



TEKSTİL VE MÜHENDİS
(Journal of Textiles and Engineer)



<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>

Saraciyelik Derilerde Yağlayıcı Akrilik Polimerin Yaşlanma Üzerine Etkisi

The Effect of Lubricating Acrylic Polymer on Ageing of Saddlery Leathers

Gökhan ZENGİN, Yunus Emre TEKİN, Arife Candaş ADIGÜZEL ZENGİN
Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Deri Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 31 Mart 2016 (31 March 2016)

Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):

Gökhan ZENGİN, Yunus Emre TEKİN, Arife Candaş ADIGÜZEL ZENGİN (2016): Saraciyelik Derilerde Yağlayıcı Akrilik Polimerin Yaşlanma Üzerine Etkisi, Tekstil ve Mühendis, 23: 101, 34-43.

For online version of the article: <http://dx.doi.org/10.7216/1300759920162310104>



Araştırma Makalesi / Research Article

SARACİYELİK DERİLERDE YAĞLAYICI AKRİLİK POLİMERİN YAŞLANMA ÜZERİNE ETKİSİ

Gökhan ZENGİN
Yunus Emre TEKİN
Arife Candaş ADIGÜZEL ZENGİN*

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Deri Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 20.01.2016
Kabul Tarihi / Accepted: 01.03.2016

ÖZET: Bitkisel tabaklama maddeleri ayakkabılık ve saraciyelik derilerin üretimi yanında ağır, sert ve dolgun derilerin üretiminde de kullanılmaktadır. Krom ve diğer inorganik tabaklama maddelerinin ekolojik ikamesi olabilen bitkisel tabaklama maddeleri; hidrofil karakterdedirler, sürtmeye ve güneş ışınlarına karşı hassasiyet gösterirler. Bu özelliklerini geliştirmek için bitkisel tabaklanmış deriler, polimerik malzemelerle muamele edilirler. Çalışmada, farklı oranlarda yağlayıcı akrilik polimerlerin kullanıldığı saraciyelik derilere hızlandırılmış yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Yaşlandırmanın etkisi, derilerin çekme ve yırtılma mukavemeti, su buharı geçirgenliği, sürtme, renk ve ışık haslığı değerleri ile morfolojik özellikleri açısından değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, yaşlanmanın olumsuz etkisinin %8 yağlayıcı akrilik uygulaması ile elimine edilebileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Saraciyelik deri, hızlandırılmış yaşlanma, yağlayıcı akrilik sintan, bitkisel tabaklama

THE EFFECT OF LUBRICATING ACYRILIC POLYMER ON AGEING OF SADDLERY LEATHERS

ABSTRACT: Vegetable tannins are used in the production of shoe upper, saddlery as well as heavy, firm and resistant leathers. They are viable ecological replacements of chromium and other inorganic tanning agents which show high hydrophilic character and sensitivity to rubbing and sunlight. To improve these properties, vegetable tanned leathers are treated with polymeric materials. In the study, accelerated ageing was applied to saddlery leathers treated with different amounts of lubricating acrylic polymer. The effect of ageing was determined in accordance with tensile and tear strength, water vapor permeability, color measurement, rubbing and light fastness in addition to morphological properties. It is found that the negative effect of ageing can be eliminated by 8% application of acrylic polymer.

Keywords: Saddlery leather, accelerated ageing, lubricating acrylic syntan, vegetable tannin

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: candas.adiguzel@ege.edu.tr
DOI: 10.7216/1300759920162310104, www.tekstilvemuhandis.org.tr

1. GİRİŞ

Deriden mamul eşyaların; ürünün kullanılacağı alana veya nihai kullanıcının taleplerine göre farklı özelliklere sahip olması beklenir. Giysilik bir deriden beklenen ve istenen özellikler ile ayakkabılık bir deride bulunması gereken özellikler birbirinden farklıdır. Yine saraciyelik deriler olarak adlandırılan ve çanta, kemer ve çeşitli aksesuar üretiminde kullanılan deriler, kullanıldıkları alan ve deriden beklenen özellikler itibarı ile giysilik ve ayakkabılık derilerden ayrılır[1]. Saraciyelik deriler, iyi kalitede sığır ve dana ham derilerinden üretilen ve genel olarak ağır deri ($\geq 25\text{kg}$) sınıflandırmasına giren, sert, sağlam olmasının yanı sıra esnek ve çekmeye karşı dayanıklı derilerdir. Derilere bu özellikler temel olarak tabaklama işleminde bitkisel tabaklama maddeleri ile kazandırılmaktadır. Polifenolik yapıdaki bitkisel tabaklama maddeleri, ortam pH'sına bağlı olarak karboksilik asit grupları ile ve hidrojen veya karboksilat ile elektrostatik tuz bağları yardımıyla amino zincirlerine bağlanırlar[2]. Aynı zamanda mineral tabaklama maddelerine göre derilere, molekül ağırlıklarının büyük olması sebebi ile daha sıkı ve dolgun özellik kazandırılırlar[2,3]. Bunların yanında saraciyelik derilerden de tüm mamul deri ürünlerinde olduğu gibi, kullanım sırasında dış koşullardan kaynaklanabilecek etkilere karşı yüksek dayanıma sahip olmaları beklenmektedir[4]. Hidrofilik özellikteki bitkisel tabaklanmış deriler ise, ışık, nem, sıcaklık gibi dış koşullara karşı hassasiyet göstermekte, derilerden istenen performans özelliklerinin iyileştirilmesi için de üretimde yardımcı ürünlerin kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla kullanılacak sentetik tabaklama maddesinin üretim aşamalarında; monomer türünün, kullanılan yardımcı maddelerin ve ürün pH'sındaki farklılıkların, söz konusu ürünün farklı mamul derilerin üretim basamaklarında kullanımına olanak sağlayabilmektedir[5]. Akirlik sentetik tabaklama maddelerinin karakteristik olarak hidrofil karakterli olmaları, yapılarında karboksil ve amid gruplarını barındırmaları deriye çok iyi nüfuz etmelerini sağlamaktadır[6]. İstenen polimer özelliklerine göre molekül ağırlıkları ve kompozisyonları modifiye edilebilmekte ve düşük viskoziteleri nedeniyle bu tür maddeler kolajen lifleri arasına kolaylıkla

