

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKNİK TEKSTİL MALZEMELERİ: PLAZMA
POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE İLETKEN
LİF ÜRETİMİ**

Müge KÖSE

Ocak, 2010

İZMİR

**TEKNİK TEKSTİL MALZEMELERİ: PLAZMA
POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE İLETKEN
LİF ÜRETİMİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Tekstil Mühendisliği Bölümü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Müge KÖSE

Ocak, 2010

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

MÜGE KÖSE tarafından YRD. DOÇ. DR. AYSUN AKŞİT yönetiminde hazırlanan “TEKNİK TEKSTİL MALZEMELERİ: PLAZMA POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE İLETKEN LİF ÜRETİMİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Aysun AKŞİT

Danışman

Prof. Dr. Mehmet MUTLU

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Merih SARIŞIK

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŐEKKÖR

Tezin yazımında katkılarından dolayı öncelikle aileme ve tez yöneticim Yrd. Doç. Dr. Aysun AKŞİT'e ve ayrıca HÜ öğretim üyesi Prof. Dr. Mehmet MUTLU'ya, DEÜ öğretim üyesi Dr. Bengi KUTLU ve Dr. Nurhan ONAR'a, İYTE öğretim üyesi Yrd.Doç. Dr. Lütfi ÖZYÜZER'e teşekkür ederim.

Müge KÖSE

TEKNİK TEKSTİL MALZEMELERİ: PLAZMA POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE İLETKEN LİF ÜRETİMİ

ÖZ

Akıllı tekstiller, teknik tekstillerin bir bölümünü oluşturan, sinyal alıp gönderebilen ve kişinin fizyolojik özelliklerini kaydedip gerektiği yerde müdahale edebilen özel tekstillerdir. Bu nedenle giysilerde güç transferini sağlamak, sinyallerin aktarılması ve elektromanyetik koruma gibi geleneksel kullanımları gerçekleştirmek için iletken tekstil malzemeleri yaygın olarak kullanılan akıllı tekstil ürünleridir. iletken tekstil ürünleri; biyomedikal monitörleme kullanımında, spor eğitimi ve rehabilitasyonunda doğrudan geri-besleme araçlarında, giyilebilir uzama ölçümleri olarak fonksiyon gösteren kıyafetlerin üretiminde, iklim koşullarındaki değişime yanıt olarak termal yalıtım veya nem transport karakteristiklerini değiştiren kıyafet materyallerinin üretiminde aynı zamanda antistatik ve elektromanyetik koruyucu özelliklerin istendiği uygulamalarda kullanılmaktadır. Geleneksel tekstil liflerinin elektriksel iletkenlik özelliği oldukça düşük seviyelerdedir. Bu lifleri iletken tekstil ürünleri haline getirebilmek için pek çok yöntem kullanılmaktadır. Ancak son dönemlerde daha kısa işlem süresi ile daha düşük güçlerde, kimyasal atık oluşturmada iletkenlik özelliği sağlayan daha ekonomik ve çevreci yöntemler aranmaktadır. Bundan dolayı bu çalışmada plazma polimerizasyonu tekniği ile tekstil lifleri üzerine iletken polimer kaplaması yapılarak iletken tekstil lifleri elde edilmesi amaçlanmıştır.

Plazma polimerizasyonu tekniği ile polipropilen lifleri iletken polimerler ile kaplanmıştır. Kaplanan liflerin FTIR-ATR ve yüzey direnci ölçümleri yapılarak liflerin morfolojik ve elektriksel iletkenlik özellikleri tespit edilmiştir.

Anahtar sözcükler: İletken polimerler, plazma polimerizasyonu, iletken tekstiller, polipropilen lifler

MATERIAL OF TECHNICAL TEXTILES: CONDUCTIVE FIBRE PRODUCTION WITH PLASMA POLYMERIZATION TECHNIQUE

ABSTRACT

Intelligent textiles, which is composed a part of technical textiles, took and sent signal and got down physiological properties of people and given answer to them, are special textiles. So, there must be conductivity properties on cloths for exchanging of data. Therefore conductive textile materials are intelligent textile products which are widely used for providing the power transfer on clothing, transmitting the signals and electromagnetic protection. Conductive textile products are used in biomedical monitoring, vehicles which are directly feedback using of sports training and rehabilitation, production of clothing materials that change thermal insulation or moisture transport characteristics to response the changes of climate conditions and also applications which need antistatic and electromagnetic shielding. Electrical conductivity properties of the conventional textile fibres is in the very low measurement. Many methods are used for obtaining conductive materials with the use of these conventional textile fibres. But in the last few years the methods which are more economical and environmental friendly with the use of lower power and shorter processing time and providing conductivity without chemical waste are searched. Therefore in this study obtaining of textile fibres which are coated with conductive polymer by plasma polymerization technique is intended.

Polypropylene fibres are coated with conductive polymers by plasma polymerization technique. Morphological and electrical conductivity properties of fibres were identified with FTIR-ATR and surface resistance of coated fibres.

Keywords: Conductive polymers, plasma polymerization, conductive textile, polypropylene fibres

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
1.1 İletken Tekstiller Hakkında Genel Bilgiler	1
1.2. Elektriksel İletkenlik	2
1.3 İletken Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	4
1.3.1 İletken Polimerlerin Yapısı.....	4
1.3.2 İletkenlik Mekanizması	6
1.3.3 Bazı Kendiliğinden İletken Polimerler	10
1.3.3.1 Poliasetilen.....	11
1.3.3.2 Polipirol.....	16
1.3.3.3 Polianilin	17
1.4 İletken Tekstil Malzemeleri Üretim Yöntemleri	20
1.4.1 Lif Çekim Sistemine Göre (Yaş Ve/Veya Eriyikten) Karbon, Karbon- Nanotüp Ve Metal Tuzları Katkılı Liflerin Çekilmesi	21
1.4.2 Bikomponent Lif Üretilmesi İle İletken Lif Elde Edilmesi	24
1.4.3 İyon İmplantasyonu İle Gümüş Gibi Yüksek İletkenliğe Sahip Metallerle Liflerin Kaplanması	25
1.4.4 Metallerin Ve/Ve Ya Konvensiyonel Liflerin Polimerleri İle Metallerin Kompozitlerinin Lif Çekim Yöntemine Benzer Bir Şekilde Metalik Liflerin Elde Edilmesi(Kimyasal Metalizasyon)	26
1.4.4.1 Farklı Tipteki Liflerin Metalizasyonu.....	27
1.4.5 Plazma Polimerizasyon Teknolojisi	29
1.4.5.1 Plazma nedir?.....	29

1.4.5.2 Plazma Oluşumu	29
1.4.5.3 Plazmanın Sınıflandırılması	32
1.4.5.4 Plazma Türleri.....	34
1.4.5.5 Plazma İşleminin Etkileri.....	38
1.4.5.6 Plazma İşlemine Etki Eden Parametreler.....	40
1.4.5.7 Plazma Polimerizasyonu Tekniğinin Kullanım Alanları	44
1.4.5.8 Tekstil Teknolojisinde Plazma İşlemleri	45
1.4.5.9 Plazma Polimerizasyon Tekniği İle Tekstil Liflerinin Modifikasyonu Üzerine Bazı Çalışmalar	46
1.5 İletken Polimerlerin Plazma Polimerizasyonu Yöntemi ile Tekstil Materyallerine Uygulanması	48
1.6 Bölümümüz Bünyesinde Yaptığımız İletkenlik Çalışmaları.....	62
BÖLÜM İKİ – MATERYAL VE YÖNTEM	63
2.1 Kullanılan Materyal ve Cihazlar	66
2.1.1 Kimyasal ve Yardımcı Maddeler.....	66
2.1.2 Kumaş.....	66
2.1.3 Cihaz ve Makinalar.....	67
2.2 Plazma Polimerizasyonu Yöntemi İle PP Liflerin Yüzeyine İletken Polimerlerin Kaplanması İşlemi.....	67
2.3 Deneme Koşulları.....	69
2.4 Değerlendirmede Kullanılan Test ve Analiz Yöntemi	71
2.4.1 Yüzey Direnci Analizi	71
2.4.2 FTIR-ATR Analizi	71
BÖLÜM ÜÇ – ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	72
3.1 Yüzey Direnci Analizi Sonuçları	72
3.1.1 Asetilen Kullanılarak Elde Edilen Yüzeyin Yüzey Direnci Analiz Sonuçları.....	72

3.1.2 Asetilen/ NH_3 Kullanılarak Elde Edilen Yüzeyin Yüzey Direnci Analiz Sonuçları.....	74
3.1.3 Asetilen/ Na_2S Kullanılarak Elde Edilen Yüzeyin Yüzey Direnci Analiz Sonuçları.....	76
3.1.4 Asetilen/ N_2 Kullanılarak Elde Edilen Yüzeyin Yüzey Direnci Analiz Sonuçları.....	77
3.1.5 Pirol/ I_2 Kullanılarak Elde Edilen Yüzeyin Yüzey Direnci Analiz Sonuçları.....	79
3.1.6 Anilin Kullanılarak Elde Edilen Yüzeyin Yüzey Direnci Analiz Sonuçları.....	81
3.1.7 Çeşitli İletken Polimerler Kullanılan Denemelerin Yüzey Direnci Sonuçlarının Karşılaştırılması	82
3.2 FTIR-ATR Analizi Sonuçları.....	83
3.2.1 İşlem Görmemiş PP Lifi FTIR-ATR Analizi Sonuçları.....	83
3.2.2 Asetilen, Asetilen/ NH_3 , Asetilen/ Na_2S , Pirol/ I_2 ile işlem görmüş PP lifinin FTIR-ATR Analizi Sonuçları	84
BÖLÜM DÖRT - SONUÇLAR	92
KAYNAKLAR	94

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 İletken Tekstiller Hakkında Genel Bilgiler

Tekstillerin fonksiyonel özelliklerinin artması ile çok çeşitli alanlarda kullanılabilme olanağı sağlanmaktadır. Örneğin tüm dünyada büyük ilgi gören bir alan "akıllı tekstillerdir". Akıllı tekstiller, giyen kişinin fizyolojik özelliklerini anlayıp kaydeden ve hatta gerektiği yerde müdahale edebilen özel tekstillerdir. İletken tekstiller de akıllı tekstiller grubuna girmektedir. Giysilerde veri alışverişinin olabilmesi için iletkenlik özelliğinin olması gerekmektedir(Kayacan, 2008, Knittel, 2009).

Son yıllarda antistatik materyaller, sensörler, elektromanyetik koruma ve biyomedikal uygulama alanlarında iletken tekstil ürünlerine talep artmıştır. Bu sebeple iletken tekstil ürünleri üretiminde birçok araştırma yapılmaktadır(Micušík ve diğer., 2007) İlk başlarda iletken tekstiller genellikle metal kaplı kumaşlar veya metal tellerin örülmesi ile elde edilen kumaşlardan oluşmaktaydı. Ancak, bu tür yüzeylere incelik, konfor, estetik gibi özellikler kazandırabilmek için, kullanılan metal teller veya metal teller ile örülmüş ağsı yüzler yerine iletken tekstil mamulleri tercih edilmektedir(Aniołczyk, Koprowska, Mamrot ve Lichawska, 2004, Kayacan, 2008)

İletken tekstiller, biyomedikal monitörleme kullanımı için veya spor eğitimi ve rehabilitasyonunda doğrudan geri-besleme araçları için, giyilebilir uzama ölçümleri olarak fonksiyon gösteren kıyafetlerin üretimi için kullanılabilir(Suave ve Lobodzinski, 2006). Diğer uygulamalar, iklim koşullarındaki değişime yanıt olarak termal yalıtım veya nem transport karakteristiklerini değiştiren kıyafet materyallerini üretmeyi kapsar. Elektriksel olarak iletken tekstiller aynı zamanda antistatik, elektromanyetik koruyucu özelliklerin istendiği uygulamalarda kullanılabilir. İleri uygulamalar, araba koltuğu, araba koltuğu örtüleri ve eldivenler gibi ısıtma araçlarında kullanımdır. Yüksek antistatik özellikleri ile halı üretiminde kullanılır. Ayrıca temiz odalar için toz-tutmayan kıyafetler de iletken lifler kullanılarak üretilmektedir(Bowman ve Matters, 2005, Yu, Qi, Ye ve Sun, 2007, Knittel, 2009).

İletken tekstiller iki sınıfa ayrılabilir; doğal olarak iletken tekstiller ve iletkenliği sağlamak için işlem gören tekstiller. Doğal olarak iletken lifler (metalik lifler) demir alaşımları, nikel, paslanmaz çelik, titanyum, alüminyum, bakır ve karbon gibi elektriksel olarak iletken metallere geliştirilmiştir. Metal lifleri yüksek iletkenlikte olmalarına rağmen, çok pahalıdır ve çok kırılabilir nitelikleri çekim makinesine zamanla zarar verebilir (Onar ve diğer., 2007). Aynı zamanda elektriksel iletken lifler; bakır sülfür veya bakır iyodür gibi metal tuzları ile kaplanarak üretilir. Metalik lif kaplamaları ile yüksek iletkenlikte lifler üretilir. Fakat adhezyon sağlanması ve korozyon dayanımları problem yaratmaktadır (Meoli ve May-Plumlee, 2002, Yu, Qi, Ye ve Sun, 2007).

İletkenliği sağlamak için işlem gören tekstiller ise, tekstil numuneleri üzerine farklı yöntemler ile iletken polimerlerin kaplanması esasına dayanır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, bu yönde ağırlık kazanmıştır (Yu, Qi, Ye ve Sun, 2007).

Tekstil yüzeylerinin elektriksel olarak iletkenlik değerinin artırılması için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Mikušik ve diğer., 2007)

- İletken özellikte liflerin geleneksel tekstil lifleri ile karıştırılarak iplik ve tekstil yüzeyi yapımı

- İletken özellikte polimerler kullanılarak elektriksel iletkenliği yüksek lif çekimi (elektrik iletken tozlarla karışım, vakum kaplama, galvanik kaplama, kimyasal kaplama)

- Antistatik yardımcı kimyasallar ile yüzeylerin empedan edilmesi

- İletken bileşenler ile yüzeylerin kaplanması (Polianilin, Poliasetilen, Polipirol).

1.2 Elektriksel İletkenlik

Elektriksel iletkenlik bir iletken malzemeye uygulanan elektriksel alan etkisinde yük taşıyıcılarının uzak mesafeli hareketleri sonucu oluşur. Direnç, elektrik akımının akışına direnç gösteren, bu esnada Ohm kanununa göre uçları arasında gerilim düşümüne sebep olan devre elemanıdır. Elektriksel direnci, uçlarındaki gerilim düşümünün üzerinden geçen elektriksel akıma bölünmesiyle bulunur. "R" veya "r" harfi ile gösterilir ve birimi Ohm(Ω)'dur.

Ohm yasası ise

$$V = IR \quad (1)$$

ile formüle edilmiştir.

Eşitliğin açıklamasını şöyle yapabiliriz; R dirençli bir cismin uçları arasında V voltajı uygulanmış ise, o dirençten geçen akım I kadar olur. Bu eşitlikte yer alan R maddenin bir özelliği olarak kullanılmaz, zira R maddenin geometrisine de bağlıdır. Bu bakımdan, elimizdeki bir maddenin geometrisine bağlı olmayan ve onun bir özelliği olan özdirenci kullanırız. Direnç ile özdirenç arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2)$$

burada ρ ; maddenin özdirenci, l; (m) R direncinin voltaj uygulanan uçları arasındaki uzaklık, A; (m^2) maddenin akıma dik yöndeki kesit alanıdır. Eşitlik 1'i eşit.2'de yerine koyup bazı düzenlemeler yapıldığında;

$$\frac{V}{l} = \frac{I}{A} \rho \quad (3)$$

ifadesini elde ederiz. Eşitliğin sol tarafı elektrik alan; sağ taraftaki ilk kesirli terim de akım yoğunluğu demektir. Buna göre eşitlik yazıldığında;

$$\epsilon = J\rho \quad (4)$$

olarak Ohm yasasının bir başka formunu elde etmiş oluruz.

Bu eşitlikte üzerinde duracağımız terim ρ 'dur. ρ 'nun tersi yani özdirencin tersi iletkenliktir, σ ile gösterilir, birimi $(ohm.m)^{-1}$ 'dir

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

Bunun dışında birde 1971’de üretilmiş SI birimi olarak kabul edilen ‘‘Siemens’’ iletkenlik birimi vardır. Bu birim de ohm’un tersidir.

$$S = \Omega^{-1} = \frac{A}{V} = \frac{C^2 \cdot s}{kg \cdot m^2} = \frac{A^2 \cdot s^3}{kg \cdot m^2}.$$

A; Amper, V; Voltaj, S; Saniye, m; Metre, Kg; Kilogram, C; Elektriksel yük (coulomb) ifade eder(Skotheim ve Reynolds 2006, Skotheim ve Reynolds 2007., Zor, 2009).

Bazı materyellerin özdirenç değerlerinden bahsedecek olursak;

<u>Materyal</u>	<u>Öz direnç değerleri(Ohm*m)</u>
Polietilentereftalat(PET)	10^{20}
Teflon	10^{22}
Karbon	$3,5*10^{-5}$
Demir	$1*10^{-7}$
Bakır	$1,72*10^{-8}$
Gümüş	$1,59*10^{-8}$

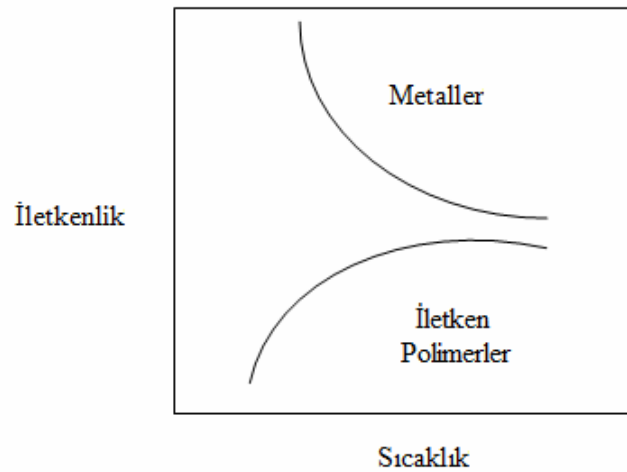
1.3 İletken Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

1.3.1 İletken Polimerlerin Yapısı:

İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenlik sağlayan polimerler için kullanılır. Polimerlerin elektronik iletkenlik düzeyine ulaşması için polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar(Mustafaev, 2001, Skotheim ve Reynolds, 2007, Skotheim ve Reynolds, 2006).



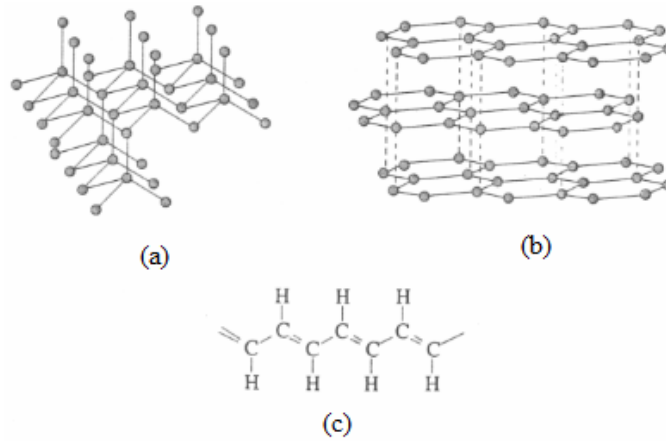
Şekil 1.1 Konjüge çift bağ



Şekil 1.2 Sıcaklığın iletken polimerlerin ve metallerin iletkenliği üzerine etkisi

Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği dop işlemi ile artırılır. Dop işlemi ile polimer yapısına iletkenlik sağlayacak olan elektronlar verilir ve elektronlar alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. İletken polimerlerle iletkenliğin nasıl sağlandığı çok basit bir yaklaşımla bu boşluklar üzerinden açıklanabilir. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletilir.

Bazı maddeler anizotropi gösterirler. Bu maddelerin optik, mekanik ve elektriksel özellikleri inceleme yönüne bağlı olarak değişir. Anizotropi, elektriksel iletkenlik içinde geçerlidir. Aşağıdaki şekilde yalnız karbon atomlarından oluşan elmas ve grafitin yapıları verilmiştir. Elmas sp^3 hibritleşmesine uygun olarak σ -bağları üzerinden bağlanmış karbonlardan oluşur. Elmasta her bir karbon atomu 4 tane başka karbon atomuna bağlanmıştır, homojen, ağ-örgülü bir yapıdadır. Bu yüzden elmas simetriktir ve izotropi gösterir (Mustafaev, 2001, Skotheim ve Reynolds, 2006, Skotheim ve Reynolds, 2007).



Şekil 1.3 Elmas(a), grafit(b) ve poliasetilenin(c) yapısı

Grafitte de yalnız karbon atomları bulunur, ancak hibritleşme türü sp^2 dir. Bir karbon atomu, 3 karbon atomuna bağlıdır. Karbonlardan birine çift bağ ile bağlanmıştır. Bu çift bağlardan bir tanesi s-bağı, diğeri ise elektronların hareket etmesine uygun olan p -bağıdır. Elmasın üç boyutlu ağ yapısına karşın grafit iki boyutlu, tabakalı bir yapıdadır. Tabakalar boyunca konjugasyondan dolayı elektriksel iletkenlik bir dereceye kadar sağlanırken, tabakalara dik doğrultuda elektrik iletimi zordur. Bu nedenle grafitin tabakalara paralel yöndeki elektriksel iletkenliği dik yöndekinden 10^6 kat daha fazladır.

Şekilde verilen poliasetilen, grafitte benzer şekilde elektriksel iletkenlik açısından anizotropik davranış gösterir. Poliasetilende zincir boyunca iyi olan elektriksel iletim, zincirlere dik yönde zayıflar. Poliasetilen filmler çekme ile yönlendirilerek anizotropik özelliği artırılırsa iletkenliği 100 kat kadar artar(Mustafaev, 2001, Skotheim ve Reynolds, 2006, Skotheim ve Reynolds, 2007).

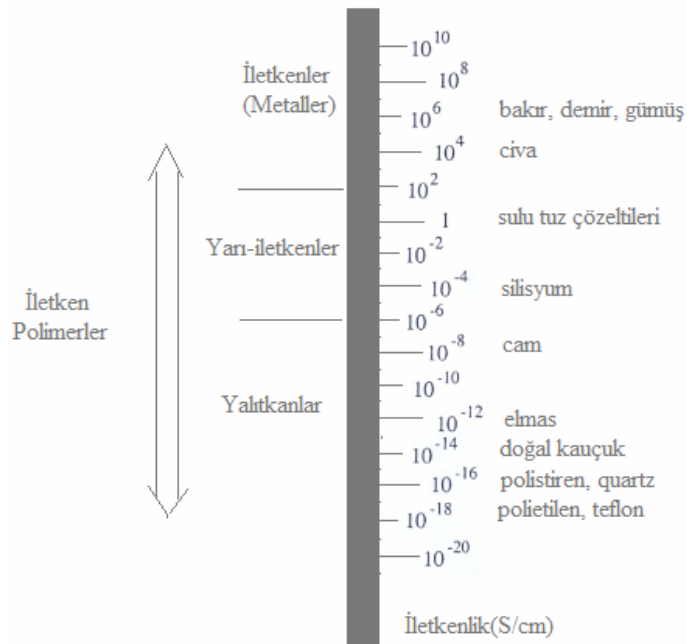
1.3.2 İletkenlik Mekanizması

Elektriği, elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamıştır. Elektronik iletkenliğin açıklamasına yönelik kuramsal yaklaşımlardan birisi olan band kuramını incelemek gereklidir.

Band Kuramı

Birer elektronu bulunan benzer 2 atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşimin bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri görülmektedir.

Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi ve boş olan anti-bağ enerji düzeyidir. Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı ve ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili anti-bağ enerji düzeyine çıkabilirler.

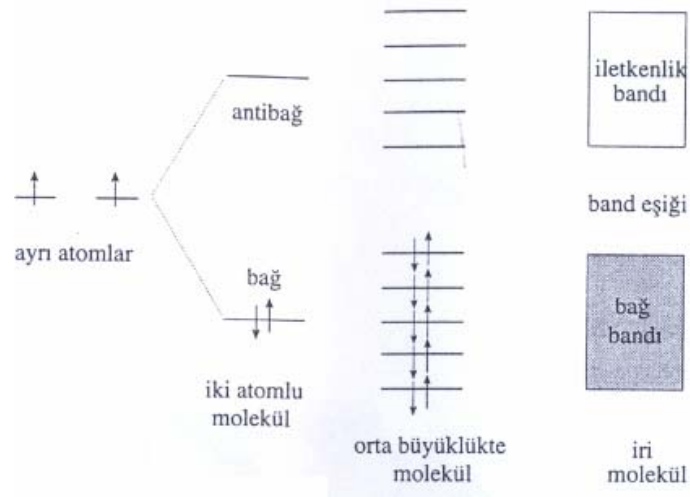


Şekil 1.4 Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri

Daha karmaşık moleküller arasında bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir.

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, bağ bandı veya Valens

bandı denir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler.



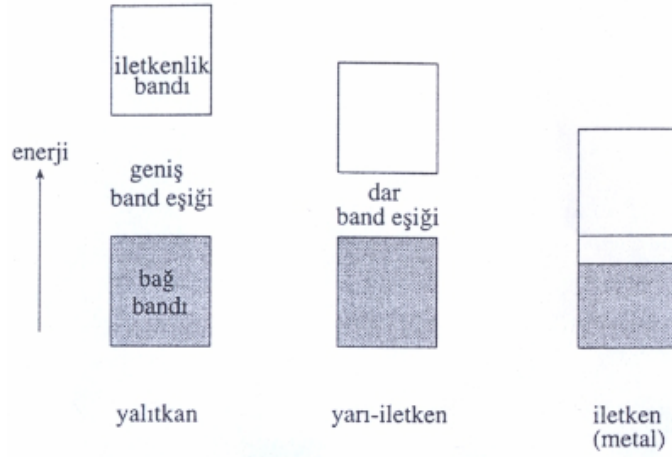
Şekil 1.5 Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri

Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı oluştururlar(iletkenlik bandı). Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır.

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği (veya band aralığı), bu aralığın geçmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir(Mustafaev, 2001, Skotheim ve Reynolds, 2006, Skotheim ve Reynolds, 2007)

Yalıtkanlar

Elektriksel iletkenlikten; iletkenlik bandında, bağ bandında veya band eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur. Bu tür serbest elektronlar, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak uygun yönde hareket ederler.



Şekil 1.6 Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı

Bağ bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğunda elektronların bu yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler. Yalıtkanlarda band eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniştir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranış gösterdikleri için yalıtkanlardır.

Yarı-İletkenler

Yarı-iletkenlerde band eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha küçüktür ve iletkenlikleri 10^{-6} - 10^2 S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de yeterli elektriksel akım sağlayacak büyüklüktedir. Ana zincir üzerinde ard arda tek ve çift bağ içeren konjuge polimerler yarı-iletkenlik gösterebilirler.

Yarı-iletken polimerlerde Valens bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönlenir. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder. Elektriği bu yolla ileten maddelere intrinsik yarı-iletkenler denir ve iletkenlikleri sıcaklık veya ışık yoğunluğunun artışı ile yükselir.

Serbest elektron oluşturma yollarından ikincisi, dıştan yapılan bir etki ile polimerden elektron almak ve polimere elektron vermektir. İndirgen ya da yükseltgen kimyasallar veya elektrokimyasal yöntem bu amaçla kullanılabilir.

Bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesine doplama denir. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere dopant adı verilir. Polimer sentezinde kullanılan dopantın türü polimerin iletkenlik düzeyini etkiler. Dop işlemi ile yük taşıyıcıların sayısı artırılır. Polimere elektron verilmiş ise bu elektronlar band eşliğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşebilir ve band eşik enerjisini düşürür.

İletkenler

Çoğu metal atomu tek elektrona sahiptir. Komşuluğundaki bir başka metal atomu ile kovalent bağ yapmaz. Bu nedenle metallerin bağ bandı kısmen dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Ayrıca, elektron hareketi için engel oluşturan bir band eşliğide söz konusu değildir. Metal elektronları, Valens bandın düşük enerjili orbitallerinde yüksek olasılıkla bulunurlar ve aynı band içerisinde veya aynı band ile örtüşmüş iletkenlik bandında geçebilecekleri daha üst enerji düzeyli boş yerler her zaman vardır. Elektron iletimini kısmen dolu Valens ya da iletkenlik bandı üzerinden veya band eşliği geçişi ile kolayca sağlarlar.

Sodyum atomlarının 3s yörüngesinde tek elektron bulunur ve Valens bandı dolu değildir. Metalik sodyumda molekül orbitali söz konusu olmadığı için, 3s yörüngesindeki tek elektron, aynı Valens bandı içindeki daha yüksek enerjili boş yerlere kolayca hareket ederek elektrik iletimini sağlar(Mustafaev, 2001, Skotheim ve Reynolds, 2006, Skotheim ve Reynolds, 2007).

1.3.3 Bazı Kendiliğinden İletken Polimerler

Tekstil materyallerini iletken yapmak için kullanılan bir yöntem de kendiliğinden iletken polimerlerin(ICP) tekstil materyalleri üzerine kaplanması ile gerçekleştirilir. ICP'lerin avantajı, dopant maddesinin miktarına bağlı olarak iletkenliklerinin değiştirilebilmesidir. Kendiliğinden iletken polimerler, çift bağ ve hetero atomlarla

oluşturulan uzun konjuge zincirler içerir. Bu polimerlere çift bağlarındaki ve heteroatomlarındaki π elektron sistemlerini modifiye ederek iletkenlik verilebilir. Tüm ICP'lerin ortak özelliği düşük işlenebilirlikleridir(Bhat, Seshadri ve Radhakrishnan, 2004, Skotheim ve Reynolds, 2007).

1.3.3.1 Poliasetilen

Poliasetilen ilk araştırılan iletken polimerlerden birisidir ve değişik yollarla sentezlenebilir. 1958 yılında, asetilenin geliştirilmesinde önemli katkıları olduğu bilinen, bugün Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen katalizörler poliasetilenin sentezinde kullanılmıştır. Polimerizasyonu $Ti[O(C_4H_9)]_4 / Al(C_2H_5)_3$ katalizör sistemiyle heksan içerisinde gerçekleştirilmiş ve oldukça kristalin, çözünmez, erimez, siyah toz halinde poliasetilen elde edilmiştir.

Shirakawa, 1970'li yılların başında aynı katalizörü kullanarak farklı bir uygulamayla poliasetilen filmler hazırlamıştır. Shirakawa yönteminde polimerizasyon katalizör bileşenleri olan $Ti[O(C_4H_9)]_4$ ve $Al(C_2H_5)_3$ karışımı az miktarda toluen içersine konduktan sonra, $20^\circ C$ 'de 45 dakika kadar karıştırılır ve $-78^\circ C$ 'e soğutulur. Kap boşaltılır ve sonra içersine asetilen gazı gönderilir. Polimerizasyon, kabın iç yüzeyinde film halinde kalan katalizör üzerine ilerleyerek bakır renkli cis-poliasetilen oluşur.



Şekil 1.7 cis-poliasetilen

Aynı işlemler n-hekzadekan kullanılarak uygulanırsa oluşan ürün, gümüş rengindeki trans-poliasetilendir.



Şekil 1.8 trans-poliasetilen

Doplanmamış saf polietilenin iletkenliği düşüktür. cis-poliasetilenin iletkenliği 10^{-9} S/cm ve trans- yapıda bu değer 10^{-5} S/cm düzeyine çıkar. Bu iletkenlik değerleri, yalıtkan ve yarı-iletken maddelerin iletkenlik sınırları içerisinde.

Polasetilenin iletkenliği, elektron verici bileşiklerle veya elektrokimyasal indirgenmeyle ya da elektron alıcı bileşiklerle veya elektrokimyasal yükseltgenme(doplama) ile artırılabilir. Doplama düzeyi kontrol edilerek, yarı-iletken ve metaller arasında iletkenliğe sahip örnekler hazırlamak olasıdır.

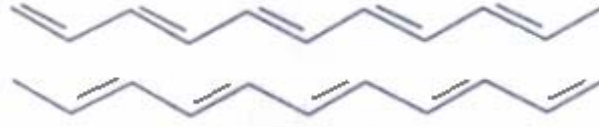
Poliasetilenin iletkenlik mekanizması. Organik kimya açısından konjuge çift bağlar, izole tek çift bağlardan farklıdır. Hückel kuramı, konjuge bağlarda(benzendeki gibi) zincir boyunca tüm π -elektronlarının delokolize olduğunu öne sürer. Bu kurama dayanarak, aşağıda benzen halkası ve poliasetilen zincirinde gösterildiği gibi, konjuge sistemlerde C-C bağlarının eşit uzaklıkta oldukları varsayılır.



Şekil 1.9 Benzen(a) ve poliasetilen(b)

Bu varsayıma göre, poliasetilen zinciri boyunca, elektron hareketine olanak sağlayan sürekli bir yarı dolu moleküler orbital (bağ bandı) bulunmalıdır. Bu durumda poliasetilenin yapısı metallere benzer ve doplanmamış poliasetilenin de metallere yakın iletkenlik göstermesi beklenir. Ancak, yukarıda vurgulandığı gibi polasetilenin iletkenliği doplanmadan sonra yükselerek metallere yaklaşabilmektedir(Mustafaev, 2001, Skotheim ve Reynolds, 2006, Skotheim ve Reynolds, 2007).

