



**İPEK LİFLERİNDE ALTERNATİF ÇEVRE DOSTU YÖNTEMLERLE
SERİSİN GİDERME**

Eyüphan YENER



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İPEK LİFLERİNDE ALTERNATİF ÇEVRE DOSTU YÖNTEMLERLE
SERİSİN GİDERME**

Eyüphan YENER

Prof.Dr. Pervin ANIŞ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2018

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İPEK LİFLERİNDE ALTERNATİF ÇEVRE DOSTU YÖNTEMLERLE SERİSİN GİDERME

Eyüphan YENER

Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Pervin ANIŞ

Günümüzde her sektörde olduğu gibi tekstil endüstrisinde de çevreyle uyumlu, çevre yükünü azaltacak alternatif çevre dostu yöntemlerle işlemler yapılması için çalışmalar yapılmaktadır. İpek işletmelerinde serisin giderme işlemleri konvansiyonel yöntem olan Marsilya sabunu ile alkali pH ortamında uygulanmaktadır. Bu tez çalışmasında, ipek lifinden serisin uzaklaştırma işlemi yüksek sıcaklık ve enzimatik yöntemlerle farklı proses şartları altında yapılmıştır. Sonuçlar konvansiyonel proses ile beyazlık, parlaklık, ağırlık kaybı, kopma mukavemeti ve uzaması bakımından karşılaştırılmıştır. Konvansiyonel, % 8 proteaz enzimi ile yapılan enzimatik ve 110 °C’da yüksek sıcaklık yöntemleriyle elde edilen sonuçlar birbirlerine benzerdir. Çalışmaların devamında, çevre dostu alternatif yöntemlerle serisini giderilen ipek liflerinin yüzey morfolojisi ve yapısı analiz edilmiştir. Sonrasında çevre dostu yöntemlerle serisini giderilen liflerin boyanma davranışları analiz edilmiştir. Boyama işlemlerinde, farklı konsantrasyonlarda asit ve reaktif boyarmaddeler kullanılmıştır. Boyanmış numunelere renk verimi ölçümleri ve yıkama haslık testleri yapılmıştır. Konvansiyonel ve alternatif yöntemle göre serisini giderilmiş ipek liflerinin FT-IR spektrumlarında önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ölçümlerine göre konvansiyonel ve alternatif yöntemlerle serisini giderilen ipek lifleri incelendiğinde, oluşan endotermik piklerin, ham ipek lifinde oluşan pik ile çok yakın değerler olduğu görülmektedir. Konvansiyonel yöntem, yüksek sıcaklık ve enzimatik yöntemle serisini giderilen ipek lifleri asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanmıştır. Yüksek sıcaklık ve enzimatik yöntemle serisini giderilen ipek lifleri konvansiyonel yöntemle serisini giderilen ipek lifleriyle benzer renk verimi ve yıkama haslığı değerleri vermiştir. Yapılan proses çalışmaları ve test sonuçları doğrultusunda, konvansiyonel yöntemden daha çevre dostu olan enzimatik ve yüksek sıcaklık yöntemlerinin serisin giderme işlemlerinde kullanılabileceği ve bu proseslerin ipek liflerinin boyanmasına herhangi bir olumsuz etki yaratmadığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: İpek, çevre dostu, enzim, proteaz, serisin sökme, serisin, boyama

2018, x+109 sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

SERICIN REMOVAL FROM SILK FIBERS WITH ECO-FRIENDLY ALTERNATIVE METHODS

Eyüphan YENER

Uludağ University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Textile Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Pervin ANİŞ

In the textile sector, companies' study are being carried out to make processes with alternative eco-friendly methods to reduce the environmental load, as in every sector nowadays. Sericin removal operations are carried out via conventional method through Marseillan soap, in an alkaline pH environment. In this thesis study, sericin removal operations from silk fibre were carried out under the conditions at the high temperature and enzymatic methods. The results were compared with the conventional process in terms of whiteness, gloss, weight loss, tensile strength and strain failure. The enzymatic method with protease enzyme at 8% concentration, the high-temperature method at 110 ° C and conventional method are similar to each other. In the course of the studies, the surface morphology, structure and the dyeing behaviours of sericin-removed silk fibres with environmentally friendly alternative methods have been analyzed. Acid and reactive dyestuffs are used in different concentrations for dyeing processes. Wash fastness tests and colour yield measurements were performed on samples. No significant differences were observed in the FT-IR spectra of the sericin-removed silk fibres according to the conventional and alternative methods. When the silk fibres removed by conventional and alternative methods according to Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements are examined, The endothermic peaks are very close to the peaks in the raw silk fibres. The silk fibres, which are sericin-removed by enzymatic, conventional and high-temperature methods are painted with acid and reactive dyes. Sericin-removed silk fibres by high temperature and enzymatic methods give similar colour yield and wash fastness values with sericin-removed silk fibres by the conventional method. As a result of the studies, it has been concluded that enzymatic and high-temperature methods, which are more environmentally friendly than the conventional method, can be used in sericin removal processes. The results also show that these processes did not have any adverse effect for the dyeing of the silk fibres.

Keywords: Silk, environmentally friendly, enzyme, protease, sericin removal, sericin, dyeing

2018, x+109 page

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde bilgi ve birikimi ile bana yol gösteren değerli tecrübelerini benimle paylaşan, mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Pervin ANIŞ'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez konumla bağlantılı olan bursiyer olarak çalıştığım TÜBİTAK 114Y461 nolu Tekstil Endüstrisi - İpek İpliği İşleme Atıksularından Membran Hibrit Prosesler ile Serisin Proteini Geri Kazanımı ve Prototip Serisin Üretimi projesinin yürütücüsü Doç. Dr. Gökşen ÇAPAR hocama ve TÜBİTAK kurumuna verdiği desteklerden dolayı teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmamda kullandığım ipek liflerini temin eden Kirman İplik San.Tic.Ltd.Şti ve kullandığım enzimleri sağlayan Novoenzymes - Türkiye yetkilisi İlhan ŞİMŞEK'e, İpek liflerinin boyanmasında kullanılan asit ve reaktif boyarmaddeleri temin eden Hunstman Pürsan Chemicals'dan Kimya San. ve Tic.Ltd.Şti Sabiha OKUR'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince her türlü bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen sayın Araş. Gör. Tuba TOPRAK hocama ve değerli arkadaşım Egemen Kutlu'ya teşekkürü borç bilirim.

Çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli anneme, kardeşime ve eşim Buse YENER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eyüphan YENER

Haziran 2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. İpek Lifi Tarihçesi.....	3
2.2. İpek Liflerinin Çekim İşlemi Koza Kaynatma.....	5
2.3. Kozadan İpek Lifinin Çekimi.....	7
2.3.1. Uç Bulma	7
2.3.2. İpek Çekimi.....	9
2.4. İpek Lifinin Fiziksel Yapısı	11
2.5. İpek Liflerinin Fiziksel Özellikleri	11
2.5.1. İpek Liflerinin Uzunluğu	12
2.5.2. İpek Liflerinin İnceliği	12
2.5.3. İpek Liflerinin Mukavemet ve Uzama Yüzdesi	13
2.6. Diğer Özellikler.....	14
2.7. İpek Lifinin Kimyasal Yapısı.....	14
2.7.1. Fibroin	15
2.7.2. Serisin.....	18
2.8. İpek Liflerinin Kimyasal Özellikleri	19
2.8.1. Suyun ve Nemin İpek Liflerine Etkisi	20
2.8.2. Sıcaklığın İpek Liflerine Etkisi	20
2.8.3. Gün Işığının İpek Liflerine Etkisi	21
2.8.4. Asitlerin ve Alkalilerin İpek Liflerine Etkisi	21
2.8.5. Yükseltgen ve İndirgen Maddelerin İpek Liflerine Etkisi	22
2.8.6. Tuzların İpek Liflerine Etkisi.....	23
2.9. Enzim	23
2.9.1. Protein Yapısı.....	24
2.9.2. Protein Moleküllerinin Şekli	25
2.10. Enzimlerin Yapısı.....	27
2.11. Enzimlerin Özellikleri.....	29
2.12. Enzim Aktivitesi	30
2.13. Enzim Konsantrasyonu	31
2.14. Enzim İmmobilizasyonu	31
2.15. Enzimlerin Tekstil Sektöründe Kullanım Alanları	34
2.16. Ham İpekte Serisinin Giderilmesi.....	35
2.16.1. Su ile Serisin Uzaklaştırma	35
2.16.2. Sabun ile Yapılan İşlem	35
2.16.3. Enzimlerle Serisin Giderme	37
2.16.4. Asit ile Serisin Giderme İşlemi	42

2.16.5. Alkali ile Serisin Giderme.....	42
2.17. İpek Liflerinin Boyanması	44
3.MATERYAL VE YÖNTEM	45
3.1 Materyal	45
3.1.1. Ham İpek Lifi.....	45
3.1.2. Kimyasallar ve Yardımcı Maddeler	45
3.1.3. Makineler	47
3.2. Yöntem.....	49
3.2.1. Deneysel Çalışmalar	49
3.2.2. Testler.....	52
3.2.3. Testlerde Ölçülen Değerlerin Değişiminin Değerlendirilmesi	57
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	58
4.1.Ağırlık Kayıpları	58
4.1.1. Konvansiyonel Yöntem (Marsilya Sabunu) ile Serisin Giderme İşleminde Ağırlık Kaybı.....	58
4.1.2. Farklı Konsantrasyonlarda Enzimatik Serisin Giderme İşleminin Ağırlık Kayıpları Karşılaştırması	59
4.1.3. Farklı Basınç ve Sıcaklıkta Serisin Giderme İşleminin Ağırlık Kayıpları Karşılaştırması.....	61
4.2. Mukavemet ve Uzama İndeksleri Ölçümü.....	63
4.2.1. Konvansiyonel Yöntem (Marsilya Sabunu) ile Serisin Giderme İşleminde Mukavemet Kaybı İndeksleri Karşılaştırması.....	64
4.2.2. Farklı Konsantrasyonlarda Enzimatik Yöntem ile Serisin Giderme İşleminde Mukavemet Kaybı İndeksleri Karşılaştırması.....	64
4.2.3. Farklı Basınç ve Sıcaklıkta Serisin Giderme İşleminin Mukavemet Kaybı İndeksleri Karşılaştırması	67
4.2.4. Konvansiyonel Yöntem (Marsilya Sabunu) ile Serisin Giderme İşleminde Uzama İndeksleri Karşılaştırması	69
4.2.5. Farklı Konsantrasyonlarda Enzimatik Yöntem ile Serisin Giderme İşleminde Uzama İndeksleri Karşılaştırması	70
4.2.6. Farklı Basınç ve Sıcaklıkta Serisin Giderme İşleminin Uzama İndeksleri Karşılaştırması.....	72
4.3. Beyazlık ve Parlaklık İndeksleri Ölçümü	74
4.3.1. Konvansiyonel Yöntem (Marsilya Sabunu) ile Serisin Giderme İşleminde Beyazlık ve Parlaklık İndeksleri Karşılaştırması	75
4.3.2. Farklı Konsantrasyonlarda Enzimatik Serisin Giderme İşleminde Beyazlık ve Parlaklık İndeksleri Karşılaştırması	76
4.3.3. Farklı Basınç ve Sıcaklıkta Serisin Giderme İşleminde Beyazlık ve Parlaklık İndeksleri Karşılaştırması	82
4.4. Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri	87
4.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) Ölçümü	89
4.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri.....	90
4.7. Renk Verimi Ölçümleri.....	92
4.7.1. % 1 Asit ve Reaktif Boyarmadde Kullanılarak İpek Liflerinin Boyanması	92
4.7.2. % 2 Asit ve Reaktif Boyarmadde Kullanılarak İpek Liflerinin Boyanması	94
4.7.3. % 5 Asit ve Reaktif Boyarmadde Kullanılarak İpek Liflerinin Boyanması	95
4.8. Yıkamaya Karşı Renk Haslığı Tayini	96
5.SONUÇ	98

KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	109



SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
B	Beta
ΔE^*_{ab}	CIELAB renk farkı
% R	% Reflektans
a*	Kırmızı – yeşil eksen
Å	Angstrom
b*	Sarı – mavi eksen
Bm	Boyarmadde
BOD	Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
C	Santigrad
Cm	Santimetre
cN	Santinewton
COD	Kimyasal oksijen ihtiyacı
COOH	Karboksil grubu
Dk	Dakika
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi
G	Gram
k.a.g	Kumaş ağırlığına göre
kDA	Kilodalton
kN	Kilonewton
K/S	Renk Kuvveti (Kubelka – Munk değeri)
L*	Açıklık koyuluk eksen
L	Litre
M	Metre
M	Molar
M.Ö.	Milattan önce
NaHCO ₃	Sodyum bikarbonat
NBFL	Kırılmayan lif uzunluğu
Nm	Nanometre
pH	Hidrojenin gücü (Asitlik – Bazlık)
SEM	Tarayıcı elektron mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Batık sistem.....	6
Şekil 2.2. Yüzer sistem.....	7
Şekil 2.3. Elle Uç Bulma.....	8
Şekil 2.4. Mekanik uç bulma.....	9
Şekil 2.5. İpek lifleri SEM görüntüsü	11
Şekil 2.6. İpek lifinin mikroskobik görüntüsü	13
Şekil 2.7. Birincil ipek fibroin yapısı	17
Şekil 2.8. Fibroin β -pili yapısı	17
Şekil 2.9. İpek lifinde fibroinin fiziksel yapısı.....	18
Şekil 2.10. Protein yapısı	24
Şekil 2.11. Primer yapı.....	25
Şekil 2.12. Sekonder yapı (B konformasyonu)	26
Şekil 2.13. Sekonder yapı (alfa heliks)	26
Şekil 2.14. Tersiyer yapı	27
Şekil 2.15. Kuartern yapı	27
Şekil 2.16. Holoenzim.....	28
Şekil 2.17. Enzim substrat kompleksi ve ürün oluşumu	29
Şekil 2.18. Enzim konsantrasyonu grafiği	31
Şekil 3.1. Numune boyama makinesi.....	47
Şekil 3.2. Numune bobin boyama makinesi	48
Şekil 3.3. Asit boyama prosesi.....	51
Şekil 3.4. Reaktif boyama prosesi.....	52
Şekil 3.5. SHIMADZU AGS-X serisi çekme testi cihazı	53
Şekil 3.6. Macbeth Color - Eye MS2020 spektrofotometre.....	54
Şekil 3.7. Tescan Vega3 SBU taramalı elektron mikroskobu.....	54
Şekil 3.8. Jasco FT/IR- 4700 fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi	55
Şekil 3.9. Konica Minolta CM-3600A renk ölçüm spektrofotometresi.....	56
Şekil 4.1. Marsilya sabunu ile serisin giderme işleminde % ağırlık kaybı değerleri	58
Şekil 4.2. % 4 enzim ile serisin giderme işleminde % ağırlık kaybı değerleri	59
Şekil 4.3. % 8 enzim ile serisin giderme işleminde % ağırlık kaybı değerleri	59
Şekil 4.4. % 12 enzim ile serisin giderme işleminde % ağırlık kaybı değerleri	60
Şekil 4.5. Enzimler ile konvansiyonel yöntemin % ağırlık kaybı kıyaslaması.....	60
Şekil 4.6. 100 °C atmosfer basıncı ve sıcaklığında serisin giderme işleminin % ağırlık kaybı değerleri.....	61
Şekil 4.7. 110 °C sıcaklığında serisin giderme işleminin % ağırlık kaybı değerleri.....	62
Şekil 4.8. 120 °C sıcaklığında serisin giderme işleminin % ağırlık Kaybı Değerleri.....	62
Şekil 4.9. Yüksek sıcaklık ile konvansiyonel yöntemin % ağırlık kaybı kıyaslaması	63
Şekil 4.10. Ham numune ve marsilya sabunu ile yapılan işlemde gerilme değerleri	64
Şekil 4.11. % 4 enzim ile serisin giderme işleminde gerilme değerleri	64
Şekil 4.12. % 8 enzim ile serisin giderme işleminde gerilme değerleri.....	65
Şekil 4.13. % 12 enzim ile serisin giderme işleminde gerilme değerleri.....	65
Şekil 4.14. Enzimler ile konvansiyonel yöntemin gerilme değeri kıyaslaması	66
Şekil 4.15. 100 °C sıcaklık ve atmosfer basıncında serisin giderme işleminin gerilme değerleri.....	67

Şekil 4.16. 110 °C sıcaklığında serisin giderme işleminin gerilme değerleri	67
Şekil 4.17. 120 °C sıcaklığında serisin giderme işleminin gerilme değerleri	68
Şekil 4.18. Yüksek sıcaklık ile konvansiyonel yöntemin gerilme değeri kıyaslaması ...	68
Şekil 4.19. Ham numune ve marsilya sabunu ile yapılan işlemde % uzama değerleri...	69
Şekil 4.20. % 4 Enzim ile serisin giderme işleminde % uzama değerleri.....	70
Şekil 4.21. % 8 enzim ile serisin giderme işleminde % uzama değerleri	70
Şekil 4.22. % 12 enzim ile serisin giderme işleminde % uzama değerleri	71
Şekil 4.23. Enzimler ile konvansiyonel yöntemin % uzama değeri kıyaslaması.....	71
Şekil 4.24. 100 °C sıcaklık ve atmosfer basıncında serisin giderme işleminin % uzama değerleri.....	72
Şekil 4.25. 110 °C sıcaklığında serisin giderme işleminin % uzama değerleri.....	73
Şekil 4.26. 120 °C sıcaklığında serisin giderme işleminin % uzama değerleri.....	73
Şekil 4.27. Yüksek sıcaklık ile konvansiyonel yöntemin % uzama değeri kıyaslaması.	74
Şekil 4.28. Ham numune ve marsilya sabunu ile yapılan işlemde beyazlık değerleri	75
Şekil 4.29. Ham numune ve marsilya sabunu ile yapılan işlemde parlaklık değerleri ...	76
Şekil 4.30. % 4 enzim ile serisin giderme işleminde beyazlık değerleri.....	77
Şekil 4.31. % 4 enzim ile serisin giderme işleminde parlaklık değerleri	77
Şekil 4.32. % 8 enzim ile serisin giderme işleminde beyazlık değerleri.....	78
Şekil 4.33. % 8 enzim ile serisin giderme işleminde parlaklık değerleri	79
Şekil 4.34. % 12 enzim ile serisin giderme işleminde beyazlık değerleri.....	80
Şekil 4.35. % 12 enzim ile serisin giderme işleminde parlaklık değerleri	80
Şekil 4.36. Enzimler ile konvansiyonel yöntemin beyazlık değeri kıyaslaması	81
Şekil 4.37. Enzimler ile konvansiyonel yöntemin parlaklık değeri kıyaslaması	81
Şekil 4.38. 100 °C sıcaklık ve atmosfer basıncında serisin giderme işleminde beyazlık değerleri.....	82
Şekil 4.39. 100 °C sıcaklık ve atmosfer basıncında serisin giderme işleminde parlaklık değerleri	83
Şekil 4.40. 110 °C sıcaklığında serisin giderme işleminde beyazlık değerleri	84
Şekil 4.41. 110 °C sıcaklığında serisin giderme işleminde parlaklık değerleri	84
Şekil 4.42. 120 °C sıcaklığında serisin giderme işleminde beyazlık değerleri	85
Şekil 4.43. 120 °C sıcaklığında serisin giderme işleminde parlaklık değerleri	86
Şekil 4.44. Yüksek sıcaklık ile konvansiyonel yöntemin beyazlık değeri kıyaslaması ..	86
Şekil 4.45. Yüksek basınç ile konvansiyonel yöntemin parlaklık değeri kıyaslaması....	87
Şekil 4.46. Ham ipek lifleri (a), konvansiyonel yöntem (b), yüksek sıcaklık yöntemi (c) ve enzimatik yöntem (d) ile serisini giderilen ipek liflerinin tarayıcı elektron mikroskobu görüntüleri.....	88
Şekil 4.47. Ham ipek lifleri, konvansiyonel yöntem , yüksek sıcaklık yöntemi ve enzimatik yöntem ile serisini giderilen ipek liflerinin FT-IR ölçüm sonuçları.....	89
Şekil 4.48. Ham ipek lifleri (a), konvansiyonel yöntem (b), yüksek sıcaklık yöntemi (c) ve enzimatik yöntem (d) ile serisini giderilen ipek liflerinin tarayıcı elektron mikroskobu görüntüleri.....	91
Şekil 4.49. % 1 asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanan numunelerin ΔE^* , % R, K/S değerleri.....	93
Şekil 4.50. % 2 asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanan numunelerin ΔE^* , % R, K/S değerleri.....	94
Şekil 4.51. % 5 asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanan numunelerin ΔE^* , % R, K/S değerleri.....	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. İpek liflerinin fiziksel özellikleri	12
Çizelge 2.2. İpek kozalarının kimyasal bileşimi (%)	14
Çizelge 2.3. Fibroinin kimyasal özellikleri	16
Çizelge 2.4. Serisin aminoasit bileşenleri	19
Çizelge 3.1. Konvansiyonel yöntem işlem koşulları.....	49
Çizelge 3.2. Enzimatik yöntem işlem koşulları	50
Çizelge 3.3. Yüksek basınç ve sıcaklık yöntem işlem koşulları	50
Çizelge 3.4. İpek liflerine uygulanan asit boyarmadde reçetesi.....	51
Çizelge 3.5. İpek liflerine uygulanan reaktif boyarmadde reçetesi.....	52
Çizelge 4.1. Ham-konvansiyonel numunelerin beyazlık ve parlaklık değerleri	75
Çizelge 4.2. % 4 enzim ile serisin giderme işleminde beyazlık ve parlaklık değerleri...	76
Çizelge 4.3. % 8 enzim ile serisin giderme işleminde beyazlık ve parlaklık değerleri...	78
Çizelge 4.4. % 12 enzim ile serisin giderme işleminde beyazlık ve parlaklık değerleri.	79
Çizelge 4.5. 100 °C sıcaklık ve atmosfer basıncında serisin giderme işleminde beyazlık ve parlaklık değerleri.....	82
Çizelge 4.6. 110 °C sıcaklığında serisin giderme işleminde beyazlık ve parlaklık değerleri.....	83
Çizelge 4.7. 120 °C sıcaklığında serisin giderme işleminde beyazlık ve parlaklık değerleri.....	85
Çizelge 4.8. % 1 asit ve reaktif boyarmadde ile boyanmış numunelerin renk değerleri.	92
Çizelge 4.9. % 2 asit ve reaktif boyarmadde ile boyanmış numunelerin renk değerleri.	94
Çizelge 4.10. % 5 asit ve reaktif boyarmadde ile boyanmış numunelerin renk değerleri	95
Çizelge 4.11. Asit boyarmadde ile boyanmış numunelerin yıkama haslığı değerleri.....	96
Çizelge 4.12. Reaktif boyarmadde ile boyanmış numunelerin yıkama haslığı değerleri	97

1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin gelişmesi, küreselleşme ve nüfusun hızla artması nedeniyle çevre ile ilgili problemler her geçen gün artmakta ve enerji kaynakları da her geçen gün daha fazla tükenmektedir. Bu nedenle her sanayi ve endüstride rakiplerin önüne geçebilmek için çevre bilinci ve doğal kaynakların korunmasına önemle dikkat edilmektedir. İşletmeler daha önce kullandıkları yöntemler yerine daha temiz ve alternatif çevre dostu yöntemlerle üretimlerine devam etmek için çalışmalar yapmakta, atık hava ve atık suyu azaltmak için su ve kimyasal madde kullanımını da azaltmaktadır (Sancar ve ark., 2012).

Her sektörde olduğu gibi tekstil endüstrisinde de çevreyle uyumlu, çevre yükünü azaltacak alternatif çevre dostu yöntemlerle işlemler yapılması için çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan birisi de ipek lifi gibi materyallerde enzimlerin yıkama, biyoparlatma, yumuşatma, hidrofilleştirme ve serisin giderme gibi işlemlerde kullanılmasıdır (Kumar ve ark., 2008).

İpek, serisin ve fibroin proteininden oluşan doğal bir liftir ve en az 5000 yıldır tekstillerde kullanılmaktadır. Ticari olarak üretilen ipeklerin %90'ından fazlası, dut ağacı yaprakları ile beslenen ipek böceğinin (*Bombyx mori*) ördüğü kozalardan uygun koşullar altında çekilerek elde edilmektedir (Yong-woo, 1999). İpek lifleri, fibroin ve serisin proteinlerinden oluşmaktadır. Fibroin lif ile kaynaşmış ve büyük çoğunluğu oluşturan bir proteinken serisin yapışkan bir maddedir ve suda çözünmemektedir. Fibroinin etrafını yapışkan gibi sarmakta, ipek liflerinin dağılmasını önlemektedir (Zhang ve ark., 2004; Duran ve ark., 2007). Serisin proteininin, tekstil alanında kullanılan ipek liflerinde terbiye sırasında uzaklaştırılması gerekmektedir. Serisinin uzaklaştırılması için su, sabun ve enzimler kullanılabilir (Duran ve ark., 2007).

Son yıllarda serisinin giderilmesinde su ve kimyasal maddeler olan sabunun kullanılmasının azaltılması ve alternatif çevre dostu yöntemlerle giderilmesi gündemdedir. Bu çalışmada da ipek liflerinde alternatif çevre dostu yöntemlerle serisin giderme ele alınmaktadır.

Çalışmanın üç bölümden oluşması planlanmıştır. Birinci bölümde çalışmanın daha iyi anlaşılabilmesi için ipek lifi, ipek lifinin tarihçesi, ipek liflerinin çekim işlemi, kozadan

ipek lifinin çekimi, ipek lifinin kimyasal ve fiziksel yapısı, enzim, enzimlerin yapısı, enzimlerin özellikleri, enzim aktivitesi, enzim konsantrasyonu, enzim immobilizasyonu, enzimlerin tekstil sektöründe kullanım alanları, ham ipekte serisinin giderilmesi, ipek liflerinin boyanması, ipek ve serisin üstüne yapılan çalışmaların literatür özetleri ele alınmıştır.

İkinci bölümde bu tez çalışmasında kullanılan ham ipek liflerine serisin giderilmesi için uygulanan konvansiyonel, enzimatik, yüksek basınç ve sıcaklık prosesleri detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Konvansiyonel ve alternatif yöntemlerle serisini giderilen ipek liflerinin asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanma prosesleri açıklanmıştır. Serisin giderilmesinde ve liflerin boyanmasında kullanılan yardımcı kimyasallar açıklamalarıyla belirtilmiştir. Serisini giderilen ve boyarmaddelerle boyanan liflere yapılan testler ve standartları detaylıca açıklanmıştır.

Üçüncü bölümde ise elde edilen bulgular ve bulgular doğrultusunda tartışmalara yer verilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu bölümde ipek lifi ve enzim ile ilgili genel bilgilere yer verilerek enzim ve ipek lifi proteini olan serisin hakkında yapılan çalışmaların literatür özeti alt başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

2.1. İpek Lifi Tarihçesi

İpek lifinin tarihçesine bakıldığında ilk defa milattan önce 4000 ila 3000 yılları arasında olduğu tahmin edilen Çin'in Shanxi şehrindeki Xia ilçesinde Yangshao civarında, keskin bir bıçak ile yarısı kesilmiş bir ipek kozasından söz edilmektedir. Bu kozaların türü evcil olarak değerlendirilebilen *Bombyx mori* türü ipekböceği olarak tanımlanmıştır. Bundan sonraki ipek kanıtı ise Karbon 14 yöntemi ile tahmin edilen tarihi M. Ö. 1400'e kadar uzandığı düşünülen, Zhejiang-Huzhou-Qianshanyang'daki Liangzhu kültür bölgesinde bulunan ipek parçalarının varlığıdır (Wiley, 2008).

İpek lifinin ilk elde edilişi ile ilgili anlatılan bazı efsaneler de bulunmaktadır. Buna göre bir Çin prensesi olan Xi Lin Shi dut bahçesinde çay içerken çayına bir koza düşmüştür. Sıcak çay kozayı çözünce prenses tırnağı ile kozayı aralamış ve eline iplik benzeri bir yapı gelmiştir. Prensес ipliğı çekip çıkarmaya çalışırken, çektikçe ip gevşemeye devam etmiş ve böylece ilk ipek ipliğı-lifi keşfedilmiştir. O dönemlerde Çin zaten tekstil ve dokuma alanında önde gelmektedir. Keşfedilen bu lifin ipe dönüştürülebilmesi için oldukça müsait koşullara sahiptir. Bu efsane ile direkt kanıtlar bulunmamaktadır. Ancak 1982 yılında Hubei eyaletinde yapılan arkeolojik keşifler, 2000 yaşın üzerinde olan ve yalnızca sofistike tezgahlar ile üretilebilen oldukça özenli kumaş parçalarının keşfini de içermektedir ve bu durum ipek lifinin bulunması ve sürekli bir filament şeklinde tek doğal lif içermesi ile gelişmiş dokuma tekniklerine öncü olması olarak yorumlanabilmektedir (Wiley, 2008).

Nasıl keşfedildiğı kesin kanıtlarla değil efsanelerle anlatılıyor olsa da Çinliler keşfettikleri ipek lifinin potansiyelini hızla kavramış ve kökeninin sırrını dikkatlice korumak için her türlü önlemi almışlardır. Hatta Çin'de bir dönem ipek liflerinin sırlarından bahseden ya da ülkeden dışarı çıkarmaya çalışanlar ölüme kadar gidebilen cezalandırmalara çarptırılmışlardır (Franck, 2001).

İpek yolu açılana kadar ipek kullanımı ve ipek liflerinin keşfi Çin ile sınırlı kalmıştır. İpek yolunun açılışı ile birlikte Shanxi'den Doğu Akdeniz'in Fenike bölgelerine kadar büyük miktarlarda ipek taşınmış ve buradan batıdaki bütün büyük şehirlere nakledilmiştir. İpek, yabancı ülkelere çok miktarda ihraç edilmesine rağmen, ipekçilik, Çinlilerin uzun süre dikkatle koruduğu bir sır olarak kalmıştır (Wiley, 2008).

Her ne kadar ipek ve ipek lifinin tarihçesi, neredeyse tüm kaynaklarda Çin'den köken aldığını söylese de Çin efsaneleri ile alakalı olmadığı ve yapılan kazılarda o bölgede çok daha fazla medeniyetin yaşadığı ve o yöreden daha geniş bir yerde ipek kullanıldığı da düşünülmektedir. Bazı araştırmacılara göre kanıtların bulunduğu dönemde Çin Devleti varlığı henüz söz konusu değildir ve Çinliler ipeğin işlenişini başka bir medeniyetten almışlardır.

Hatta yapılan bazı araştırmalar Çin ile ilgili milattan önceye ait birçok bilgide kronolojik hata yapıldığını, ortaya çıkan kalıntılar ile olayların yanlış ilişkilendirildiği ve etnolojinin Çinliler'e ait olmadığını gösterdiğini de ortaya koymaktadır. Çin'e ait olduğunu kabul etmeyen araştırmacılar Orta Asya göçebe kavimleri ve Altay kavimlerinin Orta Asya'nın doğu kısımlarında yaşadığını ortaya çıkardıkları için, bu kumaşların bu kabileler ya da Moğollar tarafından icat edilmiş, bulunmuş olabileceğini de düşünmektedir. Yani araştırmalardan bazıları ipeğin ilk buluş ve çıkışının yalnızca Çin ya da daha doğru bir deyimle Orta Asya olmadığını, M. Ö. 2.000-3.000'lü yıllarda o dönemde Mezopotamya ve Suriye'de de ipeğin kullanıldığını göstermektedir (İmer, 2005).

İpek kùltivasyonu Japonya'ya M.Ö. 300 civarında yayılmıştır ve M.S. 522'de Bizanslılar ipekböceği yumurtaları elde etmeyi başararak ipekböceği yetiştirmeye başlayabilmiştir. Aynı dönemde Araplar da ipek üretmeye başlamışlardır. İpekçiliğin yayılmasının bir sonucu olarak, Çin ipek ihracatı, hala lüks ipek piyasasında hâkim olmayı sürdürmesine rağmen, daha az önemli hale gelmiştir. Haçlı seferleri, ipek üretimini Batı Avrupa'ya, özellikle de Avrupa'nın geri kalanına getirmiştir. Üretim tekniklerindeki değişiklikler de Orta Çağ boyunca, çıkrık gibi görünen aygıtlar ile gerçekleşmeye başlamıştır. 16. yüzyılda Fransa, başarılı bir ipek ticaretinin gelişmesi için İtalya'ya katılmıştır, ancak diğer ülkelerin çoğunun kendi ipek endüstrisini

geliştirme çabaları başarısız olmuştur. Sanayi Devrimi, Avrupa'nın ipek endüstrisinin çoğunu değiştirmiştir (Leggett, 1949).

Sanayi devrimi ile birlikte pamuk iplikçiliğindeki yeniliklerden dolayı, üretim yapmak daha ucuz hale gelmiş ve bu nedenle daha pahalı olan ipek üretimi geri planda kalmıştır. Bununla birlikte, yeni dokuma teknolojileri, üretim verimliliğini artırmıştır. Bunlar arasında ipek nakış için geliştirilen jakar tezgahı bulunmaktadır. Birkaç ipekböceği hastalığı salgını, özellikle ipek sanayisinin çok gelişmediği Fransa'da üretimin düşmesine neden olmuştur. 20. yüzyılda Japonya ve Çin, ipek üretiminde daha önceki rollerini yeniden kazanmıştır ve Çin dünyanın en büyük ipek üreticisi haline gelmiştir. Poliamid gibi yeni kumaşların yükselişi, tüm dünyada ipeğin yaygınlığını azaltmıştır ve ipek artık bir kez daha nadir kullanılan lüks bir tekstil materyali haline gelmiştir (Babu, 2013).

2.2. İpek Liflerinin Çekim İşlemi Koza Kaynatma

İpek liflerinde çekim işlemi iki şekilde yapılabilir. Bunlar (Tarakçıoğlu, 1983);

- Koza Kaynatma: Koza kaynatmada kozaların lif ucundan çekilmesi için buhar ya da sıcak su ile işlem görmesi gerekmektedir. Pişirme olarak da adlandırılabilen bu işlemde liflerin serisin kısmını yumuşatmak ve kozaların içini su ile doldurmak amaçlanmaktadır. Pişirme sıcaklığı ve süresi oldukça önemlidir ve iyi ayarlanmalıdır. Eğer hatalı bir sıcaklık ya da süre kullanılırsa ipliğin kalitesi ve ham ipek verimi oldukça düşmektedir. Bu tez kapsamında koza kaynatma işlemi ana çekim işlemi olarak değerlendirilecektir.
- Filatür (İpek Çekimi): Bu teknikte istenilen numarada iplik elde edilmesi için belli adetteki kozadan gelen ipek lifleri bir araya getirilmekte ve sarılmaktadır. Bu teknikte çıkırık gibi eskiden ayak ya da elle döndürülebilen, günümüzde motor gücü ile çalışan özel makineler kullanılmaktadır. Otomatik ya da çok gözlü ipek çekim makinelerinin olduğu büyük ipek çekim işletmeleri de bulunmaktadır ve bu makinelere filatür adı verilmektedir.

Kozalar kurumadan önce, boyanma, deforme olma, çift ya da yetersiz olmalarından ötürü kaynatmaya ya da çekime elverişli olmayanları ortadan kaldırmak için dikkatlice

seçilmektedir. Bu kozalar ayrıldığında işe yaramayanların hepsi çöpe atılmamaktadır ve en azından kısmen, ipek atığı üretmek için ve daha sonra bazı yan ürünler için kullanılabilir. Bu kozalar ayrıldığında işe yaramayanların hepsi çöpe atılmamaktadır ve en azından kısmen, ipek atığı üretmek için ve daha sonra bazı yan ürünler için kullanılabilir.

Kaynatma işlemindeki ilk işlem serisini yumuşatmaktan oluşur. İplikleri birbirine bağladığından serisin çok kuru ve çok sert bir haldedir. “Pişirme” olarak bilinen bu işlem, kuru kozaların serisin bağını yumuşatmak için tasarlanmış bir dizi yaş işlemden geçirilmesini içerir. Bu noktada serisin çıkartılmamıştır çünkü koruyucu nitelikleri, başlangıçtaki dokuma işlemlerinde gereklidir. “Pişirilmiş” kozalar, koza oluşturan sürekli filamentin ucunu bulmak için sert bir döner fırça ile fırçalanır. Bu süreçte belirli miktarda ipek atığı üretilmekte ve iplikçilikte gelecekte kullanılmak üzere ayrılmaktadır (Franck, 2001).

Kozaların kaynatılmasında genellikle şu iki metot kullanılmaktadır (MEGEP, 2011):

1. Batık sistem

Kozalar genellikle %97'nin üzerinde su içermektedir. Bu nedenle batık sistemde kozalar suyun içine batmakta ve bu şekilde kaynatılmaktadır. Bu yöntemde hem kozanın dışı hem de içi yeterince pişmekte ve lif çekimi muntazamca yapılabilir. Bu sistemde genellikle kapalı kaplarda bulunan su 89-93 °C sıcaklığında iken kozalar 2-4 dakika kadar kaynatılmaktadır. Daha sonra kapak açık bir şekilde biraz daha kaynatılan kozalar soğuk suya koyulmakta ve ipek çekimine hazır hale getirilmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Batık sistem (MEGEP, 2011)

2. Yüzer sistem

Kozalar bu sistemde kaynatıldıktan hemen sonra sıcak sudan çekilmektedir. Kozalar kaynatma suyunda yüzmekte ve açık kapta pişirilmektedir. Metal, toprak, çanak kapların kullanıldığı bu sistemde kozalar hafif saydam olduğu anda pişirme durdurulur. Bu yöntemde iç kısım yeterince pişmeyebilmektedir veya iç tam piştiğinde dış kısım çok pişmiş olabilmektedir. Bu nedenle çekim verimi düşmekte ve fazla tercih edilmemektedir. Bu sistemde kaynatma suyunun sık sık değiştirilmesi, parti parti işlem yapılması nedeniyle iş gücü de artmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Yüzer sistem (MEGEP, 2011)

2.3. Kozadan İpek Lifinin Çekimi

Koza kaynatıldıktan sonra ipek lifinin çekimi aşamasına geçilmektedir. Bu aşama da uç bulma ve ipek çekimi olmak üzere alt başlıklarda ele alınmaktadır.