penetre olabilmektedir[7]. Bu özellikteki akirlik sıntanlar ile işlenen deriler herhangi bir yağlayıcıya gerek duyulmaksızın retenaj işlem basamağında, su geçirmezlik efektinin verilmesinde, krom, polisiloksan ve reaktif maddelerle birlikte kullanılabilir[8,9]. Aynı zamanda bu tür maddelerin kullanımları mamul derilere dolgunluk, yumuşaklık ve su geçirmezlik gibi bazı karakteristik özellikler kazandırmaktadır[1,10]. Afşar ve ark, 2013; saraciyelik derilerde artan oranlarda yağlayıcı akirlik sıntan kullanmış ve bu ürünün derilerin su iticilik özelliğini kullanım oranına doğru orantılı olarak artırdığını belirlemişlerdir[1].

Deri mamulü ürünlerde yaşlanma; geçen zaman içerisinde ürünlerin ortam nemi, sıcaklığı, UV etkisi gibi dış etkenler yanı sıra kullanım koşulları gibi etkenler altında, performans ve bazı karakteristik özelliklerinde meydana gelen değişiklik olarak tanımlanmaktadır. Isı, ışık ve rutubet kaynaklı yaşlanmanın etkisinden derilerin mukavemet özellikleri sahip oldukları lifsel ağ yapıları nedeniyle diğer tüm mamullerden daha fazla etkilenmekte ve yaşlanmanın belirtisi olarak özellikle mukavemet özelliklerinde, yüzey görünümünde ve renk haslıklarında değişimler meydana gelmektedir[11]. Deri ürünlerde geri dönüşümlü ve dönüşümsüz şekilde yaşlanma etkisi söz konusu olabildiğinden yaşlanmanın etkisi yağlayıcı akirlik sıntanlar gibi derilerin performans ve yapısal özelliklerini geliştirici ürünlerin üretim basamaklarında kullanımlarıyla kısmi olarak engellenebilmekte veya özellikleri daha uzun süre korunabilmektedir.

Saraciyelik derilerin performans değerlerinin iyileştirilmesine yönelik sınırlı uygulama bulunmasının yanında[1] kullanım koşulları altında yaşlanma etkenlerine bağlı olarak derilerde meydana gelebilecek fiziksel değişimlere yönelik bir araştırmaya ise rastlanmamıştır. Literatürlerde sadece giysilik[11,12], döşemelik[13] ve mobilyalık[14] derilerde hızlandırılmış yaşlandırma işlemi sonucu meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin incelendiği çalışmalar mevcuttur. Bu nedenle çalışma alanında ilk olma özelliğini taşımaktadır.

Araştırmada; geleneksel olarak işlenen saraciyelik deriler ile polimer bir akrilik yağlayıcının kullanıldığı derilere; nem ve sıcaklık etkisi altında hızlandırılmış yaşlanma işlemi uygulanmış ve sonuçları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Hızlandırılmış yaşlandırma sonrası derilerin sürtme, çekme ve yırtılma mukavemeti, su buharı geçirgenliği ve renk değerlerinin ölçülmesi ile ışık haslıklarının belirlenmesi gibi derilerin fiziksel karakterizasyonları yanında masaüstü taramalı elektron mikroskopisi ile elde edilen yüzey ve kesit görüntüleri ile yaşlanmanın etkisi morfolojik olarak da ortaya konmuştur.

2. MATERYAL ve METOT

2.1 Materyal

Araştırma materyali olarak; geleneksel standart bir reçeteye göre işlenen, ön tabaklanmış, bitkisel tabaklama ve yağlama işlemleri gerçekleştirilmiş büyük baş deriler ile yağlama işlem basamağına kadar benzer reçete ile işlenmiş sadece yağlama işleminde akrilik polimer bir yağlayıcının farklı oranlarda uygulandığı büyük baş deriler (toplamda 6 adet kanat deri) kullanılmıştır[1]. İşlentide, standart saraciyelik deri üretiminde kullanılan ticari kimyasallar, analizler için ise analitik saflıkta kimyasallar tercih edilmiştir.

2.2. Metot

Saraciyelik olarak işlenecek deriler uygun bir standart reçete seçilerek retenaj işlem basamağına kadar aynı işleme tabi tutulmuş, retenaj işlem basamağında ise geleneksel işlentilerden farklı olarak iki farklı oranda polimer bir yağlayıcı akrilik sintan kullanılarak işlenmiştir[1]. Buna göre deriler ağırlıklarına göre %100 su ile 35°C de %0,5 ağartıcı ilavesi ile 15 dakika yıkanmış, ardından banyo boşaltılarak %100 su (35°C) alınarak %2 nötral sintan ilavesi ile yaklaşık 30 dakika muamele edilmiş ve pH değeri yükseltilmiştir. Retenaj işleminde %50 su, %2 reçine (selektif etki yaparak derilerde boşluklu yerlerin doldurulması amacıyla), %2 asidik karakterli boyarmadde (hafif bir renk elde etmek amacıyla) kullanılmış, asit ilavesi ile pH düşürülerek polimer yağlayıcı akrilik %6 ve %8 olmak üzere iki farklı oranda uygulanmıştır. Son olarak asit ilavesi ile derilerin pH değeri 3,7'ye gelinceye

kadar muamele edilmiştir. İşlenti sonunda deriler askıda kurutulmuştur.

Ardından saraciyelik deriler kropon bölgesinden ikiye ayrılarak, bir kanadına hızlandırılmış yaşlanma işlemi uygulanmış, diğer kanadına ise herhangi bir işlem uygulanmamıştır.

