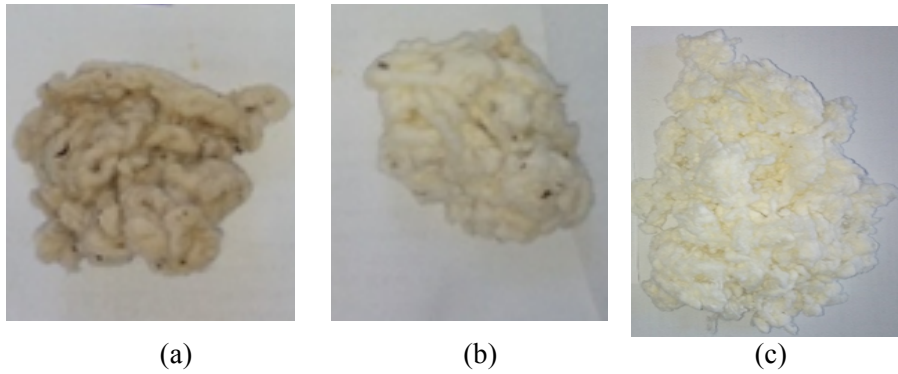


Uygulanan Reçete	3 Defa Ağartma Yapılan Koton Linteri
<u>Her Bir Ağartma İşlemi İçin</u> Linter...50,00 gr NaClO ₂7 gr NaNO ₃1 gr H ₂ SO ₄0,03 gr CH ₂ O ₂0,7 gr Su.....500 gr Flote: 1/10	

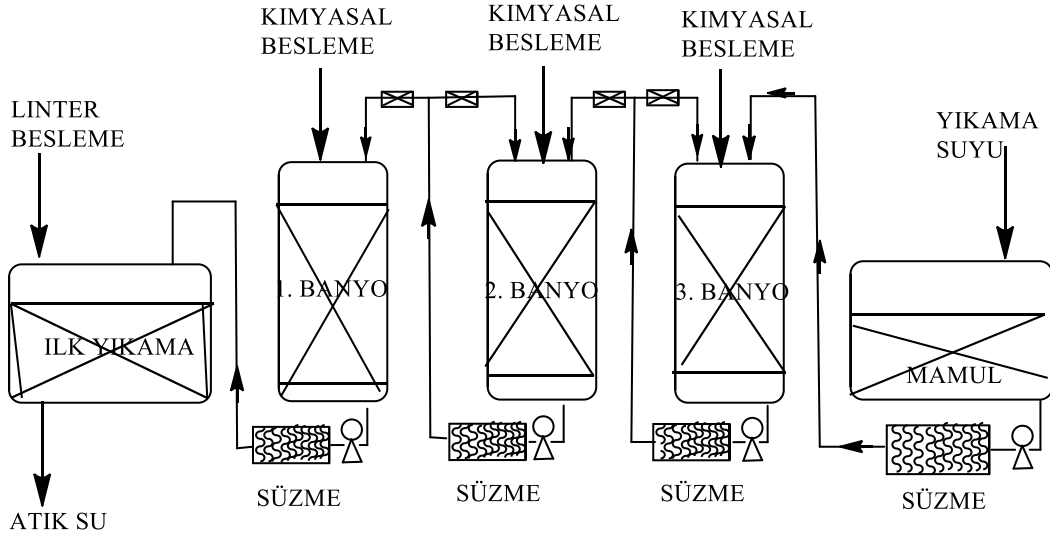
Şekil 5. Koton Linter Ağartma Reçetesi

Ardışık ağartma prosesleri uygulandığında yapılan uygulamaların beyazlık derecesini artırdığı tespit edilmiştir (Şekil 6). Bu durumda optimum şartlarda ağartma yapmanın uygulanacak prosesin işletme maliyetlerini etkileyeceğini ortaya koymaktadır. Batchwise uygulamalarda flote sirkülasyonu sağlandığında flote oranı %50 oranında azaltılabilir. Kimyasal ve proses maliyetlerinin düşürülebilmesi için kaba kirliliği yüksek linter örnekleri (Sudan kaynaklı linter gibi) kullanıldığında ön temizleme işlemleri uygulanmalıdır.



Şekil 6. Sudan Koton Linterinin HT Şartları Altında NaClO₂ ile Ağartılması Aşamaları
(a:İlk Ağartma, b: İkinci Ağartma, c: Üçüncü Ağartma)

Yapılan denemeler ışığında etkin bir ağartmanın sağlanacağı işletme şartlarının ve maliyetlerinin düşürüldüğü optimum bir ağartma prosesi akım şeması Şekil 7 deki gibi önerilmiştir.



Şekil 7. Optimize edilmiş ağarma prosesi için model akım şeması.

4. SONUÇ

Sodyum klorit ağartma maddesi olarak 1939'da kullanılmaya başlanmıştır ve pek çok avantajlara sahiptir [3]. Tüm ağartma maddeleri içerisinde klorit ağartması pamuk liflerine en az zarar veren ağartmadır. Metal iyonları sodyum klorit veya kloroz asidin parçalanmasını katalizlemez. Bu da daha yüksek DP değeri (ortalama polimerizasyon derecesi) ve daha az ağırlık kaybı anlamına gelir. Diğer ağartıcı kimyasallardan hidrojen peroksitin neden olduğu ortalama %8-10 luk kütle-ağırlık kaybı ClO_2 ağartması için söz konusu değildir [10]. Yüksek metal iyonları konsantrasyonu H_2O_2 fonksiyonunu azaltır. Renk gri kalır. Daha yüksek H_2O_2 ve ısı, kütle ve selüloz bazlı uç mamuller için viskoziteyi azaltır [10,11]. Önceden bir hidrofilleştirme adımı şart değildir. Böylece daha az hasarla sorunsuz olarak hamdan direk ağartma başarılabilir. Klorit ile ağartılmış lifler alkali çözeltilerle işlem görmüş kumaşlara nazaran daha yüksek elastikiyete sahiptirler. Ağartılan kumaşlar üzerinde alkali atığı olmadığından, mamulün durulanması ve klorit ağartma çözeltisinin uzaklaştırılması için daha az miktarlarda su yeterlidir.

KAYNAKLAR

- 1 ERDEM, N., Tekstil ve Mühendis Yıl:10 Ay: Mart- Haziran Sayı:51-52
- 2 Cotton World Statics, 1984.
- 3 RUCKER, J., Low temperature bleaching of cotton with peracetic acid, Textile chemist & Colorist, pp.19-25, May, 1989.
- 4 Dikici, E., Aydın, M., 2007. "2007 Yılı Pamuk Raporu", Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Teşkilatlandırma Genel Müdürlüğü.
- 5 Natural Fibers, 1995."Cotton finds markets beyond traditional uses" Industrial Uses, IUS-5

- 6 TARAKÇIOĞLU, I., Tekstil terbiyesi ve makineleri, Cilt 1, Ege Üniversitesi, 1979.
- 7 ANİŞ, P., Tekstil ön terbiyesi, Alfa Yayınları, Yayın No:458, İstanbul, 1998.
- 8 EMEKÇİ, A., Pamuklu mamüllerin hidrojen peroksitle soğuk bekletme yöntemine göre ağartılmasının optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, 1990
- 9 YILDIZ, S.,Z., DEMİRTAŞ, M.,DURSUN, S., ‘‘HT (High Temperature) Prosesinde Sodyum Klorit ile Pamuk Kasarı Şartlarının Geliştirilmesi’’
- 10 ABDUL,S.,B.,NARENDRA,G.,’’Accelerated Bleaching of Cotton Material with Hydrogen Peroxide ‘‘Center for Textile functions, NMIMS University, Shirpur District, Dhule, India
- 11 JAHAN, A., I., SULTANA F.,ISLAM, N., M., HOSSAIN, A.,M., ABEDINB,J.,‘‘Studies on Indigenous Cotton linters for Preparation of Carboxymethyl Cellulose ‘‘Sahjalal University of Science and Technology, Sylhet, Bangladesh

Sorumlu Yazar:

Adı SOYADI: Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ

Üniversite: Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı

E-mail: szy@sakarya.edu.tr

Fungal Lakkazların Denim Ağartmadaki Etkinliklerinin Karşılaştırılması

[Comparison of Denim Bleaching Efficiency of Fungal Laccases]

Murat Yavuz^{1,*} ve Mehmet Çetin Aytekin¹

¹Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 21280 Diyarbakır, Türkiye

*E-mail adresi: myavuz@dicle.edu.tr

ÖZET

Özellikle çevre kirliliğini önemseyen ve güçlü tekstil endüstrisine sahip ülkelerde, denim kumaşların üzerindeki indigo boyanın ağartılmasında kimyasal medyatörler eşliğinde lakkaz enzimleri kullanılmaktadır. Lakkaz-medyatör sistemleri (LMS) ile indigo boyanın parçalanarak renksiz formuna (isatin; 1*H*-indol-2,3-dion) dönüşmesinden ötürü geri boyama gibi bir problemle karşılaşılmamaktadır. Lakkazlar (EC 1.10.3.2; *p*-difenol:dioksijen oksidoredüktazlar), çoklu-bakır oksidazların ailesinden olup, $AH_2 + 1/2O_2 \rightarrow A + H_2O$ denklemine göre hidrojen peroksit oluşturmadan moleküler oksijenin suya indirgenmesini katalizleyen enzimlerdir.

Bu çalışmada medyatör etkisine sahip oldukları bilinen 1-hidroksibenzotriazol (HBT) ve metil siringate (MS) eşliğinde, üç farklı fungustan izole edilip, kısmi saflaştırılması yapıldıktan sonra kinetik özellikleri belirlenmiş olan lakkazların indigo karminin renksizleştirilmesi ile indigo boyanmış denim parçalarını ağartmadaki etkinlikleri araştırıldı.

Kullanılan lakkazların genellikle indigo karmin üzerine medyatörsüz ortamda 8. saatte %70 renksizleştirme aktivitesi sergilediği belirlendi. Medyatörlü ortamda (LMS) yapılan denemelerde ise kısmi saflaştırılmaları yapılan lakkazların 8. saatte yaklaşık %100'e varan renksizleştirme etkisine sahip oldukları tespit edildi.

3,5 × 3,5 cm² ebatlarındaki kumaş (Bossa Hubble) parçaları her bir enzim için ayrı ayrı oluşturulan LMS'ler ile farklı pH'larda, sabit sıcaklıkta ve 120 rpm'lik çalkalama hızıyla 24 saat inkübe edildi. *Trametes versicolor* lakkazı MS ile pH 6,0'da, *Pleurotus ostreatus* MS ile pH 7,0'de *Ceriporiopsis subvermispora* CZ-3 lakkazı ise HBT ile pH 4,5'te (optimum koşullarda) zamana bağlı olarak kumaş parçalarıyla inkübe edildi. *C. subvermispora* lakkazının kumaş ağartmada sergilediği etkinliğinin indigo karminin renginin giderilmesinde gösterdiği etkinlik kadar olmadığı belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Lakkaz, İndükleyici, Mediyatör, Yarı katı faz fermentasyon, Denim ağartma

ABSTRACT

Laccase enzymes are used in bleaching of indigo dye on denim fabrics in the presence of chemical mediators, especially in countries having strong textile industry and that care about environmental pollution. In this process, indigo back-staining does not cause any problem due to the degradation of the indigo dye by laccase-mediator systems (LMS), resulting in the conversion to a colourless form (isatin; 1*H*-indole-2,3-dione) of the dye. Laccases (EC 1.10.3.2; *p*-diphenol:dioxygen oxidoreductases), which belong to the family of multi-copper oxidases, are enzymes that catalyse the reduction of molecular oxygen to hydrogen without forming hydrogen peroxide according to the equation $AH_2 + 1/2O_2 \rightarrow A + H_2O$.

In the present study, laccases isolated from three different fungi were partially purified, their kinetic properties were then determined, and finally used for indigo carmine decolorization and denim bleaching efficiency in the presence of 1-hydroxybenzotriazole (HBT) and methyl syringate (MS) known as mediators.

It was found that the laccases used generally exhibited 70% decolorizing activity on the indigo carmine without mediator environment at the 8th h. In the presence of mediator (LMS) experiments, it was found that the partially purified laccases had a decolorizing effect of up to 100% at 8th h.

Denim pieces (Bossa Hubble) of 3.5 × 3.5 cm² in size were incubated for 24 h at constant temperature and at a shaking speed of 120 rpm at different pHs in the presence of LMSs for each enzyme. The *Trametes versicolor* (at pH 6.0 in the presence of MS), *Pleurotus ostreatus* (at pH 7.0 in the presence of MS), and *Ceriporiopsis subvermispora* CZ-3 (at pH 4.5 in the presence of HBT) (optimal conditions) laccases were incubated with denim pieces depending on time. It has been determined that the efficiency of *C. subvermispora* CZ-3 laccase in fabric bleaching is not as effective as the decolourisation of indigo carmine pigment.

Keywords: Laccase, Inducer, Mediator, Semi solid state fermentation, Denim bleaching

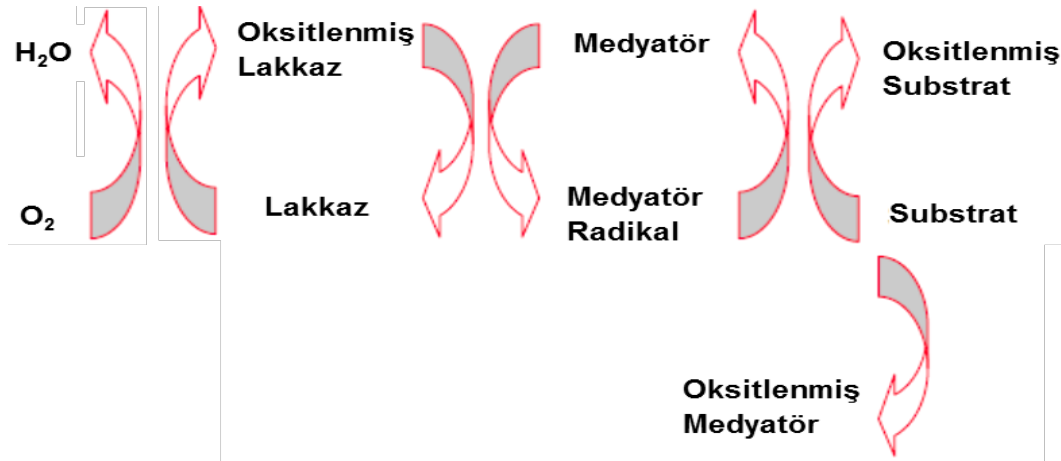
GİRİŞ

Denim yıkama yöntemleri ile özel efektlerin ve çeşitliliğinin giderek artması, bu işlemi moda eğilimlerine yön verir hale getirmiştir. Yıkama süreçlerini bilimsel yapmayan firmaların ürün gamı sınırları giderek daralmaktadır. Bunun paralelinde, moda yaratmak adına denim ürünlerinin eskitilmesinde ponza taşının yıkama işlemlerinde kullanılması, yerini büyük ölçüde enzimatik yıkamaya bırakmıştır. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan enzim selüloz enzimidir. Bu enzimi kullanmanın iki dezavantajı vardır; birincisi selüloz, boyanmış pamuk (selüloz) liflerini kırarak etki gösterdiğinden giysinin dayanıklılığını azalmaktadır. İkincisi ve en önemlisi selüloz etkisiyle çözeltiye geçen ürünler hem çözü, hem de atkı ipliklerini yeniden boyamalarıdır [1]. Bir başka deyişle selüloz ile yıkamada geri boyama gerçekleşmektedir. Bunu önlemek için boyayı suda askıda tutacak lineer etoksillenmiş yağ asitleri ve modifiye poliakrilik asit gibi kimyasallar kullanmayı zorunlu kılmaktadır ki, bu da hem maliyeti artırmakta hem de çevre kirliliğine yol açabilmektedir. 2001 yılından bu yana özellikle güçlü tekstil endüstrisine sahip ve aynı zamanda çevre kirliliğini önemseyen ülkelerde, denim kumaşların üzerindeki indigo boyanın ağartılmasında lakkaz enzimi ve kimyasal medyatörlerin bir arada yer aldığı lakkaz-medyatör sistemleri (LMS) yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu işlemler esnasında kumaş üzerindeki indigo boya enzimatik yolla parçalanarak renksiz ürünlerine (isatin, 1*H*-indol-2,3-dion) dönüştürüldüğünden geri boyama problemleri ortadan kalkmaktadır [2].

Lakkazlar (EC 1.10.3.2, *p*-difenol:dioksijen oksidoredüktaz), 3 tip bakır iyonuna sahip olmaları nedeniyle çoklu bakır içeren mavi proteinler ailesindendir ve hidrojen peroksit oluşturmaksızın $AH_2 + 1/2O_2 \rightarrow A + H_2O$ denklemine göre, moleküler oksijenin suya indirgenmesini katalizleyen enzimlerdir. Lakkazlar molekül ağırlıkları 50.000–130.000 arasında değişen glikoproteinlerdir. Bitki kaynaklı lakkazların karbohidrat oranları %45'in üzerinde iken fungal lakkazlar daha düşük oranlarda (%10-30) karbohidrat içerir [3]. Bütün lakkazlar yapılarında, büyüklükleri ve şekilleri yaklaşık olarak benzer bakır içeren tip 1 (T1), tip 2 (T2) ve tip 3 (T3) bölgelerini bulundurulur. Bu üç bölgede lakkazın katalitik etkinliği için önemlidir. T2 ve T3 bölgeleri arasındaki yarık substratın bağlanma noktasını oluşturur. Substrat, lakkaz tarafından yükseltgendiğinde T1 bakırına bir elektron verir. Oksijenin indirgenmesi ise trinükleer bakır merkezinde gerçekleşir. Bir katalitik çevrimde dört elektronun His-Cys-His tripeptidi aracılığıyla T1'den T2/T3 kümesine taşındığı tahmin edilmektedir [4,5]. Bir bileşiğin lakkaz için substrat olma uygunluğu iki faktöre bağlıdır. Birincisi substratın T1 bölgesine geometrik uyumudur ve ikincisi ise substratın redoks potansiyelinin yeterince düşük olmasına bağlıdır. Çünkü lakkaz katalizli reaksiyonların hızının enzim ve substratın redoks potansiyelleri arasındaki farka (ΔE^0) bağlı olduğu bilinmektedir [6,7].

