

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PLAZMA TEKNOLOJİSİ KULLANILARAK
ÇEŞİTLİ DOĞAL VE SENTETİK LİFLERİN
BURUŞMAZLIK VE GÜÇ TUTUŞURLUK
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Bengi KUTLU

Eylül, 2008

İZMİR

**PLAZMA TEKNOLOJİSİ KULLANILARAK
ÇEŞİTLİ DOĞAL VE SENTETİK LİFLERİN
BURUŞMAZLIK VE GÜÇ TUTUŞURLUK
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Tekstil Mühendisliği Bölümü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Bengi KUTLU

**Eylül, 2008
İZMİR**

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

BENGİ KUTLU, tarafından **YRD. DOÇ. DR. AYSUN CİRELİ AKŞİT** yönetiminde hazırlanan “**PLAZMA TEKNOLOJİSİ KULLANILARAK ÇEŞİTLİ DOĞAL VE SENTETİK LİFLERİN BURUŞMAZLIK VE GÜÇ TUTUŞURLUK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Yrd. Doç. Dr. Aysun CİRELİ AKŞİT
.....

Danışman

.....
Prof. Dr. GÜNGÖR BAŞER
.....

Tez İzleme Komitesi Üyesi

.....
Prof. Dr. Mehmet MUTLU
.....

Tez İzleme Komitesi Üyesi

.....
Doç. Dr. Hale KARAKAŞ
.....

Jüri Üyesi

.....
Doç. Dr. A. Merih SARIŞIK
.....

Jüri Üyesi

.....
Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

İlk olarak, bana hem yüksek lisans hem de doktora sürecimde danışmanlık yapan, her iki eğitim aşamamda da ileriye görerek çok değerli, yenilikçi ve öncü konularda çalışmamı ve gelişmemi sağlayan, bilgisini paylaşmaktan kaçınmayan, yalnızca eğitimimde değil yaşamımın her alanında bana yol gösteren, karşılaştığım çıkmazları kolaylıkla aşmam için hiçbir destek ve yardımı esirgemeyen danışmanın Sayın Yrd. Doç. Dr. Aysun CİRELİ AKŞİT'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında değerli eleştirileri ve görüşleri ile bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. Güngör BAŞER'e teşekkür ederim. Plazma teknolojisi üzerine çalışma konusunda laboratuvarının kapılarını açan, plazma teknolojisi ve diğer her konuda bilgisini paylaşan, tez çalışmam sırasında değerli görüşleri ile bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. Mehmet MUTLU'ya teşekkürlerimi sunarım. TÜBİTAK projesi ortağımız AKKİM KİMYA SANAYİ VE TİCARET A.Ş. Ticaret Müdürü Sayın Ahmet Serdar YEĞİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak da, benim var olmamı ve bu noktada olmamı sağlayan, her zaman her konuda sonsuz güvenlerini ve desteklerini hep yanımda hissettiğim, sevgili babam M. Ümit KUTLU'ya ve bir yıl önce hiç beklemediğim bir anda kaybettiğim sevgili annem Sevim KUTLU'ya teşekkür ederim.

Bu doktora tez çalışmamı sevgili annem Sevim KUTLU ve babam M. Ümit KUTLU'ya adıyorum.

Bengi KUTLU

Eylül 2008

Bu doktora tez çalışması, Dokuz Eylül Üniversitesi Rektörlüğü (DEÜ-BAP Proje No. 2005.KB.FEN.050) ve Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırmalar Kurumu tarafından (TÜBİTAK Proje No.105M099) desteklenmiştir.

PLAZMA TEKNOLOJİSİ KULLANILARAK ÇEŞİTLİ DOĞAL VE SENTETİK LİFLERİN BURUŞMAZLIK VE GÜÇ TUTUŞURLUK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZ

Bu tez çalışmasında son yıllarda artan çevre ve sağlık bilinci nedeniyle alternatif yöntemlere yönelen tekstil endüstrisine alternatif oluşturabilecek hiç suyun kullanılmadığı, dolayısıyla atık suyu olmayan, çok çok az kimyasal madde kullanılan ve atık madde oranı da yok denecek kadar az olan plazma teknolojisinin tekstil materyallerin çok madde kullanılan ve çevre ve insan sağlığına zararlı bitim işlemleri olan buruşmazlık ve güç tutuşurluk işlemlerinde uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Pamuklu, yünlü, poliamid ve poliester kumaşların buruşmazlık özelliklerini geliştirilmesi için akrilik asit ve azot plazmaları uygulanmıştır. Güç tutuşurluk özelliklerini geliştirmek için ise silikon monomerleri (hekzametidisilan ve hekzametildisiloksan) kullanılmıştır. Plazma işlem süresi ve uygulanan güç değişken olarak seçilmiş, bu parametrelerin değiştirilmesiyle kumaşların özelliklerinde meydana gelen değişiklikler araştırılmıştır. Kumaşların karakterizasyonu için buruşmazlık açısı ölçümü, dikey halde alev yayılma testi, ıslanabilirlik testleri, kopma mukavemeti ve uzaması ölçümü ile FTIR-ATR ve AFM analizleri uygulanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Plazma, tekstil, akrilik asit, hekzametildisilan, hekzametildisiloksan, azot plazması.

THE IMPROVEMENT OF CREASE RESISTANCE AND FLAME RETARDANCE PROPERTIES OF SOME NATURAL AND SYNTHETIC FIBERS USING PLASMA TECHNOLOGY

ABSTRACT

In the recent years, the textile industry is in search for alternative methods with the increasing consciousness of environment and human health. The plasma technology is such an alternative method as in this technology no water is used (thus no waste water is generated) and very little amount of chemical materials are involved. In this PhD thesis the application of plasma technology to the textile finishing processes such as flame retardancy and crease resistance is investigated, as these finishing processes involve high amount of chemical materials and are considered to be hazardous to the environment and human health.

Plasma applications of acrylic acid and nitrogen are done to improve the crease resistancy properties of cotton, wool, polyamide and polyester fabrics. For the improvements in flame retardancy properties of these fabrics, silicone monomers (hexamethyldisilane and hexamethyldisiloxane) have been used. Plasma process duration and the power applied are taken as the variable parameters and the changes in the properties of the fabrics have been investigated. In order to characterize the fabrics, measurement of wrinkle recovery angle, vertical flammability test, wettability tests and breaking strength test with FTIR-ATR and AFM analysis have been carried out.

Keywords: Plasma, textile, acrylic acid, hexamethyldisilane, hexamethyldisiloxane, nitrogen plasma.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
BÖLÜM İKİ – LİTERATÜR İNCELEMESİ	3
2.1 Plazma Nedir?	3
2.2 Plazma Nasıl Oluşur?	3
2.2.1 Plazma Ortamında Gerçekleşen Reaksiyonlar.....	5
2.3 Plazma Türleri	7
2.3.1 Sıcaklıklarına Göre Plazmalar.....	8
2.3.1.1 Yüksek Sıcaklık Plazmaları (Isıl Dengede Olan Plazmalar)	8
2.3.1.2 Düşük Sıcaklık Plazmaları.....	9
2.3.1.2.1 Sıcak Plazmalar (Bölgesel Isıl Dengede Olan Plazmalar)	9
2.3.1.2.2 Soğuk Plazmalar (Isıl Dengede Olmayan Plazmalar).....	9
2.3.2 Basınçlarına Göre Plazmalar.....	11
2.3.2.1 Atmosferik Basınç Plazmaları	11
2.3.2.2 Düşük Basınç Plazmaları	13
2.3.2.2.1 Düşük Basınç Plazma Cihazları	15
2.4 Yüzeylerin Plazma Teknolojisi ile Modifikasyonu.....	16
2.4.1 Plazma Polimerizasyonu.....	16
2.4.2 Plazma ile Yüzey Aktivasyonu.....	17
2.4.3 Plazma ile Aşındırma.....	17
2.5 Plazma Teknolojisinin Tekstil Materyallerinde Uygulanması.....	18

2.5.1 Tekstil Bitim İşlemleri.....	18
2.5.1.1 Buruşmazlık Bitim İşlemi.....	19
2.5.1.2 Güç Tutuşurluk Bitim İşlemi.....	22
2.5.2 Plazma Teknolojisinin Tekstil Materyallerindeki Uygulamaları.....	27
2.5.2.1 Islanabilirlik.....	28
2.5.2.2 Su İticilik.....	31
2.5.2.3 Güç Tutuşurluk.....	33
2.5.2.4 Kompozit Materyallerin Adhezyonun Artırılması.....	36
2.5.2.5 Liflerin Nem içeriği ve Yüzeylerin Elektrik Dirençleri.....	37
2.5.2.6 Yüzeylerin Fonksiyonelleştirilmesi.....	37
2.6 Çalışmanın Amacı.....	38

BÖLÜM ÜÇ – AZOT PLAZMASININ PAMUKLU KUMAŞ YÜZEYİNE ETKİLERİ..... 40

3.1 Azot Plazmasının Pamuklu Kumaştaki Etkileri.....	40
3.1.1 Kullanılan Materyaller ve İzlenen Yöntem.....	41
3.1.2 İşlem Görmüş Kumaşların Karakterizasyonu.....	42
3.1.2.1 Islanabilirlik Ölçümü.....	42
3.1.2.2 Buruşmazlık Açısı Ölçümü.....	43
3.1.2.3 Kopma Mukavemeti Ölçümü.....	43
3.1.3 Bulgular ve Tartışma.....	43
3.1.3.1 Kumaşların Islanabilirliği.....	44
3.1.3.2 Kumaşların Buruşmazlık Özellikleri.....	45
3.1.3.3 Kumaşların Kopma Mukavemetleri.....	46
3.1.4 Sonuçlar.....	48

BÖLÜM DÖRT – AKRİLİK ASİT MONOMERİNİN PLAZMA POLİMERİZASYONUNUN KUMAŞ YÜZEYLERİNE ETKİLERİ..... 50

4.1 Akrilik Asit Monomerinin Plazma Polimerizasyonunun Pamuklu Kumaştaki Etkileri.....	51
--	----

4.1.1 Kullanılan Materyaller ve İzlenen Yöntem	51
4.1.2 İşlem Görmüş Kumaşların Karakterizasyonu.....	52
4.1.2.1 Islanabilirlik Ölçümü	53
4.1.2.2 Buruşmazlık Açısı Ölçümü.....	53
4.1.2.3 Kopma Mukavemeti Ölçümü.....	54
4.1.3 Bulgular ve Tartışma	54
4.1.3.1 Kumaşların Islanabilirliği	54
4.1.3.2 Kumaşların Buruşmazlık Özellikleri	56
4.1.3.3 Kumaşların Kopma Mukavemetleri.....	58
4.1.4 Sonuçlar	60
4.2 Akrilik Asit Monomerinin Plazma Polimerizasyonunun Yünlü Kumaştaki Etkileri.....	60
4.2.1 Kullanılan Materyaller ve İzlenen Yöntem	60
4.2.2 İşlem Görmüş Kumaşların Karakterizasyonu.....	61
4.2.2.1 Islanabilirlik Ölçümü	61
4.2.2.2 Buruşmazlık Açısı Ölçümü.....	62
4.2.2.3 Kopma Mukavemeti Ölçümü.....	62
4.2.2.4 FTIR-ATR Analizi.....	62
4.2.3 Bulgular ve Tartışma	63
4.2.3.1 Kumaşların Islanabilirliği	63
4.2.3.2 Kumaşların Buruşmazlık Özellikleri	65
4.2.3.3 Kumaşların Kopma Mukavemetleri.....	66
4.2.3.4 FTIR-ATR Analizi.....	68
4.2.4 Sonuçlar	70
4.3 Akrilik Asit Monomerinin Plazma Polimerizasyonunun Poliamid ve Poliester Kumaşlardaki Etkileri	70
4.3.1 Kullanılan Materyaller ve İzlenen Yöntem	70
4.3.2 İşlem Görmüş Kumaşların Karakterizasyonu.....	71
4.3.2.1 Islanabilirlik Ölçümü	71
4.3.2.2 Buruşmazlık Açısı Ölçümü.....	72
4.3.2.3 Kopma Mukavemeti Ölçümü.....	72
4.3.3 Bulgular ve Tartışma	72

4.3.3.1 Kumaşların Islanabilirliği	72
4.3.3.2 Kumaşların Buruşmazlık Özellikleri	74
4.3.3.3 Kumaşların Kopma Mukavemetleri.....	76
4.3.4 Sonuçlar	78

BÖLÜM BEŞ – SİLİKON MONOMERLERİNİN PLAZMA POLİMERİZASYONUNUN KUMAŞ YÜZEYLERİNE ETKİLERİ..... 80

5.1 Hekzametildisilan (HMDS) Monomerinin Plazma Polimerizasyonunun Kumaş Yüzeylerine Etkileri.....	80
5.1.1 Hekzametildisilan (HMDS) Monomerinin Plazma Polimerizasyonunun Pamuklu ve Poliamid Kumaşlardaki Etkileri.....	80
5.1.1.1 Kullanılan Materyaller ve İzlenen Yöntem.....	80
5.1.1.2 İşlem Görmüş Kumaşların Karakterizasyonu.....	83
5.1.1.2.1 Islanabilirlik Ölçümü	83
5.1.1.2.2 Dikey Halde Alev Yayılma Özelliklerinin Ölçümü.....	83
5.1.1.2.3 FTIR-ATR Analizi	84
5.1.1.2.4 Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)	84
5.1.1.3 Bulgular ve Tartışma.....	85
5.1.1.3.1 Kumaşların Islanabilirliği.....	85
5.1.1.3.2 Kumaşların Alev Yayılma Özellikleri.....	86
5.1.1.3.3 FTIR-ATR Analizi	87
5.1.1.3.4 AFM Görüntülemesi	89
5.1.1.4 Sonuçlar	91
5.1.2 Hekzametildisilan (HMDS) Monomerinin Plazma Polimerizasyonunun Yünlü Kumaştaki Etkileri	91
5.1.2.1 Kullanılan Materyaller ve İzlenen Yöntem.....	91
5.1.2.2 İşlem Görmüş Kumaşların Karakterizasyonu.....	92
5.1.2.2.1 Islanabilirlik Ölçümü	92
5.1.2.2.2 Dikey Halde Alev Yayılma Özelliklerinin Ölçümü.....	93
5.1.2.2.3 Buruşmazlık Açısı Ölçümü	93
5.1.2.3 Bulgular ve Tartışma.....	93

5.1.2.3.1 Kumaşların Islanabilirliği.....	93
5.1.2.3.2 Kumaşların Alev Yayılma Özellikleri.....	94
5.1.2.3.3 Kumaşların Buruşmazlık Özellikleri.....	95
5.1.2.4 Sonuçlar	97
5.2 Hekzametildisiloksan (HMDSO) Monomerinin Plazma Polimerizasyonunun Pamuklu ve Poliamid Kumaşlardaki Etkileri.....	97
5.2.1 Kullanılan Materyaller ve İzlenen Yöntem	97
5.2.2 İşlem Görmüş Kumaşların Karakterizasyonu.....	99
5.2.2.1 Islanabilirlik Ölçümü	99
5.2.2.2 Dikey Halde Alev Yayılma Özelliklerinin Ölçümü.....	99
5.2.2.3 FTIR-ATR Analizi.....	100
5.2.2.4 Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM).....	100
5.2.3 Bulgular ve Tartışma	100
5.2.3.1 Kumaşların Islanabilirliği	100
5.2.3.2 Kumaşların Alev Yayılma Özellikleri	103
5.2.3.3 FTIR-ATR Analizi.....	105
5.2.3.4 AFM Görüntülemesi	107
5.2.4 Sonuçlar	109
BÖLÜM ALTI – SONUÇLAR	110
KAYNAKLAR	112

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Tekstil materyallerinin modifikasyonu için uygulanan tekstil terbiye işlemleri çok miktarda su ve kimyasal madde kullanılmasını gerektiren işlemlerdir. Bu maddelerin bir kısmı kumaş üzerinde kalmakta ancak bir kısmı da yapılan yıkamalar sonucunda çevreye atık olarak verilmektedir. Bunlara ek olarak, işlemler sonucu materyalde istenen etkiler elde edilmekle birlikte diğer bazı özellikleri de zayıflamakta, zarar görmekte ve değişmektedir. Bu nedenlerle tüm dünyada konvansiyonel terbiye işlemlerinin sağladığı etkiyi sağlayacak, çevreye zarar vermeyen, daha az enerji, daha az kimyasal madde ve daha az su harcanan alternatif modifikasyon yöntemleri üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Plazma teknolojisi de bu alternatif yöntemlerden bir tanesidir.

Plazma, yüksek enerjiye sahip bir ortam olması nedeniyle 1960'lı yıllardan beri materyal bilimlerinde kullanılmaktadır. Plazma teknolojisi, dünyadaki bazı üretim endüstrileri için hayati önem taşımaktadır. Örneğin elektronik endüstrisi tarafından kullanılan çok büyük entegre devrelerin üretiminde, plazma yüzey işlemleri çok önemli bir yer tutmaktadır. Bunun yanında otomotiv, çelik, biyomedikal ve zehirli atık yönetimi endüstrileri için de plazma işlemleri kritik bir yere sahiptir (Bogaerts, Neyts, Gijbels ve van der Mullen; 2002; La Porte, 1997; Li, Ye ve Mai, 1997; Lieberman ve Lichtenberg, 2005; Shishoo, 2007)

Plazma işlemleri susuz ortamda gerçekleştirilen ve hemen hemen hiç atık oluşturmayan çevre dostu işlemlerdir. Bunun yanında, plazma işlemlerinin bir diğer avantajı da, bunlar için kullanılan kimyasal madde (monomer) ve/veya gaz miktarının çok çok az olmasıdır. Bu avantajları nedeniyle, yaklaşık 20 yıldır tekstil materyallerinin plazma teknolojisi ile modifikasyonu üzerine çok çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Plazma işlemleri ile tekstil materyallerine yapılan modifikasyonlara örnek olarak haşıl sökme, boya alımını artırma, keçeleşmezlik, ıslanabilirlik ve güç tutuşurluk kazandırma işlemleri verilebilmektedir (Cai, Qiu, Zhang, Hwang ve Mccord, 2003).

Plazma işleminin avantajı, yüzeyde en çok 100Å derinliğe kadar etki etmesidir. Böylece materyalin yüzey özellikleri dışındaki özellikleri bu işlemde, konvansiyonel işlemlerde olduğu gibi zarar görmemektedir (Radu, Kiekens ve Verschuren, 2001; Shishoo, 2007).

BÖLÜM İKİ

LİTERATÜR İNCELEMESİ

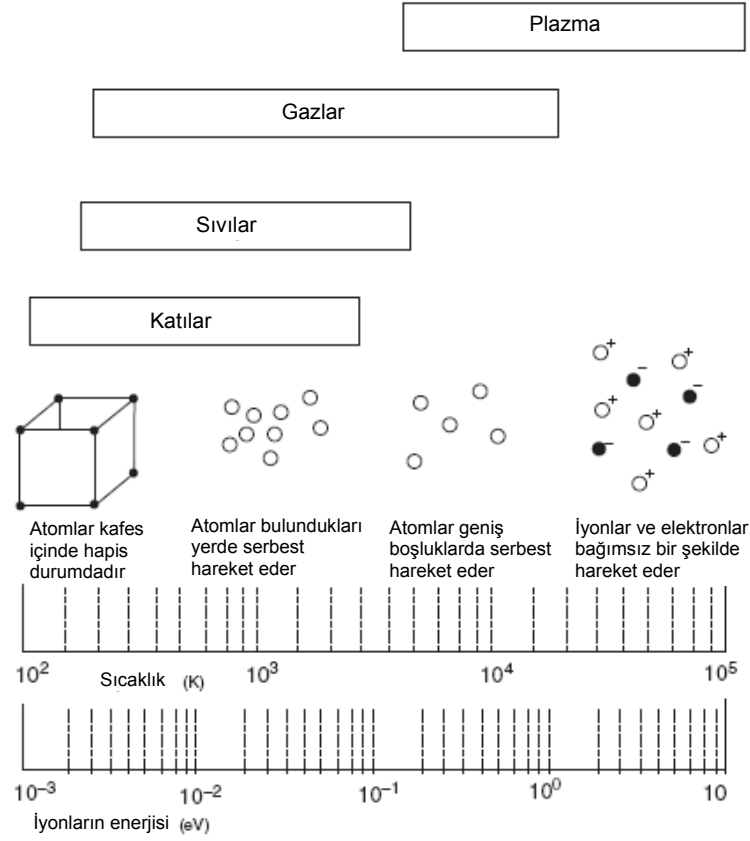
2.1 Plazma Nedir?

Plazma, maddenin en yüksek enerjiye sahip olan dördüncü halidir. Maddenin bu hali ilk kez 1879 yılında Sir William Crookes tarafından tanımlanmış ve “ışık yayan madde” olarak isimlendirilmiştir. “Plazma” ismini ise ilk kez 1928 yılında Irving Langmuir kullanmıştır. Langmuir plazma ismini, bir elektriksel boşalımın iyonlaşmış gaz içeren iç bölgesini isimlendirmek için kullanmıştır. Daha sonraları, bu tanım maddenin, çok sayıda gaz atom ve/veya molekülünün elektriksel olarak yüklenmiş ya da iyonlaşmış durumda bulunduğu, eşit sayıda zıt yüklü parçacığı içeren ve dolayısıyla net yükü sıfır olan ve elektriği ileten bir halini belirtecek biçimde genişletilmiştir (Denes, 1997; Langmuir, 1928; <http://en.wikipedia.org>; Li ve ark., 1997)

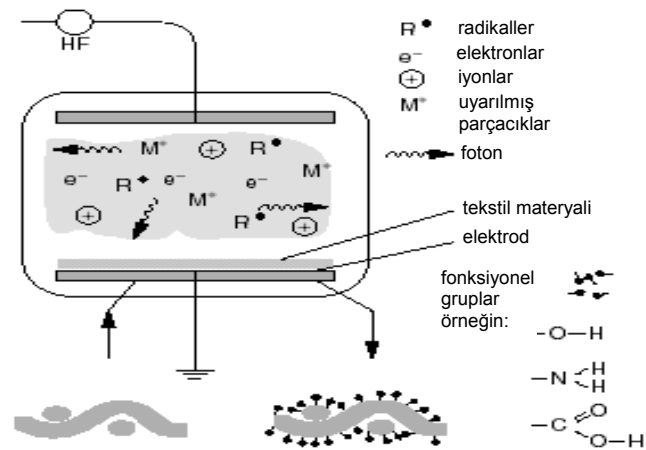
2.2 Plazma Nasıl Oluşur?

Katı bir maddeye enerji verildiğinde, sıkı bir kafes içerisinde bulunan atomların arasındaki mesafe artmakta ve atomlar titreşimlerini daha serbest yapmaya başlamaktadır. Bu durumda katı madde eriyip sıvı hale geçmektedir. Bu maddeye enerji vermeye devam edilirse, atomların hareketlilikleri artmakta ve madde buharlaşması için gerekli enerjiyi aldığı anda yapı içerisindeki atomlar oldukları yerden ayrılarak serbest halde rastgele yönlerde hareket etmeye başlamakta yani gaz hale geçmektedir. Enerji verme sürdürüldüğünde, atom ve moleküller rastgele yönlerden hareket eden yüklü parçacıklara (iyon ve elektronlar) ayrılmaya başlamakta ve madde plazma haline geçmektedir (Şekil 2.1). Plazmayı iyonlar, elektronlar, serbest radikaller, fotonlar, uyarılmamış ve uyarılmış haldeki nötr atomlar ve moleküller oluşturmaktadır (Şekil 2.2). Bu nedenle plazma, aslında tamamen iyonlaşmış halde olmamakla birlikte, kısaca iyonlaşmış gaz olarak da tanımlanmaktadır. İyonlaşma derecesi, %100 ile çok düşük değerler (10^{-4} - 10^{-6})

arasında olabilmektedir (Bogaerts, ve ark., 2002; Lieberman ve Lichtenberg, 2005; Shishoo, 2007).



Şekil 2.1 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak maddenin halleri (Harsha, 2006)



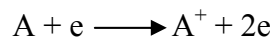
Şekil 2.2 Plazmanın içeriği (Yousefi, Ghoranneviss, Tehrani, ve Khamseh, 2003).

2.2.1 Plazma Ortamında Gerçekleşen Reaksiyonlar

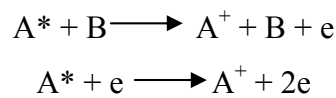
Plazma, yüklü parçacıklar içermekle birlikte elektriksel olarak nötr, aktif bir ortamdır. Hareketleri sırasında parçacıkların birbirleriyle çarpışmaları sonucu iyonlaşma, parçalanma (disosyasyon), uyarılma ve rekombinasyon reaksiyonları meydana gelmektedir. Uyarılmış olan atom ve moleküller metastabil oldukları için, foton yayarak nötr hale geri dönmektedir. Bir atom ya da molekülden bir atom koparmak için gerekli enerjiye iyonlaşma potansiyeli denmektedir. Bir molekülün parçalanması için gerekli olan enerji ise disosyasyon enerjisidir. Disosyasyon enerjileri genellikle iyonlaşma enerjilerinden daha düşük olduğundan plazma ortamında çok sayıda parçalanmış molekül bulunmaktadır. Plazma ortamında ayrıca elektron alarak negatif iyonlar oluşturan atomlar da bulunmaktadır. Bu özellik bu atomların elektron afiniteleri ile ilgili bir özelliktir. Plazma içerisindeki aktif türlerin enerji düzeyleri, organik bileşiklerin tüm kimyasal bağlarını parçalamak için yeterlidir (Denes, 1997; Graham, 2007; Inagaki, 1996; LaPorte, 1997).

Aktif plazma ortamı içerisindeki elektriksel olarak yüklü parçacıkların, birbirleriyle, nötr gaz atom ve molekülleriyle ve temas ettikleri yüzeylerle olan bu etkileşimleri, plazma ortamının benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasına neden olmaktadır. Plazma ortamında iyonlaşma birkaç yolla olmaktadır. Bunlar aşağıda verilmiştir (Graham, 2007; Inagaki, 1996; LaPorte, 1997):

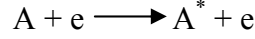
Bir elektron, nötr bir atomla çarpışarak iyonlaşabilir:



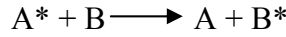
Uyarılmış haldeki metastabil bir parçacık bir elektron ya da atomla çarpışarak iyonlaşabilir:



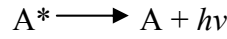
Metastabil parçacıkların oluşması için de birkaç yol olabilmektedir. Bunlardan bir tanesi nötr bir atom ya da molekülle bir elektronun çarpışmasıdır:



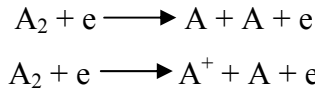
Diğer bir yol ise metastabil bir parçacığın nötr bir parçacıkla çarpışmasıdır:



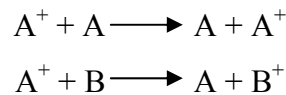
Uyarılmış parçacıklar, plazma reaktöründeki ışıklı boşalmayı üretecek şekilde, ışınarak nötr hale dönebilmektedirler:



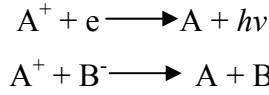
Disosiyasyon sonucunda da iyon ve/veya radikal oluşumu gerçekleşmektedir. Bu şekilde sonuçlanan çarpışmalar elektron çarpışması ile gerçekleşen parçalanma (electron impact dissociation) olarak isimlendirilmektedir:



İyonlaşmış parçacıkların nötr türlerle çarpışması sonucu iyonlar ve radikallerin oluşumuyla sonuçlanan sürece ise parçalayıcı iyonlaşma (dissociative ionization) ismi verilmektedir. Eğer çarpışma aynı parçacıklar arasında oluşuyorsa bu süreç simetrik rezonant transferi (symmetrical resonant transfer) olarak, eğer çarpışma farklı parçacıklar arasında ise asimetrik yük transferi (asymmetrical charge transfer) olarak isimlendirilmektedir:



İyon ve radikallerin nötr parçacıklar oluşturacak şekilde kaybolmaları olan rekombinasyon ise elektronlar ve iyonlar ile farklı yüklere sahip iyonlar arasında oluşmaktadır:



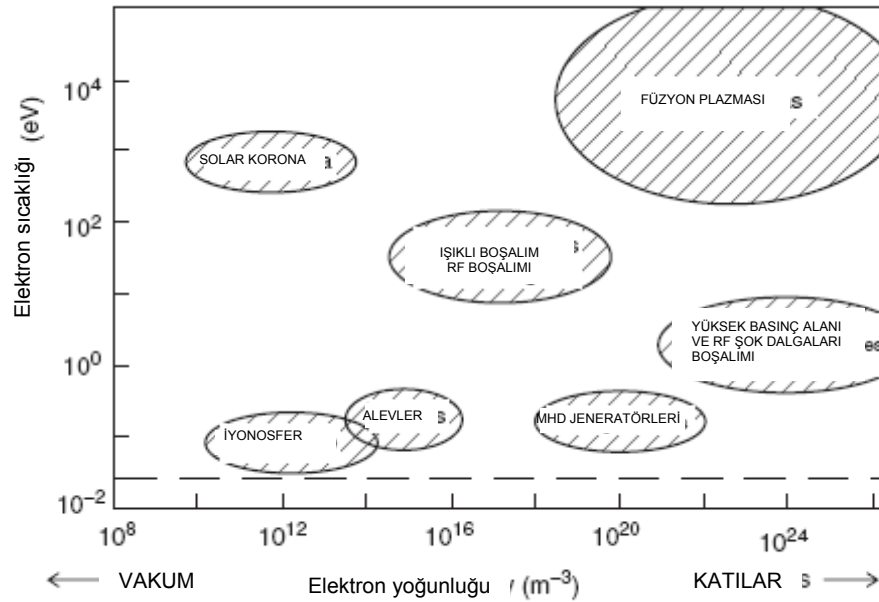
Rekombinasyon ayrıca işlenmekte olan polimer ile elektronlar arasında da gerçekleşebilmektedir. Bu durumda elektronlar yüzeyde negatif bir yük oluşturacak şekilde yüzeydeki moleküler yapı tarafından tutulmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucu ısı enerjisi açığa çıkmaktadır (Cecchi, 1990; Graham, 2007; Inagaki, 1996; LaPorte, 1997).

Laboratuvarlarda plazma elde etmek için kullanılan enerji kaynakları arasında ısı enerjisi (yakma, alevler), mekanik enerji, radyan enerji, şok, elektriksel boşalım ya da kontrollü nükleer reaksiyonlar sayılabilmektedir. Bununla birlikte, plazmalar çarpışmalar ve radyasyon süreçleri nedeniyle çevrelerine enerji vermekte ve dolayısıyla enerji kaybına uğramaktadırlar. Sonuç olarak, plazma halinin sürdürülebilmesi için, sisteme sürekli olarak enerji beslenmesi gerekmektedir. Bir sisteme sürekli enerji beslenmenin en kolay yolu, elektrik enerjisi kullanmaktır. Bu da, neden elektriksel boşalımların en yaygın plazmalar olduğunun nedenini açıklamaktadır (Denes, 1997; Inagaki, 1996; www.bmbf.de, 2008; Yasuda, 1981).

2.3 Plazma Türleri

Plazma insanların yaptığı bir buluş değildir. Evrendeki maddelerin birçoğu (%99) plazma halindedir. Güneş, diğer tüm yıldızlar, kuyruklu yıldızların kuyruğu, şimşek ve ayrıca yıldızlararası madde de plazmadır (Şekil 2.3). Dünyada ise, maddenin diğer üç halinden daha yüksek enerji yoğunluğundan dolayı daha nadir bulunmaktadır. Plazma hali, maddenin yüksek enerji içeriği ile ilgilidir. 8000K'in üzerindeki sıcaklıklarda denge durumunda, artık maddenin katı ve sıvı hali yoktur ve 10000K'i geçen sıcaklıklarda ise tüm atomik ve moleküler parçacıklar iyonlaşmaktadır.

Plazmaların enerjileri genel olarak, kinetik enerji teorisine dayanarak, enerji ya da sıcaklık birimleri ile ($1\text{eV} = 11600\text{K}$) ifade edilmektedir. Plazmalar, sıcaklıklarına göre yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık plazmaları olarak; ısıl denge durumlarına göre ısıl dengede olan, bölgesel ısıl dengede olan ve ısıl dengede olmayan plazmalar olarak ve basınçlarına göre yüksek basınç plazmaları ve düşük basınç plazmaları olarak sınıflandırılabilirler. Isıl denge durumu, plazma içerisindeki tüm türlerin (iyonlar, elektronlar, nötr türler) sıcaklıklarının birbirine eşit olması durumudur (Bogaerts ve ark., 2002; Denes, 1997; Inagaki, 1996; Li ve ark., 1997; Lieberman ve Lichtenberg, 2005; Roth, 2001; www.bmbf.de, 2008; Yasuda, 1981).



Şekil 2.3 Plazmaların sınıflandırılması (Harsha, 2006)

2.3.1 Sıcaklıklarına Göre Plazmalar

2.3.1.1 Yüksek Sıcaklık Plazmaları (Isıl Dengede Olan Plazmalar)

Bu plazmalar gaz sıcaklıkları 10^6K 'in üzerindeki plazmalardır. Bu durumda plazma ısıl dengededir ve atom ya da molekül kökenli tüm yüklü/yüksüz parçacıklar ve de elektron sıcaklıkları eşit ve çok çok yüksektir. Tamamen iyonlaşmış (iyonlaşma derecesi %100) olan bu gazlar, “gerçek plazma” ya da denge plazmaları

olarak isimlendirilmektedir. Bu gruba evrendeki çoğunluk yani, yıldızlar, nükleer patlamalar ve kontrollü füzyon reaksiyonları girmektedir (Bogaerts ve ark., 2002; Denes, 1997; Inagaki, 1996; Li ve ark., 1997; Lieberman ve Lichtenberg, 2005; Roth, 2001; www.bmbf.de, 2008; Yasuda, 1981).

2.3.1.2 Düşük Sıcaklık Plazmaları

Gaz sıcaklıkları 10^6K 'in altında olan plazmalardır. Dünyada görülen plazmalar bu grubun içindedir. İki alt gruba ayrılmaktadır (Li ve ark., 1997):

2.3.1.2.1 Sıcak Plazmalar (Bölgesel Isıl Dengede Olan Plazmalar). Gaz sıcaklıkları 1000K 'in üzerinde olan plazmalardır (sıcaklıkları genellikle 10^4K mertebesindedir). Şimşek, elektriksel ark ve diğer yüksek güç boşalımları bu gruba örnek olarak verilebilmektedir. Sıcak plazmaları oluşturmak için yüksek sıcaklıklar (4000K - 20000K) gerekmektedir. Ancak laboratuvar koşullarında üretilen plazmalarda bütünüyle dengeye ulaşmak, plazmanın sınırlarında kaçınılmaz olarak gerçekleşen radyan enerji kaybı nedeniyle mümkün olmamaktadır. Bu nedenle, kısmi olarak elde edilen bölgesel termodinamik denge durumu, genellikle "sıcak plazma" olarak isimlendirilmektedir. Üretimde kullanılan yüksek basınç ark boşalımları da sıcak plazmalardır. İşlem basınçları yaklaşık atmosfer basıncı (760Torr) kadardır. Bu plazmalar yaklaşık $0,1$ - 2eV ($1\text{eV}=11600\text{K}$) sıcaklığa ve 10^{14} - 10^{19} cm^{-3} yüklü parçacık yoğunluğuna sahiptir. Bu boşalımlar, genellikle materyale ısı vermek için kullanılmaktadırlar ve materyalleri eritecek hatta buharlaştıracak güçte plazmalardır. Dolayısıyla endüstriyel olarak kaynak yapmada ve kesme zorluğu olan materyallerin kesme işlemlerinde, plazma sprey işlemlerinde ve yüksek sıcaklık materyal işleme uygulamalarında kullanılmaktadır (Bogaerts ve ark., 2002; Denes, 1997; Graham, 2007; Li ve ark., 1997; Lieberman ve Lichtenberg, 2005; Kutlu, 2005; Roth, 2001).

2.3.1.2.2 Soğuk Plazmalar (Isıl Dengede Olmayan Plazmalar). Gaz sıcaklıkları 1000K 'den düşük olan plazmalardır (sıcaklıkları genellikle 10^2K mertebesindedir). Düşük basınçtaki ışıklı boşalımlar bu gruba girmektedir. Tekstil materyallerinin plazma işlemlerinde kullanılmakta olan plazmalar düşük sıcaklık plazmalarıdır.

Yüksek sıcaklıklarda tekstil materyalleri zarar göreceğinden soğuk plazmalarla çalışılmaktadır. Bu elektriksel boşalılar, ısıl dengede olmayan plazmalardır ve organik materyallerin modifikasyonları için çok uygundur. Soğuk plazmalar, sıcak plazmalara göre çok daha düşük enerji içeren gazlarda oluşturulabilmektedir. Bu plazmalarda, atomik ve moleküler orijinli yüklü ve nötr türler düşük enerjilere sahipken elektronlar oldukça yüksek enerjilere sahiptirler. Bunların iyonlaşma dereceleri düşüktür (% 10^{-1} - 5×10^{-3}). Soğuk plazmaların liflerin yüzey işlemlerindeki başarısı, oldukça yüksek elektron sıcaklığına ve nispeten daha düşük olan gaz sıcaklığına dayanmaktadır. Burada elektronlar, lif yüzeyinde çarpıp koparma ve dolayısıyla kimyasal modifikasyon etkilerini gerçekleştirirken; diğer türler de çoğu kez oda sıcaklığı kadar düşük sıcaklıklarda bulunarak, liflerin mekanik özelliklerinde bir kayıp olmadan yüzey modifikasyonuna uğrayabilecekleri ortamı sağlamaktadır (Denes, 1997; Inagaki, 1996; Li ve ark., 1997; www.bmbf.de, 2008; Yasuda, 1981).

Sıcak plazmalarda denge durumunda, elektron (T_e) ve gaz (T_g) sıcaklıkları arasındaki fark, teorik olarak:

$$\frac{T_e - T_g}{T_e} = \frac{1}{4} \left(\frac{\lambda_e E e}{(3kT_e)_2} \right)^2 \frac{m_h}{m_e} \quad (1)$$

formülü ile ifade edilmektedir. Burada λ_e elektronlar arası serbest yol uzunluğu, E plazmaya uygulanan elektrik alanı, e elektronların yükünü, k Boltzman sabitini, m_h plazmadaki ağır parçacıkların (moleküller ve atomlar vb.) kütlesini ve m_e de elektronların kütlesini göstermektedir. Bir parçacığın serbest yol uzunluğu ortamdaki basınca birincil derecede bağlı olduğundan, teknik olarak basınç plazmanın gaz sıcaklığını etkileyen önemli bir faktördür (Li ve ark., 1997).

Plazma oluşturmak için çeşitli enerji türleri kullanılmaktadır. Ancak kolaylığı nedeniyle genellikle elektriksel boşalım kullanılmaktadır. Elektrik enerjisi için 50-60Hz doğru akım ya da 60Hz'den yüksek gerilimlerdeki alternatif akım (10-20kHz ses frekansı, 13,56MHz radyo frekansı ve 2,45GHz mikrodalga frekansı) kullanılabilir. Doğru akım (DC) boşalımı elektriksel olarak iletken

materyaller üzerinde ılıman bir çarpıp koparma etkisine ve etkili kimyasal modifikasyon yeteneğine sahiptir ancak bu etkiler polimerler ve seramikler gibi izolasyon maddeleri için geçerli olmamaktadır. Ayrıca bu frekansta geniş bir basınç aralığında çalışmak da olası değildir. Daha yüksek frekanslar, hemen her materyal türü için daha iyi yüzey modifikasyonu göstermektedir. Genel olarak, frekans ve güç çıkışını yükseltmek daha etkili yüzey modifikasyonu anlamına gelmektedir (Li ve ark.,1997). Tekstil materyallerinin yüzey modifikasyonlarında kullanılan plazmalar temel olarak basınçlarına göre düşük basınç plazmaları ve atmosferik basınç plazmaları olarak sınıflandırılabilir (Denes, 1997; Inagaki, 1996; www.bmbf.de, 2008; Yasuda, 1981).

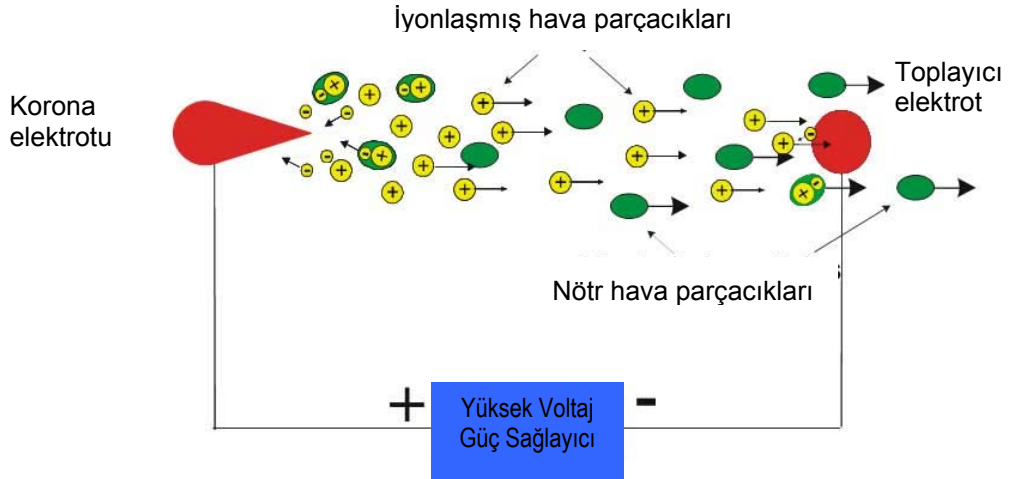
2.3.2 Basınçlarına Göre Plazmalar

2.3.2.1 Atmosferik Basınç Plazmaları

Yüzey modifikasyonu için en yaygın kullanılan plazma sistemleri vakum altında çalışan plazma sistemleri olmasına karşın, yüksek sermaye maliyeti ve vakum altında çalışmanın sürekli olarak yapılamaması nedenleriyle vakumlu sistemlere alternatif atmosferik basınçta çalışan sistemler geliştirilmesi endüstriyel plazma mühendisliğinin güncel çalışma alanıdır. Atmosferik basınç altında çalışan plazma sistemleri arasında en yaygın kullanılanları, korona boşalimleri ve dielektrik bariyer boşalimleri olarak isimlendirilmektedir (Bogaerts ve ark., 2002; Shishoo, 2007; LaPorte, 1997; Lieberman ve Lichtenberg, 2005; Roth, 2001).