2.3.1. Uç Bulma

Kozalarda kaynatma sırasında ya da kaynatmadan sonra ipek çekiminin yapılabilmesi için uç bulma işlemi gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu işlem hem koza üstünde karışık halde bulunan ipek liflerini kozadan uzaklaştırmak hem de ipek çekimini gerçekleştirmek için yapılmaktadır. Koza üstündeki karışık liflere kamçıbaşı adı verilmektedir ve kamçıbaşlarının kozadan uzaklaştırılması oldukça önemlidir. Böylece

hem iyi kalite lif elde edilebilmekte hem de ipek çekimi kolaylaşmaktadır. Kozadan uç bulma iki şekilde yapılmaktadır (Anonim, 2013a):

1. Elle uç bulma

Bu yöntem eski bir yöntemdir ve basit olan ipek çekim işletmelerinde varlığını sürdürmektedir. Uç bulma tavaındaki kozalar kaynatma işlemi sonrasında yumuşaması nedeniyle süpürge ya da çubuk uçlara sahiptir. Süpürge ile bulma ise koza yüzeyine süpürge ile sürtülmesi ile yapılmaktadır. Fırça, çubuk ya da süpürge ile ucu takılan ipek ucu kozadan ayrılmakta ve ipek çekimi işlemine devam edilmektedir. Elle yapılan uç bulmada ipek artığı çok olmaktadır. Ayrıca bu işlemi yapan bireyin yeteneği ve kozaların kalitesine göre ipeğin kalitesi de artmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Elle Uç Bulma (Anonim, 2013a)

2. Mekanik uç bulma

Mekanik uç bulma, adından anlaşılacağı üzere tam veya yarı otomatik cihazlar kullanılarak yapılmaktadır. Yarı otomatik olanlarda cihaz, ipek çekim makinesinin yanına koyulmaktadır. Burada uç bulma tavası aşağı yukarı ve kendi etrafında dönüş yapan bir fırça ile kaynamakta olan koza ve suların üstüne indirilmektedir. Fırçanın bu dönüş hareketleri ile kozalar tutulmakta ve uçları tutulan kozalar genelde 20-25 dönüş sonrasında yukarı kaldırılmaktadır. Eğer fırçada karışık lifler varsa bir insan yardımı ile bu lifler alınmakta ve temizleme işlemi yapılmaktadır. Temizlenen ve uçları bulunan kozalar ise ipek çekim makinesindeki sıcak su bölümüne alınarak çubuk ya da çengele tutturulan uçlar çekilmeye başlanılmaktadır. Tam otomatik cihazlarda ise, birden fazla fırça bulunmakta ve çok gözlü işlem gerçekleştirilmektedir. Makinede kaynayan kozalar fırçaların olduğu kısma gelmekte ve belli bir süre sonra lif uçları ile

yukarı kalkmaktadır. Lifler bir sıyrıcı ile fırçadan ayrılmakta ve makaraya gönderilerek sarma işlemi gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Mekanik uç bulma (MEGEP, 2011)

2.3.2. İpek Çekimi

Çekim işleminde mekanik ya da el yardımı ile uçları bulunan kozalar çekim banyosuna aktarılmaktadır. Burada çekilecek ipin denyesine ve çekim makinesinin tipine göre çekilen koza sayısı işçi ya da makinenin kendisi tarafından ayarlanmaktadır. Denye istenilen özellikte ayarlandıktan sonra birden fazla kozanın ipeği birleştirilmekte ve iplik kılavuzundan geçirilmektedir. Kılavuzda iç içe geçmiş “jette toubé” yani tüp ve bir porselen düğme bulunmaktadır. Tüplerden dıştaki hareketli içteki sabittir ve otomatik makinelerde bu tüpler iplik yakalayıcısı mekanizması olarak bir bütün halinde bulunmaktadır. İpek buradan geçtikten sonra büküm kazanarak çıkırığa sarılmaktadır (MEGEP, 2011; Babu, 2013). İpek çekimi için kullanılan makineler şu şekilde sıralanabilir (Anonim, 2013a; Yong-Woo, 1999; Babu, 2013):

- Otomatik ipek çekim makineleri

En gelişmiş ipek çekim makine tipi olan otomatik makinelerde incelik yani denye otomatik olarak ayarlanmakta ve eksilen kozanın yenisi cihaza bağlı olan kol ile otomatik olarak yapılmaktadır. Ayrıca kısmen çekilmiş kozaların ayrımı, krizalitlerin ayrımı, uç besleme, uç toplama ve ucu bulma işlemleri de otomatik olarak yapılmaktadır. Otomatik bir ipek çekim makinesinde değişik kısımlar bulunmaktadır. Bunlar:

- Düşmüş (çekilmemiş) krizalit ve kozaları ayırma kısmı
 - Denye (incelik) ayarlayıcısı
 - Detektör (denye ayarlama cihazı)
 - Uç toplama cihazı
 - Düzenleme ve çekim banyosu
- Çok gözlü ipek çekim makineleri

Bu makineler düşük devirle çalışmaktadır ve uç bulma otomatik şekilde yapılmaktadır. Makine tam olarak otomatik değildir. İpeğin denye ayarlaması ve çekimi biten kozanın yenisiyle değiştirilmesi el ile yapılmaktadır. Yirmi çekim gözüne sahip olan bu makinelerde yirmi adet de makara bulunmaktadır. Travers mekanizmaları makaraların üstünde bulunmakta ve tüm ip çilelerinin aynı kalınlıkta sarılmasını sağlamaktadır. Ayrıca kozaların kaynatıldığı ve çekildiği bir de küvet yer almaktadır. Uçlar otomatik çekildikten sonra gözlere el ile yerleştirilmekte ve makaralara el ile büküm verilmektedir. Çekim işlemine başlanması için her çekim gözü için ayrı işlem yapılması gerekmektedir. İpin inceliğini çalışan belirlemektedir. Yakalayıcı kol yardımı ile yeni koza uçları çekilmeye gönderilir. İpeğin hızlı kuruması içinde makaraların iç kısmının ısıtıldığı bir mekanizma bulunmaktadır. Yirmi çekim gözündeki tek bir işçi yeterli olmakta her biri için ayrı insan gücü gerekmemektedir.

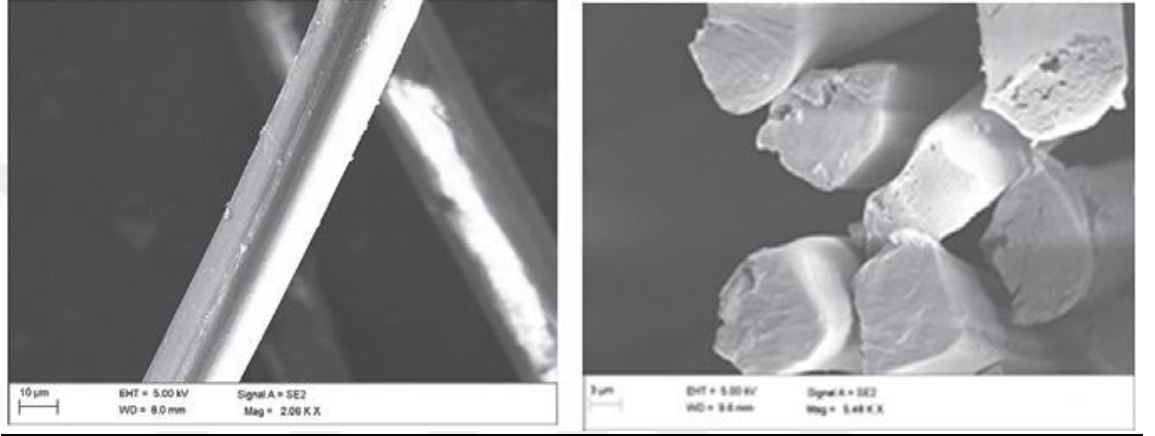
- El, ayak ve motorla çalışan (mancınık) ipek çekim makineleri

Eskiden tüm ipekli kumaşların üretiminde kullanılan bu makinelere Türkiye’de mancınık adı verilmektedir. Günümüzde daha çok kalitesiz ve çifte kozaların çekiminde kullanılmakta ve verimleri oldukça düşük olmaktadır. En basit çekim aletidir ve genellikle ipeğin sarıldığı çıkırık ile kozaların kaynatıldığı ve çekimin yapıldığı kaptan oluşmaktadır. Genellikle mekanizma el, ayak ya da motor ile çalıştırılmaktadır. İşçi kazandaki kozaları sürekli karıştırmakta, kozaların uçlarını bir çengel yardımı ile almakta ve makaradan geçirerek çıkırığa bağlamaktadır. Kopan uçları yeniden sürekli çıkırığa veren işçi, aynı anda pedalı çevirmektedir. Motor ile çalışan mancınıklar daha yaygın şekilde kullanılmakta ve çıkırığın döndürülmesi için insan gücünden yararlanmamaktadır. Bunlarda kalite ve verim yine işçinin yeteneğine ve kozanın kalitesine göre değişmektedir.

2.4. İpek Lifinin Fiziksel Yapısı

İpek, ipekböceği olarak bilinen *Bombyx mori*'nin larvası tarafından atılan doğal bir protein lifidir. İpek, yüksek parlaklık, mukavemete sahip ince ve dayanıklı monofilament bir lifdir. İpek lifleri hem kimyasal hem de fiziksel yapısıyla oldukça özel bir yapıya sahiptir (Qui ve ark., 2016).

Aşağıda verilen Şekil 2.5 bir ipek lifinin taramalı mikroskop görüntüsüne aittir.



Şekil 2.5. İpek lifleri SEM görüntüsü (Basu, 2015)

Şekil 2.5'e bakıldığında ipek liflerinin uzunlamasına fibrillerden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca ipek liflerinde küçük boşluklar bulunabilmekte, birleşen fibriller düz, uzatılmış, üçgen benzeri bir kesit görünüşü sergilemektedir.

İpek liflerinin enine kesitleri incelendiğinde koza kabuğunun iç kısmı düz, yassı ve zayıftır. Yani krizalite yakın bir yapıdadır. Orta kısmı; daha düzgün, toparlak, kalın ve kuvvetlidir. Dış kısmı amorf yapıdadır bu sebepten kaba, düzensiz, kalın ve kuvvetlidir. İpek liflerinde genellikle fibroinin kristal bir yapıda, serisin ise amorf yapıdadır. İpek lifinin homojen dağılan kristal yapısı sayesinde diğer hayvansal liflere oranla kopma mukavemeti daha yüksektir (Yetişen, 2011).

2.5. İpek Liflerinin Fiziksel Özellikleri

Farklı ipeklerin önemli fiziksel özellikleri arasında lif uzunluğu, lif inceliği ve lif mukavemet ve uzama yüzdesi bulunmaktadır. Daha önce de bahsedildiği üzere ipek lifleri çekme işlemi ile kozadan çıkarılmaktadır. Sarma (çekme) işlemi için her bir koza

türünde ne kadar lif uzunluğunun bulunduğunu bilmek önemlidir. Kırılmayan lif uzunluğu (NBFL), kozada sürekli olarak mevcut olan ipek lifinin uzunluğudur; sarma işlemi sırasında inceliği bilmek de önemlidir. Diğer önemli özellik ise mukavemet ve uzama yüzdeleridir (Babu, 2013). Genel olarak bir ipek lifinin fiziksel özellikleri aşağıda verilen Çizelge 2.1’deki gibidir.

Çizelge 2.1. İpek liflerinin fiziksel özellikleri (Babu, 2013)

İpek kozasının tipi	İpek liflerinin mukavemeti (g/denye)	Liflerin inceliği (denye)	NBFL (m)	Toplam lif uzunluğu (m)
Dut (bivoltine)	1.34	2-3	700-800	1200-1600
Dut (multivoltine)	1.34	2-3	400-600	900-1200
Eri	1.30	3-4	0.05-2.0	400-500
Muga	1.31	3-5	300-450	800-1000
Meşe Tasar	1.30	4-7	150-250	600-800
Tasar	1.31	8-12	100-250	750-900

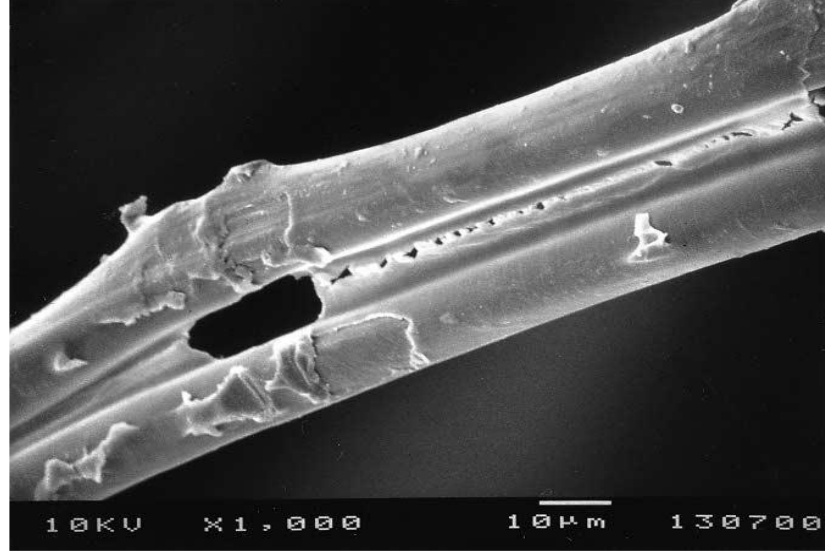
2.5.1. İpek Liflerinin Uzunluğu

Çizelge 2.1’de görüldüğü üzere ipek liflerinin uzunlukları ipek kozasının tipine göre 400 ila 1600 m arasında değişiklik göstermektedir. Bu uzunluk toplam uzunluktur. Kırılmadan ulaşabildiği (kesiksiz) uzunluk ise en fazla 800 m kadar olmaktadır (Babu, 2013).

Kozadan lifin tamamı çekilemediği için bu uzunluklar genellikle çekilen lif uzunluğu ile aynı olmamaktadır (Akbaş, 2011).

2.5.2. İpek Liflerinin İnceliği

İpek lifi genellikle mikron, dtex ve denye ifade edilmekte sıklıkla denye birimi kullanılmaktadır. Dut ipeklerinin inceliği en iyidir, bunu sırasıyla eri, muga, meşe tasar ve tasar ipekleri takip etmektedir. İpeklerde genellikle lifler Çizelge 2.1’de de görüldüğü üzere 2-12 denye arasında değişiklik göstermektedir (Akbaş, 2011).



Şekil 2.6. İpek lifinin mikroskopik görüntüsü (Franck, 2001)

2.5.3. İpek Liflerinin Mukavemet ve Uzama Yüzdesi

İpek lifleri fiziksel açıdan orta dereceli deformasyona oldukça dayanıklıdır. Ayrıca 3-6 g/denye kuru direnme (tenacity) ve 2.5-5 g/denye ıslak direnmeye sahiptir. Ayrıca %2'lik uzamadan %90'lık bir geri kazanım, %20'lik bir uzamadan %30-34'lük bir geri kazanım sergilemektedir (Needles, 1986).

İpeğin mukavemet özelliğini fibroini oluşturan makro moleküllerin fiziksel özellikleri belirlemektedir. Bu yapının mukavemeti oldukça yüksek olduğu için, ipek lifi de yumuşak, parlak ve düzgün bir yüzeye sahip esnek lifler içermektedir (Mengüç ve Özdil, 2014).

İpek liflerini diğer doğal ve sentetik liflerden ayıran mekanik özelliklerinden birisi de bu mukavemet ve uzama yüzdesi durumunun kombinasyonudur. İpek böceğinden elde edilen koza ipeklerinin %35'e kadar uzama göstermesi ve mukavemet ve gerilim kuvvetlerinin oldukça yüksek olması, ipek liflerinin Kevlar hatta çelikten bile daha sağlam olabileceğini göstermektedir (Kaplan vd., 1994). İpek lifleri bu özellikleri ile yalnızca tekstilde değil mühendislikte de oldukça ilgi görmektedir (Gosline ve ark., 1986).

Viskoelastisiteye sahip olan çoğu lif, nihai gerilme mukavemeti ve katsayısı arttıkça kopma uzama yüzdesinde azalma göstermektedir. Sertlik ve sağlamlığı ile ön plana

çıkan ipeğin deformasyon sonucunda uzamasının azaldığı da görülmektedir (Kaplan ve ark., 1994).

2.6. Diğer Özellikler

Yukarıda bahsedilen özelliklere ek olarak (Needles, 1986);

- İpek lifleri genel olarak orta derecede sert bir yapıya sahiptir, sıcaklık ve nem koşullarına bağlı olarak mükemmel esneklik ve deformasyondan geri kazanım sağlanmaktadır.
- Standart koşullar altında %11’lik bir nem alma özelliğine sahip olan ipeğin özgül ağırlığı 1.25-1.30’dur.
- Su, lityum bromür, fosforik asit ve kupromonyum çözeltilerinde iyi çözünmektedir.
- Ayrıca 150 °C’a kadar olan ısıdan etkilenmemekte, iyi ısı yalıtım özellikleri sergilemektedir.
- Elektriksel direnci ise ortalama ve statik yükler oluşturma eğilimindedir (Needles, 1986).
- İpek lifleri yarısaydam ve parlak görünüme sahiptir ve ultraviyole ışınları yansıtmaktadır (Gosline ve ark., 1986).

2.7. İpek Lifinin Kimyasal Yapısı

İpek kozalarının %95’inden fazlası proteinler kalan %4-5’lik kısmı ise balmumu, mineral tuzları ve kül gibi diğer bileşenlerden oluşmaktadır. Dut, tasar, muga ve eri ipek kozalarının genel kimyasal bileşimi aşağıda verilen Çizelge 2.2’deki gibidir.

Çizelge 2.2. İpek kozalarının kimyasal bileşimi (%) (Basu, 2015)

Bileşen	Dut	Tasar	Muga	Eri
Fibroin	66-72	78-85	80-86	82-88
Serisin	25-32	14-17	12-16	11-13
Balmumu	0.3-0.4	1-2	0.5-1	1.5-2.2
Mineral, kül ve diğerleri	0.7-0.8	3-4	2-3	2-3

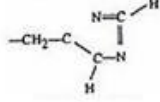
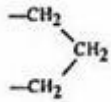
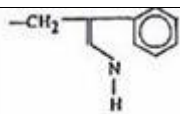
Çizelge 2.2’de verilen bileşenler kozaların kimyasal bileşimidir. Çekme sonrasında ipek lifleri fibroin ve serisin proteini içermektedir.

Özetle; ipekböceği *Bombyx mori* tarafından üretilen ipek lifleri, sırasıyla fibroin ve serisin oluşturan iki protein grubundan oluşmaktadır (Franck, 2001). Fibroin, ipekböceği ipeğinin filamentlerini oluşturan ve ipeğe eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerini veren bir proteindir. Serisinler ise fibroin filamentlerini bağlayan yapışkan proteinler grubudur (Kaplan ve ark., 1994).

2.7.1. Fibroin

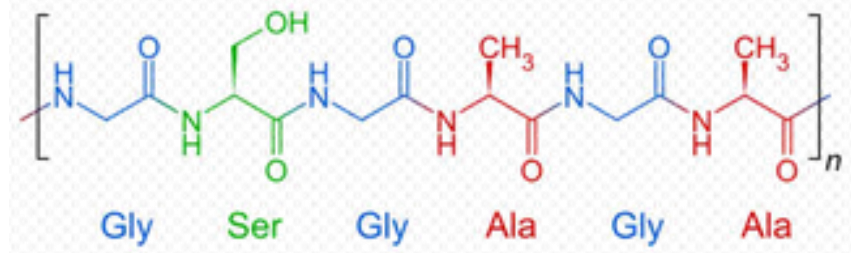
Fibroin, çoğunlukla polar olmayan amino asit kalıntıları; örneğin yaklaşık %44 glisin, %26 alanin ve %12 serin ile çok az miktarda sistein, asidik ve bazik amino asit içeren polipeptit zincirlerinden oluşmaktadır (Alger, 1989). Serisin, alanin ve glisin birlikte toplam bileşimin %15’ini oluşturmaktadır. Serisinin baş bileşeni serin olup, toplamın %30’unu oluşturmaktadır (Franck, 2001). Çizelge 2.3, ipek fibroinin kimyasal özelliklerini içermektedir.

Çizelge 2.3. Fibroinin kimyasal özellikleri (Babu, 2013)

Tip	Aminoasit	Yan grup	Fibroin
İnert	Glisin	-H	43.7
	Alanin	-CH ₃	28.8
	Valin	-CH(CH ₃) ₂	2.2
	Lesin	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	0.5
	İzolesin	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	0.7
	Fenilalanin	-CH ₂ C ₆ H ₅	0.6
Asidik	Aspartik asit	-CH ₂ COOH	1.3
	Glutamik asit	-CH ₂ C ₃ COOH	1
Basit	Lisin	-(CH ₂) ₄ NH ₂	0.3
	Arjinin	-(CH ₂) ₃ NHC(NH)NH ₂	0.5
	Histidin		0.2
Hidroksil	Serin	-CH ₂ OH	11.9
	Treonin	-CH(OH)CH ₃	0.9
	Tirosin	-CH ₂ C ₆ H ₄ OH	5.1
Halka	Prolin		0.5
Çift	Sistin	-CH ₂ -S-S-CH ₂ -	0.2
Diğer	Triptofan		0.3

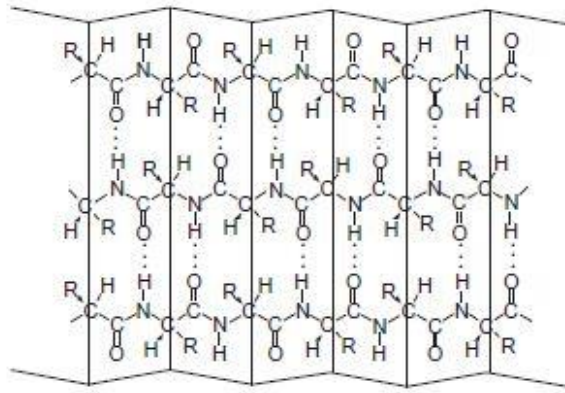
Fibroin bu aminoasitlerin her birini içerebilmesine rağmen, çoğunlukla spesifik bir tekrar şeklinde glisin, alanin, serin amino asitlerini içermektedir. Bu yapıya birincil yapı adı verilmektedir. Ana yapı olan birincil yapıda, ipek fibroin, düzenli ve düzensiz bölgelerde çok sayıda amino asitten oluşan birçok mikrofibrillerden oluşmaktadır. Bu amino asitler, -HNCH₂RCO- dizilimine sahiptir ve burada R, farklı bir amino aside özgü yan grubu ifade etmektedir. Fibroin içindeki amino asitler, polipeptit bağları olarak bilinen amid bağlantıları (CONH) ile bir sıralı polipeptit zincirinde

birleştirilmektedir. Fibroin moleküler zincirinin uzunluğu yaklaşık 140 nm'dir ve moleküler ağırlığı 300 ila 400 kDa arasındadır (Toole ve Toole, 1995).



Şekil 2.7. Birincil ipek fibroin yapısı (Reddy, 2017)

Şekil 2.7'de görülen ve tekrar edilen birincil aminoasitler ikincil yapının oluşmasında rol oynamaktadır (Altman ve ark., 2003). İkincil yapıda ipek fibroin, çoğunlukla hidrokarbon yan grupları ile basit amino asitlerden oluşmaktadır; bu yan grupların bir sonucu olarak, kuvvetli hidrojen bağları ve amino asitlerin polipeptit zincirleri arasında tuz bağları bulunmaktadır, bu da Şekil 2.8'de gösterildiği gibi (Gupta, 1988)'e göre β -pili bir ipek fibroin tabaka formuna yol açmaktadır.



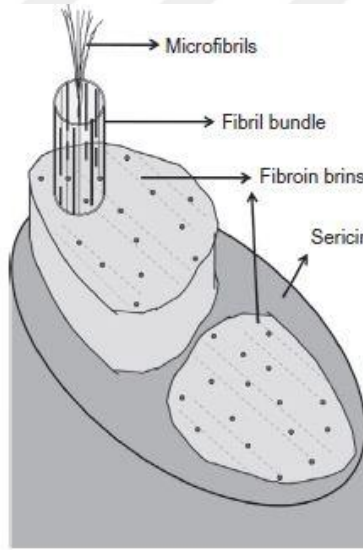
Şekil 2.8. Fibroin β -pili yapısı (Gupta, 1988)

İpek fibroinin üçüncül (tersiyer) yapısı, polipeptit zincirlerinin ve β -pilili levha formlarının 3D konfigürasyonunu detaylandırmaktadır. Bu yapıda dört amino asit molekülünün $a=9.37 \text{ \AA}$, $b=9.49 \text{ \AA}$ ve $c=6.98 \text{ \AA}$ ile dikdörtgen bir birim hücre içinden geçtiği ipek fibroinin kristal yapısı Takahashi (1994) tarafından bildirilmiştir.

İpek fibroininde bahsedilmesi gereken diğer bir yapıda kuarterner yapıdır. Genel olarak, ipek fibroin yapısının, ipek lif eksenine paralel olarak düzenlenmiş, β -pilili levha

formunda polipeptit zincirlerinin agregatlarından oluştuğu bildirilmiştir. Bu β -pilili tabaka formları, düzensiz bölgelerdeki uzay ile yanal kuvvetler tarafından bir arada tutulmaktadır. Düzenli kristal bölgelerinde, polipeptit zincirlerinin ve β -pilili levha formlarının yakın yerleşimi, güçlü hidrojen bağları ile desteklenir ve Van der Waals kuvvetleri tarafından daha da güçlendirilmektedir (Irvin, 1999).

İpekböceği lifleri doğal olarak, iki ipekböceği bezinden, serisin proteini ile birbirine yapışan bir çift primer filament olarak ekstrüze edilmektedir. Böylece, ham ipek, -kılıf- etrafında- iki çekirdekli “kompozit” bir yapı oluşturmaktadır. Mikrofibriller oluşturan anti-paralel β -pili yapısı, ipek fiberin kristalin doğasından sorumludur. Mikrofibriller, tek bir ipek ipliğe neden olan çeşitli demetler ile fibril demetleri halinde düzenlenmektedir (Wiley, 2008). Fibriller, mikrofibriller ve polimer molekülleri içeren bir fibroin filamentinin hiyerarşisi Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. İpek lifinde fibroinin fiziksel yapısı (Basu, 2015)

2.7.2. Serisin

Serisin, “yapışkan” proteinleri kozanın %20-30’unu oluşturmakta ve çevresel olarak kararlı fibroin-serisin kompozit koza yapısını oluşturmak için lifleri (fibroin) bir arada tutan sıcak suda çözünür glikoproteinlerden meydana gelmektedir. İpek bezinin orta bölgesinde salgılanan serisin, gen kodlaması ve post-translasyonel modifikasyonlara bağlı olarak 24 ila 400 kDa arasında değişen farklı polipeptitler içermektedir (Kalantzi ve ark., 2013).

Serisin proteininde en fazla bulunan proteinler serin, aspartik asit, glutamik asit ve glisinidir. Bunları takiben fazla bulunan proteinler ve oranları aşağıda verilen Çizelge 2.4’de gösterildiği gibidir.

Çizelge 2.4. Serisin aminoasit bileşenleri (Tarakçıoğlu, 1983)

Amino asit	Serisin
Glisin (Glikol)	8,8
Alanin	4,0
Tirosin	4,9
Serin	30,1
Threonin	8,5
Aspartik asit	16,9
Glutamik asit	10,1
Lisin	5,5
Arjinin	4,2

Serisin; serisin A, serisin B ve serisin C şeklinde çözünürlüklerine bağlı olarak üç fraksiyon olarak sınıflandırılabilir. Serisin A en dış tabakadır ve sıcak suda çözünmez. Azotun yaklaşık %17,2’sini ve serin, treonin, glisin ve aspartik asit gibi amino asitleri içermektedir. Serisin B orta tabakadır ve asit hidrolizinde triptofanın yanı sıra serisin A’nın amino asitlerinden oluşmaktadır. Serisin C ise, fibroine bitişik olan ve sıcak suda çözünmez olan ve sıcak seyreltik asit veya alkali ile işlenerek fibroinden alınabilen en iç tabakayı temsil etmektedir (Magoshi, 1996).

2.8. İpek Liflerinin Kimyasal Özellikleri

İpek liflerine kimyasal özelliklerini kazandıran yapısında bulunan ve oldukça önemli olan fibroin ve serisin bileşenleridir. İpek liflerine su, nem, sıcaklık, gün ışığı, asit, alkali, indirgen ve yükseltgen maddeler ve tuzların etkisi aşağıda başlıklar halinde ele alınmaktadır.

2.8.1. Suyun ve Nemin İpek Liflerine Etkisi

İpek lifleri üzerinde su ve nem oldukça etkilidir. Direkt olarak suya maruz kalan ipek lifi, suyu bünyesine almakta ve şişmektedir. Ticari olarak ipeklerde su alımı %11 oranındadır. İpek suya ya da neme maruz bırakıldığında uzaması artarken; mukavemeti düşmektedir (Aktaş, 2011).

Plaza ve arkadaşları (2008), yaptıkları çalışmada *Bombyx mori*'den üretilen ipek liflerinde suya maruz kalmanın ve su uygulamalarının ipek liflerinin mekanik özellikleri üstündeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmada hem rejenere hem de doğal ipek liflerini kullanan araştırmacılar, rejenere liflerde suya maruz kalmanın belirgin bir büzölmeye yol açtığını ve büzölmenin kuruma ile daha da arttığını saptamışlardır. Doğal olan liflerde ise büzölme değil şişme görmüşlerdir. Ayrıca çalışmada suya maruz kalan her iki lif türünde de sertlik ve gerilme mukavemetlerinin önemli ölçüde azaldığı ve azalan bu özellikler sonucunda lifin deforme olarak gevşek bir yapıya dönüştüğü de saptanmıştır.

Mo ve arkadaşları (2009), ise yaptıkları çalışmada suyun *Bombyx mori* ipek fibroinindeki konformasyon geçişine etkisini araştırmışlardır. İpek fibroini üzerinde suyun derecesi değiştirilerek yapılan bu çalışmada araştırmacılar 60 °C sıcaklıkta fibroin yapısındaki peptid zincirlerinin hareketinin kolaylaştığını ve konformasyon geçişine katkısı olduğunu saptamışlardır. Çalışmada saptanan bu bulgu, suyun ipek lifleri üzerinde yumuşatıcı bir etkisi olduğunu ve suya batırılan ya da maruz bırakılan ipek liflerinin suya maruz bırakılmayanlara oranla 5 kat daha kolay çekme işlemine tabi tutulabildiğini göstermiştir. Ayrıca çalışma, suya daldırmanın ve maruz bırakmanın gerilme ve elastikiyet oranlarında önemli azalmalara neden olduğunu ve kuru koşullara göre daha avantajlı olduğunu da göstermiştir.

2.8.2. Sıcaklığın İpek Liflerine Etkisi

İpek lifleri sıcaklığa birçok doğal life göre daha dayanıklı olmaktadır. Genellikle 170 °C sıcaklıkta hızlı bir şekilde deforme olan ipek lifleri, 140 °C sıcaklığa uzun süre dayanabilmektedir (Aktaş, 2011). Tsukada ve arkadaşları (1992)'de yaptıkları çalışmada ise ısıya maruz bırakılan ipek liflerinin yapısındaki değişiklikleri saptamaya çalışmışlardır. Çalışma sonucunda ipek liflerinde bozunma sıcaklığına ulaşılan kadar

bir değişiklik olmadığını saptamışlardır. Ancak çalışmanın yapıldığı yıl ve kullanılan teknolojiye bakılırsa, o dönemde değişiklikleri izlemek için yeterli olunmadığı düşünölebilir. Aksakal'ın 2016'da yaptığı çalışmasın da bu yetersizliği destekler nitelikte yorumlanabilir.

Aksakal (2016), yaptığı çalışmada gerilmiş Bombyx mori ipek liflerinde yenilenme süreci üzerinde sıcaklığın etkisini belirlemek için 5-20 gün kadar oda koşullarında incelediğı ipek liflerini 25-125 °C'a kadar çıkabilen sıcaklıklara maruz bırakmıştır. Yaptığı çalışma sonucunda sıcaklığın geri kazanım sürecini yavaşlatmasına rağmen durdurmadığını gözlemlemiştir. Ayrıca çalışmada sıcaklık düştükçe geri dönmenin daha iyi olduğı ve deformasyonların azaldığı da tespit edilmiştir. 100-125 °C sıcaklığa maruz bırakılan ipek liflerinin %6 kadarının ise geri dönülemez deformasyona uğradığı saptanmıştır.

2.8.3. Gün Işığının İpek Liflerine Etkisi

İpek üzerinde etkisi olan unsurlardan birisi de gün ışığıdır. Gün ışığına karşı oldukça hassas olan ipek liflerinde 200 saat gün ışığına maruz kalma %50 kadar mukavemet kaybına neden olmaktadır (Aktaş, 2011).

Liflerin gün ışığına dayanıklılığına bakıldığında doğal liflerin sentetik liflere göre daha dayanıklı olduğı görölmektedir. Ancak ipek liflerinin diğer liflere göre gün ışığına dayanıklılığın oldukça düşük olduğı bilinmektedir. Uzun süreli olarak gün ışığına maruz kalan bir ipek lifi oldukça gevşek ve kırılgan bir hal almaktadır. Gün ışığının ipek lifleri üzerindeki etkileri ortamın sıcaklık ve nemine bağılı olarak da değişebilmektedir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

2.8.4. Asitlerin ve Alkalilerin İpek Liflerine Etkisi

Asitler ve alkaliler doğal liflere farklı şekillerde etki etmektedir. Asitlerin doğal lifler üstündeki etkisi bitkisel ve hayvansal olmalarına göre değişiklik göstermektedir. Ancak birçok asit ipek de dahil olmak üzere doğal liflerin dayanıklılığını kaybetmesine yol açmaktadır. İpek özellikle inorganik asit çözeltilerine karşı oldukça dayanıksızdır. Hidroklorik asit çözeltileri gibi inorganik çözeltiler ipek liflerini parçalamakta ve tamamen deforme etmektedir. Organik asitlerde ise sulandırılma durumunda bir zarar

görülmemekte, aksine daha parlak bir hal almaktadır. Alkaliler ise bunun tam tersi olarak ipek üzerinde çok etkili olmaktadır. Asidin çeşidine göre az zarar gören ya da neredeyse dayanabilen ipek lifleri olabilmekte ancak alkalilere maruz kalan ipek lifleri direkt zarar görmektedir (Baykan ve ark., 2002).

Asitler ve alkalilerin ipek üzerindeki bu etkileri kontrollü bir şekilde kullanılarak ipek lifinde çekme ve giderme çalışmaları yapılabilmektedir. Örneğin Cao ve arkadaşları (2013), yaptıkları çalışmada güçlü alkali elektrolize edilmiş su ile muamele ettikleri ipekböceği kozalarından fibroin etrafındaki serisinin tamamını ortadan kaldırmayı başarmışlardır. Benzer şekilde kısmi asit hidrolizleri kullanılarak ipek liflerinin ayrıştırıldığını gösteren çalışmalara da rastlamak mümkündür (Bhat ve Nadiger, 1980; Khan ve ark., 2010).

Hidroklorik asidin ipek üzerinde etkisi oldukça dikkat çekicidir. Rengini sarıya dönüştürmekte ve parçalamaya kadar gidebilen bir deformeye sonuçlanabilmektedir (Aktaş, 2011).

2.8.5. Yükseltgen ve İndirgen Maddelerin İpek Liflerine Etkisi

Yükseltgen maddeler ipek lifleri üzerinde oldukça karışık bir etki göstermektedir. Yükseltgen maddeler, yan dallarda, ipek liflerinin N- uç grup köklerinde ve amino gruplara komşu peptit bağlarında tepkimeye girebilmektedirler. Kuvvetli yükseltgen bir madde olan nitrik asit; sıcak ve derişik ortamda ipek liflerini çözebilmektedir. Bu durum hidroliz tepkimesine neden olmakla beraber, aromatik halkalarda nitrolama tepkimesini de meydana getirir. Nitrik asit seyreltik bile olsa ipek lifleri ile işleme sokulduğunda liflerde sararma görülmektedir (Tarakçıoğlu, 1983).

Yükseltgen ve indirgen maddeler genellikle ipek lifleri de dahil olmak üzere doğal liflerden nanopartikül elde etmek amacıyla kullanılmaktadır (Morales-Luckie ve ark., 2016). Ayrıca yüksek performans uygulamaları olarak adlandırılan birtakım uygulamalarla yükseltgen madde kullanımının ipek liflerinde serisin giderme işlemleri için de kullanıldığı görülmektedir (Li ve Liu, 2012). Bu çalışmalardan hareketle yükseltgen ve indirgen maddelerin kontrollü ve uygun şartlarda kullanılmasının ipek liflerinin çekme ve serisin giderme işlemleri için faydalı olduğu söylenebilir.

2.8.6. Tuzların İpek Liflerine Etkisi

Tuzların ipek liflerine etkisi bir dereceye kadar selüloz liflerine olan etkiyle benzerlik göstermektedir. Bu benzerlik H- köprülerinden kaynaklanmaktadır. Çünkü her iki liftede makromoleküller arasındaki en önemli bağlar hidrojen köprüleridir. Bu durumda bazı alkali ve toprak alkali metallerin tuzları ipek liflerini şişirecek ve belirli bir oranda çözecek şekilde etki gösterirler. Bazı yan grup metallerinin tuzları da (Çinkoklorür vb.) aynı etkiyi gösterebilirler (Tarakçıoğlu, 1983).

Tuzların ipek liflerinde dayanıklılığı artırması günümüzde ameliyat ipliği olarak tercih edilen ipek liflerinin tuzlu işlemlerden geçirilmesi ve “salt leached silk fibroin” yani tuzla yıkanmış ipek fibroin ameliyat ipliklerinin üretilmesi için önemlidir. İpek liflerinden ameliyat iplikleri yapılırken yıkama işlemi sonrasında ipek filamentleri, asetik asit ve sitrik asit gibi seyreltik asit çözeltileri ile nötralize edilmekte ve filament yüzeyinde kalan fazla metal tuzlarının ve boyar maddelerin uzaklaştırılması sağlanmaktadır (Coşkun ve ark., 2016). Bu şekilde elde edilen bu iplikler, zorlu ameliyatlarda kullanılmakta ve hastanın ameliyatında dikişten kaynaklanabilecek komplikasyonların azaltılmasında faydalı olmaktadır (Ding ve ark., 2015; Rockwood ve ark., 2011; Hagn ve ark., 2011).

2.9. Enzim

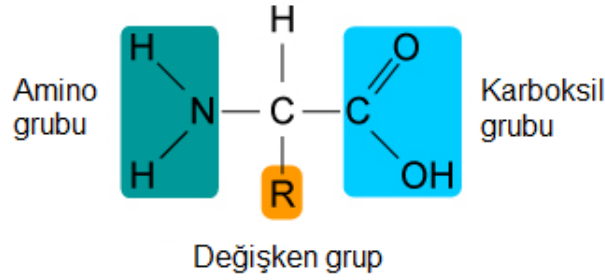
Enzimler, hücredeki kimyasal reaksiyonları katalize eden proteinlerdir. Geçmişten günümüze enzim her daim sıkça araştırılan ve gündemde olan bir konu olmuştur. 1970’lerde ilk rekombinant protein üretimi ile birlikte endüstriyel alanda enzimlerin kullanılmasında bir artış görülmeye başlamıştır. Biyoteknolojinin gelişimi de tekstil dahil olmak üzere birçok alanda enzim uygulamalarının önemli derecede artışına neden olmuştur (Kirk ve ark., 2002). Enzimler, yüksek kemoselektivite, ılımlı reaksiyon koşulları, düşük enerji tüketimi, daha az yan ürün oluşumu ve çevre dostu süreçlere sahip olması nedeniyle birçok kimyasal katalizörden üstün görülmektedir (Gong ve ark., 2017).

Enzimler birer protein oldukları için enzimlerin yapısı ve özelliklerine geçmeden önce proteinden bahsetmenin yararlı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca proteinlerden

bahsedilmesi konunun özünü oluşturan serisin ve fibroinin yapılarının anlaşılmasını da kolaylaştıracaktır.

2.9.1. Protein Yapısı

Proteinler, amino asitlerin bir araya gelerek peptid bağları oluşturmaları sonucunda oluşmaktadır. Proteinlerin yapıtaşları amino asitlerdir. Aminoasitler bir araya gelerek alfa amino asit ile reaksiyon sonucunda 1 mol su açığa çıkmaktadır. Peptid bağları oldukça kuvvetli kovalent bağlardır. Bir proteinin yapısında bir karboksil (-COOH) ve bir amino (NH₂) grubu ile bir yan grup (R) bulunmaktadır. R grupları yan zincir olarak işlev görmektedir ve proteinlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde oldukça önemli olmaktadır (Bağdatlıoğlu, 2015).



Şekil 2.10. Protein yapısı (Anonim, 2015)

Daha genel bir tanım yapılacak olursa proteinler bütün hücrelerde ve bu hücrelerin kısımlarında bulunan ve aşırı çeşitli biyolojik işlevleri olan makro moleküllerdir. Bu makro moleküller genetik bilginin ifade edilmesinde de önemli araçlar olarak işlev yapmaktadır. Toplam yirmi adet amino asit bulunmaktadır ve bu yirmi aminoasitten yan zincirler ile birlikte proteinler oluşmaktadır. Proteinlerden (Büyükköroğlu, 2014);

- Mantar zehirleri
- Antibiyotik
- Süt proteinleri
- Örümcek ağları
- Gergedan boynuzu
- Tüyler
- Kas
- Taşıyıcılar

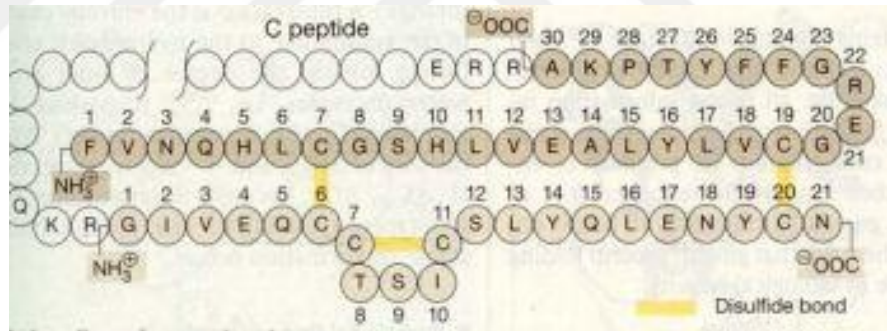
- Antikorlar
- Hormonlar
- Enzimler
- Sayısız biyolojik aktivite ürünleri türetilmektedir.

2.9.2. Protein Moleküllerinin Şekli

Protein moleküllerinde primer (birincil), sekonder (ikincil), tersiyer (üçüncül) ve kuarterner (dördüncül) yapı olmak üzere 4 konformasyon görülmektedir. Bunlar (Altınışık, 2006):

1. Primer yapı

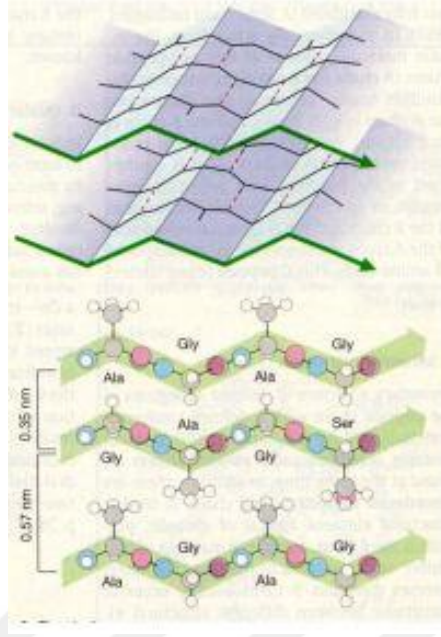
Proteinler primer yani birincil yapı, bir proteinin genetik ve karakteristik olarak tanımlandığı amino asit dizilişini ifade etmektedir. Belirli dizilişte, belirli sayıda, belirli türde amino asitler birbirine peptid bağları ile bağlanır ve bir polipeptid zincir yapısı oluştururlar.



