

**EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

**PLAZMA TEKNOLOJİSİNİN
DERİ İŞLENTİLERİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Safiye Meriç GÖKALP

TEZ DANIŞMANI: Doç. Dr. Ahmet ASLAN

Deri Mühendisliği Ana Bilim Dalı

**Bilim Dalı Kodu: 501.11.01
Sunuş Tarihi: 28.11.2011**

**Bornova-İZMİR
2011**

Safiye Meriç GÖKALP tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak sunulan “Plazma Teknolojisinin Deri İşlentilerinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması” başlıklı bu alışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğı ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerdendirilerek savunmaya değerdere bulunmuş ve 28.11.2011 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliğı/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

Jüri Başkanı : Doç. Dr. Ahmet Aslan

Raportör Üye : Prof. Dr. Gürbüz Gülümser

Üye : Doç. Dr. Lütfi Öksüz

İmza:


.....


.....


.....

ÖZET

PLAZMA TEKNOLOJİSİNİN DERİ İŞLENTİLERİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

GÖKALP, Safiye Meriç

Yüksek Lisans Tezi, Deri Mühendisliği Bölümü

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Ahmet ASLAN

Kasım 2011, 79 Sayfa

Yeni bir teknoloji olan plazma teknolojisi; sıklıkla maddenin dördüncü hali olarak tanımlanmaktadır. Katı maddeler ısıtıldığı zaman ilk olarak sıvıya, daha yüksek sıcaklıkta gazla dönüşmektedir. Eğer gaz daha fazla enerji verilirse nötr halde olan atomlar elektriği iletmeye başlar ve plazma hali oluşmaktadır. Plazma teknolojisi materyalin temel özelliklerini bozmadan yüzeyde yüzey aktivasyonu, temizleme, aşındırma, aşılama, çapraz bağlama gibi çeşitli modifikasyonlara sebep olmaktadır.

Bu çalışmada plazma işlemine maruz bırakılmış tabaklanmış derilerin boyama işleminden sonraki özellikleri incelenmiştir. Deriler krom ile tabaklandıktan sonra krusta çekilerek kurutulmuştur. Ardından argon gazı içerikli atmosferik basınç plazma işlemine sabit güç ve gaz akışında, farklı sürelerde maruz bırakılmıştır. Bu işlemi takiben, asit ve metal kompleks boyalar ile boyama işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra derilerin boya tüketimleri UV spektrofotometresi kullanılarak atık banyodaki boya konsantrasyonu üzerinden tespit edilmiştir. Ayrıca deriye antibakteriyel özellik kazandırmak için plazma teknolojisi ile anti bakteriyel özelliği araştırılmıştır. Çalışma sırasında öncelikle argon gazı içerikli atmosferik plazma makinesi yardımıyla kromla tabaklanmış deriler plazma işlemine maruz bırakılmış ardından anti bakteriyel özellik Disk Difüzyon yöntemine göre tespit edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Atmosferik Basınç Plazma, Deri, Boya Tüketimi, Antimikrobiyal

ABSTRACT**A RESEARCH ON APPLICABILITY OF PLASMA TECHNOLOGY
IN THE LEATHER INDUSTRY**

GOKALP, Safiye Meric

MSc in Leather Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet Aslan

November 2011, 79 Pages

One of the new technologies is plasma technology which is often referred to as the fourth state of matter. When a solid material is heated, it typically transforms first into a liquid and, at a higher temperature, into a gas. If further energy is supplied to the gas, it becomes electrically conducting, even though overall electrical neutrality is maintained and it will consist of plasma state. The plasma technology provides cleaning, cross-section, surface activation, corrosion, vaccination without changing main properties of material.

In this study, applied plasma and tanned leathers' properties were investigated after dyed process. After leathers had been tanned with the chrome, they were processed crust and were dried. Then crust leathers were applied to the atmospheric pressure plasma process including argon gas with different times at the permanent power and gas flow. Following this process, leathers, had been applied plasma, were made dyed process with anionic dyes and metal complex. Subsequently, dye exhaustion of leathers was determined by using UV spectrophotometer on dye concentration in the waste bath. Also in this study; it was searched antibacterial properties of used plasma technology in order to bring into antibacterial property to the wet-blue leathers. During the working; firstly atmospheric plasma machine which includes Argon gas to the Wet-Blue leathers and then these leathers were tested according to Disc Diffusion test method.