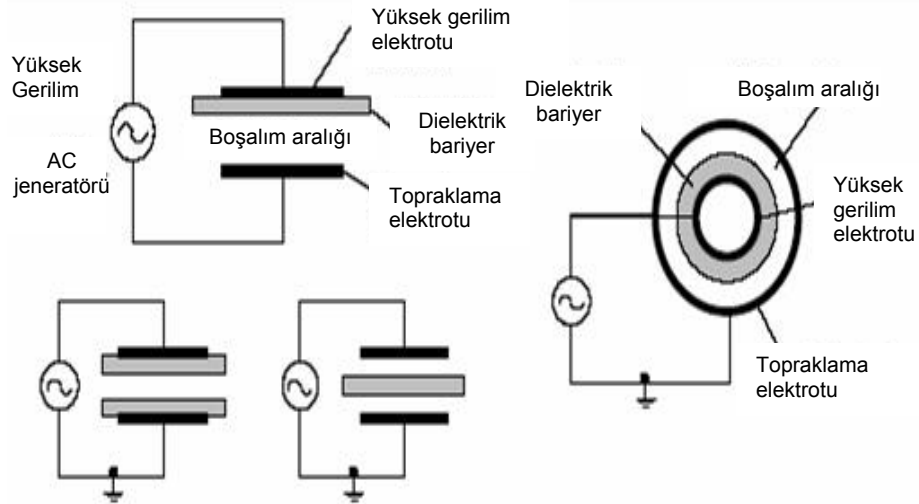
Korona boşalımı, sivri, yüksek gerilime sahip bir elektrottan işlem görecekt materyale uzanan parlak filamentler biçiminde olmaktadır (Şekil 2.4). Korona boşalimleri atmosferik basınçta çalışması, istenen genişlikte ve hızda sürekli çalışabilmesi gibi avantajlara sahip olmakla birlikte, kumaşları fonksiyonelleştirecek spektruma ulaşamamaktadır. Ayrıca korona boşalımı çok zayıf olduğu için yalnızca aşırı gevşek yapılarda etkili olabilmekte, dokunmuş kumaşların içlerine ulaşp ipliklerin yüzeyine etki edememektedir. Bu nedenle elektrotlar arası mesafenin çok çok az (yaklaşık 1 mm) olması gerekmekte ancak bu da kalınlığı biraz

fazla olan tekstil materyalleri için uygun olmamaktadır. Ayrıca bu plazmalar ile uygulanan işlemler düşük basınç plazmaları kadar uniform olmamaktadır (Bogaerts ve ark., 2002; Poll, Schladitz ve Schreiter, 2001; Shishoo, 2007).



Şekil 2.4 Korona boşalımının şematik gösterimi (<http://thefutureofthings.com>, 2008)

Dielektrik bariyer boşalımı, iki elektrotun üzerini kaplayan bir izolasyon maddesinin (dielektrik) bulunduğu ve güç kaynağının yüksek gerilimli ve frekans aralığının, düşük frekans alternatif akım ile 100kHz arası olduğu plazma kaynağıdır (Şekil 2.5). Bu plazma iki elektrot arasında çok sayıda rastgele arklar şeklinde oluşmaktadır. Ancak buradaki arklarda uniform değildir ve plazma işleminin düzgünsüz olmasına neden olmaktadır (Bogaerts ve ark., 2002; Shishoo, 2007)..



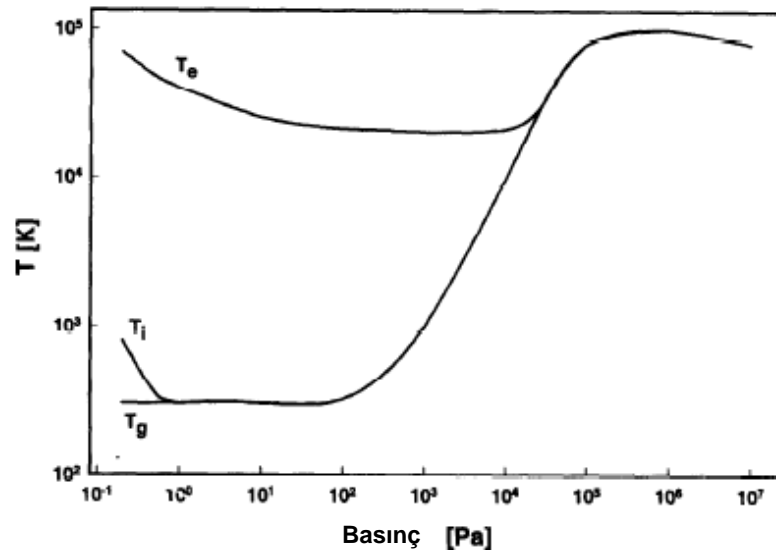
Şekil 2.5 Dielektrik bariyer boşalımı için kullanılan reaktör türleri
(<http://www.bsu.edu>, 2008)

2.3.2.2 Düşük Basınç Plazmaları

Düşük sıcaklık-düşük basınç plazmaları, tekstil materyallerinin işlenmesinde de kullanılan ısıl dengede olmayan plazmalardır. Elektrik enerjisi ile başlatılmış olan soğuk plazmalarda, serbest elektronlar bir elektrik ya da elektromanyetik alan nedeniyle hızlanmakta ve iyonlaşma, uyarma ve moleküler disosyasyona neden olabilecek kinetik enerji düzeylerine ulaşmaktadır. Elektronların kütleleri, diğer türlerinkinden çok daha küçük olduğu için bunların hızları ve dolayısıyla sahip oldukları kinetik enerji iyonlar ve serbest radikaller ile karşılaştırıldığında çok daha yüksektir. Dolayısıyla, bu plazmalar, yaklaşık 1-10eV elektron sıcaklıkları, elektron sıcaklıklarından çok çok düşük iyon sıcaklıkları ve 10^8 - 10^{13} cm⁻³ yüklü parçacık yoğunlukları ile karakterize edilmektedir. Bu yüksek sıcaklara karşın elektronların ısı kapasiteleri düşük olduğu için, sahip oldukları bu enerji kolaylıkla dağılmakta, plazmayı sınırlandırmakta olan yüzeylerin sıcaklıklarını yükseltmemekte ve bir probleme neden olmamaktadır. Bu gaz boşalımları elektriksel olarak sağlandığı ve iyonlaşma derecesi düşük olduğu için uygulanan güç hareketli elektronları ısıtmakta bununla birlikte daha ağır olan iyonlar ise oda sıcaklığında kalmaktadır. Bu tür plazmaların basınçları 1mTorr-1Torr arasındadır. Bu tez çalışmasında düşük basınç plazmaları ile çalışılmıştır. (Bogaerts ve ark., 2002;

Denes, 1997; Graham, 2007; LaPorte, 1997; Lieberman ve Lichtenberg, 2005; Roth, 2001).

Normalde laboratuvarında üretilen plazmalar, 2.3.1.2.2’de belirtilen teorik ilişkiye – (1)- tamamen uymamaktadır. Şekil 2.6’da plazma sıcaklığının basınca bağlı olarak değişimi görülmektedir (Li ve ark., 1997).



Şekil 2.6 Plazma basıncı ve sıcaklığı arasındaki tipik ilişki (Li ve ark., 1997)

10^2 Pa’dan düşük olan basınçlarda, düşük güç koşulu altında, sıcaklığın oda sıcaklığı kadar düşük olduğu şekilden açıkça görülmektedir. Tablo 2.1’de görüldüğü gibi en yaygın kimyasal bağların enerjileri, bu plazmalardaki elektron sıcaklıkları 10^4 - 10^5 K (1-10eV) değerleri arasına düşmektedir (Li ve ark., 1997).

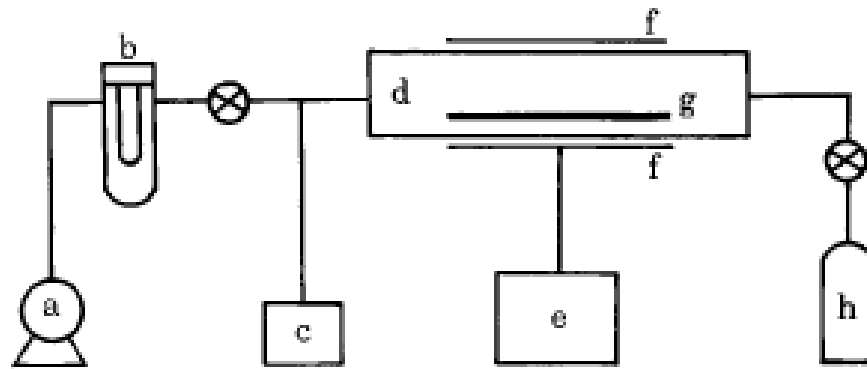
Tablo 2.1 Bazı çok atomlu kimyasal bağların gerilimleri (kJ/mol) (Li ve ark., 1997)

Bağ	Enerjisi	Bağ	Enerjisi	Bağ	Enerjisi
H-C	305–450	C-C	250–500	N-N	40–275
H-Si	268–418	C=C	319–720	O-O	150–244
H-N	207–450	C≡C	962	C-F	450–530
H-O	327–498	C-N	120–300	C-Cl	260–420
H-S	172–381	C-O	92–290	O-N	96–208
Si-O	536	C=O	532	B-B	146
Si-Si	310–368	C-S	250–430	F-N	88

1eV = 96,44 kJ/mol

2.3.2.2.1 Düşük Basınç Plazma Cihazları.....

Düşük basınç plazma sistemlerinde plazma oluşumu için olmazsa olmaz parçalar, iyonlaşmanın sağlanması için bir enerji kaynağı, plazma halini sürdürmek için bir vakum pompası ve bir reaksiyon odacıdır. Ayrıca sistemde elektromanyetik kalkan, RF kullanılıyorsa bir eşleştirme ünitesi, gaz/monomer kaynağı, kontrol sistemi ve örnek tutucu da olmalıdır (Şekil 2.7) (Inagaki, 1996; La Porte, 1997; Li ve ark., 1997; Shishoo, 2007).



Şekil 2.7 Düşük basınç plazma sisteminin şematik olarak gösterimi, a. Vakum pompası, b. Soğutucu, c. Basınçölçer, d. Reaksiyon odacı, e. Jeneratör, f. Elektrodlar, g. Örnek, h. Monomer tankı ya da gaz tüpü (Chen, 1996)

Vakum sistemi vakumu düşürdüğünde, gaz/monomer buharı gaz tüpü ya da monomer tankından reaksiyon odacıya girmekte ve jeneratörler yardımıyla reaksiyon odacı içerisindeki bir çift elektrot arasına gerilim uygulanarak plazma oluşturulmaktadır. Enerji kaynağı olarak elektrik enerjisi kullanılmaktadır. Elektrik enerjisi olarak, genellikle düşük frekans (LF, 50–450 kHz), radyo frekansı (RF, 13,56 MHz) ve mikrodalga frekansı (MW, 2,45 GHz) uygulanabilmektedir. Soğutucu, reaksiyon odacıdan çıkan gazın/monomer buharının pompaya geçip zarar vermesini önlemek için kullanılmaktadır. Basınçölçer reaksiyon odacı içerisindeki basıncı göstermektedir (Cecchi, 1990; Inagaki, 1996; Shishoo, 2007).

Plazma işlemleri sırasında son ürünün özelliklerini etkileyen çok sayıda parametre bulunmaktadır. Bunlar, plazma sisteminin yapısı, gaz/monomer reaktifliği, birikme

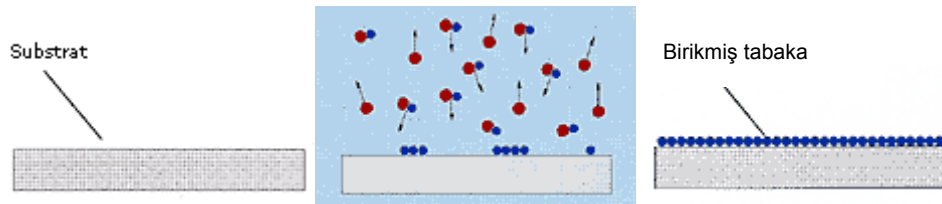
oranı (plazma polimerizasyonu için), gazın/ monomer buharının akış hızı, çalışma basıncı, güç, plazma işlemi süresi, materyalin boyutu, materyalin pozisyonu ve materyalin sıcaklığıdır (Biederman, 2004; La Porte, 1997).

2.4 Yüzeylerin Plazma Teknolojisi ile Modifikasyonu

Plazma ile yüzeylerin modifikasyonunda yukarıda söz edilen işlem parametreleri ve özellikle kullanılan gaz/monomerin değiştirilmesiyle çok farklı etkiler meydana gelmektedir. Plazma çok reaktif bir materyal olması nedeniyle, çeşitli materyallerin yüzeyini modifiye etmek (tipik olarak, plazma aktivasyonu ya da plazma modifikasyonu olarak bilinmektedir.) için; istenen bazı özellikleri kazandırmak amacıyla yüzey üzerine kimyasal maddeler depolamak (plazma polimerizasyonu ya da plazma aşılama) için ve yüzey üzerinde önceden birikmiş olan maddeleri uzaklaştırmak (plazma ile temizleme ya da plazma ile aşındırma) için kullanılabilir (La Porte, 1997; Lippens, 2007; Pane, Tedesco ve Greger, 2001).

2.4.1 Plazma Polimerizasyonu

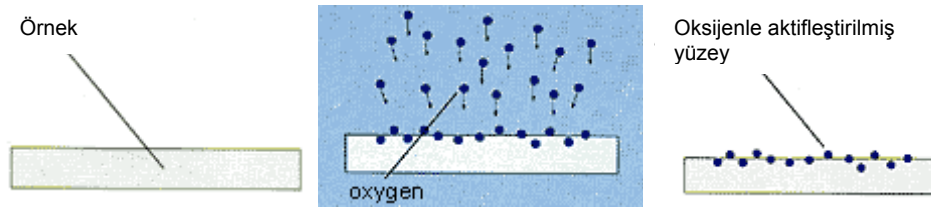
Materyallerin üzerinde ince polimer filmlerinin birikmesine neden olmaktadır. Polimerizasyon, gaz bileşiminde yüksek miktarda C ve H atomu varsa ve monomer buharları kullanılıyorsa (metan, etilen ve etanol, organo-silikon ve organo-metal buharları) gerçekleşmektedir. Monomer gazları birbirleriyle ve materyalin yüzeyiyle reaksiyona girecek olan radikal oluşturur (Şekil 2.8) (Li e ark. 1997; Lippens, 2007).



Şekil 2.8 Plazma polimerizasyonu (www.plasma.de, 2008).

2.4.2 Plazma ile Yüzey Aktivasyonu

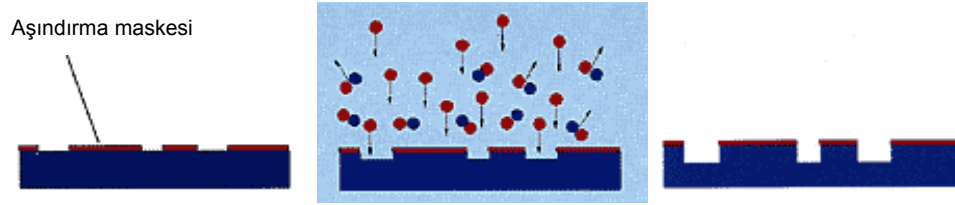
Fonksiyonel grupların doğrudan materyal yüzeyine uygulanmasıyla gerçekleşmektedir (Şekil 2.9). Fonksiyonelleştirilmiş bir yüzey elde edilmektedir. Hiçbir zaman tek başına aktivasyon işlemi gerçekleşmemektedir. Aktivasyon her zaman, plazma temizleme işlemi ile aynı anda ya da ardından gerçekleşmektedir. Argon, amonyak, karbonmonoksit, karbondioksit, flor, hidrojen, helyum, azot, azotdioksit, oksijen, hava ve su kullanıldığında yüzey aktivasyonu ve çapraz bağlanma reaksiyonları olmaktadır. Oksijen ve flor gazları kullanıldığında aktivasyonun yanında aşındırma reaksiyonları da oluşmaktadır (La Porte, 1997; Lippens, 2007).



Şekil 2.9 Plazma ile aktivasyon (www.plasma.de, 2008).

2.4.3 Plazma ile Aşındırma

Materyallerin yüzeyinden atomların/moleküllerin uçucu ürünler haline gelerek uzaklaşmasına neden olmaktadır (Şekil 2.10). Aşındırma sırasında sadece kimyasal değil fiziksel etki (çarpıp koparma) de olmaktadır. Bu işlem de, kimyasal olarak reaktif ama saf gaz plazmalarında polimerik birikme oluşturmeyen soy gaz, oksitleyici gazlar, hava, inorganik ya da organik moleküler gazlar, vb. varsa gerçekleşmektedir. Aşındırma işlemi kaplama işlemlerinde adhezyonu artırmak için ve boyanmış kumaşın daha koyu görünmesini sağlamak için kullanılmaktadır (Arefi, Andre, Montazer-Rahmati, ve Amouroux, 1992; La Porte, 1997; Li ve ark., 1997; Lippens, 2007; Abidi ve Hequet, 2004).



Şekil 2.10 Plazma ile aşındırma (www.plasma.de, 2008).

Oksijen içeren gazların plazması ile işlem yapıldığında aşındırma, aktivasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonları oluşmaktadır. Aktif plazma bileşenleri ve yüzey atomları arasında oluşan fonksiyonel gruplar, C-O, C=O, O-C=O, C-O-O ve CO₃ yapılarıdır. Islanabilirliği artırmak için ise, tipik olarak azot içeren plazmalar kullanılmaktadır.

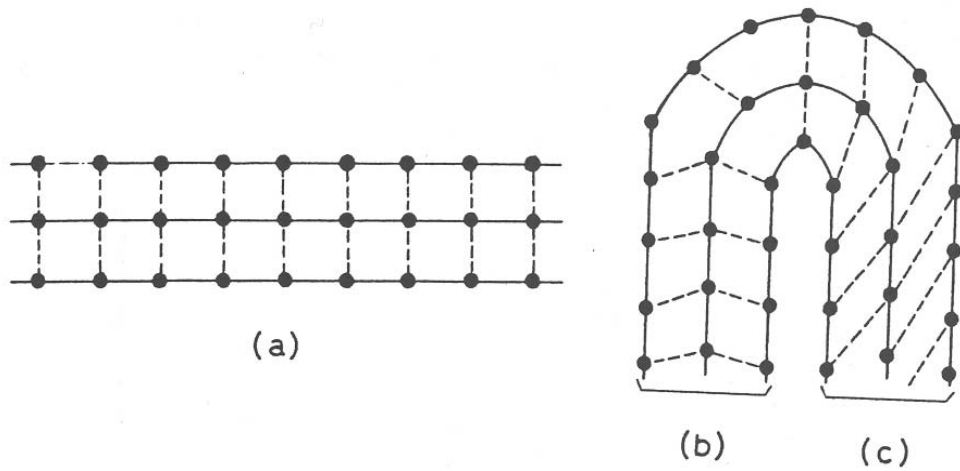
2.5 Plazma Teknolojisinin Tekstil Materyallerindeki Uygulamaları

2.5.1 Tekstil Bitim İşlemleri

Tekstil bitim işlemleri, “kumaş üretim sürecinin son adımıdır ve bu işlemlerle kumaşın performansı tamamlanıp kumaşa özel fonksiyonel özellikler verilmektedir.” (Schindler ve Hauser, 2004, s.1). Bitim işlemleri, kimyasal ve mekaniksel bitim işlemleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Mekaniksel bitim işlemlerinde, fiziksel araçlar kullanılarak kumaş özellikleri, genellikle görünüşü de değiştirilmektedir. Kimyasal bitim işlemleri ise istenilen bir özelliği kazandırmak amacıyla kumaşlara kimyasal madde eklenmesi esasına dayanmaktadır. Bu süreçte insan sağlığına ve çevreye zararlı etkileri olan çok çeşitli ve fazla miktarda kimyasal maddenin kullanımı gerçekleşmektedir. Örneğin, güç tutuşurluk bitim işlemi için kullanılan güç tutuşurluk maddesi miktarı 300-500g/l olabilmektedir. Ayrıca uygulanan bu işlemler istenen özelliği kazandırırken başka özelliklere de zarar vermektedir. Günümüzde önemi büyük bir hızla artan suyun tüketimi de çok fazla olmaktadır (Carr, 1995; Schindler ve Hauser, 2004; Vigo, 1994).

2.5.1.1 Buruşmazlık Bitim İşlemi

Şekil 2.11.a'daki gibi bir lif katlandığında makromolekül zincirleri arasındaki bağlar kopar ve yeni konumda tekrar oluşursa (Şekil 2.11.b), uygulanan kuvvet kaldırılrsa bile geri dönüş olmamaktadır. Bu durumda kumaş buruşmuştur. Bununla birlikte, bu zincirler arasında uygulanan kuvvetle kopmayacak, yalnızca gerilecek ve uygulanan yük kaldırıldığında yine eski hallerine dönecek bağlar bulunursa, o zaman buruşma oluşmamaktadır (Şekil 2.11.c) (Morton ve Hearle, 1986).



Şekil 2.11 (a) Çapraz bağlı bir yapının şematik gösterimi (b) Yeni çapraz bağların bir kırışık oluşturacak şekilde bağlanması (buruşur) (c) çapraz bağların geri dönecek biçimde kopmaksızın gerilmeleri (buruşmaz) (Morton ve Hearle, 1986)

Kristalinite, makromolekül zincirleri arasındaki zayıf ya da kuvvetli bağların varlığı buruşmazlık özellikleri arasında ilişki bulunmaktadır. Yapısında yüksek oranda amorf bölge ve zayıf hidrojen bağları bulunan selüloz lifleri buruşan, yapısında güçlü bağlar (sistin köprüleri ve tuz bağları gibi) bulunan yün lifleri ile yüksek kristaliniteye sahip sentetik lifler de buruşmayan özelliğe sahip liflerdir. Hidrojen bağları gibi, zincirlerin birbirleri üzerinden kaymasına izin verip yeni konumda yeniden oluşan ve böylece kalıcı bir kırışıklığa neden olan zayıf bağlar yerine daha güçlü (kovalent) bağlar oluşturulması ya da kaymaya olanak sağlayan intramoleküler boşlukların doldurulması ile buruşmazlık özellikleri artırılmış kumaşlar elde edilmektedir. Bu etkilerden ilki selüloz reaktantları ile ikincisi ise

aminoplastlarla elde edilmektedir (Bellini, Bonetti, Franzetti, Rosace ve Vago, 2002; Tomasino, 1992).

Kumaşlarda buruşmayı önlemek için emdirme-kurutma-kondenzasyon adımlarını içeren bitim işlem prosesi uygulanmaktadır. Buruşmazlık bitim işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.2’de verilmiştir. Bu çok çeşitli kimyasalların uygulanmasında bazı istenmeyen etkilerle karşılaşmaktadır. Buruşmazlık bitim işlemlerinin bazı avantaj ve dezavantajları da Tablo 2.2’de görülmektedir (Bellini ve ark., 2002; Tomasino, 1992; Vigo, 1994; Welch, 2001).

Tablo 2.2 Buruşmazlık bitim işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler ve bazı avantaj ve dezavantajları (Bellini ve ark. 2002; Carr, 1995; Vigo, 1994)

Buruşmazlık Maddesi	Dezavantaj	Avantaj
Aminoplastlar	-çalışıldığı ortamda formaldehit buharları -çok kısa raf ömrü -kumaşlarda önemli derecede (%50’den fazla) mukavemet kaybı	-iyi buruşmazlık özelliği
N-metilol türevleri	-belirsiz süre için formaldehit açığa çıkarma -klor absorplayarak sararma	-iyi buruşmazlık özelliği -daha az mukavemet kaybı
N-metilol bileşiklerin alkil ya da hidroksialkil eterleri	-buruşmazlık etkisi düşük -depolama sırasında formaldehit açığa çıkarma	-çok daha az formaldehit açığa çıkarma
Fosforik ve fosfonik asitler ve tuzları	-uzun kondenzasyon süresi nedeniyle renk bozulması -pamuk için buruşmazlık etkisi orta	-50/50 pamuk/poliester karışımları için iyi buruşmazlık özelliği
Polikarboksilik asitler	-renk bozulması (sitrik asit) - buruşmazlık etkisi orta	-formaldehit açığa çıkarmaz

Özellikle kopma, yırtılma mukavemeti ve aşınma direncindeki yüksek kayıplar ile formaldehit oluşumu bu bitim işlemindeki en önemli sorunları oluşturmaktadır.

Formaldehit, selüloz ve proteinler için kolay uygulanabilen, en ucuz ve en etkili çapraz bağlama maddesidir. Ancak bununla birlikte tahriş edici, sitotoksik ve mutajen bir maddedir ve kanser yapıcı madde olarak sınıflandırılmaktadır. Birçok ülkede işlem sonrası kumaş yüzeyinde görülen ve işletmede ortamda bulunan formaldehit miktarını sınırlayan kurallar bulunmaktadır (Bellini ve ark., 2002; Vigo, 1994; Welch, 2001).

Formaldehit içeren ve açığa çıkaran kimyasalların kullanımı ile hem işlemleri sırasında hem taşınma ve depolaması sırasında hem de tüketici tarafından kullanımı sırasında ortaya çıkan olası sağlık problemlerini azaltmak ya da yok etmek için ve tekstil materyallerinde oluşan zararları azaltmak ya da yok etmek için formaldehit açığa çıkarmayan buruşmazlık proseslerinin uygulanması gerekmektedir. Şu ana kadar buruşmazlık bitim işlem maddesinden istenen özelliklerin tümünü yerine getiren tek bir madde bulunmamakla birlikte, çok çeşitli formaldehit açığa çıkarmayan buruşmazlık maddesi ve bunların kombinasyonları üzerine araştırmalar yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir (Welch, 2001).

Bu çalışmada, doğrudan plazma ortamında özellikle plazma polimerizasyonu ile buruşmazlık özelliğinin geliştirilebilirliği üzerinde durulmuştur. Plazma polimerizasyonu ile oluşan polimerler konvansiyonel polimerlere benzemeyen oldukça sıkı yapılı ve ağ oluşturacak şekilde çapraz bağlı polimerler oldukları için plazma polimerizasyonunda buruşmazlık özelliğinin artırılabilceği düşünülmüştür. Ayrıca nem içeriği artırılan liflerde rezilyansın daha iyi olması nedeniyle de monomer olarak hidrofil bir monomer olan akrilik asit seçilmiştir. Ayrıca polimerizasyon etkisi olmaksızın hidrofil gruplar oluşumunu sağlayan azot plazması da pamuk liflerinde denenmiş ve buruşmazlığa olan etkileri tartışılmıştır.

2.5.1.2 Güç Tutuşurluk Bitim İşlemi

Bir kumaş, alev kaynağına maruz bırakıldığında tutuşmuyor ya da alev kaynağı uzaklaştırıldığında sönyüyor ise, güç tutuşur olarak kabul edilmektedir. Tekstillerin yanma karakterleri çok farklı özelliklerden etkilenmektedir. Bunlar arasında, lif türü, karışımlar ve kumaş yapısı sayılabilmektedir. Selülozik lifler kolay yanan liflerdir. Yüksek büküme sahip iplikle sıkı dokunmuş olan bir yünlü kumaş ise, örneğin, 45° yakma testini geçerken, dikey yakma testini geçememektedir. Termoplastik sentetik lifler ise kumaş yapısına bağlı olarak alevden çekilerek uzaklaşabildiği gibi kumaş yapısının yeterince hızlı çekilmeye izin vermediği durumlarda da yanmaktadır. Güç tutuşurluk bitim işleminin etkinliği de kullanılacağı alana göre değerlendirilmektedir. Örneğin perdelik bir kumaş için yeterli olan güç tutuşurluk etkisi, yarış arabası sürücüsünün giysisi için yeterli olmamaktadır (Carr, 1995; Tomasino, 1992; Vigo, 1994).

Tekstil materyalleri için kullanılan güç tutuşurluk maddeleri, her lif tipi, lif karışımları, kumaş ağırlığı ve kumaş yapısına göre çeşitlilik göstermektedir. Ayrıca belirli özel monomerler kullanılarak üretilen kendiliğinden güç tutuşur lifler de bu alanda son yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır (Vigo, 1994).

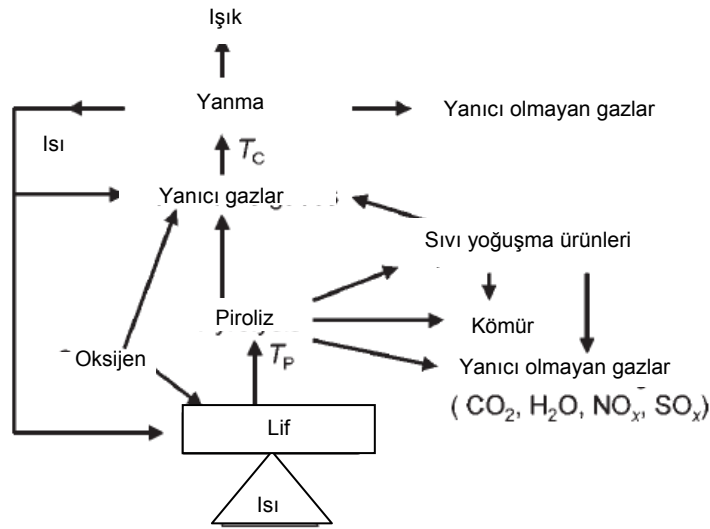
Katı bir materyal ısıtıldığında, katının kimyasal yapısında bağlı olarak, belirli sıcaklıklarda yapıda fiziksel ve kimyasal değişiklikler oluşur. Termoplastik polimerler, camlaşma noktasında (T_g) yumuşamakta ve erime noktasında da erimektedirler. Daha yüksek sıcaklıkta (T_p) hem termoplastik olan hem de termoplastik olmayan polimerler, daha düşük molekül ağırlıklı kısımlar oluşturacak biçimde kimyasal olarak bozunurlar (piroliz). Kimyasal değişimler, T_p sıcaklığında başlar ve yanmanın oluştuğu sıcaklığa (T_c) kadar sürmektedir. Bu dört sıcaklık liflerin güç tutuşurlukları göz önünde bulundurulduğunda çok önemlidir. Yanmadaki bir diğer önemli etken de Limit Oksijen İndeksidir (LOI). LOI, yanmayı destelemek için ortamda bulunması gerekli olan yüzde (%) oksijen miktarıdır. LOI değeri yükseldikçe yanmanın güçleştiği anlamına gelmektedir. Liflerin yanma parametreleri

Tablo 2.3'te görülmektedir (Bellini ve ark., 2002; Carr, 1995; Schindler ve Hauser, 2004; Tomasino, 1992, Vigo, 1994).

Tablo 2.3 Çeşitli liflerin yanma parametreleri (Bellini ve ark., 2002; Carr, 1995; Tomasino, 1992, Vigo, 1994)

Lif	°C				%	Termoplastik
	Tg Yumuşama	Tm Erime	Tp Piriliz	Tc Yanma	LOI	
Yün			245	600	25,0	Hayır
Pamuk			350	350	18,4	Hayır
Viskoz			350	420	18,9	Hayır
Naylon 6	50	215	431	450	20,0–21,5	Evet
Naylon 6.6	50	265	403	530	20,0–20,1	Evet
Poliester	85	255	420-427	480	20,0–21,0	Evet
Akrilik	100	220	290	250	18,2	Evet
Polipropilen	-20	165	469	550	18,6	Evet
Modakrilik	80	240	273	690	29,0–30,0	Evet
PTFE	126	327	400	560	95,0	Evet
Nomex	275	375	410	500	28,5–30,0	Evet
Kevlar	340		590	550	29,0	Hayır
PBI	400		500	500	40,0–42,0	Hayır

Yanma, üç bileşen (ısı, oksijen ve uygun bir yakıt) gerektiren ekzotermik bir süreçtir. Kontrol edilmediğinde, yanma kendi kendini katalizleyen bir hal almakta ve oksijen, yakıt ya da aşırı ısı tükenene kadar devam etmektedir. Tekstil liflerinin, geçerli yanma modelini gösteren diyagram Şekil 2.12'de görülmektedir.



Şekil 2.12 Liflerin yanma döngüsü (Schindler ve Hauser, 2004).

Bu tekstil materyallerinin döngüsünü kırmak için aşağıdaki yaklaşımlardan bir ya da bir kaçının uygulanması gerekmektedir (Schindler ve Hauser, 2004; Tomasino, 1992)

- a- Isının uzaklaştırılması
- b- Önemli uçucuların olduğu piroliz sıcaklığının (T_p) yükseltilmesi
- c- Yanıcı gazların miktarının düşürülüp kömür oluşumunun artırılması. Bu, tutuşmanın olmadığı düşük sıcaklıklarda gerçekleşmelidir.
- d- Oksijenin aleve ulaşmasının önlenmesi ya da alevdeki yanıcı gazların, yanmayı desteklemeyecekleri konsantrasyona düşürülmesi
- e- Yanma sıcaklığının (T_c) artırılması

Bu yaklaşımlar genel olarak iki grup altında toplanmaktadır: Katı (yoğun) fazı (a, b, c) ve gaz fazı (d, e). Yangın söndürmek için su ya da hidratlı tuz (polimerler ve kaplamalarda kullanılan alüminyum hidroksit ya da 'alumina trihidrat' ve kalsiyum karbonat, vb.) kullanımı alevi (a) yaklaşımına göre söndürmektedir. Nomex ve Kevların fonksiyonu (b) moduna göre olmaktadır. Bu polimerlerin piroliz sıcaklıkları oldukça yüksektir. Selülozlar için kullanılan güç tutuşurluk maddelerinin çoğu (örneğin fosfor içeren güç tutuşurluk maddeleri) (c) modunda, kömür oluşumunu

artıracak ve yanıcı levoglucosan oluşumunu azaltacak şekilde fonksiyon göstermektedir. Borik asit ve tuzları ile bazı fosfor içeren güç tutuşurluk maddeleri lif yüzeyinde camsı bir tabaka oluşturarak polimeri ısıdan izole etmektedir (mod (a) ve (d)). Tablo 2.4'te bu iki fazın mekanizmalarının karşılaştırılması görülmektedir (Schindler ve Hauser, 2004; Tomasino, 1992).

Tablo 2.4 İki önemli güç tutuşurluk mekanizmasının karşılaştırılması

Mekanizmanın türü	Katı faz	Gaz fazı
İçerdiği kimya türü	Piroliz kimyası	Alev kimyası
Sinerjizm türü	P/N	Sb/Br ya da Sb/Cl
Etkili olduğu lif türü	Asıl olarak selüloz, ayrıca yün Kömür oluşturmak için dehidratasyonu katalizler	Tüm lif türleri, çünkü tümünün alev kimyası aynıdır (radikal transfer reaksiyonları)
Özellikleri	Çok etkilidir çünkü dehidratasyon ve karbonizasyon, yanıcı uçucu maddelerin oluşumunu azaltır	Binder kullanılarak uygulanması tutum ve dökümlülük gibi tekstil özelliklerini değiştirir, ancak döşemelik ya da halılar gibi arka tarafı kaplanan ürünler için tercih edilir
Uygulama süreci	Dayanıklı güç tutuşurluk için çok adımlı işlemler gerektirir	Nispeten kolay, standart kaplama işlemleri uygulanır, ancak viskozite kontrolü önemlidir
Çevre, zehirlilik	Dayanıklı güç tutuşurlukta, kondenzasyon boyunca ve sonrasında formaldehit emisyonu, atık suda fosfor bileşikleri	Antimonoksit ve organik halojen içeren maddeler (DBDPO ve HCBC) sorunlu maddelerdir (örneğin polihalojenlenmiş dioksin ve furan oluştururlar)

Güç tutuşurluk için kullanılan kimyasal maddeler yıkamaya karşı dayanıklı olmasına göre de sınıflandırılmaktadır: Yıkamaya dayanıksız güç tutuşurluk maddeleri, boraks, amonyumklorür ya da alüminyumoksit trihidrat gibi inorganik tuzlar ve hidratlardır. Bu maddeler yalnızca ıslanma ya da yıkamanın önemli olmadığı yerlerde kullanılmaktadır. P/N ve Sb/X sinerjisi gösteren güç tutuşurluk sistemleri dayanıklı maddelerdir. Fosfor içeren güç tutuşurluk maddeleri genelde fonksiyonel grup olarak fosfatlar, fosfonatlar, amido-fosfatlar, fosfazenler ve

fosforyum tuzlarını içermektedir. Halojenli güç tutuşurluk maddeleri ise, polihalodiaril eterler ve polihalojenlenmiş Diels-Alder ürünleri gibi poliklorlu ve polibromlu aromatik ve alifatik yapıları içermektedir. Ticari olarak önemli olan yıkamaya dayanıklı güç tutuşurluk maddeleri Tablo 2.5'te görülmektedir (Carr, 1995; Vigo, 1994).

Tablo 2.5 Tekstil materyallerine uygulanan yıkamaya dayanıklı güç tutuşurluk maddeleri (Vigo, 1994)

Bileşik	Lif Türü	Aplikasyon Tekniği	Dayanıklılık
Klorlu parafinler / Sb_2O_3	Pamuk	Kaplama	Hava şartlarına
$(HCOH_2)_4P^+Cl^-$ / üre / tri-metilolamin	Pamuk	Homopolimerizasyon / Çapraz bağlama	Yıkama
N-metilol dimetil-fosfonopropionamid / melamin reçineleri	Pamuk	Kovalent bağlar / Çapraz bağlama	Yıkama
Alkoksifosfazenler	Viskoz	insolubilization	Yıkama
K_2ZrF_6 ya da K_2TiF_6	Yün	Şelatlama	Yıkama
$(Br-CH_2-\underset{\text{Br}}{\underset{ }{CH}}-CH_2)_3P=O^*$	Asetat, Poliester, Triasetat	insolubilization	Yıkama
Decabromofenil oksit / Sb_2O_3	Pamuk/Poliester	Kaplama	Yıkama
*(yaygın olarak “Tris” olarak bilinir.) Potansiyel kanserojen ve mutajen özellikleri nedeniyle kullanılmamaktadır.			

Silikon bileşikleri tekstilde yaygın olarak yumuşatıcı olarak kullanılmaktadır. Ancak güç tutuşur oldukları bilinen bu kimyasal maddeler, polimerler için güç tutuşurluk eldesinde (örneğin ısıya dayanıklı boyaların eldesinde, vb.) oldukça geniş bir kullanım alanı bulmuşlardır. Bu çalışmada, silikon monomerlerinden iki tanesi olan heksametildisilan ve heksametildisiloksan, kumaşlara plazma polimerizasyon yöntemi ile güç tutuşurluk kazandırmak için seçilmiştir (Rochow, 1951).

2.5.2 Plazma Teknolojisinin Tekstil Materyallerindeki Uygulamaları

Konvansiyonel tekstil bitim işlemlerinde, tekstil materyali bitim işlem maddesi içeren bir flottede alınan flotte oranı %70–80 olacak şekilde emdirilmektedir. Ardından 110-150°C’de kurutulmakta ve 150-175°C’de kondenzasyona tabi tutulmaktadır. Örneğin, etkili bir güç tutuşurluk işlemi için kullanılan kimyasal konsantrasyonu 300-500g/l’dir. Böyle yüksek kimyasal konsantrasyonlarının kullanılması, çevreye ve tekstil materyalinin performans özelliklerine zarar vermektedir. Örneğin, fosfat bileşenleri kullanıldığında kondenzasyon sırasında fosforik asit açığa çıkmakta ve pamuklu tekstil materyallerinin mukavemetinin yaklaşık %20–40 oranında düşmesine neden olmaktadır. Bromlu bileşikler, insan sağlığı, güvenliği ve çevre için aşırı derecede zararlıdır. Bu bileşikler, deri yangısına (dermatitis), astım ve kansere neden olabilmektedirler. Bazı triazin substitue olmuş bromalkil bileşiklerinin mutajen özellik gösterdiği bilinmektedir [Richardson, 2004]. Bu dezavantajları nedeniyle klasik terbiye işlemlerine alternatif, bu dezavantajları içermeyen yeni teknolojilerin kullanılabilirliği, son yıllarda çok yaygın biçimde araştırılmaktadır. Bu söz edilen dezavantajları göstermeyen yüksek teknoloji bir yöntem olan plazma tekniği de tekstil materyallerinin modifikasyonu için gelecek vaat etmektedir.

Plazma teknolojisinin endüstriyel tekstil işlemleri açısından asıl çekici yanı kimyasal atıkların önlenmesidir. Diğer avantajları: düşük maliyet, hızlı reaksiyon süreleri, kullanılan kimyasal madde miktarının çok düşük olması ve suyun kullanılmamasıdır. Bu nedenle plazma işlemi ekolojik ve ekonomik bir işlemdir. Tekstil materyallerinde plazma işlemleri, ıslanmayı artırmak ya da azaltmak, yünlü kumaşlarda keçeleşmeyi azaltmak, kumaşlara kir itici, yağ itici, güç tutuşur, antibakteriyel, vb. özellikleri kazandırmak, aramid liflerinin hidroliz dayanımını artırmak, kompozit yapılarda lifler/kumaşlar ve matriks arasındaki adhezyonu artırmak ve boyama gibi ardından yapılacak işlemin etkisini güçlendirmek amacıyla tekstil yüzeyini modifiye etmek için kullanılmaktadır (Akovali ve Gundogan, 1990; Allan, Fotheringham, ve Weedall, 2002; Chaivan, Pasaja, Boonyawan, Suanpoot, ve Vilaithong, 2005; Höcker, 2002; Li, ve ark., 1997; Molina, Espinos, Yubero, Erra, ve

Gonzalez-Elipe, 2005; Paulussen, Vangeneugden, Goossens, ve Dekempeneer, 2002; Wei, Li, Wang, Huang, ve Gao, 2006; Yuranova, Rincon, Bozzi, Parra, Pulgarin, Albers ve Kiwi, 2003; Zhang, France, Radomyselskiy, Datta, Zhao ve van Ooij, 2003).

