



Arastırma Makalesi / Research Article

**GIYSİLİK DERİLERİN HASLIK ÖZELLİKLERİNİN TiO₂/SiO₂/GLYMO
ESASLI NANOKOMPOZİT ÇÖZELTİSİ VE LAK
KAPLAMASI İLE İYİLEŞTİRİLMESİ**

Meruyert (KOİZHAIĞANOVA) KAYGUSUZ

Pamukkale Üniversitesi, Denizli Teknik Bilimleri Meslek Yüksekokulu,
Denizli, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 30.05.2017

Kabul Tarihi / Accepted: 21.11.2017

ÖZET: Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile TiO₂/SiO₂/GLYMO esaslı nanokompozit çözeltisi üretimi ve finisaj işleminde deri üzerine uygulanarak lak kaplaması ile giysilik derinin haslık özelliklerinin iyileştirilmesi incelenmiştir. Çalışma sonucunda, TiO₂/SiO₂/GLYMO esaslı nanokompozit çözeltisi uygulanan deri örneklerinin üzerindeki filmlerin homojen ve düzgün olduğu gözlemlenmiştir. Derilerin haslık özellikleri değerlendirildiğinde, nanokompozit ile finisajlanmış deri yüzeylerin kuru sürtme ve yağ sürtme haslığı, su ve tere karşı renk haslığı değerlerinin artırıldığı ve en iyi sonuçların söz konusu nanokompozitin lak ile birlikte uygulandığı KL grubu derilerden elde edildiği tespit edilmiştir. Buna ek olarak, TiO₂/SiO₂/GLYMO esaslı nanokompozit çözeltisi uygulanan derilerin ışık ve UV ışığına karşı renk haslığı değerlerinin de iyileştirilmesinin büyük olasılıkla TiO₂'nin UV-absorbe edici özelliğinden kaynaklandığı ileri sürülmüştür. Sonuç olarak, bu çalışmada TiO₂/SiO₂/GLYMO esaslı nanokompozit çözeltisi ve lak kaplamasının uygulanması ile haslık değerleri iyileştirilmiş ve bu nedenle daha uzun ömürlü giysilik deriler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: TiO₂/SiO₂/GLYMO esaslı nanokompozit, giysilik deri, finisaj, kaplama, epoksi

**IMPROVEMENT OF THE FASTNESS PROPERTIES OF GARMENT LEATHERS
WITH TiO₂/SiO₂/GLYMO BASED NANOCOMPOSITE SOLUTION
AND LACQUER COATING**

ABSTRACT: In this study, the development of TiO₂/SiO₂/GLYMO based nanocomposite solution by sol-gel method and the improvement of the fastness properties of the garment leathers by using the nanocomposite on leather in finishing process with lacquer have been investigated. The results show that the films of TiO₂/SiO₂/GLYMO based nanocomposite solution on the leather samples are homogeneous and even. When the fastness properties of the films were evaluated, it was observed that dry rubbing and wet rubbing fastness, color fastness to water and perspiration of the leather surfaces finished with the nanocomposite were improved and the best results were obtained from the KL group of leathers which was treated with the nanocomposite together with lacquer. In addition, it was proposed that the improvement of color fastness to light and UV light of the TiO₂/SiO₂/GLYMO based nanocomposite treated leathers was probably resulted from UV-absorbing properties of TiO₂. As a result, the application of TiO₂/SiO₂/GLYMO based nanocomposite solution with lacquer coating on garment leathers improved their fastness and thus garment leathers with longer wear life were obtained in this study.

Keywords: TiO₂/SiO₂/GLYMO based nanocomposite, garment leather, finishing, coating

* **Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** meruyertk@pau.edu.tr

DOI: 10.7216/1300759920172410807, www.tekstilvemuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Günümüzde birçok şirket, nanoteknoloji alanında AR-GE çalışmalarına ağırlık vermiş, birçok sektör nanoteknolojiden yararlanmaya başlamış ve nano ürünler geliştirmiştir. Deri sanayinde nanoteknoloji uygulamaları yoğun olarak kullanılmaya başlanmamış ve bu alanda yapılan çalışmaların sayısı da oldukça azdır. Nanoteknolojik uygulamaların çeşitli malzemelere kazandırdığı yüksek performans özellikleri, bu tip uygulamaların deri sanayine de aktarılabilceğinin işaretini vermektedir.