Keywords: Atmospheric Pressure Plasma, Leather, Dye Exhaustion, Antimicrobial

TEŞEKKÜR

Tezimin yürütülmesinde değerli fikirleriyle beni yönlendiren sayın hocam Doç. Dr. Ahmet Aslan'a, plazma uygulamalarının gerçekleştirilmesi için uygun ortamı sağlayan Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü hocalarından Doç. Dr. Lütfi Öksüz'e, derilerin işlenmesi için uygun ortamı sağlayan Uzman Mete Sağlam'a, derilerin temin edilmesinde Mühendis Barış Kemal Saral'a, yardımlarını esirgemeyen Ar. Gör. Dr. Buğra Ocak'a ve en önemlisi maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim sevgili anneme ve babama teşekkür etmeyi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1. Plazma Hakkında Genel Bilgi	5
2.2. Plazmanın Özellikleri	7
2.2.1. Plazmanın fiziksel etkileşimi.....	8
2.2.2. Plazmanın kimyasal etkileşimi	11
2.3. Plazmaların Sınıflandırılması	12
2.3.1. Sıcaklığa göre sınıflandırma.....	12
2.3.2. Basınca göre sınıflandırma	14
2.3.3. Donanım özelliklerine göre sınıflandırma	15
2.4. Plazma Parametreleri.....	17

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.4.1. Cihaz parametreleri	18
2.4.2. İşlem parametreleri	19
2.4.3. Diğer parametreler	23
2.5. Plazma Sonunda Elde Edilen Etkiler	24
2.5.1. Yüzey aktivasyonu	24
2.5.2. Temizleme	25
2.5.3. Aşındırma	25
2.5.4. Aşılama	26
2.5.5. Çapraz bağlanma	26
2.6. Plazma Teknolojisinin Kullanım Alanları	27
3. MATERYAL VE METOT	38
3.1. Materyal	38
3.2. Metot	38
3.2.1. Krom tabaklanmış derilerin boyama aşamasına kadar olan işlentisi	38
3.2.2. Plazma işleminin derilere uygulaması	40
3.2.3. Plazma işlemi sonrası derilerin boyama işlemi	41
3.2.4. Boyarmadde tüketiminin spektrofotometrik olarak ölçülmesi	42

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.5. Renk ölçümleri	44
3.2.6. Yırtılma yüklemesi tayini	45
3.2.7. Çekme mukavemeti ve uzama tayini	46
3.2.8. Sürtme haslığı tayini	47
3.2.9. SEM analizi	47
3.2.10. FTIR analizi	47
3.2.11. OES analizi	48
3.2.12. % Azalma mikrobiyal test metodu.....	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1. Boyarmadde Tüketiminin Spektrofotometrik Olarak Ölçülmesi ile İlgili Bulgular ve Tartışma	49
4.2. Renk Ölçümleri ile İlgili Bulgular ve Tartışma	50
4.3. Yırtılma Yükleme Tayini ile İlgili Bulgular ve Tartışma	52
4.4. Çekme Mukavemeti ve Uzama Tayini ile İlgili Bulgular ve Tartışma	53
4.5. Sürtme Haslığı ile İlgili Bulgular ve Tartışma	55
4.6. SEM Analizi ile İlgili Bulgular ve Tartışma	56
4.7. FTIR Analizi ile İlgili Bulgular ve Tartışma	57

İÇİNDEKİLER (devam)Sayfa

4.8.	OES (Optik Emisyon Spektrofotometresi)Analizi ile İlgili Bulgular ve Tartışma.....	58
4.9.	% Azalma Mikrobiyal Test Metodu ile İlgili Bulgular ve Tartışma.....	59
5.	SONUÇLAR.....	61
6.	ÖNERİLER.....	63
	KAYNAKLAR DİZİNİ	64
	ÖZGEÇMİŞ	78
	EKLER.....	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Dana Derisi.....	1
1.2. Doğal Plazma.....	3
1.3. Doğal Plazma.....	4
2.1. Maddenin Plazma Hali.....	5
2.2. Plazmada Bulunan Türler.....	6
2.3. Galaksideki Plazmalardan Bir Görüntü.....	7
2.4. Plazmadaki Türlerin Nötral Denkliği.....	8
2.5. Plazma İyonlaşma Derecesi Formülü.....	8
2.6. Plazma Frekansı Formülü	9
2.7. Plazmadaki Türlerin Sıcaklık Denkliği.....	9
2.8. Debye Uzunluğu Formülleri.....	10
2.9. TTD Plazmalarda Sıcaklık.....	13
2.10. Non-LTD Plazmalarda Sıcaklık.....	13
2.11. LTD Plazmalarda Sıcaklık.....	13
2.12. Vakum Plazma Şematik Görünüm	14
2.13. Atmosferik Basınç Plazma Şematik Görünümü.....	15
2.14. Glow Desarj.....	16

