

**EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**(DOKTORA TEZİ)**

**FARKLI BİTKİSEL TABAKLAYICILARLA  
TABAKLANMIŞ DERİLERİN IŞIK HASLIĞININ  
BELİRLENMESİ VE IŞIK HASLIĞININ ARTIRILMA  
OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

**Şükrü ÖMÜR**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet Mete MUTLU**

**Deri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Sunuş Tarihi : 10.09.2015**

**Bornova-İZMİR**

**2015**



Şükrü ÖMÜR tarafından Doktora tezi olarak sunulan “FARKLI BİTKİSEL TABAKLAYICILARLA TABAKLANMIŞ DERİLERİN IŞIK HASLIĞININ BELİRLENMESİ VE IŞIK HASLIĞININ ARTIRILMA OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 10.09.2015 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/~~oyçokluğu~~ ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Doç.Dr.Mehmet Mete MUTLU



Raportör Üye : Prof.Dr.Altan AFŞAR



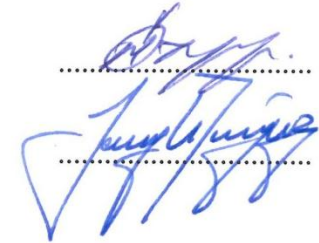
Üye : Doç.Dr.A. Nail YAPICI



Üye : Doç.Dr.Hasan ÖZGÜNAY



Üye : Yrd.Doç.Dr.Fazlı AKYÜZ





# EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

## ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum “FARKLI BİTKİSEL TABAKLAYICILARLA TABAKLANMIŞ DERİLERİN IŞIK HASLIĞININ BELİRLENMESİ VE IŞIK HASLIĞININ ARTIRILMA OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

10/09/2015

  
Şükrü ÖMÜR



**ÖZET****FARKLI BİTKİSEL TABAKLAYICILARLA TABAKLANMIŞ  
DERİLERİN IŞIK HASLIĞININ BELİRLENMESİ VE IŞIK  
HASLIĞININ ARTIRILMA OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

ÖMÜR, Şükrü

Doktora Tezi, Deri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Mete MUTLU

Eylül 2015, 151 sayfa

Bitkisel tabaklama maddeleri kösele, saraciyelik, ayakkabı astarlık, ayakkabı yüzlük deriler gibi sıkı yapılı, dolgun ve dayanıklı mamül deri tiplerinin üretilmesinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bitkisel tanenler, deriye natürel bir tutum ve kullanılan tanene özgü bir renk tonu kazandırmaktadırlar. Bu olumlu özelliklerinin yanı sıra, bitkisel tanenler, özellikle de kondanse tanen grubunda yer alan mimoza ve kebrako gibi tanen örnekleri, ışık etkisiyle zamanla renk değiştirmek şeklinde meydana gelen bazı olumsuz özellikler taşırlar. Vitrinde veya müşteri kullanımı sırasında deri renginde meydana gelen solma ya da kararma gibi renk değişimleri, özellikle deri ayakkabı ve çanta gibi deri mamüllerinde, kaliteyi düşürmekte ve müşteri memnuniyetini azaltmaktadır.

Bu çalışma ile mimoza ve kebrako tanenleri kullanılarak tabaklanan derilerdeki renk değişiminin azaltılmasını amaçlamaktadır. Bu amaçla mimoza ve kebrako tanenlerine yönelik, sülfıtasyon, sülfometilasyon ve Novalak sentezi modifikasyonlarını kapsayan bazı modifikasyonlar uygulanmıştır. Bununla birlikte, bitkisel tabaklanmış derilerde zamanla renk değişimi etkisini azaltabilmek amacıyla benzotriazol ve HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) bileşiğı içeren bir UV stabilizatör kullanılmıştır.

Sonuç olarak, bitkisel tabaklanmış derilerde zamanla meydana gelebilecek renk değişimini azaltmak için en iyi uygulamanın, kebrako ve mimoza

tanenlerinin sülfometilasyonu şeklinde gerçekleştirilen modifikasyon olduğu tespit edilmiştir. Benzotriazol ve HALS bileşiğinden oluşan UV stabilizatör uygulamasının, bitkisel tabaklanmış derilerdeki renk değişimi etkisini azaltmak açısından, modifikasyonlara göre daha az bir etkiye sahip olduğu grlmştir.

**Anahtar Kelimeler:** Bitkisel tanen, UV, renk değişimi, ışık haslığı.

**ABSTRACT****DETERMINATION OF LIGHT FASTNESS PROPERTY OF  
LEATHERS TANNED WITH DIFFERENT VEGETABLE TANNINS  
AND INVESTIGATING THE POSSIBILITY OF INCREASING THE  
LIGHT FASTNESS**

ÖMÜR, Şükrü

Doktora Tezi, Deri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Mete MUTLU

September 2015, 151 pages

Vegetable tannins are widely used for manufacturing tough, firm and durable leather types as sole leathers, saddlery leathers, shoe insole and shoe upper leathers. Vegetable tannins give leathers that have a natural handle and characteristic colour of tannins.

As well as these favourable properties of the tannins, especially mimosa and quebracho tannins which belong to condensed tannin agents, have some undesirable properties, as fading or darkening by the influence of light. The change of colour in leather products especially shoes and bags, in the store or in customer usage, decreases the quality of products and affects the satisfaction and charm for customers.

This research is aiming to reduce the colour changing of leathers tanned with mimosa and quebracho tannins which is caused by exposure to light for prolonged times. For this aim some modifications, which include sulphitation, sulphomethylation and Novalac synthesis for mimosa and quebracho tannins have been applied. On the other hand, a UV stabilisator has been used for reducing the darkening effect in vegetable tanned leathers, including benzotriazol and Hindered Amine Light Stabilizer (HALS).

Consequently, it has been confirmed that the modification of sulphomethylation of quebracho and mimosa tannins, is the best application for reducing color changing effect of vegetable tanned leathers. Application of bensotriazol and HALS, UV stabilisator, has been determined less efective on reducing the fading or darkening of vegetable tanned leathers than the modifications.

**Keywords:** Vegetable tannins, UV, colour change, light fastness.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca fikirlerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışmanım Doç.Dr. Mehmet Mete MUTLU'ya,

Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine, asistan arkadaşlarıma ve bölüm personeline,

Testlerin ve analizlerin uygulanmasında yardımlarını esirgemeyen laboratuvar personeline,

Tüm hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen sevgili anneme, rahmetli babama ve değerli eşime, sabırlı oğluma,

Ayrıca, bu tezi hazırlamamda bana maddi destek veren Ege Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığına teşekkürü bir borç bilirim.



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                               |      |
|-------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET .....                                                                    | vii  |
| ABSTRACT .....                                                                | ix   |
| TEŞEKKÜR .....                                                                | xi   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                         | xvii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                       | xx   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....                                          | xxv  |
| 1. GİRİŞ .....                                                                | 1    |
| 1.1 Bitkisel Tanenler.....                                                    | 1    |
| 1.2 Bitkisel Tanenlerde Renk Değişimi.....                                    | 4    |
| 1.3 Fotostabilizasyon .....                                                   | 11   |
| 1.4 Fotostabilizasyon Mekanizmaları .....                                     | 13   |
| 1.4.1 UV absorbanlar .....                                                    | 13   |
| 1.4.2 Uyarılmış hal yok ediciler .....                                        | 15   |
| 1.4.3 Serbest radikal yakalayıcılar ve hidroksi peroksit parçalayıcılar ..... | 15   |
| 1.5 Bitkisel Tanenlerle Tabaklanmış Derilerin Fotostabilizasyonu .....        | 16   |
| 2. LİTERATÜR ÖZETİ .....                                                      | 17   |

## İÇİNDEKİLER (devam)

### Sayfa

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3. MATERYAL VE METOD .....                                                      | 45 |
| 3.1 Materyal .....                                                              | 45 |
| 3.1.1 Deri materyali .....                                                      | 45 |
| 3.1.2 Bitkisel tabaklamada kullanılan tanenler .....                            | 45 |
| 3.1.3 UV stabilizasyon işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler .....          | 45 |
| 3.1.4 Modifikasyon işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler .....              | 46 |
| 3.2 Metod .....                                                                 | 47 |
| 3.2.1 Denemelerde kullanılan bitkisel tanenlerin belirlenmesi .....             | 47 |
| 3.2.2 Denemelerde kullanılan UV stabilizatörünün belirlenmesi .....             | 49 |
| 3.2.3 Denemelerde kullanılan modifikasyon türünün belirlenmesi .....            | 52 |
| 3.2.4 Modifikasyon Uygulamaları .....                                           | 54 |
| 3.2.5 UV stabilizatör uygulamaları .....                                        | 61 |
| 3.2.6 Tanen örneklerine uygulanan test ve analizler .....                       | 62 |
| 3.2.7 Bitkisel tabaklama işlemi .....                                           | 63 |
| 3.2.8 Tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere uygulanan fiziksel testler ..... | 64 |

## İÇİNDEKİLER (devam)

### Sayfa

|                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.9 Tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere uygulanan kimyasal analizler.....              | 72  |
| 3.2.10 İstatistiksel analizler .....                                                          | 75  |
| 4. BULGULAR.....                                                                              | 76  |
| 4.1 Tanen Örneklerine Uygulanan Test ve Analizlere Ait Bulgular .....                         | 76  |
| 4.1.1 İnfrared spektroskopisine ilişkin bulgular .....                                        | 76  |
| 4.2 Tanen Örnekleri İle Tabaklanmış Derilere Uygulanan Fiziksel Testlere Ait bulgular .....   | 80  |
| 4.2.1 Büzülme sıcaklığı ölçümüne ilişkin bulgular .....                                       | 80  |
| 4.2.2 Renk ölçümüne ilişkin bulgular.....                                                     | 83  |
| 4.2.3 Kopma mukavemeti ve uzama ölçümüne ilişkin bulgular .....                               | 88  |
| 4.2.4 Yırtılma dayanımı ölçümüne ilişkin bulgular.....                                        | 95  |
| 4.2.5 Dikiş yırtılma dayanımı ölçümüne ilişkin bulgular .....                                 | 99  |
| 4.2.6 Sırça dayanımı ve gerilebilirlik ölçümüne ilişkin bulgular .....                        | 102 |
| 4.2.7 Bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı ölçümüne ilişkin bulgular .....                 | 111 |
| 4.3 Tanen Örnekleri İle Tabaklanmış Derilere Uygulanan Kimyasal Analizlere Ait Bulgular ..... | 114 |

**İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa

|                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.3.1 Rutubet tayinine ilişkin bulgular .....                          | 115 |
| 4.3.2 Diklormetanda çözünen madde tayinine ilişkin bulgular .....      | 118 |
| 4.3.3 Toplam sülfat külü tayinine ilişkin bulgular .....               | 121 |
| 4.3.4 Toplam suda çözünabilir maddeler tayinine ilişkin bulgular ..... | 124 |
| 4.3.5 Deri maddesi tayinine ilişkin bulgular .....                     | 128 |
| 4.3.6 Tabaklama sayısı tayinine ilişkin bulgular .....                 | 131 |
| 4.3.7 Formaldehit tayinine ilişkin bulgular .....                      | 134 |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....                                             | 138 |
| KAYNAKLAR DİZİNİ .....                                                 | 140 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                         | 150 |
| EKLER .....                                                            |     |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Şekil</u>                                                                  | <u>Sayfa</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 1.1 Kondanse tanenlerde kinon bileşiği oluşumu .....                          | 8            |
| 2.1 Kondanse tanenlerin temel yapısını oluşturan flavanoid halka yapısı ..... | 19           |
| 2.2 Mimoza taneni .....                                                       | 20           |
| 2.3 Kebrako taneni .....                                                      | 20           |
| 2.4 Fenollerin sülfometilasyonu .....                                         | 30           |
| 2.5 Mimoza taneninin sülfometilasyonu .....                                   | 31           |
| 2.6 Sülfıtasyon; Piran halkasının açılması .....                              | 33           |
| 2.7 Sülfıtasyon; İnterflavanoid halka açılması .....                          | 33           |
| 2.8 Elektromagnetik spektrum .....                                            | 33           |
| 2.9 IR spektrumu.....                                                         | 34           |
| 3.1 2-(2-hidroksifenil)-benzotriazol.....                                     | 52           |
| 3.2 HALS Bileşiği.....                                                        | 52           |
| 3.3 Fenollerin sülfometilasyonu .....                                         | 55           |
| 3.4 Novalak sentezi .....                                                     | 56           |
| 3.5 Resol sentezi .....                                                       | 56           |

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

| <u>Şekil</u>                                                     | <u>Sayfa</u> |
|------------------------------------------------------------------|--------------|
| 3.6 Sintan üretiminde Nerodol sentezi .....                      | 57           |
| 3.7 Sintan üretiminde Novalak sentezi.....                       | 57           |
| 3.8 Kateşinlerin monomerik formu sülfıtasyonu.....               | 59           |
| 3.9 Kateşinlerin dimerik formu sülfıtasyonu.....                 | 59           |
| 3.10 UVS-HALS bileşığının kimyasal yapısı .....                  | 60           |
| 3.11 UV Stabilizatörleri etki mekanizması .....                  | 61           |
| 3.12 Fizikomekanik testler için bütün deriden örnek alma .....   | 65           |
| 3.13 Kalınlık ölçüm aleti.....                                   | 66           |
| 3.14 Büzölme sıcaklığı ölçüm aleti.....                          | 67           |
| 3.15 Kopma dayanımı kesim şablonu .....                          | 68           |
| 3.16 Yırılma dayanımı kesim şablonu .....                        | 69           |
| 3.17 Dikiş yırtılma dayanımı kesim şablonu.....                  | 70           |
| 3.18 Sırça dayanımı ve gerilebilirlik kesim şablonu .....        | 71           |
| 3.19 Bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı kesim şablonu ..... | 71           |
| 4.1 KŞ Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu.....               | 77           |
| 4.2 K1 Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu .....              | 78           |

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

| <u>Şekil</u>                                        | <u>Sayfa</u> |
|-----------------------------------------------------|--------------|
| 4.3 K2 Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu.....  | 78           |
| 4.4 K3 Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu.....  | 78           |
| 4.5 MŞ Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu.....  | 79           |
| 4.6 M1 Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu ..... | 80           |
| 4.7 M2 Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu ..... | 80           |
| 4.8 M3 Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu ..... | 80           |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

| <u>Çizelge</u>                                                                                                    | <u>Sayfa</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 3.1 Stabilizasyon Kimyasalları.....                                                                               | 46           |
| 3.2 Sülfıtasyonda kullanılan UV stabilizatörü .....                                                               | 47           |
| 3.3 Pıkle bozma reçetesi.....                                                                                     | 48           |
| 3.4 Bitkisel tabaklanmış derilerde renk ölçüm değerleri ortalamaları .....                                        | 49           |
| 3.5 Bitkisel tanenler ortalama renk değişim değerleri.....                                                        | 49           |
| 3.6 Bitkisel tabaklama işleminde fotostabilizatör uygulanmış derilerde<br>renk ölçüm değerleri ortalamaları ..... | 51           |
| 3.7 Kebrako taneni modifikasyon uygulamaları .....                                                                | 54           |
| 3.8 Mimoza taneni modifikasyon uygulamaları.....                                                                  | 54           |
| 3.9 UV stabilizatörü uygulaması bitkisel tabaklama işlem reçetesi.....                                            | 62           |
| 3.10 UV Stabilizatör ilave edilen bitkisel tabaklama işlemi reçetesi.....                                         | 64           |
| 4.1 Kebrako tanenine ait FT-IR absorbans pikleri (cm <sup>-1</sup> ) .....                                        | 77           |
| 4.2 Mimoza tanenine ait FT-IR absorbans pikleri (cm <sup>-1</sup> ).....                                          | 79           |
| 4.3 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin büzölme<br>sıcaklığı değerleri (°C) .....            | 81           |
| 4.4 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin büzölme<br>sıcaklığı değerleri (°C) .....             | 82           |

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

| <u>Çizelge</u>                                                                                                                        | <u>Sayfa</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 4.5 Kebrako ile tabaklanmış deri örneklerinde UV ışığı öncesi ortalama renk ölçüm değerleri .....                                     | 84           |
| 4.6 Kebrako ile tabaklanmış deri örneklerinde UV ışığı sonrası ortalama renk ölçüm değerleri .....                                    | 85           |
| 4.7 KŞ VE K1 Deri numunelerine ait renk değişim ortalamaları istatistiksel test sonuçları (independent t-testi Sig. (2-tailed) .....  | 86           |
| 4.8 Mimoza ile tabaklanmış deri örneklerinde UV ışığı öncesi renk ölçüm değerleri .....                                               | 86           |
| 4.9 Mimoza ile tabaklanmış deri örneklerinde UV ışığı sonrası renk ölçüm değerleri .....                                              | 87           |
| 4.10 MŞ VE M1 Deri numunelerine ait renk değişim ortalamaları istatistiksel test sonuçları (independent t-testi Sig. (2-tailed) ..... | 87           |
| 4.11 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin kopma mukavemeti değerleri (N/mm <sup>2</sup> ) .....                   | 89           |
| 4.12 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin kopma mukavemeti değerleri (N/mm <sup>2</sup> ).....                     | 91           |
| 4.13 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin kopma uzaması değerleri (%) .....                                       | 93           |
| 4.14 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin kopma uzaması değerleri (%) .....                                        | 94           |

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

| <u>Çizelge</u>                                                                                               | <u>Sayfa</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 4.15 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin yırtılma dayanımı değerleri (N/mm).....        | 96           |
| 4.16 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin yırtılma dayanımı değerleri (N/mm).....         | 98           |
| 4.17 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin dikiş yırtılma dayanımı değerleri (N/mm) ..... | 100          |
| 4.18 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin dikiş yırtılma dayanımı değerleri (N/mm) .....  | 101          |
| 4.19 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin çatlama yüksekliği değerleri (mm) .....        | 103          |
| 4.20 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin çatlama kuvveti değerleri (kgf).....           | 104          |
| 4.21 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin çatlama yüksekliği değerleri (mm) .....         | 106          |
| 4.22 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin çatlama kuvveti değerleri (kgf).....            | 106          |
| 4.23 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin patlama yüksekliği değerleri (mm) .....        | 108          |
| 4.24 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin patlama kuvveti değerleri (kgf).....           | 108          |

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

| <u>Çizelge</u>                                                                                                                        | <u>Sayfa</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 4.25 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin patlama yüksekliği değerleri (mm).....                                   | 110          |
| 4.26 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin patlama kuvveti değerleri (kgf) .....                                    | 110          |
| 4.27 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı değerleri (10.000 devir) .....  | 112          |
| 4.28 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı değerleri (100.000 devir) ..... | 112          |
| 4.29 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı değerleri (10.000 devir) .....   | 113          |
| 4.30 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı değerleri (100.000 devir) .....  | 114          |
| 4.31 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin rutubet değerleri (%) .....                                             | 115          |
| 4.32 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin rutubet değerleri (%) .....                                              | 117          |
| 4.33 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin yağ değerleri (%) .....                                                 | 118          |
| 4.34 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin yağ değerleri (%) .....                                                  | 120          |

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

| <u>Çizelge</u>                                                                                                     | <u>Sayfa</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 4.35 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin toplam sülfat külü miktarı değerleri (%) .....       | 122          |
| 4.36 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin toplam sülfat külü miktarı değerleri (%) .....        | 123          |
| 4.37 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin toplam suda çözünebilir maddeler değerleri (%) ..... | 125          |
| 4.38 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin toplam suda çözünebilir maddeler değerleri (%).....   | 127          |
| 4.39 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin deri maddesi değerleri .....                         | 129          |
| 4.40 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin deri maddesi değerleri .....                          | 130          |
| 4.41 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin tabaklama sayısı değerleri.....                      | 132          |
| 4.42 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin tabaklama sayısı değerleri.....                       | 133          |
| 4.43 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin formaldehit değerleri (mg/kg).....                   | 135          |
| 4.44 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin formaldehit değerleri (mg/kg).....                    | 136          |

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

| <u>Kısaltmalar</u> | <u>Açıklama</u>                                                                             |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| AA                 | Benzenamin, N-Fenil Reaksiyon Ürünü Aminik Antioksidan                                      |
| FA                 | 4-Metil-2,6-Di-Tert-Butil Fenol Fenolik Antioksidan                                         |
| n                  | Örnek sayısı                                                                                |
| UHY                | Tetrametil Hidroksi Piperidinol, Uyarılmış Hal Yok Edicisi                                  |
| UVA-HALS           | Hidrofilik 2-(2-Hidroksifenil)-Benzotriazol, UV Absorber ve HALS Bileşiği                   |
| UVS-L              | Sodyum Benzotriazol Bütil Fenol Sülfonat, UV Stabilizatörü                                  |
| UVS-P              | Sodyum Benzotriazol Bütil Fenol Sülfonat, UV Stabilizatörü. 4-Metil-2,6-Di-Tert-Butil Fenol |



## 1. GİRİŞ

### 1.1 Bitkisel Tanenler

Modern insanın gelişiminden çok uzun zaman önce, yiyecek elde etmek için öldürülen büyükbaş ve küçükbaş hayvanların ham derileri, giyinme, barınma ve diğer amaçlar için kullanılmıştır (Kite and Thomson, 2006). Bundan yirmi beş bin yıl öncelerine ait bazı mağara resimlerinde avcıların deri örtündükleri saptanmıştır. Özellikle Mısır'da Firavun mezarlarında bulunan çeşitli renkli duvar resimlerinde ve insan figürlerinde bunların ayakkabı, kemer, at koşumları, ev eşyaları, av malzemeleri gibi deriden yapılmış eşyalar kullandıkları açıkça anlaşılmaktadır. Mağara resimleri dışında insanların ilk kullandıkları sandalete, beşbin yıl önce yaşamış ve Güney Mısır'la Kuzey Mısır'ın birleştiği bir yerde, dünyanın ilk imparatorluğunu kurmuş ünlü Mısır Firavunu Narmer için çizilmiş bir plaket üzerinde rastlanmıştır. Bu kabartma sanat eseri, Kahire Müzesi'nde yer almaktadır. Aynı müzede birçok kösele kökenli deri sandaletleri görmek de mümkündür. Tarihte özellikle savaşçıların ve hükümdarların ayaklarında deri ayakkabı, bot ve çizmeler bulunmaktadır. Avlanma ya da savaş arabalarındaki at koşum takımları da deriden yapılmıştır (Hülagü, 2002). Antik dönemde derinin özellikle giyim kuşamda kullanıldığının en somut örnekleri heykellerde sandalet olarak karşımıza çıkmaktadır. Başta Afrodisias'takiler olmak üzere antik dönem heykelleri incelendiğinde sandalet modelleri hakkında geniş bilgi edinilmektedir (Dağtaş, 2007).

Yeryüzünde insanlar ilk olarak doğadan taş, toprak ve ağacı kullanmaya ve bunlardan yararlanmaya başlamışlardır. Kullanmaya başladıkları dördüncü malzemeyse deri olmuştur ve günümüze kadar da devam etmektedir. Atalarımız karınlarını doyurmak için avladıkları hayvanların derilerini, doğal şartlardan korumak amacıyla vücutlarını örtmek için kullanmışlardır. Hayvan sırtından çıkartılan deri zamanla çürümeye, bozulmaya yüz tutmuştur (Hülagü, 2002).

Deri işlemeciliği ve işlenmiş derinin günlük yaşamın birçok alanında kullanılması, göçebelikten yerleşik düzenine geçen insanların kendi eşyasını üretmek amacıyla başlamıştır. İnsanoğlu buna bağlı olarak deriyi daha uzun bir

süre faydalı şekilde kullanabilme yöntemlerini aramış ve ilk sepileme yöntemlerine ulaşmıştır (Özdemir ve Kayabaşı, 2007).

İnsanların yaşam içinde karşılaştığı doğa olayları, doğum, hastalıklar, ölüm gibi sorunlara karşı çareler arayarak bitkilerden bir takım ilaçlar hazırlamaları ve bunlardan alınan olumlu sonuçları deri üzerinde denemeye başlamaları büyük bir ihtimalle ilk sepileme yöntemini ortaya çıkarmıştır. Diğer bir ihtimal de meşe palamudu gibi tanen maddesi içeren bitkilerin, rastlantı sonucu içinde derilerin bulunduğu su birikintilerine düşmesi sonucu tabaklama olayının keşfedildiği söylenebilir (Yıldız, 1993).

Teknolojik olarak bitki polifenollerinin en eski kullanım şekli, deri kolajenini stabilize ederek çürümenin önüne geçirilmesi şeklindedir. Bitkisel tabaklamanın nasıl ortaya çıktığını anlamak çok da zor değildir. Eski çağlardaki insanlar deriyi bitki materyali bulunduran bir su birikintisine yatırdıklarında ne gibi değişiklikler olduğunu gözlemlenmişlerdir. Bitkisel materyallerden veya bitki parçalarından süzülen bitki polifenoller, kolajen ile reaksiyon verebilme gücüne sahip, biyokimyasal parçalanmaya dayanıklı hale getiren ve en önemlisi de ıslanma ve kuruma işlemlerinden sonra dahi yumuşak kalabilme özelliği kazandıran maddelerdir (Covington, 2009).

Bozulabilir özellikte biyolojik bir materyal olan derinin çeşitli doğal ve kimyasal maddelerle reaksiyona sokularak mikrobiyal etkilere dayanıklı, kolay bozulmaz, kuru ya da yaş ısı dayanımı artırılmış bir materyale dönüştürülmesi işlemine tabaklama adı verilmektedir (Özgünay, 2005). Tabaklama işleminde kullanılmış olan maddeler; duman, bazı bitki kök ve kabukları, yapraklar, bazı hayvan ve balık yağları ve bazı mineral tuzlarıdır (Sharphouse, 1995).

Bitkisel tabaklama, deri proteininden suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon) ve bu ayrılan su moleküllerinin yerine bitkisel tabaklama moleküllerinin yerleştiği bir işlem olarak ifade edilebilir (Sharphouse, 1995).

Bitkisel tabaklama işlemi, bitkisel tanenlerin kendine özgü karakteristiğine ve kullanılan metoda uygun bir şekilde, sadece deri liflerinin stabilizasyonunu

sağlamakla kalmaz, aynı zamanda deri liflerine belirgin bir dolgunluk ve tutum kazandırmaktadır (Thorstensen, 1993).

Bitkisel tabaklama maddeleri, bitki kök, kabuk, yaprak, meyve ve tohumlarının suda ekstrakte edilmesiyle elde edilen ve yapılarında yüksek oranda polifenolik moleküller, birtakım asidik gruplar ve ikincil valens grupları içeren bileşiklerdir (Sharpouse, 1995). Tanenler, bitkilerde doğal olarak bulunan polifenollerdir. Bazı yüksek molekül ağırlığına sahip olan yapılar hariç suda çözünürler, proteinlere bağlanabilirler ve çözünmeyen ya da çözünebilir tanen-protein kompleksi oluştururlar (Aydın ve Üstün, 2007).

Bitkilerin kök, gövde, kabuk, odun, yaprak, meyve ve tohum gibi farklı kısımlarında yer alan tanenler, mangrove, mimoza ve çam gibi bitkilerin kabuk kısmında, kebrako ve kestane bitkilerinin odun kısmında, sumak, gambir bitkilerinin yaprak kısımlarında, myrobalan, meşe, tara bitkilerinin meyve ve tohum kısımlarında yoğun olarak bulunmaktadır (Falcao and Araujo, 2010).

Bitkisel tabaklama maddeleri kimyasal yapılarına göre iki grup altında incelenir. Bunlardan birincisi pirogallol veya hidrolize tanenler olarak adlandırılan grup, diğeri ise kateşol veya kondanse tanenler grubudur. Tara, kestane ve valeks hidrolize tanen grubunda, kebrako, mimoza ve gambir ise kondanse tanen grubunda yer almaktadır (Özgünay, 2008).

Hidrolize tanenler, yapılarında büyük polisakkaritler de barındırabilen, glikoz bazlı, şeker türevleridir. İsminden de anlaşılacağı üzere bu tanenlerin yapıları hidroliz ile parçalanır. Yapılarında yer alan birçok hidroksi grubu nedeniyle oldukça astrigent karakter gösterirler. Bu polifenollerin avantajları pastel tonlarda olmaları (örneğin tara) ve tipik olarak ılık haslıklarının yüksek olmasıdır. Kondanse tanenler veya kateşoller ise flavonoid halka yapısına sahiptirler. Hidrolize tanenlerde olduğu gibi aromatik hidroksil grupları içerseler de bunlar büyük moleküller olarak disperse olurlar ve bu yüzden daha az astigenstirler. Kondanse tanenler hidroliz olmazlar, aksine flovobafne adı verilen agregat oluşturarak çökme gösterirler (Covington, 2009).

Deri üretiminde kullanılan bitkisel tanenlerin her birinin kendine özgü bir rengi vardır. Bu renkler tabaklanmış derinin renk tonu üzerinde etkili olmakta ve buna bağlı olarak üretim aşamasında önem arz etmektedir (Kaner, 2004).

Kondanse tanenler ile tabaklanan deriler kırmızımsı-kahverengi renkte olmakta ve ışığa maruz kaldıklarında renklerinde kararma eğilimi bulunmaktadır. Bunların en önemlileri, kebrako ve mimoza tanenleridir. Hidrolize tanenlerle ise açık sarı, yeşilimsi ve kahverengi renkte ve kondanse tanenlere göre ışık haslığı ile dayanımı daha yüksek deriler üretilebilmektedir (Falcao and Araujo, 2010).

## 1.2 Bitkisel Tanenlerde Renk Değişimi

Renk bir maddenin üzerine düşen ışığı kısmen veya tamamen absorplaması ya da tümünü yansıtması sonucu oluşan görüntü ayrıcalığıdır. Gün ışığı farklı dalga boylarında ışık içerir. Farklı dalga boylu ışıkların renkleri de farklı olur. Bir cisim üzerine düşen farklı dalga boylu ışıklardan birini veya birkaçını yansıttığında, yansıtılan ışığa karşılık gelen renk ya da yansıttığı ışınların dalga boylarının ortalamasına karşılık gelen renk algılanarak cisimler renkli görülür. İnsanların farklı etkilendiği renkler spektroskopi ile tayflara ayrılarak fiziksel olarak ölçülür. Görünür ışık 400–700 nm (4000–7000 Å) dalga boyundadır. 7000 Å üzerindeki ışınlar kızılötesi (IR); 4000 Å altındaki ışınlar morötesi (UV) ışınlar adı verilir (Diler, 2010).

Işığın gözün retinasına değişik biçimde ulaşması ile ortaya çıkan bir algılama olan renk, ışığın maddeler üzerine çarpması ve kısmen absorplanıp kısmen yansıtılması nedeniyle çeşitlilik gösterir ki bunlar renk tonu veya renk olarak adlandırılır. Tüm dalga boyları birden aynı anda gözümüze ulaşırsa bunu beyaz, hiç ışık ulaşmazsa siyah olarak algılarız. İnsan gözü 380nm ile 780nm arasındaki dalga boylarını algılayabilir. Bu sebepten elektromanyetik spektrumun bu bölümüne görünen ışık denir (Vikipedi Ansiklopedi, 2010).

Güneş ışığı yeryüzüne dalga boyu 290-3000nm olan elektromanyetik ışıyım şeklinde ulaşmaktadır. Boyalı bir ürünün maruz kaldığı ışığın spektral yapısı ve yoğunluğu solma oranını önemli ölçüde etkilemektedir. 290-400 nm arasındaki

radyasyon ultraviyole veya UV olarak adlandırılmaktadır. 400 nm'ye kadar olan radyasyon daha fazla enerjiye sahip olup iyonik ve hidrojen bağları kadar kovalent bağları da koparmaktadır (Öktem vd., 2008).

Görünen ışığın dalga boyu 400-700 nm olup, fotodegradasyon bu ışık ortamında da gözlenmektedir. Ancak UV radyasyonu en fazla tahrip edici etkiye sahiptir (Öktem vd., 2008).

Genellikle kimyasal bağlar tarafından absorbe edilen görünür ışınlardaki fotonlar, ya düşük enerji olarak yansıtılırlar ya da ısı enerjisine dönüştürülürler. Boyalar gibi ışığa duyarlı materyallerde enerji, renk kaybı şeklinde ifade edilebilen moleküler değişikliklere yol açmaktadır. Işın reaksiyonunun oksijen bulunan ortamda gerçekleşmesi durumunda bu olaya fotooksidasyon adı verilir. Fotooksidasyon olayı, polimerlerde mekanik dayanım özelliklerinde düşüş, kırılgenlık artışı, çözünürlük değişimleri, pH düşüşü ve renk değişimi gibi oldukça etkili zararlara yol açmaktadır (Kite and Thomson, 2006).

Yüksek frekanslı elektromanyetik dalgalar yüksek enerjiye ve kısa dalga boyuna, düşük frekanslı elektromanyetik dalgalar ise düşük enerjiye ve uzun dalga boyuna sahiptirler. Morötesi ışında (UV) dalga boyu görünür ışıktan daha kısadır. Enerjisi yüksek olduğu için morötesi (UV) ışınım kimyasal bağları bozup çeşitli molekülleri iyonize edebilir veya katalizör etkisi gösterebilir (Vikipedi Ansiklopedi, 2010).

Bir madde üzerine ışık düşmesiyle o maddeyi oluşturan atomların en dış tabakasında bulunan elektronlar, UV veya görünür ışınlarla uyarılmış hale geldikleri halde iç tabakadaki elektronlar uyarılmazlar. Bu yüzden kimyasal parçalanma dış tabaka elektronlarının etkisiyle başlamaktadır (Öktem vd., 2008).

Elektromanyetik radyasyon, maddesel bir ortama girdiğinde absorplanabilir, yansiyabilir ya da saçılabilir. Solmada etken olan elektromanyetik radyasyonun absorplanmasıdır (Gündüz, 1997).

Renk solması ve renkte kızarma, fotokimyasal bir olaydır. Renk değişiminde etkili olan ışık enerjisi bir cisim üzerine düştüğünde, üç durum gözlenebilmektedir. Bunlar; ısı enerjisine dönüşme, cisim tarafından yansıtılma veya bazı kimyasal reaksiyonların ortaya çıkmasıdır. Birçok renkli materyalde, uzun süre ışık etkisinde kalması durumunda, renklerinde solma veya renk değişimi gözlenmektedir (Özgünay, 2008).

Renk değişimi, boyarmaddeye rengini veren kromoforları oluşturan elektronların ışık enerjisini absorblaması sonucu molekül yapısındaki bozulmalardan kaynaklanmaktadır. Güneş ışığında yer alan UV ışınları bir madde tarafından absorblandığında kromoforlara ait gevşek haldeki elektronlar bir üst enerji seviyesine çıkmakta ve aktifleşmektedir. Bu durumda, UV ışınlarının absorblanmasıyla boyarmadde molekülünde kimyasal parçalanma başlamakta ve renk değişimlerinin sebebi olan fotodegradasyon meydana gelmektedir (Gülümser vd., 2008).

Deride dayanıklılık ile ilgili problem günümüzde çözülmeyi bekleyen problemlerdendir. Atmosferik kirleticiler ve diğer çevresel kirleticiler, deride genellikle parçalanmalara yol açmaktadır çünkü doymamış yağlar gibi maddeler serbest radikal içeren, oksidatif bileşiklerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Hidrojen peroksit, hidroksil gibi süperoksit anyonları, lipit peroksitleri ve radikaller oksidatif bir strese yol açmakta, bu da özellikle krom tabaklanmış derilerde  $Cr^{+3}$ 'ün oksidasyonu ile  $Cr^{+6}$ 'ya yükseltgenmesine sebep olmaktadır. Birçok bitkisel tabaklanmış deride bunlara bağlı yaşlanma genellikle kızıllaşma şeklinde kendini göstermektedir (Zalacain and Carmona, 2002).

Spektral optik ışınlar UV (ultra viyole) ışınları, görünür ışınlar ve Infrared (IR) ışınları şeklinde, dalga boyları 200 nm'den 1400 nm'ye kadar dağılım gösteren ışıklardan oluşur. Makromoleküllerdeki bağların enerjisi 300-500 kJ mol<sup>-1</sup> arasındadır. Görünür ve infrared ışınların enerjisi çok düşük olduğundan bu bağları kıramazlar. Ancak UV ışınları dalga boylarının 400 nm'den düşük olması sebebiyle, bu bağları kırabilecek yüksek bir güce sahiptirler. UV ışınlarının fotolize sebep olabilmeleri için öncelikle absorbe edilmeleri gerekir ki bu da bir kromofor yapının bulunmasını gerektirir. Kromofor gruplar örneğin kondanse

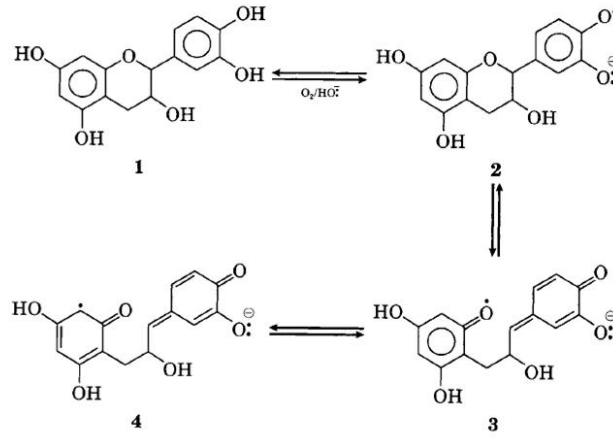
tanenlerdeki kırmızı antosiyaninlerde ve fenilalanin, trozin, ve triptofan aminoasitleri gibi yan zincirlerinde, aromatik yapılar barındıran bileşiklerde bulunurlar (Kite and Thomson, 2006).

Deri ürünleri çoğu zaman direk güneş ışığına maruz kalacak şekilde kullanılmaktadır. Güneş ışığı spektrumu UVC, UVB ışınları, görünür ışık ve kızılötesi ışıklardan oluşmaktadır. Dünya yüzeyindeki ozon tabakası, UVB ışınlarının dünya yüzeyine ulaşmasını azaltıcı etki göstermektedir. Güneşten gelen UV ışınlarına maruz kalan deri ürünlerindeki kolajenin fotodegradasyon mekanizmasının anlaşılabilmesi ve bu kolajenin anti-UV kabiliyetinin geliştirilmesi önemli konular olarak karşımıza çıkmaktadır (Tang et al., 2009).

Deri yüksek sıcaklıklara ya da güneş ışığına maruz kaldığında, fiziksel ve kimyasal etkilere yol açabilecek şekilde, enerji absorbe eder. Enerji absorpsiyonu, karasız veya yüksek reaktiviteye sahip uyarılmış moleküllerin ortaya çıkmasına sebep olur. Ultraviyole radyasyonun ışıma enerjisi yüksektir ve kimyasal bağları parçalayabilir özelliktedir. Parçalanmış molekül, deri maddesine, yağlama maddelerine, boyalara ve tabaklama maddelerine ait olabilir. İlk aşamada kimyasal komponentlere ayrışır ve serbest radikaller oluşur. Bunların reaktiviteleri çok yüksektir, atmosfer oksijeni ile birleşerek peroksit radikallerini oluştururlar. Bu bileşikler de deriye, deride yer alan boyalar, yağlama maddeleri, tabaklama maddeleri saldırıya maruz kalırlar ve parçalanabilirler. Bu da sararma, renk solması, yırtılma dayanımı düşmesi gibi sonuçlara yol açar (Puntener, 1996).

Özellikle natürel renklerde deri üretimi söz konusu olduğunda, bitkisel tabaklamada kullanılan tanenlerin kendine has renk tonu oldukça önemlidir. Bununla birlikte üretilen mamul deri imalattan sonra kullanım sırasında da renginde değişiklik göstermemelidir. Özellikle UV ışınları barındıran ışık etkisiyle renkte fotodegradasyon riski bulunmaktadır. Aromatik organik maddeler, yüksek enerjili UV ışınlarını absorplama eğilimindedirler. Bu sebeple, bunlar alifatik organik maddelere oranla UV enerjisine daha az dayanıklıdır. Aromatik organik yapıya sahip olan tanenler ve boyalar yapılarından dolayı ışık hasırları düşüktür (Özgünay, 2008).

Bitkisel tanenler, ışığa maruz bırakıldıklarında renklerinde kararma ortaya çıkmaktadır. Bu durum fotooksidasyon kapasitelerinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Tanenlerin fotooksidasyona meyilli olmasının sebebi fenolik yapılarıdır. Fotooksidasyon ve radikal yakalama olguları, polifenolik tanen yapısıyla yakından ilişkilidir. Bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığına bağlı olarak meydana gelen renk değişikliğinde iki durumdan bahsedilebilir. Bunlardan birincisi bitkisel tanenin fenolik yapısında kinon oluşumu sebebiyle deri renginde meydana gelen kararmadır. İkinci ise renkte açılmadır ki bu da fotodegradasyondan kaynaklanmaktadır (Şekil 1.1) (Pizii et al., 2004).



Şekil 1.1 Kondanse tanenlerde kinon bileşiği oluşumu (Pizzi et al, 2004)

Bitkisel tanenlerde renk değiştirme durumu, yapılarındaki hidrojenin atmosfere salınmasıyla ortaya çıkan fenil radikallerinin oluşumuna bağlıdır. Serbest radikal oluşumu polimerizasyona sebep olan bağ değişimi ve oksidatif çiftlenmeye sebep olur. Eğer bu durum kromofor grup oluşumunda veya köprülerinde meydana gelirse bu durumda renk değişimi meydana gelir. Hidrolize tanenlerde kromofor grup olan benzen halkalarının ester kısımları, molekül içinde birbirlerine uzak mesafede oldukları için bağ yapamazlar. Bu sebeple bunlar kızarma şeklindeki renk değişimine karşı dayanıklıdırlar ve ışık haslıkları daha yüksektir. Bir gallotanen olan Tara bitkisel tanenler içinde en yüksek ışık haslığına sahip tanendir ve bunlarla oldukça açık renkli deriler elde edilebilir (Covington, 2009).

Bitkisel tabaklanmış derilerin çoğunda yaşlanma, derinin ekseriyetle kırmızılaşması ile görülmektedir. Son yıllarda bitkisel ekstraktların ve özellikle de taranın ışık haslığı ve mukavemet özelliklerinin iyi oluşundan dolayı kullanımlarında bir artış olmuştur. Mamul derilerde, üretimde kullanılan bazı kimyasallara, ısı, ışık gibi çevresel faktörlere bağlı olarak renklerin solması, sararması, mukavemet kayıpları ve kokuşma gibi değişimler veya deformasyonlar meydana gelebilmektedir (Çolak ve Kaner, 2004).

Polifenolik karakterli bitkisel tabaklama maddeleri yüksek astrigensliğe sahiptirler, deriye sıkılık ve sağlamlık kazandırır. Bunun yanında ışığa maruz bırakıldıklarında kararma ve düşük büzülme sıcaklığı gibi dezavantajları bulunmaktadır. Tanenin fenolik yapısı, fotooksidasyona zemin hazırlamaktadır. Polifenolik tanenlerin, radikal yakalamasının ve tutmasının, fotooksidasyon olayı ile yakından bağlantısı bulunduğu tespit edilmiştir (George et al., 2004).

Bitki fenollerinin renk değiştirme özelliği, atmosferik oksijene bir H vererek fenil radikallerinin oluşmasına bağlıdır. Serbest radikal oluşumu, polimerizasyon olarak ifade edilebilen, bağ rotasyonuna ve oksidatif çiftlenmeye sebep olur. Eğer bu, kromofor grupların oluşumunda veya bağlantılarında gerçekleşirse renk oluşumu gözlenir. Söz konusu hidrolize tanenlerde, kromoforlar yani ester parçalarının benzen halkaları, bağ yapabilir durumda değildir. Çünkü bunlar molekül içinde çok ayrı yerlerde bulunurlar. Bu sebeple bunlar kızarmaya ve kararmaya karşı daha dayanıklıdır. Flavonoid halka yapısına sahip olan kondanse tanenlerde ise hidrolize tanenlerden farklı olarak, ışığa maruz kaldıklarında belirgin olarak kızarma gösterirler. Bu durum, oksidatif çapraz bağ oluşumunu açıklayan bağlı halka yapısından kaynaklanmaktadır. Flavonoid yapıdaki aromatik çekirdeklerin yakınlığı, serbest radikal oksidatif bağ oryantasyonunun çok kolay bir şekilde gerçekleşeceğini ifade etmektedir. Bu sebeple kondanse tanenler, deri yüzeyinde çok hızlı bir renk değişimi gösterecek şekilde kızarırlar (Covington, 2009).

Kondanse tanenler ile tabaklanan deriler kırmızımsı-kahverengi renkte olmakta ve ışığa maruz kaldıklarında renklerinde kararma eğilimi bulunmaktadır. Bunların en önemlileri, kebrako ve mimoza tanenleridir. Hidrolize tanenlerle ise

açık sarı, yeşilimsi ve kahverengi renkte ve kondanse tanenlere göre ışık haslığı ile dayanımı daha yüksek deriler üretilebilmektedir (Falcao and Araujo, 2010).

Sıcaklık, UV radyasyonu ve nem deri özelliklerini etkileyen çevresel faktörlerdir. UV ve sıcaklık faktörleri, kromlu derilere oranla, kromsuz deri tiplerine daha fazla zarar verdiği gözlenmektedir. Bu zararlı durum özellikle derinin renk haslığı ve mekanik özelliklerinde göze çarpmaktadır (Fathima et al, 2008).

Bitkisel tanenlerle işlem görmüş derilerde ışık etkisiyle renklerinde kararma ve solma şeklinde renk değişimi gözlenmektedir. Mamul derinin kullanımı sırasında meydana gelen renk değişimleri, kalite düşürücü ve kullanım ömrünü azaltan olumsuz bir etken olarak ortaya çıkmaktadır.

Birçok renkli materyallerin uzun süreli ışığa maruz kalmaları durumunda, renklerinde değişim veya solma ortaya çıkmaktadır. Fotokimyasal bir reaksiyonda, etkileşime giren moleküllerden en az birinin ışığı absorbe etmiş olması gerekir. Etkileşim sonucu bu bileşik uyarılmış duruma geçmektedir. Bir sistemde, boyar maddenin stabilitesiyle ilgili olarak üç temel fotokimyasal reaksiyondan bahsetmek mümkündür. Birincisi, boyanın ışığı absorbe etmesi ve bu boya molekülünün uyarılmış halde iken stabil olmaması sebebiyle parçalanmasıdır. İkinci durum ise uyarılmış boya moleküllerinin ortamda mevcut olan moleküllerle etkileşime girmesidir. Eğer ortamda etkileşime girecek molekül yoksa bu durumda aktif boya molekülleri fiziksel deaktivasyon işlemleri ile eski durumlarına geri dönerler. Bu durumda herhangi bir renk açılması gözlenmez. Üçüncü ihtimal ise, boyalar dışındaki maddelerin ışığı absorbe etmesi ve uyarılmış halde iken boyar madde ile reaksiyona girmesidir. Aromatik organik bileşikler, alifatik organik bileşiklere göre ışınlara daha az stabil oldukları için, yüksek enerjili UV ışınlarını absorbe etme eğilimleri daha yüksektir. Aromatik organik içeriğe sahip tanenler ve boyalar, yapıları gereği ışık haslıkları düşük bileşiklerdir (Van Beek and Heertjes, 1966).

Bitkisel tanenler deri sanayinde özellikle ağır, sıkı ve sert yapılı deri türlerinden olan kösele, taban, saraciyelik, kayışlık ve kemerlik, çantalık ayrıca

ayakkabı yüzölçüm derilerin üretilmesinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tanenlerin astrigenlikleri yüksektir ve deriye sıkı, dolgun yapı kazandırır. Ancak bunların en büyük dezavantajları ışığa maruz kaldıklarında renklerinde meydana gelen kararmadır. Doğal tanenlerin bu özelliği kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Tanenlerdeki bu kararmadan yapılarındaki fenolik yapının fotooksidasyon hassasiyetinin yüksek olması sorumludur.

Bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimlerinde iki temel durum söz konusudur. Bunlardan ilki deri renginde gözlenen koyulaşmadır. Bu durum, bitkisel tanen yapısındaki fenolik bileşiklerde UV ışığı etkisiyle kinon bileşiklerinin ortaya çıkmasından ileri gelmektedir. İkinci durum ise deri renginde açılmadır ki bu da fotodegradasyondan kaynaklanmaktadır (Pizzi et al, 2004).

Kondanse tanenler UV ışığına maruz kaldıklarında, hidrolize tanenlere oranla çok daha hızlı bir renk değişimi göstermektedirler. Bu durum poliflavonoid yapılar içermelerinden ileri gelmektedir. Kondanse tanenlerde meydana gelen renk değişimi, renkte kızarma şeklinde kendini göstermekte, hidrolize tanenlerde ise renk değişimi sararma şeklinde ortaya çıkmaktadır (Özgünay, 2008).

### 1.3 Fotostabilizasyon

Maddeler üzerindeki güneş ışığının etkisi, parçacık, foton veya ışığın dalga teorisi ile açıklanabilmektedir. Güneş ışığı dalga boyu spektrumu 0.7 nm den 1000 nm'ye kadar uzanmaktadır. Ancak bu ışınlarının ancak belirli bir kısmı dünya yüzeyine ulaşabilmektedir. Kısa dalga boyları (<175nm), üst atmosferde 100 km yükseklikte oksijen tarafından absorbe edilmektedir. 175-290 nm dalga boyundaki UV ışımalarının büyük bir kısmı da koruyucu ozon tabakası tarafından emilmektedir. Sadece 210 nm'lik dar bir banttaki dalga boyunda ışınlar, oksijen veya ozon tarafından emilmemekte ve dünya yüzeyinde hassas aletlerle tespit edilebilmektedir. Bu ışınlardan dünyaya gelen UV ışınlarının enerjisi, polimerlerde kimyasal bağları koparmaya ve parçalanma reaksiyonları başlatmaya yetecek büyüklüktedir. Fotokimyanın ilk kanununa göre, moleküldeki fotokimyasal değişikliğin oluşmasında molekül tarafından sadece emilen ışık

etkili olabilmektedir. Işık absorpsiyonu, görünür ışığın dalgaboyu spektrumuna ve polimerin kimyasal yapısına bağlıdır (Örneğin polimer zincirinde, absorbans yapan kimyasal grupların içeriğine bağlıdır). Örneğin C=O grupları 187 ve 280-320 nm dalga boyundaki ışınları absorbe ederler. Bu sebeple, ışınlar tarafından etkilenecek bir polimer, görünür ışık spektrumundaki dalga boylarına duyarlı olan kimyasal gruplar ihtiva etmelidir (Calvert and Pitts, 1966).

Işık radyasyonu tarafından başlatılan bir kimyasal reaksiyon tanecik teorisi ile açıklanabilmektedir. Stark ve Einstein tarafından ileri sürülen fotokimyanın ikinci kanununa göre, aktive edilmiş moleküllerin sayısı, absorbe edilen fotonların bir fonksiyonu olarak gözlenir. Bu şekilde, bir sistem tarafından ışınlardan absorbe edilen enerji hesaplanabilmektedir. Işık enerjisi (E) absorpsiyonu sebebiyle aktive edilmiş moleküllerin sayısı (N), aşağıdaki formülde ilişkilendirilmiştir.

$$N=E/h\nu$$

h: plank sabiti ( $6.625 \times 10^{-34}$  J s)

$\nu$ : Işın frekansı

N avagadro sayısına eşit olduğunda, enerji (E), 1 mol madde ile ilişkilendirilebilecek 1 Einstein'a eşit olmaktadır. Enerji görünür ışığın dalga boyuna ( $\lambda$ ) bağlıdır.

$$E = N(hc/\lambda)$$

c: Işık hızı ( $3 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>)

Örneğin 300 nm'lik bir dalga boyuna sahip ışının enerjisi (E) 399 kJmol<sup>-1</sup>'dir ki, bu da C-C bağı ve diğer birçok bağı kopması için yeterlidir. Bir diğer örnekte ise 290 nm dalga boyuna sahip ışının PVC'yi parçalamak için yeterli olduğu ileri sürülürken, gerçekte bu polimerin daha düşük örneğin 310-370 nm'lik dalga boyundaki ışınlarla parçalanmaya başladığı gözlenmektedir. Bu durum polimerin yapısında, konjuge çift bağlar gibi yapısal kusurların, peroksidik ve

karboksilik grupların, oksidasyon sonucu oluşan veya doğrudan başlatıcılardan gelen hidroperoksitlerin ve diğer yardımcı maddelerin bulunuşundan ileri gelmektedir (Calvert and Pitts, 1966).

#### **1.4 Fotostabilizasyon Mekanizmaları**

Bir polimerin fotostabilizasyonu birçok yolla gerçekleştirilebilmektedir ve bu da polimerde etkin olan foto başlatıcı mekanizmanın veya mekanizmalarının türüne bağlıdır. Dört tip stabilizasyon sistemi geliştirilmiştir. Bunlar;

UV ayırıcılar

UV absorbanları

Uyarılmış hal yok ediciler

Serbest radikal yakalayıcı ve/veya hidroksiperoksit parçalayıcılardır (Allen, 1982).

##### **1.4.1 UV absorbanlar**

Güneş ışığı yeryüzüne dalga boyu 290-3000 nm olan elektromanyetik ısınım şeklinde ulaşmaktadır. Boyalı bir ürünün maruz kaldığı ışığın spektral yapısı ve yoğunluğu solma oranını önemli ölçüde etkilemektedir. 290-400 nm arasındaki radyasyon “ultraviyole “ veya “UV” olarak adlandırılmaktadır. 400 nm ye kadar olan radyasyon, daha fazla enerjiye sahip olup iyonik ve hidrojen bağları kadar kovalent bağları da koparmaktadır. Görünen ışığın dalga boyu 400-700 nm arasında olup fotodegradasyon, bu ışık ortamında da gözlenmektedir. Ancak UV radyasyonu en fazla tahrip edici etkiye sahiptir. Polimerik ürünün fotodegradasyonu birkaç şekilde engellenebilmektedir. Bunlardan birisi de UV absorplayıcıların kullanılmasıdır. Bazı katkı maddeleri materyal üzerine düşen ultraviyole radyasyonu daha kolay absorplamakta ve ısıya dönüştürmektedir. Diğer katkı maddeleri de fotouyarılmış molekül ile herhangi bir reaksiyon oluşmadan önce reaksiyona girmektedirler. UV absorplayıcılar, molekülün uyarılmış hali ile tepkimeye girerek polimerin parçalanmasını ve renk kaybını en

aza indirgemekte ya da önlemektedir (Öktem vd., 2008). Bunlar fiziksel olarak UV enerjisini deaktive ederler. Bu reaksiyon için benzotriazol veya benzofenonlar kullanılırlar. Örneğin hidroksibenzofenonlar veya 2-2-hidroksifenilbenzotriazoller mevcut enerjiyi hidrojen bağları oluşumu yoluyla absorbe ederler ve bunu zararsız yüksek dalga boyuna sahip infrared ışınlarına dönüştürürler (Allen, 1982).

Bu ürünlerle gerçekleştirilen fotostabilizasyon işleminin kapsamı substituentlerin kimyasal yapısına bağlıdır. Benzotriazollerde yer alan asıl substituent aril halkasındaki orto-hidroksil grubudur. Bu grup intramoleküler hidrojen bağı yapabilme kapasitesine sahip bir gruptur. Bu bağ, heterosiklik halkanın nitrojen atomunu içerir. İyi bir UV absorbe edici 290-400 nm UV dalgaboyu aralığında ve üzerinde iyi bir absorpsiyon yapabilme yeteneğinde olmalıdır ve ışık haslığı yüksek olmalıdır. Genel olarak benzotriazol tipi UV absorbanlar bu beklentileri karşılayacak özelliktedir (Puntener, 1996).

Stabilize edicilerin bu formu da filtre edicilere benzer mekanizmayla ışığın, polimerdeki ışığa duyarlı üniteler veya yapısal birimler tarafından absorbe edilmesini engellerler. Işınlar, stabilizatör tarafından emilir ve içsel dönüşüm gibi proseslerle, bu ışınların, zararsız ışıma yapmayan çeşitli proseslerle yayılması sağlanır. Bunun etkili olabilmesi için bu stabilizatör çeşidinin, polimere en fazla zararlı olabilecek dalga boylarında absorbans yapabilmesi gerekir. En çok kullanılan UV absorbanları 2-hidroksibenzofenonlar, 2-hidroksifenilbenzotriazololler ve fenilsalisilat türevleridir. Fotouyarılma olduğunda, bu iki bileşik, emdikleri enerjiyi, birbirine hidrojen bağı ile bağlı altı elemanlı bir halkanın geri dönüşümlü oluşumuna yol açan bir mekanizmayla yararlar (Allen, 1982).

Bu mekanizmanın sonucu olarak stabilizatör kimyasal olarak değişmeden kalır ve böylelikle büyük miktarda aktivasyon-deaktivasyon döngülerini devam ettirecek durumda kalabilmektedir. Bu iki stabilizatör birçok araştırmacı tarafından serbest radikal yakalayıcısı ve/veya enerji transfer edicisi (uyarılmış hal yok edici) olarak da ifade edilmektedir.

### 1.4.2 Uyarılmış hal yok ediciler

Bazı bileşikler, enerji transferi yoluyla, polimer molekülünden uyarılmış hal enerjisini soyutlayarak polimerik materyalleri stabilize ederler. Olayın özü, polimerdeki fotouyarılmış kromoforların, polimerde parçalanmaya yol açabilecek reaksiyonlara yol açmadan, deaktive edilmesi esasına dayanır.

