



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



**FARKLI KONDENZASYON DERECELERİNE
SAHİP SENTETİK TANENLERİN SENTEZLENMESİ
VE TABAKLAMA YETENEKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Alaeddin HABBABA

Deri Mühendisliği Anabilim Dalı
Deri Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

İzmir
2021

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**FARKLI KONDENZASYON DERECELERİNE
SAHİP SENTETİK TANENLERİN SENTEZLENMESİ
VE TABAKLAMA YETENEKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Alaeddin HABBABA

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Onur Yılmaz

Deri Mühendisliği Anabilim Dalı
Deri Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

İzmir
2021

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi / Doktora Tezi olarak sunduğum “*Farklı Kondenzasyon Derecelerine Sahip Sentetik Tanenlerin Sentezlenmesi Ve Tabaklama Yeteneklerinin İncelenmesi*” 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.

27 / 08 / 2021

Alaeddin HABBABA

ÖZET**FARKLI KONDENZASYON DERECELERİNE SAHİP SENTETİK
TANENLERİN SENTEZLENMESİ VE TABAKLAMA
YETENEKLERİNİN İNCELENMESİ**

HABBABA, Alaeddin

Yüksek Lisans Tezi, Deri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Onur YILMAZ

Ağustos 2021, 74 sayfa

Sentetik tanenler çok uzun yıllardır deri üretiminde özellikle deriyi doldurma ve bitkisel tanenlerin performansını artırma amaçlı olarak kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda kromsuz derilere olan talebin artmasıyla beraber tabaklama işleminde de kullanımı önemli derecede artış göstermiştir. Bundan yola çıkarak tez çalışmasında Fenol/Üre/Formaldehit çıkış maddesi olan sentetik tanenleri farklı mol oranları kullanılarak sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde sıcaklık, su miktarı, fenolün sülfonlama derecesi, polimerizasyon sıcaklığı ve süresi, pH gibi parametreler çeşitlendirilerek yapılan çok sayıda deneme yapılmış ve en uygun sonucu veren koşullar optimize edilmiştir. Ardından optimizasyon çalışmalarında elde ettiğimiz bilgilerden yola çıkarak başarılı sonuç veren reaksiyon koşulları altında, beş farklı teorik kondenzasyon derecesine sahip sentetik tanen örnekleri büyük ölçekli olarak üretilmiştir. Üretilen nihai sentetik tanenlerin çeşitli fiziksel özellikleri incelenmiş, yapıları FTIR spektroskopisi, molekül ağırlıkları ise GPC ile analiz edilmiştir. Elde edilen sentetik tanenler koyun derilerinin tabaklamasında tek başına tabaklayıcı olarak kullanılmış, tabaklama yetenekleri ile derilere verdiği diğer özellikler araştırılmıştır.

İşlenmiş tüm deriler fiziksel testlere tabi tutulmuştur. Yaş işlemleri tamamlanmış olan derilere (TS EN ISO 2589 (2016)), büzülme sıcaklığı tayini (TS EN ISO 3380 (2016)), kopma dayanımı ve uzama tayini (TS EN ISO 3376 (2020)), hızlandırılmış yaşlanma ile renkte değişim testi (TS EN ISO 17228

(2015)) uygulanmış, UV ışını ve sıcaklık altında yaşlanma davranışı ve renkteki değişimleri incelenmiş, ayrıca serbest formaldehit içerikleri de (TS EN ISO 17226-1 (2021)) analiz edilmiştir.

Elde edilen bulgularda sentetik tanenlerin çok iyi bir tabaklama yeteneğine sahip olduğu görülmüştür. Nitekim tüm derilerde 70 °C'nin üzerinde büzülme sıcaklıkları tespit edilmiştir. Ayrıca sintanların derilere iyi bir dolgunluk kazandırdığı, yüksek beyazlıkta deriler elde edildiği de gözlenmiştir. Sintanların teorik olarak hesaplanan kondenzasyon dereceleri arttıkça derilerin kalınlıklarında ve büzülme sıcaklıklarında da oransal olarak artış görülmüştür. Derilerde yapılan mekanik testler sonucunda derilerde olumsuz bir durum veya mekanik dayanımlarda zayıflama tespit edilmemiştir. Bununla birlikte ticari sintan ile üretilen deriye kıyasla kopma dayanımının olumsuz etkilenmediği, uzamanın ve yırtılma dayanımının bir miktar azaldığı görülmüştür. Yaşlandırma sonrası yapılan renk ölçümlerinde deri renginin beyazlığını daha iyi koruduğu ve yaşlandırma testinden ticari sintana göre daha az etkilendiği tespit edilmiştir. Derilerde yapılan serbest formaldehit analizi sonrasında derilerin formaldehit içeriklerinin istenen sınırlar dahilinde olduğu, formaldehit mol oranındaki artış ile oransal olarak bir miktar artış gösterdiği de belirlenmiştir. Sonuç olarak üretilen sintanların tabaklama, doldurma özelliklerinin çok iyi olduğu, yaşlanma dayanımı yüksek beyaz renkli, serbest formaldehit içeriklerinin limit değerler içerisinde olan deriler elde edildiği tespit edilmiştir. Sintanların kondenzasyon derecesindeki artışın belli bir noktaya kadar derinin dolgunluğunu ve büzülme sıcaklığını arttırdığı, daha ileri seviyelerdeki kondenzasyon derecesinin ise büzülme sıcaklığına etkisi olmadığı, derinin tutumunu bir miktar sertleştirdiği görülmüştür. Bununla beraber tez çalışmasının, sintanların üretimi konusunda ileride sanayiye katkı sağlayacak bir bilgi ve deneyim kazandırması açısından üniversitemiz, bölgemiz ve ülkemize faydalı olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar sözcükler: Deri, sentetik tanen, sintan, kondenzasyon derecesi, tabaklama etkisi.

ABSTRACT**THE SYNTHESIS OF SYNTHETIC TANNINS WITH DIFFERENT
CONDENSATION DEGREES AND INVESTIGATION ON THEIR
TANNING ABILITIES**

HABBABA, Alaeddin

MSc in leather Eng.

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Onur YILMAZ

August 2021, 74 pages

Synthetic tannins have been used in leather production for many years, especially for the purpose of filling the leather and increasing the performance of vegetable tannins. Especially in recent years, with the increase in demand for chrome-free leather, its use in tanning has increased significantly. Based on this, synthesis experiments were carried out by using different mole ratios of synthetic tannins, which are Phenol/Urea/Formaldehyde starting materials. In these trials, many parameters were tested by varying parameters such as temperature, water amount, sulfonation degree of phenol, polymerization temperature and time, pH, and the conditions that gave the most suitable results were optimized. Then, based on the information we obtained in the optimization studies, synthetic tannins with five different condensation degrees were produced on a large scale. Various physical properties of the final synthetic tannins produced were investigated, their structures were analyzed by FTIR spectrometer and their molecular weights were analyzed by GPC. Synthetic tannins with different theoretical condensation degrees were used as sole tanning agent in the tanning of sheepskins, and their tanning abilities and other properties of leathers were investigated.

All processed leathers have been subjected to physical tests. These tests are as follows; Determination of thickness (TS EN ISO 2589 (2016)), Determination of shrinkage temperature (TS EN ISO 3380 (2016)), Determination of tensile strength and elongation (TS EN ISO 3376 (2020)), Color change test with accelerated aging (TS EN ISO 17228 (2015)), aging behavior and changes in

color after exposure to UV light and temperature, free formaldehyde content of the leathers (TS EN ISO 17226-1 (2021)).

In the obtained findings, it was seen that synthetic tannins had a very good tanning ability. As a matter of fact, shrinkage temperatures above 70 °C were detected in all leathers. It has also been observed that syntans gave good fullness to the leathers and white leathers are obtained. As the theoretical degree of condensation of syntans increased, a proportional increase was observed in the thickness and shrinkage temperature of the skins. As a result of the mechanical tests performed on the leathers, no adverse conditions or weakening in the mechanical strengths were detected. However, it was observed that the tensile strength was not adversely affected compared to the leather produced with commercial syntan, and the elongation and tear strength were slightly reduced. In the color measurements made after aging, it was determined that the skin color preserved its whiteness and was less affected by the aging test than commercial syntan. After the free formaldehyde analysis on the leathers, it was determined that the formaldehyde contents of the leathers were within the desired limits, and it increased proportionally with the increase in the formaldehyde molar ratio. As a result, it has been determined that the tanning and filling properties of the syntans produced were very good, white coloured leathers with high aging resistance were obtained. The level of free formaldehyde content in the leathers were found to be within the limit values. It has been observed that the increase in the degree of condensation of syntans increases the fullness and shrinkage temperature of the leather up to a certain point, while the degree of condensation at higher levels has no effect on the shrinkage temperature and slightly hardens the handle of the leather. However, it has been concluded that the thesis study is beneficial for our university, our region and our country in terms of providing knowledge and experience that will contribute to the industry in the future on the production of syntans.

Key word: Leather, synthetic tannins, syntans, condensation, tanning effect.

ÖNSÖZ

Son yıllarda wet-white tabaklanmış derilere olan talebin artmasıyla wet-white tabaklamada kullanılan sentetik tanenlerin önemi artış göstermiştir. Bu çalışmada farklı kondenzasyon derecelerine sahip olacak şekilde Fenol/Üre/Formaldehit mol oranları teorik olarak hesaplanmış reçinelerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla çıkış maddelerinin mol oranları çeşitlendirilerek çok sayıda deneme yapılmış, farklı reaksiyon koşulları ve parametreleri araştırılmış ve optimizasyonu yapılmıştır. Ardından en iyi sonuç veren sentetik tanen örnekleri tespit edilerek deri uygulamalarında kullanılmak üzere büyük ölçekli olarak üretilmiştir.

Nihai olarak elde edilen beş farklı sentetik tanen örneklerinin çeşitli fiziksel özellikleri incelenmiş, ayrıca FT-IR yapı tayini ve GPC ile molekül ağırlığı analiz edilmiştir. Sentetik tanenler ayrıca deri üretiminin tabaklama aşamasında tek başına tabaklayıcı olarak kullanılmıştır. Elde edilen deri örnekleri; kalınlık artışları, büzülme sıcaklığı, kopma dayanımı ve uzama yüzdesi, ısı ve UV-ışını altında renk değişimi, formaldehit içeriği gibi özellikleri açısından incelenmiştir.

Elde edilen bulgular neticesinde, fonksiyonel özelliklere sahip deri üretiminde farklı kondenzasyon derecelerinde sentezlenen sentetik tanenlerin ikame tabaklama maddesi olarak kullanıma uygun olduğu, bunlarla üretilen derilerin iyi büzülme sıcaklıkları gösterdiği ve yeterli fiziksel özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

İZMİR

27/08/2021

Alaeddin HABBABA



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇ KA ÇİZELGELER DİZİNİ PAK	i
KABUL VE ONAY.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI.....	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
İÇİNDEKİLER	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	17
3.1. Materyal.....	17
3.2. Yöntem	18
3.2.1. Sintanların sentezi.....	18
3.2.2. Sentetik tabaklama maddelerinin sentezlerine ait ön denemeler ve reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu	20
3.2.3. Optimize edilmiş şartlarda farklı kondenzasyon derecelerine sahip sintanların sentezlenmesi	23
3.2.4. Sintanların deri üzerindeki uygulamaları.....	24
3.2.5. Sintanlarda yapılan Karakterizasyonlar	26
3.2.5.1. Sintan örneklerine yapılan organoleptik değerlendirmeler ve pH tayini..	26
3.2.5.2. Katı Madde Tayini	27
3.2.5.3. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) ile Yapı Tayini	27
3.2.5.4. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile molekül ağırlığı tayini	28

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.6. Deride yapılan karakterizasyonlar	29
3.2.6.1. Testler ve analizler için numune alma	29
3.2.6.2. Kalınlık artışı.....	30
3.2.6.3. Büzülme sıcaklığı testi	31
3.2.6.4. Çekme/Yırtılma dayanımı testi	32
3.2.6.5. Hızlandırılmış yaşlanma ile renkte değişim testi	34
3.2.6.6. Derilerin UV ve ısı ile yaşlandırma sonrası renkteki değişimlerinin belirlenmesi.....	35
3.2.6.7. Formaldehit tayini	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
4.1. Fenol-Üre-Formaldehit reçinelerinin sentezine ilişkin ön denemeler ve reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu	40
4.1.1. Sülfonlama etkinliği.....	40
4.1.2. Su miktarı.....	41
4.1.3. Karıştırma etkinliği	41
4.1.4. Formaldehit damlatma hızı	41
4.1.5. Reaksiyon sıcaklığı	42
4.1.6. pH değişiminin sintanların renkleri üzerinde etkisi	42
4.2. Optimize edilmiş sintan örneklerinin katı madde ve pH değerleri	44
4.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile Yapı Tayini.....	45
4.4. Kalınlık artışı ve Büzülme sıcaklığı testi	51
4.5. Kopma/Yırtılma mukavemeti testi.....	52
4.6. Hızlandırılmış yaşlandırma ile renkte değişim testi.....	53
4.7. Derilerin UV ve ısı ile yaşlandırma sonrası renkteki değişimlerinin belirlenmesi.....	54
4.8. Formaldehit tayini	62

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.9. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile molekül ağırlığı tayini	65
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	66
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	68
TEŞEKKÜR	73
ÖZGEÇMİŞ.....	74



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2. 1. Kraft ligninin parçalanma sonucu meydana gelen ürünlerin kimyasal yapıları.	9
Şekil 2. 2. Üre – formaldehit reaksiyonları.	13
Şekil 3. 1. Sintan üretiminde kullanılan reaksiyon düzeneği.	17
Şekil 3. 2. Nerodol ve novalak tipi reaksiyonların kimyasal gösterimi.	18
Şekil 3. 3. Sülfonasyon derecesi ile sintanların tabaklama yeteneği arasındaki ilişki.	19
Şekil 3. 4. Fenol-üre-formaldehit kondenzasyon reaksiyonu.	19
Şekil 3. 5. Dijital pH-metre cihazı.	26
Şekil 3. 6. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) cihazı.	27
Şekil 3. 7. Çalışmada kullanılan Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) cihazı.	28
Şekil 3. 8. Fiziksel ve kimyasal analizler için mamul derilerden örnek alma bölgelerini gösteren temsili görsel.	29
Şekil 3. 9. SATRA THICKNESS GAUGE marka mikrometre tipi kalınlık ölçüm cihazı.	30
Şekil 3. 10. Büzülme sıcaklığı test düzeneği.	31
Şekil 3. 11. AUTOGRAPH AG-IS SHIMADZU markalı Gerilme Dayanımı Test Cihazı.	32
Şekil 3. 12. Çift Kenar yırtılma dayanımı testinde kullanılan cihazın örnek tutucu çenelerinin teknik çizimi.	33
Şekil 3. 13. Yaşlandırmada kullanılan etüv.	34
Şekil 3. 14. UV lambalar içeren ve sıcaklık ayarlı yaşlandırma cihazı.	35

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3. 15. Derilerin renk ölçümlerinde kullanılan Konica Minolta Marka Spektrofotometre.	35
Şekil 3. 16. Sintanlar ile tabaklanmış deri örnekleri.....	37
Şekil 3. 17. Öğütülmüş deri örnekleri.....	37
Şekil 3. 18. Ekstraksiyon için kullanılan çalkalama cihazı.	38
Şekil 3. 19. Filtrasyon işleminde kullanılan düzenek.	38
Şekil 3. 20. HPLC cihazına verilmek üzere örneklerin hazırlanması.....	39
Şekil 3. 21. Agilent 1200 Series marka HPLC cihazı.....	39
Şekil 4. 1. Fenolün sülfonlama derecesi ve bekleme süresine bağlı renk değişimleri.....	40
Şekil 4. 2. Formaldehit damlatma hızına bağlı olarak renk değişimleri (10. Yavaş, 11. Hızlı).....	42
Şekil 4. 3. Sintanların nihai pH'a bağlı renk değişimleri (soldan sağa pH 1, 3, 6, 14).....	43
Şekil 4. 4. Formaldehit damlatma hızına ve pH 'a bağlı olarak sintanların renk değişimleri.	43
Şekil 4. 5. Üretilen sintan örneklerinin görselleri.....	44
Şekil 4. 6. Üretilen sintan örneklerin görselleri.....	44
Şekil 4. 7. Fenol-üre-formaldehit FT-IR spektrumları.	45
Şekil 4. 8. D.25 nolu sentetik tanen örneğine ait IR spektrumu.	48
Şekil 4. 9. D.26 nolu sentetik tanen örneğine ait IR spektrumu.	48
Şekil 4. 10. D.27 nolu sentetik tanen örneğine ait IR spektrumu.	49

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4. 11. D.28 nolu sentetik tanen örneğine ait IR spektrumu.	49
Şekil 4. 12. D.29 nolu sentetik tanen örneğine ait IR spektrumu.	50
Şekil 4. 13. D.25,26,27,28,29 nolu sinterlerin karşılaştırmalı spektrumları.	50
Şekil 4. 14. D.25 nolu sentetik tanen ile tabaklanmış derinin yaşlandırma öncesi (altta) ve sonrasına (üstte) ait görselleri.	55
Şekil 4. 15. D.26 nolu sentetik tanen ile tabaklanmış derinin yaşlandırma öncesi (altta) ve sonrasına (üstte) ait görselleri.	56
Şekil 4. 16. D.27 nolu sentetik tanen ile tabaklanmış derinin yaşlandırma öncesi (altta) ve sonrasına (üstte) ait görselleri.	57
Şekil 4. 17. D.28 nolu sentetik tanen ile tabaklanmış derinin yaşlandırma öncesi (altta) ve sonrasına (üstte) ait görselleri.	58
Şekil 4. 18. D.29 nolu sentetik tanen ile tabaklanmış derinin yaşlandırma öncesi (altta) ve sonrasına (üstte) ait görselleri.	59
Şekil 4. 19. Ticari sinter ile tabaklanmış derinin yaşlandırma öncesi (altta) ve sonrasına (üstte) ait görselleri.	60
Şekil 4. 20. D.25-29 yaşlandırmadan sonra deri örneklerinin birbiriyle karşılaştırılması.	61
Şekil 4. 21. D.25 nolu sinterle tabaklanmış derinin serbest formaldehit tayinine ait kromatogram.	63
Şekil 4. 22. D.26 nolu sinterle tabaklanmış derinin serbest formaldehit tayinine ait kromatogram.	63
Şekil 4. 23. D.27 nolu sinterle tabaklanmış derinin serbest formaldehit tayinine ait kromatogram.	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4. 24. D.28 nolu sintanla tabaklanmış derinin serbest formaldehit tayinine ait kromatogram.....	64
Şekil 4. 25. D.29 nolu sintanla tabaklanmış derinin serbest formaldehit tayinine ait kromatogram.....	64
Şekil 4. 26. Ticari sintanla tabaklanmış derinin serbest formaldehit tayinine ait kromatogram.....	64
Şekil 4. 27. D.29 nolu sentetik tanene ait GPC kromatogramı.....	65



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2. 1. Farklı nesil sintonların karşılaştırılması.....	12
Çizelge 3. 1. Fenol, Üre ve Formaldehit kimyasal yapıları.....	20
Çizelge 3. 2. Sintonların sentezine ilişkin gerçekleştirilen ön denemeler ve reaksiyon parametreleri.....	21
Çizelge 3. 3. Seçilerek büyük çaplı üretilen sentetik tanenler ve reaksiyon parametreleri.	23
Çizelge 3. 4. Tabaklama öncesi derilerin hazırlanmasında kullanılan Depikle-Sama-Yağ giderme reçetesi.	24
Çizelge 3. 5. Sintonların kullanıldığı tabaklama reçetesi.....	25
Çizelge 3. 6. Nötralizasyon - yağlama reçetesi.....	25
Çizelge 4. 1. Sintonların katı madde ve pH değerleri.....	44
Çizelge 4. 2. Çıkış maddelerine ait karakteristik IR absorpsiyon bantları.....	46
Çizelge 4. 3. Sentetik tanen örneklerine ait IR absorpsiyon bantları ve absorpsiyonu yapan ilgili gruplar.....	47
Çizelge 4. 4. Sintonlarla tabaklanmış derilerin kalınlık artışı ve büzülme sıcaklığı değerleri.	51
Çizelge 4. 5. Kopma/Yırtılma dayanımı testine ait sonuçlar.	52
Çizelge 4.6. Yaşlandırma sonrası derilerin gri skalaya göre renk değişimleri.	53
Çizelge 4. 7. Sintonlarla tabaklanmış derilerin renk ölçümlerine ait L,a,b ve dE değerleri.	54
Çizelge 4. 8. Üretilen sintonlarla tabaklanmış derilerin serbest formaldehit tayini sonuçları.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge

Sayfa

Çizelge 4. 9. Sentetik tanen örneklerine ait moleköl ağırlığı ölçüm değerleri.....65



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Kısaltmalar**

F.	Fenol
F.A.	Formaldehit
Ü.	Üre
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi



1.GİRİŞ

Modern insanın evriminden çok önceleri bile beslenmek için öldürülen hayvanların derileri kıyafet, barınak veya diğer amaçlarla kullanılmıştır. Ardından gelişen insanoğlu kendine has ve seçkin özelliklere sahip olan bu derileri son bin yıldır değerlendirmiş ve neredeyse tüm kültürler bu mevcut ham materyalin farklı amaçlarla kullanılabilmesi için özel teknikler geliştirmişlerdir (Kite ve Thomson, 2007). Günümüzde ise deri, insanların yaşamının önemli bir parçası haline gelmiş, günlük kullanımdan lükse kadar farklı ürün yelpazesine sahip çok disiplinli bir yüksek teknoloji ürününe dönüşmüştür.

Tabaklama, çeşitli tip ve özelliklerdeki tabaklayıcı maddelerinin sulu ortamda mekanik etkiyle nüfuz ettirilerek kolajende bulunan serbest veya reaktif bağ yerleri ile fiziksel ve kimyasal anlamda reaksiyona sokulması sonucu doğal kolajen strüktürünün sağlamlştırılmasına veya kolay bozunmaz ve kullanılabilir forma dönüştürülmesi olayına denir (Sarı, 2000; Covington, 2009). Tabaklama öncesi işlemlerden gelen kireci alınmış tola, esas olarak hala bir hayvan ham maddesidir. Yumuşak ve esnek olup, kolayca bozunabilir bir yapıdadır. Kuruduğu zaman sert ve gevrek olup herhangi bir amaç için kullanılamaz. Dericilikte tabaklama işlemi ile kolayca bozulabilen deri maddesi, tabaklama maddelerinin yardımıyla mikroorganizmalara, suya, ısıya ve kısaca dış etkilere karşı dayanıklı kılınır, ham derinin yumuşak, dolgun ve kullanılabilir duruma gelmesi sağlanır. Kimyasal yapı bakımından farklı olan fakat tabaklama maddesi olarak işlev gören çok sayıdaki maddeler ile farklı özelliklerde deriler yapılır. Şu hâlde çok basit olarak mamul deri, ham derinin tabaklamayla ve diğer bir dizi işlem basamakları yardımıyla kullanım amacına göre değiştirilmiş bir şeklidir.

