

آب کافت آنزیمی الیاف نایلون ۶۶ با استفاده از آنزیم پروتئاز

Enzymatic hydrolysis of nylon 66 fibers using protease enzyme

مازیار پروین زاده

گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری

دریافت مقاله شهریور ۱۳۸۸، بازبینی مقاله آذر ۱۳۸۸، پذیرش مقاله دی ۱۳۸۸

چکیده: در سال‌های اخیر زیست‌فناوری کاربردهای فراوانی در واحدهای تکمیل و رنگرزی صنعت نساجی داشته است. آنزیم‌ها ترکیب‌هایی پروتئینی هستند که در بسیاری از واکنش‌های مورد نیاز در فرایندهای نساجی می‌توانند شرکت کنند. این تحقیق به منظور اصلاح ویژگی‌های الیاف نایلون ۶۶ و بررسی ویژگی‌های متفاوت آن شامل رنگ‌پذیری، جذب رطوبت، تغییرهای سطحی و ثبات‌های رنگی با استفاده از آنزیم پروتئاز انجام شده است. بدین منظور منسوج نایلون ۶۶ ابتدا با غلظت‌های مختلف آنزیم پروتئاز در آب شامل ۳٪، ۶٪ و ۹٪ عمل شده است. سپس عملیات رنگرزی با رنگزای اسیدی انجام شد. با توجه به نتیجه‌های آزمایش رنگ سنجی مشاهده می‌شود که در نمونه‌های عمل شده با آنزیم و سپس رنگرزی شده با رنگزای مقدار L^* کاهش یافته و با افزایش غلظت آنزیم کاهش بیشتری در مقدار L^* مشاهده می‌شود. نتیجه‌های آزمایش رقم کشی رنگزای اسیدی الیاف عمل شده، روند افزایش جذب رنگزای الیاف را نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه‌های استحکام کششی منسوج، مشاهده می‌شود که فرایند آنزیمی استحکام، مدول و ازدیاد طول تا حد پارگی منسوج را کاهش می‌دهد. بررسی ویژگی‌های حرارتی نمونه عمل شده با آنزیم، تغییر قابل توجهی را در مقدار آرایش یافتگی لیف در اثر فرایند آنزیمی تا دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد را نشان نداد. ولی با افزایش میزان حرارت‌دهی نمونه‌ها در محدوده دمایی $300-400^{\circ}C$ کاهش قابل توجهی در دمای تخریب نمونه عمل شده با آنزیم در مقایسه با نمونه عمل نشده مشاهده می‌شود. ثبات شستشویی و نوری نمونه‌های عمل شده با آنزیم مطابق با استاندارد $ISO - 105 CO_1$ و $ISO Day light - 105 BO_1$ اندازه‌گیری شد. فرایند آنزیمی پیش از رنگرزی، ثبات‌های شستشویی و نوری نمونه‌های رنگرزی شده را بهبود می‌دهد که می‌تواند در نتیجه افزایش نفوذ رنگزای داخل الیاف باشد.

واژه‌های کلیدی: نایلون ۶۶؛ آنزیم پروتئاز؛ رنگ‌پذیری؛ رنگزای اسیدی

مقدمه

انتخابی شناخته شده هستند. لپازها یکی از آنزیم‌های مهم در صنعت نساجی بوده که برخی از ویژگی‌های الیاف متفاوت را بهبود می‌بخشند [۱-۴]. مطالعه‌های بسیاری در زمینه کاربرد آنزیم‌ها در منسوجات

آنزیم‌ها کاتالیست‌های زیستی با زنجیره‌های مولکولی پلی پپتیدی هستند. این ترکیب‌ها در فرایندهای نساجی به دلیل عملکرد

تصویرهای میکروسکوپی از الیاف نایلون ۶ نشان داد که باکتری‌ها با گذشت زمان تغییرهای سطحی و عمقی ایجاد می‌کنند [۲۷-۲۸]. در پژوهش دیگری اثر آنزیم‌ها بر ویژگی‌های الیاف نایلون ۶۶ بررسی شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با گذشت زمان عملیات آنزیمی میزان گروه‌های عاملی آمین آزاد شده در محلول افزایش یافته و وزن مولکولی زنجیرهای پلیمری کاهش می‌یابد. این اثر با گذشت زمان از ۶ به ۲۴ ساعت افزایش یافته است. در این پژوهش در اثر فرایند آنزیمی روی الیاف نایلون، مونومرها و الیگومرها از الیاف نایلون به شکل محلول در حمام عملیات آنزیمی آزاد شده و میزان گروه‌های آمین آزاد این فرایند قابل اندازه‌گیری با رنگزهای واکنشی است [۲۹]. آنزیم‌ها می‌توانند ثبات‌های شستشویی الیاف نایلون رنگرزی شده با رنگزهای اسیدی را افزایش دهند [۳۰].

این پژوهش به منظور بررسی ویژگی‌های متفاوت الیاف نایلون ۶۶ از جمله میزان رنگ‌پذیری پس از عمل با آنزیم پروتاز انجام شده است.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

۱- منسوج نایلون ۶۶ با بافت تار پودی با ویژگی‌های جدول ۱ جهت انجام آزمایش‌ها استفاده شده است.

جدول ۱ ویژگی‌های منسوج نایلون ۶۶ مورد استفاده در آزمایش

نمره نخ پود (دنبیر)	نمره نخ تار (دنبیر)	تعداد پود (در ۱ سانتیمتر)	تعداد تار (در ۱ سانتیمتر)	وزن در متر مربع (گرم/متر مربع)
۱۲۰	۷۰	۲۰	۲۵	۱۵۶

۲- شوینده غیریونی با نام تجاری Rockapon RCP-۵ ساخت شرکت راک شیمی جهت شستشوی اولیه پارچه.

