



TEKSTİL VE MÜHENDİS
(Journal of Textiles and Engineer)



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

Farklı Proses Aşamasındaki Derilerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile Termal Davranışlarının Belirlenmesi ve Analiz Koşullarının Değerlendirilmesi

Determination of Thermal Behavior of Leathers in Different Processes by Differential Scanning Calorimetry and Evaluation of the Analysis Conditions

Ersin ÖNEM, Ali YORGANCIOĞLU, Onur YILMAZ, Hüseyin Ata KARAVANA, Gökhan ZENGİN, Behzat Oral BİTLİSLİ
Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online):30 Haziran 2018 (30 June 2018)

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

Ersin ÖNEM, Ali YORGANCIOĞLU, Onur YILMAZ, Hüseyin Ata KARAVANA, Gökhan ZENGİN, Behzat Oral BİTLİSLİ (2018): Farklı Proses Aşamasındaki Derilerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile Termal Davranışlarının Belirlenmesi ve Analiz Koşullarının Değerlendirilmesi, *Tekstil ve Mühendis*, 25: 110, 130-139.

For online version of the article: <https://doi.org/10.7216/1300759920182511008>

Sorumlu Yazara ait Orcid Numarası (Corresponding Author's Orcid Number) :

<https://orcid.org/0000-0002-0924-105X>



Araştırma Makalesi / Research Article

FARKLI PROSES AŞAMASINDAKİ DERİLERİN DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE İLE TERMAL DAVRANIŞLARININ BELİRLENMESİ VE ANALİZ KOŞULLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Ersin ÖNEM
Ali YORGANCIOĞLU
Onur YILMAZ
Hüseyin Ata KARAVANA*
Gökhan ZENGİN
Behzat Oral BİTLİSLİ

Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 28.12.2017

Kabul Tarihi / Accepted: 27.04.2018

ÖZET: Çalışmada farklı proses aşamasındaki derilerin termal davranışları çeşitli koşullar altında diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile incelenmiş ve derilerin hidrotermal stabilitesinin DSC ile tespit edilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle ham deri, pikle, tabaklanmış ve mamul haldeki derilerin hidrotermal stabilitesi, büzülme sıcaklığı standart testi ile analiz edilerek belirlenmiştir. Ardından aynı deri örnekleri farklı koşullandırma parametreleri kullanılarak kuru ve yaş formda DSC metodu ile analiz edilmiştir. Elde edilen veriler; 24 saat koşullandırılmış ve basınca dayanıklı kaplar içerisinde, sulu ortamda, 25-150 °C aralığında analiz edilen deri örneklerinin en iyi sonuçları verdiğini göstermiştir. Aynı zamanda mevcut koşullardaki DSC termogramlarından elde edilen verilerin, derilerin standart metod ile elde edilen büzülme sıcaklığı (T_s) değerleri ile paralellik gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Deri, termal analiz, DSC, termogram, büzülme sıcaklığı

DETERMINATION OF THERMAL BEHAVIOR OF LEATHERS IN DIFFERENT PROCESSES BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY AND EVALUATION OF THE ANALYSIS CONDITIONS

ABSTRACT: The study examined the thermal behavior of leathers in different processes by differential scanning calorimetry (DSC) under the various analysis conditions and the representativeness of hydrothermal stability of leathers by DSC method were investigated. For this purpose, hydrothermal stability of the raw skin, pickled, tanned and finished leathers was firstly analyzed with standard shrinkage temperature test. Then, same leather samples were analyzed in dry and wet states under the different conditioning parameters by DSC method. The obtained data showed that the leather samples analyzed between 25-150 °C, in aqueous media, conditioned for 24 h and within the anti-pressure cells provided the best results. Moreover, the data derived from DSC thermograms under the cited conditions were also parallel with the shrinkage temperature (T_s) values of leathers obtained by standard method.

Keywords: Leather, thermal analysis, DSC, thermogram, shrinkage temperature

* **Sorumlu Yazar/ Corresponding Author:** huseyin.ata.karavana@ege.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-0924-105X>
DOI: 10.7216/1300759920182511008, www.tekstilmuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Deri ürünlerinin termal davranışlarının belirlenmesi; nihai ürünün kalite ve kullanım alanının karakterize edilmesi açısından önemli bir kriterdir [1-5]. Termal yöntemler, sıcaklık ile bir sistemin kütle, reaksiyon hızı veya hacim gibi bazı özellikleri arasındaki dinamik ilişkinin incelenmesine dayanmaktadır. Birçok termal analiz yöntemi bulunmakla birlikte diferansiyel taramalı kalorimetre ile termal analiz yöntemi en çok kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. DSC ile termal analizin gerçekleştirilmesi esnasında farklı tip materyaller için farklı koşullar ve analiz kapları kullanılmaktadır. Analizlerde başlangıç-bitiş sıcaklıkları, dakikadaki sıcaklık artışı, kullanılan analiz kaplarının cinsleri, kapların açık, kapalı veya delikli olması, kullanılan gazların akış hızının elde edilecek termogramlar üzerinde oldukça etkili olduğu ve sonuçları değiştirdiği bilinmektedir [6-8]. Bu nedenle analizi yapılacak olan ürünün analiz sırasındaki davranışı önceden yorumlanarak doğru koşulların ve materyallerin kullanımı önem arz etmektedir.