2.1.1. Hızlandırılmış Yaşlandırma İşlemi

Hızlandırılmış yaşlandırma ile renk değişimi haslığı; TS EN ISO 17228'e göre analiz edilmiştir[15]. Sıcaklık ve nem etkisi etkisiyle yaşlandırma için; deri örnekleri 24 saat boyunca 50°C sıcaklık ve %90 yüksek neme maruz bırakılmıştır. Yaşlandırmanın deri örnekleri üzerindeki etkisi; haslık öncesi ve sonrası uygulanan test ve analiz sonuçlarının karşılaştırılması ile belirlenmiştir.

Fiziksel testler ve kimyasal analizlere başlamadan önce kontrol ve deneme grubu deriler TS EN ISO 2419 (2012) standardına göre kondisyonlanmıştır[16]. Ardından derilerden TS EN ISO 2418 (2006) standardında belirtildiği şekilde örnekler alınarak fiziksel testler ve kimyasal analizler 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir[17].

2.1.2 Çekme Mukavemeti ve Uzama Yüzdesinin Tayini

Çekme mukavemeti ve uzama yüzdesinin tayini TS EN ISO 3376 standardına göre yapılmış ve kopma anında okunan kuvvet örnek kesit alanına bölünerek sonuç N/mm² cinsinden verilmiştir. Uzama miktarı ise kopma öncesi örneğin uzunluğuna oranlanarak (%) cinsinden hesaplanmıştır[18].

2.1.3. Yırtılma Yükü Tayini

Yırtılma yükü tayini TS 4118-2 EN ISO 3377-2 standardında belirtilen biçimde kesilmiş olan deri örneğinin belli bir mesafede yırtılması için harcanan kuvvettir. Sonuçlar N/mm cinsinden yırtılma mukavemeti olarak verilmiştir[19].

2.1.4. Sürtme Çevrimlerine Karşı Renk Haslığı Tayini

Yün keçe ile sürtmenin yaşlanma öncesi ve sonrası deri renginde meydana getirebileceği değişikliğin

belirlenmesi TS EN ISO 11640 standardına uygun gerçekleştirilmiştir[20]. Deriler kuru sürtme için 50, yaş sürtme için ise 25 ileri geri sürtme hareketine maruz bırakılmıştır. Test sonrası deride ve/veya keçede meydana gelen renk değişimleri beyaz ve gri skala değerleri dikkate alınarak belirlenmiştir.

2.1.5. Renk Ölçümü

Hızlandırılmış yaşlanma öncesi ve sonrası deneme ve kontrol derilerinin renk farklılıklarının belirlenmesi için Konica Minolta CM-3600A marka, 4mm çapında ölçüm alanına sahip laboratuvar tipi spektrofotometre kullanılmıştır. Ölçümler CIE 100 standart gözlemci açısı ve CIE standart D65 ışık kaynağı koşullarında, CIELAB renk koordinat sistemlerine göre yapılmıştır[21].

2.1.6. Işık Haslığı

Saraciyelik derilerde yağlayıcı akrilik polimer kullanımının yaşlanma üzerine olan etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen denemelerin ışık haslığı değerleri ISO 105-B02'e göre analiz edilmiştir[22]. Test edilecek deriler önceden belirlenen şartlarda mavi yün referansın bir takımı ile birlikte yapay ışığa maruz bırakılmıştır. Deri örneklerine ışık haslığı testi; mavi skaladaki 4 numaralı örnek (CI Acid Blue 121) gri skalada 4'e soluncaya kadar uygulanmıştır. Deri örneklerinin rengindeki değişime gri skala kullanılarak değerlendirilmiştir.

2.1.7. Su Buharı Geçirgenliği Tayini

Su buhar geçirgenliği testi TS EN ISO 14268'de [23] belirtildiği şekilde saraciyelik derilere uygulanmıştır. Sonuçlar santimetre kareye düşen miligram su buharı olarak ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$) hesaplanmıştır.

2.1.8. Masaüstü Elektron Mikroskopu (TSEM) ile Yüzey ve Kesit Görüntüleme

Derilerin yüzey ve kesit görüntüleri Hitachi TM 1000 masa üstü taramalı elektron mikroskopunda (TSEM)

alınmış, kontrol ve deneme grubu deriler arasındaki farklar görsel olarak belirlenmiştir[24].

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Retenaj işlem basamağında iki farklı oranda yağlayıcı akrilik sinton kullanılarak üretilen saraciyelik derilere uygulanan hızlandırılmış yaşlanma işlemi sonucu mukavemet özelliklerinde, yüzey görünümünde ve renk haslıklarında meydana gelen değişimler araştırma kapsamında incelenmiştir.

Saraciyelik derilerin hızlandırılmış yaşlanma işlemi sonrası çekme mukavemeti değerleri incelendiğinde; yağlayıcı akrilik polimerin kullanılmadığı kontrol örneği de dahil olmak üzere tüm örneklerin mukavemet değerlerinde artışın meydana geldiği belirlenmiştir. En yüksek mukavemet değeri artışı % 8'lik akrilik polimer uygulamasından elde edilmiş olup kontrol ve %6'lık akrilik uygulamasının benzer sonuçlar verdiği tespit edilmiştir (Tablo 1). Araştırma kapsamında elde edilen sonuçların aksine Işık ve Karavana, 2012; kromla tabaklanmış giysilik derilerin ısı ve nem ile yaşlandırma sonrası çekme mukavemeti değerlerini incelemiş ve çalışmalarında yaşlandırmanın çekme mukavemeti değerlerini azalttığını belirlemişlerdir[11]. Burada bitkisel tabaklama maddeleri yanında kullanılan yağlayıcı akrilik polimerlerin yaşlandırmanın etkisini elimine ettiği ayrıca yaşlandırma sonrası yapıda meydana gelen değişikliklerden dolayı çekme mukavemeti değerlerinde bir artışın olduğu tespit edilmiştir.