Şekil 2.11. Primer yapı (Altınışık, 2006)

2. Sekonder yapı

Proteinlerde sekonder yani ikincil yapı, yarı sert olan polipeptid zincirlerinin kopma, kıvrılma ve bükülmeler ile özgün kanallar oluşturduğu yapıları ifade etmektedir. Yapıda hidrojen bağları, yan bağları bir arada tutmakta ve omurgayı oluşturmaktadır. Proteinlerin ikincil yapıları alfa heliks ya da β -pili yapıda olabilmektedir. B konformasyonunda kırmalı tabaka şeklinde protein görünümü vardır.



Şekil 2.12. Sekonder yapı (B konformasyonu) (Altınışık, 2006)

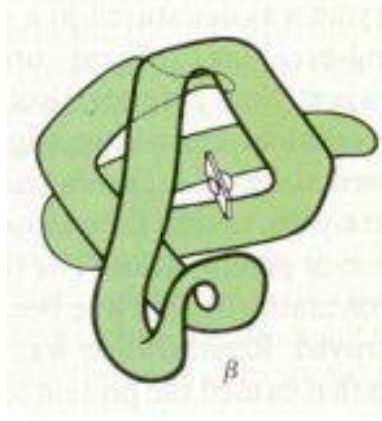
Alfa heliks yapısında ise, sağa dönen bir heliks biçiminde polipeptid omurgası görülmektedir.



Şekil 2.13. Sekonder yapı (alfa heliks) (Altınışık, 2006)

3. Tersiyer yapı

Tersiyer yapıda ise Van der Waals kuvvetleri devrededir ve sekonder yapı oluşumuna ek olarak protein yapısı üç boyutlu ve yoğunlaşmış bir hal almaktadır.



Şekil 2.14. Tersiyer yapı (Altınışık, 2006)

4. Kuarterner yapı

Kuarterner yani dördüncül yapıda olan bir proteinde tersiyer, sekonder ve primer yapıdaki polipeptid zincirleri bir araya gelmekte ve daha büyük agregatlar oluşturmaktadır.



Şekil 2.15. Kuarterner yapı (Altınışık, 2006)

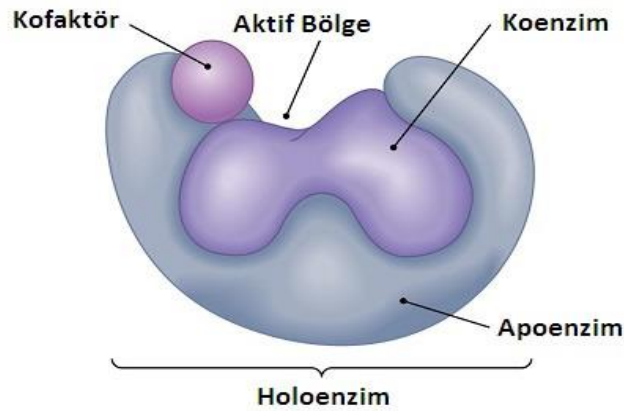
2.10. Enzimlerin Yapısı

Proteinler, karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürttten meydana gelen karmaşık yapılu organik moleküllerdir. Proteinlerin en önemli işlevi biyolojik işlemlerde katalizör görevi görmektir ve burada enzimler devreye girmektedir. Enzim adı verilen belirli proteinler, biyokimyasal katalizör olarak faaliyet yapmaktadır ve canlı hücrelerde meydana gelen her biyolojik işlemin hızını düzenlemektedir. Bu nedenle enzimlerin olmazsa olmaz olduğu düşünülmektedir. Genel bir ifade ile enzimler, “biyolojik

katalizörler olarak görev yapan proteinlerdir”. Enzimler kendileri kullanılmaksızın hücrede ve hücre dışında tepkimeleri düzenleyen katalizörler olarak görev yapmaktadır. Başka bir deyişle, enzimler bir tip tepkimeyi tetiklemekte ve defalarca aynı işlemi yapabilmektedir (Graham ve ark., 2008).

Enzim tepkime tarafından tüketilmeksizin o tepkimeyi hızlandıran kimyasal ajan yani katalizör olarak davranan bir makro moleküldür. Tüm kimyasal reaksiyonlarda reaktanlar ürüne dönüştürülmeden önce aşılması gereken enerji engeli bulunmaktadır. Bu enerji bariyeri “serbest aktivasyon enerjisi” olarak tanımlanmaktadır. Başka bir deyişle, tüm reaktanların geçiş durumuna yükselmeleri için gereken enerjiye serbest aktivasyon enerjisi adı verilmektedir ve enzimler moleküllerin aşması gereken bu enerji engelini düşürerek reaksiyonların hızını artırmaktadır. Enzimler yapay katalizörlerden çok daha büyük katalitik güç ve özgülüğe sahip oldukları yapıları ve işleyişleri ile oldukça üstün görülmektedir (Gürdöl ve Ademoğlu, 2010).

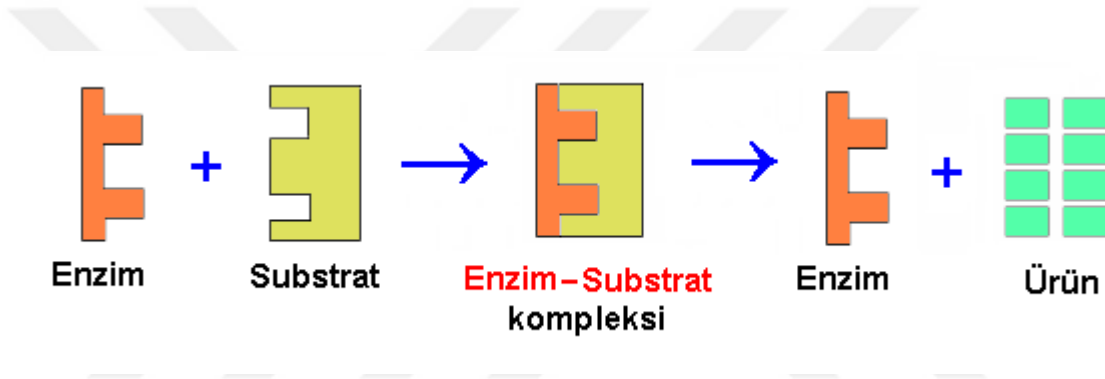
Enzimlerde proteini meydana getiren moleküllerin yapısı, aminoasitlerin diziliş sırası ve sayısı belli bir düzende bulunmaktadır. Enzim, bu düzen sayesinde substrat seçiciliği özelliği kazanmaktadır. Enzimlerden bazılarında protein olan kısmın yanında protein olmayan kısım da bulunmaktadır. Bir enzimde protein kısma apoenzim adı verilmektedir. Kofaktör ya da koenzim ise organik molekül ve vitamin türevlerinden oluşabilmekte ve enzime bağlı olmaktadır. Koenzim ile apoenzim birlikte holoenzim oluşturmaktadır. Enzim apoenzim halde aktivite gösterememekte, yalnızca koenzim ve apoenzim birlikte iken aktivite görülmektedir (Fennema, 1985).



Şekil 2.16. Holoenzim (Anonim, 2013b)

Şekil 2.16’da holoenzimi oluşturan koenzim, apoenzim ile birlikte kofaktör ve aktif bölgede görülmektedir. Kofaktör enzimin çalışmasında yardımcı olan bir yan molekül olabilmektedir. Aktif bölge ise enzimin katalitik etkisinden sorumludur. Bu bölge belirli amino asitlerden oluşan protein zinciri şeklindedir. Substratlar bu bölgeye kovalent bağ, iyonik bağ, hidrofobik etkileşim ya da hidrojen bağları ile bağlanmakta ve substratın bağlanması enzim substrat kompleksinin oluşmasına yardımcı olmaktadır (Telefoncu, 1997).

Substrat, enzimin etkilediği reaktana verilen isimdir. Enzim substratlarına bağlandığında enzim substrat kompleksi oluşmakta ve ikisi bağlandığında katalitik etki devreye girerek ürünü oluşturmaktadır (Reese ve ark., 2017)



Şekil 2.17. Enzim substrat kompleksi ve ürün oluşumu (Anonim, 2014)

2.11. Enzimlerin Özellikleri

Enzimler oldukça özel aktivatör ve katalizörlerdir. Enzimler, maddeler ile dayanıklılığı azaltacak şekilde ve enerji aktivasyon reaksiyonunu düşürerek kombine olmaktadır (Dick ve Kandeler, 2004). Neredeyse tüm madde değişim reaksiyonlarına katılan enzimlerin birçok özelliği bulunmaktadır. Bunlar şu şekilde özetlenebilir (Wiseman, 1986; Telefoncu, 1997):

- Enzimler oldukça etkili makro moleküllerdir. Sıradan kimyasal katalizör ve aktivatörlere göre bin kez daha hızlı tepkime gerçekleştirebilmektedir. Hızlarına ulaşmalarında basınç, sıcaklık ve pH gibi şartlarda rol oynamaktadır ve enzimler oldukça uygun koşullarda aktivite gösterebilmekte, özel bir koşul istememektedir.
- Katalizledikleri reaksiyonlarda çok az enerji kullanmaktadır.
- Oldukça kolay bulunmaktadır.

- Maliyeti çok düşüktür ve su gibi kolay bulunabilen ve güvenli olan bir çözücü içerisinde çalışmak mümkündür.
- Kimyasal katalizörlerinin katalizledikleri kimyasal reaksiyonlar enzimlere göre daha kısıtlıdır. Enzimler kimyasal katalizörlerinin devreye giremediği reaksiyonlarda da işlev görebilmektedir.
- Enzimler substrat ve reaksiyon tipi oldukça spesifik olduklarından oldukça az yan ürün oluşturmakta ve verimleri yüksek olmaktadır.
- Kontrol mekanizmaları doğaldır ve içinde oldukları koşullara göre aktiviteleri düzenlenebilmektedir.
- Enzimatik aktivite küçük moleküllerde artırıcı ya da azaltıcı olarak kullanılabilir.
- Aktivasyon enerjisini düşürerek tepkimenin başlamasını kolaylaştırmaktadır.
- Hem hücre dışında hem de hücre içinde kullanılabilir.
- Genellikle çift yönlü tepkimeleri kontrol edebilmektedir.
- Proteinlerin etkilendiği faktörlerden kolaylıkla etkilenmektedir.
- Oldukça yüksek seçiciliğe sahiptir. Bu da enzimlerle çalışmayı kolaylaştırmaktadır.

2.12. Enzim Aktivitesi

Enzim aktivitesi ya da enzim etkinliği, bir enzimatik tepkimenin hızıyla ilişkili bir kavramdır. Enzim aktivitesi, “o enzim tarafından katalizlenen enzimatik tepkimenin hızının, enzim etkisiyle optimum koşullarda belirli sürede ürüne dönüştürülen substrat miktarına göre ifadesidir. Etkinliği veya aktivitesi fazla olan bir enzim, belirli bir sürede daha fazla substrat molekülünü ürün haline dönüştürür” (Gözükara, 1989).

Uluslararası Biyokimya Birliği, enzim aktivitesini “Enzim aktivite birimi (Ünite) yaygın olarak standart koşullarda 1 dakikada 1 μ mol substratı ürüne dönüştüren enzim miktarı” şeklinde tanımlamaktadır (Lehninger, 1979).

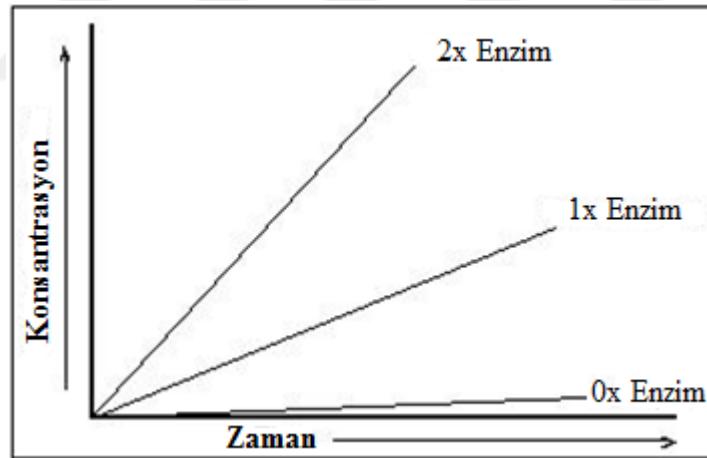
Enzim aktivitesi birçok faktörden etkilenmektedir. Bunlar şu şekilde sıralanabilmektedir (Muhammet, 2008):

- Işık
- Sistemdeki akışkan kuvvetler

- İnhibitörler
- İyonik aktivite
- pH
- Sıcaklık
- Substrat derişimi
- Enzim derişimi

2.13. Enzim Konsantrasyonu

Enzim konsantrasyonu, enzim miktarını temsil etmektedir. Bir tepkime ne kadar enzim olduğunu enzim konsantrasyonu göstermektedir. Bir tepkime mevcut olan enzim miktarı yani enzim konsantrasyonu ise, katalize ettiği aktivite ile ölçölmektedir. Enzim konsantrasyonunun tepkime hızı üzerine artmasının etkisini incelemek için, substrat miktarının fazla olması gerekmektedir. Belirli bir süre boyunca oluşan ürün miktarındaki herhangi bir değişiklik, mevcut enzim seviyesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Worthington, 2017).



şekil 2.18. Enzim konsantrasyonu grafiği (Worthington, 2017)

2.14. Enzim İmmobilizasyonu

Enzimler, kimyasal veya fiziksel olarak suda çözönmeyen bir taşıyıcıya bağlanarak, suda çözönmeyen ürün veren bir polimerizasyona enzim molekülünün monomer şekilde katılması sonucunda ve suda çözönmeyen bir mikrokapsöl ya da matriksle tutulmasıyla immobilize edilmektedir (Tischer ve Wedekind, 1999).

Enzimler kimyasal uygulamalarda biyokatalizör olarak kullanılmakta ve birçok üstün özelliği ile sıklıkla tercih edilmektedir. Ancak endüstriyel kullanımında birçok sorun olabilmekte ve birçok süreçte kullanılmaları yüksek maliyetlere neden olabilmektedir. Enzimlerin immobilizasyonu ile bu sorunların çözülmesi gerçekleştirilmektedir. Bir sürecin ekonomik hale gelebilmesi için reaksiyon şartları belirlenmeli, katalizör uygun bir biçimde seçilmeli ve bunların yanı sıra katalizörün kesikli ve uzun süreli olarak tekrar tekrar kullanılabilmesi gerekmektedir. İmmobilize edilmiş enzimler bu şekilde kullanıma oldukça uygun hale gelmekte, kullanım kararlılıkları ve ısıl kararlılıkları artarak, reaksiyon ortamından ayrılmaları daha ekonomik ve kolay bir şekilde olmaktadır. İmmobilize edilmiş enzimler bu şekilde daha yüksek verim alınmasına ve daha düşük maliyet ödenmesine olanak sağlamaktadır (Bakkal, 2006; Wang ve ark., 2007; Aktsipetrov, 2002; Dennler ve ark., 2008; Cui ve ark., 2010).

Enzim aktivitesinin kararlılığını artırmak ve enzimin yeniden kullanılabilmesini sağlamak için en etkili yol enzim immobilizasyonudur (Chang ve ark., 2008). Bu nedenle enzim immobilizasyonu üzerinde çalışmalar yapılmakta ve yapılan çalışmalar çapraz bağlama, enkapsülasyon, polimerlere tutuklama, kovalent bağlama ve fiziksel adsorbsiyon stratejileri üzerinde durmaktadır (Macario ve ark., 2005; Reshmi ve ark., 2007; Bruice ve Bruice, 2005; Carolan ve ark., 2007; Han ve ark., 2006; Betancor ve ark., 2005; Cao ve ark., 2000; Wilson ve ark., 2004; Lei ve ark., 2009).

İmmobilize edilmiş enzimlerin, serbest enzimlere göre birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir (Tischer ve Wedekind, 1999):

- Mekanistik¹ çalışmalar için daha uygundur.
- Enzimin otoliz ihtimali daha düşüktür.
- Sıklıkla daha yüksek aktivite göstermektedir.
- Çok adımlı reaksiyonlarda kullanımı daha kolay ve uygundur.
- Ürün oluşum süreci kontrol edilebilmektedir.
- Daha kararlı bir yapıya sahiptir.
- Uzun süreli ve birden fazla kez kullanılabilir.
- Sürekli işlemlerde kullanımı uygundur.

¹ İngilizce “mechanistic” teriminden direkt Türkçeleştirilmiştir. Yalnızca fiziksel süreçlerle belirlenen ya da tek başına fiziksel işlemlerle tayin edilen unsurlar için kullanılmaktadır.

- Sıcaklık ve pH gibi çevre şartlarına karşı daha dayanıklı olmaktadır.
- Enzimlerin ürünleri kirletmesi söz konusu olmamaktadır.
- Reaksiyon bittiğinde ortamdan uzaklaştırılması çok daha kolay olmaktadır.

Enzim immobilizasyonu yapmak için kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler şu şekilde sıralanabilmektedir (Tischer ve Wedekind, 1999):

- Tutuklama
 - Lipozom tekniği
 - Mikrokapsülleme
 - Jelde tutuklama
- Bağlama
 - Çapraz Bağlama
 - Enzim kopolimerleşmesi
 - Taşıyıcıya Bağlama
 - Biyospesifik bağlama
 - Kovalent bağlama
 - Şelat bağlama
 - İyonik bağlama
 - Çapraz bağlama ve adsorpsiyon
 - Fiziksel adsorpsiyon

Yukarıda sıralanan yöntemlerden hangisinin seçileceği reaksiyona göre belirlenmektedir. Özellikle immobilizasyon sonrasında enzim aktif merkezini zarara uğratmayacak yöntemlerin seçilmesine dikkat edilmektedir. Bu nedenle çalışılan enzimin yapısının bilinmesi çok önemlidir. Immobilizasyonun başarılı olabilmesi için dikkat edilmesi gerekenler şu şekilde sıralanabilir (Tischer ve Wedekind, 1999):

- Destek materyalin mekanik kararlılığı ve fiziksel formu gibi mekanik özellikleri dikkatli incelenmelidir.
- Immobilizasyon öncesinde reaksiyonun doğası incelenmeli ve katalizör olarak kullanılacak enzimin metodu ona göre seçilmelidir.
- Immobilizasyon gerçekleştikten sonra bağlanmayan enzimin uzaklaştırılmasında enzimi etkilemeyecek bir yıkama işlemi seçilmelidir.

- Enzimin aktif ucu çok iyi korunmalıdır. Sistein ya da glutatyon gibi destekler ile enzimler birlikte kullanılarak ucun korunması sağlanmalıdır.
- Enzimin aktif uçlarının reaksiyona girmemesi ve çapraz bağlayıcılarla etkileşmemesi oldukça önemlidir. O nedenle olabildiğince büyük çapraz bağlayıcı reaktif kullanılmalıdır.
- Reaksiyonun gerçekleşeceği şartlarda kararlı bir enzim seçilmelidir.

2.15. Enzimlerin Tekstil Sektöründe Kullanım Alanları

Enzimler tekstil terbiyesinde farklı amaçlar için fazla atık su yükü yapmamaları, az miktarda kullanılıyor olmaları, çevre dostu nitelikleri, biyolojik olarak parçalanabilmeleri ve doğal katalizör olmaları nedeniyle kullanılmaktadır. Enzimlerden (Eker, 2011);

- Katalaz enzimleri;
 - Hidrojen peroksit ağartmasından sonra, flottedeki peroksiti su ve oksijene parçalamaktadır
- Pektinaz enzimleri;
 - Ağartma öncesi pamuklu mamullerin hidrofilleştirilmesinde;
 - Rami, jüt, kenevir ve keten gibi bitkisel liflerin enzimatik havuzlama işlemlerinde kullanılmaktadır.
- Proteaz enzimleri;
 - Yünlü mamullere keçeleşmezlik özelliği sağlamada,
 - Boyarmadde alımını arttırmada,
 - İpek mamullerden ise serisin uzaklaştırma işleminde yararlanılmaktadır.
- Selüloz enzimleri;
 - Kumaş yüzeyini düzgünleştirmede,
 - Boncuklanma eğilimini azaltmada,
 - Biyoparlatmada,
 - Tüylülüğü azaltmada,
 - Tutumun geliştirilmesinde,
 - Merserizeli ürünlerde materyal yapışmasını engellemede
 - Zararlı kimyasal madde ve ponzataşı kullanmadan taş yıkama efektinde
 - Denim kumaşlara eskimiş görünüm kazandırmada kullanılmaktadır.

- Amilaz enzimleri;
 - Nişasta haşılını uzaklaştırmada kullanılmaktadır.

2.16. Ham İpekte Serisinin Giderilmesi

Ham ipekte serisinin uzaklaştırılması; su, sabun, enzim, asit, alkali, yüksek basınç ve sıcaklık ile yapılmaktadır. Bunlar aşağıda başlıklar halinde tek tek ele alınmaktadır.

2.16.1. Su ile Serisin Uzaklaştırma

Ham ipek lifi oda sıcaklığında suda çözünmez, ancak kaynayan suda çözünmeye oldukça duyarlıdır. 115 °C'da basınç altında su ile ekstraksiyon, serisini fibroinden ayırmak ve serisin gidermek için çeşitli araştırmacılar tarafından kullanılmıştır (Mosher, 1932; Shelton ve Johnson, 1925). Serisini ham ipekten uzaklaştırmak için 100 °C'ın üzerindeki sıcaklıklarda su ile uzun süre otoklavlanmalıdır. Bu işlemde 2 saat boyunca 120 °C'da ham ipek su ile muamele edilmekte ve 4 defa arka arka uygulanan işlem sonucunda serisin tamamen uzaklaştırılmaktadır (Duran ve ark., 2007; Dunn ve ark., 1944).

Taze kozalardaki serisin kristalimsi olmayan bir moleküler yapıya sahiptir ve neredeyse %100'ü suda çözünür proteinden oluşmaktadır. Kozanın içinde bulunduğu koşullar, saklama koşulları ve iplik üretimi süreçlerinden de geçmesi nedeniyle değişmekte, bozulma olmakta ve çözünürlüğü belirgin bir biçimde değişmektedir. Sarma işlemi sırasında ipek kozalar sıcak su banyosunda 50-60°C'da tutulmakta ve sonuç olarak serisinin yaklaşık %1 ila %32'ü çözünmektedir (Carboni, 1952).

Ham ipek ipliğin sonraki zaman içerisinde yüksek sıcaklıklarda ısıtılması ise, kademeli serisin uzaklaştırılmasında etkili olmaktadır (Gulrajani ve Chatterjee, 1992).

2.16.2. Sabun ile Yapılan İşlem

Sabun çözeltilerinde ham ipekten serisin giderme ve kaynatma işlemleri 200 yıldan uzun bir süredir yapılmaktadır. Önerilen standart yöntemde zeytinyağından elde edilen Marsilya sabunu kullanılmaktadır. Diğer birçok sabunda bir derece kadar başarı göstermiştir. Bunlar içerisinde hurma yağı sabunu, domuz yağı sabunu ve oleik asit sabunu da bulunmaktadır (Babu, 2013).

Sabun ile serisin uzaklaştırılmasında hem ipek lifi boyanmakta hem de serisin uzaklaştırılmaktadır. İşleme tabi tutulacak olan materyal 50 dakika boyunca sabun çözeltisine maruz bırakıldıktan sonra işleme bir boya karışımı ile devam edilmekte ve su ile yıkama yapılmaktadır (Duran ve ark., 2007).

Tsunokaye (1932), sabun çözeltisinin serisin giderme işleminin, sabunun hidrolizi ile oluşan alkaliye bağlı olarak gerçekleştiğini öne sürmüştür. Alkali, serisin ile kimyasal bir bağ oluşturmakta ve soda tuzu üretmektedir. Şişmiş serisin, sabun tarafından ayrılmakta ve sabunun emülsifiye katyon etkisinden dolayı suda çözünmektedir. Tam serisin giderme işlemi için gereken sabun miktarı, ipeğin doğası ve tipine göre değişiklik göstermektedir. Genellikle materyalin ağırlığına göre %20-30 sabun kullanılmaktadır. Kaynamada 90-120 dakikalık bir giderme süresi de yeterli görülmektedir. Hidrolize etme kapasitesinin en yüksek olduğu sabunlar, serisin giderme işleminde en etkili olanlardır. Zeytinyağı sabunu ve türevleri, daha iyi parlaklık verdiği ve hidroliz derecesi yüksek olduğu için uygun görülmektedir.

Sabun kumaşın beyazlığını, parlaklığını ve dokusunun kalitesini artırmakta ve yumuşatıcı etki göstermektedir. 90 °C'da sabun ile muamele edilen ipeğin, kaynama sıcaklığında muamele edilenlere göre daha üstün bir renk ve dokuya sahip olduğu gözlemlenmiştir (Mosher, 1932). Doymamış yağ asitlerinden ya da yağlardan yapılan sabunlar ipek üzerinde doymuş yağ asitlerinden üretilenlerden daha iyi parlaklık vermektedir (Babu, 2013).

Bununla birlikte sabunlarla giderme işleminin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Sabunla kullanılan suyun kalitesi ipeğin kalitesini etkilemekte, sudaki kalsiyum ve magnezyum gibi metalik iyonlar sabunla birleşerek lif üstünde birikerek parlaklığı azaltan çözünmez metalik sabun üretimine yol açmaktadır. İpek içindeki atık sabun düzensiz boyama, sarılık ve gevrekleşme gibi problemlere neden olmaktadır. Ayrıca sabun ile yapılan işlemlerde kullanılması gereken sabun miktarı yüksektir. Bu sebepten, ithal edilen marsilya sabunu ve sodyum oleat sabununun maliyetleri yüksek olduğundan yerli sabunlar tercih edilmekte bu da sorunlara neden olmaktadır. Bu sorunların çözülmesi için daha düşük maliyetli sabunlarla alkali karışımı kullanılmaya başlanmıştır (Brezezinski ve Malinowska, 1989). Bu kombinasyon serisin giderme sürecini hızlandırmakta, hem ekonomi hem de kalite açısından daha üstün bir sonuç

vermektedir. Sabun çözeltisine ilave edilmek için önerilen bazı alkaliler şu şekildedir: sodyum silikat, sodyum bikarbonat, sodyum karbonat, sodyum fosfat-sodyum hidroksit-sodyum karbonat ve sodyum bisülfitin karışımından hazırlanan tamponlardır. (Gulrajani, 1992; Kimmell ve Steiger, 1970).

2.16.3. Enzimlerle Serisin Giderme

Tripsin, papain ve bakteri enzimleri, ipek serisin giderme işleminde kullanılan başlıca enzim türleridir. Bu enzimler "proteaz" olarak bilinirler, çünkü protein yapısını bozarlar ve polipeptitler, peptitler ve diğer maddeleri $-CO-NH-$ bağlantısının hidrolizi ile üretirler. Her türlü proteazın özellikleri kullanımdan önce çalışılmalıdır. Serisin, alkali hale geldiğinde kolaylıkla çıkarılır ve böylece alkali banyosunda stabilite ve aktivasyon gösteren proteazlar en etkili olarak kabul edilir. Tripsin ve papain, lizin ve argininin karboksil gruplarının oluşturduğu peptid bağlarını hidrolize etmede en etkili olanlardır. Serisin ve fibroin, bu amino asitleri farklı oranlarda içermektedir (Babu, 2013).

Tripsin, pankreas tarafından salgılanan bir serin proteazdır. 37 °C sıcaklık ve 7-9 pH aralığında en aktif halindedir. Lisin ve arjininin karboksilik asit grubu ile bitişik amino asit grubu arasındaki peptid bağları ile reaksiyona girmektedir. Amonyum bi karbonatın (0.1 M), bu işlem için iyi bir tampon olduğu düşünülmektedir. Tripsin konsantrasyonunun, sıcaklığın ve muamele süresinin hidroliz yoluyla ipekten serisin çıkarılmasına olan etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Buna göre; %1'lik tripsin çözeltisi 37 °C sıcaklıkta 10 saat içinde tamamen hidrolize olan serisin ile sonuçlanmaktadır. %1 ve %8'lik tripsin çözeltisi ile muamele edilen ham ipekte ise 4 saat sonunda giderilen serisin miktarı %26-28 arasında olmaktadır. Geleneksel olarak sodyum karbonatla işleme tabi tutulmuş ipek liflerinin gerilme mukavemeti, tripsinle muamele edilmiş liflerden daha düşük olmaktadır (Krsyteva ve ark., 1981).

Papain, papirüs lateksinden izole edilen bir sülfidril enzimidir ve birçok kaynaktan kolayca temin edilebilir. pH 5 ve 7,5 arasında 70–90 ° C'da optimal olarak aktiftir ve bir sülfidril reaktifiyle aktivasyon gerektirir. Aktive edilmiş papain, lisin ya da arjininin karboksilik asit grubu ile bitişik amino asit kalıntısı arasındaki peptid bağlarına saldırır. Histidin karboksilik asit grubunda ve aynı zamanda glisin, glutamik asit, glutamin, lösin tirosin kalıntılarında küçük bir yarıлма meydana gelir. Papain, ipekte serisin giderme

işlemi için yoğun olarak araştırılan tek bitki proteazıdır. Papain ile erimeyen ipek, serisini şişirmek için sıcak su ile ön işlem gerektirir. Enzimin sonraki kuluçkalanması, bir aktivatörün varlığında uygun pH ve sıcaklık koşulları altında serisin giderme sıvısı içinde gerçekleştirilir. Başlangıçta, potasyum siyanür veya hidrojen sülfür varlığında 50-70° C’da papain kullanımı önerilmiştir. Daha sonra, daha az zehirli bir karakterin diğer aktivatörleri olan, sodyum hidrosülfür, sülfoksilat veya sülfid de önerilmiştir (Babu, 2013; Gulrajani, 1992).

Serisin giderme işleminde bakteriler ile de muamele yapılabilmektedir. NOVOZYMES tarafından pazarlanan bir bakteri enzimi Alcalase’nin, serisini hidrolizlemede çok etkili olduğu bulunmuştur. Lee ve ark. (1986) bu enzimi tripsin ve papain’dan daha etkili bulmuştur. Serisini bir saat içinde 60 °C’da ve pH 9’da tamamen hidrolize edebilmektedir. Alcalase ile işlenmiş kumaşların fiziko-mekanik özellikleri, geleneksel sabun-soda kaynatılmış ipekten daha iyi bulunmuştur. İpekte serisin giderme için uygun bulunan bir başka alkali kararlı proteaz ise, Advanced Biochemicals, India tarafından pazarlanan Degummase’dır. 50 ° C’da ve 8.75 pH’da en etkili olduğu bulunmuştur. Bu çalışmalar enzimlerin daha önce düşünülenlerden daha hafif ve güvenli olduğunu göstermiştir. Ancak; enzimlerin yüksek konsantrasyonlarda ve daha uzun sürelerde kullanılması, ipeğin bozulmasına yol açabileceğinden dikkatli olunması gerekmektedir (Babu, 2013).

Enzimler ile serisin uzaklaştırmada Rohm’un gerçekleştirdiği uzaklaştırma ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmada 40 °C sıcaklıkta %1-4 oranında borax ya da soda içeren %0.05’lik pankreas preparasyonu çözeltisi ile ipek materyali muamele edilmektedir. Daha sonra 30 dakika boyunca 90-100 °C tutulan materyalden serisini uzaklaştırılmış ipek elde edilmektedir. Yapılan çalışmalarda genellikle kullanılan oranlar şu şekildedir (Duran ve ark., 2007):

- %1,5 pankreatin
- Flotte oranı= 1:30
- pH = 8
- 48 saat işlem

Guljarani ve arkadaşları (1996), ipek üzerinde ticari olarak temin edilebilen sekiz farklı giderme enzimi kullanmışlardır. Degummase 1000L, Protosol, Tripsin, Alkalaz, Proteaz A, Proteaz N, Pepsin ve Proteaz M enzimlerini kullanan araştırmacılar konsantrasyon ve zamana göre giderme koşullarını her enzim için optimize etmişlerdir. Enzim aktivitesi, giderme işlemi etkinliği, ağırlık kaybı, gerilme mukavemeti ve parlaklık açısından da değerlendirme yapan araştırmacılar, enzimlerin çoğunluğunun kullanıldığı giderme işlemlerinde ağırlık kaybının %24 oranında olduğunu, yalnızca Degummase 100 L enziminin %15 kayıp gösterdiğini saptamışlardır. Tripsin ve pepsin enzimleri ile yapılan giderme işlemlerinde oldukça düşük kayıplara rastlamışlardır. Çalışmada giderme işlemi yapılan numunelerin hiçbirinde önemli bir mukavemet kaybı gözlemlenmezken, parlaklıkta belirgin bir gelişme görmüşlerdir. Ayrıca çalışmada taramalı elektron mikroskobu sonuçlarında protosol enziminin hem ağırlık kaybı hem de kumaşın düzgünlüğü açısından en iyi sonuçları veren enzim olduğu saptanmıştır.

Guljarani ve arkadaşları (2000), ipek lifinden lipaz ve proteaz ile serisin giderme işlemini gerçekleştirdikleri çalışmalarında lipaz ve proteaz enzimlerinin bir kombinini kullanmışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda kombin enzim ile işleme tabi tutulmuş örnekler ile, Marsilya sabunu ile işleme tabi tutulmuş örnekleri karşılaştırmışlar ve ağırlık kaybının aynı ancak ıslanabilirliğin kombin enzimde de daha iyi olduğunu saptamışlardır.

Arami ve arkadaşları (2007), Pers ipeğinde karışık proteolitik enzimlerle serisin giderme işlemi uyguladığı çalışmasında, pers ipek ile alkalaz, savinaz ve bu enzimlerin karışımlarının farklı alkalaz / savinaz ağırlık oranlarıyla (0/1, 0,25 / 0,75, 0,5 / 0,5, 0,75 / 0,25 ve 1/0 g/L) inceltilmesinin fizibilitesini araştırmışlardır. Sonuçlar, ortak bir ipek serisin giderme işlemi olan sabun ile giderme işlemiyle karşılaştırılmıştır. Ayrıca muamele süresi, enzim konsantrasyonu ve sıvı oranı gibi parametrelerin giderme üzerindeki etkinliği de araştırılmıştır. Çalışmada enzimatik serisin giderme işlemi, yaklaşık 30 dakikalık bir çalışma süresiyle 55 °C’da gerçekleştirilirken, sabunla serisin giderme işlemi, 120 dakika içinde kaynama noktasında gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak; çıkarılan optimum serisin miktarı, 30 dakika içinde alkalaz için %21,52, 60 dakikada savinaz için %20,08 ve 120 dakikada sabun için %22,58 oranında saptanmıştır. Aynı zamanda, enzimatik muamele, ipek ipliğinin mukavemet alkalaz için

(33.76 cN / tex ve savinaz için 32.03 cN / tex) ve uzama (alkalaz için %20,08 ve savinaz için %18.42) gibi özelliklerini iyileştirmiştir. Elde edilen değerler, sabun giderme yöntemindeki mukavemet (29.90 cN / tex) ve uzamadan (%18.59) daha iyi olduğunu göstermiştir. Bir enzim karışımı (0.5 / 0.5 g / L) kullanımıyla, iyi ağırlık kaybı (%22.43), mukavemet (33.22 cN / tex) ve uzama (%17,74) değerleri saptanmıştır. Ayrıca çalışmada taranan elektron mikroskop görüntüleri gözlemlenen verileri doğrulamış ve desteklemiştir.

Vaithanomsata ve Kitpreechavanich (2008), ipek serisin giderme işlemi sırasında üretilen serisin proteininin incelenmesi için araştırma yapmışlardır. Araştırmada Tayland'daki geleneksel giderme işleminden elde edilen serisin atık çözeltisinin yüksek BOD (4840 mg / L), COD (8870 mg / L) ve azot içeriği (%0.11)ne sahip olduğu belirlenmiştir. Bu belirtilen protein değerleri sulardaki kontaminasyonun oranını ve atık su arıtımı için maliyetin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Değerli serisin proteinini iyileştirmenin yanı sıra muamele maliyetlerini azaltmak için, geri kazanılmış serisinin membran filtrasyonu ve enzimatik hidrolizinin de ele alındığı çalışmada; sonuçlar, membran filtrasyon işleminden sonra 2427-9863 Da moleküler ağırlığa sahip olan bir miktarda serisin proteininin geri kazanılmasının yanı sıra atık suyun kalite iyileştirmesini (BOD, 158 mg / L; COD, 260 mg / L) hızlandırdığını göstermiştir.

Nakpathom ve arkadaşları (2009), Papain enzimi ile ipek lifleri üzerinde yaptığı serisin giderme işleminde geleneksel alkali sabun yöntemi ile karşılaştırma yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada giderme işleminin etkinliği, ağırlık kaybı, çekme mukavemeti, taramalı elektron mikroskobu ölçümleri, renk boyama testi ve doğal lak boyası ile boyanabilirlik yüzdesi değerlendirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, papain enzimatik ve alkali-sabun ile serisin giderme işlemlerinde liflerin ağırlık kaybının yüzde %20-22 arasında olduğu ve birbirinden farklı olmadığı saptanmıştır. Çekme mukavemetinde ise düşüşler sıcaklığa bağlı olarak değişiklik göstermiş ve yüksek sıcaklıkta papain enzimi ve alkali sabun da çekme mukavemeti %46'lara varan düşüşler gösterirken, oda sıcaklığında bu oranlar azalma göstermiştir. Ayrıca taramalı elektron analizleri ile yapılan giderme işlemi doğrulanmıştır.

Mahmoodi ve arkadaşları (2010), ipeğin temiz ve çevre dostu yüzey modifikasyon teknikleri olarak ultrasonik, ultrasonik sabun ve ultrasonik-enzim (alkalaz, savinaz ve

bu enzimlerin karışımları) ile serisin giderme işleminin fizibilitesini araştırmışlardır. Ayrıca çalışmalarında sonikasyon zamanı, sabun, ultrason-enzim, enzim konsantrasyonu, serisin giderme süresi ve enzim karışımı gibi parametrelerin ipek serisin giderme üzerine etkinliğini incelemişlerdir. Verilerin değerlendirilmesi, ağırlık kaybı, mukavemet ve numunelerin uzaması ölçümüyle gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, enzimatik işlemin, mukavemet ve uzama gibi ipek lif özelliklerini geliştirdiği tespit edilmiştir. Ayrıca bu araştırmanın bulguları, yeni çevre dostu tekstil liflerinin potansiyel üretimini destekler nitelikte bulunmuştur.

Ho ve arkadaşları (2012), biyobozunur polimer kompozitleri için ipek böceği ipek liflerinde serisin giderme süresinin etkisini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmalarında; son zamanlarda modern ürün geliştirme ve biyomühendislik uygulamaları için doğal malzemelerin kullanılmasının oldukça popüler olduğunu belirtmişlerdir. Kozadan çıkarılan ipekböceği ipek liflerinin üstün mekanik ve biyobozunur özellikleri nedeniyle biyomedikal mühendislik uygulamaları için ümit vaat eden bir materyal olduğunu öne sürmüş ve yaptıkları çalışma ile ipek lif takviyeli biyobozunabilir/biyoelimine edilebilir polimer kompozitler üretilirken, hidrofilik serisinin, çoğu polimerle zayıf ara yüzey bağlanmasına neden olduğu ve bu nedenle kompozitlerin sonuçtaki özellikleri etkilediği sonucuna varmışlardır. Ayrıca fibroin yüzeyindeki serisin tabakalarının implant uygulamaları için ipeğe karşı biyouyumlu olduğu ve aşırı duyarlılığa karşı olumsuz etki yaratabileceği de çalışmada belirtilmiştir. Çalışma ile birlikte tussah ipek için daha temiz ve çevre dostu modifikasyonların polimer esaslı kompozitler ile yapılabileceği belirtilmiş ancak ipeğin mekanik özellikleri, lif yapısı ve fibroin hizalamasının değişmesi nedeniyle serisin giderme süresinden etkilendiği saptanmıştır.

Atav ve arkadaşları (2014), ipektaki serisin artıklarının giderilmesinde en uygun aktif merkezli proteaz enzimlerinin saptanması için yaptıkları çalışmalarında, ipekli kumaşlarda serisin artıklarının giderilmesinde ön işlem için “%20 Marsilya sabunuyla 95 °C’da 60 dak” ve “%2 Savinase enzimi ile 50 °C’da 30 dak.” Olmak üzere iki alternatif denemişlerdir. Bu alternatiflerin ekolojik bir alternatif olarak aktif merkeze sahip önemli proteaz enzimlerinin kullanımına uygun olduğu saptanmıştır. Özetle çalışmada;

- Mekanik ve morfolojik özelliklerinin analizi ile yüzey saflığı, serisin giderme zamanı ve sıcaklık gibi farklı giderme parametrelerin tussah ipeğe etkisi tartışılmıştır.
- Polimer esaslı kompozitlerde tussah ipek için daha temiz ve çevre dostu bir yüzey modifikasyonu tekniği önerilmiştir.
- Tussah ipeğin mekanik özelliklerinin lif yapısının değişmesi ve fibroin hizalanmasından dolayı serisin giderme süresinden etkilendiği bulunmuştur.

