması gibi bir çok avantajı bulunmaktadır. Uzun işlem süreleri sonunda yüksek enerjili elektronların oluşturduğu darbe etkileri sonucu degradasyon meydana gelmesi ve malzemenin temel özelliklerinin bozulması, sistemin sürekli şekilde çalışmaya uygun olamaması ve güvenlik açısından eksiklikleri olması en önemli dezavantajlarındandır (22).



Şekil 4. Modifiye edilmiş yüzeye fosfat gruplarının bağlanması (22)



Şekil 5. Alternatif emdirme yöntemi (23)

Yapılan bir çalışmada, pamuk, Kevlar® ve Kevlar-Nomex® gibi materyaller zehirli uçucu bileşiklerin adsorpsiyonu sağlayabilecek şekilde modifiye edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada, tekstil malzemelerinin yüzeyine aşılamanın titanyumun fotokatalitik etki göstererek uçucu zehirli bileşikler parçalayabilmesi ve modifiye olan kumaşın daha sonra tekrar yeniden kullanılabilmesi amaçlanmıştır.

Elektron bombardımanı ile yüzey modifikasyonu (aşılama) yapılan numunelere substitüsyon reaksiyonu ile fosfor içeren gruplar eklenmiştir. Modifiye edilen yüzey daha sonra hidroksi-apatit titanyum oksit (HAp-TiO₂) ile kaplanmıştır. Elde edilen bu yüzey, uçucu organik bileşiklerin bozuşmasını hızlandıracak fotokatalizör işlevi görmektedir. Yapılan çalışmada titanyumun tekstil yüzeylerine fikse edilmesi ile yüzey alanının artırılması planlanmıştır. Diğer yandan, tekstil materyalleri titanyum partikülleri ile parçalanabilmektedir. Bu negatif etki, hidroksi-apatit tabakası ile önlenmeye çalışılmıştır (23).

Şekil 4 ve 5'de kumaş modifikasyonu gösterilmektedir.

2.6. γ Radyasyonu

Gama ışınları elektromanyetik spektrumun en yüksek enerjili ışınlarıdır. Genellikle enerjileri 10 keV'tan başlanmaktadır. Dalga boyu 124 pm (10⁻¹² m) civarındadır ve nükleer değişimlerde oluşan yüksek enerjili elektromanyetik radyasyondur. Gama ışınları iyonize olabilmekte ve iyi bir şekilde nüfuz edebilmektedir (24).

Gama radyasyonu polimerlerin çapraz bağlanmasında ve aşılmasında kullanılabilir. Oksijen varlığında, yüksek enerjili fotonlar substrat yüzeyinde radikallerin oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan radikaller atmosferik oksijenle reaksiyona girip aşılama için gerekli olan fonksiyonel grupların oluşmasını sağlamaktadır. Bu işlemin butil akrilat ve çiklohegzilmetakrilatın UHMW-PE (yüksek mukavemetli polietilen)'ye aşılmasında etkili olduğu kanıtlanmıştır (3, 25). İşleminde yüksek enerjinin materya-

lin iç kısımlarına da nüfuz etmesine bağlı olarak, temel özelliklerde değişim gözlenmektedir. Bu degradasyon, γ ışınlarının materyal içine nüfuz etme oranının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Aşılama kontrol etmek için, düşük dozlarda radyasyon kullanılmalı ve dozaj miktarı polimeri parçalamayacak şekilde ayarlanmalıdır (26).