Derinin haslık özellikleri büyük ölçüde finisaj veya finisaj kaplamaların karakterini belirlemektedir. İyi bir yüzey kaplaması, ıslanma, kirlenme ve mekanik hareketlere karşı daha iyi koruma sağlamaktadır [1]. Ayrıca kaplama ile ışık veya sürtünmeye karşı renk haslıkları, ton, parlaklık ya da tutum gibi yüzey özellikleri kazandırılabilir ya da iyileştirilebilir. Aynı zamanda, deri hasar veya kusurları (yüzey-sırça kusurları, çizikler) örtülebilmektedir [2].

Finisaj maddeleri çoğu zaman deri yüzeyine sıvı halde tatbik edilir ve daha sonra kurutma ile bir film tabakası oluşur. Film teşekkülü finisaj efekti ve finisaj yapılmış derinin kalitesini belirleyen önemli unsurlardan biridir. Deri finisaj işleminde TiO_2 genelde pigment olarak kullanılmakta ve beyaz deri işleminde daha yaygın kullanım bulmaktadır. Son zamanlarda TiO_2 'nin fotokatalitik özelliklerinden yararlanılarak antimikrobiyal ve kendi kendine temizleme kaplamaları ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [1, 3, 4]. SiO_2 'nin deri finisajı işleminde genellikle binder için inorganik dolgu maddesi olarak kullanımı ile malzemelerin ve bitim işlemi görmüş derilerin fiziksel, mekanik ve reolojik özelliklerini geliştirdiği bildirilmektedir [5]. Ayrıca, SiO_2 tuşe vermek amacı ile kullanılan, tutum geliştirici olarak bilinen bir maddedir. Glisidoksi propiltrimetoksisilan (GLYMO), epoksi propoksi propil grubu içeren bir trialkoksisilandır ve epoksi grubu üzerinden çapraz bağlanma sağlayabilmektedir [6, 7].

Deri finisajında ayrı ayrı nano- SiO_2 ve nano- TiO_2 kullanımına ilişkin literatürde birkaç çalışma mevcuttur. Ma ve ark. (2006) gerçekleştirdikleri çalışmada derilerin finisaj işleminde nano- SiO_2 /akrilik reçine kompozitini kullanmışlardır. Söz konusu kompozit ile finisaj yapılan derilerin kuru sürtme haslığının, bükülme dayanımının ve yumuşaklığın geliştiği tespit edilmiştir [8]. Zhang ve ark. (2006) çalışmalarında poliakrilat organosilikon ve silika nanokompozitini finisaj işleminde dana derisi üzerinde kullanmışlar ve monomer üzerinden %3 miktarında kullanımı ile derinin yaş sürtünme haslığının yanı sıra gerilme ve yırtılma mukavemetini geliştirdiğini rapor etmişlerdir [9]. Nogarole (2008) çalışmalarında hidrofob ve organik şekilde işlevselleşmiş nano- SiO_2 partiküllerini finisaj işleminde kullanmışlardır. Özellikle amin grupları içeren hidrofob şekilde işlevselleşen nano- SiO_2 partiküllerinin finisaj formülasyonuna katılımı ile derinin yaş ve kuru sürtünme haslığının %20 ve alkolde sürtme haslığının %20 arttığını bildirmişlerdir [10]. Shendrik ve ark. (2011) epoksi fonksiyonel alkoksisisilanı (GLYMO) deri finisaj işleminde çapraz bağlayıcı olarak kullanmışlardır. Çalışma sonucunda, söz konusu çapraz bağlayıcının derilerin yaş sürtünmeye karşı renk haslıklarının arttığı ortaya konulmuştur

[11]. Bitlisli B.O. ve ark. (2008) mamul derilere UV koruyucu özelliğinin kazandırılmasında nano- TiO_2 'in etkisini araştırmıştır. Çalışma sonunda, UV ışığına maruz kalan derilerin sararmaya karşı dayanımlarının yükseldiği ve en iyi sonucun nano- TiO_2 'in derilerin üst finisaj katında %100 oranında kullanıldığı denemelerden elde edildiği saptanmıştır [4].