2.16.4. Asit ile Serisin Giderme İşlemi

Sülfürik, hidroklorik, tartarik ve sitrik asitler gibi bazı asitler serisin giderme maddeleri olarak kullanılabilir. Viktorov ve Bloch (1933), ipeğin sülfürik ve hidroklorik asitlerle giderme işlemlerini incelemişlerdir. Organik asitlerin etkisinin, mineral asitlerden daha az belirgin olduğu bildirilmiştir. Flensburg ve Hammers (1988) ise, asit ile giderme işleminin ticari bir ölçekte yapıldığını bildirmişlerdir. Bu araştırmacılar, tartarik ve sitrik asitle ipeği yapışkan maddelerden ayırmışlar ve ipek liflerinin gerilme mukavemeti ve uzaması açısından bu muamelelerin çok iyi sonuçlar verdiğini, bazılarının ise geleneksel giderme işlemi ile elde edilenlerle karşılaştırılabilir olduğunu, bazılarının ise daha üstün olduğunu belirlemişlerdir (Babu, 2013).

İpek iplik ve kumaşın anorganik asitle serisin giderme işleminde yapılan çalışmada aşağıdaki koşullar uygulanmıştır. (Gulrajani ve Chatterjee, 1992):

Konsantrasyon: 0.05 mol / L. (oksalik asit)

Muamele süresi: 60 dk.

Sıcaklık: 100 ° C

İyonik olmayan yüzey aktif madde: 3 g / L.

2.16.5. Alkali ile Serisin Giderme

Alkali ile serisin gidermede COOH grupları çözünebilir COONa⁺ haline alkaliler ile dönüştürülmektedir. Bu işlemde serisin alkaliyi absorbe etmekte ve giderme gerçekleştirilmektedir (Duran ve ark., 2007).

Alkalilerin proteinler üzerinde güçlü bir yıkıcı etkisi bulunmaktadır. Verilen bir örnekten serisin giderilmesi için gerekli olan muamele şiddeti, ipek tipine bağlıdır.

Alkali ile serisin giderme sabunla kaynatma işlemi ile birlikte uzun süredir yapılmaktadır. Sabun serisin giderme ajanı olarak kullanılırken alkaliler sürece yardımcı olmaktadır. Alkali bazlı yöntemler kimyasalların maliyetlerini azaltmakta, muamele süresini 90-120 dakikadan 10-30 dakikaya düşürerek verimliliği artırmaktadır. Alkali hidroliz proteinleri direkt olarak peptid bağlarına saldırmakta ve bu da serisin gidermeyi kolaylaştırmaktadır. Esas olarak etkilenen aminoasitler genellikle sistein, serin, treonin ve arjinin olmaktadır (Sanger, 1952).

Guljarani (1992), hazırlamış olduğu derlemede giderme maddeleri olarak kullanılmak üzere çeşitli alkalileri incelemiştir. Bunlar sodyum hidroksit, sodyum karbonat, potasyum karbonat, sodyum silikat, trisodyum fosfat, sodyum pirofosfat, sodyum bikarbonat, boraks ve amonyaktır. Sodyum karbonat en fazla tercih edilen alkalidir. Tekli alkaliler yerine tampon sistemlerinin kullanılması, istenen pH değerini korumak için daha uygun görülmektedir. Bu tampon sistemlerinden bazıları şu şekildedir (Bryant, 1950; Gulrajani ve ark., 1990):

- Potasyum karbonat-sodyum bikarbonat
- Sodyum karbonat-sodyum bikarbonat
- Disodyum hidrojen fosfat-trisodyum fosfat

Yalnız alkali ile giderme işlemi, zayıf ıslatma özelliklerine sahip ipek ile sonuçlanmaktadır. Ancak, iyonik olmayan yüzey aktif bir maddenin alkalilerle birlikte uygulanması halinde, ıslatma özellikleri, giderme hızını etkilemeden önemli ölçüde gelişmektedir (Gulrajani ve ark., 1990). Ayrıca, geciktirme oranının sadece pH'a değil, aynı zamanda tampon çözeltideki toplam elektrolit konsantrasyonuna da bağlı olduğu bildirilmiştir (Sadov ve ark., 1978). Örneğin, pH = 10,00 olan bir 0,1 N karbonat-bikarbonat çözeltisi içinde 90 °C sıcaklıkta ipek serisin giderme işlemi için 20 dakika gereklidir; 0,05 N'lik bir çözelti içinde ipek serisin giderme için 30 dakika ve 0,02 N'lik bir çözelti içinde 60 dakika gereklidir.

Sudaki tuzların varlığı, Donnan membran teorisine göre, dış ve iç fazlardaki iyonların dağılımına bağlı olarak, alkali ile muamele edilen ipeğin bozunmasını arttırmaktadır. Negatif yüklü fibroin içeren bir alkali çözeltiye tuz ilavesi, iç fazdaki -OH gruplarının konsantrasyonunu arttırmakta ve bu da fibroine saldırmaktadır. $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ (sodyum

hidrojen pirofosfat) gibi metal-şelatlama maddelerinin eklenmesi, alkali ile giderme sırasında ipeğin zarar görmesini önlemektedir (Babu, 2013).

2.17. İpek Liflerinin Boyanması

İpek, asit, metal-kompleks, reaktif boyarmaddeler gibi çeşitli boyarmaddeler kullanılarak boyanmaktadır. Asit boyarmaddeler ipek ve yün için daha uygundur. Asit boyalar, ipeklerin boyanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu boyarmaddeler organik asitlerin (çoğunlukla sülfonik asit) sodyum tuzlarıdır ve asidik ortamda uygulanırlar. Boyama ve baskı, ipek malzemelerin katma değerine yol açacak şekilde ipek üzerine en güzel renk ve tonları getirmeyi mümkün kılar. İpek yapısından dolayı neredeyse tüm renk yelpazesinde ve renk tonlarında boyanabilmektedir. Havadaki nemi emmeye yönelik olağanüstü kapasite, fibroin moleküler yapısının nispeten basit ve düzenli olması, hidrojen bağlarının ve elektrostatik bağların bolluğu, ipek lifini çok iyi bir boya afinitesi ile uygun bir substrat haline getirmektedir. Anyonik boyarmaddeler, yani asit ve direkt boyarmaddeler, elektrostatik ve hidrojen bağları ile bir ‘Boya-Lif’ kompleksi oluştururlar (Sargunamami, 2015).

Selüloz boyamaya benzer şekilde, ipeğin boyanması üç aşamaya ayrılmaktadır (Uddin ve Hossain, 2010):

- Boyanın boyama banyosundan lif yüzeyine adsorpsiyonu
- Boyanın ipek lifinin içine difüzyonu
- Boyanın fibroin içindeki reaksiyon merkezleri ile sabitlenmesi

Boyama koşullarının seçiminde aşağıdaki faktörler dikkate alınmalıdır (Uddin ve Hossain, 2010):

- Boyarmadde reaktivitesi
- Boyanın fiksasyon ve hidrolizi oranı
- Fibroin protonasyonu
- İpek lif hasarı.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1. Ham İpek Lifi

Çalışmalarda Kirman İplikten temin edilen ham beyazlığı 54,474 Stensby, parlaklığı 51,515, mukavemeti 1,67122 N/mm² , maksimum uzaması %16.6571 değerlerine sahip ham ipek lifleri kullanılmıştır.

3.1.2. Kimyasallar ve Yardımcı Maddeler

Marsilya Sabunu

Marsilya sabunları yüzyıllar öncesinde, Halep'den gemilerle gelen sabunların artık gelmemesi üzerine Marsilyalıların sabun yapımına başlaması ile üretilmeye başlanmıştır. Geleneksel yöntemlerle kazanlarda pişirilen sabunun özelliği, en az %70 zeytinyağı içermesidir.

Dünyanın belirli bölgelerinin derinliklerinden çıkarılan doğal Fransız Yeşil Kili, yağın emilmesini sağlar ve sabuna pürüzsüzlük ve yumuşaklık hissi verir. Bunun yanında kil, kendine has yeşil rengini sabuna vererek Marsilya Sabununu karakteristik görünümüne kavuşturur.

Sodyum Bikarbonat (NaHCO₃)

Sodyum bikarbonat kimyasal formülü NaHCO₃ olan bir kimyasal bileşiktir. Sodyum tuzlarından birisidir. Anti asit özelliği vardır. Suda çözünür. Beyaz katı kristal tozdur. Tekstil endüstrisinde tekstil materyallerinin ön terbiye işlemlerinde, ayrıca reaktif boyamada alkali ortam sağlamak için kullanılmaktadır.

Albegal Set

İpeğin ön işleminin sonunda albegal set kullanılarak pH dengelenir ve boya adımıyla egalizatör maddesi olarak görev yaptığından boyarmaddenin lif üzerinde eşit bir şekilde dağılmasını sağlar. Sonuç olarak ipek işletmelerinde nötralizasyon ve egalizatör maddesi olarak kullanılır.

Nuyasol Nek Islatici

Non-iyonik yapıda olan bu ıslatici her tür liften kir sökme, preparatların uzaklaştırılması ile hidrofilite arttırıcı olarak kullanılır. Su ile her oranda çözünür. pH değeri 7'dir. Yağalkoletoksilat ve poliglikoleter yağların karışımından oluşmaktadır. En etkili pH aralığı 5-11, sıcaklık aralığı ise 50-90° C'dir.

Asetik Asit (CH₃COOH)

Sanayide biyolojik ve sentetik yollar ile imal edilir. Tuz ve esterine asetat denir. Suda tamamen çözünür. Zayıf bir asittir. Tekstil sektöründe ard işlemlerde nötralizasyon maddesi olarak kullanılır.

Novozymes Savinase® 16 L

Nova Nordisk firmasının ürettiği, ticari adı savinase olan enzim bakteriyel kaynak olarak Bacillus sp. dan üretilir. Genellikle deterjan ve tekstil alanlarında kullanılır. Proteaz enzim grupları içerisinde yer alır. pH 7-11 aralığında aktivitesi vardır ancak pH 8.5-9.5 aralığında en yüksek aktiviteye sahiptir. Kullanılmaya başlandıktan sekiz hafta sonra savinase enziminin etkinliği %95 oranlarına inmektedir. Optimum çalışma sıcaklıkları ise 30-70 °C aralıklarındadır. Önerilen sıcaklık ise 50 °C'dir.

Amonyak (NH₃) ve Amonyum Klorür (NH₄CL)

Amonyak; Azot ve hidrojen bileşimi olan, keskin kokulu renksiz gazdır. Amonyak suda çok çözünmekle birlikte çözünen moleküllerin çok azı suyla tepkimeye girer. Bu nedenle amonyağın sulu çözeltisi baz özelliği gösterir. Bununla birlikte amonyak zayıf bir bazdır.

Amonyum klorür; suda kolaylıkla çözülür. Amonyum klorürün sulu çözeltisi hafif asidik özelliğe sahiptir. Bu iki kimyasal tampon çözelti hazırlamak için kullanılmıştır.

Boyarmaddeler

Çalışmalarda Huntsman Pürsan firmasından temin edilen Lanaset Red 2B asit boyarmadde ve Novacron Brilliant Red FN 3-GL reaktif boyarmadde kullanılmıştır.

Sodyum Sülfat (Na_2SO_4)

Sodyum sülfat, sülfirik asitin sodyum tuzudur. Lif üzerine alınan boyarmaddenin alım hızını ve boyamanın düzgünlüğünü kontrol etmek amacıyla kullanılmıştır.

Formik Asit (CH_2O_2)

Asidik ve reaktif boyama sularının pH 4.5-5 aralığında tampon görevi görmesi için kullanılmıştır.

Egalizatör

Çalışmalarda boyarmaddenin homojen dağılması için, Onan Kimya firmasından temin edilen Velsodye BBK marka noniyonik egalizatör kullanılmıştır.

3.1.3. Makineler

Numune Boya Makinesi

Dyeteck Polybath marka numune boyama makinesi, tekstil numunelerinin çektirme yöntemine göre boyama işlemi yapar. İstenilen reçeteye göre programlanabilir. Döner mil üzerine monte edilen toplam 12 adet boyama tüplerinden oluşmaktadır. Cihazda 36 ana program bulunmaktadır. Mil dönüş hızı 33 d/dk olup, ortam sıcaklığı ve 140 °C arasında çalışmaktadır. Bu makine enzimatik serisin giderme işleminde ve ipek liflerinin boyanmasında kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Numune boyama makinesi

Numune Bobin Boyama Makinesi

ATAÇ marka numune bobin boyama makinesi 100 °C' ın üzerinde de çalışabilen yüksek basınçlı bir sistemdir. 50 gram mamul hacmine sahip bir kazan yatağı vardır. 2 litre hacminde su alma kapasitesine sahiptir. Makine işlem ekranından istenilen program yazılabilir. Otomatik ve manuel olarak çalışma seçenekleri vardır. Çile ve Bobin halinde boyama yapmak mümkündür, içten – dışa, dıştan – içe sirkülasyon prensibiyle çalışmaktadır. Bu makinede yüksek basınç ve sıcaklık yöntemi ile serisin giderme işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.2. Numune bobin boyama makinesi

3.2. Yöntem

3.2.1. Deneysel Çalışmalar

Ham ipek lifinde bulunan serisin proteininin giderilmesi için, ipek liflerine sanayide uygulanan konvansiyonel Marsilya sabunu yöntemi, enzimatik ve yüksek basınç altında serisin giderme yöntemleri ön işlem olarak uygulanmıştır. Uygulanan bu ön işlemler farklı sıcaklık, süre ve konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir. İpek liflerinin ağırlık kaybı, yüzde uzama, kopma mukavemeti, beyazlık ve parlaklık sonuçları değerlendirilerek her bir yöntem için optimum çalışma koşulları saptanmıştır. Optimum çalışma koşullarında serisini sökülen ipek lifleri asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanmıştır. Boyanan numuneler renk verimi ve haslık kriterleri açısından konvansiyonel yöntemle serisini sökülen ipek lifleri ile karşılaştırılmıştır. Deneyler üç tekrarlıdır.

Konvansiyonel Yöntem ile Serisin Giderme

Kirman iplik firmasının uyguladığı ön işlem reçetesi referans olarak kabul edilip bu reçete doğrultusunda konvansiyonel işlem uygulanmıştır. Çizelge 3.1’de gösterilen işlem koşullarında 1:27 banyo oranında ham ipek lifi işleme tabi tutulmuştur.

Ard işlem için sırasıyla; 70 °C’ da durulama, 70 °C’ da Albegal Set ile nötralizasyon, soğuk durulama işlemleri yapılmıştır.

Çizelge 3.1. Konvansiyonel yöntem işlem koşulları

Konvansiyonel İşlem Koşulları ve Kimyasal Miktarları	
Kimyasal Madde	Konsantrasyon (g/l)
Marsilya Sabunu	3,33
Soda	2,26
Albegal Set (ml)	0,2
Sıcaklık (°C)	98
Süre (dk)	45
pH	9,5

Enzimatik Yöntem ile Serisin Giderme

Enzimatik işlem için ticari ismi Savinase® 16L olan serin tipi proteaz enzimi kullanılmıştır. Flotte amonyumklorür (5,35 g/l) / amonyak (%25’lik) (6,8 g/l) tamponu kullanılarak pH 8,5’a ayarlanmıştır. Savinase enzimi pH 8,5’ da en yüksek aktiviteye

sahiptir. Kumaş ağırlığına göre 3 farklı konsantrasyonda savinase kullanılmıştır. Enzimatik işlem Çizelge 3.2’de gösterilen işlem koşullarında 1:10 banyo oranında gerçekleştirilmiştir.

Ard işlem için sırasıyla; 70 °C’da durulama, 70 °C’da 10 dakika asetik asit ile nötralizasyon, soğuk durulama işlemleri yapılmıştır. Durulama ve nötralizasyon süresi 10 dakikadır.

Çizelge 3.2. Enzimatik yöntem işlem koşulları

Enzimatik İşlem Koşulları ve Kimyasal Miktarları									
Enzimatik Konsantrasyon (%) (k.a.g)	4			8			12		
Islatıcı (1 g/l)	0,1			0,1			0,1		
Asetik Asit (2 g/l)	0,2			0,2			0,2		
Sıcaklık (°C)	50			50			50		
Süre (dk)	20	30	45	20	30	45	20	30	45
pH	8,5								

Yüksek Basınç ve Sıcaklık Yöntemi ile Serisin Giderme

Yüksek basınç ve sıcaklık yöntemiyle serisin giderme işlemi, iplik bobin boyama makinesinde yapılmıştır. Hiçbir kimyasal kullanılmaksızın sadece sıcaklık ve süreler değiştirilerek serisin giderme işlemi yapılmıştır. üç farklı sıcaklıkta, üç farklı sürede ve 1:10 banyo oranında çalışılmıştır. İşlem koşulları Çizelge 3.3’ de gösterilmiştir.

Ard işlem için sırasıyla; 70 °C’da durulama, 70 °C’da asetik asit ile nötralizasyon, soğuk durulama işlemleri yapılmıştır. Durulama ve nötralizasyon süresi 10 dakikadır.

Çizelge 3.3. Yüksek basınç ve sıcaklık yöntem işlem koşulları

Yüksek Basınç ve Sıcaklık İşlem Koşulları			
	Süre (dk)		
100 °C	10	20	30
110 °C	10	20	30
120 °C	10	20	30
pH	7,1		

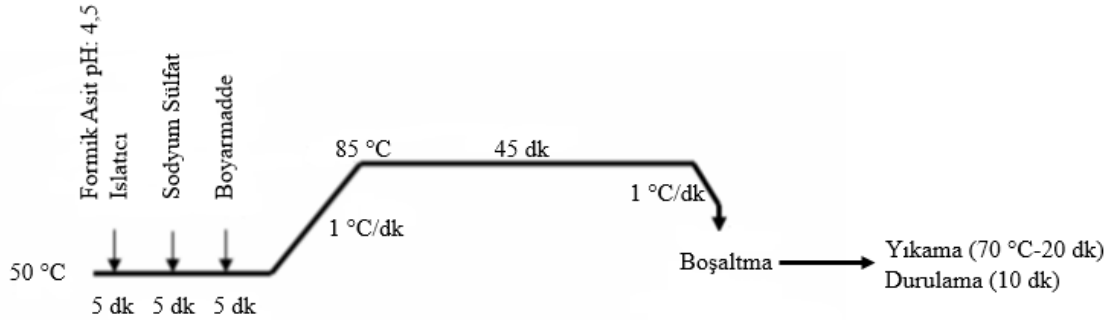
İpek Liflerini Asit Boyarmaddeleri ile Boyama

Ön işlemde serisini giderilmiş ipek lifleri çizelge 3.4’de belirtilen reçeteye göre Lanaset Red 2B asit boyarmaddesiyle boyanmıştır.

Çizelge 3.4. İpek liflerine uygulanan asit boyarmadde reçetesi

Asit Boyarmadde ve Yardımcı Kimyasal Oranları			
Boyarmadde Miktarı (%) (k.a.g)	1	2	5
Formik asit (%) (k.a.g)	1,5		
Sodyum sülfat (%) (k.a.g)	8		
Islatıcı (g/l)	0,5		
Banyo oranı	1:20		

Yukarıda gösterilen reçete doğrultusunda ön işlemde serisini giderilmiş ipek lifleri boyanmıştır. Şekil 3.3’de gösterilen asit boyama prosesine göre reçete uygulanıp farklı yöntemlerle serisini giderilmiş ipek liflerinin boya alım performansları incelenmiştir.



Şekil 3.3. Asit boyama prosesi

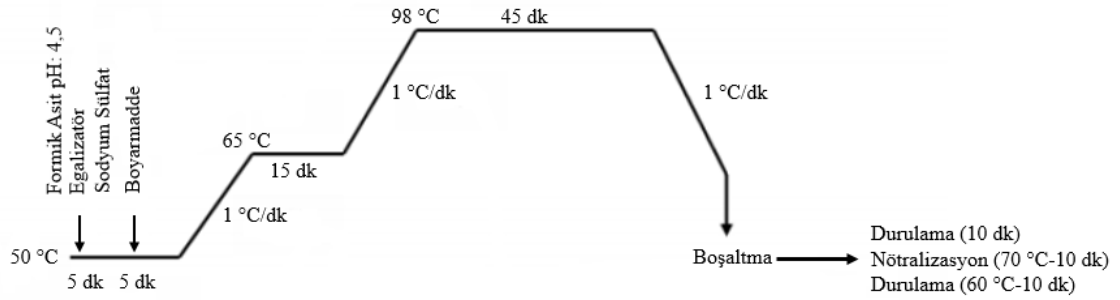
İpek Liflerini Reaktif Boyarmaddeler İle Boyama

Ön işlemde serisini giderilmiş ipek lifleri çizelge 3.5’de belirtilen reçeteye göre Novacron Brilliant Red FN 3-GL boyarmaddesiyle boyanmıştır.

Çizelge 3.5. İpek liflerine uygulanan reaktif boyarmadde reçetesi

Reaktif Boyarmadde ve Yardımcı Kimyasal Oranları			
Boyarmadde Miktarı (%) (k.a.g)	1	2	5
Formik asit (%) (k.a.g)	1,5		
Sodyum sülfat (%) (k.a.g)	8		
Islatıcı (g/l)	0,5		
Egalizatör (%) (k.a.g)	2		
Banyo oranı	01:20		

Yukarıda gösterilen reçete doğrultusunda ön işlemden serisini giderilmiş ipek lifleri boyanmıştır. Şekil 3.4’de gösterilen reaktif boyama prosesine göre reçete uygulanıp farklı yöntemlerle serisini giderilmiş ipek liflerinin boya alım performansları incelenmiştir.



Şekil 3.4. Reaktif boyama prosesi

3.2.2. Testler

Testler Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı’nda, TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı’nda ve Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği Laboratuvarı’nda yapılmıştır.

Kondisyon Odası

Projede kullanılan ham ipek lifleri ön işlemden önce ve sonra, TS EN ISO 139 standardına göre $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ sıcaklıkta $\% 65 \pm 4$ bağıl nem ortamında bekletilerek numunelerin izafi neminin korunması sağlanmıştır. Numuneler hava alabilen bir dolap içerisinde 24 saat kondisyona bırakılıp sonrasında ağırlık kayıpları ve diğer testler uygulanmaya başlanmıştır.

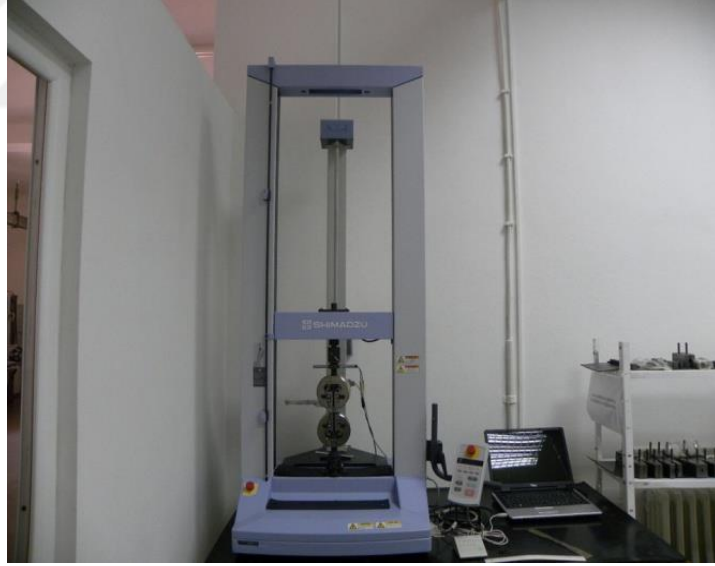
% Ağırlık Kayıpları

Kirman İplikten temin edilen ham ipek lifleri önce 20 °C ± 2 sıcaklıkta % 65 ± 4 bağıl nem ortamında 24 saat süreyle kondisyonlanmış olup ardından ağırlıkları tartılıp çeşitli yöntemlere göre serisin uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Numuneler işlem sonrası tekrar kondisyonlanıp tartılmış ve % ağırlık kayıpları hesaplanarak uygulanan yöntemlerin serisin uzaklaştırma verimlilikleri aşağıdaki formül esas alınarak kıyaslanmıştır.

$$\% \text{ Ağırlık Kaybı} = \frac{(\text{Ham Ağırlık} - \text{Ön işlem Sonu Ağırlığı})}{\text{Ham Ağırlık}} \times 100$$

Mukavemet ve Uzama İndeksleri Ölçümü

Konvansiyonel yöntem ve alternatif çevre dostu yöntemlerle serisini giderilen ipek liflerinin mukavemetleri ve % uzama miktarları şekil 3.5’de gösterilen SHIMADZU AGS-X serisi çekme testi cihazında yapılmıştır. 1 N ila 10 kN kapasiteli değiştirilebilir 11 farklı yük hücresi takılabilir ve masaüstü modeldir. 10 kN’luk ana gövdeye sahiptir.



Şekil 3.5. SHIMADZU AGS-X serisi çekme testi cihazı

İpek liflerinin çekme testleri TS EN ISO 5079 standardına göre yapılmıştır. 50 N’luk yük hücresi kullanılmıştır. Çekim hızı 20 mm/dk olup çeneler arası mesafe 20 mm’dir.

Beyazlık ve Parlaklık İndeksleri Ölçümü

Beyazlık ve parlaklık indeksleri 360 – 740 nm dalga boyları arasında ölçüm yapabilen Macbeth Color - Eye MS2020 spektrofotometresinde D65 ışık kaynağında 10 °C bakış açısı altında her bir örneğin 2 farklı bölgesinden 4 ölçüm alınmış olup, AATCC 110 – 1995 test metodu kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 3.6. Macbeth Color - Eye MS2020 spektrofotometre

Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

İpek liflerinin yüzey yapılarındaki morfolojisini ve serisin sökme yöntemleri arasındaki farkları görüntülemek amacıyla TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı'nda (BUTAL) bulunan Tescan marka Vega3 SBU model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak, numunelerin SEM fotoğrafları çekilmiştir.



Şekil 3.7. Tescan Vega3 SBU taramalı elektron mikroskobu

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) Ölçümü

Liflerin fonksiyonel gruplarında meydana gelen değişimleri saptamak amacıyla TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı'nda (BUTAL) bulunan Jasco FT/IR-4700 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi kullanılmıştır. Numunelerin FT-IR ölçümleri azaltılmış toplam yansıma (ATR) yöntemi metoduyla yapılmıştır. Bu cihaz oda sıcaklığı altında $350\text{-}7800\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde ölçüm yapmaktadır. Sonuçlar Spectra 4 cm^{-1} çözünürlüğünde elde edilmektedir.



Şekil 3.8. Jasco FT/IR- 4700 fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri

İpek Liflerine ısı analizi yapılarak oluşan enerji miktarlarını saptamak amacıyla TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı'nda (BUTAL) bulunan Perkin Elmer marka diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı kullanılmıştır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı; numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Güç telafisi prensibiyle çalışan diferansiyel taramalı kalorimetre cihazlarında, numune sıcaklığı ile referans sıcaklığı aynı tutulur. Eğer numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için numuneye verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla numunedeki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir. Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazlarının temel uygulama alanları ekzotermik ve endotermik ayrışma gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. Analizlerde 1-2 miligramlık lif numuneleri standart alüminyum tavalar ile kapatılmış ve liflere $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında sıcaklık uygulanmıştır. $10\text{-}20\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ bir ısıtma hızında, nitrojen akışı altında DSC analizi yapılmıştır.

Renk Verimi Ölçümleri

Boyanmış numunelerin renk ölçümleri Konica Minolta CM-3600A spektrofotometresinde (D65 ışık kaynağında 10 °C bakış açısı altında) Argetek Colormission v.3.4.1 yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Her bir örneğin 2 farklı bölgesinden 4 ölçüm alınmıştır. 360-740 nm'lik bölgede ve maksimum absorpsiyon dalga boyunda ölçülen reflektans (% R) değerleri ile Kubelka-Munk eşitliğinden faydalanılarak renk kuvveti (K/S) değerleri hesaplanmıştır.

$$K/S = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

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

K: Absorpsiyon katsayısı

S: Saçılma katsayısı

Spektrofotometre ile boyanmış numunelerin CIEL*a*b* değerleride ölçülmüştür, aynı zamanda aşağıda gösterilen CIELAB denklemine göre boyanmış numuneler arasında ΔE^* farkları hesaplanmıştır.

$$\Delta E_{CIELAB}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$



Şekil 3.9. Konica Minolta CM-3600A renk ölçüm spektrofotometresi

Yıkamaya Karşı Renk Haslığı Tayini

Asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanmış numunelerin yıkama haslığı tayini TS EN ISO 105-C06/A1S standardına göre yapılmıştır. Yıkama haslığı tayini için bir yüzüne multifiber dikilmiş olan numune, 40°C'da 30 dakika süreyle 4 g/L'lik deterjan

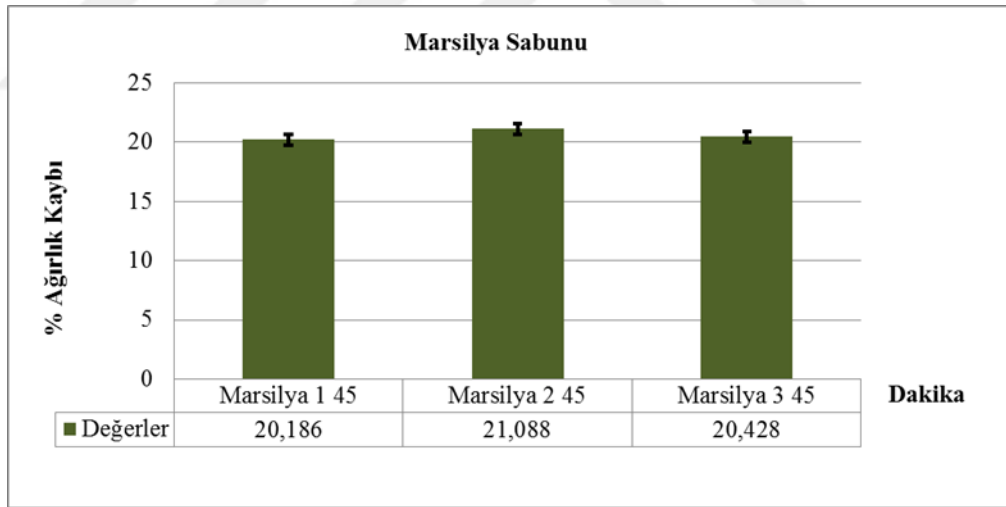
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, konvansiyonel ve alternatif çevre dostu yöntemlerle serisini giderilen ham ipek liflerinin serisin giderilme oranları belirlenmiştir. Belirlenen kalite parametrelerine göre alternatif yöntemlerde elde edilen sonuçların konvansiyonel yöntemde elde edilen sonuçlara göre kıyaslamaları yapılmıştır. Sonrasında konvansiyonel yöntem ve alternatif çevre dostu yöntemleriyle serisini giderilen ipek liflerinin asit ve reaktif boyarmaddelere göre renk verimlilikleri ve haslıkları incelenmiştir. Ölçümlerin yapılmasında bölüm 3.1.3, 3.2.1 ve 3.2.2’de belirtilen cihazlar, yöntemler ve testler baz alınmıştır.

4.1.Ağırlık Kayıpları

Konvansiyonel yöntem (Marsilya sabunu) ve alternatif çevre dostu yöntemlerle serisini giderilen ham ipek liflerinin ağırlık kayıpları 3.2.2’de belirtilen test metoduna göre yapılmıştır.

4.1.1. Konvansiyonel Yöntem (Marsilya Sabunu) ile Serisin Giderme İşleminde Ağırlık Kaybı

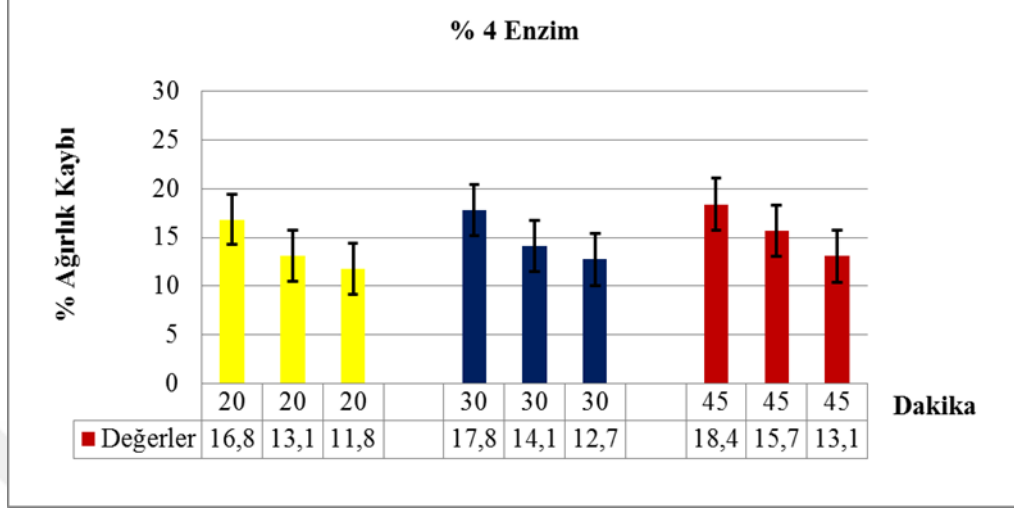


Şekil 4.1. Marsilya sabunu ile serisin giderme işleminde % ağırlık kaybı değerleri

Şekil 4.1’de konvansiyonel yöntemle göre serisini giderilen ham ipek liflerinin % ağırlık kaybı değerleri verilmiştir. Konvansiyonel marsilya sabunu ile serisin giderme işleminde ortalama $20,567 \pm 0,467$ ağırlık kaybı elde edilmiştir.

4.1.2. Farklı Konsantrasyonlarda Enzimatik Serisin Giderme İşleminin Ağırlık Kayıpları Karşılaştırması

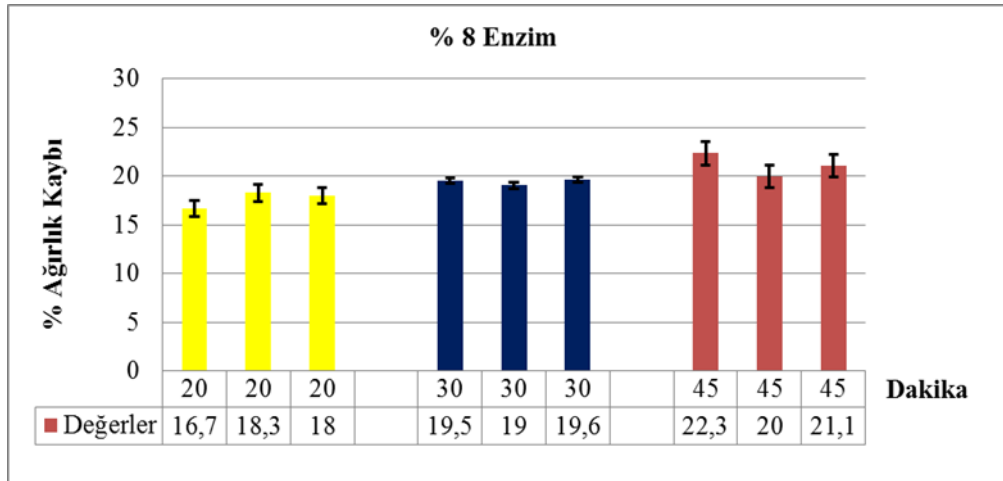
% 4 enzim konsantrasyonu;



Şekil 4.2. % 4 enzim ile serisin giderme işleminde % ağırlık kaybı değerleri

Şekil 4.2’de % 4 enzim konsantrasyonu kullanılarak farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin % ağırlık kaybı değerleri verilmiştir. % 4 enzim konsantrasyonu yeterli olmadığı için tüm sürelerde homojen sonuçlar elde edilememiştir. Ortalama ağırlık kayıpları $14,8 \pm 2,63$ ’lerde kalmıştır.

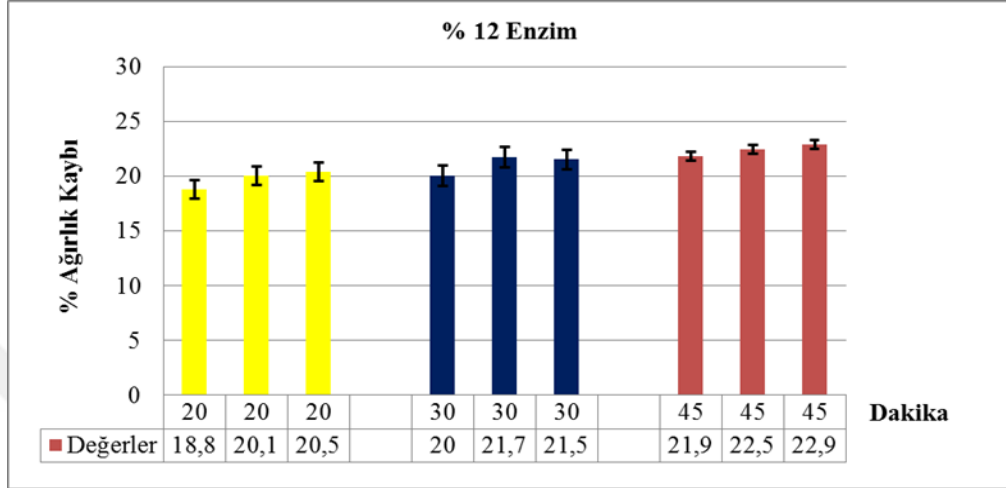
% 8 enzim konsantrasyonu;



Şekil 4.3. % 8 enzim ile serisin giderme işleminde % ağırlık kaybı değerleri

Şekil 4.3’de % 8 enzim konsantrasyonu kullanılarak farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin % ağırlık kaybı değerleri verilmiştir. % 8 enzim için konvansiyonel serisin giderme sonuçlarına 30 dakika ve üzerindeki sürelerde ulaşıldığı görülmektedir.

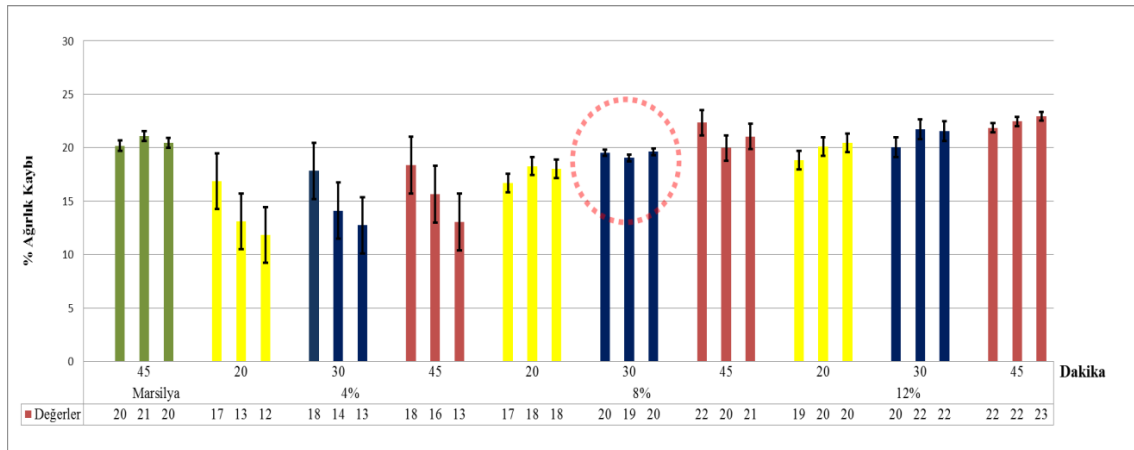
% 12 enzim konsantrasyonu;



Şekil 4.4. % 12 enzim ile serisin giderme işleminde % ağırlık kaybı değerleri

Şekil 4.4’de % 12 enzim konsantrasyonu kullanılarak farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin % ağırlık kaybı değerleri verilmiştir. % 12 enzim kullanıldığında ağırlık kaybı açısından 20 dakikalık işlemin yeterli olduğu, bu nedenle 30 ve 45 dakikalarda işlem yapılmasına gerek olmadığı görülmüştür.

Konvansiyonel yöntem ve farklı konsantrasyonlardaki enzimler kıyaslandığında;

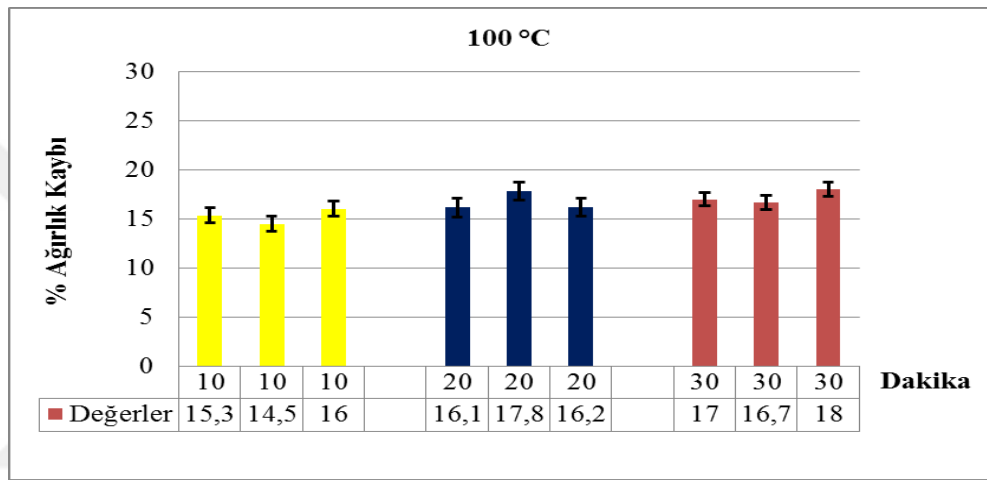


Şekil 4.5. Enzimler ile konvansiyonel yöntemin % ağırlık kaybı kıyaslaması

Şekil 4.5 incelendiğinde konvansiyonel yöntemde ortalama ağırlık kaybı değerleri % 21'e ulaşmıştır. Savinase enzimiyle yapılan çalışmalarda konvansiyonel yöntemle ulaşılan ağırlık kaybı değerlerine % 8 konsantrasyonda 30 dakika ve üzerindeki sürelerde ulaşılmıştır. Ayrıca % 12 enzim konsantrasyonunun tüm zaman noktalarında, konvansiyonel yöntemde elde edilen değerlere ulaşıldığı görülmüştür.

