

مقایسه روش‌های مختلف سنگ شویی جین با روش‌های پوکه معدنی، سلولاز اسیدی و خنثی

مجید منتظر^{۱*}، علی صادقیان مریان

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی ۱۵۸۷۵/۴۴۱۳

۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، کدپستی ۱۴۱۸۷۶۱۱۳۵

دریافت: ۸۵/۹/۱۹، پذیرش: ۸۶/۳/۲۰



مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیستم، شماره ۴، صفحه ۳۸۰-۳۶۹، ۱۳۸۶
ISSN : 1016-3255

چکیده

سنگ شویی جین یکی از عملیات تکمیلی مهم است که امروزه به جهت ایجاد طرح ویژه و روزآمد شدن پوشاک کاربرد وسیعی پیدا کرده است. در تحقیق حاضر، روش‌های مختلف سنگ‌شویی شامل استفاده از مقادیر مختلف پوکه معدنی، آنزیم سلولاز خنثی و آنزیم سلولاز اسیدی به تنهایی و به همراه پوکه معدنی به کار گرفته شده و ویژگی‌های نمونه‌های جین سنگ‌شویی شده مورد مقایسه قرار گرفته است. تغییر رنگ کالاهای حاصل به وسیله رنگ‌سنجی روی کالا و پشت کالا و همچنین لکه‌گذاری آستر جیب با اندازه‌گیری سفیدی و تغییر رنگ مورد بررسی قرار گرفته‌اند. به علاوه، مقاومت سایشی و استحکام کششی به همراه زاویه بازگشت از چروک برای همه نمونه‌ها اندازه‌گیری شده و میزان بلورینگی نیز محاسبه و طیف‌های آنها ارائه شده است. ساختار سطحی نمونه‌های عمل‌آوری شده در دو حالت لیفی و پارچه‌ای به وسیله میکروسکوپ الکترونی (SEM) مشاهده شده است. نتایج نشان می‌دهد، پوکه معدنی به تنهایی به میزان یک برابر وزن جین در مقایسه با سلولازها در عملیات سنگ‌شویی تغییر رنگ کمی داشته و همراهی آن با سلولاز تغییر رنگ را افزایش داده است. همچنین، میزان سفیدی آستر جیب نمونه‌های عمل‌آوری شده با سلولازها کمتر از پوکه معدنی بوده است. سلولاز خنثی مورد استفاده در مقایسه با سلولاز اسیدی در عملیات سنگ‌شویی با تغییر رنگ بیشتری روی سطح کالا و لکه‌گذاری کمتری در پشت کالا و آستر مواجه بوده است. به علاوه آسیب سطحی پارچه جین در ترکیب پوکه با آنزیم بیشتر شده ولی این آسیب کاملاً سطحی بوده است.

واژه‌های کلیدی

سنگ شویی، جین،
سلولاز، پوکه معدنی،
لکه‌گذاری

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

tex5mm@cic.aut.ac.ir

Comparison of Different Methods of Denim Stone Washing by Pumice Stone, Acid Cellulases and Neutral Cellulases

M. Montazer¹ and A. Sadeghian Maryan²

1. Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875/4413, Tehran, Iran

2. South Tehran Branch, Islamic Azad University, Postal Code: 1418761135, Tehran, Iran

Abstract

Denim is a casual garment normally used by young people and extremely influential in shaping the fashion industry. Among various garments, these garments are subjected to innovations. This work is an attempt to compare the different methods of stone washing using pumice stones, acid cellulases and neutral cellulases or in combination of these methods. The effects of different processing conditions on the garment are compared and reported. Color differences of samples are probed by reflective colorimeter on the front side as well as the backside and also the white pocket of the garment. The abrasion resistance, tensile strength and crease recovery angle of samples are also reported. The XRD spectra are used to calculate the crystalline degrees of the selected samples. Moreover, fiber surfaces of some treated samples have been observed by SEM. The results indicate that treatment of denim with pumice stone with equal weight of garment causes a small color differences. The addition of cellulases to the washing, however, accelerates the color fading. Also, lower staining observed on the white pocket when the garment was treated with cellulases. However, the neutral cellulases increase the garment fading and decrease the staining on the white pocket. It is also observed that pumice stone with cellulases damages the fabric surface, although it is of a minimal damage.

Key Words

denim washing, jeans,
cellulase, pumice stone,
backstaining

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tex5mm@cic.aut.ac.ir

مقدمه

پارچه جین دارای بافت سررژه با نخ تار رنگی ایندیگو آبی و نخ پود سفید یا تینت شده بافته می‌شود [۱]. عمل سایش در سنگ شویی با پوک معدنی (pumice stone) در ماشین شستشو در حضور یا بدون حضور اکسیدکننده، مانند پرمنگنات پتاسیم انجام می‌شود. این عملیات منجر به رنگ‌زدایی شده و می‌تواند با کاهش استحکام پارچه تا حد مجاز همراه باشد. اثر سنگ شویی روی جین می‌تواند با استفاده از آنزیم سلولاز به تنهایی یا به همراه پوک معدنی نیز ایجاد شود. سطح پارچه نقش مهمی را در رنگ‌زدایی آنزیمی الیاف سلولوزی بازی می‌کند. عمل مکانیکی بیرونی‌ترین لایه‌های بلوری سلولوزی را تحت تاثیر قرار می‌دهد، از این رو قسمت‌های قابل دسترس سلولوز به آنزیم افزایش یافته و برداشت رنگینه انجام می‌شود [۲].

گزارش مقالات علمی نشان داده است که استفاده از سلولاز اسیدی برای عملیات سریع و سلولاز خنثی برای عملیات طولانی موثر است. سلولاز اسیدی استاندارد برای پارچه‌های محکم از قبیل لایوسل، ریون و پنبه سنگین وزن بهترین است [۳]. امروزه، نوعی از سلولازهای خنثی جهش یافته به بازار عرضه شده که در زمان کوتاهی عملیات سنگ شویی را انجام می‌دهند.

سلولاز اسیدی، بیشترین فعالیت را در محدوده $\text{pH}=4/5-5/5$ و دمای $45-55^{\circ}\text{C}$ دارد. در حالی که، سلولاز خنثی بیشترین فعالیت را در $\text{pH}=5/5-7/0$ و دمای $50-60^{\circ}\text{C}$ دارد. هر دو آنزیم به طور وسیعی در سنگ شویی به کار می‌روند، به علاوه با وجود سلولاز قلیایی امکان به کارگیری آنها در ترکیب با رنگینه‌های واکنش‌گر در حمام رنگرزی وجود دارد [۳، ۴].

یکی از عوامل اصلی لکه‌گذاری زیاد ایندیگو روی پارچه‌های جین، قابلیت زیاد پروتئین آنزیم سلولاز در پیوند با سلولوز پنبه است. ساز و کار بازگشت ایندیگو بر پایه پیوند رنگینه با مولکول‌های آنزیم جذب شده روی سطح الیاف سلولوز است. بر این اساس، مولکول‌های آنزیم باید مکان‌های سطحی قابل پیوند با ایندیگو داشته باشند [۵، ۶]. ساختار مولکول ایندیگو و خواص آن سبب می‌شود که ساز و کار کنش متقابل رنگینه با سایر مولکول‌ها نیز امکان‌پذیر باشد. از یک طرف، مولکول‌های ایندیگو دارای حلقه‌های آروماتیک‌اند که می‌توانند در کنش‌های متقابل آب‌گریز شرکت کنند. از طرفی دیگر، احتمال پیوند گروه‌های ناجور حلقه -NH و =O از راه پیوندهای هیدروژنی با سایر مولکول‌ها وجود دارد [۷].