Çekme sonrası yüzde uzama verilerinde ise kontrol ve % 6 akrilik polimer uygulaması yapılan saraciyelik derilerin yüzde uzama değerlerinde yaşlanma sonrası bir azalmanın meydana geldiği, %8 akrilik polimer uygulamasında ise yaşlanma öncesi % uzama değerlerinin korunduğu saptanmıştır (Tablo 1). Işık ve Karavana, 2012 çalışmalarında çalışmamızda elde edilen sonuçlara benzer şekilde giysilik derilerin yaşlandırma sonrası yüzde uzama değerlerinde azalma tespit etmiştir[11].

Tablo 1. Saraciyelik derilerde hızlandırılmış yaşlandırma işlemi öncesi ve sonrası mukavemet değerleri

	Çekme Mukavemeti (N/mm ²)		% Uzama		Yırtılma Mukavemeti (N/mm)	
	Yaşlanma Öncesi	Yaşlanma Sonrası	Yaşlanma Öncesi	Yaşlanma Sonrası	Yaşlanma Öncesi	Yaşlanma Sonrası
Kontrol	16,83±0,61	22,15±0,94	53,33±1,01	49,90±3,02	66,63±1,36	76,55±4,55
%6 Akrilik polimer	21,26±0,53	22,65±1,11	44,43±2,49	42,62±3,23	78,43±3,93	79,38±3,07
%8 Akrilik polimer	20,57±0,58	26,87±1,10	45,71±3,15	45,14±2,37	82,07±1,03	82,21±2,84

Yırtılma mukavemeti sonuçlarında yaşlandırma sonrası en yüksek değişimin kontrol örneğinde meydana geldiği, % 6'lık ve % 8'lik akrilik polimer uygulaması ile yırtılma mukavemeti değerlerinin yaşlanma sonrası değişmediği belirlenmiştir (Tablo 1). Giysilik derilerin yaşlanma sonrası mukavemet özelliklerinin incelendiği çalışmada yırtılma mukavemeti değerleri ısı ve nem etkisi ile yaşlandırmada azalırken[11], yağlayıcı akrilik sinterlerin kullanıldığı çalışmada yırtılma mukavemeti değerlerinin özellikle %8'lik uygulama ile korunduğu belirlenmiştir.

Işık haslığı değeri, bir rengin ya da rengi oluşturan ham maddelerin UV etkisi karşısında uğrayacağı zararın derecesini belirtmektedir[25]. Bu kapsamda saraciyelik derilerin yaşlandırma öncesi ve sonrası ışık haslığı değerleri incelendiğinde; en belirgin solmanın kontrol grubunda gerçekleştiği, yağlayıcı akrilik sinterin artan oranlarda kullanımının ışık haslığına olumlu etkisinin olduğu tespit edilmiştir. % 6 ve % 8 oranında yağlayıcı akrilik sinter uygulamalarının ışık haslığı değerlerini artırdığı, % 8'lik sinter uygulamasının neredeyse yaşlandırmanın ışık haslığı üzerindeki etkisini nötrlediği belirlenmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. Saraciyelik derilerde hızlandırılmış yaşlandırma işlemi öncesi ve sonrası ışık haslığı değerleri

	Işık Haslığı	
	Yaşlanma Öncesi	Yaşlanma Sonrası
Kontrol	4	2/3
%6 Akrilik polimer	4	3
%8 Akrilik polimer	4	3-4

İleri geri sürtme haslığı testlerinde saraciyelik derilere kuru keçe ile yapılan sürtmeye karşı renk haslığı yaşlandırma sonrasında tüm derilerde benzer bulun-

duğu yani yaşlandırma sonrası sürtme değerlerinde bir değişimin olmadığı saptanmıştır. Deriye göre yaş keçe ile yapılan sürtmeye karşı renk haslığı sonuçlarında ise yaşlandırma öncesi sonuçlarının yaşlandırma sonrasında akrilik polimer kullanımına bağlı olarak yaklaşık bir skala değeri arttığı belirlenmiştir (Tablo 3).

İleri geri kuru keçe sürtme haslığı değerlendirme-lerinde; % 6 ve % 8 yağlayıcı akrilik sinterin kullanıldığı denemelerden elde edilen değerlerin kontrol grubuna yakın olduğu ve yaşlandırma işleminden olumsuz etkilenmediği tespit edilmiştir. İleri geri yaş keçe sürtme haslığı değerlerinin; kuru sürtme değerlerine göre yaş keçeden elde edilen verilerin daha düşük olduğu, fakat yaşlandırma işlemi sonrasında sürtme değerlerinde değişimin meydana gelmediği belirlenmiştir. Özellikle deriye göre yaş sürtme haslığı değerlerinde tespit edilen bu düşüşün kullanılan bitkisel ürünlerin hidrofilik yapılarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Genel olarak yaşlandırma öncesi ve sonrası gerçekleştirilen sürtme işlemi sonucu elde edilen veriler istenen değerler[26] (gri skala değerlendirilmesine göre 3 değerinin üzeri) aralığında bulunmuştur (Tablo 3).

Saraciyelik derilerde yaşlandırma öncesi ve sonrası meydana gelebilecek renk değişimleri, spektrofotometre ile ölçülmüş ve değerler Tablo 4'te gösterilmiştir. LAB renk koordinat sisteminin (CIELAB) üç renk koordinatı; "L" rengin açıklığını (L=0, siyah; L=100, beyaz), "a" kırmızı ile yeşil eksenindeki yerini, "b" ise sarı ve mavi eksenindeki yerini temsil etmektedir. Deriler arasında oluşan renk farklılığı ise ΔE değerlerinden anlaşılmaktadır[27].