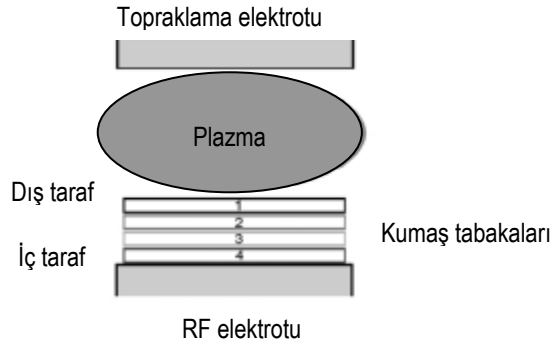
2.5.2.1 İslanabilirlik

Liflerin ıslanabilirlik özelliklerinin plazma teknolojisi kullanılarak geliştirilmesi ile ilgili birçok araştırma bulunmaktadır. Araştırılan kumaşlara örnek pamuk, polipropilen, poliester, poliamid ve yündür.

Zubaidi, 1996, tarafından, 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), akrilamid (AAM), N-isopropil akrilamid (NiPAAM), akrilik asit (AA), 2-metoksietilakrilat (MEA) ve 2-hidroksietil akrilatın (HEA), pamuk, selüloz asetat, rayon ve bakır ipeği üzerinde plazma polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Lifler içinde en iyi sonuç veren pamuk; monomerler içinde en iyi sonuçlar veren HEMA, ikincisi ise NiPAAM'dir. HEMA'nın optimum aşılama sıcaklığı 60-65°C'dir. Bu sıcaklığın üzerine çıktığında aşılama azalmaktadır. HEMA'nın plazma polimerizasyonu, ipliklerin kopma mukavemetini artırmaktadır. Bunun nedeni, fibrillerin aşı polimerleri ile birbirlerine bağlanmaları olarak açıklanmıştır.

Poll, Schladitz ve Schreiter, 2001 yılında pamuklu kumaşların oksijen plazması ile hidrofiliği üzerine çalışmışlardır. Farklı işlem sürelerinde, en önemli parametre olarak gaz basıncı alınmıştır. Kumaşlar 4 kat olarak yerleştirilmişlerdir (Şekil 2.13). Atmosferik plazma (100mbar (10000Pa)'dan yüksek) ve düşük basınç (0,6-8mbar(60-800Pa)) radyo frekansı plazması kullanılmıştır. Düşük basınç plazması kullanıldığında hidrofilitik 700s işlem sonunda, en altta buluna kumaş da dahil olmak üzere tamamen sağlanmış. Düşük basınçta 0,6mbar'dan 8mbar'a çıktıkça, birim hacimdeki oksijen radikallerinin artmasından dolayı etkinin kuvvetlendiği görülmüştür. Atmosferik plazma cihazında, elektriksel boşalım bir hava deliğinden çıkarak hava akımı yardımıyla kumaş yüzeyine doğru hareket etmektedir. Bu

sistemde kumaştaki ısınmanın ve oldukça güçlü bir aşındırmanın yanında yalnızca en üstteki kumaşın üst yüzeyinde bir hidrofilitik elde edilmiştir.



Şekil 2.13 Radyo frekanslı plazma cihazında kumaşların yerleşimi (Poll, ve ark., 2001)

Wong, Tao, Yuen ve Yeung, 2001, farklı plazma koşullarında keten kumaşların su emicilik özelliklerini incelemişlerdir. Oksijen ve argon gazları ile radyo frekanslı plazma işlemleri 15 Pa basınçta, 100 ve 200W güç ve 2,5–60 dakika sürelerde yapılmıştır. Temas açıları, aşağı doğru ve yukarı doğru su emicilikleri ölçülmüştür. Plazma işlemleri sıvı ve kumaş arasındaki temas açısını düşürmüştür. Oksijen plazması her işlem koşulu için su emicilik oranını artırmıştır. Ancak, argon plazma için uzayan işlem süreleri emicilikte belirgin bir düşüşe neden olmuştur.

Molina, Jovančić, Jocić, Bertran ve Erra, 2003, radyo frekanslı reaktöründe üretilen su buharı plazması ile 100Pa ve 100W'ta 10, 40, 120 ve 600s süre ile yünlü kumaşları plazmaya tabi tutmuştur. Temas açısı ve çekme özellikleri yüzey kompozisyonu ve topografik değişimleri incelenmiştir. 10s gibi kısa bir sürede bile kumaşların hidrofilitliğinde artış ve çekme özelliğinde azalma gözlenmiştir. XPS ile yüzey analiz sonuçları hidrofob yağ asidi tabakasının uzaklaştığını ve yeni hidrofilit yüzey grupları oluştuğunu göstermiştir. Plazma işlemlerinden belirli bir süre sonra ıslanma özelliğinde azalma görülmüştür.

Yousefi ve ark., 2003, çift eksenli yönlenmiş polipropilen filmlerin, düşük sıcaklık, düşük basınç oksijen plazması ile yüzey modifikasyonu üzerine çalışmışlardır. Plazma gücü 1-10 Pa ve işlem süreleri 0,5, 1 ve 2 dakikadır. İşlemin

etkilerini incelemek için yüzey enerjileri ölçülmüş, taramalı elektron mikroskobu ile görüntüler ve ATR spektrumları alınmıştır. Plazma işlemleri yüzey enerjisinde belirgin artışlara neden olmuştur (Tablo 2.6). SEM görüntüleri yüzey pürüzlülüğünün arttığını göstermiştir. ATR spektrumları ise yüzeyde bozunma ve kimyasal yapıda değişiklikler olduğunu göstermiştir. -CH₂ grupları hidrojen kaybı ve oksijen plazma aşındırması nedeniyle azalmış ve -CO ile -OH grupları oluşmuştur. Bu polar grupların artışı ıslanabilirliği artırmıştır. Ayrıca yüzey pürüzlülüğü de ıslanmayı artıran faktörlerden bir tanesidir.

Tablo 2.6 Farklı sürelerde düşük basınç plazmasına maruz kalmış olan çift eksenli yönlenmiş polipropilen filmlerin yüzey enerjileri (Yousefi ve ark., 2003)

İşlem Süresi (dk)	Yüzey Enerjisi(mJ/m ²)
0	24
0,5	60
1	65
2	71

Olefin liflerinin hidrofiliği için, oksidatif plazma ortamında tetrametilsiklotetrasiloksan (TMCTS) ve oktametilsiklotetrasiloksan (OMTCS) ve oksidatif olmayan ortamda akrilik asit kullanılmıştır. Plazma ile poli(akrilik asit) kaplaması, polipropilene -COOH bakımından zengin bir yüzey kazandırmıştır (Herbert, Goodwin, Leadley, Mephram ve Ryan, 2003).

Sun ve Stylios (2004), çalışmalarında, yünlü ve pamuklu kumaşların temas açısı, su emme özellikleri, hidrofilleştirilebilirlikleri (scourability) ve boyanabilirliklerinin düşük sıcaklık plazma işlemlerinden nasıl etkilendiğini araştırmışlardır. Bunun için radyo frekansı plazma cihazında oksijen plazması ile işlem yapılmıştır. Örneklere, gaz akış hızı 0,3 l/dk, plazma gücü 300W ve işlem süresi 3 dk olan oksijen plazması uygulanmıştır. İşlemden sonra yünlü ve pamuklu kumaşların her ikisinin de hidrofiliğinin arttığı ve hidrofilleştirilebilirlik ve boyanabilirlik özelliklerinin de yaklaşık% 50 oranında geliştiği görülmüştür.

Poliester kumaşların, heksametil disilan (HMDS) ve tris (trimetilsiloksi)vinilsilan (TTMSVS) monomerleri kullanılarak atmosfer basıncında plazma polimerizasyon işlemi, kumaşların renk yoğunluğunu artırmıştır (Lee, Kim ve Lee, 2001).

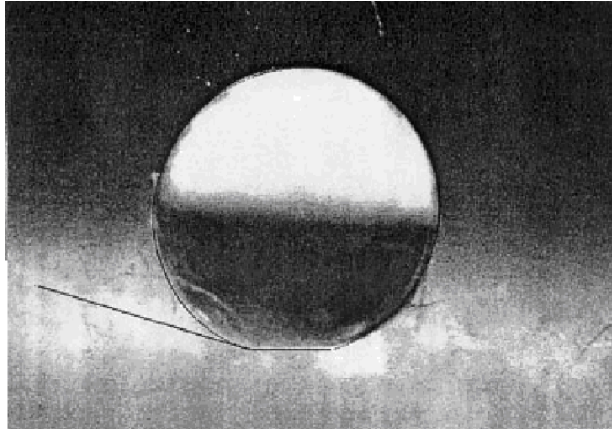
2.5.2.2 Su İticilik

Su- ve kir-itici kumaşların üretimi, uzun yıllardan beri çok araştırılan ilgi çekici bir konu olmuştur. Püskürtme yöntemi ile florokloro polimerleri-CF₄ uygulanması, siloksan plazma işlemi, aminler ile buhar fazında işlem, alkali inorganik tuzlarla ultraviyole işlemi gibi değişik işlem yöntemleri kullanılmıştır. Plazma işlemi ya da plazma ile kaplama kapsamlı bir biçimde araştırılmış ve kumaş ya da life boyanma, baskı ve ıslanabilirlik özelliklerini geliştirmek için hidrofilik, çekmezlik kazandırmak ve tutunma özelliklerini artırmak için umut vadeden bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır. Plazma işlemi kumaşa, ıslatma ve kurutma gibi ek işlemler gerektirmemektedir (Zhang ve ark., 2003).

Riccardi, Barni, Fontanesi, Marcandalli, Massafra, Selli ve Mazzone (2001) endüstriyel plazma uygulamaları için radyo frekansında düşük basınçta SF₆ gazının boşalımının gerçekleştirileceği küçük bir reaktör geliştirmişlerdir. Cihaz, tekstilleri hidrofob yapmak için kullanılabilir, flor radikalleri açısından zengin, zayıf bir şekilde iyonlaşmış plazma üretmektedir. Bu reaktör, liflerin yüzey özelliklerini modifiye etmek için kullanılmıştır. SF₆ plazması, RF kaynağı ile üretilmiştir. Gaz akış hızı 50cm/s'dir. Plazma güç ve basınç parametreleri değiştirilerek poli(etilen tereftalat), pamuk ve ipek kumaşlara uygulanmıştır. Kumaşların hidrofob olup olmadıkları temas açıları ölçülerek değerlendirilmiştir. İşlem sonrası elde edilen temas açıları teflon gibi hidrofob yüzeylerinkilerle karşılaştırılabilir kadar yükselmiştir.

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

kaplanmış ve işlem görmemiş pamuk hızla ıslanırken işlem görmüş olan tekstil materyali oldukça yüksek bir temas açısına $>135^\circ$ sahip olmuştur. Florokarbon bileşikleri için, işlem sonucunda kumaş 164° 'lik bir temas açısına sahip olmuştur (Şekil 2.14). 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 (Herbert ve ark., 2003; Zhang ve ark., 2003).



Şekil 2.14 Plazma ile florokarbon polimeri kaplanmış pamuklu kumaş üzerinde su damlası (Zhang ve ark., 2003)

McCord, Hwang, Qiu, Hughes ve Bourham, 2003, pamuk kumaşların hidrofobluğunu geliştirmek için CF_4 ve C_3F_6 gaz plazmalarının etkilerini incelemiştir. Plazma işleminin etkilerini görmek için temas açısı ve ıslanma süreleri ölçülmüştür. Plazma işlemleri, radyo frekansı plazma cihazında CF_4 için 100 ve 300W; C_3F_6 için 50 ve 160W güçte ve 30 ve 60s sürelerde gerçekleştirilmiştir. Basınç, CF_4 için 50 ve 75mTorr (6,7 ve 10Pa) ve C_3F_6 için 50, 100 ve 150mTorr (6,7, 13,3 ve 20Pa)'dur. CF_4 gaz plazması temas açıları artışı neden olmuştur. Islanma süreleri de artmıştır (68-300s). C_3F_6 gaz plazması ile hemen hemen tüm örneklerde 300s üzerinde ıslanma süreleri elde edilmiştir. XPS analizi sonuçları, plazma işleminden sonra yüzeyde geniş florokarbon gruplarının eklenmiş olduğunu göstermiştir. Hidrofobluktaki artış, C_3F_6 plazmasıyla işlem görmüş örneklerde, CF_4

plazmasıyla işlem görmüş örneklere göre daha fazladır. Bunun nedeni C_3F_6 gazının oluşturduğu polimerlerin hem plazma polimerizasyonu hem de plazma nedenli polimerizasyon mekanizmalarına göre oluşmuş ancak CF_4 gazının oluşturduğu polimerlerin yalnızca plazma polimerizasyonu mekanizmasıyla oluşmuş olmasıdır.

Chaivan ve ark., 2005, ipeğin hidrofobluğunun artırılması için radyo frekansı plazması ile SF_6 gazı kullanılarak plazma işlemi yapılmıştır. İşlem basıncı 1, 3, 5 ve 7mTorr olarak seçilmiş ve güç 25 ve 75 W arasında değiştirilmiştir. İşlemin etkilerini görebilmek için su emicilik süreleri ve temas açıları ölçülmüştür. Plazma işlemi, kumaşlarda işlem görmemiş kumaşa göre önemli hidrofob etki sağlamıştır. Kumaşların su emicilik süresi 180 dakikaya yükselmiş, temas açıları da 130° - 140° olmuştur.

2.5.2.3 Güç Tutuşurluk

Bir tekstil materyalini güç tutuşur yapmak için kullanılan konvansiyonel yöntemlerden bir tanesi lif çözeltisi ya da eriyiğine güç tutuşurluk maddeleri eklemek, diğeri ise kumaşları güç tutuşurluk maddesi içeren banyo ile emdirip kurutmak ve ardından kondenzasyona tabi tutmaktır. Bu işlem, tekstil materyallerinin rengini, mekanik özelliklerini ve tutumunu değiştirmektedir. Ayrıca ekolojik problemlere de neden olmaktadır. Piroliz bölgesi ile gaz fazı arasındaki arayüzey göz önüne alındığında, materyal yüzeyi kilit nokta olmaktadır. Bu yüzden bir yüzey modifikasyon yöntemi olan plazma polimerizasyonu, güç tutuşur tekstil materyalleri üretmek için uygun bir yöntemdir (Quede, Cardoso, Le Bras, Delobel, Goudmand, Dessaux ve Jama, 2002; Schartel, Kühn, Mix ve Friedrich 2002).

Tsafack ve Levalois-Grützmacher, 2007, akrilat fosfat ve fosfonat türevi güç tutuşur monomerlerin su iticilik kazandıran plazma işlemleri (CF_4 gaz plazması ve AC8 monomerinin (1,1,2,2, tetrahidro perfloro desilakrilat) argon plazması nedenli aşırı polimerizasyonu) ile kombinasyonunun etkinliği üzerine çalışmışlardır. Bunun için dietil (akriloiloksietil) fosfat (DEAEP) ve dietil (akriloiloksietil) fosforamidat (DEAEPN) monomerleri sentezlenmiştir. İşlem görmemiş pamuklu kumaşın LOI

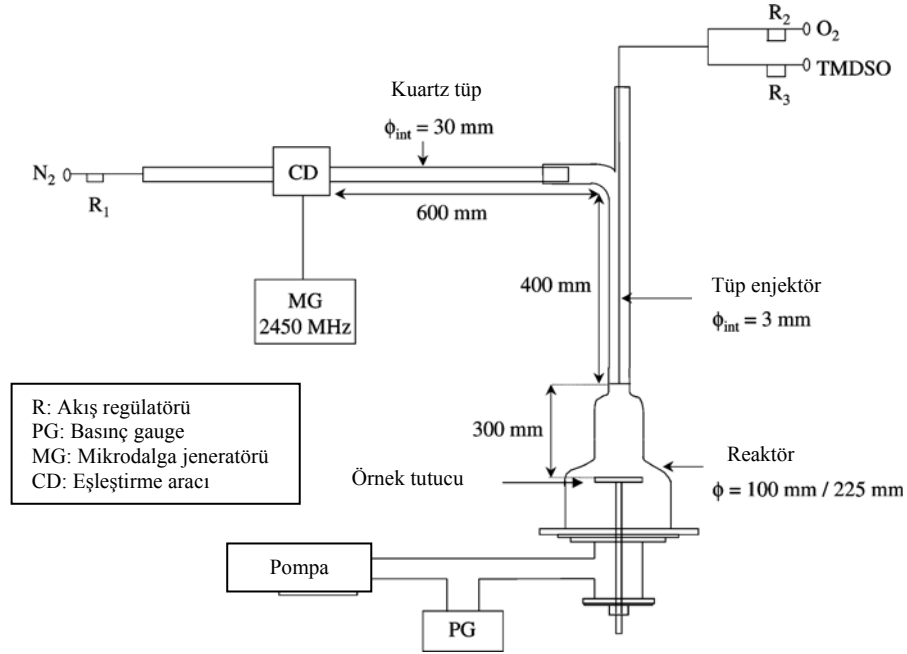
değeri 19 iken işlemde sonra 26-27'ye çıkmıştır. CF₄ plazması ve AC8 monomerinin argon plazması-nedenli-polimerizasyonu işlemleri güç tutuşur monomerler ile kullanıldığında, elde edilen güç tutuşurluk özelliklerini etkilememiştir.

Tsafack ve Levalois-Grützmacher, 2006b, fosfor içeren dört akrilat monomeri (dietil (akriloiloksietil) fosfat (DEAEP), dietil-2-(metakriloiloksietil) fosfat (DEMEP), dietil (akriloiloksimetil) fosfonat (DEAMP) ve dimetil (akriloiloksimetil) fosfonat (DMAMP)) ve iki fosforamid monomerinin (dietil(akriloiloksietil) fosforamidat (DEAEPN), akriloiloksi-1,3 -bis(dietilfosforamidat) propan (BisDEAEPN)) plazma aşısı polimerizasyonunun pamuklu kumaşların güç tutuşurluk özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Fosforamid monomerleri, akrilat monomerleri ile karşılaştırıldığında en yüksek LOI (sınırlayıcı oksijen indeksi-limiting oxygen index) değerlerini (sırasıyla 28,5 ve 29,5) vermişlerdir. İşlem görmemiş pamuğun LOI değeri 19'dur. Bunun nedeni, bu monomerlerin sinerji gösteren azot ve fosforu birlikte içermeleridir.

Tsafack ve Levalois-Grützmacher, 2006a, fosfor içeren dört akrilat monomerinin (dietil (akriloiloksietil) fosfat (DEAEP), dietil-2- (metakriloiloksietil) fosfat (DEMEP), dietil (akriloiloksimetil) fosfonat (DEAMP) ve dimetil (akriloiloksimetil) fosfonat (DMAMP)) plazma aşısı polimerizasyonunun akrilik kumaşların güç tutuşurluk özelliklerine etkisini araştırmışlardır. İşlem görmemiş kumaşın LOI değeri 18,5 iken fosfat monomerleri ile 22'ye ve DEAMP ile 23'e yükselmiştir. DMAMP kullanıldığında LOI değeri 26,5 olan güç tutuşur akrilik kumaş elde edilmiştir.

Poliamid 6 plakaların güç tutuşurluk özellikleri, oksijenle karıştırılmış 1,1,3,3-tetrametildisiloksanın (TMDSO) soğuk-uzak azot plazması (CRNP) polimerizasyonu ile geliştirilmektedir. Bu işlem için kullanılan reaktörün konfigürasyonu farklıdır (Şekil 2.15). Bu işlemin avantajı, plazmada yüksek enerjili parçacık bombardmanı ile substratın zarar görmemesinin önlenmiş olmasıdır. Plazma polimerizasyonundan sonra, sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) %130 artış, ısı açığa çıkarma oranı %41 ve

açığa çıkan toplam ısı miktarı %33 azalma göstermişlerdir (Quede, Mutel, Supiot, Jama, Dessaux ve Delobel, 2004; Quede ve ark., 2002).



Şekil 2.15 Soğuk-uzak azot plazması (CRNP) reaktörünün şematik gösterimi (Quede ve ark., 2004)

Poliakrilonitril liflerinin güç tutuşurluğu için Akovalı & Gündoğan, etildiklorofosfat (EDCP), heksametildisiloksan (HMDSO) ve tris(butoksietil)fosfat (TBEP) monomerlerinin plazma polimerizasyonu üzerine çalışmışlardır. TBEP'in kaynama noktası çok yüksek olduğu için, püskürtme yöntemi ile kimyasal madde uygulanmış ardından plazma işlemi yapılmıştır. En başarılı sonuçlar bu şekilde işlem yapılmış TBEP ile elde edilmiştir. EDCP'nin plazma polimerizasyonunun ardından da, sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), işlem görmemiş kumaşlarda 25 iken, işlem görmüş kumaşlarda 27'ye yükselmiştir (Akovalı ve Gundogan, 1990).

Akovalı & Takrouri, 1991, poliester liflerinin güç tutuşurluğu için HMDSO, 1,1,2-trikloreten, trikloretilen, tetrakloretilen ve alilamin monomerleri ile çalışmışlardır.

2.5.2.4 Kompozit Materyallerde Adhezyonun Artırılması

Kompozit malzemelerde destek malzemesi olarak kullanılan liflere plazma yüzey işlemlerinin uygulanmasının amacı, yüzey tabakalarının kimyasal ve fiziksel yapılarını modifiye etmektir. Böylece yığın özelliklerini etkilemeden lif-matriks bağlanma dayanımı artırılmaktadır. Lif destekli kompozit materyalleri güçlendirmek için arayüz adhezyonunun kontrolü çok önemlidir. Uygulanan modifikasyon yöntemleri, plazma teknolojisi ve kimyasal işlemlerdir. Son yıllarda çevre kirliliğini engellemek için alınan önlemler nedeniyle kimyasal yöntemlerin kullanımı sınırlandırılmıştır. Soğuk plazma kullanımı gün geçtikçe daha popüler hale gelmektedir (Li ve ark., 1997).

Van Ooij, Luo ve Data, 1999 yılında yaptıkları çalışmada, kompozit materyallerde plazma polimerizasyonu ile lifler ve matriks arasındaki adhezyonu artırmak için pirol ve asetilen plazmalarını kullanmışlardır. Pirol ve asetilen plazma polimerleri ile kaplanan materyaller, aramid lifleri, aramid ve poliester kord kumaşlarıdır. Plazma polimerizasyonu işleminin ardından bu örneklerin kauçuk ve epoksi ile adhezyon özellikleri değerlendirilmiştir. Plazma üretmek için yarı-kontinü çalışan, vurumlu (pulsed) DC frekans reaktörü kullanılmıştır. Plazma polimer filmlerin materyal yüzeyindeki birikmesinin, düşük güç-yüksek basınç koşullarında, yüksek güç-düşük basınç koşullarına göre daha iyi olduğu ve plazma işlemi gören liflerin pull-out kuvvetlerinin arttığı bulunmuştur. Reaktörün vurumlu olarak kullanılması sonucu adhezyon ve film oluşumu daha iyi olmuştur.

Lee, Choi, Park ve Cho, 2003 yılında yaptıkları bir çalışmada, biyobozunur biyokompozit materyal üretmek için, takviye malzemesi olarak doğal ve ucuz bir lif olan keten ve matriks olarak da biyobozunabilir bir polimer olan poli(3-hidroksibutirat) (PHB) kullanmayı amaçlamışlardır. Ancak farklı yüzey kimyaları nedeniyle, oluşturulan biyokompozit materyalde arayüz yapışması problemi ortaya çıkmıştır. Bu sorunun üstesinden gelmek amacıyla, hidrofil olan keten lifinin hidrofiliğini düşürmek için kimyasal bir yöntem olan asetik anhidritle işlem ve etilen plazması uygulanmış ve etkileri karşılaştırılmıştır. İşlemler sonunda keten lifi

hidrofob hale gelmiştir. Ama etilen plazması ile işlem gören keten lifi kompozit yapı içerisinde daha iyi ısı direnç ve daha yüksek yapışma dayanımı göstermiştir. Optimum koşullar, etilen akış hızı $0,5\text{cm}^3/\text{s}$, plazma gücü 50W ve işlem süresi de 5 dk olarak tespit edilmiştir.

2.5.2.5 Liflerin Nem İçeriği ve Yüzeylerin Elektrik Dirençleri

Sentetik liflerin hidrofob karakterlerinden kaynaklanan statik elektriklenme, istenmeyen bir özelliktir. Bağlı nem ve dolayısıyla lifin nem içeriği, lifin elektriksel direnci üzerinde en büyük etkiye sahiptir. Bu istenmeyen özelliği kontrol etmek için pamuk ve poliester liflerine akrilonitril ve akrilamid plazma ile aşılanmıştır. Akrilamid için emdirme ve ardından plazma işlemi yapılmıştır. Akrilonitril için ise, akrilonitril buharı doğrudan plazma odacığına beslenmiştir. Pamuk için, nem içeriği yalnızca %70 bağlı nem içeren ortamda artmıştır ve özellikle poliakrilamidin plazma ile aşılanması ile yüzey direnci belirgin bir şekilde düşmüştür. Poliesterin ise poliakrilamid aşılanması sonucunda nem içeriği %3 artmıştır ve plazma polimerizasyonu ile poliakrilonitril kaplanmasının ardından da nem içeriği yaklaşık % 2 yükselmiştir. Poliesterin yüzey direnci, plazma ile akrilamid ve akrilonitril aşılandıktan sonra düşüş göstermiştir (Bhat ve Benjamin, 1999).

2.5.2.6 Yüzeylerin Fonksiyonelleştirilmesi

Yuranova ve ark. tarafından 2003 yılında yapılan bir çalışmada, kumaşların üzerinde gümüş metali ve oksitlerinin bakteri inaktive etme etkinlikleri araştırılmıştır. İnaktivasyon performansı tekstil yüzeyleri üzerindeki gümüş miktarına bağlıdır. Bunu artırmak için yüzeylerin fonksiyonelleştirilmesi düşünülmüştür. Bu nedenle, poliamid ve poliester kumaş yüzeylerine, RF plazma (100W-oksijen plazması) ve vakum UV işlemleri uygulanmıştır. Yüzey hazırlama işlemlerinin ardından, kumaşlara gümüş yüklemesi yapılmış ve bakteri üreme testi uygulanmıştır. Üremenin engellenebilmesi için bir gümüş miktarı alt sınır değeri olması gerektiği ve kumaş yüzeyinde biriken miktarın başlangıçta hazırlanan Ag-tuz çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Uygulanan yüzey

fonksiyonelleştirme yöntemlerine göre yüzeyde biriken gümüş boyutları ve dağılımı farklılık göstermektedir. Yüzey hazırlama yöntemlerinin uygulanması ile gümüşün, kumaşların daha iç tabakalarına kadar nüfuz edebildiği tespit edilmiştir.

2.6 Çalışmanın Amacı

Güç tutuşurluk bitim işlem maddeleri, yanmaya direnç kazandırmak için kullanılmaktadır. Etkili bir güç tutuşurluk bitim işlemi için kullanılan kimyasal madde konsantrasyonu 300–500 g/l arasında değişmektedir. Yüksek konsantrasyonlardaki madde kullanımı çevreye ve tekstil materyalinin performans özelliklerine zarar vermektedir. Örneğin, güç tutuşur kimyasal madde pazarında önemli bir yeri olan brom bileşikleri, insan sağlığı, güvenliği ve çevre için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Bu bileşiklerin kullanıldığı ortamlarda çalışanlar, dermatolojik hastalıklara, nefes borusu ve akciğer kanserine ve astıma yakalanmaktadır. Ayrıca, triazinle substitue olmuş bromalkil bileşiklerinin bazılarının mutajen özellik gösterdiği bilinmektedir. Bunlara ek olarak, suya karışan bromlu bileşikler balıklar tarafından alınmakta ve beslenme zincirinde insana gelene kadar ölümcül miktara ulaşabilmektedir. Yapılan çalışmalarda, bromlu difenil eter bileşiklerinin havada, yüzey sularında, toprakta, balıklarda, deniz memelilerinde ve kuş yumurtalarında ve hatta insan sütünde bile biriktiği belirlenmiştir. Klor içeren bileşiklerle çalışma sırasında zehirli klor ve klor metil eter buharları oluşmaktadır (Perenich, 1994; Richardson, 2004).

Buruşmazlık bitim işleminde yaygın olarak kullanılan maddeler, formaldehit, fenol-, üre- ve melamin-formaldehittir. Formaldehit kullanılan bu işlemlerin dezavantajları, kopma mukavemetinin düşmesi, aşınma direncinin düşmesi, yırtılma mukavemetinin düşmesi, kullanılan maddeler nedeniyle kumasın renk tonunun değişmesidir. Diğer dezavantajları kondenzasyon sırasında kanserojen ve mutajen bir madde olan formaldehit açığa çıkması ve de açığa çıkmasıyla oluşan balık kokusudur. Konvansiyonel yöntemlerde bu dezavantajları yok etmek için kullanılan yöntemler de başka istenmeyen özelliklere neden olabilmektedirler. Örneğin yumuşatıcılar fazla kullanılırsa liflerde kaymaya neden oldukları için mukavemetin

daha da düşmesine, akrilikler de kumaş tutumunun değişmesine neden olurlar. Konvansiyonel yöntemlerle oluşan ve tam olarak çözülemeyen bu sorunlar, buruşmazlık ve güç tutuşurluk bitim işleminde plazma polimerizasyon teknolojisini kullanarak ortadan kaldırılabilecektir.

Yukarıda sıralanan ve hemen her terbiye işlemi için geçerli olan dezavantajlar düşünüldüğünde, insan ve çevre sağlığı konusunda tüm dünyada artan bilinç, su ve kimyasal madde tüketimi ve atık miktarı oldukça fazla olan tekstil endüstrisi için yeni alternatif fizikokimyasal üretim teknolojileri arayışını ortaya çıkarmıştır. Ayrıca tüm dünyada değişen rekabet koşullarında ayakta kalabilmenin yollarından biri özel üretim teknolojileri kullanarak çok-fonksiyonlu ve özel tekstil materyalleri üretmektir. Plazma teknolojisi sözü edilen alternatif ve özel üretim teknolojilerinden bir tanesidir. Konvansiyonel olarak sırasıyla emdirme + kurutma + kondenzasyon adımları ile yapılan güç tutuşurluk ve buruşmazlık bitim işlemlerine karşı plazma polimerizasyonu, tek adımda, kısa süreli işlem, az miktarda kimyasal madde kullanımı ve su harcamasının olmaması gibi avantajlar sunmaktadır (Shishoo, 2007 Carr, 1995).

Bu çalışmada, yukarıda anlatılan dezavantajları göz önünde bulundurularak, kimyasal madde tüketiminin çok yüksek olduğu buruşmazlık (ayrıca tekstillerin fiziksel özelliklerine büyük zararlar vermektedir) ve güç tutuşurluk (ayrıca fosfatlı maddeler atık sulara aşırı yüklenmeye neden olmakta ve sudaki yaşamı tehdit etmektedir) işlemleri seçilmiştir. Çalışmada, kumaşların buruşmazlık ve güç tutuşurluk özelliklerinin geliştirilmesi için plazma işlemlerinin kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla çalışmamızda buruşmazlık ve güç tutuşurluk için etkin olduğunu düşündüğümüz çeşitli monomerler seçilerek RF ve LF plazma sistemlerinde farklı işlem koşullarında (güç ve işlem süreleri) çalışılmış, işlem sonrası kumaş örnekleri; buruşmazlık açısı, hidrofilite, güç tutuşurluk testleri gibi kumaş performans testleri ve FTIR-ATR, AFM gibi kumaş yüzey analizi testleri ile değerlendirilmeye çalışılmıştır.

BÖLÜM ÜÇ

AZOT PLAZMASININ PAMUKLU KUMAŞ YÜZEYİNE ETKİLERİ

3.1 Azot Plazmasının Pamuklu Kumaştaki Etkileri

N_2 , NH_3 , NO ve NO_2 gibi azot içeren plazmalar, genellikle ıslanabilirlik, bağlanabilirlik ve biyouyumluluk özelliklerini geliştirmek için uygulanmaktadır. Azot içeren plazmalar, polimer yüzeyinde oldukça çeşitli fonksiyonel grupların oluşuma neden olmaktadır. Azot içeren plazmalar ile işlem gören materyallerde, -C-N, -C=N, ve -C≡N gibi nitrillerin oluşumu gözlenebilmektedir (La Porte, 1997).

Molina ve ark., 2005, yün liflerine azot plazması uygulamış ve XPS analizi ile değerlendirmişlerdir. Yün lifi yüzeyinde yeni azot içeren grupları oluştuğunu bulmuşlardır. Costa, Feitor, Alves Jr, Freire ve de Bezerra, 2006, farklı gaz karışımları ile poli(etilen tereftalat) kumaşlara, bu kumaşların ıslanabilirliğini artırmak için işlem yapmışlardır. Islanabilirliği değerlendirmek için kapılar yükselme yöntemini, yüzeydeki diğer değişimleri değerlendirmek için ise, SEM analizi, infrared analizi ve reaktif boyarmaddelerle boyama yöntemlerini kullanmışlardır. En iyi ıslanabilirlik sonuçları N_2/H_2 (92% / 8%) ve $O_2/N_2/H_2$ (10% / 83% / 7%) gaz karışımları ile elde edilmiştir. Lif üzerinde oluşan yeni bir kimyasal grup olmadığı bulmuşlardır. İşlem görmüş kumaşlardaki ıslanmayı artıran etkilerin, lif yüzeyindeki yarıkların ve gözeneklerin olduğunu belirlemişlerdir. Kan, Kwong ve Chun-wah (2003), yünlü kumaşları oksijen, azot ve N_2/H_2 (75% / 25%) plazmaları ile işleme tabi tutmuşlardır. Oksijen plazması için NH içeriğinin çok az arttığını, azot ve N_2/H_2 gaz karışımı kullanıldığında ise önemli derecede arttığını bulmuşlardır. Azot plazması ile işlem gören kumaştaki artışın en çok olduğu bulunmuştur. Deslandes, Pleizier, Poire, Sapieha, Wertheimer ve Sacher (1998), saf selüloz kağıt yüzeyini modifiye etmek için düşük basınç radyo frekansı azot plazması kullanmışlardır. Ana değişken olarak işlem süresi (2s-60s) seçilmiştir. 60s'lik plazma işlemi selülozda, N atomları ile yeni zincir uçları oluşturacak şekilde bozunmaya sebep olmuştur. TOF-SIMS spektrumlarındaki bazı pikler $-C_xH_yO_2N$ formülüne sahip kısımlar olduğunu

göstermiştir. Plazma ile işlem görmüş kağıtların ıslanabilirlikleri ve yüzey kompozisyonları arasında iyi bir korelasyon olduğu bulunmuştur.

3.1.1. Kullanılan Materyaller ve İzlenen Yöntem

Bu çalışma için metrekare ağırlığı 127g/m^2 , çözgü ve atkı sıklıkları sırasıyla 54cm^{-1} ve 31cm^{-1} ve çözgü ve atkı ipliklerinin numarası sırasıyla Nm 69 ve Nm 86 olan %100 pamuklu bezayağı kumaş kullanılmıştır. Kumaş örnekleri $29 \times 14 \text{ cm}^2$ boyutlarında hazırlanmış ve işlem sırasında her iki yüzünün de plazmaya maruz kalabilmesi için bir çerçeveye tutturularak cihaza yerleştirilmiştir. Pamuklu kumaş yüzeylerinin modifikasyonu için azot gazı (N_2) plazması kullanılmıştır.

Plazma polimerizasyon işlemi, PICO LF (Düşük frekans- 40 kHz) plazma polimerizasyon sisteminde (Diener electronic GmbH + Co. KG, Almanya) (Şekil 3.1) gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sistem basıncı, vakum pompası yardımıyla 26 Pa basınca düşürülmüş, ardından azot gaz girişi açılmış ve plazma odacığındaki safsızlıkların uzaklaştırılması için 10 dk süre ile azot geçirilmiştir. Ardından plazma işlemi uygulanmıştır. İşlem süresi sonunda jeneratör otomatik olarak kapanmakta ve serbest radikallerin söndürülmeleri için 10dk süre ile argon gazı geçirilmektedir. Pamuklu kumaşlar farklı plazma gücü (50-150W) ve plazma işlem süresi (10-45dk) değerlerinde modifiye edilmişlerdir (Tablo 3.1).



Şekil 3.1 PICO LF (Düşük frekans- 40 kHz) plazma sistemi

Tablo 3.1 Pamuklu kumaşa uygulanan azot plazması için işlem koşulları

Koşullar	
Güç (W)	Süre (dk)
50	10
50	30
50	45
100	10
100	30
100	45
150	10
150	30
150	45

3.1.2 İşlem Görmüş Kumaşlarının Karakterizasyonu

Plazma gücü ve işlem süresi parametrelerinin, kumaşların ıslanabilirlik, buruşmazlık açısı ve kopma mukavemeti üzerine etkileri MINITAB® programı ile değerlendirilmiştir.

3.1.2.1 Islanabilirlik Ölçümü

Plazma işlemlerinin ardından kumaşların ıslanabilirlikleri kapılar yükselme yöntemi ile ölçülmüştür. Kapılar yükselme testi için kumaşlar çözümlü yönünde 20 x 2 cm² boyutlarında bir şerit şeklinde hazırlanmıştır. Kumaşların alt sınırından 1,5 cm yukarıya, seyreltik (0,01M) potasyumkromat çözeltisine daldırılacağı uzaklığı gösteren bir çizgi çizilmiştir. Ardından örnek, milimetre bölmeli bir cetvele paralel olacak ve çizgi cetvelin 0 çizgisi ile çakışacak biçimde tutturulmuştur. Örneğin geometrik yapısını etkilemeyecek kadar hafif bir ağırlık, şeridin altına şeridi dikey

pozisyonda düzgün tutabilmek için yerleştirilmiştir. Çözeltinin kılcal yükselme yükseklikleri ilk dakikanın 10., 30., ve 60. saniyelerinde ve izleyen dört dakikada da her 30 saniyede bir okunup kaydedilmiştir (Ferrero, 2003; Hossain, Hegemann, Herrmann ve Chabreck, 2006).

3.1.2.2 Buruşmazlık Açısı Ölçümü

Örneklerin buruşmazlık açıları TS 390 EN 22313 standardına göre ölçülmüştür. Atkı ve çözümlü yönündeki örnekler 40 mm x 15 mm boyutlarında hazırlanmış ve kısa kenarları üst üste gelecek şekilde katlanmıştır. Uçlardan 5mm'den daha ileriden olmamak üzere cımbızla tutulup katlanmış halde zaman kaybetmeden iki plaka arasına yerleştirilmiştir. Eğer yüzeyler arasında yapışma eğimi görüldüyse aralarına kağıt konmuştur. Örnek plakalar arasına konduktan hemen sonra 10N'luk kuvvet 5dk \pm 5s süre ile uygulanmıştır. Süre sonunda ağırlık ve üstteki plaka 1 saniyeden daha kısa bir sürede deney örneğinin sıçramasına izin vermeden alınmış ve örnek serbest halde bırakılmıştır. Buruşmazlık açısı kumaş serbest kaldıktan 5 dakika sonra ölçülmüştür. Çözgü ve atkı yönündeki örneklerin buruşmazlık açıları tek tek ölçülmüş ve ardından ortalama alınarak o kumaş için ortalama buruşmazlık açısı hesaplanmıştır.

3.1.2.3 Kopma Mukavemeti Ölçümü

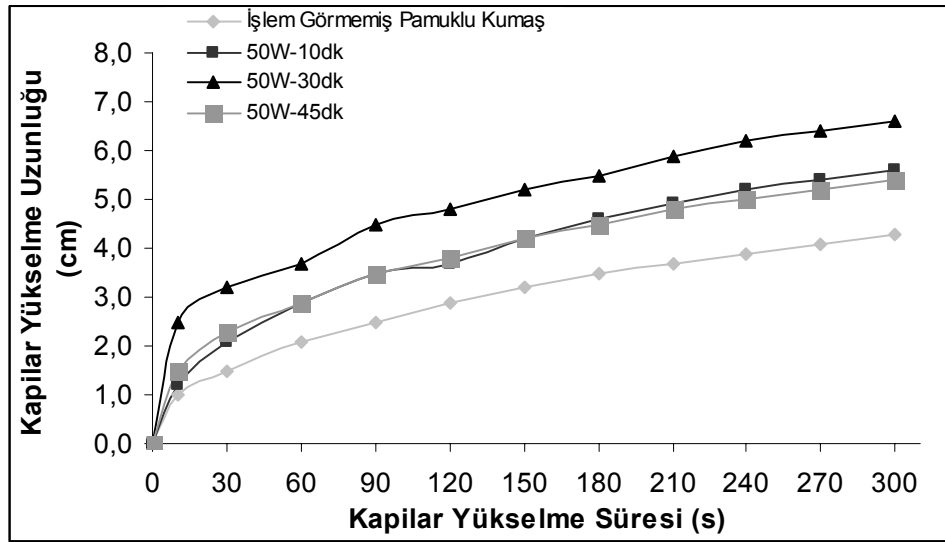
İşlem görmüş ve görmemiş kumaşların kopma mukavemeti ölçümleri, TS EN ISO 13934-1 standardına göre Instron 4411 çok amaçlı mukavemet ölçerinde gerçekleştirilmiştir. Deney için ölçüm uzunluğu 10 cm ve hız 100 mm/dk'dır.