Deri; üç polipeptit zincirinin birbirine sarmal şekilde sarıldığı heliks yapılı kolajen proteininden oluşmaktadır ve bu protein çeşitli kimyasal modifikasyonlar için potansiyel özelliklere sahiptir [9]. Bu modifikasyonlar ile kolajen modern yaşamda gerekli olan ve yararlı çeşitli ürünlere dönüştürülmektedir. Bu dönüşüm sırasında deriler birçok üretim basamağından geçmekte, her üretim basamağında farklı termal davranışlar göstermektedir [10]. Özellikle tabaklama işlemi ile birlikte deri önemli bir termal dayanım kazanmaktadır [11-13]. Tabaklama işleminin kontrolü, derinin termal stabilitesinin farklı metotlarla belirlenmesine dayanmaktadır. Hidrotermal stabilite geleneksel olarak özel test aparatları sayesinde büzülme sıcaklığı ile ölçülmektedir. Büzülme su varlığında gerçekleşen, lifler arasındaki stabil bağların kırılması sonucu elde edilen kinetik prostestir. Hidrotermal stabilitenin kontrolü sırasında stabilitenin bozulması olarak ortaya çıkan reaksiyon, kolajendeki intermoleküler bağların zayıflaması, polipeptit zincirlerini bir arada tutan kovalent bağların ve hidrojen bağlarının bozulması, moleküller içi çapraz bağların kopması ve heliks yapısının bozulması olarak ortaya çıkmaktadır [14]. Hidrotermal stabilitenin kontrolü için gerçekleştirilen büzülme sıcaklığı testi genellikle yaklaşık değerlerin elde edildiği subjektif olarak yapılan, dış etkenlere karşı farklılıklar gösterebilen ve uzun analiz süresi gerektiren, pratikliği düşük bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenlerle tüm materyaller için daha objektif ve hassas ölçümler yapabilen enstrümental araçlarla gerçekleştirilen analiz yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Son yıllarda diferansiyel taramalı kalorimetre ile deri ürünlerinin termal davranışlarının değerlendirilmesi önem kazanmakla birlikte [7,13,15-19], deri analiz koşullarına ilişkin herhangi bir standart bulunmamaktadır. Araştırmacıların farklı analiz koşullarında çalıştığı ve kıyaslanabilirliği düşük sonuçlar elde ettiği görülmektedir. Analizde kullanılacak deri materyalinin içerdiği kolajen miktarı, nem miktarı, deri materyalinin durumu, örnek-

lerin hazırlanma ve analiz koşulları elde edilen sonuçlar üzerinde etkili olmaktadır. Bu sebeple mevcut araştırmada; derilerin hidrotermal stabilitesinin belirlenmesinde standart metoda alternatif olarak diferansiyel taramalı kalorimetrenin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla farklı proses aşamasındaki derilerin (ham deri, pikle, krom tabaklanmış ve mamul deri) çeşitli analiz koşullarındaki termal davranışları DSC ile incelenmiş, elde edilen veriler kıyaslamalı olarak tartışılmıştır.

2. MATERYAL

Araştırmamızda termal analizlerin gerçekleştirilmesinde maksimum çalışma sıcaklığı 300 °C ve maksimum çalışma basıncı 0,3 MPa olan hermetik alüminyum kaplar ile maksimum çalışma sıcaklığı 300 °C ve maksimum çalışma basıncı 5,0 MPa olan 6x5 mm boyutlarındaki basınca dayanıklı alüminyum kaplar kullanılmıştır. Analiz kapları Shimadzu firmasından temin edilmiştir. Analizler için deri materyali olarak Ata Dilek Deri ve Otomotiv San. & Tic. A.Ş'den temin edilen 4 adet yerli koyun ham derisi kullanılmıştır.

3. METODLAR

3.1. Koyun ham derilerinin işlentisi

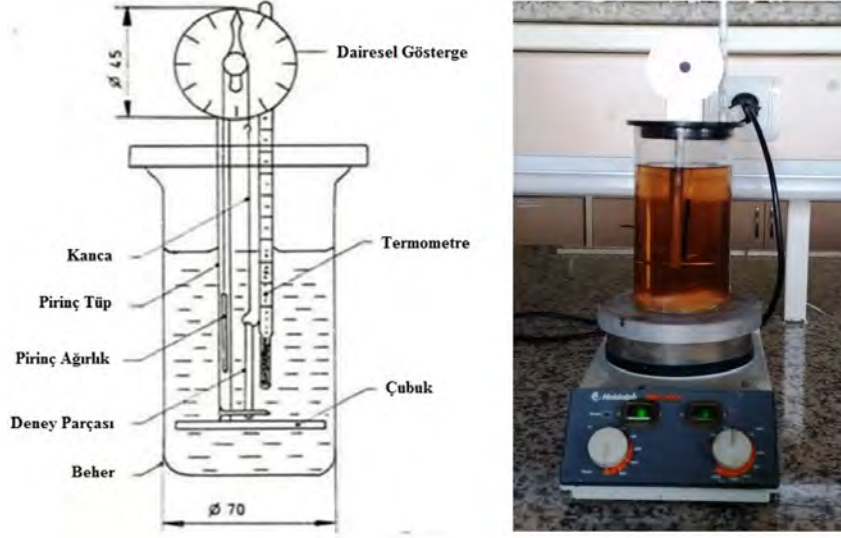
Koyun ham derileri farklı proses aşamalarında termal davranışlarının incelenmesi için Çizelge 1'de verilen reçeteye göre giysilik amaçlı olarak işlenmiş ve mamul hale getirilmiştir. Analizlerde, işlenti öncesi ile işlentinin pikle, tabaklama ve yağlama işlemlerinden sonra alınan örnekler kullanılmıştır.