Bir enzimin katalitik etkinliği kantitatif olarak Michaelis-Menten sabiti K_m ve katalitik yeterlilik sabiti k_{cat} ile tanımlanır ve çok sayıda lakkaz için bu sabitler belirlenmiştir. Lakkazların K_m değerleri indirgenen substrata ve enzimin kaynağına bağlı olarak 2–500 μM aralığında değişim göstermektedir. Aynı substrata karşı farklı lakkazların k_{cat} değerleri arasında 3500 kata kadar farklılık ölçülmüştür. Ancak aynı kaynaklı lakkazların k_{cat} değerleri substrat farklılığına bağlı olarak en fazla 2–10 kat farklılık gösterdiği saptanmıştır. Çünkü k_{cat} değeri substratın enzime bağlandıktan sonraki elektron transfer hızı olarak tanımlanmaktadır [7]. Substratlar enzimin aktif merkezine giremeyecek kadar

büyük olduklarında ya da yüksek redoks potansiyellerine sahip oldukları zaman lakkazlar tarafından yükseltgenemezler. Bu sınırlamayı ortadan kaldırmak çoğu kez ortama bir kimyasal medyatör ilave etmekle mümkündür. **Şekil 1**'de görüldüğü gibi medyatörler, lakkazlar için ara substrattır ve bir redoks mekiği gibi davranarak bu enzimler tarafından büyük ya da yüksek redoks potansiyeline sahip hedef substratla etkileşebilen radikal formlarına yükseltgenirler [8,9]. 1990'dan itibaren ABTS (2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiyazolin-6-sulfonik asit)'nin diamonyum tuzunun lakkazlar için substrat medyatörü olarak ya da enzimin katalitik etkinliğini artıran bir unsur olarak kullanılabileceği anlaşıncı, bu enzimler tarafından yükseltgenebilen bileşiklerin sayısında ciddi bir artış meydana gelmiştir [10].



Şekil 1. Lakkaz-medyatör sisteminin (LMS) katalitik oksidasyon reaksiyonunun şematik gösterimi.

Lakkazlar, denim kumaşın ağartılması yanında; gıda, kağıt endüstrileri, atık suların dekolorizasyonu ve zehirli maddelerden arındırılması, nanobiyoteknoloji gibi birçok alanda da kullanılmaktadır [11]. Ayrıca lakkaz enzimleri, oksidatif olarak aktivite gösterdiklerinden ve aromatik bileşiklerin oksidasyonlarını çok daha az özgüllükte sağladıklarından dolayı oldukça fazla çeşitlilikteki bileşiklerin parçalanmasında kullanılabilecek bir potansiyele sahiptirler [11,12].

Bu araştırmada, etkinliği kinetik özellikleriyle optimize edilmiş farklı fungusların ürettiği lakkazların, medyatörler eşliğinde indigo karminin suda renginin giderilmesi ve indigo boyanmış denim ile etkileştirilerek denim renginin açılmasında kullanılabiliirliği araştırılmıştır.

DENEYSEL KISIM

Kullanılan Kimyasallar

Ticari lakkaz (TicL), 2,4-ksilidin, 2,5-ksilidin, 3,5-ksilidin, (NH₄)₂SO₄, süksinik asit, KOH, etilen diamin tetra asetik asit (EDTA), 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit (ABTS), sodyum dodesil sülfat (SDS), akril amid, bis-akrilamid, 1-hidroksibenzotriazol (HBT), metil siringate (MS), indigo carmin ve Brij35 Merck ve Sigma-Aldrich'ten temin edildi.

Çalışmada kullanılan *Trametes versicolor*, *Pleurotus ostreatus* ve *Ceriporiopsis subvermispora* CZ-3 fungusları, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Mantar Araştırma Merkezi ile İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Hakan Bermek tarafından sağlanmıştır. Funguslar üçer ayda bir %4,8'lik malt ekstrakt agarda tazelenmek suretiyle + 4 °C'de saklanılarak kullanılmıştır.

Enzim Safılaştırma/Zenginleştirme İşlemi

Reçine asitlerinden arındırılmış olan kavun kabuğu, karpuz kabuğu ve kızıl çam (*Pinus brutia*) kozalağının destek materyal olarak ve 2,4-ksilidin, 2,5-ksilidin, 3,5-ksilidin ve sentezlenen [4(E)-4-(2,5-dimetilfenilimino)-2,5-dimetilsikloheksa-2,5-dienon (4EDD)] bileşiğin kültür ortamında indükleyici olarak kullanıldığı yarı katı faz fermantasyon ortamında üretimleri gerçekleştirilen fungusların optimum koşulları belirlendi. 1 L'lik erlenlerde kültürasyonları yapılarak 16 günlük inkübasyona tabi tutulan örneklerin protein miktarları mikro Bradford yöntemi [13] ile, lakkaz aktiviteleri ise Niku-Paavola ve ark. [14] tarafından verilen yöntem kullanılarak tayin edildi. Protein miktarı ve lakkaz aktivitesi bakımından uygun görülen örneklerde lakkazların saflaştırması/zenginleştirilmesi yoluna gidildi.

Tuz ile Çöktürme: Örneklerin hacimlerine bağlı olarak +4°C'de önce %35'lik ve ardından %85'lik tuz doymunluğuna ulaşmak üzere (NH₄)₂SO₄ porsiyonlar halinde ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi [15,16]. Örneklerde %35'lik doymunluğa ulaşmak için gereken (NH₄)₂SO₄ ilavesi yapıldıktan sonra 30 dak. karıştırıldı, soğutmalı santrifüj ile 3.000×g'de 30 dak. santrifüj edildi. Elde edilen supernatant hacimlerine bağlı olarak %85'lik tuz doymunluğuna ulaşmak için gerekli miktarlarda (NH₄)₂SO₄ ilaveleri yapıldıktan sonra 30 dak. karıştırılıp ardından 3.000×g'de 30 dak. daha santrifüje tabi tutuldu. Çökelekler (pellet) 20'şer mL 25 mM süksinat tamponunda (pH 4,5) çözündükten sonra diyaliz hortumuna alındı. 2 L'lik 25 mM süksinat tamponuna (pH 4,5) karşı tampon iki kez değiştirilmek koşuluyla 24 saat boyunca +4 °C'de diyaliz edildi. -80 °C'de bir gece dondurulan örnekler, hacimleri ~5 mL kalıncaya kadar liyofilize edildi.

Moleküler Elek Kromatografisi: ~5 mL'lik örnekler ayrı ayrı kolon yıkama çözeltisiyle (200 mL mutlak etanol + 800 mL destile su) yıkanarak kullanıma hazır hale getirilmiş jel filtrasyon sistemine (GE Healthcare Aktaprim Plus, HiPrep Sephacryl S-100 HR) yüklendi. Proteinler, 1 mL/dak.'lık fraksiyonlar toplanacak şekilde programlanmış cihazda 25 mM süksinat tamponuyla (pH 4,5) elue edildi. Mikrotiterlerde 20 mM ABTS'ye karşı anlamlı aktivite gözlenen fraksiyonlar birleştirildi.

Elektroforez İşlemi: Örnekler, Laemmli yöntemine göre sodyum dodesil sülfat poliakrilamid gel elektroforezi (SDS-PAGE) ile test edildi [17]. Cam plakalar arasına %12'lik ayırma jeli döküldü. Düzgün bir jel yüzeyi oluşturmak üzere 1 cm'lik su tabakası oluşturulup 30 dak. polimerleşme için beklendi. Jelin üzerindeki su tabakası dökülerek %5'lik yığınlama jeli eklendi. Örneklerin yükleneceği kuyucukları oluşturacak tarak cam plakalar arasına yerleştirildi ve polimerleşme için beklendi. Elektroforeze verilecek örnekler, denatüre edici (yükleme) tamponla 1:4 oranında karıştırılıp 2 dak. kaynatıldı. Elektroforez tankı anot ve katot hazneleri yürütme tamponu ile dolduruldu. Örnek yükleme sırasında birinci kuyuya moleküler ağırlık standartları olarak, molekül ağırlığı 26.600–180.000 Da arasında olan çoklu protein standartı (WM) ve sonuncu kuyucuğa da ticari olarak temin edilen lakkaz (TicL) yüklendi.

Yığınlama jeli için 80 volt, ayırma jeli için 100 volt gerilim uygulandı. Elektroforez sırasında kullanılan işaret boyası (brom fenol mavisi) jelin sonuna geldiğinde akım kesildi. Jel, elektroforez aletinden (Mini-Protean Tetracell marka elektroforez tankı, PowerPac Universal marka güç kaynağı) ve iki cam arasından çıkartılarak coomassie parlak mavisi ile boyanmaya bırakıldı. Daha sonra jel, boya çıkarma çözeltisine bırakıldı. Protein bantları boyanmış olan jellerin resimleri çekildi.

Lakkazların Kinetik Sabitlerinin Belirlenmesi

Hem ticari olarak temin edilen lakkazın hem de *T. versicolor*, *P. ostreatus* ve *C. subvermispora* CZ-3 funguslarından elde edilip zenginleştirilen ve lakkaz aktivitesi gösteren fraksiyonların substratla doymunluğa ulaştığı ABTS derişimlerinde optimum pH ve sıcaklık koşullarındaki K_m ve V_{max} değerleri tayin edildi.

Optimum pH tayini; derişimleri 25 mM olan tartarat (pH 2,0, 2,5 ve 3,0), süksinat (pH 3,5, 4,0, 4,5, 5,0 ve 6,0) ve fosfat (pH 7,0 ve 8,0) tamponlarında, substrat olarak 1 mM ABTS'ye karşı uygun seyreltmeler yapılmış enzim çözeltileri kullanılarak 2 dak.'lık inkübasyonun ardından 436 nm'de okunan absorbansa bağlı olarak hesaplandı (Perkin-Elmer Lamda 25 model UV/Vis Spektrofotometre). Optimum sıcaklık ise pH'sı 3,0 olan 25 mM tartarat tamponu içinde 0,6 mM ABTS'ye karşı uygun oranlarda seyreltilmiş enzim çözeltilerinin 20, 30, 40, 50, 60 ve 70 °C

sıcaklıklarda 10 dak. bekletildikten sonra absorbansa bağlı olarak tayin edildi.

K_m ve V_{max} değerleri; 30 °C sıcaklıkta pH'sı 3,0 olan 25 mM tartarat tamponu içerisinde uygun oranlarda seyreltilmiş enzim çözeltileri ile aynı tampon içerisindeki 0,05–1,00 mM derişimlerdeki ABTS çözeltilerinin 2 dak.'lık inkübasyonları sonucu 436 nm'de okunan absorbans değerlerine bağlı olarak hesaplandı.

Boya Renksizleştirme ve Denim Ağartma İşlemleri

Kinetik parametreleri belirlenmiş olan lakkaz enzimlerinin indigo karmin boyanın renginin giderilmesindeki katalitik etkinlikleri, medyatörsöz ve medyatör olarak riboflavin (RF), flavinadenindinükleotit (FAD), *N*-hidroksiftalimit (NHP), 2-(4'-hidroksibenzenazo) benzoik asit (HABA), 3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on (MPP), 3-metil-1-(4-sulfofenil)-5-pirazolin (MSPP), 3-metil-1-(4'-sulfoamidofenil)-5-pirazolin (MSaPP) ve literatürde kullanıldığı ifade edilen 1-hidroksibenzotriazol (HBT) ile metil siringate (MS)'li ortamlarda araştırıldı [11,18]. Bu amaçla cam tüpte, reaksiyonun son hacmi 5 mL olmak üzere 4 mL boya çözeltisi, 500 mU/mL olacak şekilde hazırlanmış enzim çözeltilerinden (Ticari lakkaz, *T. versicolor*, *P. ostreatus* ve *C. subvermispora* CZ-3 lakkazı) 500 µL ve medyatörlü deneyler için de değişik derişimlerdeki her bir medyatörden 500 µL alınıp vortekslenerek karıştırıldıktan sonra 30 °C'de karanlıkta değişik zaman aralıklarında (0,5, 1, 2, 4, 8 ve 24 saat) inkübasyona bırakılarak 608 nm'deki renk değişimi ölçüldü. Renk şiddetindeki azalma % olarak; aşağıda verilen **Eşitlik 1**'e göre hesaplandı.

$$D (\%) = \left[\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right] \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

D; % olarak renk şiddetindeki azalma, A_0 ; reaksiyon hacminin başlangıçta ölçülen absorbsiyon değeri ve A_t ; zamana bağlı olarak ölçülen absorbans değeridir.

Kumaş ağartma işlemi; 3,5 × 3,5 cm² büyüklüğünde kumaş parçaları (Bossa Hubble, çözgü ipliği: 13.50 Ne, atkı ipliği: 12.50 Ne, örgü: 3/1Z Dimi, Ağırlık: 340 g/m², renk: %1'lik pure indigo, %100 pamuklu, haşılı sökülüş, bitim işlemlerinde noniyonik yumuşatıcı ve polietilen emülsiyonu kullanılmış) amaca uygun tamponla ıslatıldıktan sonra flote oranı 1/15 olacak şekilde yıkandı. Yıkama işlemi, tamponlar içerisinde 27 U enzim/g kumaş, 20 mg medyatör/g kumaş, 2 g yüzey aktif madde (Brij35)/L çözelti oranları olacak şekilde 30 °C sıcaklıkta ve 120 rpm çalkalama hızıyla gerçekleştirildi. Bu oranlar, anlamlı sonuçlar elde etmek üzere, çok sayıda ön deneme yapıldıktan sonra belirlendi. Verilen bu oranlarda olmak koşuluyla, ticari lakkaz (TicL), *T. versicolor* lakkazı (TvL), *P. ostreatus* lakkazı (PoL) ve *C. subvermispora* CZ-3 lakkazı (CsL) enzimlerinden her birinin, iki ayrı medyatör ile farklı pH'larda (3, 4,5, 6, 7 ve 8) ve farklı sürelerde seçilen kumaşı ağartmadaki etkinlikleri (Konika-Minolta CM-2300d Portatif Spektrofotometre ile) araştırıldı.

BULGULAR

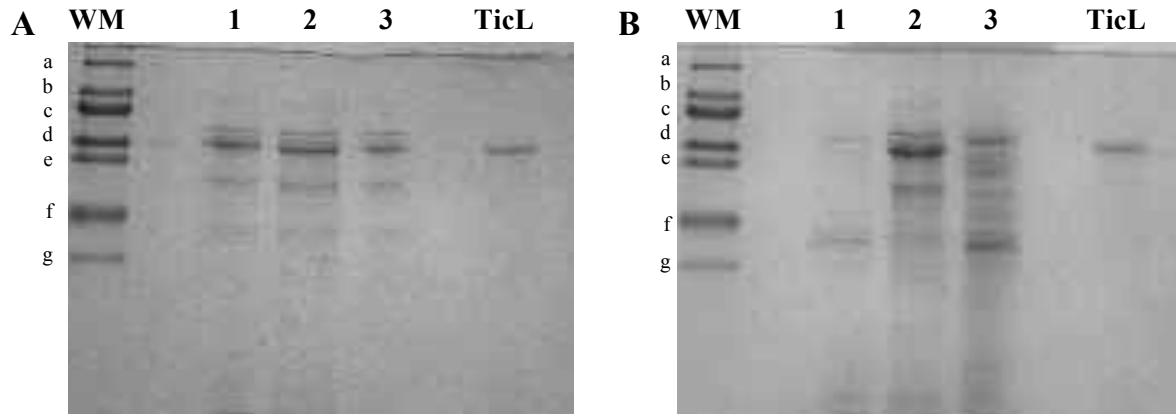
Fungal Lakkazların Saflaştırma/Zenginleştirilmesi

T. versicolor, *P. ostreatus* ve *C. subvermispora* CZ-3 yarı katı faz fermantasyon tekniği uygulanarak, reçine asitlerinden arındırılmış ve içeriğindeki C/N oranı belirlenmiş [11] olan kavun kabuğu, karpuz kabuğu ve kızıl çam (*Pinus brutia*) kozalağının destek materyal olarak kullanıldığı ortamda üretildi. Fungusların lakkaz üretimini artırmak için 2,4-ksilidin, 2,5-ksilidin, 3,5-ksilidin ve 4EDD (sentezlenen) bileşikleri kültür ortamında indükleyici olarak kullanıldı. Daha düşük hacimlerde çalışılarak yapılan ön denemeler sonucu, çalışmada kullanılan funguslar için en uygun koşullar belirlendikten sonra 1 L'lik erlenlerde kültivasyonları yapılarak 16 günlük inkübasyon süresinin sonunda besi ortamına salgıladıkları protein miktarları ve lakkaz enzim aktiviteleri **Tablo 1**'de görülmektedir.

Tablo 1. Yarı katı faz fermantasyon ile farklı koşullar altında 16 günlük inkübasyon sonunda fungusların ürettiği protein miktarı ve lakkaz aktivitesi.