Tablo 3. Saraciyelik derilerde hızlandırılmış yaşlandırma işlemi öncesi ve sonrası ileri geri sürtme haslığı değerleri

	İleri Geri Sürtmeye Karşı Renk Haslığı							
	Deri				Keçe			
	Kuru		Yaş		Kuru		Yaş	
	Y.Ö.	Y.S.	Y.Ö.	Y.S.	Y.Ö.	Y.S.	Y.Ö.	Y.S.
Kontrol	4	4	1	1	4	4/5	3/4	3/4
%6 Akrilik polimer	4	4	1	2	4/5	4/5	3	3
%8 Akrilik polimer	4	4	1/2	2	4	4/5	4	4

*Y.Ö.; Yaşlandırma öncesi, Y.S.; Yaşlandırma sonrası

Tablo 4. Saraciyelik derilerde hızlandırılmış yaşlandırma işlemi öncesi ve sonrası renk ölçüm değerleri

	Kontrol						
	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Y. Öncesi	26,07±0,35	4,60±0,16	4,32±0,15	-72,85±0,35	4,71±0,16	4,68±0,14	73,15±0,37
Y. Sonrası	26,17±0,56	4,48±0,17	4,53±0,20	-72,75±0,56	4,59±0,17	4,89±0,20	73,05±0,55
	%6 Akrilik polimer						
	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Y. Öncesi	28,06±0,49	5,35±0,19	5,32±0,26	-70,85±0,49	5,46±0,19	5,67±0,26	71,29±0,46
Y. Sonrası	29,60±0,39	6,08±0,11	6,15±0,19	-69,32±0,39	6,19±0,11	6,51±0,19	69,90±0,37
	%8 Akrilik polimer						
	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Y. Öncesi	28,31±0,56	5,40±0,09	4,99±0,17	-70,61±0,56	5,51±0,09	5,34±0,17	71,02±0,56
Y. Sonrası	26,51±0,30	4,41±0,19	4,36±0,16	-72,41±0,30	4,53±0,19	4,72±0,16	72,70±0,29

*Y.; Yaşlandırma

Yaşlandırma işlemi öncesi ve sonrası renk değerleri kontrol örneği için incelendiğinde ΔE değerleri arasında belirgin bir farkın oluşmadığı, renk farklılığının % 6 ve % 8'lik akrilik polimer uygulamalarında daha belirgin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca farklı oranlardaki akrilik sintan uygulamalarının renk şiddetlerini farklı etkilediği L, a ve b değerlerindeki değişimlerden anlaşılmaktadır. % 6 akrilik uygulamasında yaşlanma öncesine göre saraciyelik derilerin yaşlanma sonrası rengi beyaza biraz daha yaklaşmış yani rengin açıklık değeri artmıştır. “a” ve “b” değerlerinde meydana gelen artış ise saraciyelik derilerin yaşlandırma sonrası kırmızı ve sarı renk şiddetlerinin arttığını göstermektedir. Tablo 4’deki değerler % 8’lik uygulama için incelendiğinde ise rengin siyaha yaklaştığı yani koyulaştığı ve renk karışımındaki kırmızı ve sarı renk değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Işık ve Karavana, 2012; giysilik derilerin hızlandırılmış yaşlandırma sonrası spektrofotometre ile renk değerlerini belirlemiş ve %8 akrilik polimer uygulamasına benzer şekilde rengin koyulaştığını aynı

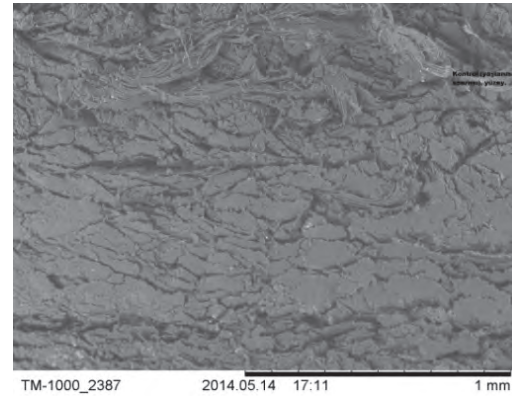
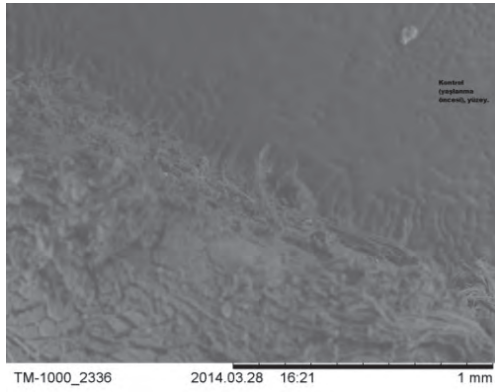
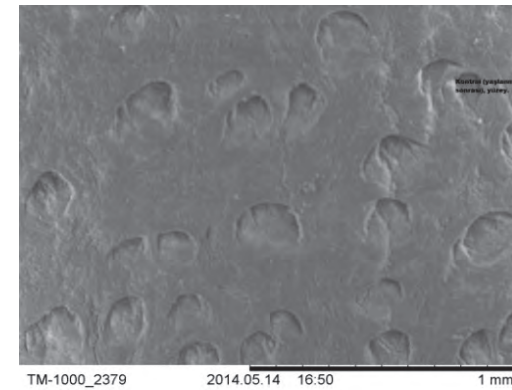
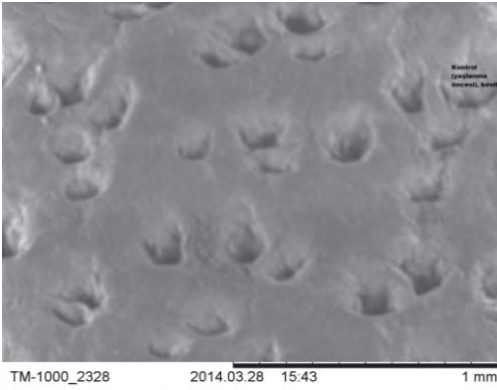
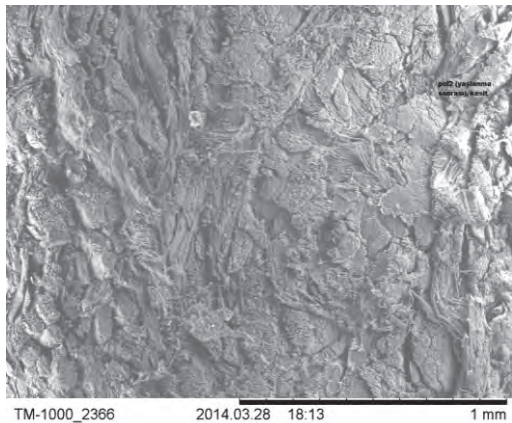
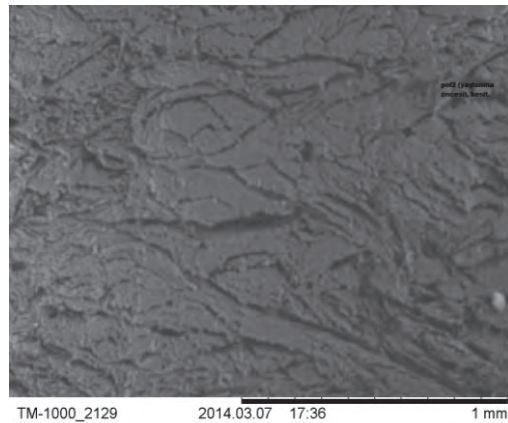
zamanda “a” ve “b” değerlerinde de değişimlerin meydana geldiğini belirterek yaşlandırma sonrası renk farklılığının oluştuğunu bildirmişlerdir.