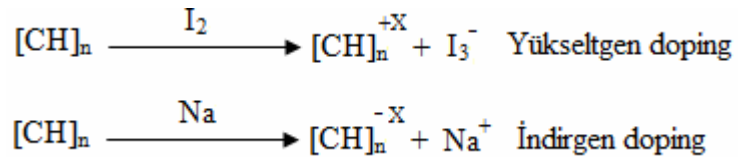
Bu davranışı açıklamak için poliasetilenin zincirlerinde bulunan çift bağlarının lokalize olarak aşağıdaki gibi kısa çift ve uzun tek bağlardan oluşmak üzere, iki ayrı tip zincir verdiği varsayılır (Pierl ayrılması).



Şekil 1.10 Pierl ayrılması

Böyle bir sistem ise metal gibi davranamaz. Moleküldeki enerji seviyeleri, aralarında geniş sayılabilecek bir enerji farkı olan dolu bağ bandı ve boş iletkenlik bandına ayrılır. Elektriksel iletkenlik ancak yarı-iletkenlikteki gibi ısı veya ışıkla uyarılma sonucu elektronların band aralığına geçerek bağ bandının en üst düzeyinden iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşmesi ile sağlanabilir. Bu nedenle doplanmamış poliasetilenin cis- ve trans- yapılarının iletkenliği, metallerin değil yarı-iletkenlerin düzeyindedir.

Poliasetilen iyot gibi bir kimyasalla doplandığında yükseltgenir, poliasetilenin indirgen doplanmasında ise alkali metaller kullanılır.

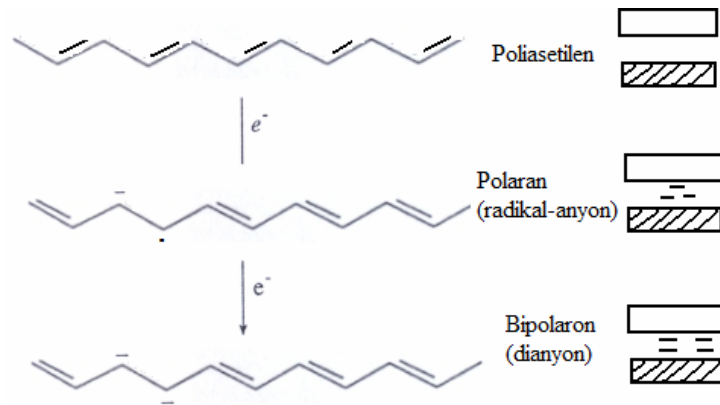


Doplanmamış polimer gerçekte bir tuz yapısındadır, ancak I_3^- ve Na^+ iyonları karşı iyonlar değil polimer zincirinde iletimi sağlayan hareketli yük taşıyıcılarıdır.

Poliasetilen yukarıda verilen kimyasal indirgenme tepkimesi, polimere elektron verilmesi anlamına gelir. Bu elektronlar iletkenlik bandının en alt enerji düzeylerine yerleşirler ve yük taşımada görev yaparlar. Yükseltgenme ile, bağ bandının en üst enerji düzeyindeki elektronlar alınır. Geride iletkenliği sağlayacak artı yük boşlukları

ve çiftleşmemiş elektronlar kalır. Ancak, deneyler bu açıklamalara ters sonuçlarda vermiştir. Örneğin, doplanmış poliasetilen iletkenliğinin, polimerde bulunan çiftleşmemiş elektronların sağlayacağı iletkenlikten daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, ısı uyarılmış poliasetilenin (doplanmamış) iletkenlik bandında beklenenden fazla sayıda çiftleşmemiş elektron bulunduğu belirlenmiştir.

Bu deneysel sonuçlar yorumu, elektriksel iletkenliğin polimer zinciri içerisindeki kusurlu yerler üzerinden ilerlediğini öngören spinsiz iletkenlik kavramı ile yapılır. Bu kavrama göre poliasetilen dop işlemi ile verilen elektron iletkenlik bandına değil band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşir ve radikal-anyon oluşur. Bu radikal-anyona polaran veya eksi-polaran denir. Polaronun band aralığındaki enerji düzeyinde, *p*-bağının iki elektronu ile birlikte dışarıdan verilen tek elektron bulunur. İkinci bir elektronun polarana verilmesi ile bipolaran olarak adlandırılan dianyon oluşur. Bipolaron çiftleşmemiş elektron içermez, ancak band aralığında bulunan elektronlar, iletkenlik bandı ile kendileri arasında düşük enerji düzeyini kolayca geçerek iletkenlik bandına atlayabilirler. Böylece iletkenlik, serbest elektronlara gereksinim kalmadan sağlanır (Mustafaev, 2001, Skotheim ve Reynolds, 2006, Skotheim ve Reynolds, 2007).



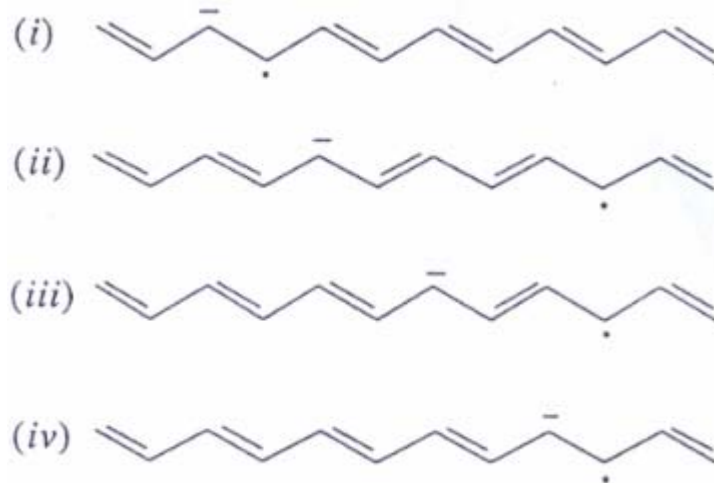
Şekil 1.11 Poliasetilenin indirgenmesi ile polaran ve bipolaran grup oluşumu

Polasetilenden bir elektron koparıldığında bir radikal-katyon (artı polaran), ikinci elektronun koparılmasıyla dikatyon (artı bipolaran) oluşur.

Polaran ve bipolaranlar poliasetilen zinciri boyunca hareket edebilirler. Bu hareketler, karşı iyonların hareket yeteneğine yakından bağlıdır. Çoğu kez karşı iyonlar yeterince hareketli değildirler ve polaran veya bipolaran hareketlerini yavaşlatırlar. Polaran veya bipolaronun, karşı iyonlarına yakın olduğu bir alanda hızla hareket edebilmeleri için yeterli bollukta karşı iyon sağlanmalıdır. Bu da dop düzeyinin yüksek tutulması ile karşılanabilir.

Poliasetilenin iletkenliğinin açıklanmasında, daha önce verilen cis- ve trans-rezonans yapısı göz önüne alınarak bir başka yaklaşım daha yapılabilir. Sözü edilen iki rezonans yapı nedeniyle poliasetilen zincirleri, kararlı bir serbest radikal olan ve solitan (veya nötral solitan) denilen kusurlar içerir. Bu tür kusurlar oda sıcaklığında, cis-poliasetilenin trans-poliasetilene izomerizasyonu sırasında oluşur.

Nötral bir soliton, zincirin herhangi bir yönüne doğru hareket edebilse de tek başlarına yük taşıyıcı işlevi yapamazlar. Doplanmamış poliasetilende 3000 karbon atomu başına bir tane çiftleşmemiş elektron bulunduğu belirlenmiştir. Bu sayı ısı ya da ışık etkisi ile bağ bandından iletkenlik bandına geçirilebilecek elektronların sayısından çok daha fazladır (Mustafaev, 2001, Skotheim ve Reynolds, 2006, Skotheim ve Reynolds, 2007).



Şekil 1.12 Polaronun poliasetilen zinciri boyunca hareketi

Zincirler Arası Elektron İletimi

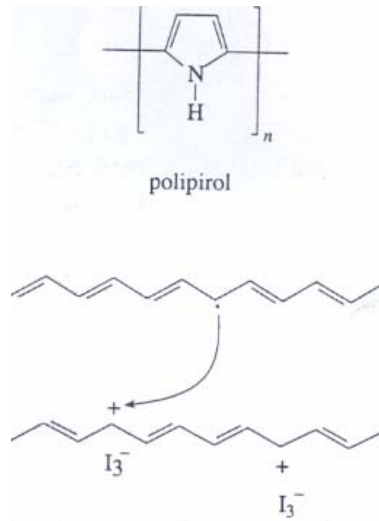
Bu ana kadar yapılan yorumlar, konjuge bir polimer zinciri boyunca elektriksel iletimin nasıl olduğuna yöneliktir. Bir polimerin yığın halinde elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için zincirler arasında da iletimin sağlanması gerekir.

Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron aktarımı hoping mekanizması ile açıklanır. Bir nötral soliton kendisinin bulunduğu polimer zincirine yakın bir zincirdeki kusurlu yere atlar.

1.3.3.2 Polipirol

Önemli iletken polimerlerden birisi olan polipirol, kimyasal veya elektrokimyasal yolla sentezlenebilir. Kimyasal yöntemde, örneğin Fe^{+3} gibi bir yükseltgen kullanılırsa, toz halinde polipirol elde edilir. Erimez ve çözünmez olduğu için kimyasal yöntemlerle elde edilen toz halindeki polipirolün işlenmesi söz konusu değildir; ancak presleme gibi yöntemlerle şekillere sokulabilir.

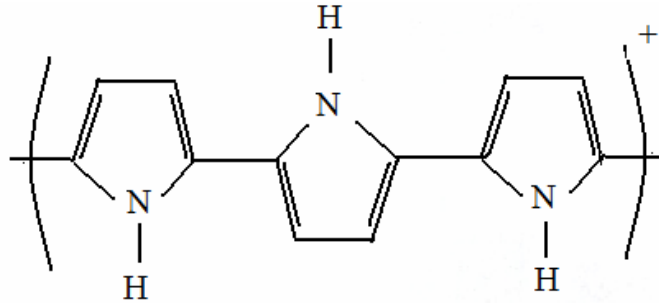
Polipirol filmler, pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ile hazırlanır. Levha ya da tambur şeklindeki elektrotlar kullanılarak farklı boyutlarda ya da sürekli polipirol filmler elde edilir. Polipirol filmlerin mekanik özellikleri diğer iletken polimerlerden iyidir ve atmosfer koşullarında daha kararlıdır.



Şekil 1.13 Polimer zinciri boyunca yük atlaması

Laboratuar koşullarında polipirol filmler basit bir elektroliz hücresi ve platin levha elektrotlarla küçük boyutlarda elde edilebilir. Asetonitril gibi bir organik çözücüye 1,0M pirol ve 0,1M destek elektrolit (örn; tetrabutil amonyum tetraflorborat) konur ve 1,0M potansiyelde platin levha elektrot kullanılarak elektroliz elde edilir. İletken karakterinden dolayı elektrot yüzeyinde oluşan polipirol film, pirolün ileri polimerizasyonunu engellemez. Elektroliz zamanı değiştirilerek film kalınlığını kontrol etmek olasıdır.

Pirol, belirtilen sentez koşullarında yükseltgenerek anotta radikal katyon verir. Radikal katyonlar birleşerek aşağıda gösterildiği gibi her üç pirol kalıntısına karşı bir dopant anyonunun bulunduğu iletken polipirole dönüşürler. Dopant anyon türü kullanılan destek elektrolite bağlıdır. Sülfürik asit gibi asitlerin sulu çözeltilerinden de elektrokimyasal yöntemle polipirol sentezlenebilir. Polipirolün iletkenliği 100S/cm düzeyindedir ve değişik formlarda ticari polipirol üretimi yapılmaktadır(Mustafaev, 2001, Skotheim ve Reynolds, 2006, Skotheim ve Reynolds, 2007).



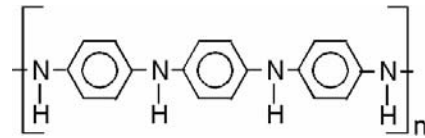
Şekil 1.14 Dop edilmiş polipirol

1.3.3.3 Polianilin

Polianilin, anilin siyahı veya emaraldin adlarında yapısı tam olarak aydınlanmamış bir madde olarak yaklaşık 100 yıldır bilinmektedirler. Çoğu iletken polimer gibi polianilini de, kimyasal ya da elektrokimyasal yolla sentezlemek olasıdır.

Anilin asidik sulu çözeltilerdeki yükseltgenme potansiyeli 1,0V dolayındadır. Bu potansiyelde yapılacak elektroliz sırasında, anot olarak kullanılan elektrotun yüzeyi yeşil renkli polianilin ile kaplanır. Ancak, bu kaplama polipirolda olduğu gibi iyi bir film halinde alınmaz, kazındığı zaman da toz halinde dökülür. Elektroliz sırasında çözeltilerde de toz halinde polianilin oluşur. Bir dereceye kadar mekanik özellikleri iyileştirilmiş polianilin filmler, 0,2V ve 0,8V arasında yapılacak çok taramalı elektroliz ile elde edilir.

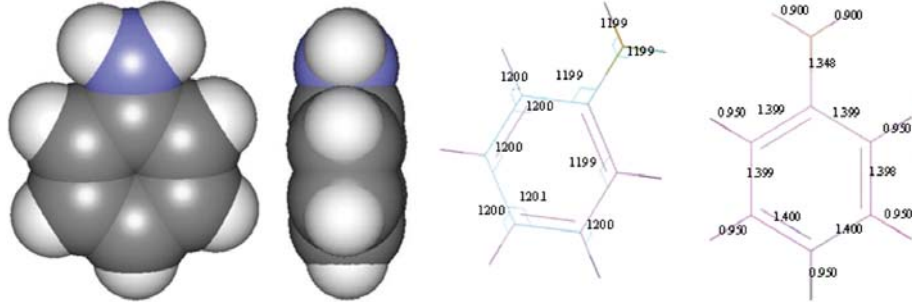
Polianilin kimyasal polimerizasyonunda dopant olarak hidroklorik asit, nitrik asit, sülfirik asit, oksalik asit, *p*-toluen sülfonik asit gibi değişik asitler; yükseltgen olarak ise demir(III) klorür, hidrojen peroksit, potasyum bikromat, potasyum permanganat gibi kimyasallar kullanılır. Polianilin, diğer iletken polimerler gibi erimez ve çözünmez karakterdedir(Mustafaev, 2001, Skotheim ve Reynolds, 2007).



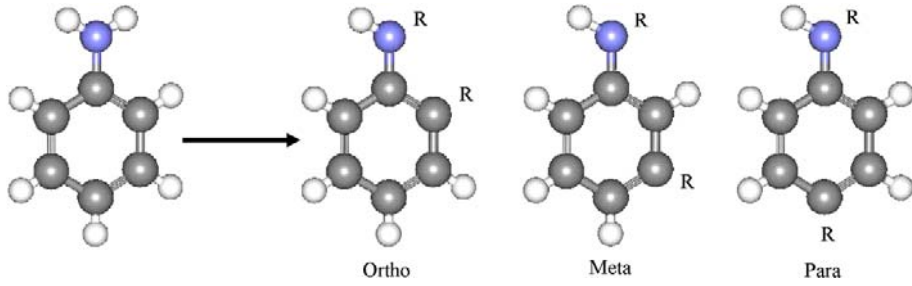
Şekil 1.15 Polianilin yapısı

Yaygın olarak çalışılmasının nedeni; hazırlanma yöntemlerinin basitliği, nispeten iyi çevresel stabilitesi ve iyi elektriksel iletkenliğidir. Tüm kendiliğinden iletken polimerlerin ortak bir özelliği olarak PANi çoğu organik solventlerde düşük çözülebilirlik ve bunun sonucu olarak işlenebilirlik zorluğuna sahiptir. Uygun atom veya gruplar ile azot atomu veya benzen halkası yer değiştirerek bu sorun aşılabilmektedir. Anilin monomeri toksiktir(Kim, Byun, Jeong, Hong ve Joo, 2002, Skotheim ve Reynolds, 2007)

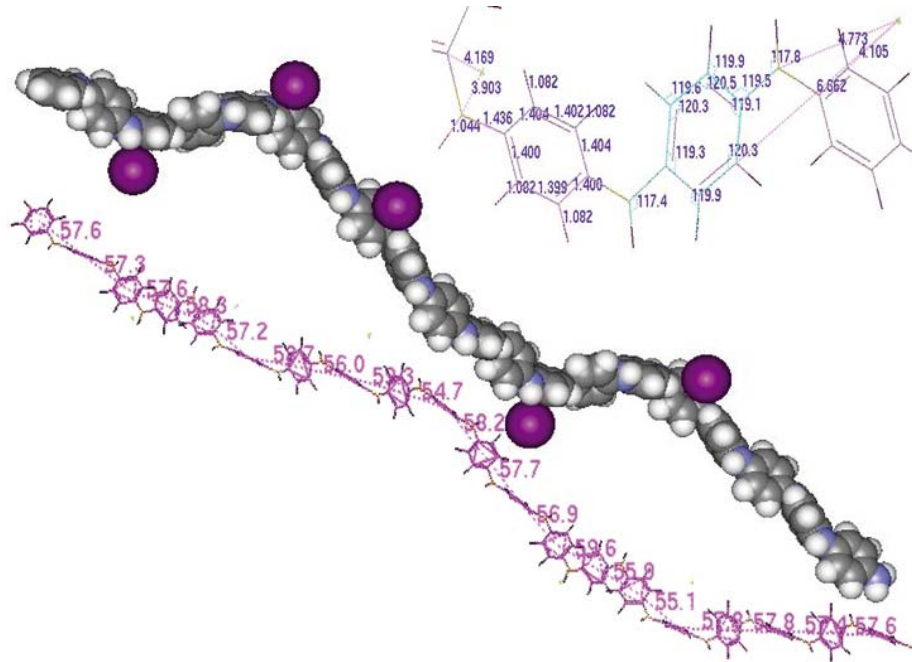
Olayo ve arkadaşları bu çalışmalarında polianilin ve iyot ile yapılan plazma polimerizasyonunun moleküler simülasyonunu göstermişlerdir.



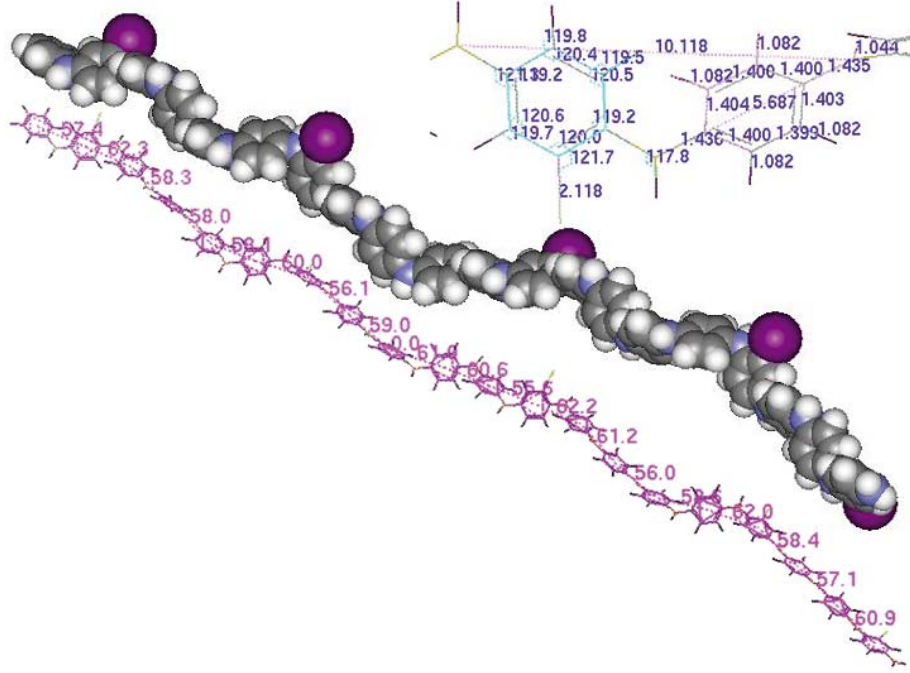
Şekil 1.16 Anilin moleküllerinin moleküler simülasyonu



Şekil 1.17 Büyüyen anilin polimerinin simülasyonu



Şekil 1.18 Para-benzoid PAn simülasyonu



Şekil 1.19 İyot atomlu para benzoid PAn

Bu çalışma, plazma ile çalışılan anilin polimerinin konfigürasyonunu anlamaya yardımcı olmak için yapılmıştır. Orta ve meta polianilinlerin polimer zincirleri bükülme eğiliminde oldukları için süngerimsi materyallerin üretiminde kullanılmışlardır. Diğer taraftan bu polianilinlerin çok az bir kısmı kompakt bir film oluşturmuştur. Para ve meta PAn/I polimerlerinin zincirleri serbest bir rotasyon içersindedirler. Ve polimerler çok üniform ve kompakt bir yapı oluşturmuşlardır. Orta polianilin ise orjin etrafında karmaşık bir düzene sahip olduğu görülmektedir. Her iki simülasyonda da iyot partiküllerinin karşılaştırılmasında tüm polianilinler içerisinde C-I uzaklıklarının eşit olduğu görülmüştür (*Olayo, Cruz, Ordonñez ve Morales, 2004*).

1.4 İletken Tekstil Malzemeleri Üretim Yöntemleri

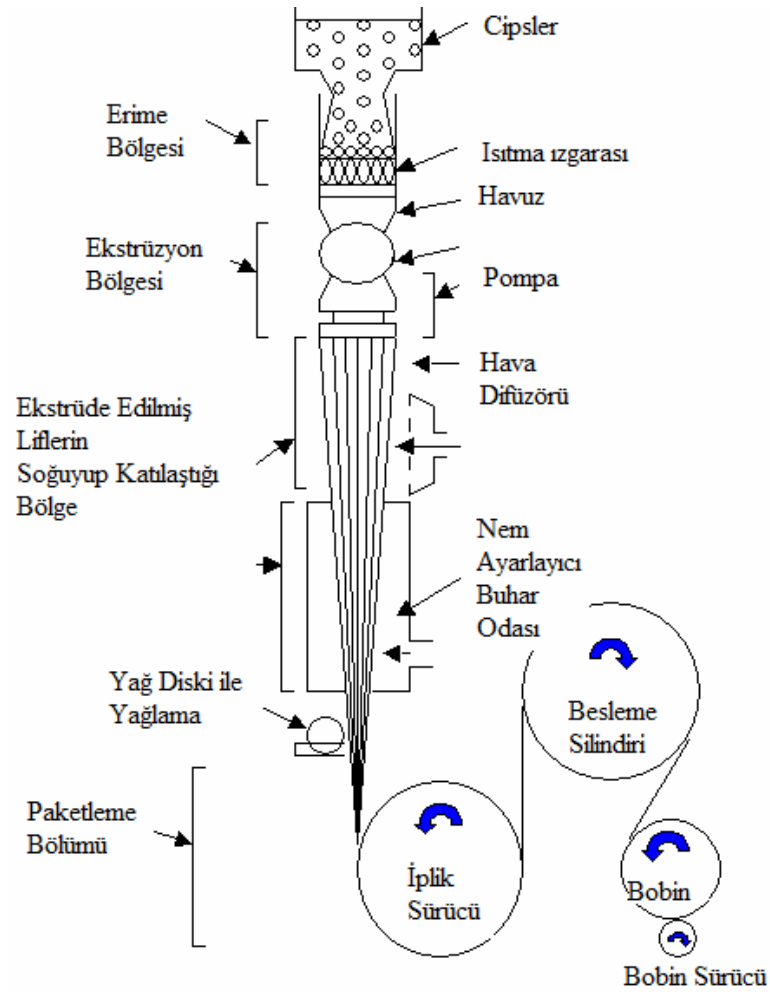
Teknik tekstillerden biri olan iletken tekstillerin üretiminde birçok yöntem kullanılmaktadır. Her ne kadar bu çalışmada kullanılan teknik plazma polimerizasyon tekniği olsa da diğer üretim tekniklerine de değinilecektir.

1.4.1 Lif Çekim Sistemine Göre (Yaş Ve/Veya Eriyikten) Karbon, Karbon-Nanotüp Ve Metal Tuzları Katkılı Liflerin Çekilmesi

Sentetik lif üretiminin esası monomerlerin düz bir zincir yapısında birbirlerine bağlanmasından elde edilen polimerlerin çeşitli yöntemlere göre çekilerek lif haline getirilmesine dayanmaktadır. Dolayısıyla öncelikle lif üretimine uygun polimer üretiminin gerçekleştirilmesi ve daha sonra bu polimerlerden liflerin çekilmesi gerekmektedir. Lif çekimi ise; polimer maddenin ya uygun bir çözücüde çözülmesiyle, ya da erime noktasının üzerindeki sıcaklıklara kadar ısıtılarak eritilmesiyle elde edilen uygun akışkanlıktaki çözelti veya eriyiğin düzelerden geçirilmesine ve daha sonra bu akışkan polimerin tekrar katılaştırılmasına dayanmaktadır. Kimyasal lif üretimi; esas olarak eriyikten lif çekimi ve çözeltiden lif çekimi olmak üzere 2 yöntemle yapılmaktadır(Tiyek ve Bozdoğan, 2009).

Bu yöntemlerden ilki olan eriyikten lif çekim sistemi ile polipropilen, poliamid ve benzeri termoplastik polimerler filament haline dönüştürülmektedir. Ekstrüder içerisinde, uygun sıcaklıklarda eritilen polimer homojen sıvı hale getirilip düze deliklerinden basınçla püskürtülmekte ve takip eden soğutma ile katılaştırılarak filament elde edilmektedir.

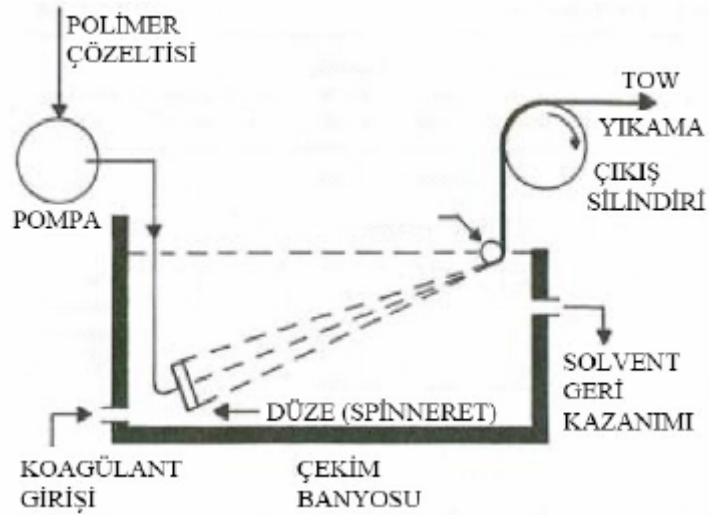
Tek bir ekstrüderde homojen sıvı hale getirilen polimer tek bir düze deliğinden beslenerek bir lifi oluşturabildiği gibi, birden fazla ekstrüder de eriyik haline getirilen polimerler de tek bir düze deliğine beslenerek bi-komponent veya multi-komponent filament üretimi söz konusu olabilmektedir. Son ürüne farklı özellikler kazandırmak için, birbirinden farklı polimerlerin beslenmesinin yanı sıra bazı mikro boyutlu partüküller, kapsüller ve benzeri katkı malzemeleri de polimer içine beslenebilmektedir(Uçar, Demir, Uçar ve Beskisiz, 2009, Tiyek ve Bozdoğan, 2009)



Şekil 1.20 Eriyikten çekim sistemi şematik gösterimi

Diğer yöntem olan çözeltiden lif çekim yöntemi ise kendi içerisinde kuru çekim yöntemi ve yağ çekim yöntemi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

İletken liflerin üretiminde ise yağ çekim işlemi uygulanmaktadır. İstenilen özelliklere sahip polimer çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan çekim çözeltisi kuagülasyon banyosunun içerisindeki düzelerden fişkırtılarak çekildikten sonra, yıkama, gerdirme (çekme), preparasyon, kurutma, kıvrıcıklaştırma ve ısı işlemlerden geçirilerek filament towları haline getirilmektedir. Tow halindeki lifler koparma veya kesme işlemi ile kesikli lif haline getirilerek tekstilde kullanılacak nihai lifler elde edilmektedir (Tiyek ve Bozdoğan, 2009, Uçar, Demir, Uçar ve Beskisiz, 2009, Anonim, 2009).



Şekil 1.21 Kuagülasyon banyosunun şematik görünümü

Literatürde iletken lif elde edilmesinde eriyikten çekim ve yaş çekim işleminin kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır.

Koncar ve arkadaşları polipropilen(PP) eriyiğine polianilin(PANi) ve PPy(polipirol) koyarak eriyikten lif çekmişlerdir. Ancak elde edilen iletken materyal/PP monofilamentlerinde yeterli düzeyde iletkenlik elde edememişlerdir(Koncar ve diğer., 2004)

Pomfret ve arkadaşları sülfonik asit doplanmış PANi çözeltisinden yaş çekim yöntemi ile $100(+/-30)$ Scm^{-1} iletkenliğe sahip lif elde etmeyi başarmışlardır(Pomfret, Adams, Comfort ve Monkman, 1999)

Jiaming ve arkadaşları PANi-DBSA(dodesilbenzen sülfonik asit)/Co(kobalt)-PAN kompozit lifler ile yaş çekim sistemine göre çalışmışlar ve 10^{-3} S/cm iletkenlik elde etmişlerdir(Jiaming, Wei, Shenlin ve Guang, 2005)

Zhang ve arkadaşları PANi liflerinin farklı kuagülasyon çözeltilerini kullanarak yaş çekim sistemine göre çekmişler ve en iyi sonuçları kuagülasyon banyosu olarak polianyonun sulu çözeltisini kullanarak elde etmişlerdir. Buna göre sulu banyo içindeki PSS(poli sodyum-4-stirensulfonat) konsantrasyonuna bağlı olarak liflerin

özellikleri ve iletkenlikleri incelenmiştir. Denemeler sonrasında %20 PSS konsantrasyonu kullanıldığında elektriksel özellik 22.7, %2.5 PSS kullanıldığında ise 35.2 Scm^{-1} elde edilmiştir(Zhang, Halverson, Lunt ve Linford, 2006)

Mottaghitalab ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, sağlam, esnek ve iletken polianilin-karbon nanotüp kompozit lifleri yaş çekim yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Diklorasetikasit(DCAA) içeren 2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit(AMPSA) karbon nanotüp için dispersiyon ortamının sağlanması ve polianilin çözünmesinde kullanılmıştır.. PANi-AMPSA liflerinin gerilme direnci ve elastisite modülü sırasıyla %50 ve %120 arttırılmıştır. Sonuçta 4 prob yöntemi ile ölçülen karbon-nanotüp içeren polianilin iletkenliği $\approx 750 \text{ Scm}^{-1}$ bulunmuştur(Mottaghitalab, Spinks ve Wallace, 2006)

1.4.2 Bikomponent Lif Üretimi İle İletken Lif Elde Edilmesi;

İki farklı polimerin aynı düzeden geçirilmesi ile elde edilen lifler bikomponent lifler olarak tanımlanmaktadır. Bikomponent lif içerisindeki polimer oranları ve polimerlerin yerleşimleri üretim tekniğine ve kullanım amacına göre farklı olabilmektedir. Bikomponent lif üretimindeki temel amaç bir polimerin tek başına sağlayamadığı özelliklerin diğer polimer ile geliştirilmesine çalışmaktır. Bikomponent liflerin enine kesit şekilleri ve geometrileri çok farklı şekilde olabilmektedir(Akalın ve Merdan, 2008).

Tablo 1.1 Bikomponent lifler oluşturmak için kullanılan polimer maddeler

Polietilen tereftalat (PET)	Polietilen naftalat (PEN)
Naylon 6,6	Polisikloheksandimetilen tereftalat (PCT)
Polipropilen(PP)	Polibütadiyen tereftalat (PBT)
Naylon 6	co-poliamidler(co-PA)
Polilaktik asit(PLA)	Polistiren(PS)
Asetal	Poliüretan(PÜ)

1.4.3 İyon İmplantasyonu İle Gümüş Gibi Yüksek İletkenliğe Sahip Metallerle Liplerin Kaplanması

İyon implantasyonu malzemelere yeni atomik elementlerin girişinin gerçekleştirildiği bir yöntemdir. Bu yöntemde boyutsal değişime sebep olmadan en dış tabakaların yapısı ve bileşimi değiştirilebilmekte ve bu sayede malzemelerin elektrik-optik-mekanik özellikleri, yarı-iletkenlik davranışı, korozyon ve aşınma direnci arttırılabilmektedir.

İyon implantasyonu yüksek vakum içerisindeki (10^{-3} - 10^{-4} Pa veya 10^{-5} - 10^{-6} Torr) iyonların bir ışın yoluyla katı içine doğru gömülmesi ve böylece katının yüzeye yakın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin modifiye edilmesi prosesidir.

İyonlar malzemede yavaşladıkça, iyon enerjisine, iyonun gelme açısına ve alt tabaka bileşimine bağlı olarak, birkaç nanometre'den birkaç mikrometre'ye kadar değişen aralıktaki derinliklerde dağılırlar. İyonun tipine, kütesine, enerjisine, dozuna ve alt tabakanın bileşimine, kimyasal, elektriksel, termal, mikroyapısal ve kristalografik özelliklerine bağlı olarak yakın yüzey bölgelerinin özellikleri değiştirilebilir. Malzemenin elektriksel, optik, mekanik özellikleri, yarı-iletkenlik davranışı, korozyon ve aşınma direnci bu yöntemle modifiye edilebilmektedir(Saklakoğlu, 2009).

Günümüzde bu teknoloji iletken olmayan tekstil materyallerine iletkenlik özelliği kazandırmak amaçlı araştırılmaktadır.