وقتی که پروتئین مدور سه بعدی تا می‌خورد، آمینواسیدهای آب‌گریز غیرقطبی درون آن پنهان می‌شوند و اسیدهای آمینه آب دوست (قطبی یا باردار شده) روی سطح مولکول‌های پروتئین در مقابل با آب قرار

می‌گیرند. به هر حال، تعدادی از آمینواسیدهای غیرقطبی باقی مانده روی سطح پروتئین مدور می‌توانند مکان‌های پیوندی برای مواد آب‌گریز از قبیل ایندیگو را فراهم سازند [۵]. به همین منظور، برای تهیه یک آنزیم ایده‌آل برای سنگ شویی، آنزیم باید دارای مکان‌های قابل پیوند با ایندیگو روی سطح پروتئین مدور باشد و همچنین قابلیت جذب کم روی سلولوز داشته باشد [۵، ۶].

لکه‌گذاری در پشت نمونه به pH و نوع آنزیم بستگی دارد. طبق نتایج به دست آمده، سلولازهای اسیدی در pH اسیدی لکه‌گذاری می‌کنند که این امر با افزایش سطح فعال‌های مناسب، کاهش می‌یابد. مزیت آنزیم اسیدی نسبت به خنثی قیمت ارزان‌تر و زمان کوتاه سنگ شویی است. سلولازهای اسیدی در pH برابر ۵ لکه می‌گذارند، اما در $\text{pH}=7$ لکه‌گذاری نمی‌کنند. اگرچه اثر سنگ شویی مشابهی در هر دو مقدار pH نشان می‌دهند. سلولاز خنثی به شدت در $\text{pH}=7$ نسبت به $\text{pH}=5$ لکه‌گذاری می‌کند و در $\text{pH}=7$ اثر سنگ شویی به طور واضحی قابل تشخیص است. به طور عمومی، سلولازهای خنثی نسبت به سلولازهای اسیدی به دلیل کم بودن لکه‌گذاری، قابل توجه هستند [۶، ۸].

نتایج تحقیقات ساری سیک [۹] نشان می‌دهد که کمترین استحکام مربوط به پارچه عمل‌آوری شده با آنزیم سلولاز اسیدی و ترکیب آن با پوک معدنی است. در حالی که دیگر ترکیبات شستشویی شامل پارچه آهارگیری شده، سلولاز خنثی، سلولاز خنثی به همراه پوک معدنی و سلولاز اسیدی به همراه پوک معدنی استحکام کشتی مشابهی دارند. زمان متفاوت سنگ شویی و عملیات ثانویه چندان بر کاهش مقدار استحکام کشتی اثر نمی‌گذارد [۹]. هنگامی که زمان سنگ شویی افزایش می‌یابد، سایش کالا نیز بیشتر شده و بیشترین سایش در عملیات سنگ شویی آنزیمی با آنزیم سلولاز اسیدی به همراه پوک معدنی در زمان 90 min بوده است. پوک معدنی به تنهایی حداقل سایش را ایجاد کرده و به دنبال آن به ترتیب سلولاز خنثی، سلولاز اسیدی، سلولاز خنثی با پوک معدنی و سلولاز اسیدی با پوک معدنی سایش بیشتری داشته‌اند. در مجموع، پوک معدنی اثر منفی بر استحکام پارچه داشته و زمانی که با آنزیم همراه شود کاهش استحکام تشدید می‌گردد. همچنین، با افزایش زمان شستشو لکه‌گذاری بر پشت و لکه‌گذاری بر آستر جیب افزایش یافته است. پارچه‌های جین عمل‌آوری شده با پوک معدنی به تنهایی، لکه‌گذاری بر پشت کمتری نسبت به سایر عملیات آنزیمی داشته است [۱۰، ۱۱].

بیلیتی [۱۲] در گزارش تحقیق خود اشاره کرده است که اثر تکمیل به وسیله سلولازها در فرایندهای همراه با تحرک مکانیکی زیاد تشدید



شکل ۱- نمایی از چگونگی تهیه نمونه مورد استفاده.

Rotta-Amylase (آهاربر) از شرکت روتای آلمان که محدوده فعالیت آن در دمای 10°C - 60°C و پایداری آن $\text{pH}=6-8$ است. دستگاه شستشو با ظرفیت 5kg ، سبب استیل و دور 25rpm که کلیه عملیات در این دستگاه انجام شده است. دستگاه به کنترل دمایی مورد نظر و کنترل حجم آب تجهیز شده است. در هر مرحله آزمایش، سه نمونه تهیه و نتایج اعلام شده میانگین آنها برای سه نمونه است.

دستگاه‌ها و روش‌ها

آهارگیری

نمونه‌ها به وسیله 1mL/L آنزیم آمیلاز در زمان 15min ، $\text{pH}=7$ و در دمای 70°C آهارگیری شده است. در کلیه آزمایش‌ها وزن کالا 450g و $1:50\text{G:L}$ ، مقدار عامل پراکنش 2g/L و ضدشکستگی 3g/L در نظر گرفته شده است.

سنگ شویی با پوک معدنی

تعداد ۴ نمونه آهارگیری شده در $\text{pH}=7$ ، دمای 55°C به مدت یک ساعت با مقادیر مختلف پوک معدنی شامل 1Pu (یک برابر وزن کالا)، 2Pu (دو برابر وزن کالا)، 3Pu (سه برابر وزن کالا) و 4Pu (چهار برابر وزن کالا) عمل‌آوری شده‌اند.

سنگ شویی با آنزیم سلولاز خنثی

تعداد ۴ نمونه آهارگیری شده در $\text{pH}=7$ و دمای 55°C فقط با مقادیر مختلف آنزیم سلولاز خنثی شامل 3Nc (۳٪ وزن کالا)، 6Nc (۶٪ وزن کالا)، 9Nc (۹٪ وزن کالا)، 12Nc (۱۲٪ وزن کالا) به مدت یک ساعت عمل‌آوری شده‌اند.

می‌شود. توازن بین فعالیت سلولاز و عمل مکانیکی منجر به برداشت الیاف کرکی و پرزها در سطح پارچه بدون کاهش چشمگیر در استحکام می‌شود. در ضمن، سلولازها نتایج بهتری نسبت به فرایندهای سنگ‌شویی با پوک معدنی به دست داده و استفاده از آنزیم سبب یکنواختی و عدم وجود رگه در سطح پارچه بر خلاف روش‌های مرسوم سنتی می‌شود [۱۲،۱۳].

درباره سنگ‌شویی کالاهای جین گزارش‌های متعددی به چاپ رسیده است، ولی گزارش جامعی درباره مقادیر مختلف پوک معدنی و سلولاز و همراهی آنها دیده نشده است. هدف از انجام این تحقیق، مقایسه عملیات سنگ‌شویی به روش‌های مختلف در محیط آبی روی کالای جین و بررسی ویژگی‌های کالا بوده است. برای این منظور، نمونه‌های جین با مقادیر مختلف پوک معدنی، آنزیم سلولاز خنثی و اسیدی و همچنین مخلوط پوک معدنی و آنزیم سلولاز خنثی و اسیدی عمل‌آوری شده و ویژگی‌های ظاهری و برخی خواص مکانیکی و به علاوه درصد بلورینگی مقایسه شده است.

تجربی

مواد

از پارچه جین صد درصد پنبه‌ای با بافت سرزده $S\ 2/1$ و تراکم پودی 20 و تاری 26 بر سانتی متر با نمره نخ تار و پود رینگ 20Ne و تاب Z و وزن متر مربع 265g/m^2 استفاده شده است. به منظور تهیه نمونه آزمایشگاهی پارچه‌ای به ابعاد $50 \times 30\text{cm}$ انتخاب شد که یک طرف آن به شکل دمپا و طرف دیگر جیب روی آن دوخته شده بود، در ضمن یک تکه آستر سفید پنبه‌ای بافت تافته با تراکم تاری 30 و تراکم پودی 24 در سانتی متر با نخ اپن اند و نمره نخ تار و پود 30Ne با وزن 106g/m^2 به شکل آستر جیب در پشت کالا دوخته شده است (شکل ۱).