3.1.3 Bulgular ve Tartışma

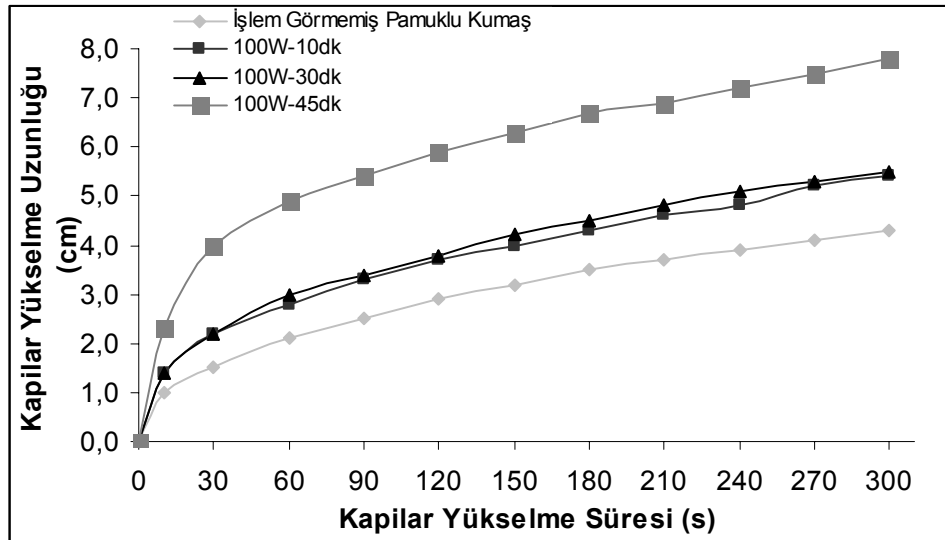
Bu bölümde azot gaz plazmasının %100 pamuklu kumaşların ıslanabilirlikleri, buruşmazlık açıları ve kopma mukavemetleri üzerine etkileri üzerinde durulmuştur.

3.1.3.1 Kumaşların İslanabilirliği

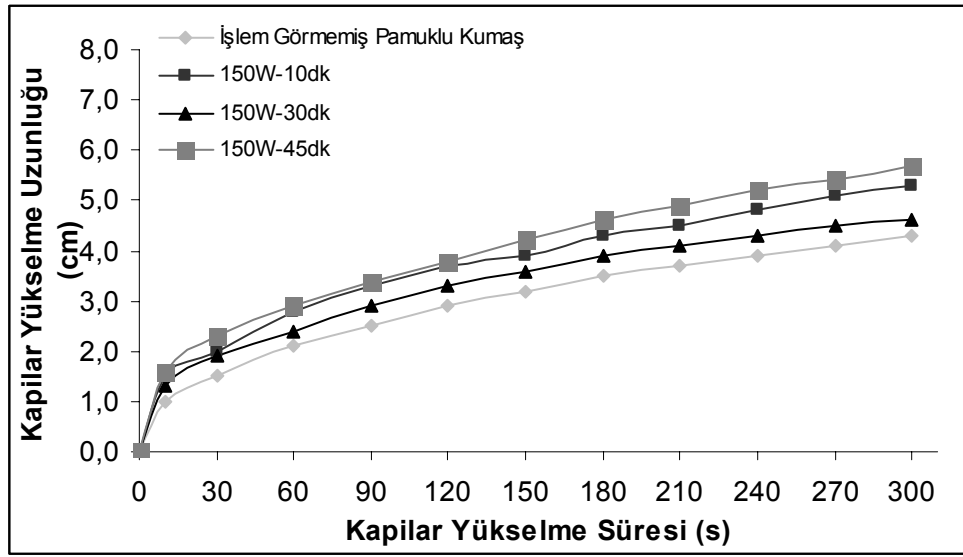
Pamuklu kumaşların ıslanabilirlik (kapilar yükselme) özellikleri üzerine boşalım gücü ve işlem süresi parametrelerinin etkileri Şekil 3.2, 3.3 ve 3.4’da verilmiştir. Şekiller, farklı ölçüm sürelerinde, kumaşların kılcal yükselme özelliklerinin plazma gücü ve süresinden nasıl etkilendiğini göstermektedir.



Şekil 3.2 50W plazma gücü ile yapılan plazma işleminde işlem süresinin pamuklu kumaşların kapilar yükselme (cm) özellikleri üzerine etkisi.



Şekil 3.3 100W plazma gücü ile yapılan plazma işleminde işlem süresinin pamuklu kumaşların kapilar yükselme (cm) özellikleri üzerine etkisi.

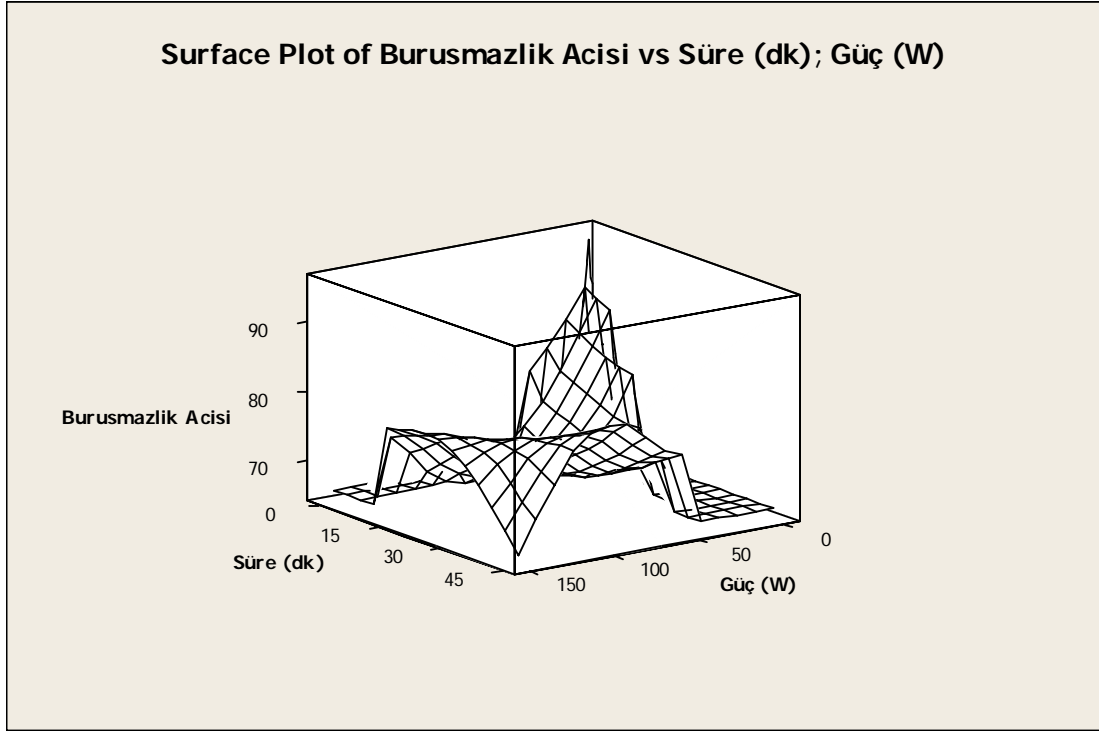


Şekil 3.4 150W plazma gücü ile yapılan plazma işleminde işlem süresinin pamuklu kumaşların kapilar yükselme (cm) özellikleri üzerine etkisi.

Şekillere bakıldığında, azot plazması işleminin, uygulanan her koşul için pamuklu kumaşların ıslanabilirliklerini artırdığı söylenebilmektedir. Bu sonuç tüm kapilar yükselme ölçüm süreleri için geçerlidir. En iyi sonuçlar, 100W-45dk ve 50W-30dk'lık plazma işlemlerinde elde edilmiştir. İlki hariç (10s), tüm ölçüm sürelerinde en büyük yükselme değerleri 100W-45dk'lık plazma işlemi görmüş kumaşta elde edilmiştir. 10s'lik ölçüm süresinde, en büyük yükselme değeri, 2,5cm olarak 50W-30dk'lık koşulda işlem görmüş kumaşta elde edilmiştir. En kötü sonuçlar, 150W-30dk'lık plazma koşulunda gözlenmiştir. Pamuklu kumaşlarda en önemli özelliklerden bir tanesi olan ıslanabilirlik özelliği, azot gazı plazması uygulandığında gelişmiştir. Bu sonuçlar literatürle uyum göstermektedir (Jie-Rong, Xue-Yan ve Tomiji, 1999; La Porte, 1997; Poncin-Epaillard, Brosse ve Falher, 1999; Rahel, Simor, Cernak, Stefecka, Imahori ve Kando, 2003; Urreaga ve de la Orden, 2006).

3.1.3.2 Kumaşların Buruşmazlık Özellikleri

Plazma gücü ve işlem süresinin kumaşların buruşmazlık açıları üzerine etkileri MINITAB® programı ile değerlendirilmiş ve şekil 3.5'te 3 boyutlu grafiklerle gösterilmiştir.

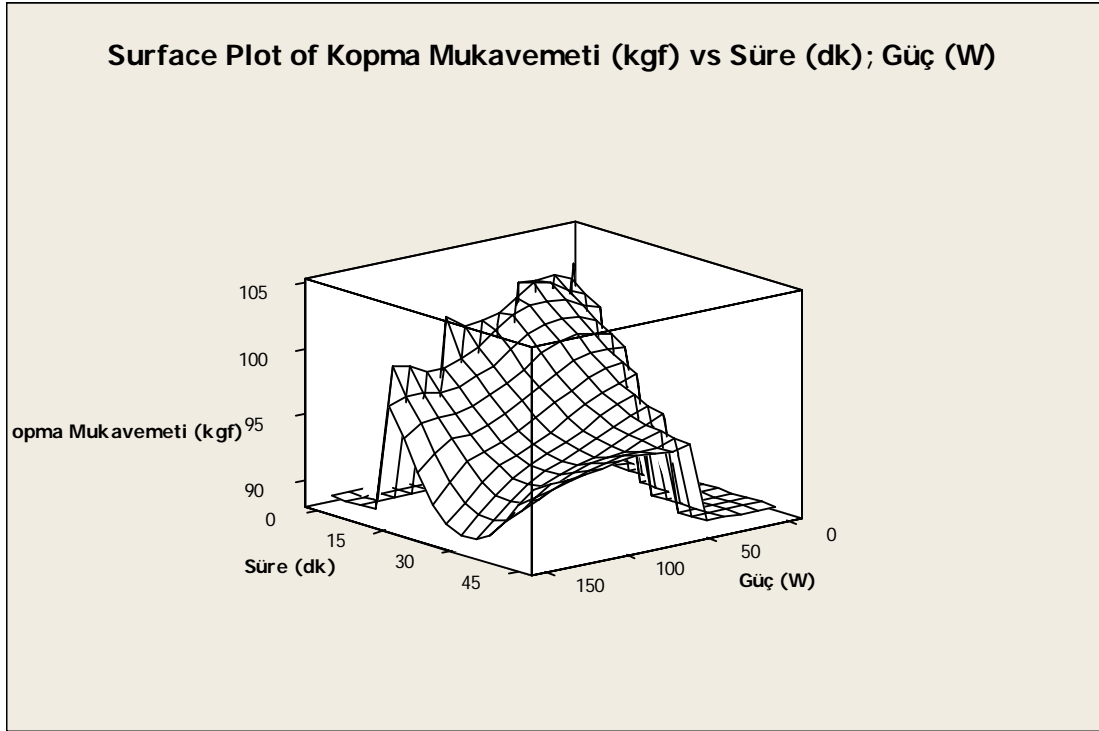


Şekil 3.5 Plazma gücü ve işlem süresinin pamuklu kumaşların buruşmazlık açıları üzerine etkileri

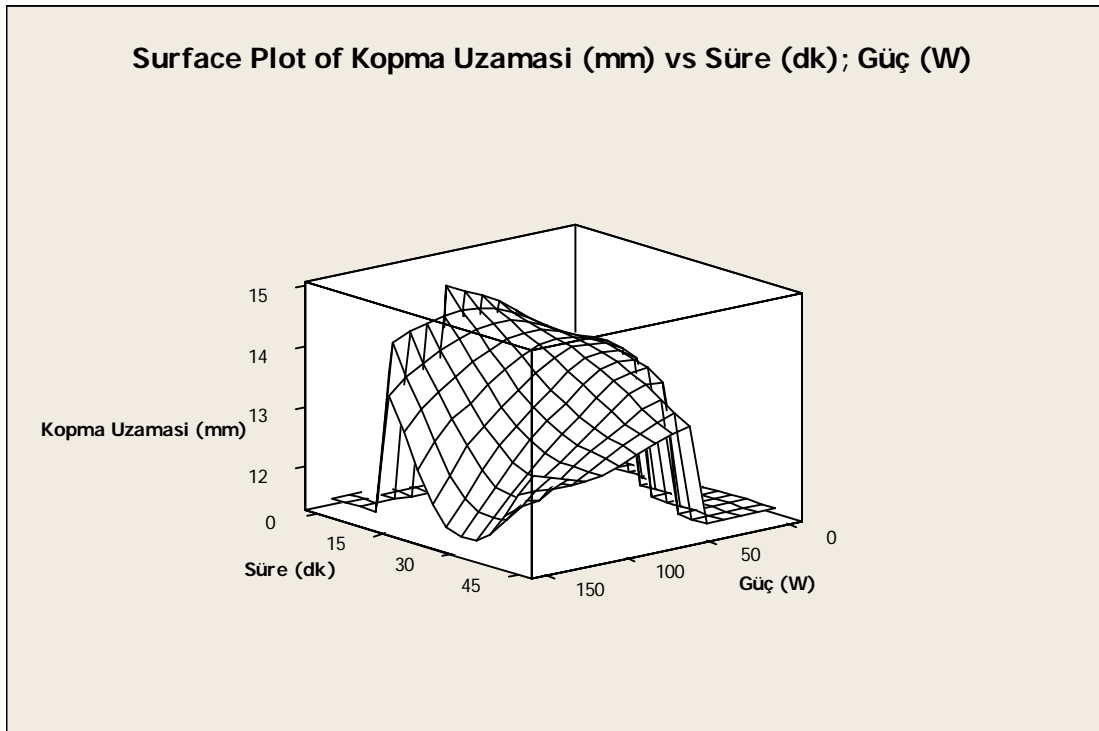
Şekilden görüldüğü gibi azot plazma işlemleri pamuklu kumaşların buruşmazlık özelliklerini iyileştirmemiştir. Plazma işlemleri ardından elde edilen en yüksek buruşmazlık açısı 100W-45dk'lık koşulda 82° olarak elde edilmiştir. Ancak bu değer bile işlem görmemiş kumaşın buruşmazlık açısı değerinden düşüktür (95°). Pamuklu kumaşlarda buruşmazlık açılarının plazma işlemlerinden sonra düşmesinin nedeninin makromoleküller arasındaki hidrojen bağlarının kopması olabileceği düşünülmektedir (Urreaga ve de la Orden, 2006).

3.1.3.3 Kumaşların Kopma Mukavemetleri

Şekil 3.6 ve 3.7, plazma gücü ve işlem süresinin kumaşların kopma mukavemetleri ve kopma uzamaları üzerine etkilerini göstermektedir.



Şekil 3.6 Plazma gücü ve işlem süresinin pamuklu kumaşların kopma mukavemetleri üzerine etkisi.



Şekil 3.7 Plazma gücü ve işlem süresinin pamuklu kumaşların kopma uzamaları üzerine etkisi.

En yüksek kopma mukavemeti 50 W–10 dk azot plazması ile işlem görmüş kumaşta 101,70 kgf olarak ve en düşük kopma mukavemeti ise 150 W–30 dk azot

plazması ile işlem görmüş kumaşta 88,81 kgf olarak elde edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen kopma uzaması değerleri de sırasıyla 14,08 ve 11,49 mm'dir. İşlem görmemiş pamuklu kumaşın kopma mukavemeti 102,60 kgf ve kopma uzaması da 13,02mm'dir.

Bazı plazma koşullarından elde edilen mukavemet değerleri (50W-10dk, 100W-10dk, 150W-10dk koşullarına ait kopma mukavemeti değerleri sırasıyla 101,70 kgf, 98,63 kgf ve 98,99 kgf), işlem görmemiş kumaşınkiyle yaklaşık aynıdır. Bununla birlikte, yukarıda söz edilen koşullarda elde edilen uzama değerleri de (sırasıyla 14,08 mm, 14,49 mm ve 13,97 mm), işlem görmemiş kumaşın uzama değerinden daha yüksektir. Bu durum makromoleküller arasındaki hidrojen bağlarının kopmasından kaynaklanıyor olabilir. 150W-30dk, 100W-30dk ve 150W-45dk koşullarında ise, en düşük kopma mukavemeti değerleri ve düşük uzama değerleri (sırasıyla 88,81 kgf, 93,37 kgf, ve 93,99 kgf ve 11,49 mm, 12,99 mm, 12,89 mm) elde edilmiştir. Bunun nedeninin de, daha güçlü olan bu koşullarda, makromolekül zincirinin de zarar görmesi olduğu düşünülmektedir.

3.1.4 Sonuçlar

Bu çalışma, plazma işleminin tekstil materyallerinin yüzey özelliklerini değiştirmek için uygun bir teknik olduğunu göstermiştir. Ancak buruşmazlık özelliklerinde iyileşme elde etmek mümkün olmamıştır.

Azot plazması uygulanan her koşul için pamuklu kumaşların hidrofilliğini artırmış, hatta ıslanma hızını yaklaşık iki katına çıkarmıştır. Buruşmazlıklarda ise ortalama 20° düşüş görülmüştür. Kopma mukavemeti ve uzama değerleri ise koşullara göre farklı şekilde etkilenmişlerdir. Tüm güç koşulları için en düşük sürede işlem gören kumaşların mukavemetleri değişmemiş, kopma uzamalarında ise artış görülmüştür. Bunun, nispeten ılıman koşullarda ikincil bağlar olan hidrojen bağlarının kopması ile elde edilmiş olduğu düşünülmektedir. Uzun sürelerdeki işlemlerin ardından ise hem mukavemetler hem de kopma uzamaları düşmüştür. Daha yüksek güçlerde daha uzun süre plazmaya maruz kalan kumaşta molekül

zincirlerinin de kopmasının hem mukavemetleri hem de kopma uzamalarını düşürdüğü düşünülmektedir. Söz edilen her iki durum için de buruşmazlık açılarının düşmesi beklenen bir durumdur.

BÖLÜM DÖRT

AKRİLİK ASİT MONOMERİNİN PLAZMA POLİMERİZASYONUNUN KUMAŞ YÜZEYLERİNE ETKİLERİ

Akrilik monomerlerinin plazma polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmasıyla yüzeyler akrilik polimerleriyle kaplanmakta ve materyaller hidrofilyk özellik kazanmaktadır. Akrilik asitin doğrudan plazma polimerizasyonu polimerlerin fonksiyonelleştirilmesinde kullanılmaktadır ancak tekstil materyalleri için yaygın olarak kullanılan yöntem bir plazma işleminin ardından yapılan aşu polimerizasyonu şeklindedir.

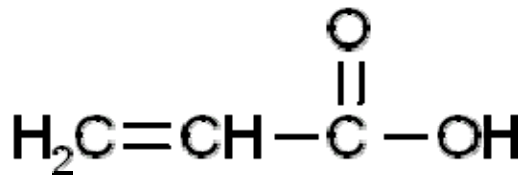
Cuong, Saeki, Kataoka ve Yoshikawa (2002), poli(etilentereftalat) örme kumaşlara He-Ar gaz plazması ile işlem yapıp ardından da akrilik asit aşulamışlardır. Kumaşların ıslanabilirliklerinde oldukça iyi bir gelişme elde etmişlerdir. Cernakova, Kovacık, Zahoranova, Cernak ve Mazur (2005), polipropilen nonwoven kumaşlara dielektrik bariyer boşalımı ile atmosferik basınçta azot gazı ve hava ile işlem yapmışlardır. Daha sonra kumaşlara, katalizör içermeyen akrilik asit çözeltisine daldırma yöntemi ile aşılama yapılmıştır. Aşılanmış nonwoven kumaş, gelişmiş su iletim ve boyanabilirlik özellikleri sergilemiştir. Chen ve Chiang (2006), poli(etilentereftalat)/polietilen nonwoven kumaşlara doğru akım pulsed (vurumlu) plazma ile ön işlem yapmışlardır. Bu işlemin ardından akrilik asitle ısıl-başlatıcılı aşu polimerizasyonu yapılmıştır. Öktem, Seventekin, Ayhan ve Pişkin (2000), akrilik asit, su, hava, argon ve oksijen plazmaları ile işlem yapmıştır. İşlem görmüş kumaşlar, ıslanabilirlik, boyanabilirlik, kirlenme davranışı ile değerlendirilmişlerdir. Kumaşların SEM görüntüleri de alınmıştır. Tüm plazma türlerinin ıslanabilirliği ve dolayısıyla da boyanabilirlikleri ve kirlenme dayanımlarını da geliştirdiği bulunmuştur. Leeder, Pratt ve Watt (1967), yün lifleri içerisinde akrilamid, akrilik asit ve akrilonitrilin kimyasal olarak in-situ polimerizasyonu üzerinde çalışmışlardır. İşlem görmüş kumaşların yüksek ve düşük nemli ortamda ıslanabilirlikleri ölçülmüştür. Akrilamid ve akrilik asit, yün liflerinin düşük ve yüksek nemli ortamda su emme özelliklerini geliştirmişlerdir. Ancak poliakrilonitril için aynı koşullarda

yün lifinin aldığı su miktarını düşürdüğü bulunmuştur. Ibrahim, El Salmawi ve Ibrahim (2005), pamuk, pamuk/poliester ve poliamid 6 kumaş yüzeylerini elektron ışını radyasyonu kullanarak polivinilalkol ve akrilik asitle kaplamışlardır. İşlemden sonra çözeltideki akrilik asit oranının artmasına bağlı olarak kumaşların su alımında ve buruşmazlık açılarındaki önemli gelişmeler elde edilmiştir. El-Gendy ve Shanshoury (2006), akrilik asit, akrilonitril ve bunların karışımlarını yünlü kumaşlar üzerine 1.38Gy/s radyasyon doz oranı kullanarak aşılama yapmışlardır. İşlemden sonra bazik boyarmaddelerle yün lifinin boyanabilirliğinin arttığını bulmuşlardır. En iyi sonuçlar tek başına akrilik asit aşılama yapılan kumaşlarda elde edilmiştir.

4.1 Akrilik Asit Monomerinin Plazma Polimerizasyonunun Pamuklu Kumaştaki Etkileri

4.1.1. Kullanılan Materyaller ve İzlenen Yöntem

Bu çalışma için metrekare ağırlığı 113g/m², çözgü ve atkı sıklıkları sırasıyla 27cm⁻¹ ve 31cm⁻¹ ve çözgü ve atkı ipliklerinin numarası sırasıyla Nm 53 ve Nm 54 olan %100 pamuklu, bezayağı kumaş kullanılmıştır. Kumaş örnekleri 29 x 15 cm² boyutlarında hazırlanmış ve işlem sırasında her iki yüzünün de plazmaya maruz kalabilmesi için bir çerçeveye tutturularak cihaza yerleştirilmiştir. Plazma polimerizasyonunda monomer olarak akrilik asit (Şekil 4.1) (%99, Aldrich 14,723-0) kullanılmıştır.



Şekil 4.1 Akrilik asit monomerinin kimyasal yapısı (<http://www.sigmaaldrich.com/>, 2008)

Plazma polimerizasyon işlemi, PICO LF (Düşük frekans- 40 kHz) plazma polimerizasyon sisteminde (Diener electronic GmbH + Co. KG, Almanya) gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sistem basıncı, vakum pompası yardımıyla 20–22 Pa

basınca düşürülmüş, ardından monomer girişi açılmış ve plazma odacığındaki safsızlıkların uzaklaştırılması için 10 dk süre ile monomer geçirilmiştir. Ardından plazma işlemi uygulanmıştır. İşlem süresi sonunda jeneratör otomatik olarak kapanmakta ve serbest radikallerin söndürülmeleri için 10dk süre ile argon gazı geçirilmektedir. Pamuklu kumaşlar farklı plazma gücü (10-100W) ve plazma işlem süresi (5-45dk) değerlerinde modifiye edilmişlerdir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1 Pamuklu kumaşa uygulanan akrilik asit plazması için işlem koşulları

Koşullar	
Güç (W)	Süre (dk)
10	5
10	20
10	45
30	5
30	20
30	45
60	5
60	20
60	45
100	5
100	20
100	45

4.1.2 İşlem Görmüş Kumaşlarının Karakterizasyonu

Plazma gücü ve işlem süresi parametrelerinin, kumaşların ıslanabilirlik, buruşmazlık açısı ve kopma mukavemeti üzerine etkileri MINITAB® programı ile değerlendirilmiştir.

4.1.2.1 İslanabilirlik Ölçümü

Plazma işlemlerinin ardından kumaşların ıslanabilirlikleri kapılar yükselme yöntemi ile ölçülmüştür. Kapılar yükselme testi için kumaşlar çözü yönünde 20 x 2 cm² boyutlarında bir şerit şeklinde hazırlanmıştır. Kumaşların alt sınırından 1,5 cm yukarıya, seyreltik (0,01M) potasyumkromat çözeltisine daldırılacağı uzaklığı gösteren bir çizgi çizilmiştir. Ardından örnek, milimetre bölmeli bir cetvele paralel olacak ve çizgi cetvelin 0 çizgisi ile çakışacak biçimde tutturulmuştur. Örneğin geometrik yapısını etkilemeyecek kadar hafif bir ağırlık, şeridin altına şeridi dikey pozisyonda düzgün tutabilmek için yerleştirilmiştir. Çözeltinin kılcal yükselme yükseklikleri ilk dakikanın 10., 30., ve 60. saniyelerinde ve izleyen dört dakikada da her 30 saniyede bir okunup kaydedilmiştir (Ferrero, 2003; Hossain ve ark., 2006).

4.1.2.2 Buruşmazlık Açısı Ölçümü

Örneklerin buruşmazlık açıları TS 390 EN 22313 standardına göre ölçülmüştür. Atkı ve çözü yönündeki örnekler 40 mm x 15 mm boyutlarında hazırlanmış ve kısa kenarları üst üste gelecek şekilde katlanmıştır. Uçlardan 5mm'den daha ileriden olmamak üzere cımbızla tutulup katlanmış halde zaman kaybetmeden iki plaka arasına yerleştirilmiştir. Eğer yüzeyler arasında yapışma eğilimi görüldüyse aralarına kağıt konmuştur. Örnek plakalar arasına konduktan hemen sonra 10N'luk kuvvet 5dk ± 5s süre ile uygulanmıştır. Süre sonunda ağırlık ve üstteki plaka 1 saniyeden daha kısa bir sürede deney örneğinin sıçramasına izin vermeden alınmış ve örnek serbest halde bırakılmıştır. Buruşmazlık açısı kumaş serbest kaldıktan 5 dakika sonra ölçülmüştür. Çözü ve atkı yönündeki örneklerin buruşmazlık açıları tek tek ölçülmüş ve ardından ortalama alınarak o kumaş için ortalama buruşmazlık açısı hesaplanmıştır.

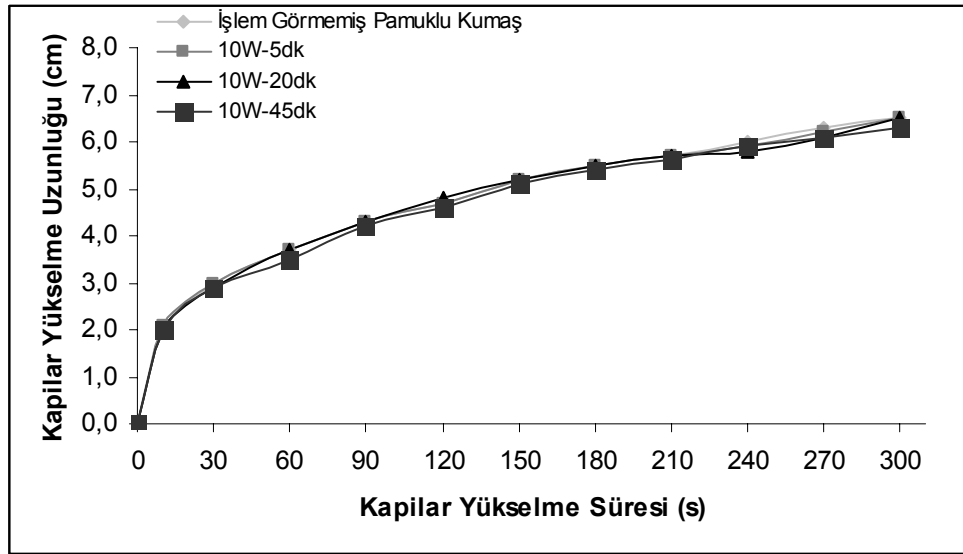
4.1.2.3 Kopma Mukavemeti Ölçümü

İşlem görmüş ve görmemiş kumaşların kopma mukavemeti ölçümleri, TS EN ISO 13934–1 standardına göre Instron 4411 çok amaçlı mukavemet ölçerinde gerçekleştirilmiştir. Deney için ölçüm uzunluğu 10 cm ve hız 100 mm/dk'dır.

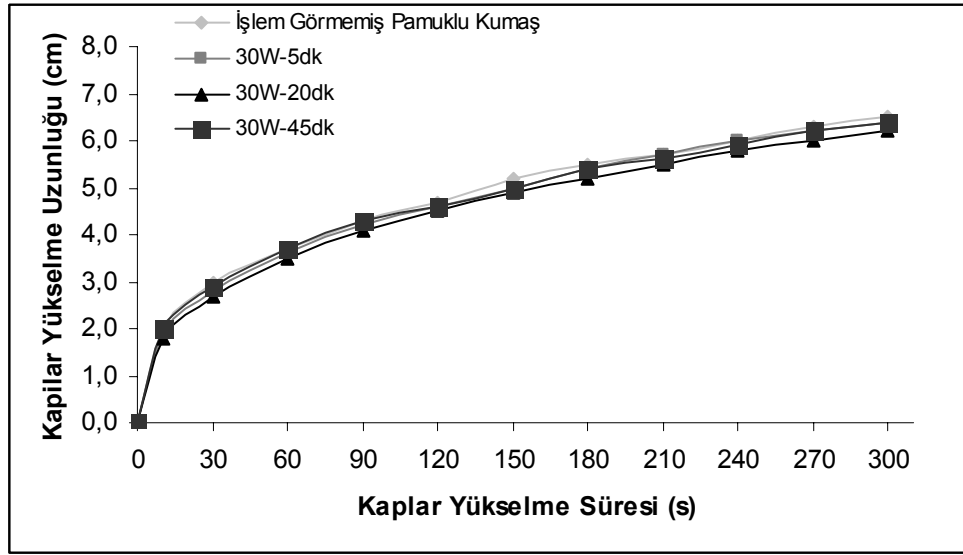
4.1.3 Bulgular ve Tartışma

4.1.3.1 Kumaşların İslanabilirliği

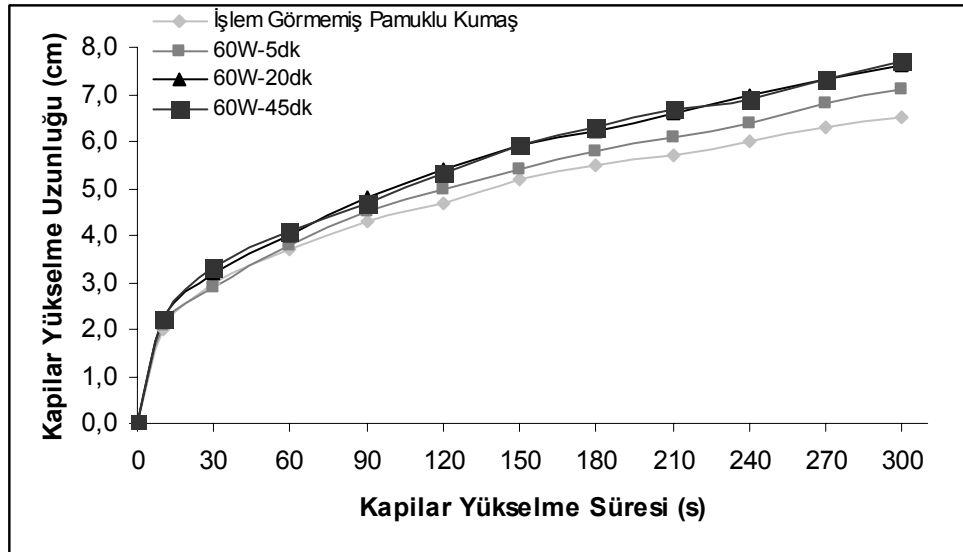
Pamuklu kumaşların ıslanabilirlik (kapilar yükselme) özellikleri üzerine akrilik asit plazması boşalım gücü ve işlem süresi parametrelerinin etkileri Şekil 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'te verilmiştir. Şekiller, farklı ölçüm sürelerinde, kumaşların kılcal yükselme özelliklerinin plazma gücü ve süresinden nasıl etkilendiğini göstermektedir.



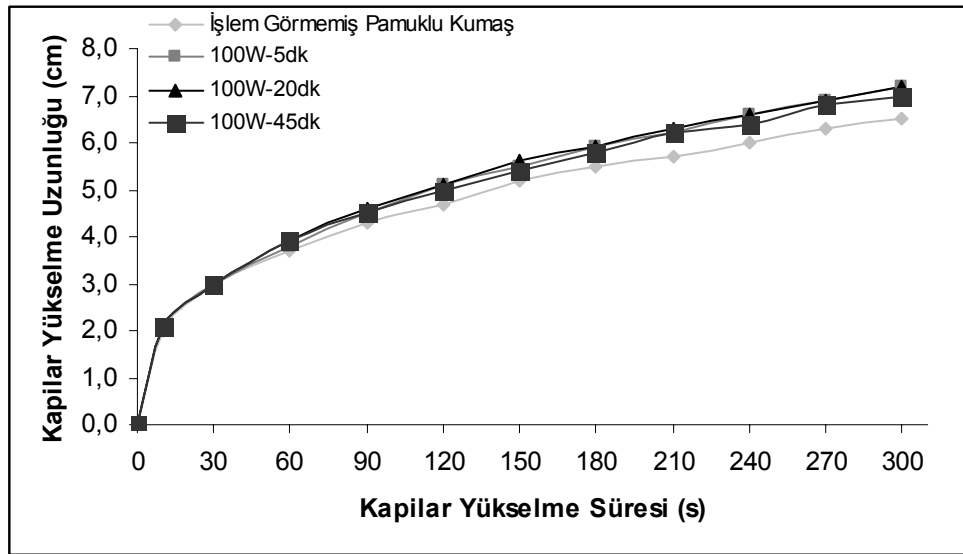
Şekil 4.2 10W akrilik asit plazma gücü ile yapılan plazma işleminde işlem süresinin pamuklu kumaşların kapilar yükselme (cm) özellikleri üzerine etkisi.



Şekil 4.3 30W akrilik asit plazma gücü ile yapılan plazma işleminde işlem süresinin pamuklu kumaşların kapilar yükselme (cm) özellikleri üzerine etkisi.



Şekil 4.4 60W akrilik asit plazma gücü ile yapılan plazma işleminde işlem süresinin pamuklu kumaşların kapilar yükselme (cm) özellikleri üzerine etkisi.

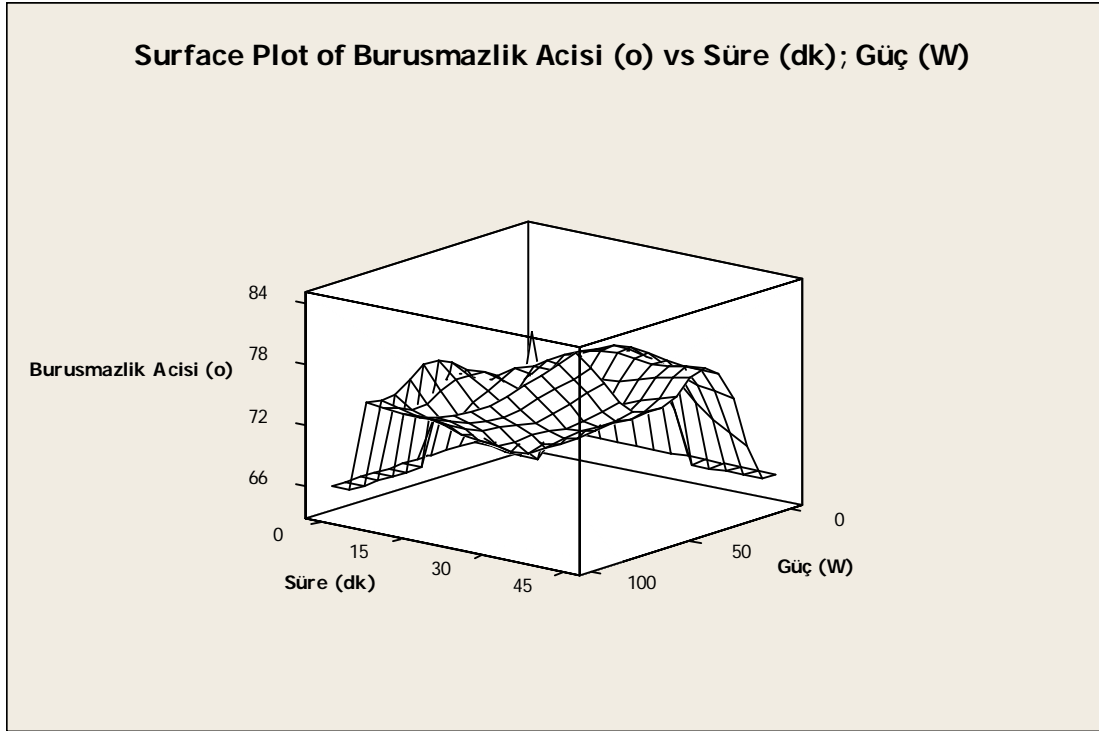


Şekil 4.5 100W akrilik asit plazma gücü ile yapılan plazma işleminde işlem süresinin pamuklu kumaşların kapılar yükselme (cm) özellikleri üzerine etkisi.

Akrilik asit plazması ile düşük güç koşullarında (10 ve 30W) kumaşın ıslanma özelliklerinde hiçbir değişim olmamıştır. Bunun nedeninin, akrilik asitin en zayıf bağı olan C-C bağından koparak yüzeyde birikmesinin yanı sıra; aynı anda selülozun birincil alkol grubunun bağlı bulunduğu yan grubun C-C bağının da kopması ve hidrofilliği sağlayan gruplardan bir tanesi olan birincil alkol grubunun liften uzaklaşması olduğu düşünülmektedir. Yüksek güçlerde ise (60-100W), ıslanma özelliklerinde sırasıyla ortalama %15 ve %9 gelişme olmuştur. Pamuklu kumaşın ıslanması bu iki güç koşulu için hızlanmıştır. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, en hızlı ıslanma, 60W-20dk ve 60W-45dk koşullarında elde edilmiştir. Diğer 60W ve 100W'lık koşullardaki ıslanma karakterleri birbiriyle aynıdır (Örneğin 300s'lik kapılar yükselme süresi sonunda elde edilen yükselme uzunlukları, 60W-5dk için 7,1cm; 100W-5dk ve 20 dk için 7,2 cm ve 100W-45dk için ise 7,0 cm'dir.).

4.1.3.2 Kumaşların Buruşmazlık Özellikleri

Plazma gücü ve işlem süresinin kumaşların buruşmazlık açıları üzerine etkileri MINITAB® programı ile değerlendirilmiş ve Şekil 4.6'da 3 boyutlu grafiklerle gösterilmiştir.

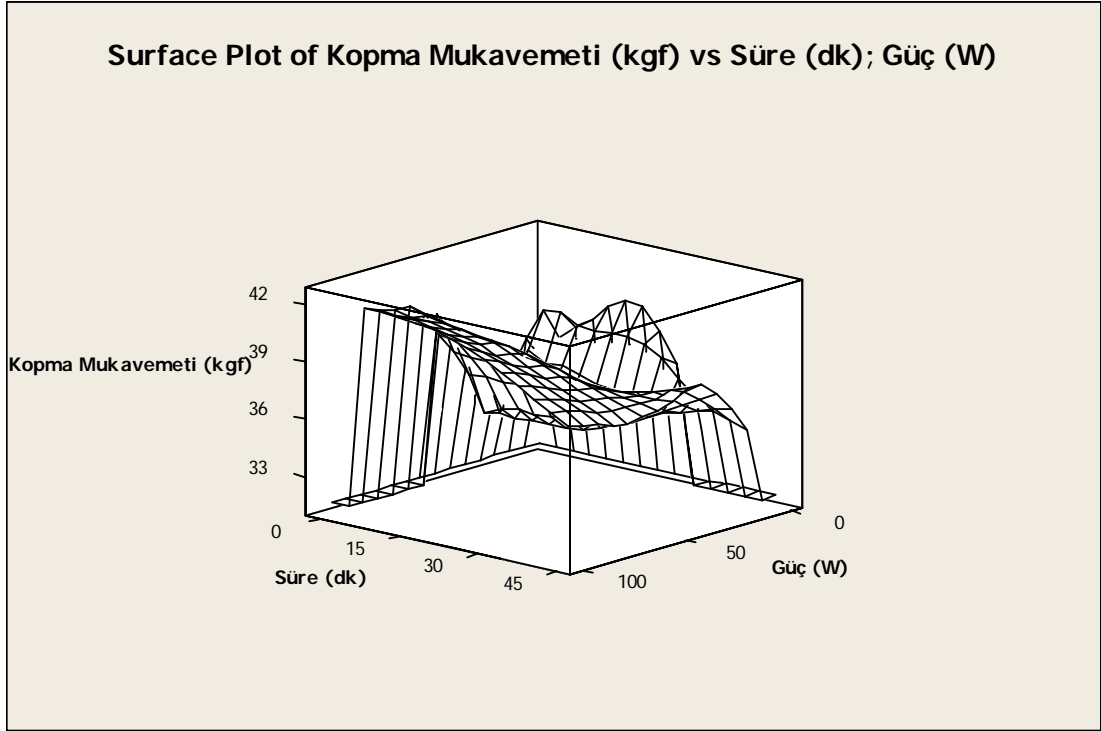


Şekil 4.6 Akrilik asit plazma gücü ve işlem süresinin pamuklu kumaşların buruşmazlık açıları üzerine etkisi

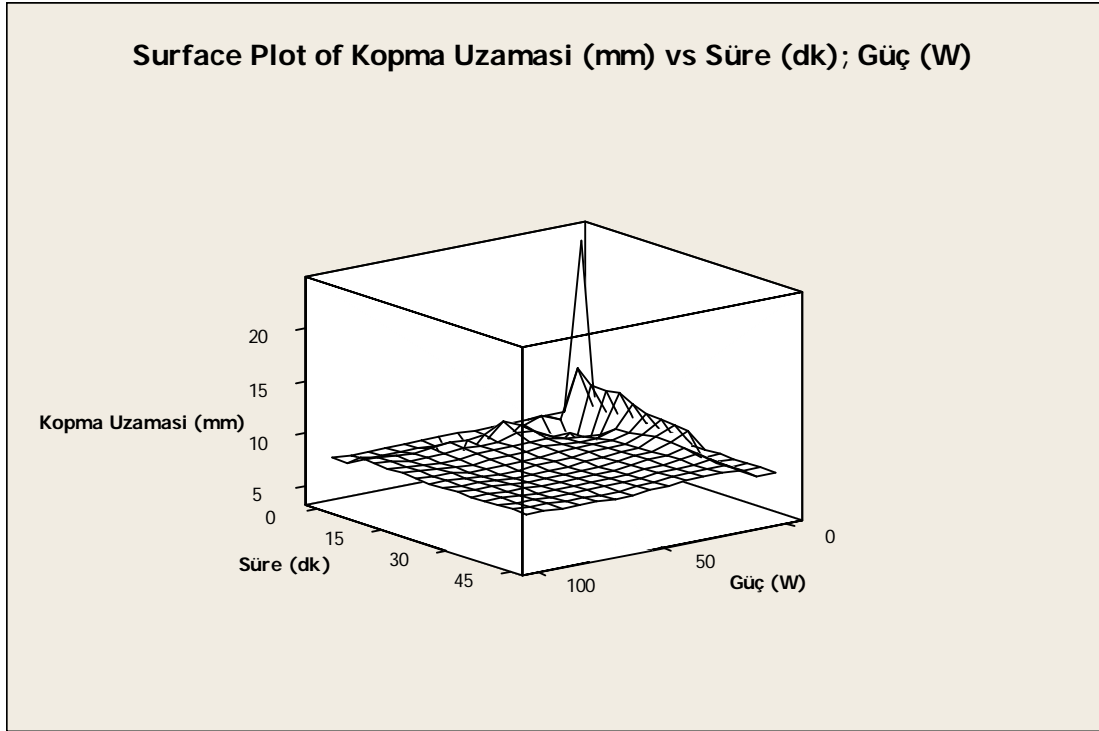
Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, pamuklu kumaşlara akrilik asit plazma işleminin uygulanmasının ardından kumaşların buruşmazlık özelliklerinde pek bir değişim olmamıştır. Yalnızca 100W-45dk'lık işlem sonrasında bir maksimum elde edilmiştir. İşlem görmemiş kumaşın buruşmazlık açısı 77° iken, 100W-45dk akrilik asit plazma işlemi kumaşın buruşmazlık açısı 84° olarak bulunmuştur. Bu koşulda kopma mukavemetinin de işlem görmemiş kumaşınkinden %21 daha yüksek ve ıslanma özelliklerinin de gelişmiş olduğu göz önüne alındığında, buruşmazlık açısındaki iyileşmenin nedeninin yüzeyde biriken hidrofil akrilik asit fraksiyonlarının birbirleri ve kumaşla çapraz bağlar oluşturmaları olduğu düşünülmektedir.