Tabaklamada kullanılabilen çok sayıda organik (bitkisel ekstraktlar, sentetik tanenler, aldehit türevleri, vb.) ve inorganik (krom, alüminyum, zirkonyum, vb. bileşikleri) kimyasal madde bulunmakla beraber en yaygın kullanılanı krom tabaklayıcılarıdır. Dünya üzerinde üretilen derilerin yaklaşık %80-85'i +3 değerlikli bazik krom-sülfat bileşikleri ile tabaklanmaktadır (Hauber ve Germann, 1999; Covington, 2009). Kromla tabaklanmış deriler, özellikle hafiflikleri ve yüksek çekme dayanımları ile karakterize edilmektedir. Bu, kromun deri kolajenindeki asidik karakterdeki aminoasit yan gruplarıyla koordinasyon bağları

yaparak polipeptit zincirleri arasında çapraz bağlar oluşturmasından kaynaklanır (Sreeram and Ramasami, 2003). Bu çapraz bağlanma krom tabaklanmış derilerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde önemli artışlara sebep olur ve derilerin yaş ısı dayanımını 100 °C'lere kadar çıkarabilir. Kromun tüm bu avantajları yanında bazı olumsuz özellikleri de bulunmaktadır. Özellikle, krom tabaklanmış derilerin boşluklu olması, süet olarak işlenen derilerde yeterli hav vermemesi gibi faktörler dezavantajları olarak sayılabilir. Ancak krom tabaklayıcıların esas dezavantajı, tabaklama sırasındaki tüketiminin %60-70'lerde kalması ve ağır metal olması sebebiyle krom içeren katı ve sıvı atıkların oluşumuna neden olması, deride ve atık sularda toksik Cr (VI) bileşiklerinin oluşma riskini arttırmasıdır (Eid vd., 2002). Bu nedenlerle son yıllarda artan çevre baskısı ve çevreci üretime verilen destekler sonucunda krom tabaklama tartışılır olmuş, krom kullanımının minimize edilmesi, tüketiminin artırılması, geri kazanılması veya alternatif tabaklayıcıların kullanılması son derece ön plana çıkmıştır. Sektörde özellikle kromsuz veya metalsiz gibi deri ürünlere olan talepler artmaya başlamış, bu da alternatif tabaklayıcıların önemini giderek arttırmıştır. Özellikle Avrupa pazarında son yıllarda gelişmeye başlayan ve önümüzdeki yıllarda dünya çapında da artması beklenen metalsiz derilerin üretimi önem kazanmıştır. Bu tip derilerin üretiminde mevcut teknolojilere bakıldığında tabaklayıcı olarak aldehit, bitkisel tanenler ve sinterlerin ön plana çıktığı görülmektedir. Bunlar içerisinde aldehitler, deriyi doldurucu etki göstermemesi, kendisinin de zararlı olmasından dolayı tek başına kullanımı kısıtlıdır. Bitkisel tanenler ise çok uzun yıllardır kullanılmakla beraber cildi kabalaştırmaları, ışık haslıklarının düşük olması, kahve renk tonlarında deriler vermesi sebebiyle her deri tipi için kullanılamamakta ve belirli ürün grupları için tercih edilmektedir. Bununla beraber sinterler, bitkisel tanenlerin ikameleri olarak daha geniş bir ürün yelpazesinde kullanılabilmesi, açık renk tonlarında ve ışık haslığı nispeten daha yüksek deri vermeleri sebebiyle metalsiz derilerin üretiminde kullanımı artmaktadır.

Fenol-formaldehit bazlı reçineler deri sanayinde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Türkiye'deki Deri Sanayi tarafından kullanılan reçinelerin çok büyük çoğunluğu yurt dışından ithal edilmekte olup, yerli üretim yapabilen firma sayısı çok kısıtlıdır. Mevcut üreticiler de üretimlerini yurt dışından getirttikleri know-how teknolojisiyle yapmakta ve yeni ürün geliştirme noktasında sıkıntılar

yaşamaktadır. Bununla birlikte Deri Sanayinde kullanılan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimi ve farklı kondenzasyon derecelerine sahip reçinelerin tabaklayıcı etkileri üzerine literatürde analitik veriler sunan, açıklayıcı ve yol gösterici çalışmalar bulunmamaktadır. Son yıllarda çevresel duyarlılığın daha da artması sebebiyle krom tabaklama maddelerine alternatif olabilecek sentetik tanenlerin önemini giderek arttırmıştır.

Mevcut tezde Fenol-Üre-Formaldehit reçinelerinin farklı kondenzasyon derecelerinde hesaplanarak sentezlenmesi ve deri üretimindeki tabaklayıcı etkilerine dair analitik veriler ortaya koyan bir çalışmanın yapılması amaçlanmıştır. Bunun için fenol/üre/formaldehit çıkış maddeleri farklı stokiyometrik oranlarda kullanılarak farklı kondenzasyon derecesine sahip sinterlerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Çalışmada ayrıca teorik mol oranlarının, bunlarla işlenmiş derilerin büzülme sıcaklıkları, dolgunluğu, renk özellikleri ve yaşlanma dayanımı ile mekanik özelliklerine olan etkisi de irdelenmiştir. Bu amaçlara ulaşabilmek için gerçekleştirilen aşamalar şu şekildedir;

- Sentetik tanenlerin deri üretiminde kullanılabilmesi için suda çözünebilir olması gerekmektedir. Bunun için reaksiyon öncesinde kullanılacak fenolün sülfürik asit ile etkin bir şekilde sülfonlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

- Fenol sülfonik asit-üre-formaldehit reçinelerinin üretimi kimi zaman oldukça zorlayıcı olabilmektedir. Nitekim fenolün sülfonlanma derecesi, reaksiyon sıcaklığı, üre miktarı, formaldehitin ilave şekli ve hızı, karıştırma etkinliği, ortam viskozitesi ile ilave edilen su miktarı reaksiyonu önemli derecede etkilemektedir. Dolayısıyla çalışmada fenol sülfonik asit-üre-formaldehit reçinelerinin reaksiyon parametreleri ön denemelerle optimize edilmiştir.

- Ardından fenol sülfonik asit-üre ile formaldehit çıkış maddelerinin farklı mol (1:0,5 ile 1:0,9 kadar) oranlarında alınarak farklı kondenzasyon derecelerinde reçinelerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

- Elde edilen reçinelerin pH ayarlamaları yapılmış, nihai ürünün monomer dönüşüm oranı, katı madde miktarı ve renk gibi fiziksel özellikleri de belirlenmiştir.

- Farklı kondenzasyon derecelerinde üretilen reçineler ardından pikle derilerde tabaklama işleminde tek başlarına kullanılarak, derilerin kalınlık artışı, hidrotermal stabilitesi (tabaklama derecesi), mekanik özellikleri (çekme mukavemeti, kopmada uzaması, yırtılma mukavemeti vb.), renk, tutum, cilt görünümü, vb. özellikleri üzerine etkisini incelenmiştir.



2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Sentetik tanenler veya sintanlar deri sanayinde uzun yıllardır kullanılmaktadır. İlk fenolik sintan, fenolün formaldehit ile kondenzasyonu ve sülfürik asit ile sülfonasyonu yoluyla 1911 yılında Stiasny tarafından elde edilmiştir (Stiasny, 1911). Fenol, formaldehit ile reaksiyona sokulduğunda novalak reçinesi meydana gelmektedir. Reaksiyona giren formaldehit ve fenol oranına bağlı olarak reçinenin moleküler ağırlığı değişmektedir. Genel olarak formaldehit oranı arttıkça meydana gelen ürün sertleşmektedir. Oran iyi ayarlandığında 300-400 g/mol (Da) ağırlığında, şurup kıvamında bir ürün elde edilmektedir ki bu yapı sülfürik asit veya sodyum bisülfid ile sülfonasyon yoluyla suda çözünebilir forma dönüştürülebilmekte ve deri sanayinde kullanılabilir. Sintan molekülü küçük olduğunda, kolajenin reaktif grupları arasında tutunamamakta ve tabaklama etkisi azalmaktadır. Fazla büyük olduğunda ise deri içerisine penetre olamamaktadır. Bu nedenle kondenzasyon ve sülfonasyon derecesine bağlı olarak farklı ürünler elde edilmektedir. Fenolik sintanlar ilk defa fenolden elde edilmiş ise de bugün piyasada farklı fenol türevlerinden elde edilen çok sayıda sintan bulunmaktadır (Dikmelik, Y., 2013).

Sentetik tanenlerin üretimi ve kullanımına ilişkin ilk kapsamlı bilgiler Edward Wolessenksy (1925, 1926a, 1926b, 1926c) tarafından rapor edilmiştir. Çalışmada fenol, naftalen, krezol, rezorsinol gibi aromatik hidrokarbonların formaldehit ile kondenzasyonlarına ilişkin denemeler gerçekleştirilmiş ve bunların tabaklayıcı özellikleri hakkında bilgiler verilmiştir.

Robert ve diğerleri (1940), yüksek ışık haslığına ve sararmaya karşı dayanıklı fenol-formaldehit esaslı sentetik tanenlerin hazırlama yönteminden bahsetmişlerdir. Burada sentezlenen sintanda, fenol ilk başta sülfürik asit ile sülfonlama işlemine tabi tutulmuş, ardından formaldehit ile polimerizasyona devam edilmiştir. Burada iki farklı uygulama yapmışlardır; birinci uygulamada fenol, sülfürik asit ve formaldehiti 12 °C'de soğuk ortamda reaksiyona tabi tutmuşlar, nihai ürünün pH'sını 5,3'e ayarlamışlardır. İkinci uygulamada ise naftalinin üzerine sülfürik asit ekleyerek 163 °C'de reaksiyona başlanmış, ardından 103 °C'ye soğutularak su, formaldehit ve melamin eklendikten sonra 90

°C'de 20 saat boyunca reaksiyona tabi tutulmuştur. Ardından su ve amonyum hidroksit ilavesi yapılmıştır. Ürünün pH'ı asidik bırakılmıştır (Robert vd., 1940).

Miglaresse (1951) yayınladığı bir patent çalışmasında vanilin ve fenol bazlı sintan üretiminden bahsetmiştir. Çalışmasında sintanların, geleneksel olarak fenol sülfonik asit ve formaldehitten oluşan konsantre sülfonasyon karışımının 30-35 °C'deki reaksiyonuyla elde edildiğini belirtmiştir. Çalışmasında ise vanilin bazlı sintan üretimi gerçekleştirmiştir. Örnek bir sintan sentezinde bir mol vanilin ve iki mol fenolü birbiri içerisinde çözdürmüş, 1 ½ mol sülfürik asit (%98) ilave ederek karıştırmaya devam etmiştir. 1,5 saat sonra toplam ağırlığın ½'si kadar %5'lik laktik asit çözeltisi ilave etmiş ve ardından karışımı sodyum hidroksit ile pH= 3'e nötralize etmiştir. Elde edilen nihai ürünün deri tabaklamasında kullanıma hazır olduğunu ifade etmiştir (Miglaresse, 1951).

Daniel ve Stamford (1952) çıkış maddesi olarak alkil grubu veya grupları içinde 1 ile 20 karbon atomuna sahip olan alkillenmiş fenoller, örneğin o-kresol, m-ksilol, p-oktil fenoller, p-dodesil fenoller, p-etil fenol ve benzerleri kullanarak reçine sentezleri gerçekleştirmiştir. Kullanılan fenolün türüne bağlı olarak çözünürlük değişmiştir. Fenol, bis-fenol ve o-krezol çözünebilir ürünler verirken, p-oktil fenoller, p-dodesil fenoller çözünmeyen ürünler vermiştir. Üretilen sintanlar genellikle koyu renkli elde edilmiş ve depolama sırasında renk değişimi de gözlenmiştir. Bu nedenle, renksiz bir deriyi tabaklamadan sonra koyu kırmızı renge boyamakta ve zaman içerisinde rengin değişmesine sebep olmuşlardır. Dolayısıyla, bu çalışmada açık renkli ve renk değişimlerine karşı stabil sentetik tanenlerin üretimi ile ilgili denemeler gerçekleştirmişlerdir. Sentezlerde belirli miktarda SO₂ içeren fenolik sintan üretilmiş ve bunların çıkış maddesi olarak fenol, kondenzasyon maddesi olarak formaldehit ve sülfonlama maddesi olarak da sodyum metabisülfid kullanılmıştır. Mol oranları ise sırasıyla fenole karşılık olarak formaldehit (1:0,55) ve sodyum metabisülfid (1:0,15) olarak verilmiştir (Daniel and Stamford, 1952).

Daniel ve diğerleri (1954), ışık haslığı iyi ve açık renkli stabil sintanların sentezlenme prosesinden bahsetmişlerdir. Fenolik sintanların depolandığında renkleri zamanla koyulaştığı ve böylece tabaklama sırasında kullanıldığında deriye pembeden kırmızıya doğru koyulaşan bir renk verdiğini işaret etmişlerdir.

Bu sorunu çözmek amacıyla pratikte fenolik sentetik tabaklama maddeleri veya "sintanların", sülfonatlı aromatik hidrokarbonların veya sülfonlanmış fenollerin formaldehit ile kondenzasyon yöntemiyle üretildiğinden bahsetmişlerdir. Hammaddelerin dikkatli seçimi ve sülfonasyon koşullarının kontrollü bir şekilde yapılması yoluyla iyi ve stabil bir renge sahip sintanlar elde etmenin mümkün olduğunu ve aktif karbon varlığında formaldehit kondenzasyonu gerçekleştirilerek bu rengin büyük ölçüde iyileştiğini söylemişlerdir. Burada en önemli hususun ise SO₂ serbest grupların içeriği ile ilgili olduğunu bildirmişlerdir. Burada iki farklı yol izlemişlerdir, birincisi sintan sentezlenmesi sırasında Na₂S₂O₅ kullanarak serbest SO₂ içeren fenolik sintan üretilmiştir, burada stabil ve açık renkli sintan elde edilmiştir. İkincisi ise fenolik sintan sentezlenmesinden sonra Na₂S₂O₅ kullanılmasıyla SO₂ grupları ekleyerek modifiye edilmiş ve bu sintanlar açık renkli olmamasına rağmen stabil bir renge sahip olduğunu gözlemişlerdir (Daniel vd., 1954).

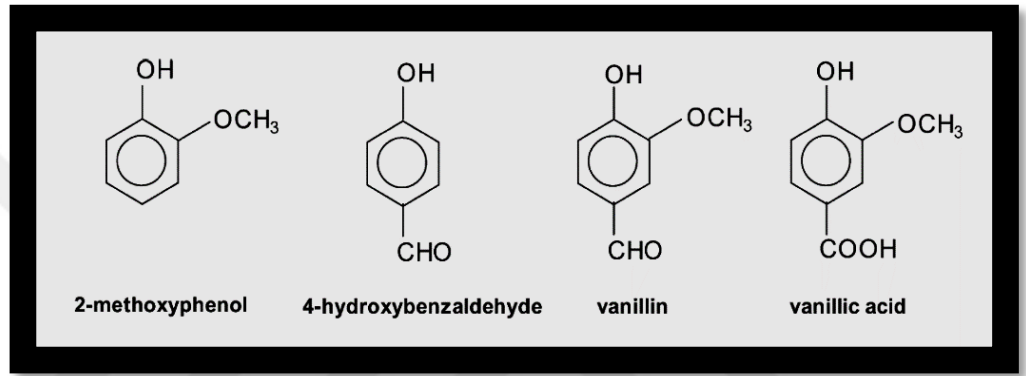
Stanley ve diğerleri (1969), anyonik sentetik tabaklama maddeleri üretimi konusunda çalışmalar gerçekleştirmiş ve iki temel sintan yapısı üretmişlerdir. Bunlardan ilki novalak sintan, diğeri nerodol sintan yapısıdır. Bu sintanların üretiminde çıkış maddeleri olarak fenol, krezol, kresilik asit bazlı yapılar, rezorsinol, naftol, naftalin ve lignosülfonatlar kullanılmıştır. Kondenzasyon ajanı olarak formaldehit, sülfonlama maddeleri olarak sülfürik asit, sodyum asit sülfat, klorosülfonik asit, kükürt trioksit kullanılmıştır. Sülfonlama işleminde ise solvent bazlı çözücüler kullanılmış ve bunlar asetik anhidrit, etilen diklorür, mono kloro benzen, aseton olarak sıralanmıştır. Çalışmada tek aşamada fenol ya da bis-fenol ile formaldehit ve sülfürik asit tuzu kullanarak alkali koşullar altında sintan üretimi gerçekleştirilmiştir. Ancak bu sistemin dezavantajları olarak 24 saat ve üstü gibi uzun süreye ihtiyacı olması, üretilen ürünlerin genellikle oldukça yüksek oranda renkli olması ve yüksek tuz içeriğine sahip olması olarak belirtilmiştir (Stanley vd., 1969).

Retiz ve diğerleri (1981), aromatik hidroksikarboksilik asitlerin ilk aşamada formaldehit ile fenol ve/veya fenol türevleri farklı molar oranlarında deneyerek kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen polimerizasyon ürünlerini temel boyarmaddeler için fiksasyon maddesi olarak kağıt baskıda kullanılmasını uygun olarak görmüşlerdir. Bu çalışmada 9 farklı örnek reçete

uygulanmıştır. Sentezde ilk aşamada fenol veya fenol türevleri ile formaldehiti asit katalizör ortamında 100 – 130°C polimerizasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Bu çalışmada farklı çıkış maddeleri fenol, kresol, bisfenol A veya bunların karışımlarını kullanarak farklı formaldehit mol oranları ile polimerizasyona tabi tutarak asidik koşulların altında fenol-formaldehit-salisilik asit kondenzasyon ürünleri üretmişlerdir. Suda çözünür ürünler elde etmek için asit katalizörü olarak inorganik ve organik asitler, özellikle mineral asitler (hidroklorik asit, fosforik asit ve sülfürik asit veya formik asit) kullanmışlardır. Örnek bir polimerizasyon reçetesinde 69 g salisilik asit, 120 g %30'luk formaldehit çözeltisi ve 8 g %50'lik sülfürik asidi kaynama noktasına gelene kadar ısıtmışlar, ardından berrak bir çözelti elde edene kadar 95°C'de 2 saat karıştırmışlardır. Karışım hafifçe soğutulduktan sonra 47 g fenol ve 54 g krezol karışımı damla damla ilave etmişler, ardından sıcaklığı kaynama noktasına yükseltmişlerdir. Polimerizasyon için reaksiyon iki saat kaynama noktasında bekletilmiş, ardından suyla yıkanarak kalan su uzaklaştırılmış ve nihai ürünü %60'lik etil alkol içinde çözüdürmüşlerdir (Retiz vd., 1981).

Suparno ve diğerleri (2005), fenolik bileşikleri içeren Kraft lignin ve naftol atıklarının deri tabaklamada kullanımına ilişkin araştırmalar yapmışlardır. Lignin, yüksek bitkilerde bulunan, yeryüzünde en bol bulunan yenilenebilir organik malzemelerden biridir. Kraft ligninin parçalanması için hemin ve hidrojen peroksit kullanılarak fenolik bileşikler elde etmişlerdir. Parçalanma sonucu olarak 2-metoksifenol, 4-hidroksibenzaldehit, vanilin ve vanilik asit üretilmiştir (Şekil 2.1). Bu çıkış maddelerini kullanarak elde ettikleri polimerizasyon ürünlerini, kolajeni tabaklamak için sentetik tabaklama maddeleri olarak kullanmışlardır. Elde edilen polimerlerin protein ile hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla, geleneksel bir sultan gibi kolajenin hidrotermal stabilitesini artırdığını görmüşlerdir. Bu ürünlerin, hayvan derilerinin tabaklanmasında veya kimya, ilaç, gıda ve parfümeri endüstrileri gibi diğer endüstrilerde hammadde olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu, genellikle atık olarak kabul edilen endüstriyel yan ürüne (Kraft lignin) değer katabileceğini ve çevresel etkisini azaltabileceğini öne sürmüşlerdir (Suparno vd, 2005). Parçalanma sonucu meydana gelen ürünlerin, alkali katalizör ortamda formaldehit kullanılarak polimerizasyon işlemi yapılmıştır. Her üründen 0,05 mol alınarak 50 mL saf su ve 50 mL 2M NaOH içinde çözülmüştür. Çözelti

40°C sabit sıcaklıkta 15 dakika karıştırılmış ve çözeltinin pH'ı ölçülmüştür. Yaklaşık 0,05 mol %37'lik formaldehit, 40 °C'lik sabit sıcaklıkta karıştırarak kademeli olarak ilave edilmiştir. Çözelti 5 saat karıştırdıktan sonra 2M HCl ile nötralize edilmiştir. Alkali koşullarda 2-metoksifenolün polimerleştirilmesindeki zorluk nedeniyle, fenol formaldehit polimerizasyonundan önce sülfonlama işlemine tabi tutulmuş ve asit katalizör ortamında polimerleştirilmiştir. Sülfonasyon işlemi boyunca şiddetli karıştırma ile 30 dakika boyunca 90 °C'de kademeli olarak 0,055 mol konsantrite sülfürik asit ilave edilerek gerçekleştirilmiştir (Suparno vd., 2005).



Şekil 2. 1. Kraft ligninin parçalanma sonucu meydana gelen ürünlerin kimyasal yapıları.

Li ve diğerleri (2012), asidik katalizör ortamında üre-formaldehit reaksiyonunun mekanizmasından bahsetmişlerdir. Geçen yüzyılda inşa edilen genel teoride, üre ve formaldehit arasındaki reaksiyonun temel olarak iki süreci içerdiğine işaret etmişlerdir: baz katalizör veya asit katalizör ortamında formaldehit ilavesi (metilollenme) ile ardından asit katalizör ortamında polimerizasyon aşaması. Polimerizasyon reaksiyonu formaldehit ile metilollenmiş üre arasında gerçekleşerek üre-formaldehit reçinesi meydana gelmiştir. Ayrıca, kondenzasyon reaksiyonlarında oluşan metilen ($-NH-CH_2-NH-$) ve özellikle metilen eter ($-CH_2-O-CH_2-$) bağları hidrolizasyona karşı kararlı değildir. Üre-formaldehit reçinelere melamin katarak serbest formaldehit miktarının azaldığını gözlemişlerdir (Li vd., 2012).

Ganeshram ve diğerleri (2013), fenol-formaldehit reçinelerinden bahsetmişlerdir. Fenoller, doğrudan aromatik halkaya bağlı hidroksil grubuna sahip aromatik bileşikler ailesidir. Fenollerin zayıf asitler gibi davranış gösterdiğini, yani seyreltik sodyum hidroksit çözeltisi içinde kolayca

çözündüklerini, ancak alkollerden farklı olarak seyreltik sodyum karbonat çözeltisi içinde çözünmediklerini belirtmişlerdir. Alkil fenoller hariç saf fenollerin katı renksiz yapılara sahip olduğunu ve erime sıcaklıkları yaklaşık 40,9 °C olduğunu ifade etmişlerdir. Bununla beraber, her bir %0,1 kadar su ilavesiyle fenolün erime sıcaklığının yaklaşık 0,4 °C düştüğünü, bundan dolayı %6 su içeren bir fenolün oda sıcaklığında sıvı bir hal aldığını söylemişlerdir. Araştırmacılar ayrıca fenolün oldukça toksik bir madde olup maruz kalma limitlerinin sıkı bir şekilde kontrol altında tutulmasının önemli olduğunu ifade etmişlerdir. Fenol-formaldehit sentezlerinde molar oranına ve katalizör ortamına bağlı olarak iki farklı reaksiyon tipi mevcut olduğunu söylemişlerdir. Reaksiyonların biri rezol olarak adlandırılan diğerinin ise novalak olarak adlandırılan reaksiyonlar olduğunu belirtmişlerdir. Fenolik reçinelerin, kademeli polimerizasyon işlemi ile elde edildiğini söylemişlerdir. Rezolün bazik koşullar altında, fenole göre daha yüksek formaldehit mol oranları kullanılarak elde edildiğini, novalak reçinelerinin ise asit koşullar altında, formaldehite göre daha yüksek fenol mol oranları kullanılarak sentezlendiğini ifade etmişlerdir (Ganeshram vd., 2013).

Wu ve diğerleri (2014), suda çözünür fenolik reçineleri iki aşamalı bir reaksiyon ile bazik katalizör ortamında sentezlemişlerdir. Sentezlenen reçinelerin reaksiyon koşullarına bağlı olarak hidroksimetil gruplarının içeriğinin değişimini de incelemişlerdir. Polimerizasyonda kullanılan formaldehit miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin artmasıyla, reçinedeki hidroksimetil içeriğinin önce arttığını ve ardından azaldığını gözlemişlerdir. Suda çözünür fenolik reçine sentezini kısaca anlatmışlardır; iki boyunlu balona fenol-formaldehit mol oranları 1:2'ye ayarlanarak ilk başta fenol ilave edildikten sonra 50°C'ye kadar ısıtılmış, ardından kondenzasyonu bazik ortamında yapılacağı için pH'ı 9 ile 10 arasına ayarlanmasında kullanılacak katalizörün %75'i eklenerek 20 dakika boyunca karıştırılmış, ardından kullanılacak formaldehitin %75'i damlatılarak 60 °C'ye ısıtılmıştır. Daha sonra kalan %25'lik katalizör ilave edilerek 60 dakika karıştırılmış ve sıcaklık 70 °C'ye yükseltilerek çözeltinin pH değeri 9 ~ 10'a ayarlanmıştır. Ardından kalan %25'lik formaldehit ilave edilerek 20 dakika daha karıştırıldıktan sonra 85°C'ye ısıtılarak 30 dakika boyunca karıştırılmış ve oda sıcaklığına soğutulmuştur (Wu vd., 2014).