Ermel ve ark., Pt(Platin), Pd(Paladyum), Ag(Gümüş) ve Cu(Bakır) metallerini poliester ve poliamid kumaşlar üzerine implante etmiş ve ardından bunların 1saat asit ter haslığı çözeltisinde tutulduklarında etkilerinin nasıl değiştiğini incelemişlerdir. İmplant edilmiş tekstillerin elektriksel dirençleri, düşük iletken olanların ki birkaç kilo ohm ve yüksek iletkenlikte olanların ki 1ohm kadar düşük değerlerde bulunmuştur. Ardından yapılan asidik ter çözeltisinde bekletme işleminden sonra, işlem sırasında metal içeriklerinde kayıp olduğu ve bunun da iletkenlikleri düşürdüğü bulunmuştur. En dayanıklı olanın Pt, en dayanıksız olanın da % 98 kayıpla Cu

olduğu bulunmuştur. Bunun nedeninin de bakırın hava oksijeninden de etkilenmesi olarak açıklanmıştır. Bu nedenle iletkenlik amacıyla Cu implante etmenin, tekstil materyalleri için uygun olmadığı sonucuna varmışlardır. Kumaşların ayrıca sinyal geçirgenlik özellikleri de incelenmiştir. Sonuç olarak metallerin iyon implantasyonu ile yüzeye uygulanması ile yüzeye yalnızca elektrik iletkenliği verilmemiş, aynı zamanda tekstillerin elektrik devre anahtarı yapımında kullanılmasını sağlayabilecek basınca bağlı iletkenlik özelliği de elde edilmiştir(Ermel ve diğer., 2008).

Öztarhan ve ark., 2005, poliester kumaşların her iki yüzüne, MEVVA(Metal buharlı vakum ark) iyon implantasyon sistemi ile 25kV'luk ekstraksiyon voltajında ve 1×10^{16} iyon/cm² doz kullanarak Cu iyonları implante edildiğinde poliesterin statik elektriklenmesinin önlendiğini bulmuşlardır(Öztarhan ve diğer., 2005).

1.4.4 Metallerin Ve/Veya Konvensiyonel Liflerin Polimerleri İle Metallerin Kompozitlerinin Lif Çekim Yöntemine Benzer Bir Şekilde Metalik Liflerin Elde Edilmesi(Kimyasal Metalizasyon)

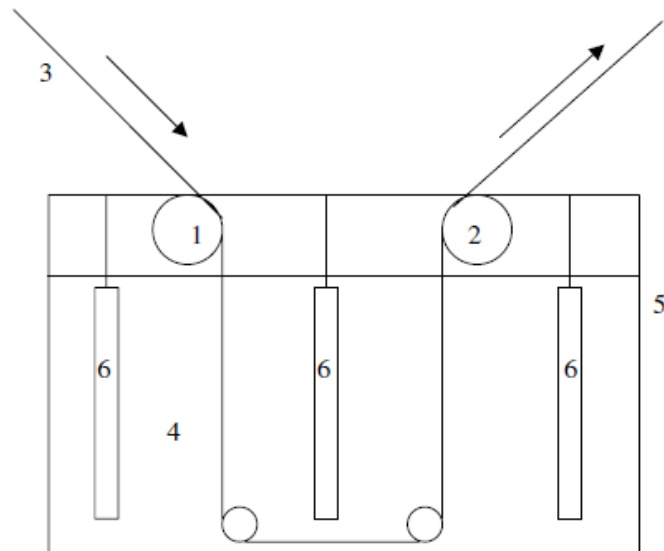
Bu metotta metal tuzları lifler tarafından tutulur ve metalik iletken formlarına indirgenir. Farklı yollarla metalizasyon yapılmaktadır. Birinci yol vakum metal spreyi kullanımudur. Ancak bu işlemde çok zayıf metalizasyon etkisi görülmektedir. Buna ek olarak galvanizasyon kaplama iletken liflerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Fakat bu kaplama işlemi için kaplanacak lifin iletken olması gerekmektedir.

Elektroiletken lif eldesi için kullanılan en yaygın metotlardan biri kimyasal metalizasyondur. Kimyasal kaplama esneklik sağlar ve birçok örnek için kullanılabilir. En temel avantajı, yoğunluk, esneklik ve tutum gibi temel özellikleri koruyarak liflerde yüksek iletkenlik sağlamaktır. Bu tip lifler standart tekstil teknolojileri ile kolayca üretilebilirler ve kimyasal metalizasyon işlemi görmüş lifler galvanik metalizasyon işlemine tabi tutulurlar(Westbroek, Priniotaki ve Kiekens, 2005)

1.4.4.1 Farklı Tipteki Liflerin Metalizasyonu

Metaller ve metallerin difüzyon kapasiteleri için liflerin metalizasyonu sadece liflerin absorpsiyon kapasitelerince belirlenen fiziksel bir proses değildir. Fakat liflerin metalizasyonu, liflerin kimyasal özellikleri, fonksiyonel grupların varlığı, metallerin ve liflerin reaktivitesi, metallerin oksidasyon durumu ve kimyasalların(yükseltgenme ajanı gibi.) reaktivitesine bağlıdır. Bu yüzden farklı yapıları ve özellikleri olduğu için viskoz, pamuk, doğal ipek ve PAN lifleri araştırılmıştır. Bu liflerin metalizasyonu 0,3mol/lit sodyumditionit ve 0,06mol/lit $NiCl_2$ (Nikel klorür) veya 1,5mol/lit rongalit ve 0,5mol/lit NiO_2 (Nikel(III) oksit) içeren 283K ve 363K sıcaklığındaki iki banyoya 5 ve 15dk lık sürelerde liflerin daldırılmasını içeren tek basamaklı bir işlemdir(Akbarov ve diğer., 2006, Yuen, Kan, Jiang ve Tung, 2007, Jiang, Kan, Yuen ve Wong, 2008).

PAN liflerinin galvanizasyonunda, iki katod silindiri, liflerin banyo içerisindeki elektrolit çözeltisine beslenmesini sağlar. Anotlar, lif yüzeyine nikel(Ni)'i çöktürtmek için anot ve katod arasında potansiyel fark yaratmak için banyo içerisine yerleştirilmiştir.



Şekil 1.22 Galvanizasyon işleminin şematik gösterimi;
(1,2) katod silindirleri, (3) lif, (4) elektrolit çözeltisi, (5) galvanizasyon banyosu, (6) anotlar

Metalize olmuş liflerin galvanizasyonu, liflerin yüzeyine sürekli metal kaplama yapılarak liflere elektriksel iletkenlik özelliği kazandırma şeklindedir. Bu çerçevede, “seed” yüzey, metalizasyon işlemi boyunca meydana gelir ki böylece PAN liflerinin özellikleri ve metal yüzeyler arasındaki adhezyon gelişmiş olur. En önemli özellikler; yüzey kaplama, devamlılık ve yüzeyin üniformitesi, incelik, yüzeyin homojenitesi ve spesifik elektriksel resistanstır. Bu parametreler galvanizasyon işlemi boyunca ölçülen elektrik akımına karar vermede bize yardımcı olacaktır. Gene de ölçülen akım elektrolit çözeltisine ve uygulanan potansiyel fark gibi elektrokimyasal parametrelere bağlı değildir.

Birinci parametre anot ve katod arasına uygulanan potansiyel farktır. Bu fark elektrotlar arasındaki potansiyel farka eşit değildir çünkü elektrotlar arasındaki potansiyel farkı azaltır. Örnekler anot polarizasyonu, gerilimde bozukluk, elektrolit çözeltisinde IR(indüktif rezonans)-azalması veya ohmic azalma efekti şeklindedir. Bu demek oluyor ki bağlı yüksek potansiyel fark katot ve anot arasındaki optimal potansiyel fark kadar uygulanmalıdır.

Endüstriyel galvanizasyon işleminde potansiyel fark anot ve katod arasındaki fark değildir fakat akım; ölçülen akımdır. Çünkü bu akım bize ne kadar bileşiğin depolandığını gösterir. Bu yüzden endüstride potansiyel fark yerine toplam elektrik akımı uygulanır(Akbarov ve diğer., 2006, Yuen, Kan, Jiang ve Tung, 2007, Jiang, Kan, Yuen ve Wong, 2008).

Akbarov ve diğer., çalışmalarında örnekler, $0,025A/dm^2$ (birinci katyonik silindirin akım yoğunluğu) ve $0,2A/dm^2$ (ikinci katyonik silindirin akım yoğunluğu) akım yoğunluğunda işlem görmüşlerdir. Galvanizasyon zamanı 12dk seçilmiştir ve bu zamandan sonra galvanizasyon kabloları 100 parçaya ayrılmıştır ve her biri 10cm'dir. Ve lifler içerisindeki nikel bileşim miktarına ve liflerin spesifik elektrik resistansına karar verilmiştir. İşlem sonucunda örnekler; $23\pm 1g/m$ ağırlık ve $5,8\pm 1,8*10^{-6} \Omega m$ değerine sahiptir(Akbarov ve diğer., 2006).

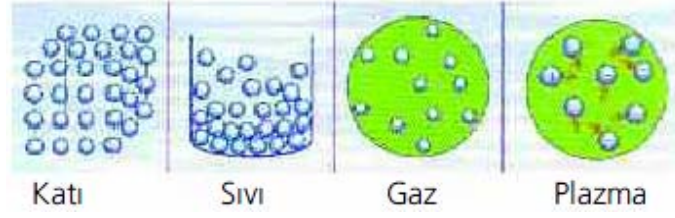
1.4.5 Plazma Polimerizasyon Teknolojisi

1.4.5.1 Plazma nedir?

Plazma sözcüğü Yunanca'da biçim vermek anlamına gelen "plassein" sözcüğünden gelmiştir. Günlük hayatımızda maddenin üç farklı haliyle içiçeyiz. Hepimizin bildiği gibi bu haller; katı, sıvı ve gazdır. Ancak maddenin dördüncü bir halinin de var olduğu 1879'da bir İngiliz fizikçisi olan William Crookes tarafından ortaya atılmış ve plazma terimi ilk kez Amerikalı Kimyacı ve Fizikçi Dr.Irving Langmuir tarafından 1926 yılında bir elektriksel boşalmanın iç bölgesini isimlendirmek için kullanılmıştır. Daha sonraları, bu tanım, çok sayıda atom ve/veya molekülünün elektriksel olarak yüklenmiş ya da iyonlaşmış durumda bulunduğu maddenin dördüncü hali olarak tanımlanmaktadır. Plazma kısaca iyonlaşmış gaz ya da maddenin dördüncü hali olarak tanımlanmaktadır. Plazmayı iyonlar, elektronlar, serbest radikaller, fotonlar, uyarılmış ve uyarılmamış haldeki nötr atomlar ve moleküller oluşturmaktadır(Hernandez, Diaz, Waltman, ve Bargon, 1983, Grill, 1993, Rajan, John ve Kumar, 2002, Cireli ve Kutlu, 2007, Şahin, 2007, Goeckner, 2009).

1.4.5.2 Plazma Oluşumu

Termal dengedeki katı bir madde, sabit basınçta sıcaklığının artırılması ile sıvı hale geçmekte, sıcaklık artırılmaya devam ederse sıvı, gaz haline geçmektedir. Sıcaklığın artması ile gaz içindeki moleküller, rastgele doğrultularda serbestçe hareket eden gaz atomlarını oluşturmak için ayrışmaktadır. Eğer sıcaklık daha fazla arttırılırsa gaz atomları veya molekülleri iyonize olmakta ve maddenin dördüncü hali olan "plazma" halini oluşturmaktadır.

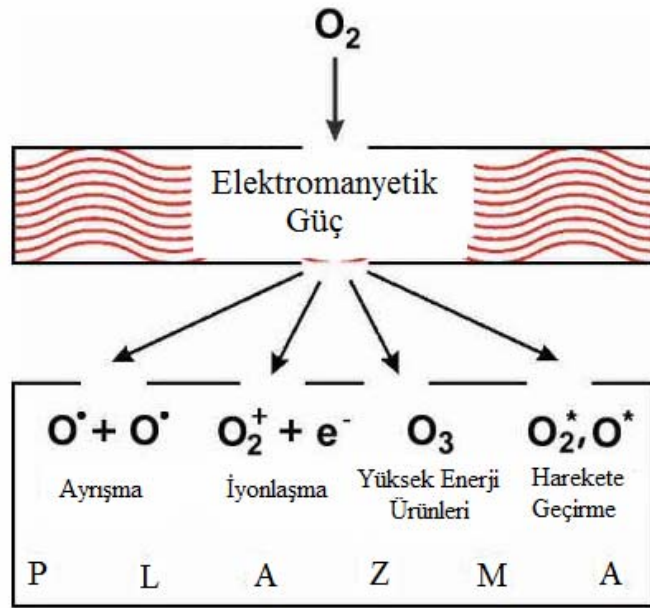


Şekil 1.23 Maddenin sıcaklığının artması ile meydana gelen hal değişimi

Plazma, çok yüksek sıcaklıklarda, güçlü elektrik ve/veya magnetik alanlarla oluşturulabilmektedir. 10.000°K 'nin üzerindeki sıcaklıklarda tüm molekül ve atomlar iyonize olmaktadır. Maddenin plazma hali ile gaz hali arasında bazı temel farklılıklar bulunmaktadır. Bunlar;

- Gazlar elektriği iletmezken plazma iyi bir elektriksel iletkenidir. Bunun nedeni gazların nötral parçacıklardan, plazmanın ise iyonize olmuş gazlardan oluşmaktadır.
- Gazlar boşluğu doldurma eğiliminde olmasına rağmen, plazmalarda toplanma eğilimi vardır.
- Gazlarda moleküller ve atomlar arasındaki çekim kuvvetleri zayıf iken, plazmalarda yüklü parçacıklar arasındaki Coulomb çekim kuvvetleri çok uzak mesafelerde bile etkili olmaktadır(Thompson, 1962, Grill, 1993).

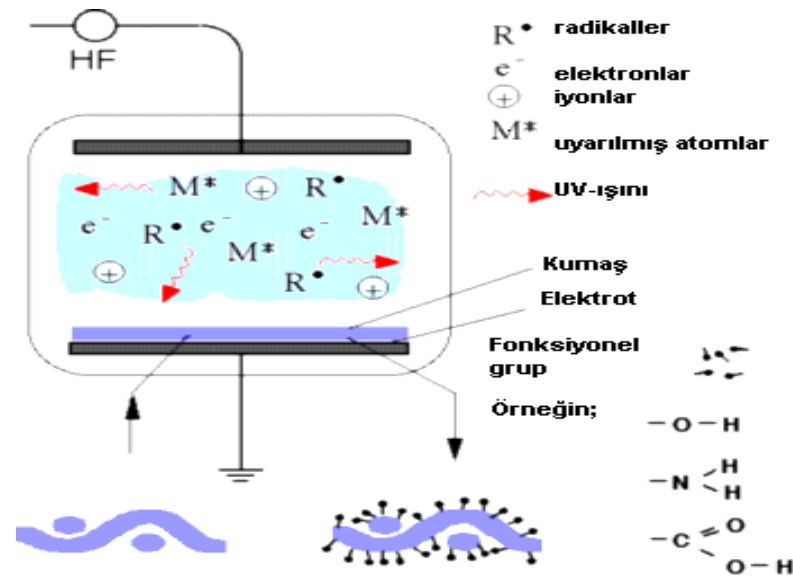
Plazmada çeşitli reaksiyonlar meydana gelmektedir. İyonizasyon, bağlanma, disosiyatif iyonizasyon, disosiyatif bağlanma, birleşme, yük transferi, ayrılma, iyon-iyon birleşmesi, atom-atom birleşmesi bunlara örnek olarak verilebilir. Meydana gelen reaksiyonlar bunlar ile sınırlı olmayıp, uyarılmış atomlar ve moleküller temel enerji seviyelerine döndüklerinde UV(ultraviöle)'den IR(infrared)'ye kadar farklı fotonlar yaymaktadır.



Şekil 1.24 Oksijen plazmasının etkileri

Plazmada radikaller, elektronlar, iyonlar, nötr atomlar, uyarılmış parçacıklar, UV ışınları bulunmaktadır. Herhangi bir yüzey, plazmaya maruz kaldığında bu türler tarafından bombardımana uğramaktadır. Bombardıman sonucu yüzeyde bazı bağlar kopmakta ve buharlaşan bazı türler plazma atmosferine katılmakta ve plazmanın kimyasal bileşimini etkilemektedir. Plazma içindeki türlerin meydana getirdiği etkileşimlere bakacak olursak. İyon bombardımanı; yüzeyde aşınmaya sebep olmaktadır. UV radyasyonu: Dalga boyu 178 nm'den kısa olan UV ışınları, fotoiyonizasyona neden olmaktadır. Bağların kopup, serbest radikallerin oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan radikallerin çapraz bağlar yapmasını sağlamaktadır.

Elektron bombardımanı, elektronların yüzeyde oluşturdukları etki hakkında çok fazla bilgi olmamakla birlikte; etkinin sadece yüzeyle sınırlanmadığı ve daha derin etkileri olduğu düşünülmektedir. Radikaller, yüzeyde bulunan diğer radikallerle etkileşebilmekte, hidrojen veya flor atomlarının yüzeyden ayrılmasını sağlamakta, yüzeyde polimerizasyon/çapraz bağlanmanın olmasını sağlamaktadır. Nötral türler, nötr türlerin bombardımanı büyük oranda bu türlerin kimyasal reaktivitesiyle ilgilidir. Örneğin, doymamış türler radikal içeren yüzeyde polimerize olabilirken, argon atomu gibi gibi soygazlar reaksiyona girmemektedir.



Şekil 1.25 Plazmada bulunan türler

Sonuçta plazma; toplamda nötr olup içerisinde yüklü parçacıklar barındıran bir yapıdadır. Bu yüklü parçacıklar Coulomb kuvvetleri ile birbirlerine etki ederler. Plazma içerisindeki her parçacık komşusu bulunan her parçacığa ve hatta kendisinden daha uzakta bulunan parçacıklara aynı zamanda etki eder. Bu nedenle plazma içindeki parçacıklar sürekli birbirleriyle etkileşerek kolektif bir davranış içindedirler(Grill, 1993, Thompson, 1962, Liberman ve Lichtenberg, 2005, Shishoo, 2007, Goeckner, 2009).

1.4.5.3 Plazmanın Sınıflandırılması

Plazma sıcaklığına göre sıcak veya soğuk, basıncına göre atmosferik veya vakum plazma olarak adlandırılabilir.

Sıcak plazmada, elektronlar oldukça yüksek sıcaklığa sahip olup, tamamen veya bölgesel termodinamik bir denge söz konusu iken, soğuk plazma düşük sıcaklıklarda meydana gelmekte olup, termodinamik bir denge söz konusu değildir. Dünya üzerinde sıcak(doğal) plazmalara rastlamak pek mümkün değildir. Ancak dünya merkezinden uzaklaştıkça karşılaşılan doğal plazma oranı artmaktadır. Atmosferin katmanlarından iyonosfer, güneş(hidrojen plazma), şimşek ve yıldırım doğal

plazmalara verilebilecek örneklerdendir. Bunların yanında laboratuvar koşullarında yapay sıcak plazmalar da üretilebilmektedir (Füzyon plazmalar) (Grill, 1993). Soğuk plazmalar ise laboratuvar koşullarında alev, elektriksel boşalım, kontrollü nükleer reaksiyonlar, flok, yanma ve benzeri etkilerle oluşturulabilen yapay plazmalardır. Plazma halinin sürdürülebilmesi için sağlanan enerjinin kesintisiz olması gerekmektedir. Plazma oluşumunda güç kaynağı olarak; DC (direk akım), AC (alternatif akım), MW (mikro dalga), RF(radyo frekansı) and LF(düşük frekans) kullanılabilir. kullanılabilmektedir.

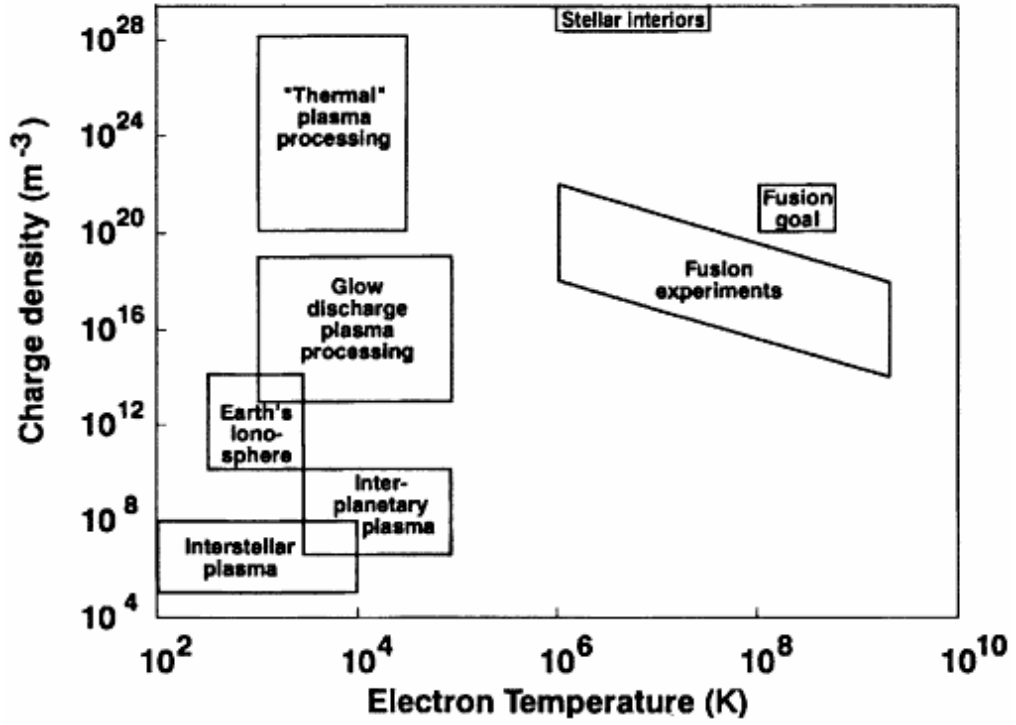
Plazmaların sınıflandırılmasında kullanılan diğer bir kriter de basınçtır. Bu sınıflandırmada plazmalar temel olarak atmosferik ve vakum olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Her iki plazma da temizleme, aşılama, fonksiyonelleştirme gibi yüzey modifikasyonlarının elde edilmesinde kullanılabilir. Her iki işlem sonunda elde edilen modifikasyon etkinliği uyarılmış türlerin enerjisine bağlı olarak değişmektedir. Enerji ve substratla reaksiyona giren türlerin yoğunluğu dışında bu iki işlem arasında fark oluşturan diğer bir faktör deşarj sıcaklığıdır. Bu etken kimyasal işlemlerin yanında ısı-termal değişimlerin oluşmasına neden olabilmektedir. Vakum plazmalar genellikle 10 mTorr ve 1 Torr altındaki basınçlarda oluşan plazma türüdür. Düşük basınçta elektron ve iyonların ortalama serbest yol uzunluğu artmaktadır; yani ortamda bulunan gaz molekülü, atomu veya uyarılmış tür sayısı az olduğu için meydana gelen çarpışma sayısı da azalmakta; diğer türlerin yüzeyle etkileşim olasılığı artmaktadır.

Bunların yanında vakum plazmalarda, elektron, iyon, VUV(Vakum Ultraviyole) ve UV ışınlarının sinerjik etkisi yüzey modifikasyonunu önemli boyutta etkilemekte ve atmosferik plazmadan daha etkili sonuçların elde edilmesini sağlamaktadır. Bu avantajlarının yanında, pahalı olması, işlem görecekt materyal özelliklerinin cihaza bağımlı olması, işlemin kesikli olması sistemin en önemli dezavantajlarından. Kapalı sistemlerde yarı kontinü çalışabilen donanımlar olsa da çok fazla yer kaplamakta, kapasitesi sınırlı olmakta ve ekonomik açıdan birçok uygulama için kullanılamamaktadır. Vakum plazmanın dezavantajlarından kaçınmak için son yıllarda cazip bir işlem haline gelen atmosferik plazma; atmosferik koşullar altında

meydana gelen bir plazma çeşididir. Atmosferik plazmanın vakum plazmadan en önemli farkı vakum tertibatına gerek duyulmadan ve açık en kontinü bir şekilde çalışabilmesidir. Ancak elde edilen etkiler vakum plazmadaki kadar etkili değildir. Bu yüzden yapılan çalışmalar yeni donanımların geliştirilmesi ve bu donanımların endüstriyel uygulanabilirliğinin sağlanması şeklindedir(Grill, 1993, Anonim, 2005, Liberman ve Lichtenberg, 2005, Shishoo, 2007, Kim ve diğer., 2002, Knittel, 2009).

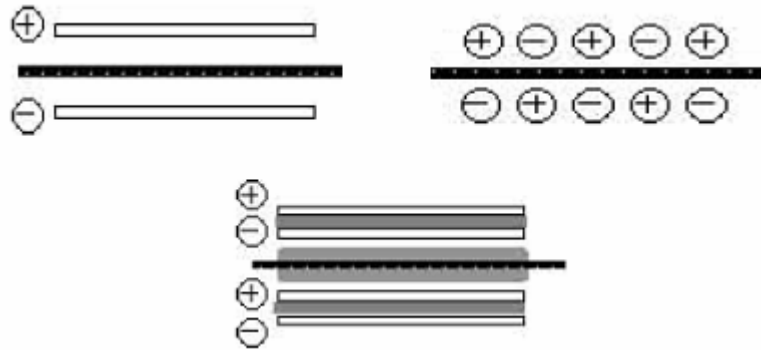
1.4.5.4 Plazma Türleri

Plazmanın oluşturduğu enerjiyi, içerdiği aktif parçaların etkilerinden faydalanabilmek için öncelikle plazmayı kendimiz oluşturabilmeli ve kontrol altında tutabilmeliyiz. Atomların koparılıp aktif hale gelebilmesi için belirli bir enerjiye ihtiyaç vardır. Farklı enerji türleri ile plazma oluşturulabilir. Buna bağlı olarak plazma oluşturma teknikleri ortaya çıkmıştır. Donanım özelliklerine göre plazmalar, ışıklı boşalım, dielektrik-bariyer boşalım ve korona boşalım olmak üzere sınıflandırılmaktadır.



Şekil 1.26 Birim hacimdeki yüklenme yoğunluğu ve Kelvin sıcaklığına göre plazma işlemlerinin sınıflandırılması

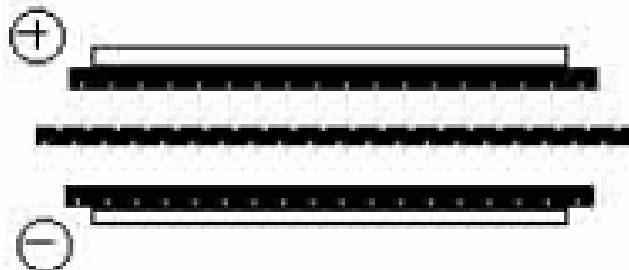
Işıklı Boşalım (Glow Deşarj). En eski plazma tipidir. Düşük ve atmosferik basınçta inert veya reaktif bir gazla üretilebilmektedir. Tüm plazma türleri içinde en yüksek düzgünlüğe ve esnekliğe sahiptir. Kapalı bir sistemde bir çift veya bir seri elektrota DC, AC, RF ve MW gibi farklı gerilimler uygulanarak elde edilebilmektedir.



Şekil 1.27 Işıklı boşalım

Potansiyel farka bağılı olarak, katottan sürekli yayılan kozmik radyasyondan etkilenen elektronlar, katottan uzaklaştıkça, hızlanmakta; gaz atomları veya molekülleri ile çarpışmaya sebep olmaktadır. Bu çarpışmalar sonunda iyon-elektron çiftleri oluşmakta; iyonlar, katoda doğru hızlanmakta ve ortada ikincil elektronlarını serbest bırakmaktadır. Bu elektronlar, katottan uzaklaştıkça hızlanmakta ve daha fazla iyonize çarpışmaya neden olmaktadır. Daha sonra uyarılmış türler uyarılmış halden eski hallerine geri dönmektedirler. Atmosferik basınçta üretilen ışıklı boşalım, üniform ve stabil olması açısından avantaj yaratmaktadır.

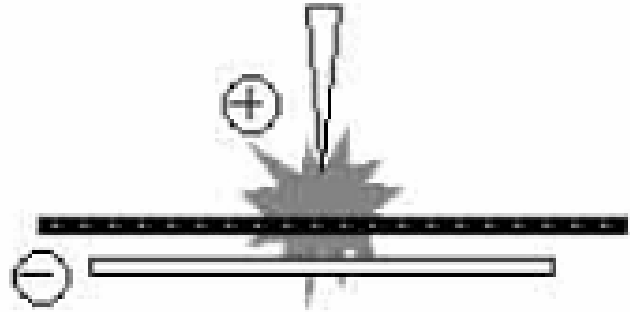
Dielektrik-Bariyer Boşalım. En az birisi dielektrik malzemeye kaplanmış bir elektrot çiftine voltaj uygulanmasıyla oluşmaktadır. Klasik atmosferik plazmalarda, meydana gelen arklar sonucunda bölgesel ısınmalar ve üniform olmayan bir etki oluşmaktadır. Dielektrik bariyer deşarj sisteminde ise dielektrik kaplama kapasitör görevi görmekte, termal olmayan plazma oluşumunu sağlamakta ve korona plazmaya göre daha homojen etkiler sağlamaktadır. İşlem sırasında meydana gelen mikro ışımalar dielektrik malzemeye çarptığı anda, yüklenmesini sağlamaktadır. Dielektrik üzerindeki yükün hareketliliği sebebiyle yüklenme, ışımaların meydana geldiği bölgelerde oluşmakta ve bu yüzden plazma oluşumu sınırlandırılmaktadır. Bölgesel dielektrik yüklendiğinde ve elektrotlar arasında kalan boşluktaki voltaj düşürüldüğünde ışımalar ortadan kalkmakta ve ark oluşumu önlenmektedir. Işımlar yaklaşık olarak 10sn sürmekte ve 100 µm çapında olmaktadır. Endüstriyel boyuttaki uygulamalarda kullanılan güç kaynağı genellikle 500Hz ile 500kHz arasında değişmektedir



Şekil 1.28 Dielektrik-bariyer boşalım

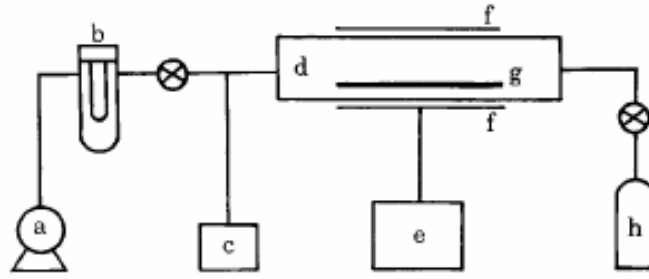
Plazmanın oluşması için, uygulanan voltajın, gazların bozunması için gerekli olan voltajdan büyük olması gerekmektedir. Bu yöntemin korona boşalmalarına göre en önemli avantajı ise tekstil işlemlerinde istenen düzgünlüğün daha fazla olmasıdır.

Korona Boşalım. Atmosferik basınç altında, düşük frekansta veya puls şeklindeki yüksek voltlarda bir çift elektrot arasında meydana gelmektedir. Sivri uçlu, yüksek voltajlı elektrottan materyallere doğru yönelmiş parlak filamenlerle karakterize edilmektedir. Korona boşalması tam bir plazma değildir, iyonlaşma etkisi ile elektronlar ve iyonlar oluşmaktadır. Ayrıca, boşalma enerjisi iyonlaşmamış atomların ve moleküllerin uyarılması için yeterli olmaktadır. Boşalma sonucu oluşan elektronlar, iyonlar, uyarılmış nötr türler ve fotonlar polimer yüzeyi ile reaksiyona girip, yüzey radikallerinin oluşmasını sağlamaktadır. Bu radikaller daha sonra yüzeyde etkili bir fizikokimyasal modifikasyonun meydana gelmesini sağlayan fonksiyonel grupları oluşturmak üzere yeniden düzenlenmektedir.



Şekil 1.29 Korona boşalım

Üniform olmaması, yüzeyde küçük deliklerin oluşması, işlem kontrolünün zor olması bu işlemin dezavantajları arasında sayılabilmektedir. Üniform etkiler elde edilmemesinin temel sebepleri, iyon ve elektron enerjilerindeki değişimler ve herbirinin rastgele bir halde bulunmasıdır. Oluşan küçük arklar (korona darbeleri), yüzeyde bölgesel ısınmaya ve dolayısı ile yüzeydeki oyukların oluşmasına sebep olmaktadır (Anonim, 2005, Shishoo, 2007, Knittel, 2009, Liberman ve Lichtenberg, 2005).



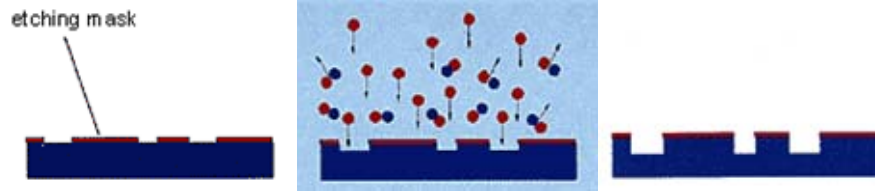
Şekil 1.30 Plazma cihazının şematik gösterimi((a)Vakum Pompası, (b)Soğutucu, (c)Basınç Ölçer, (d)Plazma Odacığı, (e)RF jeneratörü, (f)Elektrodlar, (g)Örnek, (h)Monomer tankı ya da gaz tüpü)

1.4.5.5 Plazma İşleminin Etkileri

Plazma işlemi sırasında, plazma ve uygulanan yüzey arasında fiziksel ve kimyasal tepkimeler gerçekleşir.