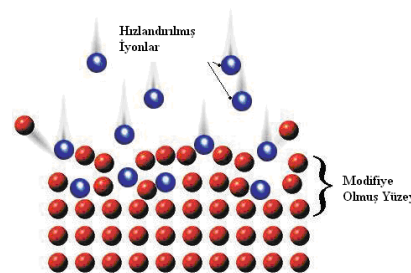
2.7. İyon (Demet) Bombardımanı

İyonlar, kütlelerine bağlı olarak yüksek momentuma ve ortalama kısa bir serbest yola sahip enerji yüklü türlerdir. Bu özellikler sayesinde, iyon implantasyonunda bir veya birden fazla elementin atomları, pozitif iyonlar halinde hızlandırılarak yüksek enerjilerle malzeme yüzeyine bombardıman edilmektedir. Yüzeyden içeriye doğru yaklaşık 0.01-2 µm derinlikteki bölgeye nüfuz etmektedir. İyonların enerjileri uygulamaya göre birkaç keV'tan MeV'a kadar değişebilmektedir. İşlem sonunda, materyalin yüzey bileşimi değişmekte ve fizikokimyasal bir modifikasyona meydana gelmektedir.

İyon (demeti) modifikasyonu, iki farklı yöntem kullanılarak uygulanmaktadır (2, 29, 31):

2.7.1. Direk İmplantasyon

İstenen elementin iyon demeti yüzeye direk bir şekilde implante edilmektedir. Sistemin maliyeti daha ucuz ve yüksek iyon ışını akımı (20-50mA) ile çalışması nedeniyle aşılama süresi daha kısa ve daha ekonomiktir. Direk iyon aşılama sistemlerinde aşılama, iyon ışını doğrultusunda yapılmaktadır (31).



Şekil 6. Hızlandırılmış iyonların, materyal yüzeyine direk implantasyonu

2.7.2 Plazma İyon Aşılama Sistemi

Bu sistemde, aşılama yapılacak numunenin içinde bulunduğu vakum odasında plazma oluşturulmaktadır. Numune çok yüksek negatif voltaj ile çok kısa darbeler (puls) ile yüklenmektedir. Plazmadaki pozitif yüklü iyonlar, çok yüksek gerilim altında ve yüksek enerjilerde hızlanarak numune yüzeyini 90°'lik açı altında bombardıman edip, yüzeye implante olmaktadır. Burada dikkat edilecek husus, pulsaların çok kısa süreli olmasıdır (31).

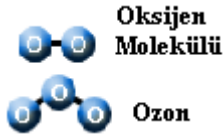
İyonlar yüzey ile çarpıştıklarında, bağlar kopmakta ve serbest radikaller oluşmaktadır. Bu kısımlar hidrofilik gruplar oluşturmak için oksijenle reaksiyona girmekte veya komşu moleküllerle çapraz bağlanmalar yapmaktadır (27). İyon bombardımanı ile yüzey pürüzlülüğü ve polimer özellikleri fark edilir düzeyde değişmektedir. Zincir kopması sonucu elde edilen en belirgin etkiler ıslanabilirlik ve adhezyonda elde edilmiştir. İşlem süresinin ve kopan zincir sayısının artması polimerin zarar görüp, parçalanmasına sebep olmaktadır (28).

İşlemin dezavantajı, elektron (demet) bombardımanında olduğu gibi, istenilen iyon enerjisine ulaşabilmek için iyon akseleratörüne ihtiyaç duymasıdır.

Öktem ve arkadaşları, PET kumaşın yüzey direncini azaltmak amacıyla, bakır (Cu) iyonlarını yüzeye implante etmişlerdir. Yapılan ölçümler sonucunda yüzey direncinin 1013 Ω'dan 109 Ω'a düştüğü belirtilmiştir. Aynı çalışmada Titanyum (Ti) iyonlarının PET kumaşa direk implantasyonu sonunda aşınma direncinin artırıldığı ve yüzey sürtünme katsayısının azaltıldığı belirtilmiştir (32).

2.8. Ozon

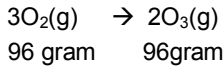
Ozon üç oksijen atomundan (O₃) oluşan bir bileşiktir. İki atomlu normal atmosferik oksijenin (O₂) çok yüksek enerji taşıyan şeklidir. Bu iki çeşit molekülün yapıları birbirinden farklıdır. Ozon, oda sıcaklığında renksiz, zehirli, karakteristik kokusu olan bir gazdır.