۳- آنزیم پروتاز با نام تجاری Protex L۴۰ ساخت شرکت Genecor International هلند جهت عمل بر پارچه نایلون ۶۶ به کار رفت. این آنزیم از نوع subtilisin است.

۴- سولفوریک اسید ساخت شرکت Merck پس از عملیات

طبیعی انجام شده است که مهم‌ترین آن‌ها شامل تکمیل‌های ضد نمدی کردن و جمع شدگی [۵-۸]، کاهش پرزدهی [۹-۱۲] و افزایش جذب رنگزا در الیاف پشم [۱۳-۱۷]، بهبود زبردست [۱۸]، آهارگیری و اصلاح ویژگی‌های الیاف پنبه و الیاف گیاهی [۱۹] و صمغ‌گیری ابریشم هستند [۲۰ و ۲۱]. آنزیم‌های پروتاز میزان جذب و سرعت رنگرزی الیاف پشم با رنگزهای اسیدی و طبیعی را افزایش می‌دهند و آنزیم پروتاز می‌تواند به عنوان مواد کمکی در رنگرزی الیاف پشم به کار رود [۱۳-۱۷]. اصلاح الیاف مصنوعی از کاربردهای جدید آنزیم‌ها و به خصوص آنزیم لیباز است [۲۲]. الیاف مصنوعی نظیر پلی‌استر و نایلون به علت جذب رطوبت کم احساس مطلوب را در فرد استفاده کننده از پوشاک آن ایجاد نمی‌کنند [۲۳-۲۵]. اصلاح سطحی الیاف پلی‌استر و نایلون با استفاده از لیباز امکان‌پذیر شده و در نتیجه نرمی و راحتی پوشاک عمل شده با آنزیم افزایش می‌یابد [۲۳-۲۶].

عمده پژوهش‌های انجام شده در استفاده از آنزیم لیباز در الیاف مصنوعی بر لیف پلی‌استر است. این آنزیم‌ها زاویه تماس آب با الیاف پلی‌استر را کاهش می‌دهند و جذب رطوبت را افزایش می‌دهند. در اثر این عملیات گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل در سطح الیاف ایجاد می‌شود و رنگرزی الیاف با رنگزهای کاتیونی و واکنشی امکان‌پذیر می‌شود [۲۴-۲۶].

پژوهش‌های انجام شده در خصوص عملیات آنزیمی لیف پلی‌استر نشان داده است که آنزیم لیباز بدون این که تغییری در وزن الیاف ایجاد کند می‌تواند جذب رطوبت آن را افزایش دهد در صورتی که عملیات اصلاح سطحی قلیایی پلی‌استر سبب کاهش وزن الیاف می‌شود. افزون بر عملیات اصلاح سطحی با آنزیم لیباز تخریب کمتری در سطح الیاف در مقایسه با عملیات قلیایی دارد [۲۴].

پژوهش‌های کمی در خصوص اصلاح الیاف نایلون با آنزیم‌ها انجام شده است [۲۶-۳۰]. در پژوهشی پلیمر نایلون تحت عمل با دو نوع باکتری قرار گرفت و تغییرهای ایجاد شده در آن تحت طیف سنجی NMR بررسی شد. تغییرهای ایجاد شده روی نایلون نشان داد که در اثر عمل با باکتری گروه‌های CHO، NHCHO، CH_3 و CONH_2 در الیاف ایجاد می‌شود [۲۷ و ۲۸]. همچنین

$$E\% = [(C - C_0) / C_0] \times 100$$

که در آن E درصد رمق کشی C غلظت اولیه ماده رنگزا در حمام رنگرزی و C_0 غلظت پساب رنگرزی است. مؤلفه‌های رنگی L^* ، a^* ، b^* ، C^* و h° نمونه‌های عمل شده با استفاده از رنگ سنج با نام تجاری COLOUR EYE۷۰۰۰A ساخت شرکت GRETAG MACBETH با زاویه دید ۱۰ درجه تحت منبع نوری D_{90} در سیستم استاندارد رنگ CIELAB اندازه‌گیری شد. این مؤلفه‌های رنگ در فضای رنگی CIELAB بیان می‌شود که این فضا شامل کره‌ای است که محور L^* دو قطب آن را به هم وصل کرده است. این محور میزان روشنایی و یا تیرگی را تعیین می‌کند و محوری از سفید و خاکستری‌ها تشکیل می‌شود و غیر رنگی است. دو محور دیگر شامل محورهای رنگی a^* و b^* بوده که به شکل افقی و عمودی محور L^* را قطع می‌کند. محور a^* محور قرمز-سبز بوده و زمانی که مقدار a^* مثبت است فام قرمز و هنگامی که منفی است فام سبز را نشان می‌دهد. محور b^* نیز زمانی که مثبت است فام زرد و زمانی که منفی است فام آبی را در نمونه‌ها نشان می‌دهد. مطابق تعریف هرچه میزان L^* در نمونه‌ای کمتر باشد رنگینه بیشتری به آن جذب شده است.

بررسی میزان رطوبت بازیافتی: اندازه‌گیری میزان رطوبت بازیافتی مطابق با استاندارد ASTM ۷۶-۲۶۵۴ انجام شده است. در این آزمایش میزان رطوبت بازیافتی با استفاده از فرمول زیر محاسبه شده است:

$$\% \text{ رطوبت بازیافتی} = [(W_1 - W_2) / W_2] \times 100$$

W_1 میزان وزن نمونه‌ها پس از اشیاع در رطوبت استاندارد و W_2 وزن نمونه‌ها در حالت کاملاً خشک است.

بررسی استحکام نمونه‌ها: مشخصات دستگاه مورد استفاده که ساخت شرکت فرایاب می‌باشد با نام تجاری Electronic Tensile Strength and Elongation Tester T-۱۰ KG است که طبق استاندارد ASTM D ۵۰۳۴ انجام شده است.