Ammen ve diğeri (2015), fenol sülfonik asit ve formaldehit polimerizasyon ürününü tek başına tabaklama etkisi yetersiz olduğu için yardımcı sinter olarak kabul etmişlerdir. Daha sonra fenol sülfonik asit formaldehit polimerizasyonuna üre katarak ikinci nesil sinter üretimi gerçekleştirilmiş ve bu sayede üretilen sinterin bitkisel tabaklama maddelerinin yerine kullanılabilir özelliklere sahip olduğu görülmüştür. İkinci nesil sinterler birinci nesil sinterlere göre daha yumuşak, daha dolurucu, açık renkli ve ışık haslığı açısından daha iyi özelliklere sahip deriler verdiği görülmüştür. Aynı zamanda ikinci nesil sinterlerin büzülme sıcaklığını daha fazla arttırdıkları gözlemlenmiştir. İkinci nesil sinterin polimerizasyonuna devam ederek fenol + formaldehit ile reaksiyona sokmuşlar ve ikame sinteri üretmişlerdir. Burada sentezlenen ikame sinterler ise bitkisel tabaklama maddeleri yerine geçerek tek başına tabaklama işleminde kullanılmasına imkân sağlanmıştır. Ayrıca ikame sinter ikinci nesil sinterine göre daha yumuşak, dolgun ve üstün ışık haslığına sahip deri vermiştir. Bir sonraki nesil sinter üretiminde ise dihidroksi difenil sülfonun formaldehit ile polimerizasyonu sonucu daha fonksiyonel özelliklere sahip sinterler üretilmiştir. Bu dört nesil sinterin deriye kazandırdığı yumuşaklık, dolgunluk, ışık haslığı ve büzülme sıcaklığı gibi özellikleri karşılaştırılmıştır. Aşağıdaki Çizelge 2.1’de farklı nesil sinterlerin karşılaştırılması kısaca anlatılmıştır. (Ammen, 2013; Ammen vd., 2015).

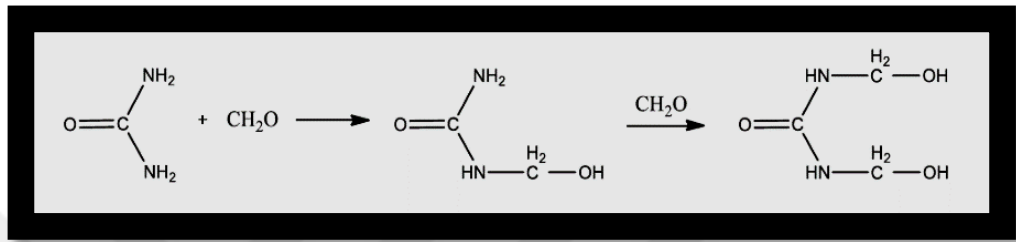
Çizelge 2. 1. Farklı nesil sintonların karşılaştırılması (Ammen, 2013; Ammen vd., 2015).

Sinton	Molekül boyutu (g/mol)	Büzülme sıcaklığı (TS) °C	Sülfonlama derecesi	Tabaklamadan sonra deri kalitesi
1.Nesil sinton	6000	71 °C	%100	Az yumuşaklık ve dolgunluk, sararma, zayıf ışık haslığı
2.Nesil sinton	7000	73 °C	%100	İyi derecede yumuşaklık ve dolgunluk, sararma yok, gelişmiş ışık haslığı
İkame sinton	9000	72 °C	%66	Gelişmiş yumuşaklık ve dolgunluk, sararma yok, gelişmiş ışık haslığı
İkame sinton:	2100	62 °C	%66	Yetersiz yumuşaklık ve dolgunluk
Sülfon Sinton: DHDPS + formaldehit	3000	70 °C	%25	Gelişmiş yumuşaklık ve dolgunluk

Li ve diğerleri (2015), üre-formaldehit reçinelerin sentezinde iki tip reaksiyon meydana geldiğinden bahsetmişlerdir. Reaksiyonun ilk aşaması ürenin metilollenme reaksiyonu, bunu takip eden ikinci reaksiyonun ise polikondenzasyon reaksiyonu olduğunu işaret etmişlerdir. Metilollenme reaksiyonda sadece ürelerin metilen eter köprüleri ($-CH_2-O-CH_2-$) ile bağlandığı için düşük moleküler ağırlıklı oligomerler oluşturduğunu görmüşlerdir. Kondenzasyon reaksiyonu ise asidik ortamlarda gerçekleşip metilen köprülerin ($-CH_2-$) oluşmasını sağlamıştır. Ardından istenilen viskoziteye ulaştıktan sonra çözeltinin pH'ı zayıf alkaliye nötrale ederek reaksiyonu sonlandırmışlardır. Üçüncü aşama olarak ürenin bir kısmını polimerizasyon aşamasının sonunda ekleyerek reaksiyona girmemiş serbest formaldehit ile reaksiyona sokmuşlar, monomerik metilol-üreler oluşturduğundan bahsetmişlerdir (Li vd., 2015).

Yivlik (2016) çalışmasında, üre-formaldehit reçinelerinin sentezine ilişkin bilgiler vermiştir. Raporunda üre ile formaldehit reaksiyonunun temel olarak iki adımdan oluştuğunu, bunların alkali metilollenme ve bunu takip eden asit kondenzasyonu olduğunu ifade etmiştir. Yivlik'in açıklamalarına göre; bir üre molekülüne formaldehit molekülünün katılması sonucu oluşan üreye metilol-üre

adı verilir. Her tepkime kademesinde metilol-ürelerden bir tanesi meydana gelir. Oluşan metilol bileşikleri kristallendirilebilir olup pratikte bunların karışımı söz konusudur. Metilol gruplarının (-CH₂-OH) ile metilol üreler, üre reçinelerini meydana getirecek Şekil 2.2’de verilen tepkime mekanizmasını oluşturmaktadır. Metilen köprüleri üzerinden molekül büyümeleri meydana gelir. Metilolüreler düşük moleküler kütleye sahip polimerler olarak kondense olurlar. Bu reaksiyonda denge tamamen pH’a bağlıdır. Üre-formaldehit reçinesinin molekül kütlelerinin asit koşulda arttığını işaret etmişlerdir (Yivlik, 2016).



Şekil 2. 2. Üre – formaldehit reaksiyonları.

Önem ve diğerleri (2017), derilerdeki formaldehit içeriği günümüzde üzerinde önemle durulan ve mamul ürünlerde analizi istenen zararlı kimyasal maddelerin başında geldiğinden bahsetmişlerdir. Formaldehitin; Avrupa Birliği tarafından insanlar için muhtemel kanserojen maddeler sınıfı olarak tanımlanan kategori 3 listesine eklendiğini söylemişlerdir. Derilerde bu gibi zararlı içeriklerin oluşumu, vücut ile direkt olarak temas eden ya da etmeyen tüm deri ürünlerinin insan sağlığını ciddi derecede etkilemesine neden olduğunu ifade etmişlerdir. Büyük miktarlarda formaldehit yutulması veya solunması sonucu şiddetli ağrı, istifağ, koma ve ölüm gibi durumların meydana gelebileceğinden bahsetmişlerdir. Deri proseslerinde formaldehitin direkt olarak kullanılmadığını, ancak üretiminde formaldehit kullanılan fenolik reçinelerin, melamin/üre-formaldehit reçinelerinin ve beyaz sentetik tanenlerin deri üretiminde kullanımına bağlı olarak mamul derilerin de serbest formaldehit içerebildiğini belirtmişlerdir. Formaldehit ile reaktifin reaksiyonunun hızlı ve ılımlı olmasının, bu şekilde üretilen ürünlerin üretim tekniklerinin basit ve ucuz olmasının, pek çok sanayi dalında olduğu gibi deri kimyasallarının üretiminde de tercih sebebi olduğundan bahsetmişlerdir. Deri ürünlerinde formaldehit oluşumunun önlenmesi için güncel birçok çalışma gerçekleştirilmiş olup bu amaçla fenolik bileşenlerden ve antioksidan maddelerden yararlanıldığını belirtmişlerdir. Deride serbest

formaldehit içeriği ile ilgili sınırlamaların ise; genel ayakkabı üretiminde <75 ppm ve çocuk ayakkabıları için <50 ppm olduğunu ifade etmişlerdir (Önem vd., 2017).

Wang ve diğerleri (2017), suda çözünür fenol-formaldehit reçinelerin sentezleri hakkında denemeler yapmışlardır. Suda çözünür fenol-formaldehit reçinelerin (polihidroksimetil fenolik) hazırlama süreci, hammadde karışım oranı ve sentez süreci de dahil olmak üzere araştırmalar yapılmıştır. Suda çözünür fenol-formaldehit reçinesi; NaOH ve Ba(OH)₂•8H₂O kompozit katalizörü ile iki aşamalı baz kataliz teknolojisi ile sentezlenmiştir. Oda sıcaklığında katı olan fenol sıvı hale getirmek için 50°C'ye ısıtılmıştır. Ardından fenol miktarının %4'ü kadar %40'luk NaOH tartılmıştır. Daha sonra NaOH çözeltinin %70'i eklenerek %30 olan bölümü daha sonra kullanılmak üzere ayrılmıştır. Ba(OH)₂•8H₂O, toplam NaOH miktarının %10'u kadar tartılmıştır ve %2'lik bir konsantrasyonda su ile seyreltilmiştir. 20 dakika boyunca sabit bir sıcaklıkta karıştırılmıştır. Aynı zamanda fenolün formaldehite olan molar oranına göre 1:3 formaldehit çözeltisi tartılmıştır. Daha sonra formaldehit çözeltisinin %80'i kullanılarak kalan 20'si daha sonra kullanılmak üzere ayrılmıştır. %80'i 30 dakika içinde yavaş yavaş ilave edilmiştir ve 30 dakika boyunca 70°C'ye ısıtılmıştır. Daha sonra ayrılan Ba(OH)₂ çözeltisi, kalan NaOH ve formaldehit balona ilave edilmiştir. Çözelti 1,5-2 saat boyunca yavaşça 84-86°C'ye ısıtılmış, ardından soğutulmuştur. Son aşama olarak toplam çözelti hacminin %2'sine denk gelen tert-butil alkol eklenmiştir. Reaksiyon sonunda %40'lik katı maddeye sahip, kahverengi-kırmızı renginde ve suda çözünür fenol-formaldehit reçine üretilmiştir (Wang vd., 2017).

Li ve diğerleri (2017), baz katalizör ortamında üre-formaldehit kondenzasyon reaksiyonları için teori olarak mekanizmayı kuantum kimyası yöntemi kullanarak araştırmışlardır. Monometilol-üre veya N,N'-dimetilol-üenin, baz katalizör ile ara madde olarak metilen-üre (-HN-CO-N=CH₂) üretebileceğini bulmuşlardır. Bu durumun, polimerizasyonda kullanılan formaldehit miktarına, polimerizasyonun sıcaklığına ve pH'a bağlı olduğunu görmüşlerdir. Denemelerde formaldehit-üre mol oranı 2:1 olarak kullanılmış, reaksiyon sıcaklığı 90°C'ye ve pH'ı 8~9 arasına ayarlanarak sentez yapılmıştır. Ayrıca, aynı koşullar altında yapılan diğer sentez ise sadece pH'ı 12~13 arasına değiştirerek yapılmıştır. Sonuç olarak daha yüksek pH'da yapılan polimerizasyon reaksiyonunun daha fazla metilen-üre içerdiğini gözlemlemişlerdir (Li vd., 2017).

Gonçalves ve diğeri (2019), üre-formaldehit reçinelerin sentezi üzerinde katalizör ortamının etkisini incelemişlerdir. Burada farklı üre-formaldehit molar oranı, sıcaklık ve ürenin ilave sayısını değiştirerek bazik – asidik – kuvvetli asidik olmak üzere üç ayrı katalizör ortamında sentez yapmışlardır. Reaksiyon koşullarının polimerizasyon reaksiyonu üzerindeki etkilerini gözlemlemişlerdir. Alkali katalizör ortamında pH=8 ile 9 arasında 50-80°C altında üre-formaldehitin ilk aşamada metilollenme reaksiyonu gerçekleştirdiğini, ardından pH= 4 ile 6 ve 80-100°C altında polimerizasyon aşamasının tamamlandığını, ardından sistemi oda sıcaklığına soğutarak pH=7,5 ile 9,5 arasına ayarladıklarını belirtmişlerdir. Buna karşı kuvvetli asit katalizör ortamında pH= 1 ile 3 arasında yapılan sentezde ise üre-formaldehitin metilollenme ve polimerizasyon aşamasının birlikte gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir (Gonçalves vd., 2019).

Dazmiri ve diğeri (2019), sırasıyla 1,9, 2,1 ve 2,3 gibi farklı formaldehit/üre molar oranlarına sahip reçineleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen reçinelerin içerdiği metilol grupları, metilen eter köprüleri ve serbest formaldehit içeriği bakımından inceleyerek karşılaştırmalar yapmışlardır. 1,9 molar oranına sahip reçinede toplam metilen bağları diğeri göre daha yüksek çıkmış, ayrıca serbest formaldehit emisyonu daha düşük çıkmıştır. 2,1 molar oranına sahip reçine metilol grupları ve iç bağ kuvvetleri bakımından diğeri göre daha yüksek çıkmıştır. 2,3 molar oranına sahip reçinenin ise en iyi depolama stabilitesine sahip olduğunu gözlemişlerdir. Üre-formaldehit reçinelerin sentezini kısaca şu şekilde yapmışlardır: Geri soğutucu altında iki boyunlu balonda, yukarıda belirtilen formaldehit-üre molar oranları kullanarak alkali katalizör ortamında (pH 8 ile 9 arası) gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 40 °C'de ürenin tamamen çözünmesinden sonra 90 ± 1 °C'ye yükseltilmiş ve pH 8.2'de 30 dakika tutularak ürenin metilollenme reaksiyonu gerçekleşmiştir. Daha sonra pH'ı formik asit (HCOOH) ile 4.7-5.1'e ayarlanarak asidik ortamda polimerizasyon reaksiyonuna devam edilmiş ve istenen viskoziteyi elde etmek için 96 °C'de tutulmuştur. Ardından sıcaklık 60 °C'ye düşürerek 25 dakika bekletilmiş ve pH'ı 8,1-8,4 arasına ayarlanarak reaksiyon sonlandırılmıştır. Sentezde kullanılan formaldehit miktarı arttıkça serbest formaldehit miktarının arttığını ve yüzdelik katı madde değerinin düştüğünü gözlemişlerdir (Dazmiri vd., 2019).

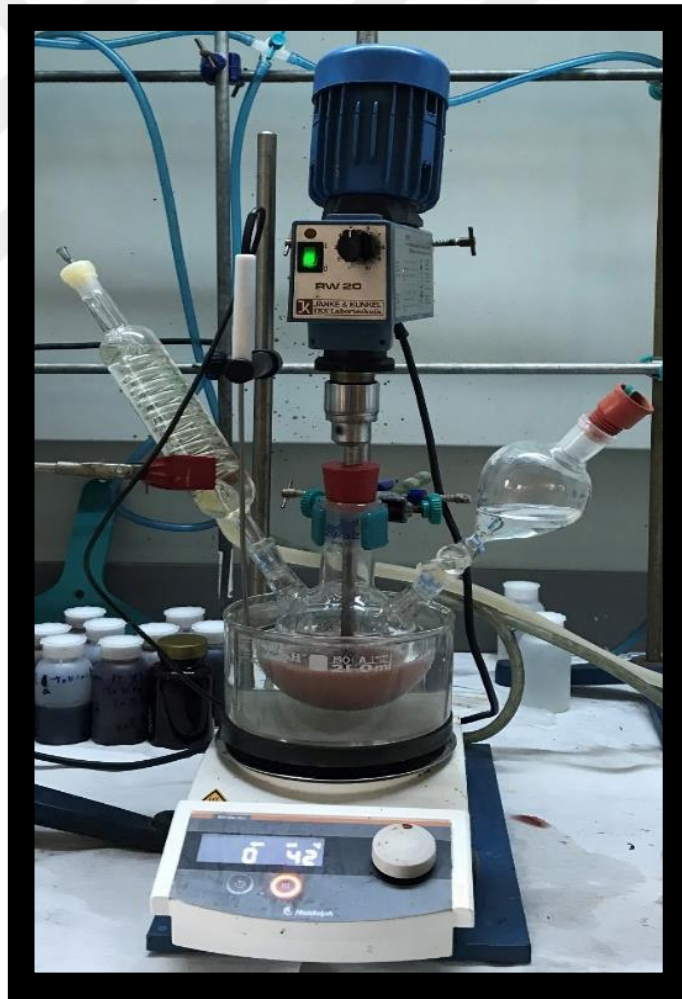
Deri Sanayinde kullanılan fenol türevli sentetik tanenlerin üretimine yönelik literatürde yer alan çalışmalar yukarıda özetlenmiş olup nispeten kısıtlı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte sentetik tanenlerin üretim teknolojisi ve farklı kondenzasyon derecelerine sahip reçinelerin tabaklayıcı etkileri üzerine literatürde analitik veriler sunan, açıklayıcı ve yol gösterici çalışmaların da yeterli olmadığı gözlenmiştir. Nitekim Türkiye'deki Deri Sanayi tarafından kullanılan reçinelerin çok büyük çoğunluğu yurt dışından ithal edilmekte olup, yerli üretim yapabilen firma sayısı çok kısıtlıdır. Mevcut üreticiler de üretimlerini yurt dışından getirttikleri know-how teknolojisiyle yapmakta ve yeni ürün geliştirme noktasında sıkıntılar yaşamaktadır. Bu sebeplerle, mevcut tezde; suda çözünür formdaki fenol-formaldehit reçinelerinin üretimi, reaksiyon koşulları ve farklı kondenzasyon derecelerinde hesaplanan reçinelerin sentezlenmesi üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiş, elde edilen reçinelerin özellikleri ile deriye verdiği özellikler (tabaklama etkinliği, dolduruculuk, renk vb.) karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Tezde yapılan çalışmalar ile bu alandaki literatüre katkı sağlanması da amaçlanmıştır. Ayrıca çalışma, reçinelerin sentezine ve yeni ürün geliştirilmesine dair ülkemizdeki sanayiye aktarılabilir bilginin üretilmesi açısından da önem taşımaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Sintanların üretiminde çıkış maddesi olarak Fenol (%98, Sigma), Üre (%100, Merck) ve %37'lik Formaldehit (TEKKİM), katalizör ve sülfonlama maddesi olarak %95-98'lik sülfürik asit (TEKKİM) kullanılmıştır. Elde edilen sintanların nötralize edilmesinde ve pH'ı ayarlanmasında 1M sodyum hidroksit (TEKKİM, %98'lik) çözeltisi kullanılmıştır.

Reaksiyonlar üç boyunlu 250, 500 mL'lik cam balonlarda, geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Isıtma işlemleri Heidolph marka manyetik karıştırıcı ile gliserin banyosunda yürütülmüştür. Karıştırma işlemleri ise IKA marka mekanik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 1. Sintan üretiminde kullanılan reaksiyon düzeneği.

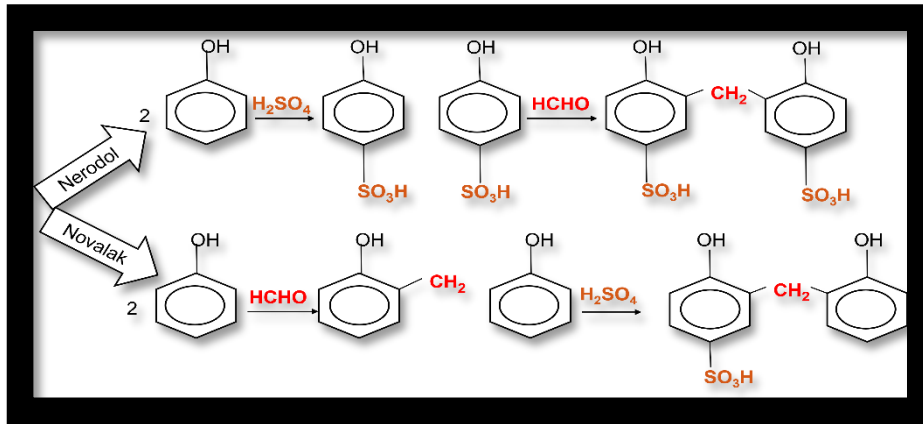
Deri üretiminde materyal olarak pikle konservasyonlu koyun derileri kullanılmıştır. Üretilen sintonların tabaklama yeteneklerinin denenmesinden önce pikle derilere, depikle, sama ve yağ giderme işlemleri uygulanarak tabaklamaya hazırlanmıştır. Ardından optimize edilen sinton örnekleri (D.25, D.26, D.27, D.28 ve D.29), derilerin tabaklamasında ana tabaklayıcı olarak kullanılmıştır. Tabaklanmış deriler bir hafta dinlendirildikten sonra nötralizasyon ve yağlama işlemleri yapılarak mekanik işlemlere tabi tutulmuştur.

3.2. Yöntem

3.2.1. Sintonların sentezi

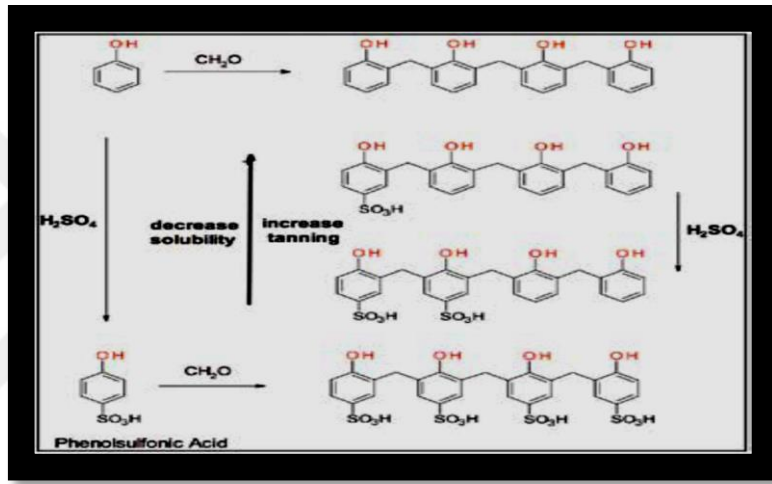
Suda çözünme özelliği düşük olan sentetik tabaklama maddelerinin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu suda çözünür özellik kazandırma işlemine sülfonlama denmektedir. Kondenzasyon işleminde fenol halkasına sülfürik asit katalizörlüğünde formaldehit grubu bağlanarak metilol türevi oluşur. Bu yapı daha sonra metilen köprüleri üzerinden birbirine bağlanarak zincir uzunluğu artmaktadır.

Sintonların sentezinde iki tip reaksiyon çeşidi bulunmaktadır. Burada sülfonlama işlemi kondenzasyon işleminden önce yapılırsa nerodol tipi adlandırılan reaksiyon gerçekleşmektedir. Buna karşı sülfonlama işlemi kondenzasyon işleminden sonra yapılırsa novalak tipi olarak adlandırılan reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonların özeti görsel olarak Şekil 3.2’de verilmiştir.



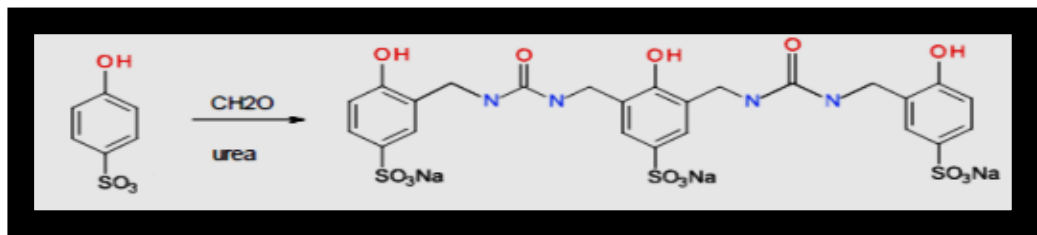
Şekil 3. 2. Nerodol ve novalak tipi reaksiyonların kimyasal gösterimi.