Literatür taraması sonucunda, TiO_2 , SiO_2 ve GLYMO gibi üç malzemeden elde edilen bir nanokompozitin deri finisajında deri yüzeyine uygulanmasına ilişkin ulusal ve uluslararası herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Son yıllarda pek çok araştırmacı nanokompozit malzemeler konusu ile ilgili çalışmalara yoğunlaşmıştır. Nanoboyutta olan farklı bileşenlerin kombinasyonu, her bileşenin ve nanomalzemelerin avantajlarını birleştiren yeni malzemeler ortaya koymaktadır. İnorganik - organik hibrit nanokompozit malzemeler, endüstrideki eşsiz özellikleri ile yaratıcı bir alternatif oluşturan bu tür materyallerin bir örneğidir [12]. Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile üretilen $TiO_2/SiO_2/GLYMO$ esaslı nanokompozit çözeltisi avantajlarından yararlanılarak giysilik derinin haslık özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Materyal

Bu çalışmada kullanılan başlatıcı maddeler tetraetil ortosilikat (TEOS), 3-glisidoksi propiltrimetoksisilan (GLYMO) ve tityum n-butoksit (TBO)'dir. Denemelerde alkoksit hidrolizi için distile su, katalizör olarak asetik asit, şelat edici ajan olarak asetilaseton ve solvent olarak etil alkol kullanılmıştır. Bu çalışmada deri materyali olarak aynı partiye ait, benzer özelliklere sahip 3'er adet giysilik olarak işlenmiş koyun derileri kullanılmıştır. Deriler aynı türden ve finisaj aşamasına kadar aynı partide işlenmiş siyah renkte derilerden seçilmiştir. Derilerin alt katı ve boya katı (pigment kat) geleneksel yöntemle uygulanmıştır. Deriler, İzmir Menemen'de faaliyet gösteren bir firmadan tedarik edilmiştir. Su bazlı nitroselüloz lak (EL8081) nitroselülozun diğer reçineler ile karışımından oluşmaktadır ve çalışmamızda Verpol (Türkiye) firmasından tedarik edilmiştir.

2.2 $TiO_2/SiO_2/GLYMO$ Esaslı Kompozit Çözeltilerinin Hazırlanışı

$TiO_2/SiO_2/GLYMO$ esaslı nanokompozit çözeltisini hazırlamak için etanol, asetik asit ve su manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Bu çözeltinin içerisine kısmen hidrolize olması için gerekli miktarda TEOS 15 dakika süresince karıştırılarak damla damla ilave edilmiştir. Daha sonra, kısmen hidrolize TEOS solüsyonuna TBO çözeltisi damlatılarak eklenmiştir. Eşit miktarda etanol, asetik asit ve su karışımı, SiO_2 ve TiO_2 'in hidroliz sürecini tamamlamak için ilave edilmiştir. GLYMO maddesi TiO_2-SiO_2 dispersiyonu içine damlatılarak eklenmiştir. 50kW güç altında 15 dakika ultrases işlemi uygulanmıştır. Jelimsi dispersiyon elde etmek üzere nihai saydam solüsyon 3 gün oda sıcaklığında yaşlandırılmıştır. $TiO_2/SiO_2/GLYMO$, $H_2O/TEOS+TBO$, asit/ $TEOS+TBO$ ve etil alkol/ $TEOS+TBO$ 'nun mol oranları Tablo 1'de verilmiştir [12].

Tablo 1. Kullanılan başlangıç maddeleri ve molar oranları

TiO ₂ /SiO ₂ / GLYMO (mol oranı)	TBO (mol)	TEOS (mol)	H ₂ O/TEOS+TBO (mol oranı)	Asit/TEOS+TBO (mol oranı)	Etil alkol/ TEOS+TBO (mol oranı)
50/30/20	0,1	0,1	2	0,04	4

Elde edilen TiO₂/SiO₂/GLYMO esaslı nanokompozit çözeltisinin viskozitesi 1-3 cP, türbiditesi 8.8 ntu ve partikül boyutu 14.3 nm olarak tespit edilmiştir.