بررسی ویژگی‌های میکروسکوپی: میکروسکوپ SEM استفاده شده با نام LEO ۴۴۰i می‌باشد که ۳۰۰۰۰۰ برابر

آنزیمی جهت خنثی‌سازی نمونه‌های نایلون ۶۶.

۵- رنگزای اسیدی Cyanine Blue R با ویژگی‌های C. I. Acid Blue ۹۲ ساخت شرکت Serene Dyestuff Industries Ltd جهت رنگرزی نمونه‌های عمل شده.

۶- استیک اسید ساخت شرکت Merck جهت رنگرزی نمونه‌های نایلون ۶.

۷- یکنواخت کننده با نام تجاری Levegal RDL ساخت رزین ساوه برای فرایند رنگرزی اسیدی.

روش کار

عملیات شستشوی اولیه: این عملیات جهت خالص‌سازی نمونه‌های نایلون ۶۶ پیش از شروع آزمایش‌های آنزیمی انجام شد. بدین منظور نمونه‌ها با ۵٪ از شوینده غیریونی در حمامی با $L:G = ۱:۲۰$ به مدت ۱۵ دقیقه در ۶۰ درجه سانتیگراد عمل شدند.

عملیات با آنزیم پروتئاز: نمونه‌های شستشو شده در حمام‌هایی با درصدهای ۳٪، ۶٪ و ۹٪ از آنزیم پروتئاز در pH ۶٫۵ و ۳۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸۰ دقیقه با نسبت حجم الیاف بر حسب گرم به آب بر حسب سانتی متر مکعب $L:G = ۱:۲۰$ عمل شدند.

خنثی‌سازی: پس از عملیات آنزیمی جهت زدودن نمونه‌ها از آنزیم پروتئاز و از بین بردن فعالیت آن عملیات خنثی‌سازی در محیط اسیدی در pH ۴ به مدت ۵ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد انجام شد.

رنگرزی نمونه‌ها با رنگزای اسیدی: در این عملیات نمونه‌های عمل شده با آنزیم به‌طور جداگانه در حمام‌های محتوی ۱٪ رنگزای اسیدی، ۴٪ اسید استیک با $L:R = ۱:۴۰$ قرار گرفتند. رنگرزی در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد آغاز شد و حمام‌های رنگرزی به مدت ۲۰ دقیقه به جوش رسیده و به مدت یک ساعت رنگرزی در دمای جوش ادامه یافت. در انتها نمونه‌های رنگرزی شده آبکشی شدند.

آنالیز و بررسی ویژگی‌های نمونه‌ها

بررسی رمق‌کشی و ویژگی‌های رنگی نمونه‌ها: این فرایند با استفاده از طیف سنجی UV-Vis با نام UV-PC ۲۱۰ ساخت شرکت Shimadzu ژاپن با استفاده از فرمول زیر اندازه‌گیری شد:

نمونه‌های سفید با معیار خاکستری سنجش می‌شود. این معیار دارای ۵ عدد مقایسه از ۱ تا ۵ بوده که عدد ۵ بهترین ثبات و عدد ۱ کمترین ثبات را نشان می‌دهد. در این آزمایش ثبات رنگ نخ‌ها و درجه لکه گذاری آن‌ها روی کالای پشمی و پنبه‌ای با این معیار بررسی شد. روش کار جهت ارزیابی ثبات رنگ در برابر نور روز مطابق با استاندارد Day light ISO ۱۰۵ - CO₂ است. نمونه‌های مورد آزمایش به مدت ۱ هفته به‌طور مداوم در فصل بهار در معرض نور خورشید قرار گرفته و ثبات نوری نمونه‌ها با نمونه‌های استاندارد آبی سنجیده شدند. در این آزمایش نور خورشید باید از جهت بالا و با زاویه‌ای بتابد که سایه اشیاء اطراف روی نمونه نیفتد. درجه رنگ پدیدگی نمونه‌ها با معیار آبی سنجیده می‌شود. این معیار از ۸ عدد تشکیل شده است که عدد ۱ بدترین و عدد ۸ بهترین ثبات نوری رنگینه را نشان می‌دهد. در این معیار عدد ۵ تا ۸ در منسوجات نشان‌دهنده ثبات نوری خوب است.

هر آزمایش روی ۵ نمونه از منسوج نایلون ۶۶ انجام گرفت و انحراف معیار نمونه‌ها کمتر از ۵٪ است که در جدول‌های نتیجه‌ها مشخص شده است.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی رمق‌کشی و مولفه‌های رنگی نمونه‌ها

جدول ۲ نشان‌دهنده میزان رمق‌کشی و مولفه‌های رنگی L^* ، a^* ، b^* ، C^* و h نمونه‌های عمل شده با آنزیم پروتئاز و سپس رنگرزی شده با رنگزای اسیدی در مقایسه با نمونه‌های عمل نشده با آنزیم است.

با توجه به نتیجه‌های میزان رمق‌کشی رنگزای اسیدی در نمونه‌های عمل شده با ۳٪ آنزیم پروتئاز افزایش یافته و با افزایش درصد آنزیم به غلظت‌های بالاتر تا ۹٪ این روند ادامه دارد. به‌علاوه در اثر عمل با ۳٪ از آنزیم و سپس رنگرزی با رنگزای اسیدی، میزان L^* در نمونه‌ها در مقایسه با نمونه عمل نشده با آنزیم کاهش یافته و با افزایش درصد آنزیم روند کاهش در میزان L^* ادامه دارد. با توجه به نتیجه‌ها میزان زردی b^* و خلوص رنگ C^* در اثر فرایند آنزیمی کاهش یافته است. کاهش در میزان خلوص نشان‌دهنده افزایش