Lakkaz kaynağı	Destek materyal	İndükleyici derişimi/türü	Protein miktarı (µg/mL)	Lakkaz Aktivitesi (U/L)
<i>C. subvermispota</i> CZ-3	Kavun kabuğu	5 mM, 2,4-ksilidin	26,87	2940,55
<i>C. subvermispota</i> CZ-3	Kavun kabuğu	0,005 mM, 4EDD	43,18	1748,53
<i>C. subvermispota</i> CZ-3	Kızıl çam kozalağı	5 mM, 2,5-ksilidin	112,02	684,22
<i>T. versicolor</i>	Kavun kabuğu	5 mM, 2,4-ksilidin	131,24	8610,17
<i>T. versicolor</i>	Kavun kabuğu	5 mM, 2,5-ksilidin	153,41	10264,09
<i>T. versicolor</i>	Karpuz kabuğu	5 mM, 2,5-ksilidin	237,82	4301,75
<i>T. versicolor</i>	Karpuz kabuğu	5 mM, 3,5-ksilidin	232,17	2583,27
<i>T. versicolor</i>	Kızıl çam kozalağı	0,05 mM, 2,5-ksilidin	166,07	2218,21
<i>T. versicolor</i>	Karpuz kabuğu	0,005 mM, 4EDD	161,53	2109,14
<i>P. ostreatus</i>	Karpuz kabuğu	0,05 mM, 2,5-ksilidin	381,21	5471,51
<i>P. ostreatus</i>	Kavun kabuğu	5 mM, 2,5-ksilidin	180,40	9498,34
<i>P. ostreatus</i>	Kavun kabuğu	0,005 mM, 4EDD	195,77	5764,23
<i>P. ostreatus</i>	Karpuz kabuğu	0,005 mM, 4EDD	401,17	4866,04

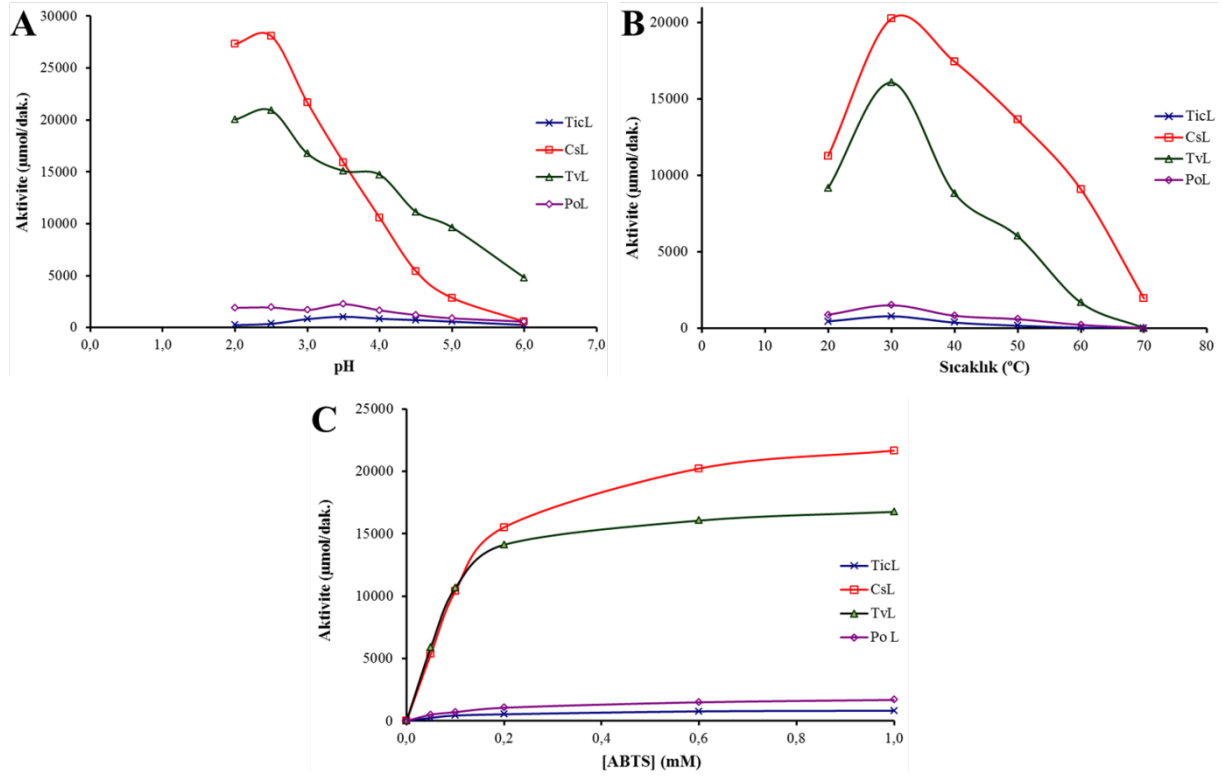
T. versicolor ve *P. ostreatus*'un ürettiği lakkazların zenginleştirme aşamalarına ait SDS-PAGE elektroforez bantları **Şekil 2**'de görülmektedir. Amonyum sülfat çöktürmesinden sonra moleküler elek kromatografisi tekniği kullanılarak toplanan lakkaz aktivitesi açısından etkin fraksiyonlar liyofilize edilerek fungusların ürettikleri lakkazlar zenginleştirilmiştir.



Şekil 2. Yarı katı faz fermantasyon tekniği ile üretilen **A)** *T. versicolor* ve **B)** *P. ostreatus* lakkazının elektroforez profilleri; **WM** (Weight Maker); protein standardı (Da) [a; At serumu α_2 -makroglobulini (180.000), b; *E. coli* β -galaktozidazı (116.000), c; İnsan sütü laktoferrini (90.000), d; Tavşan kası piruvat kinazı (58.000) e; Domuz kalbi fumarazı (48.500), f; Tavşan kası laktat dehidrojenazı (36.500), g; Tavşan kası triozfosfat izomerazı (26.600 Da) Sigma SDS7B2], **1**; ham, **2**; amonyum sülfat çöktürmesi sonrası, **3**; Sephacryl S 100 kolonu sonrası ve **TicL**; ticari *T. versicolor* lakkazı.

Saflaştırılan/Zenginleştirilen Lakkazların Kinetik Sabitleri

Ticari olarak temin edilen lakkaz ile kültürlerden saflaştırılan lakkazların pH ve sıcaklığa bağlı aktivite değerleri **Şekil 3A** ve **3B**'de verilmiştir. 25 mM tartarat tamponu içinde hazırlanan enzim çözeltileri (pH 3,0 ve 30 °C sıcaklık) ile farklı ABTS çözeltilerinin (0,05–1,00 mM) 2 dak.'lık inkübasyonları sonucu elde edilen veriler ve hesaplanan K_m ve V_{max} değerleri ise **Şekil 3C** ve **Tablo 2**'de görülmektedir.



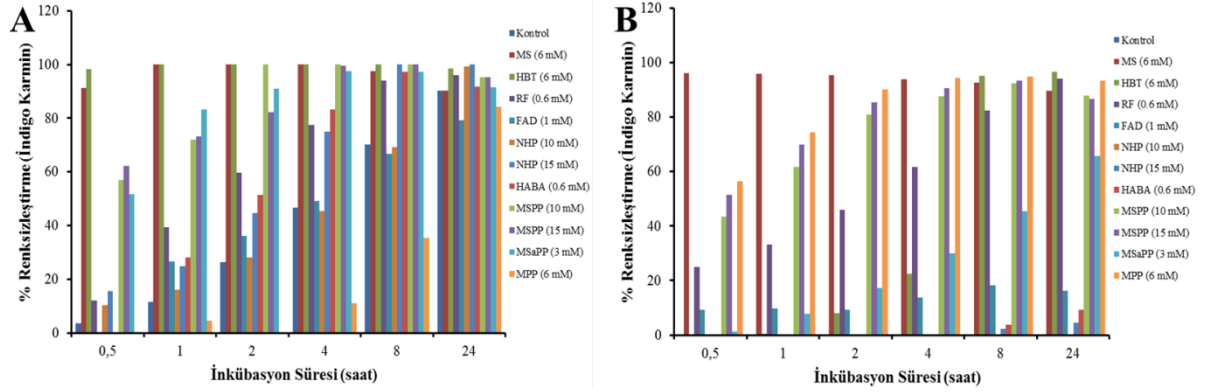
Şekil 3. Ticari lakkaz ve kısmi saflaştırılan lakkazların optimum **A)** pH (1 mM ABTS) ve **B)** sıcaklık (0,6 mM ABTS) ölçümleri ile **C)** 30 °C sıcaklık ve pH 3'te değişik ABTS derişimlerinde 436 nm'de ölçülen absorbans değerlerine bağlı olarak belirlenen Michaelis-Menten grafiği.

Tablo 2. Ticari lakkaz ve kısmi saflaştırılan lakkazların ABTS'ye bağlı olarak belirlenen kinetik parametreleri.

[ABTS] (mM)	Lakkaz aktivitesi (μmol/dak.)			
	Ticari (TicL)	<i>C. subvermispora</i> CZ-3 (CsL) [11]	<i>T. versicolor</i> (TvL)	<i>P. ostreatus</i> (PoL)
0,05	252,929	5375,790	5910,030	500,850
0,10	436,574	10384,290	10651,410	707,868
0,20	539,249	15526,350	14123,970	1061,802
0,60	768,805	20234,340	16060,590	1495,872
1,00	823,064	21670,110	16761,780	1689,534
V_{max}	946,217	30248,034	20868,114	1777,146
K_m (mM)	0,134	0,222	0,120	0,132

Fungal Lakkazların Boya Renksizleştirme ve Denim Ağartma Etkinlikleri

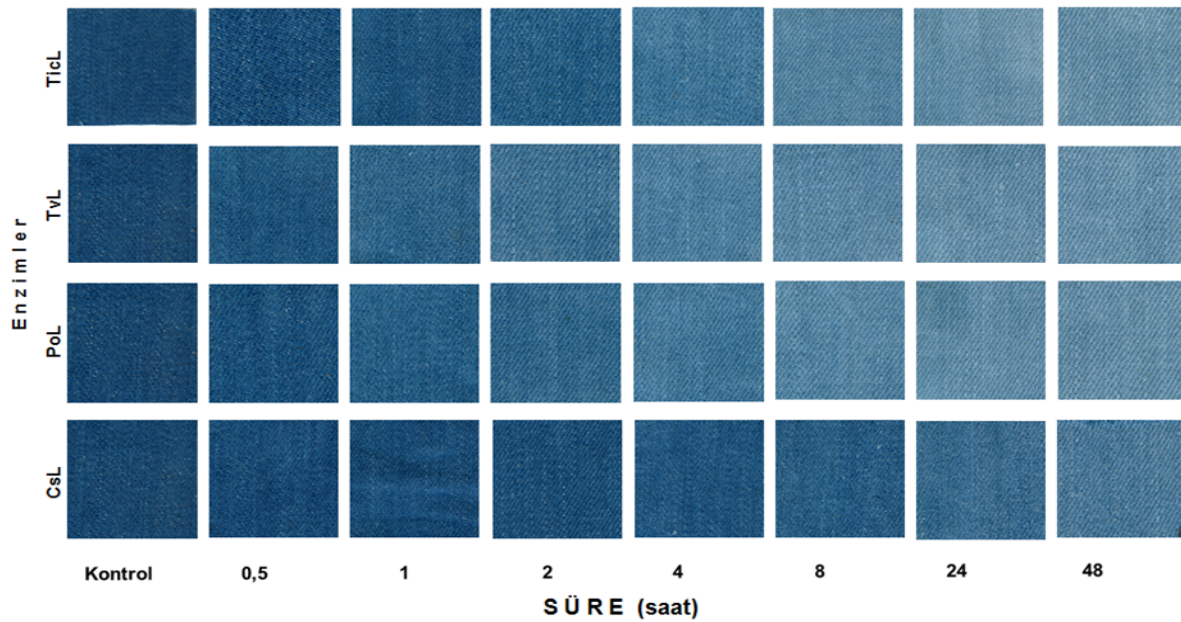
Funguslardan izole edilerek zenginleştirilen lakkaz enzimlerinin indigo karmin boyanın renginin giderilmesinde medyatörsüz koşullarda ve çeşitli organik bileşiklerle oluşturulan LMS ortamındaki katalitik etkinlikleri Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. A) *T. versicolor* ve B) *P. ostreatus*'tan zenginleştirilen lakkaz ile oluşturulan lakkaz-medyatör sistemlerinin (LMS) indigo karmin boyanın renginin giderilmesindeki etkileri.

Substrat olarak ABTS kullanılarak katalitik etkinlikleri belirlenmiş dört farklı enzimden mümkün olduğunca eşit aktiviteye sahip miktarlar kullanılarak enzimlerin, anlamlı ölçüde etkin oldukları belirlenen pH'larda HBT ve MS medyatörler eşliğinde zamana bağlı kumaş üzerinde renk açma görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir.

C. subvermispora CZ-3'ten elde edilen lakkazın saflaştırma/zenginleştirme aşamaları, SDS-PAGE elektroforez görüntüsü ile suda indigo karminin renginin giderilmesi ve denim ağartma işleminde kullanımına ait veriler daha önce yayınlamış olduğumuz çalışmamızda sunulmuştur. Bu verilere ilgili makaleden ulaşmak mümkündür [11].



Şekil 5. Ticari olarak ve funguslardan elde edilen lakkaz enzimlerinin MS (TicL, TvL ve PoL) ve HBT (CsL) varlığında zamana bağlı olarak kumaş üzerinde sergilediği renk ağartma etkinliklerinin görüntüleri.

SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

Yarı katı faz fermantasyon tekniği ile fungusların ürettiği, tuz ile çöktürme ve moleküler elek kolonu (Sephacryl-S100) ile zenginleştirilen enzimlerin hem kalibre edilmiş kolonla (*T. versicolor* 35.–68. mL arası, *P. ostreatus* 38.–72. mL arası, *C. subvermispora* CZ-3 ise 35.–68. mL arası elüsyonlarda) hem de SDS-PAGE ile molekül ağırlığı yaklaşık 60.000 olarak belirlendi. *T. versicolor*'dan elde edildiği belirtilen ticari lakkaz için de SDS-PAGE ile molekül ağırlığı yaklaşık olarak 60.000 bulundu. Elektroferez bant profillerinde hem tuzla çöktürme hem de kolon sonrası lakkaz bandı dışında bantlar bulunması kullanılan fungusların lakkaz dışında salgıladığı lignolitik enzimlere ait olabileceği ya da funguslar tarafından salgılanan lakkaz izoenzimlerine ait olabileceğini düşündürmektedir.

Ticari olarak temin edilen lakkaz ile *T. versicolor*, *P. ostreatus* ve *C. subvermispora* CZ-3'ün kültür ortamının üst sıvılarından zenginleştirilen lakkazların, substrat olarak ABTS kullanıldığında optimum pH'ları ticari olarak temin edilen lakkaz ve *P. ostreatus* lakkazı için 3,5 bulunurken *T. versicolor* ve *C. subvermispora* CZ-3 lakkazları için 2,5 olarak, optimum sıcaklık ise her dört enzim için 30 °C olarak bulunmuştur. Lakkazlar substrat olarak fenolik bileşikler kullanıldığında optimum pH değerleri 4–6 arasında değişirken, ABTS gibi fenolik olmayan substratlara karşı 2–4 aralığında değiştiği belirtilmiştir [19–22]. Lakkazların sıcaklık kararlılıkları, kaynak organizmaya bağlı olarak anlamlı ölçüde değişiklik gösterir. Genellikle 30–50 °C aralığında karalıdır [23–26]. Hem pH hem de sıcaklık için bulunan değerlerin önceki çalışmalarla uyum içerisinde oldukları görülmektedir.

K_m ve V_{max} gibi kinetik sabitlerin tayininde bütün lakkaz örnekleri için pH 3,0 ve sıcaklık 30 °C olarak tercih edildi. Ticari olarak temin edilen lakkaz ve *C. subvermispora* CZ-3 [11] ile *T. versicolor* ve *P. ostreatus*'un 16 günlük inkübasyon süresinin sonunda elde edilen lakkazlara ait K_m değerleri sırasıyla 0,134, 0,222 [11], 0,120 ve 0,132 mM iken V_{max} değerleri ise 946,217, 30248,034, 20868,114 ve 1777,146 $\mu\text{mol/dak.}$ olarak bulunmuştur. Bir lakkaz enziminin elde edildiği kaynağa bağlı olarak kinetik parametrelerinin değişeceği bilinmektedir. K_m değeri 2–500 μM aralığında değiştiği literatürde ifade edilmektedir [22]. Lakkazların K_m , k_{cat} ve V_{max} gibi kinetik değerleri, üzerine etkidikleri substrata bağlı olarak da değişiklik göstermektedir [7]. Ticari olarak temin edilen lakkaz da *T. versicolor*'dan saflaştırıldığı düşünüldüğünde K_m değerlerinin birbirlerine yakın olması doğaldır. Ancak ABTS'ye karşı testte kullanılan ünite sayılarının yaklaşık eşit olmasına karşın çalışmada zenginleştirilen lakkazların V_{max} değerinin çok yüksek olması, enzimimizin ticari olarak temin edilen enzimden daha yüksek bir katalitik etkinliğe sahip olduğunu göstermektedir. Çalışılan funguslar arasında bir mikro fungus olan *C. subvermispora* CZ-3'ün salgıladığı enzim diğeriyle kıyaslandığında daha yüksek aktivite göstermiştir. Bu fungusun ürettiği protein miktarının diğeriyle kıyaslandığında düşük, ancak enzim aktivitesinin yüksek olması dikkat çekici bulunmuştur [11].

Diğer yandan, yapılan gözlemlere dayanarak akademik çalışmalar dışındaki uygulamalar (tekstil, kağıt ve benzeri endüstriyel amaçlar) için amonyum sülfat çöktürmesiyle elde edilen fraksiyonun daha fazla saflaştırma ya da zenginleştirme işlemine tabi tutulmadan kullanılabileceği söylenebilir.

Çalışmada kullanılan lakkazlar genellikle indigo karmin üzerine medyatörsüz renksizleştirme etkisi gösterdi (8. saatte %70). Hem ticari lakkaz hem de zenginleştirilen lakkazlar ile oluşturulan bütün LMS'leri ise 8. saatte yaklaşık %100'e varan renksizleştirme etkisi gösterdiği belirlendi. Kullanılan bazı medyatörlerin en az HBT ve MS kadar bazen MS ile elde edilen değerden daha yüksek oranlarda indigo karmini renksizleştirmede etkili oldukları görüldü.

