



## تاثیر آبکافت آنزیمی نایلون ۶۶ با استفاده از مخلوط آنزیم‌های پروتئاز و لیپاز بر رنگ‌پذیری

مازیار پروین‌زاده گشتی<sup>۱\*</sup>، رضا آصفی‌پور<sup>۲</sup>، آرش الماسیان<sup>۳</sup>

- ۱- استادیار، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۸۱۵۵-۱۴۴
- ۲- کارشناس ارشد، باشگاه پژوهشگران جوان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۸۷۶۱۱۳۵-۱۴۱
- ۳- دانشجوی دکترا، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵
- تاریخ دریافت: ۹۱/۴/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۲/۲۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۹/۲۰

### چکیده

آنزیم‌ها کاتالیزورهای زیست‌محیطی هستند که در فرآیندهای مرطوب نساجی به منظور بهبود زیردست و ظاهر، آهارگیری، سفیدگری، نرم‌کنندگی، مقاومت در برابر جمع‌شدگی، قابلیت رنگ‌پذیری و رفتار پزردمی محصولات نساجی مختلف به کار می‌روند. هدف از این پژوهش بررسی تغییرات لیپاز نایلون ۶۶ توسط مخلوط آنزیم‌های پروتئاز و لیپاز می‌باشد. بررسی‌های انجام شده شامل طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، آنالیز تجزیه حرارتی (TGA)، میزان کاهش وزن (WL)، طول خمش (BL)، میکروسکوپ الکترونی، میزان جذب رطوبت (MA) و طیف‌سنجی انعکاسی (RS) می‌شود. برای این منظور، پارچه‌های نایلون ۶۶ به طور جداگانه با غلظت‌های مختلف مخلوط آنزیم‌های پروتئاز و لیپاز عمل‌آوری و سپس فرآیند رنگ‌رزی روی پارچه‌ها با دو رنگ‌زای اسیدی و واکنشی انجام شد. شدت پیک‌های اصلی در طیف FTIR نمونه‌های عمل‌آوری شده تغییرات شیمیایی در گروه‌های عاملی پلی‌پپتید را در پارچه نشان می‌دهد. مطالعات حرارتی کاهش دمای تجزیه حرارتی پلیمر عمل‌آوری شده را در دمای بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. مخلوط آنزیم‌های پروتئاز و لیپاز وزن نمونه‌ها را کاهش داده است که میزان کاهش وزن آنزیم لیپاز در مقایسه با آنزیم پروتئاز بیشتر است. نتایج اندازه‌گیری‌های رنگی نشان داد که غلظت بیشتر آنزیم لیپاز استفاده شده در مخلوط باعث افزایش جذب رنگ‌زا در رنگ‌رزی نمونه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نایلون ۶۶، آنزیم، آبکافت، طیف‌سنجی FTIR، خصوصیات حرارتی.

## Effect of Enzymatic Hydrolysis of Polyamide 6,6 with Mixtures of Proteolytic and Lipolytic Enzymes on Dyeability

M. Parvinzadeh Gashati<sup>1\*</sup>, R. Assefipour<sup>2</sup>, A. Almasian<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Textile, Islamic Azad University, Shahre rey Branch, Tehran, Iran, P. O. Box: 144-18155

<sup>2</sup> Young Researchers Club, Islamic Azad University, South Tehran Branch, Tehran, Iran, P. O. Box: 141-8761135

<sup>3</sup> Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran, P.O. Box: 16765-654

Received: 16-07-2012

Accepted: 18-03-2013

Available online: 11-12-2013

### Abstract

Enzymes are biological catalysts which are well known in textile wet processing to enhance the handling and appearance, desizing, bleaching, softening, shrink-proofing, dyeability and pilling behavior of various textile products. The aim of this work was to investigate the changes induced on nylon 6,6 fiber by enzymatic system using mixture of proteolytic and lipolytic enzymes. Technical measurements were studied including Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA), weight loss (WL), bending lengths (BL), scanning electron microscopy, moisture absorbency (MA), and reflectance spectroscopy (RS). For this purpose, nylon 6,6 fabrics were first treated separately with different concentrations of protease and lipase mixtures in solution. The dyeing process was then carried out on the treated fabrics with two reactive and acid dyes. The intensity of major peaks in FTIR spectra of the protease treated samples are in favor of chemical changes of the polypeptide functional groups in fabric. Thermal studies also show significant decrease in thermal degradation temperature of the treated polymer at higher temperatures of 400°C. Protease and lipase mixtures decreased the weight of samples while lipase intensified the weight loss comparing with protease. The results of color measurements showed that the more concentration of lipase enzyme used in mixture, the darker the color of dyed sample is. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 181-193©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Nylon 6,6, Enzyme, Hydrolysis, FTIR spectroscopy, Thermal properties.

## ۱- مقدمه

بر روی الیاف نایلون ۶۶ تاثیر زیادی روی بهبود ثبات شستشویی دارد [۳۸، ۳۹]. مطالعات قبلی ما نشان می‌دهد که قابلیت رنگ‌پذیری، خصوصیات آبدوستی و ثبات‌های الیاف نایلون می‌تواند توسط آنزیم‌های پروتئاز و لیپاز به طور جداگانه بهبود یابد [۴۰-۴۵]. ولی تاکنون هیچ مطالعه پژوهشی روی تاثیرات مخلوط آنزیم‌ها روی خصوصیات مختلف نایلون ۶۶ انجام نشده است.

با توجه به اینکه نحوه آبکافت الیاف نایلون توسط آنزیم‌های پروتئاز و لیپاز یکسان نمی‌باشد هر یک از این نوع آنزیم‌ها می‌توانند در عملکرد نوع دیگر آنزیم بر روی الیاف موثر باشد. این مطالعه به منظور تحقیق بیشتر روی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و رنگ‌پذیری الیاف نایلون ۶۶ عمل شده با مخلوط آنزیم‌های پروتئاز - لیپاز انجام شده است.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

پارچه نایلون ۶۶ استاندارد از شرکت SDC انگلستان تهیه شد. شوینده غیریونی (SDL Technologies) برای شستشوی پارچه نایلون ۶۶ مورد استفاده قرار گرفت. آنزیم پروتئاز از نوع‌های Protex Gentle L, Protex 40L, Protex Multiplus L و Genecor International به کار گرفته شد. آنزیم Protex Gentle L به ترتیب حاوی آنزیم با غلظت محدوده ۱/۵٪ و ۴/۷٪ می‌باشد. باکتری مورد استفاده برای تولید آنزیم با نام *Bacillus Subtilis* بوده است. هر دو آنزیم توسط اتصال کووالانسی به پروپیلن گلیکول اصلاح شده‌اند. Protex Multiplus L پروتئاز از نوع قلیایی (۱۰ w/w) است. پودر Protex 50FP یک کمپلکس پپتید از باکتری *Aspergillus oryzae* است. آنزیم لیپاز از *Novo Nordisk* مورد استفاده قرار گرفت که توسط تخمیر باکتری *Aspergillus terreus* تولید شده بود. استات سدیم خریداری شده از شرکت مرک به عنوان بافر برای عملیات آنزیم و رنگ‌ریزی اسیدی استفاده شد. کلرید سدیم کربنات سدیم (۲۵٪) توسط شرکت مرک برای رنگ‌ریزی نمونه‌های عمل شده با آنزیم استفاده شد. اسید استیک (۸۵٪) از شرکت مرک تهیه شد و برای رنگ‌ریزی اسیدی به کار گرفته شد. رنگ‌زاهای اسیدی و اکسنشی (Reactive Red HE3B (C. I. Reactive Red 120 از Radha Dye Chem (India) و Chromolan Red GRE (C. I. Acid Red 183) از OST (Czech Republic) برای رنگ‌ریزی پارچه‌های نایلونی ۶۶ عمل شده با پروتئاز استفاده شد.

## ۲-۲- روش کار

نمونه‌های پارچه‌ای با ۵٪ شوینده غیریونی به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد L:G حمام (نسبت محلول به کالا) ۲۰:۱ شسته

پلی‌آمیدها (PA) یکی از وسیع‌ترین پلیمرهای مورد استفاده در صنعت نساجی با سهم بازار ۳،۵ میلیون تن در سال ۲۰۰۹ است. این الیاف ماکرومولکولی از زنجیره‌هایی با گروه‌های عاملی آمیدی تکرار شونده (-NH-CO-) ساخته شده‌اند و الیاف معروف تولید شده از این پلیمر نایلون ۶۶ و نایلون ۶ است. این الیاف به دلیل مدول و استحکام بالا، مقاومت در برابر پوسیدگی و باکتری، کشش، مقاومت در برابر چروک و سایش، تورم کم در محلول‌های آبی و ثبات ابعادی، هزینه نسبتاً کم، الاستیسیته خوب، فرآیندپذیری راحت و قابلیت بازیافت آسان بسیار مورد توجه هستند. این خصوصیات برای منسوجات، پوشش‌های کف و لوازم منزل مهم می‌باشند [۲، ۱]. در کنار خصوصیات مفیدشان، آنها معایب مختلفی از قبیل آبگریزی، راحتی پوشش کم، قابلیت رنگ‌پذیری کم، تولید بار الکترواستاتیک، تمایل به پرزدهی، حساسیت به برخی اسیدهای معدنی و مواد اکسید کننده بخصوص پراکسیدها، تمایل به اکسیداسیون، وجود مشکل در هنگام تکمیل و عدم قابلیت شستشوی مناسب به دلیل با طبیعت آبگریزشان دارند [۴، ۳].