Birçok ticari UV stabilizatörünün, fotokoruma işlevlerini, uyarılmış hal yok edicisi olarak işlev yapabilmeleri sayesinde gerçekleştirebildikleri düşünülmektedir. Genelde bu stabilizatörler geçiş metallerinin genellikle de nikelin kompleks şelatlarıdır. UV ışığında düşük absorpsiyon göstermelerine karşın bu şelatlar çok etkili UV stabilizatörleridir (Allen, 1982).

### 1.4.3 Serbest radikal yakalayıcılar ve hidroksi peroksit parçalayıcılar

UV absorbe edicilerin yanısıra antioksidanlar ve radikal yakalayıcılar da kullanılırlar. Bunların birincil tipleri, genelde engellenmiş (hindered) fenoller, peroksit radikalleri ile reaksiyona girerler ve sonraki reaksiyonların önüne geçerler. İkincil tip antioksidanlar ise peroksitlerle reaksiyona girerler ve bu yüzden ki peroksit parçalayıcılar olarak bilinirler. İkincil antioksidanların birinciller ile kombinasyonları kullanışlıdır.

Antioksidanlar etkilerine göre dört gruba ayrılırlar

*Toplayıcı etki:* Oksidanların tepkime sonucu bağlanması ve çok daha zayıf yeni bir moleküle çevrilerek etkisiz hale getirilmesidir.

*Bastırıcı Etki:* Oksidanlara bir hidrojen aktararak aktivitelerini azaltan veya inaktif şekle dönüştüren etkidir.

*Onarıcı etki:* Hedef moleküllerin hasar sonrası tamiri veya temizlenmesi

*Zincir kırıcı etki:* Oksijen radikallerini kendilerine bağlayarak tepkime zincirlerini kıran ve fonksiyonlarını engelleyen etkidir (Çolak ve Kaner, 2004).

### **1.5 Bitkisel Tanenlerle Tabaklanmış Derilerin Fotostabilizasyonu**

Polifenolik yapıya sahip bitkisel tanenlerle tabaklanmış derilerin sıkı yapılı ve dolgun oldukları bilinmektedir. Natürel bir dokunuş hissi vermeleri ve doğaya dost yapıları nedeniyle, insanlığın ilk dönemlerinde ilkel bir biçimde kullanılan bitkisel tanenler, günümüz modern deri işleme tekniklerinde de kabul görmüş ve deri üretiminde tercih edilen tabaklama maddeleri olma özeliğini yitirmemiştir. Tanenlerin bu olumlu özelliklerinin yanında, ışığa karşı bir hassasiyetleri bulunmakta ve tabaklandıkları derilerde renk değiştirmeye yol açmak gibi bir dezavantajı bulunmaktadır. Bu çalışmada bitkisel tanenlerin UV ışığı sebebiyle renk değişimine uğrama durumları tespit edilmiş, tespit edilen bu durumun çözümüne yönelik UV stabilizatörleri uygulaması ve tanen yapısını modifiye etme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Dikmelik ve Yakalı (1994), insanların çeşitli ihtiyaçlarını karşılamak için, kolayca bozunabilir durumda olan hayvan derilerinin bozunmaz, işlenmiş deriye dönüştürülmesini kapsayan terime tabaklama adı verildiğini belirtmiştir. Hūlagū (2002), yeryüzünde insanların ilk olarak doğadan taş, toprak ve ağacı kullanmaya ve bunlardan yararlanmaya başladığını ve kullanmaya başladıkları dördüncü malzemenin deri olduğunu, bu durumun günümüze kadar da devam ettiğini belirtmiştir. Aynı araştırmacı, atalarımızın karınlarını doyurmak için avladıkları hayvanların derilerini, doğal şartlardan korumak amacıyla vücutlarını örtmek için kullandığını bununla birlikte hayvan sırtından çıkartılan derinin zamanla çürümeye, bozulmaya yüz tuttuğunu ifade etmiştir.

Sharphouse (1995), tabaklama işlemi ile kolayca bozulabilen deri maddesinin yani kolajenin mikroorganizmalara, suya, ısıya ve kısaca dış etkilere karşı dayanıklılığının sağlandığını, ham derinin yumuşak, dolgun ve kullanılabilir duruma geldiğini belirtmiş ve bu işlemin, ham derinin lifsel dokulu proteinini stabil bir madde haline dönüştürürken, bu şekilde çürümenin önüne geçilebildiğini ve derinin birçok kullanım amacına uygun hale getirilebildiğini ifade etmiştir.

Öncü (1968), tabaklama olayında ham derilerin, tabaklayıcı maddeler ile muamele edildiğini ve bu tabaklama maddelerinin tabii ve sentetik yapıda olabildiğini belirtmiştir. Ayrıca bu tabaklama maddelerini, bitkisel, madensel ve sentetik olmak üzere üç grupta incelemiştir. Aynı yazar eserinde bitkisel tabaklama maddelerinin; bitkilerin, kök, kabuk meyve, yaprak, odun kısımlarında polifenolik maddeler halinde yer aldığını ifade etmiş ve önemli bitkisel tabaklama maddelerinin meşe, mimoza, söğüt, kebrako, kestane, sumak bitkilerinde bulunduğunu belirtmiştir.

Covington (2009), teknolojik olarak bitki polifenollerinin en eski kullanım şeklinin, deri kolajenini stabilize ederek çürümenin önüne geçilmesi olduğunu belirtmiş ve eski çağlardaki insanların deriyi bitki materyali bulunduran bir su birikintisine yatırdıklarında ne gibi değişiklikler olduğunu gözlemlediklerini ifade

etmiştir. Bitkisel materyallerden veya bitki parçalarından süzülen bitki polifenollerinin, kolajen ile reaksiyon verebilme gücüne sahip, biyokimyasal parçalanmaya dayanıklı hale getiren ve en önemlisi de ıslanma ve kuruma işlemlerinden sonra dahi yumuşak kalabilme özelliği kazandıran maddeler olduğunu bildirmiştir.

Özgünay (2005), bozulabilir özellikte biyolojik bir materyal olan derinin çeşitli doğal ve kimyasal maddelerle reaksiyona sokularak mikrobiyal etkilere dayanıklı, kolay bozulmaz, kuru ya da yaş ısı dayanımı artırılmış bir materyale dönüştürülmesi işlemine tabaklama adı verildiğini belirtmiştir. Sharphouse (1995), tabaklama işleminde; duman, bazı bitki kök ve kabukları, yapraklar, bazı hayvan ve balık yağları ve bazı mineral tuzlarının kullanılmış olduğunu ifade etmiştir.

Thorstensen (1993), bitkisel tabaklama işleminin, bitkisel tanenlerin kendine özgü karakteristiğine ve kullanılan metoda uygun bir şekilde, sadece deri liflerinin stabilizasyonunu sağlamakla kalmadığını, aynı zamanda deri liflerine belirgin bir dolgunluk ve tutum kazandırdığını belirtmiştir.

Sharphouse (1995), bitkisel tabaklama maddelerinin, bitkilerin kök, kabuk, yaprak, meyve ve tohumlarının suda ekstrakte edilmesiyle elde edilebildiğini ve yapılarında yüksek oranda polifenolik moleküller, birtakım asidik gruplar ve ikincil valens grupları içeren bileşikler bulundurduğunu ifade etmiştir.

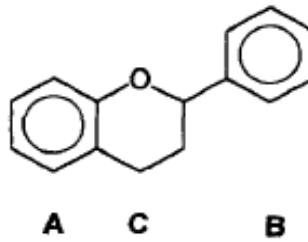
Aydın ve Üstün (2007), ise tanenlerin, bitkilerde doğal olarak bulunan polifenoller olduğunu ve bazı yüksek molekül ağırlığına sahip olan yapılarının hariç suda çözündüğünü, proteinlere bağlanabildiğini ve çözünmeyen ya da çözünebilir tanen-protein kompleksleri oluşturabildiğini belirtmiştir.

Falcao and Araujo (2010), adlı araştırmacılar, bitkilerin kök, gövde, kabuk, odun, yaprak, meyve ve tohum gibi farklı kısımlarında yer alan tanenlerin, mangrove, mimoza ve çam gibi bitkilerin kabuk kısmında, kebrako ve kestane bitkilerinin odun kısmında, sumak, gambir bitkilerinin yaprak kısımlarında,

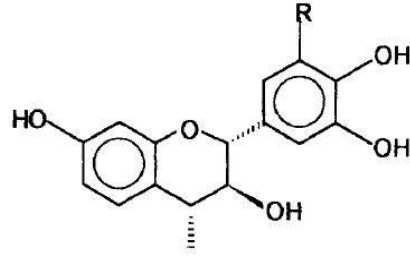
myrobalan, meşe, tara bitkilerinin meyve ve tohum kısımlarında yoğun olarak bulunduğunu belirtmişlerdir.

Özgünay (2008), bitkisel tabaklama maddelerinin kimyasal yapılarına göre iki grup altında incelendiğini, bunlardan birincisinin pirogallol veya hidrolize tanenler olarak adlandırılan grup, diğeri ise kateşol veya kondanse tanenler grubu olduğunu belirtmiştir. Aynı araştırmacı, tara, kestane ve valeksin hidrolize tanen grubunda, kebrako, mimoza ve gambirin ise kondanse tanen grubunda yer aldığını ifade etmiştir.

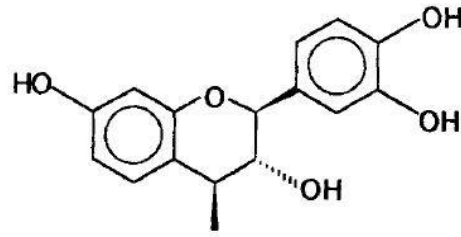
Covington (2009), kondanse tanenlerin flavonoid halka yapısına sahip olduklarını büyük moleküller olarak dispersiyon gösterdiklerini ve bu yüzden daha az astrigensliğe sahip olduklarını belirtmiştir. İlave olarak kondanse tanenlerin hidrolize olmadıklarını aksine flobafne adı verilen agreagat oluşturarak çökme gösterdiklerini ifade etmiştir. Aynı araştırmacı, flavanoid halka yapısına sahip kondanse tanelerin aromatik A halkasının fenolik hidroksi grupları içerdiğini ve C halkasının bulunuşuyla da, bu iki halkanın karbon-karbon bağ yapma reaktivitesine sebep olduğunu belirtmiştir. B halkasının ise benzer reaktiviteye sahip olmadığını ve kateşol grup içerdiğini, kateşol tanenlere adını veren grup olduğunu ifade etmiştir (Şekil 2.1). Mimoza ve kebrako tanenlerinin halka yapısı (Şekil 2.2) ve (Şekil 2.3)'te verilmiştir.



Şekil 2.1. Kondanse tanenlerin temel yapısını oluşturan flavanoid halka yapısı, (Covington 2009)



Şekil 2.2 Mimosan taneni (Covington 2009)



Şekil 2.3. Kebrakol taneni (Covington 2009)

George et al. (2004), polifenolik karakterli bitkisel tabaklama maddelerinin yüksek astrigenliğe sahip olduğunu, deriye sıkılık ve sağlamlık kazandırdığını belirtmiş, bunun yanında ışığa maruz bırakıldıklarında kararma ve düşük büzülme sıcaklığı gibi dezavantajları bulunduğunu ifade etmiştir. Tanenin fenolik yapısının, fotooksidasyona zemin hazırladığını ve polifenolik tanenlerin, radikal yakalamasının ve tutmasının, fotooksidasyon olayı ile yakından bağlantısı bulunduğu tespit etmiştir.

Covington (2009), bitkisel tanenlerde renk değiştirme durumunun, yapılarındaki hidrojenin atmosfere salınmasıyla ortaya çıkan fenil radikallerinin oluşumuna bağlı olduğunu ve serbest radikal oluşumunun polimerizasyona sebep olan bağ değişimine ve oksidatif çiftlenmeye sebep olduğunu ifade etmiştir. Yazar, bu durumun kromofor grup oluşumunda veya köprülerinde meydana gelmesi durumunda, renk değişimi meydana geldiğini belirtmiştir. Hidrolize tanenlerde kromofor grup olan benzen halkalarının ester kısımlarının, molekül içinde birbirlerine uzak mesafede oldukları için bağ yapamadıklarını, bu sebeple bunlar kızarma şeklindeki renk değişimine karşı dayanıklı olduklarını ve ışık haslıklarının daha yüksek olduğunu ifade etmiştir. Aynı araştırmacı flavonoid halka

yapısına sahip olan kondanse tanenlerin ise hidrolize tanenlerden farklı olarak, ışığa maruz kaldıklarında belirgin olarak kızarma gösterdiğini, bu durumun, oksidatif çapraz bağ oluşumunu açıklayan bağlı halka yapısından kaynaklandığını belirtmiştir. Yazar, flavonoid yapıdaki aromatik çekirdeklerin yakınlığı sebebiyle, oksidatif bağ oryantasyonunun çok kolay bir şekilde gerçekleşeceğini ifade etmektedir. Bu sebeple kondanse tanenlerin, deri yüzeyinde çok hızlı bir renk değişimi gösterecek şekilde kızardığını belirtmiştir.

Pizii et al. (2004), bitkisel tanenlerin, ışığa maruz bırakıldıklarında renklerinde kararma ortaya çıktığını ve bu durumun fotooksidasyon kapasitelerinin yüksek olmasından kaynaklandığını belirtmiştir. Tanenlerin fotooksidasyona meyilli olmasının sebebi fenolik yapıları olduğunu ve fotooksidasyon ve radikal yakalama olgularının polifenolik tanen yapısıyla yakından ilişkili olduğunu ifade etmiştir. Aynı araştırmacı, bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığına bağlı olarak meydana gelen renk değişikliğinde iki durumdan bahsedilebildiğini, bunlardan birincisinin bitkisel tanenin fenolik yapısında kinon oluşumu sebebiyle deri renginde meydana gelen kararma olduğunu, ikincisinin ise fotodegradasyondan kaynaklı renkte açılma olduğunu belirtmiştir. Yazar, bitki fenollerinin renk değiştirme özelliğinin, atmosferik oksijene bir H vererek fenil radikallerinin oluşmasına bağlı olduğunu, serbest radikal oluşumunun, polimerizasyon olarak ifade edilebilen, bağ rotasyonuna ve oksidatif çiftlenmeye sebep olduğunu belirtmiştir. Bu durumun, kromofor grupların oluşumunda veya bağlantılarında gerçekleşmesi halinde renk oluşumu gözlemlendiğini ifade etmiştir.

Falcao and Araujo (2010), adlı araştırmacılar kondanse tanenler ile tabaklanan derilerin kırmızımsı-kahverengi renkte olduğunu ve ışığa maruz kaldıklarında renklerinde kararma eğilimi bulunduğunu belirtmişlerdir. Bunlarının en önemlilerinin, kebrako ve mimoza tanenleri olduğunu belirten araştırmacılar, hidrolize tanenlerin ise açık sarı, yeşilimsi ve kahverengi renkte olduğunu ve kondanse tanenlere göre ışık haslıkları daha yüksek deriler üretilebildiğini belirtmişlerdir.

Özgünay (2008), özellikle natürel renklerde deri üretimi söz konusu olduğunda, bitkisel tabaklamada kullanılan tanenlerin kendine has renk tonu

oldukça önemli olduğunu, bununla birlikte üretilen mamul deri imalattan sonra kullanım sırasında da renginde değişiklik göstermemesi gerektiğini belirtmiştir. Yazar, özellikle UV ışınları barındıran ışık etkisiyle tanenlerde fotodegradasyon riski bulunduğunu, aromatik organik maddelerin, yüksek enerjili UV ışınlarını absorplama eğiliminde olduğunu ifade etmiştir. Bu sebeple, bunların alifatik organik maddelere oranla UV enerjisine daha az dayanıklı olduğunu, aromatik organik yapıya sahip olan tanenlerin ve boyaaların yapılarından dolayı ışık haslıklarının düşük olduğunu belirtmiştir.

Florian (2006), bitkisel tabaklanmış arkeolojik deri eserlerdeki tanen oranını ve mevcut tanenlerin monomerlerine parçalanma oranını tespit etmeye yönelik yapılan bir çalışmada, kondanse tanenlerdeki parçalanmanın, hidrolize tanenlere göre daha yüksek düzeyde olduğunu tespit etmiştir.

Öktem vd. (2008), polimerik ürünlerde fotodegradasyonun birkaç şekilde engellenebildiğini ve bunlardan birisinin de UV absorplayıcıların kullanılması olduğunu belirtmiştir. Bazı katkı maddelerinin materyal üzerine düşen ultraviyole radyasyonu daha kolay absorpladığını ve ısıya dönüştürdüğünü belirten araştırmacı, diğer katkı maddelerinin de fotouyarılmış molekül ile herhangi bir reaksiyon oluşmadan önce reaksiyona girmekte olduğunu ifade etmiştir. Araştırmacı, UV absorplayıcıların, molekülün uyarılmış hali ile tepkimeye girerek polimerin parçalanmasını ve renk kaybını en aza indirdiğini ya da önlediğini belirtmiştir.

Puntener (1996), bu amaçla benzotriazollerin veya benzofenonların kullanılabildiğini, bu şekilde fiziksel olarak UV enerjisinin deaktif edilebildiğini belirtmiştir. Araştırmacı, -hidroksi benzo fenonların veya 2-2-hidroksi fenil benzotriazollerin mevcut enerjiyi hidrojen bağları oluşumu yoluyla absorbe ettiklerini ve bunu zararsız yüksek dalga boyuna sahip infrared ışınlarına dönüştürdüklerini belirtmiştir.

Allen (1982), birçok ticari UV stabilizatörünün, foto koruma işlevlerini, uyarılmış hal yok edicisi olarak işlev yapabilmeleri sayesinde gerçekleştirebildikleri belirtmiş ve genelde bu stabilizatörlerin geçiş metallerinin genellikle de nikelin kompleks şelatları olduğunu ifade etmiştir. Bunların UV

ışığında düşük absorpsiyon göstermelerine karşın çok etkili UV stabilizatörler olduğunu belirtmiştir. Aynı araştırmacı, stabilize edicilerin, filtre edicilere benzer mekanizmayla ışığın, polimerdeki ışığa duyarlı üniteler veya yapısal birimler tarafından absorbe edilmesini engellediğini, ışınların stabilizatör tarafından emildiğini ve içsel dönüşüm gibi proseslerle, bu ışınların, zararsız ışıma yapmayan çeşitli proseslerle yayıldığını ifade etmiştir. Yazar, bunun etkili olabilmesi için bu stabilizatör çeşidinin, polimere en fazla zararlı olabilecek dalga boylarında absorban yapabilmesi gerektiğini ve bu amaçla en çok kullanılan UV absorbanları 2-hidroksibenzofenonlar, 2-hidroksifenilbenzotriazololler ve fenilsalisilat türevleri olduğunu belirtmiştir.

Ueda et al. (1996), araştırmasında serbest radikallerin oldukça reaktif ara ürünler olduğunu, bir veya daha fazla ortaklaşmamış elektron ihtiva eden atom veya moleküllerden oluştuğunu belirtmiştir. Serbest radikallerin oluşumunun;

Bir moleküldeki herhangi bir kovalent bağın homolitik bölünmesi sonucu,

$(X:Y \rightarrow X\cdot + Y\cdot)$ , herhangi bir molekülden tek bir elektron kaybı veya molekülün heterolitik bölünmesi sonucu,  $(X:Y \rightarrow X\cdot + Y^+)$ , bir moleküle elektron katılması ile radikalik türevlerin oluşması sonucu,  $(A + e^-A\cdot^-)$  mümkün olduğunu belirtmiştir.

Kahkönen et al. (1999), antioksidanların, serbest radikallerin oluşumunu engelleyerek veya mevcut radikalleri süpürerek hücrenin zarar görmesini engelleyen ve yapısında genellikle fenolik fonksiyon taşıyan moleküller olduğunu belirtmiştir.

Güder (2008), antioksidanların serbest radikallere dört ayrı şekilde etki ettiğini bunların; toplayıcı etki, bastırıcı etki, zincir kırıcı etki, onarıcı etki olduğunu belirtmiştir.

Von Gadow et al. (1997), doğa içinde geniş bir şekilde yayılmış olan fenolik bileşenlerin antioksidan aktivitelerinin, bunların konjuge olmuş halka yapıları ve hidroksil gruplarıyla ilgili olduğunu, ayrıca orto veya para pozisyonunda ikinci bir

hidroksil grubunun bulunmasının ek rezonans stabilizasyonu ve o-kinon veya p-kinon oluşumundan dolayı antioksidan aktiviteyi artırdığını ifade etmiştir.

Wenhua et al. (2007), fenolik bileşiklerin antioksidan aktiviteleri ve doymamış yağların otooksidasyonu ile ilgili yaptığı bir çalışmada, O-H veya C-H bağlarının bağ ayrılma enerjilerinin ölçümü ve fonksiyonel yoğunluk teorisi esas alınarak gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda, gallik asit, epigallokateşin, tokoferol ve kaffeik asitin etkin antioksidanlar olduğunu tespit etmiştir. Araştırmacı, epigallokateşin içeren kondanse tanenlerin, epikateşin içeren kondanse tanenlere göre, doymamış yağ asitleri üzerinde daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğunu belirlemiştir.

Zalacain et al (2002), tanenlerinin antiradikal aktivitelerini belirlemek amacıyla gerçekleştirdikleri çalışmada, kebrako, mimoza, tara, kestane, mirobalan, sumak tanenlerini kullanmışlardır. Serbest radikal yakalama metoduna göre, bu tanenlerin  $EC_{50}$ ,  $TEC_{50}$  ve AE değerlerini tespit etmişlerdir. Bu çalışmada radikal yakalama gücünün, tanendeki fenolik grup tipine, moleküldeki sayısına ve yapısal komformasyona bağlı olduğu belirtilmiştir. Bitkisel tanen ekstraktlarının tanen yakalama kapasitesini belirlemek amacıyla,  $EC_{50}$  değerleri tespit edilmiş ve sumak < tara < kestane < mirobalan < kebrako < mimoza şeklinde sıralanmıştır. Tanenin  $EC_{50}$  değerinin düşük olmasının, o tanenin daha iyi antioksidan kapasiteye sahip olduğunun göstergesi olduğu belirtilmiştir. Radikal yakalama hızını belirten  $TEC_{50}$  değerlerine göre sıralama yapıldığında ise antiradikal etkinlik mirobalan>sumak>tara>kestane>kebrako>mimoza şeklinde ifade belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca hidrolize tanenlerin moleküler yapısı incelendiğinde bunları düz bir diske benzetmişler ve fenolik grupların bu diskin dışına doğru yerleştiğini ifade etmişlerdir. Kondanse tanenlerin ise heliks bir zincir yapısına sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Pizzi et al. (2004), tanenlerin antioksidan karakterilerini ve bu tanenlerle tabaklanmış derilerin ışık haslıklarını belirlemeye yönelik çalışmada, elektron spin rezonans tekniği ve kolorimetre ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. UV ışığının etkisiyle deride meydana gelen kararmanın sebebi olarak tanenin yapısındaki fenollerde kinon oluşumu gösterilmiştir. Deride gözlenen renk açılmasına sebep

olarak ise sistemin fotodegradasyonu sebep gösterilmiştir. Bitkisel tanen olarak kondanse tanen grubundan mimoza, sülfite kebrako, hidrolize tanenlerden ise kestane kullanılmıştır. Yapılan ölçümlerde mimoza ve kebrako tanenlerinde kestane tanenine göre radikal oluşumunun daha hızlı gerçekleştiği gözlenmiştir. Tanenlerin antioksidan etkinliği kestane>kebrako>mimoza şeklinde sıralanmıştır. Bitkisel tabaklanmış derilerde tanenlerin antioksidan etkinliği ise yine aynı sıralamada kestane>kebrako>mimoza> şeklinde gerçekleştiği belirtilmiştir.

George et al. (2004), deride ve tanenlerde meydana gelen renk değişimi ile tanenlerin antioksidan etkinliğinden dolayı gözlenen fotooksidatif etkinlik arasındaki ilişkiyi irdelediği araştırmada, tanenin antioksidan karakterinde etkili olan faktörlerin belirlenmesi gerektiğini ifade etmiştir. Araştırmacı yayınında, tanenlerin antioksidan özelliğinin, üç farklı etkene ve üç parametrenin ölçümüne bağlı olarak tanımlanabildiğini ve bunların tanenin, ışıma sebebi ile oluşturabildiği radikal oranı, tanenin, mevcut radikal bileşenlerinden radikal transferi oranı ile ölçülen radikal oluşturabilme oranı ve fenoksilik tanen radikallerinin parçalanma oranı olduğunu belirtmiştir. Yazar birinci parametrenin, tanenin substrata, bundan dolayı da kolajene radikal oluşturma durumunu tanımladığını ve tanen yapısında substrata göre ne kadar hızlı bir radikal oluşumu gözlenirse, substratın o kadar iyi korunduğunu ve aynı zamanda daha iyi makroskobik, bir o kadar da farkedilir bir antioksidatif etki belirlenebildiğini ifade etmiştir. İkinci parametrede ise, tanenin substrattan, onu korumak amacıyla, radikal transfer etme kolaylığını ve istekliliğini tanımladığını belirtmiştir. Üçüncü parametrede oluşan fenoksilik tanen radikalının, ne kadar stabil olduğunu tanımladığını belirtmiş, radikalın stabilitesi ne kadar yüksek olursa, radikal parçalanmasının o derecede kadar yavaş gerçekleşeceğini ifade etmiştir. Araştırmada sadece tanenler için yapılan ESR ölçümlerinde ortaklanmamış oksijen bulunduğu ortamda ve doğrudan ışıma, mimoza ve kebrako tanenlerinde daha hızlı, kestane taneninde ise daha yavaş radikal oluşumu reaksiyonu gözlenmiştir. (Efekt 1) Ortaklanmamış oksijen bulunduğu ortamda radikal parçalanma reaksiyonu göstermiştir ki, kestane taneni, radikalleri daha uzun süre korumakta, bu anlamda, kestanenin, kebrako tanenine göre daha üstün, mimozaya göre çok daha üstün düzeyde olduğu görülmektedir (Efekt 3). Bu iki önemli etki göstermektedir ki, birinci efekte göre radikal oluşumunda hızlı olan

iyidir ve azalan sırayla oluşum oranları Mimoza > Kebrako > Kestane şeklindedir. Radikal bozunma oranına göre, yavaş olan iyidir ve en yavaştan daha az yavaş olana göre sıralama ise Kestane>Kebrako>Mimoza şeklindedir. Genel değerlendirme olarak bu sonuçlardan, bu üç tanenin antioksidan etkinliği Kestane > Kebrako > Mimoza olarak ifade edilebilir. Bu tanenlerin deri kolajeniyle olan etkileşimi durumunda, ESR ölçümleri biraz daha kompleks bir yapı kazanmıştır. Bu aşamada, yapılan çalışmada pikle deriler kullanılmıştır. ESR ölçümleri sonucunda, antioksidan etkinliği; Kestane>Kebrako>Mimoza olarak tespit edilmiştir. Kolorimetreden ele edilen sonuçlar bu tekniğin, oksidasyon fenomenini ve bitkisel tabaklanmış derilerde görülen renk değişimini açıklamakta uygun bir teknik olduğunu göstermiştir. Bitkisel taneler ve MUF kombinasyon tabaklaması sonucu elde edilen derilerde UV ışınları etkisi sebebiyle gerçekleşen yaşlanma neticesiyle meydana gelen renk değişimlerinde iki temel efektten oluştuğu söylenebilir. Bunlardan ilki, tabaklamada kullanılan tanenin fenolik yapılarında kinon oluşumu nedeniyle, derinin kararmasıdır. İkincisi ise fotodegradasyon nedeniyle renkteki açılma. Saf tanen için uygulanan UV ışıması ile ilgili ESR testleri, bu iki fazın dengede olduğunu ve radikal alım reaksiyonu (birinci faz) ile radikal stabilizasyonu/parçalanmasının (ikinci faz), birbiriyle bağlantılı olduğu gözlenmiştir. Böylece, saf tanenin antioksidan özelliği ile deri bünyesindeki halinin antioksidan etkinliği ve deride görülen renk değişiminin (kararma ve renkte açılma) birbiriyle olan bağlantısı kolorimetre ile saptanmıştır. Bitkisel tanen ve MUF reçinesi kombinasyon tabaklaması ile ilgili denemelerde görülmüştür ki, bu işlem yani MUF uygulaması, bu olumsuz etkilerin yoğunluğunu düşürmektedir ve bitkisel tanenin tek başına kullanımına göre bir ışık haslığı dengesine ulaşılmasını sağlamaktadır.

Liu and Latona (2003), çalışmasında E vitaminini (dl- $\alpha$ - tokoferol) deri yüzeyine, molisa makinesinde 11,3 g/ft<sup>2</sup> olacak şekilde uygulamış, kaplanmış derilerin 23 °C’de ve % 50 bağıl nemde bir hafta süreyle kondüsyonlanmasını sağlamıştır. Araştırma sonucunda ışık haslığı ölçümlerinde UV ışığı etki süresi arttıkça renk derinliğinde azalma gözlemlendiğini ve özellikle bu azalmanın tokoferol uygulanmayan deri örneklerinde daha belirgin bir biçimde ortaya çıktığını ifade etmiştir. Araştırmacı, bu durumun, tokoferolün derinin UV ışınlarına karşı

dayanımını artırarak solmayı azalttığı ve ışık haslığı üzerinde olumlu etki gösterdiğini kanıtladığını belirtmiştir.

Van Beek ve Heertjes (1966), adlı araştırmacılar boyarmaddelerin stabiliteleri üzerine çalışarak buna etkili faktörleri ortaya çıkarmışlardır. Birçok otomobilde kullanılan döşemelik deriler, görünüş ve estetik değer kazandırabilmek amacıyla renklidir. Güneş ışığı, renkli moleküllerin parçalanıp daha küçük parçalara ayrılmasına, bu şekilde de sararma veya ağarma şeklinde etkilere yol açan bir yüksek enerji kaynağıdır. Deride UV ve ısı dayanımı, özellikle araba döşemelik derilerde oldukça önemli kalite ölçütlerindendir. Araç içindeki yüksek sıcaklık ve nem, deride olumsuz etkilere yol açabilmektedir. Özellikle sıcaklığın 100 C°'nin üzerine çıktığı durumlarda, panellerde ve konsollarda kullanılan kromsuz derilerde, düşük ısı dayanımı sebebiyle, büzüşme sorunları ortaya çıkabilmektedir. Diğer bir problem ise, daha natürel bir görünüm için açık tonlu pigmentlerin kullanılmadığı ve anilin görünümünün istendiği krast derilerde gözlenen düşük ışık haslığı durumudur. Sentetik polimerlerde hidroksibenzofenonlar gibi UV absorbanları plastiğin ve renklendiricinin ışık dayanımını artırabilmek amacıyla geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Bunlar ayrıca güneş kremlerinde cilt koruma ürünleri olarak da kullanılmaktadır. Ancak benzofenonların alerjik reaksiyonlara yol açabildiği rapor edilmiştir. Antioksidanlar, genellikle, güneş kremlerinin içerisinde serbest radikal yakalayıcıları olarak yer almaktadırlar. Tokoferol yani vitamin E, potansiyel bir serbest radikal yakalayıcısıdır ve UV ışığından kaynaklanan cilt tahribatlarına karşı etkili bir koruyucu maddedir. Bu madde, hafif sarı renkli, yağlarda çözünen bir yağdır. Bir antioksidan olarak E Vitaminin işlevi, zincir reaksiyonu başlatabilecek serbest radikalleri etkisizleştirerek peroksit oluşumunun ve bunların son parçalanma ürünlerinin açığa çıkmasını engellemektir.

Birçok renkli materyallerin uzun süreli ışığa maruz kalmaları durumunda, renklerinde değişim veya solma ortaya çıkmaktadır. Fotokimyasal bir reaksiyonda, etkileşime giren moleküllerden en az birinin ışığı absorbe etmiş olması gerekir. Etkileşim sonucu bu bileşik uyarılmış duruma geçmektedir. Bir sistemde, boyarmaddenin stabilitesiyle ilgili olarak üç temel fotokimyasal reaksiyondan bahsetmek mümkündür. Birincisi, boyanın ışığı absorbe etmesi ve

bu boya molekülünün uyarılmış halde iken stabil olmaması sebebiyle parçalanmasıdır. İkinci durum ise uyarılmış boya moleküllerinin ortamda mevcut olan moleküllerle etkileşime girmesidir. Eğer ortamda etkileşime girecek molekül yoksa bu durumda aktif boya molekülleri fiziksel deaktivasyon işlemleri ile eski durumlarına geri dönerler. Bu durumda herhangi bir renk açılması gözlenmez. Üçüncü ihtimal ise, boyalar dışındaki maddelerin ışığı absorbe etmesi ve uyarılmış halde iken boyar madde ile reaksiyona girmesidir. Aromatik organik bileşikler, alifatik organik bileşiklere göre ışınlarla daha az stabil oldukları için, yüksek enerjili UV ışınlarını absorbe etme eğilimleri daha yüksektir. Aromatik organik içeriğe sahip tanenler ve boyalar, yapıları gereği ışık haslıkları düşük bileşiklerdir. Renkli materyallerdeki renk açılması olayında etkili faktörler içsel ve dışsal faktörler olarak sınıflandırılabilir. İçsel faktörler, boyanın yapısı ve özellikleri, boyanın uygulandığı materyalin yapısı ve özellikleri, boyanın mevcut fiziksel durumu ve sistemde yer alan diğer maddelerin özellikleri şeklindedir. Dış faktörler ise atmosferik nem, sıcaklık ve örneğin maruz kaldığı ışınların spektral dağılımı olarak ifade edilebilir (Özgünay, 2008).

Noferi at al. (1997), adlı araştırmacı, ahşap materyallerde yüzey koruma finisajlarının antioksidan özelliklerinin, hidrolize ve poliflavonoid tanenler gibi doğal fenolik ve polifenolik materyallerle iyileştirilmesi üzerine çalışma yürütmüştür. Poliflavonoid yapıları tanenlerin, flavan-3-ollerin doğal yapıları polimerleri olduğunu, bunların yüksek oranda fenolik hidroksil içerdiğini belirtmiştir. Bu bileşiklerin karakteristiğinde radikal bileşiklerini stabilize etme eğilimi bulunduğunu belirten yazar, bu stabilizasyon mekanizmasının temelinde yapılarındaki fenollerin bulunduğunu ayrıca yan dal reaksiyonları ile örneğin heterosiklik piran halkasının açılması ile stabilizasyon gerçekleştirebildiklerini ifade etmiştir.

Zhang and Shi (2004), adlı araştırmacılar çalışmalarında kondanse tanenlerin fonksiyonel yapıları olan, epikateşin, epigallokateşin, epikateşingallat, epigallokateşingallat kullanmışlardır. Araştırma neticesinde, epigallokateşingallat (EGcG) ve epikateşingallatin (EcG), epikateşin (Ec) ve epigallokateşine (EGc) göre daha yüksek serbest radikal yakalama aktivitesi gösterdiği belirlenmiştir. Kondanse tanen yapılarında antiradikal aktivite epigallokateşingallat (EGcG)>

epikateşingallatin (EcG)> epigallokateşine (EGc)> epikateşin (Ec) şeklinde belirlenmiştir. Sonuç olarak elektron transfer mekanizması tarafından yönetilen proseste, kondanse tanenlerin hidrolize tanenlere göre daha yüksek antiradikal aktivite gösterdiği ifade edilmiştir

Bitkisel tanenler, ışığa maruz bırakıldıklarında renklerinde kararma ortaya çıkmaktadır. Kondanse tanenlerle tabaklanmış derilerde UV ışığına bağlı olarak meydana gelen renk değişikliği, bitkisel tanenin fenolik yapısında kinon oluşumu sebebiyle deri renginde meydana gelen kararmadır (Pizii et al., 2004).

Kondanse tanenlerle tabaklanmış derilerde ışık etkisiyle meydana gelen bu kararmanın önüne geçilebilmesi için, tanenin kimyasal yapısının modifiye edilmesi gerekir.

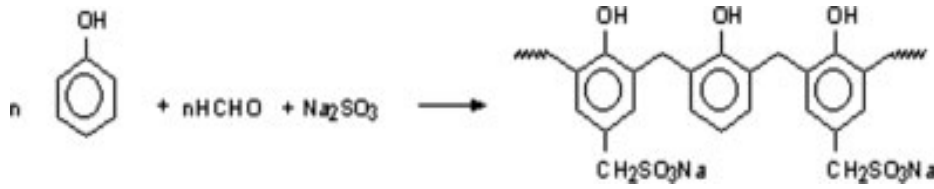
Kimyasal modifikasyon prosesi, çeşitli kimyasal maddeler kullanarak bir bileşiğin özelliğinin değiştirilmesi işlemidir (UPAC, 1997). Bitkisel tanenler, yapılarındaki alifatik ve fenolik hidroksil grupları sayesinde, çeşitli modifikasyonlara uygun bir yapıya sahiptirler. Tanenlerdeki çözünürlük özelliklerinin iyileştirilmesi veya yapılarındaki bazı fenolik fonksiyonel gruplarının elimine edilmesi amacıyla modifiye edilebilirler.

Tanenler uygulanan modifikasyonlar, asetilasyon, metilasyon, sülfütasyon, sülfometilasyon uygulamaları olarak belirtilebilir. Sülfometilasyon, bir maddenin örneğin fenollerin, alkali hidrojen sülfid ve formaldehit ile aynı anda işleme tabi tutulmasına denir. Tabaklama maddesi molekülündeki sülfid veya sülfometil gruplarının sayısı ve pozisyonu tabaklayıcı etekte önemli derecede etki yapar. Araştırmacı bu çalışmada deri ağırlığı üzerinden % 15 valeks kullanarak akrilik asit, potasyum persülfat varlığında tanen ağırlığı üzerinden % 6 sodyum bisülfid ve formaldehit kullanarak valeks tanenine sülfometilasyon uygulaması gerçekleştirmiştir (Özgünay, 2000).

Amin veya amid bileşiğine sülfometil grubunun ( $-CH_2-SO_3R$ ), su çıkışıyla bağlanması sonucu oluşan reaksiyona sülfometilasyon adı verilmektedir. Üre ve

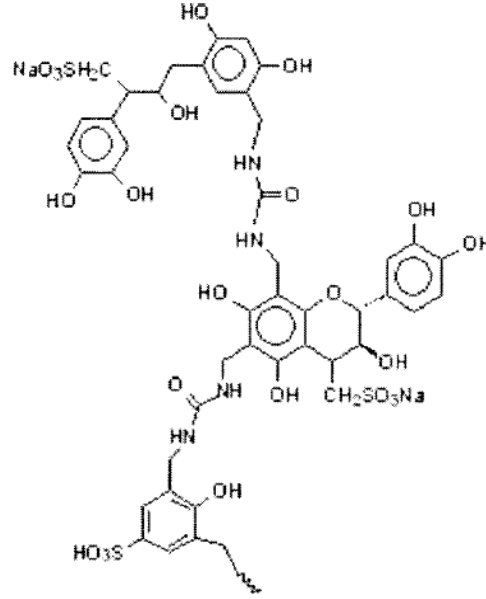
melamin gibi amino reçinelerde oldukça yaygın şekilde kullanılan reaksiyondur (Kaşgöz, 1999).

Frediani et al. (2008), modifiye tanenlerle derilerin tabaklanması adlı çalışmada, tanenlere yönelik sülfıtasyon işlemini, fenol ve formaldehitin polimerizasyonu ile gerçekleşen sentetik tanen üretimine atıfta bulunularak, modifiye tanenin polimerizasyon reaksiyonu ile eş zamanlı olarak gerçekleştirmiştir. Sentetik tanenlerin polimerizasyonu şeklinde gerçekleşen sentez reaksiyonunda, sülfıtasyonda kullanılan sodyum sülfıt, fenollerin polimerizasyonunda çapraz bağlayıcı olarak sisteme katılan formaldehit ile aynı anda reaksiyona sokulmaktadır (Şekil 2.4 Şekil). Araştırmacıya göre bu uygulama ile fenol aromatik halka yapısına sülfometil grubu dâhil edilmektedir.



Şekil 2.4. Fenollerin sülfometilasyonu (Frediani et al, 2008).

Bu sülfıtasyon yöntemi, hem daha sürenin daha kısa olması hem de daha az reaksiyon enerjisi gerektirdiği için daha ekonomiktir. Bu proseste 80°C’lik bir sıcaklıkta fenol, formaldehit ve sodyum sülfıt kullanılarak sülfometil grubu mimoza taneni aromatik halka yapısına dâhil edilmiştir (Şekil 2.5). Bu yolla üretilen sentetik tanenlerin ılık haslıklarının klasik sülfonasyon yöntemiyle üretilen sülfone tanenlere göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir (Frediani et al, 2008).



Şekil 2.5 Mimoza taneninin sülfometilsasyonu (Frediani et al, 2008).

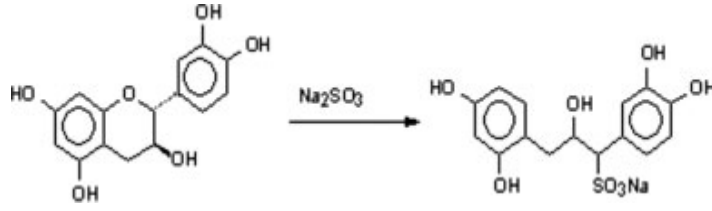
Frediani et al. (2008), çalışmasında mimoza, fenol, üre, formaldehit ve sodyum sülfat kullanarak sentetik tanen üretim prosesine benzer nitelikte bir polimerizasyonla modifiye tanen üretimi gerçekleştirmiştir. Bu uygulamada mimoza taneninin fenolik halka yapısına sülfometil grupları dâhil edilerek ışık haslığı gibi bazı özelliklerin artırılması hedeflenmiştir. Fenolik reçineler fenol ve aldehitlerin özellikle de formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Bu reçinelere oldukça yaygın kullanım alanına sahiptirler. Reaksiyon koşullarının asidik veya bazik oluşuna göre iki tür fenol formaldehit reçine elde edilmektedir. Asidik koşullarda Novalaklar bazik koşullarda ise resol reçineler üretilir.

Pena et al. (2006), çalışmasında Novalak reçine üretimine benzer bir prosesle fenol formaldehit ve mimoza taneninin polimerize olmasını sağlamıştır. Bu amaçla uygulanan polimerizasyonda, % 14'lük bir mimoza tanen çözeltisi 60 dakika süreyle karıştırılmış ve fenol-formaldehit-tanen Novalak reçine sentezi gerçekleştirilmiştir.

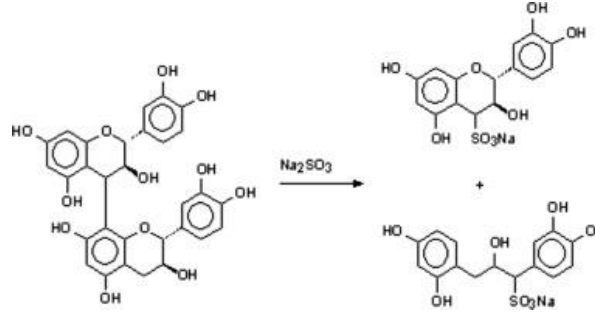
Krom tabaklama, özellikle yumuşak deriler için uygundur, kimyasal ve fiziksel olarak dayanıklılık kazandırırken, deri fleksibilesini olumsuz etkilemez, deriye yüksek ışık haslığı kazandırır ve yüksek büzülme sıcaklığı sağlar. Buna

karşın, bitkisel tanenlerin deriye karşı astrigensleri yüksektir ve fark edilir bir sıklık ve tokluk kazandırır. Bu tanenlerin, ışığa maruz kalmaları durumunda karama ve düşük sıcaklıklarda büzüşme gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlardan dolayı bunlar krom tuzlarına göre daha sınırlı kullanımları söz konusudur. Bununla birlikte Melamin-Üre-Formaldehit (MUF) gibi bazı sentetik reçineler, ışık tarafından uyarılmasıyla parçalanmaya daha dayanıklı, açık renkli derilerin üretimine imkân verirken ve krom ve bitkisel tabaklama maddelerinin sahip olduğu bazı avantajlara sahip değildir. Bitkisel tanenlerin tabaklama özelliklerini iyileştirerek kroma alternatif hale getirmek ve aynı zamanda krom tabaklama maddelerinin kazandırdığı olumlu özellikleri deriye kazandırabilmek önem kazanmıştır (Simon and Pizzi, 2003). Aynı araştırmacılar, Melamin-Üre-Formaldehit (MUF) reçinesi ile bitkisel bazı tanenlerin kombinasyonları ile ortaya çıkan sinerjinin etkilerini, büzülme sıcaklığı ve ışık haslığı kriterleri açısından irdilemişlerdir. Bitkisel tabaklama maddesi olarak kestane, sülfite kebrako ve mimoza kullanılmıştır. Bu bitkisel tanenlerle, MUF farklı oranlarda kombine edilerek tabaklama yapılmıştır. Renk ölçümleri kolorimetre ile ölçülmüştür. Kestanenin diğer tanenlerden daha iyi ışık haslığı gösterdiği, MUF ile tanenlerin kombinasyonlarında ise melamin içeriğinin artmasıyla ışık haslığının arttığı belirtilmiştir.

Endüstriyel anlamda sülfıtasyon işlemi, sülfür dioksit, sodyum sülfıt, sodyum tiyosülfat veya sülfürik asit kullanılarak polimerik bileşiklerin yapısına sülfonik grup dâhil edilmesi ve suda çözünürlüklerinin artırılması işlemidir.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 'ün indirgen etkisinden yararlanılarak, uygun sıcaklık eşliğinde, kondanse tanenin hidrokinonik parçasının oksidasyonu bertaraf edilebilmektedir (Frediani et al, 2008). Araştırmacı  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 'ün tanenle olan reaksiyonunda iki tip polimer ortaya çıktığını, bunlardan birincisinin piran halkasının açılması neticesinde, kateşin grubun monomerik formuyla gerçekleşen bileşik olduğunu (Şekil 2.6), ikinci reaksiyon türünün ise, kateşinin dimerik formu üzerinden yürüdüğünü ve C-4, C-6 veya C-8 pozisyonlardaki interflavanoid halka açılması sonucunu verdiğini belirtmiştir (Şekil 2.7).

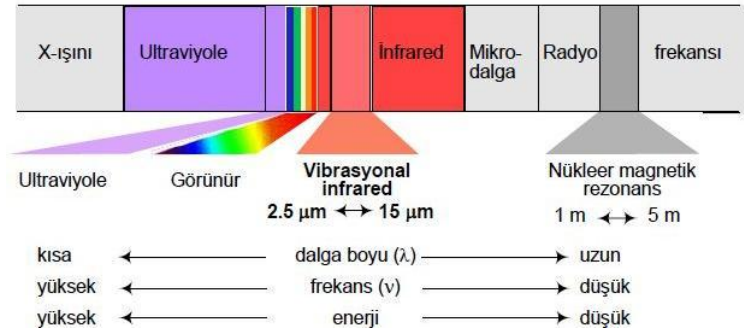


Şekil 2.6 Sülfıtasyon; Piran halkasının açılması (Frediani et al, 2008).

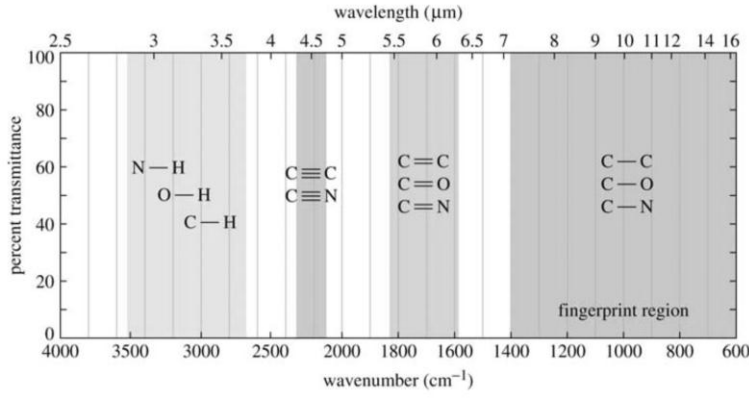


Şekil 2.7 Sülfıtasyon; İnterflavanoid halka açılması (Frediani et al, 2008).

Elektromagnetik Spektrumun infrared (IR) bölgesi, dalga sayısı  $12800-10\text{ cm}^{-1}$  veya dalga boyu  $0.77-1000\text{ }\mu\text{m}$  aralığındaki ışını kapsar (Şekil 2.8). Infrared (IR) spektroskopisi moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Molekülün parmak izi molekülün bütününe ve eğilme titreşimleri kuantize olmuştur. Enantiomerler dışında hiçbir molekül aynı IR spektrumuna sahip olamaz. Basit gerilme ( $1600-3500\text{ cm}^{-1}$ ) ve kompleks titreşimler ( $600-1400\text{ cm}^{-1}$ ) parmak izi bölgesi olarak ifade edilir (Şekil 2.9) (Skoog, 1998).



Şekil 2.8 Elektromagnetik spektrum (Skoog, 1998).



Şekil 2.9 IR spektrumu( Skoog, 1998).

Kaner (2004), deri üreiminde kullanılan bitkisel tanenlerin her birinin kendine özgü bir rengi bulunduğunu ve bu renklerin tabaklanmış derinin renk tonu üzerinde etkili olduğunu ve buna bağlı olarak üretim aşamasında önem arz ettiğini belirtmiştir.

Yılmaz (2002), CIE Lab renk uzayının bileşen değerlerinin; L parlaklık, a, b tonlama ve doygunluk olduğunu, L değerinin, bir rengin açıklığını, a ve b değerlerinin ise rengi oluşturduğunu belirtmiştir. Ölçümlerde, L (parlaklık-renkteki açıklık), a (kırmızı-yeşil renk koordinatı) ve b (sarı-mavi renk koordinatı) renk parametreleri okunduğunu, a ve b koordinatları -60 ile +60 değerleri arasında, L değeri ise 0-100 değerleri arasında değişim gösterdiğini belirtmiştir. C değerinin renk doygunluğunu, h değerinin ise renk tonu derecesi olduğunu ifade etmiştir.

Mutlu ve Bulu (2004), deri renginin belirlenmesinin mamul derilerin değerlendirilmesinde önemli bir faktör olduğunu, ancak insan gözünün yapısındaki kısıtlamalar nedeniyle, renk değerlendirirken kolaylıkla hata yapılabildiğini belirtmiştir. Aynı araştırmacılar, üretimde renklerin ve renk farklılıklarının kesin olarak ölçülebilmesi ve renk konusunda iletişim için renk ölçüm cihazlarına ve elde edilen ölçümlerin değerlendirildiği renk sistemlerine ihtiyaç bulunduğunu ifade etmişlerdir. Bu amaçla spektrofotometrik yöntemlerden faydalanmak gerektiğini ve renge ait değerleri ifade eden L, a, b düzlemlerinden yararlanılarak ölçüm yapılan CIE Lab renk sisteminin kullanılabildiğini belirtmişlerdir.

Öncü (1968), meşe palamutunun üstün kaliteli bir tabaklama maddesi olduğunu ve bununla gerçekleştirilen tabaklama işlemiyle de sağlam sıkı bünyeli, açık renkli deriler elde edilebildiğini ifade etmiştir.

Dikmelik ve Yakalı (1994), meşe palamudunun deriye sarı-kahverengi renk kazandırdığını belirtmişlerdir.

John (1997), meşe palamudu taneni valeks ile tabaklanmış derilerin dolgunluğunun iyi olduğunu, bu tanenle sıkı ve açık sarı pastel renklerde deri elde etmenin mümkün olduğunu belirtmiştir.

Özgünay (2008), araştırmasında pikle sığır derisinin, kondanse ve hidrolize tanenler tabaklanmasıyla elde edilen derilerde UV ışığı etkisiyle renk değişimi olup olmadığı tespit etmiştir. Derilerin ışık haslığını ölçmek amacıyla yapılan çalışmada pikle deri ağırlığı üzerinden, % 14,4 tanen kullanılmış, kondanse tanen olarak kebrako, mimoza ve gambir, hidrolize tanen olarak tara, valeks ve kestane tercih edilmiştir. Araştırmada, bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimleri incelendiğinde, bütün derilerde renk değişimi olduğu gözlenmiş, hidrolize tanenlerin kondanse tanenler göre daha iyi ışık haslığına sahip deri üretimine imkân verdiği gözlenmiştir. Kondanse tanenle içinde mimozanın, hidrolize tanenlerde ise taranın aynı gruptaki diğer tanenlere göre daha iyi ışık haslığı gösterdiği belirlenmiştir. Kondanse tanenlerde kırmızı ve sarı renklilerde renk değişimi kırmızı renge doğru, sarı renkli hidrolize tanenlerde ise daha sarı bir renge doğru renk değişimi olduğu tespit edilmiştir.

Ömür (2009), vaketa derilere yönelik renk ölçümü sonucunda, ortalama 35,95'lik bir L değeri, 9,84'lük bir a değeri, 13,65'lik bir b değeri, 16,98'lik bir C değeri ve 53,54'lük bir h değeri elde edildiğini belirtmiştir.

Hayvansal ve bitkisel kökenli biyolojik materyallerin, işlenmiş ya da işlenmemiş olsun bazı ortak özellikleri bulunmaktadır. Biyolojik malzemenin temel özellikleri, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler olarak ifade edilmektedir. Bu özelliklerden temel ölçüler kavramı içerisinde biyolojik materyalin şekil ve boyut özellikleri yer almaktadır. Dolayısıyla da kalınlık

biyolojik malzemelerde ölçülmesi gereken bir kriter olarak karşımıza çıkmaktadır (Alayunt, 2000).

Bir biyolojik malzeme olan ham derinin kalınlığı, hayvansal kökenli bir ürün olması sebebiyle hayvanın tür ve ırk özellikleriyle, bakım ve besleme koşullarıyla ayrıca iklim koşullarıyla bağlantılı olarak değişmektedir. Ham derinin işleme alınmasıyla fiziksel ve kimyasal işlemler, kalınlık üzerindeki faktörler olarak ortaya çıkmaktadır. Ham deri et tabakasının etleme işlemiyle uzaklaştırılması, tıraşlama ve basınçlı presleme işlemleri kalınlık üzerinde fiziksel faktörler olarak etki ederken, kimyasal olarak da özellikle derinin tabaklanması kalınlığı etkileyen önemli bir faktördür. Tabaklama maddelerinin ham deri doğal liflerinde dolgunluk etkisi göstermesi sebebiyle tabaklama işlemi sonunda derinin kalınlığında değişim gözlenmektedir. Bitkisel kökenli meşe palamudu tabaklama maddesi de ham deri doğal liflerinde bir dolgunluk ve kalınlık artışına neden olmaktadır (Ömür, 2009). Aynı araştırmacı vaketa derilere ilişkin kalınlık ölçümü neticesinde, en yüksek kalınlık değerinin 1,65 mm, en düşük değerin ise 1,24 mm olduğunu belirtmiştir.

Harmancıoğlu ve Dikmelik (1993), büzülme sıcaklığının, ham veya tabaklanmış derinin ısıya dayanımının belirlenmesinde en önemli kriterlerden olduğunu, ham derinin yapısında yer alan lifsel proteinler, aralarındaki doğal bağlar sayesinde 65 °C'deki sıcak suya dayanıklılık gösterebildiğini ve bu sıcaklığa kadar liflerde bir büzülme gözlenmediğini belirtmiştir. Araştırmacılar, bu sıcaklığın üzerindeki değerlerde liflerde sıcaklığın etkisiyle büzülme gözlendiğini, büzülme sıcaklığının artırılması yani derinin daha yüksek sıcaklıklarda büzülmeden kalabilmesi amacıyla tabaklama işlemi uygulanması gerektiğini ve bu işlemle deri lifleri arasında yeni bağların kurularak büzülme sıcaklığı değeri yükseldiğini belirtmişlerdir.

John (1997), büzülme sıcaklığı değeri her bir tabaklama maddesi türüne göre değişiklik gösterdiğini, bu farklılığın tanenin deri lifleriyle oluşturduğu yeni bağların bağlanma mekanizmalarıyla ilgili olduğunu belirtmiştir. Aynı araştırmacı, büzülme sıcaklığı değerinin farklı tabaklayıcılarla farklı değerler aldığını örneğin, krom tabaklanmış deriler 100 °C'de büzülme gösterirken, bitkisel

tabaklanmış derilerin 70–85 °C’lik sıcaklık değerlerinde büzülme gösterdiğini belirtmiştir.

Dikmelik (1982), valeks-alüminyum kombinasyonu tabaklama üzerine yapmış olduğu çalışmada %10 valeks ile tabaklanan küçükbaş derilerin büzülme sıcaklığı değerinin ortalama 71,5 °C olduğunu ifade etmiştir. Akyüz (1998), bitkisel esaslı tabaklama maddeleri ile giysilik koyun derisi üzerine yapmış olduğu çalışmada, %15 meşe palamodu ekstraktı valeks kullanılarak tabaklanmış derilerin ortalama 82,5 °C’lik bir büzülme sıcaklığına sahip olduğunu belirtmiştir.

Ömür (2009), araştırmasında vaketa derilere ilişkin ortalama büzülme sıcaklığı değerinin 67,26 °C olduğunu tespit etmiştir.