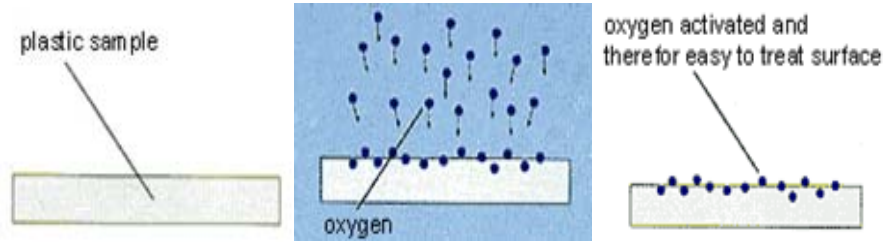
Aşındırma. Aşındırma ile yüzeydeki kovalent bağlar koparılmakta, plazma ile katı yüzey arasındaki etkileşim sonucu gazlı ürünler oluşmaktadır. Materyalde meydana gelen aşınma maddenin buharlaşması sonucu meydana gelmektedir. Aşınma etkisi ile toplam yüzey alanı artmaktadır. Böylece, materyalin özellikle adhezyon özelliği artmaktadır. Bununla beraber aşındırma üç önemli parametre bulunmaktadır. Bunlar; aşındırma oran üniformitesi, anizotropi ve seçiciliktir.

Anizotropik aşındırmanın özelliği, aşındırmanın yatay değil yalnızca dikey olarak yüzeyden aşındırılmasıdır. Plazma anizotropik aşındırmanın kontrol altında tutulduğu tek teknolojidir. Bu yüzden anizotropi, plazma teknolojisinin geliştirilmesindeki en önemli sebeplerden biridir.



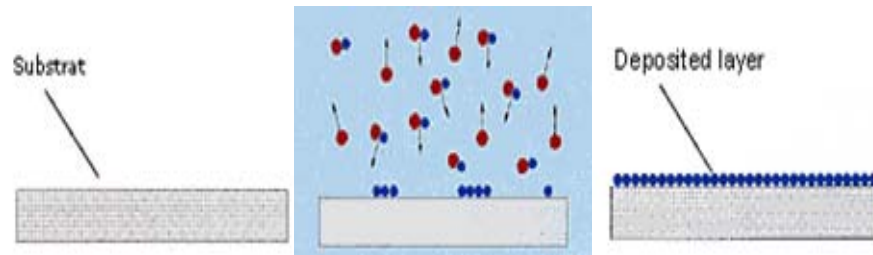
Şekil 1.31 Plazma işlemi ile aşındırma etkisi

Yüzey Aktivasyonu. Zayıf bağların reaktif karbonil, karboksil ve hidroksil grupları ile yer değiştirmesidir. Plazma işleminden sonra yüzey süper aktif hale gelmekte ve amino grubu gibi fonksiyonel gruplar sayesinde de aktivasyon gerçekleşebilmektedir. Enerji yüklü parçacıklar ile yüzeydeki kimyasal bağlar koparılır bunun sonucunda da yüzeyde radikaller oluşur. Aktif plazma parçacıkları karbonil, karboksil, hidroksil, amino grupları gibi hidrofil gruplara etki ederek kısa sürede yüzeyleri hidrofil hale getirebilir. Bu da bize radikallerin hidrofillik kazandırmada elektron ve iyonlardan daha önemli bir rol oynadığını gösterir.



Şekil 1.32 Plazma işlemi ile yüzey aktivasyonu

Polimerizasyon. Plazma polimerizasyonu etkisiyle yüzeyde ince bir polimer tabakasının oluşturulmasıdır. Gaz seçimi ve işlem parametrelerine bağlı olarak farklı özelliklere sahip bir tabaka oluşturulmaktadır.



Şekil 1.33 Plazma Polimerizasyonu

Temizleme. Yüzeiden organik atıkların uzaklaştırılması işlemdir. İyon bombardımanı sırasında yüzeide bulunan gözle görülmeyen kirlilikler(yağ filmleri, silisyum(Si) artıkları, kısmen absorbe edilmiş kirler) fiziksel olarak buharlaştırılarak uzaklaştırılmaktadır. İşlemin etkinliği kontaminasyona ve kullanılan gaza göre değişmektedir. Plazma işleminde mekanik bir etkileşim olmadığı için parçacıklar veya anorganik kontaminasyonlar uzaklaştırılmamaktadır.

Çapraz Bağlanma. Plazma işlemi sırasında polimer yapısında meydana gelen parçalanmalar sonunda oluşan reaktif grupların etkileşimi sonucu oluşmaktadır. Çapraz bağlanmalar sonunda polimer zincirleri bağlanıp üç boyutlu bir ağ oluşturmaktadır. Bu işlem için işlem gazında karbon, silisyum veya kükürt gibi bağ yapıcı atomlar bulunmalıdır. Çapraz bağlanma seviyesi basınç, gaz akışı, uygulanan elektriksel güç gibi işlem parametrelerine bağlı olarak değişmektedir. Oluşan filmler hiç boşluksuz ve yüksek derecede çapraz bağ içerirler. Bu yüzden kimyasal reaksiyon vermeyen, çözünmeye, ısıya ve mekanik etkilere dayanıklı filmlerdir(Koncar ve diğer., 2004, Anonim, 2005, Liberman ve Lichtenberg, 2005, Shishoo, 2007).

1.4.5.6 Plazma İşlemine Etki Eden Parametreler

Plazmanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini dolayısıyla elde edilen yüzey modifikasyon derecesini etkileyen bir çok faktör bulunmaktadır. Bu parametreleri cihazla ilgili parametreler, işlem ile ilgili parametreler ve diğer parametreler adları altında toplayabiliriz.

Cihaz Parametreleri

Elektriksel alanın cinsi. DC, AC, RF, MW gibi farklı kaynaklar kullanılarak plazma oluşturulabilmektedir. Uygulanan elektriksel alan; gazın iyonizasyonunu sağlayacak enerjiyi sağlamalıdır.

Elektrotların Yapısı. Plazma genellikle elektrot çiftleri arasına farklı frekanslarda elektriksel alanın uygulanması ile elde edildiği için, kullanılan elektrotların yapısı

işlem etkinliği açısından çok önemlidir. Bu yüzden cihazda bulunan elektrotların şekilleri, yerleşimi, bağlanma şekilleri, toplam yüzey alanına oranı, yüzeyinde bulunan kaplamanın(varsa) cinsi, kalınlığı, elektriksel özellikleri gibi faktörler dikkate alınmalıdır. Elektrotların içeride veya dışarıda bulunması plazmanın kimyasal bileşimini etkilerken; kapasitif veya indüktif olarak bağlanması homojeniteyi etkilemektedir. Yüzeyde bulunan her hangi bir kaplama ise boşalımların homojenitesini dolayısıyla verimi etkilemektedir.

Pompa Yapısı. Cihazın içine gaz transferini ve işlem sonunda meydana gelen uçucu bileşiklerin uzaklaşmasını sağlayan pompanın basıncı ve kapasitesi sistemin temizliğini ve işlem süresini etkilemektedir.

İşlem Parametreleri

Gaz. Plazmayı oluşturan gaz cinsi, debisi, bileşimi, plazma yoğunluğunu(plazmada bulunan iyonların, elektronların, nötr ve uyarılmış moleküllerin, fotonların oranı) dolayısıyla yüzeyde meydana gelecek modifikasyonu etkilemektedir. Plazma iyonize olmuş gazlardan oluşmaktadır. İyonizasyon, herhangi bir nedenden dolayı atomdan bir elektron kopartılması veya atoma bir elektron bağlanması ile atomun yük dengesinin bozulmasıdır. İyonizasyon sonucu oluşan atoma iyon denilmektedir. Bu durum, yüksek enerjili elektron veya fotonlardan kaynaklanabilmektedir. İyonizasyon, kimyasal parçalanmalara kıyasla daha yüksek enerjilerde meydana gelme eğilimi göstermektedir. Reaktif gazlarda 106 molekülden 104'ü serbest radikaller oluştururken; 106 molekülden 1 tanesi iyonize olmaktadır. Bu nedenle reaktif gazlarda baskın olan etki serbest radikal oluşumdur. Soygazlar havaya nazaran daha kolay iyonize olurlar; yani iyonlaşma potansiyelleri daha düşüktür(Anonim, 1991). Gazın akış oranı da işlem verimi açısından önemlidir. Akış oranının artması ile, aşınma veya polimerizasyon belli bir noktaya kadar artmakta bu noktadan sonra, işlem etkinliğini güç belirlemektedir. Gaz miktarının artması ancak gücün de artması ile etkili olabilmektedir. Plazma işlemi sırasında ortamda hem aşındırma hem de tekrar yüzeye birikme işlemi olmaktadır. İşlemin toplam etkisi kullanılan gaza bağlıdır. Eğer yüzeye biriktirme oranı daha fazla ise, plazma

polimerizasyonu; aşındırma oranı daha fazla ise, meydana gelen olay aşındırma olarak adlandırılmaktadır.

Genellikle hidrokarbon içeren gazlar ile polimerizasyon; soygazlar ile aşındırma etkileri elde edilmektedir. Kullanılan gaz tek cins olabildiği gibi belirli oranlarda farklı gazların bileşimleri şeklinde de kullanılabilir. Kullanılan gaz, işlem verimliliğinin yanında plazmanın rengini de etkilemektedir. Plazma rengi yüksek enerjili atomların, iyonların veya moleküllerin daha düşük enerji seviyelerine düşerken yaydıkları radyasyon sonucu oluşmaktadır. Enerji seviyelerindeki temel farklılık nedeniyle, her gazın karakteristik bir emisyonu dolayısıyla farklı bir rengi olmaktadır (Anonim, 1991, Liberman ve Lichtenberg, 2005, Shishoo, 2007).

Hatta son yıllarda sıkça karşılaştığımız plazma tv'lerde görüntünün oluşumu farklı renkleri meydana getiren gazların plazma polimerizasyonu ile gerçekleşmektedir. Plazma teknolojisinde her pikselde içleri özel bir gaz karışımı (neon-ksenon) ile dolu düşük basınçlı kapalı cam bölmecikleri vardır. Cihaza elektrik verildiğinde bu bölmelerin içindeki özel gaz karışımı, maddenin üç halinden farklı olan plazma haline dönüşür ve görünmeyen UV ışını yayarlar. Bu ışın kırmızı, mavi ve yeşil fosfor tabakasına çarparak görünür ışığı ve dolayısıyla renkleri oluşturur.

Tablo 1.2 Plazma işleminde kullanılan bazı gazların meydana getirdiği renkler

Kullanılan gaz	Oluşan Renk
O ₂ (Oksijen)	Açık mavi
N ₂ (Azot)	Kırmızı-sarı
He(Helyum)	Kırmızı-mor
Ar(Argon)	Koyu kırmızı
C ₂ H ₂ (Asetilen)	Açık mavi-beyaz
C ₆ H ₇ N(Anilin)	Açık kırmızı
C ₄ H ₅ N(Pirol)	Açık kırmızı-kırmızı
CF ₄ (Tetraflormetan)	Mavi

Basınç. Plazma işlemleri vakum(düşük basınç) ve atmosferik basınç(yüksek basınç) olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Vakum plazmada, işlem kontrollü ve kapalı bir sistemde gerçekleştirilmektedir. Genellikle 40-120°C gibi düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için materyalde termal bir zarar meydana gelmemektedir. Gazın sıcaklığı düşük olmasına rağmen, elektronların sıcaklığı oldukça yüksektir(20-50000 °K). Yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmayan organik materyallerin işlemleri için alternatif olmaktadır. İşlem sonunda sıcaklığa bağlı olmayan ve atmosferik plazma işlemi sonunda gözlenemeyen radikaller oluşmakta böylece daha iyi etkiler elde edilmektedir. Kontinü olmaması, cihazın kapasitesinin artırılması durumunda fazla yer kaplaması ve ilk yatırım maliyetinin yüksek olması bu işlemin en önemli dezavantajlarıdır. Atmosferik plazma; vakum plazmaya alternatif, açık hava basıncında çalışabilen, kontinü çalışmaya uygun, vakum tertibatı gerektirmeyen bir plazma çeşididir. Atmosferik basınç plazmalarında en önemli sorun homojenliktir. Homojenliğin sağlanabilmesi için cihazın enerji yoğunluğunun artırılması üzerine çalışmalar halen sürmektedir.

Güç. Uygulanan güç, plazma yoğunluğunu direk olarak etkilemektedir. Gücün artırılması durumunda iyonize olan gaz miktarı artmakta, plazma yoğunluğu dolayısıyla işlem etkinliği artmaktadır.

İşlem Süresi. İşlem süresinin artması, yüzeyin plazma ile etkileşme süresini artırdığı için, daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir. Fakat optimum sürenin üzerine çıkılması durumunda, materyal zarar görebilmekte veya istenmeyen etkiler elde edilebilmektedir. Gene de her işlem için sürenin artması plazma polimerizasyonunun etkinliğini arttırmamaktadır. Önemli olan elde edilecek etki için optimum süreyi ayarlayabilmektir.

Geçiş Hızı. Kontinü atmosferik ve roll to roll vakum plazmalar için geçerli olan bu kriter materyalin plazmaya maruz kalma süresini etkilediği için, elde edilen etkilerin derecesini belirlemektedir.

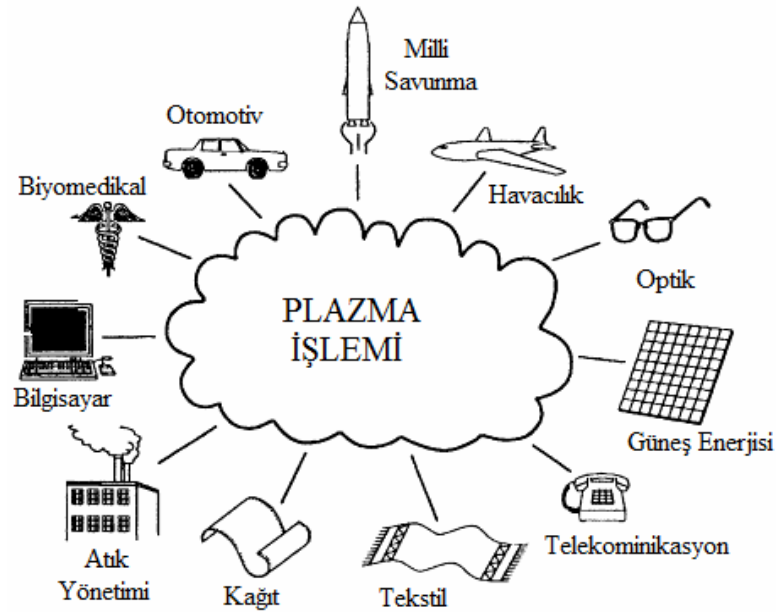
Materyal. Plazma işlemi sadece yüzeyde etkili olduğu için kullanılan materyalin yapısal ve fiziksel özellikleri önemli olmaktadır. Özellikle yüzeyde oluşan serbest radikal miktarı lifin hem yüzey, hem yapısal özellikleriyle yakından ilişkilidir. Kullanılan materyalin cinsinin yanında, yapısı da işlem verimliliği açısından önem taşımaktadır. Özellikle atmosferik plazmada elde edilen etkiler ince yüzeylerde daha belirgin olmaktadır.

Diğer Parametreler

Reaktör Temizliği. Plazma kabini içinde bulunan her hangi bir kirlilik plazmanın kimyasal bileşimini ve elde edilen etkiyi değiştirebilmektedir. Bu yüzden cihazın temiz olması elde edilecek etkinin homojenliği açısından oldukça önemlidir.

Cihazın Boşalma Süresi. Vakum plazmalar için geçerli olan bu kriter, işlem sonunda plazma kabini içindeki gazın boşaltılmasıyla ilgili olup; cihaz kapasitesiyle orantılıdır (Anonim, 2005, Liberman ve Lichtenberg, 2005, Shishoo, 2007).

1.4.5.7 Plazma Polimerizasyonu Tekniğinin Kullanım Alanları



Şekil 1.34 Plazma işleminden yararlanan endüstriler

Plazma polimerizasyon tekniği tekstil endüstrisinden savunma sanayine, otomotiv sanayiden biyomedikal alanına kadar birçok endüstride kullanılmaktadır(Anonim, 1991). Özellikle son yıllarda bu alanların içinden tekstil endüstrisinde çok yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. Tekstil materyallerine uygulanan plazma işlemleri tekstillerin fonksiyonelleştirilmesi için yapılan ve tekstil materyallerinin mekanik özelliklerini değiştirip çevreye zarar veren yaş işlemlere(su iticilik, iletkenlik, güç tutuşurluk vb.) alternatif bir yöntem olarak araştırılmaktadır(Koncar ve diğer., 2004, Anonim, 2005, Liberman ve Lichtenberg, 2005, Shishoo, 2007, Kumar, 2006, Cireli, Akşit, 2007).

1.4.5.8 Tekstil Teknolojisinde Plazma İşlemleri

Plazma ile modifikasyon reaksiyonları iki genel değişime neden olmaktadır. Bunlar, tekstil ürünü yüzeyinde kimyasal bileşiklerin birikmesi ve bu yüzeyin değiştirilmesidir. Plazma işlemleri sonunda, işlem gören materyalin en üst tabakası atomik düzeyde modifiye edilmektedir ve hacimsel özellikleri bu işlemden etkilenmemektedir. Plazma işleminin son ürünü belirlemede yüzey üzerinde birikme oranı, plazma sisteminin yapısı, gaz/monomer buharının akış hızı, çalışma basıncı, güç, plazma işlem süresi ve materyalin sıcaklığı gibi parametreler etkili olmaktadır.

Tekstil materyali iki elektrot arasında ya da plazma bölgesinin yakınında işleme tabi tutulmaktadır. Gaz ya da monomer buharının plazmaya dönüşmesi, kimyasal olarak aktif parçacıklar oluşturmaktadır. Bu parçacıklar, yüzeye çarparak kimyasal reaksiyonlar ile tekstil yüzeylerini modifiye edebilmektedir. Plazma içerisinde karşit etkili iki ana işlem gerçekleşmektedir. Bunlardan birincisi, materyalin numune üzerinde birikmesine neden olan polimerizasyondur. Polimerizasyon, gaz bileşiminde yüksek miktarda C ve H atomu varsa(metan, etan ve etanol, organo-silikon ve organo-metal buharları) gerçekleşmektedir. İkincisi, materyalin substrat üzerinden uzaklaşmasına neden olan aşındırmadır. Bu işlem de, kimyasal olarak reaktif ama saf gaz plazmalarında polimerik birikme oluşturmeyen soygaz, inorganik ya da organik moleküler gazlar varsa gerçekleşmektedir.

Plazma teknolojisinin en önemli avantajı işlem sonunda kimyasal atıkların oluşmamasıdır. Diğer avantajları; düşük maliyet, hızlı reaksiyon süreleri, kimyasal kullanımının az olması ve suyun kullanılmaması şeklindedir. Plazma işlemi ekolojik ve ekonomik bir işlemdir. Plazma işlemleri tekstil materyallerine ıslanabilirliği arttırmak ya da azaltmak, kir iticilik, yağ iticilik, güç tutuşurluk, antibakteriyel, iletkenlik vb., gibi özelliklerin kazandırılmasını ve kompozit yapılarda kullanılan tekstil materyali ve matriks arasındaki yapışmayı arttırmak ve boyama gibi ardında yapılacak işlemin etkisini güçlendirmek amacı ile tekstil yüzeyini modifiye etmeyi sağlamaktadır(Mathai ve diğer., 2003, Maruyama, 2004 Anonim, 2005, Liberman ve Lichtenberg, 2005, Shishoo, 2007, Cireli ve Kutlu, 2007).

1.4.5.9 Plazma Polimerizasyon Tekniği İle Tekstil Liflerinin Modifikasyonu Üzerine Bazı Çalışmalar

Costa ve diğer., değişik gaz karışımlarının polyester üzerine plazma teknolojisi ile uygulanması sonucunda polyester yüzeyinde oluşan değişimi incelemektedir. Uygulamada oksijen, azot ve hidrojen gazları ve bunların değişik miktarlardaki konsantrasyonları ile çalışılmıştır. Çalışmada %100 polyester kumaş ile çalışılmıştır. 2,5 X 22 cm boyutlarında kumaş parçaları kullanılmıştır. Kumaşın katot ucuna uzaklığı 4cm'dir. Ve işlem 150 °C civarında yapılmaktadır. Plazma işleminin uygulandığı cihazın gücü 1500V'dır. Araştırma kapsamındaki tüm gazlar sadece 1 ve 5 dakika işlem görmüşlerdir. Plazma işlemi sonucunda hidrofiliği test etmek için kumaşlara damla testi ve temas açısı testleri uygulanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda; plazma işleminin %100 polyester kumaşa su aldırma özelliği kazandırdığı görülmüştür. 1dk'lık işlem sonunda plazma işlemi görmüş kumaşın su absorbanlık özelliğinin işlem görmemiş kumaşa göre 8 kat, 5dk'lık işlem sonunda ise 12 kat arttığı görülmüştür. Gazlar içinde en iyi sonucu O₁₀N₈₃H₇ gazı vermiştir. Kumaş yüzeyinde -OH ne NH₂ grupları dışında istenmeyen başka grup oluşmamıştır, bir başka sonuç ise plazma işlemi sonucunda lif yüzeyinde yarıklar oluşmuş ve gözenekler meydana gelmiştir; bu da, kumaşın su absorbanlık özelliğinin arttığını göstermektedir(Costa ve diğer., 2005).

Shahidi ve diğeri., düşük sıcaklıklarda plazma işlemi ile argon ve oksijen gazlarını kullanarak pamuğun daha kısa sürede hidrofilleştirilmesini amaçlamışlardır. Bunun için pamuk yüzeye alüminyum metal ile kaplama yapılmak istenmiştir. Tüm örnekler 20°C ve %65 bağıl nemde saklanmıştır. Deneyde kullanılan argon ve oksijen gazı %99,9 saflıktadır. Sistem 2×10^{-2} Torr basınç ile vakumlanmış ve aynı değerdeki basınç ile sisteme gaz girişi sağlanmıştır. Örnek kumaşlar 5 ve 30dk'lık periyotlarda plazma işlemine tabi tutulmuşlardır. Metal saçıcı eleman ile metal parçalar kumaş yüzeyine depolanmıştır. İşlem sonucunda SEM(taramalı elektron mikroskobu) fotoğraflarında görülen görüntüye göre, 5dk'lık işlem sonucunda(O₂ ve Ar ile çalışmada) lif yüzeyi işlem görmemiş lif yüzeyine göre hiçbir değişiklik göstermezken, 30dk'lık işlem sonucunda dalgayı andıran lif yüzeyi lif ekseninde oryante bir hal almıştır. Su damlatma testi sonucunda ise işlem görmemiş kumaşta su emiş süresi 6sn iken argon ile işlem sonucunda bu süre 5dk'lık işlem sonucunda 1dk'ya çıkmıştır. Oksijenle yapılan 5dk'lık işlem sonucunda ise bu süre 1sn'ye inmiştir. Fakat plazma işlem süresi uzatıldıkça bu sürelerin arttığı görülmektedir(Shahidi ve diğeri., 2007).

Bölümde yaptığımız bir çalışmada nişasta haşılı ile haşılanmış %100 pamuklu kumaşlar kullanılmıştır. Kumaşlar, LF(düşük frekans, 40kHz) plazma cihazında 40-200 W güçlerde ve 5-45 dakika sürelerde O₂ plazması uygulanmıştır. Sonuçların değerlendirilmesi için, farklı değerlerdeki plazma ve yıkama işlemleri sonunda, örneklerin yüzey morfolojisi üzerindeki değişimler SEM cihazı ile incelenmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri yardımı ile sonuçlar güç, süre ve yıkama koşulları parametreleri göz önüne alınarak değerlendirildiğinde güç parametresinin arttırılması ile kumaşın üzerindeki haşılın daha iyi uzaklaştırıldığı görülmüştür.

Pamuk lifini plazma polimerizasyonu ile hidrofob yapmak için tetrametilsiklotetrasiloksan (TMCTS), oktametilsiklotetrasiloksan (OMCTS) ve florokarbon sıvı başlatıcılar ile belirli florokarbon gazları kullanılabilir. Plazma polimerizasyonundan sonra tekstil materyali üzerine ince bir film tabakası kaplanır ve işlem görmemiş pamuk hızla ıslanırken işlem görmüş olan tekstil materyali oldukça yüksek bir temas açısına >135° sahip olur. Florokarbon bileşikleri için, işlem sonucunda kumaş 164°'lik bir temas açısına sahip olur. Plazma

polimerizasyonu ile film kaplanmış kumaşın yumuşaklık, tutum, renk, geçirgenlik, aşınma direnci, su tutma ve sürtünme katsayısı ölçülmüş ve florokarbon püskürtme ile elde edilmiş kumaşlara göre daha üstün sonuçlar alınmıştır. Bu nedenle, nanoparçacıklı plazma film kaplamasının su ve kir itici kumaşlar için yararlı bir işlem olduğu onaylanmıştır(Lin, Wng ve Chen, 2006, Hossain, Hegemann, Herrmann ve Chabreck, 2006, Cireli ve Kutlu, 2007)

Bölümde yapılan bir çalışmada 1,1,3,3-tetrametildisiloksanın (TMDSO) plazma polimerizasyonu ile poliamid ve pamuklu kumaşların güç tutuşurluk, su iticilik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Plazma polimerizasyonunun su iticilik üzerindeki etkilerini değerlendirmek için temas açıları ölçülmüştür. İşlem görmemiş halde tamamen hidrofil olan ve temas açısı ölçülemeyen pamuklu kumaş, TMDSO plazma polimerizasyonu işleminin ardından 103,96°- 127,36° arasında değişen temas açıları göstermiştir. En iyi sonuç 20W-20dk'lık işlemde elde edilmiştir(Cireli ve Kutlu, 2007).

Bölümde yapılan bir diğer çalışmada ise, 1,1,3,3-tetrametildisiloksanın (TMDSO) plazma polimerizasyonu ile poliamid ve pamuklu kumaşların güç tutuşurluk, su iticilik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Yapılan güç tutuşurluk testleri sonucunda, poliamid kumaşların güç tutuşurluk özelliklerinde bir değişiklik gözlenmemiştir ancak pamuklu kumaşların alev yayılma sürelerinin işlem görmemiş kumaşinkine göre 2–3 kat arttığı gözlenmiştir. En iyi sonuçlar 20W-5dk, 20W-45dk ve 40W-5dk'lık işlem koşullarında elde edilmiştir(Cireli ve Kutlu, 2007).

1.5 İletken Polimerlerin Plazma Polimerizasyonu Yöntemi ile Tekstil Materyallerine Uygulanması

Tekstil endüstrisi ve daha spesifik bir alan olan teknik tekstillerde plazma teknolojisine yönelik artan ilgi, kesiksiz ve yarı kesikli plazma işlem makinalarının üretimini gerekli hale getirmiştir. Plazma teknolojisine yönelik çok sayıda temel araştırma yapılmaktadır. Bu araştırmalarda materyalin ıslanabilirlik, bo-yanabilirlik, basılabilirlik, kaplama ve laminasyonda adhezyonun iyileştirilmesi ve yünlüde çekmenin azaltılması gibi özellikler kazanabildiği görülmüştür. Ayrıca tekstil

endüstrisindeki ekonomik sorunlar, sektörü yeni arayışlara yönlendirmiştir. Geleneksel materyallerdeki değişim, örneğin geri dönüşüm özelliği nedeniyle polipropilenin kullanımındaki artış, beraberinde yeni sorunları da getirmiştir. Ekonomik ve çevresel faktörlerden kaynaklanan arayışlar, laboratuvar bazında tasarlanan ve üretilen makinaların, endüstriyel boyuta taşınmasını zorunlu hale getirmiştir. Sektörün talebi, üretim hattı içerisine veya sonuna dahil edilebilen doktan-doka çalışan yarı kesikli veya kesiksiz makinaların üretimidir. Tekstiller için plazma tekniği, özellikle mühendislik, maliyet ve çevresel açıdan değerlendirilmesi gereken bir tekniktir. Tekstil üretim aşamalarında plazma işlemleri, var olan yaş işlemlerin yerini alabilir. Örneğin, boyama, kaplama ve kompozit materyallerin yapımı için avantajlıdır.

Bu avantajlar göz önüne alındığında, bir teknik tekstil ürünü olan iletken tekstillerin üretiminde de son zamanlarda konvensiyonel yöntemler yerine plazma polimerizasyon tekniği kullanılmaktadır.

Bu çalışmada iletken tekstil lifleri üretimi için plazma polimerizasyonu tekniği kullanılmıştır. Çeşitli iletken polimerlerin bu teknik ile liflerin yüzeyine kaplanması amaçlanmıştır. Ancak literatür araştırması sırasında sadece tekstil mamüllerine iletken polimerlerin kaplanması üzerine yapılan çalışmalar değil, cam, polianilin film, metal kaplı film vs. gibi yüzeylerin kullanıldığı çalışmalardan da faydalanılmıştır.

Mathai ve ark., çalışmalarında alternatif akım(ac) plazma polimerizasyon tekniğini kullanarak polianilin ince filmler hazırlamışlardır. Bu işlem için kullanılan ac plazma cihazı her biri 23cm uzunluğunda ve 0,2cm kalınlığında, aralarında 5cm mesafede birbirine paralel bir şekilde yerleştirilmiş 2 elektrot içermektedir. Ultrason ile temizlenmiş cam örnekler(bazıları alüminyum(Al) ile kaplanmış) aşağıda kalan paslanmaz çelik elektrot üzerine yerleştirilmiştir. Elektrotların bulunduğu bu odanın içi boşaltılmış, 0,2Torr basınçta anilin monomeri oda içersine enjekte edilmiştir. Boşaltım işlemi düşük frekansta(50Hz), yüksek AC voltajda(500-800V) ve 40-70mA akımda gerçekleştirilmiştir. Daha sonra polimerin kaplandığı örnek 7×10^{-5} Torr

basıncın altında ikinci bir Al elektrotu ile konveksiyonel metal kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Bu filme metal/polimer/metal şeklinde sandviç formu verilmiştir. İnterfermetik teknikler ile inceliği ölçülen polimer filmin inceliğinin 1200-2000°A arasında değiştiği görülmüştür.

Çalışmayı değerlendirirken, elde ettikleri filmin dielektrik(yalıtkanlık) kaybını, dielektrik sabitini ve alternatif akım(AC) iletkenliğini, 300-373K sıcaklıkları arasında ve 100Hz'den 1MHz deki frekans aralıklarında değişen kapasitans değerini baz alarak test etmişlerdir. Burada örnek üzerine polimer biriktirilerek film oluşturulmaya çalışmışlardır. Sonuçta frekans değerinin en yüksek olduğu yerde (>104Hz) anilin filminin iletkenlik değerinin yüksek eğim gösterdiği, düşük frekanslı(<104) bölgelerde de σ_{ac} (iletkenlik değeri) de artış görülmüştür (Mathai, Saravanan, Anantharaman, Venkitachalam ve Jayalekshmi, 2002).

Mathai ve arkadaşları başka bir çalışmalarında, plazma polimerizasyonu yöntemi kullanarak anilin ince filmler elde etmişler ve bunların iletkenlik mekanizmalarını incelemişlerdir. Ac plazma polimerizasyonu ile elde ettikleri ince filmleri daha sonra konvensiyonel metal kaplama yöntemi ile Al, Au(altın) veya Ag(gümüş) ile kaplayıp metal/polimer/metal formuna getirmişlerdir. Polimer filmin inceliği yaklaşık 1300-2000°A civarındadır.

Sonuçta, iletkenliğin aktivasyon enerjisine bağlı bir aktivasyon prosesi olduğunu ileri sürerek voltajın artması ile(5'den 11V'a) aktivasyon enerjisinin 0,73'den 0,65V'a düştüğü görülmüştür(Mathai, Saravanan, Anantharaman, Venkitachalam ve Jayalekshmi, 2003).

Morales ve ark. çalışmalarında RF tipi plazma cihazı ile polianilin film üretmeyi amaçlamışlardır. Bu çalışmada 13,5MHz frekans ve $(2-8) \times 10^{-2}$ Torr basınç değerleri kullanılmıştır. Polianilin ve I₂(iyot) doplu polianilin filmler cam veya metal yüzey üzerine sentezlenmiştir. Reaktör içinde ortalama sıcaklık 90°C civarındadır. Sıvı haldeki anilin monomeri buhar halinde örnek üzerine uygulanmıştır. Polimerizasyon zamanı 60 ile 300dk arasında değişmektedir. Bu çalışmanın değerlendirilmesinde

bağıl nem-elektrik direnci arasındaki orantıya bakıldığında %90 neme ulaşıldığında farklı sürelerde üretilen Pan filmlerin elektrik direnci değerinin $9 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ civarı olduğu saptanmıştır. 300dk'lık örneğin ise direncinin $9 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ olduğu görülmüştür. Buradan nem arttıkça direnç azaldığı sonucu çıkarılmıştır.