Son olarak medyatör etkisine sahip oldukları bilinen HBT ve MS eşliğinde dört lakkazın indigo boyanmış denim parçalarını ağartmadaki etkinlikleri araştırıldı. $3,5 \times 3,5 \text{ cm}^2$ ebatlarındaki kumaş (Bossa Hubble) parçaları ayrı ayrı Paloheimo ve ark.larının [27] belirlediği oranlara uygun olacak şekilde iki bileşimin, dört farklı enzim ile farklı pH'larda, sabit sıcaklık banyosunda ve 120 rpm'lik çalkalama hızıyla 24 saat inkübe edildi. *C. subvermispora* CZ-3 lakkazının HBT ile pH 4,5'te [11], *T. versicolor* lakkazının MS ile pH 6,0'da ve *P. ostreatus* ve ticari lakkazların MS ile pH 7,0'de [11] etkinliklerinin daha yüksek olduğu saptandı. *C. subvermispora* CZ-3 lakkazının kumaş üzerinde indigo boyalar üzerindeki etkinliği kadar etkili olmadığı, *P. ostreatus* lakkazının, *T. versicolor* ve ticari lakkaz kadar etkili olmadığı görüldü. *T. versicolor* lakkazının zamana bağlı olarak kumaşın renginin açılmasındaki etkinliği diğer araştırmacıların elde ettikleriyle kıyaslandığında daha yüksek

olduğu görüldü. Literatür taraması sonucu kumaş ağartma etkinliğine yönelik benzer çalışmalar ticari değer taşıdığından, neredeyse tümü patent almış çalışmalardır [26–30]. Ulaşılan patentli çalışmalarda elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında *T. versicolor* ile elde ettiğimiz lakkazın indigo boyanmış denim kumaş üzerindeki etkinliği patentli çalışmalarda verilen değerlerle kıyaslandığında daha yüksek olduğu görülür. En önemli farklılık, araştırmalar 60 °C ve üzerinde yapılmışken, biz denemelerimizi 30 °C’de gerçekleştirdik. Enerji tasarrufu göz önüne alındığında elde ettiğimiz sonuçlar daha bir anlam kazanmaktadır.

KATKILAR-TEŞEKKÜR

Bu araştırma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 209T021 No’lu proje kapsamında desteklenmiştir. Maddi destek ve katkılarından dolayı TÜBİTAK’a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Cavaco-Paulo A, Morgado J, Almeida L, Kilburn D, *Textile Research Journal* 1998, **68**, 398–401.
- [2] Campos R, Kandelbauer A, Robra K H, Cavaco-Paulo A, Gubitz G M, *Journal of Biotechnology* 2001, **89**, 131–139.
- [3] Baldrian P, *FEMS Microbiology Reviews* 2006, **30**, 215–242.
- [4] Bertrand T, Jolival C, Briozzo P, Caminade E, Joly N, Madzak C, Mougin C, *Biochemistry* 2002, **41**, 7325–7333.
- [5] Piontek K, Antorini M, Choinowski T, *Journal of Biological Chemistry* 2002, **277**, 37663–37669.
- [6] Xu F, Kulys J J, Duke K, Li K, Krikstopaitis K, Deussen H J W, Abbate E, Galinyte V, Schneider P, *Applied and Environmental Microbiology* 2000, **66**, 2052–2056.
- [7] Xu F, Deussen H J W, Lopez B, Lam L, Li K, *European Journal of Biochemistry* 2001, **268**, 4169–4176.
- [8] d’Acunzo F, Galli C, Masci B, *European Journal of Biochemistry* 2002, **269**, 5330–5335.
- [9] Rodríguez-Couto S, *The Open Textile Journal* 2012, **5**, 1-7.
- [10] Bourbonnais R, Paice M G, *FEBS Letters* 1990, **267**, 99–102.
- [11] Yavuz M, Kaya G, Aytekin C, *International Biodeterioration & Biodegradation* 2014, **88**, 199–205.
- [12] Call H P, Mücke I, *Journal of Biotechnology* 1997, **53**, 163–202.
- [13] Bradford M M A, *Analytical Biochemistry* 1976, **72**, 248–254.
- [14] Niku-Paavola M L, Karhunen E, Salola P, Raunio V, *Biochemical Journal* 1988, **254**, 877–884.
- [15] Otterbein L, Record E, Chereau D, Herpoel I, Asther M, Moukha S M, *Canadian Journal of Microbiology* 2000, **46**, 759–763.
- [16] Forootanfar H, Faramarzi M A, Shahverdi A R, Yazdi M T, *Bioresource Technology* 2011, **102**, 1808–1814.
- [17] Laemmli U K, *Nature* 1970, **227**, 680–685.
- [18] Morozova O V, Shumakovich G P, Shleev S V, Yaropolov Y I, *Applied Biochemistry and Microbiology* 2007, **43**, 523–535.
- [19] Palmieri G, Giardina P, Marzullo L, Desiderio B, Nitti G, Cannio R, Sannia G, *Applied Microbiology and Biotechnology* 1993, **39**, 632–636.

- [20] Chefetz B, Chen Y, Hadar Y, *Applied and Environmental Microbiology* 1998, **64**, 3175–3179.
- [21] Garzillo A M, Colao M C, Buonocore V, Oliva R, Falcigno L, Saviano M, Santoro A M, Zappala R, Bonomo R P, Bianco C, Giardina P, Palmieri G, Sannia G, *Journal of Protein Chemistry* 2001, **20**, 191–201.
- [22] Xu F, *Journal of Biological Chemistry* 1997, **272**, 924–928.
- [23] Wood D A, *Journal of General Microbiology* 1980, **117**, 327–338.
- [24] Xu F, Shin W, Brown S H, Wahleithner J A, Sundaram U M, Solomon E I, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure and Molecular Enzymology* 1996, **1292**, 303–311.
- [25] Jung H, Xu F, Li K, *Enzyme and Microbial Technology* 2002, **30**, 161–168.
- [26] Palonen H, Saloheimo M, Viikari L, Kruus K, *Enzyme and Microbial Technology* 2003, **33**, 854–862.
- [27] Paloheimo M, *US Patent* 2011, Patent No: US 7,927,849 B2.
- [28] Pedersen A H, *US Patent* 1998, Patent No: 5,752,980.
- [29] Van Der Helm M, *US Patent* 2000, Patent No: 6,107,264.
- [30] Wang H, *US Patent* 2008, Patent No: US 2008/0196173 A1.

PAMUK LİFLERİNİ REAKTİF BOYALARLA ASİDİK ORTAMDA BOYANABİLİR HALE GETİRMEK ÜZERE KATYONİKLEŞTİRME İŞLEMİNİN OPTİMİZASYONU

Rıza Atav¹, Canan Kazan Şahin², Ruşen Alp³, Ali Murat Taşçı³

¹ Namık Kemal Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Çorlu-Tekirdağ, Türkiye

² Kırklareli Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Kırklareli, Türkiye

³ Nil Örne A.Ş., Velimeşe-Tekirdağ, Türkiye

ÖZET

Normalde bilindiği gibi dispers boyarmaddelerin asidik ortam, reaktif boyarmaddelerin ise bazik ortam gerektirmesi nedeniyle PES/CO karışımlarının Dispers/Reaktif boyarmadde kombinasyonu ile tek banyo tek adımlı olarak boyanması mümkün değildir. Bu çalışmada PES/CO karışımı kumaşları Dispers/Reaktif boyarmadde kombinasyonu ile tek banyoda boyanabilir hale getirmek için pamuk kısmının katyonikleştirilmesine ilişkin proses optimizasyonu yapılmıştır. Pamuklu kumaşların reaktif boyarmaddelerle tuz kullanılmadan boyanabilirliğini sağlamak için polietilenpoliamin bileşiği esaslı katyonikleştirme maddesinin en uygun aplikasyon koşullarının pH 7, 60°C, 15 dak. ve %5'lik konsantrasyon olduğu saptanmıştır. Ön işlem sonrası tuz kullanılmadan boyanmış numunenin tuz kullanılarak boyanmış ön işlemsiz numuneye göre yıkama haslıklarının benzer olduğu, ancak sürtme ve ışık haslıklarında düşüş meydana geldiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Pamuk, katyonikleştirme, reaktif, boyama, haslık

ABSTRACT

As it is known, it is not possible to dye PES/CO blends with Disperse/Reactive dye combination with one bath one step method due to acidic environment requireme of disperse colorants and basic environment requirement of reactive dyes. In this study, the process optimization of the cationization of the cotton part was made in order to render the PES/CO blend fabrics dyeable in one bath with the Disperse/Reactive dye combination. In order to ensure the dyeability of cotton fabrics with reactive dyes in the absence of salt, the optimum application conditions of the cationization agent based on polyethylenepolyamine are pH 7, 60 ° C, 15 min. and a concentration of 5%. The washing fastness of sample that was dyed after pretreatment in the absence of salt was found to be similar with the untreated sample dyed in the presence of salt, but that there was a decrease in rubbing and light fastness values.

Key words: Cotton, cationization, reactive, dyeing, fastness

1. GİRİŞ

Günümüzde PES/CO karışımları yaygın olarak Dispers/Reaktif boyarmadde kombinasyonları kullanılarak boyanmaktadır. Normalde bilindiği gibi dispers boyarmaddelerin asidik ortam (pH 4,5-5,5), reaktif boyarmaddelerin ise bazik ortam (pH 10,5-11,5) gerektirmesi nedeniyle PES/CO karışımlarının Dispers/Reaktif boyarmadde kombinasyonu ile tek banyo tek adımlı olarak boyanması mümkün değildir. Ancak alkali ortama dayanıklı dispers boyarmaddeler veya asidik-nötr ortamda fıkse olabilen reaktif boyarmaddeler kullanılarak tek banyolu boyamanın mümkün olabileceği literatürde belirtilmektedir (Kazan, 2015).

Dystar Textilfarben GMBH & Co. firması alkali ortama dayanıklı dispers boyaları kullanarak PES/CO karışımı kumaşların alkali ortamda dispers/reaktif boyarmadde kombinasyonu ile tek banyolu boyanmasına ilişkin patent almıştır (Dystar 2009). *Youssef ve ark.* alkali tamponlayıcı olarak sodyum edatat kullanarak PES/CO karışımı kumaşlar için boyama yöntemi geliştirmişlerdir. Çalışmada seçilmiş mono- ve bifonksiyonel reaktif boyarmaddeler alkali ortama dayanıklı dispers boyarmaddelerle birlikte kullanılmıştır (Youssef ve ark. 2008). *Yang ve Li* poliesterin alkali ortamda boyanmasında PES/CO karışımlarının tek banyo tek adımda dispers/reaktif boyarmaddelerle boyanmasını incelemişlerdir. Prosesin dezavantajının iki adımlı prosese göre daha düşük boya alımı olduğu, ancak uygun boyama şartları sağlandığında oldukça karşılaştırılabilir sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir (Yang ve Li 2002).

PES/CO karışımlarının dispers/reaktif boyarmadde kombinasyonu ile tek banyo tek adımlı boyanması için bir diğer alternatif de konvansiyonel dispers boyarmaddelerle birlikte asidik-nötr ortamda 100-130°C civarında boyamaya elverişli yeni geliştirilen reaktif boyarmaddeleri kullanmaktır. Literatür incelendiğinde asidik-nötr ortamda fiks olabilen reaktif boyarmaddelerle çeşitli çalışmaların yapılmış olduğu görülmektedir (Sugimoto 1992, Kim ve ark. 2004). Nötr ortamda boyamaya uygun reaktif boyarmaddeler mononikotinat triazin (MNT) esaslıdır. MNT esaslı boyarmaddelerin selülozla reaksiyonu sonucu zayıf nikotinik asit açığa çıktığından boya banyosunda alkali kullanımına gerek yoktur. MNT esaslı boyalarla boyamada pH 7'de efektif bir fiksaj sağlanabilmektedir. Bunun nedeninin nikotinik asit grubunun zayıf diasosiye olması ve bunun sonucunda azot (katyonik karakterli) içeren grupların selüloz anyonlarıyla etkileşime girmesi olduğu düşünülmektedir (Sugimoto 1992). MNT esaslı reaktif boyarmaddeler PES/CO karışımlarının tek banyo tek adımlı boyanması için iyi bir seçenek olsa da, indirgen yıkama yapılması mümkün olmadığından sadece açık ve orta tonlar için önerilmektedirler. *Aniş ve Eren* yaptıkları çalışmada mononikotinat triazin esaslı reaktif boyarmaddeler ile konvansiyonel dispers boyaları kullanarak nötr ortamda tek banyolu olarak PES/CO karışımlarını boyamışlardır. Denemeler 130°C'da pH 7'ye tamponlanmış flotteyle yapılmıştır. Boyama sonrası hidrojen peroksit ile oksidatif yıkama işlemi yapılması durumunda koyu tonlarda bile iki banyolu yöntemle elde edilene benzer haslık sonuçları elde edilebileceğini belirtmişlerdir (Aniş ve Eren 2003).

Yukarıda açıklanan PES/CO karışımlarının tek banyolu boyanmasını sağlayan her iki yöntemde de;

- seçilmiş özel boyaların (alkali ortama dayanıklı dispers veya asidik-nötr ortamda fiks olabilen reaktif) pahalı olması,
- boyaların sınırlı renk paleti nedeniyle sınırlı kombinasyon olanakları ve
- özellikle de özel boyaların pH hassasiyeti nedeniyle tekrarlanabilirlik sorunları

söz konusu olabilmektedir. Bu çalışma kapsamında pamuk liflerine katyonikleştirme işlemi yapılarak liflerin normal reaktif boyarmaddelerle tuz ve alkali kullanılmadan asidik ortamda boyanabilmesini sağlamak hedeflenmiştir. Böylece PES/CO karışımlarının Dispers/Reaktif boyarmadde kombinasyonu ile asidik ortamda tek banyo tek adımlı boyamanın yapılmasının mümkün olabileceği düşünülmektedir.

Pamuk lifleri sulu ortamda hafif negatif yüke sahiptir. İyonik modifikasyon ile bu yükler katyonik hale dönüştürülebilmekte ve elde edilen katyonik pamuğun anyonik boyarmaddelere affinitesi işlem görmemiş pamuğa göre artmaktadır (Onar 2006). Pamuğun anyonik karakterini katyonik maddelerle işlem yaparak katyonik hale getirme (negatif yükü pozitif çevirme) imkânı uzun yıllardır bilinmekte olup, bu konudaki çalışmalar halen sürmektedir. Pamuğun iyonik yapısını değiştirmek anyonik boyaların pamuğa affinitesini artırmakta, klasik boyalarla pamuğun boyanması sırasında karşılaşılan çeşitli problemlerin (reaktif boyamada yüksek miktarda tuz gereksinimi, direkt boyaların düşük yıkama haslıkları vb.) üstesinden gelinmesine yardımcı olmaktadır (Özdoğan 2003). Selüloz hidroksil grupları sayesinde amin grupları veya kuaterner amonyum grupları ile reaksiyona girerek katyonize edilebilmektedir. Katyonik pamuk, özellikle kuaterner amonyum veya üçüncül amonyum bileşenleri ile pamuğun eterleşme reaksiyonu sonucu üretilmektedir (Uğur ve ark. 2011). Literatürde selülozik liflerin katyonikleştirilmesi üzerine pek çok çalışma bulunmakla beraber, poliester/pamuk karışımı kumaşların katyonikleştirilmesi üzerine yapılmış çalışmalar sınırlıdır. *Shokry ve El-Khatib* PES/CO

karışımı kumaşlara katyonikleştirme işlemi uygulamış ve karışım kumaşların doğal klorofil boyasıyla tek banyolu boyanabilirliğini araştırmışlardır. %5 katyonikleştirme maddesi ile pH 6'da 70°C'da 30 dak. işlem sonrası PES/CO karışımı kumaşın klorofil ile tek banyolu boyanabileceğini belirtmişlerdir (Shokry ve El-Khatib 2012). Tarafımızdan PES/CO karışımı kumaşlara kitosan ile katyonikleştirme işlemi yapılmış ve ardından karışım kumaşın direk boyarmadde ile tek banyo tek adımlı boyanabilirliği incelenmiştir (Atav ve ark. 2015). Bir diğer yayında ise PES/CO karışımı kumaşlara **Kazan** tarafından yapılan yüksek lisans tezinde (Kazan, 2015) belirtilen optimum koşullarda katyonikleştirme işlemi uygulanması ve ardından karışım kumaşın Dispers/Reaktif boyarmadde kombinasyonu ile tek banyo tek adımlı boyanmasına ilişkin sonuçlar verilmiştir (Atav ve ark. 2014). Bu çalışmada ise PES/CO karışımı kumaşları Dispers/Reaktif boyarmadde kombinasyonu ile tek banyoda boyanabilir hale getirmek için pamuk kısmının katyonikleştirilmesine ilişkin proses optimizasyonuna ait sonuçlar sunulmaktadır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Denemelerde kullanılan kumaşa ait özellikler Tablo 1'de verilmektedir. Tüm denemeler laboratuvar koşullarında Termal HT boyama makinesinde 1:15 flotte oranında saf su kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1: Denemelerde kullanılan kumaşın fiziksel özellikleri.