Alayunt (2000), fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip biyolojik materyalin biyoteknik davranışları reoloji kavramı kapsamında incelendiğini belirtmiştir. Güner (2003), reoloji kavramını, bir maddenin akma ve deformasyonunun basınç ve zaman içerisinde incelenmesi şeklinde tanımlamış, cisimlerin, yük, şekil değiştirme ve zaman faktörleri altındaki davranışlarını inceleyen özel bilim dalına reoloji denildiğini belirtmiştir. Aynı araştırmacı, biyolojik malzemelerin yük altındaki davranışları mekanik özellikler kavramı altında incelendiğini, biyolojik malzemelerin statik ya da dinamik yük altında uzayıp kısalıklarını ve materyale uygulanan kuvvetin materyalde deformasyona ve akışa neden olduğunu belirtmiştir. Yazara göre materyallerin kuvvet, deformasyon ve zaman ilişkilerini inceleyen bilim dalı reoloji adı verilmektedir.

Alayunt (2000), biyolojik materyallerin kuvvet etkisi altında farklı davranışlar gösterebildiğini, uzama, elastik ya da plastik deformasyonlar gösterebildiği gibi kopma da söz konusu olabileceğini belirtmiştir. Yazar, bu durumun ürünün nemi, porozitesi, kalınlığı, gibi özelliklerine bağlı olarak değiştiğini belirtmiştir. Başaran (1993), bu biyolojik malzemenin çeşitli etkilere karşı davranışını ölçmek için çeşitli mukavemet testleri geliştirildiğini, bu testler arasında kopma, yırtılma ve cilt çatlama mukavemet testleri en çok kullanılanlar olduğunu belirtmiştir.

Deri küçük zorlamalara esneyerek-uzayarak karşılık verir, sürekli etki eden kuvvetin ağır yükü altında büyük bir mukavemet gösterir. Derinin bu özelliği üç boyutlu lif yapısına sahip bir biyolojik materyal olmasından kaynaklanır. Deri liflerindeki her değişiklik dayanıklılık değerini etkiler. Dayanıklılık testlerinden elde edilen veriler ise deriden hangi tip mamul eşya üretilebileceğini ve kullanılabilirlik durumunu belirler. Kopma dayanımının belirlenmesinde kavrayıcı kuvvet derinin bütün kesiti üzerine dengeli dağılır ve lif dokusu bütün olarak kavranır (Toptaş, 1998).

Dikmelik (1982), yerli koyun derilerinin valeks-alüminyum kombinasyonu ile tabaklanmasıyla elde edilen derilerde kopma dayanımı değerinin ortalama olarak  $79,6 \text{ kg/cm}^2$  ve kopma uzaması değerinin % 50,25 olduğunu belirtmiştir.

Sharphouse (1995), bitkisel tabaklama maddeleriyle tabaklanmış küçükbaş derilerde kopma dayanımı değerinin  $100 \text{ daN/cm}^2$  olması gerektiğini belirtmiştir.

Özgünay (2000), İran orijinli koyun derilerinin %15 oranında meşe palamudu kullanarak tabaklanmasıyla elde edilen derilerde kopma dayanımı değerinin ortalama  $65,96 \text{ daN/cm}^2$  ve kopma uzamasının ortalama %49 olduğunu ifade etmiştir.

Özgünay (2005), yerli keçi derilerin meşe palamudu taneni ile tabaklanması sonucunda elde edilen derilere uygulanan kopma dayanımı testleri sonucunda, ortalama olarak  $159 \text{ daN/cm}^2$ 'lik bir değer tespit edildiğini bildirmiştir. Kopma uzaması değerinin ise ortalama %51 olduğunu belirtmiştir.

Ömür (2009), vaketa derilere ilişkin ortalama kopma dayanımı değerinin,  $31,30 \text{ N/mm}^2$  ortalama kopma uzaması değerinin ise %38,43 olduğunu ifade etmiştir.

Yırtılma dayanımı, yüzeyi kullanılan deri tiplerinin büyük bir kısmında en önemli dayanıklılık testlerindendir. Kullanım amacı açısından derinin değerlendirilmesinde yırtılabilirlik de irdelenmektedir (Toptaş, 1998).

Akyüz (1998), yerli koyun derilerinin %10 oranında meşe palamudu taneni valeksle tabaklanması sonucunda ortalama 52,75 daN/cm, %15 valeksle tabaklanması sonucunda ise ortalama 56,72 daN/cm'lik bir yırtılma dayanımı sonucuna varıldığını belirtmiştir.

Özgünay (2005), %20 oranında meşe palamudu taneni kullanarak uyguladığı tabaklama sonrası elde ettiği mamul derilere uyguladığı yırtılma dayanımı testleri sonucunda ortalama olarak 54 daN/cm'lik bir yırtılma dayanımı değeri elde edildiğini tespit etmiştir.

Ömür (2009), çalışmasında vaketa derilere ilişkin ortalama yırtılma dayanımı değerinin 94,22 N/mm olduğunu belirtmiştir.

Özgünay (2000), mamul derilerin kullanıma sunulmadan önce kullanım amacına yönelik belli bir form vermek amacıyla bazı işlemlerden geçtiğini, bu işlemlerden birisinin de dikiş yolu ile deriye belli bir şekil veya form verme işlemi olduğunu ifade etmiştir. İşte bu noktada dikilen derilerin kullanım sırasında dikiş noktalarına binecek olan yüke dayanımlarını bilmek önem kazanır. Bu sebeple derinin göz önünde bulundurulması gereken mukavemet özelliklerinden birisinin de dikiş yırtılma mukavemeti olduğunu belirtmiştir.

Akyüz (1998), ayakkabılık ve giysilik deriler gibi kullanım anında dikiş yerlerine yük binen deri ürünlerin birleşme yerlerinde ayrılıp ayrılamayacağını kontrolünün mutlaka yapılması gerektiğini, bunun da dikiş yırtılma dayanımı testi ile derilerin giyim koşullarında, dikişlerin kolayca yırtılıp yırtılmayacağını belirleyen bir dayanım testi olduğunu ifade etmiştir. Aynı araştırmacı, yerli koyun derilerinin %10 oranında meşe palamudu taneni valeksle tabaklanması sonucunda ortalama 105,7 daN/cm; %15 valeksle tabaklanması sonucunda ise ortalama 108,41'daN/cm'lik bir dikiş yırtılma dayanımı sonucuna varıldığını belirtmiştir.

Özgünay (2000), İran orijinli koyun derilerinin %15 oranında meşe palamudu kullanarak tabaklanmasıyla elde edilen derilerde dikiş yırtılma mukavemeti değerinin ortalama 52,46 daN/cm olduğunu ifade etmiştir.

Ömür (2009), çalışma kapamında vaketa derilere ilişkin ortalama dikiş yırtılma dayanımı değerinin 269,93 daN/cm olduğunu belirtmiştir.

Sırça dayanımı ve gerilebilirlik, genellikle ayakkabı yüzçük deriler için önem taşıyan bir dayanım türü olmasına rağmen, deri cildinin sahip olduğu özellikler hakkında bilgi vermesi açısından tüm mamul deriler için önemli bir fizikomekanik ölçümdür (Özgünay, 2005). Aynı araştırmacı, meşe palamudu taneni vaksle gerçekleştirilen tabaklama işleminde, düşük nüfuziyet, deri cildinde tanen yığılması ve cildin kabalaşması gibi dezavantajlar bulunduğunu belirtmiş ve yerli keçi derisinin meşe palamudu ekstraktı ile tabaklanması sonucunda, deri ciltlerinde belirgin bir taneleşme ve kabalaşma olduğu sonucuna varmıştır. Araştırmada yerli keçi derilerin meşe palamudu ile tabaklanması ile elde edilen deri numunelerine uyguladığı sırça dayanımı ve gerilebilirlik testlerinde, cilt çatlama kuvvetini ortalama 8–12 kg, cilt patlama kuvvetini ise ortalama 31–44 kg olarak bulmuştur

Ömür (2009), araştırmada vaketa derilere ilişkin ortalama sırça çatlama kuvveti değerinin 47,56 kg, ortalama sırça çatlama yüksekliği değerinin ise 8,76 mm olduğunu belirtmiştir. Aynı araştırmacı vaketa derilere ilişkin ortalama sırça patlama kuvveti değerinin 62,68 kg, ortalama sırça patlama yüksekliği değerinin ise 11,42 mm olduğunu ifade etmiştir.

Bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı testi özellikle ayakkabı yüzçük deri olarak kullanılacak deri tiplerinde önem arz etmektedir. Ayakkabı yüzçük deriler, ayakkabının kullanımı esnasında birçok bükülme ve gevşeme hareketine ve bu hareketlerden kaynaklanan bir kuvvet etkisine maruz kalmaktadır. Ayakkabıyı oluşturan deri materyalinin bu bükülme ve gevşeme hareketine dayanıklı olup olamayacağı bu testle verilen yapay bükülme ve gevşeme hareketiyle ölçülmektedir. Nitekim Yakalı (1982), bu testte belli sayıda bükülmeden sonra gerek finisajda gerekse derinin kendisinde bir hasar olup olmadığının incelendiğini ve derinin kullanım ömrü hakkında bilgi verdiği için önemli fiziksel dayanım özelliklerinden biri olduğunu belirtmiştir.

Başaran (1993), ayakkabının giyimi esnasında hataların genelde sayanın yüz kısmında oraya çıktığını ve bu bölgede devamlı bükülmeden dolayı renk değişimi, cilt çatlaması, deri liflerinin tahribata uğraması ve derinin yırtılması gibi hataların ortaya çıkabileceğini belirtmiştir. Bu çalışmada bükülme hareketi sonrası ortaya çıkan deri hatalarını standartta yer aldığı gibi 1-5 arası numaralarla ifade etmiştir. Buna göre 1 kaba sırça kıvrımı, 2 baskılı sırça görünümü kaybı, 3 sırça çatlaması, 4 liflerin tozlaşması ve 5 liflerin deri kalınlığı boyunca yırtılmasını ifade etmektedir. 10.000 bükülme hareketi sonucunda keçi glase ve sığır vidala derilerde hiçbir hasar görülmediğini tespit etmiştir.

Ömür (2009), araştırma kapsamında, sığır derilerinin meşe palamudu ile geleneksel tabaklanmasıyla elde edilen vaketa deri örnekleri ile çalışmış ve bunlara 10.000 bükülme hareketi verilerek gerçekleştirilen bükülme hareketi sonucunda sadece bir (1) deri örneğinde sırça çatlaması ve yırtılması şeklinde hasar gözlemlendiğini dokuz (9) deri örneğinde hiçbir hasar gözlenmediğini ayrıca deri numunelerinin hiçbirinde delinme olmadığını belirtmiştir. Çalışmada vaketa derilere 100.000 bükülme hareketi verilerek gerçekleştirilen bükülme hareketi sonucunda deri örneklerinin tümünde sırça çatlaması ortaya çıktığı, deri örneklerin altısında (6) deri sırçasında yırtılma gözlenirken dört (4) örnekte yırtılma gözlenmediği belirtilmiştir. Dört deri (4) örneğinde ise delinme ortaya çıktığını ifade etmiştir.

Mamul derinin içerdiği nem miktarı deri kalitesini etkilemektedir. Nem miktarı derinin bulunduğu ortama göre değişir. Üretim tekniği ve mamul deri tipi de derinin içerdiği rutubet miktarı üzerine etkilidir (Özgünay, 2000). Dikmelik, (1982), çalışmasında bitkisel-alüminyum tabaklanmış giysilik koyun derilerinde rutubet miktarının % 16 olduğunu belirtmiştir.

Hakimoğlu (1990), ayakkabı astarlık derilerde rutubet oranının en fazla % 18 olması gerektiğini belirtmiştir. Özgünay (2000), normal valeksle tabaklanmış derilerde % 7,05 rutubet oranı tespit edildiğini, en düşük rutubet değerini ise sodyum tiyo sülfat ile modifiye edilmiş valeksle tabaklanan derilerde elde edildiğini ve bu oranın % 6,2 olduğunu belirtmiştir.

Sharphouse (1995), bitkisel tabaklanmış krom retenajlanan giysilik derilerde olması gereken en yüksek yağ oranının % 10 olması gerektiğini belirtmiştir.

Bitkisel tabaklanmış ayakkabı yüzlük derilerde yağ oranının % 3-12 oranında, bitkisel tabaklanmış kemerlik derilerde ise % 10-25 oranında olması gerektiği belirtilmiştir (UNIDO, 1994).

John (1997), saraciyelik olarak üretilen bitkisel tabaklanmış sığır derilerinde diklor metanda çözünen yağ içeriğinin % 5-11 olması gerektiğini belirtmiştir.

BASF (1996), deri teknolojistleri için el kitapçığında, yüzlük deriler için % 5-11, bitkisel deriler için % 3-8 yağ oranları önerilmektedir. Özgünay (2000), en yüksek yağ oranının % 15,4 ile sodyum metabisülfite ile modifiye edilmiş valeksle tabaklanan derilerde tespit edildiğini, akrilik asit sülfometilleme modifikasyonundan elde edilen valeksle tabaklanan derilerde ise en düşük yağ değerinin tespit edildiğini ve bu oranın % 11,55 olduğunu belirtmiştir.

BASF (1996), deri teknologları için el kitapçığında, bitkisel tabaklanmış fantezi derilerde suda çözünen madde miktarının % 6'yı aşmaması gerektiğini belirtmiştir.

Akyüz (1998), bitkisel tabaklayıcılarla gerçekleştirdiği tabaklama denemeleri sonucunda % 15 valeksle tabaklanan derilerde suda çözünen madde oranının % 6,9 olduğunu belirtmiştir. Özgünay (2000), valeks modifikasyonları ile tabaklanmış deriler içinde suda çözünen madde oranı en yüksek olanın sodyum metabisülfite ile modifiye edilen tabaklayıcıdan elde edildiğini, bu oranın % 3,75 olduğunu, en düşük oranın ise % 3 olduğunu ve sodyum tiyosülfat ile modifiye edilen valeksle tabaklanan deriden elde edildiğini ifade etmiştir.

Özgünay (2000), valeks n-modifikasyonları ile tabaklanmış deriler içinde sülfat külü oranı en yüksek olanın sodyum metabisülfite ile modifiye edilen tabaklayıcıdan elde edildiğini, bu oranın % 2,27 olduğunu, en düşük oranın ise % 1,13 olduğunu ve sodyum tiyosülfat ile modifiye edilen valeksle tabaklanan deriden elde edildiğini ifade etmiştir.

BASF (1996), deri teknologları için el kitapçığında, bitkisel tabaklanmış ayakkabı yüzölçüm derilerde toplam sülfat kütle miktarının % 2,5 oranında olabileceği belirtilmiştir. Dikmelik (1982), çalışmasında bitkisel-alüminyum tabaklanmış giysilik koyun derilerinde deri maddesi oranının % 59,8 olduğunu belirtmiştir. Özgünay (2000), valeks modifikasyonları ile tabaklanmış deriler içinde deri maddesi oranı en yüksek olanın sodyum tiyosülfat ile modifiye edilen tabaklayıcıdan elde edildiğini, bu oranın %54,65 olduğunu, en düşük oranın ise % 45,90 olduğunu ve sodyum metabisülfid ile modifiye edilen valeksle tabaklanan deriden elde edildiğini ifade etmiştir.

Akyüz (1998), denemelerde % 15 valeks kullanarak gerçekleştirdiği giysilik koyun derisi tabaklama uygulamasında ortalama % 52,96 oranında deri maddesi tespit edildiğini, sumakla bu oranın % 58,82 olduğunu belirtmiştir.

Özgünay (2000), valeks modifikasyonları ile tabaklanmış deriler içinde tabaklama sayısı değeri en yüksek olanın sodyum metabisülfid ile modifiye edilen tabaklayıcıdan elde edildiğini, bu oranın %60,07 olduğunu, en düşük oranın ise % 41,93 olduğunu ve sodyum tiyosülfat ile modifiye edilen valeksle tabaklanan deriden elde edildiğini ifade etmiştir.

Akyüz (1998), denemelerde % 15 valeks kullanarak gerçekleştirdiği giysilik koyun derisi tabaklama uygulamasında ortalama % 34,55 oranında deri maddesi tespit edildiğini belirtmiştir.

UNIDO (1994), bitkisel tabaklanmış hafif derilerde tabaklama sayısının en az 50 olması gerektiğini bildirmiştir.

Son yıllarda deri sanayi ekolojik ve toksikolojik açıdan çevre ve insan sağlığına uygun deri üretimi talebinin artmasına bağlı olarak formaldehit gibi bileşiklerin toksik etkisi nedeni ile deri üretiminde direk kullanımı kısıtlanmıştır. Eko-etiketlemeye olan farkındalığın artması nedeniyle global deri marketlerinde formaldehit içermeyen deri ürünlerine olan talep artmıştır (Germann and Meyndt, 2005).

Ancak deri üretiminde kullanılan sentetik tabaklama maddeleri, reçineler, naftalin esaslı maddeler, oksazolidin, fenol bileşikleri, boya ve finisaj maddelerinin üretiminde ve modifikasyonlarında formaldehitten yararlanılmaktadır. Formaldehit deri kimyasallarının bir araya gelerek daha büyük moleküller oluşturmalarını sağlar, bu nedenle kondenzasyon ürünler olarak adlandırılır. Önce bu kimyasal reaksiyonlar meydana gelir, aromatik maddelerle reaksiyona giren formaldehit artık mevcut değildir ve tespit edilemez. Yalnızca tamamıyla reaksiyona girmemiş formaldehitin küçük miktarları ve üretimde biraz aşırı kullanılan (fakat gerekli olan) serbest formaldehit olarak deride tespit edilebilir. Özellikle reçine tabaklama maddeleri ve fiksasyon maddeleri derideki formaldehitin en önemli nedenidir (Çolak ve Dandar, 2008).

Aynı yazarlar, araştırmada pikle ve retenaj işleminde farklı dozlarda kullanılan deri örneklerinden kontrol grubu örneklerinde serbest formaldehit içeriğinin 44,97 mg/kg olarak bulunduğunu, tüm test örneklerinde tannik asitin kullanım oranına bağlı olarak derideki serbest formaldehit oluşumunun azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca tannik asidin kullanım oranının % 0,1'den % 3'e doğru artmasıyla deride ortaya çıkan serbest formaldehit miktarının düştüğünü ifade etmişlerdir (Çolak ve Dandar, 2008).

Gülümser (2001), çeşitli işletmelerden alınan giysilik deri örneklerindeki formaldehit miktarının ölçümüne yönelik araştırmasında, derilerdeki formaldehit değerlerinin 300 ppm'in altında bulunduğunu ve örneklerin % 55'inin 75 ppm üstünde, % 80'inin ise 20 ppm'in üstünde formaldehit içerdiğini belirtmiştir.

### **3. MATERYAL VE METOD**

#### **3.1 Materyal**

##### **3.1.1 Deri materyali**

Bitkisel tabaklama işleminde deri materyali olarak, pH değeri 2,5 olarak ayarlanmış ve ağırlıkları ortalama 10 kg olan 10 adet yerli pikle bütün sıgır derileri kullanılmıştır. Pikle derilerin kalınlığı 1,4 mm olacak şekilde ayarlanmıştır.

##### **3.1.2 Bitkisel tabaklamada kullanılan tanenler**

Bitkisel tabaklama işlemine yönelik ön denemeler kapsamında, hidrolize tanen grubundan valeks ve kestane, kondanse tanenlerden ise mimoza ve kebrako kullanılmıştır.

Mimoza ve kebrako tanenlerin yer aldığı kondanse tanen grubu ile tabaklanan derilerde meydana gelen renk değişim ortalamasının, hidrolize tanen grubunda yer alan valeks ve kestane tanenleri ile tabaklanan derilerin ortalama renk değişiminden daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.4.). Bu ölçüm neticesinde ve literatürde Özgünay (2008), Pizzi et al, (2004), Frediani et al., (2008), adlı araştırmacıların belirttiği gibi ana denemelerde daha düşük ışık haslığı gösteren kondanse tanenler grubundan mimoza ve kebrako tanenlerinin kullanılması uygun görülmüştür.

##### **3.1.3 UV stabilizasyon işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler**

Ana denemelerde kullanılacak olan UV stabilizatörünün belirlenebilmesi amacıyla, stabilizatörler 0,1g/l, 0,5g/l ve 1 g/l oranlarında 7 Be°'lik tanen banyolarına ilave edilmiş ve bunların renk değişimini azaltma yönündeki etkileri tespit edilmiştir. Yapılan ön denemeler neticesinde UV stabilizatör oranının 1g/l olarak seçilmesine karar verilmiştir.

Bitkisel tabaklanmış derilerin ışık haslıklarını artırabilmek amacıyla, uyarılmış hal yok edicisi, antioksidanlar ve UV Stabilizatörleri kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal maddeler ve örnek kodları Çizelge 3.1Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Stabilizasyon Kimyasalları

| UV Stabilizatörü                                                             | Örnek Kodu |
|------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Benzenamin, N-Fenil Reaksiyon Ürünü Aminik Antioksidan                       | AA         |
| Tetrametil Hidroksi Piperidinol, Uyarılmış Hal Yok Edicisi                   | UHY        |
| Sodyum Benzotriazol Bütil Fenol Sülfonat, UV Stabilizatörü                   | UVS-L      |
| Hidrofilik 2-(2-Hidroksifenil)-Benzotriazol,<br>UV Absorber ve HALS Bileşiği | UVA-HALS   |
| Sodyum Benzotriazol Bütil Fenol Sülfonat, UV Stabilizatörü.                  | UVS-P      |
| 4-Metil-2,6-Di-Tert-Butil Fenol,<br>Fenolik Antioksidan                      | FA         |

Denemelerde mimoza ve kebrako kondanse tanenleri ile tabaklanmış derilerde en düşük renk değişim değerinin UVA-HALS kodlu fotostabilizatör kullanıldığında elde edildiği belirlenmiştir (Çizelge 3.6). Bu sebeple ana denemelerde fotostabilizatör olarak kullanılması uygun görülmüştür.

### 3.1.4 Modifikasyon işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal modifikasyon prosesi, çeşitli kimyasal maddeler kullanarak bir bileşiğin özelliğinin değiştirilmesi işlemidir (UPAC, 1997). Bitkisel tanenler, yapılarındaki alifatik ve fenolik hidroksil grupları sayesinde, çeşitli modifikasyonlara uygun bir yapıya sahiptirler.

Modifikasyon uygulamalarında kullanılacak olan yöntemin belirlenmesi amacıyla; melanin, üre ve formaldehitin, formaldehit ve fenolün, formaldehit ile fenol sülfonik asitin, fenol sülfonik asit, üre ve formaldehitin, toluen sülfonik asit ve formaldehitin, farklı süre, oran ve sıralama parametrelerini değiştirerek, kebrako ve mimoza tanenleri ile kondenzasyon polimerizasyonları

gerçekleştirilmiştir. Bunun dışında, mimoza ve kebrako tanenlerinin, sodyum sülfite ile farklı süre, oran ve sıralaması ile polimerize edilmesi sağlanmış ve elde edilen polimerizat ön denemelerde kullanılmıştır. Elde edilen deri numunelerine yönelik ışık haslığı ölçümleri uygulanmıştır. Ölçümler neticesinde renk değişim değerleri ölçülmüş ve bunlardan en iyi sonucu veren sülfometilasyon, Novalak sentez modifikasyonu ve sülfasyon modifikasyonları ana denemelerde kullanılmak üzere seçilmiştir.

Bitkisel tanenlerle tabaklanmış derilerin UV ışığına dayanımını artırmak ve renk değişimlerini azaltabilmek amacıyla, bitkisel tanenlerin kimyasal yapısını değiştirmeye yönelik çeşitli modifikasyonlar uygulanmıştır. Bu modifikasyon işlemleri, sülfometilasyon, sentetik tanen üretim polimerizasyonu (Novalak sentezi) ve sülfasyon uygulamalarıdır. Modifikasyon denemelerinde, analitik saflıkta fenol sülfonik asit, üre, formaldehit, sodyum sülfite ve HALS bileşiği içeren UV stabilizatörü kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal maddeler ve örnek kodu Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Sülfasyonda kullanılan UV stabilizatörü

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| UV Stabilizatörü                | Örnek Kodu |
| Solvent içermeyen HALS bileşiği | UVS-HALS   |

### 3.2 Metod

#### 3.2.1 Denemelerde kullanılan bitkisel tanenlerin belirlenmesi

Bitkisel tabaklama maddeleri kimyasal yapılarına göre, hidrolize ve kondanse tanenler olmak üzere iki temel grupta incelenmektedir. Hidrolize tanen grubunda, sumak, myrobalan, tara, valeks, kestane, divi divi gibi tanenler yer almaktadır. Kondanse tanen grubunda ise mimoza, kebrako, gambir, mangrove gibi tanenler bulunmaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında hidrolize ve kondanse tanen grubundan ikişer örnek seçilmiştir. Bunlar, hidrolize tanen grubundan valeks ve kestane tanenleri, kondanse tanen grubunda mimoza ve kebrako tanenleri olarak belirlenmiştir.

Kullanılacak tanenlerin seçimi ardından daldırma yöntemi kullanılarak bitkisel tabaklama işlemine geçilmiştir. Daldırma yöntemi, havuzlarda geleneksel bitkisel tabaklama yöntemiyle gerçekleştirilen kösele üretiminden yola çıkılarak uygulanmıştır.

Tabaklama öncesi pikle sığır derilerine yönelik depikle işlemi uygulanarak, 2,5 olan pH değeri, 5,5 düzeyine getirilmiştir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3 Pikle bozma reçetesi

| Materyal | Pikle Sığır Derisi    | Sıcaklık | Süre   |
|----------|-----------------------|----------|--------|
| Tartım   | Pikle Ağırlığı+ % 20  |          |        |
| Depikle  | %200 Su 8 °Be         | 30 °C    | 15 dk  |
|          | % 1,2 Sodyum Formiyat |          | 30dk   |
|          | % 2 Sodyum Bikarbonat |          | 240 dk |
| Süzülür  |                       |          | pH=5,5 |
| Durulama | % 200 Su              | 30 °C    | 20 dk  |
| Süzülür  |                       |          |        |

Pikle bozma işleminden sonra 5 cm x 5 cm boyutlarında deri örnekleri kesilmiştir. Kesilen bu deri örnekleri, 250'şer ml'lik beherler içerisinde hazırlanan 7'şer °Be'lik valeks, kestane, mimoza ve kebrako tanen çözeltilerine daldırılmış ve 72 saat bekletilerek tanen penetrasyonu sağlanmıştır. Ardından deriler ılık suda durulanmış ve ışık görmeyen bir alanda kurumaya bırakılmıştır.

Kurutulan deri örneklerinin ışık haslıklarının belirlenmesi amacıyla Xenotest® Alpha Işık Haslığı Ölçüm cihazına yerleştirilmiştir. Derilerin ışık haslığı : Xenon Lambası ile solma testi (TS EN ISO 105-B02) sonucunda derilerde meydana gelen renk değişimlerini belirlemek üzere renk ölçümü uygulanmıştır (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4 Bitkisel tabaklanmış derilerde renk ölçüm değerleri ortalamaları

| Deri Numunesi      | L     | a     | b     | dE    |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| Mimoza UV Öncesi   | 44,87 | 14,57 | 17,46 | 0     |
| Mimoza UV Sonrası  | 29,29 | 20,01 | 16,12 | 16,55 |
| Kebrako UV Öncesi  | 52,39 | 18,24 | 25,4  | 0     |
| Kebrako UV Sonrası | 31,51 | 21,64 | 17,92 | 22,44 |
| Valeks UV Öncesi   | 44,55 | 7,26  | 19,36 | 0     |
| Valeks UV Sonrası  | 40,29 | 9,9   | 21,38 | 5,40  |
| Kestane UV Öncesi  | 53,51 | 8,15  | 21,66 | 0     |
| Kestane UV Sonrası | 46,54 | 10,14 | 25,54 | 8,21  |

n:8

UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişim değerleri göz önüne alınarak hidrolize ve kondanse tanen grubunda yer alan tanenlerin ortalama renk değişim değerleri belirlenmiştir (Çizelge 3.5)

Çizelge 3.5. Bitkisel tanenler ortalama renk değişim değerleri

| Deri Numunesi         | dE    |
|-----------------------|-------|
| Kondanse Tanen Grubu  | 19,50 |
| Hidrolize Tanen Grubu | 6,80  |

n:4

Mimoza ve kebrako tanenlerin yer aldığı kondanse tanen grubunda meydana gelen renk değişim ortalamasının, hidrolize tanen grubunda yer alan valeks ve kestane tanenlerinin ortalama renk değişiminden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu ölçüm neticesinde ana denemelerde mimoza ve kebrako tanenlerinin kullanılması uygun görülmüştür.

### 3.2.2 Denemelerde kullanılan UV stabilizatörünün belirlenmesi

Bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle, renkte kızarma, kararma veya solma şeklinde gözlemlenen renk değişimleri meydana gelmektedir. Bitkisel tabaklama maddelerinin özellikle de kondanse tanenlerin ışığa karşı duyarlı oluşu ve renklerinde meydana gelen kızarma veya kararma etkisi polifenolik yapılarındaki hassasiyetten ileri gelmektedir. Mimoza ve kebrako gibi kondanse bitkisel tanenlerle tabaklanmış derilerde renk koyulaşmasının sebebi, ışığa duyarlı

benzen halkalarındaki komponentlerdir. Bu yapılar, ışık etkisiyle kimyasal olarak değişime uğramakta ve rengin koyulaşmasına sebep olmaktadır.

Serbest radikal oluşumu polimerizasyona sebep olan bağ değişimi ve oksidatif çiftlenmeye sebep olur. Eğer bu durum kromofor grup oluşumunda veya köprülerinde meydana gelirse bu durumda renk değişimi meydana gelir. Flavonoid halka yapısına sahip olan kondanse tanenlerde ise hidrolize tanenlerden farklı olarak, ışığa maruz kaldıklarında belirgin olarak kızarma gösterirler. Bu durum, oksidatif çapraz bağ oluşumunu açıklayan bağlı halka yapısından kaynaklanmaktadır (Covington, 2009).

Flavonoid yapıdaki aromatik çekirdeklerin yakınlığı, serbest radikal oksidatif bağ oryantasyonunun çok kolay bir şekilde gerçekleşeceğini ifade etmektedir. Bu sebeple kondanse tanenler, deri yüzeyinde çok hızlı bir renk değişimi gösterecek şekilde kızarırlar (Covington, 2009).

Mimosa ve kebrako kondanse tanenleri ile tabaklanan derilerin UV ışığına karşı dayanımlarının artırılması ve renklerinde meydana gelen kızarma ya da koyulaşmanın azaltılabilmesi için, UV stabilizatörleri, antioksidanlar ve UV absorbe ediciler kullanılmıştır. Bu fotostabilizatörlerin kullanımı bitkisel tanen daldırma banyosunda veya dolapta tabaklama işlemleri sırasında uygulanmıştır.

Pikle bozma işleminden sonra 5 cm x 5 cm boyutlarında deri örnekleri kesilmiştir. Kesilen bu deri örnekleri, 250'şer ml'lik beher içerisinde hazırlanan 7 °Be'lik mimosa ve kebrako tanen çözeltilerine daldırılmış ve 72 saat bekletilerek tanen penetrasyonu sağlanmıştır. Fotostabilizatör niteliğindeki UVS-P, UVS-L, UHY kodlu kimyasallar daldırma banyosuna 1g/l oranında ilave edilmiştir. UVA-HALS, FA, AA kodlu fotostabilizatörler ise, dolapta bitkisel tabaklama işlemi sırasında, deri ağırlığının % 1'i kadar kullanılmıştır.

Ardından deriler ılık suda durulanmış ve ışık görmeyen bir alanda kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan deri örneklerinin ışık haslıklarının belirlenmesi amacıyla Xenotest® Alpha Işık Haslığı Ölçüm cihazına yerleştirilmiştir. Derilerin ışık

haslığı Xenon Lambası ile solma testi (TS EN ISO 105-B02, 2014 ) sonucunda derilere renk ölçümü uygulanmıştır. Ölçüm sonuçlar Çizelge 3.6 da verilmiştir.

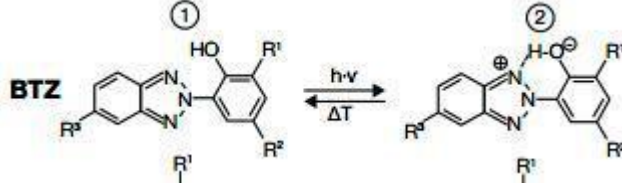
Çizelge 3.6 Bitkisel tabaklama işleminde fotostabilizatör uygulanmış derilerde renk ölçüm değerleri ortalamaları

| <b>Deri Numunesi</b>        | <b>L</b> | <b>a</b> | <b>b</b> | <b>dE</b> |
|-----------------------------|----------|----------|----------|-----------|
| Mimoza Şahit UV Öncesi      | 44,87    | 14,57    | 17,46    | 0         |
| Mimoza Şahit UV Sonrası     | 29,29    | 20,01    | 16,12    | 16,55     |
| Kebrako Şahit UV Öncesi     | 52,39    | 18,24    | 25,4     | 0         |
| Kebrako Şahit UV Sonrası    | 31,51    | 21,64    | 17,92    | 22,44     |
| Mimoza UVS-L UV Öncesi      | 50,12    | 14,66    | 18,17    |           |
| Mimoza UVS-L UV Sonrası     | 30,88    | 20,12    | 17       | 20,03     |
| Mimoza UHY UV Öncesi        | 47,19    | 14,78    | 17,05    |           |
| Mimoza UHY UV Sonrası       | 31,05    | 19,41    | 15,37    | 16,87     |
| Mimoza UVS-P UV Öncesi      | 46,73    | 14,7     | 17,58    |           |
| Mimoza UVS-P UV Sonrası     | 29,25    | 19,57    | 14,54    | 18,39     |
| Kebrako UVS-LUV Öncesi      | 55,42    | 17,25    | 24,73    |           |
| Kebrako UVS-LUV Sonrası     | 32,96    | 21,6     | 18,98    | 23,59     |
| Kebrako UHY UV Öncesi       | 54,29    | 17,91    | 25,41    |           |
| Kebrako UHY UV Sonrası      | 29,64    | 20,66    | 14,85    | 26,96     |
| Kebrako UVS-P UV Öncesi     | 56,77    | 17,35    | 25,21    |           |
| Kebrako UVS-P UV Sonrası    | 31,74    | 21,43    | 16,83    | 26,71     |
| Mimoza AA UV Öncesi         | 47,69    | 15,8     | 19,24    |           |
| Mimoza AA UV Sonrası        | 29,59    | 19,69    | 14,66    | 19,07     |
| Mimoza FA UV Öncesi         | 49,8     | 14,72    | 18,48    |           |
| Mimoza FA UV Sonrası        | 33,22    | 21,64    | 19,46    | 17,99     |
| Kebrako AA UV Öncesi        | 49,84    | 16,39    | 22,52    |           |
| Kebrako AA UV Sonrası       | 29,28    | 19,94    | 19,26    | 21,12     |
| Kebrako FA UV Öncesi        | 55,27    | 16,54    | 23,92    |           |
| Kebrako FA UV Sonrası       | 34,43    | 23,79    | 24,89    | 22,09     |
| Mimoza UVA-HALS UV Öncesi   | 37,76    | 12,89    | 12,34    |           |
| Mimoza UVA-HALS UV Sonrası  | 33,9     | 18,65    | 17,23    | 8,48      |
| Kebrako UVA-HALS UV Öncesi  | 59,64    | 12,06    | 20,64    |           |
| Kebrako UVA-HALS UV Sonrası | 52,34    | 18,64    | 30,41    | 13,86     |

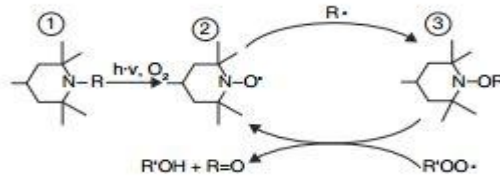
n:4

Çizelge 3.6 incelendiğinde mimoza ve kebrako kondanse tanenleri ile tabaklanmış derilerde en düşük renk değişim değerinin UVA-HALS kodlu fotostabilizatör kullanıldığında elde edildiği belirlenmiştir. Bu sebeple ana denemelerde fotostabilizatör olarak UVA-HALS kullanılması uygun görülmüştür. Mimoza ile tabaklanmış derilerde UVA-HALS uygulanan deri örnek kodu M4, kebrako ile tabaklanmış derilerde ise örnek kodu K4 olarak ifade edilmiştir.

UVA-HALS hidrofilik 2-(2-hidroksifenil)-benzotriazol UV absorberi (Şekil 3.1) ve basit HALS (hindered amine light stabilizer) karışımından oluşan su bazlı bir UV stabilizatörüdür (Şekil 3.2).



Şekil 3.1 2-(2-hidroksifenil)-benzotriazol



Şekil 3.2 Hata! Belgede belirtilen stilde metne rastlanmadı.HALS Bileşiği

### 3.2.3 Denemelerde kullanılan modifikasyon türünün belirlenmesi

Bitkisel tabaklama maddelerinin UV ışığı etkisiyle renk değiştirmesi, kondanse tanenlerle tabaklanmış derilerde kararma veya kızarma şeklinde gözlenmektedir. Kondanse tanenlerin bu olumsuz özelliği özellikle deriden mamul eşyalarda mevcut rengin değişmesine yol açmaktadır. Renk değişikliği kaliteli görüntünün bozulmasına ve mamül deri eşyanın vitrin albenisini olumsuz etkilemektedir.

Aromatik yapılu organik maddeler yüksek enerjili UV ışınlarını absorbe etme eğilimindedirler ve bu sebeple alifatik bileşiklere göre radyasyona karşı daha dayanıksızdırlar. Aromatik organik yapıya sahip olan tanenler ve boyaların ışık haslıkları yapılarındaki bu özellik sebebiyle düşüktür (Özgünay, 2008).

Işık haslıkları iyi olan hidrolize tanenlerin aksine, kondanse tanenler ışığa maruz kaldıklarında kızarmaya başlamaktadırlar. Kondanse tanenlerin, spesifik halka yapıları ve oksidatif çapraz bağ oluşturma hassasiyetleri açısından

bakılması, renk değişimi olayını anlaşılabilir kılmaktadır (Covington, 1997). Kondanse tanenlerle tabaklanmış derilerde ışık etkisiyle renk değişimin azaltılabilmesi için, bu tanenlerin aromatik yapılarında yer alan oksidatif grupların çeşitli modifikasyon yöntemleri kullanılarak ışığa karşı dayanıklı hale getirilmesi gerekmektedir.

Tanenlerin formaldehitte modifikasyonu; ahşap endüstrisinde zank üretiminde, çöktürme kimyasallarının imalatında, iyon değiştirci reçinelerin üretiminde, deri tabaklamada ve benzeri uygulamalarda kullanılagelmiştir. Tanenlerle formaldehit ve ürenin polimerizasyonu ile üretimi söz konusu olan bu polimerizatların sentezinde, model olarak, fenolik reçinelerin sentez reaksiyonu veya kateşinlerin polimerizasyonu ilişkilendirilebilir. Kondanse tanen kategorisinde yer alan mimozanın modifikasyonu sentetik tanen üretimine benzer şekilde, tanenin çapraz bağlayıcı ile polimerize edilmesi esasına dayandırılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada mimoza, fenol sülfonik asit, üre ve sodyum sülfıt kullanılarak polimerize edilmiş ve modifikasyon sağlanmıştır (Frediani et al., 2008).

Farklı modifikasyon işlemleri uygulanmış meşe palamudu taneninin yapısında meydana gelen değişimlerin incelendiği bir çalışmada meşe palamudu tanenine sülfıtasyon ve akrilik asit varlığında sülfometilasyon uygulanmıştır (Özgünay, 2005).

Bu çalışmada, kondanse tanenler grubunda yer alan mimoza ve kebrako tanenlerinin UV ışığına karşı dayanıklılığının artırılması ve bu tanenlerle tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle renklerinde meydana gelen kızarmanın azaltılabilmesi amacıyla sülfometilasyon, Novalak sentezi ve sülfıtasyon modifikasyonları uygulanmıştır. Bu modifikasyonlarla ilgili olarak birçok farklı ön deneme gerçekleştirilmiş, ancak bunlardan 3 tanesi (kondanse tanenlerle tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle kararma etkisini azaltıcı) etki göstermiştir. Bitkisel tabaklama işleminde, belirlenen bu üç yöntemle sentezlenen tanen örnekleri kullanılmıştır (Çizelge 3.7) (Çizelge 3.8).

Çizelge 3.7 Kebrako taneni modifikasyon uygulamaları

| Örnek Adı     | Modifikasyon Uygulaması | Örnek Kodu |
|---------------|-------------------------|------------|
| Kebrako Şahit | Şahit Uygulama          | Kş         |
| Kebrako 1     | Sülfometilasyon         | K1         |
| Kebrako 2     | Novalak Sentezi         | K2         |
| Kebrako 3     | Sülfıtasyon             | K3         |

Çizelge 3.8 Mimoza taneni modifikasyon uygulamaları

| Örnek Adı    | Modifikasyon Uygulaması | Örnek Kodu |
|--------------|-------------------------|------------|
| Mimoza Şahit | Şahit Uygulama          | Mş         |
| Mimoza 1     | Sülfometilasyon         | M1         |
| Mimoza 2     | Novalak Sentezi         | M2         |
| Mimoza 3     | Sülfıtasyon             | M3         |

### 3.2.4 Modifikasyon Uygulamaları

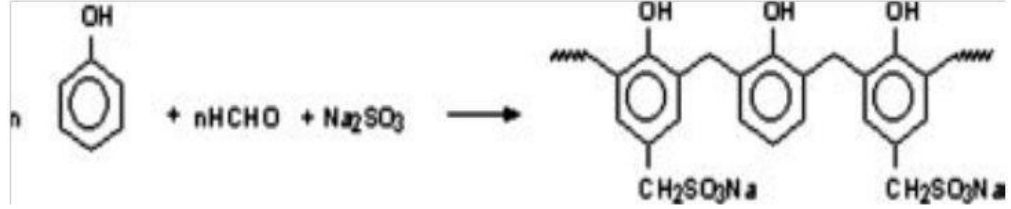
#### 3.2.4.1 Sülfometilasyon

Sülfometilasyon, bir maddenin örneğın fenollerin, alkali hidrojen sülfıt ve formaldehit ile aynı anda işleme tabi tutulmasına denir. Tabaklama maddesi molekülündeki sülfö veya sülfometil gruplarının sayısı ve pozisyonu tabaklayıcı efekte önemli derecede etki yapar (Özgünay, 2000).

Amin veya amid bileşigine sülfometil grubunun ( $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{R}$ ), su çıkışıyla bağlanması sonucu oluşan reaksiyona sülfometilasyon adı verilmektedir. Üre ve melamin gibi amino reçinelerde oldukça yaygın şekilde kullanılan reaksiyondur (Kaşgöz, 1999).

Modifiye tanenlerle derilerin tabaklanması adlı çalışmada, tanenlere yönelik sülfıtasyon işlemi, fenol ve formaldehitin polimerizasyonu ile gerçekleşen sentetik tanen üretimine atıfta bulunularak, modifiye tanenin polimerizasyon reaksiyonu ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Sentetik tanenlerin polimerizasyonu şeklinde gerçekleşen sentez reaksiyonunda, sülfıtasyonda kullanılan sodyum sülfıt, fenollerin polimerizasyonunda çapraz bağlayıcı olarak

sisteme katılan formaldehitte aynı anda reaksiyona sokulmaktadır. Bu uygulama ile fenol aromatik halka yapısına sülfometil grubu dahil edilmektedir (Şekil 3.3) (Frediani et al., 2008).



Şekil 3.3 Fenollerin sülfometilasyonu (Frediani et al., 2008)

Ana denemelerde kullanılmak üzere seçilen modifikasyon uygulamalarından ilki, mimoza ve kebrako çözeltilisine, sodyum sülfite ve formaldehitin yakın zaman aralıkları ile 70-75 °C’de ilave edilmesiyle gerçekleştirilen sülfometilasyon uygulamasıdır. Bitkisel tabaklama işleminde, modifikasyon sonucu elde edilen M1 ve K1 modifiye tanenleri kullanılmıştır.

#### Mimoza Modifikasyon 1

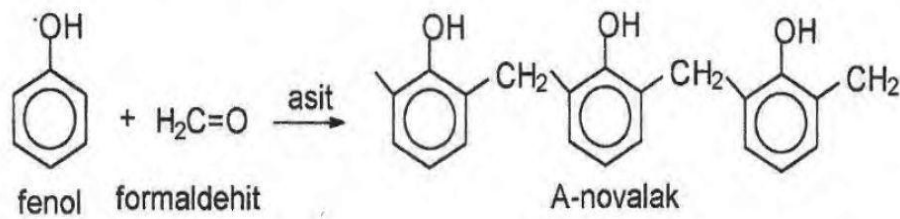
M1 Modifikasyon uygulamasında kondanse tanen olarak mimoza taneni kullanılmıştır. Deri ağırlığı üzerinden % 30 kullanılan mimoza taneninin beher içinde çözünmesi sağlanmış, üzerine tanen ağırlığının % 8 i kadar sodyum sülfite ilave edilmiş ve sıcaklık 70 °C’de sabitlenmiştir. Ardından tanen ağırlığı üzerinden % 8 formaldehit ilave edilmiş ve M1 modifiye taneni elde edilmiştir.

#### Kebrako Modifikasyon 1

K1 Modifikasyon uygulamasında kondanse tanen olarak kebrako tanen kullanılmıştır. Deri ağırlığı üzerinden % 30 kullanılan kebrako taneninin beher içinde çözünmesi sağlanmış, üzerine tanen ağırlığının % 8 i kadar Sodyum Sülfite ilave edilmiş ve sıcaklık 70 °C’de sabitlenmiştir. Ardından tanen ağırlığı üzerinden % 8 formaldehit ilave edilmiş ve K1 modifiye taneni elde edilmiştir.

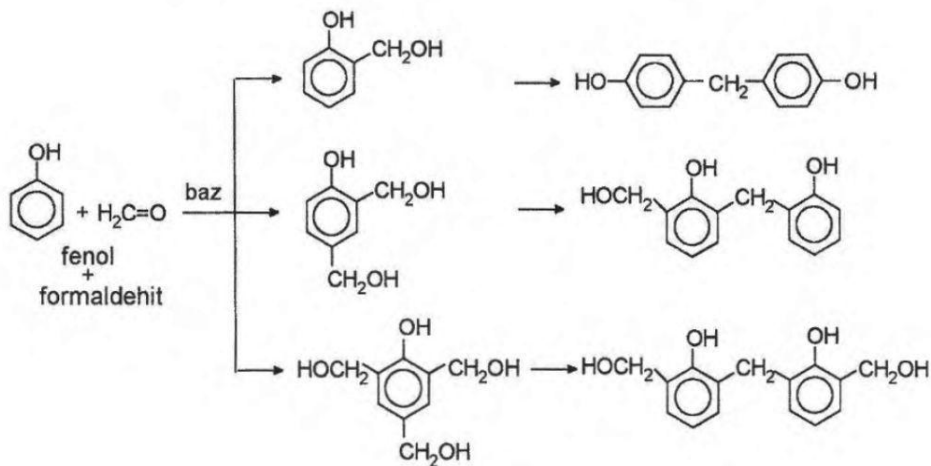
#### 3.2.4.2 Novalak sentez modifikasyonu

Bakalit olarak bilinen fenol ve formaldehit reçineleri Baekeland tarafından 1872’de sentezlenmiştir. Fenol/formaldehit mol oranına bağlı olarak iki farklı tür fenolik reçine üretilir. Fenol/formaldehit oranı 1’den büyük seçilir ve asidik koşullarda tepkime yürütülürse A-novalak reçinesi adı verilen ürün elde edilir (Şekil 3.4) (Saçak, 1998).



Şekil 3.4 Novalak sentezi

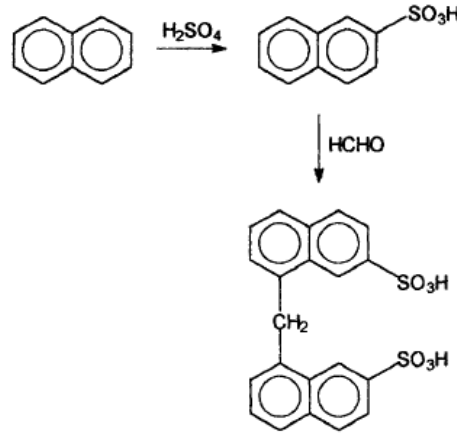
Bazık koşullarda yürütülen tepkimeler bakalit verir. Fazlaca formaldehit kullanılarak (örneğin; 1 mol fenol; 1,5 mol formaldehit) elde edilen ilk çözünebilir özellikteki metilol fenol karışımına resoller denir (Şekil 3.5) (Saçak, 1998).



Şekil 3.5 Resol sentezi (Saçak, 1998).

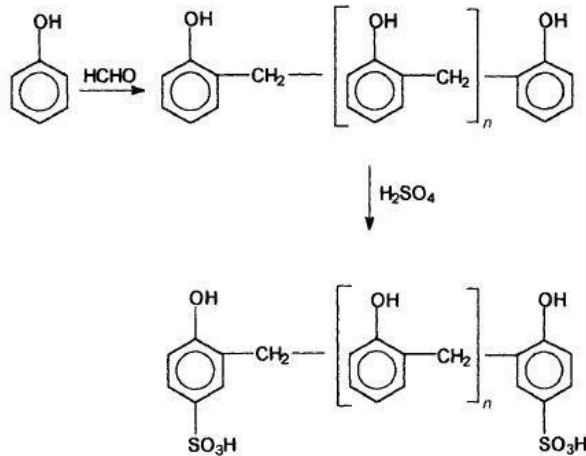
Sentetik tanenlerin sentezinde sülfonasyon ve polimerizasyon olmak üzere iki adımdan oluşur. Bu adımlar da kendi aralarında Nerodol ve Novalak sentezi

olarak bilinen, farklı moleküler yapı ve özelliklere sahip sentez reaksiyonları olarak sınıflandırılırlar. Sülfonasyon prosesinin polimerizasyondan önce uygulandığı Nerodol sentez yönteminde sülfonat içeriği yüksektir, bu durumda suda çözünürlük yükselir, astrigenslik düşer. Bu etkiler monomer değişiklikleri ile dengelenebilir (Şekil 3.6) (Covington 2009).



Şekil 3.6 Sintan üretiminde Nerodol sentezi (Covington 2009).

Sülfonasyon işleminin polimerizasyondan sonra gerçekleştirildiği Novalak sentezinde ise, sülfonat oranı düşüktür. Bununla birlikte çözünürlük kısmen azalır, astrigenslik artar (Şekil 3.7) (Covington 2009).



Şekil 3.7 Sintan üretiminde Novalak sentezi (Covington 2009).

Sentetik tanenlerin özellikleri ve dolayısıyla kolajene affinitesi, aromatik monomer birimine, çapraz bağlayıcı türüne, sentez reaksiyonu sıralamasına,

uygulanan reaksiyon basamaklarının derecesine, sintanın çözünürlüğüne ve moleküler ağırlığına bağlıdır. Sentezde kullanılan monomer birimin yapısı sintanların özelliklerini belirlemektedir. Bunun yanında çapraz bağlayıcıların da oldukça önemli etkileri bulunmaktadır. En önemli etkiyi, sentezde yer alan aromatik yapıların renk oluşturma meyiline bağlı olarak, sintanın ışık haslığı özelliği üzerinde gösterirler. Bitkisel tanenlerin astrigensliğine ve doldurma etkilerine benzerlik gösteren ikame sintanlar, kondanse tanenlerle karşılaştırıldıklarında, ışık etkisiyle renk değişiminin daha az düzeyde olduğu ve bu sintanların ışık haslıklarının daha iyi düzeyde olduğu gözlemlenir (Covington 2009).

Literatür bilgileri değerlendirildiğinde, mimoza ve kebrako kondanse tanenlerinde, novalak sentezi esasına dayalı bir sentetik tanen üretim yöntemi uygulanarak modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Bitkisel tabaklama işleminde, modifikasyon sonucu elde edilen M2 ve K2 modifiye tanenleri kullanılmıştır.

#### Mimoza Modifikasyon 2

M2 Modifikasyon uygulamasında kondanse tanen olarak mimoza tanen kullanılmıştır. Deri ağırlığı üzerinden % 30 kullanılan mimoza taneninin beher içinde çözünmesi sağlanmış, üzerine tanen ağırlığının % 20'si kadar 12,6 g fenol sülfonik asit, % 1,5' i kadar üre ve ardından % 5,5'i kadar formaldehit ilave edilmiş ve sıcaklık 75°C'de sabitlenmiştir. Ardından tanen ağırlığı üzerinden % 12,5 sodyum sülfite ilave edilmiş ve M2 modifiye taneni elde edilmiştir.

#### Kebrako Modifikasyon 2

K2 Modifikasyon uygulamasında kondanse tanen olarak kebrako tanen kullanılmıştır. Deri ağırlığı üzerinden % 30 kullanılan kebrako taneninin beher içinde çözünmesi sağlanmış, üzerine tanen ağırlığının % 20'si kadar 12,6 g fenol sülfonik asit, % 1,5'i kadar üre ve ardından % 5,5'i kadar formaldehit ilave edilmiş ve sıcaklık 75°C'de sabitlenmiştir. Ardından tanen ağırlığı üzerinden % 12,5 sodyum sülfite ilave edilmiş ve M2 modifiye taneni elde edilmiştir.

### 3.2.4.3 Sülfıtasyon

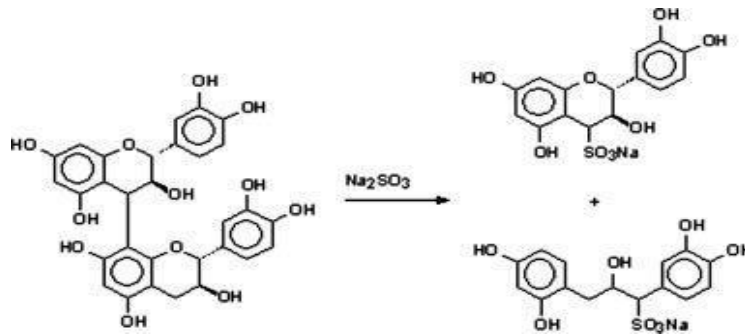
Endüstriyel anlamda sülfıtasyon işlemi, sülfür dioksit, sodyum sülfıt, sodyum tiyosülfat veya sülfürük asit kullanılarak polimerik bileşiklerin yapısına sülfonik grup dâhil edilmesi ve suda çözünürlüklerinin artırılması işlemidir.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 'ün indirgen etkisinden yararlanılarak, uygun sıcaklık eşliğinde, kondanse tanenin hidrokinonik parçasının oksidasyonu bertaraf edilebilmektedir.

$\text{Na}_2\text{SO}_3$ 'ün tanenle olan reaksiyonunda iki tip polimer ortaya çıkmaktadır. Bunlardan birincisi piran halkasının açılması neticesinde, kateşin grubun monomerik formuyla gerçekleşir (Şekil 3.8)(Frediani et al., 2008).



Şekil 3.8 Kateşinlerin monomerik formu sülfıtasyonu (Frediani et al., 2008)

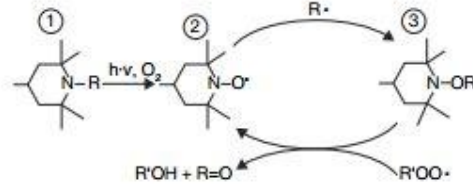
İkinci reaksiyon türü ise, kateşinin dimerik formu üzerinden yürümekte ve C-4, C-6 veya C-8 pozisyonlardaki interflavanoid halka açılması sonucunu vermektedir (Şekil 3.9)(Frediani et al., 2008).



Şekil 3.9 Kateşinlerin dimerik formu sülfıtasyonu (Frediani et al., 2008)

Sülfıtasyon uygulamasında, sülfıtasyon aşamasında solvent içermeyen UVS-HALS bileşiği kullanılarak modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir

UVS-HALS solvent içermeyen HALS (hindered amine light stabilizer) bileşiğidir (Şekil 3.10 ). Su bazlı sistemlerde kullanılabilen bir dispersiyondur. Bu kimyasal, binderlerin fotooksidasyonunu engelleyerek, kaplamaların kırılmaşmasının, tozlaşmasının ve renk değişimine uğramasının önüne geçer.



Şekil 3.10 UVS-HALS bileşiğinin kimyasal yapısı

Bitkisel tabaklama işleminde, modifikasyon sonucu elde edilen M3 ve K3 modifiye tanenleri kullanılmıştır.

### Mimoza Modifikasyon 3

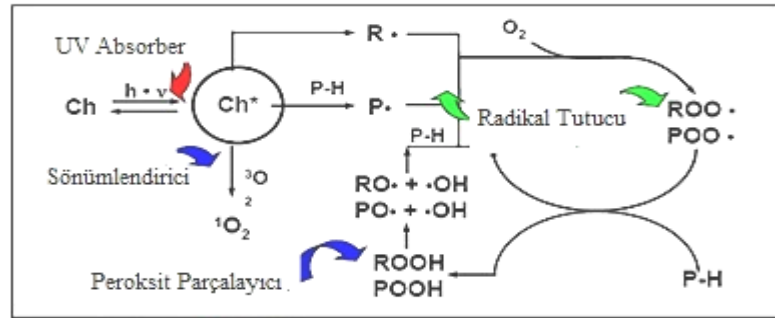
M3 Modifikasyon uygulamasında kondanse tanen olarak mimoza taneni kullanılmıştır. Deri ağırlığı üzerinden % 30 kullanılan mimoza taneninin beher içinde çözünmesi sağlanmış, üzerine tanen ağırlığının % 12,5'i sodyum sülfite ilave edilmiş ve sıcaklık  $70^\circ\text{C}$ 'de sabitlenmiştir. Ardından tanen ağırlığı üzerinden % 5'i kadar UVS-HALS ilave edilmiş ve M3 modifiye taneni elde edilmiştir.