به منظور بهبود در خصوصیات پلی‌آمیدها، اقدامات متعددی انجام شده است. این الیاف به دلیل درصد بالای آرایش یافتگی و بلوری دارای خواص فیزیکی مناسبی هستند اما این خصوصیات منجر به آبگریزی این الیاف و مقاومت در رنگ‌پذیری می‌شود [۵]. محققان علاقمند به توسعه فناوری‌های جدید برای بهبود آبدوستی نایلون می‌باشند. در این مورد، مطالعات بسیاری با استفاده از روش‌های فیزیکی و شیمیایی از جمله تخلیه الکتریکی، پلاسما، گاز ازن، عملیات‌های گاما و ماکروبو، عملیات با مونومرهای مختلف، رنگ‌ریزی در دی اکسیدکربن فوق بحرانی و اصلاح آنزیمی انجام شده است [۱۶-۶]. با این حال، برخی از این روش‌ها به خصوصیات مکانیکی و حرارتی الیاف پلی‌آمید آسیب می‌رسانند. به علاوه افزایش بهبود زمینه رنگ‌پذیری با افزایش هزینه‌های تولید همراه است [۱۷].

مزیت‌های بسیاری در استفاده از آنزیم‌ها در تکمیل‌های مختلف پارچه به عنوان جایگزین فرآیند شیمیایی برای رسیدن به کیفیت بالاتر محصول، هزینه کمتر تولید، کنترل آسان، زمان عملیات کمتر، ضایعات کمتر، شرایط کار مطلوب برای کارگران و کاهش انرژی در صنعت نساجی می‌باشد [۲۳-۱۸].

آبکافت الیاف مصنوعی توسط آنزیم به منظور بهبود برخی خواص نامطلوب آنها از قبیل آبگریزی، قابلیت رنگ‌پذیری پایین و شستشوی ناکافی در نظر گرفته شده است [۳۰-۲۴]. مطالعات نشان می‌دهد که الیگوامیدهای نایلون می‌تواند توسط آنزیم‌های پروتئاز آبکافت شود [۳۶-۳۱]. گروه‌های آمین روی سطح نایلون ۶ و ۶۶ توسط انواع مختلف آنزیم‌ها به وجود آمده‌اند [۳۷]. همچنین نشان داده شده است که استفاده از یون فلزی در عملیات بعد از رنگ‌ریزی با رنگ‌زای اسیدی

**۲-۳-۳- بررسی میزان کاهش وزن**

تمام نمونه‌ها در آون در ۶۰ درجه سانتی‌گراد برای ۳۰ دقیقه قرار گرفته‌اند و سپس در دسیکاتور برای ۱۵ دقیقه قرار داده شده‌اند و وزن قبل و بعد از عملیات اندازه‌گیری شده و میزان کاهش وزن هر نمونه طبق رابطه ۱ محاسبه شده است.

$$\text{Weight loss \%} = 100 * (W1 - W2) / W1 \quad (1)$$

که W1 وزن نمونه قبل از عملیات آنزیمی و W2 وزن نمونه بعد از عملیات آنزیمی است.

**۲-۳-۴- ارزیابی قابلیت خمش**

طول خمش پارچه‌ها در جهت تار و پود با استفاده از Drapometer M003B (SDL) براساس استاندارد ASTM D1388-96 تعیین شده است.

**۲-۳-۵- خصوصیات میکروسکوپی**

سطح پارچه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM XL30, Philips) مورد مطالعه قرار گرفته است. سطح نمونه‌ها ابتدا با یک لایه طلا (حدود ۱۰ نانومتر) توسط روش Physical Vapor Deposition method (PVD) با استفاده از دستگاه (SCDOOS, BAL-TEC) پوشش داده شده است.

**۲-۳-۶- بررسی رطوبت بازیافتی**

رطوبت بازیافتی با استفاده از رابطه ۲ براساس استاندارد ASTM 2654-76 به دست آورده شده است.

$$\text{Moisture regain \%} = 100 * (W1 - W2) / W2 \quad (2)$$

که W1 وزن (گرم) نمونه بعد از اشباع در رطوبت استاندارد و W2 وزن (گرم) نمونه خشک شده است که ثابت می باشد.

**۲-۳-۷- اندازه‌گیری انعکاس**

انعکاس نمونه‌های رنگ شده با استفاده از طیف‌سنج Gretagmacbeth COLOREYE 7000A متصل به یک کامپیوتر ثبت شده است. مختصات رنگی ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  and  $h$ ) نمونه‌ها در فضای رنگ CIELAB تحت مشاهده کننده استاندارد ۱۰ درجه و منبع نور D65 محاسبه شده است.

شده است. یک نمونه عمل نشده به عنوان مرجع نگه داشته می‌شود و عملیات آنزیمی روی نمونه‌های دیگر به مدت ۸۰ دقیقه در pH ۶٫۵، با استفاده از اسید استیک و ۴۰ میلی‌مول بافر استات سدیم در ۳۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. تحقیقات قبلی ما روی لیف نایلون ۶۶ با استفاده از آنزیم‌های پروتئاز این آزمایش انجام شد (۴۵). برای تحقیق بیشتر نایلون ۶۶ با سه نسبت مختلف مخلوط آنزیم‌های پروتئاز و لیپاز در محلول آبی شامل ۰٫۳٪:۰٫۳٪:۰٫۳٪ و ۰٫۶٪:۰٫۳٪:۰٫۶٪ وزنی پروتئاز: لیپاز و نسبت محلول ۱:۲۰ عمل شده است. در ادامه عملیات آنزیمی، پارچه‌ها به مدت ۵ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و pH کمتر از ۴ به منظور خنثی کردن آنزیم عمل می‌شوند. سپس پارچه‌ها به منظور خروج هرگونه آنزیم باقی‌مانده در سطح الیاف شستشو می‌شوند. برای رنگ‌رزی پارچه‌های عمل شده، حمام‌هایی حاوی رنگ واکنشی (۱٪ وزنی)، کربنات سدیم (۱۰٪) و کلرید سدیم (۱۰٪) در نسبت محلول ۱:۴۰ و pH=۹-۱۰ تهیه می‌شوند. فرآیند رنگ‌رزی در ۴۰ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود و دما تا ۸۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه افزایش می‌یابد و سپس در ۸۵ درجه سانتی‌گراد یک ساعت ثابت نگه داشته می‌شود. برای رنگ‌رزی با رنگ‌زای اسیدی، حمام‌هایی حاوی رنگ اسیدی (۱٪ وزنی)، اسید استیک (۵٪)، بافر استات سدیم (۱ مولار) و کلرید سدیم (۵٪) در نسبت محلول ۱:۴۰ و pH=۵ تهیه می‌شود. فرآیند رنگ‌رزی توسط رنگ‌زای اسیدی شبیه رنگ‌رزی با رنگ‌زای واکنشی می‌باشد.

برخی خواص فیزیکی و شیمیایی پارچه‌های نایلون ۶۶ عمل شده توسط آزمون‌هایی نظیر طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه، تجزیه حرارتی، خصوصیات میکروسکوپی، اندازه‌گیری کاهش وزن و رطوبت بازیافتی، ارزیابی قابلیت خمش و ارزیابی انعکاس مورد بحث قرار گرفته است. تمام اندازه‌گیری‌ها پنج بار همراه با محاسبه انحراف استاندارد (ضریب برای تمام موارد ۵٪) تکرار شده است.

**۲-۳-۲- بررسی خصوصیات****۲-۳-۱- طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)**

تأثیر آنزیم روی ساختار شیمیایی پارچه نایلونی ۶۶ با استفاده از طیف‌سنج Bruker Tensor 27 FTIR (Germany, 2000) متصل به یک کامپیوتر بررسی شده است. برای ارزیابی تغییرات شیمیایی تمام طیف FTIR نرمال شده است.

**۲-۳-۲- بررسی خصوصیات حرارتی**

بررسی تجزیه حرارتی (TGA) نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Perkin Elmer (Pyris diamond SII) انجام شده است. در هر مورد ۵ میلی‌گرم از نمونه تحت گاز N<sub>2</sub> در نرخ حرارتی ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه از دمای اتاق تا ۵۹۵ درجه سانتی‌گراد آزمایش شده است.

## ۸-۳-۲- بررسی ثبات‌های رنگی

برای تعیین ثبات رنگ در برابر شستشو از روش استاندارد ISO-105-C05 استفاده شد. نمونه‌های مورد آزمون بین دو نمونه سفید از جنس‌های پنبه و پشم قرار گرفتند و در حمام محتوی ۵٪ از صابون استاندارد شستشو در ۵۰ °C و نسبت الیاف به حمام ۱:۵۰ به مدت ۳۰ دقیقه عمل شدند. تغییرات رنگ نمونه مورد آزمایش و لکه‌گذاری نمونه‌های سفید با معیار خاکستری مورد مقایسه قرار گرفتند.

جهت بررسی ثبات نوری به روش دستگاهی نمونه‌های عمل شده در محفظه دارای لامپ استاندارد نوردهی به مدت ۶۰ ساعت مطابق با استاندارد نور روز ISO 105-B02 قرار گرفتند.