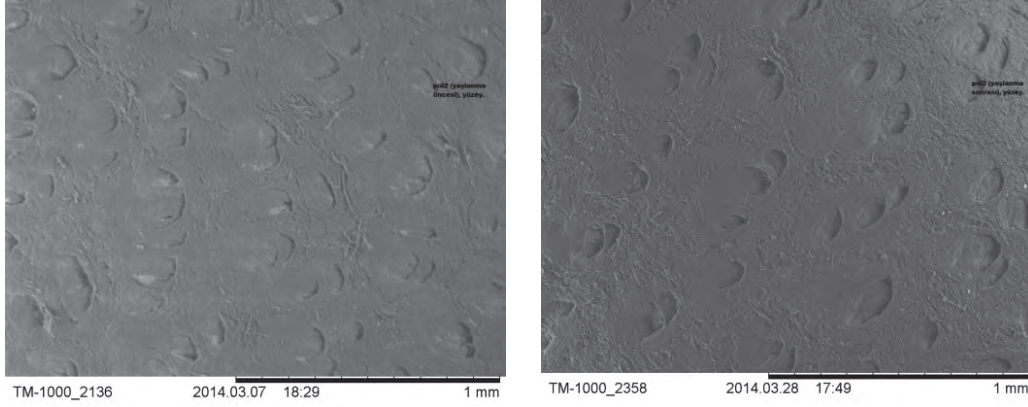
Saraciyelik derilerin su buharı geçirgenliği değerleri yaşlanma öncesi ve sonrası değerlendirildiğinde, yaşlanma sonrası su buharı geçirgenliği değerlerinin yaşlanma öncesine göre ısı ve nem etkisinin yarattığı deformasyon nedeniyle arttığı belirlenmiştir. Ayrıca akrilik polimerin yüksek oranda kullanımının kolajen lif demetleri arasındaki boşluğu doldurmaya başladığı azalan su buharı geçirgenliği değerlerinden de anlaşılmaktadır[1]. Buna karşın saraciyelik derilerden yeterli miktarda su buharı geçişinin sağlandığı da belirlenmiştir. Afşar ve ark, 2013, geleneksel saraciyelik derilerin su buharı geçirgenliğini 3,82 mg/cm².h olarak tespit etmiş, farklı oranda yağlayıcı akrilik polimer kullanımının ise bu değerleri 1/3 ile 1/2 oranında artırdığını belirlemişlerdir. Benzer şekilde bu çalışmada da su buharı geçirgenliği değerleri yağlayıcı akrilik polimer kullanımı ile artış göstermiştir (Tablo 5).

Tablo 5. Saraciyelik derilerde hızlandırılmış yaşlandırma işlemi öncesi ve sonrası su buharı geçirgenliği değerleri

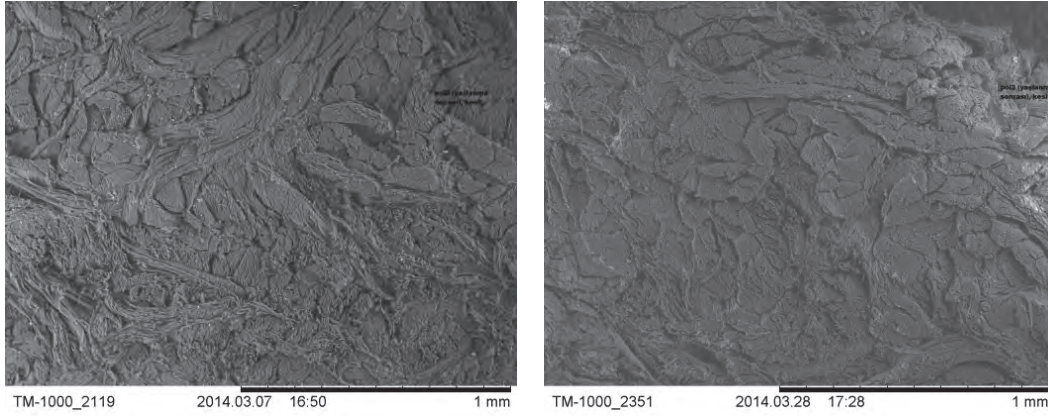
	Su Buharı Geçirgenliği (mg/cm ² .h)	
	Yaşlanma Öncesi	Yaşlanma Sonrası
Kontrol	4,34±0,11	6,70±0,10
%6 Akrilik polimer	5,75±0,25	7,01±0,09
%8 Akrilik polimer	5,22±0,13	6,69±0,19

Saraciyelik derilerin masaüstü taramalı elektron mikroskopi ile elde edilen yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 1 ile Şekil 6 arasında verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde yaşlandırma koşullarının derilerin gerek cilt gerekse kesitteki kolajen lif strüktürlerine herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır.