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.15. Dielektrik Bariyer Desarj.....	16
2.16. Korona Boşalmasının Şematik Görünümü.....	17
2.17. Plazma Parametreleri Şematik Görünümü.....	17
2.18. Düşük Frekanslardaki İyon Enerjileri Grafiği.....	18
2.19. Elektrot Alanları.....	18
2.20. Plazma etkisiyle oluşan yüzey aktivasyonu.....	24
2.21. Plazma etkisi ile elde edilen temizlenmiş yüzey.....	25
2.22. Plazma etkisi ile oluşan aşınma.....	25
2.23. Plazma etkisiyle meydana gelen aşılama.....	26
2.24. Plazma etkisiyle meydana gelen polimerizasyonu.....	26
3.1. Atmosferik Basınc Plazma Makinesinin Şematik Görünümü.....	40
3.2. Plazma İşlemi Uygulanan Derilerin Akım-Gerilim Grafiği.....	41
3.3. Farklı oranlarda seyreltilmiş metal kompleks boya çözeltisinin konsantrasyon absorban grafiği.....	43
3.4. Boyarmadde Tüketimi Formülü.....	43
3.5. Farklı oranlarda seyreltilmiş asit boya çözeltisinin konsantrasyon absorban grafiği.....	44
3.6. CIELab-76 Renk Sistemi.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.7. CIELAB-76 renk alanları ve renk sistemleri	45
3.8. Renk Farkı Formülü.....	45
3.9. Yırtılma yüklemesi tayininde kullanılan deri örneğinin şekli.....	46
3.10. Çekme mukavemeti ve Uzama tayininde kullanılan deri örneğinin şekli	47
3.11. % Azalma Formülü.....	48
4.1. Metal Kompleks ve Asit Boyarmadde ile Boyanmış Derilerin CIE Lab-76 Sistemine göre Renk Farkı Grafiği.....	50
4.2. Plazma uygulanmış krust derilerin SEM görüntüleri.....	56
4.3. Argon Gazı İçerikli Plazma Uygulanmış Krust Derilerin FTIR Görüntüsü.....	57
4.4. Argon Gazının Plazma İşlemi ile İyonlaşma Esnasındaki OES Görüntüsü	58
4.5. <i>E. coli</i> ve <i>S. aureus</i> Bakterilerinin Derilerdeki Ortalama Sayımları.....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Doğada Bulunan ve Laboratuar Koşullarında Üretilen Plazmaların Parametreleri ve Yaklaşık Değerleri.....	10
2.2. Plazmada Bulunan Türlerin Enerjileri.....	11
2.3. Organik Bileşiklerin Bağ Enerjileri.....	11
2.4. Plazma işlemlerinde kullanılan bazı gazların meydana getirdiği Renkler	19
2.5. Plazma Gazlarının Temel ve Fiziksel Özellikleri	20
2.6. Plazma İşleminde Kullanılan Gazların Oluşturduğu Fonksiyonel Gruplar	21
3.1. Boyama işlemi öncesi kromlu derilerin hazırlanması.....	38
3.2. Plazma Uygulanmış Krust Derilerin Boyama Reçetesi	42
3.3. Metal Kompleks Boya çözeltisinin değişik seyreltme oranlarındaki absorbans değerleri	42
3.4. Asit Boya çözeltisinin değişik seyreltme oranlarındaki absorbans değerleri	43
4.1. Krom İçeren Metal Kompleks ve Asit Boya İle Boyanmış Derilerin Boyarmadde Tüketim Sonuçları	49
4.2. Metal Kompleks ve Asit Boyarmadde İle Boyanmış Derilerin CIE LAB-76 Sistemine Göre Değerleri.....	50
4.3. Asit Boyarmadde ile Boyanmış Derilerin Yırtılma Yükleme Değerleri.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ(devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.4. Metal Kompleks Boyarmadde ile Boyanmış DerilerinYırtılma Yüklemesi Değerleri.....	52
4.5. Asit Boyarmadde ile Boyanmış Derilerin Çekme Mukavemeti ve Uzama Tayini Değerleri.....	53
4.6. Metal Kompleks Boyarmadde ile Boyanmış DerilerinÇekme Mukavemeti ve Uzama Tayini Değerleri.....	54
4.7. Yaş ve Kuru Sürtme Haslığı Değerleri.....	55
4.8. Wet-Blue Derilerin Farklı Sürelerde Plazma Uygulanması ile Elde Edilen % Azalma Mikrobiyal Test Sonuçları.....	59