Bu çalışmada ki bir başka değerlendirmede, farklı nem oranlarındaki örneklerin, farklı reaksiyon sürelerinde iletkenlik değerindeki değişikliklere bakılarak incelenmiştir. I_2 doplu olmayan örneklerde sürenin artması ile iletkenlik değerlerinin 10^{-12} ile 10^{-9} S/cm arasında değiştiği görülmüştür. İyot doplu örneklere bakıldığında ise reaksiyon süresi arttıkça elektriksel direncin arttığı görülmüştür. 60dk'lık örnekte elektriksel direnci $10^4 \Omega \text{cm}$ değerinde çıkmıştır. Buna ek olarak, elektriksel iletkenliğin, %40 dan %90 a artan bağıl nem(%RH) ile, 10^{-10} , dan 10^{-4} S/cm e çıktığı görülmüştür(Morales, Cruz, Castillo-Ortega, Olayo, 1997)

Nastase ve arkadaşları bu çalışmada anilin ve anilinde çözülmüş p-toluen sülfonik asit(PTS) karışımının, örnek üzerine depolanmasını incelemişlerdir. Örnek üzerine direk olarak spreyleneş ve reaktörde atomize boyutlara inen monomer, örnek üzerine depolanmıştır. Bu çalışma da DC plazma reaktörüne sahip plazma cihazı kullanılmıştır. Reaktördeki anot ve katot arasındaki çap oranı 1:2'dir. Sprey işlemini gerçekleştiren seperatörün çapı 5,5cm'dir. Plazma işlemi 0,138sccm/cm akış oranındaki Ar ile başlamıştır. Ve her bir örnek için aşağıdaki şartlar uygulanmıştır.

Tablo 1.3 Plazma polimerizasyonu işlem koşulları

Öncü madde	Plazma gücü(W)		Plazma potansiyeli(V)		Basınç(Pa)		Reaksiyon süresi(sn)
	Başlangıç	Bitiş	Başlangıç	Bitiş	Başlangıç	Bitiş	
Anilin	3,5	2,04	350	680	5,4	20	360
Anilin-PTS	3,5	2,7	350	600	6,7	22,7	360

PTS-anilin konsantrasyonu 1ml anilin monomeri için 0,2083gr PTS (0,1M) oranlarında seçilmiştir. Elde edilen filmin inceliği $1(\pm 0,05) \mu \text{m}$ civarında bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde 4prob yöntemi ile ölçülen iletkenlik değerleri

2×10^{-9} ve 10^{-7} değerleri arasında değiştiği görülmüştür. Ortalama olarak PTS eklenmiş örneklerde iletkenliğin arttığı görülmüştür. Polianilin filmin elektriksel iletkenlik değerinin 2×10^{-9} S/cm değerini gösterirken p-toluen sülfonik asit eklenmiş polianilin filmlerin iletkenlik değerlerinin $\approx 10^{-7}$ S/cm civarında olduğu görülmüştür(Nastase, Mihaiescu, Moldovan ve Stamatina, 2004).

Saravanan ve arkadaşları RF-plazma cihazı ile anilin polimerizasyonu işlemini gerçekleştirmişlerdir. Metal kaplı cam örnekler üzerine anilin filmler oluşturulmuştur. Bu çalışmada yüksek frekansta(7-13MHz) ve 60-80mA akımda elektrotlar kullanılmıştır. Polianilin ince filmler optimum koşullarda cam örnekler üzerine kaplanmıştır. Daha nceki örneklerde ki gibi metal/polimer/metal sandviç modeli oluşturulmuştur. RF-plazma polimerizasyonu işlemi uygulanmış anilin filmlerin, farklı sıcaklıklarda ve farklı frekanslardaki iletkenlikleri incelenmiştir. Sıcaklık ve frekans arttıca iletkenliğin arttığı görülmektedir. İletkenlik değerinin, yüksek frekans değerlerinde hızlı bir şekilde $\approx 10^{-10}$ S/cm değerlerinden $\approx 10^{-4}$ S/cm iletkenlik değerine kadar arttığı görülmüştür(Saravanan, Mathai, Venkatachalam ve Anantharaman, 2004).

Olayo ve arkadaşları bu çalışmada anilin halkasına meta pozisyonda bağlanan klor veya iyot atomlarından meydana gelen halojenleşmiş anilinin plazma işlemi ile sentezlenmesini ve bu anilinin elektrik iletkenliğini incelemişlerdir. Çalışmada 1,5MHz'lik RF reaktörüne sahip plazma cihazı kullanılmıştır. Başlangıç olarak anilin, m-I-Anilin ve m-Cl-Anilin monomerleri kullanılmıştır. Reaktör içerisinde $\approx 10^{-2}$ mBar basıncı ve 50-60°C sıcaklıkta tüm monomerlerin plazma polimerizasyonu gerçekleşmiştir. m-PAnI'nın sentezinde 152 ve 163W güç kaynağı ve 60-180dk reaksiyon süresi kullanılmıştır. M-PAnCl'nin sentezinde ise 14-16W arası g ve 60-300dk arası süreler uygulanmıştır. PAn ve PAn/I'da yaklaşık 12W'da aynı basıncı ve sıcaklıkta sentezlenmişleridir. Bu çalışmada m-PAnI sentezinde kullanılan gücün, diğerlerinin sentezlenmesinde kullanılan güce göre 10 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Çalışma süreleri 60, 120, 180, 240 ve 300dk olarak belirtilmiştir. Çalışmanın sonunda 2 prob yöntemi kullanılarak elektrik iletkenliği ölçülmüştür. 60dk sonunda PAn'in $2,5 \times 10^{-2}$ S/cm olan iletkenlik değeri 300dk sonunda 3×10^{-11} 'e

azalmıştır. PAn/I filminin iletkenlik değeri ise 60dk'da $1,6 \times 10^{-9}$ S/cm değerini vermektedirken 300dk sonra bir önceki sonuçla ortalama aynı iletkenlik değerine ulaşmıştır.

Sonuç olarak süre arttıkça iletkenlik $2,2 \times 10^{-11}$ S/cm değerine düşmüştür. Buradan dopand maddenin iletkenlik değerini düşük reaksiyon sürelerinde arttırdığı görülmüştür. Bir diğer sonuç ise m-PAnI'nın iletkenliğinin 60dk'da 10^{-4} S/cm olduğu ve 180dk sonunda 10^{-6} S/cm'e düştüğü görülmektedir. M-PAnCl'nin ise 60dk sonunda iletkenliği $1,5 \times 10^{-5}$ S/cm iken 300dk sonunda $5,8 \times 10^{-7}$ S/cm e düşmektedir. Buradan da görüldüğü gibi halojen polimerler iletkenliği arttırmıştır(Olayo ve diğer., 2006).

Nastase ve arkadaşları bu çalışmada yeni methodlardan biri olan plazma polimerizasyon tekniğini kullanarak nanokompozit yapıları ince filmi, kullanılan diğer yöntemlere göre daha ucuz ve güvenilir bir şekilde elde etmeyi amaçlamışlardır. Bu yöntemle polianilin nanokarbonları silikon örnek üzerine depolanmışlardır. Böylece örneğe, membranlarda proton değişimi, elektronik transport gibi fonksiyonel özellikler kazandırılması amaçlanmıştır.

Bu çalışmada DC tipi reaktör içerisine bir anot ve içi boş silindirik bir katot olmak üzere 2 adet elektrot yerleştirilmiştir. Anilin ve anilin içerisinde farklı konsantrasyonlarda ultrasonik olarak çözölen nanokarbon(NC), oda içerisine püskürtölmüştür. Plazma sırasında monomer püskürtölürken yüksek radikal oranlarına ulaşmak için zaman seçiminde uzun süreler seçilmiştir. Örnek katot üzerine yerleştirilmiştir. Plazma Ar(argon) gazı($0,138$ sccm/sn) ile başlatılmıştır. Ve her örnek aşağıdaki tabloya göre işlem görmüştür. Nanokarbon-anilin reaktör içerisine mikrolitrelik şırınga ile enjekte edilmiştir. NC'nin konsantrasyonu 1ml aniline, ağırlığının %0,5, 1, 5 oranında NC şeklindedir. Kullanılan silikon örneklerinin öz dirençleri $6000 \Omega \text{cm}$ 'dir(Nastase ve diğer., 2005).

Tablo 1.4 Plazma şartları

Başlatıcı	Plazma gücü		Boşaltma potansiyeli(V)		Basınç(Pa)		Zaman
	başlangıç	bitiş	başlangıç	bitiş	başlangıç	bitiş	
Anilin	3,9	2,04	350	680	5,4	20	360
Anilin-NC(%0,5)	5	2,52	500	720	3,3	40	420

Oh ve ark.; naylon 6 lifinden elde edilen kumaşı, iletkenlik özelliği sağlamak için anilin kullanarak plazma işlemine tabi tutmuşlardır. Bu çalışmada, anilin çözelti şeklinde kumaşa emdirilmiştir. Anilin, oksidant amonyum peroksidisülfat ve dopant hidroklorik asit (HCl) kimyasalları ile çözelti oluşturmuştur. İletken anilin çözeltisine daldırılmış (40 °C, 2 saat) naylon 6 kumaşı, 100 Torr, 10 dakika radyo frekansında, 60 W güç altında oksijen, amonyak ve argon ile plazma işlemine tabi tutulmuştur. Plazma yapılan Naylon 6 materyalleri içinde en etkili iletkenlik sonucunu oksijen plazma tekniği kullanılan kumaş vermiştir. Ancak bu çalışmada elde edilen logaritmik iletkenlik değeri $-1,1S/cm$ olup bu değer henüz istenilen iletkenlik seviyesinde değildir(Oh ve Kim, 2001).

Drachev ve ark., cam yüzey üzerine anilin film tabakası kaplamışlardır. 10^{-3} atm basınç, 1-30 dakika işlem süresi ile $0,1 mA/cm^2$ akım ile yapılan polimerizasyon şartları altında film tabakası oluşturulmuştur. Sonuçta $10^{-12} \Omega^{-1}cm^{-1}$ olan iletkenlik değeri, $10^{-4} \Omega^{-1}cm^{-1}$ değerine arttırılmıştır(Drachev, Demirova ve Gilman, 2008).

Wang ve ark., farklı özellikteki yüzeylere anilin ile yaptıkları plazma polimerizasyon işlemidir. Farklı özellikteki düşük yoğunluklu polietilenler (LDPE) ile çalışılmıştır. Çalışma şartları, başlangıçta argon gazı için 5Pa basınç, 25ml/dk akış oranında, 10 saniye geçirildikten sonra, 100 Pa basınç ve 20 W güç ile anilin RF plazma işlemi uygulanmıştır. Polimerizasyon süresi ise 5 dakika olarak belirlenmiştir. FTIR sonuçları, $-N=$ ve $-NH-$ gruplarına sahip olan anilinin yüzey üzerinde ince bir film oluşturduğunu göstermiştir. LDPE üzerine uygulanan plazma polimerizasyonu sonucu oluşan anilin filmin direnci(R_s) $7 \times 10^9 \Omega/m^2$ iken, kimyasal

işlemden sonra 30dk HClO_4 ile işlemin ardından $7 \times 10^9 \Omega/\text{m}^2$ 'den $5 \times 10^4 \Omega/\text{m}^2$ 'ye düşmüştür(Wang, Neoh, Zhao ve Kang, 2002).

Paterno ve ark. plazma polimerizasyonu yöntemi ile, anilin ile yaptığı bir çalışmadır. Çalışmada üç aşama öngörülmüştür, ilk olarak 1 dakika süre, 200mTorr, 100W güç ve 50°C de çalışılmıştır, ikinci olarak 1 dakika, 200mTorr ve 100 W güçte donmuş anilin ile çalışma ve üçüncü olarak 40kHz de 200mTorr, 100 W ve 30 dakika çalışma şartlarında plazma işlemi uygulanmıştır. Sonuçta makromoleküler yüzeylerin iletkenlik özelliği $4,8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ olarak elde edilmiştir(Paterno, Manolache, Denes ve 2002).

Wang ve arkadaşları farklı radyo frekanslarında farklı örnekler üzerine pirol ve tiophen ile plazma polimerizasyonunun yapılabilirliğini araştırmışlardır. Bu polimerler düşük yoğunluklu polietilen(LDPE) veya akrilik asidin graft kopolimerizasyonu ile bağlandığı LDPE filmleri üzerine doplanmışlardır.

Bu çalışmada LDPE filmleri elektrot üzerine yerleştirilmiştir. 5Pa basınçta oda vakumlanmış ve argon gazı plazma işleminden önce 10sn süresince oda içersine verilmiştir. Bu işlem sırasında gaz akışı 25ml/dk, 100Pa basınç ve 20W Rf gücü kullanılmıştır. Daha sonra 3-metiltiophen sisteme verilmiştir. Argon gazı bu monomerlerin reaktör içerisine taşınmasını sağlamıştır. Polimerizasyon zamanı 5dk olarak sabitleştirilmiştir. Güç olarak ise 5, 20 ve 35W değerleri seçilmiştir. Pirol ve tiophen ile plazma polimerizasyonu yapılmış örnekler üzerine daha sonra iyot doplanmıştır.(20dk süre ile) sonuçlar değerlendirilirken 2prob yöntemi ile resistans değerleri ölçülmüştür.

I_2 doplanmış ve doplanmamış; pirol plazması uygulanmış her iki örneğinde R_s değerleri $>7 \times 10^9 \Omega/\text{m}^2$ değerinde çıkmıştır. 5W güçte RF plazması uygulanmış I_2 doplu örneklerin her ikisinde de R_s değerleri 7×10^7 ve $4 \times 10^8 \Omega/\text{m}^2$ değerine düşmüştür. Fakat 20W da 30dk pirol plazması uygulanmış her iki örnek ve 35W lık ilk LDPE örneklerinin R_s değerleri $>7 \times 10^9 \Omega/\text{m}^2$ değerine artmıştır. AAc-g-LDPE üzerine 35W güçte pirol plazması uygulanmış örnekte ise 30dk ve 2saat arasında R_s değeri $6 \times 10^8 \Omega/\text{m}^2$ 'de sabit kalmıştır. 4 saatten sonra ise $7 \times 10^9 \Omega/\text{m}^2$ ' ye artmıştır.

20dk'lık I₂ ile işlem görmüş ve üzerine tiophen plazması uygulanmış farklı örneklerin zaman göre rezistansları hesaplanmıştır. Tüm örneklerde zaman arttıkça Rs değerleri artmıştır. Pirol plazması uygulanmış örneklere benzer bir şekilde AAC-g-LDPE üzerindeki film kalınlık artışından dolayı diğer örneklere göre daha iletken olduğu görülmüştür. 5W güçte, ilk LDPE ve AAC-gLDPE örneklerinde Rs >7X10⁹ Ω/m² değerine yükselmiştir. Her iki grafikte de kimyasal olarak sentezlenmiş anilin ve tiophen filmlerinin iletkenlik değerlerinin plazma polimerizasyonu ile elde edilen filmlere göre daha fazla olduğu görülmüştür(Wang, Neoh ve Kang, 2004).

Cruz ve arkadaşları bu çalışmalarında pirolün plazma polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Ve I₂ doplu ve dopsuz örneklerin iletkenliklerini araştırmışlardır. Bir cam örnek elektrot üzerine yerleştirilmiştir. Cam örneğin içinde bulunduğu odanın reaktörünün sıcaklığı ortalama 90°C civarındadır. 18W güç ve 13,5MHz frekans ile değerindeki şartlarda plazma işlemi uygulanmıştır. Plazma süresinde odanın içerisi pirol ve iyot ile doldurulmuştur. Filmlerin yüzeyine işlem sonunda uygulanan aseton cam yüzeyden filmi ayırmak için kullanılmıştır. I₂ doplanmamış polipirol(PPy)'ün reaksiyon süresi 80-300dk arasında değişirken, I₂ doplu PPy filmlerin reaksiyon süreleri 60-300dk arasında değişmektedir.

PPy filmlerinin rutubet(RH) ile elektriksel direncinin değişimi incelenmiştir. %30RH da resistans değeri 10¹¹ iken, %90 RH da 10⁸ Ω.cm'dir. 80dk da sentezlenen pirol filminin direnci %85 RH üzerine çıktıkça, azalmaktadır. PPy filminin zaman göre değişen iletkenlik değerini vermektedir. İletkenlik 10⁻⁹-10⁻¹²S/cm arasında değişmektedir. Düşük RH değerlerinde iletkenlik azalmaktadır.

İyot doplu PPy filmlerine bakıldığında iyot dopsuz PPy filmlerine göre daha yüksek iletkenlik değerine sahiptir. İyot doplu PPy %90 bağıl nem de 300dk'lık işlem sonunda ≈10⁻⁴S/cm iletkenlik değerine sahipken, PPy aynı koşullarda ≈10⁻⁹S/cm değerine sahip olduğu görülmüştür(Cruz, Morales ve Olayo. 1999)

Rajan ve arkadaşları bu çalışmalarında pirol plazması işlemi ile elde edilen filmlerin elektriksel, yapısal ve optik özelliklerini incelemişlerdir. Filmler borasilikat

cam üzerine oluşturulmuştur. RF plazma işlemi uygulanmıştır. Pirol monomeri buharının basıncının 0,2Torr 'un altına düşene kadar plazma polimerizasyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. Elektriksel iletkenlik çalışmaları için sandviç formu oluşturulmuştur. Çalışma sonunda elektriksel özelliklere bakarken V ve I arasındaki ilişkiye bakılmaktadır. Ve I₂ doplu PPy filmlerinin iletkenliklerinin daha yüksek olduğu belirtilmektedir(Rajan, John ve Kumar, 2002).

Hosono ve arkadaşları bu çalışmada plazma polimerizasyonu ile üretilen yüksek iletken pirol filmlerin ve 4-etilbenzen sülfonik asit(EBSA) doplu örneklerin uçucu organik bileşiklere karşı gaz duyarlılık özelliğini incelemişlerdir.

Bu çalışmada 13,5MHz plazma işlemi uygulanmıştır. Pirol filmler Pyrex cam materyali üzerinde oluşturulmuştur. Ortalama basınç değeri 17,5Pa ve güç 100W civarındadır. 10-20W güçlerinde bazı pirol halkalarının kaldığı bilinmektedir. Bu yüzden bu çalışmada 50-100W tercih edilmiştir. Oda sıcaklığında 500ppm deasetaldehite maruz bırakılan PPy/EBSA filmlerinin direnç değeri süre arttıkça azalmıştır. 1250sn civarında sonra tekrar artmaya başlamıştır. Burada yaklaşık olarak en düşük direnç değerini (1,5MΩ) vermiştir. Bu filmin asetaldehit gazına değerlilik değeri %36 civarındadır Yapılan ölçümlerde zamanla havadaki asetaldehit konsantrasyonu arttıkça oda sıcaklığında bulunan PPy/EBSA filmlerinin resistans değerleri düşmüştür, yaklaşık 1,8MΩ değerinde ölçülmüştür. Üretilen filmin en çok duyarlılık gösterdiği gazların formaldehit ve asetaldehit gazları olduğu görülmüştür. Daha sonra sırasıyla etanol, metanol, kloroform, aseton toluene ve benzen gazları gelmektedir(Hosono ve diğer., 2005).

Hernandez ve ark. iletkenlik sağlamak için pirol kullanmışlardır. Kullanılan yüzey camdır. 10-15W güç ve 13,56 MHz RF plazma şartları uygulanmıştır. Bu çalışmada cam yüzey üzerinde iletken bir film oluşturmak amaçlanmıştır(Hernandez, Diaz, Waltman ve Bargon, 1983)

Şahin, kağıt üzerinde RF plazma tekniği ile ince pirol film oluşturmayı amaçlamıştır Kağıt numunelere RF plazmada, 10-50W'da 1-10 dakika çalışma

süresinde plazma işlemi uygulanmıştır. Reaktör 100W, 300mTorr ve 5dk süre ile oksijen ve argon ile temizlenmiştir. Daha sonra pirol kaplanan kağıtlara 5 saat boyunca iyot doplanmıştır. Her iki doplanmamış ve iyot doplu RF plazma işlemi görmüş örnekler işlem görmemiş kağıtla kıyaslandığında yüksek iletkenliğe sahiptir. İyot doplu kağıdın iletkenliği ölçüldüğünde oranın $2,73 \times 10^{-10} \text{Scm}^{-1}$ den $1,01 \times 10^{-9}$ a yükseldiği ancak iyot doplu örneklerde iletkenliğin düşük olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak en iyi iletkenlik değeri pirol ile 50W da 1 dakika işlem gören kağıt için $8,15 \times 10^{-9} \text{Scm}^{-1}$ olarak bulunmuştur(Şahin, 2007)

Morales ve ark. plazma polimerizasyonu yöntemi ile, pirol ve anilin ile bir çalışma yapmıştır. 13,56 MHz, 365K sıcaklık ve $1,5 \times 10^{-3}$ mbar basınç ve pirol(PPy/I) için 60, 120, 180, 240 ve 300 dakika süreleri uygulanma şartlarını gösterirken, anilin(Pan/I) ile 60, 120, 135 ve 240 dakikaları uygulama süreleridir. Bu uygulamalar cam yüzey üzerinde denenmiştir(Morales, Olayo ve Cruz, 2000)

Morales ve ark. bir başka çalışması ise, plazma polimerizasyonu yöntemi ile, pirol ve anilin ile ince film yüzey oluşturulacak olan bir çalışmadır. 13,56 MHz, 650V ve 4×10^{-2} Torr basınç ve 12 W güç ile çalışılmıştır. Pirol(PPy/I) ve anilin(Pan/I) birlikte bir film oluşturmuşlardır. Bu uygulamalar cam yüzey üzerinde denenmiştir. İletkenliklerin 7×10^{-9} S/cm ile 7×10^{-3} S/cm arasında değiştiği görülmüştür(Morales, 2002).

Chan ve arkadaşları bu çalışmada silikon örnek filmlerin üzerine asetilen(C_2H_2), asetilen/nitrojen($\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$) veya asetilen/amonyak kimyasallarının buharları ile plazma işlemi uygulamasını araştırmışlardır. Silikon örnek filmler elektrottan 5cm uzakta olacak şekilde oda içersine yerleştirilmişlerdir. Reaktör sistemi 0,01Torr basınçta bir pompa ile vakumlanmıştır. 3 farklı karışım C_2H_2 -20, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$ - 20/20 ve $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ - 20/20 oranlarında oda içersine gönderilmiştir.

Polimerizasyon işlemi ise en fazla 150W güçte gerçekleştirilmiştir. İşlemin ortalama basıncı 0,4Torr şeklindedir. Çalışma değerlendirilirken farklı karışımlardan elde edilen 25°C de resistans değerlerine bakılmıştır. %65RH'den C_2H_2 ve

C_2H_2/NH_3 filmlerinin rezistans değeri $>10^8\Omega$ iken C_2H_2/N_2 filminin rezistans değeri %95RH da elde edilmektedir. Değerler;

$$C_2H_2-5,5 \times 10^6 \Omega$$

$$C_2H_2/N_2-0,1 \times 10^6 \Omega$$

$$C_2H_2/NH_3-23,9 \times 10^6 \Omega$$

şeklindedir.

Bu çalışmada, oluşturulan filmlerden bazı gazlara karşı tepki gösterebilen sensör yapılmaya çalışılmıştır. Bunun için etanol ile bazı testler yapılmıştır. Bu çalışmanın değerlendirilmesinde, oluşturulan ince filmler üzerinden farklı oranlarda etanol geçirilmiştir. Bu film üzerinden geçirilen etanolün rezistans değerleri ölçülmüştür. %0-95 oranlarda; C_2H_2 , C_2H_2/N_2 , C_2H_2/NH_3 ince filmlerinin üzerinden geçirilen etanolün rezistans değeri ölçülmüştür. Etanol %0 oranında iken rezistans değeri 10^8 ve oran %95 e ulaştığında rezistans değeri yaklaşık olarak 10^6 değerine ulaşmıştır. Burada %0-15 ve %15-95 oranlarında iki önemli eğri elde edilmiştir. Bu filmlerden sensör yapımı için en iyi lineer eğriyi C_2H_2 filmi vermiştir(Chen ve diğer., 2007).

Basarir ve arkadaşları bu çalışmada polipropilen membran üzerine plazma tekniği kullanarak SO_2 , SO_2-O_2 veya SO_2-H_2O ile etching işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu işlemde önce SO_2 /asetilen monomeri kullanılarak plazma polimerizasyonu gerçekleştirilmektedir. Öncelikle PP membranlar 7 gün boyunca n-hekzan içerisinde temizlenmiştir ve daha sonra da oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir ve ardından deskatöre koyulmuştur. Bu çalışmada kullanılan asetilen ve oksijen %99 saflıkta ve sülfürdioksit %99,9 saflıkta seçilmiştir. RF (13,5MHz) plazma polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Plazma işleminden önce plazma polimerizasyonunun gerçekleşeceği oda aseton ile iyice yıkanmıştır ve daha sonra kurutmanın ardından 90W/30mTorr şartlarında 10dk boyunca oksijen plazması gerçekleştirilmiştir. Ve daha sonra plazma etching ve plazma polimerizasyonu için oda vakumlanmıştır. Ve SO_2 /asetilen oda içersine alınmıştır. Monomer oranı 15/135 ve 60/90, monomer basıncı 50-200mTorr, plazma gücü 10-40W, plazma işlem süresi 2-10dk arasında çeşitli şartlarda PP membranlar üzerine SO_2 /asetilen plazması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 15-120sn

sürelerde, 10-30W plazma gücü ve 40-60Torr gaz basıncı şartları altında etching işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemelerde plazma polimerizasyon zamanı ve elektriksel direncin oranlandığı görülmüştür. 2dk lık zamana kadar elektriksel direncin azaldığı $97\Omega\text{cm}^2$ olduğu görülmüştür. Daha sonra süre arttıkça elektriksel direnç sabit kalmıştır. Elektriksel direncin PP membran üzerine iyonik grupların yüklenmesi ile ilişkili olduğu söylenmiştir. Elektriksel direnç PP membranlar üzerindeki yüklü iyonik gruplarla ilgilidir. Elektriksel direnç değeri, PP membranların yüzeyine sülfonik asit gruplarının kaplanması ile düşmektedir. Tüm yüzeyin kaplanması ile elektriksel direnç değeri değişmemektedir. Çünkü elektriksel direnç değeri kaplamanın kalınlığına bağlı olmadığı belirtilmiştir.

Farklı koşullarda oluşturulan filmlerin bazılarının elektriksel dirençleri
 $\text{SO}_2/\text{asetilen PP}(4\text{dk})-97\ \Omega\text{cm}^2$
 SO_2 etching ve $\text{SO}_2/\text{asetilen PP}-99\ \Omega\text{cm}^2$
 $\text{SO}_2\text{-O}_2$ etching ve $\text{SO}_2/\text{asetilen PP}-98\ \Omega\text{cm}^2$
 $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ etching ve $\text{SO}_2/\text{asetilen PP}-100\ \Omega\text{cm}^2$

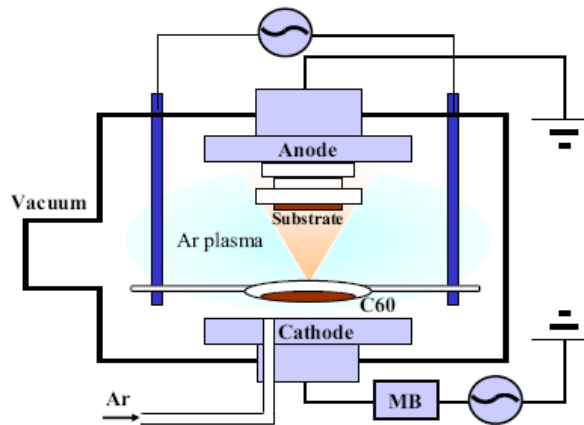
En iyi elektriksel direnç değerleri 30 W, 10dk, 150 mTorr ve 45/105 $\text{SO}_2/\text{asetilen}$ oranlarında $\text{SO}_2/\text{asetilen}$ plazması ile elde edilmiştir. Buradan elde edilen resistans değeri $97\ \Omega\text{cm}^2$ dir. En iyi elektriksel direncin elde edilmesinde uygulanan etching işlemi ise $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ile etching işlemidir. 20/30 oranında $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$, 20W-60dk plazma işlemi uygulanmıştır(Basarir, Choi, Moon, Song ve Yoon, 2006).

Zajickova ve arkadaşları bu çalışmalarında SiO_2 film üzerine argon ve asetilen buharı karışımı ile plazma polimerizasyonu işlemi gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada RF plazma cihazı kullanılmıştır. Ar ve C_2H_2 aynı anda odaya beslenmişlerdir. Argon akış oranı 10sccm ve asetilenin akış oranı 2sccm olarak belirlenmiştir. Vakum basıncı 32,6Pa ve plazma sırasında geçen süre 50-150msn ve zaman kapatıldığında geçen süre 1900ms arasında değişmektedir. Monomerin oda içerisinde kalma süresi hesaplandığında 1100msn olarak bulunmuştur. 20W güçte gerçekleşen plazma polimerizasyonu işlemi sonunda oluşan film üzerinden 5dk süre

ile Ar gazı geçirilmiştir. Sonuçta reflektans değerlerine, FI-TR analizi ve SEM analizleri yapılmıştır(Zajickova ve diğer., 2003).

Inagagi ve arkadaşları bu çalışmalarında asetilen/hegzafloraseton, etilen/hegzafloraseton karışımları ile plazma polimerizasyon tekniğini kullanarak sağlam ve hidrofobik yüzey modifikasyonu yapmayı amaçlamışlardır. Plazma cihazı 13,5MHz, RF tipi seçilmiştir. İlk olarak cam örnek üzerine oluşturulacak film için oda içersine yerleştirilmiştir. Odanın içersi 0,31Pa basınç ile boşaltılmıştır. Böylece yüzeyde bulunan su molekülleri uzaklaştırılmak istenmiştir. Daha sonra monomer (HFAi ethan, etilen ve asetilen) oda içersine 2cm³/dk ve 1,3Pa basınç şartları ile alınmıştır. Plazma polimerizasyon işlemi ise 100W ve 0,5-1saat arasındaki sürelerde gerçekleşmiştir. Bu çalışmanın değerlendirilmesinde XPS analizi kullanılmıştır(Inagakı, Tasaka ve Takami, 1990).

Maruyama bu çalışmasında fuloran(C60) filmler üzerine argon plazma işlemi uygulamışlardır ve elektriksel özelliklerini araştırmışlardır. İşlem öncesinde 50-100mg C60 tozları aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi molibden bot içersine 0,1nm/sn akış oranı ile doldurulmuştur. Molibden kap katot üzerinde örnek ise anot üzerinde yer almaktadır. Anot ve katod arasındaki mesafe 10cm'dir. Daha sonra Ar gazı ortamında 50W plazma gücü ve 3,9Pa basınçta ve 1000/T sıcaklıkta plazma işlemi C60 polimeri oda içersine alınması boyunca gerçekleşmiştir. (T= 2, 2.2, 2.4, 2.6, 2.8, 3, 3.2, 3.4)



Şekil 1.35 Plazma polimerizasyonu şematik gösterimi

Sonuçların değerlendirilmesinde iletkenlik değerlerine bakılmıştır. Zamana göre iletkenlik değeri incelendiğinde sıcaklık arttıkça iletkenliğin azaldığı görülmüştür. En iyi iletkenlik değerinin $100/2,1=455K$ sıcaklıkta, $\approx 9 \times 10^{-6} S/cm$ iletkenlik değerini verdiği görülmüştür (Maruyama, 2004).

Kruse ve arkadaşları bu çalışmalarında 2,45GHz plazma koşullarını kullanmışlardır. Başlangıç monomeri olarak 2-iodothiophene kullanmışlardır. Reaktör gücü $0,01 W/cm^2$ dir. Örnek olarak silikon filmler seçilmiştir. Örnekler argon plazmasından önce aseton ile temizlenmişlerdir ve sonra argon plazmasına tabi tutulmuşlardır. Daha sonra kaplama işlemi başlamıştır. Bu işlem boyunca (15-30dk) monomer basıncı $6,5 \times 10^{-2} mbar$ dir. İşlem görmüş filmlerin işlem sonunda 2 prob yöntemi ile iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Filmlerin iletkenlikleri $10^{-6}-10^{-1} S/cm$ arasında değişmektedir (Kruse, Schlett, Baalman ve Hennecke, 1993).

Kim ve arkadaşları çalışmalarında iletken poly(3,4etilendioksittiophene) ve p-toluenesülfonat (PEDOT:PTS) filmlerin üretiminde gaz fazlı polimerizasyon kullanılmıştır. Bunun içinde buhar fazlı polimerizasyondan sonra oksijen plazması işlemi gerçekleştirilmiştir. İletken PEDOT:PTS filmleri elektrokimyasal yöntemle üretilmiştir. Elde edilen filmlerin üzerine 20-60W güçte, 0,4 Torr basınç ve $25^{\circ}C$ de RF plazma işlemi uygulanmıştır. Plazma işleminin uygulanması ile PEDOT filminin üzerinde yer alan karboksil ve hidroksil grupları O_2 plazması ile aktif hale gelmiştir. Araştırmacılar hidrofilik karakteri artan yüzeyin kontak açısının azaldığını ve bunun PEDOT:PTS filminin yüzey enerjisinin arttırdığını düşünmüşlerdir (Kim ve diğer., 2009).