Şekil 7. Oksijen molekülü ve ozon

Ozon gazı normalde atmosferin üst katmanlarından stratosferde bulunan en önemli gazlardan birisidir (10-50 km yükseklikte). Endüstriyel ozon, atmosferdeki havanın içinde bulunan oksijen (O₂) gazından elde edilen ozon (O₃) gazı ile havanın karışımı sonucu oluşmaktadır. Başlıca kullanım alanı şehir su şebekesinin sterilizasyonu ve kimyasal beyazlatma işlemleridir.

Oksijen ve ozon birbirlerinin allotropları olup aralarındaki farklılıklar, ozon molekülünün kompleks yapısından kaynaklanmaktadır. Oksijen diatomik molekül, (O₂) ve ozon ise triatomik molekül (O₃) halinde tabiatta bulunmaktadır. Kimyasal benzerlikleri, hiç kütle değişimine uğramadan birinin diğerine dönüştürülebilmesi ile gösterilebilmektedir ;



Ozon ya moleküler oksijen, fotokimyasal yöntemlere maruz bırakılarak veya elektrik deşarj metoduyla elde edilmektedir.

Elektriksel yöntemde oksijen gazları, farklı kaynaklardan elde edilen (RF, mikrodalga v.s.) elektriksel boşalmaya maruz bırakılmakta ve meydana gelen enerji yardımıyla ozona dönüşmektedir. Bu işlem için günümüzde ozon jeneratörleri kullanılmaktadır (4,6).

Ozon, bilinen en etkili oksidandır. Hipoklorik asit'ten 25 kat, hipoklorit'ten 2500 kat daha etkili olmasına karşın, bu maddeler gibi atık ve zararlı maddeler ortaya çıkarmamaktadır.

Ozon organik bileşiklerle elektrofilik etkiyle direk veya işlem pH'ına bağlı olarak radikal zincir reaksiyonlarıyla dolaylı olarak reaksiyona girmektedir (33, 34, 35, 36).

Yapılan bir çalışmada, pamuklu kumaşların ozon etkisi ile oksidasyonu

araştırılmıştır. Ham pamuklu kumaş ozon/oksijen gaz karışımı ile beyazlatılmış, ozon konsantrasyonu ve işlem süresinin kumaş beyazlığına olan etkisi incelenmiştir. Beyazlık indeksi, mukavemet, uzama, uzaklaştırılan yabancı madde miktarı (mum, haşıl), kimyasal modifikasyon derecesi (karboksil ve aldehit grupları) ve reaktif boyarmadde alma kapasitesi klasik yöntemlerle (asidik haşıl sökme-hidrofilleştirme-peroksid/kalsiyumhipoklorit ağartması) ağartılan kumaşlarla karşılaştırılmıştır. Klasik yöntemlere kıyasla çok daha kısa bir sürede beyazlık derecesi (boyamaya hazır) elde edildiği görülmüştür. Bu işlem zararlı kimyasal madde kullanılmaması, kısa sürede yapılması, daha az su tüketimi ve oda sıcaklığında tatmin edici bir beyazlık etkisi sayesinde alternatif bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (37).

Genel olarak mamullerin ağartılmasında kullanılan ozon, **Thorsen** tarafından yünlü kumaşların çekmezlik değerlerin geliştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Yüzeyde bulunan ve çekmeye, keçeleşmeye sebep olan pulcuk tabakası ozon etkisiyle aşındırılmıştır (38).

Wakida ve arkadaşları da ipek ve yünlü kumaşlarda ozon kullanarak yüzeyin modifiye edilmesini sağlamış ve kumaşların boyanabilirliğinde, hidrofiliğinde, ve çekmezlik değerlerinde olumlu sonuçlar elde etmişlerdir (39).

2.9. Lazer

Lazer, "light amplication by stimulated emission of radiation" tanımlamasının, yani "uyarılmış salınım ile ışığın güçlendirilmesi" tanımlamasının kısaltılmış halidir.