### Kebrako Modifikasyon 3

K3 Modifikasyon uygulamasında kondanse tanen olarak kebrako taneni kullanılmıştır. Deri ağırlığı üzerinden % 30 kullanılan kebrako taneninin beher içinde çözünmesi sağlanmış, üzerine tanen ağırlığının % 12,5'i sodyum sülfite ilave edilmiş ve sıcaklık  $70^\circ\text{C}$ 'de sabitlenmiştir. Ardından tanen ağırlığı üzerinden % 5'i kadar UVS-HALS ilave edilmiş ve K3 modifiye taneni elde edilmiştir.

### 3.2.5 UV stabilizatör uygulamaları

Polimerik ürünün fotodegradasyonu birkaç şekilde engellenebilmektedir. Bunlardan birisi de UV absorplayıcıların kullanılmasıdır. Bazı katkı maddeleri materyal üzerine düşen ultraviyole radyasyonu daha kolay absorplamakta ve ısıya dönüştürmektedir. Diğer katkı maddeleri de fotouyarılmış molekül ile herhangi bir reaksiyon oluşmadan önce reaksiyona girmektedirler. UV absorplayıcılar, molekülün uyarılmış hali ile tepkimeye girerek polimerin parçalanmasını ve renk kaybını en aza indirmekte ya da önlemektedir (Öktem vd., 2008). Bunlar fiziksel olarak UV enerjisini deaktif ederler. Bu reaksiyon için Benzotriazol veya benzofenonlar kullanılırlar. Örneğin  $\alpha$ -hidroksibenzofenonlar veya 2-2-hidroksifenilbenzotriazolller mevcut enerjiyi hidrojen bağları oluşumu yoluyla absorbe ederler ve bunu zararsız yüksek dalga boyuna sahip infrared ışınlarına dönüştürürler(Şekil 3.11) (Puntener, 1996).



Şekil 3.11 UV Stabilizatörleri etki mekanizması

UVA-HALS hidrofilik 2-(2-hidroksifenil)-benzotriazol UV absorveri (Şekil 3.1) ve basit HALS (hindered amine light stabilizer) karışımından oluşan su bazlı bir UV stabilizatördür.

Pikle derilere Çizelge 3.3’de belirtilen reçeteye göre depikle işlemi uygulanmış ve pH 5,5 olarak ayarlanmıştır. Bitkisel tabaklama işleminde UV stabilizatörü, UVA-HALS kullanımıyla ilgili reçete Çizelge 3.9’da verilmiştir.

Çizelge 3.9 UV stabilizatörü uygulaması bitkisel tabaklama işlem reçetesi

| Materyal           | Pikle Sığır Derisi                                     | Sıcaklık | Süre   |
|--------------------|--------------------------------------------------------|----------|--------|
| Tartım             | Pikle Ağırlığı+ % 20                                   |          |        |
| Bitkisel Tabaklama | %200 Su                                                | 30°C     |        |
|                    | %2 Işık Haslığı Yüksek Sintan                          |          | 30dk   |
|                    | %10 Tanen                                              |          |        |
|                    | %0,2 UVA-HALS                                          |          | 30dk   |
|                    | %1 Işık Haslığı yüksek sentetik ve doğal yağ karışımı  |          | 20dk   |
|                    | %20 Tanen                                              |          |        |
|                    | %0,4 UVA-HALS                                          |          | 60dk   |
|                    | % 60 Su                                                | 55°C     | 10 dk  |
|                    | % 6 Işık Haslığı yüksek sentetik ve doğal yağ karışımı |          | 300dk  |
| Fiksasyon          | %1,5 Formik Asit (1/10 Su)                             |          | 240 dk |
| Süzülür            |                                                        |          | pH=3,8 |
| Fiksasyon          | % 300 Su                                               | 50°C     |        |
|                    | %0,3 Formik Asit (1/10 Su)                             |          | 30dk   |
| Süzülür            |                                                        |          |        |
|                    | %150 Su                                                | 50°C     |        |
|                    | %0,4 UVA-HALS                                          |          | 15dk   |
| Durulama           | % 300 Su                                               | 25°C     | 20 dk  |

Bitkisel tabaklama işlemi sonrasında deriler ışık almayan bir ortamda kurutulmuştur. Ardından tavlama ve mekanik işlemler uygulanmıştır.

### 3.2.6 Tanen örneklerine uygulanan test ve analizler

#### 3.2.6.1 Infrared spektroskopisi

Spektroskopi, yapı tayininde kullanılan analitik bir tekniktir. Numuneden geçirilen ışımının dalga boyu değiştirilir ve değişik dalga boylarında numune tarafından soğurulan ışın miktarı ölçülür. Infrared (IR) spektroskopisi moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçer ve moleküldeki

fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. İnfrared spektroskopisinin en çok kullanıldığı alan organik bileşiklerin tanımlanmasıdır. Bu maddelerin spektrumlarında çok sayıda maksimum ve minimumların olduğu absorpsiyon bantları bulunur ve bunlar maddelerin birbirleriyle kıyaslanmasına olanak verir.

Gerçekte bir organik maddenin spektrumu onun fiziksel özelliklerinden biridir ve optik izomerler dışında, teorik olarak aynı absorpsiyon spektrumu verebilen iki farklı madde yoktur. İnfrared ışının absorplanması için moleküldeki titreşim veya dönme hareketlerinin molekülün dipol momentini artırıcı yönde bir değişiklik yaratması gerekir. Işının değişen elektrik alanı, sadece bu koşullar altında moleküle etki eder ve molekül hareketlerinden birini daha da kuvvetlendirir (Skoog et al, 1998).

Modifiye edilmemiş sıvı haldeki tanen örnekleri şahit mimoza (MŞ)-şahit kebrako (KŞ) ve modifiye edilmiş sıvı haldeki tanen örnekleri, mimoza sülfometilasyon (M1), kebrako sülfometilasyon (K1), mimoza Novalak modifikasyonu (M2), kebrako Novalak modifikasyonu (K2), sülfite mimoza (M3), sülfite kebrako (K3), PERKİN ELMER Spektrum Bx FT-IR System spektrofotometre cihazı içerisine yerleştirilerek örneklerin spektraları alınmıştır.

### 3.2.7 Bitkisel tabaklama işlemi

Bitkisel tabaklama işlemi öncesinde pH değeri 2,5 olan pikle derilere yönelik pikle bozma işlemi uygulanmış ve pH değeri 5,5 düzeyine getirilmiştir (Çizelge 3.3).

Pikle bozma işleminden sonra ise modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş bitkisel örnekleri ile tabaklama işlemi gerçekleştirilmiştir. UV stabilizatörü ise modifiye edilmemiş tanen örnekleri ile tabaklama işlemi sırasında tabaklama banyosuna ilave edilmiştir (Çizelge 3.10).

Çizelge 3.10 UV Stabilizatör ilave edilen bitkisel tabaklama işlemi reçetesi

| Materyal           | Pikle Sığır Derisi                                    | Sıcaklık | Süre   |
|--------------------|-------------------------------------------------------|----------|--------|
| Tartım             | Pikle Ağırlığı+ % 20                                  |          |        |
| Bitkisel Tabaklama | %200 Su                                               | 30°C     |        |
|                    | %2 Işık Haslığı Yüksek Sintan                         |          | 30dk   |
|                    | %10 Tanen                                             |          | 30dk   |
|                    | %1 Işık Haslığı yüksek sentetik ve doğal yağ karışımı |          | 20dk   |
|                    | %20 Tanen                                             |          | 60dk   |
|                    | % 60 Su                                               | 55°C     | 10 dk  |
|                    | %6 Işık Haslığı yüksek sentetik ve doğal yağ karışımı |          | 300dk  |
| Fiksasyon          | %1,5 Formik Asit (1/10 Su)                            |          | 240 dk |
|                    |                                                       |          | pH=3,8 |
| Süzülür            | % 300 Su                                              | 50°C     |        |
|                    | %0,3 Formik Asit (1/10 Su)                            |          | 30dk   |
| Süzülür            |                                                       |          |        |
| Durulama           | % 300 Su                                              | 25°C     | 20 dk  |

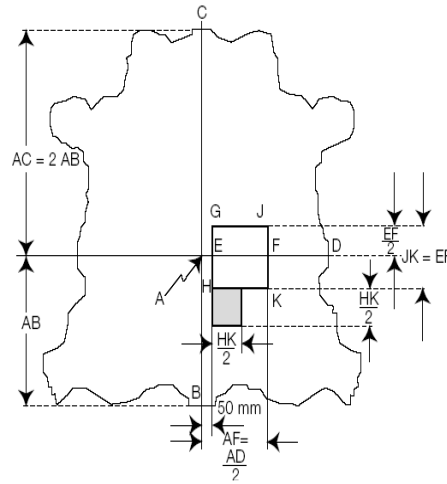
Bitkisel tabaklama işlemi sonrasında deriler ışık almayan bir ortamda kurutulmuştur. Ardından tavlama ve mekanik işlemler uygulanmıştır.

### 3.2.8 Tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere uygulanan fiziksel testler

#### 3.2.8.1 Örneklerin test ve analizlere hazırlanması

Fiziksel testlerin uygulanacağı bitkisel tabaklanmış deriler bütün deri halindedir. Bu derilerden numune alma işleminde TS EN ISO 2418 (2006), “Mamul deriler kimyasal, fiziksel, mekanik renk haslığı deneyi numune alma bölgesi” başlıklı standarttan yararlanılmaktadır (Şekil 3.12). Fiziksel testler için şekilde görülen GJKH karesi, kesim presi ile kesilerek test örnekleri elde edilmiştir.

Alınan deri örneklerinin özellikleri, bulundukları ortamın neminden etkilenebildiği için örnekler kondüsyonlama işlemi uygulanmıştır. Bu şekilde deri örnekleri belirli bir nem oranına getirilerek, nem farklılıklarından kaynaklanabilecek hata payları en aza indirgenir. Kondüsyonlama işleminde TS EN ISO 2419 (2006), esas alınmaktadır. Bu amaçla deri örnekleri fizikomekanik testlere başlamadan 48 saat önce,  $20 \pm 2$  °C sıcaklığa ve %  $65 \pm 5$  bağıl neme sahip standart bir ortamda bekletilirler.



Şekil 3.12 Fizikomekanik testler için bütün deriden örnek alma (BASF, 1996).

Kimyasal analizler için alınan deri örnekleri, TS EN ISO 4044 (2009)'a göre 100 mm enli şeritler haline getirilmiştir. Ardından deriler, 20 C° sıcaklık ve % 65 bağıl nemli standart ortamda 24 saat kondüsyonlanmıştır. Ardından deriler tartılmış ve 700-100 devir/dakika dönü hızına sahip, 4 mm çaplı delikli elek tablası olan kesici değirmende öğütülmüştür. Hazırlanan örnekler, temiz, kuru ve hava geçirmeyen poşetler içinde muhafaza altına alınmıştır.

### 3.2.8.2 Işık haslığı tayini

TS EN ISO 105-B02 (2014), standardına göre, modifiye tanen örnekleri ve modifiye edilmemiş tanelerle tabaklanmış deri örneklerinde UV ışığı etkisiyle renk değişiminin gözlenmesi amacıyla ışık haslığı ölçümü yapılmıştır. Deri örneklerinin ışık haslıklarını belirlemek amacıyla Atlas Xenotest Alpha test cihazı kullanılmıştır.

### 3.2.8.3 Renk ölçümü

Işık haslığı test cihazında 72 saat UV ışığı altında kalan Modifiye ve Modifiye edilmemiş tanenlerle tabaklanmış deri örnekleri arasındaki renk farkını sayısal olarak belirleyebilmek amacıyla Konica Minolta CM-3600d küresel spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Ölçümler CIE Lab renk sistemine göre yapılmıştır. CIE Lab renk sistemine göre L değerindeki artma parlaklık/beyazlık artışını, L değerindeki azalma parlaklık/ beyazlık azalışını ifade etmektedir. +a değerindeki artış kırmızı, -a yönündeki artış yeşil, +b değerindeki artış sarı, -b yönündeki artış mavi renk artışını göstermektedir. CIE Lab 1976 renk farkı formülü, CIE Lab renk uzayında standart (hedef) ve örnek rengin koordinatları arasındaki doğrusal uzaklığı hesaplamaktadır ve bu fark  $\Delta E$  ile gösterilmektedir.  $\Delta E$  değeri UV ışığına maruz kalmamış deri ile UV ışığına maruz kalmış deriler arasındaki renk farkını ifade etmektedir.  $\Delta E$  değerindeki büyüme renk farkındaki artışı göstermektedir (Yılmaz, 2002).

### 3.2.8.4 Kalınlık tayini

Deri örneğinin kalınlığı, TS 4117 EN ISO 2589 (2006)'ya göre üç noktadan ölçülmüştür. Deri cilt yüzü yukarı gelecek şekilde aletin çeneleri arasına yerleştirilmiş ve kalınlık ölçümü, aletin ayak yüzeylerinin basıncı esas alınarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.13).

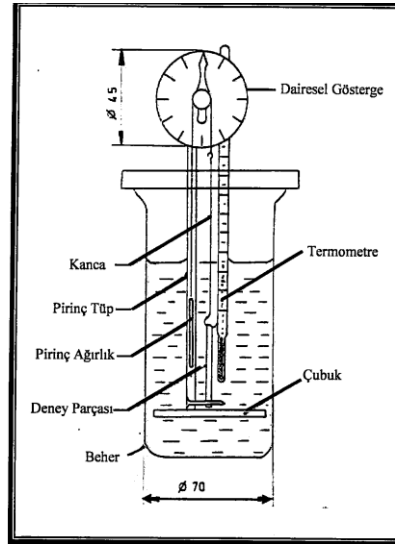


Şekil 3.13 Kalınlık ölçüm aleti

### 3.2.8.5 Büzülme sıcaklığı tayini

Tabaklama işleminin bir göstergesi olarak kabul edilen büzülme sıcaklığı tayininin temel ilkesi, deri test örneğinin su içinde ısıtılması ve ani büzülmenin olduğu sıcaklığın ölçülmesidir.

Buna göre TS EN ISO 2418 (2006)'da belirtilen örnek alma bölgesinden alınan test örneklerinden 3 mm x 50 mm boyutlarında şeritler kesilmiş ve beherglas zeminine temas etmeyecek şekilde 300 ml su içerisine bırakılmıştır. Isı kaynağı beher glastaki karışımın sıcaklığını dakikada 2°C arttıracak şekilde ayarlanmıştır. Deri şeritlerin büzülmeye başladığı andaki sıcaklık, büzülme sıcaklığı olarak kaydedilmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 Büzülme sıcaklığı ölçüm aleti

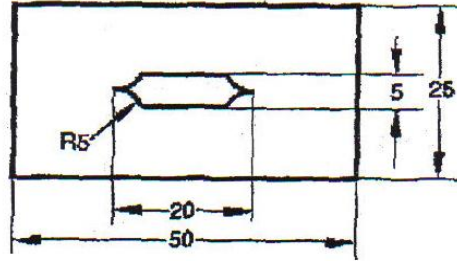
### 3.2.8.6 Kopma mukavemeti ve uzama tayini

Kopma dayanımının ölçülmesi için deri örneğinden kesim yapılırken, ölçüleri TS EN ISO 3376 (2012)'de belirtilmiş çelik şablon kesim bıçakları kullanılır (Şekil 3.15).



### 3.2.8.7 Yırtılma dayanımı tayini

Yırtılma dayanımının ölçülmesi için deri örneğinden kesim yapılırken, ölçüleri TS 4118-1 EN ISO 3377-1 (2012)'de belirtilmiş çelik şablon kesim bıçakları kullanılır (Şekil 3.16).



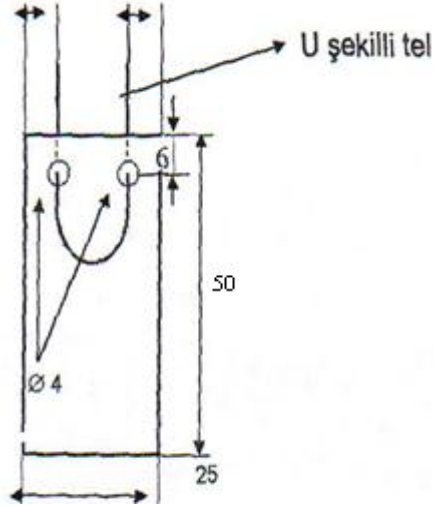
Şekil 3.16 Yırtılma dayanımı kesim şablonu

TS 4118-1 EN ISO 3377-1 (2012)'ye göre üzerinde belirlenen biçimde bir yarık bulunan 50 mm x 25 mm boyutlarındaki test örnekleri derinin sırt çizgisine paralel olacak şekilde kesilmiş ve kondüsyonlanmıştır. Ardından deri numunesi ortasındaki yarıktan, çekme cihazının ölçme çenelerinde yer alan kıvrık uçlara takılmıştır.

Çekme aleti çalıştırılmış ve kıvrık ölçme çenelerine takılan deri örneği, yarık kısmından birbirlerinden dakikada  $100 \pm 20$  mm ayrılacak şekilde çekilmiştir. Deri numunesinde meydana gelen yırtılmanın gözlemlendiği anda uygulanan kuvvet ölçülmüş, bu kuvvet bilgisayar yardımıyla deri kalınlığına bölünerek, yırtılma dayanımı N/mm cinsinden belirlenmiştir.

### 3.2.8.8 Dikiş yırtılma dayanımı tayini

Dikiş yırtılma dayanımının ölçülmesi için deri örneğinden kesim yapılırken, ölçüleri TS EN ISO 23910 (2013)'de belirtilmiş çelik şablon kesim bıçakları kullanılır (Şekil 3.17).



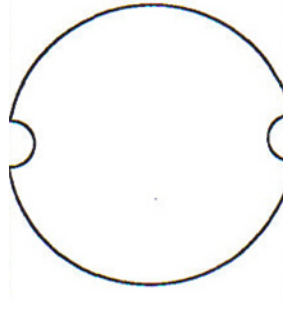
Şekil 3.17 Dikiş yırtılma dayanımı kesim şablonu

Dikiş yırtılma mukavemetinde kullanılan deri örnekleri 50 mm x 25 mm boyutlarında kesilen bu örneklerde yer alan iki deliğe 1 mm çapındaki yumuşak tel U şeklinde kıvrılarak geçirilmiştir. Bu U şeklindeki telin uçları, kopma dayanımı ölçme cihazının üst çenesine, örneğin alt kısmı ise alt çeneye takılmıştır Sıkıştırma işleminden sonra cihaz dakikada 100 mm ilerleyecek şekilde çalıştırılmıştır. İşleme örnekte ilk yırtılma görüldüğü anda bilgisayardan okunan kuvvet dikiş yırtılma değeri otomatik olarak kaydedilmiştir.

Hesaplama, bilgisayar tarafından, dikiş yırtılma kuvvetinin örnek kalınlığına bölünmesiyle yapılmış ve bu değer N/mm olarak ifade edilmiştir.

### **3.2.8.9 Sırça dayanımı ve gerilebilirlik tayini**

Patlama dayanıklılığı ve sırça gerilme kabiliyetinin belirlenmesi için deri örneğinden kesim yapılırken, ölçüleri TS 4131 (1985)'de belirtilmiş çelik şablon kesim bıçakları kullanılır (Şekil 3.18).



Şekil 3.18 Sırça dayanımı ve gerilebilirlik kesim şablonu

TS EN ISO 2419 (2006)'a göre kondüsyonlanan deri örneği, TS 4131 (1985)'de belirtilen ilkelere göre kesilmiştir. Kesilen bu deri örneği cihaza sırça yüzü yukarı gelecek şekilde oturtulmuş ve üzerine sıkıştırma halkası konmuş, deri numunesinin ortası boşta kalacak şekilde başlık sıkıştırılmıştır. Cihaz çalıştırılmış ve 12 mm/d hızla ilerlemesi sağlanarak bilyenin deri numunesine doğru hareket etmesi sağlanmıştır. Deri sırçasında çatlama olduğu andaki kuvvet (kg) ve kabarma yüksekliği (mm) ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Ardından cihazdaki ilerlemeye bağlı olarak deri sırçasında meydana gelen patlama gözlenmiş, patlama anındaki kuvvet (kg) ve patlama yüksekliği (mm) kaydedilmiştir.

#### **3.2.8.10 Derinin bükülebilirliğinin ve cilt çatlama dayanımının belirlenmesi**

Derinin bükülebilirliğinin ve sırça çatlama dayanımının ölçülmesi için deri örneğinden kesim yapılırken, ölçüleri TS EN ISO 5402-1 (2012)'de belirtilmiş çelik şablon kesim bıçakları kullanılır (Şekil 3.19).



Şekil 3.19 Bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı kesim şablonu

Derilerin bükülebilirlik dayanımlarının ölçümü, TS EN ISO 5402-1 (2012)'de tarif edilen Bally Fleksometre cihazında yapılmıştır. 70 mm x 45 mm ölçülerindeki deri numunesi kondüsyonlanmıştır. Kondüsyonlanan deri örneği cihaza yerleştirilirken iki uzun kenarı bir araya getirilmiş ve incelenecek cilt yüzü içe gelecek şekilde katlanmıştır. Örneğin bir ucu üst çeneye, serbest ucu ise katlanmış ve aşağı doğru çekilerek alt çeneye takılmıştır. Cihaz çalıştırılmış ve 10.000 ve 100.000 bükülmeden sonra durdurulmuştur. Daha sonra deri örnekleri aletin çenesinden alınmış ve deri cildinde bükülme noktalarında deformasyon olup olmadığı büyüteçle incelenmiştir.

### **3.2.9 Tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere uygulanan kimyasal analizler**

#### **3.2.9.1 Rutubet tayini**

0.0001 g duyarlıklı bir terazide, yaklaşık 5 g deney numunesi tartılmış ve  $102 \pm 2$  °C'de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Deney numunelerinin soğuması için desikatörlere alınmış ve işlemin ardından tartılmışlardır. Numunenin içerdiği uçucu madde (rutubet) miktarı % cinsinden bulunmuştur (TS EN ISO 4684, 2006).

#### **3.2.9.2 Diklormetanda çözünen madde tayini**

TS EN ISO 4684 (2006)'da belirtilen analize göre kurutulmuş deri örneklerinden yaklaşık 5'er g alınmış ve kartuşlara yerleştirilmiştir ve üzeri diklormetanda ekstarkte edilmiş ince bir tamponla kapatılmıştır. Ekstraksiyon balonu 102 °C'de 30 dakika ısıtılarak kurutulmuştur. Desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Daha sonra diklormetanda ekstraksiyona başlanmış ve çözücünün en az 30 devir yapması gözlemlendikten sonra diklormetan damıtılarak balondan alınmıştır (TS EN ISO 4048, 2013).

Ekstraktlar 102°C sıcaklıktaki etüvde 4 saat kurutulmuştur. Desikatöde 30 dakika soğutularak tartılmıştır. Ardından hesaplama için ekstrakt ağırlığı, deney numunesi ağırlığına bölünmüş ve sonuçlar % olarak verilmiştir.

### **3.2.9.3 Toplam sülfat külü tayini**

Toplam sülfat külü tayini için TS EN ISO 2418 (2006), ya göre uygun olarak alınmış deney numuneleri, TS EN ISO 4044 (2009)'a göre hazırlanmış ve bu hazırlanan laboratuvar numunesinden, 0,001 g duyarlı terazide yaklaşık 2 g örnek tartılmıştır.

Tartılmış bu örnek önceden 800°C'ye kadar ısıtılıp soğutulmuş ve sabit tartım ağırlığında darası alınmış kroze içinde yakılmıştır. Sonra H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi ile kükürt dioksit dumanının tamamen çıkması için hafif ısıda bekletilmiştir. Duman çıkışı sona erince daha şiddetli olarak ısıtılmış ve 800°C'ye ayarlı kül fırınında iyice yakılmıştır. Sonra kroze soğutulmuş ve tartılmıştır. Hesaplama, sülfat külü miktarının deney numunesi tartımına bölünmesiyle yapılmış ve sonuç % olarak verilmiştir (TS 4125 EN ISO 4047, 2000).

### **3.2.9.4 Toplam suda çözünabilir maddeler tayini**

TS 4124 EN ISO 4048 'e göre ekstarkte edilen deri örneklerinden yaklaşık 5 g deri numunesi erlene alınmıştır. Üzerine 22± 2 °C'de 250 ml su ilave edilerek 50-60 devir/dakika hızla çalışan çalkalayıcıda 2 saat süreyle mekanik olarak çalkalanmıştır. 800 °C'de ısıtılan ve bir desikatörde soğutulmuş tartılan buharlaştırma kabına bir pipet yardımıyla 50 ml süzüntü aktarılmıştır. Su banyosunda buharlaştırma işleminden sonra ortaya çıkan kalıntı, 102 ±2 °C'ye ayarlı bir etüvde yaklaşık 2 saat süreyle kurutulup tartılmıştır.

Toplam suda çözünabilir madde miktarı, elde edilen kalıntı miktarının deney çözeltisindeki deri numunesi miktarına bölünüp 100 ile çarpılmasıyla % olarak hesaplanmıştır (TS EN ISO 4098, 2009).

### **3.2.9.5 Deri maddesi tayini**

Deri maddesi miktarının saptanması için örnekteki toplam azot miktarının saptanması gerekmektedir. Bu da Kjeldahl yöntemiyle bulunur. Derideki proteinlerin azota göre gravimetrik faktörü 5,62 olduğundan bulunan toplam azot

miktarı 5.62 ile çarpılarak örnekteki toplam deri maddesi bulunur. Bu değerden yüzde deri maddesi miktarı hesaplanır (TS 4134, 2009).

Kjeldahl metodu sırasıyla dikkatlice yürütülmesi gereken üç basamaktan oluşur. İlk olarak örnek, bir katalizör karışımı varlığında kuvvetli sülfirik asit ile parçalanır, amino azotu amonyuma dönüşür. Daha sonra amonyum iyonları amonyak gazına dönüştürülür, ısıtılır, distile edilir. Amonyak gazı çözünerek tekrar amonyum iyonuna dönüştüğü bir tutma çözeltisinden geçirilir. Son aşamada tutulan amonyak standart bir çözelti ile titre edilerek, hesaplama yapılır.

Metod, örneğin sülfirik asit ile ısıtılması ile organik maddelerin azotunu indirgenmiş amonyum sülfat olarak serbest bırakması aşamasıyla başlar. Bu aşamada kaynama sıcaklığını 337°C den 373°C'ye yükseltmek için potasyum sülfat ilave edilebilir. Örneğin kimyasal parçalanması başlangıçtaki koyu renkli ortamın açık ve renksiz olmasıyla anlaşılır. Daha sonra çözelti Sodyum hidroksit ile distile edilerek, amonyum tuzları amonyağa dönüştürülür. Yoğunlaştırıcının hortumu borik asit çözeltisine daldırılır. Amonyak borik asit çözeltisi içinde tutulur. Mevcut amonyak miktarı dolayısıyla toplam azot miktarı titrasyon ile tespit edilir.

#### **3.2.9.6 Bağlı tanen ve tabaklama sayısı tayini**

Mamul derideki bağlı tanen yüzdesi doğrudan saptanamadığından, uçucu maddeler, diklormetanda çözünen maddeler, toplam suda çözünen maddeler, deri maddesi ve toplam sülfat külü % miktarları toplanıp 100 sayısından çıkartılarak bulunmuştur. Tabaklama sayısı ise % bağlı tanenin % deri maddesine bölüp 100 ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır (TS 4128, 1985).

#### **3.2.9.7 Formaldehit tayini**

İlk olarak öğütülen deri örneklerinden  $2g \pm 0,01g$  tartılmıştır. Hazırlanan deterjan (Dodesil sülfat sodyum tuzu) çözeltisinden 100 ml 'lik erlene 50 ml alınarak ( $40^\circ C \pm 0,5^\circ C$  da  $60 \pm 2$  dakika süre ağızları kapalı şekilde çalkalanarak

ekstrakte edilmiştir. Çalkalama sonunda sonra erlenler içindeki çözeltiler bir membran filtre (poliamid 0.45 mm) yardımıyla filtrasyona tabi tutulmuştur.

Ardından erlenin ağızları kapalı şekilde 18°C–26°C oda sıcaklığında soğutulur. Hazırlanan örnek çözeltilerinden 5 ml alınarak, 4 ml asetoneitril çözeltisi ve 0.5ml DNPH ilave edilen çözelti 10mL’ye su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti en az 60 dakika ve en fazla 180 dakika bekletilir. Elde edilen bu çözeltiler HPLC’de analizleri gerçekleştirilmiştir (TS EN ISO 17226-1, 2009).

### **3.2.10 İstatistiksel analizler**

Denemeler neticesinde elde edilen bitkisel tabaklanmış derilere yönelik gerçekleştirilen fiziksel testlere ve kimyasal analizlere ait sonuç ortalamalarının birbirleriyle olan ilişkisini belirleyebilmek amacıyla independent samples t-testi ve tukey testi olmak üzere iki farklı istatistiksel analiz yöntemi kullanılmıştır.

İki farklı gruba ait ortalamalar arasında anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek amacıyla independent samples t-testi, ikiden fazla grubun aralarındaki istatistiksel anlamı ölçmek içinse tukey testi kullanılmıştır.

## 4. BULGULAR

### 4.1 Tanen Örneklerine Uygulanan Test ve Analizlere Ait Bulgular

#### 4.1.1 İnfrared spektroskopisine ilişkin bulgular

Gerçekte bir organik maddenin spektrumu onun fiziksel özelliklerinden biridir ve optik izomerler dışında, teorik olarak aynı absorpsiyon spektrumu verebilen iki farklı madde yoktur. İnfrared ışının absorplanması için moleküldeki titreşim veya dönme hareketlerinin molekülün dipolü momentini artırıcı yönde bir değişiklik yaratması gerekir. Işının değişen elektrik alanı, sadece bu koşullar altında moleküle etki eder ve molekül hareketlerinden birini daha da kuvvetlendirir (Skoog et al, 1998).

Özgünay vd. (2007), FT-IR spektroskopisinin, özellikle fonksiyonel grupları, fingerprint bölgesinde gözlenen materyal özelliklerinin karakterize edilmesi amacıyla kullanılabildiğini ve bitkisel tanen karakterizasyonunun FT-IR spektrofotometrisi ile gerçekleştirilebildiğini belirtmişlerdir. Valeks taneninin moleküler yapısının incelendiği bu araştırmada araştırmacılar, valeksin kompleks bir yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmada FT-IR ölçümlerinde valeks tanenine ait,  $3420\text{ cm}^{-1}$ 'de -OH,  $1610\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C,  $1734\text{ cm}^{-1}$ 'de C=O,  $2939\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_2$ ,  $1340\text{ cm}^{-1}$ 'de C-OH,  $1185\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C ve  $1045\text{ cm}^{-1}$  ester bağlarına ait pikleri tespit etmişlerdir.

İnfrared spektroskopisi ölçümleri poliflavanoid karaktere sahip bitkisel tanenlerin yapılarındaki fonksiyonel grupların, spektral pikler yardımıyla belirlenmesine yönelik önemli bir yapı tayin yöntemidir. FT-IR spektrofotometrik ölçümde, ölçümü yapılan maddelerde, yapıda yer alan kimyasal bağların her birinin farklı kimyasal titreşime sahip olmasından yararlanılarak, farklı absorbans pikleri elde edilmektedir. Elde edilen bu pikler, organik kimya literatüründe yer alan FT-IR pikleri ile mukayese edilmiş ve tanen yapılarındaki muhtemel bağların ve grupların neler olabileceği hakkında yorum yapılmıştır.

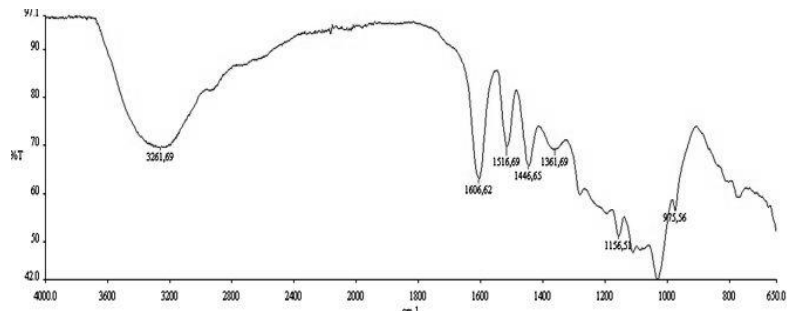
Modifiye edilmemiş ve modifiye kebrako tanenlerinin yapısal karakterini tayin etmek amacıyla gerçekleştirilen FT-IR sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Kebrako tanenine ait FT-IR absorbands pikleri (cm<sup>-1</sup>)

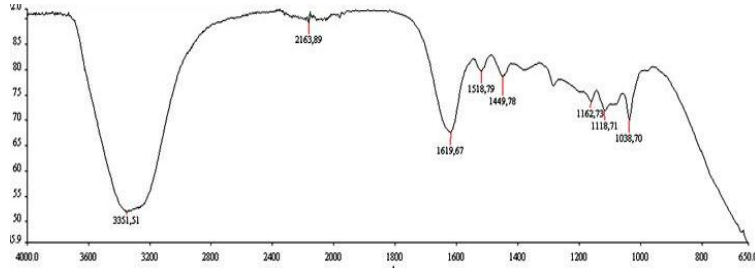
| KŞ   | K1   | K2   | K3   |
|------|------|------|------|
| 3261 | 3351 | 3219 | 3342 |
| 1606 | 1619 | 1606 | 1619 |
| 1516 | 1518 | 1519 | 1519 |
| 1446 | 1449 | 1447 | 1449 |
| 1361 | 1162 | 1371 | 1163 |
| 1156 | 1118 | 1159 | 1118 |
| 975  | 1038 | 1114 | 1038 |
|      |      | 976  |      |

Çizelge 4.1 incelendiğinde modifiye edilmemiş kebrako taneni KŞ ve modifiye tanenler, K1, K2, K3 tanenlerine ait absorbands piklerinde bazı farkların bulunduğu gözlenir. Ölçüm neticesinde, sülfon grubuna ait 1114-1118 pikinin modifiye edilmemiş kebrako taneninde yer almadığı tespit edilmiştir. Tanenlerle ilgili absorbands grafikleri (Şekil 4.1., Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te verilmiştir

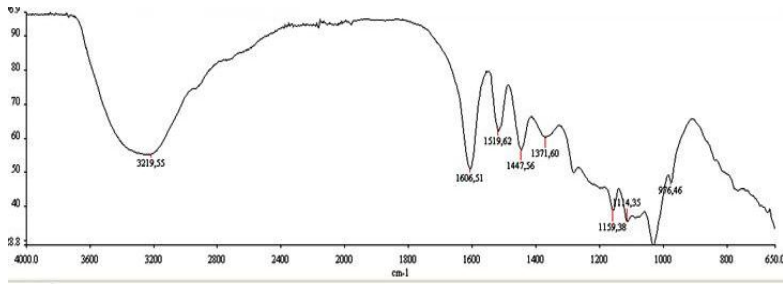
Solomons and Fryhle (2010), adlı araştırmacılar, organik maddelerin FT-IR absorbands piklerini incelendikleri yayında, 1114-1118 pikinin sülfon grubuna ait bir absorbands piki olduğunu bildirmişlerdir.



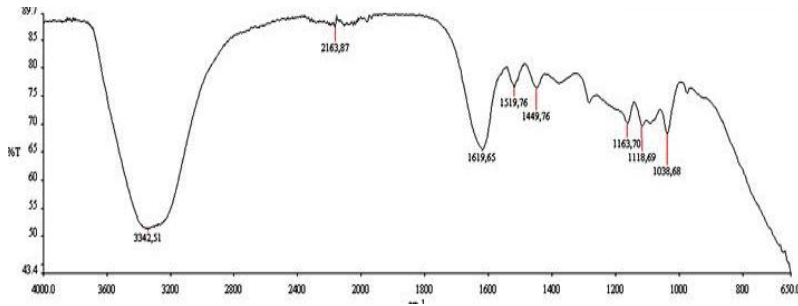
Şekil 4.1 KŞ Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu



Şekil 4.2 K1 Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu



Şekil 4.3 K2 Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu



Şekil 4.4 K3 Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu

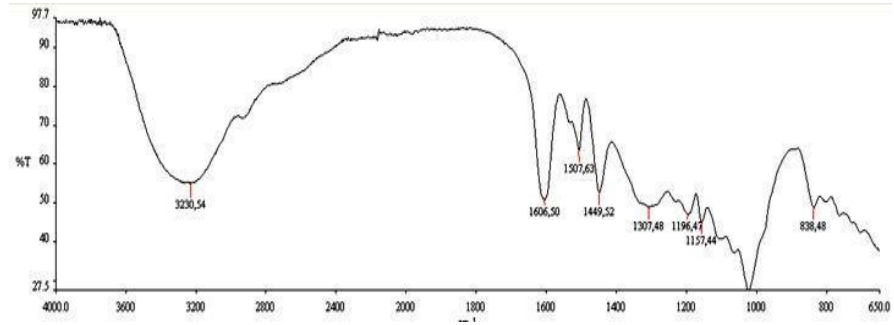
Modifiye edilmemiş mimoza ve modifiye mimoza tanenlerinin yapısal karakterini tayin etmek amacıyla gerçekleştirilen FT-IR sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Mimoza tanenine ait FT-IR absorbands pikleri (cm<sup>-1</sup>)

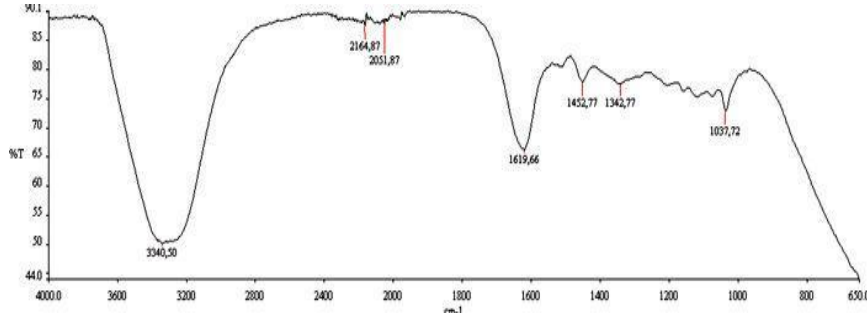
| MŞ   | M1   | M2   | M3   |
|------|------|------|------|
| 3230 | 3340 | 3348 | 3340 |
| 1606 | 1619 | 1618 | 1619 |
| 1507 | 1452 | 1505 | 1452 |
| 1449 | 1342 | 1451 | 1345 |
| 1307 | 1037 | 1164 | 1163 |
| 1196 |      | 1122 | 1038 |
| 1157 |      | 1030 |      |
| 838  |      |      |      |

Çizelge 4.2 incelendiğinde, modifiye edilmemiş mimoza taneni MŞ ve modifiye tanenler, M1, M2, M3 tanenlerine ait absorbands piklerinde bazı farklar bulunduğu gözlenir. Çizelgede, sülfon grubuna ait 1030-1037-1038 pikinin modifiye edilmemiş mimoza taneninde yer almadığı gözlenir. Tanenlerle ilgili absorbands grafikleri (Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmiştir.

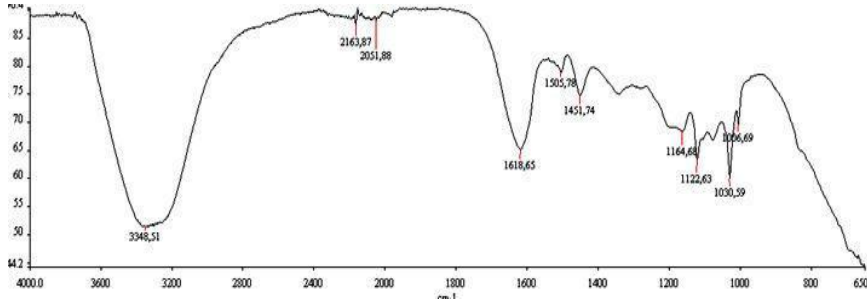
Solomons and Fryhle (2010), adlı araştırmacılar, organik maddelerin FT-IR absorbands piklerini inceledikleri yayında, 1030-1037-1038 pikinin sülfoksit grubuna ait bir absorbands piki olduğunu bildirmişlerdir.



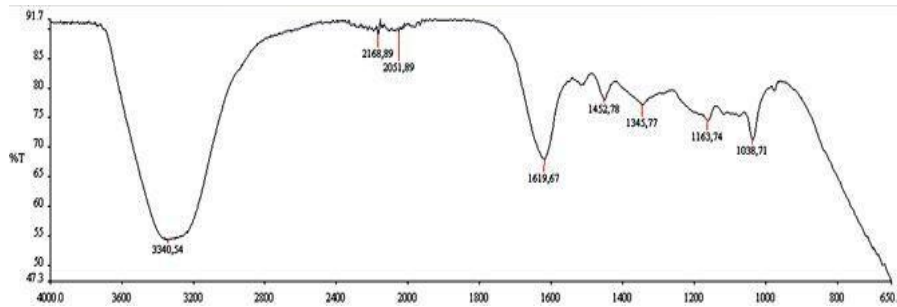
Şekil 4.5 MŞ Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu



Şekil 4.6 M1 Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu



Şekil 4.7 M2 Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu



Şekil 4.8 M3 Tanen örneğine ilişkin FT-IR spektrumu

## 4.2 Tanen Örnekleri İle Tabaklanmış Derilere Uygulanan Fiziksel Testlere Ait bulgular

### 4.2.1 Büzülme sıcaklığı ölçümüne ilişkin bulgular

Gustavson (1956), yavaş ısıtma yöntemi kullanılan büzülme temperaturü tayininin pratik olarak dakikada 2 °C artış olacak şekilde uygulandığını bildirmiştir. Aynı araştırmacı kolajenin 57-64 °C arasında bir büzülme

temperatürüne sahip olduğunu ve pek çok tabaklama maddesinin büzülme temperatürünü artırdığını belirtmiştir.

Lange (1982), ise herhangi bir işleme tabi tutulamamış ham derinin büzülme sıcaklığının 60-65 °C arasında değiştiğini belirtmiştir. Tabaklama işlemiyle ham deri yapısında meydana getirilen yeni çapraz bağ oluşumu ile büzülme sıcaklığında artış gözlenmektedir.

John (1997), büzülme sıcaklığı değerinin farklı tabaklayıcılarla farklı değerler aldığını belirtmiştir. Buna göre krom tabaklanmış deriler 100 °C’de büzülme gösterirken, bitkisel tabaklanmış derilerin 70–85 °C’lik sıcaklık değerlerinde büzülme gösterdiğini belirtmiştir.

Karamanlı (2003), oksazolidinin modifiye valeks uygulamaları üzerine etkisinin araştırılması konulu çalışmasında, Arnavutluk menşeli oğlak derilerinin meşe palamudu ekstraktı ile tabaklanmasıyla elde edilen derilerin büzülme sıcaklığı değerinin 66 °C olduğunu ifade etmiştir.

Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanan derilere ait büzülme sıcaklığı değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin büzülme sıcaklığı değerleri (°C)

| Örnek Adı | Min   | Max   | Ortalama |
|-----------|-------|-------|----------|
| KŞ        | 79,40 | 79,5  | 79,45    |
| K1        | 83,0  | 84,7  | 83,85    |
| K2        | 86,50 | 89,5  | 88,00    |
| K3        | 82,60 | 86,00 | 84,30    |
| K4        | 84,30 | 85,10 | 84,70    |

n:4

Çizelge 4.3 incelendiğinde, modifiye edilmemiş kebrako taneni ile tabaklanmış deride ortalama büzülme sıcaklığı değerinin 79,45 olduğu, en yüksek

büzülme sıcaklığı değerinin ise 88 °C olduğu ve K2 novalak modifikasyonu ile tabaklanan deriden elde edildiği gözlenmiştir.

Şahit kebrako (KŞ) ve ışık haslığı ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilsayon modifikasyonu uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (K1) büzülme sıcaklıkları ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK1’de verilmiştir. Yapılan istatistiksel analizler neticesinde büzülme sıcaklığı testi bakımından KŞ ve K1 grup ortalamaları arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür ( $P>0,05$ ). Aynı çizelgeden büzülme sıcaklığı testi bakımından KŞ ile K2 grupları arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür ( $P=0.046$ ). Literatür incelemelerinde bitkisel tabaklanmış derilerin büzülme sıcaklığı değerinin 70-85 °C olduğu ifade edilmektedir (John 1997). İstatistiksel analizler, modifikasyon uygulamalarının bitkisel tabaklanmış derilerin büzülme sıcaklığında artış meydana geldiğini kanıtlamaktadır.

Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanan derilere ait büzülme sıcaklığı değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin büzülme sıcaklığı değerleri (°C)

| Örnek Adı | Min   | Max   | Ortalama |
|-----------|-------|-------|----------|
| MŞ        | 83,45 | 84,10 | 83,77    |
| M1        | 91,66 | 92,81 | 92,23    |
| M2        | 87,20 | 87,30 | 87,25    |
| M3        | 80,77 | 82,42 | 81,59    |
| M4        | 82,40 | 82,63 | 82,51    |

n:4

Çizelge 4.4 incelendiğinde, modifiye edilmemiş mimoza taneni ile tabaklanmış deride ortalama büzülme sıcaklığı değerinin 83,77 °C olduğu, en yüksek büzülme sıcaklığı değerinin ise 92,23 °C olduğu ve M1 sülfometilasyon modifikasyonu ile tabaklanan deriden elde edildiği gözlenmiştir.

Şahit mimoza (MŞ) ve sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (M1) büzülme sıcaklıkları ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK2’de verilmiştir. İstatistiksel analiz neticesinde, büzülme sıcaklığı testi bakımından MŞ ile M1 grupları arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür ( $P=0,000$ ). Bu demektir ki sülfometilasyon uygulaması hem mimoza ile tabaklanmış derilerin UV ışığına karşı dayanıklılığını artırmakta ve renk değişimini azaltmakta hem de büzülme sıcaklığı değerini pozitif yönde değiştirmektedir.

Aynı çizelgeden görülebileceği üzere, MŞ ile M2 ( $P=0,018$ ), M1 ile M4 ( $P=0,000$ ) ve M1 ile M3 ( $P=0,000$ ) grupları arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür. UV ışığı etkisiyle mimoza ile tabaklanmış derilerdeki renk değişikliğini azaltmaya uygulamaların, büzülme sıcaklığı değeri üzerinde de olumlu etki gösterdiği ispatlanmış olmaktadır. Büzülme sıcaklığı testi bakımından diğer gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür ( $P>0,05$ ).

#### **4.2.2 Renk ölçümüne ilişkin bulgular**

Mutlu ve Bulu, (2004), deri renginin belirlenmesinin mamul derilerin değerlendirilmesinde önemli bir faktör olduğunu, ancak insan gözünün yapısındaki kısıtlamalar nedeniyle, renk değerlendirirken kolaylıkla hata yapılabildiğini belirtmiştir. Aynı araştırmacılar, üretimde renklerin ve renk farklılıklarının kesin olarak ölçülebilmesi ve renk konusunda iletişim için renk ölçüm cihazlarına ve elde edilen ölçümlerin değerlendirildiği renk sistemlerine ihtiyaç bulunduğunu ifade etmişlerdir. Bu amaçla spektrofotometrik yöntemlerden faydalanmak gerektiğini ve renge ait değerleri ifade eden L, a, b düzlemlerinden yararlanılarak ölçüm yapılan CIE Lab renk sisteminin kullanılabildiğini belirtmişlerdir.

Araştırma kapsamında gerçekleştirilen renk ölçümü neticesinde elde edilen değerler incelendiğinde vaketa derilerde ortalama 35,95’lik bir L değeri, 9,84’lük bir a değeri, 13,65’lik bir b değeri elde edilmiştir (Ömür, 2009).

Özgünay (2008), farklı bitkisel tanenlerin ışık haslığı özelliklerini incelediği çalışmada, mimoza tanenine ait L değerini 71,49, a değerini 8,32 ve b değerini 17,02 olduğunu, kebrakoda ise L değerinin 68,48, a değerinin 14,14 b değerinin ise 24,68 olduğunu belirtmiştir. 24 saatlik UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişim (dE) değerlerini, mimoza taneni için 24,72 kebrako taneni için ise 21,86 olarak ifade etmiştir.

Bir biyolojik materyal olan ham derinin tabaklanması işlemi sonucunda, kullanılan tabaklama maddesinin kendine özgü renk tonu son ürün mamul derinin rengini etkileyen önemli faktörlerden birisidir. Örneğin krom tabaklama maddeleriyle tabaklanmış bir derinin rengi mavi tonlarda olurken, bitkisel tabaklama maddeleriyle tabaklanmış bir deri, o tabaklayıcının kendine özgü renk tonunu almaktadır. Bu açıklamalara istinaden kestane tabaklama maddesiyle tabaklanmış bir deri açık-koyu kahve tonlarında renk alırken, mimoza tabaklama maddeleriyle işlem görmüş bir deri kızılımsı kahve renk tonu almaktadır.

Modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş mimoza ve kebrako tanenleriyle tabaklanmış sığır derilerinde UV ışığı etkisiyle renklerinde meydana gelen değişimi tespit edebilmek amacıyla, ölçümlerde öncelikle UV ışığı öncesi deri renklerinin CIE Lab renk sisteminin kullanılarak belirlenmesi gerekmektedir. Kebrako tanen örnekleriyle tabaklanmış derilere ait bu ölçüm değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5 Kebrako ile tabaklanmış deri örneklerinde UV ışığı öncesi ortalama renk ölçüm değerleri

| Örnek Adı | L     | a     | b     |
|-----------|-------|-------|-------|
| KŞ        | 67,07 | 12,20 | 20,59 |
| K1        | 45,77 | 13,53 | 19,8  |
| K2        | 44,03 | 17,37 | 23,34 |
| K3        | 63,63 | 12,30 | 21,71 |
| K4        | 59,64 | 12,06 | 20,63 |

n:4

Kebrako tanen örnekleriyle tabaklanmış derilerde UV ışığı uygulaması öncesi mevcut renk değerleri belirlendikten sonra, UV ışığı sonrası derilerde oluşan rengin ölçülmesi ve renk değişiminin kantitatif olarak belirlenmesi işlemine geçilmiştir. Renk değişim ile ilgili veriler Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Kebrako ile tabaklanmış deri örneklerinde UV ışığı sonrası ortalama renk ölçüm değerleri

| Örnek Adı | L     | a     | b     | dE    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|
| KŞ        | 51,61 | 18,63 | 28,99 | 18,73 |
| K1        | 43,1  | 20,7  | 27,93 | 11,16 |
| K2        | 30,06 | 16,97 | 12,75 | 17,54 |
| K3        | 51,84 | 19,27 | 29,76 | 15,89 |
| K4        | 52,34 | 18,64 | 30,40 | 13,86 |

n:4

Çizelge 4.6 incelendiğinde en düşük ortalama renk değişiminin K1 sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen tanenlerle tabaklanan derilerde elde edildiği ve bu değer 11,16 olduğu görülmektedir. En yüksek renk değişim değeri ise, modifiye edilmemiş kebrako taneni ile tabaklanan derilerden elde edilen 18,13 değeridir. Aynı çizelgeden, kebrako tanenine yönelik tüm modifikasyon uygulamaları sonucu sentezlenen modifiye tanenlerle tabaklanan derilerdeki renk değişim değerleri ile tabaklamada UV stabilizatör kullanılarak üretilen deri örneklerindeki renk değişim değerlerinin, modifiye edilmemiş kebrako ile tabaklanan derilere göre düşük olduğu görülmektedir.

Şahit kebrako (KŞ) ve ışık haslığı ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (K1) renk değişim ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 KŞ VE K1 Deri numunelerine ait renk değişim ortalamaları istatistiksel test sonuçları (independent t-testi Sig. (2-tailed)

| Deri Örneği | Sig. (2-tailed) dE |
|-------------|--------------------|
| KŞ-K1       | 0,001              |

Şahit kebrako taneni ile tabaklanmış derilerle (KŞ), sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deriler (K1) arasındaki UV ışığı etkisiyle renk değişimleri ortalama değerleri arasında istatistiksel farklılığın belirlenmesine yönelik independent t-testi neticesinde  $p=0,001$  olarak ölçülmüştür. Bu durum KŞ ve K1 deri numuneleri arasında renk değişimi açısından istatistiksel olarak farklılık bulunduğunu göstermektedir. Dolayısıyla sülfometilasyon şeklinde uygulanan modifikasyonun UV ışığı etkisi altında kalan bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltıcı yönde olumlu bir etki gösterdiği istatistiksel olarak da ispatlanmış olmaktadır.

Mimoza tanen örnekleriyle tabaklanmış derilerde CIE Lab renk sistemi ölçüm değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Mimoza ile tabaklanmış deri örneklerinde UV ışığı öncesi renk ölçüm değerleri

| Örnek Adı | L     | a     | b     |
|-----------|-------|-------|-------|
| MŞ        | 69,42 | 8,28  | 12,21 |
| M1        | 46,24 | 12,25 | 18,35 |
| M2        | 64,28 | 12,74 | 19,51 |
| M3        | 50,94 | 10,39 | 14,56 |
| M4        | 61,01 | 9,61  | 13,54 |

n:4

Mimoza tanen örnekleriyle tabaklanmış derilerde UV ışığı uygulaması öncesi mevcut renk değerleri belirlendikten sonra, UV ışığı sonrası derilerde oluşan rengin ölçülmesi ve renk değişiminin kantitatif olarak belirlenmesi işlemine geçilmiştir. Renk değişim ile ilgili veriler Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Mimoza ile tabaklanmış deri örneklerinde UV ışığı sonrası renk ölçüm değerleri

| Örnek Adı | L     | a     | b     | dE    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|
| MŞ        | 55,85 | 17,18 | 29,51 | 23,72 |
| M1        | 42,47 | 17,94 | 25,28 | 9,72  |
| M2        | 46,59 | 20,46 | 29,90 | 21,91 |
| M3        | 53,43 | 13,19 | 28,45 | 14,38 |
| M4        | 51,52 | 18,43 | 29,62 | 20,65 |

n:4

Çizelge 4.9 incelendiğinde en düşük ortalama renk değişiminin M1 sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen tanenlerle tabaklanan derilerde elde edildiği ve bu değer 9,72 olduğu görülmektedir. En yüksek renk değişim değeri ise, modifiye edilmemiş mimoza taneni ile tabaklanan derilerden elde edilen 23,72 değeridir. Aynı çizelgeden, mimoza tanenine yönelik tüm modifikasyon uygulamaları sonucu sentezlenen modifiye tanenlerle tabaklanan derilerdeki renk değişim değerleri ile tabaklamada UV stabilizatör kullanılarak üretilen deri örneklerindeki renk değişim değerlerinin, modifiye edilmemiş mimoza ile tabaklanan derilere göre düşük olduğu görülmektedir.

Şahit mimoza (MŞ) ve ışık haslığı ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (M1) renk değişim ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10 MŞ VE M1 Deri numunelerine ait renk değişim ortalamaları istatistiksel test sonuçları (independent t-testi Sig. (2-tailed))

| Deri Örneği | dE    |
|-------------|-------|
| MŞ-M1       | 0,013 |

Şahit mimoza taneni ile tabaklanmış derilerle (MŞ), sülfometilasyon uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış deriler (M1) arasındaki UV ışığı etkisiyle renk değişimleri ortalama değerleri arasında istatistiksel farklılığın

belirlenmesine yönelik independent t-testi neticesinde,  $p=0,013$  olarak ölçülmüştür. Bu durum, MŞ ve M1 deri numuneleri arasında renk değişimi açısından istatistiksel olarak farklılık bulunduğunu göstermektedir. Dolayısıyla sülfometilasyon şeklinde uygulanan modifikasyonun UV ışığı etkisi altında kalan bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltıcı yönde olumlu bir etki gösterdiği istatistiksel olarak da ispatlanmış olmaktadır.

#### **4.2.3 Kopma mukavemeti ve uzama ölçümüne ilişkin bulgular**

##### **4.2.3.1 Kopma mukavemeti ölçümüne ilişkin bulgular**

Afşar (1983), ham derinin mamul hale dönüştürülürken maruz kaldığı mekanik ve kimyasal işlemlerden dolayı derinin sahip olduğu özelliklerin etkilenebileceğini ifade etmiştir.

Başaran (1993), derinin çeşitli etkilere karşı davranışını ölçmek için çeşitli mukavemet türleri geliştirildiğini ve bu mukavemet türleri arasında kopma, yırtılma ve cilt çatlama mukavemetinin en çok kullanılan ölçüm yöntemleri olduğunu belirtmiştir. Aynı araştırmacı glase deri astarlı ayakkabı yüzçük derilerde kopma mukavemeti değerlerinin  $89,5-160 \text{ daN/cm}^2$  arasında olduğunu ve bunların ortalamasının  $114,6 \text{ daN/cm}^2$  olduğunu belirtmiştir.