Sintanların sülfonlama derecesi arttıkça tabaklama etkisini teorik olarak azaldığı tahmin edilmiştir. Şekil 3.3'te sülfonlama derecesi arttıkça tabaklama etkisinin arttığı, aksine çözünürlüğünün azaldığı görülmektedir. Alt satırda iyi çözünürlüğe, ancak düşük tabaklama etkisine sahip bir birinci nesil sintan gösterilmektedir. Şekil 3.3'teki optimize edilmiş tabaklama etkisi, üst satırdaki sintana atanmıştır, ancak suda çözünürlüğün olmaması nedeniyle bu yalnızca teorik olarak doğrudur. İkame sintan, Şekil 3.3'nun ikinci ve üçüncü satırında gösterildiği gibi üst ve alt yapıların birbiri ile birleştirilerek fenol halkalarının kısmi sülfonlandığı hem çözünürlük hemde tabaklama bakımından optimaldir. (Ammen, 2013; Ammen vd., 2015).



Şekil 3. 3. Sülfonasyon derecesi ile sintanların tabaklama yeteneği arasındaki ilişki.

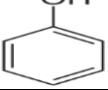
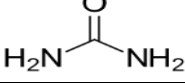
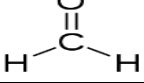
Bu tez çalışmasında fenol-üre-formaldehit bazlı sentetik tanenlerin sentezlenmesinde nerodol tipi reaksiyon esas alınarak çalışmalar yapılmıştır. Burada ilk başta fenol sülfürik asit ile tepkimeye sokularak sülfonlama işlemi yapılmıştır. Ardından üre ve formaldehit ekleyerek kondenzasyon işlemine devam edilmiştir. Aşağıda reaksiyon mekanizması (Şekil 3.4) verilmiştir.



Şekil 3. 4. Fenol-üre-formaldehit kondenzasyon reaksiyonu.

Sintanların sentezlenmesinde kullanılan ana kimyasalların yapıları ve önemli bilgileri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Fenol, Üre ve Formaldehit kimyasal yapıları.

Kimyasallar	FENOL	ÜRE	FORMALDEHİT
Kimyasal yapıları			
Kimyasal formülü	C ₆ H ₅ OH	CH ₄ N ₂ O	CH ₂ O
Molar kütle	94,11 g/mol	60,06 g/mol	30,031 g/mol
Erime sıcaklığı	40,5 °C	133 °C	-92 °C
İçinde çözüldüğü madde	Su	Su, Etanol, Gliserin	Su, Aseton

3.2.2. Sentetik tabaklama maddelerinin sentezlerine ait ön denemeler ve reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu

Fenol-üre-formaldehit reçinelerinin üretiminde nerodol tipi sentez kullanılmıştır. Nerodol tipi sentetik tanen üretimi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: İlk olarak 40 °C’de 500 mL’lik balon içerisine 94 g Fenol (1 mol) ve 62 mL %95-98’lik sülfürik asit (1,2 mol) konularak geri soğutucu altında gece boyunca yaklaşık 20 saat 130 °C’de karıştırılarak önce sülfonlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından sistem soğutulmuş ve farklı molar oranlarında üre ve formaldehit sisteme kademeli bir şekilde ilave edilerek 70-80 °C’de kondenzasyona tabi tutulmuştur. Üretilen sintanların ön denemelerinde kullanılan değişkenleri içeren detaylar Çizelge 3.2’de verilmiştir. Burada 30 g üre (0,5 mol) belirli miktarda saf su ile çözülerek sisteme verilmiştir. Burada saf su miktarı, formaldehit miktarı ile orantılı olacak şekilde hesaplanmıştır. Ardından istenilen polimerizasyon derecesine bağlı olarak farklı mol oranlarında %37’lik formaldehit tartılarak kademeli bir şekilde sisteme ilave edilmiştir. Formaldehit ilaveleri 45 °C, 50 °C, 60 °C ve 70 °C’de gerçekleştirilmiştir. Her ilave sonrası 30 dk. reaksiyon için bekletilmiştir. Ardından sıcaklık 85 °C’ye çıkartılmış ve 1 saat süresince reaksiyonun tamamlanması beklenmiştir. Reaksiyon sonunda sistem 40 °C’ye soğutularak sintan örneğinin pH’sı 1M NaOH çözeltisi ile 5,5-7 değerlerine ayarlanmıştır. Çalışmada farklı reaksiyon şartları ve çıkış maddelerine ait mol oranlarında çeşitlendirmeler yapılarak çok sayıda sintan sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3. 2. Sintanların sentezine ilişkin gerçekleştirilen ön denemeler ve reaksiyon parametreleri.

Deneme No.	H ₂ SO ₄	F	Ü	F.A.	Oran F.A/F.+Ü.	Saf Su (g)	Polimeri zasyon sıcaklığı (°C)	Açıklama
1	1,12	1	0,50	0,92	0,61	40	55	Başarılı
2	1,12	1	0,66	1,33	0,80	52	60	Katılaştı
3	0,70	0	1,00	2,00	-	40	50	Başarısız
4	1,12	1	-	0,66	0,66	20	55	F.A yavaş damlatma / Başarılı
5	1,12	1	-	0,66	0,66	20	55	F.A. hızlı damlatma / İki faza ayrıldı
6	1,12	1	-	0,66	0,66	20	55	F.A. bir anda eklenme / İki faza ayrıldı
7	1,12	1	-	0,75	0,75	80	50	Karıştırma orta hızda / İki faza ayrıldı
8	1,12	1	-	0,75	0,75	80	50	Karıştırma hızlı / Başarılı
9	1,12	1	-	0,75	0,75	80	50	Karıştırma yavaş / İki faza ayrıldı
10	1,12	1	-	0,82	0,82	80	50	Karıştırma yavaş / İki faza ayrıldı
11	1,12	1	-	0,82	0,82	60	50	Karıştırma hızlı / Başarılı
12	1,12	1	-	0,90	0,90	80	50	Karıştırma hızlı / Başarılı
13	1,12	1	-	0,95	0,95	80	50	Karıştırma yavaş / İki faza ayrıldı
14	1,12	1	-	0,95	0,95	100	50	Karıştırma hızlı / Başarılı
15	1,12	1	-	0,55	0,55	20	55	Reaktivite yüksek / katılaştı
16	1,12	1	-	0,55	0,55	80	55	Reaktivite düşük / başarısız
17	1,12	1	-	0,95	0,95	80	50	Katılaştı
18	1,12	1	-	0,95	0,95	100	50	Viskozitesi yüksek / Başarılı

Deneme No.	H ₂ SO ₄	F	Ü	F.A.	Oran F.A/F.+Ü.	Saf Su (g)	Polimeri zasyon sıcaklığı (°C)	Açıklama
	(mol)							
19	0,70	1	0,66	1,33	0,80	52	40	Katılaştı
20	0,70	1	0,66	1,33	0,80	60	40	Katılaştı
21	0,70	1	0,66	1,33	0,80	80	40	Katılaştı
22	0,70	1	0,66	1,33	0,80	80	55	Katılaştı
23	0,70	1	0,66	1,33	0,80	100	60	Katılaştı
24	1,20	1	-	0,55	0,55	20	50	Başarılı
25	1,20	1	-	0,66	0,66	28	50	Başarılı
26	1,20	1	-	0,95	0,95	40	50	Başarılı
27	1,20	1	-	0,95	0,95	72	50	Başarılı
28	1,20	1	0,50	0,82	0,55	26	50	Başarılı
29	1,20	1	0,50	1,00	0,66	28	50	Başarılı
30	1,20	1	0,50	1,12	0,75	32	50	Başarılı
31	1,20	1	0,50	1,23	0,82	36	50	Başarılı
32	1,20	1	0,50	1,35	0,90	40	50	Başarılı
33	1,20	1	0,50	1,42	0,95	40	50	Başarılı
34	1,20	1	0,50	1,48	0,99	80	50	Başarısız

3.2.3. Optimize edilmiş şartlarda farklı kondenzasyon derecelerine sahip sintonların sentezlenmesi

Yapılan ön denemeler sonunda başarılı sonuç veren 5 farklı fenol-üre-formaldehit mol oranını içeren denemeler seçilerek optimize edilmiştir. Bu denemeler ardından daha büyük ölçekli olarak deri denemelerinde kullanılmak üzere tekrar sentezlenmiştir (D.25-29). Aşağıda optimize edilmiş sinton örneklerine ilişkin sentez detayları verilmiştir. Üretilen sintonların deneme desenleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3. 3. Seçilerek büyük çaplı üretilen sentetik tanenler ve reaksiyon parametreleri.

Sinton kodu	H ₂ SO ₄ (mol)	F (mol)	Ü (mol)	F.A. (mol)	Oran F.A/F.+Ü. (mol)	Saf su (g)
D.25	1,20	1	0,50	0,82	0,55	26
D.26	1,20	1	0,50	1,00	0,66	28
D.27	1,20	1	0,50	1,12	0,75	32
D.28	1,20	1	0,50	1,27	0,85	36
D.29	1,20	1	0,50	1,35	0,90	40

3.2.4. Sintanların deri üzerindeki uygulamaları

Deri üretiminde materyal olarak pikle konservasyonlu koyun derileri kullanılmıştır. Üretilen sintanların tabaklama yeteneklerinin denenmesinden önce pikle derilere, depikle, sama ve yağ giderme işlemleri uygulanarak tabaklamaya hazırlanmıştır (Çizelge 3.4). Ardından optimize edilen sintan örnekleri (D.25-29), derilerin tabaklamasında ana tabaklayıcı olarak kullanılmıştır. Çalışmada karşılaştırma amaçlı olarak ticari bir mübadele sintan da kullanılmıştır. Tabaklama işlemine ait üretim reçetesi Çizelge 3.5'te verilmiştir. Tabaklanmış deriler bir hafta dinlendirildikten sonra nötralizasyon ve yağlama işlemleri yapılarak (Çizelge 3.6) mekanik işlemlere tabi tutulmuştur.

Çizelge 3. 4. Tabaklama öncesi derilerin hazırlanmasında kullanılan Depikle-Sama-Yağ giderme reçetesi.

İşlem	Miktar (%)	Ürün	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH
Depikle	150	Su (NaCl ile 7 °Be'ye ayarlanmıştır)	25	20	3
	0.8	Na-formiyat		30	
	0.5	Na-formiyat		20	
	0.5	Na-bikarbonat		30	
Sama	1	Asidik Sama	35	60	5.5 - 6
Ø					
Yağ Giderme	5	Non-iyonik yağ giderici	30	60	
Yıkama	100	Su (NaCl ile 3 °Be'ye ayarlanmıştır)		15 x 4 kez	
Ø					

Çizelge 3. 5. Sintanların kullanıldığı tabaklama reçetesi.

İşlem	Miktar (%)	Ürün	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH
Tabaklama	150	Su	30	5	5-5,5
	5	Sintan		15	
	10	Sintan		30	
	1	Elek. D. Yağ (Sülfite yağ)		15	
	10	Sintan		180	
	0,3	Fungusit		15	
	X	Formik asit		90	3,8-4,0
Ø					
Yıkama	100	Su		15	
Sehpala					

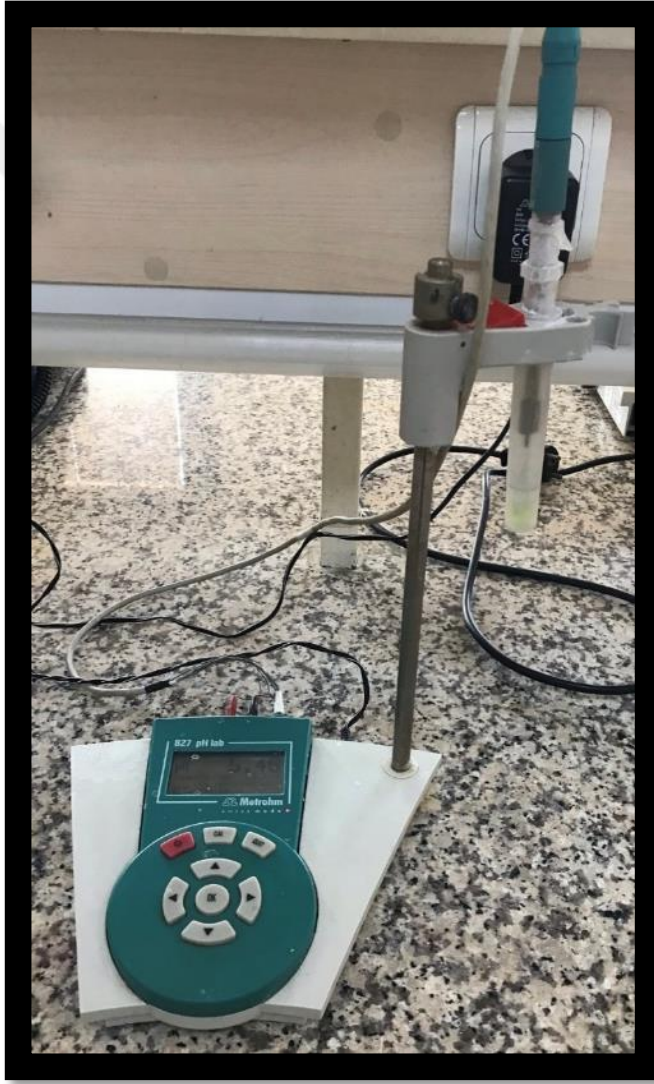
Çizelge 3. 6. Nötralizasyon - yağlama reçetesi.

İşlem	Miktar (%)	Ürün	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH
Nötralizasyon	200	Su	35	5	
	2	Nötral sintan	35	40	4,5-5,0
	3	Amfoter polimer		60	
Yağlama	3,5	Sülfite balık yağı	50	60	
	2	Sentetik yağlama mad.			
	2	Ester sülfonat bazlı yağ.			
	1	Sentetik parafin bazlı yağlama mad.			
	X	Formik asit			3,8-4,0
Ø					
Yıkama	100	Su		10x2kez	

3.2.5. Sintanlarda yapılan Karakterizasyonlar

3.2.5.1. Sintan örneklerine yapılan organoleptik değerlendirmeler ve pH tayini

Sintanların reaksiyon sırasında ve sonrasındaki görünüm ve renkleri sübjektif olarak gözlenmiştir. Ön denemeler sonrasındaki pH ayarlamalarında Merck marka 0-14 arasına duyarlı pH kağıdı, deri denemelerinde kullanılan sintanların nihai pH değerlerinin belirlenmesinde ise Metrohm 827 pH lab Marka dijital pH-metre cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3. 5. Dijital pH-metre cihazı.

3.2.5.2. Katı Madde Tayini

Üretilen sinterlerin pH'ı ayarlandıktan sonra kullanım miktarlarının belirlenmesinde önemli unsur olan içerdikleri katı maddeleri belirlenmiştir. Bunun için sıvı sinterlerden yaklaşık 1 mL örnek alınarak sabit tartıma getirilmiş saat camına konmuş, ardından 105 °C'de 4 saat bekletildikten sonra desikatörde soğutularak tekrar tartılmış ve katı madde oranı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%katı\ madde = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \times 100$$

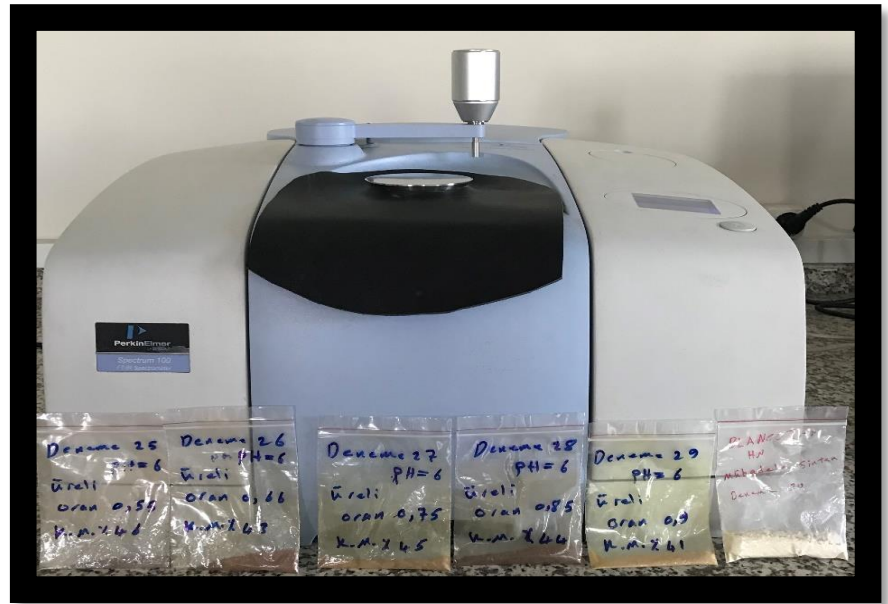
M_0 : Saat camının ağırlığı.

M_1 : Saat camı + örneğin ağırlığı.

M_2 : Kurutma sonrası saat camı + katı örnek ağırlığı.

3.2.5.3. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) ile Yapı Tayini

Sentetik tanenlerin yapısal tayinlerinde Perkin Elmer marka Spectrum-100 model FT-IR+ATR spektrometresi cihazı kullanılmıştır. Kurutularak katı formda elde edilen örneklerin IR spektrumları 4500 – 600 cm^{-1} dalga boyunda 2 cm^{-1} ayırım gücü kullanılarak yapılan 4 tarama sonrasında elde edilmiştir.



Şekil 3. 6. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) cihazı.

3.2.5.4. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile molekül ağırlığı tayini

Elde edilen sentetik tanenlerin molekül ağırlıkları dağılımı ve polidispersite indeksleri TOSOH-EcoSEC HLC-8320 jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz, 1 adet koruyucu kolon ve 2 adet ultrahidrojel kolondan (800 -500.000 Da), bir adet refraktif indeks detektöründen ve 1 adet peristaltik vakum pompasının kombinasyonundan oluşmaktadır. Sistemde mobil faz olarak fosfat tampon zltisi (PBS) kullanılmış ve ölçümler sırasındaki akış hızı 1.0 mL. min⁻¹ olarak ayarlanmıştır. Ölçümlerde kullanılan kalibrasyon eğrisi ise pik molekül kütelleri (M_p) 1500 – 800.000 Da aralığında değişen 6 farklı polietilenoksit standardı kullanılarak hazırlanmıştır. lm öncesinde polimerler GPC eluenti içerisinde 8 mg/mL’lik konsantrasyonlarda zndrlmş ve en az 4 saat boyunca tam bir znme olması için çalkalanmıştır. Ardından 0.45 m’lik enjektör filtrelerden szlen örneklerin ölçümü yapılarak sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n), ktlice ortalama molekül ağırlıkları (M_w) ve molekül ağırlık dağılımları ile polidispersite indeksi (PDI) tayin edilmiştir. şekil 3.7’de kullanılan GPC sistemine ait fotoğraf görülmektedir.

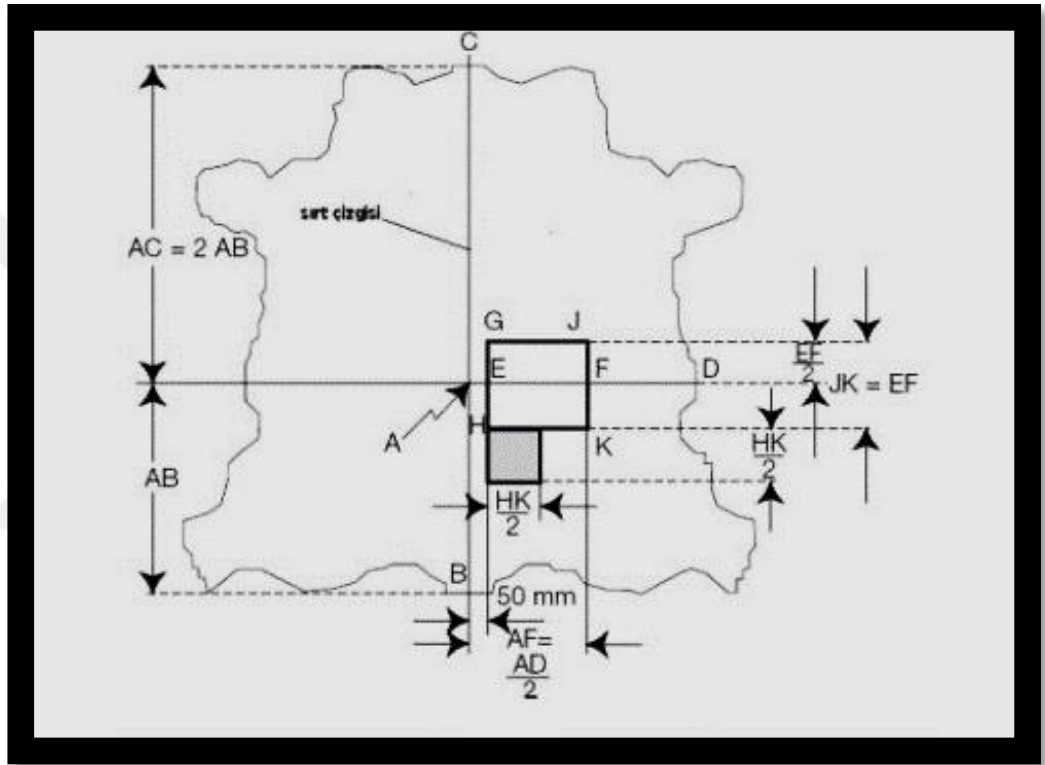


şekil 3. 7. Çalışmada kullanılan Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) cihazı.

3.2.6. Deride yapılan karakterizasyonlar

3.2.6.1. Testler ve analizler için numune alma

Fiziksel testler ve kimyasal analizler için derilerden örnekler; TS EN ISO 2419 (2012) “Deri - Fiziksel ve mekanik deneyler - Numune hazırlama ve şartlandırma” ve TS EN ISO 4044 (2017) “Deriler - Kimyasal deneyler - Kimyasal deney numunelerinin hazırlanması” standartlarına uygun olarak alınmış ve şartlandırılmıştır.



Şekil 3. 8. Fiziksel ve kimyasal analizler için mamul derilerden örnek alma bölgelerini gösteren temsili görsel.

3.2.6.2. Kalınlık artışı

Sentezlenen sintanların derilerde meydana getirdiği kalınlık artışı tayini TS EN ISO 2589 (2016) “Deri - Fiziksel ve mekanik deneyler - Kalınlık tayini” standardı kullanılarak yapılmıştır. Derinin kalınlığı belirlemek amacıyla SATRA THICKNESS GAUGE mikrometre tipi cihazında kalınlık tayini yapılmıştır. Deri numunelerinde, tabaklama işleminde hemen önce ve sonrasında ayrı ayrı sırt çizgisi boyunca 5 farklı noktadan kalınlık ölçümü yapılarak bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Aşağıda verilen formül kullanılarak tabaklama maddesinin deride meydana getirdiği kalınlık artışı % olarak hesaplanmıştır.