Lazerin temeli atom veya molekül enerji düzeyleri arasındaki elektron geçişlerine dayanmaktadır. Enerji seviyesi yükseltilen atomlar düşük enerjili seviyede olma eğiliminde oldukları için, bu seviyeye dönerken etrafa belli miktar foton yaymaktadır. Eğer atom bu salınımı kendiliğinden yaparsa salınan fotonun yönü tamamen rasgele olmakta, eğer başka bir fotonla etkileşerek bir alt enerji

düzeyine inerse bu şekilde salınan atomun yönü ve fazı geçişe etki eden fotonla aynı olmaktadır. Bu ikinci geçiş biçimine uyarılmış salınım (stimulated emission) denilmekte ve lazerin çalışmasının ana ilkesini oluşturmaktadır.

Çarpışmaların sayısını yükseltebilmek için, yani daha çok ışık kazanabilmek için, lazerin karşılıklı iki kenarına paralel iki ayna yerleştirilmektedir. Bu aynalardan birine rastlantısal olarak dik bir açıyla çarpan ışık dalgası, karşıdaki aynaya yansıtılmakta ve ardından sürekli iki ayna arasında gidip gelmekte, dışarıya çıkmamaktadır. Işık parçacıkları, lazerin yapımında kullanılan malzemenin içinden geçerken, yolunun üzerinde enerji pompalanmış diğer atomlarla karşılaşmakta ve onları da, depolamış oldukları enerjiyi ışık olarak açığa çıkarmaları için zorlamakta, böylece "parlayan" (ışıldayan) atomların sayısı ve bununla birlikte ışığın miktarı sürekli artmaktadır (40, 41, 42).

Zeng, excimer lazer kullanarak, yüksek moleküler ağırlığa sahip polietilen liflerinin yüzeyinde oluşturulan modifikasyon sonucu, epoksi reçinelere olan adhezyonun artırıldığını belirtmiştir (43).

Başka bir çalışmada UV excimer lazer kullanarak poliamid liflerinin yüzeyinde çeşitli modifikasyonlar elde edilmiştir. SEM, AFM ve XPS analizleri sonunda yüzeyde mikrometre boyutunda dalgalanmalar olduğu ve bazı bağların koparıldığı; artan yüzey alanı ve fonksiyonel gruplar sayesinde adhesif özelliklerinin arttığı belirtilmiştir (44).

3. Biyokimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntemlerin dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla geliştirilen alternatif yöntemlerden biriside tekstil terbiyesinde enzim kullanımınıdır.

Enzimler, spesifik kimyasal reaksiyonları katalizleme yeteneğine sahip, protein yapıda olan kompleks organik polimerlerdir. Endüstriyel olarak mikroorganizmaların fermentasyonu sonucu elde edilmektedirler. Üretimleri için çeşitli besi ortamları kullanılmakta;

Tablo 1. Tekstil endüstrisinde enzimlerin kullanım alanları

Lif Cinsi	Enzim Cinsi	Kullanım Alanı
Pamuk	Amilaz	Haşıl sökme
	Pektinaz, Selülaz, Lipaz, Kütinaz, Hemiselülaz	Hidrofileştirme
	Lakkaz, Glukozoksidad	Ağartma
	Katalaz	Hidrojenperoksitin uzaklaştırılması
	Selülaz	Biyoparlatma
	Selülaz	Boncuklanmayı önleme
Yün	Proteaz	Hidrofileştirme
	Selülaz	Bitkisel artıkların uzaklaştırılması
	Proteaz	Boyarmadde veriminin artırılması
	Proteaz	Keçeleşmezlik
Keten ve kenevir	Lakkaz	Delignifikasyon
	Pektinaz	Hidrofileştirme
Poliamid	Proteaz, Lakkaz	Yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi
	Lakkaz	Hidrofilitenin artırılması
Poliester	Lipaz, Poliesteraz	Yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi
	Lipaz, Poliesteraz	Hidrofilitenin artırılması
Poliakrilonitril	Nitril hidrataz, Amidaz, Esteraz	Hidrofilitenin artırılması
	Nitril hidrataz, Amidaz	Boyarmadde alımının artırılması

filtrasyon ve saflaştırma işlemlerinden sonra kullanıma hazır hale getirilmektedir.