بزرگنمایی و دقت ۳/۵ نانومتر را دارد. این سیستم دارای سه دکتور بوده و فیلامان آن از نوع تنگستن و تصویرگیری آن به دو شکل Back Scatter و Secondary می‌باشد. این دستگاه پرتو ثانویه بوجود آمده از نمونه را مورد نمایش می‌دهد. در این سیستم پرتو الکترونی روی سطح کالا حرکت می‌کند و روی صفحه نمایش بزرگ دیده می‌شود و نسبت مساحت سطح دیده شده به سطح اصلی نمونه بزرگنمایی است. قدرت تشخیص این میکروسکوپ بستگی به سطح مقطع پرتوی الکترونی برخورد کرده به نمونه دارد. بدین منظور از هر یک از نمونه‌های مورد نظر یک لیف خارج شد و به‌وسیله‌ی نوعی چسب روی صفحه‌ای با نام میکروتوم قرار گرفت. سپس عمل روکش دادن سطح این الیاف با تبخیر عنصر طلا تحت خلاء انجام شد. بدین ترتیب با تبخیر یک فلز روی سطح نمونه برجستگی‌های سطح الیاف را در تصویر میکروسکوپی می‌توان نمایان‌تر ساخت. فلزهایی که دارای نمره اتمی زیاد هستند مثل طلا و پلاتین و آلیاژهایی از آن‌ها در خلا تبخیر شده و تحت زاویه معینی روی سطح الیاف می‌توانند جهت عکسبرداری به‌کار گرفته شوند. سپس عکسبرداری الیاف در میکروسکوپ انجام شد. در مرحله بعد الیاف از محفظه خلا خارج شده و در میکروسکوپ عکسبرداری انجام شد.

بررسی ویژگی‌های گرمایی

جهت مطالعه تأثیر آنزیم بر میزان تخریب یا تجزیه مناطق آرایش یافته الیاف نایلون ۶۶ از دستگاه گرماسنج پوششی تفاضلی (DSC) ساخت شرکت Polymer Laboratories تحت گاز نیتروژن و گرمادهی با نرخ ۲۰ درجه بر دقیقه استفاده شد.

بررسی ثبات‌های رنگی: دستگاه استفاده شده جهت انجام آزمایش ثبات شستشویی Rotowash color fastness tester (SDL) است. برای تعیین ثبات رنگ در برابر شستشو از روش استاندارد ISO ۱۰۵ - CO₂ استفاده شد. نمونه‌های مورد آزمایش بین دو نمونه سفید یکی از جنس پنبه و دیگری نایلون قرار گرفته و در حمام محتوی ۵٪ از صابون استاندارد شستشو در حرارت ۵۰ درجه سانتیگراد و نسبت الیاف به حمام ۱:۵۰ به مدت ۳۰ دقیقه عمل شستشو انجام شد. تغییرهای رنگ نمونه مورد آزمایش و لکه گذاری

۳ نشان داده شده است. میزان رطوبت بازیافتی نمونه عمل شده با محلول ۳٪ از آنزیم پروتاز در مقایسه با نمونه عمل نشده افزایش یافته و با افزایش غلظت آنزیم به مقادیر بالاتر تا ۹٪ این روند افزایش ادامه یافت.

جدول ۳ میزان رطوبت بازیافتی منسوج نایلون ۶۶ عمل شده با آنزیم پروتاز در غلظت‌های متفاوت (مقدارهای انحراف معیار در داخل پرانتز مشخص شده است)

آنزیم (%)	رمق کشی (%)
۰	۳۳۵ (۰,۰۷)
۳	۳۶۸ (۰,۰۸)
۶	۴۰۵ (۰,۰۵)
۹	۴۴۳ (۰,۰۵)

انتقال رطوبت از پوست به ناحیه‌های بالاتر در طی پوشش منسوجات به‌وسیله‌ی انسان نشان‌دهنده قابلیت تنفس و راحتی در منسوج بوده و عامل مهمی در راحتی انسان می‌باشد. با توجه به اینکه زنجیرهای پلی آمید در نواحی آرایش نیافته در اثر عمل با آنزیم ممکن است تحت تجزیه قرار گیرند لذا دسترسی آب به این نواحی در الیاف عمل شده با آنزیم بیشتر می‌باشد. این خاصیت مطلوبی در پوشاک نایلون ۶۶ عمل شده با آنزیم‌ها بوده که در نتیجه میزان تنفس‌پذیری و راحتی در پوشش را در افراد استفاده کننده از پوشاک عمل شده با آنزیم افزایش می‌دهد. نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمایش رطوبت بازیافتی با نتیجه‌های به‌دست آمده از رمق کشی رنگ‌ها در الیاف در اثر عمل با آنزیم‌ها مطابقت دارد.

کدری نمونه‌ها پس از فرایند آنزیمی باشد. کاهش در مقدارهای L^* در نمونه‌های رنگ‌رزی شده با رنگزای اسیدی می‌تواند در نتیجه افزایش آب کافت و در نتیجه افزایش مکان‌های قابل جذب رنگزای اسیدی در اثر فرایند آنزیمی باشد.

الیاف نایلون ۶۶ مورد استفاده در پوشاک دارای ساختاری در حدود ۵۰ تا ۶۰ درصد کریستالی بوده و دارای زنجیرهای بلند بدون گروه‌های جانبی حجیم در ساختار خود است. از مهم‌ترین خصوصیات ساختار الیاف نایلون وجود پیوندهای هیدروژنی بین زنجیری است که در ویژگی‌های مختلف آن تأثیر به‌سزایی دارد. مطالعه‌ها نشان داده است که زنجیرهای الیاف نایلون صفحه‌های فیبریلی تشکیل داده‌اند که در این فیبریل‌ها لامل‌ها مناطق کریستالی را تشکیل می‌دهند. این لامل‌ها از طریق زنجیرهای مولکولی بلند بین فیبریلی با یکدیگر ارتباط دارند [۳۱-۳۴]. آنزیم پروتاز می‌تواند با نفوذ به مناطق آرایش نیافته سطح و داخل ساختار الیاف عمل آب کافت و شکست زنجیرها را انجام دهد. به‌علاوه با توجه به نتیجه‌ها می‌توان استدلال نمود که آنزیم پروتاز روند تجزیه زنجیرهای پلی آمید را تسریع نموده و الیاف با گروه‌های عاملی بیشتر که قابلیت رنگ‌رزی با رنگزاهای اسیدی را دارند در مقایسه با لیف عمل نشده با آنزیم ایجاد می‌شود که در نتیجه جذب رنگزای اسیدی در نایلون افزایش می‌یابد.