مواد تعاونی شامل: استیک اسید 70% صنعتی، عامل پراکنش (Verlan N60) ترکیبی از پلی‌آکریلات و آلکیل فسفات برای جلوگیری از لکه‌گذاری در پشت کالا با ساختار آنیونی و ضدشکستگی (Rucolin JES) ترکیبی از پلی‌آکریل آمید نانیونی برای جلوگیری از شکستگی پارچه در فرایند سنگ‌شویی و آهارگیری از شرکت رودلف آلمان، آنزیم سلولاز خنثی با نام تجاری Roglyr Ultra 4V655 از شرکت روتای آلمان که در دمای $40-50^{\circ}\text{C}$ حل شده و در دمای 55°C در محیط خنثی بیشترین فعالیت را دارد. آنزیم سلولاز اسیدی با نام تجاری Rucolase JEX از شرکت رودلف آلمان که در دمای $40-45^{\circ}\text{C}$ محلول و بیشترین فعالیت را در $\text{pH}=5/5$ و دمای $50-55^{\circ}\text{C}$ دارد. آنزیم آمیلاز با نام تجاری 189

باعث سایش بیشتر شده و پرزهای بیشتری از روی سطح جدا می‌شود. بنابراین، روشنایی کالا با افزایش آنزیم و پوکة معدنی، افزایش یافته است. همچنین با افزایش روشنایی، قرمزی کالا کاهش می‌یابد و با افزایش سایش، کالا آبی‌تر می‌شود. جدول‌های ۱ تا ۳ نشان می‌دهد، اثر آنزیم اسیدی یا خنثی به همراه پوکة معدنی بر روشنایی کالا نسبت به دیگر عملیات بیشتر است.

همان‌طور که از این جدول‌ها مشخص است، قسمت پشت

جدول ۲- اثر آنزیم سلولاز خنثی روی مولفه‌های رنگی (F, B, P) مانند جدول ۱ است).

W	b*	a*	L*	نمونه‌ها
-	-۹/۹۷	-۰/۵۴	۲۶/۶۳	۳Nc F
-	-۱۰/۲۴	-۰/۵۹	۲۸۷۴	۶Nc F
-	-۱۰/۲۷	-۰/۶۵	۲۸۷۷	۹Nc F
-	-۱۰/۳۱	-۰/۶۷	۳۰/۱۰	۱۲Nc F
-	-۹/۹۹	-۰/۸۸	۲۹/۵۰	۳NcPu F
-	-۱۰/۳۳	-۷/۰۳	۳۰/۶۴	۶NcPu F
-	-۱۰/۳۴	-۷/۱۴	۳۰/۷۰	۹NcPu F
-	-۱۰/۵۰	-۷/۱۷	۳۷/۹۳	۱۲NcPu F
-	-۶/۴۷	-۰/۹۸	۴۲/۸۳	۳Nc B
-	-۶/۸۵	-۷/۰۶	۴۳/۰۸	۶Nc B
-	-۷/۲۸	-۷/۱۸	۴۳/۷۱	۹Nc B
-	-۷/۳۱	-۷/۱۹	۴۴/۰۵	۱۲Nc B
-	-۶/۹۰	-۷/۲۵	۴۳/۵۵	۳NcPu B
-	-۶/۹۶	-۷/۳۲	۴۵/۱۶	۶NcPu B
-	-۷/۴۷	-۷/۳۴	۴۶/۶۶	۹NcPu B
-	-۷/۵۶	-۷/۳۷	۴۷/۴۰	۱۲NcPu B
۴۶/۸	-۳/۹۷	-۲/۶۳	۷۴/۰۴	۳Nc P
۴۵/۶	-۵/۰۰	-۲/۹۰	۷۳/۳۰	۶Nc P
۴۴/۰	-۵/۰۵	-۲/۹۲	۷۲/۲۰	۹Nc P
۴۳/۳	-۵/۸۹	-۲/۹۹	۷۲/۱۳	۱۲Nc P
۴۵/۳	-۳/۱۴	-۲/۲۱	۷۲/۹۰	۳NcPu P
۴۴/۲	-۴/۱۸	-۲/۹۶	۷۱/۹۸	۶NcPu P
۴۳/۹	-۵/۸۵	-۳/۰۳	۶۷/۱۸	۹NcPu P
۴۲/۰	-۶/۲۹	-۲/۸۷	۶۶/۵۷	۱۲NcPu P

(L*) روشنایی، (b*) آبی - زردی، (a*) قرمزی - سبزی و (W) سفیدی.

پوکة معدنی و آنزیم سلولاز خنثی به تنهایی و به همراه پوکة معدنی به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ و همچنین برای شرایط مشابه همراه با آنزیم سلولاز اسیدی در جدول ۳ آمده است.

از جدول‌های ۱ تا ۳ مشاهده می‌شود که هر چه مقدار پوکة معدنی بیشتر شود، سایش حاصل نیز افزایش یافته و میزان (L*) روشنایی افزایش یافته است. همچنین مشخص می‌شود، نمونه‌های عمل‌آوری شده با آنزیم، از روشنایی بیشتری نسبت به نمونه‌های عمل‌آوری شده با پوکة معدنی، نمونه خام و آهارگیری برخوردار است که بیانگر آبکافت بیشتر آنزیم است. در ضمن، هر چه مقدار آنزیم افزایش یابد، مقدار L* نیز بیشتر می‌شود. در نمونه‌های عمل‌آوری شده با پوکة معدنی و آنزیم سلولاز، در مقایسه با آنزیم سلولاز به تنهایی، سایش بیشتری حاصل شده است (میزان روشنایی بیشتر شده است). مسلم است که هر چه مقدار آنزیم بیشتر و به همراه پوکة معدنی روی کالای چین اثر گذارد

جدول ۱- اثر پوکة معدنی روی مولفه‌های رنگی (F: روی نمونه، B: پشت نمونه و P: آستر جیب است).

W	b*	a*	L*	نمونه‌ها
-	-۴/۹۳	۰/۴۲	۲۳/۵	F عمل‌آوری نشده
-	-۸/۳۸	۰/۷۷	۲۲/۵۱	F آهارگیری شده
-	-۱۰/۰۲	۰/۰۴	۲۴/۷۴	۱ Pu F
-	-۱۰/۳۹	-۰/۰۷	۲۵/۷۱	۲ Pu F
-	-۱۰/۷۸	-۰/۳۴	۲۶/۸۲	۳ Pu F
-	-۱۱/۴۱	-۰/۶۶	۲۶/۸۳	۴ Pu F
-	-۳/۲۵	-۰/۸۱	۳۹/۴۸	B عمل‌آوری نشده
-	-۴/۸۶	-۰/۳۸	۴۷/۰۷	B آهارگیری شده
-	-۵/۷۵	-۰/۶۳	۴۷/۳۵	۱ Pu B
-	-۶/۰۲	-۰/۷۳	۴۲/۷۲	۲ Pu B
-	-۶/۲۴	-۰/۸۶	۴۳/۹۶	۳ Pu B
-	-۷/۲۱	-۱/۲۵	۴۴/۳۰	۴ Pu B
۷۶/۱	۷/۳۴	-۰/۵۵	۸۹/۸۸	P عمل‌آوری نشده
۴۵/۲	-۴/۳۱	-۲/۵۰	۷۳/۰۲	P آهارگیری شده
۴۸/۹	-۳/۰۵	-۲/۵۱	۷۵/۴۱	۱ Pu P
۴۸/۵	-۳/۱۲	-۲/۵۸	۷۵/۱۳	۲ Pu P
۴۷/۶	-۳/۹۱	-۲/۸۳	۷۴/۵۵	۳ Pu P
۴۵/۴	-۵/۵۴	-۳/۵۸	۷۳/۱۵	۴ Pu P

(L*) روشنایی، (b*) آبی - زردی، (a*) قرمزی - سبزی و (W) سفیدی.