2.3 TiO₂/SiO₂/GLYMO Esaslı Nanokompozit Çözeltilerinin Deriler Üzerine Uygulanması

TiO₂/SiO₂/GLYMO esaslı nanokompozit çözeltisinin finisajda deri yüzeyine uygulama işlemleri için giysilik olarak işlenmiş koyun derileri kullanılmıştır. Öncelikle, 3 adet giysilik deri sırt çizgisinden kesilerek 2 kanat deri olacak şekilde laboratuarda hazırlanmıştır. Elde edilen TiO₂/SiO₂/GLYMO esaslı nanokompozit çözeltisi basınçlı sprey tabancası ile püskürtmeye dayalı standart bir finisaj yöntemi ile derilerin yüzeyine püskürtülerek aktarılmıştır. Daha sonra, deriler üzerinde kaplama filminin elde edilmesi için deri örnekleri 105°C sıcaklıkta 5 dakika bekletilip kurutulmuş ve numuneler 95°C'de 3 saniye ütü pres (KARSA Makina, Türkiye) işleminden geçirilmiştir. KL kodlu deri örneğinin uygulanmasında ayrıca ütü-pres öncesi lak katı uygulanmıştır. Böylece, işlenmemiş (kontrol), lak uygulanan (L), kompozit uygulanan (K) ve kompozit ve lak uygulanan (KL) deri örnekleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

2.4 Derilerin Karakterizasyonu ve Haslık Özelliklerinin Belirlenmesi

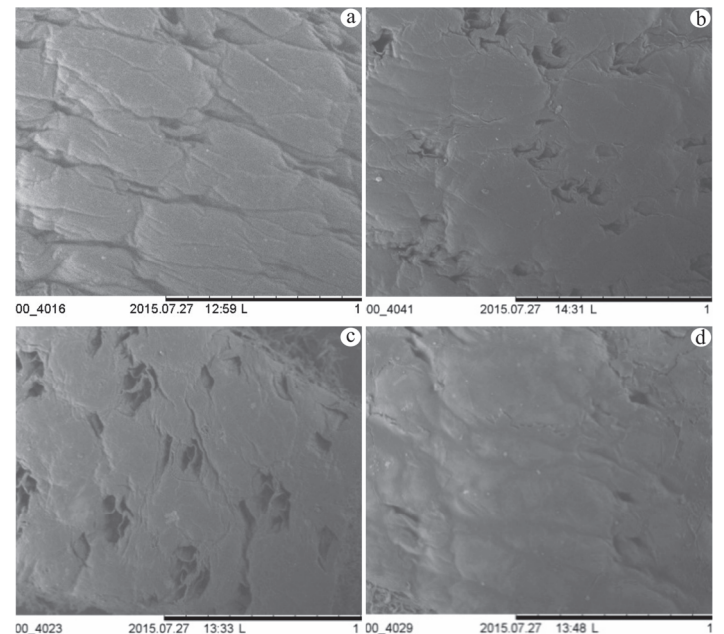
TiO₂/SiO₂/GLYMO esaslı nanokompozit çözeltisi ile işlenmiş (K ve KL) ve işlenmemiş (kontrol ve laklı) derilerin morfolojik ve yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu yardımıyla (SEM, FEI, Quanta Feg 250, ABD) değerlendirilmiştir. Herhangi bir ölçüm yapılmadan önce tüm deri numuneler kontrollü laboratuvar koşullarında TS EN ISO 2419 standardına göre 24 saat kondisyonlandırılmıştır (23 ± 2°C, %50 bağıl nem) [13]. Uygulanan finisajın performansını belirlemek için deri örnekler üzerinde aşağıdaki testler gerçekleştirilmiştir. Derilerin sürtünmeye karşı renk haslıkları TS EN ISO 11640 standardına göre gerçekleştirilmiştir [14]. Renk haslığı testleri (yaş ve kuru sürtme) Otto Specht Bally 9029 cihazında standart beyaz renkte keçeler (STC EMPA 701) kullanarak yapılmıştır. Derilerin su ve terlemeye karşı renk haslığının tayini TS EN ISO 11642 ve TS EN ISO 11641 standardına göre yapılmıştır [15, 16]. Ter ve su haslığı testleri Perspirometre cihazında yapılmıştır. Refakat bezlerindeki (asetat, pamuk, naylon, poliester, akrilik, yün) her bir lif türüne renk bulaşması gri skala kullanılarak ISO 105-A03'e göre ve deney parçasının rengindeki değişim ISO 105-A02'ye göre değerlendirilmiştir. Deri örneklerin ışık haslığı ve UV ışığına karşı haslık tayini TS EN ISO 105 B02 ve TS 1008 EN ISO 105 B04 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir [17, 18]. Işık haslığı ve UV ışığına karşı haslık testleri ışık haslığı