نتیجه‌های آزمون رمق کشی با نتیجه‌های حاصل از اندازه‌گیری مولفه‌های رنگی نمونه‌ها مطابقت دارد.

بررسی میزان رطوبت بازیافتی

نتیجه‌های آزمایش بررسی رطوبت بازیافتی نمونه‌های نایلون ۶۶ عمل شده با آنزیم پروتاز در مقایسه با نمونه عمل نشده در جدول

جدول ۲ میزان رمق کشی و مولفه‌های رنگی منسوج نایلون ۶۶ عمل شده با آنزیم پروتاز و سپس رنگ‌رزی شده با ۱٪ از رنگزاهای اسیدی (مقدارهای انحراف معیار در داخل پرانتز مشخص شده است)

رنگزا	آنزیم (%)	رمق کشی (%)	L^*	a^*	b^*	C^*	h
اسیدی	۰	۶۷ (۱,۵)	۵۱,۸۸ (۱,۲)	۳۵,۶۸ (۰,۰۱)	۳۶,۳۴ (۱,۵)	۵۱,۰۵ (۱,۵)	۴۵,۳۸ (۵,۸)
	۳	۶۸ (۱,۷)	۴۹,۰۰ (۱,۳)	۳۹,۸۷ (۰,۰۲)	۳۱,۵۲ (۱,۹)	۴۹,۵۹ (۱,۴)	۳۸,۱۰ (۶,۵)
	۶	۷۰ (۱,۳)	۴۷,۶۴ (۱,۵)	۳۶,۶۱ (۰,۰۲)	۳۲,۵۲ (۱,۶)	۴۸,۶۲ (۱,۲)	۴۰,۶۵ (۸,۲)
	۹	۷۵ (۰,۸)	۴۷,۳۰ (۱,۵)	۳۷,۵۸ (۰,۰۲)	۳۰,۲۴ (۱,۲)	۴۸,۲۹ (۱,۱)	۳۹,۶۷ (۱,۳)

بررسی استحکام نمونه‌ها

جدول ۴ نشان‌دهنده مدول، استحکام و ازدیاد طول تا پارگی برای نمونه‌های نایلون ۶۶ عمل شده با آنزیم پروتئاز با درصدهای ۳٪، ۶٪ و ۹٪ در مقایسه با نمونه عمل نشده می‌باشد.

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که استحکام، ازدیاد طول تا پارگی و مدول نمونه‌های عمل شده با ۳٪ از آنزیم در مقایسه با نمونه عمل نشده کاهش یافته و با افزایش درصد آنزیم این کاهش ادامه دارد. با توجه به این نتیجه و در مقایسه با نتایج آزمایش‌ها قبل می‌توان استنباط نمود که آنزیم تا حدی می‌تواند به فضاهای داخلی در مناطق آرایش نیافته الیاف نفوذ کرده و سبب آب کافت بخشی از گروه‌های آمیدی و در نتیجه کاهش در مقدارهای استحکام، ازدیاد طول تا پارگی و مدول نمونه‌ها شود.

عدم استفاده بهینه از آنزیم می‌تواند سبب صدمه و تخریب بخشی از مناطق آرایش نیافته الیاف نایلون و کاهش استحکام آن شده و رنک‌های اسیدی نیز می‌توانند با گروه‌های آب کافت شده واکنش دهند. کنترل میزان نفوذ آنزیم و بهینه‌سازی فرایند آنزیمی جهت جلوگیری از کاهش استحکام الیاف نایلون ضروری است. لذا پیشنهاد می‌شود که مقدار آنزیم مصرفی روی الیاف نایلون ۶۶ مورد استفاده در

پوشاک ۳ تا ۵٪ باشد.

بررسی ویژگی‌های میکروسکوپی

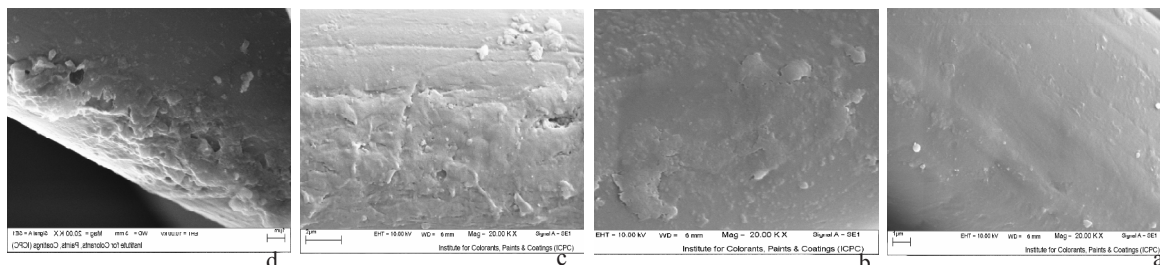
شکل ۱ نشان‌دهنده ی سطح الیاف نایلون ۶۶ خام و عمل شده با محلول‌های متفاوت آنزیم پروتئاز با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر است. با توجه به شکل a۱ مشاهده می‌شود که الیاف نایلون ۶۶ سطح به نسبت یکنواختی را داشته و در برخی از مناطق سطح الیاف ذره‌های وجود دارد که می‌تواند ناخالصی و ذره‌های گرد و غبار موجود در هوا باشد که به الیاف چسبیده‌اند. شکل b۱ تا d۱ تغییرهای سطح الیاف نایلون ۶۶ در اثر عمل با آنزیم پروتئاز در محلول‌های ۳٪، ۶٪ و ۹٪ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل b۲ تغییرهای به‌طور یکنواخت در سطح لیف نبوده و تفاوت قابل ملاحظه‌ای در سطح لیف در اثر آب کافت آنزیمی در غلظت ۹٪ از آنزیم مشاهده می‌شود. آب کافت و تخریب الیاف در سطح در اثر عمل آنزیمی وجود دارد. افزون بر این، تغییرهای ایجاد شده در ساختار الیاف در نواحی داخلی الیاف به دلیل نفوذ آنزیم صورت گرفته که سبب افزایش جذب رنک‌ها و کاهش استحکام الیاف شده‌اند.