4.1.3. Farklı Basınc ve Sıcaklıkta Serisin Giderme İşleminin Ağırlık Kayıpları Karşılaştırması

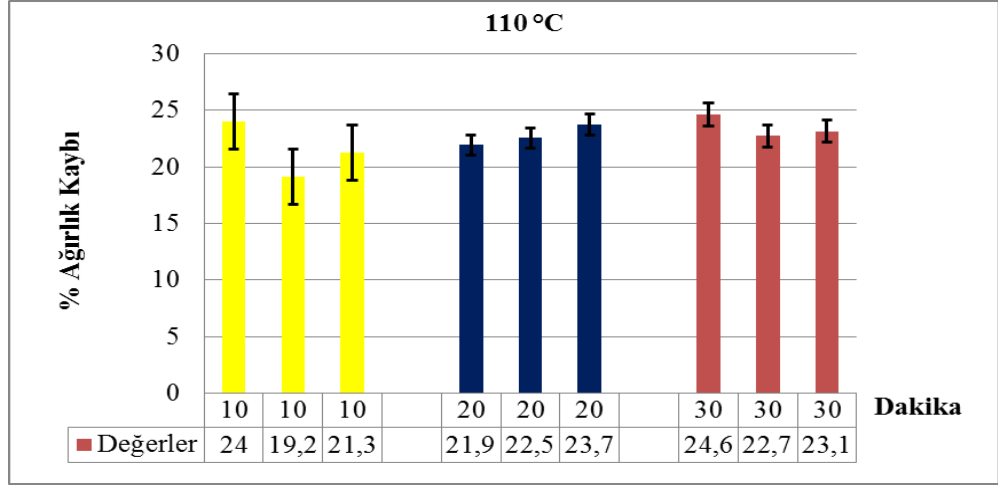
100 °C'da yapılan çalışmalar;



Şekil 4.6. 100 °C atmosfer basıncı ve sıcaklığında serisin giderme işleminin % ağırlık kaybı değerleri

Şekil 4.6'da 100 °C sıcaklığında ve atmosfer basıncında serisini giderilen ham ipek liflerinin % ağırlık kaybı değerleri verilmiştir. 100 °C için en iyi sonuçların 30 dakikalık işlemde elde edildiği görülmektedir. Yinede 100 °C'da ipeğin serisinin tam giderilmediği serisin giderme değerlerinin $15,279 \pm 0,764$ sonucuna varılmıştır.

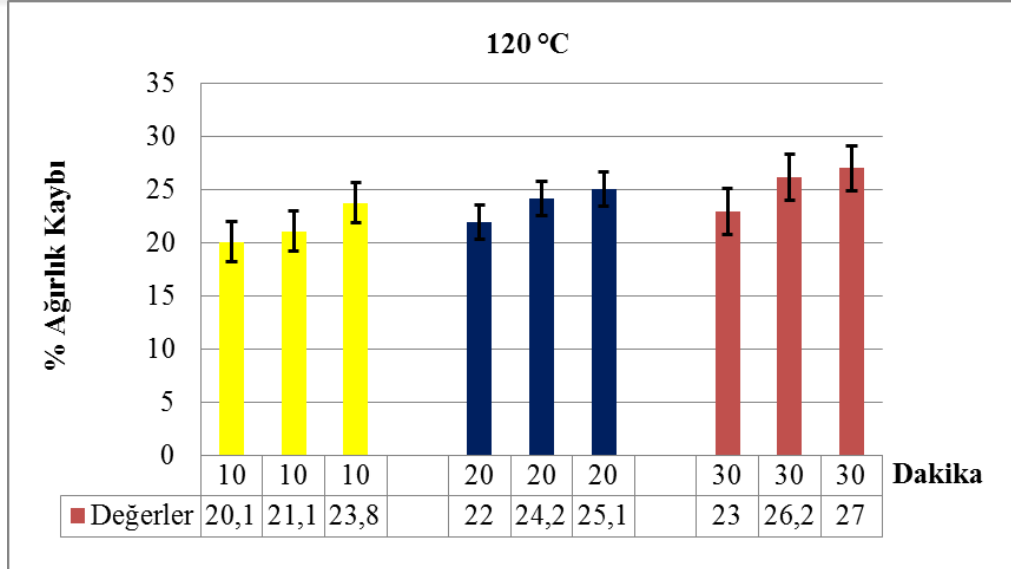
110 °C’da yapılan çalışmalar;



Şekil 4.7. 110 °C sıcaklığında serisin giderme işleminin % ağırlık kaybı değerleri

Şekil 4.7’de 110 °C sıcaklıkta ve yüksek basınçta serisini giderilen ham ipek liflerinin % ağırlık kaybı değerleri verilmiştir. 110 °C için 10 dakika ve üzerindeki tüm sürelerde birbirlerine yakın değerler elde edildiği görülmüştür.

120 °C’da yapılan çalışmalar;

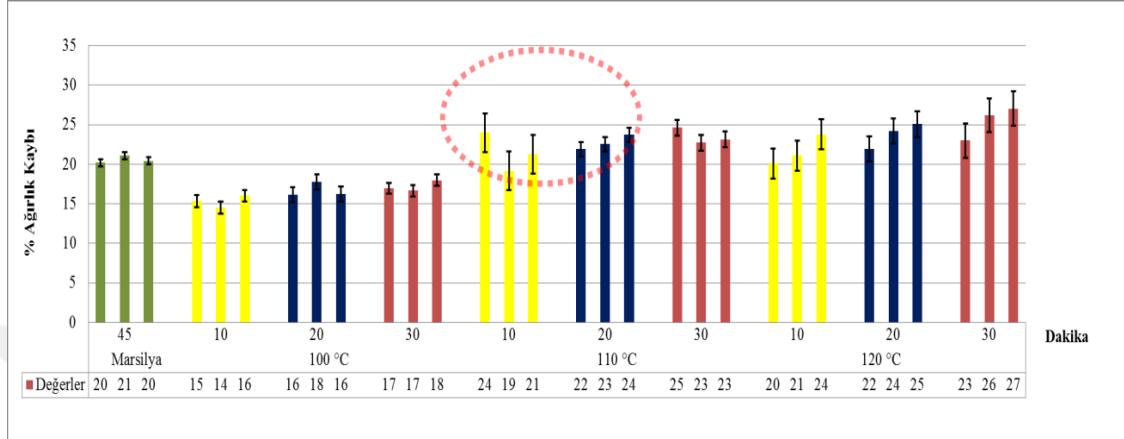


Şekil 4.8. 120 °C sıcaklığında serisin giderme işleminin % ağırlık Kaybı Değerleri

Şekil 4.8’de 120 °C sıcaklıkta ve yüksek basınçta serisini giderilen ham ipek liflerinin % ağırlık kaybı değerleri verilmiştir. Ağırlık Kaybı testi açısından, 120 °C için 10 dakika işlem süresinin yeterli olduğu görülmüştür. 10 dakika üzerindeki sürelerde

ağırlık kayıplarının % 25'in üzerine çıktığı gözlenmiştir. Bu sıcaklıklarda serisinin yanı sıra fibroinin de hidrolize olduğu düşünülmektedir.

Konvansiyonel yöntem ile farklı basınç ve sıcaklıkta serisin giderme işlemleri kıyaslandığında;



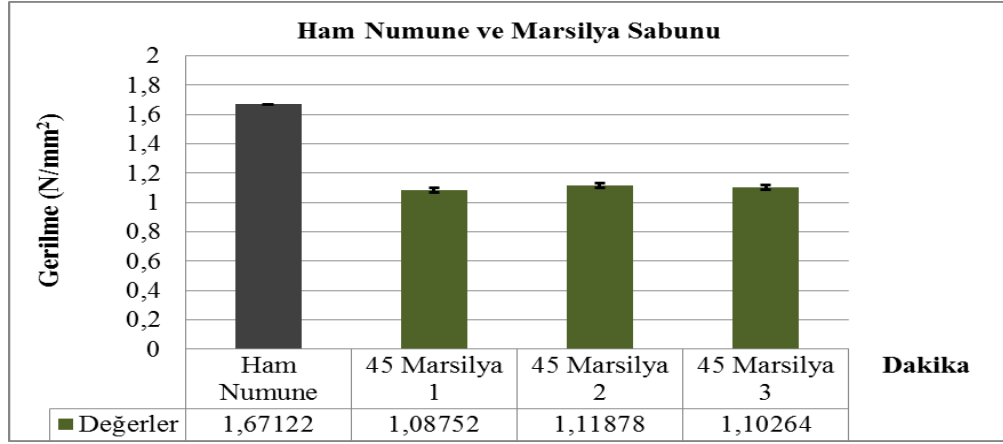
Şekil 4.9. Yüksek sıcaklık ile konvansiyonel yöntemin % ağırlık kaybı kıyaslaması

Şekil 4.9'da görüldüğü üzere, yüksek basınç ve sıcaklık çalışmaları için, 100 °C'da elde edilen % ağırlık kayıplarının, konvansiyonel yöntemde elde edilen değerlere ulaşmadığı görülmüştür. Ancak 110 °C ve 120 °C'da yapılan işlemlerde elde edilen tüm sonuçlarda, konvansiyonel yöntemde elde edilen değerlere ulaşılmıştır ve bu değerlerin üzerine çıkmıştır. 120 °C'da 20 ve 30 dakikalık işlemlerde ağırlık kayıpları % 25'in üzerine çıkmıştır.

4.2. Mukavemet ve Uzama İndeksleri Ölçümü

Konvansiyonel yöntem (Marsilya sabunu) ve alternatif çevre dostu yöntemlerle serisini giderilen ham ipek liflerinin mukavemet ve uzama İndeksleri 3.2.2.'de belirtilen test metoduna göre yapılmıştır.

4.2.1. Konvansiyonel Yöntem (Marsilya Sabunu) ile Serisin Giderme İşleminde Mukavemet Kaybı İndeksleri Karşılaştırması

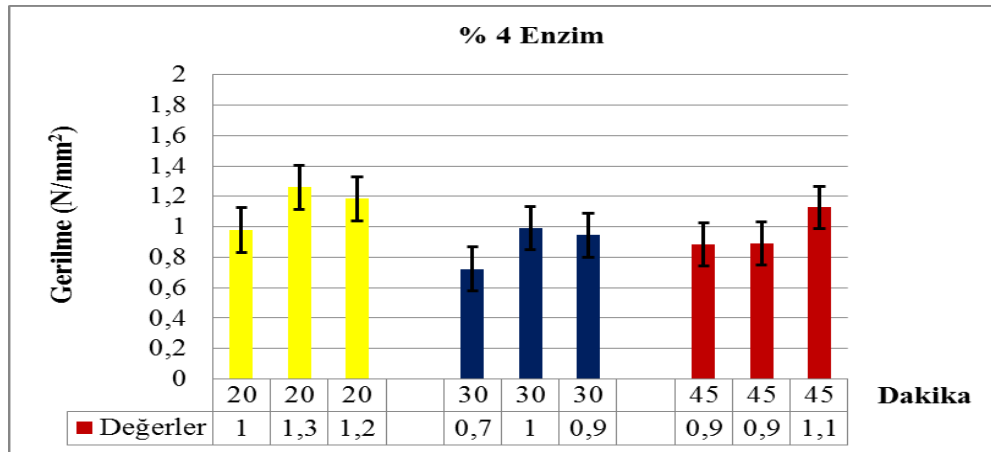


Şekil 4.10. Ham numune ve marsilya sabunu ile yapılan işlemden gerilme değerleri

Şekil 4.10'da Ham numune ve konvansiyonel yöntemle göre serisini giderilen ham ipek liflerinin gerilme değerleri verilmiştir. Konvansiyonel marsilya sabunu ile serisin giderme işlemleri sonucunda ortalama $1,10298 \pm 0,01563$ N/mm² gerilme değerlerinde kopma gözlenmiştir. Ham numunenin mukavemet değerleri beklendiği üzere serisini giderilen numunelerden daha yüksektir.

4.2.2. Farklı Konsantrasyonlarda Enzimatik Yöntem ile Serisin Giderme İşleminde Mukavemet Kaybı İndeksleri Karşılaştırması

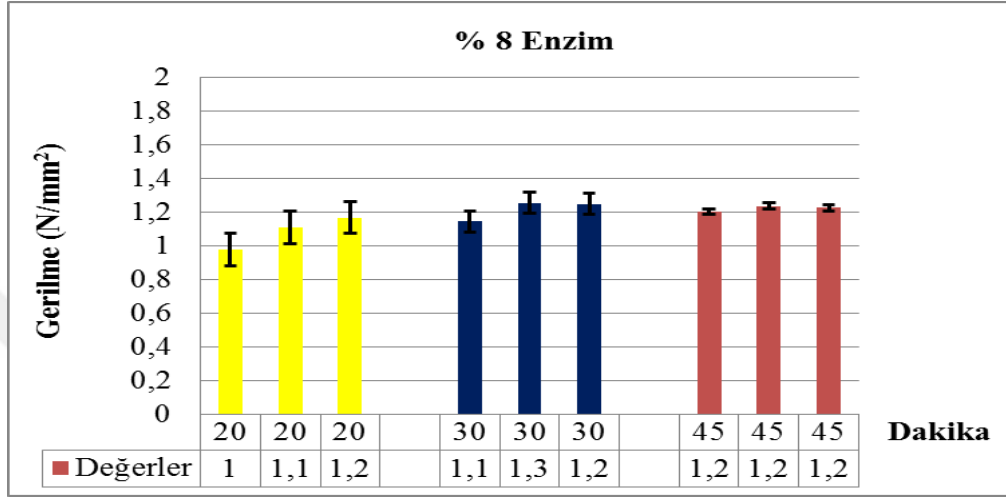
% 4 enzim konsantrasyonu;



Şekil 4.11. % 4 enzim ile serisin giderme işleminde gerilme değerleri

Şekil 4.11’de % 4 enzim konsantrasyonu kullanılarak farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin gerilme değerleri verilmiştir. % 4 enzim için en iyi mukavemet sonuçlarının 20 dakikalık işlemde elde edildiği görülmektedir. 30 ve 45 dakikalık işlemde birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir.

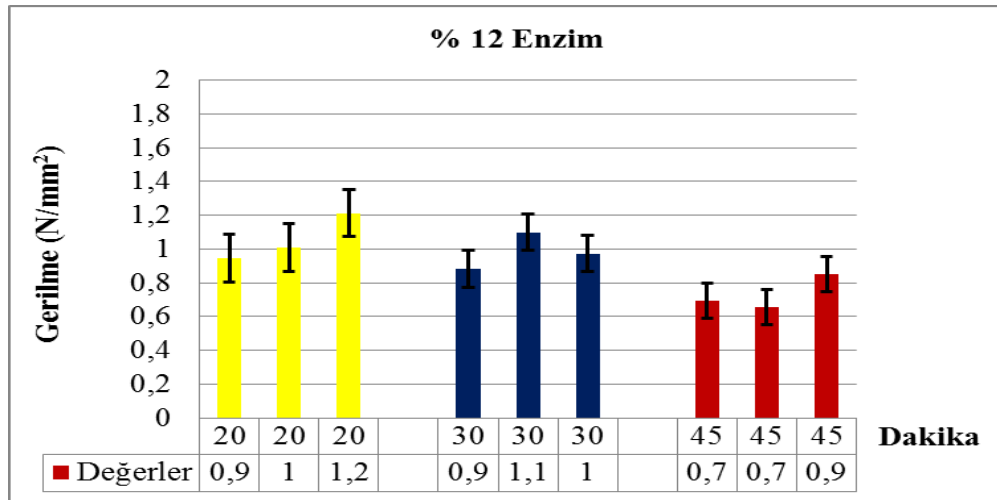
% 8 enzim konsantrasyonu;



Şekil 4.12. % 8 enzim ile serisin giderme işleminde gerilme değerleri

Şekil 4.12’de % 8 enzim konsantrasyonu kullanılarak farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin gerilme değerleri verilmiştir. % 8 enzim için en iyi mukavemet sonuçlarının 30 dakikalık işlemde elde edildiği görülmektedir.

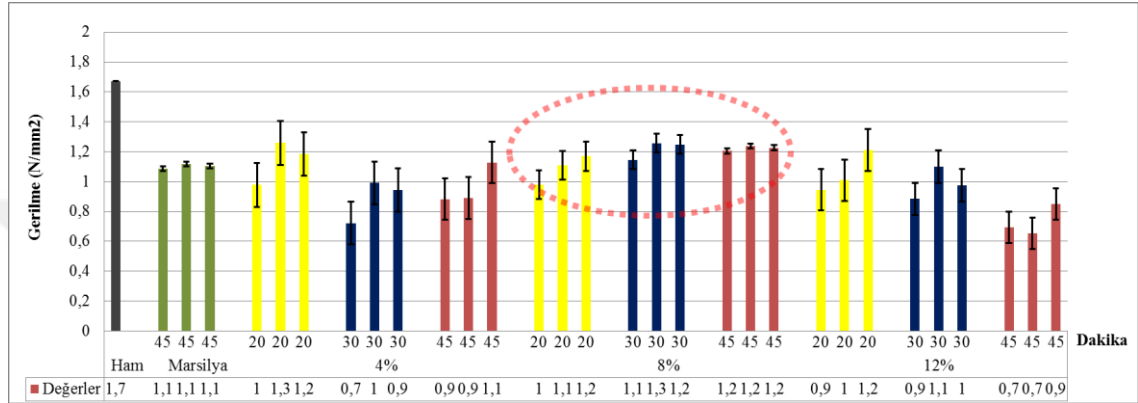
% 12 enzim konsantrasyonu;



Şekil 4.13. % 12 enzim ile serisin giderme işleminde gerilme değerleri

Şekil 4.13’de % 12 enzim konsantrasyonu kullanılarak farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin gerilme değerleri verilmiştir. % 12 enzim için en iyi mukavemet sonuçlarının 20 dakikalık işlemde elde edildiği görülmektedir. Yinede genel olarak % 12 enzim konsantrasyonunda tüm sürelerde mukavemet değerleri düşüktür. Mukavemet kayıpları, enzim konsantrasyonunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Konvansiyonel yöntem ve farklı konsantrasyonlardaki enzimler kıyaslandığında;

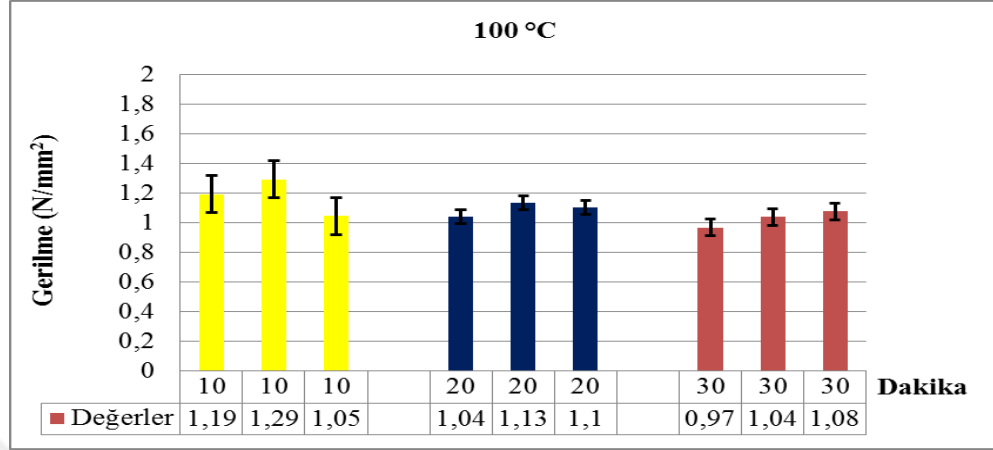


Şekil 4.14. Enzimler ile konvansiyonel yöntemin gerilme değeri kıyaslaması

Şekil 4.14’ de görüldüğü gibi ham ipek liflerinin gerilme değerleri 1,7 N/mm² olarak ölçülmüştür. Beklendiği üzere serisini giderilen ipek liflerinin gerilme değerleri ham ipeğe göre daha düşüktür. Mukavemet değerleri referans olan konvansiyonel yöntem (Marsilya) sonuçları ile kıyaslanıldığında, en iyi sonucun % 8 enzim konsantrasyonunda 30 dakikalık işlemde elde edildiği görülmüştür. % 12 enzim konsantrasyonunda 45 dakikalık işlemde mukavemet değerleri konvansiyonel yönteme göre tüm sürelerde daha düşük çıktığı görülmektedir.

4.2.3. Farklı Basınç ve Sıcaklıkta Serisin Giderme İşleminin Mukavemet Kaybı İndeksleri Karşılaştırması

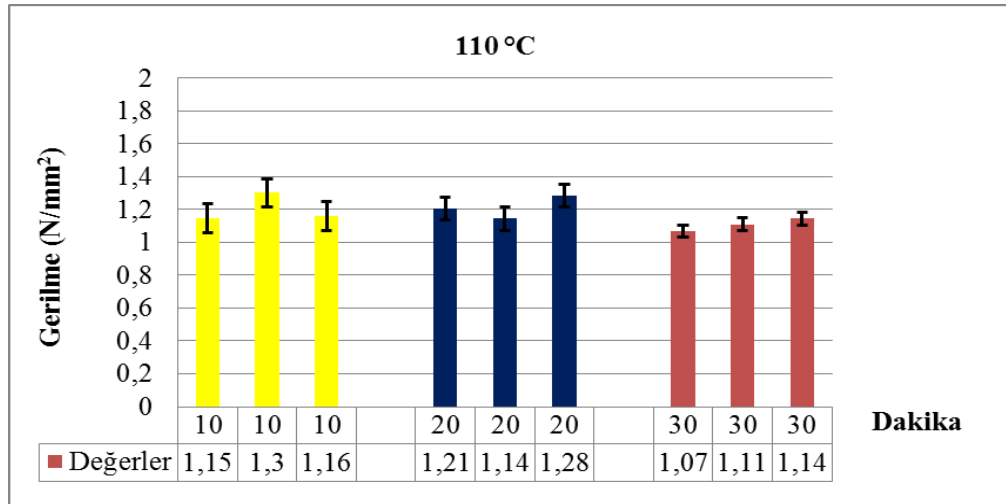
100 °C’da yapılan çalışmalar;



Şekil 4.15. 100 °C sıcaklık ve atmosfer basıncında serisin giderme işleminin gerilme değerleri

Şekil 4.15’de 100 °C sıcaklık ve atmosfer basıncında, farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin gerilme değerleri verilmiştir. 100 °C için en iyi mukavemet sonuçlarının 10 dakikalık işlemde elde edildiği görülmektedir. 100 °C işlemde serisin giderme işlemi homojen gerçekleşmediğinden, lif üzerinde serisin kalıntıların 10 dakikalık işlemde daha çok kaldığından dolayı mukavemet değerlerinin diğer sürelerle göre yüksek çıktığı görülmektedir.

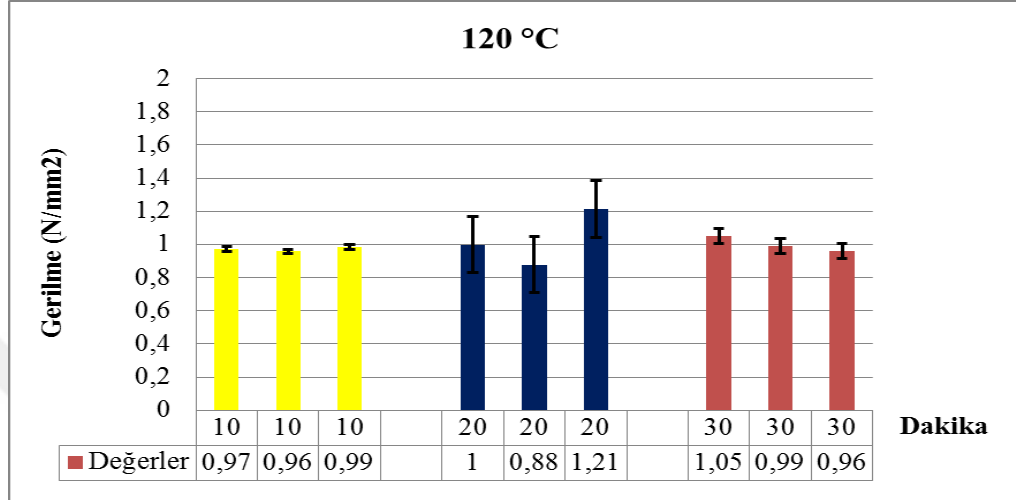
110 °C’da yapılan çalışmalar;



Şekil 4.16. 110 °C sıcaklığında serisin giderme işleminin gerilme değerleri

Şekil 4.16’da 110 °C sıcaklık ve yüksek basınçta, farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin gerilme değerleri verilmiştir. 110 °C için en iyi mukavemet sonuçlarının 20 dakikalık işlemden elde edildiği görülmektedir.

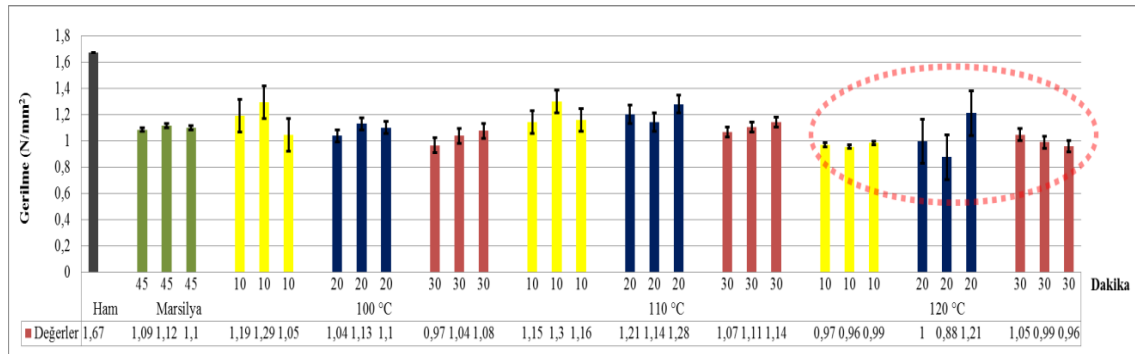
120 °C’da yapılan çalışmalar;



Şekil 4.17. 120 °C sıcaklığında serisinin giderme işleminin gerilme değerleri

Şekil 4.17’de 120 °C sıcaklık ve yüksek basınçta serisini giderilen ham ipek liflerinin gerilme değerleri verilmiştir. 120 °C’da tüm sürelerde yapılan işlemlerde mukavemet sonuçları birbirine yakındır ve sonuçlar tüm sürelerde düşüktür. Bu sıcaklıklarda serisinin yanı sıra fibroinin de hidrolize olduğu düşünülmektedir. Fibroininde hidroliz olması mukavemet kayıplarına yol açmıştır.

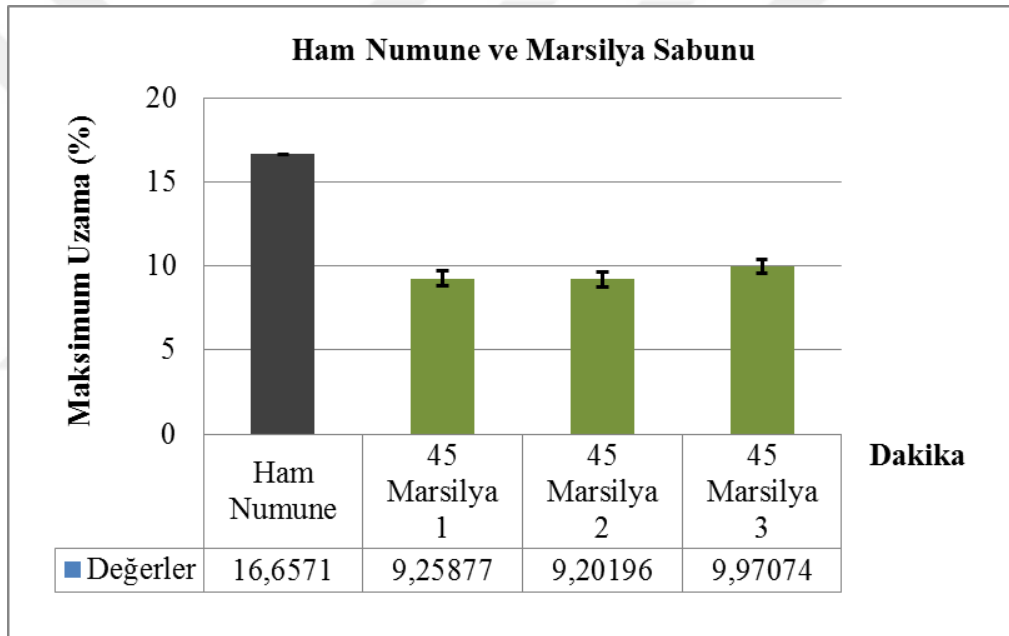
Konvansiyonel yöntem ile farklı basınç ve sıcaklıkta serisinin giderme işlemleri kıyaslandığında;



Şekil 4.18. Yüksek sıcaklık ile konvansiyonel yöntemin gerilme değeri kıyaslaması

Şekil 4.18’ de görüldüğü gibi ham ipek liflerinin gerilme değerleri 1,7 N/mm² olarak ölçülmüştür. Beklendiği üzere serisini giderilen ipek liflerinin gerilme değerleri ham ipeğe göre daha düşüktür. 100 °C ve 110 °C tüm sürelerde yapılan çalışmalarda ki mukavemet kayıpları konvansiyonel yöntemde elde edilen değerleri yakalamıştır. Hatta 100 °C 10 ve 20 dakikalık işlemlerde ve 110 °C nin tüm sürelerinde konvansiyonel yöntemdeki mukavemet değerlerinden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. 120 °C de yapılan tüm sürelerde mukavemet kayıpları konvansiyonel yöntemin üzerinde olduğu görülmüştür.

4.2.4. Konvansiyonel Yöntem (Marsilya Sabunu) ile Serisin Giderme İşleminde Uzama İndeksleri Karşılaştırması

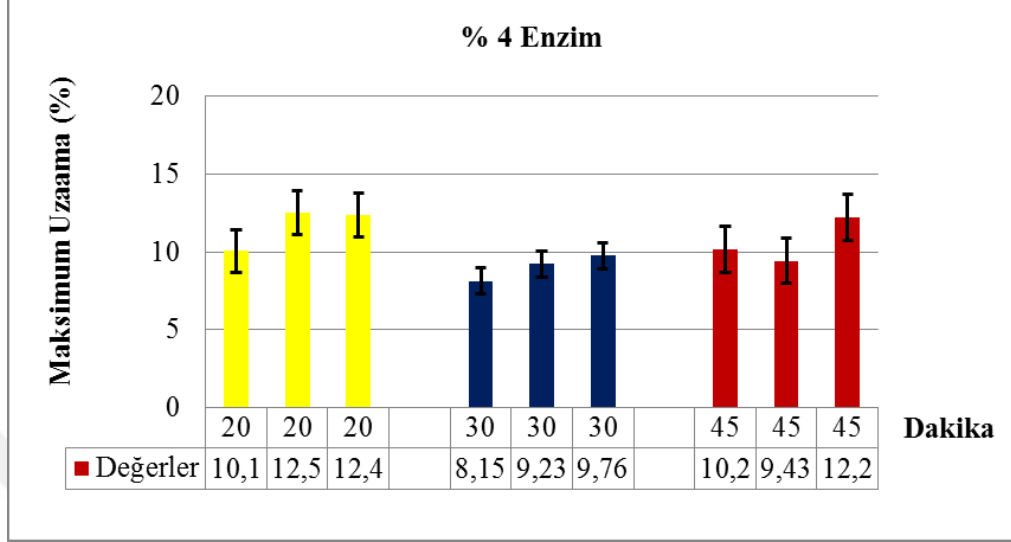


Şekil 4.19. Ham numune ve marsilya sabunu ile yapılan işlemde % uzama değerleri

Şekil 4.19’da Ham numune ve konvansiyonel yönetime göre serisini giderilen ham ipek liflerinin % maksimum uzama değerleri verilmiştir. Konvansiyonel marsilya sabunu ile serisin giderme işlemleri sonrasında ortalama maksimum uzama % $9,47715 \pm 0,42839$ Ham numunenin uzama değerleri, serisini giderilen numunelerden daha yüksektir.

4.2.5. Farklı Konsantrasyonlarda Enzimatik Yöntem ile Serisin Giderme İşleminde Uzama İndeksleri Karşılaştırması

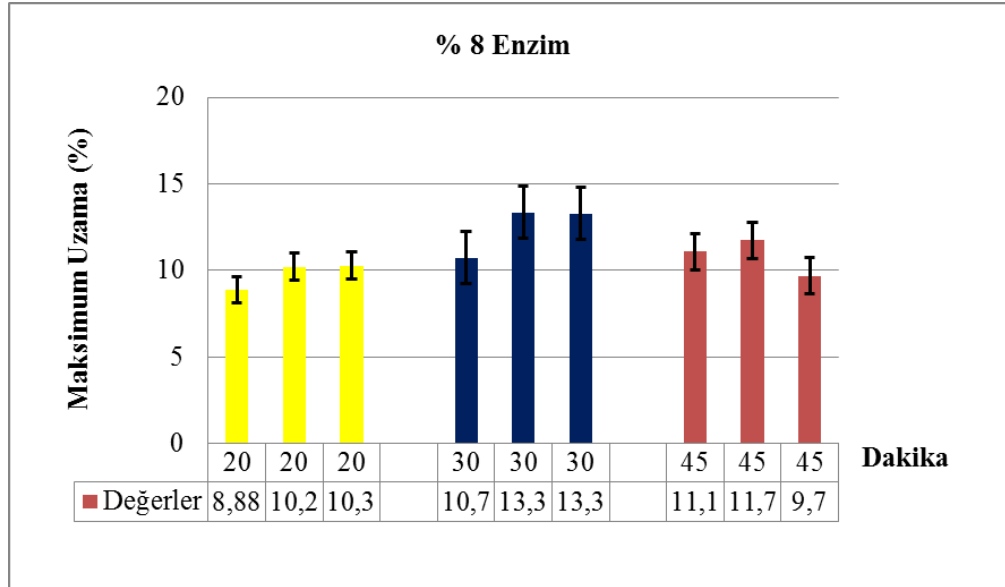
% 4 enzim konsantrasyonu;



Şekil 4.20. % 4 Enzim ile serisin giderme işleminde % uzama değerleri

Şekil 4.20’de % 4 enzim konsantrasyonu kullanılarak farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin % uzama değerleri verilmiştir. % 4 enzim konsantrasyonunda, en iyi % uzama değerleri 20 dakikalık işlemlerde elde edilmiştir.

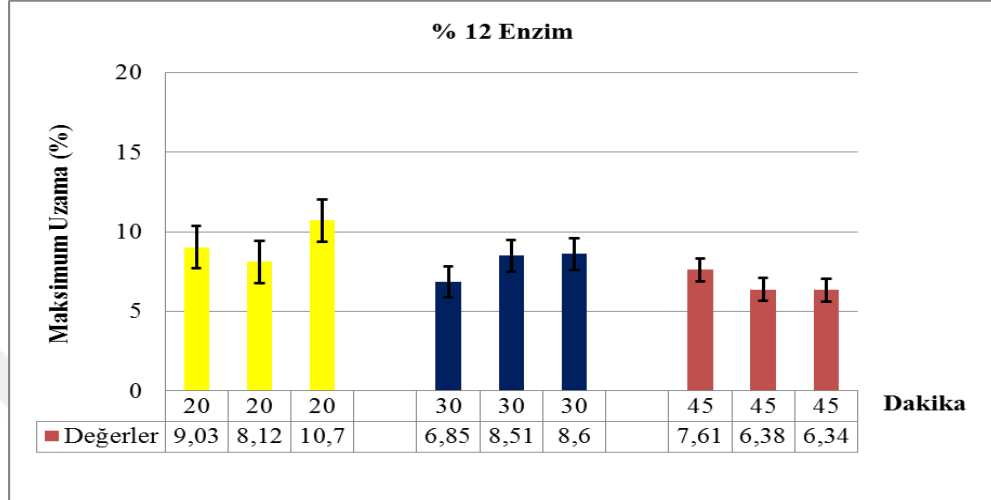
% 8 enzim konsantrasyonu;



Şekil 4.21. % 8 enzim ile serisin giderme işleminde % uzama değerleri

Şekil 4.21’de % 8 enzim konsantrasyonu kullanılarak farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin % uzama değerleri verilmiştir. % 8 enzim konsantrasyonunda, en iyi % uzama değerleri 30 dakikalık işlemlerde elde edilmiştir.

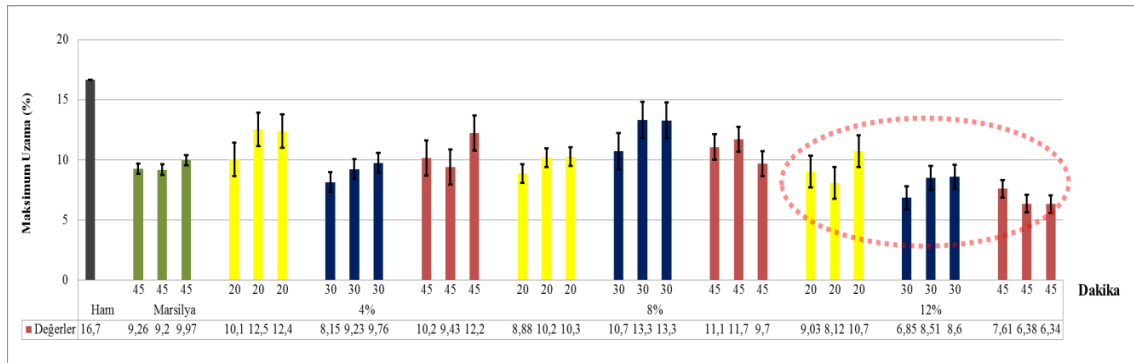
% 12 enzim konsantrasyonu;



Şekil 4.22. % 12 enzim ile serisin giderme işleminde % uzama değerleri

Şekil 4.21’de % 12 enzim konsantrasyonu kullanılarak farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin % uzama değerleri verilmiştir. % 12 enzim konsantrasyonunda, en iyi % uzama değerleri 20 dakikalık işlemlerde elde edilmiştir. % 12 enzim konsantrasyonunda 30 ve 45 dakikalık işlemlerde % uzama değerleri genel olarak çok düşüktür. Bu durumun serisinde bulunan peptid bağlarının hidrolize uğramasının yanı sıra, fibroinin de hidrolize uğramasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Konvansiyonel yöntem ve farklı konsantrasyonlardaki enzimler kıyaslandığında;

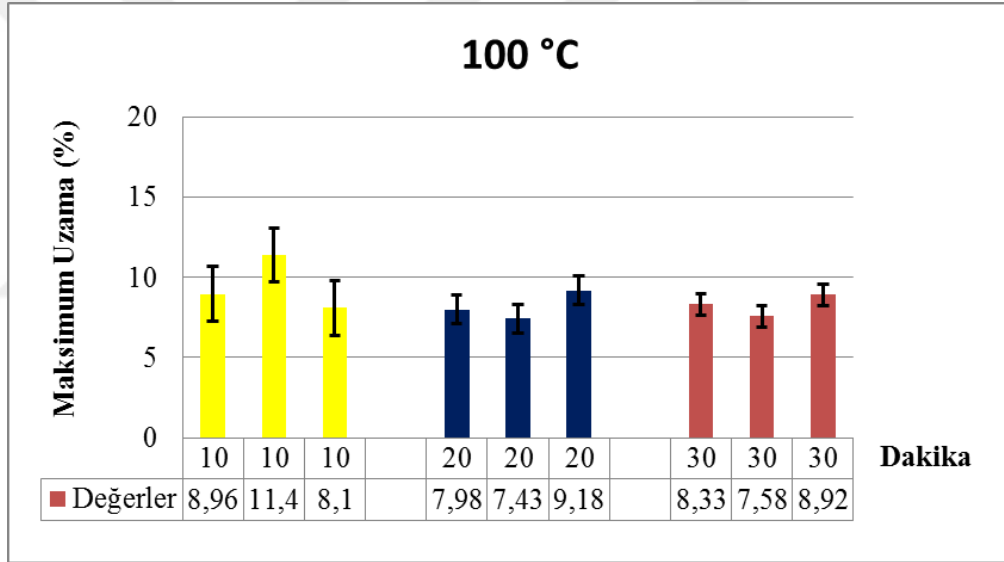


Şekil 4.23. Enzimler ile konvansiyonel yöntemin % uzama değeri kıyaslaması

Şekil 4.23’ de görüldüğü gibi ham ipek liflerinin maksimum % uzama değerleri 16,7 olarak ölçülmüştür. Beklendiği üzere serisini giderilen ipek liflerinin % uzama değerleri ham ipeğe göre daha düşüktür. Uzama değerlerine referans olan konvansiyonel yöntem (Marsilya) sonuçları ile kıyaslanıldığında, % 12 enzim konsantrasyonunda tüm sürelerde elde edilen değerler hariç, % 4 ve % 8 enzim konsantrasyonlarının tüm sürelerinde yapılan işlemlerde konvansiyonel yöntemdeki uzama değerlerine ulaşılmıştır ve genel olarak daha yüksek % uzama değerleri elde edilmiştir. % 12 enzim konsantrasyonunda, konvansiyonel yönleme göre uzama değerleri düşük çıkmıştır.