4.1.3.3 Kumaşların Kopma Mukavemetleri

Akrilik asit plazma polimerizasyonunun işlem koşullarının (güç ve süre) pamuklu kumaşların kopma mukavemetleri ve kopma uzamaları üzerine etkileri Şekil 4.7 ve 4.8'de görülmektedir.



Şekil 4.7. Plazma gücü ve işlem süresinin pamuklu kumaşların kopma mukavemetleri üzerine etkisi.



Şekil 4.8 Plazma gücü ve işlem süresinin pamuklu kumaşların kopma uzamaları üzerine etkisi.

Akrilik asit plazması işleminin ardından, tüm koşullarda işlem gören kumaşlarda, işlem görmemiş kumaşa göre kopma mukavemetinde artışlar elde edilmiştir. İşlem görmemiş kumaşın kopma mukavemeti 31,61 kgf iken, işlem plazma işleminden sonra bu değer %10–33 arasında artmıştır. Bunun nedeninin kumaş yüzeyinde biriken akrilik asit polimerinin çapraz bağlı yapısı olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte kopma uzamasında çok büyük miktarda düşüş gözlenmiştir. Bunun nedeninin anlaşılması için, işlem görmemiş kumaşa, orta uzunluktaki işlem süresi olan 20dk’lık plazma işleminin toplam süresi kadar vakum uygulanmış ve kopma mukavemet ve uzaması ölçülmüştür. Sadece vakumda işlem görmüş kumaşın kopma mukavemeti 35,33 kgf ve kopma uzaması da 8,40 mm olarak bulunmuştur. Bu durumda plazma işleminden sonra kumaşların kopma uzamasında görülen dikkat çekici düşüşün plazma işleminden kaynaklanmadığı anlaşılmaktadır.

4.1.4 Sonuçlar

Bu çalışmada pamuklu kumaşlara akrilik asit plazması işlemi yapılmıştır. Plazma gücü ve işlem süresi değiştirilerek, bu parametrelerin kumaşların buruşmazlık açısı, ıslanabilirlik, kopma mukavemeti ve kopma uzamalarına olan etkileri araştırılmıştır. 10W ve 30W glerinde kumaşların özelliklerinde bir değişim gözlenmemiştir. İşlemler sonunda elde edilen dikkat çekici sonuçlardan bir tanesi tüm plazma koşulları için kopma mukavemetlerinde artış elde edilmesidir. Bir diğeri de 100W-45dk'lık işlem sonrasında buruşmazlık açısında artış görülmesidir. ncs ise, tüm plazma işlem koşullarından sonra görülen, kopma uzamasında %67'ye varan düşüşlerdir. Sonradan yapılan vakum denemeleri sonrasında, bu etkinin vakum nedeniyle olduğu anlaşılmıştır.

4.2 Akrilik Asit Monomerinin Plazma Polimerizasyonunun Ynl Kumaştaki Etkileri

4.2.1. Kullanılan Materyaller ve İzleneren Yöntem

Bu alışma için metrekare ağırlığı 274g/m^2 , ozg ve atkı sıklıkları sırasıyla 37cm^{-1} ve 32cm^{-1} ve ozg ve atkı ipliklerinin numarası Nm 60/2 olan %100 ynl 1/2 dimi kumaş kullanılmıştır. Kumaş rnekleri $29 \times 14,5 \text{ cm}^2$ boyutlarında hazırlanmış ve işlem sırasında her iki yüzünün de plazmaya maruz kalabilmesi için bir çerçeveye tutturularak cihaza yerleştirilmiştir. Plazma polimerizasyonunda monomer olarak akrilik asit (%99, Aldrich 14,723-0) kullanılmıştır.

Plazma polimerizasyon işlemi, PICO LF (Düşük frekans- 40 kHz) plazma polimerizasyon sisteminde (Diener electronic GmbH + Co. KG, Almanya) gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sistem basıncı, vakum pompası yardımıyla 26-30 Pa basınca düşürülmüş, ardından monomer girişi açılmış ve plazma odacığındaki safsızlıkların uzaklaştırılması için 10 dk süre ile monomer geçirilmiştir. Ardından plazma işlemi uygulanmıştır. İşlem süresi sonunda jeneratör otomatik olarak kapanmakta ve serbest radikallerin söndürülmeleri için 10dk süre ile argon gazı

geçirilmektedir. Yünlü kumaşlar farklı plazma gücü (40-100W) ve plazma işlem süresi (5-45dk) değerlerinde modifiye edilmişlerdir (Tablo 4.2).

Tablo 4.2 Yünlü kumaşa uygulanan akrilik asit plazması için işlem koşulları

Koşullar	
Güç (W)	Süre (dk)
40	5
40	20
40	45
60	5
60	20
60	45
100	5
100	20
100	45

4.2.2 İşlem Görmüş Kumaşlarının Karakterizasyonu

Plazma gücü ve işlem süresi parametrelerinin, kumaşların ıslanabilirlik, buruşmazlık açısı ve kopma mukavemeti üzerine etkileri MINITAB® for Windows programı ile değerlendirilmiştir. İşlem görmüş ve görmemiş kumaşların yüzeylerinin kimyasal bileşimleri FTIR-ATR analizi ile belirlenmiştir.

4.2.2.1 Islanabilirlik Ölçümü

Plazma işlemlerinin ardından kumaşların ıslanabilirlikleri kapılar yükselme yöntemi ile ölçülmüştür. Kapılar yükselme testi için kumaşlar çözgü yönünde 20 x 2 cm² boyutlarında bir şerit şeklinde hazırlanmıştır. Kumaşların alt sınırından 1,5 cm yukarıya, seyreltik (0,01M) potasyumkromat çözeltisine daldırılacağı uzaklığı gösteren bir çizgi çizilmiştir. Ardından örnek, milimetre bölmeli bir cetvele paralel olacak ve çizgi cetvelin 0 çizgisi ile çakışacak biçimde tutturulmuştur. Örneğin geometrik yapısını etkilemeyecek kadar hafif bir ağırlık, şeridin altına şeridi dikey pozisyonda düzgün tutabilmek için yerleştirilmiştir. Çözeltinin kılcal yükselme yükseklikleri ilk dakikanın 10., 30., ve 60. saniyelerinde ve izleyen dört dakikada da her 30 saniyede bir okunup kaydedilmiştir (Ferrero, 2003; Hossain ve ark., 2006).

4.2.2.2 *Buruşmazlık Açısı Ölçümü*

Örneklerin buruşmazlık açıları TS 390 EN 22313 standardına göre ölçülmüştür. Atkı ve çözgü yönündeki örnekler 40 mm x 15 mm boyutlarında hazırlanmış ve kısa kenarları üst üste gelecek şekilde katlanmıştır. Uçlardan 5mm'den daha ileriden olmamak üzere cımbızla tutulup katlanmış halde zaman kaybetmeden iki plaka arasına yerleştirilmiştir. Eğer yüzeyler arasında yapışma eğimi görüldüyse aralarına kağıt konmuştur. Örnek plakalar arasına konduktan hemen sonra 10N'luk kuvvet 5dk \pm 5s süre ile uygulanmıştır. Süre sonunda ağırlık ve üstteki plaka 1 saniyeden daha kısa bir sürede deney örneğinin sıçramasına izin vermeden alınmış ve örnek serbest halde bırakılmıştır. Buruşmazlık açısı kumaş serbest kaldıktan 5 dakika sonra ölçülmüştür. Çözgü ve atkı yönündeki örneklerin buruşmazlık açıları tek tek ölçülmüş ve ardından ortalama alınarak o kumaş için ortalama buruşmazlık açısı hesaplanmıştır.

4.2.2.3 *Kopma Mukavemeti Ölçümü*

İşlem görmüş ve görmemiş kumaşların kopma mukavemeti ölçümleri, TS EN ISO 13934-1 standardına göre Instron 4411 çok amaçlı mukavemet ölçerinde gerçekleştirilmiştir. Deney için ölçüm uzunluğu 10 cm ve hız 100 mm/dk'dır.

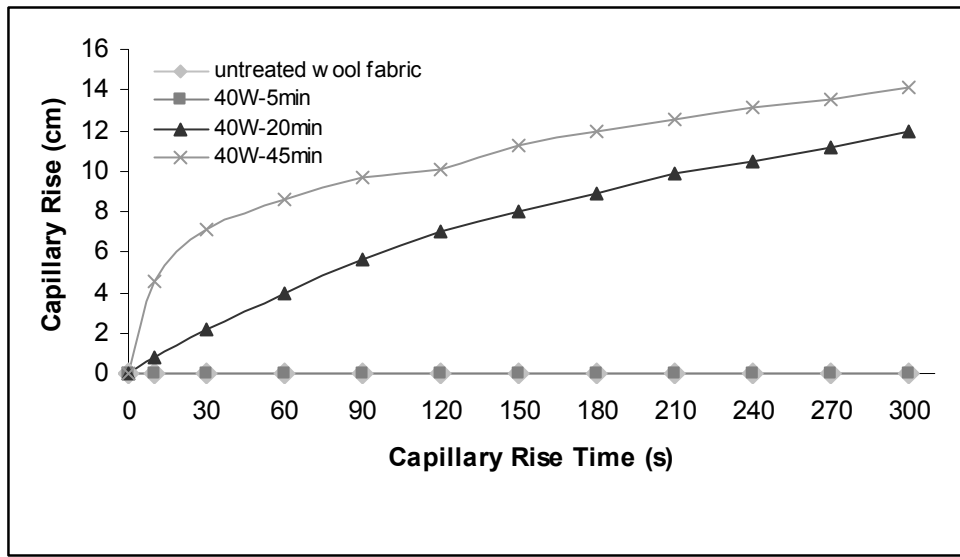
4.2.2.4 *FTIR-ATR Analizi*

ATR-IR spektroskopik ölçümleri, elmas ATR kristaline sahip bir Thermo Nicolet Nexus 470 FTIR spektrometresi (Thermo Fisher Scientific, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm ATR-IR spektrumları 8 cm^{-1} çözünürlükte 32 tarama ile hesaplanmıştır.

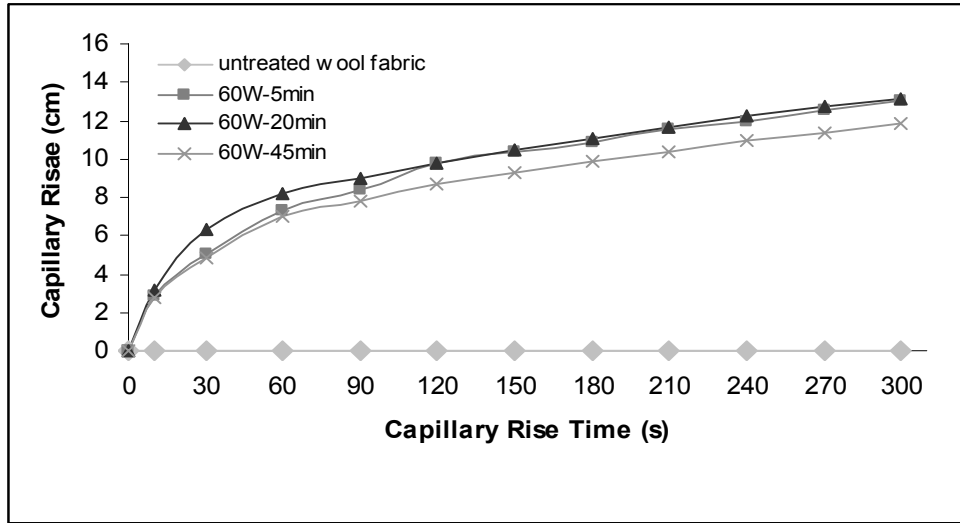
4.2.3 Bulgular ve Tartışma

4.2.3.1 Kumaşların İslanabilirliği

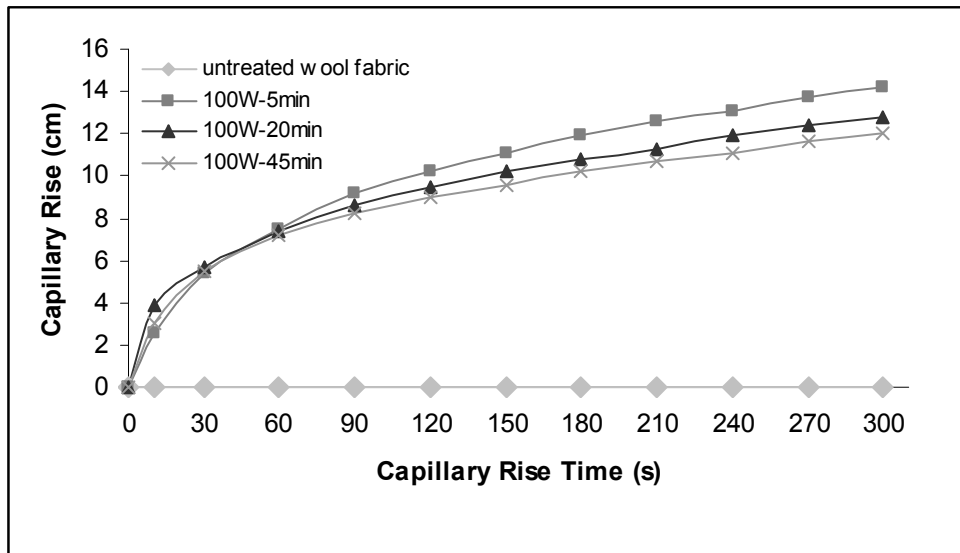
Yünlü kumaşların ıslanabilirlik özellikleri üzerine boşalım gücü ve işlem süresi parametrelerinin etkileri grafiksel olarak Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11’de verilmiştir. Şekiller, farklı plazma işlemi koşullarında kumaşların kılcal yükselme özelliklerinin plazma gücü ve süresinden nasıl etkilendiğini göstermektedir.



Şekil 4.9 40W plazma gücü ile yapılan plazma işleminde işlem süresinin yünlü kumaşların kılcal yükselme (cm) özellikleri üzerine etkisi.



Şekil 4.10 60W plazma gücü ile yapılan plazma işleminde işlem süresinin yünlü kumaşların kılcal yükselme (cm) özellikleri üzerine etkisi.



Şekil 4.11 100W plazma gücü ile yapılan plazma işleminde işlem süresinin yünlü kumaşların kılcal yükselme (cm) özellikleri üzerine etkisi.

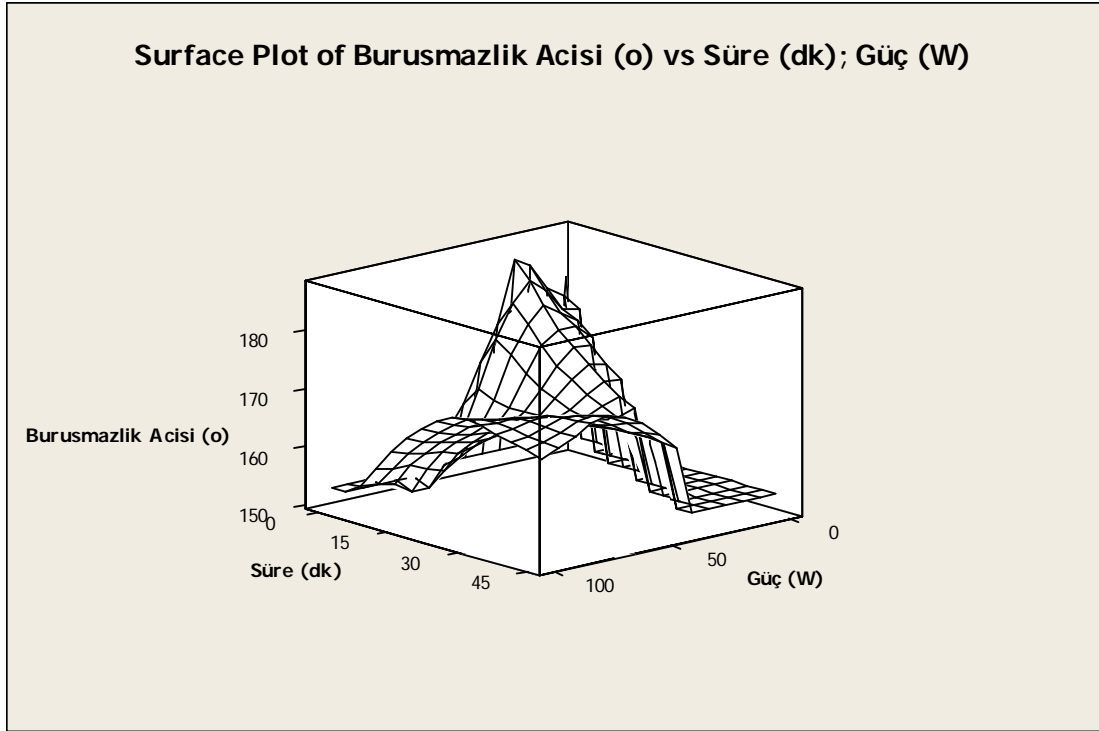
Grafiklerden de görüldüğü gibi işlem görmemiş yünlü kumaşlar tamamen hidrofob karakterdedir. 40W-5dk'lık kullanılan en ılıman koşul hariç, uygulanan tüm plazma koşulları için akrilik asit plazma polimerizasyonu işlemleri, yünlü kumaşları hidrofıl duruma getirmiştir. Bu sonuç, tüm kılcal yükselme süreleri için geçerlidir. Modifiye edilmiş yünlü kumaşlardaki en hızlı çözelti yükselmesi, 40W-45dk'lık plazma polimerizasyonu işlemi ile elde edilmiştir. Kılcal yükselme yükseklikleri

300saniye boyunca izlenmiş ve örneklerin hiç birisinin kılcal yükselmesi bir platoya ulaşmamıştır. Bununla birlikte, zamanla hepsinin bir ulaşacağı ve aralarında çok az bir fark olacağı söylenebilmektedir. Bu sonuçlar 40W-5dk'lık koşul hariç hepsi için geçerlidir.

4.2.3.2 Kumaşların Buruşmazlık Özellikleri

Plazma gücü ve işlem süresinin kumaşların buruşmazlık açıları üzerine etkileri MINITAB® programı ile değerlendirilmiş ve Şekil 4.12'te 3 boyutlu grafiklerle gösterilmiştir.

Şekil 4.12 plazma gücü ve işlem süresinin kumaş örneklerinin buruşmazlık özelliklerini nasıl etkilediklerini göstermektedir. İşlem görmüş kumaşlar arasında buruşmazlık açısının en yüksek değeri (178°) 40W-5dk'lık işlem sonucunda elde edilmiştir. İşlem görmemiş kumaşın buruşmazlık değeri 180°'dir. Yüksek buruşmazlık açısı değerleri, ıslanabilirlik değerlerinin düşük olduğu koşullarda elde edilmiştir.

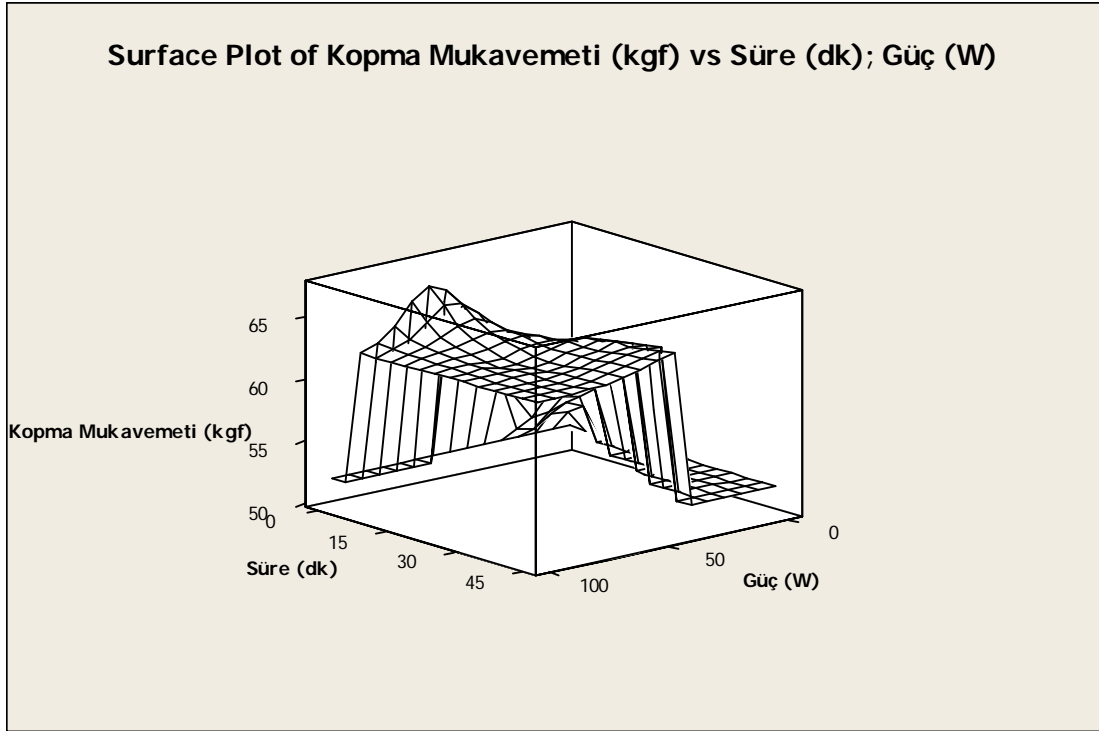


Şekil 4.12 Plazma gücü ve işlem süresinin yünlü kumaşların buruşmazlık açıları üzerine etkileri

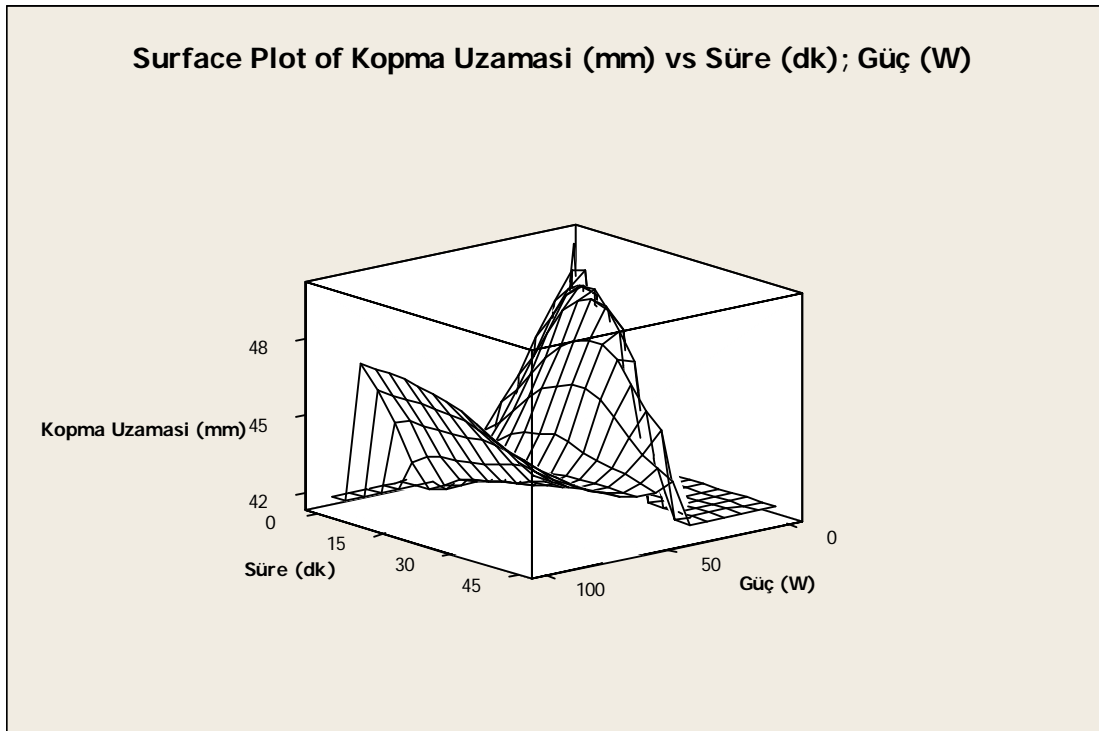
Yün lifleri tüm kumaşlar arasında en iyi elastik geri dönüş özelliğine sahip liflerdir. Bu nedenle işlem görmemiş yünlü kumaşın buruşmazlık özellikleri oldukça iyidir. Bunlara ek olarak ıslanabilirlik özelliklerinde artış plazma aşındırma etkisiyle yün yüzeyindeki hidrofob tabakanın uzaklaştırılması ile elde edilmiştir. Bu nedenle yün lifinin yapısının plazma aşındırma işlemi ile zarar görmüş olduğu ve bunun da yünlü kumaşların buruşmazlık açılarının plazma işlemlerinin ardından yaklaşık %1-%13 oranlarında düşmesinin nedeni olduğu düşünülmektedir.

4.2.3.3 Kumaşların Kopma Mukavemetleri

Şekil 4.13 ve 4.14, plazma gücü ve işlem süresinin kumaşların kopma mukavemetleri ve kopma uzamaları üzerine etkilerini göstermektedir.



Şekil 4.13. Plazma gücü ve işlem süresinin yönlü kumaşların kopma mukavemetleri üzerine etkisi.



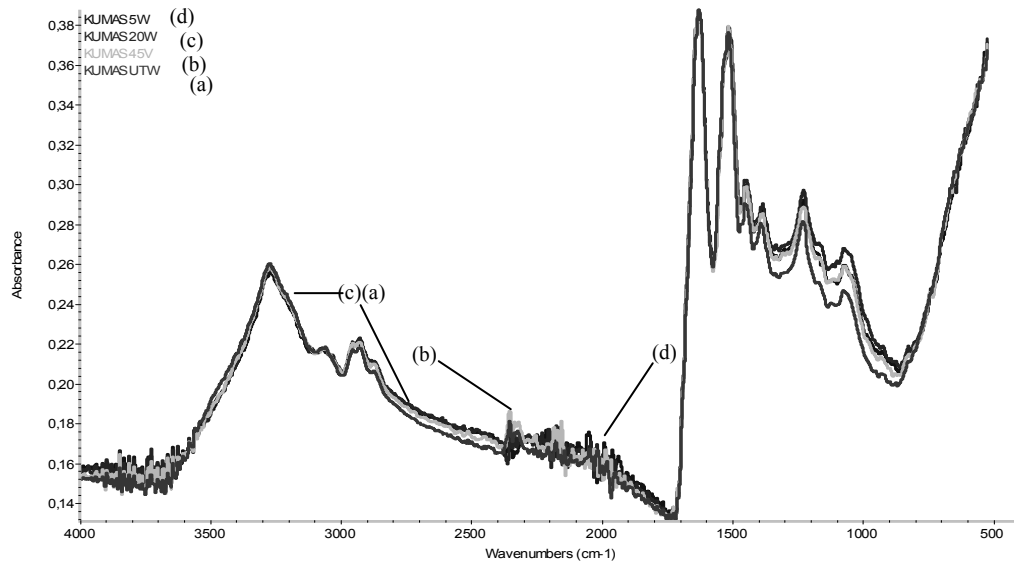
Şekil 4.14. Plazma gücü ve işlem süresinin yönlü kumaşların kopma uzamaları üzerine etkisi.

En yüksek kopma mukavemeti değeri, 60W-5dk'lık işlem koşulunda (65,56 kgf) ve en düşük değer de 40W-5dk'lık işlem koşulunda (57,48 kgf) elde edilmiştir. Bu

işlem koşullarındaki uzama değerleri de sırasıyla, 41,88 ve 44,04 mm'dir. İşlem görmemiş kumaşın kopma mukavemeti 52,11 kgf ve kopma uzaması 49,70 mm'dir. Bu sonuçlara göre, işlem görmüş olan tüm kumaşların kopma mukavemetleri işlem görmemiş kumaşın kopma mukavemetinden daha yüksek ve kopma uzaması değerleri de işlem görmemiş kumaşinkinden düşüktür. Kopma mukavemeti değerleri, plazma işlemlerinden sonra ortalama %20,6 oranında artmıştır. Ancak kopma uzama değerleri, yaklaşık %10,0 oranında düşmüştür. Bu sonucun, plazma ortamında akrilik asitin polimerleşmesiyle polipeptid zincirleri arasında oluşan çapraz bağlardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

4.2.3.4 FTIR-ATR Analizi

Akrilik asitin plazma polimerizasyonunun yünlü kumaşların yüzeyindeki etkileri ATR-IR spektrumları ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.15, orijinal yün lifinin tipik spektrumunu ve akrilik asit plazması ile işlem görmüş yünlü kumaşların spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 4.15. (a) Orijinal yün lifinin tipik FTIR-ATR spektrumu ve (b) 60W-45dk koşullarındaki plazma polimerizasyonundan sonra yünlü kumaşların FTIR-ATR spektrumu (c) 60W-20dk koşullarındaki plazma polimerizasyonundan sonra yünlü kumaşların FTIR-ATR spektrumu (d) 60W-5dk koşullarındaki plazma polimerizasyonundan sonra yünlü kumaşların FTIR-ATR spektrumu

Protein yapısında olan yün lifleri, karmaşık bir yapıya sahiptir. Yün lifleri, ana zincire bağlı birçok farklı fonksiyonel grup içermektedir. Dolayısıyla bu liflerin spektrumları birçok geniş bant içermektedir. 500 and 1250 cm^{-1} arasında, en yaygın rastlanan gruplar bulunmaktadır. Bunların arasında, NH_2 , NH , SH , SS , CS CO , OH ve CH grupları sayılabilmektedir. 2355 cm^{-1} 'de bulunan pikin S-H gerilmesi olabileceği ve N-H bandının 3270 cm^{-1} 'de bulunuyor olabileceği düşünülmektedir. 2928 cm^{-1} deki pike doymuş CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H gerilme titreşimlerinin neden olduğu düşünülmektedir. Yaklaşık 1630, 1514, ve 1230 cm^{-1} 'de bulunan pikler, amid I, amid II and amid III gruplarının bantlarına ait olabilir. 1446 cm^{-1} 'deki bantın CH_2 ve CH_3 eğilme modlarının C-H deformasyonuna ait olduğu düşünülmektedir. 1385 cm^{-1} 'deki bant, C-N gerilim modu nedeniyle oluşmuştur (Poncin-Epaillard ve ark. 1999; Rahel ve ark., 2003; Sharnina, 2004; Urreaga ve de la Orden, 2006).

Tablo 4.3 hemen hemen bütün fonksiyonel grupları göstermektedir. Bu gruplar belirli derecelerde azalmışlardır. Hiç birinde bir artış görülmemektedir. Bu da, akrilik asit başlatıcısı ile yünlü kumaşlara yapılan plazma işleminde, yeni ve fonksiyonel grupların oluşmadığının iyi bir göstergesidir. Plazma koşulları yüzeyde aşındırma gerçekleştirmiştir. En güçlü etki ise hidrofobik - CH_3 gruplarında olmuştur; çünkü yüzey tamamen hidrofil bir özellik kazanmıştır.

Tablo 4.3. İşlem görmüş ve görmemiş yünlü kumaşların FTIR-ATR spektrumlarındaki bazı piklerin absorban değerleri

IR Frekansları (cm^{-1})	IR Absorbansı			
	İşlem Görmemiş	60W-45dk plazma	60W-20dk plazma	60W-5dk plazma
1230	0,281	0,232	0,226	0,231
1446	0,290	0,239	0,229	0,236
2928	0,217	0,187	0,182	0,184
3270	0,260	0,212	0,203	0,208

4.2.4 Sonuçlar

Bu çalışmada akrilik asit plazma polimerizasyonunun %100 yünlü kumaşlara olan etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla buruşmazlık açısı, kopma mukavemeti, kopma uzaması ve ıslanabilirlik özellikleri değerlendirilmiştir. Bunlara ek olarak, işlem görmüş ve görmemiş kumaşların FTIR-ATR spektrumları alınmıştır.

Akrilik asit plazma işlemi hidrofob yün liflerinin yüzey kimyasında değişime neden olmuştur. Bununla birlikte, bu değişim hidrofob $-CH_3$ gruplarının aşınması nedeniyle olmuştur. Dolayısıyla fizikokimyasal bir özellik olan ıslanabilirlik önemli derecede artmıştır.

4.3 Akrilik Asit Monomerinin Plazma Polimerizasyonunun Poliamid ve Poliester Kumaşlardaki Etkileri

4.3.1. Kullanılan Materyaller ve İzlenen Yöntem

Bu çalışma için kullanılan bezayağı pamuklu ve 1/2 dimi poliamid kumaşların temel özellikleri Tablo 4.4'te verilmiştir. İşlem görece örnekler 27 x 12 cm² boyutlarında hazırlanmış ve her iki yüzünün de plazmaya maruz kalması için bir çerçeveye tutturulmuştur. Monomer olarak akrilik asit (%99, Aldrich 14,723-0) kullanılmıştır.

Tablo 4.4 Kullanılan kumaşların temel özellikleri

Kumaş	m ² Ağırlığı (g/m ²)	Sıklık (cm ⁻¹)		İplik Numarası	
		Çözücü	Atkı	Çözücü	Atkı
<i>Poliester</i>	144	21	21	Nm 46	Nm 46
<i>Poliamid</i>	221	46	38	Nm 54	Nm 54

Plazma polimerizasyon işlemi, PICO LF (Düşük frekans- 40 kHz) plazma polimerizasyon sisteminde (Diener electronic GmbH + Co. KG, Almanya)

gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sistem basıncı, vakum pompası yardımıyla 30 Pa basınca düşürülmüş, ardından monomer girişi açılmış ve plazma odacığındaki safsızlıkların uzaklaştırılması için 10 dk süre ile monomer geçirilmiştir. Ardından plazma işlemi uygulanmıştır. İşlem süresi sonunda jeneratör otomatik olarak kapanmakta ve serbest radikallerin söndürülmeleri için 10dk süre ile monomer buharı geçirilmektedir. Poliester ve poliamid kumaşlar farklı plazma gücü (10-60W) ve plazma işlem süresi (5-45dk) değerlerinde modifiye edilmişlerdir (Tablo 4.5).

Tablo 4.5. Poliester ve poliamid kumaşlara uygulanan akrilik asit plazması için işlem koşulları

Koşullar	
Güç (W)	Süre (dk)
10	5
10	20
10	45
30	5
30	20
30	45
60	5
60	20
60	45

4.3.2 İşlem Görmüş Kumaşlarının Karakterizasyonu

Plazma gücü ve işlem süresi parametrelerinin, kumaşların ıslanabilirlik, buruşmazlık açısı ve kopma mukavemeti üzerine etkileri MINITAB® for Windows programı ile değerlendirilmiştir.

4.3.2.1 Islanabilirlik Ölçümü

Poliester ve poliamid kumaşların ıslanabilirliklerinin değerlendirilmesi, kumaşların su emiciliği özelliklerinin AATCC 79'ya göre ölçülmesi ile yapılmıştır. Bu yöntemde kumaş üzerine $1\pm 0,1$ cm yukarıdan saf ya da deiyonize su

damlatılmakta ve kumaş üzerindeki damlanın ışığı yansıtması sonlanıp mat bir ıslaklık oluşana kadar geçen süre (s) ölçülmektedir. Geçen süre hidrofilitik değeri vermektedir, süre ne kadar kısa ise hidrofilitik o kadar yüksektir. Ölçümler için sınır değeri 300s olarak kabul edilmekte ve bu süreden fazla süren emme sürelerine sahip kumaşa hidrofil denemeyeceğinden bu süreden sonra ölçüm sonlandırılmakta ve sonuç >300s şeklinde belirtilmektedir.(AATCC 79).

4.3.2.2 Buruşmazlık Açısı Ölçümü

Örneklerin buruşmazlık açıları DIN 53890 standardına göre ölçülmüştür. Atkı ve çözgü yönündeki örnekler 50 mm x 20 mm boyutlarında hazırlanmış ve bir kısa kenarından 1cm ölçülüp çizilerek işaretlenmiştir. Daha sonra kumaş bu çizgiden katlanıp üzerine 10N kuvvet uygulanarak 30dk, ardından ağırlık kaldırılıp ikinci bir 30dk bekletilmiştir. Çözgü ve atkı yönündeki örneklerin buruşmazlık açıları tek tek ölçülmüş ve ardından her iki yönden elde edilen ortalama değerler toplanmış ve toplam buruşmazlık açısı hesaplanmıştır.

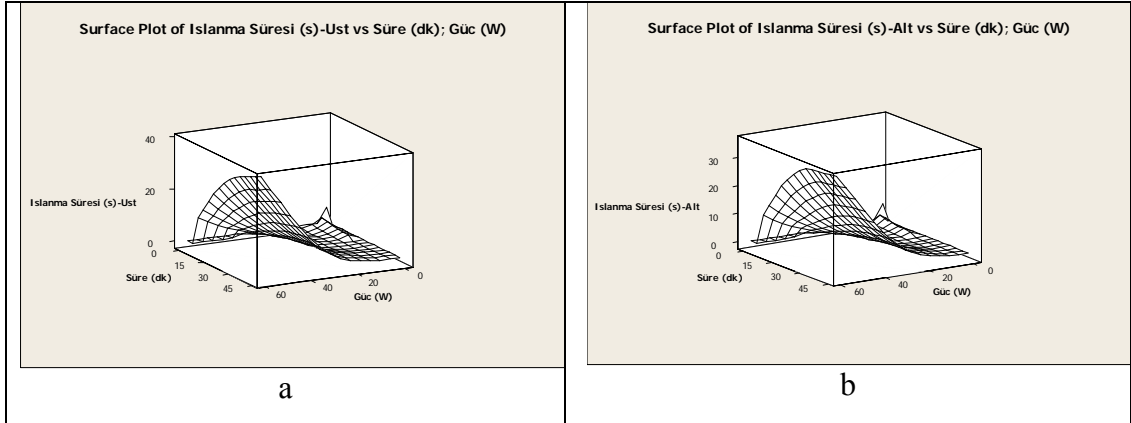
4.3.2.3 Kopma Mukavemeti Ölçümü

İşlem görmüş ve görmemiş kumaşların kopma mukavemeti ölçümleri, ISO 13934-1 standardına göre Instron 4411 çok amaçlı mukavemet ölçerinde gerçekleştirilmiştir. Deney için ölçüm uzunluğu 10 cm ve hız 100 mm/dk'dır.