جدول ۳- اثر آنزیم سلولاز اسیدی روی مولفه های رنگی (F, B, P) مانند جدول ۱ است).

نمونه ها	L*	a*	b*	W
۳Ac F	۲۶/۸۸	-۰/۲۷	-۱۰/۸۲	-
۶Ac F	۲۷/۳۹	-۰/۲۸	-۱۰/۹۳	-
۹Ac F	۲۷/۸۴	-۰/۳۱	-۱۷/۰۲	-
۱۲Ac F	۲۸/۲۰	-۰/۴۳	-۱۷/۹۷	-
۳AcPu F	۲۸/۳۶	-۰/۵۸	-۱۰/۹۷	-
۶AcPu F	۲۸/۵۳	-۰/۵۹	-۱۷/۴۶	-
۹AcPu F	۲۸/۹۲	-۰/۶۲	-۱۷/۹۸	-
۱۲AcPu F	۲۹/۵۵	-۰/۴۲	-۱۲/۳۴	-
۳Ac B	۴۲/۹۷	-۰/۷۵	-۶/۶۰	-
۶Ac B	۴۳/۳۳	-۰/۹۶	-۶/۹۷	-
۹Ac B	۴۳/۹۲	-۷/۰۹	-۷/۱۹	-
۱۲Ac B	۴۴/۱۱	-۰/۸۹	-۷/۶۱	-
۳AcPu B	۴۴/۴۶	-۰/۸۳	-۶/۸۳	-
۶AcPu B	۴۴/۵۷	-۰/۹۴	-۷/۰۵	-
۹AcPu B	۴۴/۸۴	-۷/۰۲	-۷/۱۵	-
۱۲AcPu B	۴۵/۲۳	-۰/۹۷	-۷/۶۷	-
۳Ac P	۷۳/۰۳	-۲/۴۹	-۴/۹۸	۴۵/۴
۶Ac P	۷۲/۴۷	-۲/۶۰	-۵/۲۷	۴۵/۱
۹Ac P	۷۲/۶۱	-۲/۷۹	-۵/۳۳	۴۴/۹
۱۲Ac P	۷۲/۶۰	-۲/۵۰	-۵/۵۳	۴۳/۲
۳AcPu P	۷۴/۲۴	-۲/۲۹	-۴/۸۷	۴۴/۳
۶AcPu P	۷۳/۶۳	-۲/۴۹	-۴/۹۲	۴۳/۴
۹AcPu P	۷۳/۴۳	-۲/۶۴	-۵/۱۱	۴۲/۸
۱۲AcPu P	۷۴/۴۵	-۲/۵۹	-۵/۵۵	۴۷/۰

(L*) روشنایی، (b*) آبی - زردی، (a*) قرمزی - سبزی و (W) سفیدی.

به پوکه های معدنی، بیشتر است. در عملیات آنزیمی به همراه پوکه معدنی نیز با افزایش مقدار آنزیم، لکه گذاری در پشت کالا نیز افزایش می یابد که در مجموع مقدار لکه گذاری در پشت این عملیات نسبت به عملیات قبلی بیشتر است. علت آن را می توان آبکافت سلولوز و برداشت رنگینه بیشتر طی فرایند سنگ شویی دانست.

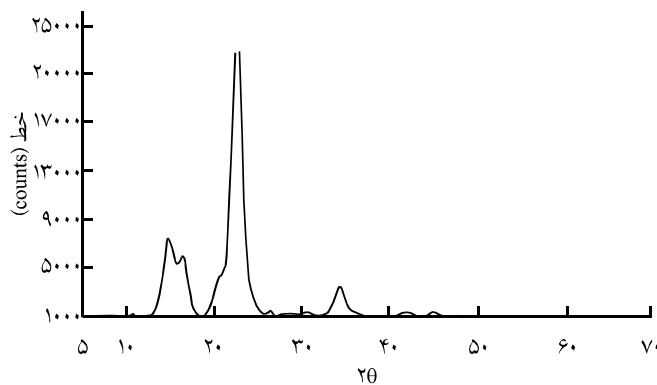
از روی مقادیر مولفه های رنگی پشت کالا به نظر می رسد که با افزایش سنگ یا آنزیم روشنایی پشت کالا نیز افزایش می یابد. به هر حال مقدار روشنایی نمونه ها در عملیات آنزیمی با پوکه معدنی بیشتر از عملیات آنزیمی به تنهایی و پوکه معدنی است.

از روی مقادیر b* آستر جیب نمونه ها مشخص است که افزایش پوکه معدنی (افزایش مقدار سایش) باعث افزایش لکه گذاری روی آستر جیب می شود. نمونه خام، نمونه در دسترس نسبت به نمونه آهارگیری است و زمانی که آهارگیری یا عملیات با پوکه معدنی انجام گیرد آستر سفید، آبی می شود. بنابراین، افزایش آنزیم در عملیات آنزیمی به تنهایی یا با پوکه معدنی باعث افزایش آبی شدن آستر جیب می گردد.

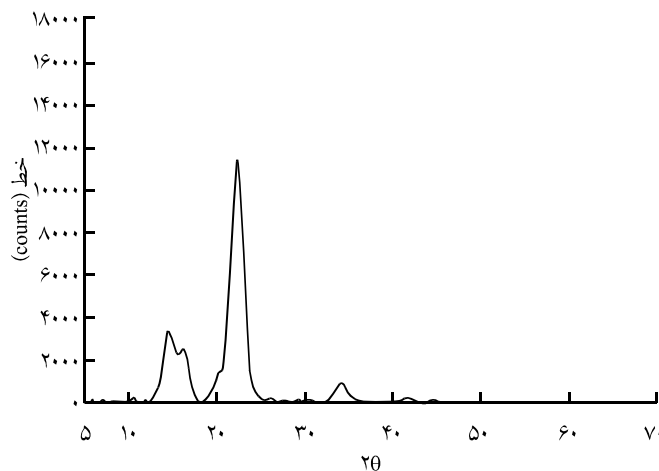
از روی مقدار سفیدی آستر نمونه ها مشخص می شود که نمونه خام سفیدتر از نمونه آهارگیری شده است، سفیدی نمونه های زیر عملیات آنزیمی یا پوکه معدنی نسبت به نمونه آهارگیری شده کاهش، اما نسبت به نمونه آهارگیری شده افزایش می یابد. این امر نشان دهنده برداشت رنگینه طی عملیات سنگ شویی از روی آستر جیب است. با افزایش مقدار پوکه معدنی یا مقدار آنزیم در کلیه عملیات، سفیدی آستر جیب کاهش می یابد، به طوری که نمونه های آستر جیب عمل شده با آنزیم، سفیدی کمتری نسبت به نمونه های عمل شده با پوکه معدنی دارند. همچنین، نمونه های عمل آوری شده با آنزیم به همراه پوکه معدنی، سفیدی کمتری نسبت به عمل شده با آنزیم به تنهایی دارند. علت آن را می توان در قدرت سایش و برداشت رنگینه به کمک عملیات با آنزیم به همراه پوکه معدنی و عملیات آنزیمی به تنهایی دانست. روشنایی آستر جیب با افزایش آنزیم و پوکه کاهش می یابد و این به علت بازگشت رنگینه ایندیگو روی کالا و کاهش سفیدی آستر است. نمونه آستر خام از کلیه نمونه ها روشن تر است و نمونه های آستر جیب عمل آوری شده با آنزیم به همراه پوکه معدنی از نمونه های دیگر دارای روشنایی کمتری هستند.