بررسی ویژگی‌های گرمایی

شکل ۲ طیف DSC الیاف نایلون ۶۶ خام و عمل شده با محلول

جدول ۴ خصوصیات مکانیکی نخ نایلون ۶۶ عمل شده با آنزیم پروتئاز در غلظت‌های مختلف (انحراف معیار کمتر از ۵٪)

آنزیم (%)	مدول اولیه (g/ tex)	درصد کاهش مدول اولیه، پس از فرآیند آنزیمی	درصد کاهش ازدیاد طول تا پارگی	درصد کاهش ازدیاد طول تا پارگی، پس از فرآیند آنزیمی	استحکام (g/ tex)	درصد استحکام، پس از فرآیند آنزیمی
۰	۲۷,۵ (۰,۵)	-	۲۲,۳ (۰,۷)	-	۶,۲۵ (۰,۲)	-
۳	۲۴,۵ (۰,۵)	۱۰,۹	۲۸,۱ (۰,۶)	۱۳	۵,۷۷ (۰,۲)	۷,۶
۶	۲۴,۱ (۰,۴)	۱۲,۳	۲۷,۰ (۰,۴)	۱۶,۴	۵,۵۰ (۰,۲)	۱۲
۹	۲۲,۷ (۰,۴)	۱۷,۴	۲۶,۹ (۰,۳)	۱۶,۷	۵,۱۰ (۰,۲)	۱۸,۴



شکل ۱ الیاف نایلون ۶۶ با بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰۰ برابر (a) عمل نشده (b) عمل شده با ۳٪ آنزیم (c) عمل شده با ۶٪ آنزیم و (d) عمل شده با ۹٪ آنزیم

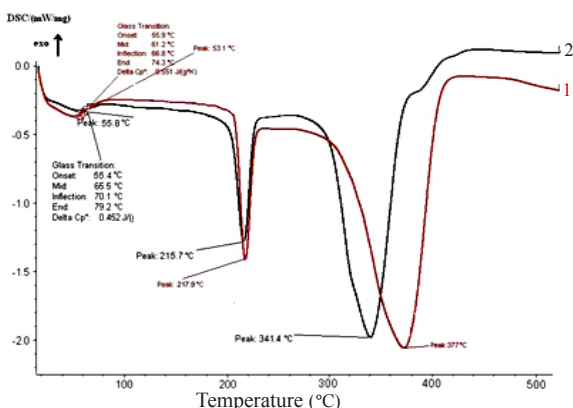
نتیجه‌ها مشاهده می‌شود که فرایند آنزیمی پیش از رنگرزی، ثبات‌های شستشویی نمونه‌های رنگرزی شده را بهبود می‌دهد که می‌تواند در نتیجه افزایش نفوذ رنگزای اسیدی به داخل الیاف باشد. در اثر فرایند آنزیمی برخی از زنجیرهای پلی آمید آب کافت شده و تعداد گروه‌های آمینی افزایش می‌یابد در نتیجه تعداد مولکول‌های پیوند دهنده بین رنگزای اسیدی و الیاف افزایش یافته و رنگزای متصل شده ثبات شستشویی بیشتری در برابر شوینده‌ها دارند. میزان لکه گذاری در نمونه‌های همراه نایلون و پنبه‌ای کاهش یافت. این نتیجه با نتیجه‌های آزمایش‌های رنگ سنجی و رمق کشی حمام‌ها نیز مطابقت دارد.

جدول ۵ ثبات شستشویی و نوری منسوج نایلون ۶۶ عمل شده با آنزیم و سپس رنگرزی شده با ۱٪ از رنگزای اسیدی

رنگزا	آنزیم (%)	ثبات شستشویی	لکه‌گذاری الیاف نایلون	لکه‌گذاری الیاف پنبه	روز ۲ نوردهی	روز ۷ نوردهی
۰	۳	۳-۴	۴	۴	۴	۴
اسیدی	۳	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۵	۵
۴	۴	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۵	۵
۹	۴	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۵	۵

با توجه به نتیجه‌های ثبات نوری به روش ISO-R-105 در نمونه‌های عمل شده با آنزیم پروتئاز و سپس رنگرزی شده با رنگزای اسیدی، ثبات نوری الیاف رنگرزی شده با رنگزا را بهبود داده است که احتمالاً به دلیل نفوذ بیشتر رنگزا در نمونه‌های عمل شده با آنزیم است. عامل‌های موثر در ثبات نوری رنگزا شامل ساختار شیمیایی رنگزا، غلظت رنگزا در الیاف، وضعیت فیزیکی قرارگیری رنگزا در الیاف، نوع لیف، نوع و شدت منبع نوری و وجود جاذب‌های UV یا سایر مواد در کنار رنگزا هستند. عمل کردن نمونه‌ها با آنزیم سبب افزایش پیوند و تجمع رنگزا (aggregation) و نفوذ به داخل الیاف شده و زمانی که غلظت رنگزا در الیاف افزایش یابد اتلاف انرژی نور جذب شده در الیاف سریع‌تر بوده و تجزیه نوری رنگزا کندتر است. در نتیجه با افزایش غلظت رنگینه در الیاف میزان رنگ‌پریدگی نمونه‌ها در معرض نور آفتاب کاهش می‌یابد. از طرف دیگر رطوبت نسبی محیط و دما دو عامل موثر در رنگ‌پریدگی الیاف رنگرزی