Enzimler kimyasal olarak yüksek moleküllü proteinlerdir. Biyokimyasal reaksiyonları tükenmeden hızlandırmaktadır. Diğer bir deyişle enzimler katalitik aktiviteye sahip biyokimyasal katalizörlerdir. Reaksiyonları spesifik olarak katalizlemekte, az miktar kullanılmakta, yan ürün meydana getirmemekte, enerji, zaman tasarrufu sağlamakta, insan sağlığına ve çevreye zarar vermemektedir.

Enzim aktivitesini pH, sıcaklık, ortamdaki iyonlar, yükseltgen-indirgen maddeler, tensidler, inhibitörler, aktivatörler, mekanik etki gibi çeşitli faktörler etkileyebilmektedir. Bu etkenler işlem etkinliğini sınırlayan faktörlerdir. Yani bir enzim ile ancak belirli koşullar altında çalıştırılabilmektedir. Spesifiklik, enzimleri diğer katalizörlerden ayıran önemli bir özelliktir. Enzimin etki ettiği substrat spesifik olup diğer moleküllere karşı tepkisizdir.

Tekstil endüstrisine ilk olarak haşıl sökme işleminde amilaz kullanımı ile giren enzimler günümüzde hem doğal hem de sentetik liflerin ön terbiye,

boyama ve bitim işlemleri olmak üzere bir çok alanda kullanılmaktadır. Enzimlerin tekstil terbiyesinde kullanım olanakları Tablo 1'de kısaca özetlenmektedir:

Yapılan çalışmalar tüm terbiye işlemlerinde enzimlerden faydalanıp hem çevre yükünü azaltmak, hem maliyetleri düşürmek, hem de ürünlerin katma değerini artırmak üzerine yoğunlaşmıştır (45-55).

SONUÇ

Tekstil materyallerinin yüzey modifikasyonu kimyasal, fizikokimyasal ve biyokimyasal yöntemlerle sağlanabilmektedir. Böylece su, kir ve yağ itici yüzeylerden antistatik yüzeylere kadar birçok özelliklere sahip fonksiyonel mamuller üretilebilmekte, boyarmadde verimi artırılmakta, boncuklanma eğilimleri azaltılabilmekte, hidrofilitik kazandırılabilir. Son yılların alternatif yöntemleri olan biyokimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerin, kimyasal modifikasyonun dezavantajlarını ortadan kaldırması açısından önemini artacağı tahmin edilmektedir.

KAYNAKLAR/REFERENCES

- 1) Seventekin N., Aşı polimerizasyonu ile Tekstil Liflerinin Yüzeysel Özelliklerinin Değiştirilmesi, Doğa Bilim Dergisi Cilt:7, 1983.
- 2) Matthews S.R., Plasma Aided Finishing of Textile Materials Fiber And Polymer Science North Carolina State University, Doktora Tezi, 2005
- 3) Garbassi F, Mora M., Occhiello E., Polymer Surfaces: From Physics to Technology, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, UK (1998).
- 4) <http://www.tft.csiro.au/research/pdf/UV%20Technology%20-%20Application%20in%20the%20Textile%20Industry.pdf>
- 5) Chan C. Polymer Surface Modification and Characterization, Hanser/Gardner Publications, Inc., New York (1994).
- 6) http://en.wikipedia.org/wiki/Corona_discharge
- 7) Verschuren J., Kiekens P. Plasma Technology For Textiles: Where Are We? http://www.kotonline.com/english_pages/ana_basliklar/kiekens.asp
- 8) Continuous And Semi-Continuous Treatment Of Textile Materials Integrating Corona Discharge Patent Number: WO 2005/115063 A1
- 9) Chan C., Polymer Surface Modification and Characterization, Hanser/Gardner Publications, Inc., New York (1994).
- 10) <http://www.combust.com.au/plastic/polyol.htm>
- 11) <http://www.shermantreaters.co.uk/acrobat/probinder10.pdf>
- 12) Pochner K., Neff W., Lebert R., "Atmospheric pressure gas discharges for surface treatment," Surface and Coatings Technology, 74-75, 394 (1995).
- 13) AKAN T., Maddenin 4. Hali Plazma ve Temel Özellikleri Elektronik Çağda Fizik Dergisi, 4. Sayı.
- 14) <http://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet>
- 15) <http://www.srrb.noaa.gov/UV/>
- 16) Feast W.J., Munro H.S., Ed., "New generation atmospheric pressure plasma technology for industrial on-line processing," Polymer Surfaces and Interfaces, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, UK (1987).
- 17) Walter H. Waddell, Larry R. Evans, James G. Gillick, and Derek Shuttleworth, "Polymer Surface Modification," Rubber Chem. and Technol., 65, 687 (1992).
- 18) Jang J., Jeong Y., Nano roughening of PET and PTT fabrics via continuous UV/O3 irradiation, Dyes and Pigments 69 (2006) 137e143.