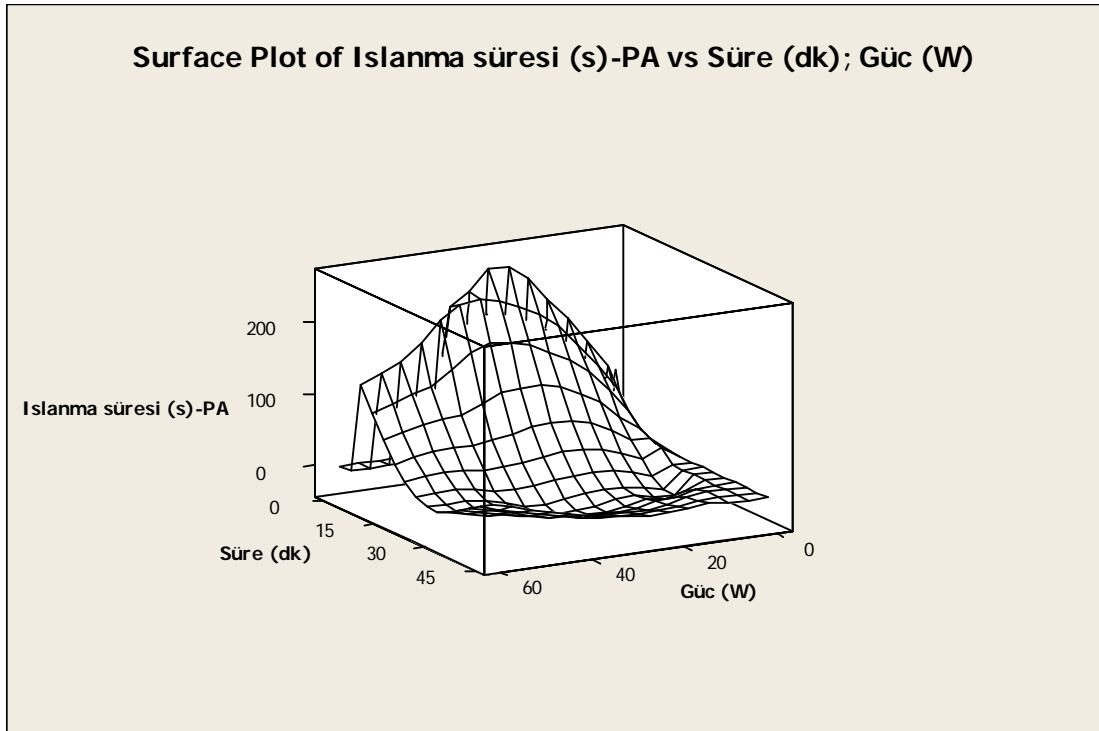
4.3.3 Bulgular ve Tartışma

4.3.3.1 Kumaşların Islanabilirliği

Plazma gücü ve işlem süresinin poliester ve poliamid kumaşların ıslanabilirlik özellikleri üzerine etkileri MINITAB® programı ile değerlendirilmiş ve şekil 4.16 ile şekil 4.17'de 3 boyutlu grafiklerle gösterilmiştir.



Şekil 4.16 Poliester kumaşların ıslanma süresine plazma işlem koşullarının etkisi (a) üst yüzey (b) alt yüzey



Şekil 4.17 Poliamid kumaşların ıslanma süresine plazma işlem koşullarının etkisi

Plazma işleminin kumaşların alt ve üst yüzeylerindeki etkisinin homojenliğini karşılaştırmak için, poliester kumaşların alt ve üst yüzeylerin su emicilikleri ayrı ayrı ölçülmüş ve şekil 4.16 (a) ve (b) 'de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi 3 boyutlu grafikler birbirleriyle hemen hemen aynıdır. Diğer bir deyişle, poliester kumaşların her iki yönü de reaktör içerisindeki plazma koşullarından eşit derecede etkilenmiştir.

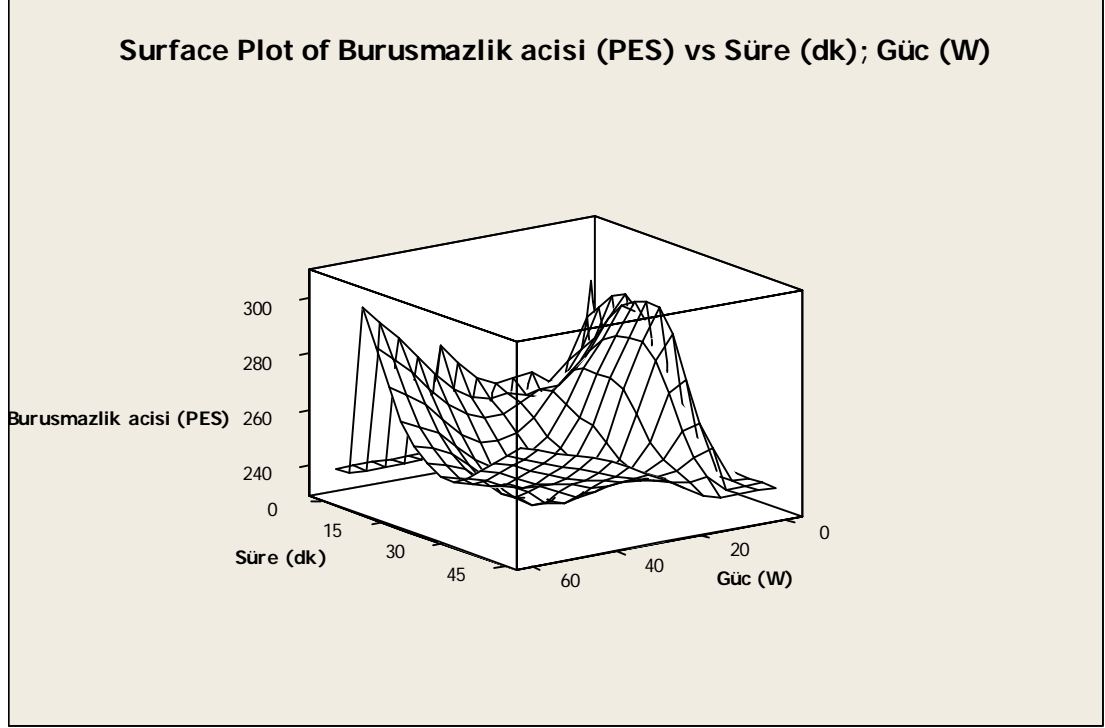
İşlem görmemiş poliester kumaşın ıslanma süresi 6s iken, işlem sonrası en iyi sonuçta 0,5s olarak ölçülmüştür. Bu süre 10W-45dk ve 10W-20dk koşullarında elde edilmiştir. Güç artırıldıkça ıslanma süreleri de artmış, hatta 60W ile yapılan denemelerde, ıslanma zorlaşmış, işlem görmemiş kumaşlardan daha uzun sürelerde ıslanmaya başlamışlardır. Bunun nedeninin artan güç ve süre etkileri ile hidrofil karboksil grubunun C-O ve C=O bağlarının kopması olabileceği düşünülmektedir. Yüzey modifikasyonu için materyallerin plazma işleminin ana amaçlarından bir tanesi de polimerik yapıların materyal yüzeyinde birikmesi ya da polimerizasyonudur. Bununla birlikte, eğer plazma işlemlerinde bazı koşullarda polimerizasyon/birikme oluşursa, oluşan filmin uzaklaşması ve materyalin yüzey yapısının aşınması da plazma işlemlerinde yaygın olarak gözlenen bir durumdur (Akdoğan, Çökeliler, Aydın, Tan, ve Mutlu, 2005; Cernakova ve ark. 2005; Güleç, Sarioğlu, ve Mutlu, 2006). Bu nedenle, poliester kumaşların akrilik asit ile plazma polimerizasyonunda işlem süresi ve plazma gücünün yüksek değerlerinde, kumaşların hidrofil davranışı 0,5 s'den 40 s 'ye ciddi bir düşüş göstermiştir.

Poliamid kumaşlar için optimum plazma işlem koşulları, 2s'lik ıslanma süresinin elde edildiği 30W-45dk olarak belirlenmiştir. Tüm plazma güçleri için kısa sürelerde oldukça yüksek ıslanma süreleri (> 110s) elde edilmiştir. Poliamid liflerinin doğrusal molekül zinciri ve sıkı yapısı nedeniyle, plazma ile uyarılmış akrilik asit moleküllerin reaksiyon hızları nispeten yavaş olmaktadır. Enerjisi yüksek ancak reaksiyona girmeyen moleküllerin bu davranışı, onların bu enerjisini doğrudan materyalin polimer zincirinin ana zinciri ve uç gruplarındaki zayıf bağlara (örneğin, C=O (2x 250- 2x 374.5 kJ/mol) ve C-O (360–380 kJ/mol)) transfer etmektedir (Billmeyer, 1984; Jacobs, 1997; Smith, 1993). Bu yüzden kısa işlem sürelerinde poliamidin hidrofob hale geldiği düşünülmektedir.

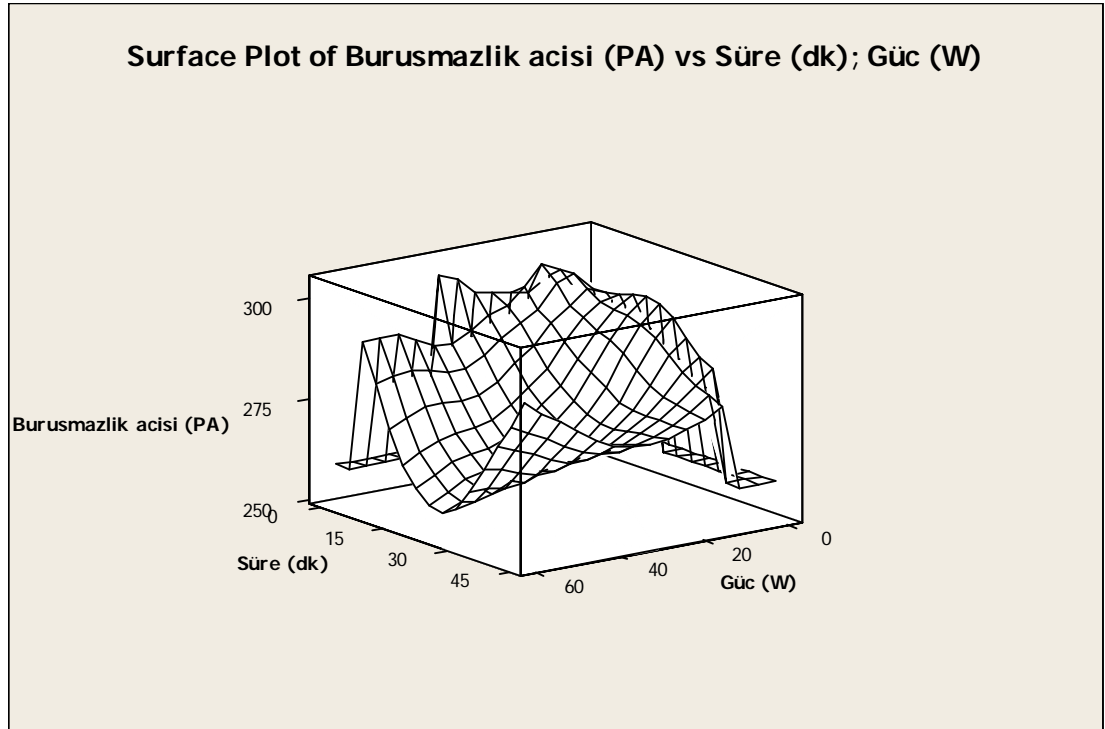
4.3.3.2 Kumaşların Buruşmazlık Özellikleri

Konvansiyonel buruşmazlık bitim işleminde kullanılan yöntem, moleküller arasında çapraz bağlar oluşturmak için bir çapraz bağlanma maddesini uygulamaktır.

Şekil 4.18 ve 4.19 sırasıyla, poliester ve poliamid kumaşların buruşmazlık açıları üzerine plazma gücü ve işlem sürelerinin etkilerini göstermektedir.



Şekil 4.18 Poliester kumaşın buruşmazlık açısı üzerine plazma gücü ve süresinin etkileri



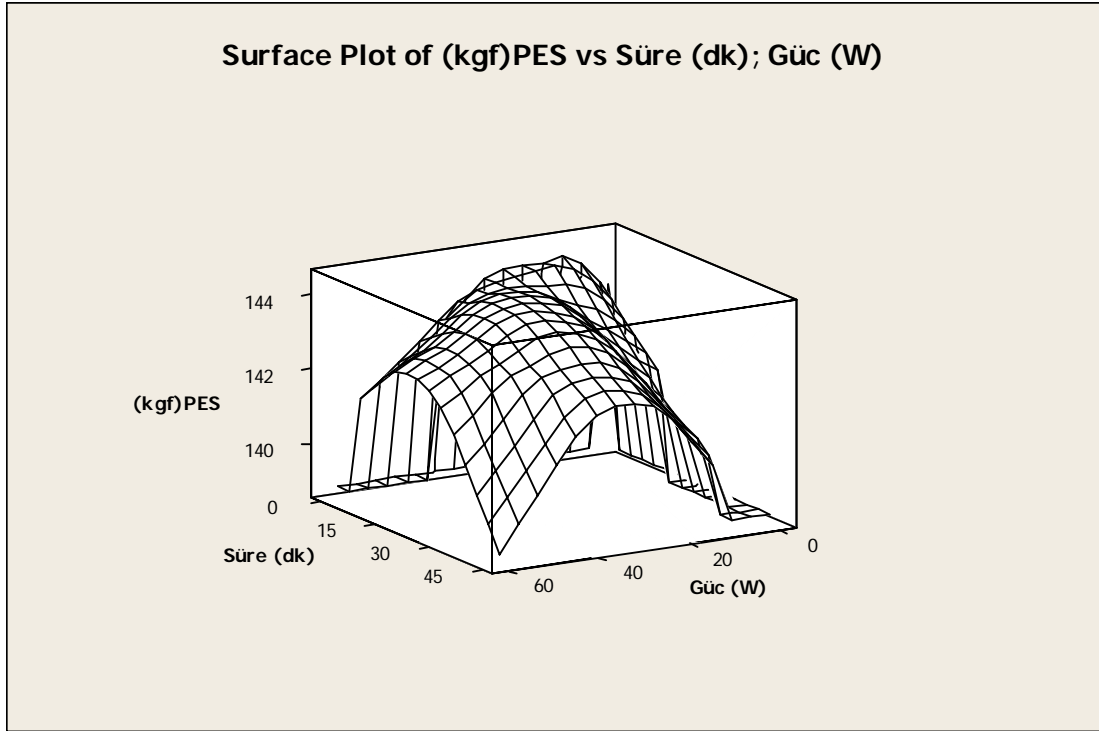
Şekil 4.19 Poliamid kumaşın buruşmazlık açısı üzerine plazma gücü ve süresinin etkileri

İşlem görmemiş poliester kumaşın buruşmazlık açısı 290° iken 60W-5dk plazma işlemi sonrası 306° 'lik bir buruşmazlık açısı elde edilmiştir. Poliester kumaşlar için elde edilen sonuçlar, poliester kumaşlara akrilik asit plazması ile yapılan işlemin poliester yüzeyi üzerinde molekül zinciriyle çapraz bağ oluşturacak şekilde biriktiğini, yüzeyde yeni bir polimerik film oluşturmadığını göstermektedir.

Poliamid kumaşlar için yüksek buruşmazlık açısı değerleri 60W-5dk, 30W-5dk, 10W-5dk ve 10W-20dk plazma koşullarında elde edilmiştir. Bu koşullar için buruşmazlık açıları sırasıyla, 296° , 294° , 295° ve 297° olarak ölçülmüştür. İşlem görmemiş poliamid kumaşın buruşmazlık açısı 264° 'dir. Yüksek buruşmazlık açısı değerleri, ıslanma sürelerinin düşük olduğu değerlerde elde edilmiştir. Bu sonuçlar literatürle uyumaktadır (Shih ve Huang, 2002; Yen ve Huang, 2000).

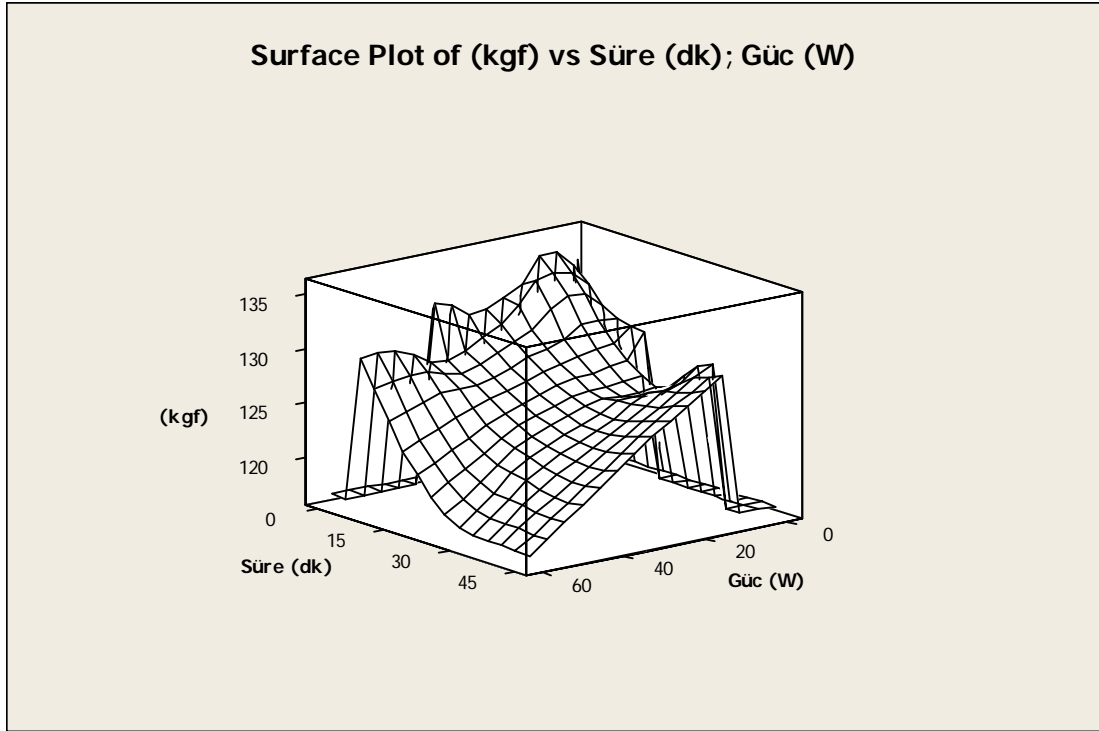
4.3.3.3 Kumaşların Kopma Mukavemetleri

Kumaşlara uygulanan bitim işlemleri çoğu kez kumaşların performansında, mukavemetin düşmesi gibi istenmeyen değişimlere neden olmaktadır. Mekanik özelliklerdeki kayıplar, uygulanan reçineler ile lifler arasında oluşan çapraz bağlanmanın liflerin uzayabilirliklerini, esnekliklerini düşürmesinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla buruşmazlık bitim işlemlerinin uygulanmasından sonra kumaşların mekanik özelliklerinin değerlendirilmesi önemlidir (Zohdy, Mohamed ve El-Nagar, 2004). Şekil 4.20 ve 4.21 plazma gücü ve işlem süresinin kumaşlarının kopma mukavemetleri ve üzerine etkilerini göstermektedir.



Şekil 4.20 Poliester kumaşın kopma mukavemeti üzerine plazma gücü ve süresinin etkileri

Poliester kumaş için en yüksek kopma mukavemeti 30W-5dk'lık işlemle 144,1 kgf olarak ve en düşük kopma mukavemeti de 60W-45dk'lık koşulda 138,9 kgf olarak ölçülmüştür. İşlem görmemiş poliester kumaşın kopma mukavemeti, 143,2 kgf'dur. Sonuçlar akrilik asit ile plazma işlemi görmüş poliester kumaşların kopma mukavemetinin hiçbir işlem koşulunda belirgin şekilde etkilenmediğini göstermektedir.



Şekil 4.21 Poliamid kumaşın kopma mukavemeti üzerine plazma gücü ve süresinin etkileri

Plazma işleminin ekstrem koşullarında, örneğin uygulanan en yüksek güç olan 60W ve en uzun süre olan 45dk'da, poliamid kumaş yapısı bir miktar aşınmıştır. Bunun sonucu olarak kopma mukavemeti yaklaşık 110,0 kgf değerine düşmüştür. Bu değer, materyalin fiziksel dayanımında yaklaşık %13'lük bir düşüş anlamına gelmektedir. Ilıman koşullar söz konusu olduğunda ise, kopma mukavemetinde oluşan değişimlerin $\pm\%1$ 'den daha az olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, ılıman plazma koşullarının kimyasal yapıda bir değişikliğe yol açmadığını ve dolayısıyla ana polimer zincirinin mukavemetinin değişmeden kaldığını göstermektedir.

4.3.4 Sonuçlar

Bu çalışmada, poliester ve poliamid kumaşların hidrofiliğini artırmak için akrilik asitin plazma polimerizasyonu uygulanmıştır. Hidrofillik, buruşmazlık açısı ve kopma mukavemeti, plazma polimerizasyonunun poliester ve poliamid kumaşlar üzerindeki etkilerini değerlendirmek için ana kriterler olarak seçilmiştir. En önemli parametrelerden bir tanesi olan hidrofiliği, plazma polimerizasyonunda akrilik asit monomerinin kullanılmasıyla gelişmiştir. Bu modifikasyon, buruşmazlık ve

hidrofillik üzeride anlamlı derecede olumlu etkilere neden olmuş ve kopma mukavemeti üzerinde de istenmeyen hiçbir etkiye neden olmamıştır.

BÖLÜM 5

SİLİKON MONOMERLERİNİN PLAZMA POLİMERİZASYONUNUN KUMAŞ YÜZEYLERİNE ETKİLERİ

Son yıllarda, organo-silikon bileşiklerinin (SiO_x) plazma birikmesi alanında oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Bu araştırmaların ilk amacı, mikro-elektronik uygulamalarında kullanılmak üzere SiO₂-benzeri filmler üretilmesidir. Bununla birlikte, plazma birikmesi ile elde edilmiş SiO₂-benzeri materyaller başka birçok önemli özelliği ile de karakterize edilmektedir. İyi biyouyumluluk, kimyasallara ve aşınmaya dayanım, bu özelliklere örnek olarak sayılabilmektedir. Bunlara ek olarak silikon ve silika esaslı bileşikler, iyi bilinen güç tutuşurluk maddeleridir ve koruyucu yüzey tabakası oluşturmaktadırlar. Siloksan monomerlerinin plazma polimerizasyonu polimer yüzeylerine güç tutuşur özellik vermek için kullanılmaktadır. (Hegemann, et al. 2003; Jama & Delobel, 2007; Quede et al., 2002; Quede et al., 2004; Schartel, et al. 2002; Zanini, et al. 2005).

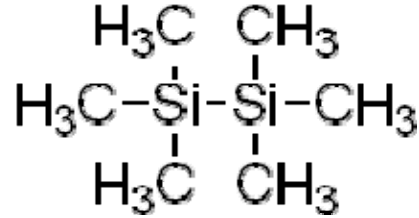
5.1 Hekzametildisilan Monomerinin Plazma Polimerizasyonunun Kumaş Yüzeylerine Etkileri

5.1.1 Hekzametildisilan Monomerinin Plazma Polimerizasyonunun Pamuklu ve Poliamid Kumaşlardaki Etkileri

5.1.1.1 Kullanılan Materyaller ve İzlenen Yöntem

Bu çalışma için metrekaare ağırlığı 113g/m², çözgü ve atkı sıklıkları sırasıyla 27cm⁻¹ ve 31cm⁻¹ ve çözgü ve atkı ipliklerinin numarası sırasıyla Nm 53 ve Nm 54 olan %100 pamuklu bezayağı ve metrekaare ağırlığı 58g/m², çözgü ve atkı sıklıkları sırasıyla 27cm⁻¹ ve 30cm⁻¹ ve çözgü ve atkı ipliklerinin inceliği sırasıyla 73 ve 69 denye olan %100 poliamid bezayağı kumaşlar kullanılmıştır. Kumaş örnekleri 36 x 22 cm² boyutlarında hazırlanmış ve cihazın döner tamburu çevresine tutturularak

cihaza yerleştirilmiştir. Plazma polimerizasyonunda monomer olarak heksametildisilan ($\geq 97,0$ -Fluka 52617) (Şekil 5.1) kullanılmıştır.



Şekil 5.1 Hekzametildisilan (HMDS) monomerinin kimyasal yapısı (<http://www.sigmaaldrich.com/>)

Plazma polimerizasyon işlemi, PICO RF (Radyo frekansı- 13,56MHz) düşük basınç plazma polimerizasyon sisteminde (Diener electronic GmbH + Co. KG, Almanya) (Şekil 5.2) gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sistem basıncı, vakum pompası yardımıyla 26–30 Pa basınca düşürülmüş, ardından monomer girişi açılmış ve plazma odacığindeki safsızlıkların uzaklaştırılması için 10 dk süre ile monomer geçirilmiştir. Ardından plazma işlemi uygulanmıştır. İşlem süresi sonunda jeneratör otomatik olarak kapanmakta ve serbest radikallerin söndürülmeleri için 10dk süre ile argon gazı geçirilmektedir. Pamuklu ve poliamid kumaşlar farklı plazma gücü (20-60W) ve plazma işlem süresi (5-15dk) değerlerinde modifiye edilmişlerdir (Tablo 5.1). Plazma işlemlerinden sonra, yüzeyde birikmiş olan grupların artan zincir hareketliliklerinin kumaşların ıslanma özelliklerini etkileyip etkilemediklerini değerlendirmek için kumaşlar 1 saat süre ile $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 'lik bir ısıl işleme tabi tutulmuştur (Hochart, De Jaeger, ve Levalois-Grützmacher, 2003). Isıl işlemin ardından temas açıları tekrar ölçülmüştür.



Şekil 5.2 PICO RF (Radyo frekansı- 13,56MHz) düşük basınç plazma sistemi

Tablo 5.1 Pamuklu ve poliamid kumaşlara uygulanan hekzametildisilan plazması için işlem koşulları

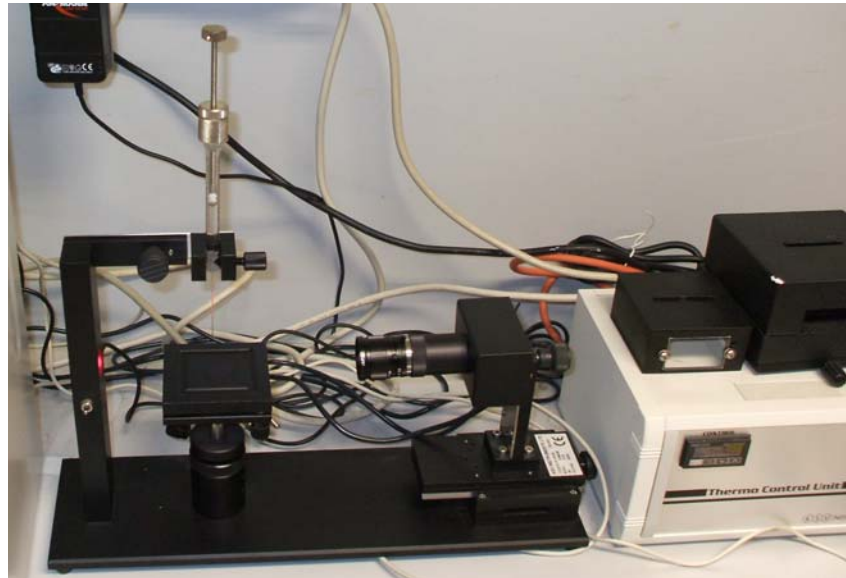
Koşullar	
Güç (W)	Süre (dk)
20	5
20	10
20	15
40	5
40	10
40	15
60	5
60	10
60	15

5.1.1.2 İşlem Görmüş Kumaşlarının Karakterizasyonu

Plazma gücü ve işlem süresi parametrelerinin, kumaşların temas açısı ve dikey güç tutuşurluk özellikleri üzerine etkileri MINITAB® for Windows programı ile değerlendirilmiştir. İşlem görmüş ve görmemiş kumaşlarının yüzeylerinin karakterizasyonu da FTIR-ATR analizi ve AFM görüntülemesi ile belirlenmiştir.

5.1.1.2.1 Islanabilirlik Ölçümü.....

Pamuklu ve poliamid kumaşların ıslanma özellikleri temas açısı ölçümü ile değerlendirilmiştir. Pamuklu ve poliamid kumaşların temas açısı, saf su ile bir goniometre (KSV-CAM 100) (Şekil 5.3) kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 5.3 Temas açısı ölçüm cihazı

5.1.1.2.2 *Dikey Halde Alev Yayılma Özelliklerinin Ölçümü.* Kumaşların dikey durumda alev yayılma sürelerinin ölçümü TS 5569 EN ISO 6941 standardına göre dikey güç tutuşurluk cihazında (Şekil 5.4) yapılmıştır. Bu yöntemde 560 x 170 mm boyutlarındaki kumaş, bir kısa kenarından 2 cm yukarıdan 5s boyunca yatay haldeki bekin alevine maruz bırakılmaktadır. Değerlendirme için kumaşın alt kısa kenarından 24cm yukarıdaki, 39 cm yukarıdaki ve 54 cm yukarıdaki işaretleme ipliklerinin koparak ayrılması için geçen süreler kaydedilmektedir. Ancak çalışmamızdaki deney

numunelerinin boyutları küçük olduğu için, kumaşlarda 24 cm'ye alevin ulaşma süresi kaydedilmiştir.



Şekil 5.4 Dikey güç tutuşurluk cihazı

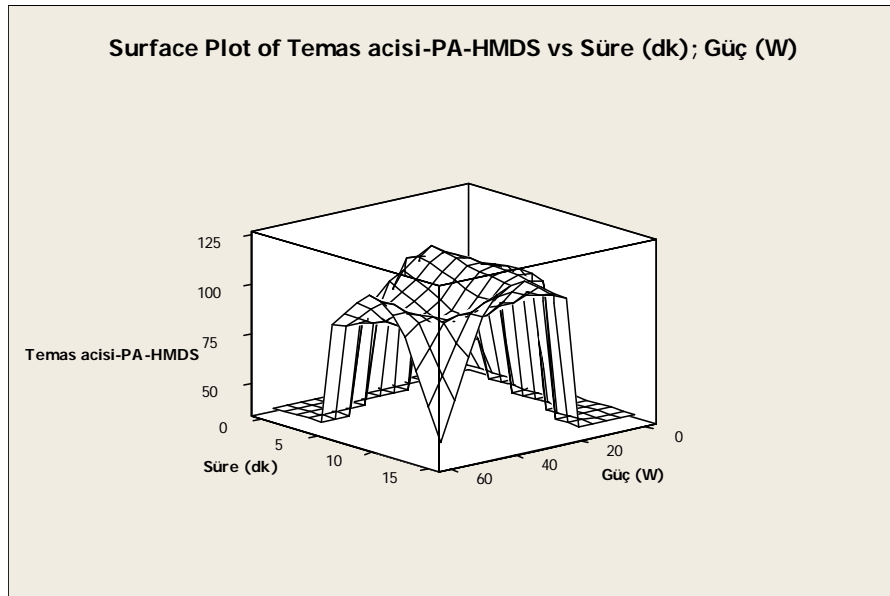
5.1.1.2.3 FTIR-ATR Analizi. İşlem görmüş ve görmemiş pamuklu kumaşların ATR-IR spektroskopik ölçümleri, ZnSe ATR kristali ile donatılmış Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir.

5.1.1.2.4 Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM). Pamuklu kumaşların yüzey pürüzlülüğü karakterizasyonu, atomik kuvvet mikroskopisi yöntemiyle Digital Instruments MMSPM Nanoscope IV cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ölçümler, silikon uç kullanılarak Tapping modda gerçekleştirilmiştir. Ölçüm alanı $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 'dir ve ölçümler hava ortamında yapılmıştır.

5.1.1.3 Bulgular ve Tartışma

5.1.1.3.1 *Kumaşların Islanabilirliği.* Hekzametildisilanın plazma polimerizasyonunun kumaşların ıslanma özellikleri üzerindeki etkilerinin araştırmak için işlem görmüş ve görmemiş pamuklu ve poliamid kumaşların temas açıları ölçülerek, bu özelliğe plazma gücü ve süresinin etkileri Minitab programında değerlendirilmiş ve üç boyutlu grafiklerle ifade edilmiştir. Grafik, Şekil 5.5'de görülmektedir.

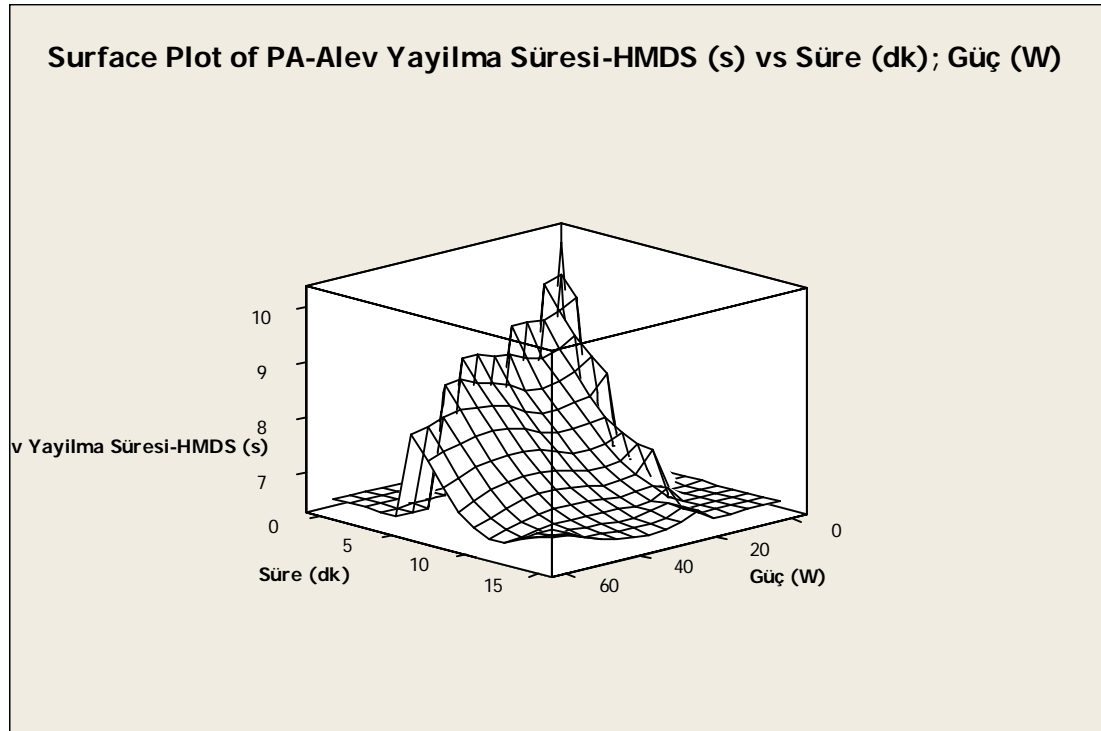


Şekil 5.5 HMDS'nin plazma polimerizasyonundan önce ve sonra poliamid kumaşların temas açıları

İşlem görmemiş poliamid kumaşların ortalama temas açısı 38° 'dir. Bu değer hekzametildisilan ile plazma işleminin ardından 95° 'ye kadar artmıştır. Poliamid kumaşların su itici hale gelmelerinin nedeninin HMDS'nin plazma sonucunda yüzeyde biriken metil uç grupları olduğu düşünülmektedir. [Carpentier & Grundmeier, 2005; Grundmeier, Thiemann, Carpentier, Shirtcliffe ve Stratmann, 2004; Hochart ve ark., 2003].

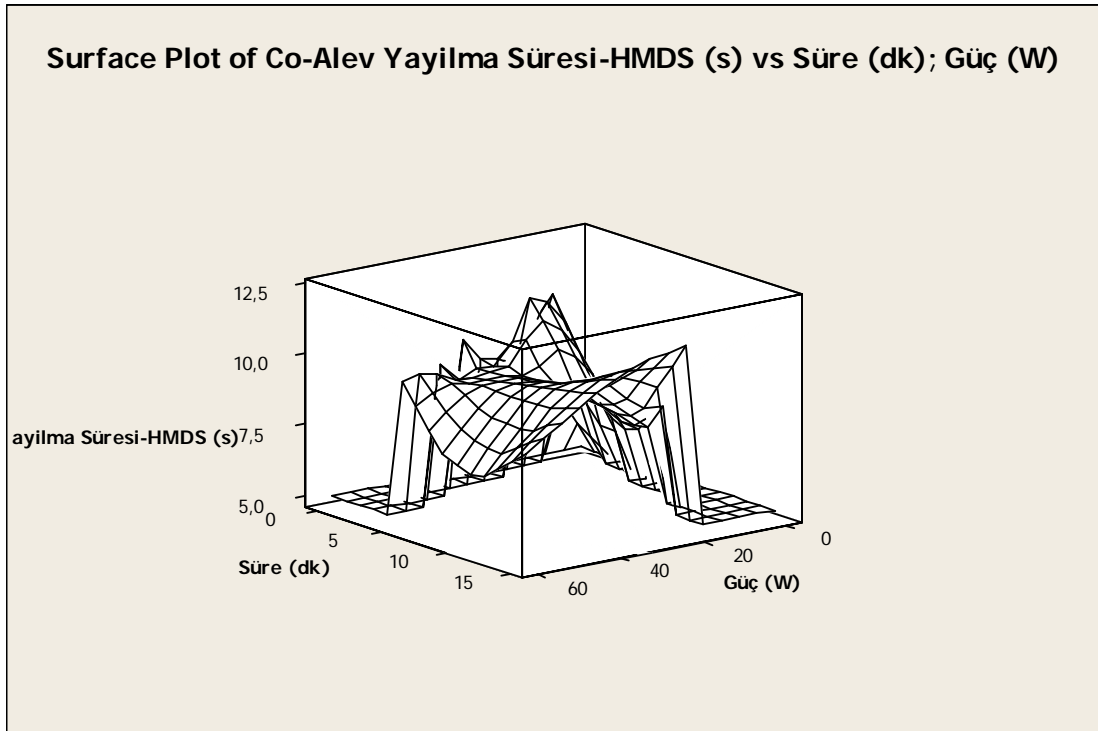
Pamuklu kumaşlar hidrofildir; bu nedenle işlem görmemiş pamuklu kumaşlarda temas açısı ölçümü mümkün olmamaktadır. Ayrıca HMDS'nin plazma polimerizasyonu sonrası oluşan metil uç grupları da pamuklu kumaşa su iticilik kazandırmak için yeterli olmamıştır. Plazma polimerizasyonunun ve uygulanan ısıl işlemde ardından da bu kumaşlar hidrofil özelliklerini sürdürmüşlerdir. Isıl işlemde sonra su iticilik olmamasının nedeni, hekzametildisilanın plazma polimerizasyonunun ardından yüzeyde birikmiş olduğu düşünülen metil uç gruplarının yönlenebilecek şekilde serbest bulunan gruplar olmamalarıdır (Hochart ve ark., 2003).

5.1.1.3.2 Kumaşların Alev Yayılma Özellikleri. Şekil 5.6, hekzametildisilan plazması ile işlem görmüş poliamid kumaşların dikey haldeki alev yayılma sürelerine plazma gücü ve işlem süresinin etkilerini göstermektedir. Plazma işlemlerinden sonra poliamid kumaşların dikey halde alev yayılma süreleri %29 oranında azalmıştır. Bunun nedeninin, birikme kalınlığının poliamid kumaşlara güç tutuşur özellik verecek kadar yeterli olmaması olduğu düşünülmektedir.



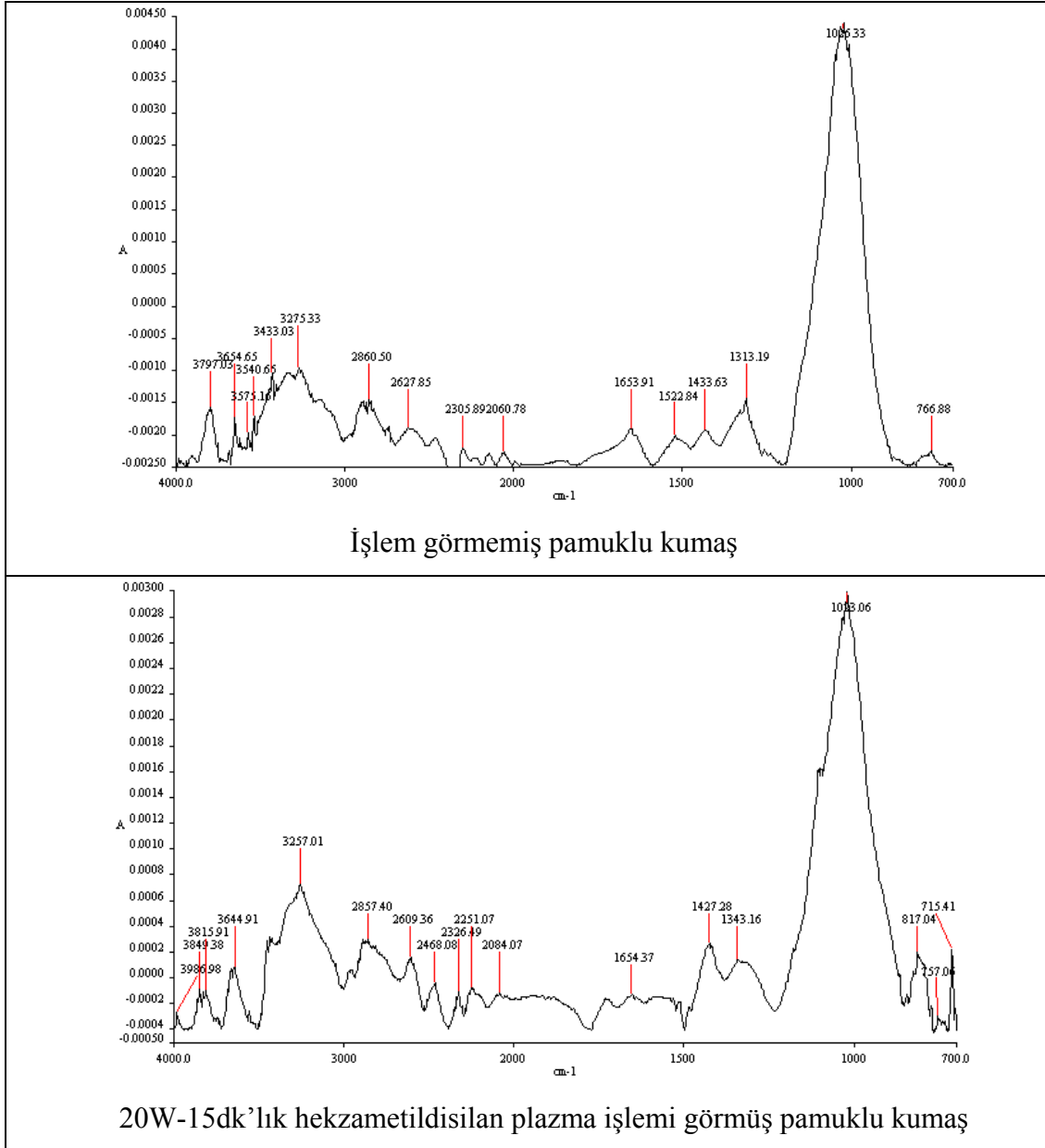
Şekil 5.6 Hekzametildisilan plazma polimerizasyon işleminden önce ve sonra poliamid kumaşların dikey halde alev yayılma süreleri

Pamuklu kumaşların hekzametildisilan plazma işlemi öncesi ve sonrasında dikey halde alev yayılma süreleri Şekil 5.7’de görülmektedir. En iyi sonuçlar 20W-15dk’lık plazma işlem koşullarında elde edilmiştir. Hekzametildisilan plazma polimerizasyon işleminin ardından pamuklu kumaşların dikey halde alev yayılma süreleri, işlem görmemiş kumaşınkinin 1,5-2,3 katı kadar değerlere ulaşmıştır. Bu artışın sebebi Si- içeren monomer kullanılarak uygulanan plazma işlemi nedeniyle yüzey yapısına Si atomlarının eklenmesi olabilir. FTIR-ATR spektrumlarında Si- içeren grupların piklerinin görülmesi bu düşünceyi güçlendirmektedir.