cihazında (Atlas, Xenotest Alpha, Almanya) yapılmıştır. Finisaj adhezyonu (finisaj filminin adhezyonu) ölçümü TS EN ISO 11644 standartlarına göre finisaj adhezyonu cihazında (Satra STD 112, İngiltere) yapılmıştır [19].

3. BULGULAR

3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu Bulguları

TiO₂/SiO₂/GLYMO esaslı nanokompozit çözeltisi kullanılarak finisajlanan deriler doğal cilt görünümünü kaybetmeden homojen bir yüzey görünümü göstermiştir. Ayrıca, derilerin üzerinde nanokompozit filminden kaynaklanan herhangi bir opaklık gözlenmemiştir. Bu da finisaj uygulamasında deri cilt görünümünün doğallığının korunması açısından önem taşımaktadır. SEM fotoğraflarından kontrol deri örneğinde doğal çizgilerin belirgin olduğu, lak ve nanokompozit uygulanan deri örneğinde ise bir ince filmin teşekkül ettiği ama gözeneklerin kontrol deri örneğinde de olduğu gibi geniş olduğu, kompozit lak ile birlikte uygulandığında ise (KL) deri örneklerinin üzerindeki filmlerin pürüzsüz, homojen ve düzgün olduğu, gözeneklerin de sıklaştığı görülmektedir (Şekil 1).



Şekil 1. Deri örneklerinin SEM görüntüleri (x100 büyütme) a) Kontrol, b) L, c) K ve d) KL

3.2 Kuru ve Yaş Sürtme Haslığı Bulguları

Derilere uygulanan sürtme testlerine ait bulgular Tablo 2'de verilmiştir. 50 defalık sürtme hareketi sonucunda keçe ve deri yüzeylerinde herhangi bir olumsuzluk tespit edilememiştir.

Test sonuçlarından da görülebileceği üzere, 50 kerelik sürtme hareketi sonrasında keçe üzerinde yapılan gri skala değerlendirmelerinde, kontrol örneğindeki renklenme değeri kuru sürtünmede 3 olarak tespit edilmiş, L ve K uygulanan deri örneğinin ise 4 ve KL uygulanan örneğin ise 4/5 değer aldığı belirlenmiştir. Ayrıca, elde edilen sonuçlardan, nanokompozit uygulanan derilerin kuru sürtme haslığı değerlerinin yaş sürtme haslığı değerlerine göre daha iyi olduğu ortaya çıkmıştır. Örnekler üzerinde yapılan genel değerlendirmede, en iyi yaş ve kuru sürtme sonucunun KL grubu deriden elde edildiği görülmüştür. Daha önce yapılan çalışmamızda TiO_2/SiO_2 kompozitinin lak ile kullanımı ile derilerin kuru sürtme ve yaş sürtme haslık değerlerinin sırasıyla 5 ve 4/5 olduğu tespit edilmiştir [1]. Bu çalışmada da $TiO_2/SiO_2/GLYMO$ esaslı nanokompozit çözeltisinin lak ile birlikte kullanımıyla finisajlanmış deri yüzeylerinin sürtme etkilerine karşı dayanımının artırıldığı gözlemlenmiştir.