3.2. Derilerin büzülme sıcaklığının tayini

Ham deri, pikle, krom tabaklanmış ve mamul hale gelmiş deri örneklerinin büzülme sıcaklığı (T_s) tayini IUP 16 standart test metoduna göre 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir [20]. Büzülme sıcaklığı tayininin temel ilkesi; deri test örneğinin sıcak su içinde bir düzeneğe tutulması ve büzülmenin başladığı andaki sıcaklığın ölçülmesine dayanmaktadır. Büzülme sıcaklığının tayini için deri örneklerinden 3 mm x 50 mm boyutlarında şeritler kesilmiş, kesilen deri parçalarının asılması için iki ucundan 5 mm içeride ve kenarlarından eşit uzaklıkta iki delik açılmıştır. Deri parçası, içerisinde su bulunan ve sıcaklığı 40 °C'ye getirilmiş bir beher içinde üst ucu kancaya, alt ucu ise iğneye takılarak asılmıştır. Isı kaynağının sıcaklığı dakikada 2 °C artacak şekilde ayarlanmıştır. Deri örneklerinin büzülme başlanmasıyla birlikte dairesel gösterge hareket ettiği andan itibaren 30 saniye aralıklarla sıcaklık ve ibrenin gösterdiği değerler kaydedilmiştir. Bu işleme deri parçası tamamen büzülene kadar devam edilmiştir. Kaydedilen değerlerden derinin büzülme sıcaklığının tespiti için; ibrenin gösterdiği en yüksek değer yarısı alınarak bu değere tekabül eden sıcaklık değeri okunmuş ve bu değer analiz edilen derinin büzülme sıcaklığı olarak kaydedilmiştir. Şekil 1'de büzülme sıcaklığı aparatı ve şematik gösterimi verilmiştir.

Çizelge 1. Koyun derileri için işlenti reçetesi

İşlem	%	Malzeme	Sıcaklık (°C)	Süre	Açıklamalar
İslatma	500	Su	20	3 saat	Hareketsiz bekleme, süz
Yumuşatma	500	Su	20		
	5	Tuz			
	1	Noniyonik tensid			
	0,2	Bakterisid		24 saat	Süz
Etleme					
Badana		Sodyum sülfür			16 bome
		Kireç			10 bome
		Kıvamlaştırıcı			2 bome
Et tarafından sürülür ve 3-4 saat bekletilerek yünler yolunur					
Kireçlik	250	Su	20		
	2-3	Sodyum sülfür			
	0,1	Polifosfat		1 saat	
	5-6	Kireç			
	1	Kireç çökmesini önleyici madde		18 saat	Saat başı 5 dk. hareket, süz
Etleme-Tartım					Tola ağırlığı alınır
Kireç Giderme	300	Su	38	10 dk.	Süz
	100	Su	38		
	3	Kireç giderici		45 dk.	pH: 8,0
Sama	1	Sama enzimi		45 dk.	Sama kontrolü, yıkama, süz
Yağ Giderme	4	Yağ giderici		45 dk.	
Yıkama	200	Su	40	15 dk.	Süz
3 defa tekrarlanır					
Pikle	150	Su	20	10 dk.	7-8 bome
	0,9	HCOOH		15 dk.	
	0,6	H ₂ SO ₄		45 dk.	pH: 2,8-3,2
	0,2	Fungusid		10 dk.	
Tabaklama	4	Toz krom		1 saat	
	1	Elektrostabil yağ		1 saat	
	4	Toz krom		4 saat	
Bazifikasyon	1	HCOONa		30 dk.	
	0,5	NaHCO ₃		1 saat	pH: 4,0, süz
Sehpa-Tıraş-Tartım					
İslatma	300	Su	40		
	0,5	Anyonik ıslatıcı			
	0,2	HCOOH		20 dk.	Süz-Yıkama
Krom Retenaj	150	Su	40		
	4	Krom sinter		20 dk.	
	1	Nötralizasyon yardımcı maddesi		20 dk.	
	1	NaHCO ₃		45 dk.	pH: 5,5, süz
Retenaj-Boyama	100	Su	40		
	3	Reçine		15 dk.	
	2	Fenolik sinter		15 dk.	
	1	Mimoza		15 dk.	
	4	Boyarmadde		30 dk.	Kesit kontrolü
Yağlama	+50	Su	55		
	4	Sülfite yağ			
	4	Sentetik yağ			
	2	Sülfate yağ		1 saat	
	1,5	HCOOH		30 dk.	pH: 4,0, süz
Yıkama	150	Su	20	10 dk.	Süz-Sehpa



Şekil 1. Büzülme sıcaklığı test aparatı

3.3. DSC analizleri

DSC ile yapılan termal analizler büzülme sıcaklığı tayininde olduğu gibi ham deri, pikle, krom tabaklanmış ve mamul hale gelmiş deriler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Analizlerde kuru haldeki deri örnekleri hermetik kaplarda, yaş formdaki deri örnekleri ise basınca dayanıklı kaplarda olmak üzere 2 farklı şekilde yapılmıştır. A*analizi yapılacak deri örnekleri 3-4 mg arasında olacak şekilde tartılarak kaplara yerleştirilmiş, kuru örneklerin analizi 25-250 °C arasında, yaş örneklerin analizi ise 25-150 °C arasında, 5 ve 10 °C/dk. ısıtma hızında, 20 mL/dk. azot akışında (%99,99 saflıkta) iki tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Kuru derilerde yapılan analizlerde hermetik kaplar içerisinde oluşabilecek basınç nedeniyle kaplar üzerinde iğne ile 3 adet delik açılmıştır. Kuru derilerin denatürasyon sıcaklıklarının (T_d) tespiti için benzer çalışmalara ait literatürlere uygun olarak [13,21], elde edilen termogramlardaki pik noktaları alınmıştır. Basınca dayanıklı kaplar ile yapılan analizlerin kendi içerisinde de 2 ayrı yöntem uygulanmıştır. Birincisinde deriler 24 saat boyunca oda sıcaklığında bir beher içerisinde sulu ortamda tutularak koşullandırılmış, analiz sırasında hem derilerin bulunduğu kaplar içerisine hem de referans kap içerisine 30 µl su enjekte edilerek analizler gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntemde ise deriler koşullandırılmadan kaplar içerisine konulan örneklere 30 µl su enjekte edilmiş, ardından analiz edilmiştir. Analizlerden elde edilen tepe başlangıç (T_{onset}) sıcaklık değerleri dikkate alınmıştır [7,8,17]. Tüm örneklerin analizinde referans kap yenilenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada; son yıllarda deri ürünlerinin termal dayanımlarının ortaya konmasında sıklıkla tercih edilen bir yöntem olan DSC analizleri ile farklı proses aşamasındaki derilerin termal