Şekil 5.7 Hekzametildisilan plazma polimerizasyon işleminden önce ve sonra pamuklu kumaşların dikey halde alev yayılma süreleri

5.1.1.3.3 FTIR-ATR Analizi. 20W-15dk’lık hekzametildisilan plazma işlemi görmüş ve işlem görmemiş pamuklu kumaşların FTIR-ATR spektrumları Şekil 5.8’de verilmiştir.

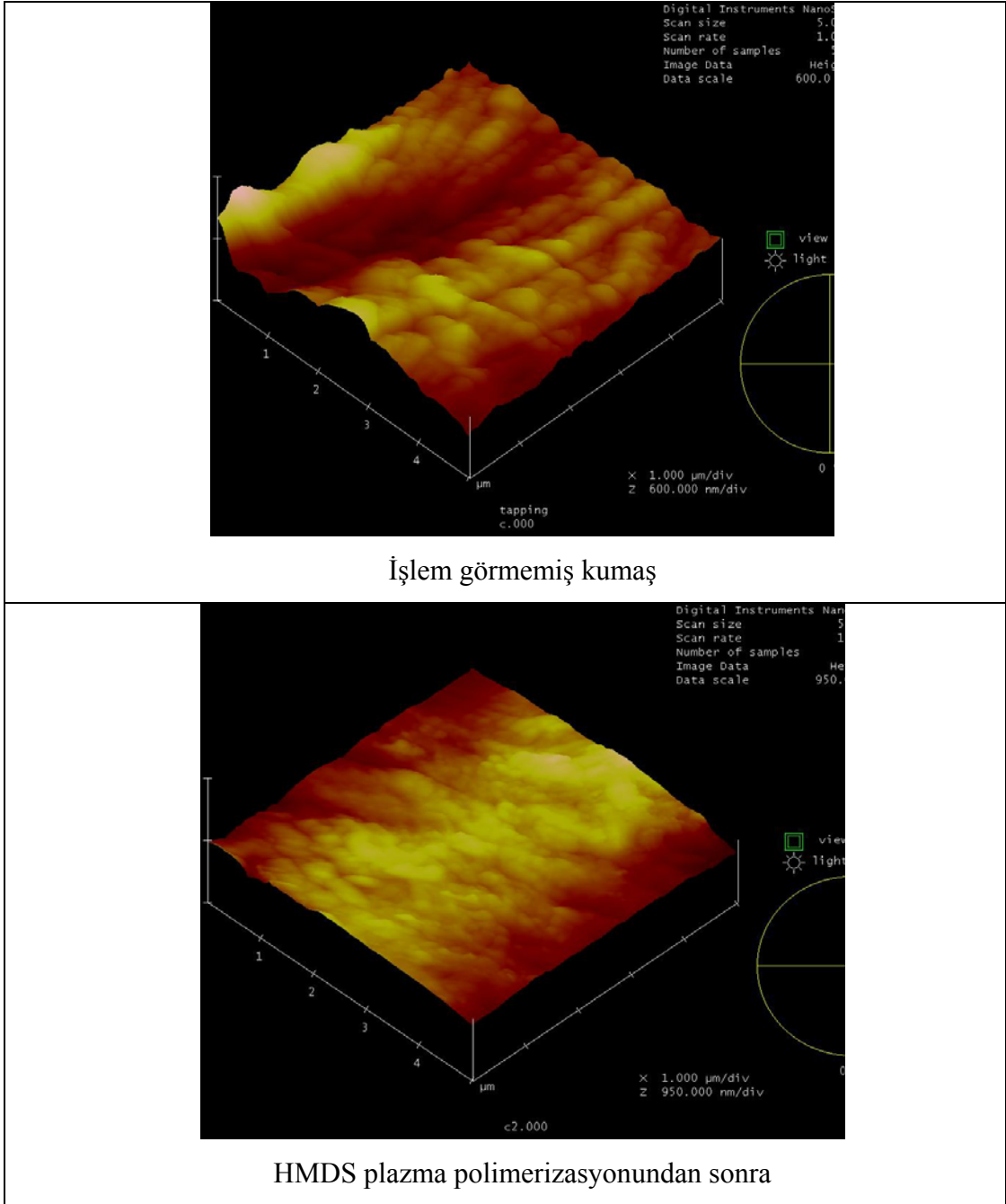


Şekil 5.8 HMDS plazması ile işlem görmüş ve görmemiş pamuklu kumaşların FTIR-ATR spektrumları

Her iki spektrum da $1000-1200\text{cm}^{-1}$ arasında karakteristik selüloz pikleri görülmektedir. HMDS plazması ile işlem görmüş kumaşların spektrumunda bu pik Si-OSi bandı ile entegre olmuş olabilir (Carpentier & Grundmeier, 2005; Grundmeier ve ark., 2004; Quede ve ark., 2002; Quede ve ark., 2004; Wang, Fan, Gao ve Chen, 2006). Yapı içerisinde çok sayıda hidroksil grubu olduğundan $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ de geniş bir absorpsiyon bandı bulunmaktadır. $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ 'de CH gerilme bandı, $1312-1316\text{ cm}^{-1}$ aralığında CH gerilme titreşimleri ve $1420-1430\text{ cm}^{-1}$ aralığında da

CH eğilme titreşimleri vardır. Bunlar da selülozun karakteristik bantlarıdır. 1650 cm^{-1} civarındaki pik, absorplanmış su nedeniyle olmaktadır. (Adebajo ve Frost, 2004; Chung, Lee ve Choe, 2004; 2004; El-Shafei, Knittel ve Schollmeyer, 2006; Wang ve ark., 2006). İşlem görmüş kumaşlarda yaklaşık 817 cm^{-1} 'de bulunan pikin yüzey yapısındaki Si-C bağlarını işaret ettiği düşünülmektedir çünkü bu pik işlem görmemiş kumaşın spektrumunda bulunmamaktadır (Chang ve ark., 2002; Quede ve ark., 2002; Quede ve ark., 2004). Ayrıca HMDS bileşiği yapısındaki en zayıf bağ olan (bağ enerjisi: 193 kJ/mol) Si-Si bağından kırılmış ise kumaş yüzeyine birikmiş grupta çok sayıda Si-C bağı olacaktır (Buyl, 2001). Buradan ısıtılma işlemi sonunda HMDS plazması ile işlem görmüş kumaşta yönelme oluşturacak serbest Si-uç grubu olmadığı ve ısıtılmanın ayrıca bir katkı sağlamayacağı anlaşılmaktadır. Bunun yanında, eğer HMDS Si-C bağından kırılmışsa, yüzeye Si-(CH₃)₃ grupları bağlanmış olabilir. Spektrumların her ikisinde de yaklaşık 1430 cm^{-1} 'de bir pik bulunmaktadır. Bu pik selülozda var olan CH₂ grubunun absorpsiyonu ile ilgili olabilir. HMDS plazma işlemi görmüş kumaşın spektrumunda bu pikin yoğunluğu artmıştır. Bunun nedeninin, HMDS'den gelen ve yüzeye bağlanmış olan -Si-(CH₃)₃ grupları olduğu düşünülmektedir (Carpentier & Grundmeier, 2005; Grundmeier ve ark., 2004).

5.1.1.3.4 AFM Görüntülemesi. İşlem görmemiş ve HMDS plazması ile 20W-15dk koşullarında işlem görmüş pamuklu kumaşların AFM görüntüleri Şekil 5.9'da görülmektedir.



Şekil 5.9 İşlem görmemiş ve HMDS plazma işlemi görmüş kumaşların AFM görüntüleri

HMDS plazması ile işlem görmüş pamuklu kumaşın ortalama pürüzlülüğü, işlem görmemiş kumaşinkinden % 51 daha azdır. Bu durum yüzeyde birikmiş olan $-Si-(CH_3)_3$ gruplarına atfedilebilir. Çünkü eğer $-CH_3$ grupları yüzeyi kapladıysa, bunun sonucunda yüzey pürüzlülüğü düşmektedir. Bu sonuç FTIR-ATR analizi sonuçlarıyla da uyum sağlamaktadır.

5.1.1.4 Sonuçlar

Bu çalışmada hekzametildisilan plazması işlemlerinin %100 pamuklu ve %100 poliamid kumaşlara olan etkileri araştırılmıştır. Değerlendirme için, su iticilik özelliklerinin ölçümü ve dikey konumda alev yayılma testi ana kriterler olarak alınmıştır. Kumaş yüzeylerindeki değişimi değerlendirmek için FTIR-ATR analizi ve atomik kuvvet mikroskopisi görüntülemesi uygulanmıştır. Poliamid kumaşların su iticilik özellikleri hekzametildisilan plazması işleminin ardından gelişmiştir. Pamuklu kumaşlar ise, plazma işleminden sonra da, ardından yapılan ısı işlem sonrasında da su iticilik özelliği kazanmamıştır. Pamuklu kumaşların güç tutuşurluk özelliklerinde ise gelişme gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar FTIR-ATR ve AFM analizleri ile uyushmaktadır.

5.1.2 Hekzametildisilan Monomerinin Plazma Polimerizasyonunun Yünlü Kumaştaki Etkileri

5.1.2.1. Kullanılan Materyaller ve İzlenen Yöntem

Bu çalışma için metrekare ağırlığı 274g/m^2 , çözgü ve atkı sıklıkları sırasıyla 37cm^{-1} ve 32cm^{-1} ve çözgü ve atkı ipliklerinin numarası Nm 60/2 olan %100 yünlü 1/2 dimi kumaş kullanılmıştır. Kumaş örnekleri $36 \times 22 \text{ cm}^2$ boyutlarında hazırlanmış ve cihazın döner tamburu çevresine tutturularak cihaza yerleştirilmiştir. Plazma polimerizasyonunda monomer olarak hekzametildisilan hekzametildisilan ($\geq\%97,0$ -Fluka 52617) kullanılmıştır.

Plazma polimerizasyon işlemi, PICO RF (Radyo frekansı- 13,56MHz) düşük basınç plazma polimerizasyon sisteminde (Diener electronic GmbH + Co. KG, Almanya) gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sistem basıncı, vakum pompası yardımıyla 22-26 Pa basınca düşürülmüş, ardından monomer girişi açılmış ve plazma odacığındaki safsızlıkların uzaklaştırılması için 10 dk süre ile monomer geçirilmiştir. Ardından plazma işlemi uygulanmıştır. İşlem süresi sonunda jeneratör otomatik olarak kapanmakta ve serbest radikallerin söndürülmeleri için 10dk süre ile argon

gazı geçirilmektedir. Pamuklu ve poliamid kumaşlar farklı plazma gücü (20-60W) ve plazma işlem süresi (5-15dk) değerlerinde modifiye edilmişlerdir (Tablo 5.2).

Tablo 5.2 Yünlü kumaşa uygulanan hekzametildisilan plazması için işlem koşulları

Koşullar	
Güç (W)	Süre (dk)
20	5
20	10
20	15
40	5
40	10
40	15
60	5
60	10
60	15

5.1.2.2 İşlem Görmüş Kumaşlarının Karakterizasyonu

Plazma gücü ve işlem süresi parametrelerinin, kumaşların ıslanabilirlik ve dikey güç tutuşurluk özellikleri üzerine etkileri MINITAB® for Windows programı ile değerlendirilmiştir.

5.1.2.2.1 Islanabilirlik Ölçümü. Kumaşların hidrofilitik değerlendirilmesi AATCC 79'ya göre yapılmıştır. Bu yöntemde kumaş üzerine $1\pm 0,1$ cm yukarıdan saf ya da deiyonize su damlatılmakta ve kumaş üzerindeki damlanın ışığı yansıtması sonlanıp mat bir ıslaklık oluşana kadar geçen süre (s) ölçülmektedir. Geçen süre ıslanma süresi değerini vermektedir, süre ne kadar kısa ise hidrofilitik o kadar yüksektir.

5.1.2.2.2 Dikey Halde Alev Yayılma Özelliklerinin Ölçümü. Kumaşların dikey durumda alev yayılma sürelerinin ölçümü TS 5569 EN ISO 6941 standardına göre dikey güç tutuşurluk cihazında yapılmıştır. Bu yöntemde 560 x 170 mm boyutlarındaki kumaş, bir kısa kenarından 2 cm yukarıdan 5s boyunca yatay haldeki bekin alevine maruz bırakılmaktadır. Değerlendirme için kumaşın alt kısa kenarından 24cm yukarıdaki, 39 cm yukarıdaki ve 54 cm yukarıdaki işaretleme ipliklerinin koparak ayrılması için geçen süreler kaydedilmektedir. Ancak çalışmamızdaki deney numunelerinin boyutları küçük olduğu için, kumaşlarda 24 cm'ye alevin ulaşma süresi kaydedilmiştir.

5.1.2.2.3 Buruşmazlık Açısı Ölçümü. Örneklerin buruşmazlık açıları TS 390 EN 22313 standardına göre ölçülmüştür. Atkı ve çözgü yönündeki örnekler 40 mm x 15 mm boyutlarında hazırlanmış ve kısa kenarları üst üste gelecek şekilde katlanmıştır. Uçlardan 5mm'den daha ileriden olmamak üzere cımbızla tutulup katlanmış halde zaman kaybetmeden iki plaka arasına yerleştirilmiştir. Eğer yüzeyler arasında yapışma eğimi görüldüyse aralarına kağıt konmuştur. Örnek plakalar arasına konduktan hemen sonra 10N'luk kuvvet 5dk \pm 5s süre ile uygulanmıştır. Süre sonunda ağırlık ve üstteki plaka 1 saniyeden daha kısa bir sürede deney örneğinin sıçramasına izin vermeden alınmış ve örnek serbest halde bırakılmıştır. Buruşmazlık açısı kumaş serbest kaldıktan 5 dakika sonra ölçülmüştür. Çözgü ve atkı yönündeki örneklerin buruşmazlık açıları tek tek ölçülmüş ve ardından ortalama alınarak o kumaş için ortalama buruşmazlık açısı hesaplanmıştır.

5.1.2.3 Bulgular ve Tartışma

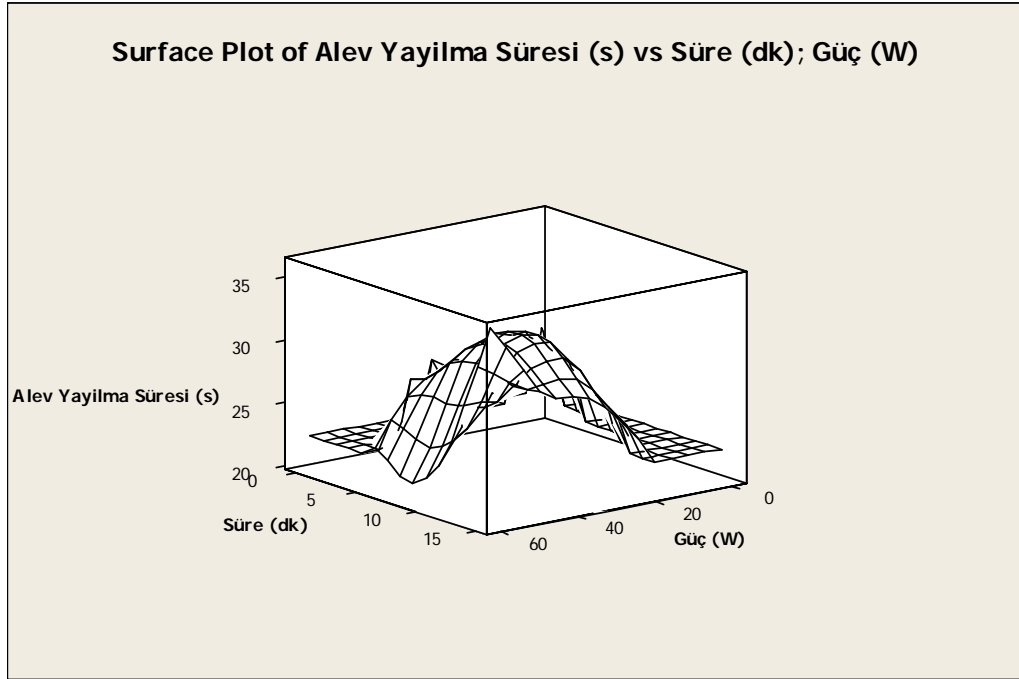
5.1.2.3.1 Kumaşların İslanabilirliği. Tablo 5.3'te yünlü kumaşların, uygulanan hegzametildisilan plazması koşullarına göre ıslanabilirlik değerleri görülmektedir.

Tablo 5.3 Yünlü Kumaşların ıslanabilirlik ölçüm sonuçları

Plazma İşlem Koşulları	Islanabilirlik (s)
İşlem Görmemiş	>300
20W-5dk	>300
20W-10dk	>300
20W-15dk	>300
40W-5dk	>300
40W-10dk	<1
40W-15dk	<1
60W-5dk	>300
60W-10dk	<1
60W-15dk	104

Yünlü kumaşlara uygulanan hekzametildisilan plazması işleminin ardından, 40W 10dk ve 15dk ile 60W 10dk ve 15dk koşullarında plazma işlemi gören kumaşların ıslanabilir hale geldikleri, bunlardan 40W 10dk ve 15dk ile 60W 10dk işlem görenlerin, 1s'den kısa su emme süreleri ile, tamamen hidrofob oldukları bulunmuştur. Bu dört koşul dışındaki daha ılıman koşullarda işlem gören kumaşların hidrofob karakterleri değişmemiştir. Normalde su itici özellikte olan hekzametildisilan monomeri ile işlemin ardından kumaşlarda hidrofobite görülmesi, güç ve sürenin artmasıyla birlikte plazma polimerizasyonuna eşlik eden bir aşındırma etkisinin olduğunu göstermektedir.

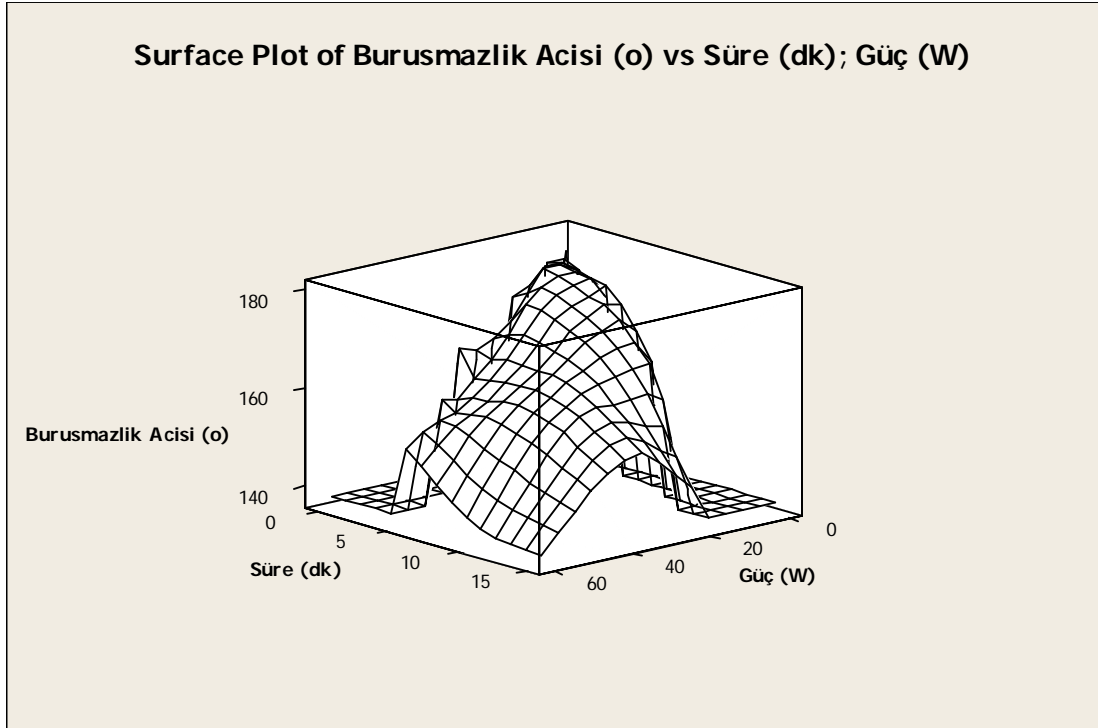
5.1.2.3.2 Kumaşların Alev Yayılma Özellikleri. Şekil 5.10, hekzametildisilan plazması ile işlem görmüş yünlü kumaşların dikey haldeki alev yayılma sürelerine plazma gücü ve işlem süresinin etkilerini göstermektedir.



Şekil 5.10 Hekzametildisilan plazma polimerizasyon işleminden önce ve sonra yünlü kumaşların dikey halde alev yayılma süreleri

Yünlü kumaşlara uygulanan hekzametildisilan plazma işleminin ardından, dikey halde alev yayılması göz önüne alındığında en iyi sonuç 60W-15dk koşulunda elde edilmiştir. Bu koşullarda kumaşın yanma süresi 35,74 s olarak bulunmuştur. Bu durumda yüzeyde Si- içeren grupların birikmiş olduğu düşünülmektedir. Eğer işlem başlarında, hekzametildisilanın en zayıf bağı olan Si-Si bağından (193kJ/mol) kopup yüzeyde Si(CH₃)₃ grubu olarak biriktiği ve zaman geçtikçe bu grubun en zayıf bağı olan Si-C bağından (318kJ/mol) kopup CH₃ gruplarının yüzeyden uzaklaşmasıyla yüzeyde güç tutuşurluk özelliğini artıran Si- grupları kaldığı ve bunun da daha iyi güç tutuşurluk sağlamış olduğu düşünülmektedir. İşlem görmemiş yünlü kumaşın yanma süresi ise 27,39 s'dir. En kötü sonuçlar, 60W-5dk ve 60W-10dk koşullarında elde edilmiştir. Bu koşullardaki süreler ise sırasıyla 23,36 s ve 22,38 s'dir (Buyl, 2001).

5.1.2.3.3 Kumaşların Buruşmazlık Özellikleri. Hekzametildisilan plazma polimerizasyonunun yünlü kumaşların buruşmazlık özelliklerine etkisi Şekil 5.11'de görülmektedir.



Şekil 5.11 Plazma gücü ve işlem süresinin yünlü kumaşların buruşmazlık açıları üzerine etkileri

İşlem görmemiş yünlü kumaş, ortalama 177° ile çok iyi buruşmazlık özelliği göstermektedir. Bu da yün lifinin makromoleküllerini bağlayan çok sayıda kovalent bağ (sistin köprüleri, sistein köprüleri vs.) içermesi ile ve hidrojen bağlarıyla bağlanmış α -heliks yapısı ile açıklanmaktadır. Hekzametildisilan plazma işleminden sonra yün lifinin buruşmazlık özelliklerinde genelde bir gerileme söz konusudur. Yalnızca en ılıman koşul olan 20W-5dk koşulundan sonra buruşmazlık açısı değişmeden kalmıştır. En kötü buruşmazlık açısı en uzun süreli ve en büyük güç kullanılan 60W-15dk'lık koşulda elde edilmiştir (138°). Bu koşulda 104 s'lik ıslanma süresi ve en uzun yanma süresi elde edilmiştir. Bu üç etki birlikte göz önüne alındığında kumaş ıslanabilir olduğundan aşındırma etkisi olduğu, ancak buruşmazlık düştüğü ve en uzun yanma süresi elde edildiği için de yüzeyde bir miktar Si- içeren çapraz bağlanmış grupların birikmiş olduğu düşünülmektedir. Buruşmazlık açısının düşmesinde vakumun bir etkisi olup olmadığının anlaşılması için, işlem görmemiş kumaşa 10dk'lık orta uzunluktaki işlemin toplam süresi kadar vakum uygulanmış ve tüm özellikleri ölçülmüştür. Kumaş işlem görmemiş kumaş gibi hidrofobtur. Buruşmazlık açısı 177° , yanma süresi de 27,14 s olarak bulunmuştur. Bu da

buruşmazlık özelliklerindeki gerilemenin nedeninin plazmanın etkisi olduğunu göstermektedir.

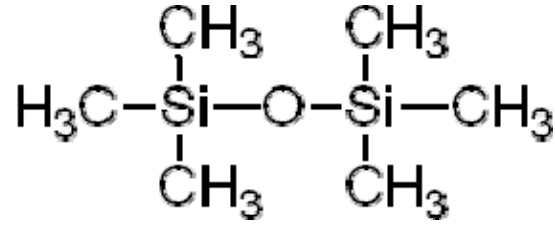
5.1.2.4 Sonuçlar

Bu çalışmada heksametildisilan plazmasının, %100 yünlü kumaşların dikey halde alev yayılma, ıslanabilirlik ve buruşmazlık özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Düşük güç ve kısa süreli plazma işlemlerinde, kumaşın özelliklerinin fazla etkilenmediği bulunmuştur. Hatta 20W-5dk'lık koşul için kumaşın özellikleri işlem görmemiş kumaşınkiyle tamamen aynıdır. Plazma işlem koşullarının ağırlaşmasıyla buruşmazlık özelliklerinde artan bir gerileme görülmüştür. En yüksek güç olan 60W ve en uzun süre olan 15dk'lık işlem koşulu sonrası en iyi güç tutuşurluk etkisi elde edilmiştir. Bunun nedeninin yüzeyde birikmiş olan Si(CH₃)₃ grubunun Si-C bağlarından koparak CH₃ grubunun ayrılması ile yüzeyde bir tabaka oluşturacak şekilde kalan ve birbirine bağlı Si- gruplarının kalması olduğu düşünülmektedir.

5.2 Hekzametildisiloksan Monomerinin Plazma Polimerizasyonunun Pamuklu ve Poliamid Kumaşlardaki Etkileri

5.2.1 Kullanılan Materyaller ve İzlenen Yöntem

Bu çalışma için metrekare ağırlığı 113g/m², çözgü ve atkı sıklıkları sırasıyla 27cm⁻¹ ve 31cm⁻¹ ve çözgü ve atkı ipliklerinin numarası sırasıyla Nm 53 ve Nm 54 olan %100 pamuklu bezayağı ve metrekare ağırlığı 58g/m², çözgü ve atkı sıklıkları sırasıyla 27cm⁻¹ ve 30cm⁻¹ ve çözgü ve atkı ipliklerinin inceliği sırasıyla 73 ve 69 denye olan %100 poliamid bezayağı kumaşlar kullanılmıştır. Kumaş örnekleri 36 x 22 cm² boyutlarında hazırlanmış ve cihazın döner tamburu çevresine tutturularak cihaza yerleştirilmiştir. Plazma polimerizasyonunda monomer olarak heksametildisiloksan (≥%98-Aldrich 205389) (Şekil 5.12) kullanılmıştır.



Şekil 5.12 Hekzametildisiloksan (HMDSO) monomerinin kimyasal yapısı (<http://www.sigmaaldrich.com/>, 2008)

Plazma polimerizasyon işlemi, PICO RF (Radyo frekansı- 13,56MHz) düşük basınç plazma polimerizasyon sisteminde (Diener electronic GmbH + Co. KG, Almanya) gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sistem basıncı, vakum pompası yardımıyla 26–30 Pa basınca düşürülmüş, ardından monomer girişi açılmış ve plazma odacığındaki safsızlıkların uzaklaştırılması için 10 dk süre ile monomer geçirilmiştir. Ardından plazma işlemi uygulanmıştır. İşlem süresi sonunda jeneratör otomatik olarak kapanmakta ve serbest radikallerin söndürülmeleri için 10dk süre ile argon gazı geçirilmektedir. Pamuklu ve poliamid kumaşlar hekzametildisiloksan farklı plazma gücü (20-60W) ve plazma işlem süresi (5-15dk) değerlerinde modifiye edilmişlerdir (Tablo 5.4). Plazma işlemlerinden sonra, yüzeyde birikmiş olan grupların artan zincir hareketliliklerinin kumaşların ıslanma özelliklerini etkileyip etkilemediklerini değerlendirmek için kumaşlar 1 saat süre ile 105±2°C'lik bir ısıtım işlemine tabi tutulmuştur (Hochart ve ark., 2003). Isıtım işleminin ardından temas açıları tekrar ölçülmüştür.

Tablo 5.4 Pamuklu ve poliamid kumaşlara uygulanan hegzametildisiloksan plazması için işlem koşulları

Koşullar	
Güç (W)	Süre (dk)
20	5
20	10
20	15
40	5
40	10
40	15
60	5
60	10
60	15

5.2.2 İşlem Görmüş Kumaşlarının Karakterizasyonu

Plazma gücü ve işlem süresi parametrelerinin, kumaşların temas açısı ve dikey güç tutuşurluk özellikleri üzerine etkileri MINITAB® for Windows programı ile değerlendirilmiştir. İşlem görmüş ve görmemiş kumaşlarının yüzeylerinin karakterizasyonu da FTIR-ATR analizi ve AFM görüntülemesi ile belirlenmiştir.

5.2.2.1 Islanabilirlik Ölçümü

Pamuklu ve poliamid kumaşların ıslanma özellikleri temas açısı ölçümü ile değerlendirilmiştir. Pamuklu ve poliamid kumaşların temas açısı, saf su damlatılarak bir goniometre (KSV-CAM 100) kullanılarak ölçülmüştür.

5.2.2.2 Dikey Halde Alev Yayılma Özelliklerinin Ölçümü

Kumaşların dikey durumda alev yayılma sürelerinin ölçümü TS 5569 EN ISO 6941 standardına göre dikey güç tutuşurluk cihazında yapılmıştır. Bu yöntemde 560 x 170 mm boyutlarındaki kumaş, bir kısa kenarından 2 cm yukarıdan 5s boyunca yatay haldeki bekin alevine maruz bırakılmaktadır. Değerlendirme için kumaşın alt

kısa kenarından 24cm yukarıdaki, 39 cm yukarıdaki ve 54 cm yukarıdaki işaretleme ipliklerinin koparak ayrılması için geçen süreler kaydedilmektedir. Ancak çalışmamızdaki deney numunelerinin boyutları küçük olduğu için, kumaşlarda 24 cm'ye alevin ulaşma süresi kaydedilmiştir.

5.2.2.3 FTIR-ATR Analizi

Hekzametildisiloksan plazması ile işlem görmüş ve görmemiş pamuklu kumaşların ATR-IR spektroskopik ölçümleri, ZnSe ATR kristali ile donatılmış Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir.

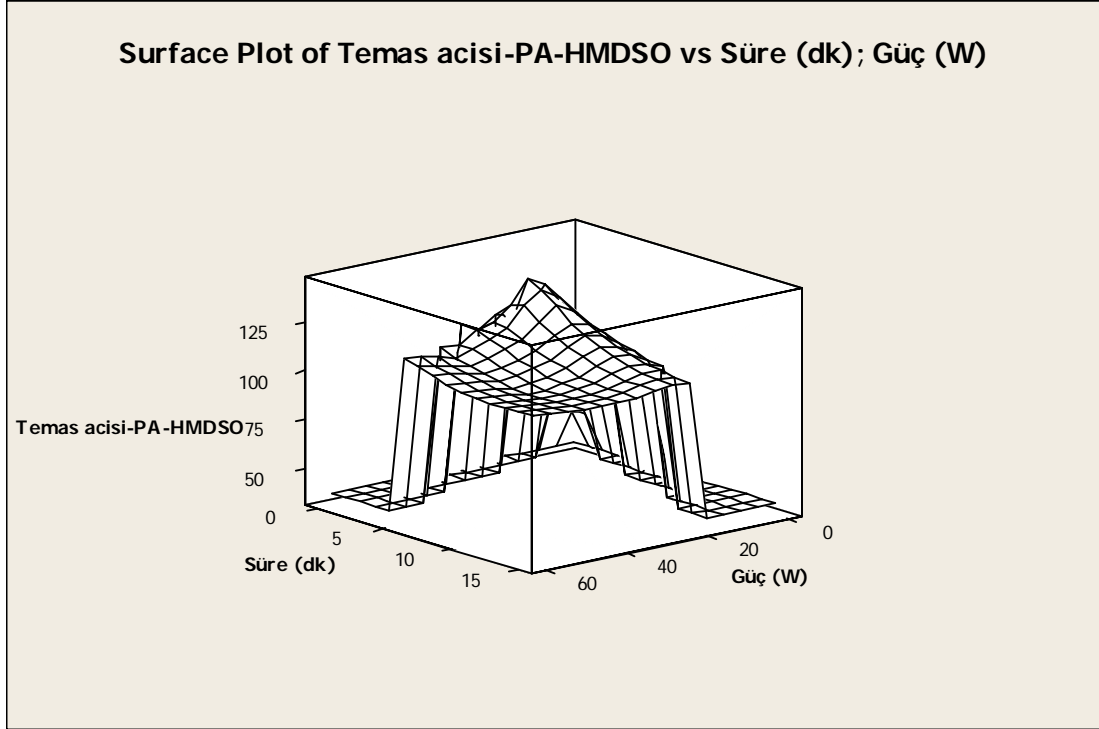
5.2.2.4 Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

Pamuklu kumaşların yüzey pürüzlülüğü karakterizasyonu, atomik kuvvet mikroskopisi yöntemiyle Digital Instruments MMSPM Nanoscope IV cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, silikon uç kullanılarak Tapping modda gerçekleştirilmiştir. Ölçüm alanı $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 'dir ve ölçümler hava ortamında yapılmıştır.

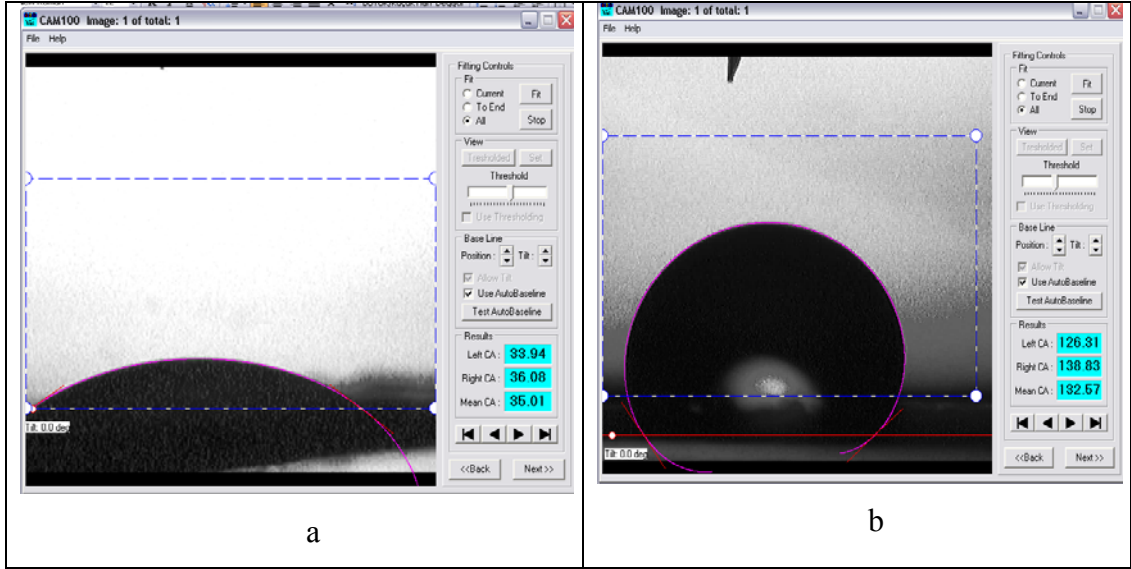
5.2.3 Bulgular ve Tartışma

5.2.3.1 Kumaşların Islanabilirliği

Hekzametildisiloksanın plazma polimerizasyonunun kumaşların ıslanma özellikleri üzerindeki etkilerinin araştırmak için işlem görmüş ve görmemiş pamuklu ve poliamid kumaşların temas açıları ölçülerek, bu özelliğe plazma gücü ve süresinin etkileri MINITAB programında değerlendirilmiş ve üç boyutlu grafiklerle ifade edilmiştir. Grafik Şekil 5.13'te görülmektedir.

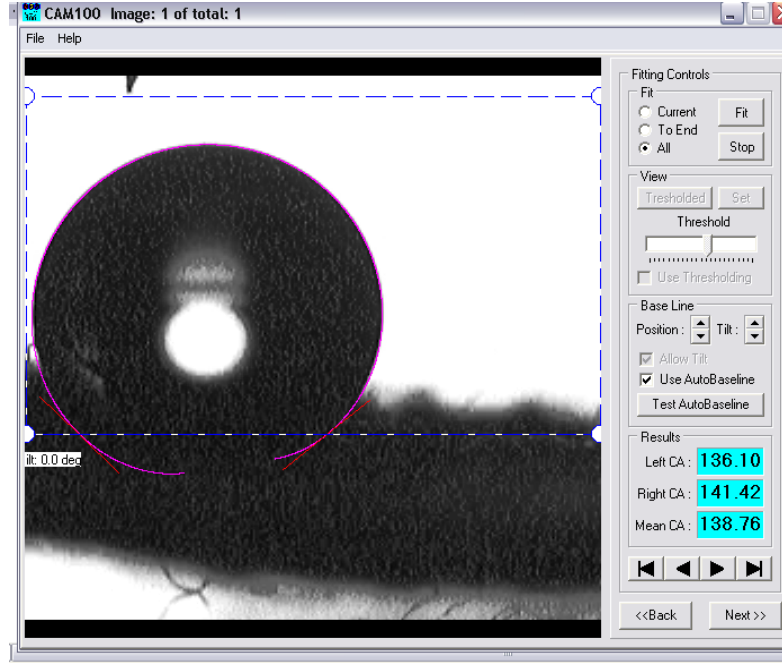


İşlem görmemiş poliamid kumaşların ortalama temas açısı 38° iken bu değer heksametildisiloksan ile plazma işleminin ardından 113° 'ye yükselmiştir. Şekil 5.14'de işlem görmemiş (Şekil 5.14.a) ve 20W-5dk'lık HMDSO plazma işlemi görmüş (Şekil 5.14.b) poliamid kumaşların temas açıları görülmektedir. HMDSO plazması ile işlem görmüş poliamid kumaşların su itici hale gelmelerinin nedeninin işlem görmüş kumaşların yüzeyinde biriken metil uç grupları ve Si- gruplarının yönelmesi olduğu düşünülmektedir (Carpentier ve Grundmeier, 2005; Grundmeier ve ark., 2004; Hochart ve ark., 2003).



Şekil 5.14 (a). İşlem görmemiş poliamid kumaşın temas açısı. (b) HMDSO plazması ile 20W-5dk işlem görmüş kumaşta temas açısı

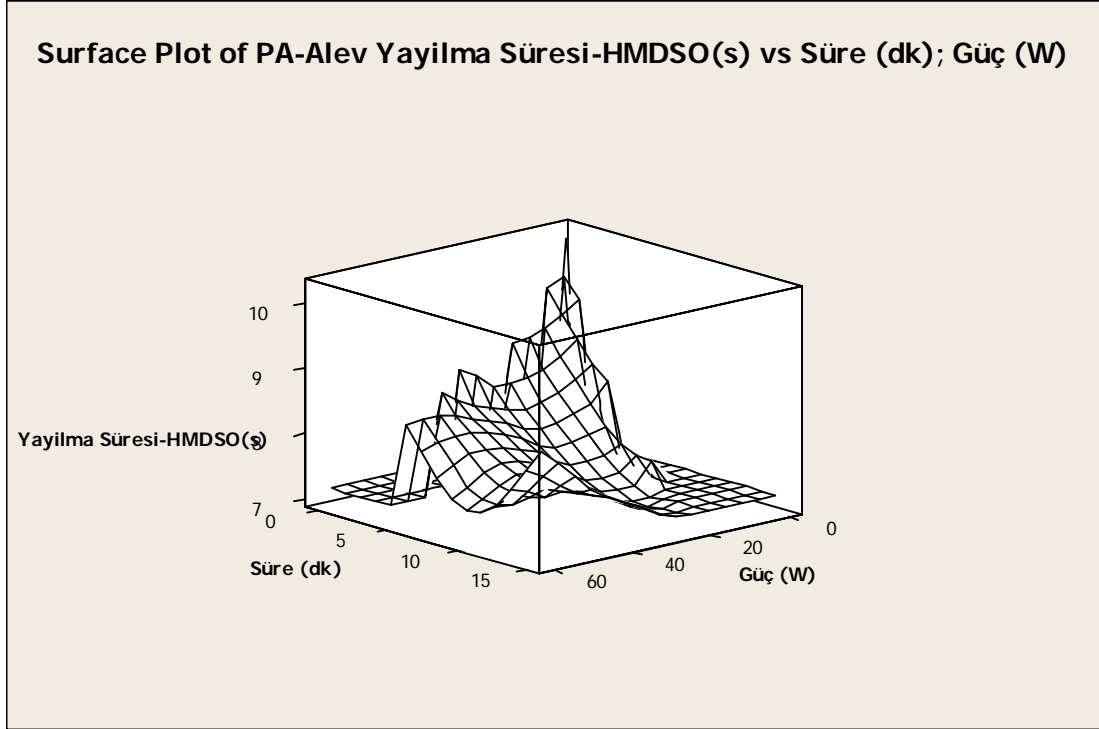
Hidrofil pamuklu kumaşlar, HMDSO plazma işleminden sonra da hidrofiliğini korumuşlardır. Bu nedenle plazma işlemi sırasında birikmiş olan Si- gruplarının su iticiliği sağlamakta yeterli olmadığı anlaşılmaktadır. Pamuklu kumaşlara 20W-5dk'lık HMDSO plazma polimerizasyonu işlemi ardından yapılan ısıtma işlemi, bu kumaşların ölçülemeyen temas açısının ortalama 140° 'ye ulaşmasını sağlamıştır (Şekil 5.15). Bu etki diğer koşullar ve HMDS plazma işlemi ile elde edilmemiştir. Isıtma işlemi ardından HMDSO plazması sonucu birikmiş olan Si- grupları suya karşı fırça etkisi sağlayacak biçimde yönlendirilmiş ve bu da yüzey gerilimini düşürerek temas açısının 140° olmasını sağlamıştır (Hochart ve ark., 2003).