EK ÇİZELGELER DİZİNİÇizelgeSayfa

Ek çizelge 1. Derilerin işlentiğinde kullanılan malzemelere ilişkin prospektüs bilgileri.....	79
---	----

SİMGELER DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
N	Nötral atomların yoğunluğu
ac	Kritik iyonizasyon derecesi
σ_{ea}	Elektron-atom çarpışma tesir kesiti
T_e	Plazmanın elektron sıcaklığı
T_g	Plazmayı oluşturan gazların sıcaklığı
T_u	Uyarılmış atomların sıcaklığı
T_i	Plazmadaki iyonların sıcaklığı
T_a	Plazmadaki ayrıışmış atomların sıcaklığı
T_f	Plazmadaki fotonların sıcaklığı
T_p	Plazma Sıcaklığı
n_e	Elektron yoğunluğu
n_i	İyon yoğunluğu
n	Plazma yoğunluğu
λ_d	Debye Uzunluğu
m_e	Elektronun Kütlesi
a_{iz}	İyonlaşma Derecesi
ν_L	Plazma Frekansı
ΔE	Renk Farkı

KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
DC	Direkt akım
AC	Alternatif akım
MW	Mikro dalga
RF	Radyo frekansı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
OES	Optik emisyon spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi

1. GİRİŞ

Doğal bir materyal olan ham deri; farklı deri işlem basamakları ile bozulmaz forma dönüştürülmektedir (Şekil 1.1). Ancak günümüz de deri fabrikaları çok fazla su ve kimyasal madde kullanmaktadır. Bunun sonucunda büyük miktarda atık su miktarı ve kirlilik yükü bırakmaktadır (Harmancıoğlu, 1993; Sarı, 2007). Tekstil ve kimya sektörü deri sektörü gibi benzer sorunlar yaşamasına rağmen buldukları yeni ve akılcı çözümlerle sorunların önüne geçmeye çalışmaktadırlar. Özellikle son yıllarda yeni teknolojiler ile bu sorunlar değerlendirilmektedir. Bu sorunların yanında deri sektörü değişen moda ve talepler doğrultusunda sezonun trendine uygun renk, desen ve kalitede deri üretimi yapmaktadır. Dolayısı ile deri sektörü hem çevreye zarar vermeyen hem de yenilikçi üretimlere ihtiyaç duymaktadır.



Şekil 1.1 Dana derisi (Tarım ve Ziraat Bilgi Bankası, 2011)

Deri protein içerikli bir materyal olduğu için içerisinde çoğunlukla kimyasal bağ yapabilen amino ve karboksil gruplarını barındırmaktadır ve deri prosesleri bu kimyasal bağ grupları baz alınarak ilerlemektedir. Deri üretimi esnasında işlентilerin parametreleri optimal ayarlanmış olmasına karşın uniform bir materyal olmadığından beklenmeyen sonuçlar ile karşılaşılabilir. Bu problemler daha önceki işlem basamaklarının düzgün yapılmamasından kaynaklanabileceği gibi hayvanın ırkı, cinsi, cinsiyeti, yetiştirme koşullarından da kaynaklı olabilmektedir (Harmancıoğlu, 1998; Toptaş, 1993).