- 19) Rich M.J., Enhancement of Tensile Strength and Surface Oxidation of Carbon Fibers Using Ultraviolet Light Surface Treatment, Composite Materials & Structures Center, Michigan State University.
- 20) P.F.A. Buijsen, Electron Beam Induced Cationic Polymerization with Omium Salts, Delft University Press, The Netherlands, 1996.
- 21) Stannett V., Walsh W.K., Bittencourt E., Liepins R., Surles J.R., "Chemical modification of fibers and fabrics with high-energy radiation," J. App. Polym.Sci.: App. Polym. Symp., 31, 201 (1977).
- 22) Roger L. Clough and Shalaby W. Shalaby, Eds., Irradiation of Polymers: Fundamentals and Technological Applications, American Chemical Society, Washington, D.C., 1996.
- 23) E. Anelise, K. Miyazaki, K. Hisada, T. Hori, Photo-Catalyst Activity of Hydroxy Apatite -Titania Coated onto Fabrics Grafted by Electron Beam Irradiation, Radiation Physics and Chemistry, 2004.
- 24) http://en.wikipedia.org/wiki/Gamma_ray
- 25) Jagur-Grodzinski J., Heterogenous Modification of Polymers: Matrix and Surface Reactions, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, UK (1997).
- 26) Roger L. Clough and Shalaby W. Shalaby, Eds., Irradiation of Polymers: Fundamentals and Technological Applications, American Chemical Society, Washington, D.C., 1996.
- 27) Park S., Koh S., Kook D. P. "Effects of surface modification by Ar⁺ irradiation on wettability of surfaces of PET films," *Polym. Eng. and Sci.*, 38(7), 1185 (1998)124.
- 28) Venkatesan T., Brown W.L., Murray C.A., Marcantonio K.J., Wilkens B.J., "Dynamics of ion beam modification of polymer films," *Polym. Eng. and Sci.*, 23(17), 931 (1983).
- 29) Ion Beam Processing (IBP) Technologies Sector Study FINAL REPORT Prepared for the North American Technology and Industrial Base Organization (NATIBO) Prepared by BDM Federal, Inc. June 1996.
- 30) <http://silver.neep.wisc.edu/psii/>
- 31) Ion Beam Processing (IBP) Technologies Sector Study FINAL REPORT Prepared for the North American Technology and Industrial Base Organization (NATIBO) Prepared by BDM Federal, Inc. June 1996.
- 32) Oktem T, Tarakçioğlu I., Öztarhan A., Özdoğan E., Tek Z., Karaaslan A., Namlıgöz S., Investigating the Applicability of Metal Ion Implantation Technique (MEVVA) to the Textile Surfaces, 4th World Textile Conference, Autex, France, 2005.
- 33) <http://www.kimyaokulu.com/merak%20ediyorsaniz/html/ozon.htm>
- 34) <http://www.meteor.gov.tr/2005/sorular/ozon20/ozon20soru.htm>
- 35) <http://tr.wikipedia.org/wiki/Ozon>
- 36) <http://en.wikipedia.org/wiki/Ozone>
- 37) Prabakaran M.; Chandran Nayar R.; Selva Kumar N.; Venkata Rao J. A study on the advanced oxidation of a cotton fabric by ozon, *Coloration Technology*, 2000, vol. 116, no. 3, pp. 83-86(4)
- 38) Thorsen W. J., Sharp, D.L. Randall, V.G. Vapor-Phase Ozone Treatment of Wool Garments, *Textile Research Journal*, Apr 1979, v. 49 (4), p. 190-197