1.6 Bölümümüz Bünyesinde Yaptığımız İletkenlik Çalışmaları

Bu çalışmayı oluştururken bölümümüz bünyesinde plazma polimerizasyonu ile iletkenlik üzerine bazı çalışmalar gerçekleştirdik. Bu çalışmalarda, %100 polipropilen (PP) nonwoven kumaşlar, polipropilen lifler ve %100 pamuklu kumaşlar (gramaj: $127 gr/m^2$, Nm69 özgülü X Nm86 atkı) ile çalışıldı. Bu tekstil materyalleri üzerine iletken monomer kaplanırken RF (radyo frekansı) plazma polimerizasyonu

kullanıldı. Bu işlemlerin ardından iletkenlik değerlendirmesi yapabilmek için yüzey direnci ölçümleri alındı. Yaptığımız tüm bu işlemleri bir tablo halinde gösterecek olursak;

Tablo 1.5 İyot doplanan PP nonwoven kumaşlar kullanılarak pirol ile plazma polimerizasyonu

Kullanılan Tekstil Materyali	Kullanılan Monomer	Plazma gücü (W)	Plazma süresi (dk)	Elde edilen yüzey Direnci değeri (Ω/sq)
PP nonwoven kumaş	İşlem görmemiş	-	-	$>10^{14}$
PP nonwoven kumaş	Kumaş üzerine iyot doplama ardından pirol ile plazma işlemi	6	1	$2,4*10^{13}$
PP nonwoven kumaş	Kumaş üzerine iyot doplama ardından pirol ile plazma işlemi	6	10	$3,2*10^{13}$
PP nonwoven kumaş	Kumaş üzerine iyot doplama ardından pirol ile plazma işlemi	6	60	$2*10^{13}$
PP nonwoven kumaş	Kumaş üzerine iyot doplama ardından pirol ile plazma işlemi	16	1	$4,3*10^{13}$
PP nonwoven kumaş	Kumaş üzerine iyot doplama ardından pirol ile plazma işlemi	16	10	$3,6*10^{13}$
PP nonwoven kumaş	Kumaş üzerine iyot doplama ardından pirol ile plazma işlemi	16	60	$3,5*10^{13}$

Tablo 1.6 PP lifler kullanılarak pirol/iyot ile plazma polimerizasyonu işlemi

Kullanılan Tekstil Materyali	Kullanılan Monomer	Plazma gücü (W)	Plazma süresi (dk)	Elde edilen yüzey Direnci değeri (Ω/sq)
PP lifler	İşlem görmemiş	-	-	$9,2*10^{11}$
PP lifler	Pirol/iyot	2	1	$6,1*10^{10}$
PP lifler	Pirol/iyot	2	10	$5,8*10^9$
PP lifler	Pirol/iyot	6	1	$5,9*10^{10}$
PP lifler	Pirol/iyot	6	10	$1,6*10^{11}$
PP lifler	Pirol/iyot	16	1	$8,2*10^9$
PP lifler	Pirol/iyot	16	10	$3,2*10^{11}$

Tablo 1.7 PP lifler kullanılarak N-vinil pirolüdon ile plazma polimerizasyonu işlemi

Kullanılan Tekstil Materyali	Kullanılan Monomer	Plazma gücü (W)	Plazma süresi (dk)	Elde edilen yüzey Direnci değeri (Ω/sq)
PP lifler	İşlem görmemiş	-	-	$9,2*10^{11}$
PP lifler	N-vinil pirolüdon	6	1	$3,1*10^{10}$
PP lifler	N-vinil pirolüdon	6	10	$1,3*10^{11}$
PP lifler	N-vinil pirolüdon	16	1	$2,5*10^{10}$
PP lifler	N-vinil pirolüdon	16	10	$1,5*10^{11}$

Tablo 1.8 Pamuklu kumaşlar kullanılarak pirol/iyot ile plazma polimerizasyonu işlemi

Kullanılan Tekstil Materyali	Kullanılan Monomer	Plazma gücü (W)	Plazma süresi (dk)	Elde edilen yüzey Direnci değeri (Ω/sq)
Pamuklu kumaş	İşlem görmemiş	-	-	$2,1*10^{10}$
Pamuklu kumaş	Pirol/iyot	6	1	$4,5*10^{10}$
Pamuklu kumaş	Pirol/iyot	6	10	$8,2*10^{10}$
Pamuklu kumaş	Pirol/iyot	16	1	$5,2*10^{10}$
Pamuklu kumaş	Pirol/iyot	16	10	$2,5*10^{10}$

Tablo 1.9 Demir(III) klorür($FeCl_3$) ile emdirilen pamuklu kumaşlar kullanılarak pirol/iyot ile plazma polimerizasyonu işlemi

Kullanılan Tekstil Materyali	Kullanılan Monomer	Plazma gücü (W)	Plazma süresi (dk)	Elde edilen yüzey Direnci değeri (Ω/sq)
Pamuklu kumaş	İşlem görmemiş	-	-	$2,1*10^{10}$
Pamuklu kumaş	Demir(III) klorür($FeCl_3$) ile emdirilen kumaşa pirol ile plazma işlemi	6	1	$1,5*10^9$
Pamuklu kumaş	Demir(III) klorür($FeCl_3$) ile emdirilen kumaşa pirol ile plazma işlemi	6	10	$5,1*10^8$
Pamuklu kumaş	Demir(III) klorür($FeCl_3$) ile emdirilen kumaşa pirol ile plazma işlemi	16	1	$1,2*10^9$
Pamuklu kumaş	Demir(III) klorür($FeCl_3$) ile emdirilen kumaşa pirol ile plazma işlemi	16	10	$4,8*10^8$

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Materyal ve Cihazlar

2.1.1 Kimyasal ve Yardımcı Maddeler

Denemelerde Tablo 2.1’de özellikleri verilen kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Tablo 2.1 Denemelerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Tanımları

Kimyasal Madde	Marka	Tanımı
Asetilen, %99 (Gaz)	Güneş Gaz	Monomer
Azot, %99 (Gaz)	Habaş	Monomer
Anilin, %98 (Sıvı)	Sigma	Monomer
Amonyak, %28-30 (Sıvı)	Merck	Monomer
Pirol, %98 (Sıvı)	Aldrich	Monomer
Sodyum sülfür, %98-99 (Katı, Mol ağır: 78,042gr/mol)	Horasan Kimya	Polimer
İyot, %99 (Katı, Mol ağır: 253,81gr/mol)	Kimetsan	Monomer

2.1.2 Kumaş

Denemelerde 13 denye polipropilen lifleri kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan polipropilen liflerin, plazma cihazının çeperlerine temas etmemesi için, plazma işleminin gerçekleştiği odanın iç çapı büyüklüğünde ene sahip bir kartonun etrafına bu liflerin düzenli bir şekilde sarılması ile elde edilen numuneler kullanılmıştır.

2.1.3 Cihaz ve Makinalar

Denemelerde Tablo 2.2’de özellikleri belirtilen cihazlar ve makinalar kullanılmıştır.

Tablo 2.2 Denemede kullanılan cihazlar ve makinalar

Cihazlar ve Makinalar	Tanımı
Diener marka Pico RF tipi ve baratron sistemli plazma cihazı	Plazma polimerizasyonu işlemi
Keithley 6517 elektrometre	Numunelerin yüzey dirençlerinin belirlenmesi
Perkin Elmer marka Fourier Transform Infra-Red Spectrofotometresi (FTIR-ATR)	Kaplanan liflerin kimyasal yapılarının ve bağlarının saptanması

2.2 Plazma Polimerizasyonu Yöntemi İle PP Liflerin Yüzeyine İletken Polimerlerin Kaplanması İşlemi

Çalışmada plazma polimerizasyonu tekniği ile PP liflerin yüzeyi iletken polimerler ile kaplanmıştır.

Plazma işleminin polimerizasyon etkisiyle yüzeyde ince bir iletken tabakanın oluşturulması amaçlanmıştır. Çalışmada monomer seçimi ve işlem parametrelerine bağlı olarak iletken özelliklere sahip bir tabaka oluşturulmuştur.

Çalışmada kendiliğinden iletken polimerler(anilin, asetilen ve pirol) ve bunlarla birlikte azot(N_2), amonyak(NH_3), sodyum sülfür(Na_2S) ve iyot(I_2) kullanılmıştır.

Amonyak ve azot, asetilen ile birlikte kullanılmıştır. Bu gazlar, asetilen gazının yüzeye daha iyi tutunmasını sağlayan maddeler olmalarının yanında asetilen gazının elektriksel özelliklerini tamamlayıcı özelliğe sahiptirler(Chen ve diğer., 2007). İyot

ise pirol ile birlikte kullanılmıştır. Denemeler sonunda iyotun pirol gibi birçok elementin elektriksel iletkenliğini arttırdığı görülmüştür(John, Kumar, 2002). Sodyum sülfür asetilen ile birlikte kullanılmıştır. Bu madde vinil tipi monomerlerle kullanılmazsa yüzey üzerinde polimer kaplama yapamaz. Bu yüzden birçok çalışmada plazma polimerizasyon tekniği kullanılarak bu maddelerin birlikte kullanılması ile yüzeyde oluşturulan polimer kaplamanın elektriksel iletkenliği incelenmiştir. Elektriksel iletkenliğin arttığı görülmüştür(Başarı ve diğer., 2005).

İşlemi kısaca anlatacak olursak, öncelikle plazma polimerizasyonu işleminin gerçekleşeceği cihazda ki (Diener marka Pico RF tipi ve baratron sistemli plazma cihazı) vakum odası içersine, odanın çeperlerine değmeyecek şekilde, hazırlanan PP lif numuneleri yerleştirildi. Oda içersindeki basınç değerini veren basınç göstergesi 0,01 i gösterene kadar oda vakumlandı. Daha sonra monomerler, oda içersine deneme koşullarında verilen akış oranında gönderildi. Akış oranı cihazın ön kısmında bulunan iğne valfler ile ayarlandı. Bu valfler 45 birime bölünmüş olup dakikada geçen standart kübik santimetre(sccm) birimi ile ölçüm yapmaktadır. Monomerlerin cihazdaki oda içersine dolması ve birden fazla monomer kullanımında oda içersine homojen bir dağılımın gerçekleşmesi için yaklaşık 10 dk beklendi. Bu süre sonunda işlem süresi ve plazma gücü ayarlanıp plazma işlemi başlatıldı. Son olarak da işlem süresi bittiğinde monomer girişi kapatıldı ve oda tekrar yaklaşık 10 dakika vakum altında bekletildi. Daha sonra işlem görmüş numuneler cihazdan çıkarılıp poşetlendi.

Her örnek için aynı yol izlenmiştir. Ancak monomer, monomer akış oranı, plazma gücü ve plazma süresi deneme koşullarında belirtildiği gibi değişmektedir. Buna bağlı olarak da işlem sırasında sırasıyla, plazma işlemi öncesinde vakum altında, oda içersine monomer akışı sırasında, plazma işlemi sırasında, plazma işlemi sonrasında vakum altında plazma cihazından okunan basınç değerlerinde değişiklik görüldü.

Bir diğer değişiklik de monomer olarak pirol/I₂ kullanılan denemeler için yapıldı. Kullanılan plazma cihazı içerdiği vakum odasını ısıtma özelliğine sahip. Vakum odasının içine bir ısı duyargacı yerleştirilmiştir. Böylece yapı parçaları yüzey ısını

ölçülebilir durumdadır ve böylece ısıtma plakası olmadan oda ısısını gösteren ısı göstergesi ile oda içerisi istenilen sıcaklığa ayarlanabilmektedir. Cihazın bu özelliğinden yararlanarak işlem verilen deneme koşulları ile vakum odası sıcaklığı 80°C'ye sıcaklığa ayarlanarak gerçekleştirildi.

2.3 Deneme Koşulları

Deneme koşulları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 2.3 Deneme koşulları

Numune No	Numune	Başlatıcı	Monomer Akış Oranı sccm(**)	Plazma Gücü (W)	Plazma Süresi (dk)	Basınc (mbar) (*)
1	PP lifler	Asetilen	20	10	2	0,01-0,26-0,28-0,01
2	PP lifler	Asetilen	20	10	5	0,01-0,26-0,28-0,01
3	PP lifler	Asetilen	20	10	10	0,01-0,26-0,28-0,01
4	PP lifler	Asetilen	20	20	2	0,01-0,26-0,28-0,01
5	PP lifler	Asetilen	20	20	5	0,01-0,26-0,3-0,01
6	PP lifler	Asetilen	20	20	10	0,01-0,26-0,28-0,01
7	PP lifler	Asetilen	20	30	2	0,01-0,28-0,28-0,01
8	PP lifler	Asetilen	20	30	5	0,01-0,26-0,28-0,01
9	PP lifler	Asetilen	20	30	10	0,01-0,26-0,28-0,01
10	PP lifler	Asetilen	20	40	2	0,01-0,28-0,28-0,01
11	PP lifler	Asetilen	20	40	5	0,01-0,28-0,28-0,01
12	PP lifler	Asetilen	20	40	10	0,01-0,26-0,28-0,01
13	PP lifler	Asetilen/NH ₃	20/20	20	2	0,01-0,4-0,4-0,01
14	PP lifler	Asetilen/NH ₃	20/20	20	5	0,01-0,4-0,4-0,01
15	PP lifler	Asetilen/NH ₃	20/20	20	10	0,01-0,4-0,42-0,01
16	PP lifler	Asetilen/NH ₃	20/20	30	2	0,01-0,42-0,42-0,01
17	PP lifler	Asetilen/NH ₃	20/20	30	5	0,01-0,42-0,42-0,01
18	PP lifler	Asetilen/NH ₃	20/20	30	10	0,01-0,4-0,4-0,01
19	PP lifler	Asetilen/NH ₃	20/20	40	2	0,01-0,4-0,4-0,01
20	PP lifler	Asetilen/NH ₃	20/20	40	5	0,01-0,42-0,42-0,01
21	PP lifler	Asetilen/NH ₃	20/20	40	10	0,01-0,4-0,4-0,01
22	PP lifler	Asetilen/Na ₂ S	20/5	10	2	0,01-0,32-0,3-0,01
23	PP lifler	Asetilen/Na ₂ S	20/5	10	5	0,01-0,34-0,34-0,01

24	PP lifler	Asetilen/Na ₂ S	20/5	10	10	0,01-0,32-0,32-0,01
25	PP lifler	Asetilen/Na ₂ S	20/5	20	2	0,01-0,34-0,34-0,01
26	PP lifler	Asetilen/Na ₂ S	20/5	20	5	0,01-0,34-0,36-0,01
27	PP lifler	Asetilen/Na ₂ S	20/5	20	10	0,01-0,34-0,36-0,01
28	PP lifler	Asetilen/Na ₂ S	20/5	30	2	0,01-0,34-0,34-0,01
29	PP lifler	Asetilen/Na ₂ S	20/5	30	5	0,01-0,34-0,34-0,01
30	PP lifler	Asetilen/Na ₂ S	20/5	30	10	0,01-0,32-0,34-0,01
31	PP lifler	Asetilen/Na ₂ S	20/5	40	2	0,01-0,4-0,42-0,01
32	PP lifler	Asetilen/Na ₂ S	20/5	40	5	0,01-0,4-0,42-0,01
33	PP lifler	Asetilen/Na ₂ S	20/5	40	10	0,01-0,4-0,42-0,01
34	PP lifler	Asetilen/N ₂	20/20	10	2	0,01-0,38-0,4-0,01
35	PP lifler	Asetilen/N ₂	20/20	10	5	0,01-0,4-0,42-0,01
36	PP lifler	Asetilen/N ₂	20/20	10	10	0,01-0,4-0,42-0,01
37	PP lifler	Asetilen/N ₂	20/20	20	2	0,01-0,4-0,42-0,01
38	PP lifler	Asetilen/N ₂	20/20	20	5	0,01-0,42-0,42-0,01
39	PP lifler	Asetilen/N ₂	20/20	20	10	0,01-0,42-0,42-0,01
40	PP lifler	Asetilen/N ₂	20/20	30	2	0,01-0,4-0,42-0,01
41	PP lifler	Asetilen/N ₂	20/20	30	5	0,01-0,42-0,42-0,01
42	PP lifler	Asetilen/N ₂	20/20	30	10	0,01-0,42-0,42-0,01
43	PP lifler	Asetilen/N ₂	20/20	40	2	0,01-0,4-0,42-0,01
44	PP lifler	Asetilen/N ₂	20/20	40	5	0,01-0,42-0,42-0,01
45	PP lifler	Asetilen/N ₂	20/20	40	10	0,01-0,42-0,42-0,01
46	PP lifler	Pirol/I ₂	20/20	10	2	0,01-0,38-0,4-0,01
47	PP lifler	Pirol/I ₂	20/20	10	5	0,01-0,38-0,4-0,01
48	PP lifler	Pirol/I ₂	20/20	10	10	0,01-0,38-0,4-0,01
49	PP lifler	Pirol/I ₂	20/20	20	2	0,01-0,4-0,4-0,01
50	PP lifler	Pirol/I ₂	20/20	20	5	0,01-0,4-0,4-0,01
51	PP lifler	Pirol/I ₂	20/20	20	10	0,01-0,38-0,4-0,01
52	PP lifler	Pirol/I ₂	20/20	30	2	0,01-0,38-0,4-0,01
53	PP lifler	Pirol/I ₂	20/20	30	5	0,01-0,4-0,4-0,01
54	PP lifler	Pirol/I ₂	20/20	30	10	0,01-0,4-0,4-0,01
55	PP lifler	Pirol/I ₂	20/20	40	2	0,01-0,4-0,4-0,01
56	PP lifler	Pirol/I ₂	20/20	40	5	0,01-0,38-0,4-0,01
57	PP lifler	Pirol/I ₂	20/20	40	10	0,01-0,38-0,4-0,01
58	PP lifler	Anilin	20	10	2	0,01-0,28-0,3-0,01
59	PP lifler	Anilin	20	10	5	0,01-0,28-0,3-0,01
60	PP lifler	Anilin	20	10	10	0,01-0,26-0,3-0,01

61	PP lifler	Anilin	20	20	2	0,01-0,26-0,3-0,01
62	PP lifler	Anilin	20	20	5	0,01-0,28-0,3-0,01
63	PP lifler	Anilin	20	20	10	0,01-0,3-0,32-0,01
64	PP lifler	Anilin	20	30	2	0,01-0,28-0,3-0,01
65	PP lifler	Anilin	20	30	5	0,01-0,28-0,3-0,01
66	PP lifler	Anilin	20	30	10	0,01-0,26-0,28-0,01
67	PP lifler	Anilin	20	40	2	0,01-0,3-0,32-0,01
68	PP lifler	Anilin	20	40	5	0,01-0,28-0,3-0,01
69	PP lifler	Anilin	20	40	10	0,01-0,3-0,32-0,01

(*)Sırasıyla; plazma işlemi öncesinde vakum altında, oda içersine monomer akışı sırasında, plazma işlemi sırasında, plazma işlemi sonrasında vakum altında plazma cihazından okunan basınç değerleri
 **Hacim birimi olup, dakikada geçen standart kübik santimetre anlamını taşımaktadır. 1scem, 0,001lt'ye denk gelmektedir.

2.4 Değerlendirmede Kullanılan Test ve Analiz Yöntemi

2.4.1 Yüzey Direnci Analizi

Keithley 6517 elektrometre kullanılmıştır. Numunelere 400V voltaj uygulanıp geçen akımdan direnç bulunmuştur. ASTM D 257-99 kullanılarak yüzey direnci oda sıcaklığında(22 °C) ölçülmüştür. Numuneden en az üç farklı bölgeden ölçüm alınıp ortalaması alınmıştır.

2.4.2 FTIR-ATR Analizi

Çeşitli iletken polimerler ile kaplanan PP lifler absorpsiyon spektrası 4000-400cm⁻¹ bölgesinde kaplama aparatı ile birlikte FTIR spektrofotometresi (Perkin Elmer Inc., Beaconsfields, UK) kullanılarak oda sıcaklığında tespit edilmiştir.

BÖLÜM ÜÇ

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. Yüzey Direnci Analizi Sonuçları

PP lifleri yüzeyine plazma polimerizasyonu ile yapılan kaplama işleminde, çeşitli işlem koşullarında çeşitli polimerler kullanıldı. Kullanılan her çeşit polimer için aynı plazma güçleri(10, 20, 30 ve 40W) ve plazma süreleri(2, 5 ve 10dk) uygulandı.

3.1.1 Asetilen Kullanılarak Elde Edilen Yüzeyin Yüzey Direnci Analiz Sonuçları

Tablo 3.1, PP liflerinin yüzeyine plazma polimerizasyonu yöntemi ile asetilen kaplanarak elde edilen yüzeyin yüzey direnci değerlerini göstermektedir.

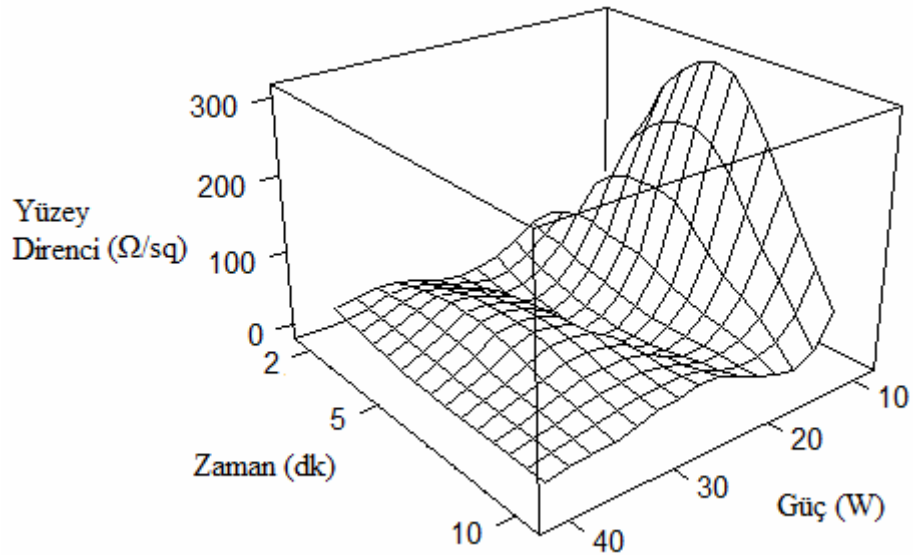
Tablo 3.1 Asetilen kullanılarak yapılan denemelerin yüzey direnci değerleri

Örnek no	Plazma Gücü(W)	Süre(dk)	Yüzey Direnci(Ω /sq)
İşlem Görmemiş	-	-	1.4×10^{14}
1	10	2	$1,67 \times 10^{10}$
2	10	5	$2,9 \times 10^{11}$
3	10	10	$5,64 \times 10^{10}$
4	20	2	$4,05 \times 10^{10}$
5	20	5	$4,65 \times 10^9$
6	20	10	$1,99 \times 10^{10}$
7	30	2	$1,75 \times 10^{10}$
8	30	5	$5,01 \times 10^{10}$
9	30	10	$2,64 \times 10^{10}$
10	40	2	$2,41 \times 10^{10}$
11	40	5	$7,71 \times 10^9$
12	40	10	$4,32 \times 10^9$

Yüzey direnci ölçümleri, elde ettiğimiz yüzeyin iletkenliği hakkında bilgi vermektedir. Direnç ile iletkenlik değeri ters orantılıdır. Yani, elde ettiğimiz yüzey direnci değerleri ne kadar düşük ise elde ettiğimiz yüzeyin iletkenliği o kadar yüksektir karşılaştırmasını yapmamızı sağlar.

PP lifleri yüzey direnci ölçümleri Keithley 6517 elektrometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. PP liflerinin işlem görmeden önceki iletkenlik değeri $\approx 1.4 \cdot 10^{14} \Omega/\text{sq}$ değerindedir. Asetilen ile yapılan denemeler sonucunda yüzey direnci değerlerinde azalma görülmüştür. Böylece PP liflerin yüzeyine kaplanan asetilenin, örneklerin iletkenlik değerini arttırdığını söyleyebiliriz. En düşük yüzey direnci değerleri $4,32 \cdot 10^9$ (40W-10dk), $4,65 \cdot 10^9$ (20W-5dk) ve $7,71 \cdot 10^9$ (40W-5dk) Ω/sq 'dur.

Asetilen, PP lif yüzeyine çeşitli plazma işlem koşullarında kaplanmıştır. Çeşitli işlem koşulları sonunda elde edilen değerleri kıyaslamak için şekil 3.1'den yararlanabiliriz.



Şekil 3.1 Plazma gücü ve plazma süresinin asetilen kullanılarak elde edilen yüzeyin yüzey direnci üzerine etkisi (Yüzey direnci değerleri $\cdot 10^9$ değerindedir)

En iyi iletkenlik değerini veren deneme koşulları sırasıyla 40W-10dk, 20W-5dk ve 40W-5dk'dır. En iyi iletkenlik değerini veren işlem koşulu 40W plazma gúcünde elde edilmiştir. Bu gúcte plazma s¼resi arttıka iletkenlik değerinin arttığı g¼r¼lmektedir. Bir de 20W-5dk ile 40W-10dk deneme koşullarında elde edilen y¼zey direnci değerleri arasında çok b¼y¼k bir fark g¼r¼lmemektedir. Buradan d¼ř¼k g¼ç ve işlem s¼relerinde de iyi iletkenlik sonuçlarının elde edilebileceğini çıkarabiliriz.

3.1.2 Asetilen/NH₃ Kullanılarak Elde Edilen Y¼zeyin Y¼zey Direnci Analiz Sonuçları

Tablo 3.2, PP liflerinin y¼zeyine plazma polimerizasyonu y¼ntemi ile asetilen/NH₃ kaplanarak elde edilen y¼zeyin y¼zey direnci değerlerini g¼stermektedir.

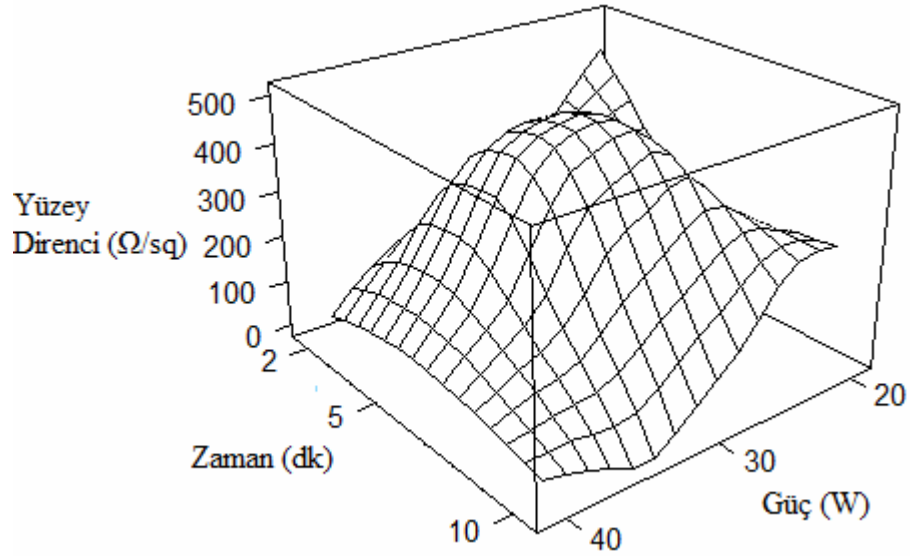
Tablo 3.2 Asetilen/NH₃ kullanılarak yapılan denemelerin y¼zey direnci değerleri

rnek no	Plazma G¼c¼(W)	S¼re(dk)	Y¼zey Direnci(Ω /sq)
İşlem G¼rmemiř	-	-	$1,4 \times 10^{14}$
13	20	2	$4,54 \times 10^{11}$
14	20	5	$2,43 \times 10^{11}$
15	20	10	$2,4 \times 10^{11}$
16	30	2	$1,9 \times 10^{11}$
17	30	5	$4,47 \times 10^{11}$
18	30	10	$1,74 \times 10^{10}$
19	40	2	$2,49 \times 10^{10}$
20	40	5	$6,34 \times 10^{10}$
21	40	10	$1,49 \times 10^{10}$

Asetilen/NH₃ kullanılan denemelerde 10W plazma g¼c¼nde plazma hali g¼r¼lmedięi için işlem koşulları 20W g¼çten başlatılmıştır. İşlem sonunda elde edilen y¼zey direnci değerleri işlem g¼rmemiř PP lifi y¼zey direnci değerlerinden d¼ř¼kt¼r. Buradan kullanılan asetilen/NH₃'¼n PP lifinin iletkenliğini arttırdığı

söylenbilir. En düşük yüzey direnci değerleri $14,9 \cdot 10^9$ (40W-10dk), $17,4 \cdot 10^9$ (30W-10dk) ve $24,9 \cdot 10^9$ (40W-2dk) Ω/sq 'dir.

Asetilen/ NH_3 , PP lif yüzeyine çeşitli plazma işlem koşullarında kaplanmıştır. Çeşitli işlem koşulları sonunda elde edilen değerleri kıyaslamak için şekil 3.2'den yararlanabiliriz.



Şekil 3.2 Plazma gücü ve plazma süresinin asetilen/ NH_3 kullanılarak elde edilen yüzeyin yüzey direnci üzerine etkisi (Yüzey direnci değerleri $\cdot 10^9$ değerindedir)

En iyi iletkenlik değerini veren deneme koşulları sırasıyla 40W-10dk, 30W-10dk ve 40W-2dk'dır. En iyi iletkenlik değeri 20, 30 ve 40W plazma güçlerinde 10dk'lık işlem süresinde elde edilmiştir. 10dk'lık işlem süresinde plazma gücü arttıkça iletkenlik değeri de artmıştır. Ancak 20W-10dk ile 30W-10dk deneme koşullarında elde edilen yüzey direnci değerleri arasında $225,3 \cdot 10^9 \Omega/\text{sq}$ fark varken; 30W-10dk ile 40W-10dk deneme koşullarında elde edilen yüzey direnci değerleri arasında $2,5 \cdot 10^9 \Omega/\text{sq}$ fark vardır. Buradan 30W ile 40W plazma güçlerinden sonra yüzey direncinde dolayısıyla elde edilen iletkenlikte büyük bir fark oluşmamıştır.

3.1.3 Asetilen/Na₂S Kullanılarak Elde Edilen Yüzeyin Yüzey Direnci Analiz Sonuçları

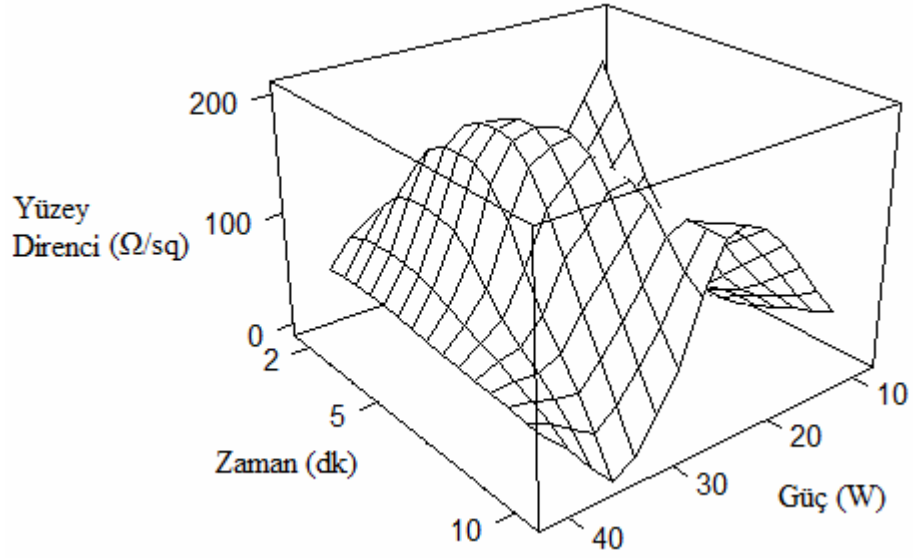
Tablo 3.3, PP liflerinin yüzeyine plazma polimerizasyonu yöntemi ile asetilen/Na₂S kaplanarak elde edilen yüzeyin yüzey direnci değerlerini göstermektedir.

Tablo 3.3 Asetilen/Na₂S kullanılarak yapılan denemelerin yüzey direnci değerleri

Örnek no	Plazma Gücü(W)	Süre(dk)	Yüzey Direnci(Ω /sq)
İşlem Görmemiş	-	-	$1,4 \times 10^{14}$
22	10	2	$1,7 \times 10^{11}$
23	10	5	$3,05 \times 10^{10}$
24	10	10	$3,8 \times 10^{10}$
25	20	2	$5,4 \times 10^{10}$
26	20	5	$4,95 \times 10^{10}$
27	20	10	$1,4 \times 10^{11}$
28	30	2	$7,45 \times 10^{10}$
29	30	5	$1,9 \times 10^{11}$
30	30	10	$5,6 \times 10^9$
31	40	2	$5,25 \times 10^{10}$
32	40	5	$5,1 \times 10^{10}$
33	40	10	$3,85 \times 10^{10}$

Yüzey direnci değerleri göz önüne alındığında, plazma polimerizasyonu işlemi sonunda elde edilen yüzey direnci değerleri işlem görmemiş PP lifi yüzey direnci değerlerinden düşüktür. Buradan kullanılan asetilen/Na₂S'ün PP lifinin iletkenliğini arttırdığı söylenebilir. En düşük yüzey direnci değerleri $5,6 \times 10^9$ (30W-10dk), $30,5 \times 10^9$ (10W-5dk) ve 38×10^9 (10W-10dk) Ω /sq'dur.

Asetilen/Na₂S, PP lif yüzeyine çeşitli plazma işlem koşullarında kaplanmıştır. Çeşitli işlem koşulları sonunda elde edilen değerleri kıyaslamak için Şekil 3.3'den yararlanabiliriz.



Şekil 3.3 Plazma gücü ve plazma süresinin asetilen/Na₂S kullanılarak elde edilen yüzeyin yüzey direnci üzerine etkisi (Yüzey direnci değerleri *10⁹ değerindedir)

En düşük yüzey direnci değerini veren deneme koşulları sırasıyla 30W-10dk, 10W-5dk ve 10W-10dk'dır. 10W-5dk işlem koşulu kısa süreli ve ekonomik bir plazma işlemidir ancak 30W-10dk işlem koşulunda elde edilen yüzey direnci arasında $\approx 25 \cdot 10^9 \Omega/\text{sq}$ fark vardır.

3.1.4 Asetilen/N₂ Kullanılarak Elde Edilen Yüzeyin Yüzey Direnci Analiz Sonuçları

Tablo 3.4, PP liflerinin yüzeyine plazma polimerizasyonu yöntemi ile asetilen/N₂ kaplanarak elde edilen yüzeyin yüzey direnci değerlerini göstermektedir.