Deri işlenti esnasında derinin kimyasal olarak bağ yapabilen bu grupları tabaklama öncesi işlemlerle tabaklamaya hazır hale getirilmektedir. Ardından tabaklama prosesinde genellikle krom minerali ile bozulmaz forma getirilerek retenaj, yağlama ve boyama işlemleri ile yaş işlenti bitirilmektedir. Derilerin boyama prosesinde sıklıkla kullanılan ve genel formülleri $\text{BM-SO}_3\text{Na}$ (BM: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeler, molekülde bir veya birden fazla $-\text{SO}_3\text{H}$ sülfonik grubu veya $-\text{COOH}$ asit grubu içerirler. Bu gurubun pK değeri 1-2 arasında olup kuvvetli asidiktir ve tuzları hidroliz olmaz. Boyar kısım asit yüklüdür ve bu anyonların life olan afiniteleri asit anyonlarından fazla olduğu için asit anyonlarını liften ayırarak bağlanır. Bu boyarmaddelere, asit boyarmaddeler verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik ortamda yapılması ve hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asit boyalar krom ile tabaklanmış deriye hızlı ve yeterli oranda derinin amino grupları üzerinden bağlanır, kendi aralarında birlikte kullanılabilirler, açık tonlarda homojen boyama yaparlar, koyu tonlarda vasat bir homojenlik sağlarlar. Asit boyalar duru tonlarda parlak boyama yaparlar. Ancak her boyama işleminde kromla tabaklama işleminde olduğu gibi flotte de bağlanmayan boya atık olarak bırakılmaktadır ve atık suyuna yük binmektedir. Oysaki derinin kimyasal bağ yapabilen gruplarının sayısının arttırılması ile boya tüketimi daha iyi olacağından bir proses gerçekleştirilir ise hem çevre kirliliği azaltılabilmekte; hem de derinin kalitesi iyileşebilmektedir (Sarı, 2001; Sarı, 2002).

Deri üretimindeki bir başka sorun ise deri doğal bir materyal olduğu için mamul hale geldikten sonra kullanım sırasında bile bakterilere karşı tam bir dayanım gösterememektedir. Mikroorganizmaların gelişmesi için mükemmel bir ortam olan deride; canlı hayvanın kesiminden sonra bakteriler hızlı bir şekil üremektedirler. Eğer herhangi bir önlem alınmazsa bu bakteriler zamanla derinin fiziksel özelliklerine geri dönüşümsüz zararlar verip ticari kayıplara neden olabilmektedirler. Bu problemten dolayı deri üretim proseslerinde; derilere antibakteriyel özellik kazandırmak için çeşitli ajanlar kullanılmaktadır. Günümüzde bakterilere karşı etkili olacak çok fazla ürün bulunmasına rağmen, bu ürünlerin çok azı deri endüstrisinde kullanılabilmektedir. Bu ürünlerin başında; ditiokarbometler, kuarterner amonyum bileşikler, benzotiazol bileşikler, organobromin bileşikler, izotiazolonlar, oksite edici ajanlar ve indirgeyici ajanlar (klorit, sülfid, peroksit, gibi) gelmektedir. Ancak bu kimyasalları barındıran atık sular çevreye bırakıldığı zaman o bölgenin florasını tehdit etmektedir. Dolayısı ile deri üretiminin istenilen antibakteriyellik etkisini

kazandırmak için çevreye duyarlı çözümlere ihtiyaç vardır (Lkhagvajav, 2010; Thompson, 1962).



Şekil 1.2 Doğal Plazma (Tresman, 2011)

Yeni teknolojilerden biri olan plazma teknolojisi; su gereksinimi olmaması, işlemin gaz fazında gerçekleşmesi, kullanılan kimyasal madde miktarının çok az olması, endüstriyel atığa sebep olmaması, işlemin sadece lif yüzeyinde etkili olması, enerji tasarrufu sağlaması gibi yaş işlemlere göre çeşitli avantajları bulunmaktadır. Plazma maddenin katı, sıvı ve gaz hallerinden farklı olarak iyonize olmuş gaz hali olarak tanımlanabilmektedir. Bir anlamda maddenin 4. halidir. Termal dengedeki katı bir madde, sabit basınçta sıcaklığın artırılması ile sıvı hale geçmekte, sıcaklık arttırılmaya devam ederse sıvı gaz haline geçmektedir. Sıcaklığın arttırılması ile gaz içindeki moleküller, rastgele doğrultularda serbestçe hareket eden gaz atomlarını oluşturmak için ayrışmaktadırlar. Eğer sıcaklık daha fazla arttırılırsa gaz atomlarından bir ya da birkaç elektron kopmakta ve gaz atomları serbestçe hareket eden yüklü parçacıklara (pozitif iyonlar ve elektronlar) ayrışarak maddenin dördüncü halini “PLAZMA” oluşturmaktadır. Plazma laboratuar koşullarında yapay şekilde üretilebildiği gibi doğada; atmosferin katmanlarından iyonosfer, güneş (hidrojen plazma), simsek ve yıldırım doğal plazmalara verilebilecek örneklerdendir (Şekil 1.2 ve Şekil 1.3). Plazma içinde iyonlar, elektronlar, fotonlar, uyarılmış atomlar veya moleküller, radikaller, meta stable atomlar, nötral atom veya moleküllerde bulunmaktadır (Kral et al., 1973). Plazma işleminde, oluşan reaktif parçacıklar materyalin temel özelliklerini bozmadan yüzeyde yüzey aktivasyonu, temizleme, aşındırma, aşılama, çapraz bağlanma şeklinde çeşitli modifikasyonlara sebep olmaktadır (Kang et al., 2004).