Tablo 2. Kuru ve yaş sürtünmeye karşı renk haslığı değerleri

Örnek Kodu	Kuru sürtme		Yaş sürtme	
	deriler	keçeler	deriler	keçeler
Kontrol (İşlemsiz)	3	3	3	3
L	3	4	3	3/4
K	3	4	3	3/4
KL	4/5	4/5	4	4

3.3 Suya ve Terlemeye Karşı Renk Haslığı Bulguları

Tablo 3'te kontrol ve nanokompozit ile finisajlanan derilerin suya karşı renk haslığı değerleri verilmiştir. Çizelgede derilerin rengindeki değişme solma, refakat bezlerine renk bulaşması ise akma olarak ifade edilmektedir. Tablo 3 incelendiğinde, kontrol derilerin suya karşı renk haslığı değerlerinin (solma) 3 olduğu, en iyi haslık değeri ise 4 ve 4/5 olup, bu değer L, K ve KL derilerde görülmüştür. Deri örneklerin refakat bezlerindeki farklı lif türlerine renk bulaşmasının en fazla naylona, daha az seviyede yün, pamuk ve asetata olduğu görülmüştür. Ayrıca, kontrol deri örnekleri ve nanokompozit ile işlem görmüş deri örnekleri incelendiğinde, deri örneklerinden en az renk bulaşmasının poliester ve akrilik liflerine olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4'te ise kontrol ve nanokompozit uygulanan derilerin ter haslığı değerleri verilmiştir. Tabloda yine derilerin rengindeki

Tablo 3. Suya karşı renk haslığı değerleri

Örnek Kodu	Akma						Solma
	Asetat	Pamuk	Naylon	Poliester	Akrilik	Yün	Deri
Kontrol (İşlemsiz)	2/3	2	1/2	3/4	4	2	3
L	3	2/3	1/2	3/4	4	2/3	4
K	2/3	2/3	1/2	3/4	4	2	4
K L	3/4	3/4	2/3	4	4	2/3	4/5

Tablo 4. Terlemeye karşı renk haslığı değerleri

Örnek Kodu	Akma						Solma
	Asetat	Pamuk	Naylon	Poliester	Akrilik	Yün	Deri
Kontrol (İşlemsiz)	1	1	1	1	2	1	2
L	1	1/2	1	1	2	1/2	3
K	1	1	1	1/2	2	1/2	3
K L	1/2	1/2	1/2	1/2	2	2	4

değişme solma, refakat bezlerine renk bulaşması ise akma olarak ifade edilmektedir. Tablo 4 incelendiğinde; kontrol derilerin ter haslığı değerlerinin 2 olduğu ve suya karşı renk haslığı değerlerinde de olduğu gibi 3 ve 4 haslık değerleri ile L, K ve KL örneklerinde haslık değerlerinin geliştiği gözlenmiştir.

Terlemeye karşı renk haslığı değerlendirmelerinde de deri örneklerinin renklerinin refakat bezlerindeki farklı lif türlerine renk bulaşmasının olduğu görülmektedir. Suya karşı renk değerlendirmelerinde olduğu gibi K grubu örneklerin poliester, akrilik ve yün üzerine az seviyede renk bulaşmasının olduğu saptanmıştır. Kontrol örneklerinde olduğu gibi nanokompozit uygulanan K grubu örneklerde asetat, pamuk ve naylon üzerine renk bulaşması gerçekleştiği anlaşılmaktadır. $TiO_2/SiO_2/GLYMO$ esaslı nanokompozit çözeltisi ile beraber lak uygulanması yapıldığında yani diğer deri grupları ile karşılaştırıldığında KL grubu deri örneklerinin daha iyi sonuçlar gösterdiği, fakat renk bulaşmasının asetat, pamuk, poliester ve naylon liflerine olduğu görülmektedir. Daha önce deri üzerine TiO_2/SiO_2 nanokompoziti ile lak uygulandığında, suya ve tere karşı renk haslığı değerlerinin 4/5 olup bu çalışmada olduğu gibi renk bulaşmasının pamuk ve naylon lifleri üzerinde gözlemlendiği belirtilmiştir [1].