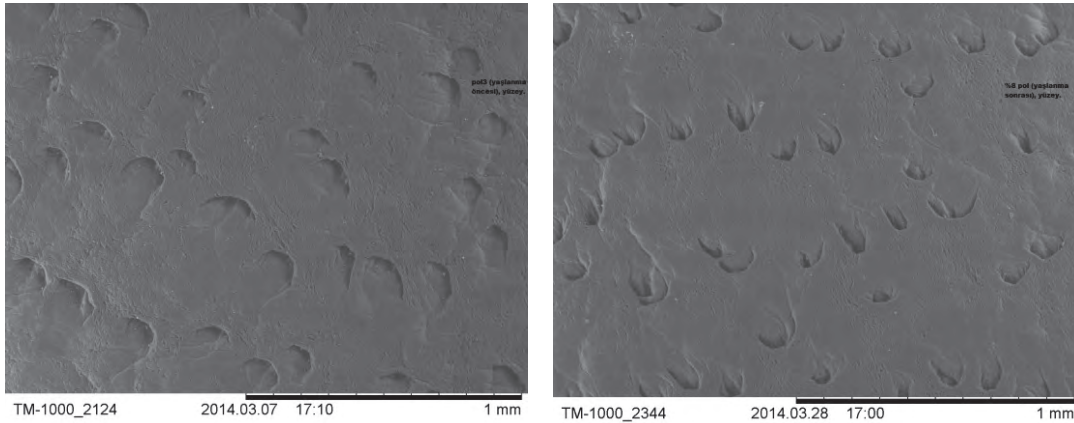
**Şekil 1.** Kontrol grubu yaşlandırma öncesi (sol) ve sonrası (sağ) kesit görüntüleri (*100 Büyütme)**Şekil 2.** Kontrol grubu yaşlandırma öncesi (sol) ve sonrası (sağ) yüzey görüntüleri (*100 Büyütme)**Şekil 3.** %6 Yağlayıcı akrilik polimer kullanılan derilerin yaşlandırma öncesi (sol) ve sonrası (sağ) kesit görüntüleri(*100 Büyütme)



Şekil 4. %6 Yağlayıcı akrilik polimer kullanılan derilerin yaşlandırma öncesi (sol) ve sonrası (sağ) yüzey görüntüleri (*100 Büyütme)



Şekil 5. %8 Yağlayıcı akrilik polimer kullanılan derilerin yaşlandırma öncesi (sol) ve sonrası (sağ) kesit görüntüleri (*100 Büyütme)



Şekli 6. %8 Yağlayıcı akrilik polimer kullanılan derilerin yaşlandırma öncesi (sol) ve sonrası (sağ) yüzey görüntüleri(*100 Büyütme)

4. SONUÇ

Retenaj işleminde yağlayıcı akrilik polimer uygulamasının gerçekleştirildiği saraciyelik derilerin hızlandırılmış yaşlandırma işlemi sonucu mukavemet, haslık

ve morfolojik özellikleri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

(a) Yağlayıcı akrilik sultanların kullanımıyla saraciyelik derilerin performans özelliklerinin iyileştiği,

- (b) Artan yağlayıcı akrilik sinter uygulamasının (% 8) yaşlandırma sonrası mukavemet özelliklerinin korunmasını sağladığı,
- (c) Benzer şekilde ışık haslığı değerlerinden yaşlandırma sonrası en iyi verilerin % 8 akrilik uygulamasından elde edildiği,
- (d) Yaşlandırmanın ileri geri sürtme değerlerinde herhangi bir değişime neden olmadığı,
- (e) Spektrofotometre ile belirlenen renk farklılıklarında yaşlandırma sonrası her iki akrilik polimer konsantrasyonunun renk şiddetini farklı etkilediği,
- (f) Su buharı geçirgenliği verilerinde yaşlandırma sonrası değerlerin yaşlandırma öncesine paralel şekilde arttığı,
- (g) Son olarak masaüstü taramalı elektron mikroskopisi ile yapılan morfolojik incelemelerde kesitteki ve yüzeydeki kolajen lif dokusunun yaşlandırma işleminden olumsuz etkilenmediği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, %8 yağlayıcı akrilik polimer uygulamasının hızlandırılmış yaşlandırmanın olumsuz etkisine karşı, incelenen özellikler bakımından en iyi korumayı sağladığı ve yağlayıcı akrilik sinterlerin kullanımıyla saraciyelik derilerin performans özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu araştırma; TUBITAK 2241 A Sanayi Odaklı Lisans Bitirme Tezi Destekleme Programı (31.07.2013-30.06.2014) tarafından desteklenmiştir. Çalışma kapsamında ayrıca; 2007DPT001 no'lu proje desteği ile sağlanan ışık haslığı test cihazı ve masa üstü taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Afşar, A., Özgünay, H., Yılmaz, O., Adıgüzel Zengin, A.C., Zengin, G., (2013), *Bitkisel Tabaklanmış Saraciyelik Derilerde Yağlayıcı Polimerlerin Kullanılabilirliği*, Tekstil ve Mühendis, 20, 89, 21-27.
2. Covington, A. D., (1997), *Modern Tanning Chemistry*, Chem. Soc. Rev., 26, 111-126.
3. Kılıcırislan, C., Ozgunay, H., (2013), *Ultrasound Extraction of Valonea Tannin Part II: Effects on Tanning Structure and*

Tanning Ability, Journal of the American Leather Chemists Association, 108(2), 63-71.