Şekil 1.3 Doğal Plazma (Tresman, 2011)

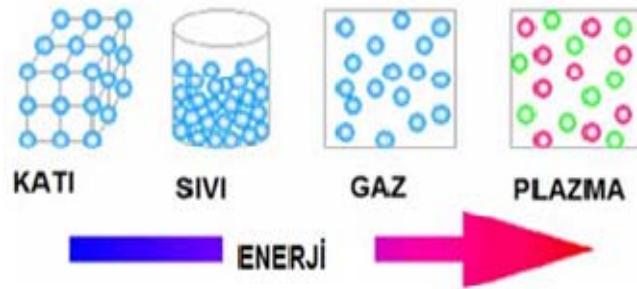
Plazma teknolojisinde farklı sınıflandırmalar var iken basınca göre sınıflandırıldığında karşımıza en çok atmosferik ve vakum plazmalar çıkmaktadır. Vakum plazma; 10 mTorr ve 1 Torr altındaki basınç ile plazma oluşturulur ve ortama verilen gaz miktarı kontrol edilerek uniform plazma oluşturabilmektedir. Ancak atmosferik plazma sistemine göre daha pahalı bir sistemdir. Atmosferik plazma; atmosferik ortamda gerçekleşen herhangi bir vakum sistemine gerek duymadan çalışan plazma türüdür (Kickuth et al., 2001).

Yeni bir teknoloji olan plazma teknolojisi; günümüzde çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bunların en başında; Tıp, Kimya, Tekstil, Atık Arıtma Sistemleri ve Biyoloji gibi alanlar gelmektedir. Dolayısı ile bu teknolojinin deri sektörünün olası problemlere ışık tutabilecek potansiyeli mevcuttur olabileceği düşüncesiyle çalışmada plazma teknolojisinden yararlanılmıştır. Çalışmada anti bakteriyel özellik kazandırmak için plazmanın temizleme özelliğinden ve derilerin boya tüketimini arttırmak için plazmanın yüzey aktivasyon özellik kazandırılması amaçlanmıştır. Deriler krom tabaklama maddesi ile tabaklandıktan sonra krust çekilmiş ve krust haldeki derilere; argon gazı içerikli atmosferik basınç plazma makinesinde sabit güç ve gaz akışında, farklı sürelerde plazma işlemine tabi tutulmuştur. Ardından boyama işlemine geçilmiştir ve boyama işlemi sonundaki atık banyoda kalan boya konsantrasyonu UV spektrofotometresinde ölçülerek, boya tüketimleri değerlendirilmiştir. Çalışmaya ek olarak; Wet-Blue derilerin farklı sürelerde sabit gaz akışı ve gücünde argon gazı içerikli atmosferik basınç plazma işlemine maruz bırakıldıktan antibakteriyel özellikleri belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Plazma Hakkında Genel Bilgi

Plazma terimi ve teknolojisi 18. ve 19. yüzyılları arasında gelişim göstermiştir. 1808 yılında Sir Humphry Davy tarafından kararlı-hal DC ark desarjının geliştirilmesi ve 1830’lu yıllarda Michael Faraday ve arkadaşları tarafından, yüksek voltaj DC elektriksel desarj tüpünün geliştirilmesi, maddenin dördüncü halinin keşfedilmesine neden olan ilk çalışma olmuştur. Gazlarda elektriksel desarj daha sonra Sir William Crookes tarafından incelenmiş ve Crookes 1879’da iyonlaşmış bir gazın “MADDENİN 4. HALİ” olduğunu ifade etmiştir. 1926 yılında F. M. Penning, alçak basınç civa buharında radyo dalgası titreşimleri bulunmuştur. 1929 yılında Irving Langmuir bu titreşimlerin bulunduğu bölge için ilk kez “PLAZMA” terimini kullanmıştır. 1932 yılında I. Langmuir plazma üzerindeki çalışmalarında Kimya dalında, 1970 yılında İsveçli Hannes Alfvén “Plazmaya verilen pertürbasyonun manyetik alan yönünde plazma frekansı ile yayılması” çalışması ile Fizik dalında Nobel ödülü almışlardır (Tonks and Langmuir, 1929).