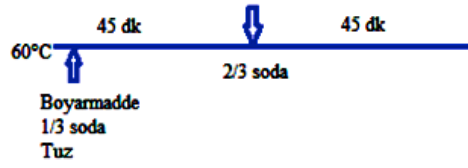
	%100 Pamuk
İplik Numarası (Ne)	30/1
Örgü Tipi	Süprem
Ağırlığı (g/m²) (TS251)	138,60
Hidrofillik Derecesi (saniye) (TS 866)	13,37
Beyazlık Derecesi (Berger)	64,81

Katyonikleştirme işlemi uygulandığı taktirde pamuk liflerinin konvansiyonel reaktif boyalarla tuz kullanılmadan boyanmasının mümkün olup olmayacağını saptamak için %100 pamuklu kumaşlar polietilenpoliamin bileşiği esaslı ticari ürün ile (Albafix ECO) katyonikleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Katyonikleştirme işleminin en uygun koşullarını bulmak için katyonikleştirme maddesi ile kumaş arasındaki etkileşimi etkileyebilecek dört faktör: pH, konsantrasyon, sıcaklık ve süre (Tablo 2) incelenmiştir. Bu faktörlerden her biri üç düzey içerecek şekilde deneme planları oluşturulmuştur.

Tablo 2: Katyonikleştirme denemelerinde kullanılan faktörler ve seviyeleri

Faktörler	Seviyeler		
	1	2	3
pH	5	7	9
Konsantrasyon (%)	2,5	5	10
Sıcaklık (°C)	40	60	80
Süre (dak.)	15	30	45

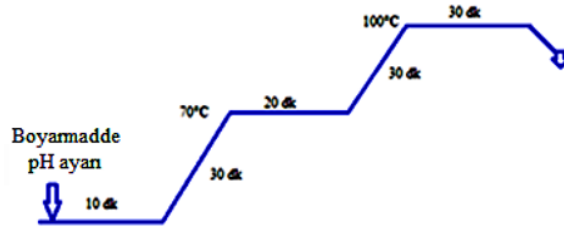
Kumaş numuneleri katyonikleştirme maddesi ile Tablo 2'de verilen koşullarda ön işleme tabi tutulduktan sonra Şekil 1'de verilen grafiğe göre reaktif boyalarla pH 10,5-11,5'da ve tuz kullanılmadan 60°C'da izoterm olarak boyanmıştır. Boyama sonrası kumaş numuneleri soğuk - sıcak - soğuk taşar durulamalara tabi tutulmuş ve kurutulmuştur. Daha sonra bu numunelerin renk verimleri pH 10,5-11,5'da tuz kullanılarak boyanmış işlemsiz numuneninkiyle karşılaştırılmıştır. Renk verimi değerlerine göre en iyi sonucu veren koşullarda işlem görmüş numunenin aynı zamanda boyama düzgünlüğü ile yıkama, sürtme ve ışık haslığı değerleri test edilmiştir.



Şekil 1: Pamuk reaktifi ile yapılan denemelere ilişkin boyama grafiği

Bu şekilde yapılan çalışmalarla pamuklu kumaşların reaktif boyarmaddelerle tuz kullanılmadan boyanabilir hale getirilmesi için en uygun işlem koşulları %5 polietilenpoliamin bileşiği esaslı ürün (Albafix ECO) ile pH 7 60°C'da 15 dak. işlem olarak bulunmuştur. Bundan sonra katyonikleştirme ön işleminin liflerde meydana getirdiği değişimi saptamak için işlemsiz ve en uygun koşullarda ön işlem görmüş liflere ATR-FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır.

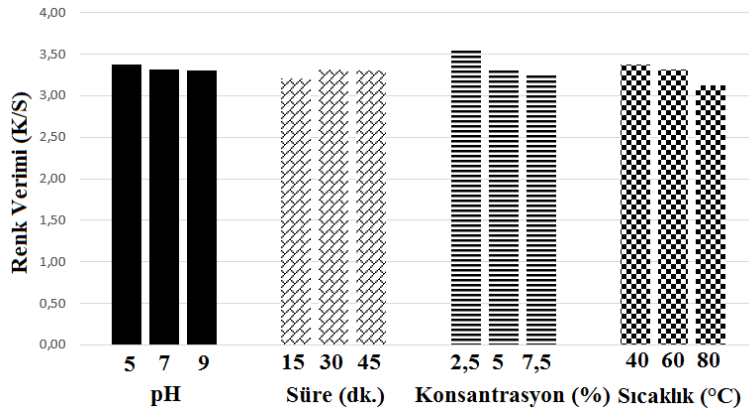
Bu çalışmalardan sonra, en uygun koşullarda işlem görmüş pamuklu kumaş numunelerinin hem tuz hem de alkali kullanılmadan boyanıp boyanamayacağını saptamak için 100°C'da pH 5'de sarı (Solazol Yellow SP3R), kırmızı (Solazol Red LC3BN) ve mavi (Solazol Blue SPBRF) boyarmaddeler ve bunların üçlü karışımıyla Şekil 2'de verilen grafiğe göre %3'lük boyama işlemleri yapılmıştır. Daha sonra numunelere renk ölçümü (K/S ve CIEL*a*b* değerleri) ile haslık testleri (yıkama, sürtme ve ışık haslığı) yapılmıştır.



Şekil 2: Pamuk reaktifi ile tuz kullanılmadan 100°C'da pH 5'de yapılan denemelere ilişkin boyama grafiği

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Pamuklu kumaşların konvansiyonel reaktif boyarmaddelerle boyanabilirliğini geliştirmek amacıyla polietilenpoliamin bileşiği esaslı ticari ürün ile kumaşlara çeşitli pH, konsantrasyon, sıcaklık ve sürelerde ön işlem uygulanmış ve ardından işlemleri ve işlemsiz tüm numuneler Solazol Red LC 3BN boyarmaddesi ile %3'lük koyulukta tuz kullanılmadan boyanmıştır. Sonuçlar tuz kullanılarak boyanmış olan işlemsiz kumaşla (kontrol numunesi) karşılaştırılmıştır. Boyamada elde edilen renk verimleri Şekil 3'de verilmektedir.



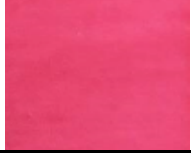
Şekil 3: Katyonikleştirme maddesiyle çeşitli koşullarda ön işlem görmüş pamuklu kumaşların Solazol Red LC 3BN boyarmaddesi ile %3 koyulukta boyanmasına ilişkin renk verimi (K/S) sonuçları

Yapılan denemelerde katyonikleştirme ön işlemi görmeden reaktif boyarmadde ile konvansiyonel yöntemle (tuz ve alkali kullanılarak) boyanmış numunenin renk verimi 4,08 olarak bulunmuştur. Şekil 3'den çeşitli koşullarda katyonikleştirme işlemi sonrası tuz kullanılmadan alkali ortamda boyanmış pamuklu kumaşların renk verimi değerleri görülmektedir. Genel olarak değerlerin 3,50 civarında olduğu dikkate alınacak olursa pamuklu kumaşların katyonikleştirme işlemi sonrası tuz kullanılmadan reaktif boyalarla boyanmasının mümkün olabileceği söylenebilir. Bu durum reaktif boyaların gerektirdiği yüksek tuz kullanımının ortadan kaldırılarak atık yükünde azalma nedeniyle daha ekolojik boyama yapılmasını sağlayabilecektir.

Şekil 3 değerlendirildiğinde, katyonikleştirme ön işleminde genel olarak pH ve sürenin çok önemli bir etkisinin olmadığı, bu nedenle en uygun pH'ın 7, sürenin ise 15 dakika olduğu söylenebilir. Sıcaklığın etkisine bakıldığında ise; 60°C'da işlemin en iyi sonucu verdiği görülmektedir. Konsantrasyon da önemli bir etkiye sahip olmamakla birlikte, yapılan denemelerde %2,5'luk konsantrasyonda boyamada düzensizlik sorunu ile karşılaşmış olduğundan en uygun konsantrasyon %5 olarak seçilmiştir. Zira katyonikleştirme işlemi sırasında maddenin yüzeyde düzgün ve homojen dağılımı büyük önem taşımaktadır. Bu açıdan bakıldığında düşük konsantrasyonda madde miktarı az olduğundan, düzensiz dağılım ihtimali artmaktadır.

Tüm bu sonuçlara dayanarak pamuklu kumaşların boyanabilirliğini geliştirmek için polietilenpoliamin bileşiği esaslı ürün ile en uygun aplikasyon koşullarının pH 7, 60°C, 15 dak. ve %5'lik konsantrasyon olduğu söylenebilir. Tablo 3'de işlemsiz ve en uygun koşullarda polietilenpoliamin bileşiği esaslı ticari ürün ile işlem görmüş kumaşlara ait fotoğraflar verilmektedir.

Tablo 3: İşlemsiz ve katyonikleştirme maddesi ile en uygun koşullarda işlem görmüş kumaşlara ait fotoğraflar

İşlemsiz	Polietilenpoliamin bileşiği
	

Tablo 3'de verilen fotoğraflar incelendiğinde katyonikleştirme işlemi sonrası tuz kullanılmadan alkali ortamda boyanmış pamuklu kumaşın tuz ve alkali kullanılarak boyanmış işlemsiz kumaş ile verim anlamında yakın bir renge sahip olduğu net bir şekilde görülmektedir. Ancak elde edilen rengin nüansı oldukça farklıdır. Rengnin nüansındaki farkı anlamak için CIEL*a*b* değerleri ölçülmüş olup, sonuçlar Tablo 4'de verilmektedir.

Tablo 4: İşlemsiz ve katyonikleştirme maddesi ile en uygun koşullarda işlem görmüş kumaşlara ait CIEL*a*b* değerleri

	L*	a*	b*	C	H
İşlemsiz	37,72	54,72	7,21	55,19	7,50
İşlemlili	39,17	48,35	2,59	48,42	3,07

Tablo 4 incelendiğinde işlemlili kumaşın L* (açıklık-koyuluk) değerinin işlemsizden bir miktar yüksek olduğu, yani rengin bir miktar daha açık olduğu görülmektedir. Dolayısı ile katyonikleştirme işlemi sonrası tuz kullanılmadan boyanmış numuneler tuz kullanılarak boyanmış işlemsize göre bir miktar açık boyanmaktadır. a* ve b* değerlerine bakıldığında ise, katyonikleştirme işlemi görmüş numunelerin işlemsize göre hem a* hem b* değerleri daha küçük olduğu sonucuna varılmaktadır. Bu durum katyonikleştirme işlemi görmüş olan numunenin renginin nüansının işlemsize göre daha yeşil ve daha mavi olduğunu ifade etmektedir. Bu sonuçlar katyonikleştirme işlemi sonrası tuz kullanılmadan boyanacak kumaşın renginin nüansında konvansiyonel boyamaya göre önemli fark olacağını

göstermektedir. Bu nedenle, işletme tarafından bu nüans farkı dikkate alınarak reçetedeki sarı, kırmızı ve mavi boyarmaddelerin miktarlarında düzeltme yapılmasının gerekeceği söylenebilir.

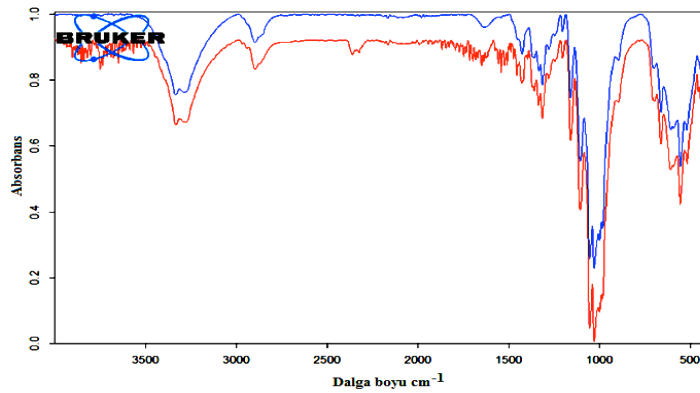
Solazol Red LC 3BN boyarmaddesi ile %3'lük koyulukta tuz kullanılmadan boyanmış en uygun koşullarda işlem görmüş numune ile tuz kullanılarak boyanmış işlemsiz numuneye ait haslık testi sonuçları Tablo 5'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 5: En uygun koşullarda katyonikleştirme maddesi ile işlem görmüş kumaş ile işlemsiz kumaşın boyama sonrası haslık testi sonuçları

Ön İşlem	Işık Haslığı	Yıkama Haslığı						Sürtme Haslığı	
		CA	CO	PA	PES	PAN	WO	Kuru	Yaş
-	4	5	4/5	5	5	5	5	4/5	2/3
+	2	5	5	5	5	5	5	4	1/2

Tablo 5 incelendiğinde genel olarak yıkama haslığı değerlerinde önemli bir değişim olmadığı, buna karşın işlem görmüş numunenin sürtme ve özellikle de ışık haslığı değerlerinin düştüğü görülmektedir. Katyonikleştirme maddesi ile işlem gören pamuk liflerinin yüzeyinin negatif zeta potansiyeli düşmekte, bu durum lif yüzeyine adsorblanan boyarmaddenin burada kalma isteğini arttırmakta ve sonuçta penetrasyonun daha zayıf olmasına yol açmaktadır. Bu da doğal olarak sürtme haslıklarında düşme yaratmaktadır. Işık haslıklarında düşmenin nedeni ise liflerin yapısına eklenen amin gruplarıdır. Zaten genel olarak katyonikleştirme işlemlerinin ışık haslığını düşürdüğü bilinmektedir.

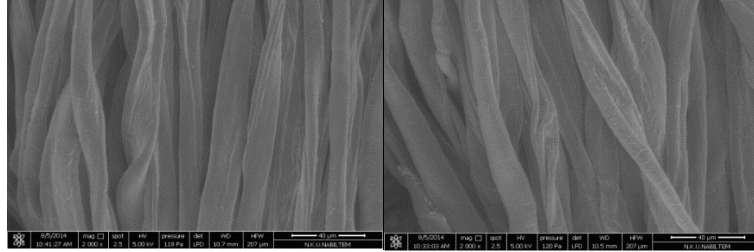
Bundan sonra yapılan katyonikleştirme ön işleminin liflerin fonksiyonel gruplarında meydana getirdiği değişimi saptamak için işlemsiz ve en uygun koşullarda (pH 7, 60°C, 15 dak. ve %5 katyonikleştirme maddesi) ön işlem görmüş liflere FTIR analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



Şekil 4: İşlemsiz ve en uygun koşullarda katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş kumaş numunelerine ait ATR/FT-IR analizi sonuçları

Şekil 4 incelendiğinde işlemlili ve işlemsiz kumaşların ATR/FTIR spektrumlarının 3300, 1050 ve 1035 cm^{-1} dolaylarında çok belirgin pikler verdiği görülürken, 2900 ve 2850 cm^{-1} dolaylarında ise diğerlerine nazaran az olmakla birlikte yine de belirgin pikler verdiği görülmektedir. Tüm bu pikler pamuk liflerindeki selüloz yapısı ile ilişkilidir. 3300 cm^{-1} civarındaki pik "O-H" bağlarını gösterirken, 1050 ve 1035 cm^{-1} civarındaki pikler sırasıyla hidroksil grubunun bağlı olduğu "C-O" ve eter grubuna ait "-O-" bağlarını göstermektedir (Lawson ve Hsieh 2000). Şekil 4 incelendiğinde katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş numunelerin; hidroksil (3270-3290 cm^{-1}), karbon-hidrojen tek bağı (2910-2930 cm^{-1}), Amid I (C=O gerilmesi) (1620-1640 cm^{-1}), Amid II (N-H bükülmesi) (1510-1530 cm^{-1}) ve Amid III (N-H bükülmesi/C-N gerilmesi) (1230-1240 cm^{-1}) (Atav ve ark. 2011; Shim 2003) band frekanslarının yoğunluğunda artış meydana geldiği görülmektedir. Denemelerde kullanılan katyonikleştirme maddesinin kimyasal yapısı dikkate alındığında, lif yapısına katılmalari sonucu söz konusu gruplarda artış meydana geleceği anlaşılabilmektedir.

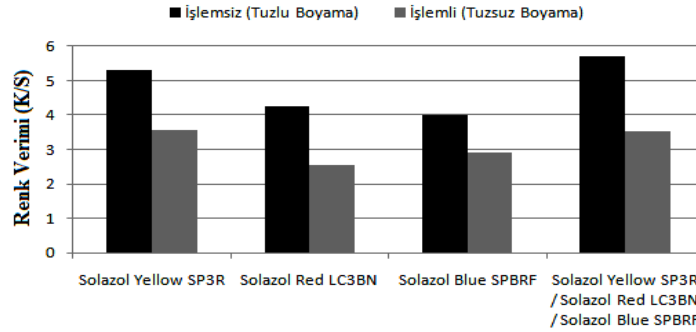
FTIR analizleri ile liflerin katyonikleştirme işlemi sonrası kimyasal yapısında meydana gelen değişimler ortaya konulduktan sonra, katyonikleştirme işlemi sonrası liflerin yüzey yapılarında bir değişim olup olmadığını saptamak için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5’de verilmektedir.



Şekil 5: İşlemsiz (solda) ve katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş (sağda) numunelerin SEM (X2000) analizi sonuçları

Şekil 5’de verilen SEM fotoğraflarından görülebileceği gibi söz konusu kimyasal modifikasyonla liflerin yüzey yapısında bir değişim meydana gelmemiştir. Zaten katyonikleştirme liflere yeni fonksiyonel grupların bağlandığı bir kimyasal modifikasyon olup, liflerin kristalinite ya da yüzey yapılarında önemli bir değişim oluşması beklenmemektedir.

Eğer pamuğu katyonikleştirerek reaktif boyarmaddelerle boyanma davranışını değiştirme işleminden PES/CO karışımlarının Dispers/Reaktif boyarmadde kombinasyonu ile tek banyolu boyanmasında faydalanılmak istenirse; dispers boyama işlemi pH 5 civarında yapıldığından, yapılan katyonikleştirme ön işlemi ile pamuğun reaktif boyarmadde ile pH 5’de tuz kullanılmadan boyanabilir hale getirilmiş olması büyük öneme sahiptir. Bu nedenle, yukarıda açıklanan en uygun koşullarda işlem görmüş pamuklu kumaş numunelerinin hem tuz hem de alkali kullanılmadan boyanıp boyanamayacağını saptamak için işlem görmüş kumaşlar sarı, kırmızı ve mavi boyarmaddeler ve bunların üçlü karışımıyla %3’lük koyulukta tuz kullanılmadan 100°C’da pH 5’de boyanmış ve sonuçlar 60°C’da tuz ve alkali kullanılarak boyanmış olan işlemsiz kumaşlarla (kontrol numuneleri) karşılaştırılmıştır. Boyamada elde edilen renk verimleri Şekil 6’da verilmektedir.