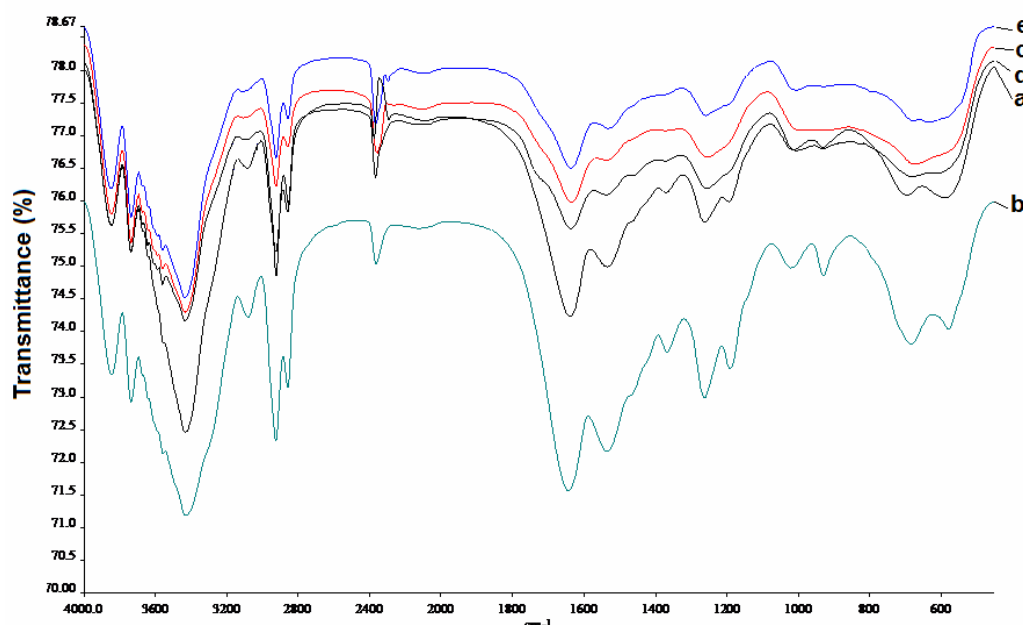
## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- اطلاعات شیمیایی

طیف زیر قرمز پارچه‌های نایلون ۶۶ عمل نشده و عمل شده با مخلوط‌های پروتئاز/لیپاز (۳٪/۳٪) در شکل ۱ نشان داده شده است. حضور گروه‌های آمید در نایلون ۶۶ (شکل ۱a) به خوبی به عنوان یک باند قوی در  $1640\text{ cm}^{-1}$  و یک باند شدید در  $3435\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به باند کششی  $\text{C}=\text{O}$  و ارتعاشات خمشی  $\text{N}-\text{H}$  است. حضور باند در  $1536\text{ cm}^{-1}$  به گروه‌های  $\text{N}-$  جایگزین شده در گروه‌های آمید در زنجیر پلی‌آمید نسبت داده می‌شود. باند قوی کششی  $\text{C}-\text{H}$  و ارتعاشات

خمشی  $\text{CH}_2$ ، ارتعاش گروه‌های  $\text{CH}_3$  مربوط به زنجیرهای پلی‌آمید، باند کششی  $\text{C}-\text{N}$ ، باند کششی  $\text{C}-\text{O}$  و  $\text{OH}$  در ارتعاشات خمشی صفحه به ترتیب در  $3087$ ،  $2927$ ،  $2961$ ،  $1373$ ،  $1016$ ،  $1196$  و  $1263\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است [۴۶].

همان طور که در شکل ۱b می‌توان مشاهده کرد، بعد از عملیات آنزیمی نایلون ۶۶ با Protex gentle L/Lipex 50T (۳٪/۳٪)، شدت باندها در  $2927$ ،  $2377$ ،  $1647$  و  $687\text{ cm}^{-1}$  افزایش یافته است و باندها در  $2377$  و  $2091\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به  $2365$  و  $2124\text{ cm}^{-1}$  منتقل شده است. شکل ۱c نشان می‌دهد که شدت باندها در  $1539$ ،  $1016$  و  $932\text{ cm}^{-1}$  کاهش یافته است و باندها در  $1196$  و  $591\text{ cm}^{-1}$  بعد از عملیات آنزیمی نایلون ۶۶ با Protex multiplus L/Lipex 50T (۳٪/۳٪) ناپدید شدند. می‌توان مشاهده کرد که شدت باند در  $2362\text{ cm}^{-1}$  به دلیل عملیات آنزیمی افزایش یافته است. شکل ۱d مربوط به عملیات آنزیم نایلون ۶۶ با Protex 50FP/Lipex 50T (۳٪/۳٪) است که نشان می‌دهد باندها در  $1373$ ،  $1196$  و  $591\text{ cm}^{-1}$  ناپدید شده‌اند و شدت باند در  $2369\text{ cm}^{-1}$  افزایش یافته است. تغییر دیگر کاهش در شدت باند در  $3438\text{ cm}^{-1}$  است. شکل ۱e (نایلون ۶۶ عمل شده با Protex 50FP/Lipex 50T نشان می‌دهد که باندها در  $1373$ ،  $1196$  و  $932\text{ cm}^{-1}$  ناپدید شده‌اند و باند در  $3087$  به  $3116\text{ cm}^{-1}$  منتقل شده است. تغییرات دیگر افزایش در شدت باند  $2368\text{ cm}^{-1}$  و کاهش در  $591\text{ cm}^{-1}$  است.



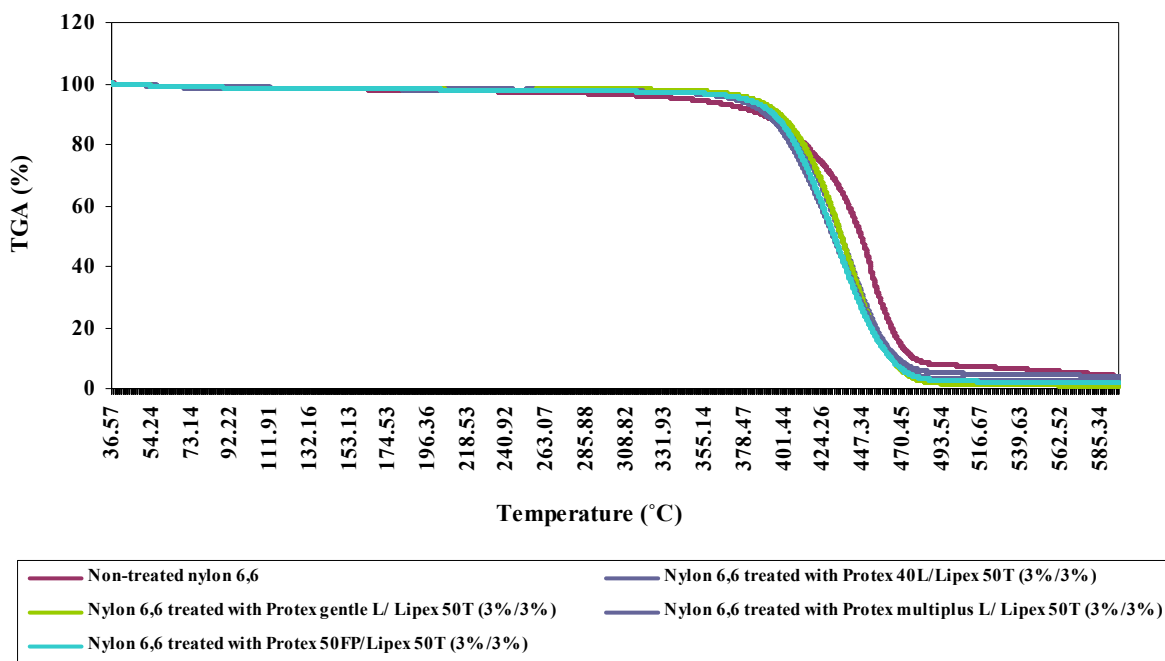
شکل ۱: طیف FTIR (a) پارچه نایلونی ۶۶ عمل نشده، (b) پارچه نایلونی عمل شده با Protex40L/Lipex 50T (۳٪/۳٪)، (c) پارچه نایلونی عمل شده با Protex gentle L/Lipex 50T (۳٪/۳٪)، (d) پارچه نایلونی عمل شده با Protex multiplus L/Lipex 50T (۳٪/۳٪)، (e) پارچه نایلونی عمل شده با Protex 50FP/Lipex 50T (۳٪/۳٪).

و عمل شده با مخلوط آنزیم‌های لیپاز/پروتئاز مختلف با نسبت ۳:۳٪. نشان می‌دهد. به علاوه با توجه به آزمون حرارتی دمای اولیه تجزیه ( $T_i^D$ ) و دما در کاهش وزن ۵٪ ( $T_5^D$ ) محاسبه شد و نتایج در جدول ۱ آمده است. کاهش وزن به دلیل تجزیه نمونه‌های نایلون ۶۶ عمل نشده و عمل شده با آنزیم‌ها تقریباً تا دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد مشابه است. بعد از این نقطه، تجزیه حرارتی اولیه بستر پلی‌آمید، توسط مخلوط‌های آنزیمی مختلف استفاده شده تحت تاثیر قرار می‌گیرد و این عامل برای تمام نمونه‌های عمل شده با آنزیم افزایش یافته است. نوع آنزیم پروتئاز نقش محوری روی دماهای تجزیه حرارتی اولیه ندارد و نتایج تقریباً مشابه هم بوده‌اند.  $T_i^D$  و دما در کاهش وزن ۵٪ در ۳۷۱، ۳۷۸ و ۳۸۱ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است که بستگی به نوع آنزیم‌های پروتئاز استفاده شده روی الیف دارد. فعل و انفعالات مابین آنیون‌های کربوکسیلات و نمک‌های آمین یا آمید و گروه‌های کربونیل به ظاهر ممکن است باندهای یونی و هیدروژنی را در نواحی بی‌شکل یا کمتر آرایش یافته (شبه بلوری) افزایش دهد که در نتیجه  $T_i^D$  و  $T_5^D$  برای نمونه‌های عمل شده با آنزیم افزایش می‌یابد [۴۴، ۴۵].

حضور، انتقال، افزایش و کاهش باندها در طول موج‌های ذکر شده برای تمام پارچه‌های نایلونی ۶۶ عمل شده با مخلوط آنزیم‌ها به باندهای خمشی N-H، کششی C=O و ارتعاشات کششی C-N مربوط است که آبکافت زنجیرهای پلی‌آمید را تایید می‌کند. پژوهش گذشته ما به منظور ارزیابی تاثیرات آنزیم‌های پروتئاز روی الیف نایلون ۶۶ انجام شد. نتایج به دست آمده در طیف‌های زیر قرمز الیف عمل شده با مخلوط آنزیم‌ها در مقایسه با الیف عمل شده با آنزیم پروتئاز نشان داد که شدت باند خمشی N-H، باند کششی C=O و ارتعاشات کششی C-N بعد از افزودن آنزیم لیپاز در محلول پروتئاز تشدید شده است. تغییرات در شکل و شدت باندها به دلیل شکستن برخی گروه‌های پپتیدی و تولید نمک‌های آمین و اسیدهای آمینه است. طیف زیر قرمز نایلون ۶۶ عمل شده با مخلوط‌های پروتئاز/لیپاز مختلف نسبتاً مشابه است که به وضوح نشان می‌دهد که بستر به شدت تحت آبکافت شیمیایی بخصوص در گروه‌های عاملی آمید (CONH-) می‌باشد [۴۵-۴۰].