مقایسه اثر آنزیم سلولاز اسیدی با سلولاز خنثی روی مولفه های رنگی و سفیدی
نتایج مقادیر مولفه های رنگی و سفیدی نمونه های عمل آوری شده با آنزیم سلولاز اسیدی در مقایسه با آنزیم سلولاز خنثی در جدول های ۲ و ۳ آمده است. از روی مقادیر L* نمونه ها در جدول های ۲ و ۳

نمونه های عمل آوری شده با پوکه معدنی آبی تر از نمونه خام و آهارگیری است. علت آن را می توان برداشت رنگینه ایندیگو از سطح کالا و بازگشت آن به پشت کالا دانست. با افزایش مقدار پوکه معدنی (سایش بیشتر)، میزان لکه گذاری پشت نیز بیشتر می شود. در عملیات آنزیمی با افزایش مقدار آنزیم به تنهایی، پشت کالا آبی تر شده و در نتیجه لکه گذاری بیشتر می شود. در مجموع، میزان لکه گذاری در پشت نمونه های عمل آوری شده با آنزیم به علت عملیات آبکافت بهتر نسبت



شکل ۳- طیف XRD نمونه عمل آوری شده با آنزیم سلولاز خنثی (۶Nc).



شکل ۲- طیف XRD نمونه آهارگیری شده.

آنزیم در نظر گرفت که سبب ماندگاری مقدار بیشتر رنگ روی آستر شده است.

تعیین درجه بلورینگی

نمونه آهارگیری شده و نمونه عمل آوری شده با آنزیم سلولاز خنثی برای تعیین درجه بلورینگی انتخاب شدند. از مقایسه طیف های XRD مشخص می شود که نمودار نمونه آهارگیری شده (شکل ۲) مشابه شکل نمونه عمل آوری شده با آنزیم سلولاز (شکل ۳) است. به هر حال، مقادیر درجه بلورینگی نمونه آهارگیری شده و نمونه عمل آوری شده با آنزیم سلولاز خنثی بر اساس معادله (۱) به ترتیب ۶۵ و ۶۹٪ است. بنابراین، نمونه عمل آوری شده با سلولاز خنثی از درجه بلورینگی بیشتری نسبت به نمونه آهارگیری برخوردار است. به نظر می رسد که آنزیم سلولاز خنثی با نفوذ در مناطق بی شکل و آبکافت آنها باعث کاهش مناطق بی شکل شده و در نتیجه افزایش مناطق بلوری را باعث شده است.

استحکام

برای مقایسه و نتیجه گیری، تعداد ۴ نمونه انتخاب و هر نمونه ۳ مرتبه آزمایش شده و میانگین استحکام و ازدیاد طول گزارش شده است.

مشخص می شود که قدرت سایندگی (آبکافت) آنزیم سلولاز خنثی بیشتر از سلولاز اسیدی است. علت آن را می توان در آنزیم سلولاز خنثی جدید دانست که آنزیمی جهش یافته با قدرت بیشتر است. بنابراین، استفاده از این آنزیم به همراه پوکه معدنی و بدون پوکه قدرت سایندگی (آبکافت) آنزیم سلولاز خنثی بیشتر از سلولاز اسیدی است. مقادیر b^* نشان می دهد که نمونه های عمل آوری شده با آنزیم سلولاز اسیدی آبی تر از نمونه های عمل آوری شده با سلولاز خنثی است. این افزایش می تواند بیانگر لکه گذاری زیاد آنزیم سلولاز اسیدی روی کالا باشد.

مقادیر b^* پشت کالا نشان می دهد، لکه گذاری در پشت کالا دو نوع آنزیم سلولاز اسیدی و خنثی چندان متفاوت نبوده و اندکی سلولاز اسیدی لکه گذاری بیشتری داشته است. اما، میزان روشنایی پشت نمونه های عمل آوری شده با آنزیم سلولاز اسیدی بیشتر از نمونه های عمل آوری شده با آنزیم خنثی بوده است. علت این امر را می توان به کاهش میزان لکه گذاری در پشت کالا نسبت داد. مقادیر b^* آستر جیب نمونه ها، مشخص می کند که لکه گذاری روی آستر جیب نمونه های عمل شده با آنزیم سلولاز اسیدی، بیشتر از نمونه های عمل شده با آنزیم خنثی بوده است. علت این افزایش را می توان قدرت کم آبکافت این نوع

جدول ۴- مقادیر استحکام و ازدیاد طول تا پارگی در جهت تار.

نمونه ها	ازدیاد طول تا پارگی (mm)	استحکام تا پارگی (N)
نمونه آهارگیری شده	۵۹/۹۸	۱۳۶۴/۰
نمونه عمل آوری شده با آنزیم سلولاز خنثی (۶Nc)	۶۲/۳۷	۱۰۴۵/۹
نمونه عمل آوری شده با آنزیم سلولاز خنثی و پوکه معدنی (۶NcPu)	۶۵/۵۳	۱۰۴۵/۹
نمونه عمل آوری شده با پوکه معدنی (۳Pu)	۷۲/۷۴	۱۲۹۳/۲

جدول ۶- مقادیر درصد کاهش وزن نمونه‌های مختلف.

نمونه	درصد کاهش وزن	نمونه	درصد کاهش وزن
۱Pu	۰/۱۱	۶Ac	۰/۶۰
۲Pu	۰/۲۴	۹Ac	۰/۷۸
۳Pu	۰/۶۰	۱۲Ac	۷/۰۶
۴Pu	۰/۸۲	۳AcPu	۰/۹۱
۳Nc	۰/۴۶	۶AcPu	۷/۱۹
۶Nc	۰/۵۶	۹AcPu	۷/۲۳
۹Nc	۰/۸	۱۲AcPu	۷/۶۲
۱۲Nc	۷/۱۲	۳NcPu	۰/۷۶
۶NcPu	۷/۰۳	۹NcPu	۷/۲۹
۳Ac	۰/۴۷	۱۲NcPu	۷/۷۴

سنگ شویی نشان می‌دهد. کمترین درصد کاهش وزن مربوط به نمونه‌های عمل‌آوری شده با پوک‌ه معدنی است. این بدان معنی است که پوک‌ه معدنی به اندازه کافی قابلیت برداشت الیاف کوتاه و پرزهای سطحی را از پارچه نداشته است. اما، با افزایش پوک‌ه معدنی به نظر می‌رسد برداشت الیاف کوتاه از سطح نیز بیشتر شده است. در نمونه‌هایی که با آنزیم سلولاز عمل‌آوری شده‌اند، با افزایش میزان آنزیم، کاهش وزن نمونه‌ها نیز بیشتر شده است. زمانی که آنزیم سلولاز به همراه پوک‌ه معدنی عمل‌آوری می‌شود، میزان قدرت برداشت الیاف کوتاه بیشتر از زمانی است که نمونه‌ها فقط با پوک‌ه معدنی یا فقط با آنزیم سلولاز عمل‌آوری شده‌اند. به نظر می‌رسد که آنزیم و پوک‌ه معدنی زمانی که با هم روی کالا عمل‌آوری می‌شود کاهش وزن بیشتر شده است. علت آن همراه شدن سایش پوک‌ه معدنی به همراه آبکافت آنزیمی است. قدرت آنزیمی سلولاز خنثی در برداشت الیاف کوتاه و پرزهای سطحی از پارچه بیشتر از آنزیم سلولاز اسیدی است و علت آن را می‌توان در نوع آنزیمی خنثی دانست که قوی‌تر از آنزیم اسیدی بوده است.