davranışları incelenmeye çalışılmıştır. Her ne kadar son zamanlarda bu alanda yapılan araştırma ve yayınlar olsa da derilerin hidrotermal stabilitesinin DSC ile tespitine ait standart bir metot bulunmamaktadır. Bu amaçla kimi araştırmacılar kuru deriler üzerinde analizler gerçekleştirirken, kimi araştırmacılar ise sulu ortamda basınca dayanıklı kaplar kullanarak analizleri gerçekleştirmektedir. Bu durum kimi hallerde birbiriyle kıyaslanamayan farklı sonuçların elde edilmesine neden olmaktadır. Bu nedenle çalışmamızda deri örneklerinin DSC metodu ile termal davranışlarının belirlenmesi için yapılan analizler hem yaş hem de kuru örnekler üzerinde kıyaslamalı olarak gerçekleştirilmiş, ayrıca sonuçlar büzülme sıcaklığı (T_b) tayini IUP 16 standart test metodu ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Derilerin hidrotermal stabilitesinin belirlenmesi amacıyla yapılan standart test sonrasında ham derinin büzülme sıcaklığı 63,0 °C, pikle derinin 59,5 °C, krom tabaklanmış ve mamul derilerin ise büzülme sıcaklığı değerleri sırasıyla 108,0 °C ve 117,0 °C olarak tespit edilmiştir (Çizelge 2). Ham deri pikle aşamasına gelene kadar bazı proseslerden geçmekte ve bu prosesler esnasında derinin içindeki kolajen harici proteinler, ham yağlar ve diğer çözünebilir maddeler gibi bileşenler uzaklaştırılmakta, kolajen proteini ise kısmi olarak hidrolize olabilmektedir. Bu durum ham derinin pikle haldeki deriye kıyasla termal dayanımının daha yüksek olmasını beraberinde getirmiştir. Tabaklama işlemi ile birlikte derinin hidrotermal stabilitesinde ise ciddi bir artış meydana gelmektedir. Proses aşamasına göre derinin termal stabilitesi üzerindeki bu farklı davranışlar DSC metodu ile incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle ısıtma hızının DSC analiz sonuçları üzerinde etkisi olup olmadığını belirlenmesi için kuru formdaki kromlu ve mamul derilerin termal davranışları 5 °C/dk. ve 10 °C/dk.'lık iki farklı ısıtma hızı ile 25-250 °C arasında analiz edilerek incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Kuru formdaki deri örneklerinin 5 °C/dk. ve 10 °C/dk. ısıtma hızlarındaki denatürasyon sıcaklıkları

Deri örnekleri	DSC analizi sırasındaki sıcaklık artışı	Denatürasyon sıcaklığı
		T _d , °C
Krom tabaklanmış deri	10 °C/dk.	77,38
Mamul deri	10 °C/dk.	91,54
Krom tabaklanmış deri	5 °C/dk.	48,52
Mamul deri	5 °C/dk.	71,20