### ۳-۲- مطالعه تجزیه حرارتی

شکل ۲ نتیجه آزمون تجزیه حرارتی پارچه‌های نایلون ۶۶ عمل نشده



شکل ۲: گرماتگشت‌های تجزیه حرارتی نایلون ۶۶ عمل نشده و عمل شده با پروتئاز/لیپاز (۳:۳٪).

جدول ۱: رفتار حرارتی نایلون ۶۶ عمل نشده و عمل شده با مخلوط‌های مختلف پروتئاز/لیپاز (۳:۳٪).

Wt <sup>595°</sup> <sub>R</sub> (%)	T <sub>D</sub> <sup>۶</sup> (°C)	T <sub>D</sub> <sup>i</sup> (°C)	نسبت آنزیم	آنزیم‌های استفاده شده
۰,۲۵	۳۱۸	۲۷۰	۰	-
۲,۳	۳۷۵	۳۶۳	۳:۳٪	Protex 40L/Lipex 50T
۳,۹	۳۷۱	۳۶۵	۳:۳٪	Protex multiplus L/ Lipex 50T
۰,۸	۳۸۱	۳۶۲	۳:۳٪	Protex gentle L/Lipex 50T
۱,۶	۳۷۸	۳۶۵	۳:۳٪	Protex 50FP/Lipex 50T

نفوذشان تنها محدود به سطح الیاف نمی‌باشد. آنها به داخل لیف نفوذ می‌کند و موجب کاهش وزن غیرمطلوب که توسط آنزیم لیپاز شدت یافته، می‌شوند [۴۲].

طول‌های خمش نمونه‌های عمل نشده و عمل شده با مخلوط آنزیم‌ها در جهت تار و پود در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که می‌توان مشاهده کرد، غلظت ۳٪ مخلوط پروتئاز و لیپاز قابلیت خمش پارچه را کاهش و طول خمش در جهت تار و پود افزایش داده است. افزایش غلظت آنزیم‌ها به ۶٪ باعث کاهش بیشتر قابلیت خمش برخی نمونه‌ها می‌شود. خمش یکی از عوامل موثر در عملکرد منسوجات است و به عنوان پدیده شکل‌گیری تاخوردگی پارچه تعریف شده است. عوامل مهم تاثیرگذار روی خمش پارچه‌ها شامل ساختار، نوع نخ، محتوای لیف، برش، قابلیت شکل‌پذیری، وزن پارچه و عملیات‌های تکمیلی می‌باشد. وزن پارچه بیشتر، قابلیت خمش بیشتر را موجب می‌شود. نتایج به دست آمده از طول خمش نمونه‌ها نشان می‌دهد که مخلوط آنزیم‌ها وزن نمونه‌ها را کاهش می‌دهد که منجر به کاهش قابلیت خمش می‌شود که می‌تواند به عنوان یکی از معایب عملیات آنزیمی باشد [۴۷].

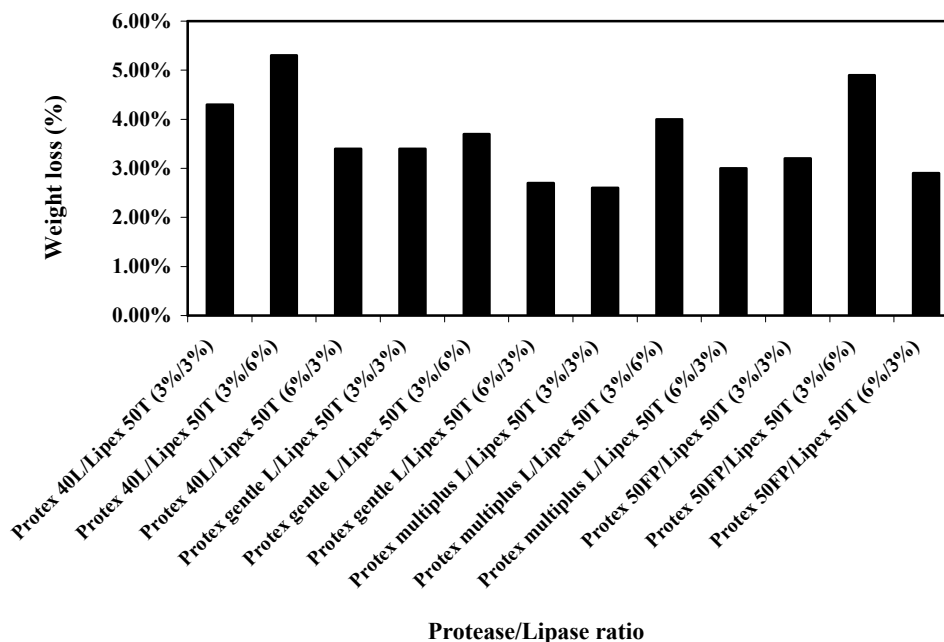
### ۳-۴- خصوصیات میکروسکوپی

تصاویر SEM نمونه‌های عمل نشده و لیف نایلون ۶۶ عمل شده با مخلوط‌های مختلف پروتئاز/لیپاز با نسبت ۳:۳٪ در شکل ۶ نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که لیف عمل نشده سطح نسبتاً صاف‌تری را دارد. تصاویر SEM با بزرگنمایی بالا الیاف نایلون ۶۶ عمل شده با آنزیم‌های پروتئنی-لیپازی را با سطوح ترک خورده نشان می‌دهد که به دلیل آبکافت سطح الیاف توسط آنزیم می‌باشد (تصاویر e-۶b و h-۶i). با توجه به تصاویر به دست آمده، آبکافت آنزیمی روی سطح لیف به نوع آنزیم پروتئاز استفاده شده در مخلوط بستگی دارد. ترک خوردگی سطح با استفاده از آنزیم Protex 40L در مخلوط در مقایسه با آنزیم‌های پروتئاز دیگر استفاده شده، بیشتر است. این نتیجه با نتایج به دست آمده از بررسی کاهش وزن توافق دارد. علاوه بر این، آبکافت سطح نایلون ۶۶ می‌تواند سبب بهبود قابلیت خیس شوندگی و رنگ‌پذیری پارچه شود.

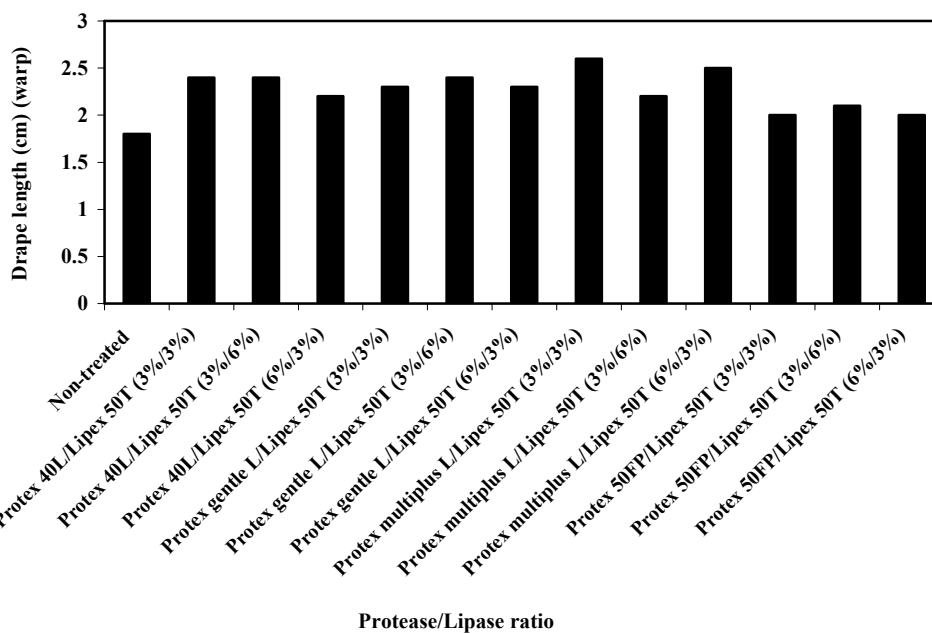
در ناحیه دمایی بالاتر حدود ۵۹۵-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، تجزیه حرارتی الیاف عمل نشده بیشتر از نمونه‌های آنزیمی عمل شده است که مربوط به تجزیه و تخریب مناطق آرایش یافته و زنجیرهای مولکولی اصلی در طی فرآیند گرمایش می‌باشد. وزن باقی‌مانده در ۵۹۵ درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌های عمل شده با آنزیم (Wt<sup>595°</sup><sub>R</sub>(%))، از ۰,۸ تا ۳,۹٪ کاهش یافته است و مقدار خاکستر باقی‌مانده برای نایلون ۶۶ عمل نشده بیشترین مقدار در نمونه هاست. این کاهش خاکستر باقی‌مانده به مقاومت کمتر در برابر حرارت توسط عملیات‌های آنزیم نسبت داده شده است. نتایج به دست آمده از گرمانگاشت‌های TGA نشان می‌دهد که ساختار فیزیکی بستر به‌طور قابل توجهی تحت تاثیر تجزیه حرارتی لیف نایلونی ۶۶ عمل شده با مخلوط‌های آنزیم مختلف می‌باشد. مطالعه قبلی ما نشان می‌دهد که آنزیم‌های پروتئاز می‌تواند به نواحی بدون آرایش یا نیمه آرایش یافته بیشتر از نواحی آرایش یافته یا بسیار منظم نفوذ کند و این مسأله به دلیل قابلیت مهاجرت پروتئازها به درون نواحی کمتر آرایش یافته در مقایسه با نواحی بسیار منظم می‌باشد، از این رو، باعث سرعت بخشیدن تجزیه حرارتی نمونه‌های نایلونی ۶۶ می‌شود [۴۵، ۴۲]. این نتیجه در پارچه‌های عمل شده با مخلوط آنزیم‌های پروتئینی و لیپاز در دماهای بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تایید شده است.