Dana, sığır ve keçi yüzçük derilerinin kopma dayanımı değerinin en az  $20 \text{ N/mm}^2$  olması gerektiği bildirilmiştir (BASF, 1996). John (1997), kopma dayanımı ve uzama değeri ölçümünün, derinin yapısal özelliklerinin çeşitli işlemlerden sonra nasıl değiştiği hakkında bilgiler verdiğini ifade etmiş, ham deri yapısının ve herbir deri işlentisinin bu değerleri etkilediğini belirtmiştir. Araştırmacı, bitkisel tabaklanmış çanta, bavul ve saraciyelik derilerde, kopma dayanımı değerinin en az  $22,5 \text{ N/mm}^2$  olması gerektiğini belirtmiştir. Kaner (2004), araştırmasında en düşük kopma mukavemeti değerinin  $59,80 \text{ daN/cm}^2$  en yüksek değerin ise  $156,1 \text{ daN/cm}^2$  olduğunu tespit etmiştir.

Toptaş (1998), bitkisel tabaklanmış çanta, bavul ve saraciyelik derilerde, kalınlığı 1,25 mm'nin üstünde olanlarda kopma dayanımı değerinin en az 15 N/mm<sup>2</sup> olması gerektiğini belirtmiştir.

Freadiani et al (2008), modifiye mimoza tanenleri ile gerçekleştirdiği tabaklama denemeleri sonucunda, derilerde 210.3, 156.2, 144.1, 107.8 N/mm<sup>2</sup>'lik kopma mukavemeti elde edildiğini bildirmiştir.

Ömür (2009), vaketa derilerde en yüksek kopma dayanımı değerinin 46,59 N/mm<sup>2</sup> olduğunu, en düşük değerin ise 17,07 N/mm<sup>2</sup> olduğunu, ortalama kopma dayanımı değerinin ise 31,30 N/mm<sup>2</sup> olduğunu ifade etmiştir.

Modifiye edilmemiş kebrako ve modifiye kebrako taneni ile tabaklanmış derilere ilişkin kopma dayanımı değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin kopma mukavemeti değerleri (N/mm<sup>2</sup>)

| Örnek Adı | Min   | Max   | Ortalama |
|-----------|-------|-------|----------|
| KŞ        | 18,79 | 24,82 | 21,83    |
| K1        | 17,48 | 22,16 | 20,24    |
| K2        | 24,18 | 28,78 | 26,39    |
| K3        | 14,78 | 18,28 | 16,39    |
| K4        | 19,75 | 25,49 | 22,64    |

n:4

Çizelge 4.11 incelendiğinde en yüksek kopma dayanımı değerinin, novalak modifikasyonu ile elde edilen K2 taneni ile tabaklanan derilerden elde edildiğini göstermektedir. En düşük değer ise K3 modifiye taneninde elde edilmiştir.

Şahit kebrako (KŞ) ve ışık haslıği ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilsayon modifikasyonu uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (K1) kopma dayanımı ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK1'de verilmiştir.

Tezin ana araştırma konusu, bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle renk değişiminin çeşitli yöntemler kullanılarak azaltılmasıdır. Bu amaca ilişkin gerçekleştirilen UV stabilizatör uygulamaları ve tanen modifikasyonları uygulamaları sonucunda, herhangi bir modifikasyon uygulanmamış tanenle tabaklanmış deriye göre (KŞ ve MŞ), UV ışığı etkisiyle renk değişiminin en az olduğu modifikasyon uygulamasının, kebrako ve mimoza tanenlerinin sülfometilasyon uygulamaları olduğu (K1 ve M1), istatistiksel olarak ispatlanmıştır ( $p=0,001$  ve  $p=0,013$ ).

İstatistiksel olarak, şahit kebrako taneni ve sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış derilerdeki kopma dayanımı verileri ortalamaları arasındaki farkı 1,586'dır. Sülfometilasyon uygulaması kopma dayanımı veri ortalamalarında kısmi bir azalmaya yol açmıştır. Ancak üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür ( $p=0.869$ ). Bu durum neticesinde, kebrako sülfometilasyon uygulamasının (K1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, ancak söz konusu kebrako modifikasyonunun kopma dayanımı değeri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirmediği sonucuna varılır. Toptaş (1998), bitkisel tabaklanmış çanta, bavul ve saraciyelik derilerde, kopma dayanımı değerinin en az 15 N/mm<sup>2</sup> olması gerektiğini belirtmektedir. İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki kopma dayanımı değerlerinin, bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin kopma dayanımı literatür değerlerine ait sınırlar içerisinde kaldığının da bir göstergesidir.

KŞ, K1, K2, K3 ve K4 uygulamalarının kopma dayanımlarına ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, KŞ ile K3 ( $p=0,035$ ), K1 ile K2 ( $p=0,015$ ), K2 ile K3 ( $p=0,000$ ), K3 ile K4 ( $p=0,013$ ) denemelerinden elde edilen ortalama değerler arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik uygulamaların kopma dayanımı üzerinde değişikliklere yol açtığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

Modifiye edilmemiş mimoza ve modifiye mimoza taneni ile tabaklanmış derilere ilişkin kopma dayanımı değerleri Çizelge 4.12de verilmiştir.

Çizelge 4.12 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin kopma mukavemeti değerleri (N/mm<sup>2</sup>)

| Örnek Adı | Min   | Max   | Ortalama |
|-----------|-------|-------|----------|
| MŞ        | 25,15 | 35,30 | 29,86    |
| M1        | 19,00 | 21,67 | 19,87    |
| M2        | 19,59 | 24,42 | 21,64    |
| M3        | 14,59 | 20,13 | 16,87    |
| M4        | 21,10 | 29,30 | 23,75    |

n:4

Çizelge 4.12 incelendiğinde en yüksek kopma dayanımı değerinin, modifiye edilmemiş MŞ taneni ile tabaklanan derilerden elde edildiğini görülmektedir. En düşük değer ise M3 modifiye taneninde elde edilmiştir.

Şahit mimoza (MŞ) ve sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (M1) kopma dayanımı ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK2’de verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit mimoza taneni ve sülfometilasyon uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış derilerdeki kopma dayanımı verileri ortalamaları arasındaki farkı 9,985’tir. Sülfometilasyon uygulaması kopma dayanımı veri ortalamalarında belirgin bir azalmaya yol açmıştır. Bu durum üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu sonucuyla da desteklenmektedir ( $p=0.003$ ). Bu durum neticesinde, mimoza sülfometilasyon uygulamasının (M1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, ayrıca söz konusu mimoza modifikasyonunun kopma dayanımı değeri üzerinde de istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirdiği sonucuna varılır. Toptaş (1998), bitkisel tabaklanmış çanta, bavul ve saraciyelik derilerde, kopma dayanımı değerinin en az 15 N/mm<sup>2</sup> olması gerektiğini belirtmektedir. İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki kopma dayanımı değerlerinin, bitkisel

tabaklanmış derilere ilişkin kopma dayanımı literatür değerlerine ait sınırlar içerisinde kaldığının da bir göstergesidir.

Bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle renk değişimini azaltmaya yönelik diğer uygulamaların kopma dayanımlarına ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, MŞ ile M2 ( $p=0,015$ ) ve MŞ ile M3 ( $p=0,000$ ) numunelerinden elde edilen ortalama kopma mukavemeti değerleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik M2 ve M3 uygulamalarının kopma dayanımı üzerinde de değişikliklere yol açtığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

#### **4.2.3.2 Kopma uzaması ölçümüne ilişkin bulgular**

Kopma dayanımının yanında deri örneklerinin uzama değerlerinin bilinmesi, farklı kullanım alanlarına sahip derileri farklı uzama değerlerine sahip olması gerekliliğinden dolayı önemlidir. Bunun yanında gereğinden az uzama derinin kolayca yırtılmasına sebep olurken, aşırı uzama ise derinin formunun bozulmasına sebep olabilmektedir (Özgünay, 2000).

Ömür (2009), araştırmasında vaketa derilerde en yüksek kopma uzaması değerinin % 67,66; en düşük kopma uzaması değerinin ise % 24,23 olduğunu ve vaketa derilere ilişkin ortalama kopma uzaması değerinin % 38,43 olduğunu belirtmiştir.

Saraciyelik vaketa derilerde kopma uzaması değerinin en fazla %70 olması gerektiği belirtilmiştir (TS 223, 1965).

Başaran (1993), glase deri astarlı örneklerde ortalama uzamanın % 53,7 olduğunu belirtmiştir.

Dana, sığır ve keçi yüzlük derilerinin kopma uzaması değerinin en fazla % 80 olması gerektiği bildirilmiştir (BASF, 1996).

Modifiye ve modifiye olmayan kebrako tanen örnekleriyle tabaklanmış derilere ilişkin kopma uzaması değerleri Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin kopma uzaması değerleri (%)

| Örnek Adı | Min   | Max   | Ortalama |
|-----------|-------|-------|----------|
| KŞ        | 25,92 | 32,66 | 27,66    |
| K1        | 23,51 | 34,17 | 31,48    |
| K2        | 26,19 | 33,90 | 30,93    |
| K3        | 24,41 | 34,37 | 28,42    |
| K4        | 24,85 | 31,01 | 28,54    |

n:4

Çizelge 4.13 incelendiğinde en yüksek kopma uzaması değerinin % 31, 48’lik değerle sülfometilasyon modifikasyonu K1 deri numunesinde olduğu, en düşük değer ise % 27,66 ile KŞ deri numunesinde olduğu görülmektedir.

Şahit kebrako (KŞ) ve ışık haslığı ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (K1) kopma uzaması ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK1’de verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit kebrako taneni ve sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış derilerdeki kopma uzaması verileri ortalamaları arasındaki farkı -3,821’dir. Sülfometilasyon uygulaması kopma dayanımı veri ortalamalarında kısmi bir artışa yol açmıştır. Ancak üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür ( $p=0,710$ ). Bu durum neticesinde, kebrako sülfometilasyon uygulamasının (K1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, ancak söz konusu kebrako modifikasyonunun kopma uzaması değeri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirmediği sonucuna varılır. Saraciyelik vaketa derilerde kopma uzaması değerinin en fazla %70 olması gerektiği belirtilmiştir (TS 223, 1965). İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki kopma

dayanımı değerlerinin, bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin kopma dayanımı literatür değerlerine ait sınırlar içerisinde kaldığının da bir göstergesidir.

KŞ, K1, K2, K3 ve K4 uygulamalarının kopma uzamasına ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, ortalama kopma uzaması değerleri arasında anlamlı bir farklılık olmadığı belirlenmiştir ( $P>0,005$ ). Bu durum UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik uygulamaların kopma dayanımı üzerinde değişikliklere yol açmadığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

Modifiye ve modifiye olmayan mimoza tanen örnekleriyle tabaklanmış derilere ilişkin kopma uzaması değerleri Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.14 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin kopma uzaması değerleri (%)

| Örnek Adı | Min   | Max   | Ortalama |
|-----------|-------|-------|----------|
| MŞ        | 29,09 | 31,15 | 30,01    |
| M1        | 30,93 | 32,14 | 31,46    |
| M2        | 20,84 | 30,76 | 25,56    |
| M3        | 25,07 | 30,84 | 25,26    |
| M4        | 22,33 | 26,83 | 28,77    |

n:4

Çizelge 4.14 incelendiğinde en yüksek kopma uzaması değerinin % 31,46’lık değerle sülfometilasyon modifikasyonu M1 deri numunesinde olduğu, en düşük değer ise % 25,26 ile M3 deri numunesinde olduğu görülmektedir.

Şahit mimoza (MŞ) ve sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (M1) kopma uzaması ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK2’de verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit mimoza taneni ve sülfometilasyon uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış derilerdeki kopma uzaması verileri ortalamaları

arasındaki farkı -1,452'dir. Sülfometilasyon uygulaması kopma uzaması veri ortalamalarında bir azalmaya yol açmıştır. Ancak üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olmadığı sonucu ortaya çıkmıştır ( $p=0.003$ ). Bu durum neticesinde, mimoza sülfometilasyon uygulamasının (M1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, buna karşın söz konusu mimoza modifikasyonunun kopma uzaması değeri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirmediği sonucuna varılır. Saraciyelik vaketa derilerde kopma uzaması değerinin en fazla %70 olması gerektiği belirtilmiştir (TS 223, 1965). İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki kopma uzaması değerlerinin, bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin kopma uzaması literatür değerlerine ait sınırlar içerisinde kaldığının da bir göstergesidir.

MŞ, M1, M2, M3 ve M4 uygulamalarının kopma uzamasına ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, ortalama kopma uzaması değerleri arasında anlamlı bir farklılık olmadığı belirlenmiştir ( $P>0,005$ ). Bu durum UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik uygulamaların kopma uzaması üzerinde değişikliklere yol açmadığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

#### **4.2.4 Yırtılma dayanımı ölçümüne ilişkin bulgular**

Yırtılma dayanımı, yüzeyi kullanılan deri tiplerinin büyük bir kısmında en önemli dayanıklılık testlerindendir. Kullanım amacı açısından derinin değerlendirilmesinde yırtılabilirlik de irdelenmektedir (Toptaş, 1998).

Mamul derilerin kullanımları sırasında herhangi bir kuvvet etkisine maruz kaldığında yırtılmaya karşı göstereceği direncin bilinmesi amacıyla aranan dayanım özelliklerinden birisi de yırtılma dayanımıdır (Özgünay, 2005).

Harvey (1986), yırtılma mukavemetinin 0,7 mm'lik dana derilerinde 40 N, 1.0-1.2 mm'lik sığır yüzlük derilerde 40 N, 1.3-1.5 mm'lik sığır yüzlüklerde ise 80 N olması gerektiğini belirtmiştir.

Freadiani et al (2008), modifiye mimoza tanenleri ile gerçekleştirdiği tabaklama denemeleri sonucunda, derilerde 70.3, 63.4, 60.1, 45.9 N/mm' lik yırtılma mukavemeti elde edildiğini bildirmiştir.

Ömür (2009), vaketa derilerde en yüksek yırtılma dayanımı değerinin 124,88 N/mm, en düşük değer ise 52,53 N/mm olduğunu ve vaketa derilere ilişkin ortalama yırtılma dayanımı değerinin 94,22 N/mm olduğunu belirtmiştir.

Modifiye kebrako ve modifiye edilmemiş kebrako tanen örnekleri ile tabaklanan deri numunelerine ilişkin yırtılma dayanımı değerleri Çizelge 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.15 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin yırtılma dayanımı değerleri (N/mm)

| Örnek Adı | Min   | Max    | Ortalama |
|-----------|-------|--------|----------|
| KŞ        | 56,08 | 61,34  | 58,48 a  |
| K1        | 69,67 | 84,53  | 78,15 b  |
| K2        | 78,69 | 102,96 | 92,30 c  |
| K3        | 45,06 | 50,53  | 47,34    |
| K4        | 58,19 | 64,88  | 61,98    |

n:4

Çizelge 4.15 incelendiğinde en yüksek yırtılma dayanımı değerinin 92,30'lık değerle modifiye edilmiş novalak modifikasyonu K2 deri numunesinden elde edildiği, en düşük değer ise 47,34 ile M3 sülfıtasyon işleminde UV stabilizatörü ilave edilen deri numunesinde olduğu görülmektedir.

Şahit kebrako (KŞ) ve ışık haslığı ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilsayon modifikasyonu uygulanmış kebrako

taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (K1) yırtılma dayanımı ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK1’de verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit kebrako taneni ve sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış derilerdeki yırtılma dayanımı verileri ortalamaları arasındaki farkı -1,967’dir. Sülfometilasyon uygulaması yırtılma dayanımı veri ortalamalarında bir artışa yol açmıştır. Ayrıca üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür ( $p=0,003$ ). Bu durum neticesinde, kebrako sülfometilasyon uygulamasının (K1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, bununla birlikte söz konusu kebrako modifikasyonunun yırtılma dayanımı değeri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirdiği sonucuna varılır. John (1997), bitkisel tabaklanmış çantalık sığır derilerinde yırtılma dayanımı değerinin 40 N/mm olması gerektiğini belirtmiştir. İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki yırtılma dayanımı değerlerinin, bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin yırtılma dayanımı literatür değerlerine ait sınırlar içerisinde kaldığının da bir göstergesidir.

KŞ, K1, K2, K3 ve K4 uygulamalarının kopma dayanımlarına ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, KŞ ile K2 ( $p=0,000$ ), K1 ile K3 ( $p=0,000$ ), K1 ile K2 ( $p=0,035$ ), K2 ile K4 ( $p=0,000$ ), K2 ile K3 ( $p=0,000$ ) ve K3 ile K4 ( $p=0,028$ ) denemelerinden elde edilen ortalama değerler arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik uygulamaların, yırtılma dayanımı üzerinde de değişikliklere yol açtığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

Modifiye ve modifiye olmayan mimoza tanenleri ile tabaklana derilere ait yırtılma dayanımı değerleri Çizelge 4.16’te verilmiştir.

Çizelge 4.16 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin yırtılma dayanımı değerleri (N/mm)

| Örnek Adı | Min °C | Max °C | Ortalama |
|-----------|--------|--------|----------|
| MŞ        | 77,07  | 96,08  | 85,55    |
| M1        | 52,47  | 72,54  | 65,78    |
| M2        | 42,23  | 62,76  | 53,35    |
| M3        | 43,68  | 62,98  | 53,63    |
| M4        | 65,69  | 78,60  | 74,20    |

n:4

Çizelge 4.16 Çizelge 4.16 incelendiğinde en yüksek yırtılma dayanımı değerinin 85,55'lik değerle modifiye edilmemiş MŞ deri numunesinde olduğu, en düşük değer ise 53,35 ile M2 deri numunesinde olduğu görülmektedir.

Şahit mimoza (MŞ) ve sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (M1) yırtılma dayanımı ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK2'de verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit mimoza taneni ve sülfometilasyon uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış derilerdeki yırtılma dayanımı verileri ortalamaları arasındaki farkı 19,767'dir. Sülfometilasyon uygulaması yırtılma dayanımı veri ortalamalarında belirgin bir azalmaya yol açmıştır. Bu durum üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu sonucuyla da destklenmektedir ( $p=0,036$ ). Bu durum neticesinde, mimoza sülfometilasyon uygulamasının (M1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, ayrıca söz konusu mimoza modifikasyonunun yırtılma dayanımı değeri üzerinde de istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirdiği sonucuna varılır. John (1997), bitkisel tabaklanmış çantalık sığır derilerinde yırtılma dayanımı değerinin 40 N/mm olması gerektiğini belirtmiştir. İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki yırtılma dayanımı değerlerinin, bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin yırtılma dayanımı literatür değerlerine ait sınırlar içerisinde kaldığının da bir göstergesidir.

Bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle renk değişimini azaltmaya yönelik diğer uygulamaların yırtılma dayanımlarına ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, MŞ ile M2 ( $P=0,001$ ) ve MŞ ile M3 ( $P=0,001$ ), M1 ile M2 ( $P=0,001$ ), M2 ile M4 ( $P=0,026$ ) ve M3 ile M4 ( $P=0,028$ ), numunelerinden elde edilen ortalama yırtılma dayanımı değerleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik M2, M3 ve M4 uygulamalarının yırtılma dayanımı üzerinde de değişikliklere yol açığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

#### 4.2.5 Dikiş yırtılma dayanımı ölçümüne ilişkin bulgular

Kanagy (1965), ayakkabılık ve giysilik deriler gibi kullanım anında dikiş yerlerine yük binen deri ürünlerin birleşme yerlerinde ayrılıp ayrılamayacağını kontrolünün mutlaka yapılması gerektiğini, bunun da dikiş yırtılma dayanımı testi ile derilerin giyim koşullarında, dikişlerin kolayca yırtılıp yırtılmayacağını belirleyen bir dayanım testi olduğunu belirtmiştir.

Özgünay (2000), İran orijinli koyun derilerinin %15 oranında meşe palamodu kullanarak tabaklanmasıyla elde edilen derilerde dikiş yırtılma mukavemeti değerinin ortalama 52,46 daN/cm olduğunu ifade etmiştir.

Kopma dayanımı testi gerçekleştirilirken deriye uygulanan kuvvet tüm deri üzerinde homojen bir etki gösterirken, dikiş yırtılma dayanımında kuvvet tek bir lif veya lif grubu üzerine etki göstermektedir. Bu sebeple deride zarar görmüş kısımlar varsa bu dayanım daha net bir şekilde izlenebilir (Akyüz, 1998).

Ömür (2009), vaketa derilerde en yüksek dikiş yırtılma dayanımı değerinin 501,02 daN/cm, en düşük değer ise 30,74 daN/cm olduğunu, ortalama dikiş yırtılma dayanımı değerinin 269,93 daN/cm olduğunu ifade etmiştir.

Modifiye kebrako ve modifiye edilmemiş kebrako tanen örnekleri ile tabaklanan deri numunelerine ilişkin dikiş yırtılma dayanımı değerleri Çizelge 4.17’de verilmiştir

Çizelge 4.17 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin dikiş yırtılma dayanımı değerleri (N/mm)

| Örnek Adı | Min    | Maks   | Ortalama |
|-----------|--------|--------|----------|
| KŞ        | 102,30 | 152,95 | 121,86   |
| K1        | 125,45 | 154,83 | 139,31   |
| K2        | 136,38 | 164,17 | 153,40   |
| K3        | 80,99  | 106,78 | 96,89    |
| K4        | 92,37  | 158,75 | 123,44   |

n:4

Çizelge 4.17 incelendiğinde en yüksek dikiş yırtılma dayanımı değerinin 153,40'lık değerle novalak modifikasyonu K2 deri numunesinden elde edildiği, en düşük değer ise 96,89 ile K3 sülfiteleme işleminde UV stabilizatörü ilave edilen deri numunesinde olduğu görülmektedir.

Şahit kebrako (KŞ) ve ışık haslığı ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (K1) dikiş yırtılma dayanımı ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK 1'de verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit kebrako taneni (KŞ) ve sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni (K1) ile tabaklanmış derilerdeki dikiş yırtılma dayanımı verileri ortalamaları arasındaki farkı -1,745'tir. Sülfometilasyon uygulaması dikiş yırtılma dayanımı veri ortalamalarında bir artışa yol açmıştır. Buna karşın üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür ( $p=0,699$ ). Bu durum neticesinde, kebrako sülfometilasyon uygulamasının (K1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, bununla birlikte söz konusu kebrako modifikasyonunun dikiş yırtılma dayanımı değeri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirmediği sonucuna varılır. UNIDO (1994), bitkisel tabaklanmış sığır derilerinde dikiş yırtılma dayanımı değerinin 100 N/mm olması gerektiği belirtilmiştir. İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki yırtılma

dayanımı değerlerinin, bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin yırtılma dayanımı literatür değerlerine ait sınırlar içerisinde kaldığının da bir göstergesidir.

KŞ, K1, K2, K3 ve K4 uygulamalarının dikiş yırtılma dayanımlarına ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, K1 ile K3 ( $p=0,045$ ) ve K2 ile K3 ( $p=0,006$ ) denemelerinden elde edilen ortalama değerler arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum, UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik bu uygulamaların, dikiş yırtılma dayanımı üzerinde de değişikliklere yol açığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

Modifiye mimoza tanenleri ve modifiye olmayan mimoza taneni ile tabaklanmış derilere ait dikiş yırtılma dayanımı değerleri Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.18 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin dikiş yırtılma dayanımı değerleri (N/mm)

| Örnek Adı | Min    | Maks   | Ortalama |
|-----------|--------|--------|----------|
| MŞ        | 115,84 | 166,50 | 139,32   |
| M1        | 79,04  | 93,54  | 88,00    |
| M2        | 80,39  | 106,98 | 95,22    |
| M3        | 62,12  | 97,87  | 86,77    |
| M4        | 105,73 | 147,12 | 124,67   |

n:4

Çizelge 4.18 incelendiğinde en yüksek dikiş yırtılma dayanımı değerinin 139,32’lik değerle modifiye edilmemiş mimoza ile tabaklanmış deri numunesinden elde edildiği, en düşük değer ise 86,77 ile M3 sülfıtasyon işleminde UV stabilizatörü ilave edilen deri numunesinde olduğu görülmektedir.

Şahit mimoza (MŞ) ve sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (M1) dikiş yırtılma dayanımı ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK2’de verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit mimoza taneni ve sülfometilasyon uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış derilerdeki dikiş yırtılma dayanımı verileri ortalamaları arasındaki farkı 51,323'tür. Sülfometilasyon uygulaması dikiş yırtılma dayanımı veri ortalamalarında belirgin bir azalmaya yol açmıştır. Bu durum üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu sonucuyla da desteklenmektedir ( $p=0,003$ ). Bu durum neticesinde, mimoza sülfometilasyon uygulamasının (M1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, ayrıca söz konusu mimoza modifikasyonunun dikiş yırtılma dayanımı değeri üzerinde de istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirdiği sonucuna varılır. UNIDO (1994), bitkisel tabaklanmış sığır derilerinde dikiş yırtılma dayanımı değerinin 100 N/mm olması gerektiği belirtilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki dikiş yırtılma dayanımı değer ortalamasının 88 N/mm olduğu ve bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin dikiş yırtılma literatür değerlerine ait sınırlar içerisinde yer almadığı istatistiksel olarak da ispatlanmıştır.

Bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle renk değişimini azaltmaya yönelik diğer uygulamaların dikiş yırtılma dayanımlarına ait ortalama değerler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, MŞ ile M3 ( $p=0,003$ ) MŞ ile M2 ( $p=0,011$ ) ve M3 ile M4 ( $p=0,032$ ) numunelerinden elde edilen ortalama dikiş yırtılma dayanımı değerleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik M2, M3 ve M4 uygulamalarının dikiş yırtılma dayanımı üzerinde de değişikliklere yol açığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

#### **4.2.6 Sırça dayanımı ve gerilebilirlik ölçümüne ilişkin bulgular**

Sırça dayanımı ve gerilebilirlik, genellikle ayakkabı yüzlük deriler için önem taşıyan bir dayanım türü olmasına rağmen, deri cildinin sahip olduğu özellikler hakkında bilgi vermesi açısından tüm mamul deriler için önemli bir fizikomekanik ölçümdür (Özgünay, 2005).

Bu test yüzlük deriler için önemli bir ölçüm metodudur. Ayakkabı imalatı sırasında kalıba çekme sırasında yüzlük deri çok yönlü kuvvet etkisi altında gerilmektedir. Bunun sonucunda yüzlük deride cilt çatlaması ve yırtılması gibi hatalar ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla derilere bu testin uygulanmasıyla, çok yönlü kuvvetlerin etkisi altında derinin gösterdiği tepki ve sonuçları tespit edilir (Başaran, 1993).

#### **4.2.6.1 Sırça çatlaması ölçümüne ilişkin bulgular**

Yakalı (1982), cilt çatlamasında iyi bir yüzlük derinin en az 20 kg'lık bir dayanım ve 7 mm'lik bir uzama değeri göstermesi gerektiğini belirtmiştir. Araştırmacı çalışmasında ortalama cilt çatlama dayanımını 44,72 kg ve uzamasını 7,98 mm olarak tespit etmiştir.

Ömür (2009), vaketa derilerde en yüksek sırça çatlama yüksekliği değerinin 12,54 mm, en düşük değerin ise 0,63 mm olduğunu, ortalama sırça çatlama kuvveti değerinin ise 47,56 kg olduğunu bildirmiştir.

BASF (1996), lastometrede cilt uzamasının her çeşit ayakkabı yüzlük derisi için en az 7 mm olması gerektiğini bildirilmiştir.

Modifiye kebrako tanenleri ve modifiye edilmemiş kebrako taneni ile tabaklanmış derilere ilişkin çatlama yüksekliği değerleri Çizelge 4.19'de, çatlama kuvveti değerleri ise Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.19 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin çatlama yüksekliği değerleri (mm)

| Örnek Adı | Min.  | Maks. | Ortalama |
|-----------|-------|-------|----------|
| KŞ        | 12,57 | 13,66 | 13,15    |
| K1        | 11,08 | 13,16 | 12,08    |
| K2        | 8,5   | 11,86 | 10,38    |
| K3        | 11,95 | 13,09 | 12,40    |
| K4        | 9,54  | 11,16 | 10,45    |

n:4

Çizelge 4.19 incelendiğinde en düşük çatlama yüksekliğinin 10,38mm ile K2 numunesinde, en büyük çatlama yüksekliğinin ise 13,15 mm ile KŞ numunesinde olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 4.20 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin çatlama kuvveti değerleri (kgf)

| Örnek Adı | Min. | Maks. | Ortalama |
|-----------|------|-------|----------|
| KŞ        | 62   | 78    | 69,75    |
| K1        | 58   | 80    | 70,75    |
| K2        | 18   | 50    | 36,25    |
| K3        | 54   | 65    | 59,75    |
| K4        | 31   | 47    | 41       |

n:4

Çizelge 4.20 incelendiğinde en düşük çatlama kuvvetinin 36,25 kgf ile K2 numunesinde, en büyük çatlama kuvvetinin ise 70,75 kgf ile K1 numunesinde olduğu gözlenmektedir.

Şahit kebrako (KŞ) ve ışık haslıği ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (K1) çatlama yüksekliği ve çatlama kuvveti değerleri ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK1’de verilmiştir.

Veriler incelendiğinde, istatistiksel olarak, şahit kebrako taneni (KŞ) ve sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni (K1) ile tabaklanmış derilerdeki çatlama yüksekliği verileri ortalamaları arasındaki farkın 1,070 olduğu görülmektedir. Sülfometilasyon uygulaması çatlama yüksekliği veri ortalamalarında bir azalışa yol açmıştır. Buna karşın üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür ( $p=0,496$ ). Bu durum neticesinde, kebrako sülfometilasyon uygulamasının (K1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, bununla birlikte söz konusu kebrako

modifikasyonunun çatlama yüksekliği değeri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirmediği sonucuna varılır.

İstatistiksel olarak, şahit kebrako taneni (KŞ) ve sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni (K1) ile tabaklanmış derilerdeki çatlama kuvveti verileri ortalamaları arasındaki farkın -1,00 olduğu görülmektedir. Sülfometilasyon uygulaması çatlama kuvveti veri ortalamalarında kısmi bir artışa yol açmıştır. Buna karşın üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür ( $p=1,000$ ). Bu durum neticesinde, kebrako sülfometilasyon uygulamasının (K1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, bununla birlikte söz konusu kebrako modifikasyonunun çatlama kuvveti değeri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirmediği sonucuna varılır.

Yakalı (1982), cilt çatlamasında iyi bir yüzölçümünün en az 20 kg'lık bir dayanıma sahip olması gerektiğini ifade etmiş, BASF (1996), ise en az 7 mm'lik bir uzama değeri göstermesi gerektiği belirtilmiştir. İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki yırtılma dayanımı değerlerinin, bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin bildirilen cilt çatlama yüksekliği ve kuvveti literatür değerlerine ait sınırlar içerisinde kaldığının da bir göstergesidir.

KŞ, K1, K2, K3 ve K4 uygulamalarının cilt çatlama yüksekliklerine ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, KŞ ile K2 ( $p=0,005$ ) ve KŞ ile K4 ( $p=0,006$ ), K2 ile K3 ( $p=0,049$ ) denemelerinden elde edilen ortalama değerler arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum, UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik bu uygulamaların, cilt çatlama yükseklikleri üzerinde de değişikliklere yol açtığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir. Çatlama kuvveti değer ortalamaları istatistiksel olarak değerlendirildiğinde ise, KŞ ile K2 ( $p=0,001$ ), KŞ ile K4 ( $p=0,005$ ), K1 ile K2 ( $p=0,001$ ), K1 ile K4 ( $p=0,003$ ) ve K2 ile K3 ( $p=0,021$ ), denemelerinden elde edilen ortalama değerler arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir.

Modifiye mimoza tanenleri ve modifiye edilmemiş mimoza taneni ile tabaklanmış derilere ilişkin çatlama yüksekliği değerleri Çizelge 4.21’de, çatlama kuvveti değerleri ise Çizelge ’de verilmiştir.

Çizelge 4.21 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin çatlama yüksekliği değerleri (mm)

| Örnek Adı | Min.  | Maks. | Ortalama |
|-----------|-------|-------|----------|
| MŞ        | 14,01 | 14,05 | 14,02    |
| M1        | 10,37 | 12,17 | 11,03    |
| M2        | 10,59 | 15,4  | 12,85    |
| M3        | 14    | 14,47 | 14,29    |
| M4        | 10,66 | 11,77 | 10,98    |

n:4

Çizelge 4.21 incelendiğinde en düşük çatlama yüksekliğinin 10,98 mm ile M4 numunesinde, en büyük çatlama yüksekliğinin ise 14,29 mm ile M3 numunesinde olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 4.22 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin çatlama kuvveti değerleri (kgf)

| Örnek Adı | Min. | Maks. | Ortalama |
|-----------|------|-------|----------|
| MŞ        | 100  | 100   | 100      |
| M1        | 42   | 58    | 48,5     |
| M2        | 59   | 62    | 60,33    |
| M3        | 62   | 88    | 72       |
| M4        | 41   | 58    | 51       |

n:4

Çizelge 4.22 incelendiğinde en düşük çatlama kuvvetinin 51 kgf ile M4 numunesinde, en büyük çatlama kuvvetinin ise 100 kgf ile MŞ numunesinde olduğu gözlenmektedir.

Şahit mimoza (MŞ) ve sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (M1) cilt çatlama yüksekliği ve çatlama kuvveti ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK2’de verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit mimoza taneni ve sülfometilasyon uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış derilerdeki cilt çatlama yüksekliği verileri ortalamaları arasındaki farkı 2,998’dir. Sülfometilasyon uygulaması cilt çatlama veri ortalamalarında bir azalmaya yol açmıştır. Bu durum üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu sonucuyla da desteklenmektedir ( $p=0,005$ ). Bu durum neticesinde, mimoza sülfometilasyon uygulamasının (M1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, ayrıca söz konusu mimoza modifikasyonunun cilt çatlama yüksekliği değeri üzerinde de istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirdiği sonucuna varılır. Cilt çatlama kuvvetine ilişkin istatistiksel veriler incelendiğinde ise MŞ ve M1 veri ortalamaları arasında 51,50’lik bir fark olduğu ve gruplara arasındaki farkların anlamlı olduğu sonucuna varılmaktadır ( $p=0,000$ ).

Yakalı (1982), cilt çatlamasında iyi bir yüzlük derinin en az 20 kg’lık bir dayanıma sahip olması gerektiğini ifade etmiş, BASF (1996), ise en az 7 mm’lik bir uzama değeri göstermesi gerektiği belirtilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki cilt çatlama değer ortalamasının 11,03 mm, cilt çatlama kuvvetinin ise 48,5 kgf olduğu ve bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin cilt çatlama yüksekliği ve kuvveti literatür değerlerine ait sınırlar içerisinde yer almadığı istatistiksel olarak da ispatlanmıştır.

Bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle renk değişimini azaltmaya yönelik diğer uygulamaların cilt çatlama yüksekliğine ait ortalama değerler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, MŞ ile M4 ( $p=,005$ ), M1 ile M3 ( $p=0,002$ ) ve M4 ile M3 ( $p=0,002$ ) numunelerinden elde edilen ortalama cilt çatlama yüksekliği değerleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Cilt çatlama kuvveti açısından değerlendirildiğinde ise, istatistiksel olarak MŞ ile M2 ( $p=0,000$ ), MŞ ile M4 ( $p=0,000$ ), MŞ ile M3 ( $p=0,000$ ), M1 ile M3 ( $p=0,002$ ), M4 ile M3 ve ( $p= 0,004$ ) numunelerinden elde

edilen ortalama cilt çatlama kuvveti değerleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik M1, M2, M3 ve M4 uygulamalarının cilt çatlama dayanımı üzerinde de değişikliklere yol açtığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

#### **4.2.6.2 Sırça patlaması ölçümüne ilişkin bulgular**

Modifiye kebrako tanenleri ve modifiye edilmemiş kebrako taneni ile tabaklanmış derilere ilişkin patlama yüksekliği değerleri Çizelge 4.23'te, patlama kuvveti değerleri ise Çizelge 4.24'te verilmiştir.

Çizelge 4.23 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin patlama yüksekliği değerleri (mm)

| Örnek Adı | Min.  | Maks. | Ortalama |
|-----------|-------|-------|----------|
| KŞ        | 13,99 | 14,46 | 14,21    |
| K1        | 13,07 | 13,77 | 13,47    |
| K2        | 13,34 | 14,1  | 13,55    |
| K3        | 12,55 | 13,77 | 13,06    |
| K4        | 12,58 | 12,8  | 12,69    |

n:4

Çizelge 4.23 incelendiğinde en düşük çatlama yüksekliğinin 12,69 mm ile K4 numunesinde, en büyük çatlama yüksekliğinin ise 14,21 mm ile KŞ numunesinde olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 4.24 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin patlama kuvveti değerleri (kgf)

| Örnek Adı | Min. | Maks. | Ortalama |
|-----------|------|-------|----------|
| KŞ        | 80   | 100   | 92,5     |
| K1        | 100  | 100   | 100      |
| K2        | 78   | 100   | 91       |
| K3        | 62   | 100   | 75,5     |
| K4        | 66   | 72    | 69,75    |

n:4

Çizelge 4.24 incelendiğinde en düşük çatlama kuvvetinin 69,75 kgf ile K4 numunesinde, en büyük çatlama kuvvetinin ise 100 kgf ile K1 numunesinde olduğu gözlenmektedir.

Şahit kebrako (KŞ) ve ışık haslıği ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (K1) patlama yüksekliği ve patlama kuvveti değerleri ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK1’de verilmiştir.

Veriler incelendiğinde, istatistiksel olarak, şahit kebrako taneni (KŞ) ve sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni (K1) ile tabaklanmış derilerdeki patlama yüksekliği verileri ortalamaları arasındaki farkın 0,740 olduğu görülmektedir. Sülfometilasyon uygulaması patlama yüksekliği veri ortalamalarında bir azalışa yol açmıştır. Ayrıca üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür ( $p=0,049$ ). Bu durum neticesinde, kebrako sülfometilasyon uygulamasının (K1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, bununla birlikte söz konusu kebrako modifikasyonunun patlama yüksekliği değeri üzerinde istatistiksel olarak da anlamlı bir farklılık meydana getirdiği sonucuna varılır.

İstatistiksel olarak, şahit kebrako taneni (KŞ) ve sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni (K1) ile tabaklanmış derilerdeki patlama kuvveti verileri ortalamaları arasındaki farkın -7,500 olduğu görülmektedir. Sülfometilasyon uygulaması patlama kuvveti veri ortalamalarında bir artışa yol açmıştır. Buna karşın üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür ( $p=0,822$ ). Bu durum neticesinde, kebrako sülfometilasyon uygulamasının (K1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, bununla birlikte söz konusu kebrako modifikasyonunun patlama kuvveti değeri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirmediği sonucuna varılır.

Modifiye mimoza tanenleri ve modifiye edilmemiş mimoza taneni ile tabaklanmış derilere ilişkin patlama yüksekliği değerleri Çizelge 4.25’de, patlama kuvveti değerleri ise Çizelge 4.26’da verilmiştir.

Çizelge 4.25 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin patlama yüksekliği değerleri (mm)

| Örnek Adı | Min.  | Maks  | Ortalama |
|-----------|-------|-------|----------|
| MŞ        | 13,82 | 14,95 | 14,72    |
| M1        | 12,72 | 13,88 | 13,4     |
| M2        | 13,42 | 17,26 | 14,78    |
| M3        | 14,4  | 15    | 14,66    |
| M4        | 12,24 | 14,61 | 13,35    |

n:4

Çizelge 4.25 incelendiğinde en düşük patlama yüksekliğinin 13,35 mm ile M4 numunesinde, en büyük patlama yüksekliğinin ise 14,78 mm ile M2 numunesinde olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 4.26 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin patlama kuvveti değerleri (kgf)

| Örnek Adı | Min. | Maks. | Ortalama |
|-----------|------|-------|----------|
| MŞ        | 100  | 100   | 100      |
| M1        | 86   | 100   | 96,5     |
| M2        | 66   | 84    | 72,66    |
| M3        | 64   | 100   | 76,25    |
| M4        | 70   | 90    | 81       |

n:4

Çizelge 4.26 incelendiğinde en düşük patlama kuvvetinin 72,66 kgf ile M2 numunesinde, en büyük patlama kuvvetinin ise 100 kgf ile MŞ numunesinde olduğu gözlenmektedir.

Şahit mimoza (MŞ) ve sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (M1) cilt patlama yüksekliği ve patlama kuvveti ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK2’de verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit mimoza taneni ve sülfometilasyon uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış derilerdeki cilt patlama yüksekliği verileri ortalamaları arasındaki farkı 1.320’dir. Sülfometilasyon uygulaması cilt çatlama veri ortalamalarında bir azalmaya yol açmıştır. Ancak üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olmadığı tespit edilmiştir ( $p=0,339$ ). Bu durum neticesinde, mimoza sülfometilasyon uygulamasının (M1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, buna karşın söz konusu mimoza modifikasyonunun cilt patlama yüksekliği değeri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirmediği sonucuna varılır. Cilt patlama kuvvetine ilişkin istatistiksel veriler incelendiğinde ise MŞ ve M1 veri ortalamaları arasında 3.500’lük bir fark olduğu ve gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak anlamlı olmadığı sonucuna varılmaktadır ( $p=0,985$ ).

#### **4.2.7 Bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı ölçümüne ilişkin bulgular**

Bükülme özelliğinin incelenmesinde derinin kullanım anındaki bükülme etkisi yapay olarak verilmekte ve deride meydana gelen hasar incelenmektedir. Bu hasarlar, kaba sırça kıvrımlarının gelişmesi, sırça tabakasının çatlaması, liflerin tozlaşması ve liflerin derinin tüm kalınlığı boyunca bir delik oluşturacak derecede kopması şeklinde kabul edilmiştir (Başaran, 1993).

Ömür (2009), araştırmasında, vaketa derilere yönelik 10.000 ve 100.000 devir bükülme hareketi uygulamış, 10.000 bükülme hareketiyle 10 deriden sadece 1 tanesinde sırçada çatlama şeklinde hata ortaya çıktığını, 100.000 devir bükülme hareketiyle ise bütün deri örneklerinde sırçada çatlama, liflerde tozlaşma ve delik oluşumu şeklinde kusur ve hataya rastlandığını belirtmiştir.

Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin 10.000 devir uygulama sonucu elde edilen bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı sonuçları Çizelge 4.27’de verilmiştir.

Çizelge 4.27 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı değerleri (10.000 devir)

| Örnek<br>Adı | Kaba<br>sırça | Sırçada<br>çatlama | Liflerde<br>tozlaşma | Delik<br>Oluşumu |
|--------------|---------------|--------------------|----------------------|------------------|
| KŞ           | -             | -                  | -                    | -                |
| K1           | -             | -                  | -                    | -                |
| K2           | -             | -                  | -                    | -                |
| K3           | -             | -                  | -                    | -                |
| K4           | -             | -                  | -                    | -                |

n:4

Çizelge 4.27 incelendiğinde 10.000 devir bükülme hareketi sonucunda, modifiye edilmemiş kebrako taneni ve modifiye kebrako taneni ile tabaklanmış derilerde, kaba sırça, sırçada çatlama, liflerde tozlaşma ve delik oluşumu şeklinde kusur ve hataya rastlanılmamıştır.

Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin 100.000 devir uygulama sonucu elde edilen bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı değerleri Çizelge 4.28’de verilmiştir.

Çizelge 4.28 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı değerleri (100.000 devir)

| Örnek<br>Adı | Kaba<br>sırça | Sırçada<br>çatlama | Liflerde<br>tozlaşma | Delik<br>Oluşumu |
|--------------|---------------|--------------------|----------------------|------------------|
| KŞ           | -             | -                  | -                    | -                |
| K1           | -             | -                  | -                    | -                |
| K2           | -             | -                  | -                    | -                |
| K3           | -             | -                  | -                    | -                |
| K4           | -             | -                  | -                    | -                |

n:4

Çizelge 4.28 incelendiğinde 100.000 devir bükülme hareketi sonucunda, modifiye edilmemiş kebrako taneni ve modifiye kebrako taneni ile tabaklanmış derilerde, kaba sırça, sırçada çatlama, liflerde tozlaşma ve delik oluşumu şeklinde kusur ve hataya rastlanılmamıştır.

Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin 10.000 devir uygulama sonucu elde edilen bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı sonuçları Çizelge 4.29’da verilmiştir.

Çizelge 4.29 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı değerleri (10.000 devir)

| Örnek Adı | Kaba sırça | Sırçada çatlama | Liflerde tozlaşma | Delik Oluşumu |
|-----------|------------|-----------------|-------------------|---------------|
| MŞ        | -          | -               | -                 | -             |
| M1        | -          | -               | -                 | -             |
| M2        | -          | -               | -                 | -             |
| M3        | -          | -               | -                 | -             |
| M4        | -          | -               | -                 | -             |

n:4

Çizelge 4.29 incelendiğinde 10.000 devir bükülme hareketi sonucunda, modifiye edilmemiş kebrako taneni ve modifiye kebrako taneni ile tabaklanmış derilerde, kaba sırça, sırçada çatlama, liflerde tozlaşma ve delik oluşumu şeklinde kusur ve hataya rastlanılmamıştır.

Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin 100.000 devir uygulama sonucu elde edilen bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı değerleri Çizelge 4.30’da verilmiştir.

Çizelge 4.30 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımı değerleri (100.000 devir)

| Örnek Adı | Kaba sırça | Sırçada çatlama | Liflerde tozlaşma | Delik Oluşumu |
|-----------|------------|-----------------|-------------------|---------------|
| MŞ        | -          | -               | -                 | -             |
| M1        | -          | -               | -                 | -             |
| M2        | -          | -               | -                 | -             |
| M3        | -          | -               | -                 | -             |
| M4        | -          | -               | -                 | -             |

n:4

Çizelge 4.30 incelendiğinde 100.000 devir bükülme hareketi sonucunda, modifiye edilmemiş mimoza taneni ve modifiye mimoza taneni ile tabaklanmış derilerde, kaba sırça, sırçada çatlama, liflerde tozlaşma ve delik oluşumu şeklinde kusur ve hataya rastlanılmamıştır.

Bükülebilirlik ve cilt çatlama dayanımına ilişkin verilerin değerlendirilmesi, bükülme hareketi sonrasında deri cildinde meydana gelen değişimlerin görsel olarak tesit edilmesine dayanmaktadır. Bu yüzden ölçümler sonucunda istatistiksel olarak değerlendirilebilecek matematiksel bir veri demeti elde edilememektedir. Bu sebeple istatistiksel bir değerlendirme yapılmamıştır.

### 4.3 Tanen Örnekleri İle Tabaklanmış Derilere Uygulanan Kimyasal Analizlere Ait Bulgular

Tezin ana araştırma konusu, bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle renk değişimin çeşitli yöntemler kullanılarak azaltılmasıdır. Bu amaca ilişkin gerçekleştirilen UV stabilizatör uygulamaları ve tanen modifikasyonları uygulamaları sonucunda, herhangi bir modifikasyon uygulanmamış tanenle tabaklanmış deriye göre (KŞ ve MŞ), UV ışığı etkisiyle renk değişimin en az olduğu modifikasyon uygulamasının, kebrako ve mimoza tanenlerinin sülfometilasyon uygulamaları olduğu (K1 ve M1), istatistiksel olarak ispatlanmıştır ( $p=0,001$  ve  $p=0,013$ ).

#### 4.3.1 Rutubet tayinine ilişkin bulgular

Derideki rutubet içeriğinin ölçümü kimyasal analizler için gereklidir. Derideki rutubet oranı, iklimatik koşullara, ortam nemine, tabaklama türüne, yağlama işlemine ve deride yer alan bağlanmamış organik veya mineral maddelere bağlıdır. Derinin çok kuru olması, alan kaybına ve cildin kırılmaşmasına yol açabilir. Fazla miktardaki rutubet ise gevşek bir yapıya sebep olabilmekte ve küf oluşumunu tetiklemektedir (John, 1997).

Kanagy (1965), nemin kolajenin mekanik özellikleri üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu bildirmiş, % 40 ile % 70 arasındaki nem düzeylerinde bitkisel tabaklanmış liflerin kopma uzamasının en yüksek değerde olacağını ifade etmiştir.

Başaran (1993), glase deri astarlı örneklerde rutubet değerinin % 3,93 ile %15,23 arasında değiştiğini ve ortalama değerin % 9,30 olduğunu bildirmiştir.

Modifiye edilmemiş kebrako taneni ve modifiye kebrako tanenleri ile tabaklanmış derilerdeki rutubet değerleri Çizelge 4.31’de verilmiştir.

Çizelge 4.31 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin rutubet değerleri (%)

| Örnek Adı | Min  | Max  | Ortalama |
|-----------|------|------|----------|
| KŞ        | 6,77 | 7,41 | 7,09     |
| K1        | 7,56 | 7,69 | 7,62     |
| K2        | 7,86 | 7,87 | 7,87     |
| K3        | 7,12 | 7,13 | 7,12     |
| K4        | 5,55 | 5,60 | 5,58     |

n:2

Çizelge 4.31 incelendiğinde en yüksek rutubet değerinin ortalama %7,87 ile K2 taneni ile tabaklanmış deriden en düşük değerin ise % 5,58 ile K4 taneni ile tabaklanmış deriden elde edildiği görülmektedir.

Şahit kebrako (KŞ) ve ışık haslığı ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilsayon modifikasyonu uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (K1) rutubet tayini ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK3'te verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit kebrako taneni ve sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış derilerdeki rutubet değerleri ortalamaları arasındaki farkı -0,534'tür. Sülfometilasyon uygulaması, rutubet değeri ortalamalarında bir azalmaya yol açmıştır. Ancak üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür ( $p=0.206$ ). Bu durum neticesinde, kebrako sülfometilasyon uygulamasının (K1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, ancak söz konusu kebrako modifikasyonunun kopma dayanımı değeri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirmedığı sonucuna varılır. Özgünay (2000), normal valeksle tabaklanmış derilerde % 7,05 rutubet oranı tespit edildiğini, en düşük rutubet değerini ise sodyum tiyo sülfat ile modifiye edilmiş valeksle tabaklanan derilerde elde edildiğini ve bu oranın % 6,2 olduğunu belirtmiştir. İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki rutubet oranının, bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin rutubet oranı literatür değerlerine ait sınırlar içerisinde kaldığının da bir göstergesidir.

KŞ, K1, K2, K3 ve K4 uygulamalarının rutubet içeriklerine ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, K2 ile K4 ( $p= 0,001$ ), K3 ile K4 ( $p=0,004$ ), K1 ile K4 ( $p= 0,001$ ) ve K4 ile KŞ ( $p= ,004$ ) denemelerinden elde edilen ortalama değerler arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik uygulamaların derilerdeki rutubet içeriği üzerinde değişikliklere yol açığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

Modifiye edilmemiş mimoza taneni ve modifiye mimoza tanenleri ile tabaklanmış derilerdeki rutubet değerleri Çizelge 4.32'de verilmiştir.

Çizelge 4.32 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin rutubet değerleri (%)

| Örnek Adı | Min  | Max  | Ortalama |
|-----------|------|------|----------|
| MŞ        | 6,94 | 6,96 | 6,95     |
| M1        | 8,24 | 8,50 | 8,37     |
| M2        | 7,23 | 8,62 | 7,93     |
| M3        | 7,08 | 7,14 | 7,11     |
| M4        | 6,31 | 6,32 | 6,31     |

n:2

Çizelge 4.32 incelendiğinde en yüksek rutubet değerinin ortalama %8,37 ile M1 taneni ile tabaklanmış deriden en düşük değer ise % 6,31 ile M4 taneni ile tabaklanmış deriden elde edildiği görülmektedir.

Şahit mimoza (MŞ) ve sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (M1) rutubet oranı ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK4'te verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit mimoza taneni ve sülfometilasyon uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış derilerdeki rutubet içeriği verileri ortalamaları arasındaki farkı -1,416'dır. Sülfometilasyon uygulaması rutubet içeriği veri ortalamalarında bir artışa yol açmıştır. Ancak üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olmadığı sonucu tespit edilmiştir ( $p=0,116$ ). Bu durum neticesinde, mimoza sülfometilasyon uygulamasının (M1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, bununla birlikte söz konusu mimoza modifikasyonunun derideki rutubet içeriği değeri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirmediği sonucuna varılır. Özgünay (2000), normal valeksle tabaklanmış derilerde % 7,05 rutubet oranı tespit edildiğini, en düşük rutubet değerini ise sodyum tiyo sülfat ile modifiye edilmiş valeksle tabaklanan derilerde elde edildiğini ve bu oranın % 6,2 olduğunu belirtmiştir. İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki rutubet oranının, bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin rutubet oranı literatür değerlerine ait sınırlar içerisinde kaldığının da bir göstergesidir.

Bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle renk değişimini azaltmaya yönelik diğer uygulamaların kopma dayanımlarına ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, M1 ile M4 ( $p=0,030$ ) numunelerinden elde edilen ortalama kopma mukavemeti değerleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum, UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik M1 ve M4 uygulamalarının rutubet içeriği değerleri üzerinde de değişikliklere yol açığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

#### 4.3.2 Diklormetanda çözünen madde tayinine ilişkin bulgular

Deri işlentiğinde, deri liflerinin belli bir yumuşaklığa ve esnekliğe sahip olabilmesi amacıyla yağlayıcı kimyasallar kullanılmaktadır. Bu kimyasallar deri liflerinin üzerini sarmakta ve birbiri üzerinde kayarken sürtünme etkisini azaltmaktadır. Bu şekilde mamul derinin konforlu bir kullanıma sahip olması temin edilirken, derideki kırılabilirlik da minimuma indirgenmektedir.

Grasman (1961), araştırmasında sığır ve dana yüzölçüm derilerde yağ miktarının en düşük % 2 en yüksek % 9 olduğunu bildirmiştir.

Başaran (1993), araştırmasında glase deri astarlı örneklerin yağ miktarının % 1,78 ile % 4,92 arasında olduğunu ve ortalama yağ miktarının % 3,13 olduğunu bildirmiştir.

Modifiye edilmemiş kebrako taneni ve modifiye kebrako tanenleri ile tabaklanmış derilerdeki yağ miktarı değerleri Çizelge 4.33’de verilmiştir.

Çizelge 4.33 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin yağ değerleri (%)

| Örnek Adı | Min  | Max  | Ortalama |
|-----------|------|------|----------|
| KŞ        | 3,89 | 4,11 | 4,00     |
| K1        | 2,88 | 2,99 | 2,93     |
| K2        | 2,65 | 2,76 | 2,70     |
| K3        | 4,04 | 4,17 | 4,11     |
| K4        | 3,39 | 3,83 | 3,61     |

n:2

Çizelge 4.33 incelendiğinde en yüksek yağ miktarının ortalama % 4,11'lik değerle K3 modifiye tanenin ile tabaklanan deriden elde edildiğini, en düşük yağ miktarı değerinin ise ortalama % 2,70'lik değerle K2 modifiye taneni ile tabaklanan deriden elde edildiği görülmektedir.

Şahit kebrako (KŞ) ve ışık haslığı ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (K1) yağ tayini ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK3'te verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit kebrako taneni ve sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış derilerdeki yağ değerleri ortalamaları arasındaki farkı 1,067'dir. Sülfometilasyon uygulaması, yağ içeriği değeri ortalamalarında bir azalmaya yol açmıştır. Ayrıca üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak anlamlı olduğu da görülmüştür ( $p=0,007$ ). Bu durum neticesinde, kebrako sülfometilasyon uygulamasının (K1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, bununla birlikte söz konusu kebrako modifikasyonunun derilerdeki yağ içeriği değeri üzerinde de istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirdiği sonucuna varılır.

BASF (1996), deri teknolojistleri için el kitapçığında, yüzlük deriler için % 5-11, bitkisel deriler için % 3-8 yağ oranları önerilmektedir. İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki yağ oranının, bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin yağ oranı literatür değerlerine ait sınırlar içerisinde olmadığını da bir göstergesidir. Sülfometilasyon uygulaması sonucu diklometanda çözünen yağ miktarında azalmaya yol açmış ve değerlerin literatür değerinin altında kalmasına yol açmıştır.

KŞ, K1, K2, K3 ve K4 uygulamalarının yağ içeriklerine ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, K2 ile K4 ( $p=0,015$ ), K2 ile KŞ ( $p=0,003$ ), K3 ile K1 ( $p=0,005$ ) ve K1 ile K4 ( $p=0,048$ ) denemelerinden elde edilen ortalama değerler arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum UV etkisiyle bitkisel

tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik uygulamaların derilerdeki yağ içeriği üzerinde de değişikliklere yol açtığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

Modifiye edilmemiş mimoza taneni ve modifiye mimoza tanenleri ile tabaklanmış derilerdeki yağ miktarı değerleri Çizelge 4.34’de verilmiştir.

Çizelge 4.34 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin yağ değerleri (%)

| Örnek Adı | Min  | Max  | Ortalama |
|-----------|------|------|----------|
| MŞ        | 3,20 | 3,57 | 3,39     |
| M1        | 0,92 | 1,19 | 1,06     |
| M2        | 2,61 | 2,66 | 2,63     |
| M3        | 3,02 | 3,54 | 3,28     |
| M4        | 3,77 | 3,81 | 3,79     |

n:2

Çizelge 4.34 incelendiğinde en yüksek yağ miktarının ortalama % 3,79’luk değerle M3 modifiye taneni ile tabaklanan deriden elde edildiğini, en düşük yağ miktarı değerinin ise ortalama % 1,06’lık değerle M1 modifiye taneni ile tabaklanan deriden elde edildiği görülmektedir.