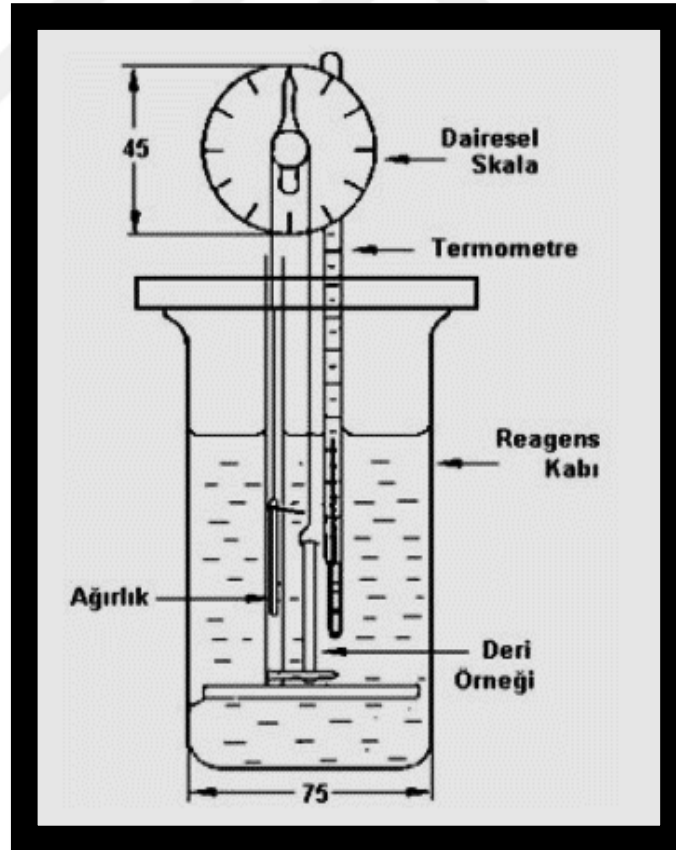
$$"%kalınlık artışı = \frac{\text{son kalınlık} - \text{ilk kalınlık}}{\text{ilk kalınlık}} \times 100"$$



Şekil 3. 9. SATRA THICKNESS GAUGE marka mikrometre tipi kalınlık ölçüm cihazı.

3.2.6.3. Büzülme sıcaklığı testi

Sintanların tabaklama yeteneklerini belirlemek amacıyla tabaklanmış derilerde TS EN ISO 3380 (2016) “Deri - Fiziksel ve mekanik deneyler - 100 °C’ye kadar olan sıcaklıklarda büzülme sıcaklığı tayini” yapılmıştır. Büzülme sıcaklığı, prensip olarak yavaş yavaş ısıtılan su içinde deri şeridinin belli bir sıcaklıkta aniden büzülmesine dayanır. Tabaklama maddesinin, deride tabaklama etkisini gösteren en belirgin analizlerden biridir. Burada kullanılan tabaklayıcı maddenin deri kolajeni ile reaksiyonu sırasında meydana gelen çapraz bağların türüne, tabaklama maddenin yeterli miktarda kullanılıp kullanılmadığı ve tabaklama işlemi sağlıklı yürütüp yürütülmediğine bağlıdır. Reaksiyon sonucunda oluşan bağların türü ve ne kadar güçlü ise tabaklama işlemi o kadar stabil bir bağlanma ve deride yüksek büzülme sıcaklığı ile sonuçlanmaktadır. Çalışmada büzülme sıcaklığına ait testler 4 paralel olacak şekilde yapılmış ve sonuçlar 4 örneğin ortalaması alınarak verilmiştir.



Şekil 3. 10. Büzülme sıcaklığı test düzeneği.

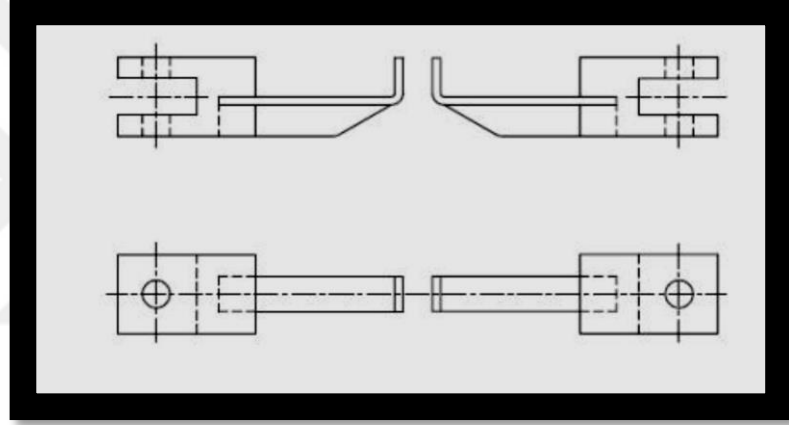
3.2.6.4. Çekme/Yırtılma dayanımı testi

Üretilen sinterlerle tabaklanmış olan ve yaş bitim işlemleri tamamlanmış derilerin çeşitli mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla derilerde TS EN ISO 3376 (2020) standardına göre “Çekme dayanımı ve uzama yüzdesinin tayini” yapılmıştır. Test AG-IS SHIMADZU markalı cihaz kullanılarak yapılmıştır. Testlerde 2 dikey 2 yatay olmak üzere 4 paralel ile çalışılmıştır. Elde edilen değerlerin ortalamaları alınarak kopma dayanımı değeri N/mm^2 olarak ve kopma anındaki uzama yüzdeleri, % olarak verilmiştir.



Şekil 3. 11. AUTOGRAPH AG-IS SHIMADZU markalı Gerilme Dayanımı Test Cihazı.

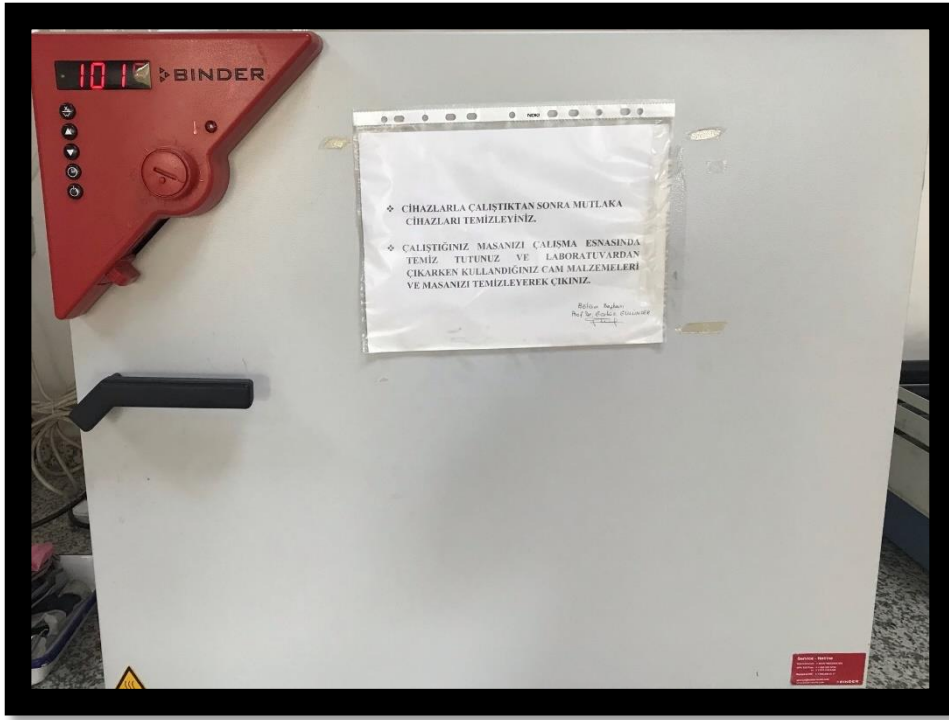
Derilerde ayrıca TS EN ISO 3377-2 (2016) standardına uygun olarak “Yırtılma yükü tayini - Bölüm 2: Çift kenar yırtığı” testi de gerçekleştirilmiştir. Çift kenar yırtılmada uygulanan en yüksek kuvvet N cinsinden hesaplanmaktadır. Test, çeneleri 100 ± 10 mm/dk sabit hızla ayrılan bir kopma mukavemeti cihazında yapılmaktadır. Örnek tutucu çenelerin her biri 10 mm genişliğinde ve 2 mm kalınlığında, bir kenarı dik açılı L harfi şeklinde bir çelik şerittir. Kopma mukavemeti cihazın çenelerine takılır ve makine açıldığında örnek tutucuların uçları birbirine değecek şekilde ayarlanmaktadır. Deney parçası yırtılıp kopuncaya kadar çekme cihazı çalıştırılır ve yırtılma sırasında ulaşılan en büyük kuvvet N olarak kaydedilir ve yırtılma dayanımı N olarak verilir.



Şekil 3. 12. Çift Kenar yırtılma dayanımı testinde kullanılan cihazın örnek tutucu çenelerinin teknik çizimi.

3.2.6.5.Hızlandırılmış yaşlanma ile renkte değişim testi

Tabaklanmış deri örneklerinde sıcaklığa bağlı yaşlandırma sonrası renkteki değişimin belirlenmesi için TS EN ISO 17228 (2015) “Deri - Renk haslığı deneyleri - Hızlandırılmış yaşlanma ile renkte değişim” testi yapılmıştır. Deri örnekleri uygun boyutlarda kesildikten sonra etüve yerleştirilmiş ve 60 °C’de 24 saat bekletilerek derilerdeki renk değişimi gri skala standardına göre değerlendirilmiştir.



Şekil 3. 13. Yaşlandırmada kullanılan etüv.

3.2.6.6. Derilerin UV ve ısı ile yaşlandırma sonrası renkteki değişimlerinin belirlenmesi

Deriler ayrıca kurum içi metot kullanılarak, içerisinde UV lambalar ve sıcaklık kontrolü bulunan bir kabin içerisinde 60 °C'de 24 saat boyunca UV ışınına maruz bırakılmıştır. Süre sonunda deriler kabinden çıkarılarak renk ölçümleri Konica Minolta Marka Spektrofotometre cihazında okunmuş, L, a, b ile dE değerleri belirlenmiştir. Testte kullanılan yaşlandırma kabineine ait görsel Şekil 3.14'te, spektrofotometre cihazı ise Şekil 3.15'te verilmiştir.



Şekil 3. 14. UV lambalar içeren ve sıcaklık ayarlı yaşlandırma cihazı.



Şekil 3. 15. Derilerin renk ölçümlerinde kullanılan Konica Minolta Marka Spektrofotometre.

3.2.6.7. Formaldehit tayini

Sentezlenen sinterler ile tabaklanmış derilerin içerdiği serbest formaldehit miktarları, TS EN ISO 17226-1 (2021) “Deri - Formaldehit içeriğinin kimyasal tayini - Bölüm 1: Yüksek performans sıvı kromatografik yöntem” standardı kullanılarak analiz edilmiştir. Bunun için önce TS EN ISO 2418 (2017) standardına uygun şekilde örnek alınarak 1×1 cm boyutunda küçük parçalar halinde kesilmiş ve kondisyonlanarak deri öğütme makinasında öğütülerek toz haline getirilmiştir. Analizde gerekli çözeltilerin ve referansların hazırlanmasında, TS EN ISO 3696 (1996) “Su-Analitik laboratuvarında kullanılan-Özellikler ve deney metodları” standardına uygun özellikte saf su kullanılmıştır. Ardından standartta belirtildiği gibi 2 g tartılan deriler 250 mL’lik erlenlere konmuş ve üzerine 50 mL sodyum dodesil sülfat çözeltisi (% 0,1’lik) eklenerek ve 40 °C’de 1 saat boyunca ekstraksiyon yapılmıştır. Daha sonra çözeltiler vakum altında poliamid filtre kağıdı kullanarak filtre edilmiştir. Daha sonra standarda uygun şekilde HPLC cihazında okutulmak üzere referanslar, örnekler ve paraleller hazırlanmıştır. Daha sonra cihazın kalibrasyonu yapılarak analize başlanmıştır. Analiz sonunda derideki serbest formaldehit miktarı ppm cinsinden hesaplanarak verilmiştir. Analizde Agilent 1200 Series marka HPLC cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3. 16. Sintanlar ile tabaklanmış deri örnekleri.



Şekil 3. 17. Öğütülmüş deri örnekleri.



Şekil 3. 18. Ekstraksiyon için kullanılan çalkalama cihazı.



Şekil 3. 19. Filtrasyon işleminde kullanılan düzenek.



Şekil 3. 20. HPLC cihazına verilmek üzere örneklerin hazırlanması.



Şekil 3. 21. Agilent 1200 Series marka HPLC cihazı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Fenol-Üre-Formaldehit reçinelerinin sentezine ilişkin ön denemeler ve reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu

Tez kapsamında farklı mol oranlarında fenol-üre-formaldehit reçinelerinin sentezlenmesine yönelik çok sayıda ön deneme yapılmıştır. Yapılan ön denemelere ilişkin detaylar Çizelge 3.2’de verilmiştir. Tablodan görüleceği üzere reaksiyonlarda H_2SO_4 , fenol, üre ve formaldehit mol oranlarında çeşitlendirmeler yapılmış, kullanılan su miktarı, sıcaklık, reaksiyon süresi gibi parametreler de değerlendirilmiştir. Denemelerde reaksiyonların başarılı bir şekilde gerçekleşmesinde birçok parametrenin önemli olduğu görülmüştür. Ön denemeler sırasında karşılaşılan bu durumlara ilişkin bulgular aşağıda verilmiştir.

4.1.1. Sülfonlama etkinliği

Fenol- H_2SO_4 mol oranları fenolün sülfonlama derecesi üzerinde önemli rol oynamaktadır. Sülfürik asit mol oranı fenole göre daha az olduğunda fenolün sülfonlama derecesinin yetersiz kaldığı, bunun da tüm deney aşamalarını olumsuz yönde etkilediği gözlenmiştir. Nitekim düşük H_2SO_4 mol oranıyla elde edilen fenol sülfonik asit kullanıldığı durumlarda sintan sentezi sırasında faz ayrışmaları, katılaşma ve nihai ürünün sudaki çözünürlüğünün düşük olması gibi durumlarla karşılaşmıştır. Bu sebeple sülfonlama aşamasında H_2SO_4 mol oranı fenolden bir miktar fazla kullanılmıştır.



Şekil 4. 1. Fenolün sülfonlama derecesi ve bekleme süresine bağlı renk değişimleri.

4.1.2. Su miktarı

Denemelerde polimerizasyon aşamasında eklenen su miktarının reaksiyonu önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Eklenen saf su miktarı az olduğunda çözeltinin karıştırma etkinliği düşmekte, reaktivite aşırı artmaktadır. Buna karşın su miktarı gereğinden fazla olduğunda reaksiyonun yavaşladığı ve elde edilen nihai ürünün çözünürlüğünün olumsuz etkilendiği de görülmüştür. Bu sebeple suyun kullanılan formaldehit ağırlığı üzerinden %34-39 arasında kullanımı optimal olarak bulunmuştur.

4.1.3. Karıştırma etkinliği

Deney sürecinde polimerizasyon aşamasında karıştırıcının karıştırma etkinliğinin önemli olduğu görülmüştür. Burada karıştırma yeterli etkinlikte olmadığına fenol-üre-formaldehit polimerizasyonunun homojen gerçekleşmeyebildiği, kimi zaman yüzeyde katılaşmalar olabildiği, bu durumun da reaksiyon sonunda farklı fazların oluşumuna yol açabildiği gözlenmiştir. Bundan dolayı karıştırma etkinliğinin özellikle formaldehitin damlatılması sırasında etkin bir şekilde yapılarak reaksiyon ortamına dağıtılmasının gerekli olduğu görülmüştür.

4.1.4. Formaldehit damlatma hızı

Deney sürecinde polimerizasyon aşamasında formaldehit damlatma hızının kritik öneme sahip olduğu tespit edilmiştir. Formaldehit damlatma hızı 1,2 mL/dk ve üzeri olduğunda reaksiyonun homojen gerçekleşmeyebildiği ve nihai ürünün suda çözünürlüğünün olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir. Buna karşın formaldehit damlatma hızı 0,4 mL/dk olduğunda polimerizasyon reaksiyonun optimal şekilde gerçekleştiği, nihai sinterin suda çözünürlüğünün iyi olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte formaldehitin damlatma hızıyla sinter renginin de etkilendiği görülmüş, hızlı damlatmalarda rengin yeşil tonlarına doğru kaydığı, yavaş damlatmalarda kırmızı-kahverengi tonlarına kaydığını gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 2. Formaldehit damlatma hızına bağlı olarak renk değişimleri (10. Yavaş, 11. Hızlı).

4.1.5. Reaksiyon sıcaklığı

Deney sürecinde her aşamaya özel kritik sıcaklıkların bulunduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkların altında veya üstünde olmasının deneyi olumsuz etkilediğini gözlenmiştir. Tespit edilen optimal sıcaklıklar aşağıda verilmiştir;

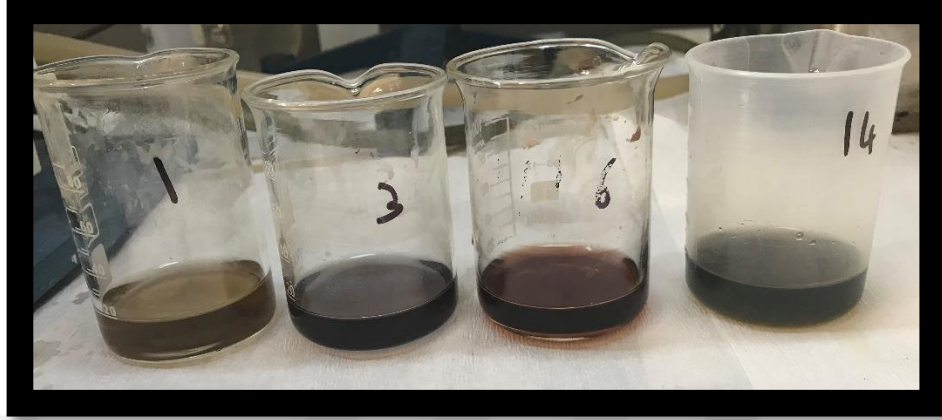
- Sülfonlama aşamasında ideal sıcaklık: 120 – 130 °C.
- Polimerizasyon aşamasında başlangıç sıcaklığı: 30 – 40 °C.
- Polimerizasyon aşamasında bitiş sıcaklığı: 50 – 60 °C.
- Polimerizasyon aşamasından sonra bekletme sıcaklığı: 75 °C'ye kademeli bir şekilde yükseltilmesi.
- Reaksiyon sonlandırma sıcaklığı: 75 – 90 °C.

4.1.6. pH değişiminin sintanların renkleri üzerinde etkisi

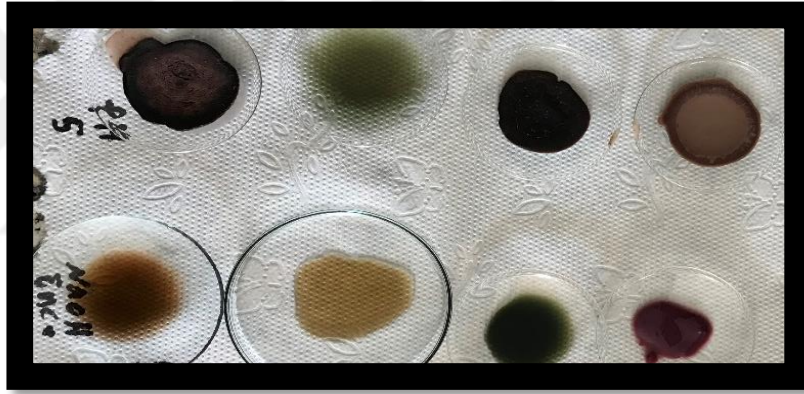
Sintanların nihai pH'ı sulu çözeltisinin rengi üzerinde belirgin fark oluşturmaktadır. Çözelti pH'ı arttıkça sintan renginin sırasıyla; sarı, turuncu, gri, mor, kırmızımsı kahverengi, kahverengi, koyu yeşil renk tonları aldığı gözlenmiştir.

pH değişiminin sintanların suda çözünürlüğü üzerine etkisi de incelenmiştir. Buna göre nihai pH'ın çözünürlük üzerinde önemli etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Kuvvetli asidik (pH 1-3) sintanların stabilitesinin ve suda

çözünürlüğünün düşük olduğu, buna karşın pH'ın yükseldikçe ($\text{pH} > 4$) suda çözünürlüğünün arttığı görülmüştür. Ürünlerin çözünürlük ve raf ömrü açısından en ideal pH aralığının 5,5- 6,5 arasında olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4. 3. Sintanların nihai pH'a bağlı renk değişimleri (soldan sağa pH 1, 3, 6, 14).



Şekil 4. 4. Formaldehit damlatma hızına ve pH 'a bağlı olarak sintanların renk değişimleri.

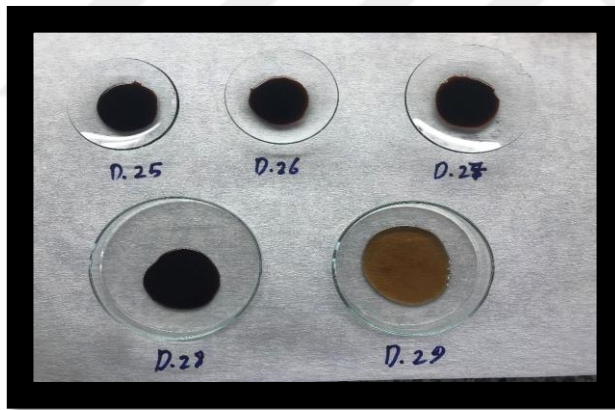
Yapılan ön denemeler sonrasında yukarıda detayları verilen reaksiyon koşulları değerlendirilmiş, en iyi sonuçları veren optimal şartlar belirlenmiştir. Bu koşullar altında 5 farklı mol oranında sintan örneği seçilerek büyük ölçekli olarak üretilmiştir. Aşağıdaki bölümlerde bu sintan örneklerine ilişkin bulgular verilmiştir.

4.2. Optimize edilmiş sintan örneklerinin katı madde ve pH değerleri

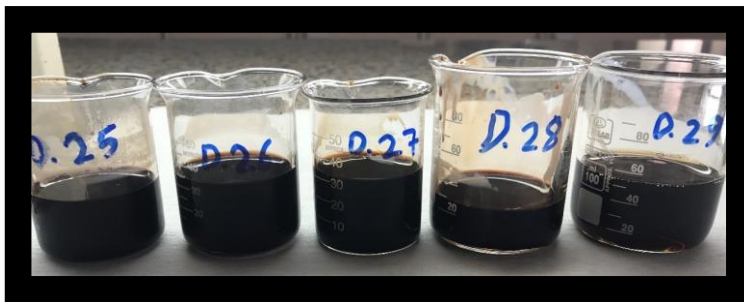
Optimize edilmiş sentetik tanenlerin pH'ı ayarlandıktan sonra pH metre ile ölçülmüştür. Üretilen sintan örneklerinin nihai pH değerlerine ve ölçülen katı madde oranlarına ilişkin detaylar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.5 ve 4.6'da pH'ı ayarlanmış sintan örneklerinin sıvı halleri görülmektedir.

Çizelge 4. 1. Sintanların katı madde ve pH değerleri.

Sintan Deneme kodu	Oran F.A/F.+Ü. (mol)	Katı madde	pH
D.25	0,55	%46	6,3
D.26	0,66	%43	6,2
D.27	0,75	%45	6,8
D.28	0,85	%44	6,0
D.29	0,90	%41	6,3



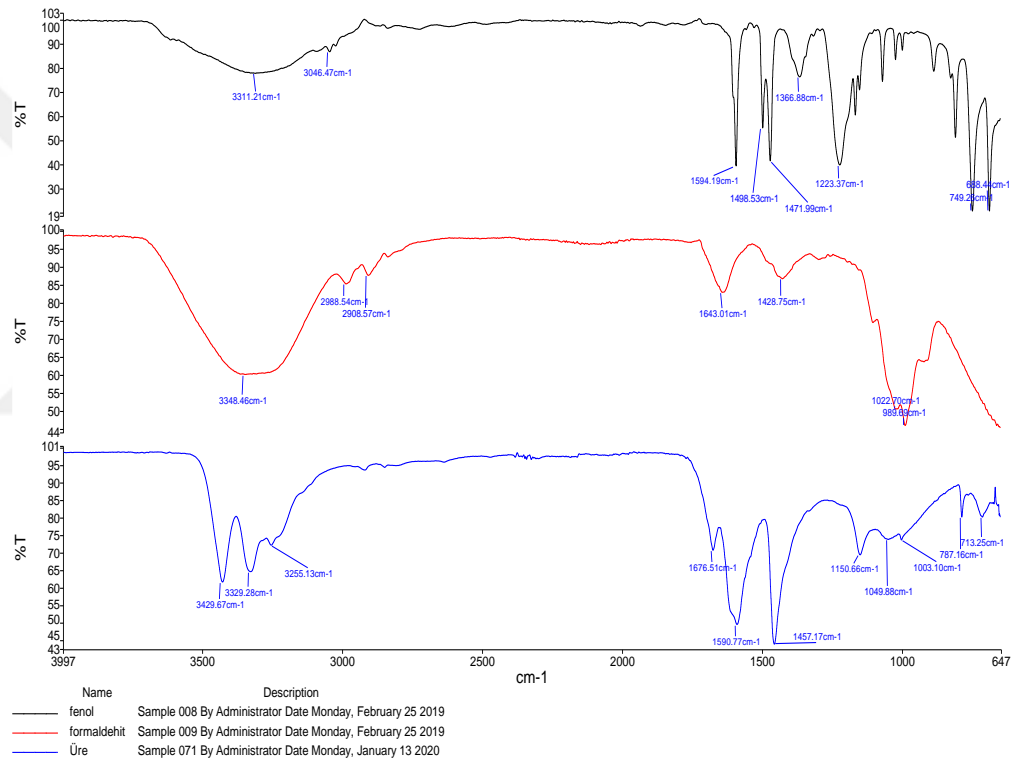
Şekil 4. 5. Üretilen sintan örneklerinin görselleri.