### ۳-۳- ارزیابی کاهش وزن و قابلیت خمش

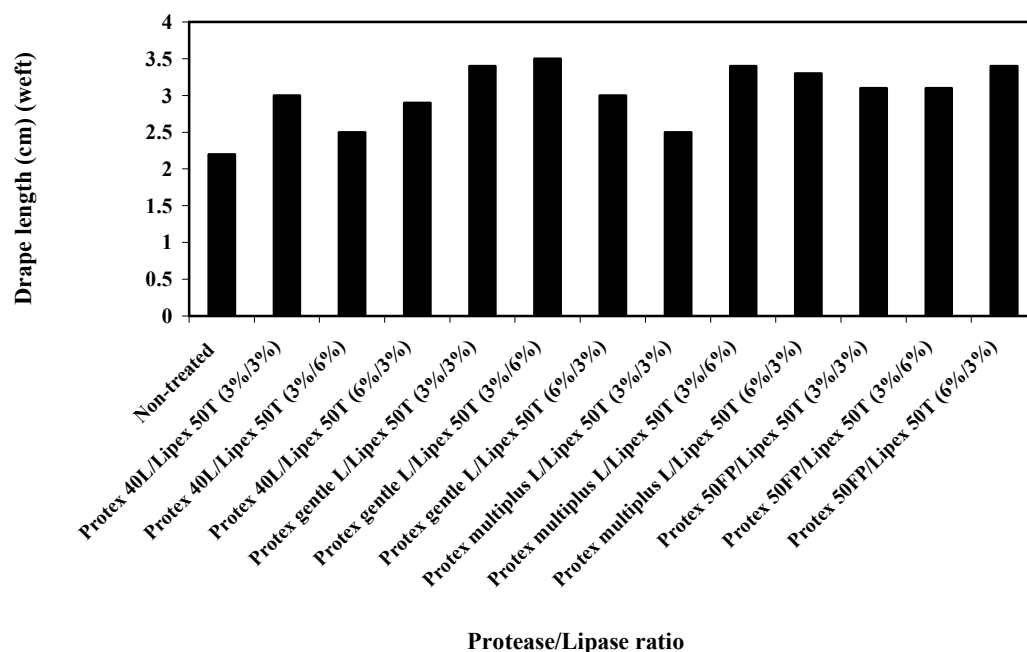
شکل ۳ کاهش درصد وزنی برای نمونه‌های عمل شده با مخلوط‌های پروتئاز/لیپاز مختلف ۳:۳٪، ۳:۳٪ و ۶:۳٪ را نشان می‌دهد. تمام محلول‌های آنزیمی وزن نایلون را کاهش داده‌اند و با افزایش غلظت آنزیم لیپاز در مخلوط‌ها از ۳٪ تا ۶٪ کاهش وزن شدیدتر است. افزایش میزان کاهش وزن نمونه‌ها ممکن است به انتشار آنزیم‌های پروتئاز و لیپاز درون ساختار نیمه آرایش یافته و کمتر آرایش یافته باشد که نایلون را بیشتر در معرض حمله آنزیم قرار می‌دهد. آنزیم‌ها باید ترجیحاً پیوندهای پلی‌آمیدی را در میانه زنجیرهای پلیمری و همچنین گروه‌های آمین و کربوکسیلیک انتهایی زنجیر را که تاثیر مستقیم روی رطوبت و پذیرش رنگ‌ها دارند مورد حمله فرار دهند. از طرف دیگر، آنزیم‌های پروتئاز دارای مولکول‌های بزرگ هستند و



شکل ۳: نمودارهای میله‌ای کاهش وزن برای الیاف نایلون ۶۶ عمل شده با نسبت‌های مختلف پروتئاز/لیپاز (CV کمتر از ۰.۵).

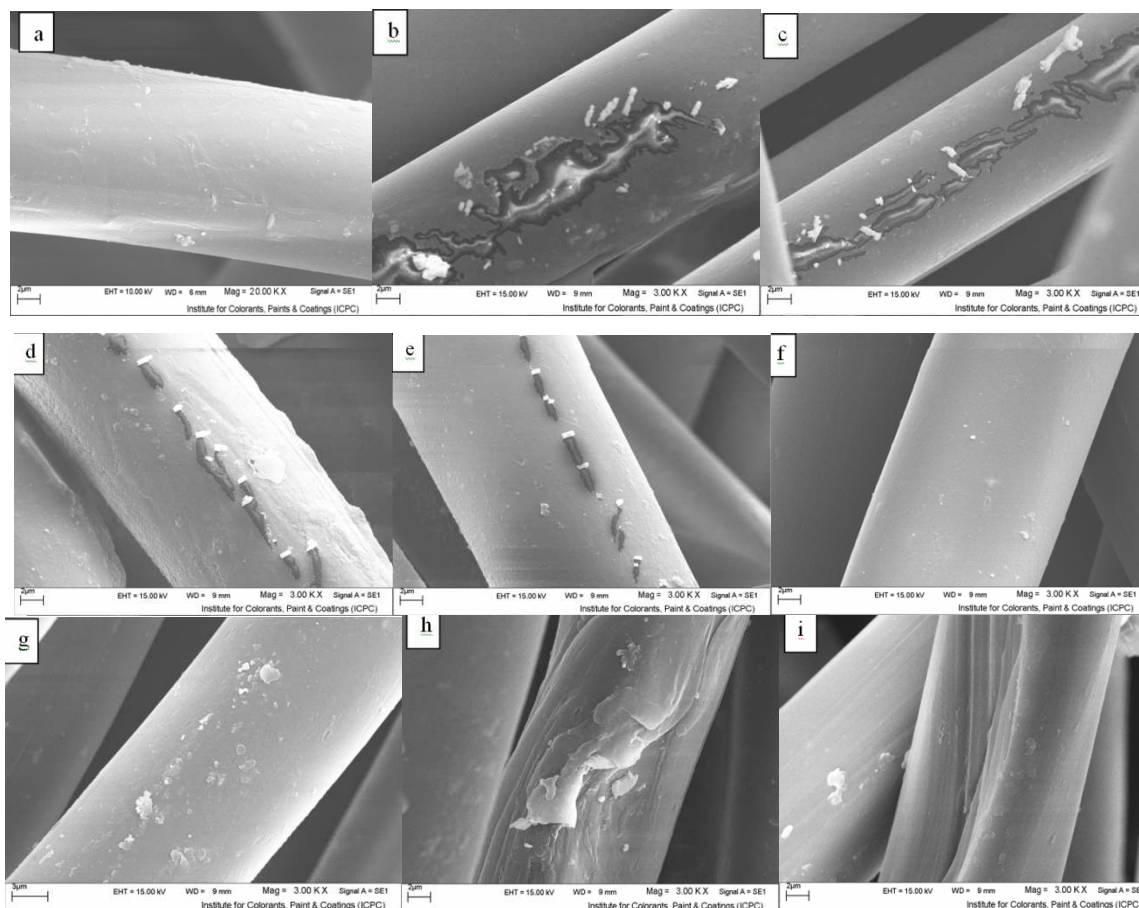


شکل ۴: نمودارهای میله‌ای طول خمش برای الیاف نایلون ۶۶ عمل شده با نسبت‌های پروتئاز/لیپاز در جهت تار (CV کمتر از ۰.۵).



Protease/Lipase ratio

شکل ۵: نمودارهای میله‌ای طول خمش برای الیاف نایلون ۶۶ عمل شده با نسبت‌های پروتئاز/لیپاز در جهت بود (CV کمتر از ۰.۵).



شکل ۶: تصاویر SEM الیاف نایلونی ۶۶: (a) عمل نشده در  $\times 2000$ , (b,c) عمل شده با Protex 40L/Lipex 50T (۳٪/۳٪) در  $\times 3000$ , (d,e) عمل شده با Protex 40L/Lipex 50T (۳٪/۶٪) در  $\times 3000$ , (f,g) عمل شده با Protex gentle L/Lipex 50T (۶٪/۳٪) در  $\times 3000$ , (h,i) عمل شده با Protex gentle L/Lipex 50T (۳٪/۳٪) در  $\times 3000$ , (j,k) عمل شده با Protex multiplus L/Lipex 50T (۳٪/۳٪) در  $\times 3000$ , (l,m) عمل شده با Protex multiplus L/Lipex 50T (۳٪/۶٪) در  $\times 3000$ , (n,o) عمل شده با Protex 50FP/Lipex 50T (۳٪/۳٪) در  $\times 3000$ , (p,q) عمل شده با Protex 50FP/Lipex 50T (۳٪/۶٪) در  $\times 3000$ , (r,s) عمل شده با Protex 50FP/Lipex 50T (۶٪/۳٪) در  $\times 3000$ , (t,u) عمل شده با Protex 50FP/Lipex 50T (۶٪/۶٪) در  $\times 3000$ . (k=1000)  $\times 3000$  در (۳٪/۳٪)