۹٪ از آنزیم پروتئاز را نشان می‌دهد. با توجه به منحنی حرارتی الیاف عمل نشده، درجه حرارت شیشه‌ای پیکی گرماگیر در حدود ۵۳ درجه سانتیگراد را داشته که در اثر فرایند آنزیمی به ۵۵ درجه سانتیگراد رسیده است که تغییر قابل توجهی را نشان نمی‌دهد. درصد آرایش یافتگی یک پلیمر با درجه حرارت شیشه‌ای آن رابطه مستقیم دارد و با کاهش درصد آرایش یافتگی یک پلیمر درجه حرارت شیشه‌ای آن نیز کاهش می‌یابد. پیک گرماگیر درجه حرارت ذوب نایلون ۶۶ نیز در حدود ۲۱۸ درجه سانتیگراد بوده که پس از فرایند آنزیمی در حدود ۲۱۵ درجه سانتیگراد را نشان داده است. با افزایش دمای حرارت‌دهی نمونه‌ها در دستگاه گرماسنج پوشی تفاضلی در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد کاهش قابل توجهی در درجه حرارت تخریب الیاف نایلون ۶۶ پس از فرایند آنزیمی در مقایسه با نمونه عمل نشده مشاهده شده است. این کاهش از درجه حرارت ۳۷۷ درجه سانتیگراد برای نمونه اولیه به ۳۴۱ درجه سانتیگراد برای نمونه عمل شده با ۹٪ آنزیم بوده است. با توجه به کاهش دمای تخریب نمونه عمل شده با آنزیم در منحنی‌های شکل ۲ می‌توان نتیجه گرفت که فرایند آنزیمی می‌تواند میزان آرایش یافتگی الیاف نایلون ۶۶ را تا حدودی کاهش دهد که با نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش بررسی استحکام نمونه‌ها مطابقت دارد.



شکل ۲ گرمانگاشت DSC الیاف نایلون ۶۶: (۱) عمل نشده (۲) عمل شده با ۹٪ آنزیم پروتئاز

بررسی ثبات‌های رنگی

جدول ۵ ثبات شستشویی و نوری نمونه‌های عمل شده با آنزیم و سپس رنگرزی شده با رنگزای اسیدی را نشان می‌دهد. با توجه به

- UK: Oxford University Press; 2001.
- [2] Galante, Y. M.; Foglietti, D.; Tonin, C.; Innocenti, R.; Ferro, F.; Monteverdi, R.; American Chemical Society; p. 294-305; 1998.
- [3] Cavaco-Paulo, A.; ACS Symposium Series; 687. p. 180-9; 1998.
- [4] Beynon, R. J.; Bond, J. S.; Proteolytic enzymes: a practical approach. Oxford: Oxford University Press; 2001.
- [5] Heine, E.; Hocker, H.; Rev Prog Coloration; 25:57-63; 1995.
- [6] Duran, N.; Duran, M.; Rev Prog Coloration; 30: 41-4; 2000.
- [7] Makinson, R.; Shrinkproofing of wool; NY: Marcel Dekker; 1979.
- [8] Bishop, D. P.; Shen, J.; Heine, E.; Hollfelder, B.; J. Text Inst.; 89: 546-53; 1998.
- [9] Clark; D.; Int. Dyer.; 178:20; 1993.
- [10] Nolte, H.; Bishop, D. P.; Hocker, H.; J. Text Inst.; 87:212-26; 1996.
- [11] Mazzucheti, G.; Vineis, C.; Autex. Res. J.; 5:55-60; 2005.
- [12] Kurashiki Spinning Co.; Japanese, P. 58, 144, 105.
- [13] Riva, A.; Algaba, I.; Prieto, R.; Color Technol.; 118:59-63, 2000.
- [14] Riva, A.; Bordas, A. J. M.; Prieto, R.; J. Soc. Dyers Color; 115:125-9; 1999.
- [15] Tsatsaroni, E.; Liakopoulou-kyriakides, M.; Eleftheriadis, I.; Dyes pigments; 37:307; 1998.
- [16] Parvinzadeh, M.; Enzyme and Microbial Technol.; 40:1719-1722; 2007.
- [17] Ciechańska, D.; Kazimierzak, J.; Fibers & Textiles in Eastern Europe. 14: 92-95; 2006.
- [18] Clark, D.; International Dyer. 178: 20-2; 1993.
- [19] Buschle-Diller, G.; Fanter, C.; Loth, F.; Textile Research Journal 69: 244-25; 1999.
- [20] Arami, M.; Rahimi, S.; Mivehie, L.; Mazaheri, F.; Mahmoodi, N.M.; Journal of Applied Polymer Science; 106: 267-275; 2007.
- [21] Freddi, G.; Mossotti, R.; Innocenti, R.; Journal of Biotechnology; 106: 101-112; 2007.
- [22] Gübitz, G.M.; Cavaco-Paulo, A.; Current Opinion in Biotechnology; 14: 577-582; 2003.
- [23] Fischer-Colbrie, G.; Heumann, S.; Liebming, S.; Almansa, E.; Cavaco-Paulo, A.; Gübitz, G.M.; Biocatalysis