4.2.6. Farklı Basınç ve Sıcaklıkta Serisin Giderme İşleminin Uzama İndeksleri Karşılaştırması

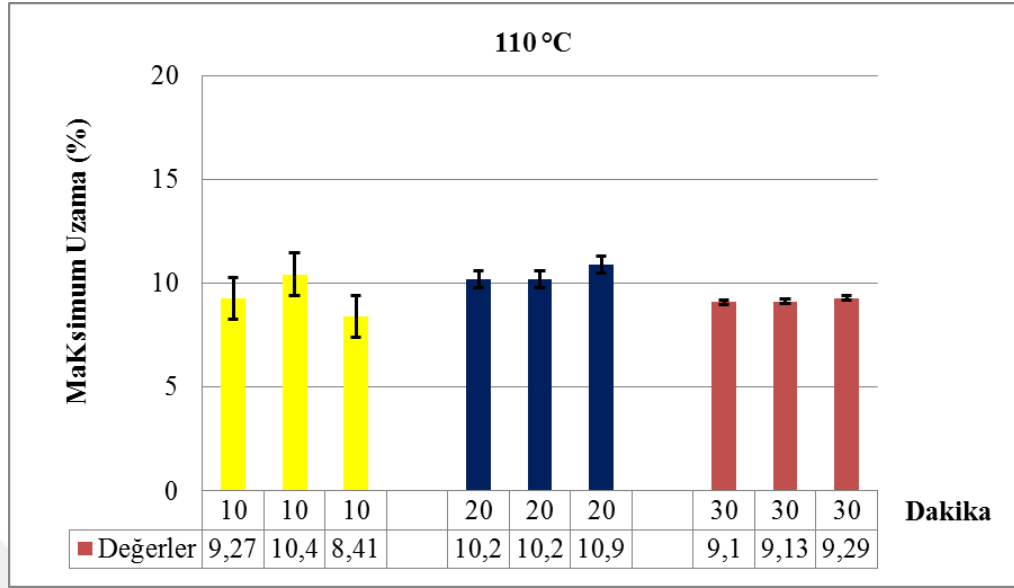
100 °C’da yapılan çalışmalar;



Şekil 4.24. 100 °C sıcaklık ve atmosfer basıncında serisin giderme işleminin % uzama değerleri

Şekil 4.24’de 100 °C sıcaklık ve atmosfer basıncında, farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin % uzama değerleri verilmiştir. 100 °C için en iyi uzama sonuçları 10 dakikalık işlemde elde edildiği görülmektedir. 100 °C işlemde serisin giderme işlemi homojen gerçekleşmediğinden, kısım kısım kalan serisin kalıntıları uzama sonuçlarında sapmalara neden olmaktadır.

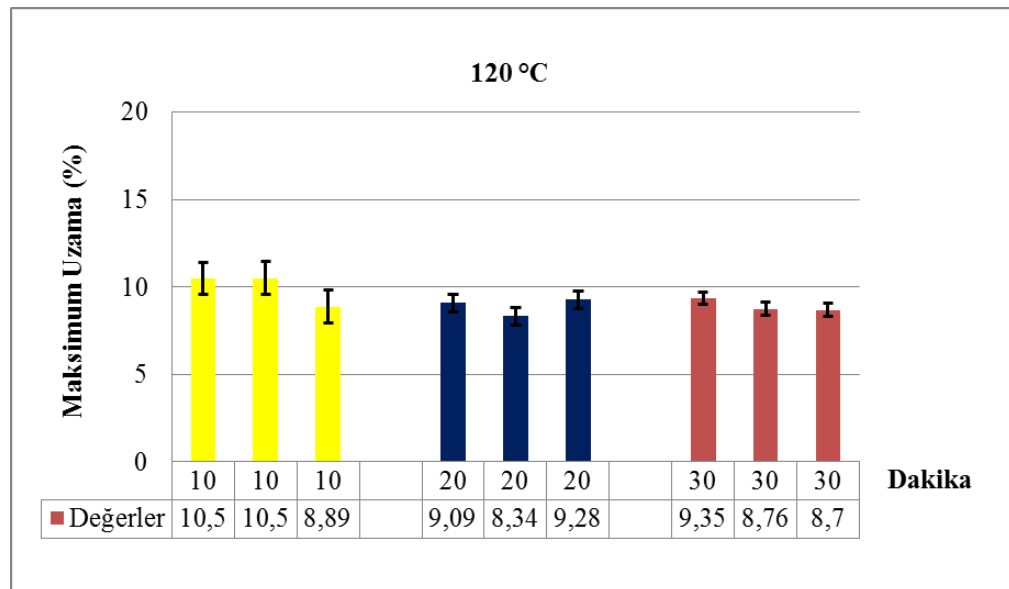
110 °C’da yapılan çalışmalar;



Şekil 4.25. 110 °C sıcaklığında serisin giderme işleminin % uzama değerleri

Şekil 4.25’de 110 °C sıcaklık ve yüksek basınçta, farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin uzama değerleri verilmiştir. 110 °C için en iyi uzama sonuçları 20 dakikalık işlemde elde edildiği görülmektedir.

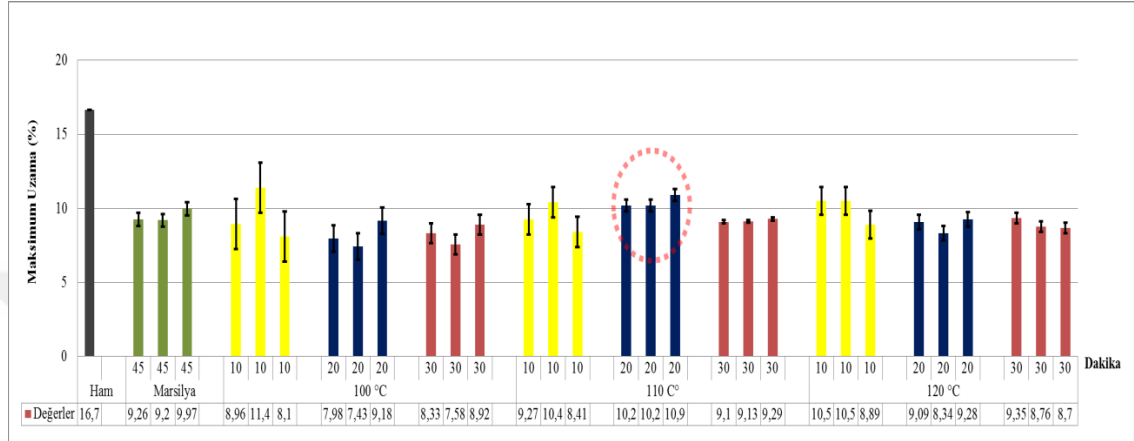
120 °C’da yapılan çalışmalar;



Şekil 4.26. 120 °C sıcaklığında serisin giderme işleminin % uzama değerleri

Şekil 4.26’de 120 °C sıcaklık ve yüksek basınçta, farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin uzama değerleri verilmiştir. 120 °C için en iyi uzama sonuçları 10 dakikalık işlemde elde edildiği görülmektedir.

Konvansiyonel yöntem ile farklı basınç ve sıcaklıkta serisin giderme işlemleri kıyaslandığında;



Şekil 4.27. Yüksek sıcaklık ile konvansiyonel yöntemin % uzama değeri kıyaslaması

Şekil 4.27’ de görüldüğü gibi ham ipek liflerinin maksimum % uzama değerleri 16,7 olarak ölçülmüştür. Beklendiği üzere serisini giderilen ipek liflerinin % uzama değerleri ham ipeğe göre daha düşüktür. Uzama değerleri referans olan konvansiyonel yöntem (Marsilya sabunu) sonuçları ile kıyaslanıldığında, en iyi yüzde uzama değerlerine 110 °C’da 20 dakikalık işlemde ulaşılmıştır.

4.3. Beyazlık ve Parlaklık İndeksleri Ölçümü

Konvansiyonel yöntem (Marsilya sabunu) ve alternatif çevre dostu yöntemlerle serisini giderilen ham ipek liflerinin beyazlık ve parlaklık İndeksleri 3.2.2’de belirtilen test metoduna göre yapılmıştır.

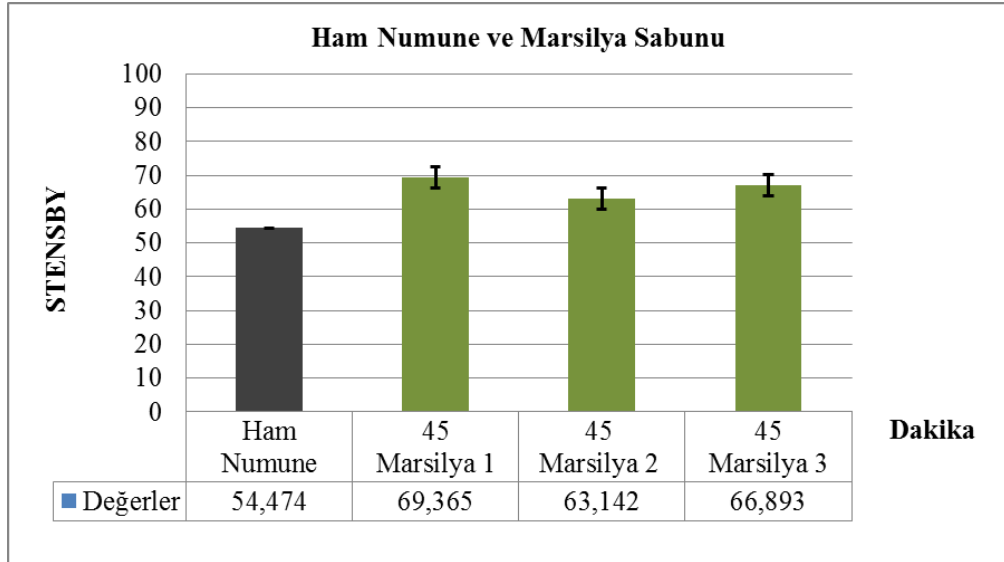
4.3.1. Konvansiyonel Yöntem (Marsilya Sabunu) ile Serisin Giderme İşleminde Beyazlık ve Parlaklık İndeksleri Karşılaştırması

Çizelge 4.1. Ham-konvansiyonel numunelerin beyazlık ve parlaklık değerleri

Beyazlık Değerleri				
Parametreler	Ham Numune	Konvansiyonel (Marsilya) Numuneler		
L*	82,36	91,754	90,479	90,888
a	0,713	-0,149	-0,151	-0,2
b	9,842	7,246	9,06	7,817
ASTM E 1925	20,679	13,699	17,11	14,785
ASTM E313	16,428	11,248	14,139	12,187
BERGER 59	7,43	68,92	62,694	66,207
STENSBY	54,474	69,365	63,142	66,893
HUNTER 60	52,435	46,994	37,231	43,16
BERGER 76	22,742	46,994	37,231	43,16
BRIGHTNESS	51,615	71,868	67,239	69,393

Çizelge 4.1’de ham ipek liflerinin ve konvansiyonel yöntemle serisini giderilen ipek liflerinin farklı standartlara göre beyazlık, brightness standardına göre parlaklık değerleri verilmiştir. Stensby beyazlık değerleri ve brightness parlaklık değerleri grafikler halinde gösterilip detaylı inceleme yapılmıştır.

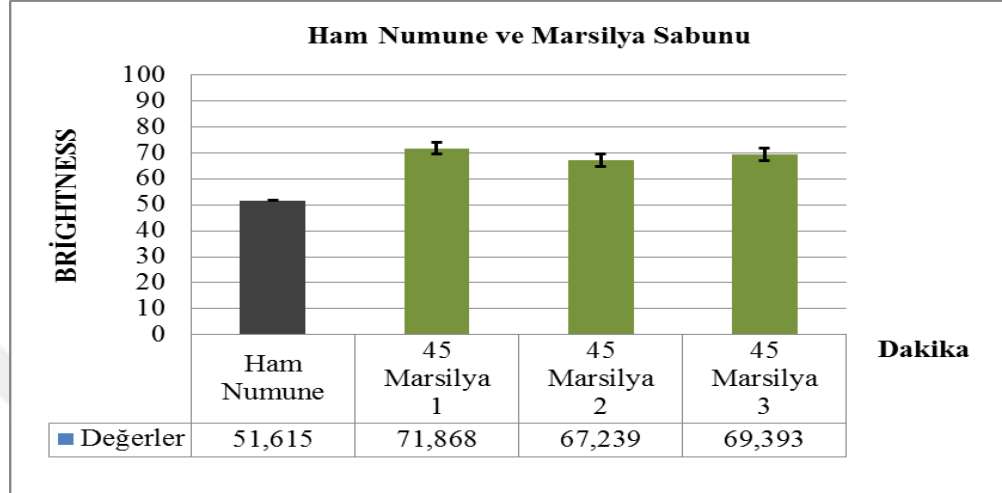
Stensby beyazlık değerleri;



Şekil 4.28. Ham numune ve marsilya sabunu ile yapılan işlemden beyazlık değerleri

Şekil 4.28’de görüldüğü gibi ham numune beklendiği üzere serisin tabakasından dolayı daha sarımtırak halde olduğundan, konvansiyonel yöntemle göre serisini giderilmiş ipek numunelerine göre beyazlık dereceleri daha düşüktür.

Brightness parlaklık değerleri;



Şekil 4.29. Ham numune ve marsilya sabunu ile yapılan işlemde parlaklık değerleri

Şekil 4,29’da görüldüğü gibi ham numune beklendiği üzere serisin tabakasının mat yapısından dolayı, konvansiyonel yöntemle göre serisini giderilmiş ipek numunelerine göre parlaklık dereceleri daha düşüktür.

4.3.2. Farklı Konsantrasyonlarda Enzimatik Serisin Giderme İşleminde Beyazlık ve Parlaklık İndeksleri Karşılaştırması

% 4 enzim konsantrasyonu;

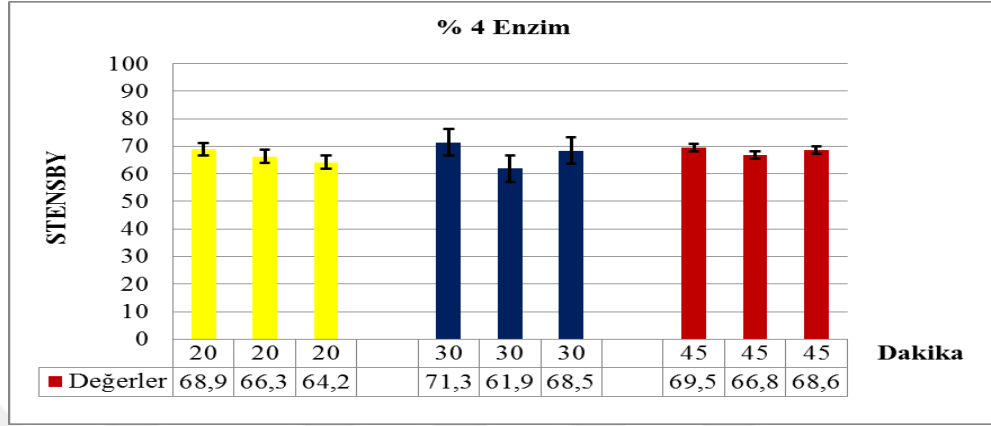
Çizelge 4.2. % 4 enzim ile serisin giderme işleminde beyazlık ve parlaklık değerleri

Parametreler	Beyazlık Değerleri - % 4 Enzim								
	20 Dakika			30 Dakika			45 Dakika		
L*	88,699	96,944	86,162	88,583	84,834	90,642	88,929	86,557	85,954
a	-0,215	-0,433	-0,304	-0,21	0,26	63,471	0,174	0,303	0,658
b	5,863	6,805	7,145	4,916	7,4	64,471	6,193	6,337	5,76
ASTME 1925	11,445	14,026	14,623	9,62	15,237	65,471	17,389	13,049	12,325
ASTME 313	9,384	11,102	11,654	7,832	12,222	66,471	9,912	10,362	9,46
BERGER 59	15,99	13,383	12,628	17,286	11,71	67,471	15,4	13,912	14,191
STENSBY	68,926	66,344	64,207	71,349	61,945	68,471	69,454	66,754	68,62
HUNTER 60	69,56	65,079	63,322	71,967	61,195	69,471	68,942	65,871	66,707
BERGER 76	48,188	40,442	38,19	52,013	35,446	70,471	46,451	41,993	42,8
BRIGHTNESS	67,2	62,755	61,043	68,086	58,322	71,471	67,277	62,534	62,052
DENEMELER	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 1	Numune 2	Numune 3

Çizelge 4.2’de % 4 enzim konsantrasyonunda farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinin farklı standartlara göre beyazlık, brightness standardına göre parlaklık

değerleri verilmiştir. Stensby beyazlık değerleri ve brightness parlaklık değerleri grafikler halinde gösterilip detaylı inceleme yapılmıştır.

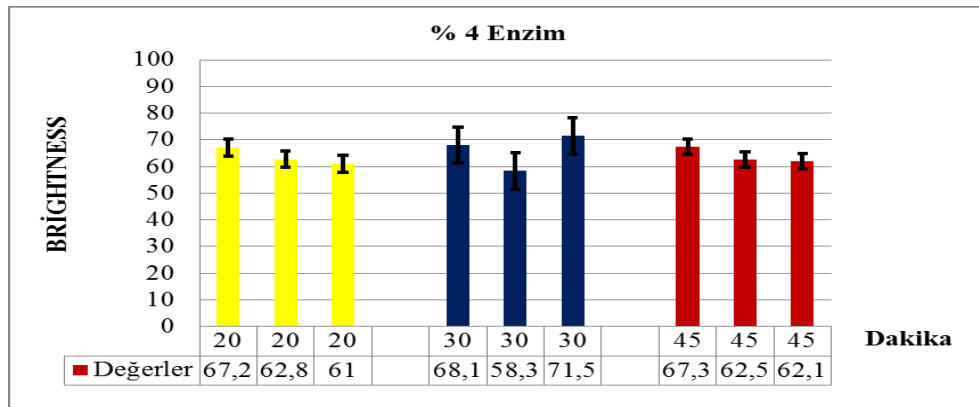
Stensby beyazlık değerleri;



Şekil 4.30. % 4 enzim ile serisin giderme işleminde beyazlık değerleri

Şekil 4.30'da % 4 enzim konsantrasyonunda farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinin Stensby beyazlık değerleri verilmiştir. Farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinde birbirine yakın beyazlık değerleri elde edilmiş olup en yüksek beyazlık 30 dakikalık sürelerde yapılan işlemlerde görülmüştür. Aynı sürelerde yapılan işlemlerde değerlerde dalgalanma olmasının sebebinin ipek liflerinden serisin maddesinin % 4 enzim konsantrasyonunda homojen bir şekilde giderilememiş olduğunu gösterdiği düşünülmektedir.

Brightness parlaklık değerleri;



Şekil 4.31. % 4 enzim ile serisin giderme işleminde parlaklık değerleri

Şekil 4.31’de % 4 enzim konsantrasyonunda farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinin Brightness parlaklık değerleri verilmiştir. Farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinde birbirine yakın parlaklık değerleri elde edilmiş olup en yüksek parlaklık 30 dakikalık sürelerde yapılan işlemlerde görülmüştür. Aynı sürelerde yapılan işlemlerde değerlerde dalgalanma olmasının sebebinin yine ipek liflerinden serisin maddesinin % 4 enzim konsantrasyonunda homojen bir şekilde giderilemediğini gösterdiği düşünülmektedir.

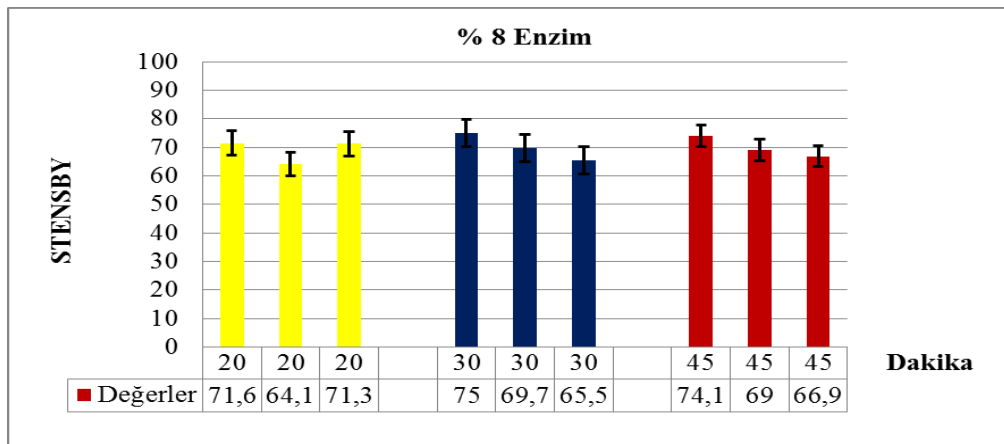
% 8 enzim konsantrasyonu;

Çizelge 4.3. % 8 enzim ile serisin giderme işleminde beyazlık ve parlaklık değerleri

Parametreler	Beyazlık Değerleri - % 8 Enzim								
	20 Dakika			30 Dakika			45 Dakika		
L*	91,33	86,646	90,067	91,021	89,179	90,542	90,7	88,465	86,71
a	-0,095	-0,097	-0,256	-0,156	-0,161	-0,061	-0,141	-0,386	0,206
b	6,143	6,995	5,533	4,662	5,962	6,122	4,886	5,529	6,245
ASTM E 1925	11,795	13,954	10,63	9,012	11,689	10,527	9,477	10,618	12,77
ASTM E 313	9,595	11,378	8,733	7,325	9,463	8,727	7,704	8,785	10,189
BERGER 59	16,945	13,258	17,247	19,043	16,01	17,725	18,505	16,445	14,171
STENSBY	71,556	64,14	71,263	75,04	69,664	65,523	74,097	69,048	66,888
HUNTER 60	71,839	64,248	72,021	75,505	69,844	73,483	74,516	70,183	66,286
BERGER 76	51,084	40,066	51,939	57,277	48,26	53,52	55,673	46,527	42,762
BRIGHTNESS	71,239	62,052	70,053	73,253	68,051	72,112	72,312	67,226	62,94
DENEMELER	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 1	Numune 2	Numune 3

Çizelge 4.3’de % 8 enzim konsantrasyonunda farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinin farklı standartlara göre beyazlık, brightness standardına göre parlaklık değerleri verilmiştir. Stensby beyazlık değerleri ve brightness parlaklık değerleri grafikler halinde gösterilip detaylı inceleme yapılmıştır.

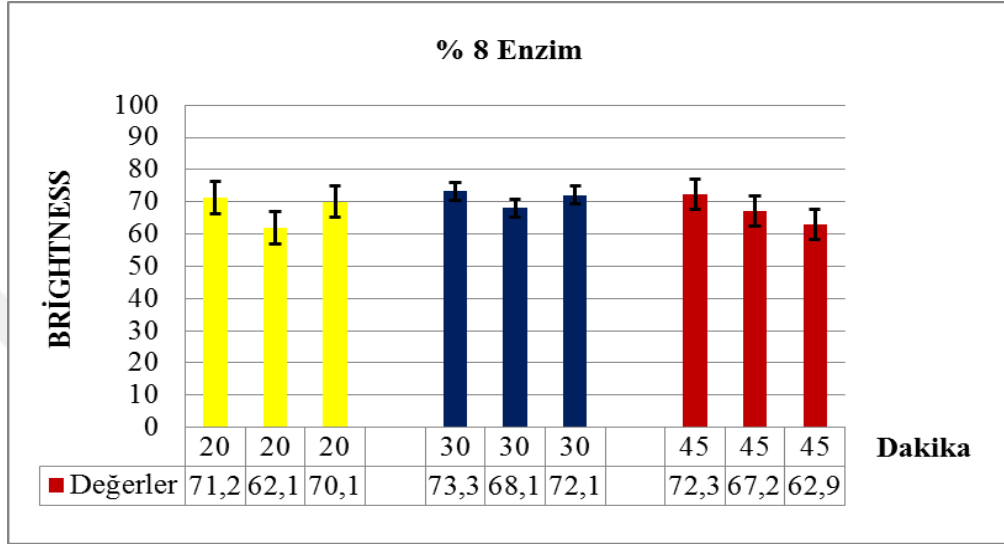
Stensby beyazlık değerleri;



Şekil 4.32. % 8 enzim ile serisin giderme işleminde beyazlık değerleri

Şekil 4.32’de % 8 enzim konsantrasyonunda farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinin Stensby beyazlık değerleri verilmiştir. Farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinde birbirine yakın beyazlık değerleri elde edilmiş olup en yüksek beyazlık değeri 30 dakikalık sürelerde yapılan işlemlerde görülmüştür.

Brightness parlaklık değerleri;



Şekil 4.33. % 8 enzim ile serisin giderme işleminde parlaklık değerleri

Şekil 4.33’de % 8 enzim konsantrasyonunda farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinin Brightness parlaklık değerleri verilmiştir. Farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinde birbirine yakın parlaklık değerleri elde edilmiş olup en yüksek parlaklık değeri 30 dakikalık sürelerde yapılan işlemlerde görülmüştür.

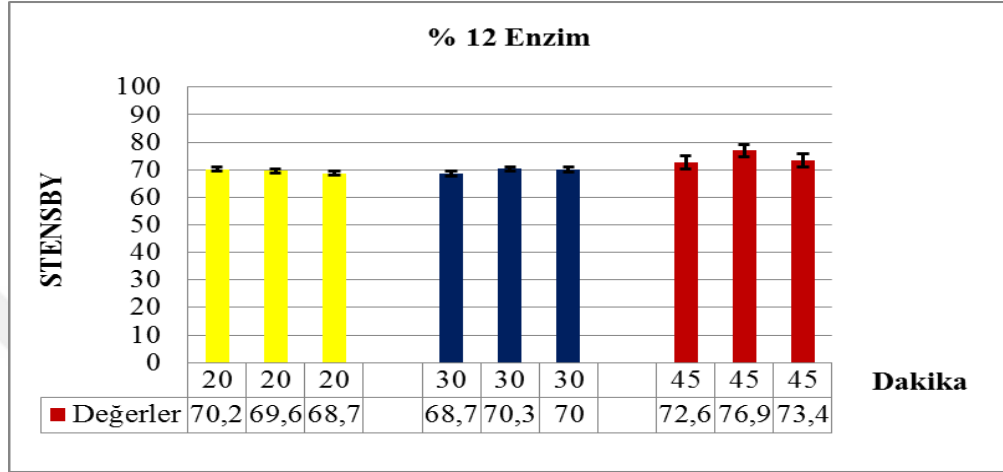
% 12 enzim konsantrasyonu;

Çizelge 4.4. % 12 enzim ile serisin giderme işleminde beyazlık ve parlaklık değerleri

Beyazlık Değerleri - % 12 Enzim									
Parametreler	20 Dakika			30 Dakika			45 Dakika		
L*	90,084	89,631	88,606	87,649	88,001	90,481	90,756	92,002	90,667
a	-0,277	-0,233	-0,181	-0,113	-0,119	-0,188	-0,276	-0,272	-0,332
b	5,921	5,976	5,943	5,623	5,699	6,233	5,297	4,635	4,903
ASTME 1925	11,323	11,505	11,608	11,149	11,157	11,934	10,077	8,758	9,288
ASTME 313	9,316	9,433	9,49	9,051	9,095	9,764	8,259	7,164	7,643
BERGER 59	16,698	16,341	15,508	15,707	16,329	16,4	18,005	19,754	18,581
STENSBY	70,176	69,637	68,708	68,667	70,3	69,994	72,642	76,926	73,446
HUNTER 60	70,997	70,327	69,34	68,996	70,344	70,616	73,442	76,737	74,31
BERGER 76	58,328	49,253	47,638	47,325	49,199	49,451	54,199	59,4	55,896
BRIGHTNESS	69,962	68,994	66,949	65,458	67,974	70,457	72,101	75,458	72,367
DENEMELER	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 1	Numune 2	Numune 3

Çizelge 4.4’de % 12 enzim konsantrasyonunda farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinin farklı standartlara göre beyazlık, brightness standardına göre parlaklık değerleri verilmiştir. Stensby beyazlık değerleri ve brightness parlaklık değerleri grafikler halinde gösterilip detaylı inceleme yapılmıştır.

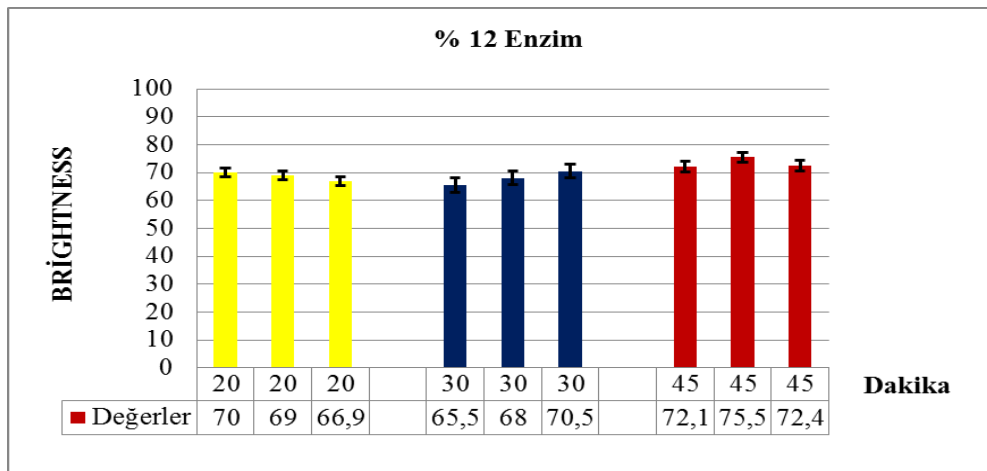
Stensby beyazlık değerleri;



Şekil 4.34. % 12 enzim ile serisin giderme işleminde beyazlık değerleri

Şekil 4.34’de % 12 enzim konsantrasyonunda farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinin Stensby beyazlık değerleri verilmiştir. 20 ve 30 dakikalık sürelerde serisini giderilen ipek liflerinde birbirine yakın beyazlık değerleri elde edilmiş olup en yüksek beyazlık değerlerine 45 dakikalık sürelerde yapılan işlemlerde ulaşılmıştır.

Brightness parlaklık değerleri;

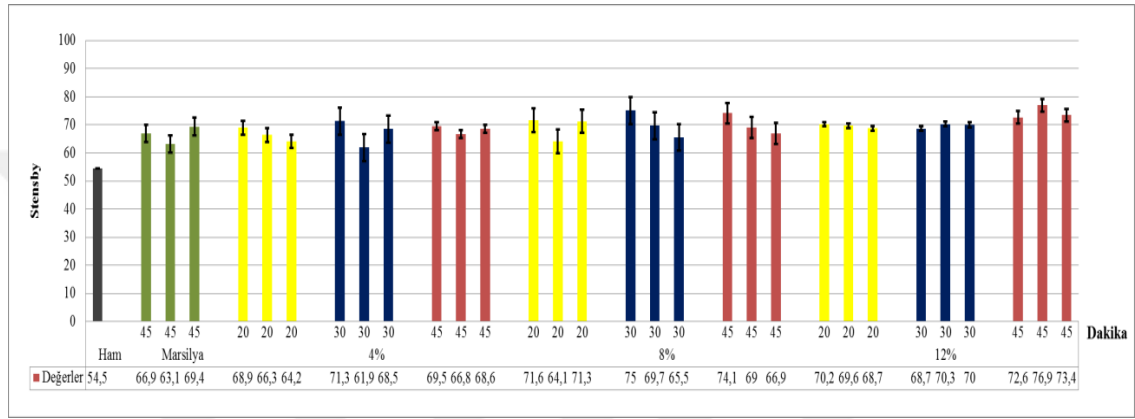


Şekil 4.35. % 12 enzim ile serisin giderme işleminde parlaklık değerleri

Şekil 4.35’de % 12 enzim konsantrasyonunda farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinin Brightness beyazlık değerleri verilmiştir. 20 ve 30 dakikalık sürelerde serisini giderilen ipek liflerinde birbirine yakın parlaklık değerleri elde edilmiş olup en yüksek parlaklık değerlerine 45 dakikalık sürelerde yapılan işlemlerde ulaşılmıştır.

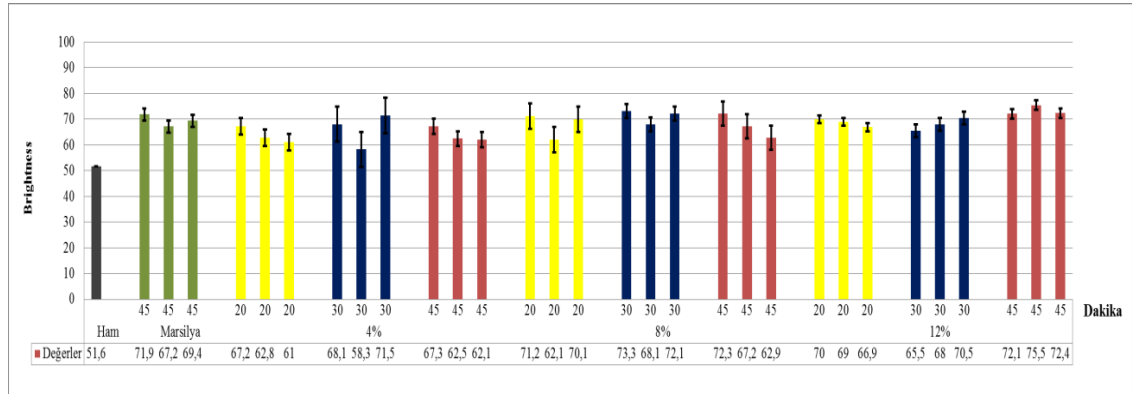
Konvansiyonel yöntem ve farklı konsantrasyonlardaki enzimlerin beyazlık ve parlaklık değerleri kıyaslandığında

Stensby beyazlık değerleri;



Şekil 4.36. Enzimler ile konvansiyonel yöntemin beyazlık değeri kıyaslaması

Brightness parlaklık değerleri;



Şekil 4.37. Enzimler ile konvansiyonel yöntemin parlaklık değeri kıyaslaması

Şekil 4.36 ve 4.37’de görüldüğü gibi ham ipek liflerinin stensby beyazlık, Brightness parlaklık değerleri sırasıyla 54,5 ve 51,6 olarak ölçülmüştür. Beklendiği üzere serisini giderilen ipek liflerinin beyazlık ve parlaklık değerleri ham ipeğe göre daha yüksek çıkmıştır. Bu durum ham ipek liflerinin üzerinde bulunan serisinin sarımtırak ve mat

yapısından kaynaklanmaktadır. Şekillerde görüldüğü gibi enzimle yapılan çalışmalarda tüm konsantrasyon ve sürelerde konvansiyonel yöntemle ulaşılan beyazlık ve parlaklık değerlerine ulaşılmıştır.

4.3.3. Farklı Basınç ve Sıcaklıkta Serisin Giderme İşleminde Beyazlık ve Parlaklık İndeksleri Karşılaştırması

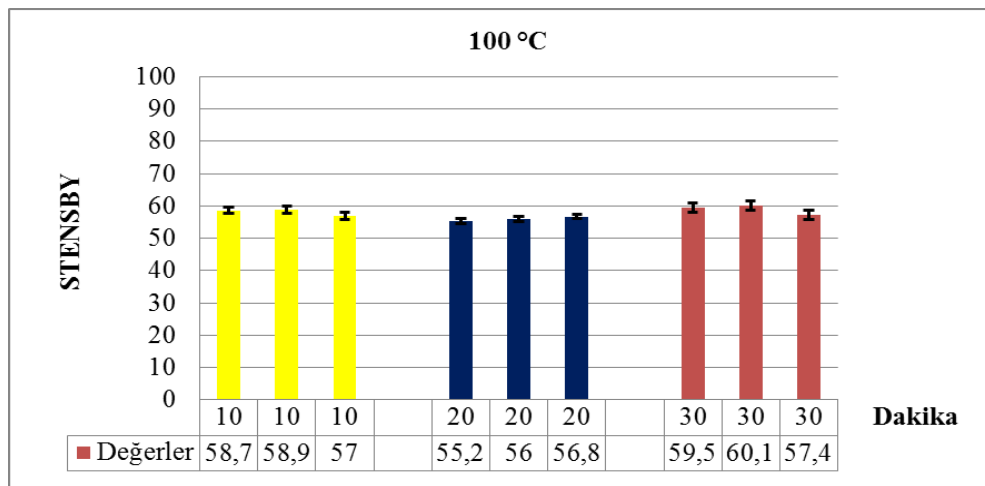
100 °C’da yapılan çalışmalar;

Çizelge 4.5. 100 °C sıcaklık ve atmosfer basıncında serisin giderme işleminde beyazlık ve parlaklık değerleri

Parametreler	Beyazlık Değerleri - 100 °C								
	10 Dakika			20 Dakika			30 Dakika		
L*	82,229	84,576	83,403	80,144	80,418	80,375	82,629	82,791	83,137
a	0,563	0,202	0,145	0,162	0,258	0,264	0,258	0,352	0,501
b	7,899	7,52	8,365	7,941	6,94	7,23	7,393	7,35	8,101
ASTM E 1925	16,922	17,205	17,602	16,908	17,305	17,021	15,555	16,502	16,203
ASTM E 313	13,416	13,253	14,25	13,693	14,458	13,963	12,501	13,546	13,658
BERGER 59	9,809	9,5	9,789	9,154	9,207	9,798	10,764	9,698	9,367
STENSBY	58,703	58,902	57,002	55,227	56,032	56,78	59,542	60,102	57,355
HUNTER 60	57,098	58,305	59,102	54,77	58,335	56,369	58,508	56,405	57,778
BERGER 76	29,767	29,869	28,032	27,781	28,958	27,665	32,595	32,1	32,48
BRIGHTNESS	53,223	54,463	53,706	49,79	50,302	50,475	54,405	56,248	56,364
DENEMELER	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 1	Numune 2	Numune 3

Çizelge 4.5’de 100 °C sıcaklık ve atmosfer basıncında serisini giderilen ipek liflerinin farklı standartlara göre beyazlık, brightness standardına göre parlaklık değerleri verilmiştir. Stensby beyazlık değerleri ve brightness parlaklık değerleri grafikler halinde gösterilip detaylı inceleme yapılmıştır.

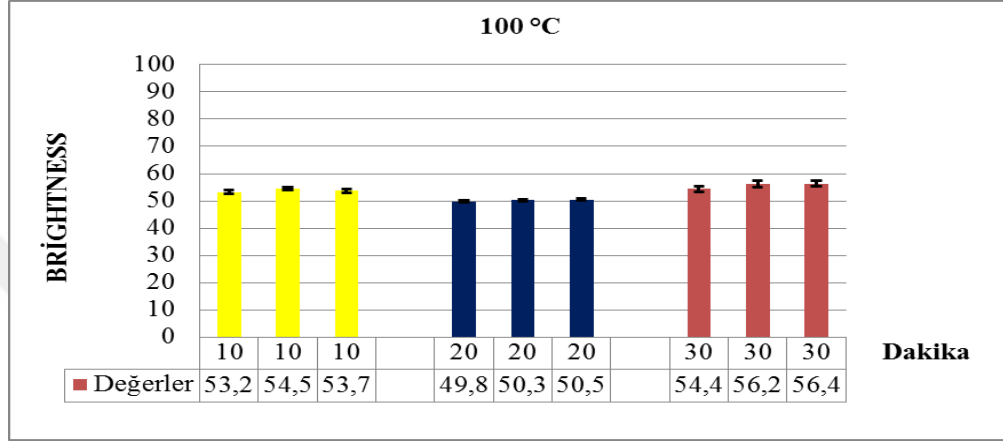
Stensby beyazlık değerleri;



Şekil 4.38. 100 °C sıcaklık ve atmosfer basıncında serisin giderme işleminde beyazlık değerleri

Şekil 4.38’de 100 °C sıcaklık ve atmosfer basıncında, farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin Stensby beyazlık değerleri verilmiştir. Farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinde birbirine yakın beyazlık değerleri elde edilmiş olup lif üzerinden serisinin tam olarak giderilemediğinden dolayı beyazlık değerleri düşük çıkmıştır.

Brightness parlaklık değerleri;



Şekil 4.39. 100 °C sıcaklık sıcaklık ve atmosfer basıncında serisin giderme işleminde parlaklık değerleri

Şekil 4.39’da 100 °C sıcaklık ve atmosfer basıncında, farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin Brightness parlaklık değerleri verilmiştir. Farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinde birbirine yakın parlaklık değerleri elde edilmiş olup lif üzerinden serisinin tam olarak giderilemediğinden dolayı parlaklık değerleri düşük çıkmıştır.