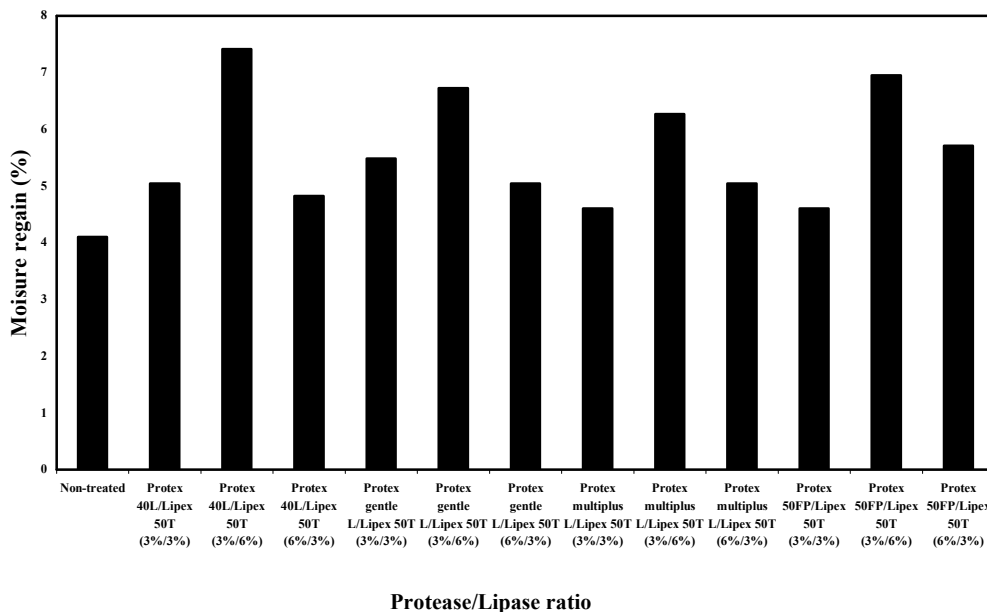
۵-۳- رطوبت بازیافتی

نتایج آزمون جذب رطوبت نمونه‌های عمل نشده و نمونه‌های عمل شده با مخلوط آنزیم در شکل ۷ نشان داده شده است. رطوبت بازیافتی پارچه عمل نشده توسط عملیات آنزیمی افزایش یافته است و با افزایش غلظت آنزیم لیپاز از ۳٪ تا ۶٪ شدیدتر شده است. انتقال رطوبت از پوست به محیط بیرونی در پوشاک، اغلب به قابلیت نفوذپذیری هوا در پارچه اشاره دارد که یک عامل مهم در راحتی انسان است [۴۸]. آنزیم سبب آبکافت زنجیرهای پلی‌آمیدی در نواحی نیمه آرایش یافته و بدون آرایش

می‌شود، از این رو مناطق بیشتری برای نفوذ آب را در دسترس قرار می‌دهد و این می‌تواند یک مزیت برای عملیات آنزیمی به منظور بهبود قابلیت نفوذپذیری هوا در پارچه‌های نایلون باشد.

۶-۳- بررسی خصوصیات نوری و رنگی

مقادیر  $C^*$ ,  $b^*$ ,  $a^*$ ,  $L^*$  و  $h$  پارچه‌های نایلونی ۶۶ رنگریزی شده با رنگزای واکنشی و اسیدی عمل شده با آنزیم و نمونه عمل نشده در جدول ۲ و ۳ ارائه شده است.



شکل ۷: نمودارهای میله‌ای رطوبت بازیافتی برای الیاف نایلون ۶۶ عمل شده با نسبت‌های مختلف پروتئاز/لیپاز در جهت تار (CV کمتر از ۵٪).

جدول ۲: مختصات رنگی پارچه‌های نایلونی ۶۶ عمل نشده و عمل شده با مخلوط‌های پروتئاز/لیپاز رنگریزی شده با واکنشی.

$h$	$C^*$	$b^*$	$a^*$	$L^*$	نسبت آنزیم	آنزیم‌های استفاده شده
۳۱۳٫۸(۴٫۴۴)	۱۳٫۰۱(۰٫۲۰)	۳٫۱۱(۰٫۱۲)	۱۲٫۴۵(۰٫۳۱)	۷۵٫۰۱(۲٫۳۰) <sup>۵</sup>	-	-
۱۲٫۰۷(۰٫۲۵)	۱۶٫۴۳(۰٫۰۴)	۳٫۴۳(۰٫۰۲)	۱۶٫۰۶(۰٫۰۲)	۷۱٫۱۳(۲٫۹۳)	٪۳:٪۳	Protex 40L/Lipex 50T
۴۵٫۷(۰٫۰۶)	۲۶٫۳۵(۰٫۱۴)	۳٫۲۸(۰٫۰۱)	۲۵٫۱۳(۰٫۰۲)	۷۰٫۰۷(۲٫۷۳)	٪۳:٪۶	
۳۵۶٫۰۷(۳٫۵۷)	۲۵٫۱۴(۰٫۱۲)	-۱٫۷۸(۰٫۰۱)	۲۵٫۰۷(۰٫۰۲)	۷۱٫۳۱(۲٫۰۱)	٪۶:٪۳	
۶٫۶۵(۰٫۰۲)	۹٫۲۰(۰٫۰۱)	۱٫۰۶(۰٫۰۱)	۱۲٫۷۴(۰٫۰۱)	۷۲٫۴۳(۱٫۴۵)	٪۳:٪۳	Protex multiplus L/Lipex 50T
۸٫۱۲(۰٫۰۴)	۲۶٫۶۹(۰٫۰۶)	۳٫۷۷(۰٫۰۱)	۲۶٫۴۲(۰٫۰۱)	۶۷٫۹۰(۱٫۹۳)	٪۳:٪۶	
۹٫۸۹(۰٫۰۱)	۱۱٫۶۰(۰٫۰۳)	۱٫۹۹(۰٫۰۱)	۱۱٫۴۲(۰٫۰۱)	۷۵٫۴۷(۲٫۰۴)	٪۶:٪۳	
۱۴٫۷۰(۰٫۰۱)	۱۴٫۳۵(۰٫۰۳)	۳٫۶۴(۰٫۰۱)	۱۳٫۸۸(۰٫۰۱)	۷۳٫۳۳(۲٫۴۶)	٪۳:٪۳	Protex gentle L/Lipex 50T
۶٫۷۶(۰٫۰۱)	۲۴٫۰۴(۰٫۰۲)	۲٫۸۳(۰٫۰۱)	۲۳٫۸۷(۰٫۰۲)	۷۰٫۹۶(۲٫۵۱)	٪۳:٪۶	
۳۵۹٫۸۶(۳٫۴۱)	۱۲٫۰۱(۰٫۰۳)	-۰٫۰۲(۰٫۰۰۲)	۱۲٫۰۱(۰٫۰۱)	۷۲٫۳۶(۲٫۲۴)	٪۶:٪۳	
۲۳٫۰۵(۰٫۰۷)	۱۳٫۱۵(۰٫۰۲)	۵٫۱۵(۰٫۰۱)	۱۲٫۵۹(۰٫۰۱)	۷۷٫۳۳(۲٫۵۲)	٪۳:٪۳	Protex 50FP/Lipex 50T
۴٫۶۵(۰٫۰۱)	۲۵٫۹۹(۰٫۰۴)	۲٫۱۰(۰٫۰۱)	۲۵٫۹۰(۰٫۰۱)	۶۷٫۸۸(۲٫۳۱)	٪۳:٪۶	
۱۰٫۴۴(۰٫۰۲)	۲۴٫۷۷(۰٫۰۳)	۴٫۴۹(۰٫۰۱)	۲۴٫۳۶(۰٫۰۱)	۷۰٫۴۴(۲٫۳۲)	٪۶:٪۳	

<sup>۵</sup>مقادیر داخل پرانتز انحراف معیار می‌باشد.

جدول ۳: مختصات رنگی پارچه های نایلونی ۶۶ عمل نشده و عمل شده با مخلوط های پروتئاز/لیپاز رنگریزی شده با اسیدی.

h	C*	b*	a*	L*	نسبت آنزیم	آنزیم استفاده شده
۴۵,۳۵(۱,۶۲)	۵۱,۵۴(۲,۰۴)	۳۶,۵۴(۰,۹۴)	۳۵,۷۲(۱,۲۰)	۵۱,۳۳(۲,۱۸)*	۰	-
۴۱,۲۱(۱,۱۵)	۴۶,۹۶(۲,۶۳)	۹۴,۳۰(۱,۱۰)	۳۵,۳۳(۱,۷۴)	۴۵,۴۰(۱,۵۳)	%۳:/۳	
۴۴,۵۸(۱,۹۱)	۴۵,۴۰(۱,۲۰)	۳۵,۳۸(۱,۱۷)	۳۵,۹۰(۱,۱۱)	۴۵,۱۳(۲,۰۱)	%۳:/۶	Protex 40L/Lipex 50T
۴۴,۹۵(۰,۳۶)	۵۲,۰۸(۱,۴۶)	۷۹,۳۵(۰,۰۹)	۳۶,۸۵(۰,۴۲)	۵۱,۷۱(۱,۰۵)	%۶:/۳	
۳۹,۵۴(۱,۱۰)	۴۷,۲۶(۱,۲۴)	۳۰,۰۹(۰,۷۴)	۳۶,۴۵(۱,۰۵)	۴۷,۲۲(۱,۰۲)	%۳:/۳	
۴۳,۷۴(۰,۹۶)	۴۸,۷۱(۱,۸۰)	۳۴,۶۲(۱,۸۵)	۳۶,۷۱(۰,۰۹)	۴۸,۶۲(۲,۲۳)	%۳:/۶	Protex multiplus L/ Lipex 50T
۴۰,۴۶(۰,۹۵)	۴۷,۱۶(۱,۲۸)	۳۰,۶۱(۰,۰۳)	۳۵,۸۸(۰,۳۶)	۴۸,۳۲(۱,۸۵)	%۶:/۳	
۳۹,۲۶(۱,۰۶)	۴۶,۱۱(۱,۳۵)	۲۹,۱۹(۰,۸۵)	۳۵,۷۰(۱,۶۳)	۴۸,۳۲(۰,۸۲)	%۳:/۳	
۴۳,۸۵(۱,۳۷)	۵۰,۶۸(۲,۷۴)	۳۵,۱۲(۱,۰۴)	۳۶,۵۵(۱,۰۹)	۵۰,۵۱(۰,۹۵)	%۳:/۶	Protex gentle L/ Lipex 50T
۳۸,۰۰(۰,۵۵)	۴۷,۴۴(۱,۱۱)	۲۹,۲۱(۰,۲۵)	۳۷,۳۸(۱,۹۳)	۴۷,۱۷(۰,۹۰)	%۶:/۳	
۴۰,۷۳(۱,۳۵)	۴۷,۴۵(۱,۱۳)	۳۰,۹۶(۱,۰۸)	۳۵,۹۵(۰,۲۴)	۴۶,۵۱(۱,۴۷)	%۳:/۳	
۴۳,۴۱(۱,۰۶)	۴۸,۴۷(۱,۵۶)	۳۳,۳۱(۰,۲۹)	۳۵,۲۱(۰,۱۱)	۵۰,۲۱(۱,۰۵)	%۳:/۶	Protex 50FP/Lipex 50T
۴۴,۲۳(۰,۲۵)	۵۰,۰۷(۱,۰۹)	۳۴,۹۳(۰,۱۷)	۳۵,۸۷(۰,۶۲)	۵۰,۳۱(۰,۵۷)	%۶:/۳	

\*مقادیر داخل پرانتز انحراف معیار می باشد.