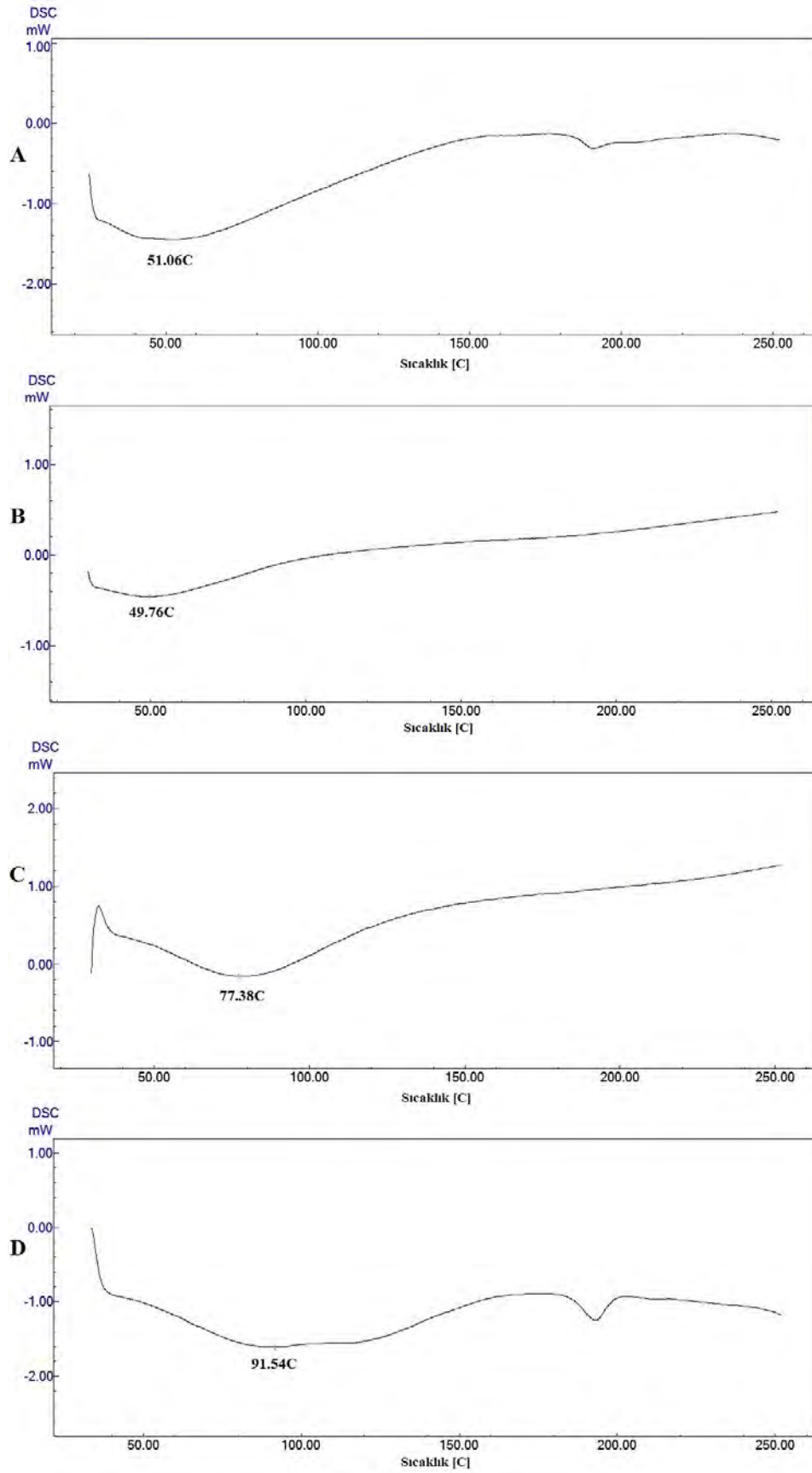
Sonuçlar incelendiğinde, 10 °C/dk.'lık ısıtma hızı ile yapılan DSC analizleri sonucu elde edilen termogramlara göre krom tabaklanmış derinin denatürasyon sıcaklığının 77,38 °C, mamul derinin denatürasyon sıcaklığının ise 91,54 °C olarak elde edildiği görülmüştür. Burada da beklenildiği gibi mamul derinin denatürasyon sıcaklığı krom tabaklanmış deriye göre daha yüksek tespit edilmiştir. Elde edilen değerler büzülme sıcaklığı değerleri ile kıyaslandığında, DSC termogramlarından elde edilen değerlerin kendi içerisinde uyumlu olmakla birlikte büzülme sıcaklığı değerleri ile arasında 25-30 °C'lik bir fark olduğu görülmektedir. Bu durum literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılmış ve Krishnamoorthy ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada da benzer farklılıkların ortaya konduğu görülmüştür [13]. 5 °C/dk.'lık ısıtma hızı ile gerçekleştirilen DSC analizlerinde ise krom tabaklanmış derinin denatürasyon sıcaklığı 48,52 °C, mamul derinin denatürasyon sıcaklığı ise 71,20 °C olarak tespit edilmiş ve beklenenden çok daha düşük değerler elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak; çok düşük miktarda (3-4 mg) analizi yapılan deri örneğinin yavaş ısıtma hızında daha yüksek seviyede ısı absorplayarak daha erken bozunmaya başlamış olabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte 5 °C/dk.'lık ısıtma hızı ile analiz süresi uzamakta, süre 2 katına çıkmaktadır, dolayısıyla azot gazı sarfiyatı da 2 kat artmaktadır. Bu nedenlerle bundan sonraki analizlere 10 °C/dk.'lık ısıtma hızı ile devam edilmiş, krom tabaklanmış ve mamul deri örneklerinden sonra ham deri ve pikle deri örneklerine ait DSC analizleri de bu şekilde gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'de 10 °C/dk.'lık ısıtma hızı ile kuru haldeki ham deri, pikle, krom tabaklanmış ve mamul deri örneklerinden elde edilen tüm DSC termogramları verilmiştir.

Şekil 2'den ham deri, pikle, krom tabaklanmış ve mamul deri örneklerine ait denatürasyon sıcaklıklarının sırasıyla 51,06 °C, 49,76 °C, 77,38 °C ve 91,54 °C olduğu anlaşılmaktadır. Denatürasyon sıcaklıkları kendi içerisinde incelendiğinde tespit edilen değerlerdeki azalış ve artışların proses aşamasına göre büzülme sıcaklığı analizlerinden elde edilen değerler ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ancak elde edilen değerler arasındaki

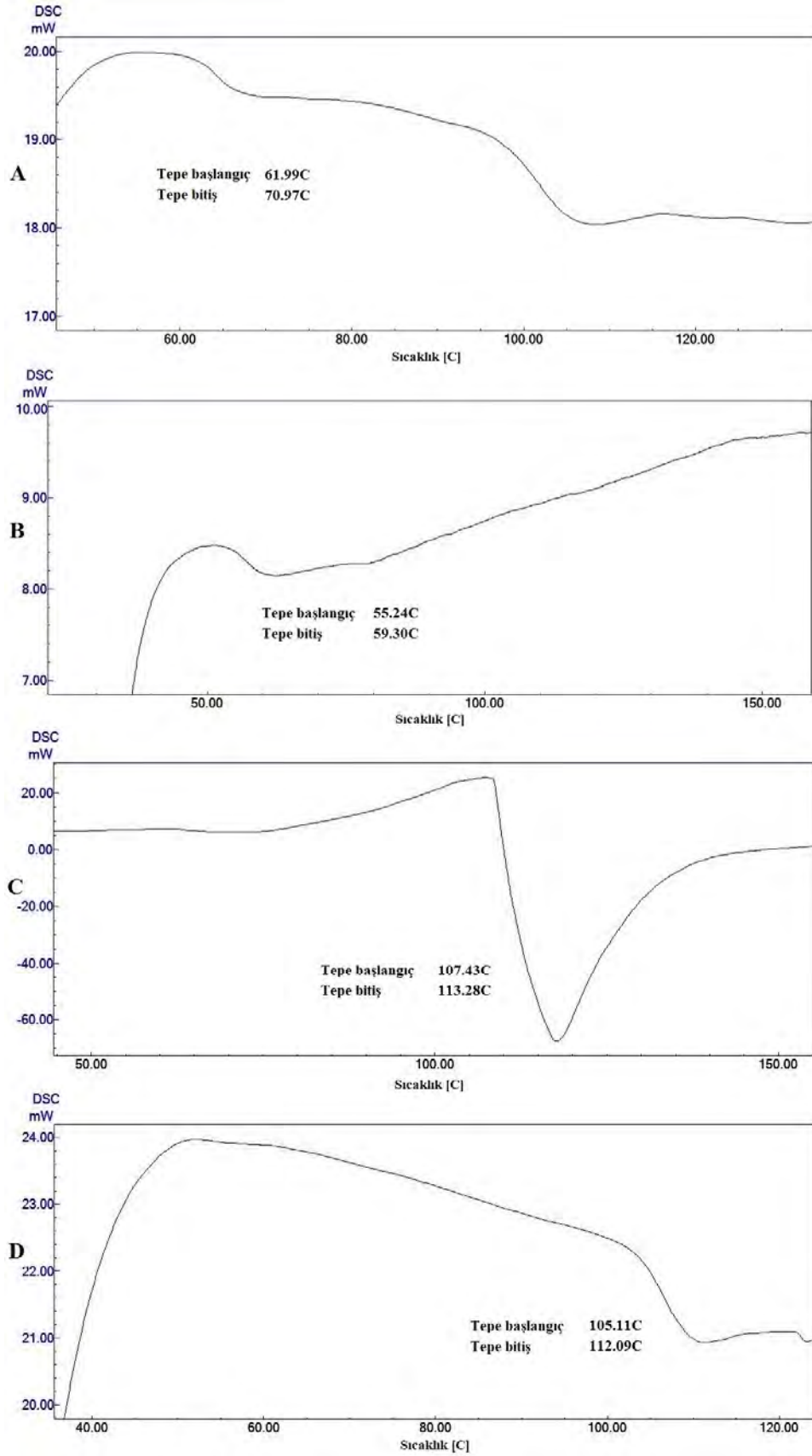
farklar; derilerin büzülme sıcaklığına ulaşılma istendiğinde, DSC yöntemi ile hermetik kaplar içerisinde kuru formdaki deriler üzerinde yapılacak analizlerin tek başına yeterli olmayacağını ortaya koymaktadır. Buna göre DSC analizlerinden elde edilen termogramlar derilerin denatürasyon sıcaklığı (T_d) olarak ayrıca yorumlanmalı, büzülme sıcaklığı (T_s) analizleri ise ayrı olarak yapılmalıdır. Bu durum Onem ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen ve deri sanayinde sıklıkla kullanılan farklı tabaklama maddelerinin diferansiyel taramalı kalorimetre ile kolajenin stabilizasyonu üzerine etkilerinin incelendiği bir çalışmada da vurgulanmıştır [21].