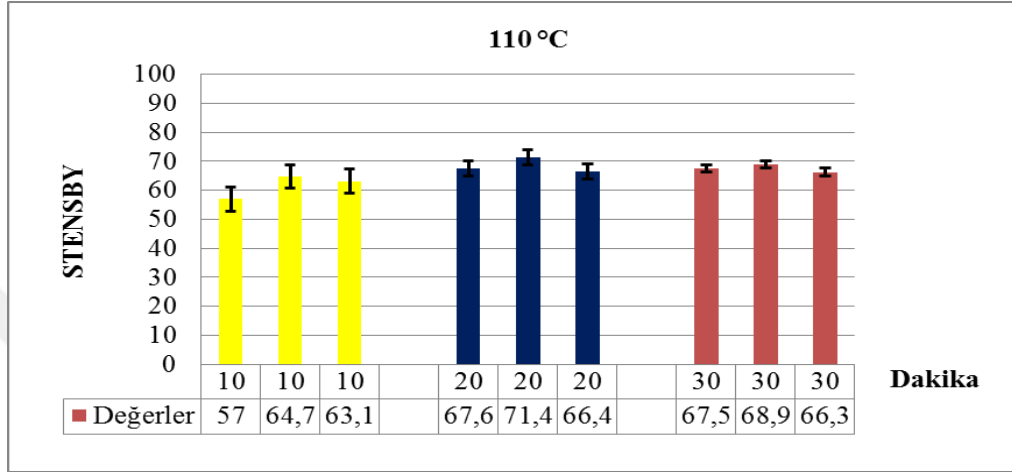
110 °C’da yapılan çalışmalar;

Çizelge 4.6. 110 °C sıcaklığında serisin giderme işleminde beyazlık ve parlaklık değerleri

Parametreler	Beyazlık Değerleri - 110 °C								
	10 Dakika			20 Dakika			30 Dakika		
L*	81,699	86,363	85,813	87,608	90,72	88,713	89,154	88,692	87,705
a	0,444	-0,075	-0,024	-0,03	0,009	0,024	-0,024	-0,022	-0,258
b	8,195	6,623	7,037	6,097	6,046	7,097	6,797	6,089	6,38
ASTM E 1925	17,449	13,225	14,134	12,129	11,747	13,932	13,263	12,006	12,441
ASTM E 313	13,95	10,786	11,52	9,838	9,486	11,313	10,763	9,715	10,263
BERGER 59	9,281	13,64	12,799	14,971	16,684	14,093	14,773	15,543	14,763
STENSBY	56,989	64,687	63,144	67,605	71,42	66,373	67,524	68,883	66,299
HUNTER 60	55,727	64,904	63,212	67,692	71,394	66,303	67,594	68,947	67,055
BERGER 76	28,192	41,212	38,686	45,15	50,295	42,588	44,608	46,868	44,538
BRIGHTNESS	51,977	61,927	60,485	64,837	71,101	65,923	67,18	66,988	64,741
DENEMELER	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 1	Numune 2	Numune 3

Çizelge 4.6’da 110 °C sıcaklığında serisini giderilen ipek liflerinin farklı standartlara göre beyazlık, brightness standardına göre parlaklık değerleri verilmiştir. Stensby beyazlık değerleri ve brightness parlaklık değerleri grafikler halinde gösterilip detaylı inceleme yapılmıştır.

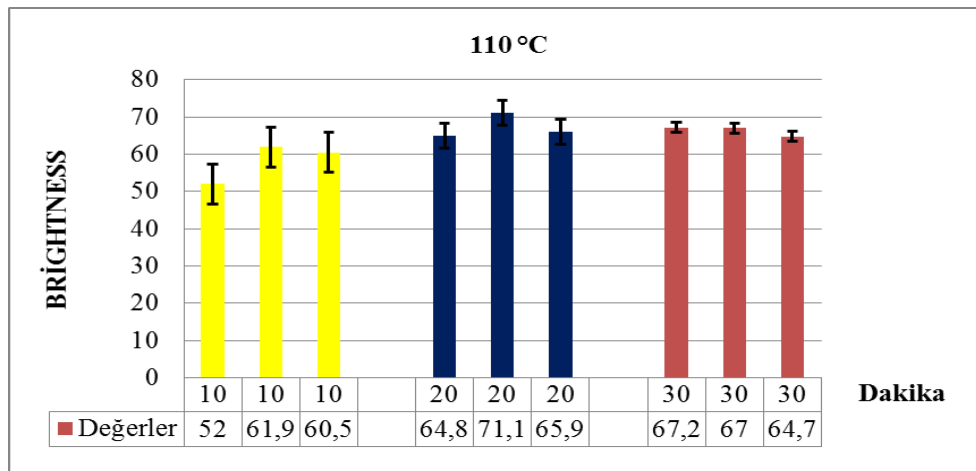
Stensby beyazlık değerleri;



Şekil 4.40. 110 °C sıcaklığında serisin giderme işleminde beyazlık değerleri

Şekil 4.40’da 110 °C sıcaklığında, farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin Stensby beyazlık değerleri verilmiştir. Farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinde birbirine yakın beyazlık değerleri elde edilmiş olup 20 ve 30 dakikalık işlemlerde değerler 10 dakikalık işleme göre biraz daha yüksektir.

Brightness parlaklık değerleri;



Şekil 4.41. 110 °C sıcaklığında serisin giderme işleminde parlaklık değerleri

Şekil 4.41’de 110 °C sıcaklığında, farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin Brightness parlaklık değerleri verilmiştir. Farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinde birbirine yakın parlaklık değerleri elde edilmiş olup 20 ve 30 dakikalık işlemlerde değerler 10 dakikalık işleme göre biraz daha yüksektir.

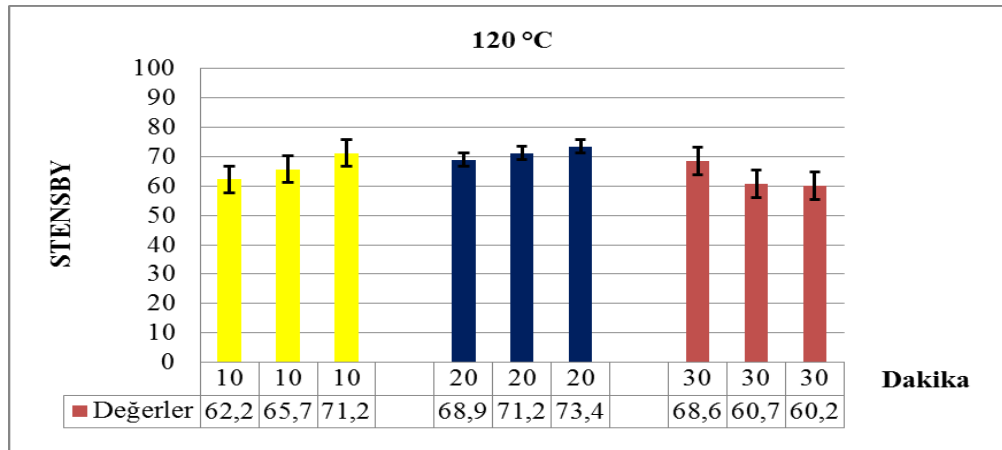
120 °C’da yapılan çalışmalar;

Çizelge 4.7. 120 °C sıcaklığında serisin giderme işleminde beyazlık ve parlaklık değerleri

Parametreler	Beyazlık Değerleri - 120 °C								
	10 Dakika			20 Dakika			30 Dakika		
L*	87,295	88,078	89,09	88,149	90,833	90,833	88,497	89,12	86,387
a	-0,289	-0,269	0,098	-0,032	0,055	-0,027	0,27	0,002	0,126
b	70,72	6,764	5,529	5,837	6,243	5,353	6,439	6,957	6,295
ASTM E 1925	14,965	13,087	11,047	11,567	12,138	10,451	12,962	13,585	12,749
ASTM E 313	12,39	10,834	8,84	9,34	9,779	8,41	10,33	11,038	10,246
BERGER 59	12,729	14,421	16,49	15,636	16,425	17,791	14,765	14,511	14,002
STENSBY	62,243	65,676	71,191	68,933	71,158	73,401	68,592	60,738	60,183
HUNTER 60	63,087	66,464	70,903	69,026	70,996	73,402	67,797	60,732	65,815
BERGER 76	38,521	43,541	49,677	47,127	49,532	53,567	44,566	43,832	42,255
BRIGHTNESS	62,62	65,057	68,309	66,223	71,112	72,101	66,192	66,894	62,309
DENEMELER	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 1	Numune 2	Numune 3

Çizelge 4.7’de 120 °C sıcaklığında serisini giderilen ipek liflerinin farklı standartlara göre beyazlık, brightness standardına göre parlaklık değerleri verilmiştir. Stensby beyazlık değerleri ve brightness parlaklık değerleri grafikler halinde gösterilip detaylı inceleme yapılmıştır.

Stensby beyazlık değerleri;

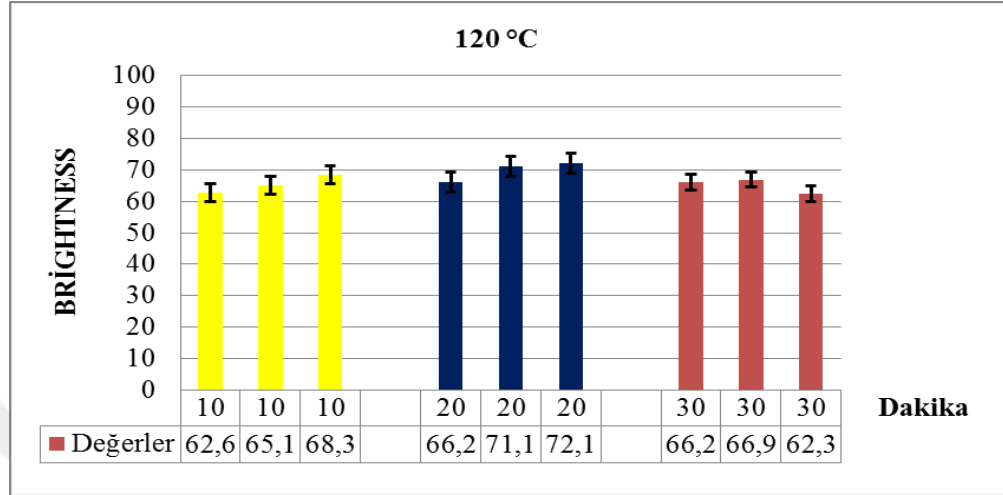


Şekil 4.42. 120 °C sıcaklığında serisin giderme işleminde beyazlık değerleri

Şekil 4.42’de 120 °C sıcaklığında, farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin Stensby beyazlık değerleri verilmiştir. Farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinde

birbirine yakın beyazlık değerleri elde edilmiş olup en iyi sonuçlar 20 dakikalık işlemlerde ölçülmüştür.

Brightness parlaklık değerleri;

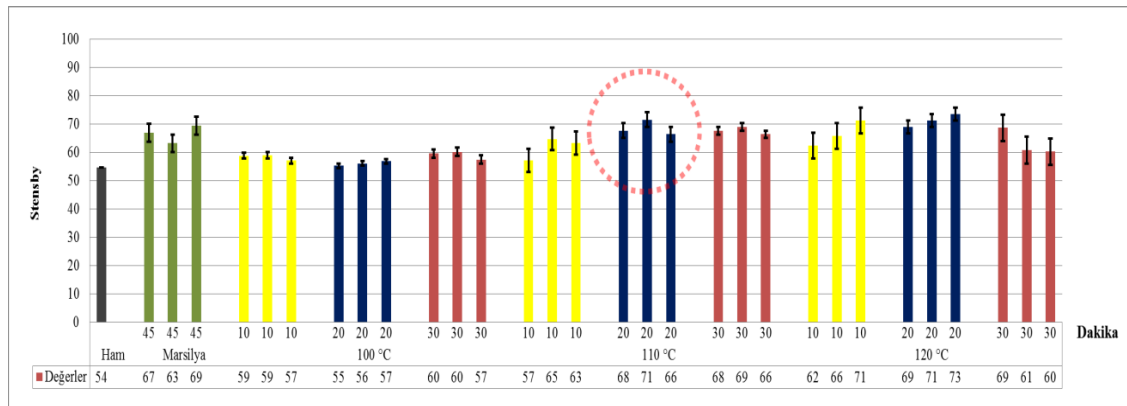


Şekil 4.43. 120 °C sıcaklığında serisin giderme işleminde parlaklık değerleri

Şekil 4.43’de 120 °C sıcaklığında, farklı sürelerde serisini giderilen ham ipek liflerinin Brightness parlaklık değerleri verilmiştir. Farklı sürelerde serisini giderilen ipek liflerinde birbirine yakın parlaklık değerleri elde edilmiş olup en iyi sonuçlar 20 dakikalık işlemlerde ölçülmüştür.

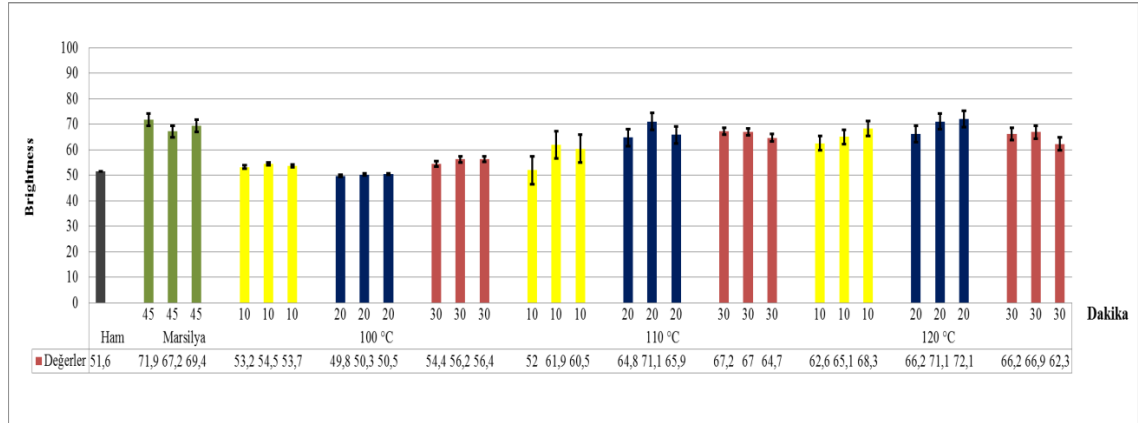
Konvansiyonel yöntem ile farklı basınç ve sıcaklıkta serisin giderme işlemlerinin beyazlık ve parlaklık değerleri kıyaslandığında;

Stensby beyazlık değerleri;



Şekil 4.44. Yüksek sıcaklık ile konvansiyonel yöntemin beyazlık değeri kıyaslaması

Brightness parlaklık değerleri;



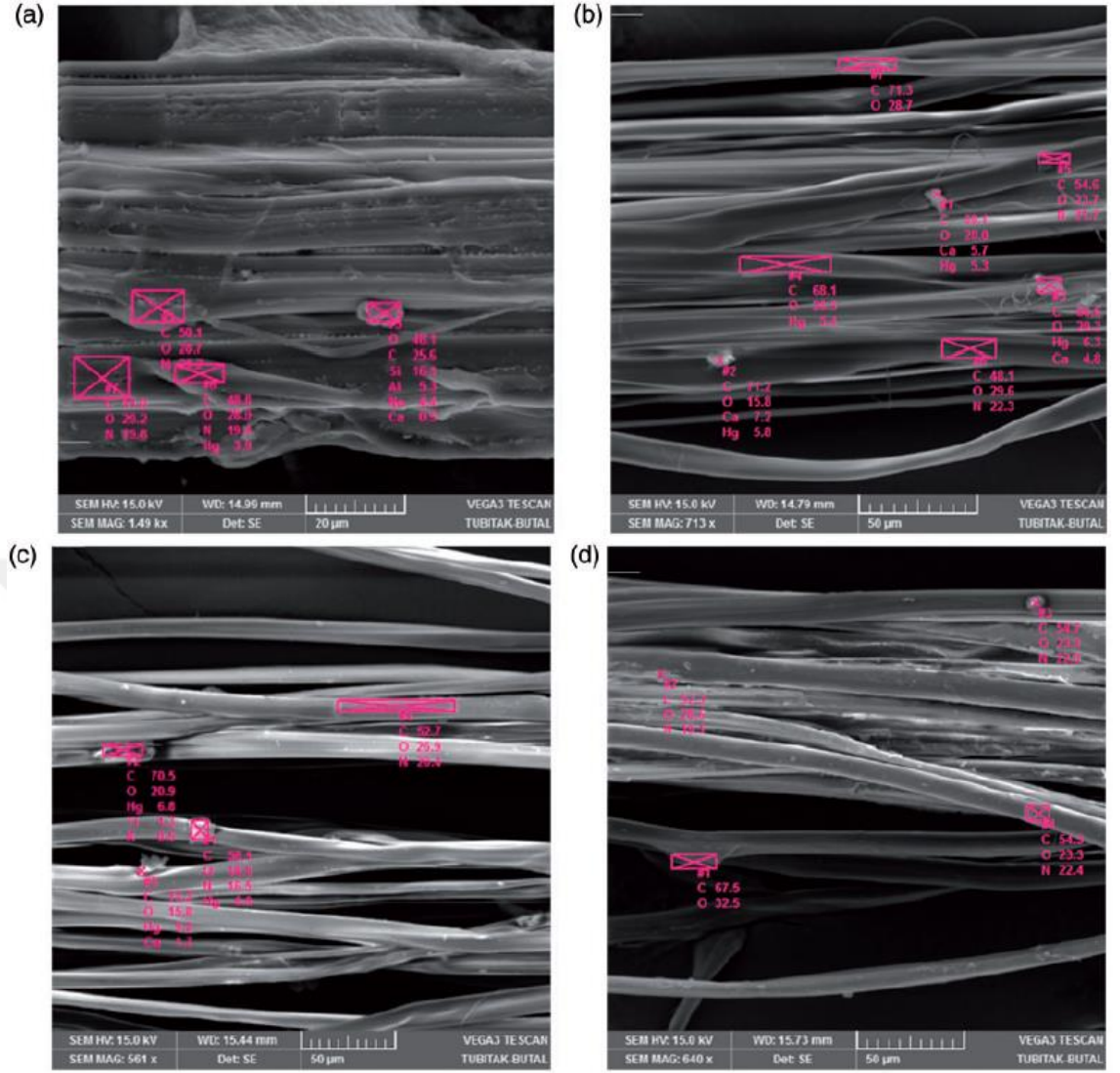
Şekil 4.45. Yüksek basınç ile konvansiyonel yöntemin parlaklık değeri kıyaslaması

Şekil 4.44 ve 4.45’de görüldüğü gibi ham ipek liflerinin stensby beyazlık, Brightness parlaklık değerleri sırasıyla 54,5 ve 51,6 olarak ölçülmüştür. Beklendiği üzere serisini giderilen ipek liflerinin beyazlık ve parlaklık değerleri ham ipeğe göre daha yüksek çıkmıştır. Bu durum ham ipek liflerinin üzerinde bulunan serisinin sarımtırak ve mat yapısından kaynaklanmaktadır. Şekillerde görüldüğü gibi yüksek basınç yöntemiyle yapılan çalışmalarda 110 °C’da 20 dakikadan itibaren konvansiyonel yöntemin beyazlık ve parlaklık değerlerine ulaşılmıştır. Benzer şekilde 120 °C’da yapılan tüm sürelerde de konvansiyonel yöntemin beyazlık ve parlaklık değerine ulaşılmıştır.

Serisin giderme sonuçları; ağırlık kayıpları, gerilme, maksimum % uzama, beyazlık ve parlaklık sonuçlarına göre hep birlikte değerlendirildiğinde, konvansiyonel yöntemde ulaşılan değerlere, % 8 enzim konsantrasyonunda 30 dakikalık işlem süresinde ve 110 °C sıcaklık ve yüksek basınçta 20 dakikalık işlem süresinde ulaşıldığı saptanmıştır.

4.4. Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

İpek liflerine uygulanan konvansiyonel yöntem (Marsilya sabunu) ve alternatif çevre dostu yöntemlerde en iyi sonuçların alındığı serisin giderme işlemlerinin elektron mikroskobu (SEM) analizleri 3.2.2’de belirtilen yönteme göre yapılmıştır.



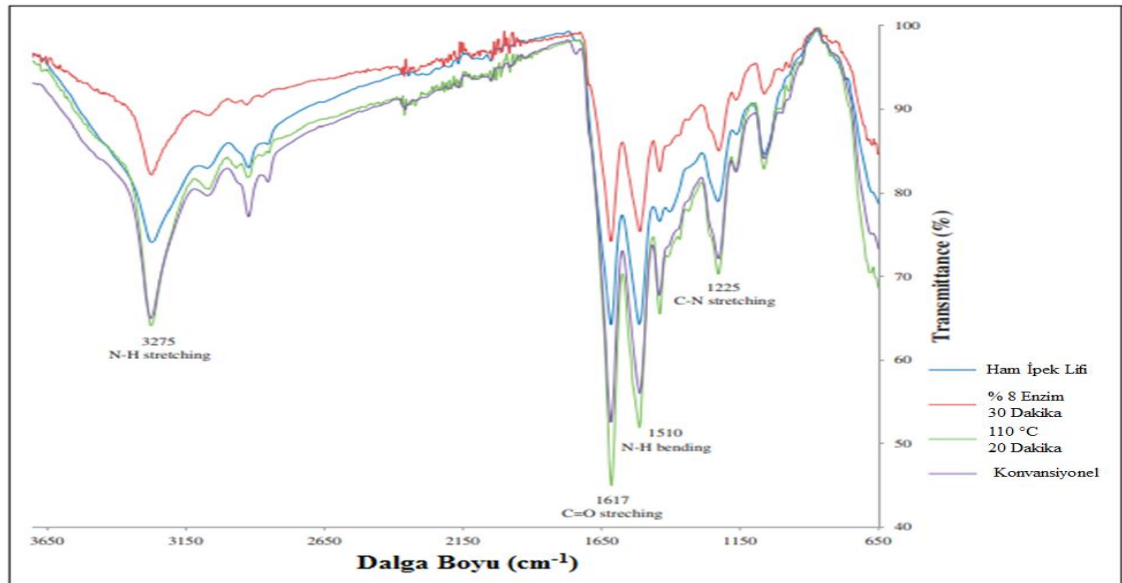
Şekil 4.46. Ham ipek lifleri (a), konvansiyonel yöntem (b), yüksek sıcaklık yöntemi (c) ve enzimatik yöntem (d) ile serisini giderilen ipek liflerinin tarayıcı elektron mikroskobu görüntüleri

Konvansiyonel ve alternatif çevre dostu yöntemlerle serisin giderme işlemlerinden sonra SEM analizi yapılarak ipek liflerinin yüzey morfolojisindeki değişiklikler araştırıldı. Ham ipek lifi, konvansiyonel, yüksek sıcaklık ve Enzimatik işlem görmüş ipek liflerinin SEM görüntüleri Şekil 4.46’da sunulmuştur. İpek liflerine EDX analizi yapılarak liflerin yüzey parçacıklarında serisin kalıntılarının olup olmadığı belirlenmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi serisini giderilmiş SEM görüntülerinin tümünde ipek liflerinin yüzeyinde serisin kalıntılarının varlığı görülmektedir. Bu kalıntıların bileşenlerinin C, O, N olduğu görülmektedir. Bu kalıntılar büyük ihtimalle serisin artığıdır. Morfolojik analiz, alternatif çevre dostu yöntemlerle serisin giderme

işlemlerinin sadece serisini uzaklaştırdığını göstermektedir. Bu görüntüler aynı zamanda, lifin fibroin kısmına müdahale etmeden daha düzgün yüzeylerin elde edildiğini, yani serisin giderme işleminde lif bozulmasının meydana gelmediğini göstermektedir. Yüksek basınç ve sıcaklık yöntemiyle serisini giderilmiş ipek lifi numunesi (Şekil 4.46d), sırasıyla konvansiyonel ve enzimatik serisin giderme işlemlerindeki liflerden daha temiz ve pürüzsüz bir yüzey sergilemektedir. Konvansiyonel ve alternatif çevre dostu yöntemlerle serisin giderilmiş örneklerin, SEM görüntüleri ve ağırlık kaybı testleri arasında benzerlik bulunmaktadır. % 8 enzim konsantrasyonunda 30 dakikalık işlemde ve 110 °C sıcaklığında 20 dakikalık işlemde yapılan serisin giderme işlemlerindeki ağırlık kayıpları büyükten küçüğe doğru sıralanırsa; bu sıra yüksek sıcaklık (% 22.7), konvansiyonel (% 20,6) ve enzimatik serisin giderme (% 19.4) şeklinde olmaktadır. Bu sonuçlar SEM görüntüleriyle paralellik göstermektedir.

4.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) Ölçümü

İpek liflerine uygulanan konvansiyonel yöntem (Marsilya sabunu) ve alternatif çevre dostu yöntemlerde en iyi sonuçların alındığı serisin giderme işlemlerinin fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR) ölçümleri 3.2.2’de belirtilen test metoduna göre yapılmıştır.



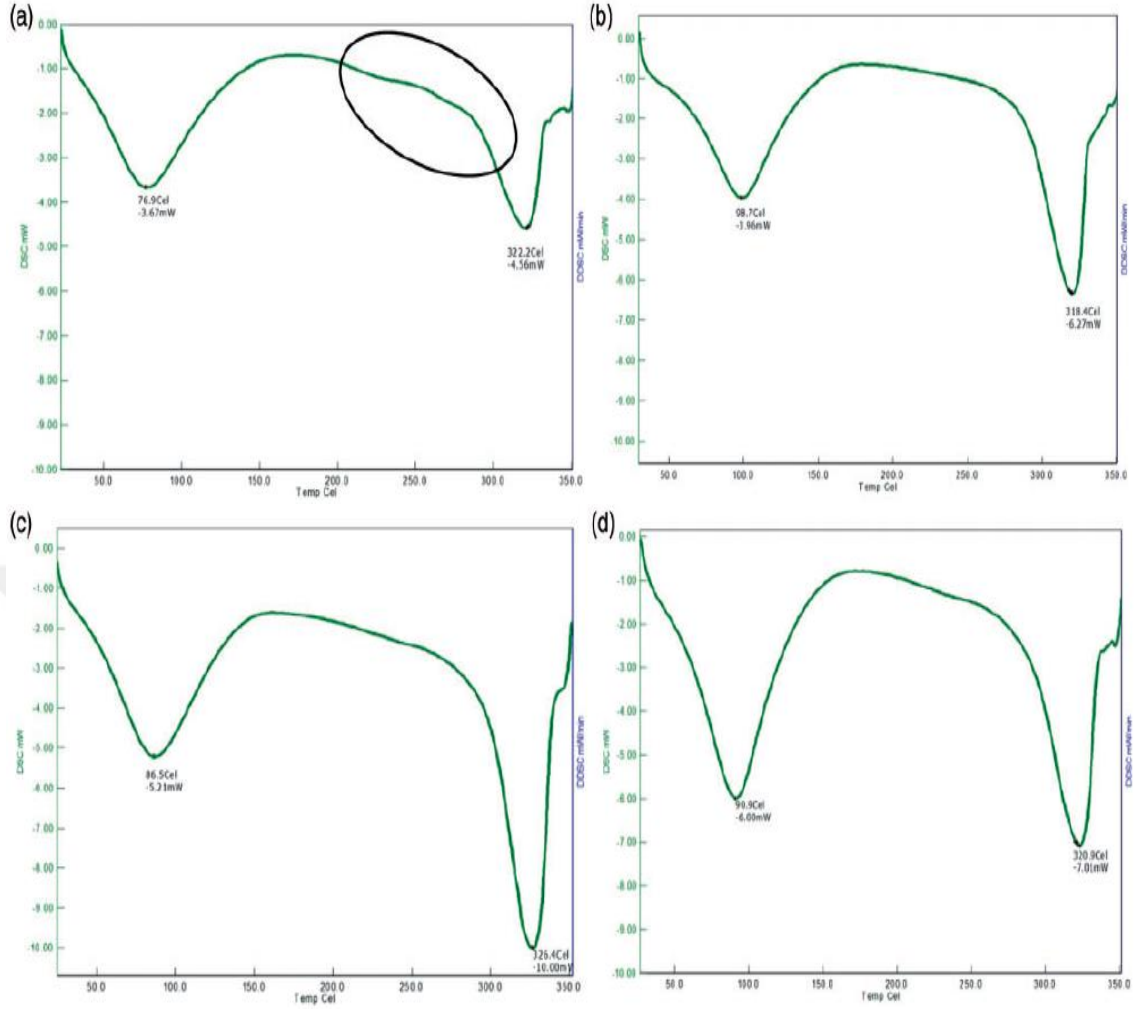
Şekil 4.47. Ham ipek lifleri, konvansiyonel yöntem , yüksek sıcaklık yöntemi ve enzimatik yöntem ile serisini giderilen ipek liflerinin FT-IR ölçüm sonuçları

Konvansiyonel ve alternatif yöntemlerle serisin sökme işlemleri yapılan ipek liflerinin yapısındaki değişiklikler FTIR-ATR ile belirlenmiştir ve bu değişiklikler Şekil 4.47.'de sunulmuştur. Şekil 4.47'de gösterilen transmitans spektrumları incelendiğinde, 3600 ile 3100 cm^{-1} dalga boyu aralığında bulunan yaklaşık 3275 cm^{-1} dalga boyunda ki tepe noktası, ipektaki O-H gerilme bandında oluşturulan N-H gerilme bandını temsil eder. Yaklaşık 1610 cm^{-1} dalga boyundaki pik muhtemelen amid I gerilmesini (C=O) temsil ederken, 1510 cm^{-1} oluşan pik ikincil amid gerilmesini (N-H) ve 1225 cm^{-1} dalga boyundaki pikler üçüncül amid gerilmesini (C-N) göstermektedir.

Şekil 4.47'e göre, konvansiyonel ve alternatif yöntemle göre serisini giderilmiş ipek liflerinin IR spektrumlarında önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Amid bantlarının yoğunluğuna bağlı olarak, en yoğun bantlar yüksek sıcaklık yöntemine göre serisin giderme işlemine aittir, bu nedenle bu yöntemde en fazla serisin giderilmiştir. Ölçümlerde azaltılmış toplam yansıma (ATR) tekniği kullanıldığı için serisin giderme miktarı arttıkça ölçümde yer alan fibroin miktarı artmıştır. Konvansiyonel yöntem ve yüksek sıcaklık yöntemiyle yapılan işlemlerde sonuçlar birbirine yakın çıkmıştır. Ancak enzimatik serisin gidermenin sinyalleri her iki yöntemle göre biraz daha az olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar ağırlık kaybı test yöntemindeki değerlere paralellik göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta serisin giderme prosesi en fazla ağırlık kaybı ve en yüksek bant yoğunluğuna sahipken, enzimatik serisin giderme prosesi ise serisin giderme prosesleri arasında en az ağırlık kaybına ve en düşük bant yoğunluğuna sahiptir.

4.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri

İpek liflerine uygulanan konvansiyonel yöntem (Marsilya sabunu) ve alternatif çevre dostu yöntemlerde en iyi sonuçların alındığı serisin giderme işlemlerinin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri 3.2.2'de belirtilen test metoduna göre yapılmıştır.



Şekil 4.48. Ham ipek lifleri (a), konvansiyonel yöntem (b), yüksek sıcaklık yöntemi (c) ve enzimatik yöntem (d) ile serisini giderilen ipek liflerinin tarayıcı elektron mikroskobu görüntüleri

Şekil 4.48’de ham ipek lifi ve serisini sökülmiş ipek liflerinin standart DSC eğrileri gösterilmektedir. Şekil 4.48’de gösterilen tüm eğrilerde iki belirgin endotermik pik olduğu görülmektedir. Piklerden biri düşük sıcaklıklarda oluşmuştur. Bu pik su kaybını ifade eder. Yüksek sıcaklıklarda oluşan diğer pik protein karbonizasyonunun degradasyonu ile ilişkilidir. Ham ipek numunesinde (a) 320 °C’da bir endotermik pik gözlemlenmiştir ve bu pikin nedeninin malzemenin β -yapısının termal bozunmasından kaynaklandığı yorumu yapılmıştır. Konvansiyonel ve alternatif yöntemlerle serisini giderilen ipek liflerinin eğrileri (b, c, d) incelendiğinde, 320 °C’da oluşan endotermik piklerin, ham ipek lifinde oluşan pik ile çok yakın değerler olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, serisin giderme işlemlerinin liflerde önemli yapısal değişikliklere sebep

olmaması olarak açıklanabilir. Ham ipek lifinin eğrisinde 225-275 °C aralığında iki çok hafif pik görülmektedir Bu pikler eğri üzerinde çember içine alınarak gösterilmiştir. Bu piklerin varlığı, serisinin amorf kısmının degradasyona uğramadan önce izotermal olmayan kristalizasyonu ile açıklanabilir.

4.7. Renk Verimi Ölçümleri

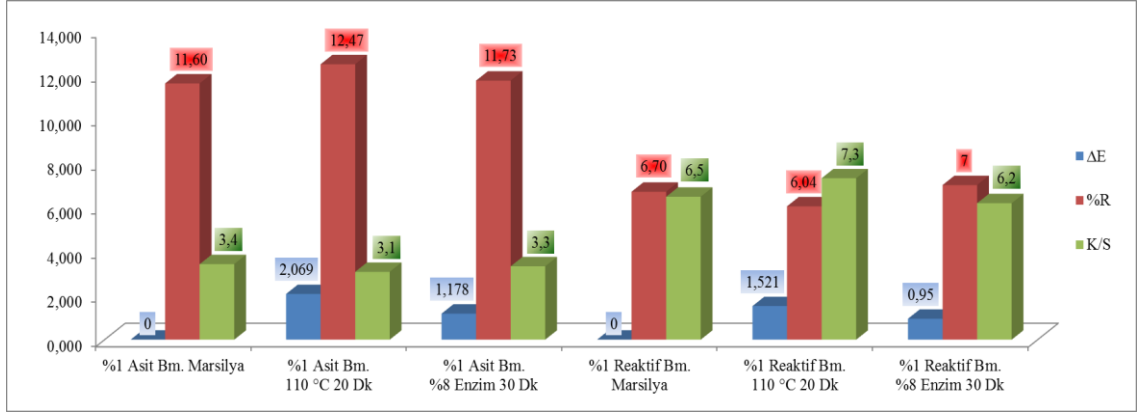
Konvansiyonel yöntem (Marsilya sabunu) ve alternatif çevre dostu yöntemlerde en iyi sonuçların alındığı serisin giderme işlemlerinin ardından ipek lifleri asit boyarmadde ve reaktif boyarmadde ile boyandıktan sonra renk verimi ölçümleri 3.2.2’de belirtilen yönteme göre yapılmıştır. Çalışmalarda Lanaset Red 2B asit boyarmadde ve Novacron Brilliant Red FN 3-GL reaktif boyarmadde kullanılmıştır. Bu boyarmaddelerin maksimum absorbands değerleri sırasıyla 510 ve 520 nanometrelik dalga boylarında oluşmuştur. % 1 , % 2 , % 5 boyarmadde konsantrasyonu kullanılarak sırasıyla açık, orta, koyu tonlarda boyama işlemleri yapılmıştır.

4.7.1. % 1 Asit ve Reaktif Boyarmadde Kullanılarak İpek Liflerinin Boyanması

Çizelge 4.8. % 1 asit ve reaktif boyarmadde ile boyanmış numunelerin renk değerleri

Serisin Giderme Prosesi	L*	a*	b*	K/S	ΔE^*	
	% 1 Asit Boyarmadde					
%8 Enzim 30 Dakika	59,0353	45,2966	11,001	3,32	1,178	2,069
Konvansiyonel	59,2147	46,3179	11,5604	3,42		
110 °C 20 Dakika	60,0394	44,4408	11,2812	3,07		
	% 1 Reaktif Boyarmadde					
%8 Enzim 30 Dakika	55,6886	53,5584	18,1052	6,17	0,95	1,521
Konvansiyonel	55,3084	53,9377	18,8885	6,47		
110 °C 20 Dakika	53,8275	53,5961	18,9358	7,3		

Çizelge 4.8’de %1 asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanan ipek liflerinin; CIE L*a*b* renk uzayı, renk kuvveti (K/S), numuneler arası renk farkları (ΔE^*) değerleri gösterilmiştir. % 1 asit boyarmaddelerle boyanan numuneler incelendiğinde; enzimatik ve yüksek sıcaklık yöntemiyle elde edilen değerlerin, konvansiyonel yöntemde elde edilen değerlere yakın olduğu görülmüştür. Aynı durum % 1 reaktif boyarmaddeler içinde geçerlidir. % 1 asit ve reaktif boyarmaddeleri birbirleriyle kıyasladığımızda; reaktif boyarmaddelerin renk kuvvetlerinin (K/S) asit boyarmaddelerden daha yüksek olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.49. % 1 asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanan numunelerin ΔE^* , % R, K/S değerleri

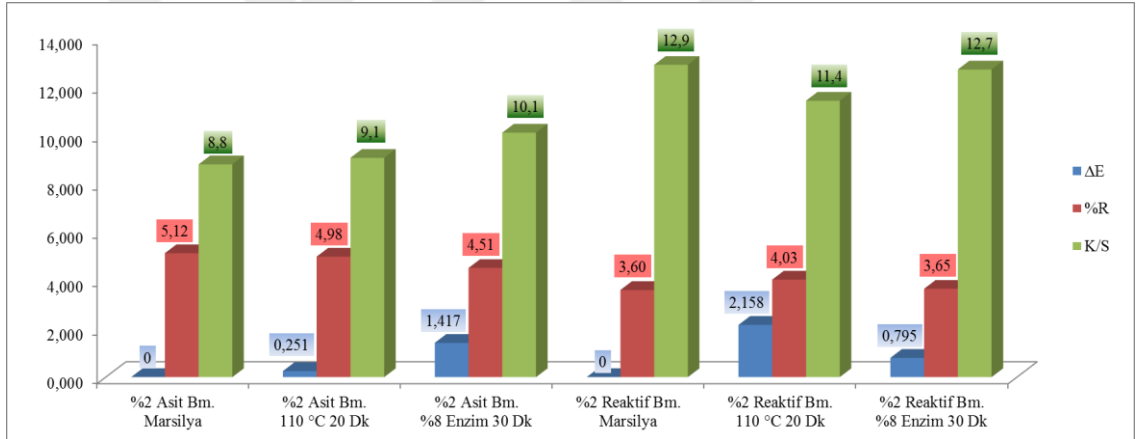
Şekil 4.49’da % 1 asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanan ipek liflerinin boyama verimlilikleri üç parametrede incelenmiştir. Parametreler tek tek incelendiğinde; Konvansiyonel yöntem, enzimatik yöntem ve yüksek sıcaklık yöntemleriyle serisini giderilen ipek numunelerinin kendi aralarında oluşan renk farkları (ΔE^*), hem asit hem reaktif boyarmaddelere göre ayrı ayrı değerlendirildiğinde sonuçların 2 nin altında olduğu görülmektedir. % reflektans (% R) ve renk kuvveti (K/S) sonuçları da, renk farklarında elde edilen sonuçlara paralellik göstermektedir. Grafik detaylıca incelendiğinde asit boyarmaddelerde, konvansiyonel yöntem sonuçlarına göre en yakın sonuçların enzimatik yöntemde elde edildiği görülmüştür. Reaktif boyarmaddelerde, konvansiyonel yöntem sonuçlarına göre en yakın sonuçların enzimatik yöntemde elde edildiği görülmüştür. % 1’lik asit ve reaktif boyarmaları birbirleriyle kıyasladığımızda; reaktif boyarmaddelerin renk kuvveti (K/S) asit boyarmaddelerden daha yüksektir. Bu durum % 1 boyarmadde kontrasyonu kullanıldığında, reaktif boyarmaddelerle asit boyarmaddelere göre daha koyu tonda bir numune elde edildiği anlamına gelmektedir.

4.7.2. % 2 Asit ve Reaktif Boyarmadde Kullanılarak İpek Liflerinin Boyanması

Çizelge 4.9. % 2 asit ve reaktif boyarmadde ile boyanmış numunelerin renk değerleri

Serisin Giderme Prosesi	L*	a*	b*	K/S	ΔE^*	
	% 2 Asit Boyarmadde					
%8 Enzim 30 Dakika	48,9869	53,4945	18,0607	10,1	1,417	0,251
Konvansiyonel	50,2056	52,8667	17,7006	8,79		
110 °C 20 Dakika	50,041	52,683	17,6997	9,06		
	% 2 Reaktif Boyarmadde					
%8 Enzim 30 Dakika	49,4884	57,2206	24,7622	12,71	0,795	2,158
Konvansiyonel	49,9506	57,8597	24,6611	12,9		
110 °C 20 Dakika	50,1949	56,3302	23,1585	11,42		

Çizelge 4.9’da % 2’lik asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanan ipek liflerinin; CIE $L^*a^*b^*$ renk uzayı, renk derinliği (K/S), numuneler arası renk farkları (ΔE^*) değerleri gösterilmiştir.