Şahit mimoza (MŞ) ve sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (M1) yağ içeriği ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK4’te verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit mimoza taneni ve sülfometilasyon uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış derilerdeki yağ miktarı verileri ortalamaları arasındaki farkı 2,328’dir. Sülfometilasyon uygulaması yağ miktarı veri ortalamalarında bir azalmaya yol açmıştır. Bu durum üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu sonucuyla da desteklenmektedir ( $p=0,001$ ). Bu durum neticesinde, mimoza sülfometilasyon uygulamasının (M1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, ayrıca söz konusu mimoza modifikasyonunun derilerdeki yağ miktarı değeri üzerinde de istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirdiği sonucuna varılır. BASF (1996), deri teknolojistleri için el kitapçığında, yüzlük deriler için % 5-11, bitkisel deriler için

% 3-8 yağ oranları önerilmektedir. İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki yağ içeriği değerlerinin, bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin yağ içeriği literatür değerlerine ait sınırların altında kaldığını desteklemektedir.

Bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle renk değişimini azaltmaya yönelik diğer uygulamaların yağ miktarına ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, M2 ile M1 ( $p=0,004$ ), M2 ile M4 ( $p=0,017$ ), M3 ile M1 ( $p=0,001$ ) ve M1 ile M4 ( $p=0,000$ ) numunelerinden elde edilen ortalama yağ miktarları değerleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik M1, M2, M3 ve M4 uygulamalarının yağ miktarı değerleri üzerinde de değişikliklere yol açığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

#### **4.3.3 Toplam sülfat külü tayinine ilişkin bulgular**

Ham derilerin mamul hale dönüştürülmesi işlemlerinde organik ve inorganik maddelerle muamele edilmesi söz konusudur. Derideki toplam sülfat külü miktarının yüksek çıkması durumu, deri bünyesinde bulunan ve uzaklaştırılması gereken inorganik maddeler bulunduğunu veya işlemler sırasında inorganik maddelerin fazla kullanıldığı durumunu ifade eder. Bu da deri kalitesi üzerinde etkili bir faktördür (Özgünay, 2000).

Özgünay (2000), çalışmasında bitkisel tabaklanmış derilerde en yüksek sülfat külü miktarının %2,27, en düşük miktarın ise %1,13 olarak tespit edildiğini belirtmiştir.

Modifiye kebrako taneni ve modifiye edilmemiş kebrako tanenleri ile tabaklanmış derilerdeki toplam sülfat külü değerleri Çizelge 4.35de verilmiştir.

Çizelge 4.35 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin toplam sülfat külü miktarı değerleri (%)

| Örnek Adı | Min  | Max  | Ortalama |
|-----------|------|------|----------|
| KŞ        | 0,30 | 0,33 | 0,31     |
| K1        | 0,75 | 0,78 | 0,76     |
| K2        | 0,41 | 0,53 | 0,47     |
| K3        | 0,30 | 0,34 | 0,32     |
| K4        | 0,32 | 0,42 | 0,37     |

n:2

Çizelge 4.35 incelendiğinde en yüksek toplam sülfat külü değerinin ortalama % 0,78’lik değerle K1 modifiye tanenin ile tabaklanan deriden elde edildiğini, en düşük değerinin ise ortalama % 0,30’luk değerle KŞ taneni ve K3 modifiye taneni ile tabaklanan deriden elde edildiği görülmektedir.

Şahit kebrako (KŞ) ve ışık haslığı ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (K1) toplam sülfat külü tayini ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK3’te verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit kebrako taneni ve sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış derilerdeki toplam sülfat külü değerleri ortalamaları arasındaki farkı -0,450’dir. Sülfometilasyon uygulaması, toplam sülfat külü değeri ortalamalarında bir artışa yol açmıştır. Ayrıca üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak anlamlı olduğu da görülmüştür ( $p=0,002$ ). Bu durum neticesinde, kebrako sülfometilasyon uygulamasının (K1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, bununla birlikte söz konusu kebrako modifikasyonunun derilerdeki toplam sülfat külü değeri üzerinde de istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirdiği sonucuna varılır. BASF (1996), el kitabında bitkisel tabaklanmış ayakkabı yüzölçümünde derilerde % 2,5 sülfat külü miktarı olması gerektiği belirtilmiştir. John (1997), bitkisel tabaklanmış saraciyelik derilerde bu değerin en fazla % 2,5 olması gerektiğini belirtmiştir.

İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki toplam sülfat külü değerinin, bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin

toplam sülfat külü literatür değerlerine ait sınırlar içerisinde bulunduğunun da bir göstergesidir. Sülfometilasyon uygulaması, toplam sülfat külü değerinde bir artışa yol açmış ancak değerin literatür değeri sınırları dışına çıkmasına sebep olmamıştır.

KŞ, K1, K2, K3 ve K4 uygulamalarının toplam sülfat külü ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, K2 ile K1 ( $p=0,014$ ), K3 ile K1 ( $p=0,002$ ) ve K1 ile K4 ( $p=0,004$ ) denemelerinden elde edilen ortalama değerler arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum, UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik uygulamaların derilerdeki toplam sülfat külü değeri üzerinde de değişikliklere yol açtığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

Modifiye mimoza taneni ve modifiye edilmemiş mimoza tanenleri ile tabaklanmış derilerdeki toplam sülfat külü değerleri Çizelge 4.36'da verilmiştir.

Çizelge 4.36 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin toplam sülfat külü miktarı değerleri (%)

| Örnek Adı | Min  | Max  | Ortalama |
|-----------|------|------|----------|
| MŞ        | 0,15 | 0,19 | 0,17     |
| M1        | 0,67 | 0,70 | 0,68     |
| M2        | 0,16 | 0,22 | 0,19     |
| M3        | 0,57 | 0,59 | 0,58     |
| M4        | 0,15 | 0,16 | 0,16     |

n:2

Çizelge 4.36 incelendiğinde en yüksek toplam sülfat külü değerinin ortalama % 0,68'lik değerle M1 modifiye tanenin ile tabaklanan deriden elde edildiğini, en düşük değerinin ise ortalama % 0,15'lik değerle MŞ taneni ve M4 modifiye taneni ile tabaklanan deriden elde edildiği görülmektedir.

Şahit mimoza (MŞ) ve sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (M1) toplam sülfat külü içeriği ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK4'te verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit mimoza taneni ve sülfometilasyon uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış derilerdeki toplam sülfat külü verileri ortalamaları arasındaki farkı -0,512'dir. Sülfometilasyon uygulaması toplam sülfat külü veri ortalamalarında bir artışa yol açmıştır. Bu durum üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu sonucuyla da desteklenmektedir ( $p=0,000$ ). Bu durum neticesinde, mimoza sülfometilasyon uygulamasının (M1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, ayrıca söz konusu mimoza modifikasyonunun derilerdeki toplam sülfat külü değeri üzerinde de istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirdiği sonucuna varılır. BASF (1996), el kitabında bitkisel tabaklanmış ayakkabı yüzölçümünde % 2,5 sülfat külü miktarı olması gerektiği belirtilmiştir. John (1997), bitkisel tabaklanmış saraciyelik derilerde bu değerin en fazla % 2,5 olması gerektiğini belirtmiştir. İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki toplam sülfat külü değerlerinin, bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin toplam sülfat külü içeriği literatür değerlerine ait sınırların içerisinde kaldığını da desteklemektedir.

Bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle renk değişimini azaltmaya yönelik diğer uygulamaların toplam sülfat külü içeriğine ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, M2 ile M3 ( $p=0,000$ ), M2 ile M1 ( $p=0,000$ ), M3 ile M1 ( $p=0,049$ ), M3 ile M4 ( $p=0,000$ ), M3 ile M5 ( $p=0,000$ ) ve M1 ile M4 ( $p=0,000$ ) numunelerinden elde edilen ortalama toplam sülfat külü değerleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik M1, M2, M3 ve M4 uygulamalarının toplam sülfat külü miktarı değerleri üzerinde de değişikliklere yol açığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

#### **4.3.4 Toplam suda çözünür maddeler tayinine ilişkin bulgular**

Ham deri mamul hale dönüşüm sürecinde, tabaklama maddeleri, asitler, tuzlar ve bazlar gibi çeşitli kimyasal maddelerle muamele edilmektedir. Ham deri mamul hale dönüştükten sonra bu kimyasal maddeler suda çözünür madde olarak derinin bünyesinde kalmaktadır.

Başaran (1993), glase astarlı deri örneklerinde toplam suda çözünen madde miktarının % 7,10 olarak tespit edildiğini belirtmiştir.

Özgünay (2000), araştırmasında toplam suda çözünen madde miktarının en yüksek oranda % 3,75 ile sodyum metabisülfitle modifiye edilen valeksle tabaklı derilerde, en düşük olanın ise % 3 ile sodyum tiyosülfat ile modifiye edilenden elde edildiğini belirtmiştir.

Modifiye edilmemiş kebrako taneni ve modifiye edilmiş kebrako tanenleri ile tabaklanmış derilerde tespit edilen toplam suda çözünür madde miktarları Çizelge 4.37’de verilmiştir.

Çizelge 4.37 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin toplam suda çözünebilir maddeler değerleri (%)

| Örnek Adı | Min  | Max  | Ortalama |
|-----------|------|------|----------|
| KŞ        | 0,71 | 0,74 | 0,72     |
| K1        | 0,71 | 0,71 | 0,71     |
| K2        | 0,50 | 0,53 | 0,52     |
| K3        | 0,71 | 0,71 | 0,71     |
| K4        | 0,59 | 0,62 | 0,61     |

n:2

Çizelge 4.37 incelendiğinde en yüksek ortalama toplam suda çözünebilir madde miktarı değerinin % 0,72 olduğu ve bu değer KŞ taneni ile tabaklanan derilerden elde edildiği, en düşük değer ise % 0,52 ile K2 taneni ile tabaklanan derilerden elde edildiği tespit edilmiştir.

Şahit kebrako (KŞ) ve ışık haslığı ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (K1) toplam suda çözünebilir madde miktarı ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK3’te verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit kebrako taneni ve sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış derilerdeki toplam suda çözünebilir madde miktarı değerleri ortalamaları arasındaki farkı 0,013’tür. Sülfometilasyon uygulaması, toplam suda çözünebilir madde miktarı ortalamalarında bir azalmaya yol açmıştır.

Ancak üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak anlamlı olmadığı belirlenmiştir ( $p=0,906$ ). Bu durum neticesinde, kebrako sülfometilasyon uygulamasının (K1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, bununla birlikte söz konusu kebrako modifikasyonunun derilerdeki toplam suda çözünabilir madde miktarı değeri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirmediği sonucuna varılır. BASF (1996), bitkisel tabaklanmış fantezi derilerde suda çözünen madde miktarının % 6'yı aşmaması gerektiği belirtilmiştir. John (1997), bitkisel tabaklanmış saraciyelik derilerde bu değer en fazla % 8 olması gerektiğini belirtmiştir. İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki toplam suda çözünabilir madde miktarı, bitkisel tabaklanmış derilere ilişkin toplam suda çözünabilir madde miktarı literatür değerlerine ait sınırlar içerisinde bulunduğunun da bir göstergesidir. Sülfometilasyon uygulaması, toplam suda çözünabilir madde miktarı değerinde bir azalışa yol açmış ancak değer literatür değeri sınırları dışına çıkmasına sebep olmamıştır.

KŞ, K1, K2, K3 ve K4 uygulamalarının toplam suda çözünabilir madde miktarına ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, K2 ile K3 ( $p=0,000$ ), K2 ile K1 ( $p=0,000$ ), K2 ile K4 ( $p=0,014$ ), K2 ile KŞ ( $p=0,000$ ), K3 ile K1 ( $p=0,000$ ), K3 ile K4 ( $p=0,000$ ), K3 ile KŞ ( $p=0,000$ ), K1 ile K4 ( $p=0,007$ ) ve K4 ile KŞ ( $p=0,004$ ) denemelerinden elde edilen ortalama değerler arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum, UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik uygulamaların derilerdeki toplam suda çözünabilir madde miktarı değeri üzerinde de değişikliklere yol açığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

Modifiye edilmemiş mimoza taneni ve modifiye edilmiş mimoza tanenleri ile tabaklanmış derilerde tespit edilen toplam suda çözünür madde miktarları Çizelge 4.38'de verilmiştir.

Çizelge 4.38 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin toplam suda çözünebilir maddeler değerleri (%)

| Örnek Adı | Min  | Max °C | Ortalama |
|-----------|------|--------|----------|
| MŞ        | 0,65 | 0,68   | 0,67     |
| M1        | 0,59 | 0,61   | 0,60     |
| M2        | 0,36 | 0,38   | 0,37     |
| M3        | 0,74 | 0,76   | 0,75     |
| M4        | 0,56 | 0,57   | 0,57     |

n:2

Çizelge 4.38 incelendiğinde en yüksek ortalama toplam suda çözünebilir madde miktarı değerinin % 0,75 olduğu ve bu değer M3 taneni ile tabaklanan derilerden elde edildiği, en düşük değer ise % 0,37 ile M2 taneni ile tabaklanan derilerden elde edildiği tespit edilmiştir.

Şahit mimoza (MŞ) ve sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (M1) toplam suda çözünebilir madde miktarı ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK4’te verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit mimoza taneni ve sülfometilasyon uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış derilerdeki toplam suda çözünebilir madde miktarı verileri ortalamaları arasındaki farkı 0,0693’tür. Sülfometilasyon uygulaması toplam suda çözünebilir madde miktarı ortalamalarında bir azalmaya yol açmıştır. Bu durum üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu sonucuyla da desteklenmektedir ( $p=0,018$ ). Bu durum neticesinde, mimoza sülfometilasyon uygulamasının (M1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, ayrıca söz konusu mimoza modifikasyonunun derilerdeki toplam suda çözünebilir madde miktarı üzerinde de istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirdiği sonucuna varılır. BASF (1996), bitkisel tabaklanmış fantezi derilerde suda çözünen madde miktarının % 6’yı aşmaması gerektiği belirtilmiştir. John (1997), bitkisel tabaklanmış saraciyelik derilerde bu değer en fazla % 8 olması gerektiğini belirtmiştir. İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki toplam suda çözünebilir madde miktarı değerlerinin, bitkisel tabaklanmış derilere toplam suda çözünebilir madde miktarı içeriği literatür değerlerine ait sınırların içerisinde kaldığını da desteklemektedir.

Bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle renk değişimini azaltmaya yönelik diğer uygulamaların toplam suda çözünebilir madde miktarına ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, M2 ile M3 ( $p=0,000$ ), M2 ile M1 ( $p=0,000$ ), M2 ile M4 ( $p=0,000$ ), M2 ile MŞ ( $p=0,000$ ), M3 ile M1 ( $p=0,001$ ), M3 ile M4 ( $p=0,000$ ), M3 ile MŞ ( $p=0,009$ ) ve M4 ile MŞ ( $p=0,003$ ) numunelerinden elde edilen ortalama toplam suda çözünebilir madde miktarı değerleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik M1, M2, M3 ve M4 uygulamalarının toplam suda çözünebilir madde miktarı değerleri üzerinde de değişikliklere yol açığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

#### **4.3.5 Deri maddesi tayinine ilişkin bulgular**

Deri üretiminde amaç deri maddesi olarak da adlandırılan kolajeni tabaklama maddeleri kullanarak bozunmaz hale getirmektir. Derinin protein içeriği deride yer alan diğer organik unsurlarıyla oransal olarak ilişki içinde olduğundan bitmiş derinin özelliği de bu durumdan etkilenir. Bu sebeple derinin içerdiği protein miktarı önemlidir (Özgünay, 2000).

Özgünay (2000), modifiye valeksle tabaklanan deriler içinde en yüksek deri maddesi içeriğine sahip olan numunenin sodyum tiyosülfat modifikasyonundan elde edilen deri numunesi olduğunu ve % 54,65 deri maddesi içerdiğini belirtmiş, en düşük değer ise % 45,90 ile sodyum metabisülfite modifikasyonu ile tabaklanan deriden elde edildiğini ifade etmiştir.

Akyüz (1998), bitkisel tabaklama maddeleriyle giysilik koyun derisi üretimi konusunda yaptığı araştırmada derilerde % 52,96 deri maddesi tespit edildiğini belirtmiştir.

Modifiye edilmemiş kebrako taneni ve modifiye edilmiş kebrako tanenleri ile tabaklanmış derilerde tespit edilen toplam deri maddesi miktarları Çizelge 4.39'da verilmiştir.

Çizelge 4.39 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin deri maddesi değerleri

| Örnek Adı | Min   | Max   | Ortalama |
|-----------|-------|-------|----------|
| KŞ        | 56,01 | 57,81 | 56,91    |
| K1        | 60,57 | 63,07 | 61,82    |
| K2        | 63,90 | 74,47 | 69,19    |
| K3        | 60,57 | 63,07 | 61,82    |
| K4        | 65,08 | 77,41 | 71,25    |

n:2

Çizelge 4.39 incelendiğinde en yüksek deri maddesi değerinin % 69,19 olduğu ve bu değer K2 taneni ile tabaklanan derilerden elde edildiği, en düşük değer ise % 56,91 ile KŞ taneni ile tabaklanan derilerden elde edildiği tespit edilmiştir.

Şahit kebrako (KŞ) ve ışık haslığı ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (K1) deri maddesi miktarı ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK3'te verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit kebrako taneni ve sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış derilerdeki deri maddesi miktarı değerleri ortalamaları arasındaki farkı -4,910'dır. Sülfometilasyon uygulaması, deri maddesi miktarı ortalamalarında bir artışa yol açmıştır. Ancak üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak anlamlı olmadığı belirlenmiştir ( $p=0,871$ ). Bu durum neticesinde, kebrako sülfometilasyon uygulamasının (K1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, bununla birlikte söz konusu kebrako modifikasyonunun derilerdeki deri maddesi miktarı değeri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirmediği sonucuna varılır. Sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki deri maddesi miktarı, bitkisel tabaklanmış derilerde deri maddesi değerine ilişkin, Özgünay (2000) ve Akyüz (1998)'de bahsedilen literatür değerlerine uyumludur. Sülfometilasyon uygulaması, deri maddesi miktarı değerinde bir artışa yol açmış ancak değerin literatür değeri sınırları dışına çıkmasına sebep olmamıştır.

KŞ, K1, K2, K3 ve K4 uygulamalarının deri maddesi miktarına ait ortalama değerler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde denemelerinden elde edilen ortalama değerlerin hiçbirisi arasında anlamlı bir farklılık olmadığı belirlenmiştir. UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik uygulamaların derilerdeki deri maddesi miktarı değeri üzerinde değişikliklere yol açtığı ancak istatistiksel olarak anlamlı olmadığı belirlenmiştir.

Modifiye edilmemiş mimoza taneni ve modifiye edilmiş mimoza tanenleri ile tabaklanmış derilerde tespit edilen toplam deri maddesi miktarları Çizelge 4.40'da verilmiştir.

Çizelge 4.40 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin deri maddesi değerleri

| Örnek Adı | Min   | Max   | Ortalama |
|-----------|-------|-------|----------|
| MŞ        | 58,35 | 60,34 | 59,35    |
| M1        | 66,26 | 72,34 | 69,30    |
| M2        | 60,87 | 62,84 | 61,86    |
| M3        | 66,26 | 72,34 | 69,30    |
| M4        | 62,16 | 62,38 | 62,27    |

n:2

Çizelge 4.40 incelendiğinde en yüksek deri maddesi miktarının % 69,30 olduğu ve bu değer M1 ve M3 tanenleri ile tabaklanan derilerden elde edildiği, en düşük değer ise % 59,35 ile MŞ taneni ile tabaklanan derilerden elde edildiği tespit edilmiştir.

Şahit mimoza (MŞ) ve sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (M1) deri maddesi miktarı ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK4'te verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit mimoza taneni ve sülfometilasyon uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış derilerdeki deri maddesi miktarı verileri ortalamaları arasındaki farkı -9,954'tür. Sülfometilasyon uygulaması deri maddesi miktarı ortalamalarında bir artışa yol açmıştır. Bu durum üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu

sonucuyla da desteklenmektedir ( $p=0,035$ ). Bu durum neticesinde, mimoza sülfometilasyon uygulamasının (M1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, ayrıca söz konusu mimoza modifikasyonunun derilerdeki deri maddesi miktarı üzerinde de istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirdiği sonucuna varılır.

Sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki deri maddesi miktarı, bitkisel tabaklanmış derilerde deri maddesi değerine ilişkin, Özgünay (2000) ve Akyüz (1998)'de bahsedilen literatür değerlerine uyumludur. Sülfometilasyon uygulaması, deri maddesi miktarı değerinde bir artışa yol açmış ancak değerler literatür değeri sınırları dışına çıkmasına sebep olmamıştır.

Bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle renk değişimini azaltmaya yönelik diğer uygulamaların deri maddesi miktarına ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, M2 ile M3 ( $p=0,049$ ), M3 ile MŞ ( $p=0,019$ ) numunelerinden elde edilen ortalama deri maddesi miktarı değerleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik M2 ve M3 uygulamalarının deri maddesi miktarı değerleri üzerinde de değişikliklere yol açığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

#### **4.3.6 Tabaklama sayısı tayinine ilişkin bulgular**

Tabaklama sayısı denildiğinde bitkisel tanenlerle tabaklanmış derilerde 100 kısım deri maddesinin bağladığı tanen miktarı anlaşılır. Bitkisel tanenlerle tabaklama esnasında banyoya verilen bitkisel tabaklama maddesinin bir kısmı kolajen ile bağ oluştururken bir kısmı da fibriller arasında ya da banyoda bağlanmadan kalıp yıkamalar ile uzaklaştırılır. Bu sebeple tabaklama sayısının tayini ile tabaklamanın randımanı hakkında bilgi edinebiliriz (Özgünay, 2000).

Özgünay (2000), araştırmasında, en yüksek tabaklama sayısı değerinin % 60,07 ile sodyum metabisülfid ile modifiye edilen valeks taneni ile tabaklanan derilerden elde edildiğini, en düşük değeri ise % 41,93 değeri ile sodyum tiyosülfat modifikasyonu ile tabaklanan deriden elde edildiğini belirtmiştir.

Modifiye edilmemiş kebrako taneni ve modifiye edilmiş kebrako tanenleri ile tabaklanmış derilerde tespit edilen tabaklama sayısı değerleri Çizelge 4.41’de verilmiştir.

Çizelge 4.41 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin tabaklama sayısı değerleri

| Örnek Adı | Min.  | Max.  | Ortalama |
|-----------|-------|-------|----------|
| KŞ        | 52,72 | 56,02 | 54,37    |
| K1        | 39,43 | 45,17 | 42,30    |
| K2        | 18,54 | 38,54 | 28,54    |
| K3        | 41,39 | 41,57 | 41,48    |
| K4        | 16,42 | 37,53 | 26,97    |

n:2

Çizelge 4.41 incelendiğinde en yüksek tabaklama sayısı değerinin 54,37 olduğu ve bu değer KŞ taneni ile tabaklanan derilerden elde edildiği, en düşük değer ise % 28,54 ile K2 taneni ile tabaklanan derilerden elde edildiği tespit edilmiştir.

Şahit kebrako (KŞ) ve ışık haslığı ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (K1) tabaklama sayısı ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK3’te verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit kebrako taneni ve sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış derilerdeki tabaklama sayısı değerleri ortalamaları arasındaki farkı 12,072’dir. Sülfometilasyon uygulaması, tabaklama sayısı ortalamalarında bir azalmaya yol açmıştır. Ancak üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak anlamlı olmadığı belirlenmiştir ( $p=0,714$ ). Bu durum neticesinde, kebrako sülfometilasyon uygulamasının (K1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, bununla birlikte söz konusu kebrako modifikasyonunun derilerdeki tabaklama sayısı değeri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirmediği sonucuna varılır. UNIDO (1994), tarafından bitkisel tabaklanmış döşemelik ve hafif derilerde tabaklama sayısının

en az 50 olması gerektiği belirtilmiştir. Sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki tabaklama sayısının literatür değerlerine ait sınırların altında bulunduğu belirlenmiştir. Sülfometilasyon uygulaması, tabaklama sayısı değerinde bir azalışa yol açmış ve değerin literatür değerinin altına inmesine sebep olmuştur.

KŞ, K1, K2, K3 ve K4 uygulamalarının tabaklama sayısına ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, uygulamalar arası ortalama farklılıklarının hiçbirisi anlamlı bir istatistiksel sonuç vermediği gözlenmiştir.

Modifiye edilmemiş mimoza taneni ve modifiye edilmiş mimoza tanenleri ile tabaklanmış derilerde tespit edilen toplam deri maddesi miktarları Çizelge 4.42’de verilmiştir.

Çizelge 4.42 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin tabaklama sayısı değerleri

| Örnek Adı | Min.  | Max.  | Ortalama |
|-----------|-------|-------|----------|
| MŞ        | 46,88 | 52,45 | 49,67    |
| M1        | 23,39 | 34,72 | 29,05    |
| M2        | 42,50 | 44,79 | 43,65    |
| M3        | 22,72 | 26,13 | 24,43    |
| M4        | 42,96 | 43,37 | 43,17    |

n:2

Çizelge 4.42 incelendiğinde tabaklama sayısı değerinin 49,67 olduğu ve bu değerin MŞ taneni ile tabaklanan derilerden elde edildiği, en düşük değerin ise 24,43 ile M3 taneni ile tabaklanan derilerden elde edildiği tespit edilmiştir.

Şahit mimoza (MŞ) ve sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (M1) tabaklama sayısı ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK4’te verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit mimoza taneni ve sülfometilasyon uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış derilerdeki tabaklama sayısı verileri ortalamaları

arasındaki farkı 20,612'dir. Sülfometilasyon uygulaması tabaklama sayısı ortalamalarında bir azalmaya yol açmıştır. Bu durum üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu sonucuyla da desteklenmektedir ( $p=0,023$ ). Bu durum neticesinde, mimoza sülfometilasyon uygulamasının (M1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, ayrıca söz konusu mimoza modifikasyonunun derilerdeki tabaklama sayısı üzerinde de istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirdiği sonucuna varılır.

Sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki tabaklama sayısı değeri, UNIDO (1994), tarafından belirtilen, bitkisel tabaklanmış döşemelik ve hafif derilerde tabaklama sayısının en az 50 olması gerektiği literatür değerine göre düşük çıkmıştır. Sülfometilasyon uygulaması, tabaklama sayısı değerinde bir azaltmış ve değerin literatür değeri sınırının altında kalmasına sebep olmuştur.

Bitkisel tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle renk değişimini azaltmaya yönelik diğer uygulamaların tabaklama sayısı ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, M2 ile M3 ( $p=0,030$ ), M3 ile M4 ( $p=0,033$ ) ve M3 ile M5 ( $p=0,010$ ) numunelerinden elde edilen ortalama tabaklama sayısı değerleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu durum UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik M2, M3 ve M4 uygulamalarının tabaklama sayısı değerleri üzerinde de değişikliklere yol açtığının istatistiksel olarak ispatlandığını göstermektedir.

#### **4.3.7 Formaldehit tayinine ilişkin bulgular**

Deri ve deriden mamul ürünlerde serbest formaldehit oluşumu, üzerinde durulması gereken hususlardandır. Günümüzde deri üretim proseslerinde doğrudan formaldehit kullanımı engellenmiştir. Ancak yine de deriye uygulanan yardımcı maddelerin ve bazı retenaj maddelerinin içeriğinden kaynaklanan serbest formaldehit, deride yapılan analizlerinde ortaya çıkmakta ve ihracatta problemlere neden olmaktadır (Çolak ve Dandar, 2008).

Deri üretiminde kullanılan sentetik tabaklama maddeleri, reçineler, naftalin esaslı maddeler, oksazolidin, fenol bileşikler, boya ve finisaj maddelerinin üretiminde ve modifikasyonlarında formaldehitten yararlanılmaktadır. Formaldehit deri kimyasallarının bir araya gelerek daha büyük moleküller oluşturmalarını sağlar, bu nedenle kondenzasyon ürünler olarak adlandırılır. Önce bu kimyasal reaksiyonlar meydana gelir, aromatik maddelerle reaksiyona giren formaldehit artık mevcut değildir ve tespit edilemez. Yalnızca tamamıyla reaksiyona girmemiş formaldehitin küçük miktarları ve üretimde biraz aşırı kullanılan serbest formaldehit olarak deride tespit edilebilir. Özellikle reçine tabaklama maddeleri ve fiksasyon maddeleri derideki formaldehitin en önemli nedenidir (Wolf and Huffer, 2002).

Modifiye edilmemiş kebrako taneni ve modifiye edilmiş kebrako tanenleri ile tabaklanmış derilere ilişkin formaldehit miktarları Çizelge 4.43’de verilmiştir.

Çizelge 4.43 Kebrako tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin formaldehit değerleri (mg/kg)

| Örnek Adı | Min  | Max  | Ortalama |
|-----------|------|------|----------|
| KŞ        | 0,95 | 0,96 | 0,95     |
| K1        | 2,23 | 2,32 | 2,28     |
| K2        | 1,37 | 1,56 | 1,46     |
| K3        | 0,73 | 1,45 | 1,09     |
| K4        | 0,27 | 0,84 | 0,55     |

n:2

Çizelge 4.43 incelendiğinde en yüksek ortalama formaldehit miktarının 2,28 mg/kg olduğunu ve K1 numunesinden elde edildiğini, en düşük değerin ise 0,55 mg/kg olduğunu ve K4 numunesinden elde edildiğini tespit etmek mümkündür.

Şahit kebrako (KŞ) ve ışık haslığı ölçümleri neticesinde UV ışığına karşı en dayanıklı tanen örneği olan sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (K1) formaldehit miktarı ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK5’te verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit kebrako taneni ve sülfometilasyon uygulanmış kebrako taneni ile tabaklanmış derilerdeki formaldehit miktarı değerleri

ortalamaları arasındaki farkı -1,324'tür. Sülfometilasyon uygulaması, formaldehit miktarı ortalamalarında bir artışa yol açmıştır. Ayrıca üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak da anlamlı olduğu belirlenmiştir ( $p=0,034$ ). Bu durum neticesinde, kebrako sülfometilasyon uygulamasının (K1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, bununla birlikte söz konusu kebrako modifikasyonunun derilerdeki formaldehit miktarı değeri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirdiği sonucuna varılır.

OEKO-TEX, (2015)'te formaldehit için izin verilen limit değerleri deri ile direk temas eden ürünlerde 75 ppm, deri ile direk temas etmeyen ürünlerde 300 ppm ve dekorasyon materyallerinde 300 ppm olarak verilmiştir. İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki formaldehit miktarı değerlerinin, bitkisel tabaklanmış derilerdeki formaldehit içeriği literatür değerlerine ait sınırların içerisinde kaldığını da desteklemektedir.

KŞ, K1, K2, K3 ve K4 uygulamalarının formaldehit miktarına ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, K1 ile K4 ( $p=0,011$ ) denemelerinden elde edilen ortalama değerler arasında anlamlı bir farklılık olduğu belirlenmiştir.

Modifiye edilmemiş mimoza taneni ve modifiye edilmiş mimoza tanenleri ile tabaklanmış derilere ilişkin formaldehit miktarları Çizelge 4.44'de verilmiştir.

Çizelge 4.44 Mimoza tanen örnekleri ile tabaklanmış derilere ilişkin formaldehit değerleri (mg/kg)

| Örnek Adı | Min  | Max  | Ortalama |
|-----------|------|------|----------|
| MŞ        | 0,82 | 0,93 | 0,87     |
| M1        | 0,94 | 1,96 | 1,45     |
| M2        | 1,19 | 1,26 | 1,23     |
| M3        | 1,19 | 2,14 | 1,66     |
| M4        | 0,75 | 1,52 | 1,14     |

n:2

Çizelge 4.44 incelendiğinde en yüksek ortalama formaldehit miktarının 1,66 mg/kg olduğunu ve M3 numunesinden elde edildiğini, en düşük değerin ise

0,87 mg/kg olduğunu ve MŞ numunesinden elde edildiğini tespit etmek mümkündür.

Şahit mimoza (MŞ) ve sülfometilasyon modifikasyonu uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış deri numuneleri (M1) formaldehit miktarı ortalamaları ile ilgili istatistiksel analiz sonuçları EK5'te verilmiştir.

İstatistiksel olarak, şahit mimoza taneni ve sülfometilasyon uygulanmış mimoza taneni ile tabaklanmış derilerdeki verileri ortalamaları arasındaki formaldehit miktarı farkı -0,577'dir. Sülfometilasyon uygulaması formaldehit miktarı ortalamalarında bir artışa yol açmıştır. Ancak üzerinde durulan özellik bakımından gruplar arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlenmiştir ( $p=0,779$ ). Bu durum neticesinde, mimoza sülfometilasyon uygulamasının (M1), derilerde UV ışığı etkisiyle meydana gelen renk değişimini azaltmak açısından etkili olduğunu, ayrıca söz konusu mimoza modifikasyonunun derilerdeki formaldehit miktarı üzerinde de istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık meydana getirmediği sonucuna varılır.

OEKO-TEX, (2015)'te formaldehit için izin verilen limit değerleri deri ile direk temas eden ürünlerde 75 ppm, deri ile direk temas etmeyen ürünlerde 300 ppm ve dekorasyon materyallerinde 300 ppm olarak verilmiştir.

İstatistiksel sonuçlar, sülfometilasyon modifikasyonu ile elde edilen derilerdeki formaldehit miktarı değerlerinin, bitkisel tabaklanmış derilerdeki formaldehit içeriği literatür değerlerine ait sınırların içerisinde kaldığını da desteklemektedir.

Bitkisel tabaklanmış derilerde uv ışığı etkisiyle renk değişimini azaltmaya yönelik diğer uygulamaların formaldehit miktarına ait ortalama değerler arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelendiğinde, M2, M3 ve M4 numunelerinden elde edilen ortalama formaldehit miktarı değerleri arasında anlamlı bir farklılık bulunmadığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, UV etkisiyle bitkisel tabaklanmış derilerde renk değişimini azaltmaya yönelik uygulamaların formaldehit miktarı değerleri üzerinde istatistiksel olarak değişime sebep olmadığı sonucuna varılır.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada bitkisel tanenlerin kondanse tanen grubunda yer alan mimoza ve kebrako tanenleri ile tabaklanmış derilerin ışık etkisiyle renk değişimi incelenmiş ve meydana gelen renk değişimin kantitatif olarak tespit edilmesi sağlanmıştır. Kondanse tanenler, yapılarındaki oksidatif bileşenlerden dolayı UV ışığı etkisiyle okside olmakta ve bu oksidasyon sebebiyle kromofor gruplarında kızarma veya kararma şeklinde renk değişimi meydana gelmektedir. Mimoza ve kebrako tanenleri ile tabaklanmış derilerde meydana gelen renk değişimlerinin ölçümü amacıyla gerçekleştirilen ön denemeler neticesinde mimoza ile tabaklanan derilerde, renk değişim değeri olarak ifade edilen ortalama dE değeri 16,55 kebrako ile tabaklanan derilerde ise ortalama 22,44 olarak tespit edilmiştir. Ana denemelerde ise mimoza ile tabaklanan derilerde dE değeri 23,72, kebrako ile tabaklanan derilerde ise 18,73 olarak tespit edilmiştir. Bu ölçümler neticesinde renk değişimini azaltabilmek amacıyla çeşitli UV stabilizatörlerinin kullanımı gerçekleştirilmiş, bununla birlikte tanen modifikasyonuna yönelik sentezler uygulanmıştır. UV stabilizatörleri kullanılarak gerçekleştirilen ön denemeler neticesinde, mimoza ve kebrako ile tabaklanmış derilerde en düşük renk değişim değerinin elde edilmesini sağlayan hidrofilik 2-(2-hidroksifenil)-benzotriazol esaslı UV absorberi ve basit HALS (hindered amine light stabilizer) karışımından oluşan su bazlı bir UV stabilizatörü olan UVA-HALS kullanılması uygun görülmüştür. Mimoza taneni ile tabaklama işlemi sırasında banyoya deri ağırlığının % 1'i kadar ilave edilen UVA-HALS UV stabilizatörü ile renk ölçümleri neticesinde ortalama 20,65 lik bir dE değeri elde edilmiştir. Kebrako taneniyle tabaklanmış derilerde ise bu değer ortalama 13,86 olarak tespit edilmiştir.

Mimoza ve kebrako tanenleri ile tabaklanan derilerdeki renk değişimini azaltabilmek amacıyla UV stabilizatörlerinin kullanımı dışında modifikasyon uygulamaları da gerçekleştirilmiştir. Bu uygulamalar, sülfometilasyon, Novalak sentezi ve sülfıtasyon sentezlemeleri şeklindedir.

Mimoza taneninin sülfometilasyonu şeklinde gerçekleştirilen modifikasyon uygulaması sonucu elde edilen tanenle tabaklanmış derilerde renk ölçümü işlemi

sonucunda 9,72'lik bir dE değeri elde edilmiştir. Novalak sentezi modifikasyonu ile ise 21,91'lik bir dE değeri elde edilmiştir. Sülfıtasyon modifikasyonu ile tabaklanan derilerde ise bu değeri 14,38 olarak tespit edilmiştir.

Kebrako taneninin sülfometilasyonu şeklinde gerçekleştirilen modifikasyon uygulaması sonucu elde edilen tanenle tabaklanmış derilerde renk ölçümü işlemi sonucunda 11,16'lik bir dE değeri elde edilmiştir. Novalak sentezi modifikasyonu ile ise bir 17,54'lik bir dE değeri elde edilmiştir. Sülfıtasyon modifikasyonu ile tabaklanan derilerde ise bu değeri 15,89 olarak tespit edilmiştir.

Sonuç olarak mimoza taneni ile tabaklanmış derilerde UV ışığı etkisiyle kararma veya kızarma şeklinde meydana gelen renk değişimini azaltmak amacıyla uygulanan işlemlerde en iyi etki sırasıyla, sülfometilasyon, sülfıtasyon ve Novalak sentezi şeklinde sıralanmaktadır. Kebrako taneni ile tabaklanan derilerde ise etki aynı şekilde gözlenmiş ve sıralama, sülfometilasyon, sülfıtasyon ve Novalak sentezi şeklinde olmuştur.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Afşar, A.**, 1983, Kürk-Süet Deri Özelliklerinin Bazı Yerli Koyun Irklarında Araştırılması. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Doktora Tezi, İzmir, 132 s.
- Akyüz, F.**, 1998, Bitkisel Esaslı Tabaklama Maddeleri İle Giysilik Koyun Derisi Üretimi Üzerinde Karşılaştırmalı Araştırmalar, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 162 s.
- Alayunt, F.**, 2000, Biyolojik Malzeme Bilgisi, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi, İzmir, 132 s.
- Allen, N.,S.**, 1982, Commercial Aspects Of Polymer Photostabilization, Applied Science Publishers Ltd., New Jersey, 347p.
- Aydın, A. ve Üstün F.**, 2007, Tanenler, kimyasal yapıları farmakolojik etkileri, analiz yöntemleri, İstanbul Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 33 (1), 21-31 s
- BASF**, 1996, Pocket Book For The Leather Technologist. Aktiengesellschaft 67056 Ludwigshafen, Germany.
- Başaran, B.**, 1993, Ayakkabı Sayası Üretiminde Kullanılan Derilerin Bazı Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri Üzerinde Araştırmalar, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 155 s.
- Brand Williams, W., Cuvelier, M.E. and Berset, C.**, 1995, Use Of A Free Radical Metod To Evaluate Antioxidant Activity, Lebensm Wiss Techol., 28(1): 25-30.
- Calvert, Von J. G and Pitts, J. N, Photochemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
- Covington A.G.**, 1997, Modern Tanning Chemistry, Chemical Society Reviews, 26:111-126.
- Covington A.G.**, 2009, Tanning Chemistry The Science of Leather, Royal Society Of Chemistry Publishing, Northampton, 483p.
- Çolak, S. ve Dandar, U.**, 2008, Deride Cr+6 Ve Serbest Formaldehit Oluşumunun Engellenmesi Üzerine Tannik Asit Kullanımının Etkisinin Araştırılması, TÜBİTAK MAG Proje 107M434, 1-56.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Çolak, S.M. ve Kaner, B.,** 2004, Antioksidan Maddeler Ve Bazı Bitkisel Tanenlerin Deri Üzerine Antioksidan Etkileri, I.Ulusal Deri Sempozyumu, İzmir.
- Dağtaş, L.** 2007, Müze Ve Koleksiyonlardan Deri Eserler, Türkiye Deri Vakfı Kültür Hizmeti, İstanbul 112 s.
- Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü,** “Güneşin Elektromanyetik Spekturumu”,<http://www.dmi.gov.tr/FILES/arastirma/ozonuv/gunesspectrumu.pdf>, (Erişimtarihi:10 Ocak 2011).
- Dikmelik, Y.,** 1982, Valeks-Alüminyum Tabaklamada Etkili Olan Önemli Faktörler Ve Buna Göre İşlenen Giysilik Koyun Derilerinin Özellikleri Üzerinde Bir Araştırma, Ege Üniversitesi Ziraat Teknolojisi Bölümü Doçentlik Tezi, İzmir, 87 s.
- Dikmelik, Y. ve Yakalı, T,** 1994, Deri Teknolojisi Yaş İşlemler. Sepiciler Şirketler Topluluğu Kültür Hizmeti-2-, İzmir, 239s.
- Diler, E.,** 2010, Sulu Ortamda Bulunan Azo Boyarmaddelerinin Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemi İle Parçalanması Ve Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı.
- El-nehir, S. ve Karakaya, S.,** 2003, Bazı Bitkisel Gıdaların Antioksidan Aktivitelerinin Saptanması, 3. Gıda Mühendisliği Kongresi Bildiri Kitabı, Ankara, 266s.
- OEKO-TEX,** 2015, [https://www.oekotex.com/en/manufacturers/test\\_criteria/limit\\_values/limit\\_values.html](https://www.oekotex.com/en/manufacturers/test_criteria/limit_values/limit_values.html), (Erişim Tarihi 03 Mayıs 2015).
- Falcao, L. and Araujo, M.E.M.,** 2010, Tannins Characterisation In New And Historic Vegetable Tanned Leathers Fibres By Spot Tests, Journal Of Cultural Heritage,12:149–156.
- Fathima N. N., Pragadhish, C., Purushothaman, B., Rao, J.R. and Nair, B.U.,** 2008, Consequences Of UV İrradiation On The Zirconium Tanned Collagen: A Molecular Level Study, Journal of the American Leather Chemists Association, 103, 422-427p.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Florian, E. and M., L.,** 2006, The Mechanisms Of Deteriorationin Leather, Conservation Of Leather And Related Materials, Elsevier Science&Technology Ltd., UK, 340p.
- Frediani P., Tambi, L., Frediani M., Rosi, L. and Camaiti, M.,** 2008, Hide Tanning With Modified Natural Tannins, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 108, 1797–1809pp.
- George, B, Pizzi, A.,Simon, C. and Triboulot, M.C.,** 2004, Leather Light Stability- Tannins Antioxdan Tcharacteristics For Leather Made With Vegetable Tannins/MUF Resins, Journal Of American Leather Association, 99: 1-11pp.
- Germann, HP. and Meyndt, R.,** 2005, Formaldehyde-Free Leather: A Realistic Objective?, Proceedings XXVIII IULTCS Congress, Florence, Italy.
- Grasmann, W.,** 1961, Hanbuck der Gerbereichemie und Lederfabrikation Dritter band/1.Teil, Wien Springer,Verlag.
- Gustavson, K.H.,** 1956, The Chemistry Adn Reactivity Of Collagen, Academic Press Inc., New York, 37-308p.
- Güder, A,** 2008, Urtica Dioica L. Ve Malva Neglecta Wallr. Bitkilerinin Ve Karışımlarının Antioksidant Aktivitesinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi Kimya Anabilim Dalı Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Gülümser G.,** 2001, Ege Bölgesi Deri İşletmelerinde Üretilen Giysilik Derilerde Formaldehit Miktarları Üzerinde Bir Araştırma, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 38(2-3):151-156s.
- Gülümser, T., Karagöz, E. ve Akçakoca, P.,** 2008, Pamuk Liflerinin Fluoresan Boyar Maddeler İle Boyanması Ve Işık Haslığının Geliştirilmesi Üzerine Bir Araştırma, Tekstil ve Konfeksiyon, 4/2008.
- Gündüz T.,** 1997, Spektrofotometrik Analizler, İnstrümental Analiz, Bilge Yayınları, Ankara, 607-608s.
- Güner, M.,** 2003, Fasulye, barbunya ve mercimeğin yük altındaki mekanik davranışlarının belirlenmesi, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi, 9(2); 206-212s.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hakimoğlu, İ.**, 1990, Deri Kimyası, Dericilik Araştırma Enstitüsü Yayınları No:7. Pendik.
- Harmancıoğlu, M. ve Dikmelik, Y.**, 1993, Ham Deri Yapısı, Bileşimi, Özellikleri, Sepici Şirketler Topluluğu Kültür Hizmeti, İzmir. 343 s.
- Harvey, A.J.**, 1986, Footwear Materials and Process Technology, Swiftprint Centre Ltd., New York.
- Hülagü, M. M.**, 2002, Kayseri’de Sahtiyan Üretimi, Erciyes Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 2 (13); 1-18.
- ISO 105-B02**, 2000, International Standard /Amd.2.2000(E), Color Fastness to Artificial Light: Xenon Arc Fading Lamp Test
- John, G.**, 1997, Possible Defects In Leather Production, Druck Partner Rübelman GmbH, Hemsbach, 379 p
- Kahkönen, M. P., Hopia, A. I., Vuorela, H. J., Rauha, J. P., Pihlaja, K., Kujala, T. S. and Heinonen, M.**, 1999, Antioxidant Activity Of Plant Extracts Containing Phenolic Compounds, Journal of Agricultural and Food chemistry, 47: 3954-3962.
- Kanagy, J. R.**, 1965, Physical And Performance Properties Of Leather. Reinhold Publishing Co., New York, 340 p.
- Kaner, B.**, 2004, Türkiye’de Üretilen Valeks Ekstraktlarının Özelliklerinin Araştırılması, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 226 s.
- Karamanlı, Ö.**, 2003, Oksazolidinin Modifiye Valeks Uygulamaları Üzerine Etkisinin Araştırılması, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 69 s.
- Kaşgöz, H.**, 1999, Modifiye Poliakrilamidler Ve Uygulamaları, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Kite, M., and Thomson, R.**, 2006, The Manufacture Of Leather, Conservation Of Leather And Related Materials, Elsevier Science&Technology Ltd., UK, 340p.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lange, J.**, 1982, Qualita Ets Beurteilung Von Leder, Leder fehler, -lagerung and -pflege. Bibliothek Des Leders, Frankfurt, 340 p.
- Liu, c. K., Latona N.P.**, 2003, Application Of Tocopherol To Improve The Durability Of Leather, Journal Of American Leather Association, 98:400-408.
- Masson E., Merlin A and Pizzi A.**, 1996, Comparative Kinetics Of Induced Radical Autocondensation of Polyflavonoid Tannins-I. Modified and Nonmodified Tannins, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 60,263-269.
- Mutlu, M. and Bulu, H.**, 2004, Deride renk ölçümü ve renk farklılıklarının belirlenmesi üzerinde araştırmalar, I. Ulusal Deri Sempozyumu Bildirileri, (7-8 Ekim 2004), İzmir, 760 s.
- Nagai, T., Myoda, T. and Nagashima T.**, 2005, Antioxidative Activities Of Water Extract And Ethanol Extract From Field Horsetail (Tsukushi) Equisetum Arvense, Food Chemistry, 91: 389-394.
- Noferi, M., Masson, E., Merlin, A., Pizzi, A. and Deglise, X.**, 1997, Antioxidant Characteristics Of Hyrolysable And Polyfalavanoid Tannins: An ESR Kinetics Study, Journal Of Applied PolymerScience, 63:475-482.
- Öktem, T., Demir, A. ve Seventekin, N.**, 2008, Reaktif Boyalı Pamuklu Materyallerin Işık Haslığına UV Absorplayıcıların Etkisi, Tekstil Ve Konfeksiyon, 2/2008
- Ömür, Ş.**, 2009, Bazı Hayvansal Materyalin Fizikomekanik Özelliklerinin Araştırılması Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarım Makinaları Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Aydın, 163 s.
- Öncü, C.**, 1968, Mezbaha Mahsulleri Teknolojisi I Dericilik Temel Bilgileri, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Ankara, 287 s.
- Özdemir M. ve Kayabaşı N.**, 2007, Geçmişten Günümüze Dericilik, T.C. Turizm Bakanlığı, Ankara, 272 s.
- Özgünay H.**, 2000, Meşe Palamutu Ekstarktı Valeksin Deri Sanayiinde Kullanılabilirliğinin Artırılması Üzerine Araştırmalar, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 181 s.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Özgünay H., Sarı, Ö. and Tozan, M.,** 2007, Molecular Investigation Of Valonea Tannin, The Journal of the American Leather Chemists Association, vol. 102,, pp. 154-157 p.
- Özgünay, H.,** 2005, Farklı Modifikasyon İşlemlerinin Meşe Palamudu Tanenlerinin Yapısında Meydana Getirdiği Değişimlerin Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İzmir, 150 s
- Özgünay, H.,** 2008, Light Fastness Properties Of Leathers Tanned With Various Vegetable Tannins, Journal Of American Leather Association, 103: 345-351.
- Özgünay, H., Tozan, M., Yapıcı, N., Yapıcı M. ve Sarı, Ö.** 2004, Meşe Palamudu Tanenlerinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Modifikasyonu Üzerine Bir Araştırma, I. Ulusal Deri Sempozyumu Bildirileri, İzmir, 760 s.
- Pena, C., Larran, M., Gabilondo, N., Tejado, A., Echeverria, J. M. and Mondragon, I.,** 2006, Synthesis And Characterization Of Phenolic Novolacs Modified By Chestnut And Mimosa Tannin Extracts, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 100, 4412– 4419.
- Pizzi A., Simon C., George B. and Triboulot MC.,** 2004, Leather Light Stability/Tannins Antioxidant Characteristics For Leather Made With Vegetable Tannins/MUF Resins, Journal Of American Leather Association, 99:1-11.
- Pizzi, A., Simon, C., George, B., Perrin, D. and Triboulot, M. C.,** 2004, Tannin Antioxidant Characteristics In Leather Versus Leather Light Stability, Journal of Applied Polymer Science 91(2): 1030-1040.
- Puntener, A.,** 1996, The Influence Of Fatliquors On The Lightfastness Of Dyed Leather, Journal of the American Leather Chemists Association, 91(5): 126-135pp.
- Saçak, M.,** 1998, Polimer Kimyasına Giriş, A.Ü.F.F. Döner Sermaye işletmesi Yayınları No: 50, Ankara.
- Sharphouse, J. S.,** 1995, Leather Technician's Handbook, Leather Producers' Association, Northampton, 580 p.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Simon and Pizzi, A.**, 2003, Tannins/Melamine–Urea–Formaldehyde (MUF) Resins Substitution Of Chrome In Leather And Its Characterization By Thermomechanical Analysis, *Journal Of Applied Polymer Science*, 88: 1889–1903,
- Simon C. and Pizzi, A.**, 2003, Lightfast And High Shrinkage Temperature Leather Produced Using Vegetable Tannins And Novel Melamine-Urea-Formaldehyde Tanning Formulations, *Journal Of American Leather Association*, 98:83-96.
- Skoog D. A., Holler F. J. and Nieman T. A.**, 1998, Principles Of Instrumental Analysis, Philadelphia [etc.] Harcourt Brace College 5th ed.
- Solomons and Fryhle**, 2010, Organik Kimya 7.Basım, (Çev.G. Okay, Y., Yıldırım), Literatür Yayıncılık Dağıtım, İstanbul. 1350 s.
- Tang, K., ZhengX., Wang, K., Qin, S. and Liu J.**, 2009, Influence of UV Irradiation on the Properties of Tanned and Fatliquored Goat Skin Leather, The XXX IULTCS Congress, China.
- Thorstensen, T.C.**, 1993, Practical Leather Technology, Kreiger Publishing Company, Florida, 340 p.
- Toptaş, A.**, 1993, Deri Teknolojisi, İstanbul Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, İstanbul, 846 s
- Toptaş, A.**, 1998, Deride Kalite Tespiti, İstanbul Üniversitesi Dericilik Araştırma Geliştirme ve Eğitim Merkezi, İstanbul, 310 s.
- TS 4134**, 2009, Mamul deriler- Azot ve Deri Maddesi Tayini- Titrimetrik Metot, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.
- TS 223**, 1965, Vaketa Mamul Deri, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.
- TS 4117 EN ISO 2589**, 2006, Deri-Fiziksel ve Mekanik Deneyler-Kalınlık Tayini Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.
- TS 4125 EN ISO 4047**, 2000, Deri- Toplam Sülfat Külü Ve Suda Çözünmeyen Sülfat Külü Tayini, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- TS 4128**, 1985, Mamul deriler- Tabaklama Sayısının Hesaplanması, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.
- TS 4131**, 1985, Mamul Deriler- Sırça Dayanımı Ve Gerilebilirlik Tayini- Bilye Patlama Deneyi, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.
- TS EN ISO 105-B02**, 2014, Tekstil- Renk haslığı deneyleri- Bölüm B02: Yapay ışığa karşı renk haslığının tayini- Ksenon ark soldurma lambası deneyi, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.
- TS EN ISO 17226-1**, 2009, Deri - Fomaldehit İçeriğinin Kimyasal Tayini-Bölüm 1: Yüksek Performans Sıvı Kromotografik Yöntem, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.
- TS EN ISO 23910**, 2013, Deri - Fiziksel Ve Mekanik Deneyler - Dikiş Yırılma Direncinin Ölçülmesi, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.
- TS EN ISO 2418**, 2006, Mamul Deriler Kimyasal, Fiziksel, Mekanik Renk Haslığı Deneyi Numune Alma Bölgesi, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.
- TS EN ISO 3376**, 2012, Deri, Fiziksel Ve Mekanik Deneyler, Çekme Mukavemeti Ve Uzama Yüzdesinin Tayini, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.
- TS EN ISO 3377-1**, 2012, Deri, Fiziksel ve Mekanik Deneyler, Yırılma Yüğü Tayini, Bölüm 1: Tek Kenar Yırıtığı, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.
- TS EN ISO 4044**, 2009, Deriler, Kimyasal Deneyler, Kimyasal Deney Numunelerinin Hazırlanması, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.
- TS EN ISO 4048**, 2013, Deri, Kimyasal Deneyler, Diklorometanda Çözünen Madde Ve Serbest Yağ Asidi Muhtevasının Tayini, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- TS EN ISO 4098**, 2009, Deri , Kimyasal Deneyler , Suda Çözünen Madde, Suda Çözünen İnorganik Madde Ve Suda Çözünen Organik Madde Tayini, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.
- TS EN ISO 4684**, 2009, Deri, Kimyasal Deneyler, Uçucu Madde İçeriğinin Tayini, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.
- TS EN ISO 5402-1**, 2012, Deri, Bükülme Dayanımının Tayini, Fleksometre Metodu, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112, Bakanlıklar/Ankara.
- Ueda, N., Baliga, R. and Shah, S. H.**, 1996, Role Of Catalytic Iron In An Animal Model Of Minimal Changenephrotic Syndrome, *Kidney International*, 49, 370–373.
- UNIDO**, 1994, Acceptable Quality Levels in Leathers, United Nations Publications, Sales Nr. E.76 IL.B.G., New York.
- UPAC.**, 1997, Compendium of Chemical Terminology, Blackwell Scientific Publications, 2nd ed., Oxford
- Van Beek, H.,C., A. and Heertjes P., M.**, 1966, Fading By Light Of Organic Dyes On Textiles And Other Materials, *Studies In Conservation*, 2: 123-132pp.
- Vinson, J. A. and Dabbagh, Y. A.**, 1998, Tea Phenols: Antioxidant Effectiveness of Teas, Tea Components, Tea Fractions And Their Binding With Lipoproteins, *Nutrition Research*, 18 (6): 1067-1075.
- Vikipedi Ansiklopedi**, 2015, [http://tr.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik\\_tayf](http://tr.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik_tayf), (Erişim Tarihi: 03 Ocak2015).
- Von Gadow, A., Joubert, E. and Hansmann, C.**, 1997, Comparision Of The Antioxidant Activity Of Rooibos Tea (*Aspalathus Linearis*) With Green, Oolong And Black Tea, *Food Chemistry*, 60 (1):73-77pp.
- Wenhua, Z., Shi B. and Shi, J.**, 2007, A Theoretical Study On Autoxidation Of Unsaturated Fatty Acids And Antioxidan Tactivity Of Phenolic Compounds, *Journal Of American Leather Association*, 102:99-105pp.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Wolf, G., Hüffer, S.,** 2002, Formaldehyde in Leather-A Survey, JALCA, Vol:97, 456-464pp,
- Yakalı T.,** 1982, İzmir Deri Fabrikalarında İşlenen Ayakkabı Yüzlük Derilerinin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri Üzerinde Araştırmalar, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No 458, İzmir.
- Yıldız, N.,** 1993, Eski Çağda Deri Kullanımı Ve Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, İstanbul, 350 s.
- Yılmaz, İ.,** 2002, Renk Sistemleri, Renk Uzayları ve Dönüşümler, Jeodezi ve Fotogrametri Mühendisliği Öğretiminde 30.yıl Sempozyumu, Konya.
- Zalacain, A. and M. Carmona,** 2002, Antiradical Efficiency Of Different Vegetable Tannin Extracts, Journal Of The American Leather Chemists Association, 97(4): 137-142pp.
- Zhang, W. And Shi, B.,** 2004, Theoretical Elucidation Of The Structure–Activity Relationship For Tannins Used To Scavenge Radicals, Journal Of The Society Of Leather Technologists And Chemists, 89, 137p.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Şükrü ÖMÜR  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Kayseri 18.08.1977

### EĞİTİM DURUMU

**Lisans Öğrenimi** : Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Deri Teknolojisi  
 Bölümü

**Yüksek Lisans Öğrenimi** : Adnan Menderes Üniversitesi - Tarım Makinaları  
 Ana Bilim Dalı

**Bildiği Yabancı Diller** : İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

#### Hakemli Dergi Makalesi

**Ömür Ş.** ,Karacasu Deri Fabrikalarında Ortaya Çıkan Kromlu Atık Suların Seramik Çözelti Boyası Olarak Kullanılması ,Journal Of Leather Science- Deri Bilim Dergisi,4,3,16,2010 .