Şekil 4. 6. Üretilen sintan örneklerin görselleri.

4.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile Yapı Tayini

Sentezlenen sentetik tanenlerin yapısal analizi FTIR ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada önce çıkış maddelerin IR spektrumları çekilmiş elde edilen grafikler Şekil 4.7’de verilmiştir. Spektrumlar incelenmiş ve fenol, üre ve formaldehit çıkış maddelerine ait karakteristik absorpsiyon bantları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Sıntan örneklerine ait spektrumlar ise ayrı ayrı olarak Şekil 4.8-4.12’de, karşılaştırmalı spektrumları ise Şekil 4.13’te verilmiştir. Spektrumlarda gözlenen karakteristik absorpsiyon bantları ayrıca Çizelge 4.3’te özetlenmiştir.



Şekil 4. 7. Fenol-üre-formaldehit FT-IR spektrumları.

Sentetik tanen örneklerine ait spektrumlar incelendiğinde $3363-3388\text{ cm}^{-1}$ 'de fenolik $-\text{OH}$ ve üreye ait N-H absorpsiyon bandının, 1722 cm^{-1} 'de üreye ait C-O gerilmesinin, 1640 cm^{-1} 'de N-H eğilmesinin, 1589 cm^{-1} ve civarında aromatik halkaya ve metilen köprülerine ait $-\text{CH}$ gerilmelerinin ve 1500 ile 1450 cm^{-1} arasında ise metilen köprüsü kurulması sonucu yapısal deformasyona uğramış benzen grubunun $-\text{C}=\text{C}-$ absorpsiyonları görülmektedir. Sonuçlar irdelendiğinde sentetik tanenlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Bununla birlikte sıntanların IR spektrumları karşılaştırmalı olarak irdelendiğinde şekil

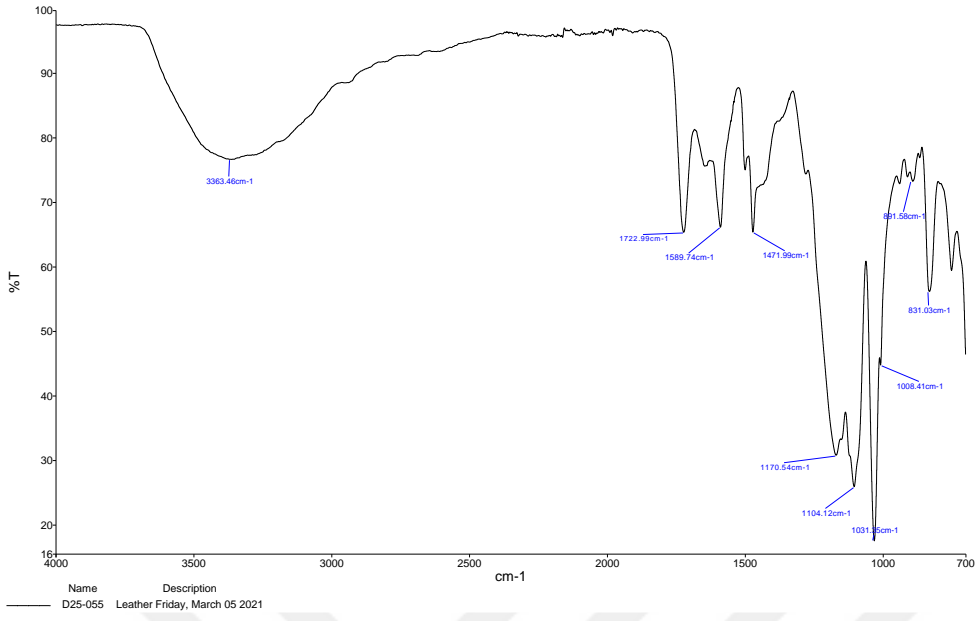
4.13'te verilmiş; formaldehit oranındaki artış ile beraber 1722 cm^{-1} 'deki üreye ait C-O bandının intensitesinin azaldığı, 1590 ve 1470 cm^{-1} 'deki -CH gruplarına ait bant intensitelerinin de orantılı olarak artış gösterdiği görülmüştür. Bu durum artan formaldehit mol oranıyla birlikte polimer zinciri üzerindeki metil gruplarındaki artışı göstermiş olup sentezlerin başarısını teyit etmiştir.

Çizelge 4. 2. Çıkış maddelerine ait karakteristik IR absorpsiyon bantları.

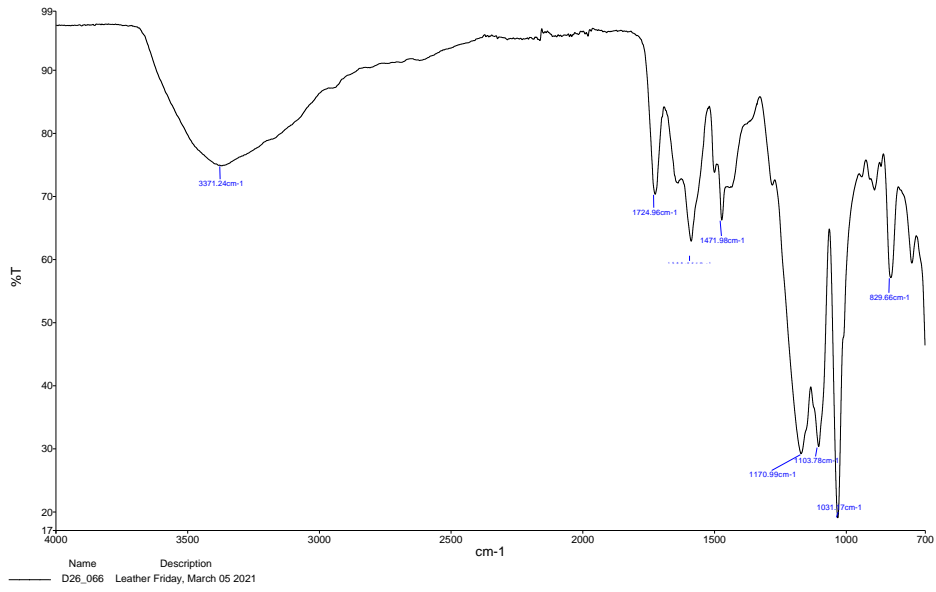
FENOL		FORMALDEHİT		ÜRE	
Dalga sayısı (cm^{-1})	İlgili grup absorpsiyonu	Dalga sayısı (cm^{-1})	İlgili grup absorpsiyonu	Dalga sayısı (cm^{-1})	İlgili grup absorpsiyonu
3311	-OH gerilmesi	3348	-OH gerilmesi	3200–3440	N-H gerilmesi
3046	Doymamış -CH titreşimi	2988	-CH gerilimi	1676	C=O gerilmesi
1594	C=C aromatik halka	2908	-CH deformasyon	1590	-NH- İkincil amid N-H eğilme
1498	C=C aromatik halka	1643	C=O gerilmesi	1457	C-N gerilmesi
1471	C=C aromatik halka	1428	-C-H eğilme titreşimi	1140–1190	N-C-N simetrik eğilme
1366	-OH deformasyon gerilmesi	1022	C-OH gerilmesi		
1223	C-C-O asimetrik gerilmesi	989	C-H titreşimi		
1069	C-OH grubuna ait C-O gerilmesi				

Çizelge 4. 3. Sentetik tanen örneklerine ait IR absorpsiyon bantları ve absorpsiyonu yapan ilgili gruplar.

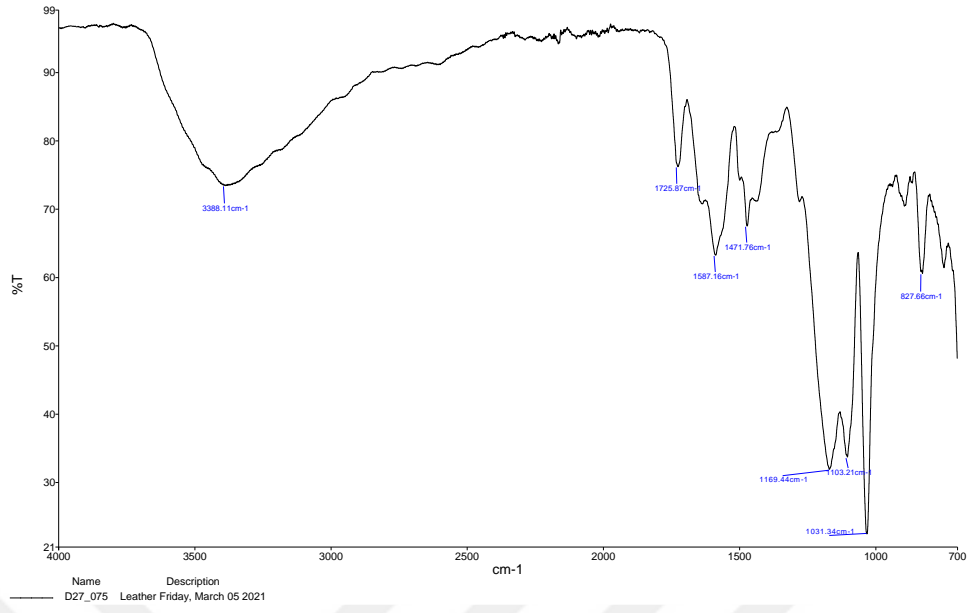
Dalga sayısı, (cm⁻¹)	İlgili grup absorpsiyonu
3363 - 3388	-OH gerilmesi N-H gerilmesi
1722	C=O gerilmesi
1640	N-H eğilmesi
1589	Aromatik halka ve metilen gruplarına ait C-H eğilmesi
1471	CH ₂ - metilen gruplarıyla perdelemiş benzen halkası
1170	fenolik C-OH asimetric gerilme titreşimi ve ürenin N-C-N simetric eğilme titreşimi
1104	C-O gerilmesi
1031	-CH ₂ OH gruplarına ait C-O gerilmesi



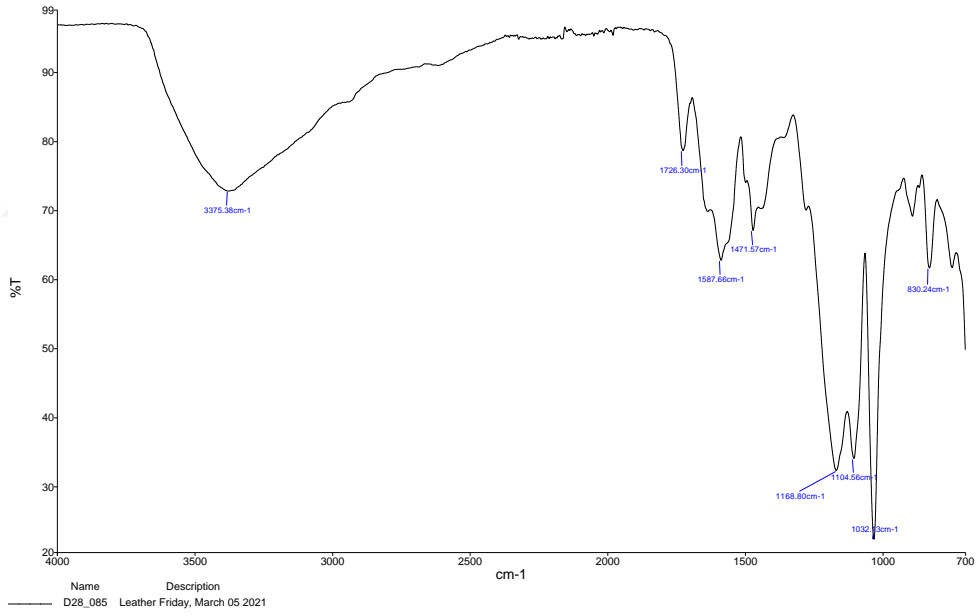
Şekil 4. 8. D.25 nolu sentetik tanen örneğine ait IR spektrumu.



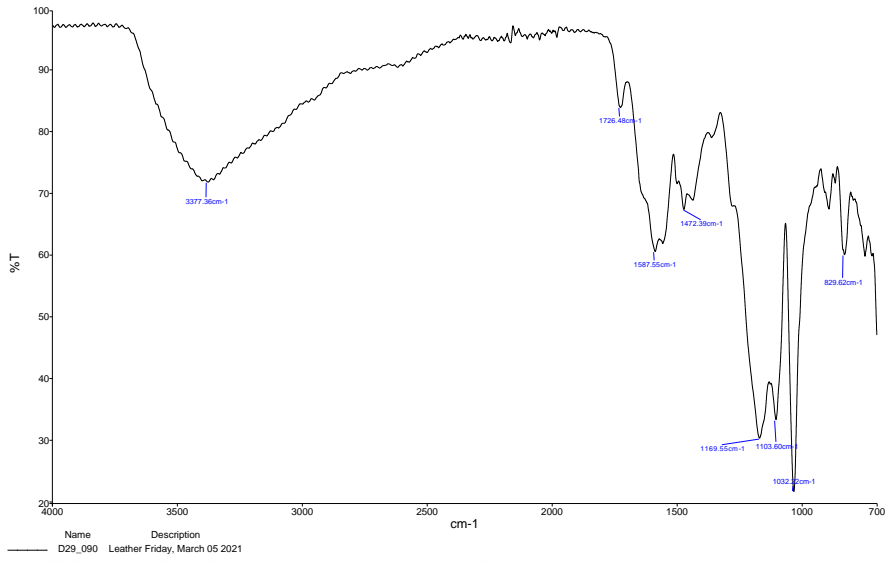
Şekil 4. 9. D.26 nolu sentetik tanen örneğine ait IR spektrumu.



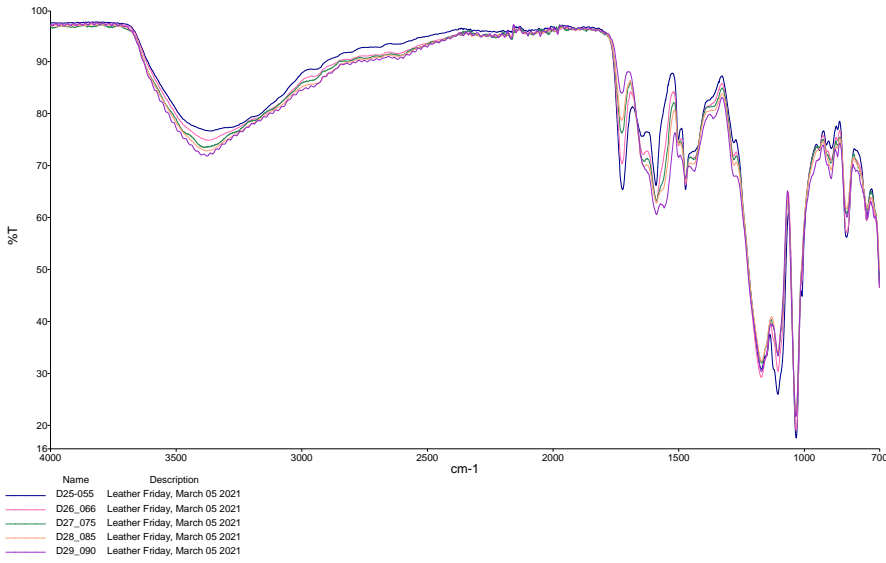
Şekil 4. 10. D.27 nolu sentetik tanen örneğine ait IR spektrumu.



Şekil 4. 11. D.28 nolu sentetik tanen örneğine ait IR spektrumu.



Şekil 4. 12. D.29 nolu sentetik tanen örneğine ait IR spektrumu.



Şekil 4. 13. D.25,26,27,28,29 nolu sintanların karşılaştırmalı spektrumları.

4.4.Kalınlık artışı ve Büzülme sıcaklığı testi

Elde edilen sintanlar ile tabaklanmış derilerin büzülme sıcaklıkları ve kalınlık artışlarına ilişkin sonuçlar Çizelge 4.4'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde tüm sintan örneklerinin iyi bir tabaklama yeteneğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Nitekim örneklerin büzülme sıcaklıkları 70 ile 74 °C arasında bulunmuştur. Sintan örnekleri birbiriyle kıyaslandığında, teorik kondenzasyon derecesi arttıkça büzülme sıcaklığının ilk başta arttığı (D.26), ancak daha sonra fazlaca değişmediği, en yüksek kondenzasyon derecesine sahip örnekte ise (D.29) tekrar düşüş gösterdiği belirlenmiştir.

Benzer şekilde teorik kondenzasyon derecesi arttıkça tabaklanmış derideki kalınlık artışının da orantılı olarak artış gösterdiği, ancak D.29 örneğinde tekrar bir miktar düştüğü görülmüştür. Bu durumun kondenzasyon derecesindeki artışla beraber sintanın molekül boyutunun da artmasından ve dolayısıyla kolajen liflerinin arasına olan penetrasyonunun düşmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu durum sintan örneğinin doldurma ve tabaklama etkinliğinde bir miktar olumsuz etki yaratabilmektedir. Bununla beraber sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde üretilen sintanların ticari sintana kıyasla iyi düzeyde olduğu, hatta D.28 kodlu sintan örneğinin ise ticari sintandan hem kalınlık artışında hem de büzülme sıcaklığında daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir.

Çizelge 4. 4. Sintanlarla tabaklanmış derilerin kalınlık artışı ve büzülme sıcaklığı değerleri.

Deneme No	Tabaklama öncesi Ortalama		Tabaklama sonrası Ortalama		Fark (mm)	Yüzde kalınlık artışı (%)	T _s (°C)
	Ağırlık (g)	Kalınlık (mm)	Ağırlık (g)	Kalınlık (mm)			
D.25	350	1,32	560	1,45	0,13	10	70
D.26	290	1,08	490	1,31	0,23	22	74
D.27	300	1,03	520	1,41	0,38	35	73
D.28	300	1,18	550	1,61	0,43	37	73
D.29	310	1,23	520	1,63	0,40	33	70
Ticari Sintan	350	1,41	625	1,87	0,46	37	72

4.5.Kopma/Yırtılma mukavemeti testi

Sintanlar ile tabaklanmış derilerin kopma mukavemeti, kopma anında uzama ve yırtılma değerleri değişimleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Sonuçlarda sintan örnekleri birbiriyle kıyaslandığında, teorik kondenzasyon dereceleri arttıkça tabaklanmış derinin kopma mukavemeti, kopma anında uzama ve yırtılma değerlerinde düşüş olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte en yüksek sonuçlar D.25 nolu sintan örneğinden elde edilmiştir. Bu durumun kondenzasyon derecesi arttıkça deri örneklerinin daha sıkı bir tutuma sahip olması ve dolayısıyla esnekliklerinin bir miktar azalmasına bağlı olabileceği düşünülmektedir. Bununla beraber elde edilen sonuçların Ticari sintanla tabaklanmış deriye göre kıyaslanabilir sonuçlar verdiği, D.25 kodlu sintanla tabaklanmış derinin ise ticari sintana göre kopma mukavemeti, kopma anında uzama ve yırtılma değerlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4. 5. Kopma/Yırtılma dayanımı testine ait sonuçlar.

Deri numunesi	Kopma		Yırtılma
	Kopma dayanımı N/mm ²	Kopma anında uzama %	N
D.25	23,92	%79,62	83,21
D.26	14,27	%60,10	40,48
D.27	10,68	%60,14	27,78
D.28	12,00	%62,06	26,82
D.29	9,45	%53,01	26,12
Ticari sintan	16,03	%87,81	79,36

4.6. Hızlandırılmış yaşlandırma ile renkte değişim testi

Sintanlar ile tabaklaması yapılmış ve yaş işlemleri tamamlanmış olan derilerden alınan örnekler etüvde 60 °C’de 24 saat bekletilerek yaşlandırma işlemine tabii tutulmuş ve deri yüzeyindeki olası renk değişimleri gri skalada değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar izelge 4.6’da verilmiştir. 24 saat sonrasında etüvde yapılan yaşlandırma sonrasında derilerde önemli bir renk değişimi ve sararma olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.6. Yaşlandırma sonrası derilerin gri skalaya göre renk değişimleri.

Deri numunesi	Hızlandırılmış yaşlanma testi
	24 saat 60°C
D.25	4/5
D.26	4/5
D.27	4/5
D.28	4/5
D.29	4/5
Ticari sintan	4/5

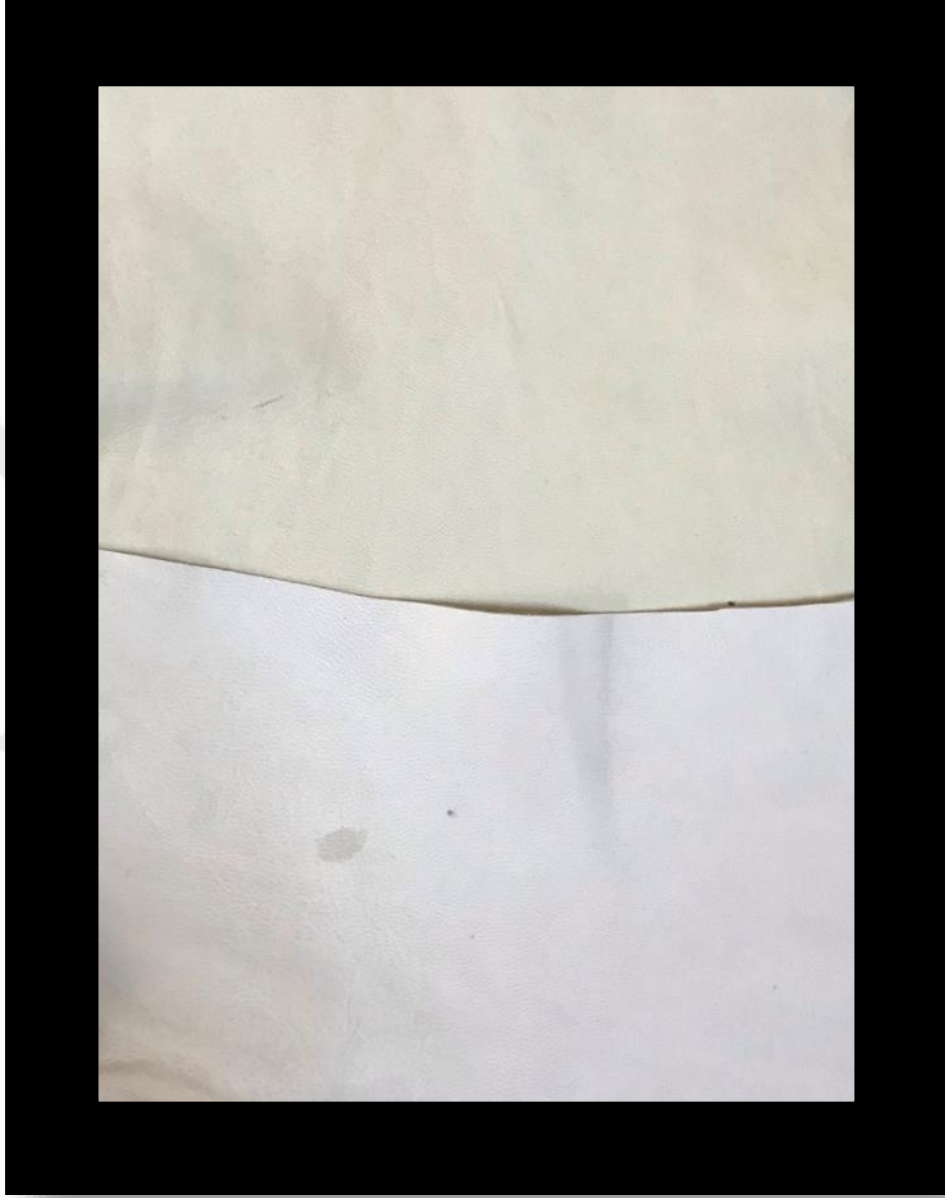
4.7. Derilerin UV ve ısı ile yaşlandırma sonrası renkteki değişimlerinin belirlenmesi

Deriler ayrıca 60°C'de UV ışığı altında 24 saat bekletilmiş, ardından renkteki değişimleri Minolta CM-3600a spektrofotometre cihazında ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de özetlenmiştir. Ölçümlerde her bir örneğin yaşlandırmadan önceki hali referans kabul edilerek renk ölçümleri değerlendirilmiştir. Örneklerin L,a,b değerleri incelendiğinde yaşlandırma sonrasında özellikle +b yönünde, yani sarı tonunda bir artışın olduğu görülmüştür. Örneklere ait dE değerleri incelendiğinde ise yaşlandırma öncesi ve sonrası toplam renk farkının D.25'de en düşük, D.26 nolu örnekte en yüksek olduğu görülmüştür. Bununla birlikte renk değişimlerinin çok yüksek olmadığı, ticari sinton ile tabaklanmış deriye göre de oldukça iyi sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Bu durum sintonların yaşlanmaya bağlı sararma dayanımlarının yüksek olduğunu göstermiştir.