Şekil 4.50. % 2 asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanan numunelerin ΔE^* , % R, K/S değerleri

Şekil 4.50’de % 2 asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanan ipek liflerinin boyama verimlilikleri üç parametrede incelenmiştir. Parametreler tek tek incelendiğinde; konvansiyonel yöntem, enzimatik yöntem ve yüksek sıcaklık yöntemleriyle serisini giderilen ipek numunelerinin kendi aralarında oluşan renk farkları (ΔE^*), hem asit hem reaktif boyarmaddelere göre ayrı ayrı değerlendirildiğinde sonuçların birbirine çok yakın çıktığı görülmektedir. % reflektans (% R) ve renk kuvvetleri (K/S) sonuçlarında, renk farklarında elde edilen sonuçlara paralellik göstermektedir. Grafik detaylıca incelendiğinde asit boyarmaddelerde, konvansiyonel yöntem sonuçlarına göre en yakın sonuçların yüksek sıcaklık yönteminde elde edildiği görülmüştür. Reaktif

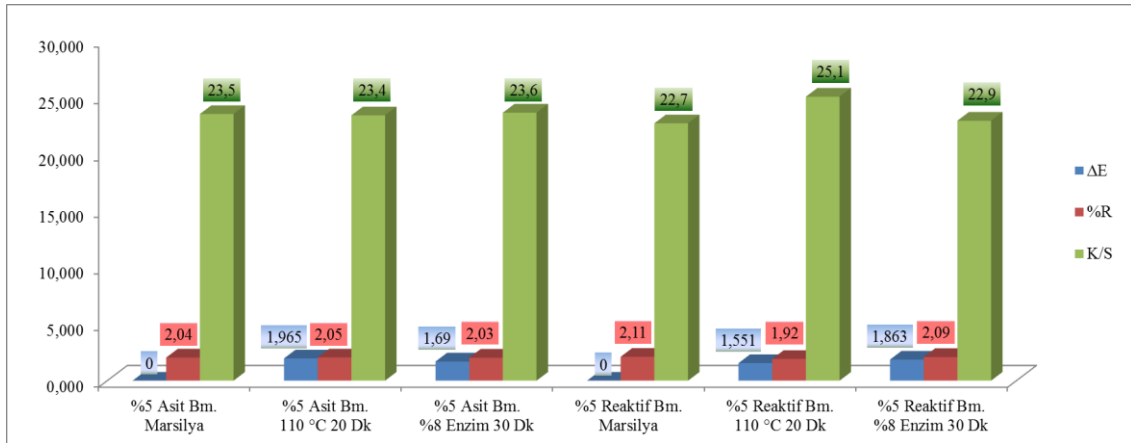
boyarmaddelerde, konvansiyonel yöntem sonuçlarına göre en yakın sonuçların enzimatik yöntemde elde edildiği görülmüştür. % 2 asit ve reaktif boyarmaddeleri birbirleriyle kıyasladığımızda; beklendiği gibi reaktif boyarmaddelerin renk kuvvetleri (K/S) asit boyarmaddelerden daha yüksektir. Bu durum % 2 boyarmadde konsantrasyonu kullanıldığında, reaktif boyarmaddelerle asit boyarmaddelere göre daha koyu tonda bir numune elde edildiği anlamına gelmektedir.

4.7.3. % 5 Asit ve Reaktif Boyarmadde Kullanılarak İpek Liflerinin Boyanması

Çizelge 4.10. % 5 asit ve reaktif boyarmadde ile boyanmış numunelerin renk değerleri

Serisin Giderme Prosesi	L*	a*	b*	K/S	ΔE^*	
	% 5 Asit Boyarmadde					
%8 Enzim 30 Dakika	40,0423	55,041	26,769	23,64	1,69	1,965
Konvansiyonel	41,4272	55,8078	26,1775	23,52		
110 °C 20 Dakika	40,7034	54,4881	24,9148	23,4		
	% 5 Reaktif Boyarmadde					
%8 Enzim 30 Dakika	44,1435	58,8513	31,0768	22,93	1,863	1,551
Konvansiyonel	44,6273	59,9308	32,5157	22,7		
110 °C 20 Dakika	43,5931	59,0056	31,8229	25,05		

Çizelge 4.10’da % 5 asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanan ipek liflerinin; CIE $L^*a^*b^*$ renk uzayı, renk derinliği (K/S), numuneler arası renk farkları (ΔE^*) değerleri gösterilmiştir.



Şekil 4.51. % 5 asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanan numunelerin ΔE^* , % R, K/S değerleri

Şekil 4.51’de % 5 asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanan ipek liflerinin boyama verimlilikleri üç parametrede incelenmiştir. Parametreler tek tek incelendiğinde;

Konvansiyonel yöntem, enzimatik yöntem ve yüksek sıcaklık yöntemleriyle serisini giderilen ipek numunelerinin kendi aralarında oluşan renk farkları (ΔE^*), hem asit hem reaktif boyarmaddelere göre ayrı ayrı değerlendirildiğinde sonuçların birbirine çok yakın çıktığı görülmektedir. % reflektans (% R) ve renk kuvvetleri (K/S) sonuçlarında, renk farklarında elde edilen sonuçlara paralellik göstermektedir. Grafik detaylıca incelendiğinde asit boyarmaddelerde, konvansiyonel yöntem sonuçlarına göre en yakın sonuçların enzimatik yöntemde elde edildiği görülmüştür. Reaktif boyarmaddelerde, konvansiyonel yöntem sonuçlarına göre en yakın sonuçların yüksek sıcaklık yönteminde elde edildiği görülmüştür. % 5 asit ve reaktif boyarmaddeleri birbirleriyle kıyasladığımızda; beklendiği gibi reaktif boyarmaddelerin renk kuvvetleri (K/S) asit boyarmaddelerden daha yüksektir. Bu durum % 5 boyarmadde konsantrasyonu kullanıldığında, reaktif boyarmaddelerle asit boyarmaddelere göre daha koyu tonda bir numune elde edildiği anlamına gelmektedir.

4.8. Yıkamaya Karşı Renk Haslığı Tayini

Konvansiyonel yöntem (Marsilya sabunu) ve alternatif çevre dostu yöntemlerde en iyi sonuçların alındığı serisin giderme işlemlerinin ardından ipek lifleri asit boyarmadde ve reaktif boyarmadde ile boyandıktan sonra yıkamaya karşı renk haslığı tayinleri 3.2.2’de belirtilen test metoduna göre yapılmıştır.

Çizelge 4.11. Asit boyarmadde ile boyanmış numunelerin yıkama haslığı değerleri

Serisin Giderme Prosesi	Yıkama Haslığı Değerleri						
	Solma Değerleri	Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
%5 Asit Boyarmadde							
Konvansiyonel	3-4	3-4	3-4	4	1	4	3-4
% 8 Enzim 30 Dakika	4	3-4	4-5	4	2	3-4	4-5
110 °C 20 Dakika	4	4-5	4-5	4-5	1-2	3-4	4-5
%2 Asit Boyarmadde							
Konvansiyonel	4	4-5	4	4-5	2	4-5	4-5
% 8 Enzim 30 Dakika	4	4	4-5	4-5	2-3	4	5
110 °C 20 Dakika	4	4-5	4-5	4-5	2-3	4-5	5
%1 Asit Boyarmadde							
Konvansiyonel	4-5	4	4	4-5	2	4-5	5
% 8 Enzim 30 Dakika	4	4	4-5	4-5	2-3	4-5	5
110 °C 20 Dakika	4-5	5	4-5	4-5	3	4-5	4-5

Çizelge 4.12. Reaktif boyarmadde ile boyanmış numunelerin yıkama haslığı değerleri

Serisin Giderme Prosesi	Yıkama Haslığı Değerleri						
	Solma Değerleri	Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
%5 Reaktif Boyarmadde							
Konvansiyonel	4	4	4	3-4	4	3	4
%8 Enzim 30 Dakika	4	4	4-5	4-5	4-5	4	4-5
110 °C 20 Dakika	4-5	4	4-5	4	4	4	4
%2 Reaktif Boyarmadde							
Konvansiyonel	4-5	4-5	4-5	4	4	4-5	5
%8 Enzim 30 Dakika	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4	4-5
110 °C 20 Dakika	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	5
%1 Reaktif Boyarmadde							
Konvansiyonel	4-5	5	4-5	4-5	4-5	4-5	5
%8 Enzim 30 Dakika	4-5	4	4-5	4-5	4	5	4-5
110 °C 20 Dakika	4-5	4-5	4-5	4-5	4	5	5

% 1, % 2 ve % 5 boya konsantrasyonlarında asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanmış ipek liflerinin haslık dereceleri çizelge 4.12 ve 4.13'de verilmiştir. Üç farklı konsantrasyonda asit boyarmadde ile boyanan numuneler kendi aralarında incelendiğinde; konvansiyonel yöntem, enzimatik yöntem ve yüksek sıcaklık yönteminde elde edilen yıkama haslığı değerleri hemen hemen aynıdır. Aynı durum reaktif boyarmaddelerin yıkama haslığı değerleri içinde geçerlidir. Tablolar detaylı olarak incelendiğinde asit ve reaktif boyarmaddelerin yıkama haslık skala değerleri genelde 4 ile 4-5 olarak çıkmıştır. Tek istisna, asit boyarmaddelerin multifiber kumaştaki naylon kumaş haslık değerleri düşük çıkmıştır. Bu durum asit boyarmaddelerin naylon liflerine olan afinitelerinden kaynaklanmaktadır. Reaktif boyarmaddelerin haslık değerleri, asit boyarmaddelere göre yarım puan daha iyidir. Bu durum reaktif boyarmaddelerin life bağlanırken yaptığı kovalent bağlardan kaynaklanmaktadır. Beklendiği gibi, boyarmadde konsantrasyonu arttıkça liflerin solma değerlerinde yaklaşık yarım puan düşüş görülmektedir. Bu durum her iki boyarmadde grubu için de geçerlidir.

5.SONUÇ

Bu tez çalışmasında temel amaç; ipek liflerinde alternatif çevre dostu yöntemlerle serisin giderme işlemini yapmak, enzimatik ve yüksek sıcaklık işlemlerinin konvansiyonel işlemler yerine kullanılabilirliğini araştırmak, enzimatik ve yüksek sıcaklıkta serisin giderme işlemlerinde çeşitli parametreleri değiştirerek optimum çalışma koşullarını bulmak ve değişen parametrelerin ağırlık kaybı, kopma mukavemeti, yüzde uzama, beyazlık ve parlaklık değerlerine etkilerini incelemektir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda optimum işlem tespit edilmiş, bu koşullarda serisini giderilen ipek liflerine SEM, FT-IR, DSC analizleri yapılmıştır. Son olarak alternatif yöntemlerle ön işlemi yapılan lifler asit ve reaktif boyarmaddelerle boyanarak boyama verimlilikleri ve haslık değerleri konvansiyonel yöntemde elde edilen boyama ve haslık değerleriyle kıyaslanmıştır.

Enzimatik serisin giderme işleminde, ticari ismi Savinase® 16L olan serin tipi proteaz enzimi kullanılmıştır. % 4, % 8, % 12 olmak üzere üç farklı konsantrasyonda yapılan işlemler pH 8,5’da 20, 30 ve 45 dakikalık sürelerde yapılmıştır.

Yüksek sıcaklıkta serisin giderme işlemleri, 100 °C, 110 °C ve 120 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıklarda kimyasal kullanmadan pH 7,1’de 10, 20 ve 30 dakikalık sürelerde yapılmıştır.

Uygulanan alternatif yöntemlerin başarısı, ağırlık kaybı, yüzde uzama, kopma mukavemeti, beyazlık ve parlaklık değerleriyle test edilmiştir. Bu testlerin sonuçları incelendiğinde, % 8 enzim konsantrasyonunda 30 dakikalık işlemlerde ve 110 °C sıcaklıkta 20 dakikalık işlemlerde en iyi sonuçlar alınmıştır.

Proteaz enzimleriyle yapılan serisin giderme işlemlerinde konvansiyonel yöntemle ulaşılan ağırlık kaybı değerlerine % 8 konsantrasyonda 30 dakika ve üzerindeki sürelerde ve % 12 enzim konsantrasyonundaki tüm sürelerde ulaşılmıştır. % 4 enzim konsantrasyonunda yapılan çalışmalarda konvansiyonel yöntemde ulaşılan ağırlık kaybı değerleri elde edilememiştir. % 4 konsantrasyon miktarının yetersiz kaldığı görülmüştür, bu sebepten lif üzerinde homojen serisin giderme işlemi gerçekleşmediği gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan serisin giderme işlemlerinde, konvansiyonel yöntemle ulaşılan değerlere 110 °C sıcaklıkta 10 dakika ve üzerindeki tüm sürelerde

ulaşılmıştır. 120 °C’da yapılan çalışmalarda ağırlık kayıplarının % 25 in üzerine çıktığı gözlenmiştir. Bu sıcaklıklarda serisinin yanı sıra fibroinin de hidrolize olduğu düşünülmektedir. 100 °C’da yapılan çalışmalarda konvansiyonel yöntemde ulaşılan ağırlık kaybı değerleri elde edilememiştir. 100 °C sıcaklığın yetersiz kaldığı ipek lifleri üzerinden serisin tabakasının yeterli miktarda giderilemediği gözlenmiştir.

Enzimatik serisin giderme yöntemiyle yapılan çalışmada en iyi mukavemet ve % uzama değerlerine %8 konsantrasyonda 30 dakikada ulaşılmıştır. % 12 konsantrasyonda yapılan çalışmalarda tüm zamanlarda mukavemet kayıpları artmıştır. Bunun sebebinin yüksek enzim konsantrasyonu ve işlem süresinden dolayı serisinde bulunan peptid bağlarının hidrolize uğramasının yanı sıra fibroinin de hidrolize uğramasından kaynaklandığı yorumu yapılabilir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan serisin giderme işlemlerinde, 100 °C 10 ve 20 dakikalık işlemlerde ve 110 °C nin tüm sürelerinde konvansiyonel yöntemdeki mukavemet değerlerinden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. 120 °C de yapılan tüm sürelerde mukavemet kayıpları konvansiyonel yöntemin üzerinde olduğu görülmüştür. Bu sıcaklıklarda serisinin yanı sıra fibroinin de hidrolize olduğu düşünülmektedir. Fibroinin hidroliz olması mukavemet kayıplarına yol açmıştır. Uzama değerleri referans olan konvansiyonel yöntem (Marsilya sabunu) sonuçları ile kıyaslanıldığında, en iyi yüzde uzama değerlerine 110 °C 20 dakikalık işlemde ulaşılmıştır. Genel olarak 110 °C ve 120 °C nin tüm sürelerinde yüzde uzama değerleri yüksektir.

Beklendiği üzere serisini giderilen ipek liflerinin beyazlık ve parlaklık değerleri ham ipeğe göre daha yüksek çıkmıştır. Bu durum ham ipek liflerinin üzerinde bulunan serisinin sarımtırak ve mat yapısından kaynaklanmaktadır. Enzimatik serisin giderme yöntemiyle yapılan çalışmada, tüm konsantrasyon ve sürelerde konvansiyonel yöntemle ulaşılan beyazlık ve parlaklık değerlerine ulaşılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda yapılan serisin giderme işlemlerinde, 110 °C’da 20 dakikadan itibaren konvansiyonel yöntemin beyazlık ve parlaklık değerlerine ulaşılmıştır. Benzer şekilde 120 °C yapılan tüm sürelerde de konvansiyonel yöntemin beyazlık ve parlaklık değerine ulaşılmıştır.

Yapılan testlerin sonuçları doğrultusunda, enzimatik ve yüksek sıcaklıkta serisin giderme yöntemlerinde elde edilen değerler optimize edildiğinde % 8 enzim

konsantrasyonunda 30 dakika süreyle ve 110 °C sıcaklıkta 20 dakika süreyle çalışmanın uygun olduğu kanaatine varılmıştır.

Optimize edilen değerlere; tarayıcı elektron mikroskobu (SEM), fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri yapılarak sonuçlar daha detaylı incelenmiştir.

Konvansiyonel ve alternatif çevre dostu yöntemlerle serisin giderme işlemlerinden sonra Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM), analizi yapılarak ipek liflerinin yüzey morfolojisindeki değişiklikler araştırılmıştır. Serisini giderilmiş SEM görüntülerinin tümünde ipek liflerinin yüzeyinde serisin kalıntılarının varlığı görülmektedir. Bu kalıntıların bileşenlerinin C, O, N olduğu görülmektedir. Bu kalıntılar büyük ihtimalle serisin artığıdır. Morfolojik analiz, alternatif çevre dostu yöntemlerle serisin giderme işlemlerinin sadece serisini uzaklaştırdığını göstermektedir. Bu görüntüler aynı zamanda, lifin fibroin kısmına müdahale etmeden daha düzgün yüzeylerin elde edildiğini, yani serisin giderme işleminde lif bozulmasının meydana gelmediğini göstermektedir. Yüksek basınç ve sıcaklık yöntemiyle serisini giderilmiş ipek lifi numunesi, sırasıyla konvansiyonel ve enzimatik serisin giderme işlemlerindeki liflerden daha temiz ve pürüzsüz bir yüzey sergilemektedir. Konvansiyonel ve alternatif çevre dostu yöntemlerle serisin giderilmiş örneklerin, SEM görüntüleri ve ağırlık kaybı testleri arasında benzerlik bulunmaktadır. % 8 enzim konsantrasyonunda 30 dakikalık işlemde ve 110 °C sıcaklığında 20 dakikalık işlemde yapılan serisin giderme işlemlerindeki ağırlık kayıpları büyükten küçüğe doğru sıralanırsa; bu sıra yüksek sıcaklık (% 22.7), konvansiyonel (% 20,6) ve enzimatik serisin giderme (% 19.4) şeklinde olmaktadır. Bu sonuçlar SEM görüntüleriyle paralellik göstermektedir.

Konvansiyonel yöntem, enzimatik ve yüksek sıcaklık yönteminde optimize edilen değerlere göre serisini giderilen ipek liflerine fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR) analizleri yapılmıştır. Bu analizler doğrultusunda ipek liflerinin IR spektrumlarında önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Amid bantlarının yoğunluğuna bağlı olarak, en yoğun bantlar yüksek sıcaklık yöntemine göre serisin giderme işlemine aittir, bu nedenle bu yöntemde en fazla serisin giderilmiştir. Konvansiyonel yöntem ve yüksek sıcaklık yöntemiyle yapılan işlemlerde sonuçlar birbirine yakın çıkmıştır. Ancak enzimatik serisin gidermenin sinyalleri her iki yöneme göre biraz daha az olduğu

görülmüştür. Bu sonuçlar ağırlık kaybı test yöntemindeki değerlere paralellik göstermiştir.

Konvansiyonel ve alternatif yöntemlerle serisini giderilen ipek liflerinin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrileri incelendiğinde, 320 °C’da oluşan endotermik piklerin, ham ipek liflinde oluşan pik ile çok yakın değerler olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, serisin giderme işlemlerinin liflerde önemli yapısal değişikliklere sebep olmaması olarak açıklanabilir.

Konvansiyonel yöntem (Marsilya sabunu) ve alternatif çevre dostu yöntemlerde en iyi sonuçların alındığı serisin giderme işlemlerinin ardından ipek lifleri asit boyarmadde ve reaktif boyarmadde kullanılarak % 1, % 2 , % 5 olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda boyanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde;

Konvansiyonel yöntem, enzimatik yöntem ve yüksek sıcaklık yöntemleriyle serisini giderilen ipek numunelerinin kendi aralarında oluşan renk farkları (ΔE^*), hem asit hem reaktif boyarmaddelere göre ayrı ayrı değerlendirildiğinde sonuçların birbirine çok yakın çıktığı görülmektedir. % reflektans (% R) ve renk kuvveti (K/S) sonuçları da, renk farklarında (ΔE^*) elde edilen sonuçlara paralellik göstermektedir. Asit ve reaktif boyarmaddeleri birbirleriyle kıyasladığımızda; reaktif boyarmaddelerin renk kuvveti (K/S) asit boyarmaddelerden daha yüksektir. Bu durum üç farklı boya konsantrasyonu için de geçerlidir.

% 1, % 2 ve % 5’lik üç farklı konsantrasyonda asit boyarmadde ile boyanan numunelerin yıkama haslığı değerleri kendi aralarında incelendiğinde; konvansiyonel yöntem, enzimatik yöntem ve yüksek sıcaklık yönteminde elde edilen yıkama haslığı değerleri hemen hemen aynıdır. Aynı durum reaktif boyarmaddelerin yıkama haslığı değerleri içinde geçerlidir. Asit boyarmaddelerin multifiber kumaştaki naylon kumaş haslık değerleri düşük çıkmıştır. Bu durum asit boyarmaddelerin naylon liflerine olan afinetelerinden kaynaklanmaktadır. Reaktif boyarmaddelerin haslık değerleri, asit boyarmaddelere göre yarım puan daha iyidir. Bu durum reaktif boyarmaddelerin life bağlanırken yaptığı kovalent bağlardan kaynaklanmaktadır. Beklendiği gibi, boyarmadde konsantrasyonu arttıkça liflerin solma değerlerinde yaklaşık yarım puan düşüş görülmektedir. Bu durum her iki boyarmadde durumu için de geçerlidir.

Yapılan proses çalışmaları ve test sonuçları doğrultusunda, konvansiyonel yöntemden daha evre dostu olan enzimatik ve yüksek sıcaklık yöntemlerinin serisin giderme işlemlerinde kullanılabileceğine ve bu proseslerin ipek liflerinin boyanmasında herhangi bir olumsuz etki yaratmadığı sonucuna varılmıştır. Alternatif evreci prosesler ülkemiz ve tekstil endüstrisi için umut teşkil etmektedir.



KAYNAKLAR

- Akbaş, E. 2011.** İpek Lifinin Open End Rotor İplikçiliğinde Eğrilmesi Üzerine Bir Çalışma. *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Aksakal, B. 2016.** Temperature effect on the recovery process in stretched Bombyx mori silk fibers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 152: 629-636.
- Aktsipetrov, O. A. 2002.** Nonlinear magneto-optics in magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 202: 165-173.
- Alger, M. S. 1989.** Polymer Science Dictionary, Elsevier, New York.
- Altınışık, M. 2006.** Proteinler: Ders Notu, <http://www.mustafaaltinisik.org.uk/89-1-07.pdf> (16.03.2018).
- Altman, G. H., Diaz, F., Jakuba, C., Calabro, T., Horan, R. L., Chen, J., Kaplan, D. L. 2003.** Silk-based biomaterials. *Biomaterials*, 24(3): 401-416.
- Anonim. 2013a.** İpek Eldesi: Kozada İpek Filamentini Çekme. <https://tekstilsayfasi.blogspot.com.tr/2013/01/kozadan-ipek-filamentini-cekme-ipek.html> (Erişim tarihi: 13.03.2018).
- Anonim 2013b.** Holoenzim. <http://www.biyolojidersnotlari.com/holoenzim> (Erişim tarihi: 21.03.2018).
- Anonim. 2014.** Enzimler (Biyolojik Katalizörler). <http://biyogram.blogspot.com.tr/2014/08/biyolojik-katalizor.html> (Erişim tarihi: 21.03.2018).
- Anonim. 2015.** Organik Bileşikler: Proteinler. <http://biyolojiden.blogspot.com.tr/p/organik-bilesikler-3-proteinler.html> (Erişim tarihi: 21.03.2018).
- Arami, M., Rahimi, S., Mivehie, L., Mazaheri, F., Mahmoodi, N. M. 2007.** Degumming of Persian silk with mixed proteolytic enzymes. *Journal of applied polymer science*, 106(1): 267-275.
- Atav, R., Ekinci, S., Namırtı, O. 2014.** İpektaki Serisin Artıklarının Giderilmesinde En Uygun Aktif Merkeze Sahip Proteaz Enziminin Belirlenmesi. XIII. Uluslararası İzmir Tekstil ve Hazır Giyim Sempozyumu, İzmir.
- Babu, K. M. 2013.** Silk: processing, properties and applications. Elsevier.
- Bağdatlıoğlu, N. 2015.** Gıda Kimyası-I: Proteinler, Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü Ders Notları. http://gidamuh.cbu.edu.tr/db_images/file/Gida-Kimyasi-1/proteinler.pdf (16.03.2018).
- Bakkal, M. 2006.** Tutuklanmış Candida Rugosa Lipazı İle Rasemik Naproksen Metil Esterden (S)-Naproksen Üretiminde Proses Parametrelerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Basu, A. 2015.** Advances in Silk Science and Technology. Woodhead Publishing.
- Baykan, S., Şanlı, N., Tokyürek, Ş. 2002.** Ev Yönetimi. Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- Betancor, L., Lopez Gallego, F., Hidalgo, A., Fuentes, M., Podrasky, O., Kuncova, G., Guisan, J. M., Fernandez Lafuente, R. 2005.** Advantages of the preimmobilization of enzymes on porous supports for their entrapment in sol-gels. *Biomacromolecules*, 6: 1027-1030.
- Bhat, N. V., Nadiger, G. S. 1980.** Crystallinity in silk fibers: Partial acid hydrolysis and related studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 25(5): 921-932.

- Bruice T. C., Bruice P. Y. 2005.** Covalent intermediates and enzyme proficiency. *Journal of American Chemistry Society*, 127: 12478-12479.
- Bryant, G. M. 1950.** Effect of elongation and temperature on the recovery and apparent glass transition behavior of an experimental modacrylic fiber. *Textile Research Journal*, 31(5): 399-409.
- Brzezinski, S., Malinowska, G. 1989.** Effect of raw silk fabric degumming conditions on fabric structure, surface and properties. *Melliand Textilberichte*, 4: 291-294.
- Büyükköroğlu, G. 2014.** Aminoasit, Peptit ve Protein. Anadolu Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Ders Notları. http://eczacilik.anadolu.edu.tr/bolumSayfaları/belgeler/Peptit%20ve%20protein%20I.%20_20140402061928.pdf (16.03.2018).
- Cao L., Van Rantwijk F., and Sheldon R. A. 2000.** Cross-linked enzyme aggregates: A simple and effective method for the immobilization of penicillin acylase. *Organic Letters*, 2: 1361-1364.
- Cao, T. T., Wang, Y. J., Zhang, Y. Q. 2013.** Effect of strongly alkaline electrolyzed water on silk degumming and the physical properties of the fibroin fiber. *PLoS One*, 8(6): e65654.
- Carboni, P. 1952.** Silk-biology, chemistry, technology. Chapman & Hall, London.
- Carolan N., Forster R. J., O’Fagain C. 2007.** Covalent attachment of ferrocene to soybean peroxidase glycans: Electron transfer mediation to redox enzymes. *Bioconjugate Chemistry*, 18: 524-529.
- Chang, S. W., Shaw, J. F., Yang, K. H., Chang, S. F., Shieh, C. J. 2008.** Studies of optimum conditions for covalent immobilization of *Candida rugosa* lipase on poly(γ -glutamic acid) by RSM. *Bioresource Technology*, 99: 2800-2805.
- Coşkun, G., Karaca, E., Hockenberger, A., Ömeroğlu, S. 2016.** İpek Ameliyat İplikleri ve Türkiye’de Üretim Olanakları, *Tekstil ve Mühendis*, 23 (102): 140-152.
- Cui, Y., Li, Y., Yang, Y., Liu, X., Lei, L., Zhou, L., Pan, F. 2010.** Facile synthesis of amino-silane modified superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and application for lipase immobilization. *Journal of Biotechnology*, 150: 171-174.
- Dennler, S., Fromen, M. C., Casanove, M. J. 2008.** Towards atomic-scale design: a theoretical investigation of magnetic nanoparticles and ultrathin films. *Microelectronics Journal*, 39: 184-189.
- Dick, R. P., Kandeler, E. 2004.** Encyclopedia of Soils In The Environment. USA
- Ding, X., Wei, X., Huang, Y., Guan, C., Zou, T., Wang, S., Fan, Y. 2015.** Delivery of demineralized bone matrix powder using a salt-leached silk fibroin carrier for bone regeneration. *Journal of Materials Chemistry*, 3(16): 3177-3188.
- Dunn, M. S., Camien, M. N., Shankman, S., Feankl, W., Rockland, L. B. 1944.** Investigations of amino acids, peptides, and proteins. 19. The determination of lysine in protein hydrolysates by a microbiological method. *Journal of Biological Chemistry*, 166: 715-724.
- Duran, K., Özdemir, D., Namlıgöz, E. S. 2007.** İpek Liflerindeki Serisinin Enzimatik Olarak Uzaklaştırılması. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 3: 182-186.
- Eker, P. 2011.** Farklı Hammaddeler İçeren Lycralı Dokuma Kumaşlarda Biyo-Parlatma ve Biyoparlatmanın Kumaş Performansına Etkileri, Çukurova Üniversitesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Adana.
- Franck, R. R. 2001.** Silk, mohair, cashmere, and other luxury fibres, Woodhead Pub, Cambridge

- Gong, J. S., Shi, J. S., Lu, Z. M., Li, H., Zhou, Z. M., Xu, Z. H. 2017.** Nitrile-converting enzymes as a tool to improve biocatalysis in organic synthesis: recent insights and promises. *Critical reviews in biotechnology*, 37(1): 69-81.
- Gosline, J. M., DeMont, M. E., Denny, M. W. 1986.** The structure and properties of spider silk. *Endeavour*, 10(1): 37-43.
- Gözükara, E. 1989.** Biyokimya, Ofset Repromat Basımevi, Ankara.
- Graham, L. E., Graham, J. M., Wilcox, L. W. 2008.** Bitki Biyolojisi (Çev Ed: Kani Işık). Palme Yayıncılık, Ankara.
- Gulrajani, M. L. (1992).** Degumming of silk. *Coloration Technology*, 22(1): 79-89.
- Gulrajani, M. L., Agarwal, R., Grover, A. Suri, M. 2000.** Degumming of silk with lipase and protease. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 25: 60-74.
- Gulrajani, M. L., Chatterjee, A. 1992.** Degumming of silk with oxalic acid. *Indian Journal of Fibre Textile Research*, 17: 39
- Gulrajani, M. L., Das, S., Sethi, S. 1990.** Degumming of Murshidabad silk fabrics with alkalis. *Indian Journal of Fibre Textile Research*, 15: 173-229.
- Gulrajani, M. L., Gupta, S. V., Gupta, A., Suri, M. 1996.** Degumming of silk with different protease enzymes. *Indian Journal Of Fibre and Textile Research*, 21: 270-275.
- Gupta, A.K. 1988.** Structure of silk fibroin. In: Gulrajani, M.L. (Ed.), *Silk Dyeing, Printing and Finishing*. IIT Delhi, New Delhi.
- Gürdöl, F., Ademoğlu, E. 2010.** Biyokimya. Nobel Tıp Kitabevleri, Ankara.
- Hagn, F., Thamm, C., Scheibel, T., Kessler, H. 2011.** pH-Dependent Dimerization and Salt-Dependent Stabilization of the N-terminal Domain of Spider Dragline Silk—Implications for Fiber Formation. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(1): 310-313.
- Han, Y., Lee S. S., Ying J. Y. 2006.** Pressure-driven enzyme entrapment in silicaous mesocellular foam. *Chemistry of Materials*, 18: 643-649.
- Ho, M. P., Wang, H., Lau, K. T. 2012.** Effect of degumming time on silkworm silk fibre for biodegradable polymer composites. *Applied Surface Science*, 258(8): 3948-3955.
- Irvin, A. 1999.** Easy-Care Finishing of Silk. Ph.D. thesis, School of Textile Industries, University of Leeds, UK.
- İmer, Z. 2005.** Miladi Dönem Öncesi Orta Asya'da İpek. *Bilig: Journal of social sciences of the Turkish world*, (32): 1.
- Kalantzi, S., Mamma, D., Kekos, D. 2013.** Physicochemical and low stress mechanical properties of silk fabrics degummed by enzymes. In *Eco-friendly textile dyeing and finishing*. InTech.
- Kaplan, D., Adams, W. W., Farmer, B., Viney, C. 1994.** Silk: biology, structure, properties, and genetics. Developed from the Workshop on Silks: Biology, Structure, Properties, Genetics sponsored by the Division of Polymer Chemistry, Inc., Charlottesville, Virginia.
- Khan, M. M. R., Tsukada, M., Gotoh, Y., Morikawa, H., Freddi, G., Shiozaki, H. 2010.** Physical properties and dyeability of silk fibers degummed with citric acid. *Bioresource technology*, 101(21): 8439-8445.
- Kimmel, J. M., Steiger, F. H. 1970.** Effect of Temperature on the Surface Wetting Rate of Cellulose Fibers. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 9(2): 259-264.
- Kirk, O., Borchert, T. V., Fuglsang, C. C. 2002.** Industrial enzyme applications. *Current opinion in biotechnology*, 13(4): 345-351.

- Krysteva, M., Arsov, A., Dobrev, I., Konsulov, D. 1981.** Enzyme removal of sericin from crude silk fibres. In International Conference of Chemistry, *Biotechnology, Biology and Activity of Natural Products*, 3(2): 150-154.
- Kumar, V. S., Meenakshisundaram, S., Selvakumar, N. 2008.** Conservation of cellulase enzyme in biopolishing application of cotton fabrics. *Journal of the Textile Institute*, 99(4): 339-346.
- Leggett, W. F. 1949.** The story of silk. Lifetime Editions, London.
- Lei, L., Bai, Y., Li, Y., Yi, L., Yang, Y., Xia, C. 2009.** Study on immobilization of lipase onto magnetic microspheres with epoxy groups. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 32: 252-258.
- Li, G., Liu, H., Li, T., Wang, J. 2012.** Surface modification and functionalization of silk fibroin fibers/fabric toward high performance applications. *Materials Science and Engineering* 32(4): 627-636
- Macario, A., Katovic, A., Giordano, G., Forni, L., Carloni, F., Filippini, A., Setti, L. 2005.** Immobilization of lipase on microporous and mesoporous materials: Studies of the support surfaces. *Studies in Surface Science Catalysis*, 155: 381-394.
- Magoshi, J. (1996).** Biospinning (silk fibre formation), the polymeric materials encyclopedia. CRC Press, New York.
- Mahmoodi, N. M., Arami, M., Mazaheri, F., Rahimi, S. 2010.** Degradation of sericin (degumming) of Persian silk by ultrasound and enzymes as a cleaner and environmentally friendly process. *Journal of Cleaner Production*, 18(2): 146-151.
- MEGEP. 2011.** Tekstil Teknolojisi: İpek İpliği Üretimi. Milli Eğitim Bakanlığı, Ankara.
- Mengüç, G. S., Özdil, N. (2014).** Özel Hayvansal Lifler. *Electronic Journal of Vehicle Technologies/Tasit Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 8(2): 30-47.
- Mo, C., Wu, P., Chen, X., Shao, Z. 2009.** The effect of water on the conformation transition of Bombyx mori silk fibroin. *Vibrational Spectroscopy*, 51(1): 105-109.
- Morales-Luckie, R. A., Lopezfuentes-Ruiz, A. A., Olea-Mejía, O. F., Liliana, A. F., Sanchez-Mendieta, V., Brostow, W., Hinestroza, J. P. 2016.** Synthesis of silver nanoparticles using aqueous extracts of *Heterotheca inuloides* as reducing agent and natural fibers as templates: Agave lechuguilla and silk. *Materials Science and Engineering*, 69: 429-436.
- Mosher, H. H. 1932.** Simultaneous study of the constituents of perspiration and urine. *Amer Dyestuff Reprtr*, 21: 341.
- Muhammet, S. M. 2008.** Kolesterol Tayini için Biyosensör Hazırlanması, *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Nakpathom, M., Somboon, B., Narumol, N. 2009.** Papain enzymatic degumming of Thai Bombyx mori silk fibers. *Journal of Microscopy Society of Thailand*, 23(1): 142-146.
- Needles, H. L. 1986.** Textile fibers, dyes, finishes, and processes: a concise guide. Noyes Publications.
- Plaza, G. R., Corsini, P., Pérez-Rigueiro, J., Marsano, E., Guinea, G. V., Elices, M. 2008.** Effect of water on Bombyx mori regenerated silk fibers and its application in modifying their mechanical properties. *Journal of applied polymer science*, 109(3): 1793-1801.
- Reddy, V. 2017.** What is the kind of structure of silk fibroin?. <https://www.quora.com/What-is-the-kind-of-structure-of-silk-fibroin> (Erişim Tarihi: 21.03.2018).

- Reese, J. B., Urry, L. A., Cain, M. L., Wasserman, S. A., Minorsky, P. V., Jackson, R. B. 2017.** Campbell Biyoloji (Çev Ed. Ertunç Gündüz ve İsmail Türkan), Palme Yayınları, Ankara.
- Reshmi, R., Sanjay, G., Sugunan, S. 2007.** Immobilization of α -amylase on zirconia: A heterogeneous biocatalyst for starch hydrolysis. *Catalysis Communication*, 8: 393-399.
- Rockwood, D. N., Preda, R. C., Yücel, T., Wang, X., Lovett, M. L., Kaplan, D. L. 2011.** Materials fabrication from Bombyx mori silk fibroin. *Nature protocols*, 6(10): 1612.
- Sadov, F., Korchagin, M., Matestsky, A. 1978.** Chemical Technology of Fibrous Materials. Mir Publications, Moscow.
- Sancar, B., Paksoy, N., Balcı, O., Kurtoğlu, N. 2012.** Pamuklu Dokuma Kumaşların Boyamaya Hazırlık İşlemlerinde Enzim Kullanım Olanaklarının İncelenmesi ve Kombine Proses Geliştirilmesi. *Tekstil ve Mühendis*, 19(86): 7-13.
- Sanger, F. 1952.** The arrangement of amino acids in proteins. In *Advances in protein chemistry* (Vol. 7, pp. 1-67). Academic Press.
- Sargunamani, D. 2015.** Silk Dyeing. <http://www.fibre2fashion.com/industry-article/5740/commercial-silk-dyeing-method-at-varanasi> (Erişim Tarihi: 17.03.2018)
- Shelton, E. M., Johnson, T. B. 1925.** Researches on proteins. VII: The Preparation Of The Protein “Sericin” From Silk. *Journal of the American Chemical Society*, 47(2): 412-418.
- Takahashi, Y. 1994.** Crystal-structure of silk of Bombyx-mori. *ACS Symp. Ser. 544*: 168–175.
- Tarakçıoğlu, I. 1983.** Tekstil terbiyesi ve makinaları cilt: II Protein /yumurta akı / liflerinin terbiyesi. Uludağ Üniversitesi, Bursa, 473 s.
- Telefoncu, A. 1997.** İmmobilize Enzimler ve İmmobilizasyon Yöntemleri. Temel ve Uygulamalı Enzimoloji Biyokimya Lisans Üstü Yaz Okulu, 1-16: 193-249, İzmir.
- Tischer, W., Wedekind, F. 1999.** Immobilized enzymes: Methods and Applications. *Topic in Current Chemistry*, 200: 95-126.
- Toole, S., Toole, G. 1995.** Understanding Biology for Advanced Level, third ed. Stanley Thomes Publishers, UK.
- Tsukada, M., Freddi, G., Nagura, M., Ishikawa, H., Kasai, N. 1992.** Structural changes of silk fibers induced by heat treatment. *Journal of applied polymer science*, 46(11): 1945-1953.
- Tsunokaye, R. 1932.** Degumming silk. *Journal of Social Dyers Colour*, 48: 20.
- Uddin, K., Hossain, S. 2010.** A comparative study on silk dyeing with acid dye and reactive dye. *International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS* 10(06): 22-27.
- Vaithanomsat, P., & Kitpreechavanich, V. 2008.** Sericin separation from silk degumming wastewater. *Separation and Purification Technology*, 59(2): 129-133.
- Wang, S. F., Xie, F., Hu, R. F. 2007.** Carbon-coated nickel magnetic nanoparticles modified electrodes as a sensor for determination of acetaminophe. *Sensors and Actuators B: Chemistry*, 123: 495-500.
- Wiley VCH. 2008.** Ullmann’s fibers 1 Fiber Classes, Production and Characterization, Verlag GmbH & Co KgaA, Weinheim
- Wilson, L., Betancor, L., Fernandez Lorente, G., Fuentes, M., Hidalgo, A., Guisan, J. M., Pessela, B. C. C., Fernandez Lafuente, R. 2004.** Cross-linked aggregates of

multimeric enzymes: A simple and efficient methodology to stabilize their quaternary structure. *Biomacromolecules*, 5: 814-817.

Wiseman, A. 1986. Handbook of Enzyme Biotechnology. (Second edition). John Wiley&Sons Chicester, United Kingdom.

Worthington, 2017. Enzyme Concentration. <http://www.worthington-biochem.com/introbiochem/enzymeconc.html> (16.03.2018).

Yakartepe, M., Yakartepe, Z. 1995. Tekstil Teknolojisi. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi, Cilt I.

Yetişen, K. Y. 2011. İpek Dut Yapağından Kaftana. Dörtrenk Renkayım, Bursa, 343 s.

Yong-Woo, Lee. 1999. Silk Reeling and Testing Manual. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.

Zhang, Y.Q., Tao, M.L., Shen, W.D., Zhou, Y.Z., Ding, Y., Ma, Y., Zhou, W.L. 2004. Immobilization of L-Asparaginase on the Microparticles of the Natural Silk Sericin Protein and Its Characters. *Biomaterials*, 25(17): 3751-3759.