#### » Yurtiçi Bildiri

**Ömür Ş.** ,Doğan T. ,Karacasu’da Üretilen Sahtiyan Derilerin Bazı Fizikomekanik Özelliklerinin Belirlenmesi ,26.Tarımsal Mekanizasyon Kongresi, Hatay. ,Poster Bildiri ,22/09/2010 .

**Ömür Ş.** ,Tokatlıgil D.A. ,Karacasu Deri Fabrikalarında Ortaya Çıkan Kromlu Atıksuların Seramikte Çözelti Boya Olarak Kullanımı ,I. Uluslararası Deri Mühendisleri Sempozyumu- Deri Sanayi - Çevre İlişkileri ve Yeni Teknolojiler- ,Poster Bildiri ,29/04/2009

**Ömür Ş.** ,Deri İşletisindeki Krom Atıklarının Seramikte Çözelti Boya Olarak Kullanımı ,Türk Seramik Derneği VI. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi ,Poster Bildiri ,30/10/2006 .

### **» Yurtdışı Bildiri**

**Ömür Ş.** ,Özılhan H. ,TRADITIONAL VAKETA LEATHER PRODUCTION IN THE PERSPECTIVE OF ECOLOGICAL SUSTAINABILITY ,XXXII. CONGRES OF CONGRESS OF IULTCS ,Poster Presentation ,29.05.2013 .

**Ömür Ş.** ,Doğan T. ,INVESTIGATION OF SOME PHYSICAL PROPERTIES OF VAKETA LEATHERS ,XXXII. CONGRES OF CONGRESS OF IULTCS ,Poster Presentation ,29.05.2013 .

**Ömür Ş.** ,Mutlu M.M. ,GELENEKSEL TÜRK DERİSİ "SAHTİYAN DERİ ÜRETİMİ" ,XXXII. CONGRES OF CONGRESS OF IULTCS ,Poster Presentation ,29.05.2013 .

### **» Master Tezi**

**Ömür Ş.** ,Bazı Hayvansal Materyalin Fizikomekanik Özelliklerinin Araştırılması ,Tarım Makinaları ,Ziraat Fakültesi ,Adnan Menderes Üniversitesi ,Aydın ,Türkiye ,2009 .

### **» Proje**

**Ömür Ş.** ,Mutlu M.M. ,Bitkisel Tanenlerle Tabaklanmış Derilerin Işık Haslıklarının UV Stabilizatörü Uygulamasıyla Geliştirilme Olanaklarının Araştırılması ,Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Şube Müdürlüğü ,İzmir ,Türkiye ,01.10.2012 ,14.04.2015 .

**Ömür Ş.** ,Doğan T. ,Bazı Hayvansal Materyallerin Fizikomekanik Özelliklerinin Araştırılması ,Adnan Menderes Üniversitesi ,Aydın ,Türkiye ,02/04/2009 ,02/08/2010

### **İŞ DENEYİMİ**

#### **Çalıştığı Kurumlar ve Yıl:**

Alkan Deri A.Ş. Menemen, İzmir. 2001 - 2002

ADÜ Karacasu Memnune İnci Meslek Yüksek Okulu Dericilik Programı, Karacasu, Aydın. 2002 –2015

ADÜ Aydın Meslek Yüksek Okulu, Halen Devam Ediyor.

### **İLETİŞİM**

**E-posta Adresi** : sukrumur@gmail.com

**Tarih** : 10.09.2015

## **EKLER**

**EK 1** Kebrako İle Tabaklanan Derilere Ait Fiziksel Test Sonuçları İstatistiksel Analizler

**EK 2** Mimoza İle Tabaklanan Derilere Ait Fiziksel Test Sonuçları İstatistiksel Analizler

**EK 3** Kebrako İle Tabaklanan Derilere Ait Kimyasal Analiz Test Sonuçları İstatistiksel Analizler

**EK 4** Mimoza İle Tabaklanan Derilere Ait Kimyasal Analiz Test Sonuçları İstatistiksel Analizler

# **EK 1** Kebrako İle Tabaklanan Derilere Ait Fiziksel Test Sonuçları İstatistiksel Analizler

Tukey

HSD

| Dependent Variable | (I) Group | (J) Group | Mean Difference (I-J) | Std. Error     | Sig. | 95% Confidence Interval |               |
|--------------------|-----------|-----------|-----------------------|----------------|------|-------------------------|---------------|
|                    |           |           |                       |                |      | Lower Bound             | Upper Bound   |
| Kopma kebrako      | 1         | 2         | 1,5867845625E0        | 1,6556602118E0 | ,869 | -3,525769153E0          | 6,699338278   |
|                    |           | 3         | -4,5575046825E0       | 1,6556602118E0 | ,092 | -9,670058398E0          | ,555049033    |
|                    |           | 4         | -,8160003100          | 1,6556602118E0 | ,987 | 5,928554025E0           | 4,296553405   |
|                    |           | 5         | 5,4357069375E0*       | 1,6556602118E0 | ,035 | ,323153222              | 1,054826065E1 |
|                    | 2         | 1         | -1,5867845625E0       | 1,6556602118E0 | ,869 | -6,699338278E0          | 3,525769153   |
|                    |           | 3         | -6,1442892450E0*      | 1,6556602118E0 | ,015 | 1,125684296E1           | 1,031735530E0 |
|                    |           | 4         | -2,4027848725E0       | 1,6556602118E0 | ,607 | 7,515338588E0           | 2,709768843   |
|                    |           | 5         | 3,8489223750E0        | 1,6556602118E0 | ,191 | -1,263631340E0          | 8,961476090   |
|                    | 3         | 1         | 4,5575046825E0        | 1,6556602118E0 | ,092 | -,555049033             | 9,670058398   |
|                    |           | 2         | 6,1442892450E0*       | 1,6556602118E0 | ,015 | 1,031735530             | 1,125684296E1 |
|                    |           | 4         | 3,7415043725E0        | 1,6556602118E0 | ,211 | 1,371049343E0           | 8,854058088   |
|                    |           | 5         | 9,9932116200E0*       | 1,6556602118E0 | ,000 | 4,880657905             | 1,510576534E1 |
|                    | 4         | 1         | -,8160003100          | 1,6556602118E0 | ,987 | 4,296553405E0           | 5,928554025   |
|                    |           | 2         | 2,4027848725E0        | 1,6556602118E0 | ,607 | 2,709768843E0           | 7,515338588   |
|                    |           | 3         | -3,7415043725E0       | 1,6556602118E0 | ,211 | 8,854058088E0           | 1,371049343   |

|                  |   |   |                          |                    |           |                    |                    |
|------------------|---|---|--------------------------|--------------------|-----------|--------------------|--------------------|
|                  |   | 5 | 6,251707247<br>5E0*      | 1,655660<br>2118E0 | ,013      | 1,139153532        | 1,136426096<br>E1  |
|                  | 5 | 1 | -<br>5,4357069375E0<br>* | 1,655660<br>2118E0 | ,035      | -<br>1,054826065E1 | -,323153222        |
|                  |   | 2 | -<br>3,8489223750E0      | 1,655660<br>2118E0 | ,191      | -<br>8,961476090E0 | 1,263631340        |
|                  |   | 3 | -<br>9,9932116200E0<br>* | 1,655660<br>2118E0 | ,000      | -<br>1,510576534E1 | -<br>4,880657905E0 |
|                  |   | 4 | -<br>6,2517072475E0<br>* | 1,655660<br>2118E0 | ,013      | -<br>1,136426096E1 | -<br>1,139153532E0 |
| Uzama<br>kebrako | 1 | 2 | -3,821450                | 3,000743           | ,710      | -13,08752          | 5,44462            |
|                  |   | 3 | -3,272750                | 3,000743           | ,809      | -12,53882          | 5,99332            |
|                  |   | 4 | -,882000                 | 3,000743           | ,998      | -10,14807          | 8,38407            |
|                  |   | 5 | -,767250                 | 3,000743           | ,999      | -10,03332          | 8,49882            |
|                  | 2 | 1 | 3,821450                 | 3,000743           | ,710      | -5,44462           | 13,08752           |
|                  |   | 3 | ,548700                  | 3,000743           | 1,00<br>0 | -8,71737           | 9,81477            |
|                  |   | 4 | 2,939450                 | 3,000743           | ,860      | -6,32662           | 12,20552           |
|                  |   | 5 | 3,054200                 | 3,000743           | ,843      | -6,21187           | 12,32027           |
|                  | 3 | 1 | 3,272750                 | 3,000743           | ,809      | -5,99332           | 12,53882           |
|                  |   | 2 | -,548700                 | 3,000743           | 1,00<br>0 | -9,81477           | 8,71737            |
|                  |   | 4 | 2,390750                 | 3,000743           | ,928      | -6,87532           | 11,65682           |
|                  |   | 5 | 2,505500                 | 3,000743           | ,915      | -6,76057           | 11,77157           |
|                  | 4 | 1 | ,882000                  | 3,000743           | ,998      | -8,38407           | 10,14807           |
|                  |   | 2 | -2,939450                | 3,000743           | ,860      | -12,20552          | 6,32662            |
|                  |   | 3 | -2,390750                | 3,000743           | ,928      | -11,65682          | 6,87532            |
|                  |   | 5 | ,114750                  | 3,000743           | 1,00<br>0 | -9,15132           | 9,38082            |
|                  | 5 | 1 | ,767250                  | 3,000743           | ,999      | -8,49882           | 10,03332           |
|                  |   | 2 | -3,054200                | 3,000743           | ,843      | -12,32027          | 6,21187            |
|                  |   | 3 | -2,505500                | 3,000743           | ,915      | -11,77157          | 6,76057            |
|                  |   | 4 | -,114750                 | 3,000743           | 1,00<br>0 | -9,38082           | 9,15132            |

|                     |   |   |                |          |      |                |                |
|---------------------|---|---|----------------|----------|------|----------------|----------------|
| Yırtılma<br>kebrako | 1 | 2 | -              | 4,310978 | -    | -              | -              |
|                     |   |   | 1,967168547750 | 416311E0 | ,003 | 3,29836613053E | 6,35970964974E |
|                     |   |   | E1*            |          |      | 1              | 0              |
|                     |   | 3 | -              | 4,310978 | -    | -              | -              |
|                     |   |   | 3,382019274500 | 416311E0 | ,000 | 4,71321685728E | 2,05082169172E |
|                     |   |   | E1*            |          |      | 1              | 1              |
|                     | 4 |   | -              | 4,310978 | -    | -              | 9,809534110    |
|                     |   |   | 3,502441717500 | 416311E0 | ,923 | 1,68144175453E | 26E0           |
|                     |   |   | E0             |          |      | 1              |                |
|                     | 5 |   | -              | 4,310978 | -    | -              | 2,444853156    |
|                     |   |   | 1,113655574    | 416311E0 | ,124 | 2,17542008776E | 78E1           |
|                     |   |   | 000E1          |          |      | 0              |                |
|                     | 2 | 1 | 1,967168547    | 4,310978 | ,003 | 6,359709649    | 3,298366130    |
|                     |   |   | 750E1*         | 416311E0 |      | 74E0           | 53E1           |
|                     |   | 3 | -              | 4,310978 | -    | -              | -              |
|                     |   |   | 1,414850726750 | 416311E0 | ,035 | 2,74604830953E | 8,36531439736E |
|                     |   |   | E1*            |          |      | 1              | -1             |
|                     | 4 |   | 1,616924376    | 4,310978 |      | 2,857267932    | 2,948121958    |
|                     |   |   | 000E1*         | 416311E0 | ,014 | 24E0           | 78E1           |
|                     | 5 |   | 3,080824121    | 4,310978 |      | 1,749626538    | 4,412021704    |
|                     |   |   | 750E1*         | 416311E0 | ,000 | 97E1           | 53E1           |
|                     | 3 | 1 | 3,382019274    | 4,310978 | ,000 | 2,050821691    | 4,713216857    |
|                     |   |   | 500E1*         | 416311E0 |      | 72E1           | 28E1           |
|                     |   | 2 | 1,414850726    | 4,310978 | ,035 | ,8365314397    | 2,746048309    |
|                     |   |   | 750E1*         | 416311E0 |      | 4              | 53E1           |
|                     |   | 4 | 3,031775102    | 4,310978 | ,000 | 1,700577519    | 4,362972685    |
|                     |   |   | 750E1*         | 416311E0 |      | 97E1           | 53E1           |
|                     | 5 |   | 4,495674848    | 4,310978 | ,000 | 3,164477265    | 5,826872431    |
|                     |   |   | 500E1*         | 416311E0 |      | 72E1           | 28E1           |
|                     | 4 | 1 | 3,502441717    | 4,310978 | ,923 | -              | 1,681441754    |
|                     |   |   | 500E0          | 416311E0 |      | 9,80953411026E | 53E1           |
|                     |   |   |                |          |      | 0              |                |
|                     |   | 2 | -              | 4,310978 | -    | -              | -              |
|                     |   |   | 1,616924376000 | 416311E0 | ,014 | 2,94812195878E | 2,85726793224E |
|                     |   |   | E1*            |          |      | 1              | 0              |
|                     | 3 |   | -              | 4,310978 | -    | -              | -              |
|                     |   |   | 3,031775102750 | 416311E0 | ,000 | 4,36297268553E | 1,70057751997E |
|                     |   |   | E1*            |          |      | 1              | 1              |

|                        |   |                      |                     |       |                     |                     |
|------------------------|---|----------------------|---------------------|-------|---------------------|---------------------|
| 5                      |   | 1,463899745750E1*    | 4,310978416311E0    | ,028  | 1,32702162974E0     | 2,79509732853E1     |
| 5                      | 1 | -1,113655574000E1    | 4,310978416311E0    | ,124  | 2,44485315678E1     | 2,17542008776E0     |
|                        | 2 | -3,080824121750E1*   | 4,310978416311E0    | ,000  | 4,41202170453E1     | 1,74962653897E1     |
|                        | 3 | -4,495674848500E1*   | 4,310978416311E0    | ,000  | 5,82687243128E1     | 3,16447726572E1     |
|                        | 4 | -1,463899745750E1*   | 4,310978416311E0    | ,028  | 2,79509732853E1     | 1,32702162974E0     |
| Dikiş yırtılma kebrako |   |                      |                     |       |                     |                     |
|                        | 2 | -1,74559156750000E1  | 1,349884386483603E1 | ,699  | 5,913932623246296E1 | 2,422749488246296E1 |
|                        | 3 | -3,154053730000001E1 | 1,349884386483603E1 | ,187  | 7,322394785746297E1 | 1,014287325746295E1 |
|                        | 4 | -1,58646763249989E0  | 1,349884386483603E1 | 1,000 | 4,326987818996295E1 | 4,009694292496297E1 |
|                        | 5 | 2,496625476250000E1  | 1,349884386483603E1 | ,384  | 1,671715579496296E1 | 6,664966531996296E1 |
| 2                      | 1 | 1,745591567500000E1  | 1,349884386483603E1 | ,699  | 2,422749488246296E1 | 5,913932623246296E1 |
|                        | 3 | -1,408462162500001E1 | 1,349884386483603E1 | ,831  | 5,576803218246297E1 | 2,759878893246295E1 |
|                        | 4 | 1,586944804250001E1  | 1,349884386483603E1 | ,765  | 2,581396251496295E1 | 5,755285859996297E1 |
|                        | 5 | 4,242217043750000E1* | 1,349884386483603E1 | ,045  | ,738759880037038    | 8,410558099496296E1 |

|                    |   |                               |                             |                 |                              |                               |             |
|--------------------|---|-------------------------------|-----------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------|
| 3                  | 1 | 3,154053730<br>000001E1       | 1,349884<br>386483603E<br>1 | ,187            | -<br>1,014287325746<br>295E1 | 7,322394785<br>746297E1       |             |
|                    | 2 | 1,408462162<br>500001E1       | 1,349884<br>386483603E<br>1 | ,831            | -<br>2,759878893246<br>295E1 | 5,576803218<br>246297E1       |             |
|                    | 4 | 2,995406966<br>750002E1       | 1,349884<br>386483603E<br>1 | ,225            | -<br>1,172934088996<br>294E1 | 7,163748022<br>496299E1       |             |
|                    | 5 | 5,650679206<br>250001E1*      | 1,349884<br>386483603E<br>1 | ,006            | 1,482338150<br>503705E1      | 9,819020261<br>996297E1       |             |
| 4                  | 1 | 1,586467632<br>499989E0       | 1,349884<br>386483603E<br>1 | 1,00<br>0       | -<br>4,009694292496<br>297E1 | 4,326987818<br>996295E1       |             |
|                    | 2 | -<br>1,586944804250<br>001E1  | 1,349884<br>386483603E<br>1 | ,765            | -<br>5,755285859996<br>297E1 | 2,581396251<br>496295E1       |             |
|                    | 3 | -<br>2,995406966750<br>002E1  | 1,349884<br>386483603E<br>1 | ,225            | -<br>7,163748022496<br>299E1 | 1,172934088<br>996294E1       |             |
|                    | 5 | 2,655272239<br>499999E1       | 1,349884<br>386483603E<br>1 | ,327            | -<br>1,513068816246<br>297E1 | 6,823613295<br>246295E1       |             |
| 5                  | 1 | -<br>2,496625476250<br>000E1  | 1,349884<br>386483603E<br>1 | ,384            | -<br>6,664966531996<br>296E1 | 1,671715579<br>496296E1       |             |
|                    | 2 | -<br>4,242217043750<br>000E1* | 1,349884<br>386483603E<br>1 | ,045            | -<br>8,410558099496<br>296E1 | -<br>7,387598800370<br>384E-1 |             |
|                    | 3 | -<br>5,650679206250<br>001E1* | 1,349884<br>386483603E<br>1 | ,006            | -<br>9,819020261996<br>297E1 | -<br>1,482338150503<br>705E1  |             |
|                    | 4 | -<br>2,655272239499<br>999E1  | 1,349884<br>386483603E<br>1 | ,327            | -<br>6,823613295246<br>295E1 | 1,513068816<br>246297E1       |             |
| Çatlama yük<br>keb | 1 | 2                             | 1,070000000<br>0E0          | ,6519381<br>361 | ,496                         | -,943135737                   | 3,083135737 |
|                    | 3 | 3                             | 2,770000000<br>0E0*         | ,6519381<br>361 | ,005                         | ,756864263                    | 4,783135737 |

|   |   |                      |                 |           |                    |             |
|---|---|----------------------|-----------------|-----------|--------------------|-------------|
| 4 |   | 2,707500000<br>0E0*  | ,6519381<br>361 | ,006      | ,694364263         | 4,720635737 |
| 5 |   | ,7500000000          | ,6519381<br>361 | ,778      | -<br>1,263135737E0 | 2,763135737 |
| 2 | 1 | -<br>1,0700000000E0  | ,6519381<br>361 | ,496      | -<br>3,083135737E0 | ,943135737  |
|   | 3 | 1,700000000<br>0E0   | ,6519381<br>361 | ,119      | -,313135737        | 3,713135737 |
|   | 4 | 1,637500000<br>0E0   | ,6519381<br>361 | ,140      | -,375635737        | 3,650635737 |
|   | 5 | -<br>,3200000000     | ,6519381<br>361 | ,987      | -<br>2,333135737E0 | 1,693135737 |
|   |   |                      |                 |           |                    |             |
| 3 | 1 | -<br>2,7700000000E0* | ,6519381<br>361 | ,005      | -<br>4,783135737E0 | -,756864263 |
|   | 2 | -<br>1,7000000000E0  | ,6519381<br>361 | ,119      | -<br>3,713135737E0 | ,313135737  |
|   | 4 | -<br>,0625000000     | ,6519381<br>361 | 1,00<br>0 | -<br>2,075635737E0 | 1,950635737 |
|   | 5 | -<br>2,0200000000E0* | ,6519381<br>361 | ,049      | -<br>4,033135737E0 | -,006864263 |
|   |   |                      |                 |           |                    |             |
| 4 | 1 | -<br>2,7075000000E0* | ,6519381<br>361 | ,006      | -<br>4,720635737E0 | -,694364263 |
|   | 2 | -<br>1,6375000000E0  | ,6519381<br>361 | ,140      | -<br>3,650635737E0 | ,375635737  |
|   | 3 | ,0625000000          | ,6519381<br>361 | 1,00<br>0 | -<br>1,950635737E0 | 2,075635737 |
|   | 5 | -<br>1,9575000000E0  | ,6519381<br>361 | ,059      | -<br>3,970635737E0 | ,055635737  |
|   |   |                      |                 |           |                    |             |
| 5 | 1 | -<br>,7500000000     | ,6519381<br>361 | ,778      | -<br>2,763135737E0 | 1,263135737 |
|   | 2 | ,3200000000          | ,6519381<br>361 | ,987      | -<br>1,693135737E0 | 2,333135737 |
|   | 3 | 2,020000000<br>0E0*  | ,6519381<br>361 | ,049      | ,006864263         | 4,033135737 |
|   | 4 | 1,957500000<br>0E0   | ,6519381<br>361 | ,059      | -,055635737        | 3,970635737 |
|   |   |                      |                 |           |                    |             |

|                |   |   |                |          |      |               |               |
|----------------|---|---|----------------|----------|------|---------------|---------------|
| Çatlama<br>keş | 1 | 2 | -              | 6,630736 | 1,00 | -             | 1,947521366   |
|                |   |   | 1,0000000000E0 | 5101E0   | 0    | 2,147521366E1 | E1            |
|                |   | 3 | 3,350000000    | 6,630736 | ,001 | 1,302478634   | 5,397521366   |
|                |   |   | 0E1*           | 5101E0   |      | E1            | E1            |
|                |   | 4 | 2,875000000    | 6,630736 | ,005 | 8,274786343   | 4,922521366   |
|                |   |   | 0E1*           | 5101E0   |      |               | E1            |
|                |   | 5 | 1,000000000    | 6,630736 | ,573 | -             | 3,047521366   |
|                |   |   | 0E1            | 5101E0   |      | 1,047521366E1 | E1            |
|                | 2 | 1 | 1,000000000    | 6,630736 | 1,00 | -             | 2,147521366   |
|                |   |   | 0              | 5101E0   | 0    | 1,947521366E1 | E1            |
|                |   | 3 | 3,450000000    | 6,630736 | ,001 | 1,402478634   | 5,497521366   |
|                |   |   | 0E1*           | 5101E0   |      | E1            | E1            |
|                |   | 4 | 2,975000000    | 6,630736 | ,003 | 9,274786343   | 5,022521366   |
|                |   |   | 0E1*           | 5101E0   |      |               | E1            |
|                |   | 5 | 1,100000000    | 6,630736 | ,486 | -             | 3,147521366   |
|                |   |   | 0E1            | 5101E0   |      | 9,475213657E0 | E1            |
|                | 3 | 1 | -              | 6,630736 |      | -             | -             |
|                |   |   | 3,3500000000E1 | 5101E0   | ,001 | 5,397521366E1 | 1,302478634E1 |
|                |   |   | *              |          |      |               |               |
|                |   | 2 | -              | 6,630736 |      | -             | -             |
|                |   |   | 3,4500000000E1 | 5101E0   | ,001 | 5,497521366E1 | 1,402478634E1 |
|                |   |   | *              |          |      |               |               |
|                |   | 4 | -              | 6,630736 | ,949 | -             | 1,572521366   |
|                |   |   | 4,7500000000E0 | 5101E0   |      | 2,522521366E1 | E1            |
|                |   | 5 | -              | 6,630736 | ,021 | -             | -             |
|                |   |   | 2,3500000000E1 | 5101E0   |      | 4,397521366E1 | 3,024786343E0 |
|                |   |   | *              |          |      |               |               |
|                | 4 | 1 | -              | 6,630736 | ,005 | -             | -             |
|                |   |   | 2,8750000000E1 | 5101E0   |      | 4,922521366E1 | 8,274786343E0 |
|                |   |   | *              |          |      |               |               |
|                |   | 2 | -              | 6,630736 | ,003 | -             | -             |
|                |   |   | 2,9750000000E1 | 5101E0   |      | 5,022521366E1 | 9,274786343E0 |
|                |   |   | *              |          |      |               |               |
|                |   | 3 | 4,750000000    | 6,630736 | ,949 | -             | 2,522521366   |
|                |   |   | 0E0            | 5101E0   |      | 1,572521366E1 | E1            |
|                |   | 5 | -              | 6,630736 | ,081 | -             | 1,725213657   |
|                |   |   | 1,8750000000E1 | 5101E0   |      | 3,922521366E1 |               |
|                |   |   |                |          |      |               |               |
|                | 5 | 1 | -              | 6,630736 | ,573 | -             | 1,047521366   |
|                |   |   | 1,0000000000E1 | 5101E0   |      | 3,047521366E1 | E1            |

|                    |   |   |                  |          |      |               |             |
|--------------------|---|---|------------------|----------|------|---------------|-------------|
|                    |   | 2 | -                | 6,630736 |      | -             |             |
|                    |   |   | 1,1000000000E1   | 5101E0   | ,486 | 3,147521366E1 | 9,475213657 |
|                    |   | 3 | 2,350000000      | 6,630736 |      |               | 4,397521366 |
|                    |   |   | 0E1*             | 5101E0   | ,021 | 3,024786343   | E1          |
|                    |   | 4 | 1,875000000      | 6,630736 |      | -             | 3,922521366 |
|                    |   |   | 0E1              | 5101E0   | ,081 | 1,725213657E0 | E1          |
| Patlama yük<br>keb | 1 | 2 | ,7400000000      | ,2389543 | ,049 | ,002127106    | 1,477872894 |
|                    |   |   | *                | 192      |      |               |             |
|                    |   | 3 | ,6600000000      | ,2389543 | ,091 | -,077872894   | 1,397872894 |
|                    |   |   |                  | 192      |      |               |             |
|                    |   | 4 | 1,525000000      | ,2389543 | ,000 | ,787127106    | 2,262872894 |
|                    |   |   | 0E0*             | 192      |      |               |             |
|                    |   | 5 | 1,150000000      | ,2389543 | ,002 | ,412127106    | 1,887872894 |
|                    |   |   | 0E0*             | 192      |      |               |             |
|                    |   | 2 | 1                | -        |      | -             |             |
|                    |   |   | 7,4000000000E-1* | ,2389543 | ,049 | 1,477872894E0 | -,002127106 |
|                    |   |   |                  | 192      |      |               |             |
|                    |   | 3 | -                | ,2389543 | ,997 | -,817872894   | ,657872894  |
|                    |   |   | ,0800000000      | 192      |      |               |             |
|                    |   | 4 | ,7850000000      | ,2389543 | ,035 | ,047127106    | 1,522872894 |
|                    |   |   | *                | 192      |      |               |             |
|                    |   | 5 | ,4100000000      | ,2389543 | ,454 | -,327872894   | 1,147872894 |
|                    |   |   |                  | 192      |      |               |             |
|                    | 3 | 1 | -                | ,2389543 | ,091 | -             | ,077872894  |
|                    |   |   | ,6600000000      | 192      |      | 1,397872894E0 |             |
|                    |   | 2 | ,0800000000      | ,2389543 | ,997 | -,657872894   | ,817872894  |
|                    |   |   |                  | 192      |      |               |             |
|                    |   | 4 | ,8650000000      | ,2389543 | ,018 | ,127127106    | 1,602872894 |
|                    |   |   | *                | 192      |      |               |             |
|                    |   | 5 | ,4900000000      | ,2389543 | ,290 | -,247872894   | 1,227872894 |
|                    |   |   |                  | 192      |      |               |             |
|                    | 4 | 1 | -                | ,2389543 | ,000 | -             | -,787127106 |
|                    |   |   | 1,5250000000E0*  | 192      |      | 2,262872894E0 |             |
|                    |   | 2 | -                | ,2389543 | ,035 | -             | -,047127106 |
|                    |   |   | 7,8500000000E-1* | 192      |      | 1,522872894E0 |             |
|                    |   |   |                  | 192      |      |               |             |

|                    |     |                   |          |      |               |             |
|--------------------|-----|-------------------|----------|------|---------------|-------------|
| 3                  |     | -                 | ,2389543 | ,018 | -             | -,127127106 |
|                    |     | 8,6500000000E-192 |          |      | 1,602872894E0 |             |
| 5                  |     | -                 | ,2389543 | ,537 | -             | ,362872894  |
|                    |     | ,3750000000E-192  |          |      | 1,112872894E0 |             |
| 5 1                |     | -                 | ,2389543 | ,002 | -             | -,412127106 |
|                    |     | 1,1500000000E-192 |          |      | 1,887872894E0 |             |
| 2                  |     | -                 | ,2389543 | ,454 | -             | ,327872894  |
|                    |     | ,4100000000E-192  |          |      | 1,147872894E0 |             |
| 3                  |     | -                 | ,2389543 | ,290 | -             | ,247872894  |
|                    |     | ,4900000000E-192  |          |      | 1,227872894E0 |             |
| 4                  |     | -                 | ,2389543 | ,537 | -,362872894   | 1,112872894 |
|                    |     | ,3750000000E-192  |          |      |               |             |
| Patlama kuv<br>keb | 1 2 | -                 | 7,058682 | ,822 | -             | 1,429667886 |
|                    |     | 7,5000000000E0    | 5966E0   |      | 2,929667886E1 | E1          |
|                    |     | 1,5000000000E0    | 7,058682 | ,999 | -             | 2,329667886 |
|                    |     |                   | 5966E0   |      | 2,029667886E1 | E1          |
|                    |     | 2,2750000000E1*   | 7,058682 | ,039 | ,953321142    | 4,454667886 |
|                    | 5   |                   | 5966E0   |      |               | E1          |
|                    |     | 1,7000000000E1    | 7,058682 | ,166 | -             | 3,879667886 |
|                    |     |                   | 5966E0   |      | 4,796678858E0 | E1          |
|                    |     |                   |          |      |               |             |
|                    |     |                   |          |      |               |             |
|                    | 2 1 | 7,5000000000E0    | 7,058682 | ,822 | -             | 2,929667886 |
|                    |     |                   | 5966E0   |      | 1,429667886E1 | E1          |
|                    |     | 9,0000000000E0    | 7,058682 | ,710 | -             | 3,079667886 |
|                    |     |                   | 5966E0   |      | 1,279667886E1 | E1          |
|                    |     | 3,0250000000E1*   | 7,058682 | ,005 | 8,453321142   | 5,204667886 |
|                    | 5   |                   | 5966E0   |      |               | E1          |
|                    |     | 2,4500000000E1*   | 7,058682 | ,024 | 2,703321142   | 4,629667886 |
|                    |     |                   | 5966E0   |      |               | E1          |
|                    |     |                   |          |      |               |             |
|                    |     |                   |          |      |               |             |
|                    | 3 1 | -                 | 7,058682 | ,999 | -             | 2,029667886 |
|                    |     | 1,5000000000E0    | 5966E0   |      | 2,329667886E1 | E1          |
|                    |     | -                 | 7,058682 | ,710 | -             | 1,279667886 |
|                    |     | 9,0000000000E0    | 5966E0   |      | 3,079667886E1 | E1          |
|                    |     | 2,1250000000E1    | 7,058682 | ,058 | -,546678858   | 4,304667886 |
|                    | 5   |                   | 5966E0   |      |               | E1          |
|                    |     | 1,5500000000E1    | 7,058682 | ,234 | -             | 3,729667886 |
|                    |     |                   | 5966E0   |      | 6,296678858E0 | E1          |

|   |   |                          |                    |      |                    |                    |
|---|---|--------------------------|--------------------|------|--------------------|--------------------|
| 4 | 1 | -<br>2,2750000000E1<br>* | 7,058682<br>5966E0 | ,039 | -<br>4,454667886E1 | -,953321142        |
|   | 2 | -<br>3,0250000000E1<br>* | 7,058682<br>5966E0 | ,005 | -<br>5,204667886E1 | -<br>8,453321142E0 |
|   | 3 | -<br>2,1250000000E1      | 7,058682<br>5966E0 | ,058 | -<br>4,304667886E1 | ,546678858         |
|   | 5 | -<br>5,7500000000E0      | 7,058682<br>5966E0 | ,922 | -<br>2,754667886E1 | 1,604667886<br>E1  |
|   |   |                          |                    |      |                    |                    |
| 5 | 1 | -<br>1,7000000000E1      | 7,058682<br>5966E0 | ,166 | -<br>3,879667886E1 | 4,796678858        |
|   | 2 | -<br>2,4500000000E1<br>* | 7,058682<br>5966E0 | ,024 | -<br>4,629667886E1 | -<br>2,703321142E0 |
|   | 3 | -<br>1,5500000000E1      | 7,058682<br>5966E0 | ,234 | -<br>3,729667886E1 | 6,296678858        |
|   | 4 | 5,750000000<br>0E0       | 7,058682<br>5966E0 | ,922 | -<br>1,604667886E1 | 2,754667886<br>E1  |

\*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

## EK 2 Mimoza İle Tabaklanan Derilere Ait Fiziksel Test Sonuçları İstatistiksel Analizler

Tukey HSD

| Dependent Variable | (I) | (J) | Mean Difference (I-J) | Std. Error   | Sig. | 95% Confidence Interval |             |
|--------------------|-----|-----|-----------------------|--------------|------|-------------------------|-------------|
|                    |     |     |                       |              |      | Lower Bound             | Upper Bound |
| Kopma mimoza       | 1   | 2   | 9,98547425*           | 2,20369508E0 | ,003 | 3,1806303               | 16,7903182  |
|                    |     | 3   | 8,21930348*           | 2,20369508E0 | ,015 | 1,4144595               | 15,0241475  |
|                    |     | 4   | 6,10658695            | 2,20369508E0 | ,089 | -,6982570               | 12,9114309  |
|                    |     | 5   | 12,98668085*          | 2,20369508E0 | ,000 | 6,1818369               | 19,7915248  |
|                    | 2   | 1   | -9,98547425*          | 2,20369508E0 | ,003 | -16,7903182             | -3,1806303  |
|                    |     | 3   | -1,76617077           | 2,20369508E0 | ,926 | -8,5710148              | 5,0386732   |
|                    |     | 4   | -3,87888730           | 2,20369508E0 | ,430 | -10,6837313             | 2,9259567   |
|                    |     | 5   | 3,00120660            | 2,20369508E0 | ,659 | -3,8036374              | 9,8060506   |
|                    | 3   | 1   | -8,21930348*          | 2,20369508E0 | ,015 | -15,0241475             | -1,4144595  |
|                    |     | 2   | 1,76617077            | 2,20369508E0 | ,926 | 5,0386732               | 8,5710148   |
|                    |     | 4   | -2,11271652           | 2,20369508E0 | ,869 | -8,9175605              | 4,6921275   |
|                    |     | 5   | 4,76737737            | 2,20369508E0 | ,245 | 2,0374666               | 11,5722214  |
|                    | 4   | 1   | -6,10658695           | 2,20369508E0 | ,089 | -12,9114309             | ,6982570    |
|                    |     | 2   | 3,87888730            | 2,20369508E0 | ,430 | 2,9259567               | 10,6837313  |
|                    |     | 3   | 2,11271652            | 2,20369508E0 | ,869 | -4,6921275              | 8,9175605   |

|              |   |   |                    |                  |       |                 |            |
|--------------|---|---|--------------------|------------------|-------|-----------------|------------|
|              |   | 5 | 6,88009390<br>*    | 2,203<br>69508E0 | ,047  | ,0752499        | 13,6849379 |
| 5            |   | 1 | -<br>1,29866809E1* | 2,203<br>69508E0 | ,000  | -<br>19,7915248 | -6,1818369 |
|              |   | 2 | -<br>3,00120660    | 2,203<br>69508E0 | ,659  | -<br>9,8060506  | 3,8036374  |
|              |   | 3 | -<br>4,76737737    | 2,203<br>69508E0 | ,245  | -<br>11,5722214 | 2,0374666  |
|              |   | 4 | -<br>6,88009390*   | 2,203<br>69508E0 | ,047  | -<br>13,6849379 | -,0752499  |
| Uzama mimoza | 1 | 2 | -<br>1,45225000    | 2,044<br>47416E0 | ,951  | -<br>7,7654318  | 4,8609318  |
|              |   | 3 | -<br>4,44575000    | 2,044<br>47416E0 | ,241  | -<br>1,8674318  | 10,7589318 |
|              |   | 4 | -<br>1,23825000    | 2,044<br>47416E0 | ,972  | -<br>5,0749318  | 7,5514318  |
|              |   | 5 | -<br>4,74200000    | 2,044<br>47416E0 | ,192  | -<br>1,5711818  | 11,0551818 |
|              |   |   |                    |                  |       |                 |            |
|              | 2 | 1 | -<br>1,45225000    | 2,044<br>47416E0 | ,951  | -<br>4,8609318  | 7,7654318  |
|              |   | 3 | -<br>5,89800000    | 2,044<br>47416E0 | ,073  | -,4151818       | 12,2111818 |
|              |   | 4 | -<br>2,69050000    | 2,044<br>47416E0 | ,686  | -<br>3,6226818  | 9,0036818  |
|              |   | 5 | -<br>6,19425000    | 2,044<br>47416E0 | ,056  | -,1189318       | 12,5074318 |
|              |   |   |                    |                  |       |                 |            |
|              | 3 | 1 | -<br>4,44575000    | 2,044<br>47416E0 | ,241  | -<br>10,7589318 | 1,8674318  |
|              |   | 2 | -<br>5,89800000    | 2,044<br>47416E0 | ,073  | -<br>12,2111818 | ,4151818   |
|              |   | 4 | -<br>3,20750000    | 2,044<br>47416E0 | ,537  | -<br>9,5206818  | 3,1056818  |
|              |   | 5 | -<br>,29625000     | 2,044<br>47416E0 | 1,000 | -<br>6,0169318  | 6,6094318  |
|              |   |   |                    |                  |       |                 |            |
|              | 4 | 1 | -<br>1,23825000    | 2,044<br>47416E0 | ,972  | -<br>7,5514318  | 5,0749318  |
|              |   | 2 | -<br>2,69050000    | 2,044<br>47416E0 | ,686  | -<br>9,0036818  | 3,6226818  |

|                    |   |   |                    |                  |       |                 |             |
|--------------------|---|---|--------------------|------------------|-------|-----------------|-------------|
|                    |   | 3 | 3,20750000         | 2,044<br>47416E0 | ,537  | -<br>3,1056818  | 9,5206818   |
|                    |   | 5 | 3,50375000         | 2,044<br>47416E0 | ,455  | -<br>2,8094318  | 9,8169318   |
|                    | 5 | 1 | -<br>4,74200000    | 2,044<br>47416E0 | ,192  | -<br>11,0551818 | 1,5711818   |
|                    |   | 2 | -<br>6,19425000    | 2,044<br>47416E0 | ,056  | -<br>12,5074318 | ,1189318    |
|                    |   | 3 | -<br>-,29625000    | 2,044<br>47416E0 | 1,000 | -<br>6,6094318  | 6,0169318   |
|                    |   | 4 | -<br>3,50375000    | 2,044<br>47416E0 | ,455  | -<br>9,8169318  | 2,8094318   |
| Yırtılma<br>mimoza | 1 | 2 | 19,7679603<br>5*   | 6,061<br>55868E0 | ,036  | 1,0503249       | 38,4855959  |
|                    |   | 3 | 32,2014146<br>8*   | 6,061<br>55868E0 | ,001  | 13,483779<br>2  | 50,9190502  |
|                    |   | 4 | 11,3475432<br>6    | 6,061<br>55868E0 | ,372  | -<br>7,3700922  | 30,0651788  |
|                    |   | 5 | 31,9239995<br>0*   | 6,061<br>55868E0 | ,001  | 13,206364<br>0  | 50,6416350  |
|                    | 2 | 1 | -<br>1,97679604E1* | 6,061<br>55868E0 | ,036  | -<br>38,4855959 | -1,0503249  |
|                    |   | 3 | 12,4334543<br>3    | 6,061<br>55868E0 | ,290  | -<br>6,2841812  | 31,1510898  |
|                    |   | 4 | -<br>8,42041709    | 6,061<br>55868E0 | ,643  | -<br>27,1380526 | 10,2972184  |
|                    |   | 5 | 12,1560391<br>5    | 6,061<br>55868E0 | ,310  | -<br>6,5615964  | 30,8736747  |
|                    | 3 | 1 | -<br>3,22014147E1* | 6,061<br>55868E0 | ,001  | -<br>50,9190502 | -13,4837792 |
|                    |   | 2 | -<br>12,43345433   | 6,061<br>55868E0 | ,290  | -<br>31,1510898 | 6,2841812   |
|                    |   | 4 | -<br>2,08538714E1* | 6,061<br>55868E0 | ,026  | -<br>39,5715069 | -2,1362359  |
|                    |   | 5 | -<br>-,27741518    | 6,061<br>55868E0 | 1,000 | -<br>18,9950507 | 18,4402203  |
|                    | 4 | 1 | -<br>11,34754326   | 6,061<br>55868E0 | ,372  | -<br>30,0651788 | 7,3700922   |

|              |   |   |                    |                  |       |                 |             |
|--------------|---|---|--------------------|------------------|-------|-----------------|-------------|
|              |   | 2 | 8,42041709         | 6,061<br>55868E0 | ,643  | -<br>10,2972184 | 27,1380526  |
|              |   | 3 | 20,8538714<br>2*   | 6,061<br>55868E0 | ,026  | 2,1362359       | 39,5715069  |
|              |   | 5 | 20,5764562<br>4*   | 6,061<br>55868E0 | ,028  | 1,8588207       | 39,2940917  |
| 5            |   | 1 | -<br>3,19239995E1* | 6,061<br>55868E0 | ,001  | -<br>50,6416350 | -13,2063640 |
|              |   | 2 | -<br>12,15603915   | 6,061<br>55868E0 | ,310  | -<br>30,8736747 | 6,5615964   |
|              |   | 3 | ,27741518          | 6,061<br>55868E0 | 1,000 | -<br>18,4402203 | 18,9950507  |
|              |   | 4 | -<br>2,05764562E1* | 6,061<br>55868E0 | ,028  | -<br>39,2940917 | -1,8588207  |
| Dikiş mimoza | 1 | 2 | 51,3235940<br>3*   | 1,142<br>25827E1 | ,003  | 16,051521<br>3  | 86,5956668  |
|              |   | 3 | 44,1065851<br>0*   | 1,142<br>25827E1 | ,011  | 8,8345124       | 79,3786578  |
|              |   | 4 | 14,6526254<br>8    | 1,142<br>25827E1 | ,705  | -<br>20,6194473 | 49,9246982  |
|              |   | 5 | 52,5533447<br>1*   | 1,142<br>25827E1 | ,003  | 17,281272<br>0  | 87,8254174  |
|              | 2 | 1 | -<br>5,13235940E1* | 1,142<br>25827E1 | ,003  | -<br>86,5956668 | -16,0515213 |
|              |   | 3 | -<br>7,21700892    | 1,142<br>25827E1 | ,967  | -<br>42,4890817 | 28,0550638  |
|              |   | 4 | -<br>3,66709686E1* | 1,142<br>25827E1 | ,040  | -<br>71,9430413 | -1,3988958  |
|              |   | 5 | 1,22975068         | 1,142<br>25827E1 | 1,000 | -<br>34,0423221 | 36,5018234  |
|              | 3 | 1 | -<br>4,41065851E1* | 1,142<br>25827E1 | ,011  | -<br>79,3786578 | -8,8345124  |
|              |   | 2 | 7,21700892         | 1,142<br>25827E1 | ,967  | -<br>28,0550638 | 42,4890817  |
|              |   | 4 | -<br>29,45395963   | 1,142<br>25827E1 | ,125  | -<br>64,7260324 | 5,8181131   |
|              |   | 5 | 8,44675961         | 1,142<br>25827E1 | ,944  | -<br>26,8253131 | 43,7188323  |

|                 |    |               |         |       |  |            |             |
|-----------------|----|---------------|---------|-------|--|------------|-------------|
| 4               | 1  | -             | 1,142   |       |  | -          |             |
|                 |    | 14,65262548   | 25827E1 | ,705  |  | 49,9246982 | 20,6194473  |
|                 | 2  | 36,6709685    | 1,142   |       |  |            |             |
|                 | 5* | 25827E1       |         | ,040  |  | 1,3988958  | 71,9430413  |
|                 | 3  | 29,4539596    | 1,142   |       |  | -          |             |
|                 |    | 3             | 25827E1 | ,125  |  | 5,8181131  | 64,7260324  |
|                 | 5  | 37,9007192    | 1,142   |       |  |            |             |
|                 | 4* | 25827E1       |         | ,032  |  | 2,6286465  | 73,1727920  |
| 5               | 1  | -             | 1,142   |       |  | -          |             |
|                 |    | 5,25533447E1* | 25827E1 | ,003  |  | 87,8254174 | -17,2812720 |
|                 | 2  | -             | 1,142   |       |  | -          |             |
|                 |    | 1,22975068    | 25827E1 | 1,000 |  | 36,5018234 | 34,0423221  |
|                 | 3  | -             | 1,142   |       |  | -          |             |
|                 |    | 8,44675961    | 25827E1 | ,944  |  | 43,7188323 | 26,8253131  |
|                 | 4  | -             | 1,142   |       |  | -          |             |
|                 |    | 3,79007192E1* | 25827E1 | ,032  |  | 73,1727920 | -2,6286465  |
| Çatlama yük mim | 1  | 2,998*        | ,703    | ,005  |  | ,83        | 5,17        |
|                 |    |               |         |       |  |            |             |
|                 | 3  | 1,177         | ,703    | ,477  |  | -,99       | 3,35        |
|                 | 4  | 3,043*        | ,703    | ,005  |  | ,87        | 5,21        |
|                 | 5  | -,270         | ,703    | ,995  |  | -2,44      | 1,90        |
|                 |    |               |         |       |  |            |             |
|                 | 2  | -2,998*       | ,703    | ,005  |  | -5,17      | -,83        |
|                 |    |               |         |       |  |            |             |
|                 | 3  | -1,820        | ,703    | ,123  |  | -3,99      | ,35         |
|                 |    |               |         |       |  |            |             |
|                 | 4  | ,045          | ,703    | 1,000 |  | -2,13      | 2,22        |
|                 | 5  | -3,268*       | ,703    | ,002  |  | -5,44      | -1,10       |
| 3               | 1  | -1,177        | ,703    | ,477  |  | -3,35      | ,99         |
|                 |    |               |         |       |  |            |             |
|                 | 2  | 1,820         | ,703    | ,123  |  | -,35       | 3,99        |
|                 | 4  | 1,865         | ,703    | ,110  |  | -,31       | 4,04        |
|                 | 5  | -1,447        | ,703    | ,287  |  | -3,62      | ,72         |
|                 |    |               |         |       |  |            |             |
|                 | 1  | -3,043*       | ,703    | ,005  |  | -5,21      | -,87        |
|                 | 2  | -,045         | ,703    | 1,000 |  | -2,22      | 2,13        |
| 4               | 3  | -1,865        | ,703    | ,110  |  | -4,04      | ,31         |
|                 |    |               |         |       |  |            |             |
|                 | 5  | -3,312*       | ,703    | ,002  |  | -5,48      | -1,14       |
|                 |    |               |         |       |  |            |             |
| 5               | 1  | ,270          | ,703    | ,995  |  | -1,90      | 2,44        |
|                 |    |               |         |       |  |            |             |
|                 | 2  | 3,268*        | ,703    | ,002  |  | 1,10       | 5,44        |
|                 | 3  | 1,447         | ,703    | ,287  |  | -,72       | 3,62        |
|                 | 4  | 3,312*        | ,703    | ,002  |  | 1,14       | 5,48        |
|                 |    |               |         |       |  |            |             |

|                |     |   |   |            |             |      |          |          |
|----------------|-----|---|---|------------|-------------|------|----------|----------|
| Çatlama<br>mim | kuv | 1 | 2 | 51,50000*  | 4,794<br>67 | ,000 | 36,6944  | 66,3056  |
|                |     |   | 3 | 39,66750*  | 4,794<br>67 | ,000 | 24,8619  | 54,4731  |
|                |     |   | 4 | 49,00000*  | 4,794<br>67 | ,000 | 34,1944  | 63,8056  |
|                |     |   | 5 | 28,00000*  | 4,794<br>67 | ,000 | 13,1944  | 42,8056  |
|                |     | 2 | 1 | -51,50000* | 4,794<br>67 | ,000 | -66,3056 | -36,6944 |
|                |     |   | 3 | -11,83250  | 4,794<br>67 | ,151 | -26,6381 | 2,9731   |
|                |     |   | 4 | -2,50000   | 4,794<br>67 | ,984 | -17,3056 | 12,3056  |
|                |     |   | 5 | -23,50000* | 4,794<br>67 | ,002 | -38,3056 | -8,6944  |
|                |     | 3 | 1 | -39,66750* | 4,794<br>67 | ,000 | -54,4731 | -24,8619 |
|                |     |   | 2 | 11,83250   | 4,794<br>67 | ,151 | -2,9731  | 26,6381  |
|                |     |   | 4 | 9,33250    | 4,794<br>67 | ,337 | -5,4731  | 24,1381  |
|                |     |   | 5 | -11,66750  | 4,794<br>67 | ,160 | -26,4731 | 3,1381   |
|                |     | 4 | 1 | -49,00000* | 4,794<br>67 | ,000 | -63,8056 | -34,1944 |
|                |     |   | 2 | 2,50000    | 4,794<br>67 | ,984 | -12,3056 | 17,3056  |
|                |     |   | 3 | -9,33250   | 4,794<br>67 | ,337 | -24,1381 | 5,4731   |
|                |     |   | 5 | -21,00000* | 4,794<br>67 | ,004 | -35,8056 | -6,1944  |
|                |     | 5 | 1 | -28,00000* | 4,794<br>67 | ,000 | -42,8056 | -13,1944 |
|                |     |   | 2 | 23,50000*  | 4,794<br>67 | ,002 | 8,6944   | 38,3056  |
|                |     |   | 3 | 11,66750   | 4,794<br>67 | ,160 | -3,1381  | 26,4731  |

|                |     |   |   |  |           |             |       |          |         |
|----------------|-----|---|---|--|-----------|-------------|-------|----------|---------|
|                |     |   | 4 |  | 21,00000* | 4,794<br>67 | ,004  | 6,1944   | 35,8056 |
| Patlama<br>mim | yük | 1 | 2 |  | 1,320000  | ,6797<br>08 | ,339  | -,77889  | 3,41889 |
|                |     |   | 3 |  | -,065000  | ,6797<br>08 | 1,000 | -2,16389 | 2,03389 |
|                |     |   | 4 |  | 1,365000  | ,6797<br>08 | ,309  | -,73389  | 3,46389 |
|                |     |   | 5 |  | ,052500   | ,6797<br>08 | 1,000 | -2,04639 | 2,15139 |
|                |     | 2 | 1 |  | -1,320000 | ,6797<br>08 | ,339  | -3,41889 | ,77889  |
|                |     |   | 3 |  | -1,385000 | ,6797<br>08 | ,296  | -3,48389 | ,71389  |
|                |     |   | 4 |  | ,045000   | ,6797<br>08 | 1,000 | -2,05389 | 2,14389 |
|                |     |   | 5 |  | -1,267500 | ,6797<br>08 | ,376  | -3,36639 | ,83139  |
|                |     | 3 | 1 |  | ,065000   | ,6797<br>08 | 1,000 | -2,03389 | 2,16389 |
|                |     |   | 2 |  | 1,385000  | ,6797<br>08 | ,296  | -,71389  | 3,48389 |
|                |     |   | 4 |  | 1,430000  | ,6797<br>08 | ,268  | -,66889  | 3,52889 |
|                |     |   | 5 |  | ,117500   | ,6797<br>08 | 1,000 | -1,98139 | 2,21639 |
|                |     | 4 | 1 |  | -1,365000 | ,6797<br>08 | ,309  | -3,46389 | ,73389  |
|                |     |   | 2 |  | -,045000  | ,6797<br>08 | 1,000 | -2,14389 | 2,05389 |
|                |     |   | 3 |  | -1,430000 | ,6797<br>08 | ,268  | -3,52889 | ,66889  |
|                |     |   | 5 |  | -1,312500 | ,6797<br>08 | ,344  | -3,41139 | ,78639  |
|                |     | 5 | 1 |  | -,052500  | ,6797<br>08 | 1,000 | -2,15139 | 2,04639 |
|                |     |   | 2 |  | 1,267500  | ,6797<br>08 | ,376  | -,83139  | 3,36639 |

|                |     |   |   |  |            |         |       |          |         |
|----------------|-----|---|---|--|------------|---------|-------|----------|---------|
|                |     |   | 3 |  | -,117500   | ,679708 | 1,000 | -2,21639 | 1,98139 |
|                |     |   | 4 |  | 1,312500   | ,679708 | ,344  | -,78639  | 3,41139 |
| Patlama<br>mim | kuv | 1 | 2 |  | 3,50000    | 6,82744 | ,985  | -17,5826 | 24,5826 |
|                |     |   | 3 |  | 27,33500*  | 6,82744 | ,009  | 6,2524   | 48,4176 |
|                |     |   | 4 |  | 19,00000   | 6,82744 | ,087  | -2,0826  | 40,0826 |
|                |     |   | 5 |  | 23,75000*  | 6,82744 | ,024  | 2,6674   | 44,8326 |
|                |     | 2 | 1 |  | -3,50000   | 6,82744 | ,985  | -24,5826 | 17,5826 |
|                |     |   | 3 |  | 23,83500*  | 6,82744 | ,023  | 2,7524   | 44,9176 |
|                |     |   | 4 |  | 15,50000   | 6,82744 | ,208  | -5,5826  | 36,5826 |
|                |     |   | 5 |  | 20,25000   | 6,82744 | ,063  | -,8326   | 41,3326 |
|                |     | 3 | 1 |  | -27,33500* | 6,82744 | ,009  | -48,4176 | -6,2524 |
|                |     |   | 2 |  | -23,83500* | 6,82744 | ,023  | -44,9176 | -2,7524 |
|                |     |   | 4 |  | -8,33500   | 6,82744 | ,740  | -29,4176 | 12,7476 |
|                |     |   | 5 |  | -3,58500   | 6,82744 | ,983  | -24,6676 | 17,4976 |
|                |     | 4 | 1 |  | -19,00000  | 6,82744 | ,087  | -40,0826 | 2,0826  |
|                |     |   | 2 |  | -15,50000  | 6,82744 | ,208  | -36,5826 | 5,5826  |
|                |     |   | 3 |  | 8,33500    | 6,82744 | ,740  | -12,7476 | 29,4176 |
|                |     |   | 5 |  | 4,75000    | 6,82744 | ,954  | -16,3326 | 25,8326 |
|                | 5   |   | 1 |  | -23,75000* | 6,82744 | ,024  | -44,8326 | -2,6674 |

|  |   |           |             |      |          |         |
|--|---|-----------|-------------|------|----------|---------|
|  | 2 | -20,25000 | 6,827<br>44 | ,063 | -41,3326 | ,8326   |
|  | 3 | 3,58500   | 6,827<br>44 | ,983 | -17,4976 | 24,6676 |
|  | 4 | -4,75000  | 6,827<br>44 | ,954 | -25,8326 | 16,3326 |