Koşullandırılmamış ve koşullandırılmış deri örneklerinin basınca dayanıklı kaplar kullanılarak sulu ortamda gerçekleştirilen DSC analizlerine ait termogramlar ise Şekil 3 ve 4'de, T_{onset} değerleri ise Çizelge 3'de verilmiştir. Şekil 3'de ham deri, pikle, krom tabaklanmış ve mamul deri örnekleri üzerinde herhangi bir koşullandırma işlemi yapılmadan yalnızca basınca dayanıklı kap ve referans kabı içerisinde 30 µl su enjekte edilerek gerçekleştirilen analizlerden elde edilen termogramları kıyaslamalı olarak gösterilmiştir. Koşullandırılmamış örneklerden elde edilen termogramlarda T_{onset} değerleri; ham deri için 61,99 °C, pikle deri için 55,24 °C, krom tabaklanmış deri için 107,43 °C, mamul deri için 105,11 °C olarak belirlenmiştir. Bu yöntemle elde edilen T_{onset} değerlerinin standart test metodu ile elde edilen büzülme sıcaklığı değerlerine yakın olduğu görülmüştür.

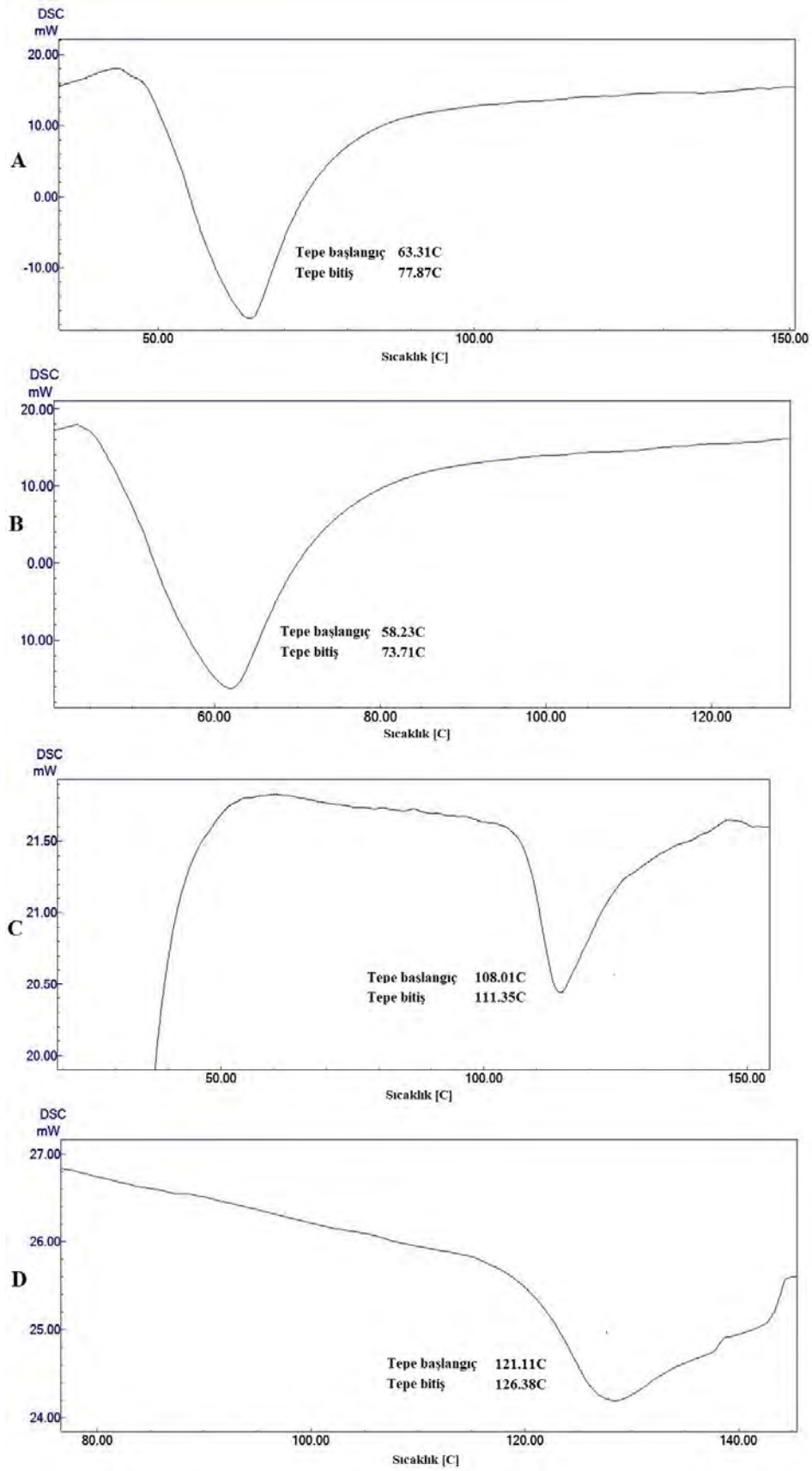
Basınca dayanıklı kaplar ile uygulanan diğer yöntemde; deri örnekleri analiz öncesinde 24 saat su içerisinde bekletilerek suya doyurulmuş, kaplar içerisinde 30 µl su ilave edilerek analiz sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile büzülme sıcaklığı testinin gerçekleştirildiği koşullar DSC metodu için uyarlanmaya çalışılmıştır. Aynı şekilde büzülme sıcaklığı analizinde de deriler analiz öncesi suya doyurularak işleme alınmakta ve analiz ısıya dayanıklı bir beher içerisinde sulu ortamda gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem ile elde edilen DSC termogramları Şekil 4'de görülmektedir.