Şekil 6: Solazol boyarmaddeleri ile pH 5 ve 100°C’da tuz kullanılmadan boyanmış işlemlili numuneler ile 60°C’da tuz ve alkali kullanılarak boyanmış işlemsiz numunelere ait renk verimi (K/S) sonuçları. Şekil 6 incelendiğinde verim olarak konvansiyonel yöntemi sağlamasa da katyonikleştirme işlemi görmüş kumaşlarda tuz ve alkali kullanılmadan da boyama yapılabileceği görülmektedir. Ancak boyamada sadece renk verimi değil, rengin nüansı da önemli olduğundan numunelerin CIEL*a*b* değerleri de ölçülmüş olup, sonuçlar Tablo 6’da verilmektedir.

Tablo 6: İşlemsiz ve katyonikleştirme maddesi ile en uygun koşullarda işlem görmüş kumaşlara ait CIEL*a*b* değerleri

	İşlem	L*	a*	b*	C	h
Sarı	-	71,07	33,90	76,82	83,97	66,19
	+	69,16	33,60	58,94	67,84	60,31
Kırmızı	-	38,25	54,77	6,30	55,13	6,56
	+	42,75	45,62	-2,77	45,70	356,52
Mavi	-	31,83	0,86	-28,82	28,83	271,71
	+	39,40	0,22	-28,93	28,73	270,44
Trikrömi	-	28,77	9,50	-3,49	10,12	339,82
	+	37,35	9,08	-4,03	9,93	336,06

Tablo 6 incelendiğinde işlemli kumaşların L* (açıklık-koyuluk) değerlerinin işlemsizlerden yüksek olduğu, yani rengin daha açık olduğu görülmektedir. Dolayısı ile katyonikleştirme işlemi sonrası tuz kullanılmadan boyanmış numuneler tuz kullanılarak boyanmış işlemsize göre açık boyanmaktadır. a* ve b* değerlerine bakıldığında ise, genelde katyonikleştirme işlemi görmüş numunelerin işlemsize göre hem a* hem b* değerleri daha küçük olduğu sonucuna varılmaktadır. Bu durum katyonikleştirme işlemi görmüş olan numunenin renginin nüansının işlemsize göre daha yeşil ve daha mavi olduğunu ifade etmektedir. Tüm bu sonuçlar katyonikleştirme işlemi sonrası tuz kullanılmadan boyanacak kumaşın renginin nüansında konvansiyonel boyamaya göre önemli fark olacağını göstermektedir. Bu nedenle, işletme tarafından bu nüans farkı dikkate alınarak reçetede sarı, kırmızı ve mavi boyarmaddelerin miktarlarında düzeltme yapılmasının gerekeceğini belirtmekte fayda vardır.

Solazol boyarmaddeleri ile %3'lük koyulukta tuz kullanılmadan pH 5 100°C'da boyanmış en uygun koşullarda işlem görmüş numuneler ile tuz ve alkali kullanılarak konvansiyonel yöntemle göre (60°C'da 90 dak.) boyanmış işlemsiz numunelere ait haslık testi sonuçları ise Tablo 7'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 7: İşlemsiz ve katyonikleştirme maddesi ile en uygun koşullarda işlem görmüş kumaşlara ait boyama sonrası haslık testi sonuçları

Boyarmadde	Ön İşlem	Işık Hashığı	Yıkama Hashığı						Sürtme Hashığı	
			CA	CO	PA	PES	PAN	WO	Kuru	Yaş
Sarı	-	7	5	4	5	5	5	5	5	3
	+	3	5	2/3	5	5	5	5	4/5	2
Kırmızı	-	4	5	4	4/5	5	5	5	4/5	2/3
	+	1	5	2/3	4	5	5	5	4	2
Mavi	-	5	5	3	4/5	5	5	5	5	2/3
	+	4	5	2	4/5	5	5	5	4/5	2
Trikrömi	-	4	5	3/4	5	5	5	5	5	3
	+	2	5	3	4/5	5	5	5	4/5	2

Tablo 7 incelendiğinde genel olarak yıkama haslığı değerlerinde pamuğa karşı akma değerlerinde düşük olduğu, buna karşın diğer liflere karşı akma değerlerinde önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. İşlem görmüş numunelerin sürtme ve özellikle de ışık haslığı değerlerinin ise önemli ölçüde düştüğü anlaşılmaktadır.

4. SONUÇ

Pamuklu kumaşların reaktif boyarmaddelerle tuz kullanılmadan boyanabilirliğini sağlamak için polietilenpoliamin bileşiği esaslı katyonikleştirme maddesinin en uygun aplikasyon koşullarının pH 7,

60°C, 15 dak. ve %5'lik konsantrasyon olduğu saptanmıştır. Ön işlem sonrası tuz kullanılmadan boyanmış numunenin tuz kullanılarak boyanmış ön işlemsiz numuneye göre yıkama haslıklarının benzer olduğu, ancak sürtme ve ışık haslıklarında düşüş meydana geldiği görülmüştür. Çalışmada ayrıca katyonikleştirme ön işlemi görmüş pamuğun reaktif boyarmadde ile pH 5'de tuz kullanılmadan da boyanabilir hale gelmesi PES/CO karışımı kumaşların dispers/reaktif boyarmadde kombinasyonu ile tek banyolu boyanmasını sağlamada ümit verici olmuştur.

5. TEŞEKKÜR

TÜBİTAK'a Nil örme A.Ş.'de gerçekleştirilen 3120101 nolu TEYDEB projesi kapsamında vermiş oldukları destekten ötürü teşekkürü bir borç biliriz.

6. LİTERATÜR

- Aniş P, Eren HA (2003). Improving The Fastness Properties of One-Step Dyed Polyester/Cotton Fabrics. AATCC Review, 20-24.
- Atav, R., Kazan, C., Alp, R., Taşçı, A., Can, T., Pamuğun Kimyasal Modifikasyonu Yoluyla PES/CO Karışımlarının Dispers/Reaktif Boyarmadde Kombinasyonu ile Tek Banyo Tek Adımlı Boyanması, 2. Uluslar Arası Tekstil Zirvesi, Bildiri ve Özetler Kitabı, Poster Bildiri, Kahramanmaraş, 126-127, 88-92, 22-24 Ekim 2014
- Atav, R., Kazan, C., Alp, R., Taşçı, A.M., Kitosanla Kimyasal Modifikasyon Yoluyla Poliester/Pamuk Karışımlarının Direk Boyarmadde ile Tek Banyo Tek Adımlı Boyanması, 15. Tekstil Teknolojisi ve Kimyası Son Gelişmeler Sempozyumu, Bursa-Türkiye, Bildiri Özet Kitabı, Poster Bildiri, 104-106, 14-16 Mayıs 2015
- Atav R, Göktepe F, Yavaş A, Namırtı O (2011). Nanoteknoloji Ürünü Dendrimerlerle Yün Liflerinin Boyanabilirliğinin ve Basılabilirliğinin Geliştirilmesi ve Liflere Aromaterapi Fonksiyonel Özelliğinin Kazandırılması. TÜBİTAK 1002 Hızlı Destek, Proje No: 110M212.
- Dystar Textilfarben GMBH & Co (2009). Dyeing Polyester-Cotton Blend Fabrics, World Intellectual Property Organization, Geneva, Switzerland.
- Kazan, C., Liflerin Kimyasal Modifikasyonu Yoluyla Poliester/Pamuk Karışımlarının Tek Banyoda Boyanabilirliğini Sağlayacak Yeni Bir Yöntem Geliştirilmesi (Danışman: Doç.Dr. Rıza ATAV), Haziran 2015
- Kim JY, Lee KP, Park HM, Yoon MS, Chao KH (2004). The One Bath Onestep Dyeing of Nylon/Cotton Blends With Acid Dyes and Monocotinic Acid-Triazine Type Reactive Dyes. Journal of Korean Society of Dyers and Finishers, 16(5): 1-7.
- Lawson HMM, Hsieh Y (2000). Characterizing The Noncellulosics in Developing Cotton Fibers. Textile Research Journal, 70: 810-819.
- Onar N (2006). Katyonik Pamuk Eldesi ve Uygulamaları. Tekstil ve Mühendis, 13: 33-40.
- Özdoğan E (2003). Selüloz Esaslı Liflerin Katyonize edilerek Boyanma ve Baskı Özelliklerinin Geliştirilmesi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Shim S (2003). Analytical Techniques for Differentiating Huacaya and Suri Alpaca Fibers. MSci. Thesis, The Ohio State University, Columbus, Ohio.
- Shokry GM, El-Khatib HSE (2012). One-Bath Dyeing of Cotton / Polyester Blend Fabrics with Chlorophyll Dye. Melliand International, 18(2), 124-135.
- Sugimoto T (1992). Neutral-fixing Reactive Dyes for Cotton. Part 2-Commercial Reactive Dyestuffs and Their Classification. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 108: 497-500.
- Uğur S Ş, Sarıışık M, Aktaş A H (2011). Katyonizasyon İşleminin Pamuklu Kumaşların Bazı Özelliklerine Etkisi. Tekstil ve Mühendis, 18: 7-11.
- Yanq Y, Li S (2002). One-Step Dyeing of Polyester/Cotton With Disperse/Reactive Dyes. Textile Chemist And Colorist & American Dyestuff Reporter, 32(3): 38-45.
- Youssef YA, Nahed YA, Ahmed AA, Mousa A A, Reda M E (2008). Alkaline Dyeing of Polyester and Polyester/Cotton Blend Fabrics Using Sodium Edentate. Journal of Applied Polymer Science, 108: 342-350.
- Yurdakul A, Atav R (2006). Boya Baskı Esasları. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bornova-İzmir.

Yünlü kumaşların reaktif boyarmaddeler ile boyanmasında lipozomların kullanım olanaklarının incelenmesi

G. E. KARTAL¹, A. M. SARIİŞİK¹, G. ERKAN¹, A. ÖZTÜRK² ve B. ÖZTÜRK²

¹Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü 35397 Tınaztepe Kampüsü
Buca / İzmir, Türkiye

²Setaş Kimya Sanayi A.Ş. Organize Sanayi Bölgesi Çerkezköy / Tekirdağ, Türkiye
gulsah.kartal@deu.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, yün esaslı kumaşların reaktif boyarmaddeleri ile boyanması işleminde kullanılacak lipozom membranının yapısını oluşturmak için soya lesitini ve kolesterol kullanılmıştır. Lipozom üretimi, ince lipit tabakası yöntemine (Bangham yöntemi) göre evaporatör yardımıyla gerçekleştirilmiştir. 4 farklı yöntemle (lipozomun yardımcı madde olarak kullanıldığı, boyarmaddenin lipozom içerisine kapsüllendiği, ticari lipozomun kullanıldığı ve lipozom içermeyen) yün kumaşlar boyanmış, renk ölçümü, kopma mukavemeti değerleri, ışık, sürtme, yıkama ve ter haslığı analizleri gerçekleştirilmiştir. Lipozomların karakterizasyonu SEM, TEM, FT-IR, DSC, partikül büyüklüğü ve dağılımı analizleri yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda boyamalar sonrası gerçekleştirilen renk ölçümleri, haslık analizleri ve kopma mukavemeti sonuçları değerlendirildiğinde, lipozom ilavesiyle yapılan boyamaların daha iyi sonuçlar verdiği ortaya çıkmaktadır. Lipozom varlığında daha koyu tonlarda boyamalar elde edilmiş, haslık değerleri yarım ve bir puan kadar geliştirilmiş, kopma mukavemetinde artış sağlanmıştır. Bu durum lipozomların yün kumaşların boyama işlemlerinde kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Lipozom, yün, reaktif boyama

ABSTRACT

In this study, soya lecithin and cholesterol were used to form the structure of the liposome membrane to be used in the dyeing of wool-based fabrics with reactive dyes. Liposome production was performed by means of an evaporator according to the thin lipid layer method (Bangham method). Wool fabrics were dyed with 4 different methods (liposome used as adjuvant, encapsulated in the liposome through the liposome, commercial liposome used and liposome free), color measurements, tensile strength values, light, rubbing, washing and perspiration fastness analyzes. Characterization of liposomes was performed with the aid of SEM, TEM, FT-IR, DSC, XRD, particle size and distribution analyzes.

As a result of the studies made, it is revealed that when color measurements, fastness analyzes and breaking strength results after dyeing are evaluated, dyeing with addition of liposome gives better results. In the presence of liposomes, dyes were obtained in darker tone, fastness values were improved by half and one point, and increase of the breaking strength was achieved. This indicates liposomes can be used in dyeing wool fabrics.

Key Words: Liposome, wool, reactive dyeing

GİRİŞ

Lipozomlar katmanlı fosfolipitlerin bileşimiyle meydana gelen çok küçük (nanometre boyutunda) sulu faz içeren kabarcıklardır. Lipozomlar, aktif maddenin kapsüllenerek, hücre zarının bir ucundan öbür ucuna taşınmasına olanak tanıyan taşıyıcı sistemlerdir. Sulu bir bölgenin içi kapalı vezikülleridir ve 10 nm - 10 mm arasında değişen çapa sahip küre şeklinde çift katmanlı fosfolipidlerden oluşmaktadır^{1, 14}. Lipozomlar, temel olarak aktif maddelerin etkinliğini arttıracak ve istenmeyen toksik özelliklerini azaltacak şekilde, çok seçici olarak maddelerin taşınmasında kullanılmaktadır. Diğer durumlarda, lipozomlar etkinin uzatılmasında, adsorbsiyonun geliştirilmesinde veya basitçe aktif maddelerin stabilize edilmesinde kullanılmaktadır. Lipozomların hidrofilik kısmı fosfat ve kolin gruplarından; hidrofobik kısım ise iki hidrokarbon zincirinden oluşmaktadır⁴. Lipozomlar boyutlarına göre küçük ve büyük, katmanlarına göre tek katmanlı, çift katmanlı ve çok katmanlı olarak sınıflandırılabilir¹⁴.

Lipozomlar, boyama ve terbiye işlemlerinde yardımcı materyal, düzgünleştirici, geciktirici ve ıslatıcı maddeler için taşıyıcı olarak kullanılabilir. Son yıllarda, lipozomlar, uygun maliyetli ve çevreye duyarlı bir şekilde tekstil üzerine boyarmaddelerin aktarılmasında taşıyıcı olarak araştırılmaktadır. Boyama prosesinde lipozomların kullanılması, boyama sıcaklığında belirgin bir düşüşe ve boyama banyosunun kirlilik yükünde belirgin bir azalmaya yol açmaktadır. Lipozom kullanılarak düşük boyama sıcaklığında boyama yapmanın birçok avantajı vardır ki bunlardan en önemlisi enerji tasarrufudur. Bununla birlikte; boyama sırasında sıcaklığın sınırlandırılmasıyla lifler korunmaktadır.

Düşük sıcaklık, daha düşük çevresel etkilerle birlikte liflere daha doğal bir tutum ve iyileştirilmiş kalite özellikleri kazandırmaktadır. Yapılan araştırmalarda, saf yün ve yün karışımlarıyla elde edilen sonuçlar mükemmel çıkmıştır. Boyama sıcaklığı düşürülebildiğinden daha az lif zararı gözlenmiştir. Tekstil proseslerinin ekolojik olarak gerçekleştirilmesinde fosfolipitler gibi doğal ürünlerin kullanımına ilgi giderek artmaktadır. Araştırmalar, lipozomların boyamada yaygın olarak kullanılan çeşitli sentetik yardımcı maddelere alternatif bir araç olarak kullanılabileceğini göstermektedir²⁻¹³.

Bu çalışmada, yün esaslı kumaşların boyama işleminde kullanılacak lipozom membranının yapısını oluşturmak için soya lesitini ve kolesterol kullanılmıştır. Lipozom üretimi ince lipit tabakası yöntemine (Bangham yöntemi) göre evaporatör yardımıyla gerçekleştirilmiştir. 4 farklı yöntemle (lipozomun yardımcı madde olarak kullanıldığı, boyarmaddenin lipozom içerisine kapsüllendiği, ticari lipozomun kullanıldığı ve lipozom içermeyen) yün kumaşlar boyanmış, renk ölçümü, TS EN ISO 13934-1'e göre kopma mukavemeti değerleri, TS 1008 EN ISO 105-B02'ye göre ıslak, TS EN ISO 105-X12'ye göre sürtme, TS EN ISO 105-C06'ya göre yıkama ve TS EN ISO 105-E04'e göre ter haslığı analizleri gerçekleştirilmiştir. Lipozomların karakterizasyonu SEM, TEM, FT-IR, DSC, partikül büyüklüğü ve dağılımı analizleri yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

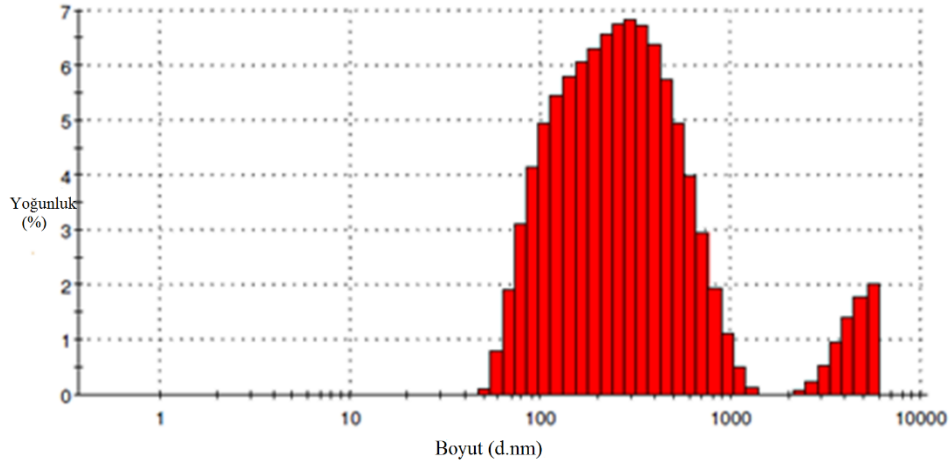
DENEYSEL KISIM

Lipozom üretimi esnasında, lipozom membranının yapısını oluşturmak için soya lesitini ve kolesterol (Sigma Chemical Co.), organik çözügen olarak ise kloroform ve metanol (Sigma Chemical Co.) karışımı kullanılmıştır. Lipozom üretimi ince lipit tabaka (Bangham Yöntemi) yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Partikül boyut ve SEM analizleri sonucunda farklı lipit:kolesterol oranlarındaki lipozomlardan Tablo 1'de yer alan oranlar optimum lipozom oranları olarak belirlenmiştir.