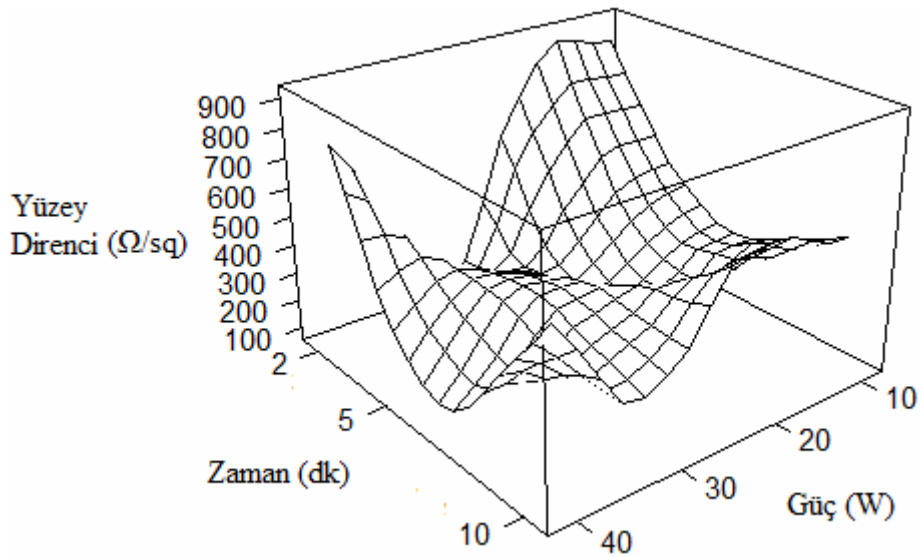
Tablo 3.4 Asetilen/N₂ kullanılarak yapılan denemelerin yüzey direnci değerleri

Örnek no	Plazma Gücü(W)	Süre(dk)	Yüzey Direnci(Ω/sq)
İşlem Görmemiş	-	-	$1.4 \cdot 10^{14}$
34	10	2	$8,65 \cdot 10^{11}$
35	10	5	$4,35 \cdot 10^{11}$
36	10	10	$5,2 \cdot 10^{11}$

37	20	2	$7,85 \times 10^{11}$
38	20	5	$2,8 \times 10^{11}$
39	20	10	$6,0 \times 10^{11}$
40	30	2	$1,5 \times 10^{11}$
41	30	5	$3,55 \times 10^{11}$
42	30	10	$2,95 \times 10^{11}$
43	40	2	$7,5 \times 10^{11}$
44	40	5	$1,55 \times 10^{11}$
45	40	10	$6,13 \times 10^{11}$

Plazma polimerizasyonu işlemi sonunda elde edilen yüzey direnci değerleri işlem görmemiş PP lifi yüzey direnci değerlerinden düşüktür. Buradan kullanılan asetilen/N₂'nin PP lifinin iletkenliğini arttırdığı söylenebilir. En düşük yüzey direnci değerleri 150×10^9 (30W-2dk), 155×10^9 (40W-5dk) ve 280×10^9 (20W-5dk) Ω/sq 'dur.

Asetilen/N₂, PP lif yüzeyine çeşitli plazma işlem koşullarında kaplanmıştır. Çeşitli işlem koşulları sonunda elde edilen değerleri kıyaslamak için şekil 3.4'den yararlanabiliriz.



Şekil 3.4 Plazma gücü ve plazma süresinin asetilen/N₂ kullanılarak elde edilen yüzeyin yüzey direnci üzerine etkisi (Yüzey direnci değerleri $\times 10^9$ değerindedir)

En düşük yüzey direnci değerini veren deneme koşulları sırasıyla 30W-2dk, 40W-5dk ve 20W-5dk'dır. En iyi iletkenlik değerini veren 30W plazma gücü ve 2dk plazma süresi deneme koşuluna kıyasla aynı sürede 10, 20 ve 40W güçlerde en yüksek yüzey direnci değerleri yani düşük iletkenlik görülmektedir.

3.1.5 Pirol/I₂ Kullanılarak Elde Edilen Yüzeyin Yüzey Direnci Analiz Sonuçları

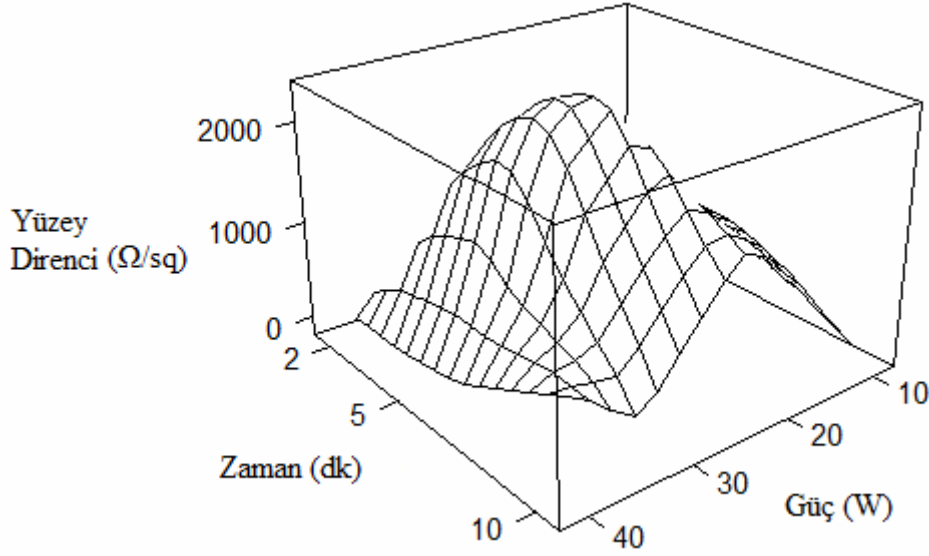
Tablo 3.5, PP liflerinin yüzeyine plazma polimerizasyonu yöntemi ile Pirol/I₂ kaplanarak elde edilen yüzeyin yüzey direnci değerlerini göstermektedir.

Tablo 3.5 Pirol/I₂ kullanılarak yapılan denemelerin yüzey direnci değerleri

Örnek no	Plazma Gücü(W)	Süre(dk)	Yüzey Direnci(Ω /sq)
İşlem Görmemiş	-	-	1.4×10^{14}
46	10	2	$3,45 \times 10^{11}$
47	10	5	$6,95 \times 10^{11}$
48	10	10	$4,45 \times 10^{10}$
49	20	2	$7,55 \times 10^{11}$
50	20	5	$1,3 \times 10^{12}$
51	20	10	$1,25 \times 10^{12}$
52	30	2	$4,25 \times 10^9$
53	30	5	$2,21 \times 10^{12}$
54	30	10	$6,05 \times 10^{11}$
55	40	2	$5,2 \times 10^9$
56	40	5	$6,9 \times 10^{10}$
57	40	10	$7,65 \times 10^{11}$

Plazma polimerizasyonu işlemi sonunda elde edilen yüzey direnci değerleri işlem görmemiş PP lifi yüzey direnci değerlerinden düşüktür. Buradan kullanılan pirol/I₂'nin PP lifinin iletkenliğini arttırdığı söylenebilir. En düşük yüzey direnci değerleri $4,25 \times 10^9$ (30W-2dk), $5,2 \times 10^9$ (40W-2dk) ve $44,5 \times 10^9$ (10W-10dk) Ω /sq'dur.

Pirol/I₂, PP lif yüzeyine çeşitli plazma işlem koşullarında kaplanmıştır. Çeşitli işlem koşulları sonunda elde edilen değerleri kıyaslamak için şekil 3.5'den yararlanabiliriz.



Şekil 3.5 Plazma gücü ve plazma süresinin Pirol/I₂ kullanılarak elde edilen yüzeyin yüzey direnci üzerine etkisi (Yüzey direnci değerleri *10⁹ değerindedir)

En düşük yüzey direnci değerlerini veren deneme koşulları 30W-2dk, 40W-2dk ve 10W-10dk'dır. 2dk plazma süresinde 30 ve 40W güçlerdeki iletkenlik birbirine çok yakındır ve 40W güçte yüzey direnci değeri yaklaşık 10⁹ artmıştır. 5dk'lık işlem sürelerinde 10, 20 ve 30W plazma güçlerinde yüzey direnci değerleri sırayla artarken 40W güçte çok büyük bir farkla bu değer düşmüştür ve 69*10⁹ Ω/sq değerindedir.

3.1.6 Anilin Kullanılarak Elde Edilen Yüzeyin Yüzey Direnci Analiz Sonuçları

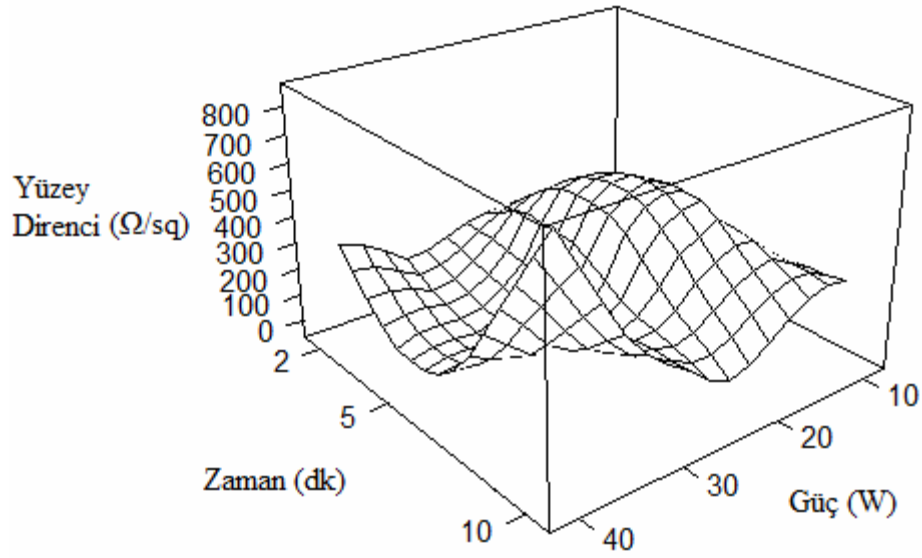
Tablo 3.6, PP liflerinin yüzeyine plazma polimerizasyonu yöntemi ile anilin kaplanarak elde edilen yüzeyin yüzey direnci değerlerini göstermektedir.

Tablo 3.6 Anilin kullanılarak yapılan denemelerin yüzey direnci değerleri

Örnek no	Plazma Gücü(W)	Süre(dk)	Yüzey Direnci(Ω /sq)
İşlem Görmemiş	-	-	$1,4 \times 10^{14}$
58	10	2	$3,85 \times 10^9$
59	10	5	$1,4 \times 10^{11}$
60	10	10	$2,6 \times 10^{11}$
61	20	2	$2,15 \times 10^{11}$
62	20	5	$4,95 \times 10^{11}$
63	20	10	$1,2 \times 10^{11}$
64	30	2	$1,95 \times 10^{11}$
65	30	5	$1,13 \times 10^{11}$
66	30	10	$2,5 \times 10^{11}$
67	40	2	$3,05 \times 10^{11}$
68	40	5	$4,15 \times 10^{10}$
69	40	10	$8,15 \times 10^{11}$

Plazma polimerizasyonu işlemi sonunda elde edilen yüzey direnci değerleri işlem görmemiş PP lifi yüzey direnci değerlerinden düşüktür. Buradan kullanılan anilinin PP lifinin iletkenliğini arttırdığı söylenebilir. En düşük yüzey direnci değerleri $3,9 \times 10^9$ (10W-2dk), $41,5 \times 10^9$ (40W-5dk) ve 113×10^9 (30W-5dk) Ω /sq'dir.

Anilin, PP lif yüzeyine çeşitli plazma işlem koşullarında kaplanmıştır. Çeşitli işlem koşulları sonunda elde edilen değerleri kıyaslamak için şekil 3.6'den yararlanabiliriz.



Şekil 3.6 Plazma gücü ve plazma süresinin anilin kullanılarak elde edilen yüzeyin yüzey direnci üzerine etkisi (Yüzey direnci değerleri $\cdot 10^9$ değerindedir)

Çeşitli işlem koşulları sonrası en düşük yüzey direnci değerini veren işlem koşulları sırasıyla 10W-2dk, 40W-5dk ve 30W-5dk'dır. Ancak en iyi iletkenlik değeri diğerlerine göre büyük bir fark göstermektedir. En iyi iletkenlik değerini veren işlem koşulu(10W-2dk) hem en kısa sürede hem de en düşük basınçta işlem koşullarını ifade etmektedir. 10W güçte 2, 5 ve 10dk'lık işlem sürelerinde iletkenlik sırasıyla artmaktadır.

3.1.7 Çeşitli İletken Polimerler Kullanılan Denemelerin Yüzey Direnci Sonuçlarının Karşılaştırılması

Tablo 3.7, plazma polimerizasyonu yöntemi ile farklı koşullarda çeşitli iletken polimerler(asetilen, asetilen/ NH_3 , asetilen/ Na_2S , asetilen/ N_2 , pirol/ I_2 ve anilin) kullanılarak işlem gören PP liflerinin en iyi iletkenlik sağladığı koşulları ve en düşük yüzey direnci değerlerini göstermektedir.

Tablo 3.7 Çeşitli iletken polimerler ile işlem gören PP liflerinin en düşük yüzey direnci değerleri ve işlem koşulları

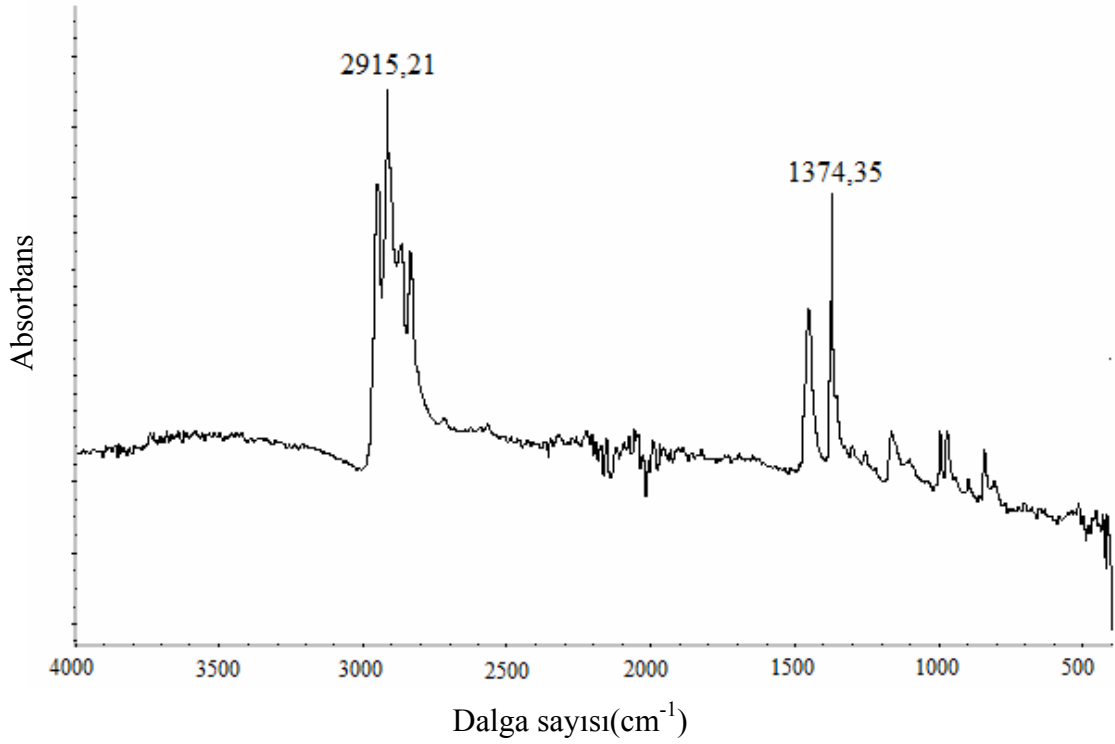
Örnek no	Kullanılan polimer	İşlem koşulları	Yüzey direnci değerleri(Ω/sq)
12	Asetilen	40W-10dk	$4,32 \cdot 10^9$
21	Asetilen/ NH_3	40W-10dk	$14,9 \cdot 10^9$
30	Asetilen/ Na_2S	30W-10dk	$5,6 \cdot 10^9$
42	Asetilen/ N_2	30W-10dk	$150 \cdot 10^9$
52	Pirol/ I_2	30W-2dk	$4,25 \cdot 10^9$
58	Anilin	10W-2dk	$3,9 \cdot 10^9$

Anilin kullanılan denemenin 10W plazma gücü ve 2dk işlem süresi deneme koşullarında en yüksek iletkenlikte olduğu görülmektedir. Pirol/ I_2 ve asetilen ile yapılan denemelerin yüzey direnci değerleri anilin ile yapılan denemelerdeki yüzey direnci değerlerine yakındır. Ancak düşük işlem gücü ve süresinde en düşük yüzey direnci değerini anilin ile yapılan denemeler vermektedir. Bu işlem hem kısa sürede yapılmaktadır hem de ekonomiktir. Bunların yanında asetilen/ N_2 ile yapılan denemeler en yüksek yüzey direnci değerlerine sahiptir. Asetilen ile birlikte kullanılan NH_3 , N_2 ve Na_2S plazma polimerizasyonu işlemi sırasında asetilenin iletkenlik değerini artırması amacı kullanılmıştır. Ancak istenilen sonuç elde edilememiştir.

3.2 FTIR-ATR Analizi Sonuçları

3.2.1 İşlem Görmemiş PP Lifi FTIR-ATR Analizi Sonuçları

İşlem görmemiş PP lifinin FTIR spektrumu Şekil 3.7'de verilmiştir. İşlem görmemiş PP lifinde 1374 (C-H gerilimi) ve 2915 (C- CH_3 gerilimi) cm^{-1} dalga sayısında PP'nin karakteristik pikleri gözlemlenmiştir(Başarı ve diğer, 2006). Bu da C-H gerilimi ve türevlerinin titreşim yaptığı dalga sayısına ait değerlerdir(Anonim, 2009).



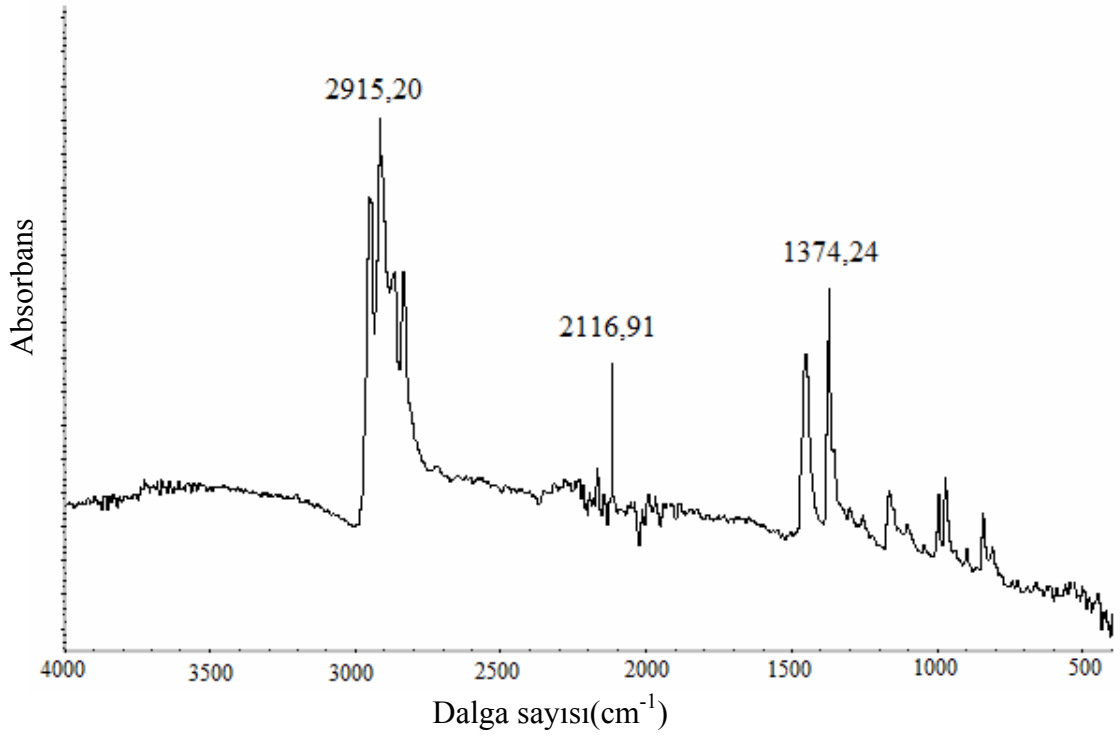
Şekil 3.7 İşlem görmemiş PP lifinin FTIR-ATR spektrumu

3.2.2 Asetilen, Asetilen/ NH_3 , Asetilen/ Na_2S , Pirol/ I_2 ile işlem görmüş PP lifinin FTIR-ATR Analizi Sonuçları

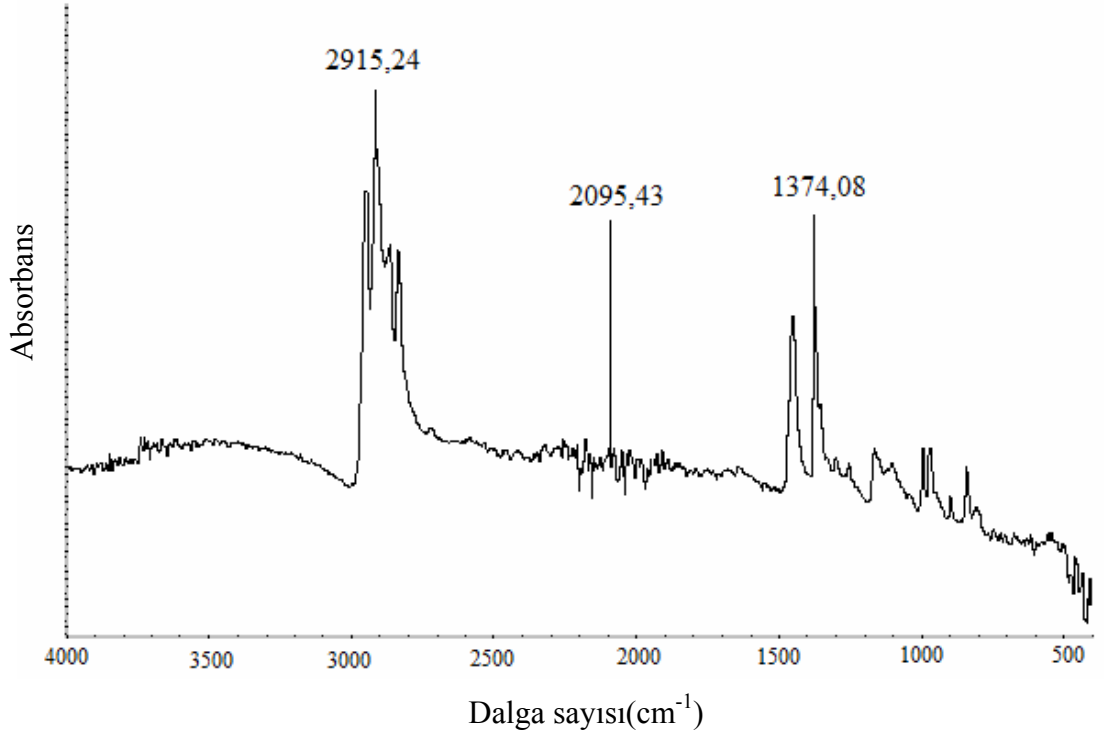
Plazma polimerizasyonu yöntemi kullanılarak asetilen, asetilen/ NH_3 , asetilen/ Na_2S , pirol/ I_2 'ün PP lifleri üzerine kaplanması işlemi sonrası elde edilen materyalin FTIR spektrumları Şekil 3.8, Şekil 3.9, Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12, Şekil 3.13, Şekil 3.14, Şekil 3.15 ayrı ayrı verilmiştir. Bir de işlem görmemiş kumaş ile 5, 12, 18, 21, 23, 30, 52 ve 55 nolu örneklerin FTIR-ATR spektrumları üst üste Şekil 3.16'da verilmiştir.

Analiz için kullanılan örnekler; en düşük ilk iki yüzey direnci değerinin elde edildiği; 5(20W-5dk plazma koşulunda asetilen ile yapılan deneme), 12(40W-10dk plazma koşulunda asetilen ile yapılan deneme), 18(30W-10dk plazma koşulunda asetilen/ NH_3 ile yapılan deneme), 21(40W-10dk plazma koşulunda asetilen/ NH_3 ile yapılan deneme), 23(10W-5dk plazma koşulunda ile asetilen/ Na_2S yapılan deneme), 30(30W-10dk plazma koşulunda asetilen/ Na_2S ile yapılan deneme), 52(30W-2dk

plazma koşulunda pirol/I₂ ile yapılan deneme) ve 55(40W-2dk plazma koşulunda pirol/I₂ ile yapılan deneme) numaralı örneklerdir. Şekil 3.16'da PP lifinin karakteristik pikleri ile işlem görmüş diğer PP liflerinin pikleri çakışmıştır. Ancak bu pikler farklı absorbans değerlerini vermişlerdir. Bu da bize PP lifleri üzerine farklı işlemlerin uygulandığını göstermektedir.

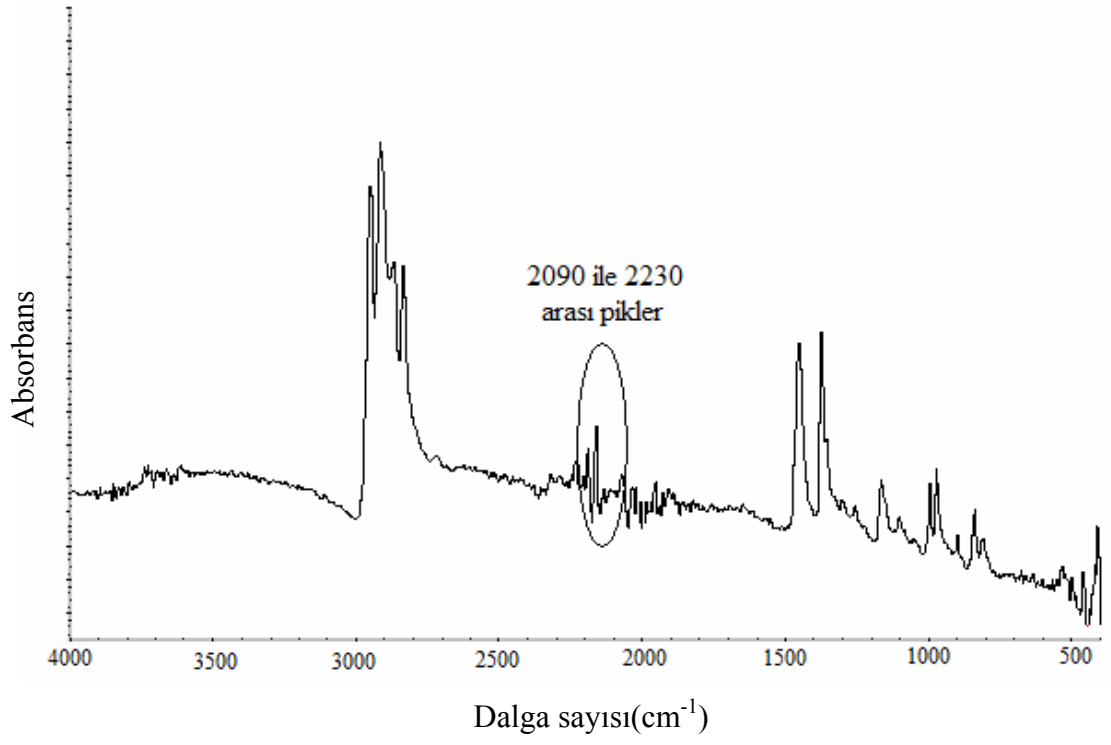


Şekil 3.8 5 nolu örneğin FTIR-ATR spektrumu

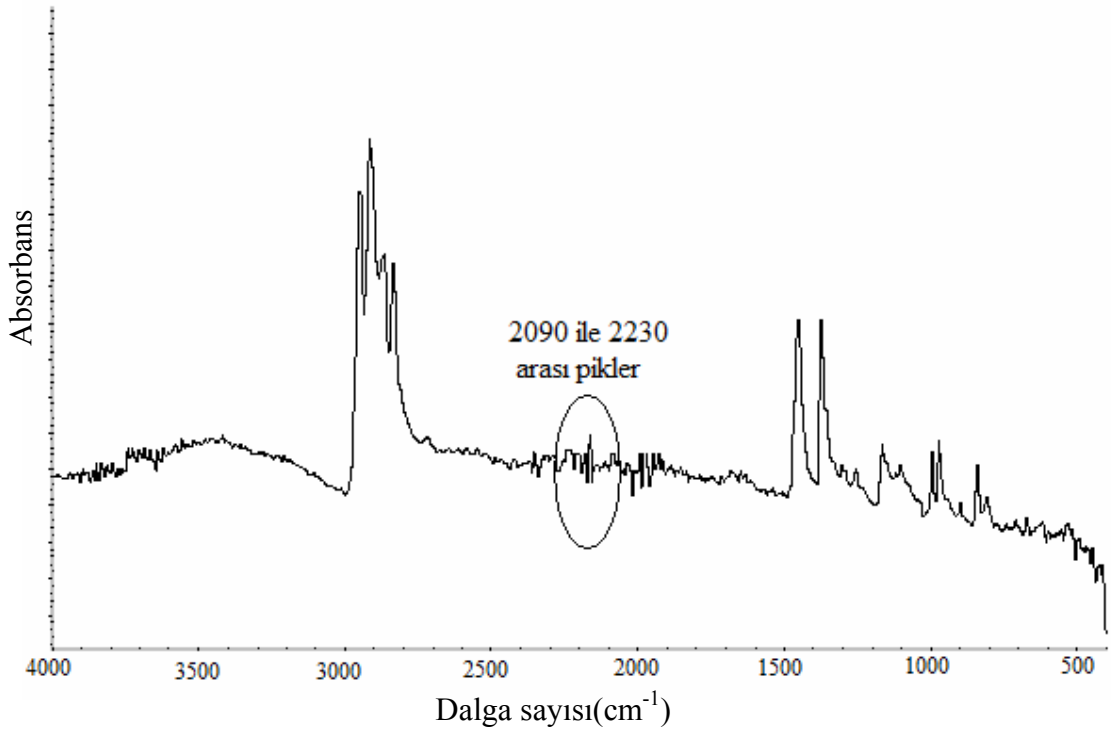


Şekil 3.9 12 nolu örneğin FTIR-ATR spektrumu

Asetilen kullanılan 5 ve 12 nolu örneklerin, 1374(C-H gerilim) dalga sayısında PP'nin karakteristik pikleri ile çakışan piklerinin absorbans değerlerinde artış görülmektedir. Buradan PP lifi yüzeyinde asetilenin bulunduğu söylenebilir. 2095 ve 2116 cm^{-1} dalga sayısında pik veren üç bağı C \equiv C alkin grubu; asetilenin yapısında bulunan gruplardır(Chen ve diğer. 2007).