Şekil 2. Ham (A), pikle (B), krom tabaklanmış (C) ve mamul deri (D) örneklerine ait DSC termogramları



Şekil 3. Koşullandırılmamış deri örneklerine ait DSC termogramları (A: ham deri, B: pikle deri, C: krom tabaklanmış deri, D: mamul deri)



Şekil 4. 24 saat koşullandırılmış deri örneklerine ait DSC termogramları (A: ham deri, B: pikle deri, C: krom tabaklanmış deri, D: mamul deri)

Çizelge 3. Analizlerde elde edilen termal dayanım değerleri

Deri örnekleri	Büzülme sıcaklığı T_s , °C	Denatürasyon sıcaklığı T_d , °C	T_{onset} , °C	
			Koşullandırmadan	24 saat koşullandırılmalı
Ham deri	63,0±1,7	51,06	61,99	63,31
Pikle deri	59,5±1,5	49,76	55,24	58,23
Krom tabaklanmış deri	108,0±2,1	77,38	107,43	108,01
Mamul deri	117,0±2,8	91,54	105,11	121,11

Şekil 4'e göre; 24 saat koşullandırılmış deri örnekleri ile basınca dayanıklı kaplar içerisinde sulu ortamda gerçekleştirilen analizlerde çok daha net piklerin ve büzülme sıcaklığı değerlerine neredeyse eşdeğer değerlerin elde edildiği anlaşılmaktadır. Ham deri için T_{onset} sıcaklık değeri 63,31 °C, pikle deri için T_{onset} : 58,23 °C, krom tabaklanmış deri için T_{onset} : 108,01 °C, mamul deri için T_{onset} : 121,11 °C olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 3'den de görüldüğü üzere; büzülme sıcaklığına en yakın değerlerin basınca dayanıklı kaplar ile 24 saat sulu ortamda koşullandırılmış deri örnekleri üzerinde yapılan analizler sonucunda elde edildiği anlaşılmaktadır. Herhangi bir koşullandırma yapmadan direkt olarak sulu ortamda gerçekleştirilen analizlerden de büzülme sıcaklığı değerlerine yakın değerler elde edilmekle birlikte, koşullandırılmış deri örneklerinde liflerin tamamen ıslanması sonucu ısının daha homojen bir şekilde örnek içerisinde dağılması sağlanmış ve daha sağlıklı sonuçlara ulaşılmıştır. Carsote ve arkadaşları ve Budrugaec; derilerin DSC yöntemi ile büzülme sıcaklıklarının tespiti için basınca dayanıklı alüminyum kaplar kullanmış ve termogramlardan elde edilen T_{onset} değerlerini referans olarak almışlardır [7,8]. Çalışmamızda da yukarıda belirtilen koşullar altında tespit edilen T_{onset} değerleri büzülme sıcaklığı değerleri ile neredeyse paralel sonuçlar vermiştir. Son olarak deri ürünlerinin DSC analizi ile denatürasyon sıcaklığı belirlenmek istendiğinde hermetik kaplar ile kuru örnekler üzerinde çalışılması, ancak büzülme sıcaklığına paralel sonuçlar istenirse basınca dayanıklı kaplar ile sulu ortamda koşullandırılmış deri örnekleri üzerinde çalışılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

5. SONUÇ

Çalışmamızda; diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) metodu ile farklı proses aşamasındaki derilerin termal davranışlarının araştırılması amaçlanmış ve elde edilen sonuçlar derilerin büzülme sıcaklığı değerleri ile kıyaslamalı olarak incelenmiştir. Derilerin hidrotermal stabilitesinin belirlenmesinde kullanılan büzülme sıcaklığı analizinde; deriler tabaklama işlemi sonrasında yaş halde teste tabi tutulmakta, ayrıca analiz sulu ortamda gerçekleştirilmektedir. DSC metodu ile derilerin termal stabilitesinin belirlenmesinde de benzer koşullar yaratılmak istenmiş, örnekler yaş olarak işleme alınmış, ayrıca basınca dayanıklı kaplar içerisine referans kabı ile eşit miktarda su ilave edilmiştir. Nitekim bu koşullar altında elde edilen değerler büzülme sıcaklığı değerleri ile neredeyse eşdeğer olarak ölçülmüştür.