Tablo 1. Optimum lipozom bileşenleri

PC:CH w/w	PC (lesitin) (gr)	CH (Kolesterol) (gr)	Kloroform (ml)	Metanol (ml)
9.0-1.0	0,5	0,055	4 ml	2 ml

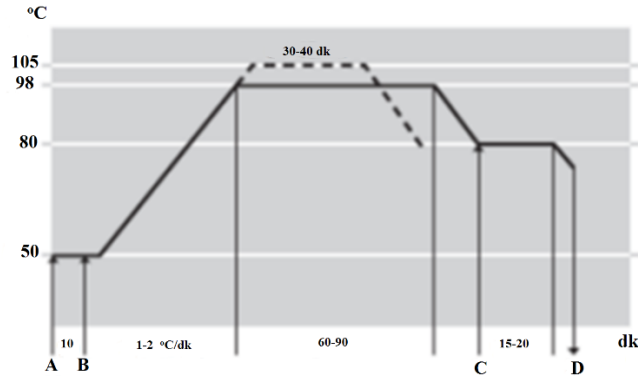
Optimum lipozom reçetesinin belirlenmesinde partikül boyut analizinden yararlanılmış ve sonuçlar yorumlanırken dağılım değerinin (PDI) 0,8-0,9 değerlerinden düşük olmasına ve lipozom boyutlarının birbirine yakın boyutlarda olmasına dikkat edilmiştir. Partikül boyut dağılım Şekil 1’de yer almaktadır.



Şekil 1.Lipozom örneği için partikül boyut dağılımı

Analiz sonuçları incelendiğinde optimum lipozom örneğinin PDI değerinin 0,415 ve ortalama partikül boyutunun 225,91 nm olduğu saptanmıştır.Lipozomların %93,1'i benzer boyutlara sahiptir.

Boyamalarda %100 yünlü kumaş kullanılmıştır. Boyama işlemi %2 konsantrasyonda, Lanazol Red 6G ticari boyarmaddesi (Setaş A.Ş.) ile Şekil 2’deki gösterildiği gibi yapılmıştır.



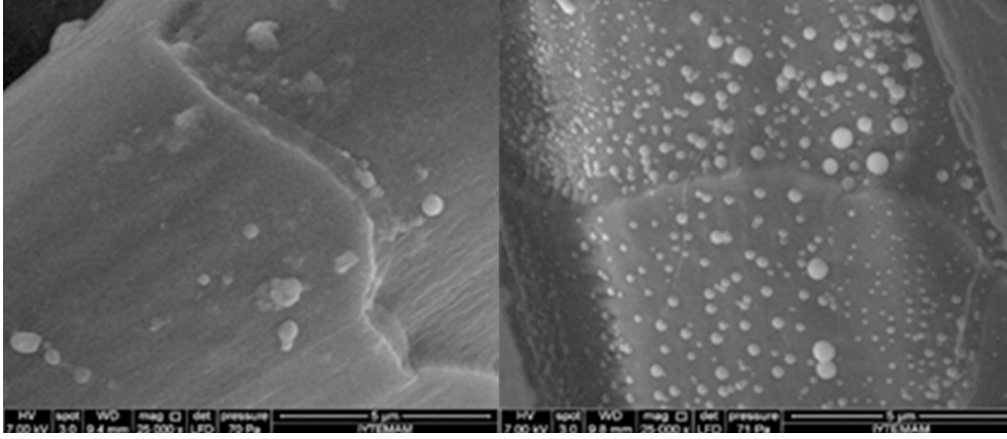
Şekil 2.Reaktif boyarmadde boyama diyagramı

- A. 0.5 g/l Albaflow CIR ya da Albaflow UNI (ıslatıcı)
- 1–2% Albegal B ya da Albegal CE (egalizatör)
- 5–0% Glauber tuzu
- x% asetik asit 80%
- pH 5.5–4.5
- B. y% Lanazol CE boyarmadde (Lanasol Red 6G)
- C. z% soda /pH 8.5
- D. Sıcak ve soğuk durulama

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

SEM Analizi

Çalışma kapsamında elde edilen kapsüllerin yüzey morfolojisinin incelenebilmesi amacıyla elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3'te verilmiştir. Ölçümler için FEI Quanta250 FEG marka cihaz kullanılmıştır.

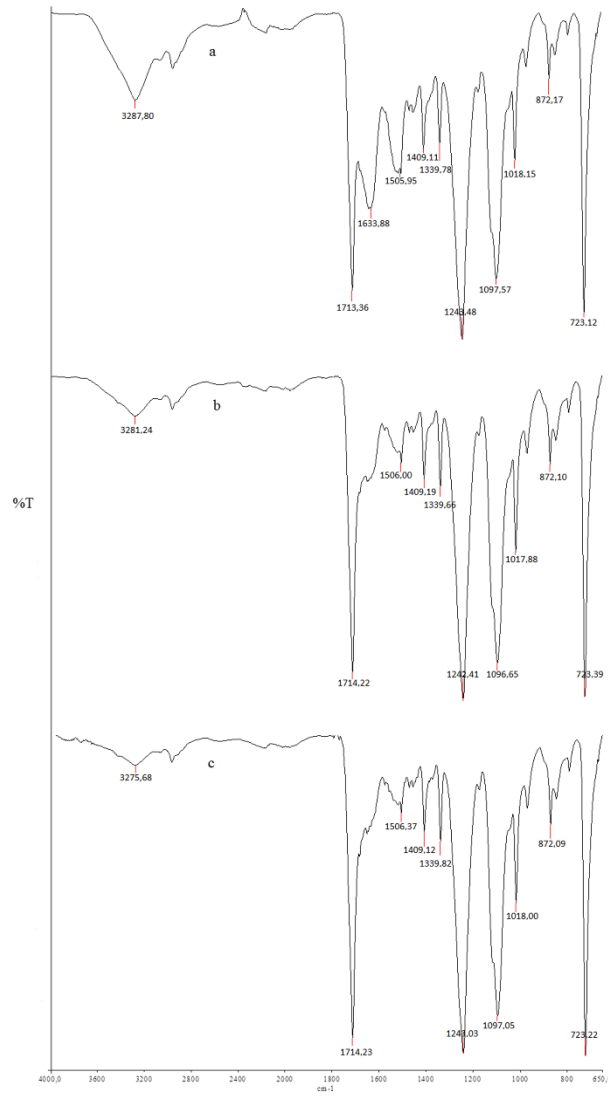


Şekil 3. Lipozom ile boyama işlemi gören yünlü kumaşların SEM görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilen analiz, lipozomun varlığını ve konumunu göstermektedir. Görüntüler morfolojik açıdan incelendiğinde elde edilen tüm kapsüllerin küre formuna yakın olduğu gözlenmiştir.

FTIR Analizi

Konvansiyonel, lipozom ve ticari lipozom kullanılarak boyanan yünlü kumaşların FT-IR spektrumları Şekil 4'te görülmektedir. FT-IR analizi çalışmaları Perkin Elmer Frontier cihazında gerçekleştirilmiştir.

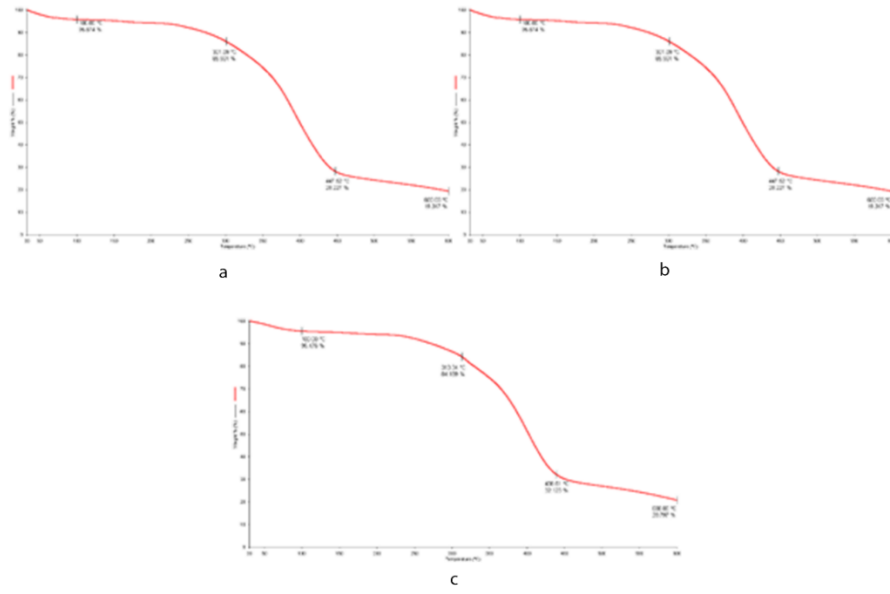


Şekil 1. FTIR Spektrumları a) Konvansiyonel yöntem ile boyama b) Lipozom varlığında boyama c) Ticari lipozom varlığında boyama

Lipozom varlığında $3287,83 \text{ cm}^{-1}$ 'de diğer örneklerden farklı pik olduğu görülmektedir. Hidrokarbonların çoğu 3000 cm^{-1} 'e yakın spektrumlarda CH bağları göstermektedir. Aromatik CH bantları bulunmaktadır. 3287 nm civarında elde edilen ve daha karakteristik olarak elde edilen pikin lipozom varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

TGA Analizi

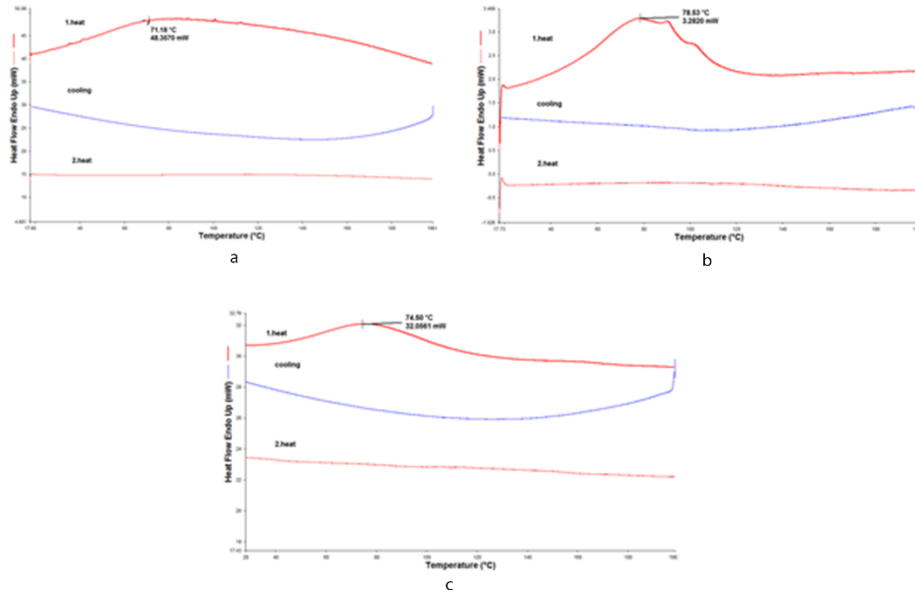
Lipozom içeren kapsüllerin TGA grafikleri Şekil 5'te görülmektedir. TGA analizi ise $0-600^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında azot gazı ile Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazında gerçekleştirilmiştir. 100°C 'deki ağırlık kaybının materyal içinde yer alan nemden kaynaklanmaktadır. Piroliz olayı lipozom içeren boyama işlemi için $313,34^{\circ}\text{C}$ 'de iken konvansiyonel yöntem için $301,09^{\circ}\text{C}$ civarında gerçekleşmektedir. Ticari lipozom için ise bu sıcaklık $305,04^{\circ}\text{C}$ 'dir. Lipozom varlığında sıcaklığa karşı daha dayanıklı ve kararlı kumaşlar elde edilmiştir.



Şekil 2.TGA Diyagramları a) Konvansiyonel yöntem ile boyama b) Lipozom varlığında boyama c) Ticari lipozom varlığında boyama

DSC Analizi

Lipozom ve ticari lipozom içeren ürünler ile konvansiyonel yöntemlerle elde edilen ürünlerin DSC diyagramları Şekil 6'da görülmektedir. DSC analizi için Perkin Elmer marka Pyris Diamond model cihaz ile azot atmosferinde, 10°C/dk tarama hızında, 0-400°C aralığında gerçekleştirilmiştir. Lipozom bileşiğinin bulunduğu termogramda yaklaşık 78°C'de bulunan endotermik bir pik görülmektedir. Bu pik konvansiyonel yöntemle elde edilen örneklerden daha yüksek bir değere sahiptir ve lipozom sayesinde numunenin sıcaklığa karşı dayanımının arttığı düşünülmektedir.



Şekil 3. DSC Diyagramları a) Konvansiyonel yöntem ile boyama b) Lipozom varlığında boyama c) Ticari lipozom varlığında boyama

Renk Ölçümü

Lipozom kullanarak yapılan işlemlerin boyama üzerindeki etkisinin incelenmesi ve renk verimliliklerinin incelenebilmesi amacıyla renk ölçümü Minolta CM 3600 D marka spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları Tablo 2’de yer almaktadır.

Tablo 2. Reaktif boyarmadde ile yapılan boyamalar sonucu elde edilen renk ölçüm sonuçları

	K/S
Konvansiyonel Boyama	4,1288
Lipozom ile Boyama	19,816
Boyarmaddenin Lipozom İçerisine Kapsüllenmesi ile Boyama	11,840
Ticari Lipozom ile Boyama	12,874

Reaktif boyarmaddeleri ile boyanan numunelerin renk verimi değerlendirildiğinde, lipozom varlığında boyanan kumaşların K/S değerlerinde konvansiyonel boyamaya göre artış olduğu görülmektedir. Özellikle lipozomun yardımcı madde olarak kullanıldığı durumda boyanan kumaşlar ile konvansiyonel yöntemle boyananlar arasındaki renk verimi artışı belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir.

Haslık Test Sonuçları

Boyanmış örneklerle uygulanan haslık test sonuçları Tablo 3’te yer almaktadır.

Tablo 3. Boyanmış örneklerle uygulanan haslık test sonuçları

				Ter Haslı ğı																				
Işık Haslı ğı				Yıkama Haslı ğı												Asidik								
Sürtme Haslı ğı				Kuru	Yaş	CA	CO	PET	PA	PAC	Yün	CA	CO	PET	PA	PAC	Yün	CA	CO	PET	PA	PAC	Yün	
Lipozomsuz Boyama				6	4-5	3-4	4	4-5	4	4	4	3-4	4	4	4	3	2-3	4	4	4	4	3	4	4
Lipozom ile Boyama				7	5	4	4-5	5	4	5	4	4-5	5	3	3-4	5	4-5	4	4	5	4	4-5	5	
Boyarmaddenin Lipozom İçerisine Kapsüllemesi ile Boyama				6-7	5	4	4-5	5	4	4-5	4	4	4	3	3-4	4-5	4	4-5	3-4	4	4-5	4	4-5	
Ticari Lipozom ile Boyama				6-7	5	4	4-5	5	4	4-5	4	4	4	3	3-4	4-5	4	4-5	3-4	4	4-5	4	4-5	

Ter haslığı ve yıkama haslığı sonuçları değerlendirildiğinde lipozomla yapılan boyamaların lipozomsuz olarak yapılan boyamalara göre yarım ya da bir puan kadar daha iyi ter haslığı sonuçları verdiği görülmektedir. Boyarmaddelerin lipozom üretimi sırasında eklenmesi ile yapılan boyamalar ile lipozom üretildikten sonra yapılan boyamalar arasında ayırt edici bir fark bulunmamaktadır. Ticari lipozom kullanılarak boyanan kumaşların laboratuvarda üretmiş olduğumuz lipozomlarla yapılan boyamalardan belirgin bir farkı olmamasına rağmen kendi üretmiş olduğumuz lipozomların daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

Işık haslığı sonuçları değerlendirildiğinde, yünlü kumaşların tüm yöntemlerde iyi ışık haslığı değerleri verdiği ancak lipozomun yardımcı madde olarak kullanıldığı durumda konvansiyonel yöntemle göre bir puanlık bir iyileşme elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Sürtme haslığı sonuçları değerlendirildiğinde, lipozom ile boyanan yünlü kumaşların lipozomsuz boyanan yünlü kumaşlardan daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Ticari lipozom kullanılarak boyanan kumaşların üretilen lipozomlarla yapılan boyamalara göre sürtme haslık değerleri arasında farklılık bulunmamıştır. Lipozom varlığı, yünlü kumaşların sürtme haslığı değerini yarım puan kadar iyileştirmektedir. Sonuç olarak lipozomun kullanım şeklinin boyalı ürünlerin haslık değerleri üzerine etkisinin olmadığı ancak lipozom varlığının sonuçları olumlu etkilediği saptanmıştır.