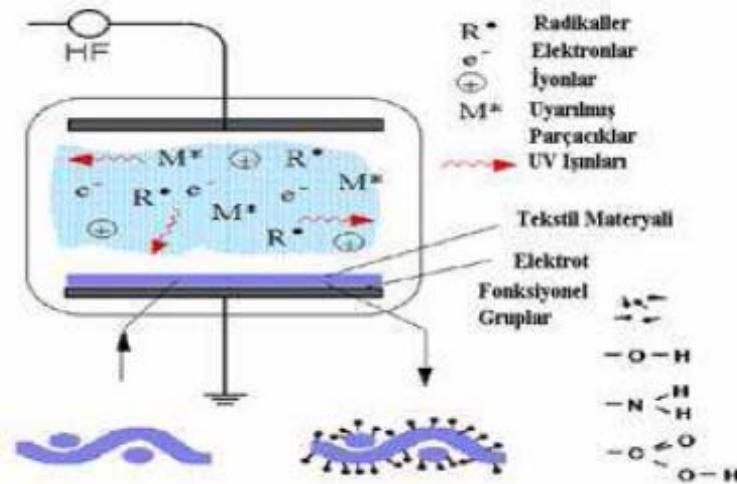


Şekil 2.1 Maddenin Plazma Hali (Anonim, 2010)

Maddeyi oluşturan atomların enerjisi bakımından plazma; katı, sıvı ve gaz hallerinden farklı olarak maddenin dördüncü halidir (Şekil 2.1). Gaz halindeki bir maddeye yeterli enerji verilirse maddenin dördüncü hali plazma üretilebilmektedir. Örneğin atmosfer basıncında su 100 °C ’ye ısıtılırsa buharlaşmaktadır ve gaz haline gelmektedir. Su buharı 100.000 °C ’nin üzerine ısıtılırsa plazma haline getirilmektedir. Plazma; maddeye ısı enerjisi gibi elektrik, ışık, nükleer veya kimyasal enerji verilerek de üretilebilmektedir. Plazma için iyonlaşmış gaz tanımı yapılsa da bu tamamıyla doğru değildir. Plazmanın en önemli özelliği yüklü parçacıklardan oluşmasına rağmen sanki yüksüz gibi davranmasıdır. Bununla birlikte bir sistemin plazma olabilmesi için birim hacimde kritik değerde yüklü parçacıklar olması gerekmektedir (Akan, 2005).

Plazma halinde, maddenin atomları parçalanmaktadır ve sürekli hareket halinde olan pozitif yüklü iyonların ve elektronların oluşturduğu bir sistem haline gelmektedir (Şekil 2.2). Plazma içinde aynı zamanda elektronlar, uyarılmış atomlar veya moleküller, radikaller, iyonlar, nötr atomlar ve UV ışınları bulunmaktadır (Tanenbaum, 1967).

Fizikokimyasal modifikasyonlardan olan plazma, materyalin, temel özelliklerini değiştirmeden sadece yüzeyde çeşitli modifikasyonların oluşmasını sağlamaktadır. Günümüzde kâğıt endüstrisinde, biyoloji ve biyomedikal, materyal aşındırma veya sertleştirme teknolojisinde, uzay sanayisinde, yarı iletken teknolojisinde, elektronik cip yapımında, iletişim teknolojisinde, elmas yapımında, kaplama ve dekorasyon teknolojisinde, sterilizasyon ve arıtma sistemlerinde, güneş enerjisi ve optik sanayisinde, otomobil ve tekstil endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Seventekin ve Özdoğan, 2008).



Şekil 2.2 Plazmada Bulunan Türler (Karahan, 2007)

Güneş sisteminin dışında, evrenin %99'unun plazma halinde olduğu düşünülmektedir. Evrenin yaklaşık %99'unu kapladığını düşünülen doğal plazmaların dünya yüzeyinde oluşması pek mümkün olmamaktadır (Şekil 2.3). Atmosferin katmanlarından iyonosfer, güneş (hidrojen plazma), şimşek ve yıldırım doğal plazmalara verilebilecek örneklerdir (Grill, 1993).