Sonuç olarak; DSC yöntemi ile deri ürünlerinin termal davranışlarının incelenmesinde denatürasyon sıcaklığı tespit edilecek ise derilerin kuru formda hermetik kaplar içerisinde işleme alınarak elde edilen termogramlardaki pik sıcaklığının T_d sıcaklığı olarak belirlenebileceğine, büzülme sıcaklığı için ise; derilerin basınca dayanıklı kaplar içerisinde ıslak formda ve sulu ortamda analiz edilerek termogramlardaki T_{onset} değerlerinin büzülme sıcaklığı olarak yorumlanabileceği neticesine ulaşılmıştır. Ancak, bu yöntem ile elde edilen T_{onset} değerlerinin, derilerin büzülme sıcaklığı değeri olarak tek başına kullanılabilmesi için çok sayıda denemenin yapılarak yöntemin tekrarlanabilirliği üzerinde çalışmaların yapılması gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Projemize vermiş olduğu maddi destek için Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz (Proje No: 16-MUH-068).

KAYNAKLAR

1. Nalyanya, K.M., Rop, R.K., Onyuka, A.S., Kilee, T., Migunde, P.O., Ngumbu, R.G., (2016), *Thermal and dynamic mechanical analysis of bovine hide*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 126(2), 725-732.
2. Sebestyen, Z., Czegeny, Z., Badea, E., Carsote, C., Sendrea, C., Barta-Rajnai, E., Bozi, J., Miu, L., Jakab, E., (2015), *Thermal characterization of new, artificially aged and historical leather and parchment*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 115, 419-427.
3. Hoefler, J., Hageman, B., Chung, C.J., Smith, R., (2013), *High performance acrylic polymer technology for use in leather finishing processes*, Journal of the American Leather Chemists Association, 108(8), 311-317.
4. Musa, A.E., Gasmelseed, G.A., (2012), *Combination tanning system for manufacture of shoe upper leathers: Cleaner tanning process*, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 96(6), 239-245.
5. Popescu, C., Budrugaec, P., Wortmann, F.J., Miu, L., Demco, D.E., Baias, M., (2008), *Assessment of collagen-based materials which are supports of cultural and historical objects*, Polymer Degradation and Stability, 93(5), 976-982.
6. Covington, A.D., (2009), *Tanning Chemistry, The Science of Leather*, The University of Northampton, Northampton, UK.

7. Carsote, C., Budrugaec, P., Miu, L., Yalcin, F., Karavana, H.A., Badea, E., (2014), *Effect of temperature and relative humidity on vegetable tanned leathers studied by thermal analysis*, ICAMS 2014 - 5th International Conference on Advanced Materials and Systems, 505-510.
8. Budrugaec, P., (2015), *Phase transitions of a parchment manufactured from deer leather: A calorimetric and kinetic analysis*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 120(1), 103-112.
9. Cucos, A., Budrugaec, P., Mitrea, S., Hajdu, C., (2013), *The influence of sodium chloride on the melting temperature of collagen crystalline region in parchments*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 111(1), 467-473.
10. Tang, H.R., Covington, A.D., Hancock, R.A., (2003), *Use of DSC to detect the heterogeneity of hydrothermal stability in the polyphenol-treated collagen matrix*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51(23), 6652-6656.
11. Shi, J.B., Ren, K.S., Wang, C.H., Wang, J., Lin, W., (2016), *A novel approach for wet-white leather manufacture based on tannic acid-laponite nanoclay combination tannage*, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 100(1), 25-30.
12. Safandowska, M., Pietrucha, K., (2013), *Effect of fish collagen modification on its thermal and rheological properties*, International Journal of Biological Macromolecules, 53, 32-37.
13. Krishnamoorthy, G., Sadulla, S., Sehgal, P.K., Mandal, A.B., (2012), *Green chemistry approaches to leather tanning process for making chrome-free leather by unnatural amino acids*, Journal of Hazardous Materials, 215, 173-182.
14. Usha, R., Ramasami, T., (2008), *Role of solvents in stability of collagen*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 93(2), 541-545.
15. Chen, H., Shan, Z.H., (2008), *Changes in hydrothermal stability of collagen with several catechin-metal compounds: A DSC study*, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 92(3), 93-95.
16. Ershad-Langroudi, A., Mirmontahai, A., (2015), *Thermal analysis on historical leather bookbinding treated with PEG and hydroxyapatite nanoparticles*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 120(2), 1119-1127.
17. Carsote, C., Badea, E., Miu, L., Gatta, G.D., (2016), *Study of the effect of tannins and animal species on the thermal stability of vegetable leather by differential scanning calorimetry*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 124(3), 1255-1266.
18. Edmonds, R., (2016), *Application of modulated temperature differential scanning calorimetry (MTDSC) on leather*, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 100(6), 283.
19. Onem, E., Yorgancioglu, A., Yilmaz, O., Karavana, H.A., Zengin, G., Bitlisli, B.O., (2017), *Evaluation of the analysis conditions for DSC instrument to realize the thermal behaviors of leathers*, 4th International Leather Engineering Congress-Innovative Aspects for Leather Industry, 19-20 October 2017, Izmir-Turkey, Oral Presentation, 115-129.
20. IUP 16, (2002), *Leather – Physical and mechanical tests – Determination of shrinkage temperature up to 100 °C*.
21. Onem, E., Yorgancioglu, A., Karavana, H.A., Yilmaz, O., (2017), *Comparison of different tanning agents on the stabilization of collagen via differential scanning calorimetry*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 129(1), 615-622.

** Bu çalışma, 19-20 Ekim 2017 tarihlerinde İzmir’de düzenlenen “IV. Uluslararası Deri Mühendisliği Kongresi”nde Sözlü Bildiri olarak sunulmuştur.