جدول ۴: ثبات شستشویی و نوری منسوجات نایلون ۶۶ عمل شده با مخلوط های پروتئاز/لیپاز و رنگریزی شده با رنگزای واکنشی و اسیدی.

رنگریزی با رنگزای اسیدی				رنگریزی با رنگزای واکنشی				نسبت آنزیم	آنزیم استفاده شده
ثبات نوری	لکه گذاری الیاف پنبه	لکه گذاری الیاف پشم	ثبات شستشویی	ثبات نوری	لکه گذاری الیاف پنبه	لکه گذاری الیاف پشم	ثبات شستشویی		
۵	۴	۴	۴	۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۰	-
۵-۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	%۳:/۳	
۵-۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	%۳:/۶	Protex 40L/Lipex 50T
۵-۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	%۶:/۳	
۵-۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	%۳:/۳	
۵-۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	%۳:/۶	Protex multiplus L/ Lipex 50T
۵-۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	%۶:/۳	
۵-۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	%۳:/۳	
۵-۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	%۳:/۶	Protex gentle L/ Lipex 50T
۵-۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	%۶:/۳	
۵-۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	%۳:/۳	
۵-۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	%۳:/۶	Protex 50FP/Lipex 50T
۵-۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۶	۴-۵	۴-۵	۴-۵	%۶:/۳	

دو می‌توانند سبب ایجاد گروه‌های آزاد واکنشی شامل NHCHO, CHO و CONH<sub>2</sub> در سطح و داخل الیاف شوند. نتایج حاصل از رنگری الیاف در این پژوهش و پژوهش‌های قبلی ما تایید می‌کنند که سازوکار آبکافت هر دو آنزیم یکسان بوده و هر دو قابلیت ایجاد محصولات جانبی اشاره شده را دارند. در نتیجه استفاده هم‌زمان هر دو آنزیم سرعت تجزیه مناطق آرایش نیافته در زنجیرهای پلی‌آمید را افزایش داده و الیاف با گروه‌های عاملی بیشتر در مقایسه با الیاف عمل شده با هر یک از دو نوع آنزیم به وجود می‌آیند که در نتیجه جذب رنگرای الیاف عمل شده با مخلوط آنزیم‌ها افزایش یافته است [۴۵-۴۱].

#### ۳-۷- بررسی ثبات‌های رنگی

ثبات شستشویی و میزان لکه‌گذاری نمونه‌های عمل شده با مخلوط آنزیم‌ها و سپس رنگری شده با رنگزاهای واکنشی و اسیدی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که مخلوط آنزیم‌ها تأثیری در ثبات‌های شستشویی و نوری رنگزای واکنشی نداشتند. رنگرای واکنشی مورد استفاده ثبات‌های خیلی خوبی در برابر شستشو و نور بر الیاف عمل نشده با آنزیم‌ها داشت و تأثیر چندانی پس از عمل با مخلوط آنزیم‌ها مشاهده نشد. در صورتی که در الیاف رنگری شده با رنگرای اسیدی ثبات‌های شستشویی و نوری نیم واحد افزایش داشتند. در نتیجه افزودن آنزیم لیپاز در عملیات آنزیمی میزان آبکافت زنجیرهای پلی‌آمید الیاف افزایش یافته، نفوذ رنگزاهای اسیدی به داخل الیاف پس از عمل با مخلوط آنزیم‌ها بیشتر شده و در نهایت تعداد مولکول‌های پیوند دهنده بین رنگرای اسیدی و الیاف افزایش یافته است. این نتیجه با نتایج پژوهش‌های گذشته ما در الیاف نایلونی عمل شده با آنزیم‌های پروتئاز و لیپاز تطابق دارد [۴۳-۴۵].

#### ۴- نتیجه‌گیری

نایلون ۶۶ با نسبت‌های مختلف آنزیم‌های پروتئاز و لیپاز برای مدت ۸۰ دقیقه عمل شده است. عملیات آنزیم موجب کاهش دمای تخریب در دماهای بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود که مربوط به آنزیم لیپاز استفاده شده است. نتایج طیف FTIR نایلون نشان می‌دهد که عملیات آنزیم شدت باندها را به دلیل آبکافت برخی گروه‌های پپتیدی و تولید نمک‌های آمین و گروه‌های آمینی افزایش داده است. این نتایج مشابه نتایج بدست آمده از مطالعه قبلی ما می‌باشد. خصوصیات فیزیکی منسوج مانند قابلیت خمش تحت تأثیر آنزیم‌های پروتئاز و لیپاز است. عملیات آنزیمی آبکافت زنجیرهای پلی‌آمید و گروه‌های عاملی آمید را تسریع می‌کند. نواحی بدون آرایش و نیمه‌آرایش یافته می‌تواند بیشتر در دسترس آبکافت آنزیمی باشند که به مولکول‌های رنگزا اجازه نفوذ بیشتر و راحت‌تر را به درون کالا می‌دهد.

مقادیر رنگی در فضای رنگی CIELAB که دارای سه محور  $L^*$ ,  $a^*$  و  $b^*$  می‌باشد ارزیابی شده است.  $L^*$  مولفه رنگی است که روشنایی نمونه‌ها را نشان می‌دهد و می‌تواند مستقل از تهرنگ اندازه‌گیری شود. هر گونه کاهش در روشنایی نمونه‌ها می‌تواند به عنوان جذب بیشتر رنگزا درون لیف ارزیابی شود. مولفه  $a^*$  نشان‌دهنده محور رنگی افقی قرمز-سبز است. مولفه  $b^*$  محور عمودی زرد-آبی را نشان می‌دهد و  $C^*$  خلوص نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

با توجه به نتایج، روشنایی ( $L^*$ ) نمونه‌های عمل شده با مخلوط آنزیم‌های پروتئاز/لیپاز با نسبت ۳/۳/۳ با افزایش غلظت آنزیم لیپاز به ۶٪ در مخلوط کاهش می‌یابد. کاهش مقادیر  $L^*$  می‌تواند به دلیل نفوذ بیشتر رنگزاهای اسیدی و واکنشی به درون نمونه‌های عمل شده یا آنزیم باشد که در تایید نتایج FTIR و جذب رطوبت می‌باشد. افزایش‌های قابل توجه در  $a^*$  و  $C^*$  نمونه‌های عمل شده با مخلوط آنزیم‌های پروتئاز/لیپاز با نسبت ۳/۶/۳ بعد از رنگری با رنگزاهای واکنشی وجود دارد که در تقابل با نمونه‌های رنگری شده با رنگرای اسیدی می‌باشد.

با توجه به جدول‌های ۲ و ۳ و بررسی مقادیر  $a^*$  و  $b^*$  در نمونه‌های رنگری شده با هر دو نوع رنگزا پس از عملیات با مخلوط آنزیم‌ها در مقایسه با نمونه‌های عمل نشده با آنزیم دیده شد که روند تغییرات  $a^*$  عمدتاً افزایشی بوده در صورتی که تغییرات  $b^*$  در نمونه‌ها یکسان نبوده و تغییرات منظم نمی‌باشد. افزایش میزان  $a^*$  با کاهش میزان روشنایی و افزایش میزان جذب رنگزا ارتباط مستقیم دارد.

افزایش در مقادیر  $C^*$ ، افزایش خلوص نمونه‌ها را به عنوان یک عامل مهم در محصولات نساجی منجر می‌شود. این می‌تواند به عنوان یک مزیت برای عملیات آنزیم با مخلوط آنزیم‌های پروتئاز و لیپاز در نظر گرفته شود که سبب بهبود کیفیت پارچه‌های نایلونی ۶۶ در رنگری با رنگزاهای واکنشی می‌شود. نتایج اندازه‌گیری‌های رنگ‌سنجی در تایید نتایج به دست آمده از طیف FTIR، TGA و رطوبت‌بازافتی است.

الیاف نایلون ۶۶ معمولاً دارای ساختاری با ۵۰ تا ۶۰ درصد نواحی آرایش یافته بوده و دارای زنجیرهای مولکولی بلند عاری از گروه‌های جانبی حجیم در ساختار خود است. از مهم‌ترین خصوصیات ساختاری در الیاف نایلون وجود پیوندهای هیدروژنی بین زنجیری است که در خواص مختلف آن تأثیر به‌سزایی دارد. ثابت شده است که زنجیرهای پلیمری الیاف نایلون صفحات فیبریلی ایجاد می‌کنند که در نتیجه سبب ایجاد مناطق آرایش یافته می‌شوند. لامل‌های نایلون از طریق زنجیرهای مولکولی بلند بین فیبریلی با یکدیگر ارتباط دارند [۵-۳]. پژوهش‌های قبل ما نشان داد که آنزیم‌های پروتئاز و لیپاز به طور جداگانه می‌توانند با نفوذ به مناطق آرایش نیافته در سطح و داخل الیاف سبب آبکافت و شکست زنجیرها شوند. به این معنی که هر