درصد جمع‌شدگی

جمع‌شدگی در اثر عملیات آهارگیری در جهت عرض ۲٪ و در جهت طول ۴/۲٪، جمع‌شدگی نمونه عمل‌شده با آنزیم سلولاز و پوک‌ه معدنی در جهت عرض ۰/۷۸٪ و در جهت طول ۷/۵٪ و جمع‌شدگی نمونه عمل‌آوری شده با آنزیم سلولاز در جهت عرض ۰/۳۷٪ و در جهت طول ۷/۲۸٪ است. بنابراین، مشخص می‌شود که عملیات آهارگیری بیشترین جمع‌شدگی را حاصل می‌کند. مرحله آهارگیری اولین مرحله است که پارچه به حالت خشک وارد محیط مرطوب می‌شود. از این رو، از

مقادیر استحکام و ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها در جدول ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که از مقادیر جدول ۴ مشخص است نمونه آهارگیری شده دارای بیشترین استحکام و کمترین ازدیاد طول تا پارگی است.

از طرفی، مشخص می‌شود که نمونه عمل‌آوری شده با آنزیم سلولاز خنثی به همراه پوک‌ه معدنی دارای کمترین مقدار استحکام است. بیشترین مقدار ازدیاد طول تا پارگی مربوط به نمونه عمل‌آوری شده با پوک‌ه معدنی است. کمترین استحکام پس از نمونه عمل‌آوری شده با آنزیم سلولاز خنثی و پوک‌ه معدنی مربوط به نمونه عمل‌آوری شده با آنزیم سلولاز خنثی به تنهایی است. استحکام نمونه عمل‌آوری شده با پوک‌ه معدنی نسبت به نمونه آهارگیری شده، کاهش یافته اما نسبت به نمونه‌های عمل‌آوری شده با آنزیم سلولاز خنثی و پوک‌ه معدنی به همراه آنزیم سلولاز خنثی بیشتر است. در مقایسه استحکام نمونه‌های عمل‌آوری شده با آنزیم سلولاز و نمونه عمل‌آوری شده با پوک‌ه معدنی به نظر می‌رسد که نفوذ بیشتر آنزیم در الیاف باعث کاهش استحکام شده است. در صورتی که پوک‌ه معدنی به علت برخورد به سطح پارچه چندان استحکام را کاهش نداده است. همچنین، هنگامی که آنزیم و پوک‌ه با هم استفاده می‌شوند، استحکام نمونه کاهش بیشتری داشته است.

زاویه بازگشت از چروک

مقادیر زاویه بازگشت از چروک نمونه‌های مورد نظر در جدول ۵ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که زاویه بازگشت از چروک نمونه آهارگیری شده از تمام نمونه‌های دیگر بیشتر است. نمونه عمل‌آوری شده با آنزیم سلولاز خنثی و پوک‌ه معدنی زاویه بازگشت از چروک کمتری دارد که نشان از مقاومت کم این نمونه در برابر چروک است.

درصد کاهش وزن

جدول ۶ مقادیر درصد کاهش وزن نمونه‌ها را در عملیات مختلف

جدول ۵- مقادیر زاویه بازگشت از چروک نمونه‌ها.

نمونه‌ها	زاویه بازگشت از چروک
آهارگیری شده	۸۳/۶
۶Nc	۷۴/۰
۶NcPu	۷۲/۰
۳Pu	۸۷/۰
۶Ac	۷۵/۳
۶AcPu	۷۲/۶

تصاویر SEM

بررسی سطح نمونه ها با بزرگ نمایی 25x

تصاویر میکروسکوپی سطح نمونه ها در شکل 4 نشان داده شده است. همان طور که از شکل های 4-الف، ب و ه مشخص است، روی سطح نمونه آهارگیری پرزهای فراوان و الیاف آزاد مشاهده می شود. در صورتی که در نمونه های عمل آوری شده با آنزیم سلولاز اسیدی و سلولاز خنثی این الیاف آزاد و پرزهای سطحی کمتر است. به نظر می رسد پوکه معدنی بر اثر فشار مکانیکی که به سطح پارچه وارد می کند، الیاف آزاد را از سطح پارچه خارج می کند که این عمل باعث ایجاد الیاف به شکل نامنظم در سطح پارچه می شود. تفاوت این دو نمونه عمل آوری شده با پوکه معدنی و آنزیم سلولاز در نحوه آزادسازی الیاف از سطح پارچه است. بدین معنی که پوکه معدنی الیاف بیشتری را از بافت و سطح پارچه خارج ساخته و آنزیم به طور منظم الیاف آزاد را از سطح پارچه جدا می کند. تصاویر نمونه عمل آوری شده با آنزیم اسیدی به تنهایی در مقایسه با آنزیم خنثی (شکل های 4-ب و ه) نشان دهنده این است که قدرت برداشت الیاف آزاد از سطح پارچه در آنزیم سلولاز اسیدی کمتر از آنزیم خنثی است. به علاوه، در مورد نمونه های عمل آوری شده با این آنزیم ها به همراه پوکه معدنی نیز اثر یکسانی مشاهده می شود.

بررسی سطح نمونه ها با بزرگ نمایی 50x

تصاویر میکروسکوپی سطح الیاف نمونه های یاد شده در شکل 5 نشان داده شده است. در این تصاویر سطح الیاف نمونه ها به وضوح قابل مشاهده هستند، در نمونه آهارگیری شده مشاهده می شود که (شکل 5-الف) الیاف کاملاً سالم و بدون هیچ گونه آسیب سطحی است. در نمونه عمل آوری شده با آنزیم سلولاز (شکل های 5-ب و ه) مشاهده می شود که سطح الیاف رویی دچار صدمه شده و پارگی در برخی از آنها کاملاً مشهود است، اما الیاف زیرین سالم و بدون آسیب باقی مانده اند. یعنی آنزیم تنها به الیاف سطحی آسیب رسانده و الیاف زیرین بدون دسترس باقی مانده اند. در نمونه عمل آوری شده با آنزیم سلولاز خنثی به همراه پوکه معدنی (شکل 5-د) مشخص می شود که آسیب به الیاف بیشتر از نمونه های عمل شده با آنزیم است و همچنین الیاف زیرین سالم و دست نخورده باقی مانده اند. در نمونه عمل آوری شده با پوکه معدنی (شکل 5-ج) نیز صدمه وجود دارد، اما این آسیب کمتر از نمونه های عمل آوری شده با آنزیم است. اثر تخریب در نمونه های عمل آوری شده با آنزیم سلولاز اسیدی کمتر از نمونه های عمل آوری شده با آنزیم سلولاز خنثی بوده است (شکل های 5-ب و ه).

تنش های بافندگی آزاد شده و همچنین در این مرحله آهار کالا نیز برداشته می شود، در نتیجه باعث جمع شدگی بیشتری نسبت به مراحل دیگر می شود.

در عملیات سنگ شویی با پوکه و آنزیم، جمع شدگی بیشتر از جمع شدگی در نمونه های عمل آوری شده با آنزیم است. به نظر می رسد، تنش مکانیکی زیاد در عملیات با پوکه، سبب افزایش جمع شدگی می شود. به هر حال، با افزایش عملیات مکانیکی چه از لحاظ زمان و چه از لحاظ مقدار پوکه معدنی میزان جمع شدگی در پارچه بیشتر شده است. از تفاوت مقادیر جمع شدگی در عرض و در طول به نظر می رسد که جمع شدگی در جهت طول بیشتر بوده است. چرا که تار بیشتر زیر کشش و تنش بوده است.