3.4 Işık ve UV Işığın Karşı Renk Haslığı Bulguları

Kontrol ve nanokompozit uygulanan deri örneklerinin ışık ve UV ışığına karşı haslık değerleri Tablo 5'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, kontrol deri ve laklı deri örnekleri için değer sırasıyla 2 ve 2/3 olarak bulunmuştur. $TiO_2/SiO_2/GLYMO$ esaslı nanokompozit çözeltisi uygulanan derinin ışık haslığı 3 olarak bulunmuştur. En iyi ışık haslığı ise KL örneğinden elde edilmiştir (3/4). UV ışığına karşı haslık değerlerine gelince, kontrol deri (2) ve laklı deri (2/3) örneklerine nazaran nanokompozit uygulanan deri örneklerinde (K ve KL) (3 ve 3/4) bir artış söz konusudur. Bu da $TiO_2/SiO_2/GLYMO$ esaslı nanokompozit malzemenin de TiO_2/SiO_2 kompozitine benzer şekilde derilerin UV ışığına karşı haslık değerini geliştirdiği ve bunun büyük olasılıkla TiO_2 'nin UV-absorbe edici özelliğinden kaynaklandığı düşüncesini beraberinde getirmektedir [1].

Tablo 5. Işık ve UV ışığına karşı haslık sonuçları

Örnek Kodu	UV ışığına karşı haslık	Işığa karşı haslık
Kontrol (İşlemsiz)	2	2
L	2/3	2/3
K	3	3
KL	3/4	3/4

3.5 Finisaj Adhezyonu Bulguları

Kontrol ve kompozit uygulanan deri örneklerinin finisaj adhezyonu değerleri Tablo 6'da görülmektedir. Kontrol deri örneği için bu değer 6,52 N iken, bu değerler L ve K uygulanan deri örnekler için sırasıyla 9,50 ve 9,78 N olarak birbirine yakın bulunmuştur. KL örneği için finisaj adhezyonu değeri ise standart finisajlı deri değerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Böylece, en iyi sonucun KL örneğinden (11,45) tespit edildiği belirlenmiştir. Ayrıca, bu çalışmada elde edilen değerlerin TiO₂/SiO₂ kompoziti ile yapılan çalışmada elde edilen değerlere yakın olduğu belirlenmiştir [1].

Tablo 6. Finisaj adhezyonu sonuçları

Örnek Kodu	N
Kontrol (İşlemsiz)	6,52
L	9,50
K	9,78
KL	11,45

4. SONUÇLAR

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda nano-SiO₂, nano-TiO₂ ve epoksi fonksiyonel alkoksisilanın ayrı ayrı kullanımı ile derilerin ya kuru ve yaş sürtme haslığı ya da UV ışığına karşı renk haslığı değerleri artırılmış ve iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada ise, söz konusu üç maddenin birlikte katılması ile oluşan TiO₂/SiO₂/GLYMO esaslı nanokompozit çözeltisinin deri üzerine uygulanması ile ince, düzgün dağılımlı, yapışkan bir film elde edilmiş ve kompozitin içerdiği titanyum ve silisyum bileşiminin yanı sıra epoksi bileşiminin özellikleri ve avantajlarından yararlanarak giysilik derilerin yaş ve kuru sürtme haslığı, ter ve suya karşı renk haslığı, ışık ve UV ışığına karşı renk haslığı gibi haslık özellikleri artırılmıştır.

Çalışmamızda derilerin SEM görüntülerinde TiO₂/SiO₂/GLYMO esaslı nanokompozit çözeltisi uygulanan deri örneklerinin üzerindeki filmlerin homojen ve düzgün olduğu tespit edilmiştir. Derilerin haslık özellikleri değerlendirildiğinde, TiO₂/SiO₂/GLYMO esaslı nanokompozit çözeltisi ile finisajlanmış deri yüzeylerin haslık değerlerinin artırıldığı gözlemlenmiştir. Genel olarak nanokompozit ile işlem görmüş derilerin kuru sürtme haslıklarının yaş sürtme haslıklarına göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca lak ve TiO₂/SiO₂/GLYMO esaslı nanokompozit uygulanan deri örneklerinin haslık değerleri birbirine yakın sonuçlar gösterdiği gözlemlenmiştir. Deriler üzerinde yapılan değerlendirmede kuru sürtme ve yaş sürtme haslıklarında olduğu gibi su ve tere karşı renk haslığında en iyi sonuçların KL grubu derilerden elde edildiği görülmüştür. Üstelik, en iyi ışık ve UV ışığına karşı renk haslığı da KL grubu örneklerinde belirlenmiştir. Bu durumun büyük olasılıkla TiO₂ UV absorbe edici

özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak, bu çalışmada TiO₂/SiO₂/GLYMO esaslı nanokompozit çözeltisinin lak kaplaması ile birlikte uygulanması ile haslık değerleri iyileştirilmiş ve bu nedenle daha uzun ömürlü giysilik deriler elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenen 213M458 numaralı proje ve Pamukkale Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen 2014HZL013 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Kaygusuz, M. K., Meyer, M., Aslan, A., (2017). *The Effect of TiO₂-SiO₂ Nanocomposite on the Performance Characteristics of Leather*. Materials Research, 20(4), 1103-1110.
- Toptaş, A., (1998), *Deride kalite tespiti*. İstanbul, Sade Ofset Matbaacılık.
- Koizhaiganova, M., Lkhagvajav, N., Yaşa, I., Çelik, E., (2016), *Antimicrobial Nano-Ag-TiO₂ Coating for Leather Material*, Romanian Biotechnological Letters, 21(5), 11866-11874.
- Bitlisli, B.O., Yumurtas, A., (2008), *Self-Cleaning Leathers-The Effect of Nano TiO₂*, The Journal of The Society of Leather Technologists and Chemists, 92(5), 183-186.
- Kadioğlu, E., Zengin, G., Afşar, A., (2012), *The Effect of Nano Polysiloxanes on the Permanence of Feel Touch of Finished Leathers*, The Journal of the American Leather Chemists Association, 107(3), 92-101.
- Bacardit, A., Shendrik, A., Combalia, F., Jorge, J., Ollé, L., (2011), *Study of cross-linking reactions of epoxy compounds*. 2nd International Leather Engineering Congress, "Innovative Aspects for Leather Industry", 33-45, 2011, Izmir/Turkey.
- Kramer, R. B., Kramer, R., Marshall, N., Rosenberg, J., & Gupta, R. B. (2016). *U.S. Patent No. 9,284,682*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Ma, J.Z., Zhang, Z.J., Liu, L.Y., Hu, J., (2006), *Application of acrylic resin coating agent modified by nano SiO₂*, The Journal of The Society of Leather Technologists and Chemists, 90(5): 188-192.
- Zhang, X.L., Liu, Q.L., Zhang, W.P., (2006), *Nanocomposites of acrylate organosilicone resin/layered silicate for leather finishing*, The Journal of The Society of Leather Technologists and Chemists, 90(6): 250-253.
- Nogaro, M., (2008) *Nano composites for abrasion-resistant finishes*, *Tecnologie Conciarie*, 218: 90-100.
- Shendrik, A., Bacardit, A., Ollé, L., (2011), *Study of cross-linking reactions of polysilanes*. 2nd International Leather Engineering Congress, "Innovative Aspects for Leather Industry", pp. 21-31, 2011, Izmir/Turkey.
- Sadjadi, M. S., Farhadyar, N., Zare, K., (2011), *Preparation and Characterization of Inorganic-Organic Nanocomposite Coatings*, *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, Dr. Boreddy Reddy (Ed.), InTech, Europe.
- Koizhaiganova, M., Aslan, A., Göde, C., Meyer, M., (2015), *TiO₂-SiO₂-GLYMO Nanocomposite Prepared by Sol-Gel Processing for Leather Finishing*, XXXIII IULTCS Congress, pp.1-6, 24th-27th November, 2015, Novo Hamburgo/Brazil.

14. TS 4115 EN ISO 2419, (2010), *Mamul Deriler - Deney Numunelerinin Fiziksel Deneyler için Kondüsyonlanması*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
15. TS EN ISO 11640, (2013), *Deri - Renk haslığı deneyleri - İleri geri sürtme çevrimlerine karşı renk haslığının tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
16. TS EN ISO 11641, (2013), *Deri - Renk haslığı deneyleri - Terlemeye karşı renk haslığı*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
17. TS EN ISO 11642, (2013), *Deri- Renk haslığı deneyleri- Suya karşı renk haslığı*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
18. TS EN ISO 105 B02, (2010), *Deri - Renk haslığı deneyleri - Işığa karşı renk haslığı*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
19. TS 1008 EN ISO 105 B04, (2010), *Deri - Renk haslığı deneyleri - UV ışığına karşı renk haslığı*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
20. TS EN ISO 11644, (2010), *Deri - Aprenin yapışmasının tayini için deney*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.