## ۵- مراجع

1. M. Lewin, *Handbook of fiber chemistry*. CRC Press FL, 2007, 234-238.
2. H. Jinlian, Ch. Shaojun, A review of actively moving polymers in textile applications. *J. Mater. Chem.* 20(2010) 3346-3355.
3. S. Gowri, L. Almeida, T. Amorim, N. Carneiro, A. Pedro Souto, M. Fátima Esteves, Polymer nanocomposites for multifunctional finishing of textiles- A review. *Text. Res. J.* 80(2010), 1290-1306
4. M. Elices, J. Llorca, *Fiber Fracture. Elsevier Science Ltd., Oxford, 2002, 332.*
5. J. E. McIntyre, *Synthetic Fibers: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin*. Woodhead publisher, Cambridge, 2005, 95.
6. M. Radetić, V. Ilić, V. Vodnik, S. Dimitrijević, P. Jovančić, Z. Šaponjić and J. M. Nedeljković, Antibacterial effect of silver nanoparticles deposited on corona-treated polyester and polyamide fabrics. *Polym. Advan. Technol.* 19(2008), 1816-1821.
7. V. Ilić, Z. Šaponjić, V. Vodnik, R. Molina, S. Dimitrijević, P. Jovančić, J. Nedeljković, M. Radetić, Antifungal efficiency of corona pretreated polyester and polyamide fabrics loaded with Ag nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 44(2009), 3983-3990.
8. Q. Zhou, K. Wang, S. Loo Leslie, Investigation of surface properties of plasma-modified polyamide 6 and polyamide 6/layered silicate nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 46(2011) 3084-3093.
9. M. Lee, M. Sun Lee, T. Wakida, T. Tokuyama, G. Inoue, S. Ishida, T. Itazu and Y. Miyaji, Chemical modification of nylon 6 and polyester fabrics by ozone-gas treatment. *J. Appl. Polym. Sci.* 100(2006), 1344-1348.
10. H. K. Kang, H. K. Shin, J. P. Jeun, H. B. Kim, Ph. H. Kang, Fabrication and characterization of electrospun polyamide 66 fibers crosslinked by gamma irradiation. *Macromolecular Res.* 19(2011), 364-369.
11. M. Horia, El-Din Nizam, Surface coating on cotton fabrics of new multilayer formulations based on superabsorbent hydrogels synthesized by gamma radiation designed for diapers. *J. Appl. Polym. Sci.* 125(2012), 180-186.
12. L. Cabrales, N. Abidi, Microwave plasma induced grafting of oleic acid on cotton fabric surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 258(2012), 4636-4641.
13. C. M. Silva, T. Matama and A. Cavaco-Paulo, Influence of organic solvents on cutinase stability and accessibility to polyamide fibers. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 43(2005) 2749-2753.
14. C. Makhoulf, S. Marais, S. Roudesli, Graft copolymerization of acrylic acid onto polyamide fibers. *Appl. Surf. Sci.* 253(2007), 5521-5528.
15. M. van der Kraan, M. V. Fernandez Cid, G. F. Woerlee, W. J. T. Veugelers and G. J. Witkamp, Dyeing of natural and synthetic textiles in supercritical carbon dioxide with disperse reactive dyes. *J. Supercrit. Fluid.* 40(2007), 470-476.
16. J. J. Long, G. D. Xiao, H. M. Xu, L. Wang, Ch. L. Cui, J. Liu, M. Y. Yang, K. Wang, Ch. Chen, Y. M. Ren, T. Luan, Zh. F. Ding, Dyeing of cotton fabric with a reactive disperse dye in supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids.* 69(2012) 13-20.
17. R. Araujo, M. Casal, A. Cavaco-Paulo, Application of enzymes for textile fibres processing. *Biocatal. Biotransfor.* 26(2008), 332-3492.
18. F. Dongbao, G. Mazza, Y. Tamaki, Lignin extraction from straw by ionic liquids and enzymatic hydrolysis of the cellulosic residues. *J. Agric. Food Chem.* 58(2010, )2915-2922.
19. A. I. Yeh, Y. C. Huang, Shih Hsin Chen, Effect of particle size on the rate of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Carbohydrate Polymers.* 79(2010), 192-199.
20. C. Vigneswaran, J. Jayapriya, Effect on physical characteristics of jute fibres with cellulase and specific mixed enzyme systems. *J. Text. Inst.* 101(2010), 506-513.
21. S. H. Lee, W. S. Song, Modification of polylactic acid fabric by two lipolytic enzyme hydrolysis. *Text. Res. J.* 83(2013) 229-237.
22. M. Parvinzadeh, Effect of proteolytic enzyme on dyeing of wool with madder. *Enzym. Micro. Tech.* 40(2007), 1719-1722.
23. M. Parvinzadeh, Enzymatic degradation of natural protein fiber. *J. Biotech.* 136(2008), S300.
24. D. Ciechańska, J. Kazimierzczak. Enzymatic treatment of fibers from regenerated cellulose. *Fibres. Text. East. Eur.* 14(2006), 92-95.
25. R. Zhang, Z. Cai, H. Zhang, Studies on the remedial effect of transglutaminase on protease anti-felting treated wool. *J. Text. Inst.* 101(2010), 1015-1021.
26. S. Heumann, A. Eberl, H. Pobeheim, S. Liebming, G. Fischer-Colbrie, E. Almansa, A. Cavaco-Paulo and Gübitz G. M. New model substrates for enzymes hydrolyzing poly ethylene terephthalate and polyamide fibers. *J. Biochem. Bio. Meth.* 39(2006), 89-99.
27. J. C. Soares, P. R. Moreira, A. C. Queiroga, J. Morgado, F. X. Malcata & Manuela E. Pintado, Application of immobilized enzyme technologies for the textile industry: a review. *Biocatal. Biotrans.* 29(2011), 223-237.
28. G. Fischer-Colbrie, S. Heumann, S. Liebming, E. Almansa, A. Cavaco-Paulo and G. M. Gübitz, New enzymes with potential for PET surface modification. *Biocatal. Biotrans.* 24(2004), 341-346.
29. H. R. Kim and W. S. Song, Lipase treatment of polyester fabrics. *Fiber. Polym.* 7(2006) 339-343.
30. M. A. M. E. Vertommen, V. A. Nierstrasz., M. Van Der Veer and M. M. C. G. Warmoeskerken, Enzymatic surface modification of poly (ethylene terephthalate). *J. Biotech.* 120(2005), 376-386.
31. T. Deguchi, Y. Kitaoka, M. Kakezawa, T. Nishida, Purification and characterization of a nylon-degrading enzyme. *Appl. Environ. Microb.* 64(1998), 1366-1371.
32. Enrique Herrero Acero, Doris Ribitsch, Rosario Diaz Rodriguez, Anita Dellacher, Sabine Zitzenbacher, Annemarie Marold, Katrin J. Greimel, Marc Schroeder, Andreas Kandelbauer, Sonja Heumann, Gibson S. Nyanhongo, Helmut Schwab, Georg M. Guebitz, Two-step enzymatic functionalisation of polyamide with phenolics. *J. Molecular Catalysis B: Enzymatic.* 79(2012), 54-60.
33. K. Rasera, J. Ferla, A. J. P. Dillon, R. Riveiros, Mara Zeni, Immobilization of laccase from *Pleurotus sajor-caju* in polyamide membranes. *Desalination.* 245(2009), 657-661.
34. S. Kakudo, S. Negoro, I. Urabe, H. Okada, Characterization of endo-type 6-aminohexanoate-oligomer hydrolase from *Flavobacterium* sp. *J. Ferment. Bio.* 80(1995) 12-7, 1995.
35. I. D. Prijambada, S. Negoro, T. Yomo, I. Urabe, Emergence of a nylon oligomer degradation enzymes in *Pseudomonas aeruginosa* PAO through experimental evolution. *Appl.*

- Environ. Microb.* 61(1995), 2020–2022.
36. M. El-Bendary, S. M. Abo El-Ola, M. E Moharam, Enzymatic surface hydrolysis of polyamide fabric by protease enzyme and its production, *Indian J. Fibre Text. Res.* 37(2012), 273-279.
  37. Karolina Labus, Irena Gancarz, Jolanta Bryjak, Immobilization of laccase and tyrosinase on untreated and plasma-treated cellulosic and polyamide membranes. *Mater. Sci. Eng. C.* 32(2012), 228-235.
  38. A. R. Song, H. R. Kim, W. S. Song, Optimization of enzymatic treatment of polyamide fabrics by bromelain. *Fibers Polym.* 13(2012), 282-288.
  39. S. M. Burkinshaw, B. Bahojb-Allafan, The development of a metal-free, tannic acid-based aftertreatment for nylon 6,6 dyed with acid dyes-part 3: Different enzymes. *Dyes Pigm.* 60(2004), 91–102.
  40. M. Parvinzadeh, Introducing an environmental friendly method for structural modification of nylon 6 using lipase enzyme. *J. Color. Sci. Tech.* 2(2008) 169-178.
  41. M. Parvinzadeh and A. Kiumarsi, Lipase enzyme to improve dyeability of polyamide substrate. *J. Biotech.* 136(2008) S299.
  42. G. M. Guebitz, A. Cavaco-Paulo, Enzymes go big: surface hydrolysis and functionalisation of synthetic polymers. *Trend Biotech.* 26(2008)32-38.
  43. A. Kiumarsi, M. Parvinzadeh, Enzymatic hydrolysis of nylon 6 fiber using lipolytic enzyme. *J. Appl. Polym. Sci.* 116(2010), 3140–3147.
  44. M. Parvinzadeh, A new approach to improve dyeability of nylon 6 fibre using a subtilisin enzyme. *Color. Technol.* 125(2009), 228–233.
  45. M. Parvinzadeh, R. Assefipour, A. Kiumarsi, Biohydrolysis of nylon 6,6 fiber with different proteolytic enzymes. *Polym. Degrad. Stabil.* 94(2009), 1197–1205.
  46. S. Prati, E. Joseph, G. Scitutto, R. Mazzeo, New Advances in the Application of FTIR Microscopy and Spectroscopy for the Characterization of Artistic Materials. *Acc. Chem. Res.* 43(2010), 792–801.
  47. D. Ž. Lojen, S. Jevšnik, Some aspects of fabric drape, *Fibres. Text. East. Eur.* 15(2007), 39-45.
  48. Chidambaram Prakash, Govindan Ramakrishnan, Effect of blend ratio, loop length, and yarn linear density on thermal comfort properties of single jersey knitted fabrics. *Int. J. Thermophysics.* 34(2013), 113-121.