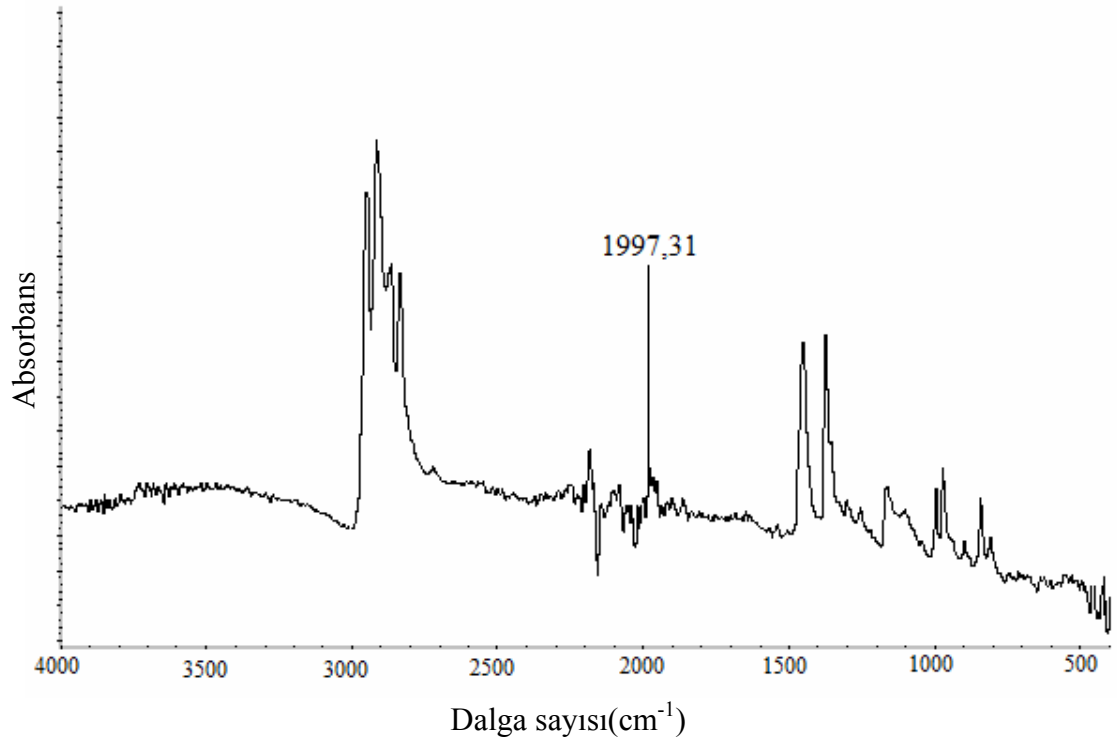


Şekil 3.10 18 nolu örneğin FTIR-ATR spektrumu

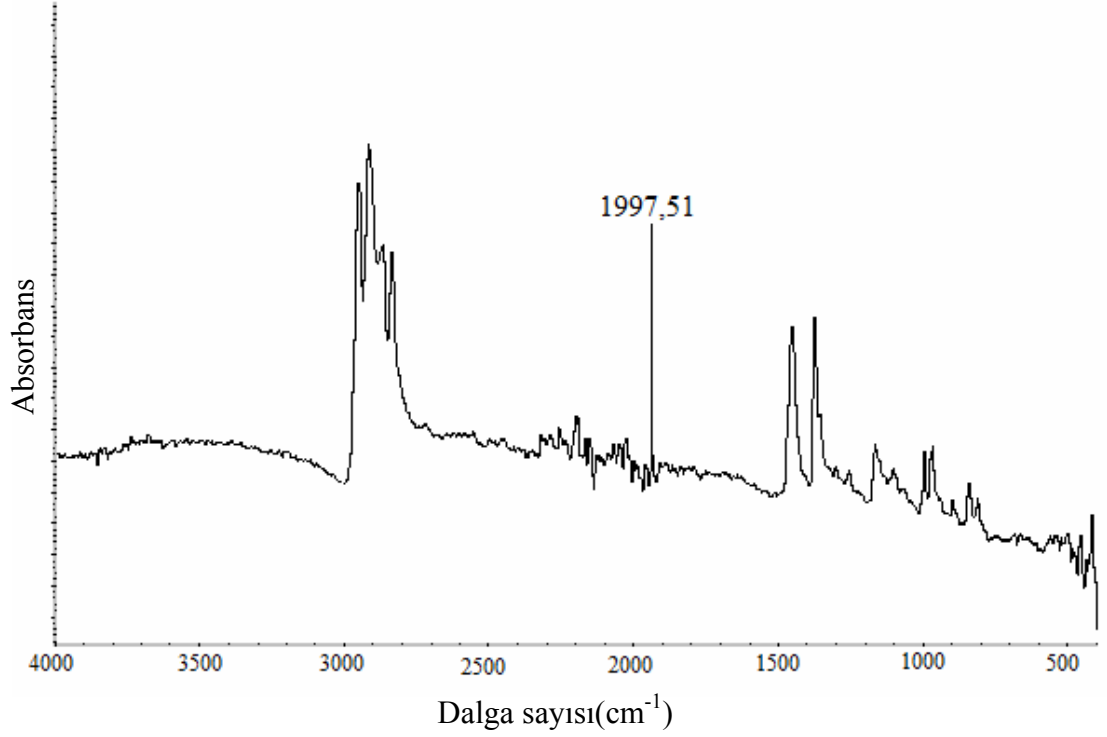


Şekil 3.11 21 nolu örneğin FTIR-ATR spektrumu

$C\equiv C$ alkin grubu 2090 ile 2230cm^{-1} dalga sayısı aralığında pik vermektedir. Nitril grupları($C\equiv N$), yaklaşık olarak bu dalga sayısı aralığına denk gelmektedir. Buradan bu grupların üst üste olduğu söylenebilir. Bu gruplar 18 ve 21 numaralı asetilen/ NH_3 ile işlem gören örneklerde görülmüştür(Chen ve diğer. 2007). Bunun dışında asetilene ait olan piklerde bu örneklerin FTIR-ATR spektrumlarında gözlemlenmektedir.

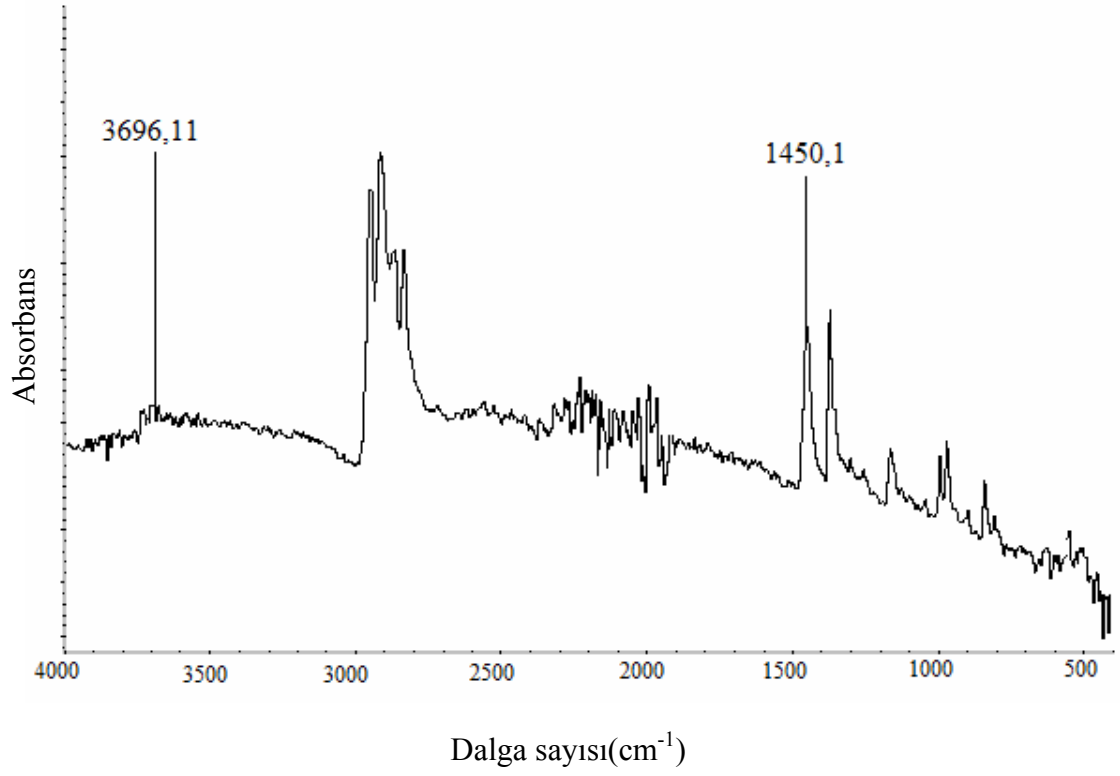


Şekil 3.12 23 nolu örneğin FTIR-ATR spektrumu

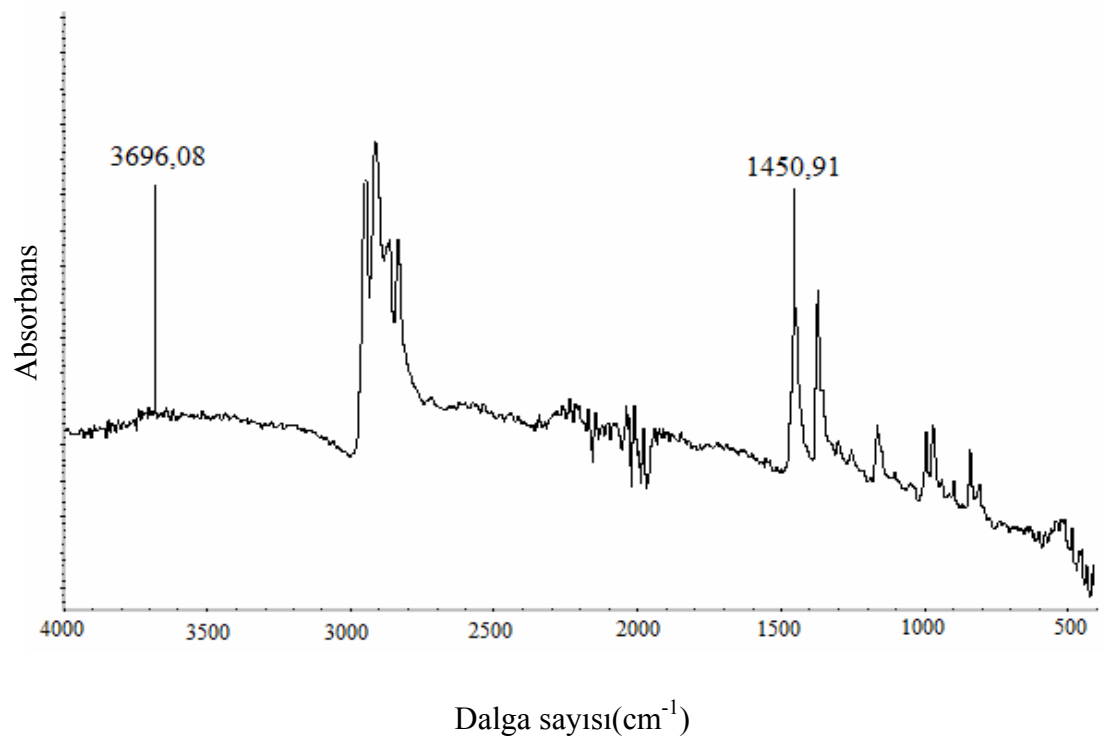


Şekil 3.13 30 nolu örneğin FTIR-ATR spektrumu

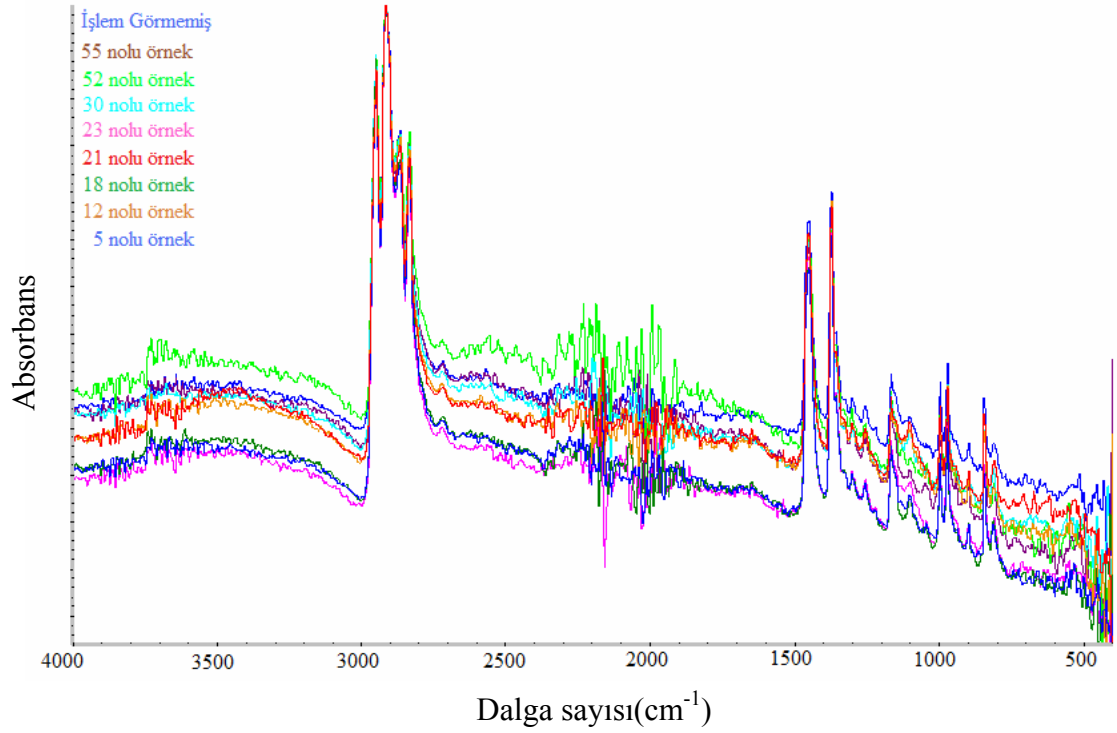
23 ve 30 numaralı asetilen/ Na_2S ile işlem gören örneklerde, C-N geriliminin titrettiği, 1997 cm^{-1} dalga sayısında pik veren ve bu gerilimin özel bir kolu olan $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ grubu görülmüştür. Bunun dışında asetilenin pik verdiği dalga sayısı değerleri gözlemlenmiştir(Anonim, 2009).



Şekil 3.14 52 nolu örneğin FTIR-ATR spektrumu



Şekil 3.15 55 nolu örneğin FTIR-ATR spektrumu



Şekil 3.16 işlem görmemiş, 55, 52, 30, 23, 21, 18, 12 ve 5 nolu örneklerin FTIR-ATR spektrumu

52 ve 55 numaralı pirol/I₂ ile işlem gören liflerde; 3696 cm⁻¹ dalga sayısında N-H gerilimi titreşim yapmaktadır. Bu örneklerde, işlem görmemiş PP lifinde görülen C-H bağlarının pik verdiği absorbans değerlerinde artış görülmüştür. Buradan pirolün lif yüzeyinde bulunduğu söylenebilmektedir(Morales, Olayo, Cruz ve Olayo, 2002). Ayrıca 1450 cm⁻¹ dalga sayısında pirol halkasındaki C=C gerilimini vermiştir ve bu pik diğer örneklere göre en yüksek absorbans değerine sahiptir(Su ve Irah, 1998). Bunun dışında bu pikin diğer örneklere göre daha geniş olması da iyotun varlığını göstermektedir(Wang, Neoh ve Kang, 2004).

BÜLÜM DÖRT

SONUÇLAR

Bu çalışma, PP liflerin yüzeyine plazma işlemi ile iletken polimerlerin kaplanması esasına dayanmaktadır. Bu amaçla çeşitli iletken polimerler kullanılmıştır. Elde edilen yüzeylerin iletkenliği yüzey direnci analizi ile ve morfolojik özellikleri ise FTIR analizi yöntemi ile incelenmiştir. Elde ettiğimiz sonuçları birkaç cümlede toparlayacak olursak;

Yüzey direnci analizi sonunda en iyi iletkenlik değeri, yani en düşük yüzey direnci değeri; $3,9 \cdot 10^9 \Omega/m^2$ olan; 58 nolu numuneye ait işlem koşulları (10W plazma gücü ve 2dk işlem süresi) ile elde edilmiştir. Bu işlem koşullarında plazma polimerizasyonu yöntemi ile PP lifleri anilin ile kaplanmıştır.

Azot, amonyak ve sodyum sülfürün asetilen ile birlikte kullanıldığında, bu monomerlerin asetilenin iletkenlik özelliğine yeterince bir katkıda bulunmadığı görülmüştür. Asetilenin tek başına kullanıldığı örneklerde daha iyi iletkenlik sonucu elde edilmiştir. Örneğin; 20W-2dk işlem koşullarında, asetilen/azot'un birlikte çalışıldığı işlem koşullarında yüzey direnci $7,85 \cdot 10^{11} \Omega/m^2$, asetilen/amonyak'ın birlikte çalışıldığı işlem koşullarında yüzey direnci $4,54 \cdot 10^{11} \Omega/m^2$ ve asetilen/sodyum sülfür'ün birlikte çalışıldığı işlem koşullarında yüzey direnci $5,4 \cdot 10^{10} \Omega/m^2$ iken tek başına asetilenin kullanıldığı durumda $4,5 \cdot 10^{10}$ dur.

İşlem görmemiş PP lifinin karakteristik pikleri (1374 (C-H gerilimi) ve 2915 (C-CH₃ gerilimi) cm^{-1} dalga sayısında) ile çeşitli polimerler kullanılan 2 adet en düşük direnç değerine sahip örneklerden alınan FTIR spektrumlarına ait piklerin çakıştığı görülmektedir. Ancak farklı polimerler kullanıldığı için piklerin absorbans değerleri değişiklik göstermektedir.

PP lifi yüzeyine asetilen ile yapılan kaplamada da PP lifinde bulunan C-H gerilimi bulunmaktadır. Ancak asetilen ile işlem görmüş örnekte 1374 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen absorbans değerinde artış görülmüştür. Buradan asetilenin yüzeye bağlandığı sonucu çıkarılabilir. Ayrıca; 2095 ve 2116 cm^{-1} dalga sayısında pik veren üç bağlı $\text{C}\equiv\text{C}$ alkin grubu; asetilenin yapısında bulunan gruplardır.

$\text{C}\equiv\text{C}$ alkin grubu 2090 ile 2230cm^{-1} dalga sayısı aralığında pik vermektedir. Bunun yanında nitril grupları($\text{C}\equiv\text{N}$) da yaklaşık olarak bu dalga sayısı aralığında pik vermektedir. Asetilen/amonyak ile işlem gören örnekler incelendiğinde; nitril grupları ile alkin gruplarının üst üste olduğu söylenebilir.

Asetilen/sodyum sülfür ile işlem gören örneklerde ise, C-N geriliminin titreştiği, 1997 cm^{-1} dalga sayısında pik veren ve bu gerilimin özel bir kolu olan $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ grubu görülmüştür. Bu da ortamda kükürtün varlığını açıklamaktadır.

Pirolün lif yüzeyinde bulunup bulunmadığını kontrol etmek için, Pirol/ I_2 ile işlem gören liflerde; 3696 cm^{-1} dalga sayısında N-H gerilimine bakılmıştır. Bunun dışında bu örneklerde, işlem görmemiş PP lifinde görülen C-H bağlarının pik verdiği absorbans değerlerinde artış görülmüştür. Ayrıca 1450 cm^{-1} dalga sayısında pirol halkasındaki $\text{C}=\text{C}$ gerilimi görülmüştür ve bu pik diğer örneklere göre en yüksek absorbans değerine sahiptir.

Ayrıca pirol/iyot kullanılan örneklerde 1450 cm^{-1} dalga sayısında ki pikin diğer örneklere göre daha geniş olması da iyotun varlığını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Akbarov, D., Baymurov, B., Westbroek, P., Akbarov, R., Declerck, K., ve Kiekens, P. (2006). Development of electroconductive polyacrylonitrile fibers through chemical metallization and galvanisation. *Journal Of Applied Electrochemistry*, 36(4), 411–418.
- Akalın, M. ve Merdan N. (22.Temmuz.2008). *Teknik tekstiller*, 24.Temmuz.2008, www.tekstilbilgi.com/TeknikTekstil.ppt.
- Aniołczyk, H., Koprowska, J., Mamrot, P. ve Lichawska, J. (2004). Application of electrically conductive textiles as electromagnetic shields in physiotherapy. *Fibres and Textiles*, 12(4), 47-50.
- Anonim. (1991). *Plasma processing of materials: scientific opportunities and technological challenges* (2. baskı). Washington: National Academies Press.
- Anonim. (26 Ekim 2009). *Polymer rheology - basic equations and flow behavior*. 30 Ekim 2009, <http://www.che.lsu.edu/faculty/dooley/rheo1.htm>.
- Anonim. (2 Aralık 2009). *Infrared spectroscopy correlation table*. 14 Aralık 2009, http://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy_correlation_table.
- Basarir, F., Choi, E. Y., Moon, S. H., Song, K. C. ve Yoon, T. H. (2006). Electrochemical properties of polypropylene membranes modified by the plasma polymerization coating of SO₂/acetylene. *Journal Of Applied Polymer Science*, 99(6), 3692–3699.
- Bhat, N., Seshadri, D. ve Radhakrishnan, S. (2004). Preparation, characterization and performance of conductive fabrics: cotton + PANi. *Text Res Jour*, 74(2), 155-166.

- Bowman, D. ve Matters, B. R. (2005). Conductive fibre prepared from ultra-high molecular weight polianiline for smart fabric and interactive textile applications. *Synthetic Metals*, 154(1), 29-32.
- Chen, K., Wei, T., Li, M., Wu, H., Tang, T., Wang, C. ve Tu, Y. (2007). Chemical characterization of plasma-polymerized films from acetylene and nitrogen-containing mixtures and their ethanol vapor sensitivity, *Radiation Physics and Chemistry*. 76(6), 941–950.
- Cireli, A. ve Kutlu, B. (Ekim, 2007). *Plazma teknolojisinin tekstillerde kullanımı ve tekstil materyalleri üzerindeki etkileri*. 2. Tekstil Teknolojileri ve Tekstil Makinaları Kongresi, VI Oturum konuşması, Gaziantep.
- Costa, T. H. C., Feitor, M. C., Alves, C., Freire, P. B. ve Bezerra C. M. (2005). Effects of gas composition during plasma modification of polyester fabrics, *Science Direct*, 173(1), 40-43.
- Cruz, G. J., Morales, J. ve Olayo, R. (1999). Films obtained by plasma polymerization of pyrrole, *Thin Solid Films*, 342(1), 119-126.
- Drachev, A. I., Demirova, E. N. ve Gilman, A. B. (2008). Polymer films prepared from aniline in direct-current discharge. *High Energy Chemistry*, 42(2), 64-68.
- Ermel, V., Frey, H. Kurrat, M., Lehmen, K. H., Mayr, M. ve Thomas, H. (18 Kasım 2008). *Conductivity of ion implanted textile*. 25 Kasım 2008, http://www.htee.tubs.de/forschung/veroeffentlichungen/VER_Surface_Science_Paris.pdf.
- Grill, A. (1993). *Cold plasma in materials fabrication* (1. Baskı), New York: IEEE pres.

- Goeckner, M. J. (24 Ekim 2009). *Aspects of plasma processing*. 30 Ekim 2009, http://www.utdallas.edu/~goeckner/plasma_sci_class/Plasma%20Process%203%20Types.pdf.
- Hernandez, R. A., Diaz, F., Waltman, R. ve Bargon, J. (1983). Surface characterisation of thin films prepared by plasma and electrochemical polymerizations, *American Chemical Society*. 88(15), 3333-3337.
- Hosono, K., Matsubara, I., Murayama, N., Shin, W. ve Izu, N. (2005). The sensitivity of 4-ethylbenzenesulfonic acid-doped plasma polymerized polypyrrole films to volatile organic compounds. *Thin Solid Films*, 484(1), 396 – 399.
- Hossain, M. M., Hegemann, D. Herrmann, A. S. ve Chabreck, P. (2006). Contact angle determination on plasma-treated poly(ethylene terephthalate) fabrics and foils. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 1452–1458.
- Inagaki, N., Tasaka, S. ve Takami, Y. (1990). Durable and hydrophobic surface modification by plasma polymers deposited from acetylene/hexafluoroacetone ethylene/hexafluoroacetone, and ethane/hexafluoroacetone mixtures. *Journal of Applied Polymer Science*, 41(5), 965-973.
- Jiamming, J., Wei, P., Shenlin, Y. ve Guang, L. (2005). Electrically conductive panidbsa/co-pan composite fibers prepared by wet spinning. *Synthetic Metals*, 149(2), 181-186.
- Jiang, S. Q., Kan, C. W., Yuen, C. W. M. ve Wong, W. K. (2008). Electroless nickel plating of polyester fiber, *Journal of Applied Polymer Science*. 108, 2630–2637.
- John, R. K. ve Kumar, D. S. (2002). Structural, electrical, and optical studies of plasma-polymerized and iodine-doped poly pyrrole. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(9), 1856–1859.

- Kayacan, O., (Mart 2008). *Akıllı giysi dizaynı üzerine bir araştırma*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Kim, H. K., Byun, S. W., Jeong, S. H., Hong, Y. K., Joo, J., Song, S. K., Park, Y. H. ve Lee, J.Y. (2002). Environmental stability of EMI shielding PET fabric/polypyrrole composite. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 377, 369-372.
- Kim, T. W., Woo, H. Y., Jung, W. G., Ihm, D. W. ve Kim, J. Y. (2009). On the mechanism of conductivity enhancement in plasma treated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films. *Thin Solid Films*, 517(14), 4147–4151.
- Knittel, D. ve Schollmeyer, E. (2009). Electrically High-Conductive Textiles. *Synthetic Metals*, 159(14), 1433–1437.
- Koncar, V., Kim, B., Devaux, E., Dufour, C. ve Viallier, P. (2004). Electrical and morphological properties of pp and pet conductive polymer fibers. *Synthetic Metals*, 146, 167-174.
- Kruse, A., Schlett, V., Baalman, A. ve Hennecke, M. (1993). Structural investigations of electrical conducting plasma polymerized films from 2-iodothiophene, *Fresenius J Anal Chem*, 346(1), 284-289.
- Kumar, R. (2006). Effect of DC glow discharge treatment on surface resistivity of thin films of polypropylene (PP) and polystyrene (PS). E-MRS Fall Meeting, Symposium D.
- Lieberman, M. A. ve Lichtenberg, A. J. (2005). *Principles of plasma discharges and materials processing* (2. baskı). Canada: Wiley-Interscience publishing.
- Lin L. H., Wang, C., Chen, C. ve Chen, K. (2006). Water-repellency and antibacterial activities of plasma-treated cleavable silicone surfactants on nylon fabrics. *Surface & Coatings Technology*, 201, 674–678.

- Maruyama, R. (2004). Electrical property of fullerene films polymerized by argon plasma treatment. *NSTI-Nanotech*, 3(1), 206-209.
- Mathai, C. J., Saravanan, S., Jayalekshmi, S., Venkitachalam, S. ve Anantharaman, M.R. (2003). Conduction mechanism in plasma polymerized aniline thin films. *Materials Letters*, 57(5), 2253– 2257.
- Mathai, C. J., Saravanan, S., Anantharaman, M. R., Venkitachalam, S. ve Jayalekshmi, S. (2002). Characterization of low dielectric constant polyaniline thin film synthesized by ac plasma polymerization technique. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35(3), 240–245.
- Meoli, D. ve May-Plumlee, T. (2002). Interactive electronic textile development: a review of Technologies. *Journal of Textile and Apparel Technology and Management*, 2(2), 1-10.
- Micušík, M., Nedelčev, T., Omastová, M., Krupa, I., Olejníková, K., Fedorko, P. ve Chehimi, M. M. (2007). Conductive polymer-coated textiles: the role of fabric treatment by pyrrole-functionalized triethoxysilane. *Synthetic Metals*, 157, 914–923.
- Morales, J. (2002). Plasma polymerization of random polyaniline-polypyrrole-iodine copolymers. *Journal Of Polymer Science*, 85(12), 268-270.
- Morales, J., Cruz, G. J., Castillo-Ortega, M. M. ve Olayo, R. (1997). Synthesis of polyaniline films by plasma polymerization. *Synthetic Metals*, 88(6), 213-218.
- Morales, J., Olayo, M., G., Cruz, G., J., Castillo-Ortega, M., M. ve Olayo, R. (2000). Electronic conductivity of pyrrole and aniline thin films polymerized by plasma. *Journal Of Polymer Science*, 38(24), 3247-3255.

- Morales, J., Olayo, M. G., Cruz, G. J. ve Olayo, R. (2002). Synthesis By Plasma and Characterisation of Bilayer Aniline-Pyrrole Thin Films Doped with Iodine. *Journal of Polymer Science, Part B*, 40, 1850-1856.
- Mottaghitalab, V., Spinks, G. M. ve Wallace, G. (2006). The development and characterisation of polyaniline—single walled carbon nanotube composite fibres using 2-acrylamido-2 methyl-1-propane sulfonic acid (AMPSA) through one step wet spinning process. *Polymer*, 47(14), 4996-5002.
- Mustafaev, M. (2001). *Polimer Kimyası*, İstanbul: Çağlayan Kitabevi.
- Nastase, C., Mihaiescub, D., Nastasea, F., Moldovan, A. ve Stamatina, I. (2004). Effect of p-toluene sulphonic acid doping on the properties of plasma polymerized aniline thin films. *Synthetic Metals*, 147(3), 133–138.
- Nastase, C., Nastase, F., Dumitru, A., Ionescu, M. ve Stamatina, I. (2005). Thin film composites of nanocarbons-polyaniline obtained by plasma polymerization technique. *Composites, Part A*, 36(44), 481–485.
- Oh, K., W., Kim, S., H. ve Kim, E. (2001). Improved surface characteristics and the conductivity of polyaniline- nylon 6 fabrics by plasma treatment. *Journal Of Applied Polymer Science*, 81(3), 684-694.
- Olayo, M. G., Cruz, G. J., Ordon˜ez, E., Morales, J. ve Olayo, R. (2004). Molecular simulation of plasma polymerized polyaniline–iodine compounds. *Polymer*, 45(10), 3565–3575.
- Olayo, M. G., Enriquez, M. A., Cruz, G. J., Morales, J. ve Olayo, R. (2006). Polymerization of halogenated anilines by plasma. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(55), 4682–4689.

- Onar, N., Akşit, A., Ebeoğlugil, M., Birlik, I., Çelik, E. ve Özdemir, İ. (Aralık 2007). *Baryum ferrit katkılı anilin çözeltisi ile kaplanan kumaşların iletkenlik ve manyetik özellikleri*. III. Uluslararası Teknik Tekstiller Kongresi, İstanbul, 198-206.
- Öztarhan, A., Brown, I. Bakkaloğlu, C., Watt, G., Evans, P., Oks, E. Nikolaev, A. ve Tek, Z. (2005). Metal vapour vacuum arc ion implantation facility. *Surface & Coatings Technology*, 196(1), 327–332.
- Paterno, L. G., Manolache, S. ve Denes, F. (2002). Synthesis of polyaniline–type thin layer structures under low-pressure RF-plasma condition. *Synthetic Metals*, 30(1), 85-97.
- Pauquet, J.R. ve Berthelon, N. (18 Ekim 2008). *Effect additives of polypropylene fibers*. 24 Ekim 2008, <http://www.ciba.com/centexbel2002.pdf>.
- Pomfret, S. J., Adams, P. N., Comfort, N. P. ve Monkman, A. P. (1999). Advances in processing routes for conductive polyaniline fibres. *Synthetic Metals*, 101(1), 724-725.
- Rajan, K., John, D. ve Kumar, S. (2002). Structural, electrical, and optical studies of plasma-polymerized and iodine-doped polypyrrole. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(9), 1856–1859.
- Saklakoğlu, N. ve Saklakoğlu, İ. E. (08 Eylül 2009). *İyon implantasyonu prosesinin metalurjik yapısı*. 11 Eylül 2009, www.metalurji.org.tr/dergi/dergi138/d138_7277.pdf.
- Saravanan, S., Joseph Mathai, C., Venkatachalam, S. ve Anantharaman, M. R. (2004). Low k thin films based on RF plasma-polymerized aniline. *New Journal of Physics*, 64(6), 1367-2630.

- Shahidi, S., Ghoranneviss, M., Moazzenchi, B., Anvari, A. ve Rashidi, A. (2007). Effect of coating aluminium with low temperature plasma of argon and oxygen on cotton fabrics. *Surface and Coating Technology*, 201(1), 5646-5650.
- Shishoo, R. (2007). *Plasma technologies for textiles* (1.baskı). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Skotheim, T. A. ve Reynolds, J. (2007). *Handbook of conducting polymers* (1. Baskı). Gainesville: CRC publishing.
- Skotheim, T. A. ve Reynolds, J. (2006). *Conjugated polymers* (3.Baskı). Gainesville: CRC publishing.
- Suave, M. ve Lobodzinski, M. M. (2006). Biopotential fiber sensor. *Journal of Electrocardiology*, 39(1), 41-46.
- Su, W. ve Irah, J. (1998). Effects of electrochemical process parameters on the synthesis and properties of polypyrrole coating on steel. *Synthetic Metals*, 95, 159-167.
- Şahin, H., T. (2007). Pyrrole thin deposited on paper by pulsed RF plasma. *Central European Journal Of Chemistry*, 5(3), 824-834.
- Tiyek, İ. ve Bozdoğan, F. (23 Temmuz 2009). *Yaş çekim yöntemiyle akrilik lif üretim safhalarında lif iç yapısında meydana gelen değişikliklerin geniş açı x-ışını difraksiyonu ile incelenmesi*. 30 Temmuz 2009, www.tekstilvekonfeksiyon.com/pdf/20090723130607.pdf.
- Thompson, W. B. (1962). *An introduction to plasma physics, addison-wesley series in advanced physics* (1.baskı). Cambridge: Addison-Wesley Publishing Inc.

- Uçar, N., Demir, A., Uçar, M. ve Beskisiz, E. (25 Ekim 2009). *Filament üretimi esnasında filament içine ya da kanalına katı ve sıvı malzemelerin yerleştirilmesine yönelik yeni bir çalışma.* 30 Ekim 2009, www.tekstilvekonfeksiyon.com/pdf/20090603120342.pdf.
- Wang, J., Neoh, K. G., Zhao, L. E. ve Kang, T. (2002). Plasma polymerization of aniline on different surface functionalized substrate. *Journal Of Colloidal And Interface Science*, 23(1), 251-214.
- Wang, J., Neoh, K. G. ve Kang, E. T. (2004). Comparative study of chemically synthesized and plasma polymerized pyrrole and thiophene thin films. *Thin Solid Films*, 446(2), 205–217.
- Westbroek, P., Priniotakis, G. ve Kiekens, P. (2005). *Analytical Electrochemistry in textiles*. Cambridge: Woodhead publishing.
- Yu, B., Qi, L., Ye, J. ve Sun, H. (2007). The Research of radar absorbing property of bicomponent fibers with infrared camouflage. *Journal of Polymer Research*, 14(1), 107-113.
- Yuen, C. W. M., Jiang, S. Q., Kan, C. W. ve Tung, W. S. (2007). Effect of Low Temperature Plasma Treatment on the Electroless Nickel Plating of Polyester Fabric. *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 2046–2053.
- Zajickova, L., Rudakowski, S., Becker, H. W., Meyer, D., Valtr, M. ve Wiesemann, K. (2003). Study of plasma polymerization from acetylene in pulsed R.F. discharges. *Thin Solid Films*, 425(1), 72–84.
- Zhang, F., Halverson, P., Lunt, B. ve Linford, M. (2006). Wet spinning of pre-doped polyaniline into an aqueous solution of a polyelectrolyte. *Synthetic Metals*, 156(14), 932-937.

Zor, M., (13 Ekim 2009). *Maddenin elektriksel elektriksel iletkenlik özellikleri*. 15 Ekim 2008, <http://www.aof.anadolu.edu.tr/kitap/IOLTP/2279/unite06.pdf>.