Şekil 5.15 20W-5dk'lık plazma ve ısıtım işlemi ardından pamuklu kumaşlarda elde edilen temas açısı

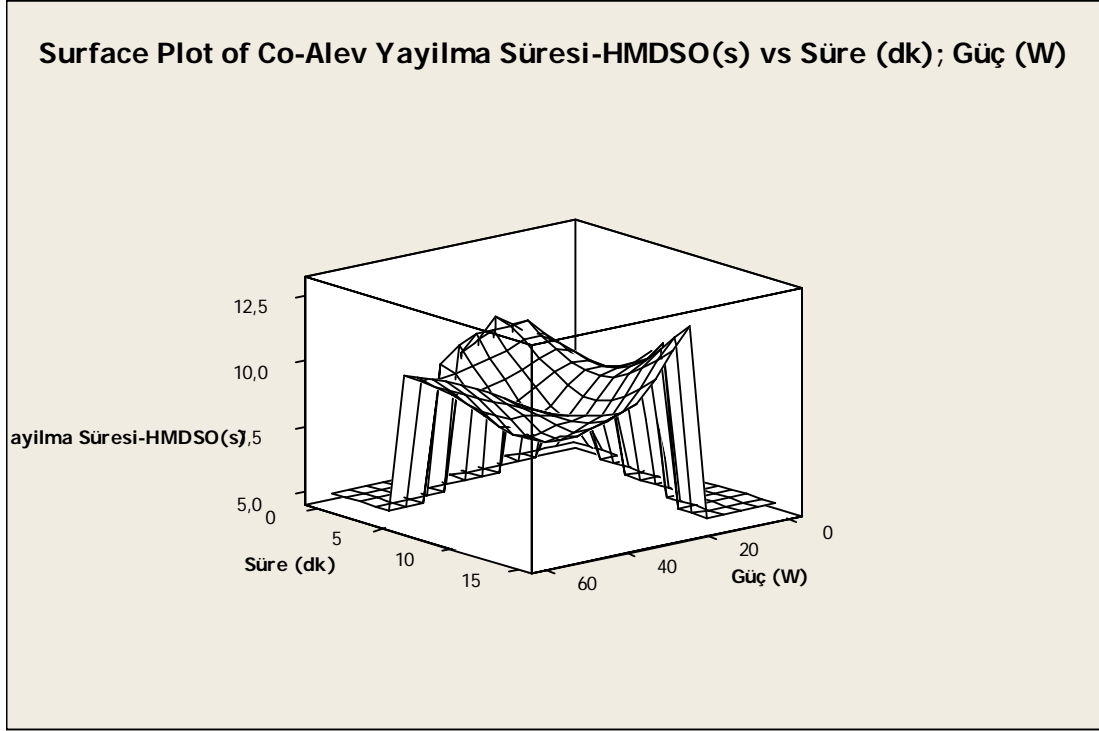
5.2.3.2 Kumaşların Alev Yayılma Özellikleri

Şekil 5.16'da hekzametildisiloksan plazma gücü ve süresinin poliamid kumaşların dikey haldeki alev yayılma sürelerine etkileri görülmektedir. Plazma işlemlerinden sonra, HMDS plazması işlemlerinde de olduğu gibi, poliamid kumaşların dikey halde alev yayılma süreleri azalmıştır. HMDSO plazması için azalma %23 oranında olmuştur. Bunun nedeninin de, birikme kalınlığının poliamid kumaşlara güç tutuşur özellik verecek kadar yeterli olmaması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.16 Poliamid kumaşların alev yayılma süresine HMDSO plazma gücü ve süresinin etkileri

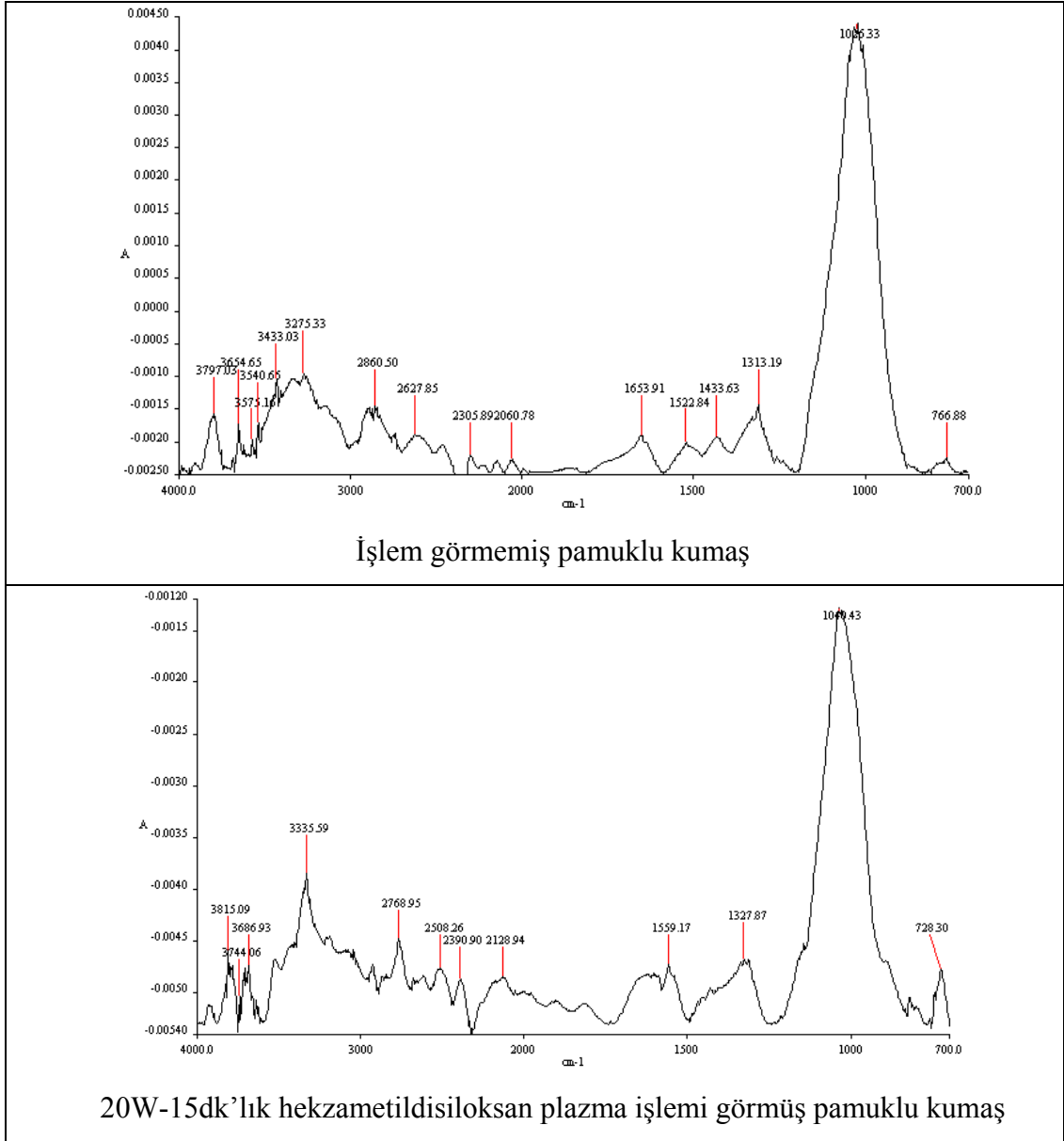
HMDSO plazma polimerizasyonu öncesi ve sonrasında pamuklu kumaşların dikey halde alev yayılma süreleri Şekil 5.17’de görülmektedir. En iyi sonuçlar, 20W-15dk’lık plazma işlemi sonrasında elde edilmiştir. Dikey haldeki alev yayılma süreleri, işlem görmemiş kumaşa göre 1,6–2,5 kat artmıştır. Bu artışın nedeninin, Si-çeren HMDSO monomerinin plazma işleminden sonra kumaş yüzeyine Si-atomlarının eklenmesi olabilir. FTIR-ATR spektrumlarında da bu durum görülebilmektedir.



Şekil 5.17 Pamuklu kumaşların alev yayılma süresine HMDSO plazma gücü ve süresinin etkileri

5.2.3.3 FTIR-ATR Analizi

20W-15dk'lık heksametildisiloksan plazma işlemi görmüş ve işlem görmemiş pamuklu kumaşların FTIR-ATR spektrumları Şekil 5.18'de verilmiştir.



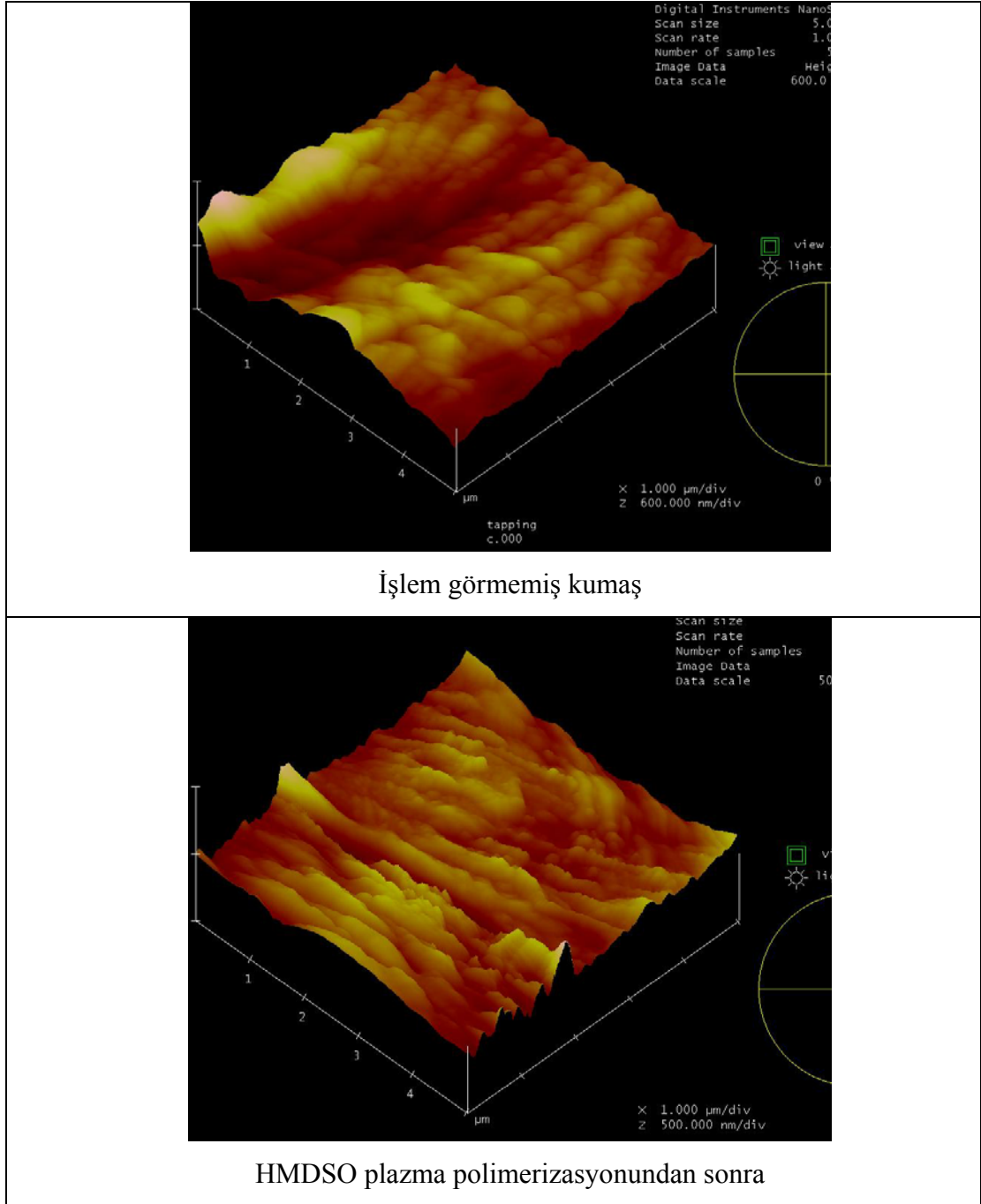
Şekil 5.18 HMDSO plazması ile işlem görmüş ve görmemiş kumaşların FTIR-ATR spektrumları

Spektrumlarda görülen karakteristik selüloz piklerinden 5.1.1.3.3 başlığı altında söz edilmişti. Dolayısıyla bu bölümde tekrar değinilmeyecektir. HMDSO plazması ile işlem görmüş kumaşların spektrumunda görülen 1000-1200 cm^{-1} arasındaki karakteristik selüloz pikleri, Si-O-Si bandı ile entegre olmuş olabilir (Carpentier ve Grundmeier, 2005; Grundmeier ve ark., 2004; Quede ve ark., 2002; Quede ve ark., 2004; Wang ve ark., 2006). HMDSO plazması ile işlem görmüş pamuklu kumaşlarda yaklaşık 817cm^{-1} 'de bulunan pik yüzey yapısındaki Si-C bağlarını işaret etmektedir. Çünkü bu pik işlem görmemiş kumaşın spektrumunda bulunmamaktadır (Chang ve

ark., 2002; Quede ve ark., 2002; Quede ve ark., 2004). Bu pikin yüksekliği HMDS plazması ile işlem görmüş pamuklu kumaştan alınan spektrumdakine göre daha büyüktür. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü, HMDS büyük olasılıkla Si-Si bağlarından koptuğu için Si-C bağları korunmuş, HMDSO ise en zayıf bağı olan Si-C bağlarından koptuğu için (bağ enerjisi 318kJ/mol) spektrumda görülen Si-C bağını işaret eden pik daha küçük olmaktadır (Buyl, 2001). Bu durum, ısıl işlemde sonra HMDSO plazması ile işlem görmüş kumaşlarda görülen temas açısı artışını açıklamaktadır. HMDSO monomeri plazma ortamında Si-C bağlarından koptuğunda, Si-O-Si grupları kumaş yüzeyine bağlanacak ve ısıl işlem sırasında yönlennmeyi gerçekleştirecek serbest Si- uçlarına sahip olacaktır. Bunun yanında, HMDS monomeri de Si-Si bağlarından kopunca Si-(CH₃)₃ grubu kumaş yüzeyine bağlanacak, serbest Si- ucuna sahip olamayacak ve HMDSO plazmasında işlem görmüş kumaştan daha fazla Si-C grubuna sahip olacaktır. İşlem görmemiş kumaşın spektrumunda yaklaşık 1430cm⁻¹'de bir pik olmasına karşın, bu pik HMDSO ile işlem görmüş kumaşın spektrumunda görülmemektedir. Bunun nedeninin, AFM sonuçları da dikkate alınarak, HMDSO plazmasının kumaşta aşındırma etkisi de göstermesi olduğu düşünülmektedir (Carpentier ve Grundmeier, 2005; Grundmeier ve ark., 2004).

5.2.3.4 AFM Görüntülemesi

İşlem görmemiş ve HMDSO plazması ile 20W-15dk koşullarında işlem görmüş pamuklu kumaşların AFM görüntüleri Şekil 5.19'da görülmektedir.



Şekil 5.19 İşlem görmemiş ve HMDSO plazma işlemi görmüş kumaşların AFM görüntüleri

HMDSO plazması ile işlem görmüş pamuklu kumaşın ortalama pürüzlülüğü, işlem görmemiş kumaşinkinden % 56 daha çoktur. Bu sonuç, önceki bölümde de söz edildiği gibi, HMDSO plazması ile işlem sırasında olan aşındırma etkisini işaret etmektedir.

5.2.4 Sonuçlar

Hekzametildisiloksan plazmasının %100 pamuk ve %100 poliamid kumaşlardaki etkileri su iticilik ölçümü ve dikey konumda alev yayılma testi ile değerlendirilmiştir. Hekzametildisiloksan plazma işleminin yüzeyde yaptığı değişimleri incelemek için kumaşların FTIR-ATR yüzey spektrumları alınmış, atomik güç mikroskopisi ile yüzeyler incelenmiştir. Hekzametildisiloksan plazması işleminin ardından poliamid kumaşların su iticilik özelliklerinde gelişme olmuştur. Pamuklu kumaşlar için ise su iticilik özelliği HMDSO plazması işleminin ardından yapılan bir ısıl işle sonucunda gelişmiştir. Ayrıca pamuklu kumaşların güç tutuşurluk özelliklerin de gelişme görülmüştür. Bunun nedeninin –Si gruplarının ısıl işlem ile su iticilik sağlayacak şekilde oryante olması olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlar FTIR-ATR ve AFM alışmaları ile de uyum sağlamaktadır.

BÖLÜM ALTI

SONUÇLAR

Plazma polimerizasyon tekniği ile modifiye edilen tekstil materyalleri ve diğer materyaller, plazma işlemi sonrasında önemli ve gelişmiş özellikler göstermektedirler. Yüzey enerjisi, buruşmazlık, boyanabilirlik, biyouyumluluk ve diğer birçok özellik de materyallerin plazma işlem teknikleri ile geliştirilebilmektedir.

Bu çalışmada %100 pamuk, yün, poliester ve poliamid liflerinden üretilmiş kumaşların buruşmazlık ve güç tutuşurluk özelliklerinin iyileştirilmesinin plazma işlemleri ile uygulanabilirliği araştırılmıştır. Plazma işlemleri azot gazı, akrilik asit, hekzametildisilan ve hekzametildisiloksan monomerlerinin plazmaları ile yapılmıştır.

Azot plazma işlemi, pamuklu kumaşların ıslanma özelliklerini yaklaşık iki katına çıkarmıştır. Buruşmazlık değerlerinde gerileme olmuştur. Kopma mukavemeti kısa süreli işlem koşulları için değişmeden kalmış, kopma uzaması aynı koşullarda az da olsa artmıştır. Daha uzun süreli ve güçlü işlemlerde ise hem kopma mukavemeti hem de kopma uzaması düşmüştür.

Akrilik asit plazması işlemleri, pamuklu kumaşlarda yüksek güçler (60-100W) kullanıldığında ıslanma özelliklerini artırmıştır. Düşük güçlerde (10-30W) ise ıslanma özelliklerinde hiçbir değişim olmamıştır. Akrilik asit plazma işlemleri tüm koşullar için pamuklu kumaşların mukavemetinde artış sağlamıştır. Pamuklu kumaşların buruşmazlık açısı, akrilik asit plazma işleminden sonra genelde değişmeden kalmış, yalnızca 100W-45dk'lık koşulda iyileşme göstermiştir. Yünlü kumaşlarda akrilik asit plazma işleminin gösterdiği en dikkat çekici etki, işlem öncesi hidrofob olan yün kumaşların bir koşul hariç tüm koşullarda işlemin ardından tamamen hidrofil hale gelmesidir. Bunun yanında buruşmazlık özelliklerinde gerileme meydana gelmiştir. Yünlü kumaşların akrilik asit plazma polimerizasyonu işlemleriyle, yünlü kumaşların kopma mukavemetinde artış, kopma uzamalarında ise azalma elde edilmiştir. Poliamid kumaşlara uygulanan akrilik asit plazması işlemleri,

poliamid kumaşların buruşmazlık özelliklerinde ve ıslanma özelliklerinde iyileşme sağlamıştır. Kopma mukavemetleri ise ılıman plazma koşulları kullanıldığında değişmemekte, ancak güçlü koşullarda bir miktar zarar görmektedir. Poliester kumaşların buruşmazlık açısı özellikle 60W-5dk'lık akrilik asit plazması işleminin ardından %6'lık bir artış göstermiştir. Akrilik asit plazma işlemleri poliester kumaşın kopma mukavemetlerinde bir değişmeye neden olmamıştır. Buna ek olarak ıslanma özelliklerinde de iyileşme elde edilmiştir.

Hekzametildisilan plazma polimerizasyonu işlemi, poliamid kumaşların su iticilik özelliklerinin gelişmesini sağlamıştır. Pamuklu kumaşlar ise, plazma işleminden sonra da, ardından yapılan ısıl işlem sonrasında da su iticilik özelliği kazanmamıştır. Pamuklu kumaşların güç tutuşurluk özelliklerinde ise gelişme gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar FTIR-ATR ve AFM analizleri ile onaylanmıştır. Hekzametildisilan plazması işlemleri düşük güçte ve kısa süreli uygulandığında yünlü kumaş özelliklerini etkilememiştir. Plazma işlem koşullarının ağırlaşmasıyla buruşmazlık özelliklerinde artan bir gerileme görülmüştür. En iyi güç tutuşurluk etkisi en yüksek güç ve en uzun süreli koşulda elde edilmiştir. Hekzametildisiloksan plazması işleminin ardından poliamid kumaşların su iticilik özelliklerinde gelişme olmuştur. Pamuklu kumaşlar için ise su iticilik özelliği HMDSO plazması işleminin ardından yapılan bir ısıl işlem sonucunda gelişmiştir. Ayrıca pamuklu kumaşların güç tutuşurluk özelliklerinde de gelişme görülmüştür. Bu sonuçlar FTIR-ATR ve AFM analizleri ile uyumaktadır.

KAYNAKLAR

AATCC Test Method 79-2000: Absorbency of bleached textiles.

Abidi, N. ve Hequet, E. (2004). Cotton Fabric Graft Copolymerization Using Microwave Plasma. I. Universal Attenuated Total Reflectance-FTIR Study. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(1), 145–154.

Adebajo, M.O. ve Frost, R.L. (2004). Infrared and ^{13}C MAS nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton, *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 449–453.

Akdoğan, E. Çökeliler, D., Aydın, E., Tan, E. ve Mutlu, M. (2005). In Mutlu, M. (Ed. in-chief), Dinescu, G., Förch, R., Martin-Martinez, J.M. and Vykocil, J. (Eds.), *Plasma polymers and related materials*, (171-178), ESF-COST Pub., Hacettepe University Press: Ankara.

Akovali, G. ve Gundogan, G. (1990). Studies on flame retardancy of polyacrylonitrile fiber treated by flame-retardant monomers in cold plasma. *Journal of Applied Polymer Science*, 41(9–10), 2011–2019.

Akovali, G. & Takrouri, F. (1991). Studies on modification of some flammability characteristics by plasma. II. Polyester fabric. *Journal of applied polymer science*, 42, 2717–2725.

Allan, G. Fotheringham, A. ve Weedall, P., (2002). The Use of Plasma and Neural Modelling to Optimise the Application of a Repellent Coating to Disposable Surgical Garments, *AUTEX Research Journal*, 2(2), 64–68.

Arefi, F., Andre, V., Montazer-Rahmati, P. ve Amouroux, J. (1992). Plasma polymerization and surface treatment of polymers. *Pure and Applied Chemistry*, 64(5), 715–723.

Bellini, P., Bonetti, F., Franzetti, E., Rosace, G. ve Vago, S. (2002). *Reference books of textile technologies: Finishing*. Milano: ACIMIT

- Bhat, N.V. ve Benjamin, Y.N. (1999). Surface resistivity behavior of plasma treated and plasma grafted cotton and polyester fabrics. *Textile Research Journal*, 69(1), 38–42.
- Biederman, H. (Ed.). (2004). *Plasma polymer films*. London: Imperial College Press.
- Billmeyer, F. W. (1984). *Textbook of polymer science* (3rd Ed.), Singapore: John Wiley & Sons.
- Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R. ve van der Mullen, J. (2002). Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta Part B*, 57, 609–658 Retrieved August 11, 2008, from Elsevier Science Direct database.
- Buyl, F. (2001). Silicone sealants and structural adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 21, 411–422.
- Cai, Z., Qiu, Y., Zhang, C., Hwang, Y.J. ve Mccord, M. (2003). Effect of atmospheric plasma treatment on desizing of PVA on cotton. *Textile research journal*, 73, 670-674.
- Carpentier, J. ve Grundmeier, G. (2005). Chemical structure and morphology of thin bilayer and composite organosilicon and fluorocarbon microwave plasma polymer films, *Surface & coatings technology*, 192, 189-198.
- Carr, C.M. (Ed.). (1995). *Chemistry of the textiles industry*. London: Chapman & Hall.
- Cecchi, J.L. (1990). Introduction to plasma concepts and discharge configurations. In S.M. Rosnagel, J.J. Cuomo, W.D. Westwood (Eds). *Handbook of Plasma Processing Technology*, (14–69). Park Ridge, NJ: Noyes Publications.
- Cernakova, L., Kovacik, D., Zahoranova, A., Cernak, M. ve Mazur, M. (2005). Surface Modification of Polypropylene Non-Woven Fabrics by Atmospheric-Pressure Plasma Activation Followed by Acrylic Acid Grafting. *Plasma chemistry and plasma processing*, 25(4), 427-437.

- Chaivan, P., Pasaja, N., Boonyawan, D., Suanpoot, P. ve Vilaithong, T. (2005). Low-temperature plasma treatment for hydrophobicity improvement of silk. *Surface & coatings technology*, 193(1-3), 356–360.
- Chang, T.C., Mor, Y.S., Liu, P.T., Tsai, T.M., Chen, C.W., Chu, C.J., Pan, F.M., Lur, W. ve Sze, S.M. (2002). Trimethylchlorosilane Treatment of Ultralow Dielectric Constant after Photoresist Removal Processing, *Journal of the electrochemical society*, 149 (10), F145-F148.
- Chen, J.R. (1996). Study on free radicals of cotton and wool fibers treated with low-temperature plasma. *Journal of applied polymer science*, 62, 1325-1329.
- Chen, J.P. ve Chiang, Y.P. (2006). Surface modification of non-woven fabric by DC pulsed plasma treatment and graft polymerization with acrylic acid. *Journal of membrane science*, 270(1-2), 212-220.
- Chung, C., Lee, M. ve Choe, E.K. (2004). Characterization of Cotton Fabric Scouring by FTIR-ATR Spectroscopy, *Carbohydrate Polymers*, 58, 417-420.
- Costa, T.H.C., Feitor, M.C., Alves Jr, C., Freire, P.B. ve de Bezerra, C.M. (2006). Effects of gas composition during plasma modification of polyester fabrics. *Journal of materials processing technology*, 173(1), 40–43.
- Cuong, N.K., Saeki, N., Kataoka, S. ve Yoshikawa, S., (2002). Hydrophilic Improvement of PET Fabrics Using Plasma-Induced Graft Polymerization. *Journal of the surface science society of Japan (表面科学)*, 23(4), 202—208.
- Denes, F. (1997). Synthesis and surface modification by macromolecular plasma chemistry. *TRIP*, 5(1), 23–31.
- Deslandes, Y., Pleizier, G., Poire, E., Sapiéha, S. Wertheimer, M.R. ve Sacher, E. (1998). The surface modification of pure cellulose paper induced by low-pressure nitrogen plasma treatment. *Plasmas and polymers*, 3(2), 61-76.

- El-Gendy, E.H. ve El-Shanshoury, I.A. (2006). Kinetics study of radiation-grafting of acrylic acid, acrylonitrile, and their mixture onto wool fabric. *Journal of applied polymer science*, 102(5), 4328-4340.
- El-Shafei, A., Knittel, D. ve Schollmeyer, E. (2006) Anionically-modified cotton and surface layer formation with polyelectrolytes, *AUTEX Research Journal*, 6(3), 175-181.
- Ferrero, F. (2003). Wettability measurements on plasma treated synthetic fabrics by capillary rise method. *Polymer testing*, 22(5), 571–578.
- Graham, W.G. (2007). The physics and chemistry of plasmas for processing textile and other materials. In R. Shishoo, (Ed.). *Plasma technologies for textiles*. (3–24). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Grundmeier, G., Thiemann, P., Carpentier, J., Shirtcliffe, N. ve Stratmann, M. (2004). Tailoring of the morphology and chemical composition of thin organosilane microwave plasma polymer layers on metal substrates, *Thin Solid Films*, 446, 61-71.
- Güleç, H.A., Sarioğlu, K. ve Mutlu, M. (2006). Modification of food contacting surfaces by plasma polymerisation technique. Part I: Determination of hydrophilicity, hydrophobicity and surface free energy by contact angle method. *Journal of Food Engineering*, 75, 187-195.
- Harsha, K.S.S. (2006). *Principles of vapor deposition of thin films*. Oxford: Elsevier Ltd.
- Herbert, T., Goodwin, S., Leadley, St., Mephram, A., ve Ryan, S., (2003). Plasma polymerization of liquid precursors - a new route to high performance textile coatings, *12th International Techtexil Symposium for Technical Textiles, Nonwovens & Textile Reinforced Materials*, 7-10 April.

Hochart, F., De Jaeger, R. ve Levalois-Grützmacher, J. (2003). Graft-polymerization of a hydrophobic monomer onto PAN textile by low-pressure plasma treatments, *Surface & Coatings Technology*, 165, 201-210.

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(2), 1452–1458.

Höcker, H. (2002). Plasma treatments of textile fibers. *Pure and applied chemistry*, 74(3), 423–427.

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/147230>,
Retrieved August 15, 2008

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/205389>,
Retrieved August 15, 2008

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/FLUKA/52617>,
Retrieved August 15, 2008

Ibrahim, M.S., El Salmawi, K.M. ve Ibrahim, S.M. (2005). Electron-beam modification of textile fabrics for hydrophilic finishing. *Applied surface science*, 241(3-4), 309-320.

Inagaki, N. (1996). *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc.

Ionic Wind-chillin' the PC. (January 2, 2007). Retrieved August 11, 2008 from <http://thefutureofthings.com/articles.php?itemld=46/59/>

Jacobs, A. (1997). *Understanding organic reaction mechanisms*, Cambridge: Cambridge University Press.

Jie-Rong, C., Xue-Yan, W & Tomiji, W. (1999). Wettability of poly(ethylene terephthalate) film treated with low-temperature plasma and their surface analysis by ESCA. *Journal of applied polymer science*, 72(10), 1327–1333.

- Kan, C.W., Kwong, C. ve Chun-wah, M.Y. (2003). Surface characterisation of low-temperature plasma treated wool fibre. *AUTEX research journal*, 3(4), 194–205.
- Kutlu, A.E., Mono, M. ve Bini, R. (2005). Plazma ile kesme metoduna genel bir bakış. *Mühendis ve Makina*, 46 (541), (21–29). 11 Ağustos 2008, http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2005/subat/04_plazma.pdf
- La Porte, R.J. (1997). *Hydrophilic polymer coatings for medical devices: Structure/properties, development, manufacture and applications*. Boca Raton: CRC Pres LLC.
- Langmuir, I. (1928). Oscillations in ionized gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 14(8), 627–637. Retrieved August 11, 2008 from <http://www.pnas.org/content/14/8/627.full.pdf+html>
- Lee, S.G., Choi, S.S., Park, W.H. ve Cho, D (2003). Characterization of surface modified flax fibers and their biocomposites with PHB. *Macromolecular symposia*, 197, 89–99.
- Lee, H.R., Kim, D.J. ve Lee, K.H. (2001). Anti-reflective coating for the deep coloring of PET fabrics using an atmospheric pressure plasma technique. *Surface & coatings technology*, 142–144, 468–473.
- Leeder, J.D., Pratt, A.J. ve Watt, I.C. (1967). Wool-polymer systems: Effect of vinyl polymers on water absorption. *Journal of applied polymer science*, 11(9), 1649-1659.
- Li, R., Ye, L. ve Mai, Y.W. (1997). Application of plasma Technologies in fibre-reinforced polymer composites: A review of recent developments. *Composites part A*, 28A, 73–86.
- Lieberman, M.A. ve Lichtenberg, A.J. (Eds.). (2005). *Plasma discharges and materials processing* (2nd ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

- Lightning of the future: Dielectric barrier discharge lamps.* (n.d.). Retrieved August 15, 2008 from <http://www.bsu.edu/ccn/media/powerpoint/ChrisSollars.ppt>
- Lippens, P. (2007). Low-pressure cold plasma processing technology. In R. Shishoo, (Ed.). *Plasma technologies for textiles.* (64–78). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- McCord, M.G., Hwang, Y. J., Qiu, Y., Hughes, L. K. ve Bourham, M. A. (2003). Surface analysis of cotton fabrics fluorinated in radio-frequency plasma. *Journal of applied polymer science*, 88(8), 2038–2047.
- Molina, R., Jovančić, P., Jocić, D., Bertran, E., ve Erra, P., (2003). Surface characterization of keratin fibres treated by water vapour plasma. *Surface and interface analysis*, 35; 128–135.
- Molina, R., Espinos, J.P., Yubero, F., Erra, P. ve Gonzalez-Elipe, A.R. (2005). XPS analysis of down stream plasma treated wool: Influence of the nature of the gas on the surface modification of wool. *Applied surface science*, 252(5), 1417–1429.
- Morton, W.E. ve Hearle, J.W.S. (1986). *Physcal Properties of Textile Fibers.* London: The Textile Institute.
- Öktem, T., Seventekin, N., Ayhan, H. and Pişkin, E. (2000). Modification of polyester and polyamide fabrics by different in situ plasma polymerization methods. *Turkish journal of chemistry*, 24(3), 275-286.
- Pane, S., Tedesco, R. ve Greger, R. (2001). Acrylic fabrics treated with plasma for outdoor applications. *Journal of Industrial Textiles*, 31, No.2, 135–145.
- Paulussen, S., Vangeneugden, D., Goossens, O. ve Dekempeneer, E. (2002). Antimicrobial coatings obtained in an atmospheric pressure dielectric barrier glow discharge. In J. Aizenberg, J.M. McKittrick, C.A. Orme ve P.G. Vekilov (Eds.) *Biological and biomimetic materials--properties to function-materials research society symposium proceedings*, Vol.724, N8.13, Warrendale, PA: Materials Research Society

Perenich, T.A., (1994). Protective clothing: Use of flame retardant textile finishes. In M. Raheel (Ed.), *Protective clothing systems and materials*, (173-196). New York: Marcel Dekker, Inc.

Plasma (physics). (n.d.) .Retrieved August 11, 2008, from http://en.wikipedia.org/wiki/Plasma_%28physics%29#cite_note-langmuir1928-2.

Plasma technology: Plasma diversity + sustainability. (n.d.). Retrieved August 11, 2008, from http://www.bmbf.de/pub/plasma_technology.pdf

Plasma technique: Activation of surfaces. (n.d.) Retrieved August 10, 2008, from <http://www.plasma.de/en/plasmatechnique/activating.html>

Plasma technique: Deposition of surfaces. (n.d.) Retrieved August 10, 2008, from <http://www.plasma.de/en/plasmatechnique/coating.html>

Plasma technique: Etching of surfaces. (n.d.) Retrieved August 10, 2008, from <http://www.plasma.de/en/plasmatechnique/etching.html>

Poll, H.U., Schladitz, U., ve Schreiter, S. (2001). Penetration of Plasma Effects into Textile Structures. *Surface & coatings technology*, 142–144, 489–493.

Poncin-Epaillard, F. Brosse, J.C. ve Falher, T. (1999). Reactivity of surface groups formed onto a plasma treated poly(propylene) film. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200(5), 989-996.

Quede, A., Cardoso, J., Le Bras, M., Delobel, R., Goudmand, P., Dessaux, O. ve Jama, C. (2002). Thermal stability and flammability studies of coated polymer powders using a plasma fluidized bed process. *Journal of Materials Science*, 37, 1395–1399.

Quede, A., Mutel, B., Supiot, P., Jama, C., Dessaux, O. ve Delobel, R. (2004). Characterization of organosilicon films synthesized by N₂-PACVD. Application to fire retardant properties of coated polymers. *Surface and Coatings Technology*, 180–181, 265–270.

- Radu, C., Kiekens, P. ve Verschuren, J. (2001). Surface modification of textiles by plasma treatments. In C.M. Pastore ve P. Kiekens, (Eds.). *Surface characteristics of fibers and textiles*. (203–218). Newyork: Marcel Dekker, Inc.
- Rahel, J., Simor, M., Cernak, M., Stefecka, M. Imahori, Y. ve Kando, M. (2003). Hydrophilization of polypropylene nonwoven fabric using surface barrier discharge. *Surface & Coatings Technology*, 169-170, 604-608.
- Riccardi, C., Barni, R., Fontanesi, M., Marcandalli, B., Massafra, M., Selli, E. ve Mazzone, G. (2001). A SF₆ RF plasma reactor for research on textile treatment. *Plasma Sources Science and Technology*, 10, 92–98.
- Richardson, S.D., (2004). Enviromental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, 76, 3337–3364.
- Rochow, E.G. (1951). *An introduction to the chemistry of the silicones* (2nd Ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Roth, R.J. (2001). *Industrial plasma engineering: Volume ∴ Applications to nonthermal plasma processing*. London: IOP Publishing Ltd.
- Schartel, B., Kühn, G., Mix, R. ve Friedrich, J. (2002). Surface Controlled Fire Retardancy of Polymers Using Plasma Polymerisation. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287(9), 579-582.
- Schindler, W.D. ve Hauser, P.J. (2004). *Chemical finishing of textiles* Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.
- Sharnina, L.V. (2004). *Fiber Chemistry*, 36(6), 431-436.
- Shih, C. ve Huang K. (2002). The study of rapid curing crease-resistant processing on cotton fabrics. II. Effect of poly(ethylene glycol) on physical properties of processed fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1008-1012.

- Shishoo, R. (Ed.). (2007). *Plasma technologies for textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Smith, W.F. (1993). *Foundations of materials science and engineering* (2nd Ed.), Singapore: McGraw-Hill, Inc.
- Sun, D. ve Stylios, G.K. (2004). Effect of low temperature plasma treatment on the scouring and dyeing of natural fabrics. *Textile Research Journal*, 74(9), 751–756.
- Tomasino, C. (1992). *Chemistry & technology of fabric preparation & finishing*. Raleigh: North Carolina State University.
- TS 390 EN 22313:1996 - Tekstil kumaşlar-Yatay olarak katlanmış kumaşta katin açılmasının kat düzelme açısının ölçülmesi yolu ile tayini
- TS 5569 EN ISO 6941:2002 - Tekstil kumaşlar- Yanma özellikleri- Düşey konumdaki numunelerin alev yayılma özelliklerinin ölçülmesi
- TS EN ISO 13934–1:2002 - Tekstil- Kumaşların gerilme özellikleri- Bölüm 1:En büyük kuvvetin ve en büyük kuvvet altında boyca uzamanın tayini- Şerit metodu
- Tsafack, M.J. ve Levalois-Grützmacher, J. (2006a). Plasma-induced graft-polymerization of flame retardant monomers onto PAN fabrics. *Surface & Coatings Technology*, 200(11), 3503–3510.
- Tsafack, M.J. ve Levalois-Grützmacher, J. (2006b). Flame retardancy of cotton textiles by plasma-induced graft-polymerization (PIGP). *Surface & Coatings Technology*, 201(6), 2599–2610.
- Tsafack, M.J. ve Levalois-Grützmacher, J. (2007). Towards multifunctional surfaces using the plasma-induced graft-polymerization (PIGP) process: Flame and waterproof cotton textiles. *Surface & Coatings Technology*, 201(12), 5789–5795.
- Urreaga, J.M. ve de la Orden, M.U. (2006). Chemical interactions and yellowing in chitosan-treated cellulose. *European Polymer Journal*, 42(10), 2606-2616.

- Van Ooij W.J., Luo, S. ve Datta, S. (1999). Surface modification of textile fibers and cords by plasma polymerization. *Plasmas and Polymers*, 4, No.1, 33–55.
- Vigo, T.L. (1994). *Textile processing and properties: Preparation, dyeing, finishing and performance*. Amsterdam: Elsevier Science B.V.
- Wang, Q., Fan, X., Gao, W. ve Chen, J. (2006). Characterization of bioscoured cotton fabrics using FT-IR ATR spectroscopy and microscopy techniques, *Carbohydrate Research*, 341, 2170-2175.
- Wei, Q., Li, Q., Wang, X., Huang, F. ve Gao, W. (2006). Dynamic water adsorption behaviour of plasma-treated polypropylene nonwovens. *Polymer Testing*, 25(5), 717–722.
- Welch, C.M. (2001). Formaldehyde-free durable press finishing. In C.M. Pastore ve P. Kiekens, (Eds.). *Surface characteristics of fibers and textiles*. (1–32). Newyork: Marcel Dekker, Inc.
- Wong, K.K., Tao, X. M., Yuen, C. W. M. ve Yeung, K. W., (2001). Wicking properties of linen with low temperature plasma. *Textile Research Journal*, 71(1), 49–56.
- Yasuda, H. (1981). Glow discharge polymerization. *Journal of Polymer Science*, 16, 199–293.
- Yen, M. ve Huang K. (2000). The study of rapid curing crease-resistant processing on cotton fabrics. Part I. The effect of chitosan on the physical properties of processed fabrics. *Journal of applied polymer science*, 78, 35–40.
- Yousefi, H.R., Ghoranneviss, M., Tehrani, A. R. ve Khamseh, S. (2003). Investigation of glow discharge plasma for surface modification of polypropylene. *Surface and Interface Analysis*, 35(12), 1015–1017.
- Yuranova, T., Rincon, A.G., Bozzi, A., Parra, S., Pulgarin, C., Albers, P. ve Kiwi, J. (2003). Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated

deposition of silver. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 161(1), 27–34.

Zhang, J., France, P., Radomyselskiy, A., Datta, S., Zhao, J., ve van Ooij, W. (2003). Hydrophobic cotton fabric coated by a thin nanoparticulate plasma film. *Journal of applied polymer science*, 88(6), 1473–1481.

Zohdy, M.H., Mohamed, S.S. ve El-Nagar, A.W.M. (2004). Crease recovery, mechanical and thermal properties of synthetic fabrics treated with electron beam irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 222, 105-113.

Zubaidi, T.H. (1996). Graft polymerization of hydrophilic monomers onto textile fibers treated by glow discharge plasma. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(9), 1579–1584.