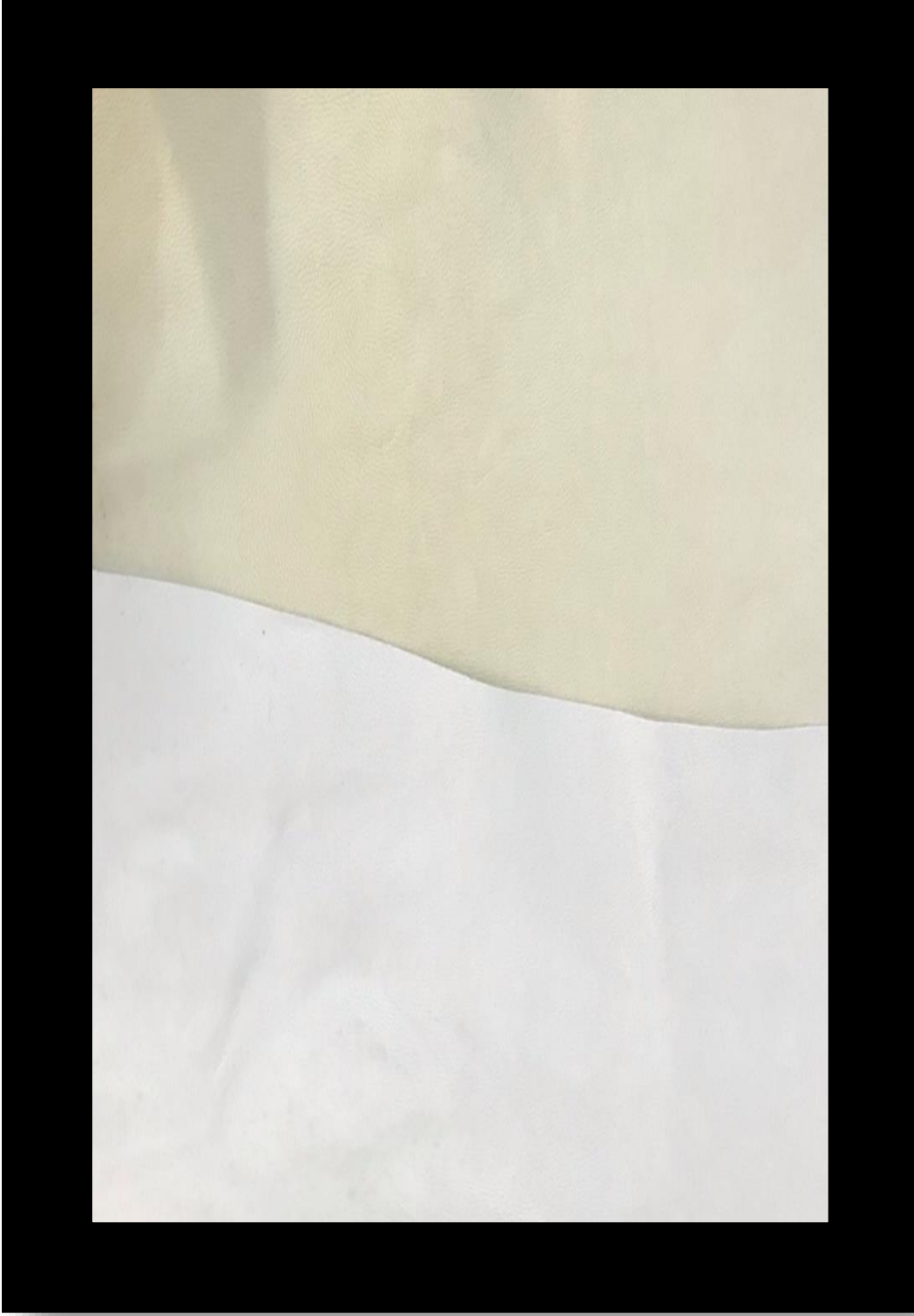
Çizelge 4. 7. Sintonlarla tabaklanmış derilerin renk ölçümlerine ait L,a,b ve dE değerleri.

Deri	Yaşlandırma	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dE*ab(D65)
D.25	Önce	90,70	0,25	7,70	
	Sonra	89,20	-0,45	14,66	7,15
D.26	Önce	92,43	-0,13	6,73	
	Sonra	88,34	-0,48	17,06	11,12
D.27	Önce	92,05	-0,04	6,63	
	Sonra	91,11	-0,81	14,55	8,01
D.28	Önce	92,55	0,14	7,13	
	Sonra	89,57	-0,17	15,69	9,07
D.29	Önce	92,01	0,48	4,95	
	Sonra	89,78	-0,03	12,59	7,97
Ticari sinton	Önce	92,71	0,06	6,6	
	Sonra	89,57	-0,49	20,38	14,15

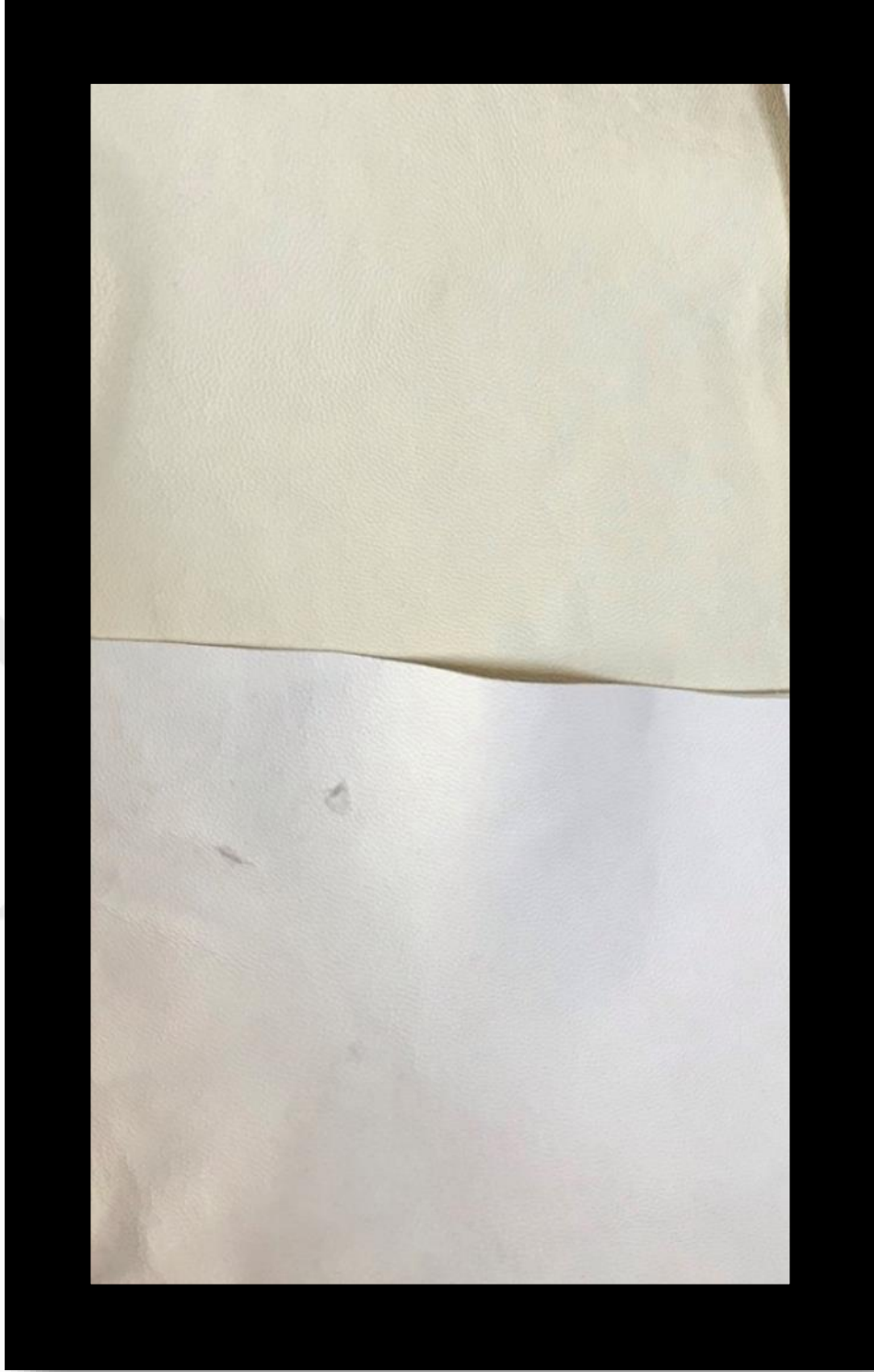
Üretilen sintanlarla tabaklanmış derilerin yaşlandırma öncesi ve sonrası görüntüleri aşağıdaki görsellerde verilmiştir. Fotoğraflarda altta kalan örnek yaşlandırmadan önceki ve üstte kalan örnek ise yaşlandırmadan sonra deri örneklerini göstermektedir.



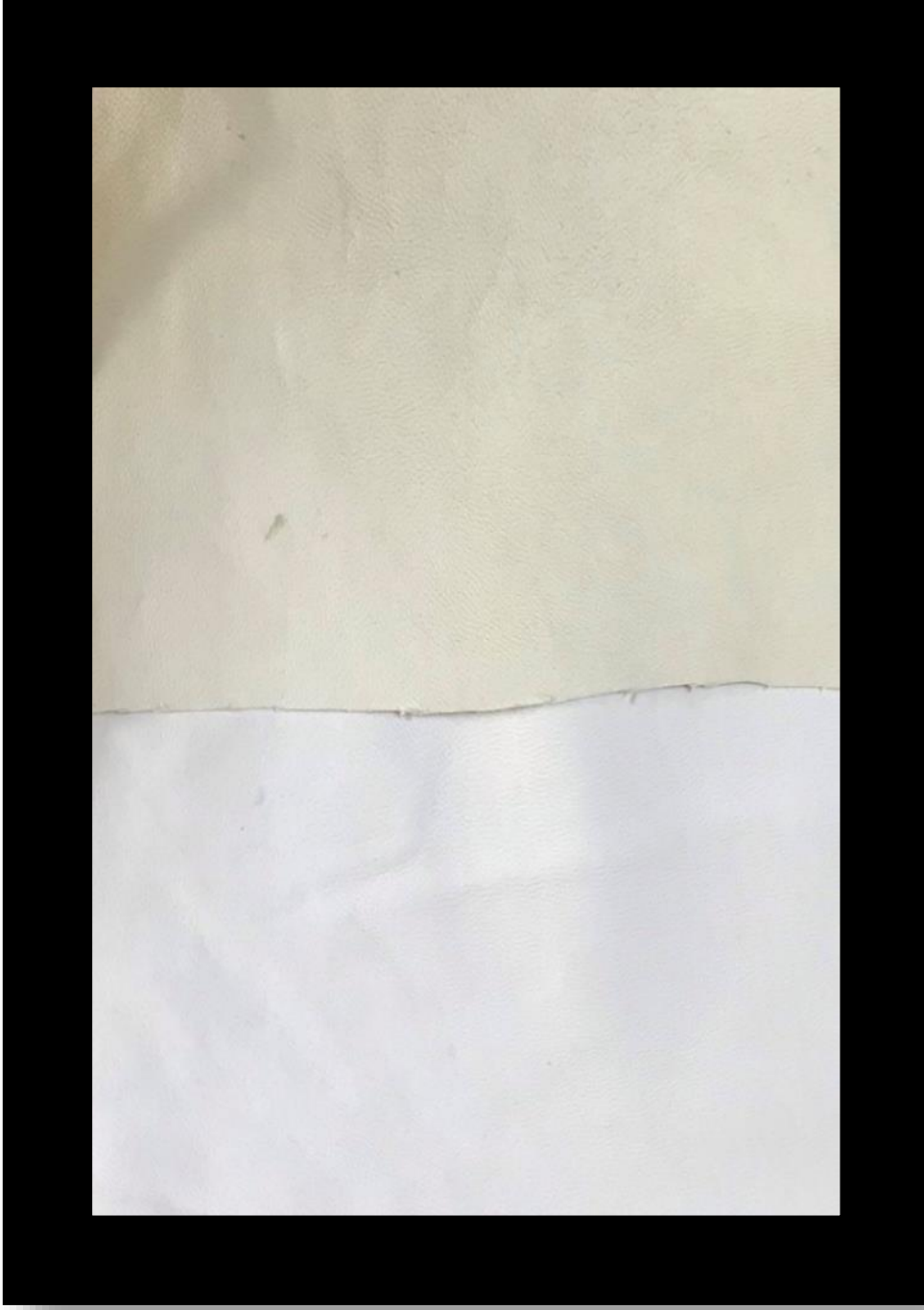
Şekil 4. 14. D.25 nolu sentetik tanen ile tabaklanmış derinin yaşlandırma öncesi (altta) ve sonrasına (üstte) ait görselleri.



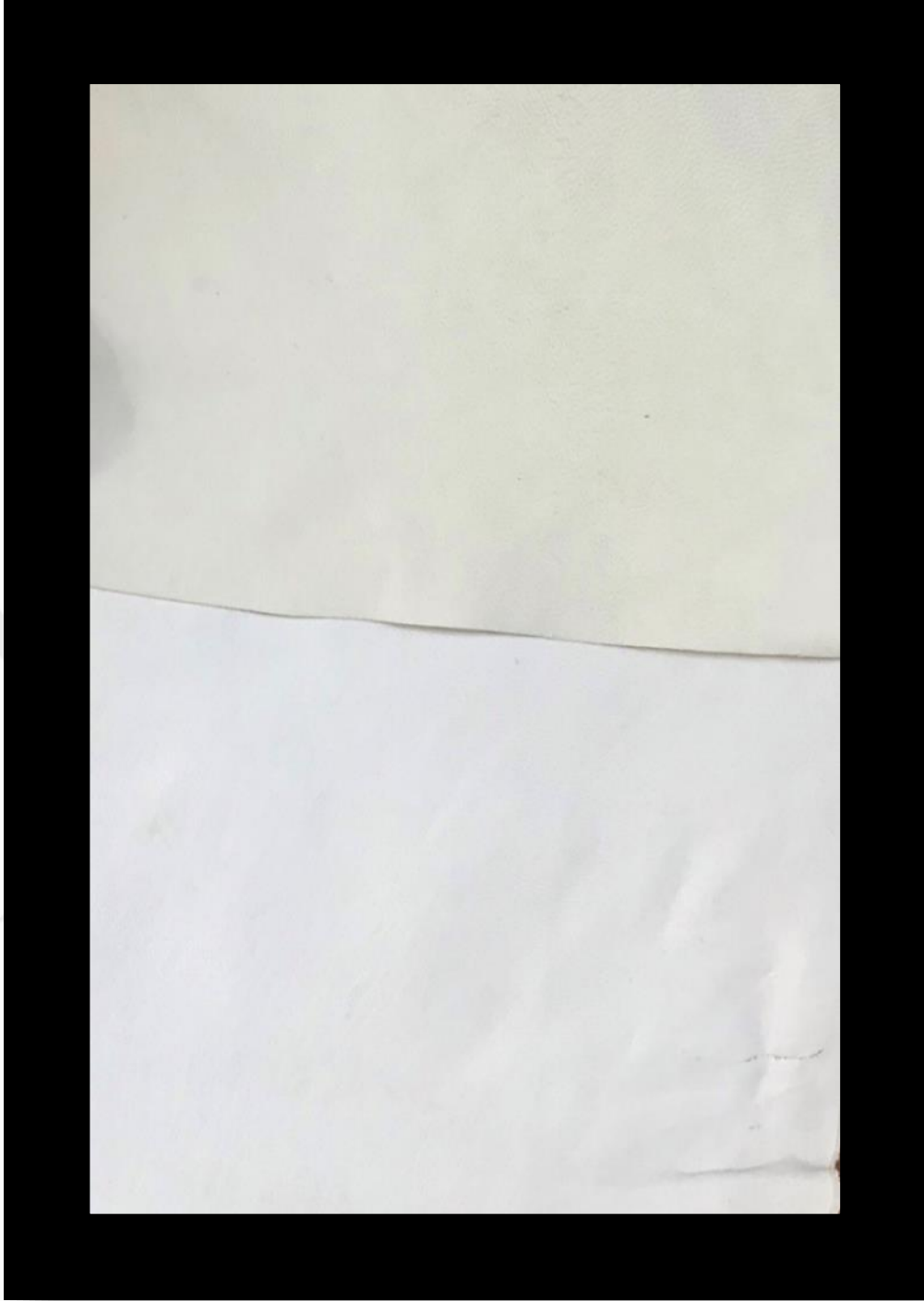
Şekil 4. 15. D.26 nolu sentetik tanen ile tabaklanmış derinin yaşlandırma öncesi (altta) ve sonrasına (üstte) ait görselleri.



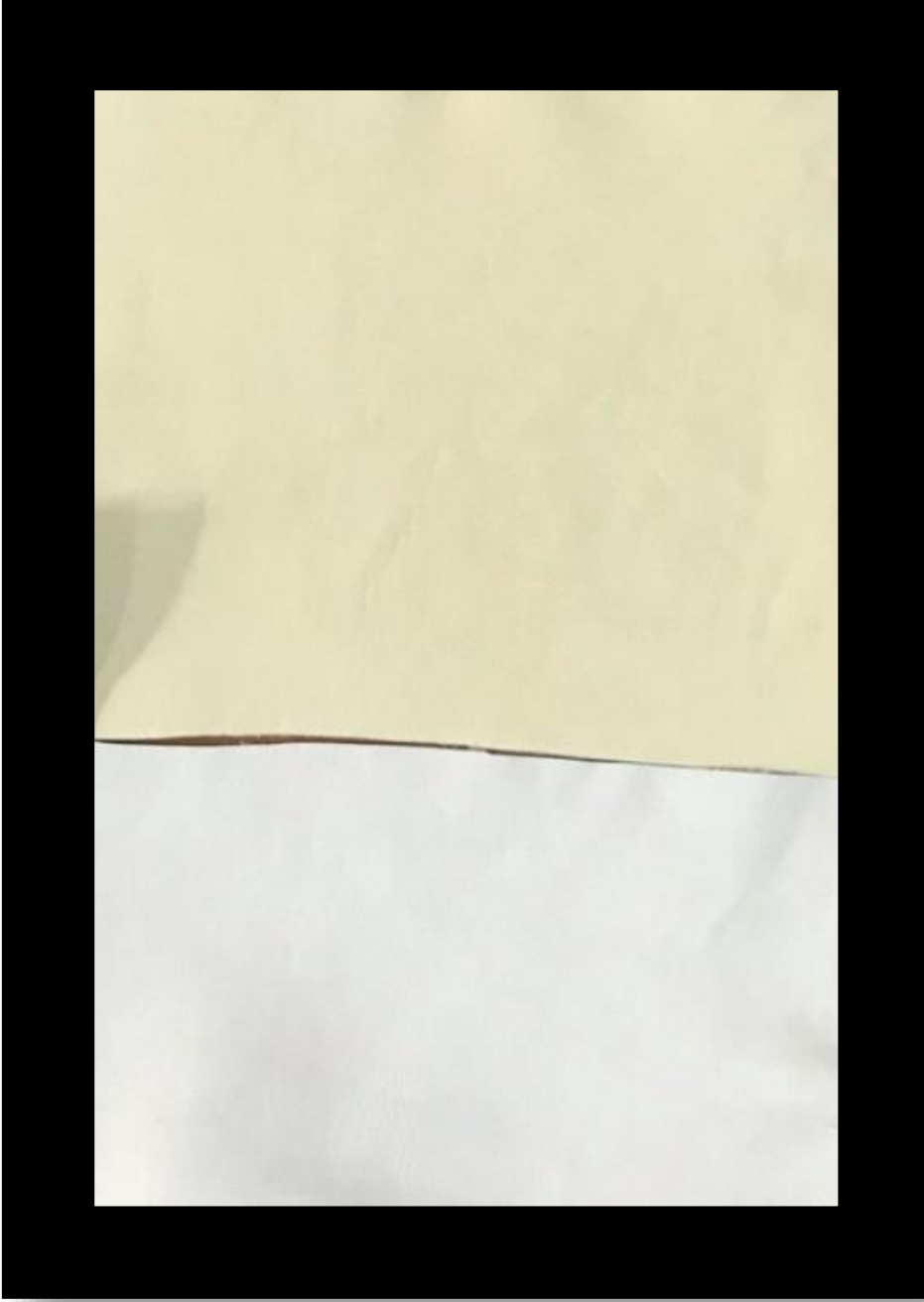
Şekil 4. 16. D.27 nolu sentetik tanen ile tabaklanmış derinin yaşlandırma öncesi (altta) ve sonrasına (üstte) ait görselleri.



Şekil 4. 17. D.28 nolu sentetik tanen ile tabaklanmış derinin yaşlandırma öncesi (altta) ve sonrasına (üstte) ait görselleri.



Şekil 4. 18. D.29 nolu sentetik tanen ile tabaklanmış derinin yaşlandırma öncesi (altta) ve sonrasına (üstte) ait görselleri.



Şekil 4. 19. Ticari sintan ile tabaklanmış derinin yaşlandırma öncesi (altta) ve sonrasına (üstte) ait görselleri.



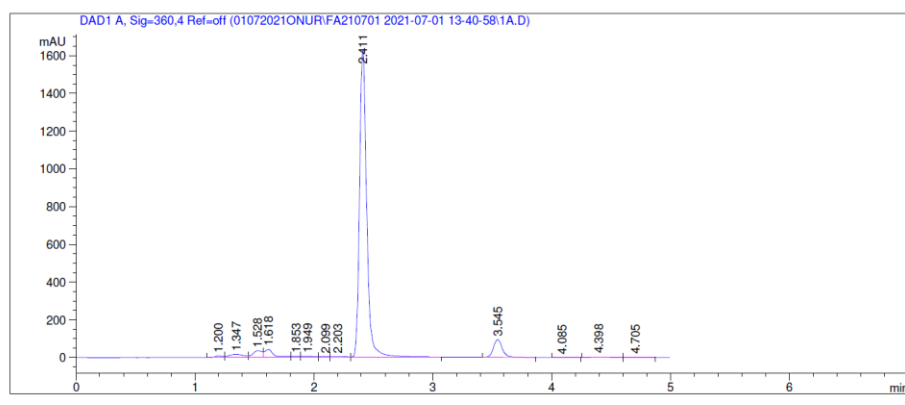
Şekil 4. 20. D.25-29 yaşlandırmadan sonra deri örneklerinin birbiriyle karşılaştırılması.