Kopma Mukavemeti ve Uzama Sonuçları

Yünlü kumaş örneklerinin TS EN ISO 13934-1'e göre kopma mukavemeti ve uzama sonuçları Tablo 4'te görülmektedir.

Tablo 4. Kopma mukavemeti ve uzaması sonuçları

	Yük (N)	Uzama (%)
Boyanmamış Kumaş	20,48	30,32
Konvansiyonel Yöntemle Boyanmış Kumaş	18,27	25,97
Lipozom İle Boyanmış Kumaş	24,83	32,85
Boyarmaddenin Lipozom İçerisine Kapsüllenmesi ile Boyanmış Kumaş	23,24	27,34
Ticari Lipozom ile Boyanmış Kumaş	22,98	26,04

Yünlü kumaşlardaki kopma mukavemeti değerlerinin incelenmesi sonucunda, lipozomun yardımcı madde olarak kullanıldığı boyamalarda diğer yöntemlere göre kumaşta fark edilir bir mukavemet artışı görülmektedir. Bu kumaşlar hem daha büyük kuvvetlerle kopmakta hem de uzama yetenekleri artmaktadır. Lipozomun boyarmadde ile üretildiği ve ticari lipozomların kullanıldığı boyama sonucu elde edilen kumaşlarda lipozomsuz olarak konvansiyonel yöntemle üretilmiş kumaşlardan daha iyi kopma mukavemeti değerleri vermiştir. Ancak bu etki üretmiş olduğumuz lipozomun yardımcı madde olarak kullanıldığı yöntem kadar etkili olmamıştır.

Yapılan değerlendirmeler sonucu lipozom varlığında elde edilen kumaşların hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri açısından konvansiyonel yöntemlerle elde edilen kumaşlardan daha iyi özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

SONUÇLAR

Tekstil proseslerinin ekolojik olarak gerçekleştirilmesinde fosfolipitler gibi doğal ürünlerin kullanımına ilgi giderek artmaktadır. Yaptığımız çalışmalar sonucunda boyamalar sonrası gerçekleştirilen renk ölçümleri, haslık analizleri ve kopma mukavemeti sonuçları değerlendirildiğinde lipozom ile yapılan boyamaların daha iyi sonuçlar verdiği ortaya çıkmaktadır. Lipozom varlığında daha koyu tonlarda boyamalar elde edilmiş, haslık ve mukavemet değerlerinde gelişme sağlanmıştır. Lipozom kullanımı ile yünlü kumaşların kullanım özellikleri geliştirilmiş, daha düzgün ve homojen boyama işlemi sağlanmıştır. Bu durum lipozomların yünlü kumaşların boyama işlemlerinde kullanılabileceğini göstermektedir.

KATKILAR-TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya destek olan Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na (01265.STZ.2012-1), SETAŞ Kimya San. ve Tic. A.Ş.'ye ve Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (2012.KB.FEN-032 nolu proje) desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

Sorumlu yazar:

Araş. Gör. Gülşah Ekin KARTAL

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Buca / İZMİR

E-mail: gulsah.kartal@deu.edu.tr

Kaynaklar

- [1] Altay, P., Sarıışık, A.M., Tekstil Boyama İşlemlerinde Lipozomların Kullanımı, *Tekstil ve Mühendis*, 2012, **19**, 56.
- [2] Baptista, A.L.F., Coutinho, P.J.G., Real Oliveira, M.E.C.D., Rocha Gomes, J.I.N., Effect of Temperature and Surfactant on the Control Release of Microencapsulated Dye in Lecithin Liposomes. I, *Journal of Liposome Research*, 2003, **13**, 111.
- [3] Baptista, A.L.F., Coutinho, P.J.G., Real Oliveira, M.E.C.D., Rocha Gomes, J.I.N., Effect of Surfactants in Soybean Lecithin Liposomes Studied by Energy Transfer Between NBD-PE and N-RH-PE, *Journal of Liposome Research*, 2000, **10**, 419.
- [4] Barani, H., Montazer, M., A Review on Applications of Liposomes in Textile Processing, *Journal of Liposome Research*, 2008, **18**, 249.
- [5] De La Maza, A., Coderch, L., Serra, S., Parra, J.L., Phosphatidylcholine Unilamellar Liposomes as Vehicles for a 1:2 Metal Complex Dye in Wool Dyeing, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1997, **113**, 165.
- [6] El-Zawahry, M.M., El Shami, S., El Mallah, M.H., Optimizing a Wool Dyeing Process with Reactive Dye by Liposome Microencapsulation, *Dyes Pigm.*, 2007, **74**, 684.
- [7] Kartal, G.E., Sarıışık, A.M., Erkan, G., Öztürk, A., Öztürk, B., The Application Possibilities of Liposome in Textile Finishing Process, 17-18 Ekim 2013 – *TexTeh VI The Future of Textiles*, Bükreş – Romanya.
- [8] Kartal, G.E., Sarıışık, A.M., Erkan, G., Öztürk, A., Öztürk, B., The Usage of Liposome in Wool/PET Dyeing Process, 26-28 Mayıs 2014, *14th Autex World Textile Conference*, Bursa – Türkiye.
- [9] Kartal, G.E., Sarıışık, A.M., Erkan, G., Öztürk, A., Öztürk, B., Lipozomların Ağartma İşleminde Kullanım Olanaklarının İncelenmesi, 22-24 Ekim 2014, *2. Uluslar arası Tekstil Zirvesi*, Kahramanmaraş – Türkiye.
- [10] Marti, M. L., Coderch, A., De la Maza, A., Manich, A., Para, J.L., Phosphatidylcholine Liposomes as Vehicles for Disperse Dyes for Dyeing Polyester/Wool blends, *Textile Research Journal*, 1998, **68**, 209.
- [11] Marti, M., De La Maza, A., Parra, J.L., Coderch, L., Dyeing Wool at Low Temperatures: New Method Using Liposomes, *Textile Research Journal*, 2001, **71**, 678.
- [12] Montazer, M., Validi, M., Toliyat, T., Influence of Temperature on Stability of Multilamellar Liposomes in Wool Dyeing, *Journal of Liposome Research*, 2006, **16**, 81.
- [13] Nelson, G., Application of Microencapsulation in Textiles, *Int. J. Pharm.*, 2002, **242**, 55.
- [14] Yurdakul, A., Atav, R., Lipozomların Yapısı ve Sınıflandırılması, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2007, **17**, 243.

Kaplama / Laminasyon İşlemi ile Denim Kumaşlara Fonksiyonel Özellik Kazandırılması

M. Yüceer¹, A. Genç², C. Güneşoğlu³, N. Karakaplan¹, M. Ertek Avcı²

¹ İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye

² Çalık Denim Ar-Ge Merkezi, 1. Organize San. Böl. 2. Cadde, No:6, Malatya, Türkiye

³ Gaziantep Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Gaziantep, Türkiye

gunesoglu@gantep.edu.tr

ABSTRACT-ÖZET

Bu çalışmada, toz serpmeye ünitesine sahip özgün bir laboratuvar tipi kaplama / laminasyon makinesi geliştirilmiş ve toz haldeki CaCO₃ katkının laminasyon işleminde kumaş katları arasında kalması sağlanarak kumaşlara elektromanyetik radyasyona karşı koruyucu özellik kazandırılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla farklı katkı ve tutkal miktarına sahip kumaş-kumaş ve kumaş-membran lamine numuneler elde edilmiş ve numunelerden yapışma mukavemeti, kopma mukavemeti, su buharı geçirgenliği, hava geçirgenliği ve su geçirmezlik ölçümleri yanında Elektromanyetik Radyasyona Karşı Kalkanlama Etkinliği (EMSE) ölçümü alınmıştır. Sonuçlar, geliştirilen sistem ile belirli frekans aralıklarında 15 dB üstünde koruyuculuk sağlanabildiğini göstermiştir.

GİRİŞ

Denim giysileri, Türkiye'nin hazır giyim ve konfeksiyon sektörünün önemli bir alt bileşenidir. Denim kumaş ihracatında dünya ikincisi olan Türkiye'nin bu alanda dünyadaki pazar payı % 9, denim hazır giyim ihracatında dünya yedincisi olan ülkemizin pazar payı ise % 5'tir. 2013 yılının Ocak-Mart döneminde Türkiye'den %14.6 oranında artışla 427.9 milyon dolar değerinde denim giysi ihraç edilmiştir. Denim giysi ihracatının %14.6 oranında artması dokuma konfeksiyon ihracatı içerisinde denim giysilerin payını %28'e yükseltmiştir (İTKİB, 2014). Türkiye'nin en büyük ihraç pazarı olan Avrupa'da yaşanan nüfus için daha muhafazakâr ve daha geleneksel denim giysi tasarlayan firmaların satışlarını arttırması beklenmektedir. İhracatımızın önemli bir payını alan Rusya pazarı için ise artık ucuz ürünlerin yerini kaliteli fonksiyonel tekstiller almıştır. Fonksiyonel tekstiller dünyadaki gelişmiş ülkelerin tekstil endüstrisinde önemli bir yer teşkil etmekte ve bu rakamın gelecek yıllarda daha da artması beklenmektedir. Bu tür tekstillerin üretimi Türkiye'nin, en önemli sektörlerinin başında yer alan tekstil sektörünün Uzak Doğu ve Asya'daki ülkeler karşısında rekabet şansının artırılması ve katma değeri yüksek ürün elde edilmesi için büyük önem arz etmektedir.

Fonksiyonel tekstiller, performansları ve fonksiyonel özelliklerinden dolayı tercih edilmekte ve gün geçtikçe yaşamımızda daha fazla yer almaktadırlar. Yakın gelecekte, kullananlara örtme ve süslemenin yanında, başta sağlık, güvenlik ve enformasyon alanlarında olmak üzere, daha fazla hizmetler sunabilen fonksiyonel tekstil ürünlerinin üretimi ve kullanımı artacaktır (Tarakçıoğlu, 2003). Tekstil malzemelerinin fonksiyonel diğer malzemeler ile bir araya getirerek oluşturulan kompozit yüzeylerin öneminin de buna paralel olarak büyük ölçüde artacağı tahmin edilmektedir. Lifli bir yapı olan tekstil yüzeylerine çeşitli fonksiyonel katkı maddeleri eklenerek elde edilen kompozit yüzeyler, lifli yapının mekanik, elektrik/elektronik, membran, bariyer, güç tutuşurluk, ultraviyole (UV) dayanım, elektromanyetik radyasyona karşı koruyuculuk, antibakteriyellik gibi pek çok özelliğini geliştirmek amacıyla kullanılmaktadır (Kut ve Güneşoğlu, 2005). Literatürde, çeşitli katkı maddeleri kullanılarak üretilen kompozit yüzeylerin fonksiyonel özelliklerine yönelik çalışmaları görmek mümkündür. Örneğin nanokil parçacıkları, yüksek elektrik iletkenliğe sahip, ısı ve kimyasal direnç, UV dayanımı ve yüksek mekanik mukavemet istenildiği durumlarda kullanılmaktadır. Nanokil içeren kompozit yüzeyler yüksek termal dayanıma sahip olup, mükemmel yanma direnci gösterirler. Korozif kimyasallara karşı inert davranış gösteren nanokil lif içerisinde düzgün bir tabaka oluşturduğundan UV dayanımı ve dış ortamda bariyer fonksiyonu oluşturmaktadır (Qian, 2004). TiO₂, Al₂O₃, ZnO ve MgO gibi metal oksitlerin nano parçacıkları takviyelendirici olarak kullanıldıkları zaman elektrik iletkenliği, kimyasal ve biyolojik etkilere karşı foto-oksidasyon kapasitesi, foto-katalitik özellik,

süper hidrofobluk, süneklilik, yüksek aşınma dayanımı gibi fonksiyonlar kazandırmaktadır. Sivil ve askeri uygulamalarda antimikrobiyal, self-dekontaminasyon ve UV bloklama gibi özellikleri kazandırmaya yönelik olarak metal oksit nano parçacıkların kullanımı çalışmaları sürdürülmektedir. Çinko oksit ile takviyelendirilmiş poliamid lif, UV koruma sağlarken statik elektriklenmesi düşüktür. FeO ve BaFe₂O₄ pek çok çalışmada satürasyon, manyetizasyon ve mikrodalga absorblama özelliği için kullanılmıştır (Guo vd. 2006). Doğal katkı maddelerine kitosan (Ravi Kumar, 2000), bazı bitki ekstreleri (Sathianarayanan, vd. 2010; Thilagavathi ve Kannaian, 2010).ve yumurta kabuğu tozu (Mine vd., 2003) örnek olarak gösterilebilir. Literatürde yumurta kabuğu tozunun iletken polimerlerle birlikte kullanıldığı ve dolayısıyla elektromanyetik radyasyona karşı koruyuculuk yaklaşımını düşündürecek çalışmalara da rastlanmaktadır (Ghani vd. 2010; 2012). Bu ve buna benzer katkıların tekstil yüzeylerine aktarılması için emdirme, sürme, püskürtme, köpükle aplikasyon gibi pek çok yöntem kullanılmaktadır. Yüksek fonksiyonel performans yanında mekanik sağlamlık ve konfor gibi parametrelerin önemli olduğu durumlarda ise modern kaplama ve laminasyon teknolojileri öne çıkmaktadır. Fonksiyonel tekstillerin üretiminde kullanılan laminasyon prosesi, iki materyali birleştirerek farklı bileşenlerin özelliklerine dayalı fiziksel bir modifikasyon sağlar. Laminasyon, üretim süresini kısaltılarak maliyetin düşürülmesine ve daha iyi bir kalite sağlanmasına yardımcı olur (Fung, 2002). Laminasyon, çözücü–bazlı ya da su–bazlı yapıştırıcıların kaplama aparatı yardımıyla uygulanması, sonrasında çözücünün bazen ısıtılmalı bir tambur içerisinde kurutulması ile gerçekleştirilir. Laminasyon prosesinde kullanılan çözücüler, bazı sağlık ve güvenlik sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Sıcak–eriyik ('Hot–melt') yapışkan yöntemleri daha temiz ve daha az enerji yoğun olduğundan tercih edilir. Sıcak–eriyik laminasyon, yapıştırıcıyı uygulamak ve gerçek bağı oluşturmak için iki substratı ısı ve basınç etkisi altında bir araya getirerek gerçekleştirilebilir. Sonrasında yakma olarak adlandırılan işlem uygulanır. Yapıştırıcının türüne (film, ağ, toz ya da akışkan gibi) göre uygulama yapılır [24]. Bu teknikte, kumaşın esnemeye ve yıkamaya karşı dayanımını olumsuz yönde etkilemeyecek, esnekliğini ve estetiğini koruyacak ve güçlü bir bağ meydana getirecek en uygun yöntem ve yapıştırıcıyı tespit etmek ve uygulamak gerekir. Uygulanacak yapıştırıcının miktarı da önemli parametrelerden biridir. 2007 yılında yapılan bir çalışmada T–shirt, spor forması ve spor kıyafetleri gibi giysiler ile çoğunlukla tıbbi kullanımlar gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılabilecek son ürünlere yönelik olarak üretilen lamine örme kumaşların performansları incelenmiştir. Çalışmada viskon, polyester, pamuk ve bambu ipliklerinden üretilen süprem örme kumaşların, bir yüzeyi, su geçirmez ve nefes alabilir poliüretan filmler ile lamine edilmiş, elyaf türü ve farklı membran tipinin örme kumaşa oluşturduğu etki araştırılmıştır (Armağan, 2007). Membranla lamine edilmiş kompozit yapıdaki su–geçirmez, nefes alabilir tekstil kumaşlarının konfor özelliklerinin incelendiği bir diğer çalışmada kumaşların lamine edildiği membran kalınlığının artmasıyla su buharı geçirgenliğinin düştüğü belirtilmiştir (Sivri, 2008). Bulut ve Sular (2010) kaplama ve laminasyon yöntemleri, kaplanmış ve lamine edilmiş kumaşların kullanım alanları, üretim teknikleri ve performans testlerini araştırmışlardır. Kaplama ve laminasyonla üretilen kumaşların performans ve fonksiyonel özelliklerinin, kaplama maddesine, uygulanan tekniğe, tekstil yüzeyinin yapısı ve özelliklerine göre değişiklik gösterdiğini belirtmişlerdir. Kut ve Güneşoğlu (2005), poliüretan ve poliakrilat kaplamanın kumaşların çeşitli performans özellikleri üzerine etkilerini ham ve florokarbon reçine emdirilmiş kumaşlara yapıldığı durumlarda incelemişlerdir. Frydrych ve ark. (2009), giysilerde yüksek konfor sağlayan membranların bazı fiziksel özelliklerini analiz etmişlerdir. Ancak literatürde denim kumaşa sıcak eriyik laminasyon uygulamaları ile fonksiyonellik sağlayan katkı malzemelerinin uygulandığı kapsamlı ve sistematik bir çalışmaya rastlanamamıştır.

Bu çalışmada, denim kumaşa fonksiyonel özellikler kazandırma amacıyla CaCO₃ katkısı kullanılarak lamine/kaplama kumaşlar üretilmiş ve elde edilen bu kumaşların fonksiyonellik özellikleri ölçülerek değerlendirmeler yapılmıştır. Sonuçlara göre, geliştirilen sistem ile belirli frekans aralıklarında 15 dB üstünde koruyuculuk sağlayabilen lamine/kaplama kumaş elde edilebilmiştir..

DENEYSEL KISIM

Tasarlanan toz serpmme ünitesi, Kaplama/Laminasyon cihazına entegre edilerek cihazın testleri gerçekleştirilmiş ve toz serpmme ünitesi+kaplama/laminasyon cihazının tek bir sistem olarak çalışır duruma getirilmiştir. Kaplama/Laminasyon cihazı ve toz serpmme ünitesinin resimleri aşağıda verilmiştir (Şekil 1).