4. Krishnamoorthy, G., Sayeed S., Sastry, T:P., Mandal, A.B., (2013), *Click chemistry approach to tanning processes: Accelerated vegetable tanning process with improved properties*, XXXII. IULTCS Congress, May 29-31th 2013, Istanbul, TURKEY.
5. Barlow, J.R., Lesko, P.M., (1993), *Further Advances in Acrylic Retan / Fatliquors Technical Note*, Journal of the American Leather Chemists Association, 88, 217-225.
6. El'Amma, A., Hodder, J. J., Ward, G., (1996), *Lubricating Acrylic Syntans*, Journal of the American Leather Chemists Association, 237-245.
7. El A'mma, A., (2003), *High Exhaust Acrylic Chemistry*, JALCA, 98, 1-5.
8. Hodder, J.J., El A'mma, A.G., Lesko, P.M., (1996), *Expanding the Performance Range of Lubricating Syntan Technology, Lubricating Acrylic Syntans: A Review of the Technology And Practical Applications*, Journal of the American Leather Chemists Association, 91, 237-245.
9. Palop, R., Marsal, A., (2004a), *Factors influencing the waterproofing behaviour of retanning-fatliquoring polymers. Part I*, Journal of the American Leather Chemists Association, 99(10), 409-415.
10. Palop, R., Marsal, A., (2004b), *Factors influencing the waterproofing behaviour of retanning-fatliquoring polymers. Part II*, Journal of the American Leather Chemists Association, 99(11), p461-467.
11. Işık, N.O., Karavana, H.A., (2012), *Determination of Some Physical Characteristics of Artificially Aged Chrome Tanned Garment Leathers*, Tekstil ve Konfeksiyon, 22(1), 64-69.
12. Işık N.O., Karavana H.A., (2010a), *The Changes on Some Chemical Properties of Artificially Aged Garment Leathers*, 2010-3rd International Conference on Advanced Materials and Systems, 16-18 September 2010, Bucharest, Romania, 57-61.
13. Işık N.O., Karavana H.A., (2010), *Structural Changes on the Artificially Aged Upholstery Leathers*, Chemical Physics Congress IX, 14-16 October 2010, Çeşme, İzmir, TURKEY, 43.
14. Işık N.O., Karavana H.A., (2010b), *Some Chemical and Structural Characteristics of Artificially Aged Automobile Leathers*, The 4th International Student Conference on Advanced Science and Technology, Ege University, 25-26 May 2010, Bornova, İzmir, TURKEY, 195-196.
15. TS EN ISO 17228, (2015), *Deri-Renk Haslığı Deneyleri-Hızlandırılmış Yaşlanma ile Renkte Değişim*, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
16. TS EN ISO 2419, (2006), *Deri-Fiziksel ve Mekanik Deneyler-Numune Hazırlama ve Şartlandırma*, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.

17. TS EN ISO 2418, (2006), *Deri - Kimyasal, Fiziksel, Mekanik ve Haslık Deneyleri - Numune Alma Bölgeleri*, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
18. TS EN ISO 3376, (2012), *Deri-Fiziksel ve Mekanik Deneyler-Çekme Mukavemeti ve Uzama Yüzdesinin Tayini*, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
19. TS 4118-2 EN ISO 3377-2, (2005), *Deri-Fiziksel ve Mekanik Deneyler-Yırtılma Yükü Tayini-Bölüm 2: Çift Kenar Yırtığı*, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
20. TS EN ISO 11640, (2013), *Deri-Renk Haslığı Deneyleri-İleri Geri Sürtme Çevrimlerine Karşı Renk Haslığının Tayini*, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
21. Zengin, A.C.A., Crudu, M., Maier, S.S., Deselnicu, V., Albu, L., Gulumser, G., Bitlisli, B.O., Basaran, B., Mutlu, M.M., (2012), *Eco-leather: Chromium-free Leather Production using Titanium, Oligomeric Melamine Formaldehyde Resin, and Resorcinol Tanning Agents and the Properties of the Resulting Leathers*, *Ekoloji*, 21(82), 17-25.
22. TS EN ISO 105-B02, (2014), *Tekstil-Renk Haslığı Deneyleri-Bölüm B02: Yapay Işığa Karşı Renk Haslığı - Ksenon Ark Soldurma Lambası Deneyi (ISO 105-B02:2014)*, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
23. TS EN ISO 14268, (2014), *Deri-Fiziksel ve Mekanik Deneyler-Su Buharı Geçirgenliğinin Tayini (ISO 14268:2012)*, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
24. Dandar, U., Çolak, S.M., Deveci, R., Adıgüzel Zengin, A.C., Zengin, G., (2014), *Skin Characteristics of Cervus elaphus L. from Republic of Tuva in Russia*, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 109(5), 141-150.
25. Şeren, A., Bitlisli, B.O., (2013), *Termokromik Boyarmaddelerin Deri Üretiminde Kullanım İmkanlarının Geliştirilmesi Üzerine Araştırmalar*, Yüksek Lisans Tezi, Deri Mühendisliği Bölümü, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye.
26. Anonymus, *Acceptable Quality Standards in the Leather and Footwear Industry*, (1996), United Nations Industrial Development Organization, Vienna, p 43.
27. Mutlu, M.M., Crudu, M., Maier, S.S., Deselnicu, D., Albu, L., Gulumser, G., Bitlisli, B.O., Basaran, B., Tosun, C.C., Adıgüzel Zengin, A.C., (2014), *Eco-Leather: Properties of Chromium-Free Leathers Produced with Titanium Tanning Materials Obtained from the Wastes of Metal Industry*, *Ekoloji*, 23(91), 83-90.