4.8. Formaldehit tayini

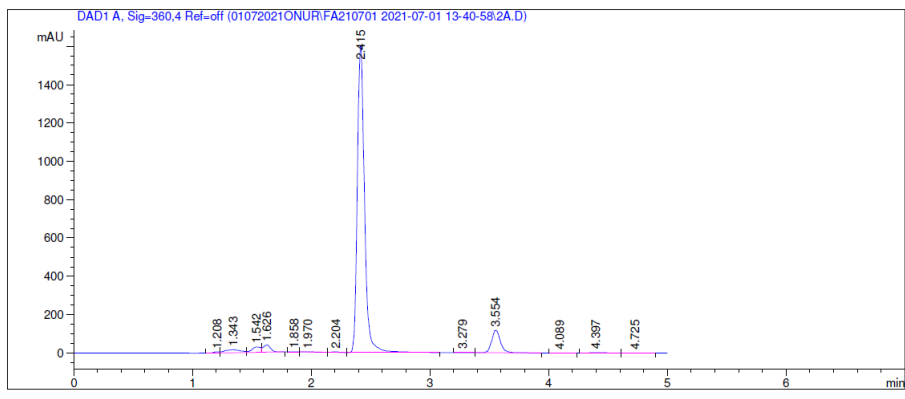
Çalışmada ayrıca sintanlarla tabaklanmış olan derilerin içerdiği serbest formaldehit miktarlarının tayini yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.8’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde ölçülen tüm formaldehit miktarlarının deri ürünlerde yetişkinler için belirlenen limit değerinin (<150 ppm) altında olduğu görülmüştür. Bununla birlikte sintan örnekleri kendi içerisinde değerlendirildiğinde; sentezlerde kullanılan formaldehit mol oranlarının artmasıyla birlikte derilerdeki serbest formaldehit oranlarının da orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir. Nitekim D.25 nolu örnekte 55 ppm olarak tespit edilen formaldehit içeriği D.29 nolu örnekte 148 ppm’e kadar yükselmiştir. Örneklerin ticari sintan ile kıyaslanabilir sonuçlar verdiği de görülmüştür. Sintanların derilerin tabaklamasında %25 gibi yüksek bir oranda kullanılmasına rağmen elde edilen serbest formaldehit sonuçlarının limitler içerisinde kalması sentezlerin başarılı bir şekilde yapıldığını ve sonuçların tatmin edici olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4. 8. Üretilen sintanlarla tabaklanmış derilerin serbest formaldehit tayini sonuçları.

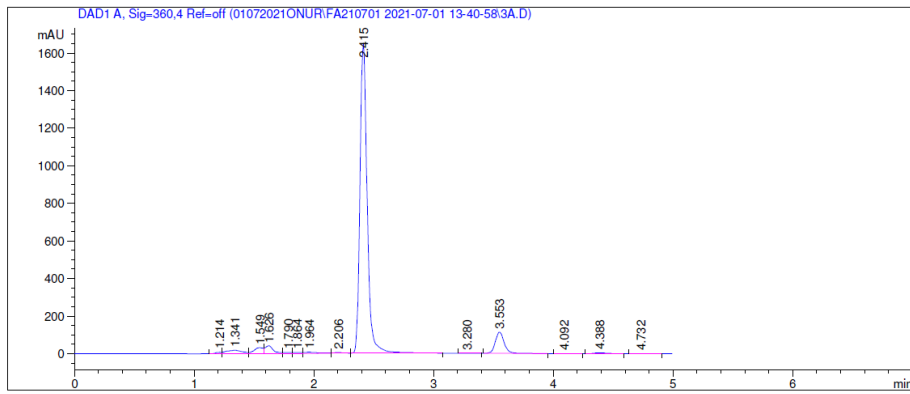
Deri numunesi	Serbest formaldehit miktarı (ppm)
D.25	55,35
D.26	75,65
D.27	78,99
D.28	103,92
D.29	148,40
Ticari sintan	51,28



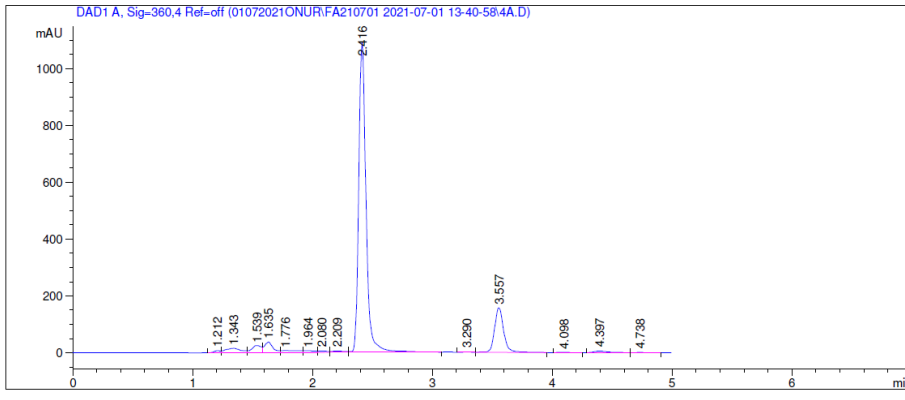
Şekil 4. 21. D.25 nolu sıntanla tabaklanmış derinin serbest formaldehit tayinine ait kromatogram.



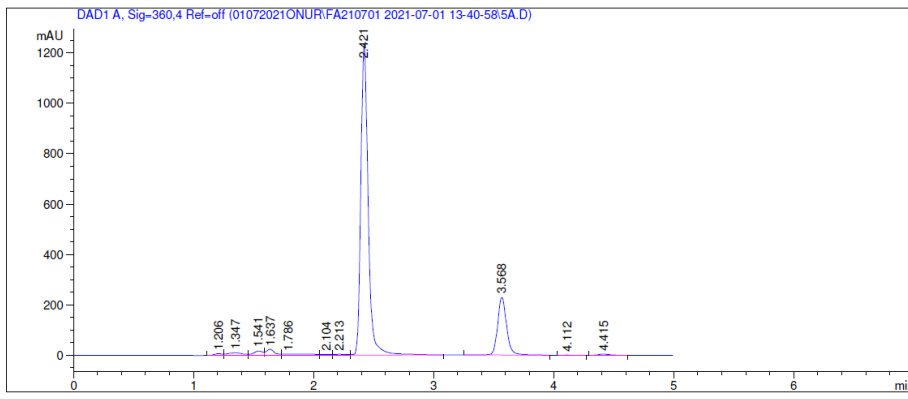
Şekil 4. 22. D.26 nolu sıntanla tabaklanmış derinin serbest formaldehit tayinine ait kromatogram.



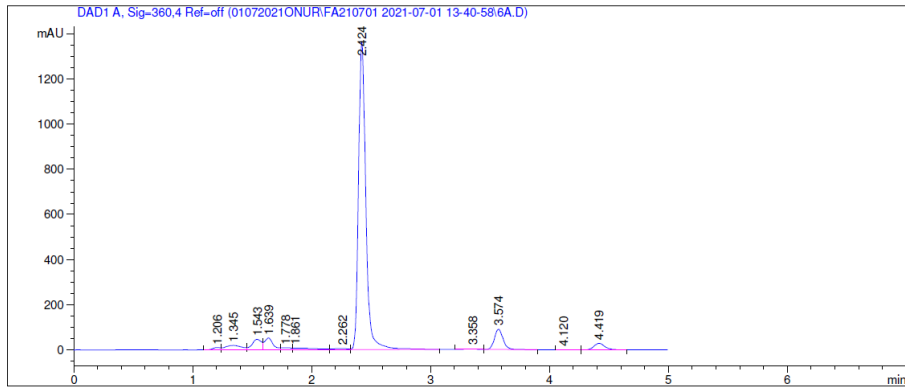
Şekil 4. 23. D.27 nolu sıntanla tabaklanmış derinin serbest formaldehit tayinine ait kromatogram.



Şekil 4. 24. D.28 nolu sıntanla tabaklanmış derinin serbest formaldehit tayinine ait kromatogram.



Şekil 4. 25. D.29 nolu sıntanla tabaklanmış derinin serbest formaldehit tayinine ait kromatogram.



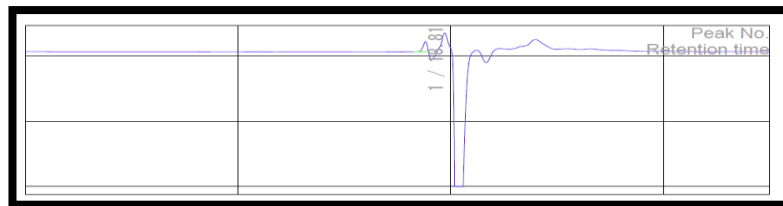
Şekil 4. 26. Ticari sıntanla tabaklanmış derinin serbest formaldehit tayinine ait kromatogram.

4.9. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile molekül ağırlığı tayini

Sentezlenen sentetik tanen örnekleri saf su içinde uygun konsantrasyonda çözündürülerek GPC cihazı ile molekül ağırlık ölçümleri yaptırılmıştır. GPC analizinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.27’de verilmiştir. Örneklere ait molekül ağırlık dağılım verileri ise Çizelge 4.9’da özetlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde; D.25, D.26, D.27, D.28 ve D.29 örneklerine ait M_n ortalama molekül kütlelerinin değerleri sırasıyla; 1017 Da, 1068 Da, 1120 Da, 1095 Da ve 1037 Da olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçların D.29 nolu örneğin teorik mol kütlesine yakın olduğu tespit edilmiştir. Ancak daha düşük teorik kondenzasyon derecelerine sahip örneklere ait piklerin, aynı bölgede gelen negatif hava piki ile örtüşmesi sebebiyle ölçüm değerlerinin net olmadığı sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte teorik mol kütlelerinin üzerindeki değerlerde pik gözlenmemesi örneklerin istenen mol kütlelerinde elde edildiğine işaret etmektedir. Bu tip çok düşük mol kütlesine sahip reçinelerin ölçümlerinin, düşük mol kütlelerine hassas olan özel kolonlar ile yapılması gerektiği anlaşılmış, ancak bu nitelikte kolona sahip su bazlı bir cihaz Türkiye’de bulunamadığı için analiz mümkün olmamıştır.

Çizelge 4. 9. Sentetik tanen örneklerine ait molekül ağırlığı ölçüm değerleri.

Sintan Deneme	Sülfürik asit (mol)	Fenol (mol)	Üre (mol)	Formaldehit (mol)	Teori Kondenzasyon derecesi	Teori mol kütlesi (~Da)	Ölçülen mol kütlesi (~Da)
D.25	1,2	1	0,5	0,825	2-3	220	1017
D.26	1,2	1	0,5	1	3	274	1068
D.27	1,2	1	0,5	1,125	4	360	1120
D.28	1,2	1	0,5	1,275	6	540	1095
D.29	1,2	1	0,5	1,35	10	900	1037



Şekil 4. 27. D.29 nolu sentetik tanene ait GPC kromatogramı.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Mevcut çalışmada nerodol reaksiyon sistemi kullanılarak sentetik tanen sentezleri gerçekleştirilmiştir. Denemelerde çıkış maddeleri olan fenol ve üre mol oranları yapılan ön denemelerden sonra sabit tutulmuş, formaldehit mol oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi üzerinde çeşitlendirmeler yapılmıştır. Örnekler üzerinde yapılan FTIR analizi kondenzasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Nitekim çıkış maddeleri arasındaki mol oranı (fenol/üre/formaldehit: 1/0,5/X mol) da teorik olarak 2-10 çekirdek oluşumunu teşvik etmektedir. Dolayısıyla, çalışmada hedeflenen teorik düşük, orta ve büyük molekül ağırlıklarında nerodol tipi sentetik tanenler elde edilmiştir. Bununla birlikte elde edilen tanenlerin deri üretiminde tek başına tabaklama maddesi olarak kullanıma uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca sintan örneklerinin deri üretiminde kullanımı ve deri özelliklerine etkisi üzerinde çalışmaların sonucunda piyasada bulunan ticari sintanlarla kıyasla iyi ve rekabetçi sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen bulgularda sentetik tanenlerin çok iyi bir tabaklama yeteneğine sahip olduğu görülmüştür. Nitekim tüm derilerde 70 °C'nin üzerinde büzülme sıcaklıkları tespit edilmiştir. Ayrıca sintanların derilere iyi bir dolgunluk verdiği, yüksek beyazlıkta deriler elde edildiği de gözlenmiştir. Sintanların teorik kondenzasyon dereceleri arttıkça derilerin kalınlıklarında ve büzülme sıcaklıklarında da oransal olarak artış görülmüştür. Derilerde yapılan mekanik testler sonucunda derilerde olumsuz bir durum veya mekanik dayanımlarda zayıflama tespit edilmemiştir. Bununla birlikte ticari sintan ile üretilen deriye kıyasla kopma dayanımının olumsuz etkilenmediği, uzamanın ve yırtılma dayanımının bir miktar azaldığı görülmüştür.

Yaşlandırma sonrası yapılan renk ölçümlerinde deri renginin beyazlığını daha iyi koruduğu ve yaşlandırma testinden ticari sintana göre daha az etkilendiği tespit edilmiştir. Derilerde yapılan serbest formaldehit analizi sonrasında derilerin formaldehit içeriklerinin istenen sınırlar dahilinde olduğu, formaldehit mol oranındaki artış ile oransal olarak bir miktar artış gösterdiği de belirlenmiştir. Sonuç olarak üretilen sintanların tabaklama, doldurma özelliklerinin çok iyi olduğu, yaşlanma dayanımı yüksek beyaz renkli, serbest formaldehit içeriklerinin limit değerler içerisinde olan deriler elde edildiği tespit edilmiştir. Sintanların teorik kondenzasyon derecesindeki artışın belli bir noktaya kadar derinin

dolgunluğunu ve büzülme sıcaklığını arttırdığı, daha ileri seviyelerdeki kondenzasyon derecesinin ise büzülme sıcaklığına etkisi olmadığı, derinin tutumunu bir miktar sertleştirdiği görülmüştür. Bununla beraber tez çalışmasının, sintanların üretimi konusunda ileride sanayiye katkı sağlayacak bir bilgi ve deneyim kazandırması açısından niversitemiz, bölgemiz ve ülkemize faydalı olduğu sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR DİZİNİ

Ammenn, J., 2013, “100 Years of Syntans How Chemistry Enabled Increasing Performance On Leather”, *XXXII. Congress of IULTCS*, İstanbul-Turkey, 29-31 May.

Ammenn, J., Huebsch, C., Schilling, E., Dannheim, B., 2015, “Chemistry of Syntans And Their Influence On The Leather Quality”, *Journal of The American Leather Chemists Association*, 110 (11), 349-354p.

Beachem, M. T., Oppelt, J. C., Cowen, F. M., Schickedantz, P. D., & Maier, D. V., 1963, “Urea—Formaldehyde Condensation Products. I. Urons¹”, *The Journal of Organic Chemistry*, 28(7), 1876-1877p.

Covington, A. D., 2009, “Tanning Chemistry: the Science of Leather”, *Cambridge: The Royal Society of Chemistry Publishing*.

Daniel, E. N., Stamford, C., 1952, “Preparation Of Sulfonated Phenolic Resins”, Us Patent No: 2.621.164.

Dikmelik, Y., 2013, “Deri Teknolojisi. İzmir”, *Sepici Kültür Hizmeti Yayınları*, İzmir (Turkey).

Dazmiri, M. K., Kiamahalleh, M. V., Dorieh, A., & Pizzi, A., 2019, “Effect of the initial F/U molar ratio in urea-formaldehyde resins synthesis and its influence on the performance of medium density fiberboard bonded with them”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 95, 102-440p.

Eid, M.A., Nashy, E.H.A., El-Ashkar, E.A., Eid, K. A. ve Borai, E.H. , 2002, “Speciation of Chromium Ions In Tanning Effluents And Subsequent Determination Of Cr(VI)”, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 97, 451.

Ganeshram, V., & Achudhan, M., 2013, “Synthesis and characterization of phenol formaldehyde resin as a binder used for coated abrasives”, *Indian Journal of Science and Technology*, 6(6), 4814-4823p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Gonçalves, C., Pereira, J., Almeida, M., Paiva, N. T., Ferra, J. M., Martins, J. M., & Carvalho, L. H., 2019, "Impact of alkaline–acid and strongly acid process on the synthesis of urea–formaldehyde resins and derived composites: A comparison study", *European Journal of Wood and Wood Products*, 77(6), 1177-1187p.

Hauber, C. ve Germann, H.P., 1999, "Investigation On A Possible Formation And Avoidance Of Chromate İn Leather", *World Leather*, October, 73-80p.

Kite, M. ve Thomson, R., 2007, "Conservation of Leather and Related Materials", *UK:Elsevier*.

Li, T. H., Wang, C. M., Xie, X. G., & Du, G. B., 2012, "A computational exploration of the mechanisms for the acid-catalytic urea–formaldehyde reaction: new insight into the old topic", *Journal of Physical Organic Chemistry*, 25(2), 118-125p.

Li, T., Cao, M., Liang, J., Xie, X., & Du, G., 2017, "New mechanism proposed for the base-catalyzed urea–formaldehyde condensation reactions: A theoretical study", *Polymers*, 9(6), 203p.

Migliarese, J., 1951, "*Manufacture of Syntans From Vanillin And Leather Tanned Therewith*", Us Patent No: 2.564.022.

Nagy, D. E., 1954, "Process of making light colored and light stable phenolic syntans" *U.S. Patent No. 2.677.675*, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

ÖNEM, E., KARAVANA, H. A., YORGANCIOĞLU, A., & BAŞARAN, B., 2017, "Deri Sanayinde İhracatı Tehdit Eden Yasaklı Maddelerin Ayakkabılık Mamul Derilerde Araştırılması", *Journal of Science and Engineering*, 19(56).

Reitz, G., Boehmke, G., Haus, A., & Meister, M., 1981, "Phenolic formaldehyde-salicylic acid condensation products", *U.S. Patent No. 4.245.083*, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sarı, Ö., 2000, “Tabaklama Maddeleri”, Ege Üniversitesi Deri Mühendisliği Bölümü Ders Notları, İzmir (Turkey).

Swain, R. C., & Pierrepont, A., 1942, "Method of preparing synthetic tanning agents" *U.S. Patent No. 2.282.536*, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Stanley, A., Livingston, L., Kelly, J. M., Belford, N.J., 1969, “*Condensates of Sulfonated Formaldehyde-Mixed Phenols Condensates With Formaldehyde And A Phenol*”, Us Patent No: 3.442.859,

Sreeram, K. J. ve Ramasami, T., 2003, “Sustaining Tanning Process Through Conservation, Recovery And Better Utilization Of Chromium”, *J. Resources Conservation and Recycling*, 38, 185-212p.

Suparno, O., Covington, A. D., Phillips, P. S., & Evans, C. S., 2005, “An innovative new application for waste phenolic compounds: Use of Kraft lignin and naphthols in leather tanning”, *Resources, Conservation and Recycling*, 45(2): 114-127p.

TS EN ISO 17226-1, 2021, Deri - Fomaldehit içeriğinin kimyasal tayini - Bölüm 1: Yüksek performans sıvı kromotografik yöntem, Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 17228, 2015, Deri - Renk haslığı deneyleri - Hızlandırılmış yaşlanma ile renkte değişim, Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 2418, 2017, Deri - Kimyasal, fiziksel, mekanik ve haslık deneyleri - Numune alma bölgeleri, Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 2419, 2012, Deri - Fiziksel ve mekanik deneyler - Numune hazırlama ve şartlandırma, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 2589, 2016, Deri - Fiziksel ve mekanik deneyler - Kalınlık tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

TS EN ISO 3376, 2020, Deri - Fiziksel ve mekanik deneyler - Çekme mukavemeti ve uzama yüzdesinin tayini, Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 3377-2, 2016, Deri - Fiziksel ve mekanik deneyler - Yırtılma yükü tayini - Bölüm 2: Çift kenar yırtığı, Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 3380, 2016, Deri - Fiziksel ve mekanik deneyler - 100 C'ye kadar olan sıcaklıklarda büzülme sıcaklığı tayini, Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 4044, 2017, Deriler - Kimyasal deneyler - Kimyasal deney numunelerinin hazırlanması, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Wang, Z., Gao, S., You, J., Yu, J., Jiang, T., He, D., & Guo, S., 2017 April, "Synthesis and application of water-soluble phenol-formaldehyde resin crosslinking agent", In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 61, No. 1, p. 012150). IOP Publishing.

Wolesensky, E., 1925, "Investigation of Synthetic Tanning Material, *Technologic Papers of the Bureau of Standards*", No.302, US Government printing office, Washington.

Wolesensky, E., 1926a, "Action of Sodium Sulphate In Synthetic Tanning Materials, *Technologic Papers of the Bureau of Standards*", No.317, US Government printing office, Washington.

Wolesensky, E., 1926b, "Analysis of Synthetic Tanning Materials, *Technologic Papers of the Bureau of Standards*", No.316, US Government printing office, Washington.

Wolesensky, E., 1926c, "Behavior of Synthetic Tanning Materials, Toward Hide Substance *Technologic Papers of the Bureau of Standards*", No.309, US Government printing office, Washington.

Wu, J. Y., Qian, X. L., & Yu, P. Z., 2014, "Synthesis and Performances of Water-soluble Phenolic Resin", In *Advanced Materials Research*, Vol. 1049, pp. 129-132p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yivlik, L. Y., 2016, “*Modifiye Ketonik Reçinelerin Poliüretan Üretiminde Kullanımı*”, Yüksek lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimler Enstitüsü, 99s.



TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, beni hiç yalnız bırakmayan, gerek bilgi ve deneyimleri ile gerekse bana olan yardımlarıyla Yüksek lisans tezimi başarılı bir Şekilde sonuçlanması için uĐraŐan danıŐmanım Doç. Dr. Onur Yılmaz'a ve çalıŐmamızın deneysel tasarımında sağladığı desteklerden dolayı Prof. Dr. Hasan ÖZGÜNAY'a ve Doç. Dr. Catalina Natalia Yılmaz'a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca 2210-D Yurt İçi Sanayiye Yönelik Yüksek Lisans Burs Programından TÜBİTAK BİLİM İNSANI DESTEK PROGRAMLARI BAŐKANLIĐINA'a ve ACADEMICHEM KİMYA ARASTIRMA GELİSTİRME SANAYİ ve TİCARET LTD. STİ'ne sağladığı desteklerden dolayı minnetlerimi sunarım.

27 / 08 / 2021

Alaeddin HABBABA

ÖZGEÇMİŞ

2010 yılında Halep üniversitesinde Fen bilimleri Fakültesinde Kimya bölümüne başlamıştır. Daha sonra 2014 yılında Ege Üniversitesi Deri Mühendisliği bölümüne kayıtlanmış, 2018 yılında bölüm birincisi olarak ve yüksek onur belgesi ile mezun olmuştur. Lisans eğitiminden sonra 2018 yılında Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Deri Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır. Eğitim süresince kendini deri üretim prosesleri, deri kimyasalları, deri kimyasalları üretimi ve proses tasarımı alanlarında geliştirmeye özen göstermiştir.

Lisans tezini “Novalak Tipi Sentetik Tanenlerin Üretimi, Karakterizasyonu ve Deri Üretiminde Kullanımı Üzerine Araştırmalar” konusunda yapmıştır. Ardından yüksek lisansta ise “Farklı tez çalışmalarında Kondenzasyon Derecelerine Sahip Sentetik Tanenlerin Sentezlenmesi ve Tabaklama Yeteneklerinin İncelenmesine” devam etmiştir.

Lisan stajını 2017 yılında İzmir/Türkiye’de bulunan Sintan Kimya firmasında tamamlamış olup Yüksek Lisans eğitimi esnasında Hollanda’da faaliyet gösteren STAHL firmasında da iki haftalık staj yapmıştır.

Yüksek lisans sentetik tanen üretimiyle ilgili çalışmaları 2021 yılında 2210-D Yurt İçi Sanayiye Yönelik Yüksek Lisans Burs Programından TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.