- 39) Wakida, T., Tokuyama, T., Lee, Muncheul J., Jeong H. Ozone Gas Treatment of Wool and Silk Fabrics *Textile Research Journal*, Jul 2004
- 40) <http://www.focusdergisi.com/tr/bilim/00152/>
- 41) Atağ S., "Laser Nedir", *Tübitak Bilim Teknik Dergisi Tem.*, sf., 19842
- 42) <http://tr.wikipedia.org/wiki/Lazer>
- 43) Zeng, J. and Netravali, A. N., KrF, Excimer Laser Surface Modification of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fibers for Improved Adhesion to Epoxy Resin, pp. 159-182, in *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion: Volume3*, K. L. Mittal Ed., VSP, Utrecht, The Netherlands, 2004
- 44) Yip J., Chan K., Sin K. M., Lau K. S., Comprehensive Study of Polymer Fiber Surface Modifications Part 1: High-fluence UV-excimer-laser-induced Structures, *Polymer International* 53: 627-633 (2004).
- 45) G. Buschle-Diller, R. Radhakrishnaiah, H. Freeman, S.H. Zeronian Environmentally Benign Preparatory Processes – Introducing a Closed-Loop System Annual Report August 2001
- 46) Jan Marek, R. Hanus, L. Martinkova-INOTEX-COST Action 847 Textile Quality and Biotechnology NEWSLETTER OF WG3 Bioprocessing of Cotton and Man-made Fibres
- 47) H.B.M. Lenting, Netherlands Organisation for Applied Scientific Research (TNO) COST Action 847 Textile Quality and Biotechnology NEWSLETTER OF WG3 Bioprocessing of Cotton and Man-made Fibres
- 48) WO9824965 nolu patenet-Novo Nordisk
- 49) Carlos B., Georg M. Gübitz, Cavaco-Paulo A., Laccases to Improve the Whiteness in a Conventional Bleaching of Cotton, *Macromol. Mater. Eng.* 2003, 288 No. 10, 807-810.
- 50) Gisela Buschle-Diller Xiang Dong Yang, Ry., Enzymatic Bleaching Of Cotton Fabric with Glucose Oxidase *Textile Research Journal* 71(5), 388-394 2001.
- 51) Korkmaz A., Öktem T., Enzimatik İşlem Görmüş Yünlü Mamullerin Çeşitli Özelliklerinin Araştırılması, *Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu IX*, 30 Nisan-2 Mayıs 2003, BURSA
- 52) SILVA C., CAVACO-PAULO A., Monitoring Biotransformations in Polyamide Fibres, *Biocatalysis and Biotransformation*, 2004 VOL. 22 (5/6). pp. 357/360.
- 53) New Model Substrates for Enzymes Hydrolysing Polyethyleneterephthalate and Polyamide Fibres, Heumann S., Eberl A., Pobeheim H., Liebmingner S., Fischer-Colbrie G., Almansa E., Cavaco-Paulo A., Gübitz G. M., J. Biochem. Biophys. Methods (2006) Article in Press
- 54) Alisch M, Feuerhack A, Mueller H, Mensak B, Andreaus J, Zimmermann W. Biocatalytic modification of polyethylene terephthalate fibres by esterases from actinomyces isolates. *Biocatal Biotransform* 2004;22:347-51.
- 55) Gübitz G. M., Cavaco-Paulo A., New Substrates for Reliable Enzymes: Enzymatic Modification of Polymers, *Current Opinion in Biotechnology* 2003, 14:577-582).

**2008 YILINA ABONE OLMAYI
UNUTMAYINIZ!**