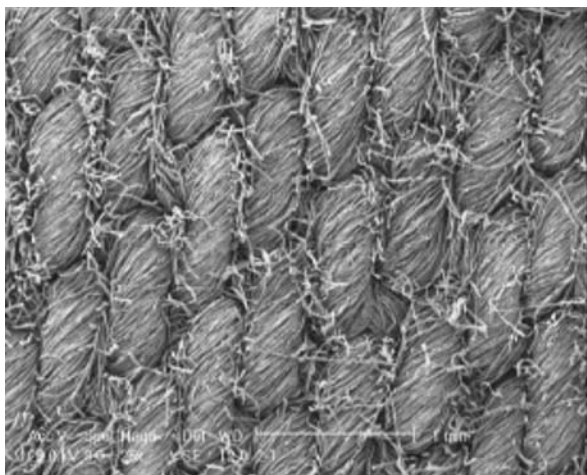
مقاومت سایشی

جدول 7 تغییرات وزنی را قبل و بعد از انجام آزمایش سایش نشان می دهد. از مقادیر این جدول مشخص می شود که تغییرات وزنی چشمگیری بین نمونه ها وجود ندارد. بنابراین، سایش در 10/000 دور برای نمونه ها در مقایسه با نمونه های ساییده نشده تفاوت زیادی ایجاد نکرده است و نشان از مقاومت سایشی زیاد نمونه ها دارد. همان طور که از درصد کاهش وزن نمونه آهارگیری شده مشخص است بیشترین کاهش وزن متعلق به این نمونه است.

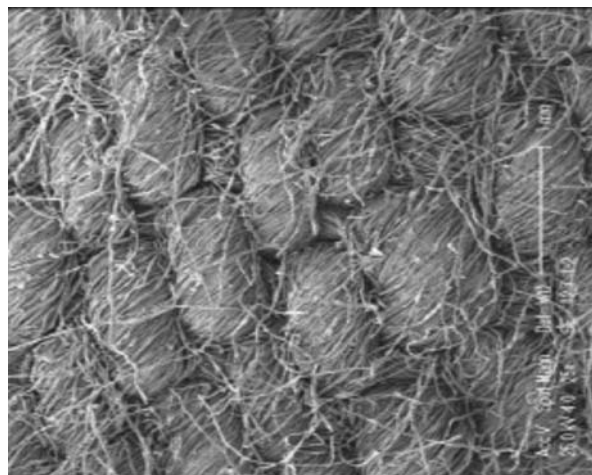
بنابراین، به نظر می رسد که چون این نمونه دارای پرز بیشتری در سطح بوده است بیشتر تحت تاثیر عملیات سایش قرار گرفته و الیاف آزاد بیشتری را از سطح رها کرده است. کمترین درصد کاهش وزن مربوط به نمونه ای است که بیشترین درصد آنزیم سلولاز خنثی را داشته است. از این رو، کمتر تحت تاثیر عملیات سایش قرار گرفته است.

جدول 7- تغییرات وزنی نمونه ها قبل و بعد از سایش.

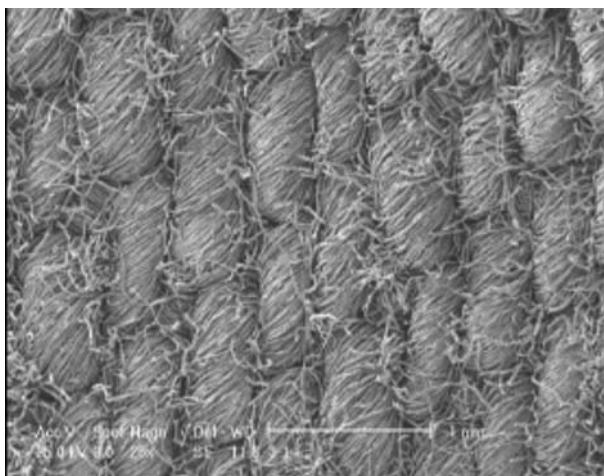
نمونه ها	وزن قبل از سایش (g)	وزن بعد از سایش (g)	درصد کاهش وزن
آهارگیری شده	0/4978	0/4881	1/94
3Pu	0/5061	0/4976	1/6
6Nc	0/4977	0/4968	0/18
6NcPu	0/5031	0/5023	0/17
6Ac	0/4951	0/4923	0/55
6AcPu	0/5193	0/5186	0/13
12NcPu	0/5161	0/5156	0/09
12AcPu	0/5106	0/5088	0/35



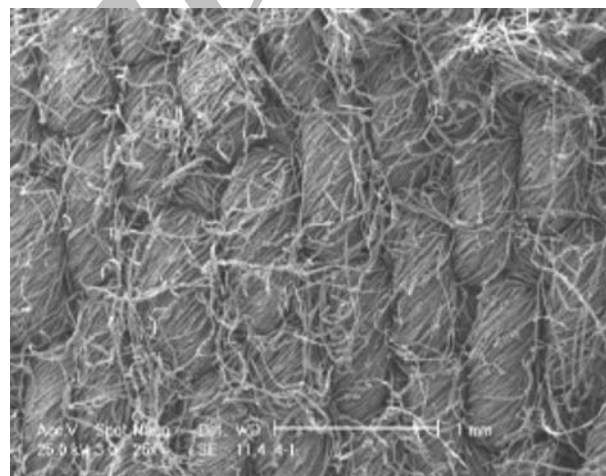
(ب)



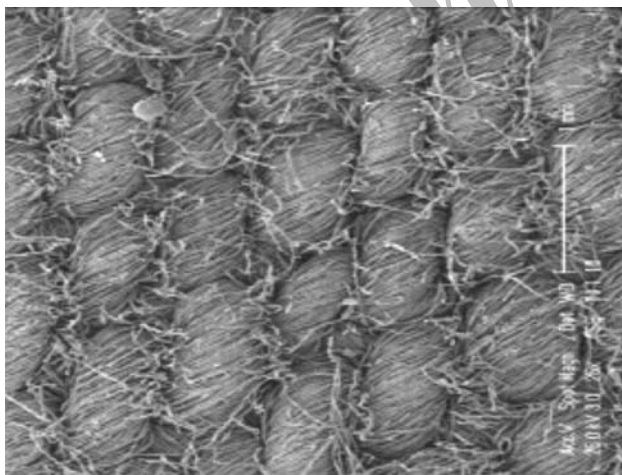
(الف)



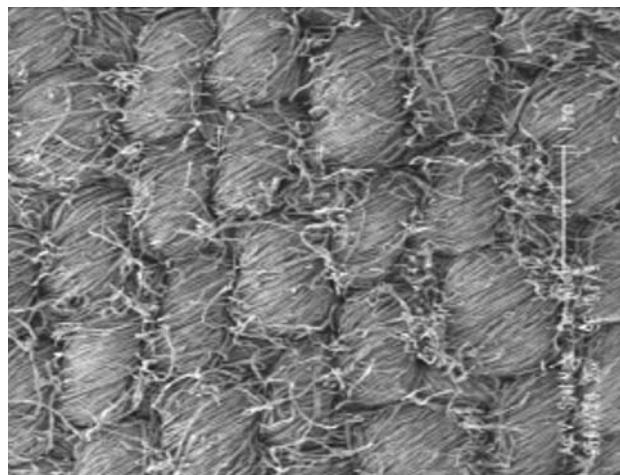
(د)



(ج)

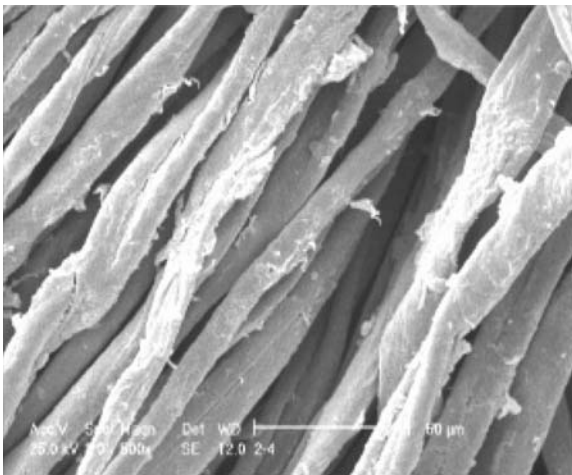


(و)