شده هستند. با افزایش میزان رطوبت موجود در الیاف، رادیکال‌های فعال ایجاد شده در اثر رطوبت و اکسیژن موجود در محیط به همراه انرژی امواج الکترومغناطیس در طی فرایند اکسایش نوری، سرعت رنگ‌پدیدی در الیاف را افزایش می‌دهند. هرچه غلظت رنگینه در الیاف افزایش یابد به علت افزایش تجمع رنگزا، تأثیر رطوبت موجود در الیاف در کاهش ثبات نوری کمتر است. با افزایش زمان نوردهی نمونه‌ها از ۲ به ۷ ساعت تغییری در ثبات نوری نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد تغییرهای ثبات نوری نمونه‌ها تا حدی با گذشت زمان بوده و افزایش زمان نوردهی تأثیری در کاهش ثبات نوری ندارد.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتیجه‌های آزمایش رمق‌کشی، رنگ سنجی و جذب رطوبت، میزان جذب رنگزاهای اسیدی و همچنین میزان رطوبت جذب شده به وسیله ی الیاف در اثر عمل با آنزیم افزایش یافت. آنزیم روند تجزیه زنجیرهای پلی امید را تسریع نموده و الیاف با گروه‌های عاملی بیشتر که قابلیت رنگرزی با رنگزاهای اسیدی را دارند در مقایسه با لیف عمل نشده با آنزیم ایجاد می‌شود. استحکام، ازدیاد طول تا پارگی و مدول نمونه‌های عمل شده با آنزیم در مقایسه با نمونه عمل نشده کاهش یافت که احتمالاً به علت آب کافت بخشی از زنجیرهای پلی امید است. با توجه به تصاویر میکروسکوپی میزان تغییرها و تخریب در سطح الیاف با افزایش غلظت آنزیم مشاهده می‌شود. فرایند آنزیمی پیش از رنگرزی، ثبات‌های شستشویی و ثبات نوری نمونه‌های رنگرزی شده را بهبود داد که می‌تواند در نتیجه افزایش نفوذ و جذب رنگزاها به داخل الیاف باشد.

با توجه به اینکه امروزه بسیاری از پژوهش‌ها در زمینه اصلاح ویژگی‌های الیاف مصنوعی جهت استفاده راحت‌تر در پوشاک است فرایند آنزیمی می‌تواند به‌عنوان روشی بسیار مفید در این زمینه مطرح باشد.

مراجع

- [1] Atkins, P.; Pauula. J. D.; Physical chemistry. 7th ed.

- and Biotransformation; 22: 341-346; 2004.
- [24] Kim, H. R.; Song, W. S.; *Fibers and Polymers*; 7: 339-343; 2006.
- [25] Heumann, S.; Eberl, A.; Pobeheim, H.; Liebming, S.; Fischer-Colbrie, G.; Almansa, E.; Cavaco-Paulo, A.; Gübitz, G.M.; *Journal of Biochemical and Biophysical Method*; 39: 89-99; 2006.
- [26] Klun, U.; Friedrich, J.; Krzan, A.; *Polymer Degradation and Stability*; 79:99-104; 2006.
- [27] Deguchi, T.; Kitaoka, Y.; Kakezawa, M.; Nishida, T.; *Applied and Environmental Microbiology*; 64: 1366-1371; 1998.
- [28] Deguchi, T.; Kakezawa, M.; Nishida, T.; *Applied and Environmental Microbiology*; 63: 329-331; 1997.
- [29] Silva, C.M.; Cavaco-Paulo, A.; *Biocatalysis and Biotransformation*; 22: 357-60; 2006.
- [30] Burkinshaw, S. M.; Bahojb-Allafan; B.; *Dyes and Pigments*; 60: 91-102; 2004.
- [31] Franz, G.; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed., Vol. 13, Wiley-VCH, Weinheim; 359-373; 2003.
- [32] McIntyre, J.E.; *Polyester, Acrylic, Polyolefin*; Woodhead publisher; Cambridge; 20-88; 2003.
- [33] Lewin, M.; *Handbook of Fiber Chemistry*, CRC Press; New York, 1-26; 2007.
- [34] Fourne, F.; *Synthetic Fibers: Machines and Equipment, Manufacture, Properties*, Hanser Publishers; Munich, 67-94; 1999.

Enzymatic hydrolysis of nylon 66 fibers using protease enzyme

Mazeyar Parvinzadeh*

Textile Department, Islamic Azad University, Shahre rey branch, Tehran, Iran

Received September 2009, Revised November 2009, Accepted January 2009

Abstract: In recent years, biotechnology has formed many applications in dyeing and finishing sectors of textile industry. Enzymes are protein compounds which can participate in many reactions in textile wet processing. The purpose of this study is to improve nylon 66 fiber structure and to study different properties including dye ability, moisture absorption, surface changes and color fastness using lipase enzyme. To that end, nylon 66 fabrics were first treated with different concentrations of protease enzyme in water solution including 3, 6 and 9% o.w.f.. The dyeing process was then carried out on the treated fabrics with acid dyes. The results of color measurement on enzyme treated/dyed with these two class of dyes showed that the L* values of enzyme treated samples decreased and more decrease in L* value was observed with an increase in the enzyme percentage. The results of acid dyes exhaustion on treated fibers showed higher absorption of dyes on fibers. Tensile strength studies indicated that enzymatic processing decrease tenacity, modulus and elongation at break of nylon 6 fabric. Thermal studies of enzyme treated sample did not show significant changes on orientation of fiber after enzyme treatment up to the temperature of 300°C. But increase in heating temperature of the sample in the range of 300-400 °C showed considerable decrease in thermal degradation temperature of enzyme treated sample compared to non-treated one. The wash and light fastness properties of samples were measured according to ISO 105-CO5 and Daylight ISO 105-BO1. Enzyme treatment before dyeing process improves wash and light fastness of samples which could be the result of dyes penetration into the fibers.

Keywords: *Nylon 66; Protease enzyme; Dyeability, Acid dye*