\*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

**EK 3 Kebrako İle Tabaklanan Derilere Ait Kimyasal Analiz Test Sonuçları**  
İstatistiksel Analizler

Tukey

HSD

| (I)<br>Dependent Variable | (J)<br>kebrakog<br>rup | (I)<br>kebrakog<br>rup | Mean<br>Difference (I-J)    | Std.<br>Error      | Sig.  | 95% Confidence Interval    |                       |
|---------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|--------------------|-------|----------------------------|-----------------------|
|                           |                        |                        |                             |                    |       | Lower<br>Bound             | Upper<br>Bound        |
| Keb nem                   | 1                      | 2                      | ,74228631000                | ,20600<br>44761471 | ,074  | -<br>8,41016262827<br>9E-2 | 1,5686742<br>46283E0  |
|                           |                        | 3                      | ,240976655000               | ,20600<br>44761471 | ,768  | -<br>5,85411281282<br>8E-1 | 1,0673645<br>91283E0  |
|                           |                        | 4                      | 2,290201010000E0*           | ,20600<br>44761471 | ,001  | 1,4638130<br>73717E0       | 3,1165889<br>46283E0  |
|                           |                        | 5                      | ,775701525000               | ,20600<br>44761471 | ,063  | -<br>5,06864112827<br>9E-2 | 1,6020894<br>61283E0  |
|                           | 2                      | 1                      | -<br>7,422863100000<br>0E-1 | ,20600<br>44761471 | ,074  | -<br>1,56867424628<br>3E0  | 8,4101626<br>28279E-2 |
|                           |                        | 3                      | -<br>5,013096550000<br>0E-1 | ,20600<br>44761471 | ,244  | -<br>1,32769759128<br>3E0  | 3,2507828<br>12828E-1 |
|                           |                        | 4                      | 1,547914700000E0*           | ,20600<br>44761471 | ,004  | 7,2152676<br>37172E-1      | 2,3743026<br>36283E0  |
|                           |                        | 5                      | ,033415215000               | ,20600<br>44761471 | 1,000 | -<br>7,92972721282<br>8E-1 | 8,5980315<br>12828E-1 |
|                           | 3                      | 1                      | -<br>2,409766550000<br>0E-1 | ,20600<br>44761471 | ,768  | -<br>1,06736459128<br>3E0  | 5,8541128<br>12828E-1 |
|                           |                        | 2                      | ,501309655000               | ,20600<br>44761471 | ,244  | -<br>3,25078281282<br>8E-1 | 1,3276975<br>91283E0  |
|                           |                        | 4                      | 2,049224355000E0*           | ,20600<br>44761471 | ,001  | 1,2228364<br>18717E0       | 2,8756122<br>91283E0  |

|         |   |                   |                  |       |                   |                   |
|---------|---|-------------------|------------------|-------|-------------------|-------------------|
| 5       |   | ,5347248700       | ,20600           |       | -                 | 1,3611128         |
|         |   | 000               | 44761471         | ,206  | 2,916630662828E-1 | 06283E0           |
| 4       | 1 | -                 | ,20600           |       | -                 | -                 |
|         |   | 2,290201010000    | 44761471         | ,001  | 3,116588946283E0  | 1,463813073717E0  |
|         | 2 | -                 | ,20600           |       | -                 | -                 |
|         |   | 1,547914700000    | 44761471         | ,004  | 2,374302636283E0  | 7,215267637172E-1 |
|         | 3 | -                 | ,20600           |       | -                 | -                 |
|         |   | 2,049224355000    | 44761471         | ,001  | 2,875612291283E0  | 1,222836418717E0  |
|         | 5 | -                 | ,20600           |       | -                 | -                 |
|         |   | 1,514499485000    | 44761471         | ,004  | 2,340887421283E0  | 6,881115487172E-1 |
| 5       | 1 | -                 | ,20600           |       | -                 | 5,0686411         |
|         |   | 7,757015250000    | 44761471         | ,063  | 1,602089461283E0  | 28279E-2          |
|         | 2 | -                 | ,20600           |       | -                 | 7,9297272         |
|         |   | 3,341521500000    | 44761471         | 1,000 | 8,598031512828E-1 | 12828E-1          |
|         | 3 | -                 | ,20600           |       | -                 | 2,9166306         |
|         |   | 5,347248700000    | 44761471         | ,206  | 1,361112806283E0  | 62828E-1          |
|         | 4 | 1,514499485000E0* | ,20600           | ,004  | 6,881115487172E-1 | 2,340887421283E0  |
| Keb     | 1 | 2                 | 5,2266           |       | -                 | 2,8413563         |
| maddesi |   |                   | 7,446960930000E0 | ,640  | 1,351964140282E1  | 26282E1           |
|         | 3 |                   | 5,2266           |       | -                 | 2,8334406         |
|         |   | 7,367803810000E0  | 178395396E0      | ,648  | 1,359879852282E1  | 14282E1           |
|         | 4 |                   | 5,2266           |       | -                 | 1,8909967         |
|         |   | 2,056634980000E0  | 178395396E0      | ,993  | 2,302323731282E1  | 35282E1           |
|         | 5 |                   | 5,2266           |       | -                 | 3,3245136         |
|         |   | 1,2278533865000E1 | 178395396E0      | ,266  | 8,688068467819E0  | 19782E1           |

|   |   |                |          |       |               |           |
|---|---|----------------|----------|-------|---------------|-----------|
| 2 | 1 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 7,446960930000 | 17839539 | ,640  | 2,84135632628 | 1,3519641 |
|   |   | 0E0            | 6E0      |       | 2E1           | 40282E1   |
|   | 3 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 7,915711999999 | 17839539 | 1,000 | 2,10457594528 | 2,0887445 |
|   |   | 1E-2           | 6E0      |       | 2E1           | 21282E1   |
|   | 4 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 9,503595910000 | 17839539 | ,453  | 3,04701982428 | 1,1463006 |
|   |   | 0E0            | 6E0      |       | 2E1           | 42282E1   |
|   | 5 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 4,831572935    | 17839539 | ,876  | 1,61350293978 | 2,5798175 |
|   |   | 0000E0         | 6E0      |       | 2E1           | 26782E1   |
| 3 | 1 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 7,367803810000 | 17839539 | ,648  | 2,83344061428 | 1,3598798 |
|   |   | 0E0            | 6E0      |       | 2E1           | 52282E1   |
|   | 2 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | ,0791571200    | 17839539 | 1,000 | 2,08874452128 | 2,1045759 |
|   |   | 000            | 6E0      |       | 2E1           | 45282E1   |
|   | 4 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 9,424438790000 | 17839539 | ,460  | 3,03910411228 | 1,1542163 |
|   |   | 0E0            | 6E0      |       | 2E1           | 54282E1   |
|   | 5 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 4,910730055    | 17839539 | ,871  | 1,60558722778 | 2,5877332 |
|   |   | 0000E0         | 6E0      |       | 2E1           | 38782E1   |
| 4 | 1 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 2,056634980    | 17839539 | ,993  | 1,89099673528 | 2,3023237 |
|   |   | 0000E0         | 6E0      |       | 2E1           | 31282E1   |
|   | 2 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 9,503595910    | 17839539 | ,453  | 1,14630064228 | 3,0470198 |
|   |   | 0000E0         | 6E0      |       | 2E1           | 24282E1   |
|   | 3 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 9,424438790    | 17839539 | ,460  | 1,15421635428 | 3,0391041 |
|   |   | 0000E0         | 6E0      |       | 2E1           | 12282E1   |
|   | 5 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 1,433516884    | 17839539 | ,177  | 6,63143348781 | 3,5301771 |
|   |   | 5000E1         | 6E0      |       | 9E0           | 17782E1   |
| 5 | 1 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 1,227853386500 | 17839539 | ,266  | 3,32451361978 | 8,6880684 |
|   |   | 0E1            | 6E0      |       | 2E1           | 67819E0   |

|         |   |   |                |          |      |               |               |           |
|---------|---|---|----------------|----------|------|---------------|---------------|-----------|
|         |   | 2 | -              | 5,2266   |      | -             |               | 1,6135029 |
|         |   |   | 4,831572935000 | 17839539 | ,876 | 2,57981752678 |               | 39782E1   |
|         |   |   | 0E0            | 6E0      |      | 2E1           |               |           |
|         |   | 3 | -              | 5,2266   |      | -             |               | 1,6055872 |
|         |   |   | 4,910730055000 | 17839539 | ,871 | 2,58773323878 |               | 27782E1   |
|         |   |   | 0E0            | 6E0      |      | 2E1           |               |           |
|         |   | 4 | -              | 5,2266   |      | -             |               | 6,6314334 |
|         |   |   | 1,433516884500 | 17839539 | ,177 | 3,53017711778 |               | 87819E0   |
|         |   |   | 0E1            | 6E0      |      | 2E1           |               |           |
| Keb yağ | 1 | 2 | -              | ,16635   |      | -             |               | -         |
|         |   |   | 1,404575886500 | 66571790 | ,002 | 2,07191640833 | 7,37235364661 |           |
|         |   |   | 0E0*           |          |      | 9E0           | 4E-1          |           |
|         |   | 3 | -              | ,16635   |      | -             |               | 4,3675332 |
|         |   |   | 2,305871970000 | 66571790 | ,660 | 8,97927718838 | 48386E-1      |           |
|         |   |   | 0E-1           |          |      | 6E-1          |               |           |
|         |   | 4 | -              | ,16635   |      | -             |               | -         |
|         |   |   | 9,041587160000 | 66571790 | ,015 | 1,57149923783 | 2,36818194161 |           |
|         |   |   | 0E-1*          |          |      | 9E0           | 4E-1          |           |
|         |   | 5 | -              | ,16635   |      | -             |               | -         |
|         |   |   | 1,298108394500 | 66571790 | ,003 | 1,96544891633 | 6,30767872661 |           |
|         |   |   | 0E0*           |          |      | 9E0           | 4E-1          |           |
|         | 2 | 1 | 1,404575886    | ,16635   | ,002 | 7,3723536     | 2,0719164     |           |
|         |   |   | 5000E0*        | 66571790 |      | 46614E-1      | 08339E0       |           |
|         |   | 3 | 1,173988689    | ,16635   | ,005 | 5,0664816     | 1,8413292     |           |
|         |   |   | 5000E0*        | 66571790 |      | 76614E-1      | 11339E0       |           |
|         |   | 4 | ,5004171705    | ,16635   |      | -             | 1,1677576     |           |
|         |   |   | 000            | 66571790 | ,134 | 1,66923351338 | 92339E0       |           |
|         |   |   |                |          |      | 6E-1          |               |           |
|         |   | 5 | ,1064674920    | ,16635   |      | -             | 7,7380801     |           |
|         |   |   | 000            | 66571790 | ,961 | 5,60873029838 | 38386E-1      |           |
|         |   |   |                |          |      | 6E-1          |               |           |
|         | 3 | 1 | ,2305871970    | ,16635   | ,660 | 4,36753324838 | 8,9792771     |           |
|         |   |   | 000            | 66571790 |      | 6E-1          | 88386E-1      |           |
|         |   | 2 | -              | ,16635   |      | -             | -             |           |
|         |   |   | 1,173988689500 | 66571790 | ,005 | 1,84132921133 | 5,06648167661 |           |
|         |   |   | 0E0*           |          |      | 9E0           | 4E-1          |           |
|         |   | 4 | -              | ,16635   |      | -             | -             |           |
|         |   |   | 6,735715190000 | 66571790 | ,048 | 1,34091204083 | 6,23099716137 |           |
|         |   |   | 0E-1*          |          |      | 9E0           | 7E-3          |           |

|         |      |   |                              |                    |      |                            |                            |
|---------|------|---|------------------------------|--------------------|------|----------------------------|----------------------------|
|         | 5    |   | -<br>1,067521197500<br>0E0*  | ,16635<br>66571790 | ,007 | -<br>1,73486171933<br>9E0  | -<br>4,00180675661<br>4E-1 |
|         | 4    | 1 | ,9041587160<br>000*          | ,16635<br>66571790 | ,015 | 2,3681819<br>41614E-1      | 1,5714992<br>37839E0       |
|         |      | 2 | -<br>5,004171705000<br>0E-1  | ,16635<br>66571790 | ,134 | -<br>1,16775769233<br>9E0  | 1,6692335<br>13386E-1      |
|         |      | 3 | ,6735715190<br>000*          | ,16635<br>66571790 | ,048 | 6,2309971<br>61377E-3      | 1,3409120<br>40839E0       |
|         |      | 5 | -<br>3,939496785000<br>0E-1  | ,16635<br>66571790 | ,261 | -<br>1,06129020033<br>9E0  | 2,7339084<br>33386E-1      |
|         | 5    | 1 | 1,298108394<br>5000E0*       | ,16635<br>66571790 | ,003 | 6,3076787<br>26614E-1      | 1,9654489<br>16339E0       |
|         |      | 2 | -<br>1,064674920000<br>0E-1  | ,16635<br>66571790 | ,961 | -<br>7,73808013838<br>6E-1 | 5,6087302<br>98386E-1      |
|         |      | 3 | 1,067521197<br>5000E0*       | ,16635<br>66571790 | ,007 | 4,0018067<br>56614E-1      | 1,7348617<br>19339E0       |
|         |      | 4 | ,3939496785<br>000           | ,16635<br>66571790 | ,261 | -<br>2,73390843338<br>6E-1 | 1,0612902<br>00339E0       |
| Keb     | suda | 1 | -<br>5,445296935000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,000 | -<br>6,08591204453<br>0E-1 | -<br>4,80468182547<br>0E-1 |
| çözünen |      | 3 | -<br>1,933127760000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,000 | -<br>2,57374286953<br>0E-1 | -<br>1,29251265047<br>0E-1 |
|         |      | 4 | -<br>8,869758650000<br>0E-2* | ,01596<br>94465827 | ,014 | -<br>1,52759097453<br>0E-1 | -<br>2,46360755470<br>4E-2 |
|         |      | 5 | -<br>2,067734305000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,000 | -<br>2,70834941453<br>0E-1 | -<br>1,42711919547<br>0E-1 |
|         | 2    | 1 | ,5445296935<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,000 | 4,8046818<br>25470E-1      | 6,0859120<br>44530E-1      |
|         |      | 3 | ,3512169175<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,000 | 2,8715540<br>65470E-1      | 4,1527842<br>84530E-1      |

|                          |   |                              |                    |      |                            |                            |
|--------------------------|---|------------------------------|--------------------|------|----------------------------|----------------------------|
|                          | 4 | ,4558321070<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,000 | 3,9177059<br>60470E-1      | 5,1989361<br>79530E-1      |
|                          | 5 | ,3377562630<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,000 | 2,7369475<br>20470E-1      | 4,0181777<br>39530E-1      |
| 3                        | 1 | ,1933127760<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,000 | 1,2925126<br>50470E-1      | 2,5737428<br>69530E-1      |
|                          | 2 | -<br>3,512169175000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,000 | -<br>4,15278428453<br>0E-1 | -<br>2,87155406547<br>0E-1 |
|                          | 4 | ,1046151895<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,007 | 4,0553678<br>54704E-2      | 1,6867670<br>04530E-1      |
|                          | 5 | -<br>1,346065450000<br>0E-2  | ,01596<br>94465827 | ,906 | -<br>7,75221654529<br>6E-2 | 5,0600856<br>45296E-2      |
| 4                        | 1 | ,0886975865<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,014 | 2,4636075<br>54704E-2      | 1,5275909<br>74530E-1      |
|                          | 2 | -<br>4,558321070000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,000 | -<br>5,19893617953<br>0E-1 | -<br>3,91770596047<br>0E-1 |
|                          | 3 | -<br>1,046151895000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,007 | -<br>1,68676700453<br>0E-1 | -<br>4,05536785470<br>4E-2 |
|                          | 5 | -<br>1,180758440000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,004 | -<br>1,82137354953<br>0E-1 | -<br>5,40143330470<br>4E-2 |
| 5                        | 1 | ,2067734305<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,000 | 1,4271191<br>95470E-1      | 2,7083494<br>14530E-1      |
|                          | 2 | -<br>3,377562630000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,000 | -<br>4,01817773953<br>0E-1 | -<br>2,73694752047<br>0E-1 |
|                          | 3 | ,0134606545<br>000           | ,01596<br>94465827 | ,906 | -<br>5,06008564529<br>6E-2 | 7,7522165<br>45296E-2      |
|                          | 4 | ,1180758440<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,004 | 5,4014333<br>04704E-2      | 1,8213735<br>49530E-1      |
| Keb suda 1<br>çözünmeyen | 2 | ,1497712985<br>000           | ,05246<br>29309360 | ,157 | -<br>6,06839985809<br>6E-2 | 3,6022659<br>55810E-1      |

|  |   |                |             |        |               |               |
|--|---|----------------|-------------|--------|---------------|---------------|
|  | 3 | -              | ,05246      |        | -             | -             |
|  |   | 2,901285310000 | 29309360    | ,014   | 5,00583828081 | 7,96732339190 |
|  |   | 0E-1*          |             |        | 0E-1          | 4E-2          |
|  | 4 | ,1043224685    | ,05246      |        | -             | 3,1477776     |
|  |   | 000            | 29309360    | ,384   | 1,06132828581 | 55810E-1      |
|  |   |                |             |        | 0E-1          |               |
|  | 5 | ,1598960790    | ,05246      |        | -             | 3,7035137     |
|  |   | 000            | 29309360    | ,129   | 5,05592180809 | 60810E-1      |
|  |   |                |             |        | 6E-2          |               |
|  | 2 | 1              | -           |        | -             | 6,0683998     |
|  |   | 1,497712985000 | 29309360    | ,157   | 3,60226595581 | 58096E-2      |
|  |   | 0E-1           |             |        | 0E-1          |               |
|  | 3 | -              | ,05246      |        | -             | -             |
|  |   | 4,398998295000 | 29309360    | ,002   | 6,50355126581 | 2,29444532419 |
|  |   | 0E-1*          |             |        | 0E-1          | 0E-1          |
|  | 4 | -              | ,05246      |        | -             | 1,6500646     |
|  |   | 4,544883000000 | 29309360    | ,898   | 2,55904127081 | 70810E-1      |
|  |   | 0E-2           |             |        | 0E-1          |               |
|  | 5 | ,0101247805    | ,05246      |        | -             | 2,2058007     |
|  |   | 000            | 29309360    | 1,000  | 2,00330516581 | 75810E-1      |
|  |   |                |             |        | 0E-1          |               |
|  | 3 | 1              | ,2901285310 | ,05246 |               | 5,0058382     |
|  |   | 000*           | 29309360    | ,014   | 7,9673233     | 80810E-1      |
|  |   |                |             |        | 91904E-2      |               |
|  | 2 | ,4398998295    | ,05246      |        | 2,2944453     | 6,5035512     |
|  |   | 000*           | 29309360    | ,002   | 24190E-1      | 65810E-1      |
|  | 4 | ,3944509995    | ,05246      |        | 1,8399570     | 6,0490629     |
|  |   | 000*           | 29309360    | ,004   | 24190E-1      | 65810E-1      |
|  | 5 | ,4500246100    | ,05246      |        | 2,3956931     | 6,6047990     |
|  |   | 000*           | 29309360    | ,002   | 29190E-1      | 70810E-1      |
|  | 4 | 1              | -           |        | -             | 1,0613282     |
|  |   | 1,043224685000 | 29309360    | ,384   | 3,14777765581 | 85810E-1      |
|  |   | 0E-1           |             |        | 0E-1          |               |
|  | 2 | ,0454488300    | ,05246      |        | -             | 2,5590412     |
|  |   | 000            | 29309360    | ,898   | 1,65006467081 | 70810E-1      |
|  |   |                |             |        | 0E-1          |               |
|  | 3 | -              | ,05246      |        | -             | -             |
|  |   | 3,944509995000 | 29309360    | ,004   | 6,04906296581 | 1,83995702419 |
|  |   | 0E-1*          |             |        | 0E-1          | 0E-1          |
|  |   |                |             |        |               |               |
|  |   |                |             |        |               |               |

|   |   |   |              |                      |                   |       |                    |                    |
|---|---|---|--------------|----------------------|-------------------|-------|--------------------|--------------------|
| 5 |   |   |              | ,0555736105000       | ,0524629309360    | ,820  | -1,548816865810E-1 | 2,660289075810E-1  |
| 5 | 1 |   |              | -1,5989607900000E-1  | ,0524629309360    | ,129  | -3,703513760810E-1 | 5,055921808096E-2  |
|   | 2 |   |              | -1,0124780500000E-2  | ,0524629309360    | 1,000 | -2,205800775810E-1 | 2,003305165810E-1  |
|   | 3 |   |              | -4,5002461000000E-1* | ,0524629309360    | ,002  | -6,604799070810E-1 | -2,395693129190E-1 |
|   | 4 |   |              | -5,5573610500000E-2  | ,0524629309360    | ,820  | -2,660289075810E-1 | 1,548816865810E-1  |
|   | 2 | 1 | Keb<br>tanen | -6,3899129550000E0   | 5,1125995701924E0 | ,729  | -2,689913045781E1  | 1,411930454781E1   |
|   |   |   |              | -6,8947519650000E0   | 5,1125995701924E0 | ,679  | -2,740396946781E1  | 1,361446553781E1   |
|   |   |   |              | ,6549678000000       | 5,1125995701924E0 | 1,000 | -1,985424970281E1  | 2,116418530281E1   |
|   |   |   |              | -1,1709249650000E1   | 5,1125995701924E0 | ,283  | -3,221846715281E1  | 8,799967852806E0   |
|   |   |   |              |                      |                   |       |                    |                    |
|   | 2 | 1 |              | 6,3899129550000E0    | 5,1125995701924E0 | ,729  | -1,411930454781E1  | 2,689913045781E1   |
|   |   |   |              | -5,0483901000000E-1  | 5,1125995701924E0 | 1,000 | -2,101405651281E1  | 2,000437849281E1   |
|   |   |   |              | 7,0448807550000E0    | 5,1125995701924E0 | ,664  | -1,346433674781E1  | 2,755409825781E1   |
|   |   |   |              | -5,3193366950000E0   | 5,1125995701924E0 | ,828  | -2,582855419781E1  | 1,518988080781E1   |
|   |   |   |              |                      |                   |       |                    |                    |

|                            |        |                             |                           |       |                           |                      |
|----------------------------|--------|-----------------------------|---------------------------|-------|---------------------------|----------------------|
| 3                          | 1      | 6,894751965<br>0000E0       | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,679  | -<br>1,36144655378<br>1E1 | 2,7403969<br>46781E1 |
|                            | 2      | ,5048390100<br>000          | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | 1,000 | -<br>2,00043784928<br>1E1 | 2,1014056<br>51281E1 |
|                            | 4      | 7,549719765<br>0000E0       | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,614  | -<br>1,29594977378<br>1E1 | 2,8058937<br>26781E1 |
|                            | 5      | -<br>4,814497685000<br>0E0  | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,870  | -<br>2,53237151878<br>1E1 | 1,5694719<br>81781E1 |
|                            |        |                             |                           |       |                           |                      |
| 4                          | 1      | -<br>6,549678000000<br>0E-1 | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | 1,000 | -<br>2,11641853028<br>1E1 | 1,9854249<br>70281E1 |
|                            | 2      | -<br>7,044880755000<br>0E0  | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,664  | -<br>2,75540982578<br>1E1 | 1,3464336<br>74781E1 |
|                            | 3      | -<br>7,549719765000<br>0E0  | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,614  | -<br>2,80589372678<br>1E1 | 1,2959497<br>73781E1 |
|                            | 5      | -<br>1,236421745000<br>0E1  | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,248  | -<br>3,28734349528<br>1E1 | 8,1450000<br>52806E0 |
|                            |        |                             |                           |       |                           |                      |
| 5                          | 1      | 1,170924965<br>0000E1       | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,283  | -<br>8,79996785280<br>6E0 | 3,2218467<br>15281E1 |
|                            | 2      | 5,319336695<br>0000E0       | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,828  | -<br>1,51898808078<br>1E1 | 2,5828554<br>19781E1 |
|                            | 3      | 4,814497685<br>0000E0       | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,870  | -<br>1,56947198178<br>1E1 | 2,5323715<br>18781E1 |
|                            | 4      | 1,236421745<br>0000E1       | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,248  | -<br>8,14500005280<br>6E0 | 3,2873434<br>95281E1 |
|                            |        |                             |                           |       |                           |                      |
| Keb<br>tabaklama<br>sayısı | 1<br>2 | -<br>1,293583692000<br>0E1  | 9,4313<br>04154346<br>2E0 | ,667  | -<br>5,07695584115<br>8E1 | 2,4897884<br>57158E1 |

|  |   |                |                |          |               |               |
|--|---|----------------|----------------|----------|---------------|---------------|
|  | 3 | -              | 9,4313         | -        | -             | 2,4076712     |
|  |   | 1,375700858500 | 04154346       | ,623     | 5,15907300765 | 90658E1       |
|  |   | 0E1            | 2E0            |          | 8E1           |               |
|  | 4 | -              | 9,4313         | -        | -             | 3,9405655     |
|  |   | 1,571933520    | 04154346       | 1,000    | 3,62617879715 | 01158E1       |
|  |   | 0000E0         | 2E0            |          | 8E1           |               |
|  | 5 | -              | 9,4313         | -        | -             | 1,2004218     |
|  |   | 2,582950333000 | 04154346       | ,178     | 6,36632248215 | 16158E1       |
|  |   | 0E1            | 2E0            |          | 8E1           |               |
|  | 2 | 1              | -              | 9,4313   | -             | 5,0769558     |
|  |   |                | 1,293583692    | 04154346 | ,667          | 2,48978845715 |
|  |   |                | 0000E1         | 2E0      | 8E1           | 41158E1       |
|  |   | 3              | -              | 9,4313   | -             | 3,7012549     |
|  |   |                | 8,211716650000 | 04154346 | 1,000         | 3,86548931565 |
|  |   |                | 0E-1           | 2E0      | 8E1           | 82658E1       |
|  |   | 4              | -              | 9,4313   | -             | 5,2341491     |
|  |   |                | 1,450777044    | 04154346 | ,584          | 2,33259510515 |
|  |   |                | 0000E1         | 2E0      | 8E1           | 93158E1       |
|  |   | 5              | -              | 9,4313   | -             | 2,4940055     |
|  |   |                | 1,289366641000 | 04154346 | ,670          | 5,07273879015 |
|  |   |                | 0E1            | 2E0      | 8E1           | 08158E1       |
|  | 3 | 1              | -              | 9,4313   | -             | 5,1590730     |
|  |   |                | 1,375700858    | 04154346 | ,623          | 2,40767129065 |
|  |   |                | 5000E1         | 2E0      | 8E1           | 07658E1       |
|  |   | 2              | -              | 9,4313   | -             | 3,8654893     |
|  |   |                | ,8211716650    | 04154346 | 1,000         | 3,70125498265 |
|  |   |                | 000            | 2E0      | 8E1           | 15658E1       |
|  |   | 4              | -              | 9,4313   | -             | 5,3162663     |
|  |   |                | 1,532894210    | 04154346 | ,541          | 2,25047793865 |
|  |   |                | 5000E1         | 2E0      | 8E1           | 59658E1       |
|  |   | 5              | -              | 9,4313   | -             | 2,5761226     |
|  |   |                | 1,207249474500 | 04154346 | ,714          | 4,99062162365 |
|  |   |                | 0E1            | 2E0      | 8E1           | 74658E1       |
|  | 4 | 1              | -              | 9,4313   | -             | 3,6261787     |
|  |   |                | 1,571933520000 | 04154346 | 1,000         | 3,94056550115 |
|  |   |                | 0E0            | 2E0      | 8E1           | 97158E1       |
|  |   | 2              | -              | 9,4313   | -             | 2,3325951     |
|  |   |                | 1,450777044000 | 04154346 | ,584          | 5,23414919315 |
|  |   |                | 0E1            | 2E0      | 8E1           | 05158E1       |

|   |   |                |          |      |               |           |
|---|---|----------------|----------|------|---------------|-----------|
|   | 3 | -              | 9,4313   |      | -             |           |
|   |   | 1,532894210500 | 04154346 | ,541 | 5,31626635965 | 2,2504779 |
|   |   | 0E1            | 2E0      |      | 8E1           | 38658E1   |
|   | 5 | -              | 9,4313   |      | -             |           |
|   |   | 2,740143685000 | 04154346 | ,149 | 6,52351583415 | 1,0432284 |
|   |   | 0E1            | 2E0      |      | 8E1           | 64158E1   |
| 5 | 1 |                | 9,4313   |      | -             |           |
|   |   | 2,582950333    | 04154346 | ,178 | 1,20042181615 | 6,3663224 |
|   |   | 0000E1         | 2E0      |      | 8E1           | 82158E1   |
|   | 2 |                | 9,4313   |      | -             |           |
|   |   | 1,289366641    | 04154346 | ,670 | 2,49400550815 | 5,0727387 |
|   |   | 0000E1         | 2E0      |      | 8E1           | 90158E1   |
|   | 3 |                | 9,4313   |      | -             |           |
|   |   | 1,207249474    | 04154346 | ,714 | 2,57612267465 | 4,9906216 |
|   |   | 5000E1         | 2E0      |      | 8E1           | 23658E1   |
|   | 4 |                | 9,4313   |      | -             |           |
|   |   | 2,740143685    | 04154346 | ,149 | 1,04322846415 | 6,5235158 |
|   |   | 0000E1         | 2E0      |      | 8E1           | 34158E1   |

\*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

**EK 4 Mimoza İle Tabaklanan Derilere Ait Kimyasal Analiz Test Sonuçları**  
İstatistiksel Analizler

Tukey

HSD

| (I)<br>Dependent Variable | (J)<br>kebrakog<br>rup | (I)<br>kebrakog<br>rup | Mean<br>Difference (I-J)    | Std.<br>Error      | Sig.  | 95% Confidence Interval    |                       |
|---------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|--------------------|-------|----------------------------|-----------------------|
|                           |                        |                        |                             |                    |       | Lower<br>Bound             | Upper<br>Bound        |
| Keb nem                   | 1                      | 2                      | ,7422863100<br>000          | ,20600<br>44761471 | ,074  | -<br>8,41016262827<br>9E-2 | 1,5686742<br>46283E0  |
|                           |                        | 3                      | ,2409766550<br>000          | ,20600<br>44761471 | ,768  | -<br>5,85411281282<br>8E-1 | 1,0673645<br>91283E0  |
|                           |                        | 4                      | 2,290201010<br>0000E0*      | ,20600<br>44761471 | ,001  | 1,4638130<br>73717E0       | 3,1165889<br>46283E0  |
|                           |                        | 5                      | ,7757015250<br>000          | ,20600<br>44761471 | ,063  | -<br>5,06864112827<br>9E-2 | 1,6020894<br>61283E0  |
|                           | 2                      | 1                      | -<br>7,422863100000<br>0E-1 | ,20600<br>44761471 | ,074  | -<br>1,56867424628<br>3E0  | 8,4101626<br>28279E-2 |
|                           |                        | 3                      | -<br>5,013096550000<br>0E-1 | ,20600<br>44761471 | ,244  | -<br>1,32769759128<br>3E0  | 3,2507828<br>12828E-1 |
|                           |                        | 4                      | 1,547914700<br>0000E0*      | ,20600<br>44761471 | ,004  | 7,2152676<br>37172E-1      | 2,3743026<br>36283E0  |
|                           |                        | 5                      | ,0334152150<br>000          | ,20600<br>44761471 | 1,000 | -<br>7,92972721282<br>8E-1 | 8,5980315<br>12828E-1 |
|                           | 3                      | 1                      | -<br>2,409766550000<br>0E-1 | ,20600<br>44761471 | ,768  | -<br>1,06736459128<br>3E0  | 5,8541128<br>12828E-1 |
|                           |                        | 2                      | ,5013096550<br>000          | ,20600<br>44761471 | ,244  | -<br>3,25078281282<br>8E-1 | 1,3276975<br>91283E0  |
|                           |                        | 4                      | 2,049224355<br>0000E0*      | ,20600<br>44761471 | ,001  | 1,2228364<br>18717E0       | 2,8756122<br>91283E0  |

|         |   |                   |                  |       |                   |                   |
|---------|---|-------------------|------------------|-------|-------------------|-------------------|
| 5       |   | ,5347248700       | ,20600           |       | -                 | 1,3611128         |
|         |   | 000               | 44761471         | ,206  | 2,916630662828E-1 | 06283E0           |
| 4       | 1 | -                 | ,20600           |       | -                 | -                 |
|         |   | 2,290201010000    | 44761471         | ,001  | 3,116588946283E0  | 1,463813073717E0  |
|         | 2 | -                 | ,20600           |       | -                 | -                 |
|         |   | 1,547914700000    | 44761471         | ,004  | 2,374302636283E0  | 7,215267637172E-1 |
|         | 3 | -                 | ,20600           |       | -                 | -                 |
|         |   | 2,049224355000    | 44761471         | ,001  | 2,875612291283E0  | 1,222836418717E0  |
|         | 5 | -                 | ,20600           |       | -                 | -                 |
|         |   | 1,514499485000    | 44761471         | ,004  | 2,340887421283E0  | 6,881115487172E-1 |
| 5       | 1 | -                 | ,20600           |       | -                 | 5,0686411         |
|         |   | 7,757015250000    | 44761471         | ,063  | 1,602089461283E0  | 28279E-2          |
|         | 2 | -                 | ,20600           |       | -                 | 7,9297272         |
|         |   | 3,341521500000    | 44761471         | 1,000 | 8,598031512828E-1 | 12828E-1          |
|         | 3 | -                 | ,20600           |       | -                 | 2,9166306         |
|         |   | 5,347248700000    | 44761471         | ,206  | 1,361112806283E0  | 62828E-1          |
|         | 4 | 1,514499485000E0* | ,20600           | ,004  | 6,881115487172E-1 | 2,340887421283E0  |
| Keb     | 1 | 2                 | 5,2266           |       | -                 | 2,8413563         |
| maddesi |   |                   | 7,446960930000E0 | ,640  | 1,351964140282E1  | 26282E1           |
|         | 3 |                   | 5,2266           |       | -                 | 2,8334406         |
|         |   | 7,367803810000E0  | 178395396E0      | ,648  | 1,359879852282E1  | 14282E1           |
|         | 4 |                   | 5,2266           |       | -                 | 1,8909967         |
|         |   | 2,056634980000E0  | 178395396E0      | ,993  | 2,302323731282E1  | 35282E1           |
|         | 5 |                   | 5,2266           |       | -                 | 3,3245136         |
|         |   | 1,2278533865000E1 | 178395396E0      | ,266  | 8,688068467819E0  | 19782E1           |

|   |   |                |          |       |               |           |
|---|---|----------------|----------|-------|---------------|-----------|
| 2 | 1 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 7,446960930000 | 17839539 | ,640  | 2,84135632628 | 1,3519641 |
|   |   | 0E0            | 6E0      |       | 2E1           | 40282E1   |
|   | 3 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 7,915711999999 | 17839539 | 1,000 | 2,10457594528 | 2,0887445 |
|   |   | 1E-2           | 6E0      |       | 2E1           | 21282E1   |
|   | 4 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 9,503595910000 | 17839539 | ,453  | 3,04701982428 | 1,1463006 |
|   |   | 0E0            | 6E0      |       | 2E1           | 42282E1   |
|   | 5 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 4,831572935    | 17839539 | ,876  | 1,61350293978 | 2,5798175 |
|   |   | 0000E0         | 6E0      |       | 2E1           | 26782E1   |
| 3 | 1 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 7,367803810000 | 17839539 | ,648  | 2,83344061428 | 1,3598798 |
|   |   | 0E0            | 6E0      |       | 2E1           | 52282E1   |
|   | 2 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | ,0791571200    | 17839539 | 1,000 | 2,08874452128 | 2,1045759 |
|   |   | 000            | 6E0      |       | 2E1           | 45282E1   |
|   | 4 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 9,424438790000 | 17839539 | ,460  | 3,03910411228 | 1,1542163 |
|   |   | 0E0            | 6E0      |       | 2E1           | 54282E1   |
|   | 5 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 4,910730055    | 17839539 | ,871  | 1,60558722778 | 2,5877332 |
|   |   | 0000E0         | 6E0      |       | 2E1           | 38782E1   |
| 4 | 1 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 2,056634980    | 17839539 | ,993  | 1,89099673528 | 2,3023237 |
|   |   | 0000E0         | 6E0      |       | 2E1           | 31282E1   |
|   | 2 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 9,503595910    | 17839539 | ,453  | 1,14630064228 | 3,0470198 |
|   |   | 0000E0         | 6E0      |       | 2E1           | 24282E1   |
|   | 3 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 9,424438790    | 17839539 | ,460  | 1,15421635428 | 3,0391041 |
|   |   | 0000E0         | 6E0      |       | 2E1           | 12282E1   |
|   | 5 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 1,433516884    | 17839539 | ,177  | 6,63143348781 | 3,5301771 |
|   |   | 5000E1         | 6E0      |       | 9E0           | 17782E1   |
| 5 | 1 | -              | 5,2266   |       | -             |           |
|   |   | 1,227853386500 | 17839539 | ,266  | 3,32451361978 | 8,6880684 |
|   |   | 0E1            | 6E0      |       | 2E1           | 67819E0   |

|         |   |   |                |          |      |               |               |           |
|---------|---|---|----------------|----------|------|---------------|---------------|-----------|
|         |   | 2 | -              | 5,2266   |      | -             |               | 1,6135029 |
|         |   |   | 4,831572935000 | 17839539 | ,876 | 2,57981752678 |               | 39782E1   |
|         |   |   | 0E0            | 6E0      |      | 2E1           |               |           |
|         |   | 3 | -              | 5,2266   |      | -             |               | 1,6055872 |
|         |   |   | 4,910730055000 | 17839539 | ,871 | 2,58773323878 |               | 27782E1   |
|         |   |   | 0E0            | 6E0      |      | 2E1           |               |           |
|         |   | 4 | -              | 5,2266   |      | -             |               | 6,6314334 |
|         |   |   | 1,433516884500 | 17839539 | ,177 | 3,53017711778 |               | 87819E0   |
|         |   |   | 0E1            | 6E0      |      | 2E1           |               |           |
| Keb yağ | 1 | 2 | -              | ,16635   |      | -             |               | -         |
|         |   |   | 1,404575886500 | 66571790 | ,002 | 2,07191640833 | 7,37235364661 |           |
|         |   |   | 0E0*           |          |      | 9E0           | 4E-1          |           |
|         |   | 3 | -              | ,16635   |      | -             |               | 4,3675332 |
|         |   |   | 2,305871970000 | 66571790 | ,660 | 8,97927718838 | 48386E-1      |           |
|         |   |   | 0E-1           |          |      | 6E-1          |               |           |
|         |   | 4 | -              | ,16635   |      | -             |               | -         |
|         |   |   | 9,041587160000 | 66571790 | ,015 | 1,57149923783 | 2,36818194161 |           |
|         |   |   | 0E-1*          |          |      | 9E0           | 4E-1          |           |
|         |   | 5 | -              | ,16635   |      | -             |               | -         |
|         |   |   | 1,298108394500 | 66571790 | ,003 | 1,96544891633 | 6,30767872661 |           |
|         |   |   | 0E0*           |          |      | 9E0           | 4E-1          |           |
|         | 2 | 1 | 1,404575886    | ,16635   | ,002 | 7,3723536     | 2,0719164     |           |
|         |   |   | 5000E0*        | 66571790 |      | 46614E-1      | 08339E0       |           |
|         |   | 3 | 1,173988689    | ,16635   | ,005 | 5,0664816     | 1,8413292     |           |
|         |   |   | 5000E0*        | 66571790 |      | 76614E-1      | 11339E0       |           |
|         |   | 4 | ,5004171705    | ,16635   |      | -             | 1,1677576     |           |
|         |   |   | 000            | 66571790 | ,134 | 1,66923351338 | 92339E0       |           |
|         |   |   |                |          |      | 6E-1          |               |           |
|         |   | 5 | ,1064674920    | ,16635   |      | -             | 7,7380801     |           |
|         |   |   | 000            | 66571790 | ,961 | 5,60873029838 | 38386E-1      |           |
|         |   |   |                |          |      | 6E-1          |               |           |
|         | 3 | 1 | ,2305871970    | ,16635   | ,660 | 4,36753324838 | 8,9792771     |           |
|         |   |   | 000            | 66571790 |      | 6E-1          | 88386E-1      |           |
|         |   | 2 | -              | ,16635   |      | -             | -             |           |
|         |   |   | 1,173988689500 | 66571790 | ,005 | 1,84132921133 | 5,06648167661 |           |
|         |   |   | 0E0*           |          |      | 9E0           | 4E-1          |           |
|         |   | 4 | -              | ,16635   |      | -             | -             |           |
|         |   |   | 6,735715190000 | 66571790 | ,048 | 1,34091204083 | 6,23099716137 |           |
|         |   |   | 0E-1*          |          |      | 9E0           | 7E-3          |           |

|                     |   |                              |                    |      |                            |                            |
|---------------------|---|------------------------------|--------------------|------|----------------------------|----------------------------|
| 5                   |   | -<br>1,067521197500<br>0E0*  | ,16635<br>66571790 | ,007 | -<br>1,73486171933<br>9E0  | -<br>4,00180675661<br>4E-1 |
| 4                   | 1 | ,9041587160<br>000*          | ,16635<br>66571790 | ,015 | 2,3681819<br>41614E-1      | 1,5714992<br>37839E0       |
|                     | 2 | -<br>5,004171705000<br>0E-1  | ,16635<br>66571790 | ,134 | -<br>1,16775769233<br>9E0  | 1,6692335<br>13386E-1      |
|                     | 3 | ,6735715190<br>000*          | ,16635<br>66571790 | ,048 | 6,2309971<br>61377E-3      | 1,3409120<br>40839E0       |
|                     | 5 | -<br>3,939496785000<br>0E-1  | ,16635<br>66571790 | ,261 | -<br>1,06129020033<br>9E0  | 2,7339084<br>33386E-1      |
|                     | 5 | 1,298108394<br>5000E0*       | ,16635<br>66571790 | ,003 | 6,3076787<br>26614E-1      | 1,9654489<br>16339E0       |
|                     | 2 | -<br>1,064674920000<br>0E-1  | ,16635<br>66571790 | ,961 | -<br>7,73808013838<br>6E-1 | 5,6087302<br>98386E-1      |
|                     | 3 | 1,067521197<br>5000E0*       | ,16635<br>66571790 | ,007 | 4,0018067<br>56614E-1      | 1,7348617<br>19339E0       |
|                     | 4 | ,3939496785<br>000           | ,16635<br>66571790 | ,261 | -<br>2,73390843338<br>6E-1 | 1,0612902<br>00339E0       |
|                     | 2 | -<br>5,445296935000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,000 | -<br>6,08591204453<br>0E-1 | -<br>4,80468182547<br>0E-1 |
| Keb suda<br>çözünen | 3 | -<br>1,933127760000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,000 | -<br>2,57374286953<br>0E-1 | -<br>1,29251265047<br>0E-1 |
|                     | 4 | -<br>8,869758650000<br>0E-2* | ,01596<br>94465827 | ,014 | -<br>1,52759097453<br>0E-1 | -<br>2,46360755470<br>4E-2 |
|                     | 5 | -<br>2,067734305000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,000 | -<br>2,70834941453<br>0E-1 | -<br>1,42711919547<br>0E-1 |
|                     | 2 | ,5445296935<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,000 | 4,8046818<br>25470E-1      | 6,0859120<br>44530E-1      |
|                     | 3 | ,3512169175<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,000 | 2,8715540<br>65470E-1      | 4,1527842<br>84530E-1      |

|                            |   |                              |                    |      |                            |                            |
|----------------------------|---|------------------------------|--------------------|------|----------------------------|----------------------------|
|                            | 4 | ,4558321070<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,000 | 3,9177059<br>60470E-1      | 5,1989361<br>79530E-1      |
|                            | 5 | ,3377562630<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,000 | 2,7369475<br>20470E-1      | 4,0181777<br>39530E-1      |
| 3                          | 1 | ,1933127760<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,000 | 1,2925126<br>50470E-1      | 2,5737428<br>69530E-1      |
|                            | 2 | -<br>3,512169175000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,000 | -<br>4,15278428453<br>0E-1 | -<br>2,87155406547<br>0E-1 |
|                            | 4 | ,1046151895<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,007 | 4,0553678<br>54704E-2      | 1,6867670<br>04530E-1      |
|                            | 5 | -<br>1,346065450000<br>0E-2  | ,01596<br>94465827 | ,906 | -<br>7,75221654529<br>6E-2 | 5,0600856<br>45296E-2      |
| 4                          | 1 | ,0886975865<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,014 | 2,4636075<br>54704E-2      | 1,5275909<br>74530E-1      |
|                            | 2 | -<br>4,558321070000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,000 | -<br>5,19893617953<br>0E-1 | -<br>3,91770596047<br>0E-1 |
|                            | 3 | -<br>1,046151895000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,007 | -<br>1,68676700453<br>0E-1 | -<br>4,05536785470<br>4E-2 |
|                            | 5 | -<br>1,180758440000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,004 | -<br>1,82137354953<br>0E-1 | -<br>5,40143330470<br>4E-2 |
| 5                          | 1 | ,2067734305<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,000 | 1,4271191<br>95470E-1      | 2,7083494<br>14530E-1      |
|                            | 2 | -<br>3,377562630000<br>0E-1* | ,01596<br>94465827 | ,000 | -<br>4,01817773953<br>0E-1 | -<br>2,73694752047<br>0E-1 |
|                            | 3 | ,0134606545<br>000           | ,01596<br>94465827 | ,906 | -<br>5,06008564529<br>6E-2 | 7,7522165<br>45296E-2      |
|                            | 4 | ,1180758440<br>000*          | ,01596<br>94465827 | ,004 | 5,4014333<br>04704E-2      | 1,8213735<br>49530E-1      |
| Keb suda 1 2<br>çözünmeyen |   | ,1497712985<br>000           | ,05246<br>29309360 | ,157 | -<br>6,06839985809<br>6E-2 | 3,6022659<br>55810E-1      |

|  |   |                |             |        |               |               |
|--|---|----------------|-------------|--------|---------------|---------------|
|  | 3 | -              | ,05246      |        | -             | -             |
|  |   | 2,901285310000 | 29309360    | ,014   | 5,00583828081 | 7,96732339190 |
|  |   | 0E-1*          |             |        | 0E-1          | 4E-2          |
|  | 4 | ,1043224685    | ,05246      |        | -             | 3,1477776     |
|  |   | 000            | 29309360    | ,384   | 1,06132828581 | 55810E-1      |
|  |   |                |             |        | 0E-1          |               |
|  | 5 | ,1598960790    | ,05246      |        | -             | 3,7035137     |
|  |   | 000            | 29309360    | ,129   | 5,05592180809 | 60810E-1      |
|  |   |                |             |        | 6E-2          |               |
|  | 2 | 1              | -           |        | -             | 6,0683998     |
|  |   | 1,497712985000 | 29309360    | ,157   | 3,60226595581 | 58096E-2      |
|  |   | 0E-1           |             |        | 0E-1          |               |
|  | 3 | -              | ,05246      |        | -             | -             |
|  |   | 4,398998295000 | 29309360    | ,002   | 6,50355126581 | 2,29444532419 |
|  |   | 0E-1*          |             |        | 0E-1          | 0E-1          |
|  | 4 | -              | ,05246      |        | -             | 1,6500646     |
|  |   | 4,544883000000 | 29309360    | ,898   | 2,55904127081 | 70810E-1      |
|  |   | 0E-2           |             |        | 0E-1          |               |
|  | 5 | ,0101247805    | ,05246      |        | -             | 2,2058007     |
|  |   | 000            | 29309360    | 1,000  | 2,00330516581 | 75810E-1      |
|  |   |                |             |        | 0E-1          |               |
|  | 3 | 1              | ,2901285310 | ,05246 |               | 5,0058382     |
|  |   | 000*           | 29309360    | ,014   | 7,9673233     | 80810E-1      |
|  |   |                |             |        | 91904E-2      |               |
|  | 2 | ,4398998295    | ,05246      |        | 2,2944453     | 6,5035512     |
|  |   | 000*           | 29309360    | ,002   | 24190E-1      | 65810E-1      |
|  | 4 | ,3944509995    | ,05246      |        | 1,8399570     | 6,0490629     |
|  |   | 000*           | 29309360    | ,004   | 24190E-1      | 65810E-1      |
|  | 5 | ,4500246100    | ,05246      |        | 2,3956931     | 6,6047990     |
|  |   | 000*           | 29309360    | ,002   | 29190E-1      | 70810E-1      |
|  | 4 | 1              | -           |        | -             | 1,0613282     |
|  |   | 1,043224685000 | 29309360    | ,384   | 3,14777765581 | 85810E-1      |
|  |   | 0E-1           |             |        | 0E-1          |               |
|  | 2 | ,0454488300    | ,05246      |        | -             | 2,5590412     |
|  |   | 000            | 29309360    | ,898   | 1,65006467081 | 70810E-1      |
|  |   |                |             |        | 0E-1          |               |
|  | 3 | -              | ,05246      |        | -             | -             |
|  |   | 3,944509995000 | 29309360    | ,004   | 6,04906296581 | 1,83995702419 |
|  |   | 0E-1*          |             |        | 0E-1          | 0E-1          |
|  |   |                |             |        |               |               |
|  |   |                |             |        |               |               |

|              |   |                              |                            |                           |                            |                            |                      |
|--------------|---|------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------|
| 5            |   | ,0555736105<br>000           | ,05246<br>29309360         | ,820                      | -<br>1,54881686581<br>0E-1 | 2,6602890<br>75810E-1      |                      |
| 5            | 1 | -<br>1,598960790000<br>0E-1  | ,05246<br>29309360         | ,129                      | -<br>3,70351376081<br>0E-1 | 5,0559218<br>08096E-2      |                      |
|              | 2 | -<br>1,012478050000<br>0E-2  | ,05246<br>29309360         | 1,000                     | -<br>2,20580077581<br>0E-1 | 2,0033051<br>65810E-1      |                      |
|              | 3 | -<br>4,500246100000<br>0E-1* | ,05246<br>29309360         | ,002                      | -<br>6,60479907081<br>0E-1 | -<br>2,39569312919<br>0E-1 |                      |
|              | 4 | -<br>5,557361050000<br>0E-2  | ,05246<br>29309360         | ,820                      | -<br>2,66028907581<br>0E-1 | 1,5488168<br>65810E-1      |                      |
| Keb<br>tanen | 1 | 2                            | -<br>6,389912955000<br>0E0 | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,729                       | -<br>2,68991304578<br>1E1  | 1,4119304<br>54781E1 |
|              |   | 3                            | -<br>6,894751965000<br>0E0 | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,679                       | -<br>2,74039694678<br>1E1  | 1,3614465<br>53781E1 |
|              | 2 | 4                            | ,6549678000<br>000         | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | 1,000                      | -<br>1,98542497028<br>1E1  | 2,1164185<br>30281E1 |
|              |   | 5                            | -<br>1,170924965000<br>0E1 | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,283                       | -<br>3,22184671528<br>1E1  | 8,7999678<br>52806E0 |
|              |   | 1                            | 6,389912955<br>0000E0      | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,729                       | -<br>1,41193045478<br>1E1  | 2,6899130<br>45781E1 |
| 2            | 3 | -<br>5,048390100000<br>0E-1  | 5,1125<br>99570192<br>4E0  | 1,000                     | -<br>2,10140565128<br>1E1  | 2,0004378<br>49281E1       |                      |
|              | 4 | 7,044880755<br>0000E0        | 5,1125<br>99570192<br>4E0  | ,664                      | -<br>1,34643367478<br>1E1  | 2,7554098<br>25781E1       |                      |
|              | 5 | -<br>5,319336695000<br>0E0   | 5,1125<br>99570192<br>4E0  | ,828                      | -<br>2,58285541978<br>1E1  | 1,5189880<br>80781E1       |                      |

|                            |        |                             |                           |       |                           |                      |
|----------------------------|--------|-----------------------------|---------------------------|-------|---------------------------|----------------------|
| 3                          | 1      | 6,894751965<br>0000E0       | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,679  | 1,36144655378<br>1E1      | 2,7403969<br>46781E1 |
|                            | 2      | ,5048390100<br>000          | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | 1,000 | 2,00043784928<br>1E1      | 2,1014056<br>51281E1 |
|                            | 4      | 7,549719765<br>0000E0       | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,614  | 1,29594977378<br>1E1      | 2,8058937<br>26781E1 |
|                            | 5      | -<br>4,814497685000<br>0E0  | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,870  | -<br>2,53237151878<br>1E1 | 1,5694719<br>81781E1 |
|                            |        |                             |                           |       |                           |                      |
| 4                          | 1      | -<br>6,549678000000<br>0E-1 | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | 1,000 | -<br>2,11641853028<br>1E1 | 1,9854249<br>70281E1 |
|                            | 2      | -<br>7,044880755000<br>0E0  | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,664  | -<br>2,75540982578<br>1E1 | 1,3464336<br>74781E1 |
|                            | 3      | -<br>7,549719765000<br>0E0  | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,614  | -<br>2,80589372678<br>1E1 | 1,2959497<br>73781E1 |
|                            | 5      | -<br>1,236421745000<br>0E1  | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,248  | -<br>3,28734349528<br>1E1 | 8,1450000<br>52806E0 |
|                            |        |                             |                           |       |                           |                      |
| 5                          | 1      | 1,170924965<br>0000E1       | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,283  | -<br>8,79996785280<br>6E0 | 3,2218467<br>15281E1 |
|                            | 2      | 5,319336695<br>0000E0       | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,828  | -<br>1,51898808078<br>1E1 | 2,5828554<br>19781E1 |
|                            | 3      | 4,814497685<br>0000E0       | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,870  | -<br>1,56947198178<br>1E1 | 2,5323715<br>18781E1 |
|                            | 4      | 1,236421745<br>0000E1       | 5,1125<br>99570192<br>4E0 | ,248  | -<br>8,14500005280<br>6E0 | 3,2873434<br>95281E1 |
|                            |        |                             |                           |       |                           |                      |
| Keb<br>tabaklama<br>sayısı | 1<br>2 | -<br>1,293583692000<br>0E1  | 9,4313<br>04154346<br>2E0 | ,667  | -<br>5,07695584115<br>8E1 | 2,4897884<br>57158E1 |

|  |   |                |                |          |               |               |
|--|---|----------------|----------------|----------|---------------|---------------|
|  | 3 | -              | 9,4313         | -        | -             | 2,4076712     |
|  |   | 1,375700858500 | 04154346       | ,623     | 5,15907300765 | 90658E1       |
|  |   | 0E1            | 2E0            |          | 8E1           |               |
|  | 4 | -              | 9,4313         | -        | -             | 3,9405655     |
|  |   | 1,571933520    | 04154346       | 1,000    | 3,62617879715 | 01158E1       |
|  |   | 0000E0         | 2E0            |          | 8E1           |               |
|  | 5 | -              | 9,4313         | -        | -             | 1,2004218     |
|  |   | 2,582950333000 | 04154346       | ,178     | 6,36632248215 | 16158E1       |
|  |   | 0E1            | 2E0            |          | 8E1           |               |
|  | 2 | 1              | -              | 9,4313   | -             | 5,0769558     |
|  |   |                | 1,293583692    | 04154346 | ,667          | 2,48978845715 |
|  |   |                | 0000E1         | 2E0      | 8E1           | 41158E1       |
|  |   | 3              | -              | 9,4313   | -             | 3,7012549     |
|  |   |                | 8,211716650000 | 04154346 | 1,000         | 3,86548931565 |
|  |   |                | 0E-1           | 2E0      | 8E1           | 82658E1       |
|  |   | 4              | -              | 9,4313   | -             | 5,2341491     |
|  |   |                | 1,450777044    | 04154346 | ,584          | 2,33259510515 |
|  |   |                | 0000E1         | 2E0      | 8E1           | 93158E1       |
|  |   | 5              | -              | 9,4313   | -             | 2,4940055     |
|  |   |                | 1,289366641000 | 04154346 | ,670          | 5,07273879015 |
|  |   |                | 0E1            | 2E0      | 8E1           | 08158E1       |
|  | 3 | 1              | -              | 9,4313   | -             | 5,1590730     |
|  |   |                | 1,375700858    | 04154346 | ,623          | 2,40767129065 |
|  |   |                | 5000E1         | 2E0      | 8E1           | 07658E1       |
|  |   | 2              | -              | 9,4313   | -             | 3,8654893     |
|  |   |                | ,8211716650    | 04154346 | 1,000         | 3,70125498265 |
|  |   |                | 000            | 2E0      | 8E1           | 15658E1       |
|  |   | 4              | -              | 9,4313   | -             | 5,3162663     |
|  |   |                | 1,532894210    | 04154346 | ,541          | 2,25047793865 |
|  |   |                | 5000E1         | 2E0      | 8E1           | 59658E1       |
|  |   | 5              | -              | 9,4313   | -             | 2,5761226     |
|  |   |                | 1,207249474500 | 04154346 | ,714          | 4,99062162365 |
|  |   |                | 0E1            | 2E0      | 8E1           | 74658E1       |
|  | 4 | 1              | -              | 9,4313   | -             | 3,6261787     |
|  |   |                | 1,571933520000 | 04154346 | 1,000         | 3,94056550115 |
|  |   |                | 0E0            | 2E0      | 8E1           | 97158E1       |
|  |   | 2              | -              | 9,4313   | -             | 2,3325951     |
|  |   |                | 1,450777044000 | 04154346 | ,584          | 5,23414919315 |
|  |   |                | 0E1            | 2E0      | 8E1           | 05158E1       |

|   |   |                |          |      |               |           |
|---|---|----------------|----------|------|---------------|-----------|
|   | 3 | -              | 9,4313   |      | -             |           |
|   |   | 1,532894210500 | 04154346 | ,541 | 5,31626635965 | 2,2504779 |
|   |   | 0E1            | 2E0      |      | 8E1           | 38658E1   |
|   | 5 | -              | 9,4313   |      | -             |           |
|   |   | 2,740143685000 | 04154346 | ,149 | 6,52351583415 | 1,0432284 |
|   |   | 0E1            | 2E0      |      | 8E1           | 64158E1   |
| 5 | 1 |                | 9,4313   |      | -             |           |
|   |   | 2,582950333    | 04154346 | ,178 | 1,20042181615 | 6,3663224 |
|   |   | 0000E1         | 2E0      |      | 8E1           | 82158E1   |
|   | 2 |                | 9,4313   |      | -             |           |
|   |   | 1,289366641    | 04154346 | ,670 | 2,49400550815 | 5,0727387 |
|   |   | 0000E1         | 2E0      |      | 8E1           | 90158E1   |
|   | 3 |                | 9,4313   |      | -             |           |
|   |   | 1,207249474    | 04154346 | ,714 | 2,57612267465 | 4,9906216 |
|   |   | 5000E1         | 2E0      |      | 8E1           | 23658E1   |
|   | 4 |                | 9,4313   |      | -             |           |
|   |   | 2,740143685    | 04154346 | ,149 | 1,04322846415 | 6,5235158 |
|   |   | 0000E1         | 2E0      |      | 8E1           | 34158E1   |

\*. The mean difference is significant at the 0.05 level.