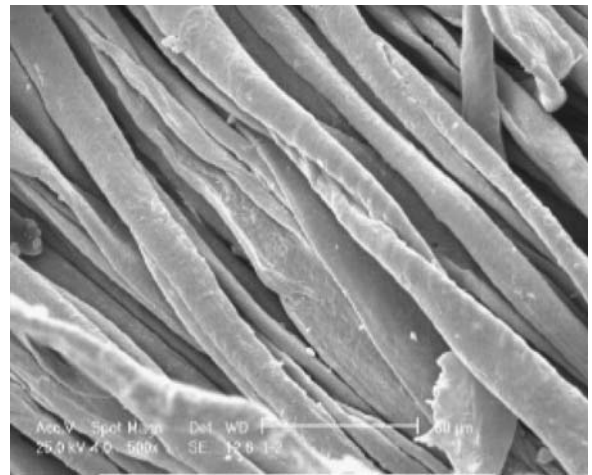


(ه)

شکل ۴- تصاویر SEM سطح نمونه‌ها با بزرگ‌نمایی ۲۵x: (الف) آهارگیری شده، (ب) 6Nc، (ج) 2Pu، (د) 6NcPu، (ه) 6Ac و (و) 6AcPu.



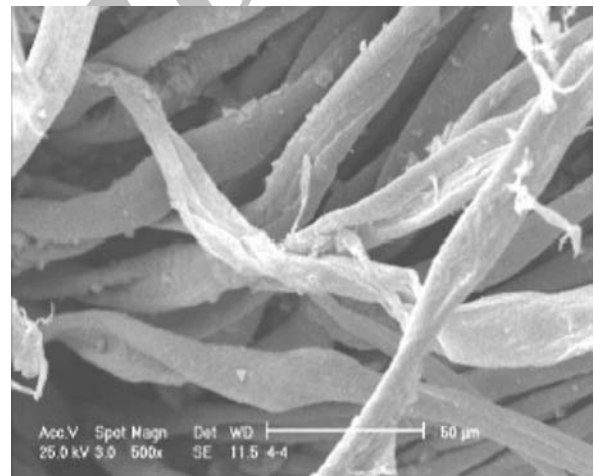
(ب)



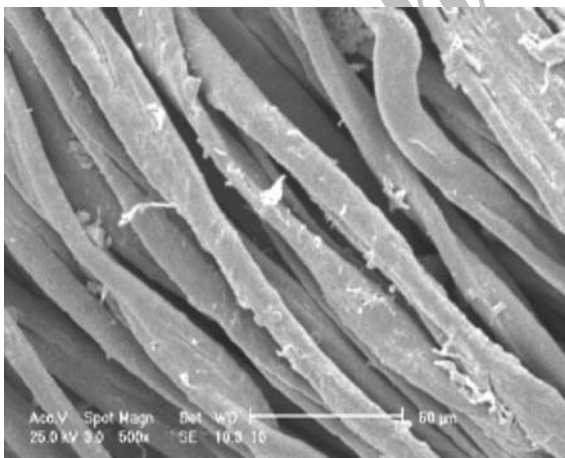
(الف)



(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل ۵- تصاویر SEM سطح الیاف در نمونه های مختلف با بزرگ نمایی $500\times$: (الف) آهارگیری شده، (ب) ${}^6\text{Nc}$ ، (ج) ${}^2\text{Pu}$ ، (د) ${}^6\text{NcPu}$ ، (ه) ${}^6\text{Ac}$ و (و) ${}^6\text{AcPu}$

نتیجه‌گیری

گونه‌ای است که قدرت برداشت رنگینه از سطح مولکول سلولوز آن کم است یا چون رنگینه ایندیگو به مولکول سلولاز تمایل دارد و به آن متصل می‌گردد و خود مولکول سلولاز اسیدی نیز به مولکول سلولوز تمایل دارد، بنابراین می‌تواند مانند پل عمل کرده و رنگینه ایندیگو بر سطح آستر جیب باقی می‌ماند.

نتایج XRD نشان می‌دهد که آنزیم سلولاز در مناطق بی‌شکل نفوذ کرده و سبب کاهش این مناطق در لیف سلولوزی شده است. اندازه‌گیری زاویه بازگشت از چروک نشان می‌دهد که عملیات آنزیمی باعث افزایش چروک‌پذیری کالا شده و همچنین با افزایش آنزیم و پوکه معدنی چروک‌پذیری کمی افزایش یافته است. استحکام نمونه‌هایی که با آنزیم سلولاز خنثی و پوکه معدنی عمل‌آوری شده‌اند نسبت به نمونه آهارگیری شده و نمونه عمل‌آوری شده با آنزیم سلولاز خنثی کاهش یافته است.

تصاویر SEM نمونه‌ها نشان می‌دهد که الیاف نمونه‌های عمل‌آوری شده با آنزیم و پوکه معدنی بیشترین آسیب را متحمل شده‌اند و از طرفی کلیه آسیب‌ها به الیاف سطحی است و الیاف زیرین دچار صدمه نشده‌اند. آزمون سایش نیز نشانگر دوام نمونه در ۱۰۰۰۰ دور سایش بوده و سطح نمونه‌ها آسیب و صدمه ندیده است.

مراجع

- Jean Fabrics: Specifications and Test Methods, Iran Standards and Industrial Research, 2194, 2002.
- Jeans-The Blue Phenomenon, <http://www.CHT-group.com/now.nsf>.
- Karmakar S.B., *Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles*, Elsevier, 418-436.
- Gusakov A., Sinitsyn A., Grishutin S., Tikhomirov D., Shook D. and Scheer D., Emalfarb, Microassays to Control the Results of Cellulase Treatment of Denim Fabrics, *Text. Chemist Colorist, Am. Dyestuff Reporter*, **32**, 42-47, 2000.
- Gusakov A., Sinitsyn A. and Berlin A., Surface Hydrophobic Amino Acid Residues in Cellulase Molecules as a Structural Factor Responsible for their High Denim-Washing Performance, *Enzyme Microbial Technol.*, **27**, 664-671, 2000.
- Anish R., Safikur M. and Rao M., Application of Cellulases from an Alkalothermophilic Thermomonospora sp. In Biopolishing of Denim, *Biotechnol. Bioeng.*, **96**, 48-56, 2007.
- Gusakov A., Sinitsyn A. and Berlin A., Study of Protein Adsorption on Indigo Particles Confirms the Existence of Enzyme-indigo Interaction Sites in Cellulose Molecules, *J. Biotechnol.*, **87**, 83-90, 2001.
- Lantto R., Sc M. and Miettinen A., Oinonen, Back Staining in Denim Wash Different Cellulases, *Am. Dyestuff Reporter*, **85**, 64-65 and 72, 1996.
- Sariisik M., Use of Cellulases and their Effect on Denim Fabric Properties, *Dokuz Eylul University*, 1 Zmir, Turkey, AATCC REVTEV, Jun 2004.
- Paulo C., Morgado A., Almeida J. and Kilburn L., Indigo Backstaining During Cellulase Washing, *Text. Res. J.*, **68**, 398-401, 1998.
- Paulo C.A., Cortez J. and Almeida L., The Effect of Cellulase Treatment in Textile Washing Processes, *J. Soc. Dyers Colour*, **113**, 218-222, 1998.
- Belghith H., Biostoning of Denim by Penicillium Occitanis (Pol6) Cellulase, *J. Biotechnol.*, **89**, 257-262, 2001.
- Yu J.M., Szeto Y.S., Tao X.M., Chong C.L. and Choy C.L., Surface Morphology of Natural Pumice Stone and its Abrading Effect on Denim Fabrics, *Proceedings of the 4th Asian Textile Conference*, Hong Kong, August 2001.
- Cullity B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison Wesley, 1978.