Yapay plazmalar ise laboratuvar koşullarında alev, elektriksel boşalım, kontrollü nükleer reaksiyonlar, şok yanma ve benzeri etkiler oluşturabilmektedir.

Plazma halinin sürdürülebilmesi için sağlanan enerjinin kesintisiz olması gerekmektedir. Plazma oluşumunda güç kaynağı olarak; DC, AC, MW, RF kullanılabilir. Glow desanj plazmalar, korona ve füzyon plazmalar bunlara örnek olarak verilebilmektedir (Verschuren and Kieken, 2005).



Şekil 2.3 Galaksideki Plazmalardan Bir Görüntü

2.2. Plazmanın Özellikleri

Maddenin plazma hali ile gaz hali arasında bazı temel farklılıklar vardır. Bu özellikler onları gazlardan ayırt etmemizi sağlamaktadır. Bunların başında plazmayı oluşturan parçacıkların yüklü olması gelmektedir ve elektrik yüklü iki parçacık arasındaki kuvvetin büyüklüğü, yüklerin çarpımı ile doğru, yüklerin arasındaki uzaklığın karesiyle ters orantılı olarak ifade edilen Coulomb kuvvetleri ile birbirlerine etki etmektedirler. Plazma içindeki bu yüklü parçacıklardan ötürü plazma hali elektriği iletirken gaz hali elektriği iletmemektedir. Benzer şekilde plazma içindeki her parçacık komşusu bulunan her parçacığa hatta kendisinden daha uzakta bulunan parçacıklara aynı zamanda etki etmektedir. Bu nedenle plazma içindeki parçacıklar sürekli birbirleriyle etkileşerek kolektif bir davranış göstermektedirler. Dolayısı ile gaz halinde yayılma eğilimi gösterirken plazma halinde toplanma eğilimi gözlenmektedir. Bu durum gaz halinde molekül ve atomlar arasındaki çekim kuvvetleri zayıf iken plazma halindeki yüklü parçacıklar arasındaki çekim kuvvetlerinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca plazma elektromanyetik dalgalarla etkileşim halinde olmasının yanı sıra kendisi de elektromagnetik alan oluşturabilmektedir (Thompson, 1962).

2.2.1. Plazmanın Fiziksel Etkileşimi

2.2.1.1. Plazma Yoğunluğu

Moleküler gazların karışımında oluşturulan plazma, çok sayıda nötral ve yüklü parçacıklar içermektedir. Plazma içinde birbirinden ayırt edilebilen her bir parçacık grubu türler olarak ifade edilmektedir (Şekil 2.4). Plazma yaklaşık olarak nötral özelliğe sahip olduğu için bu türlerde nötr özellik göstermektedirler (Grill, 1993; Akan, 2005).

$$n_l \cong n_e \cong n$$

Şekil 2.4 Plazmadaki Türlerin Nötral Denkliği (Akan, 2005)

2.2.1.2. Plazma İyonlaşma Derecesi

Plazma içindeki yüklü parçacık sayısını; gazın iyonlaşma derecesi ifade etmektedir. Gaz içindeki iyonlaşmış parçacık sayısı olan iyonlaşma derecesi Şekil 2.5 'de gösterildiği şekilde ifade edilmektedir ve $\alpha_{iz} = 1$ olduğunda plazma tümüyle iyonlaşmış anlamına gelmektedir. Bu durum yıldızlar ve termonükleer füzyon reaktörlerinde gözlenmektedir (Şekil 2.5). İyonizasyon derecesi, kritik İyonizasyon değerinden çok büyük olursa yüklü parçacıklar tümüyle iyonlaşmış gaz gibi davranmaktadırlar (Thornton, 1978; Lieberman, 1997; Akan, 2005).

$$\alpha_{iz} = \frac{n_l}{n_l + N}$$

Şekil 2.5 Plazma İyonlaşma Derecesi Formülü (Akan, 2005)

2.2.1.3. Plazma Frekansı

Plazma içindeki parçacıklar; plazma içindeki bir yüklü parçacık tarafından ya da dışarıdan oluşturulan bir elektrostatik alana karşı “kalkan” oluşturacak şekilde, kendilerini yeniden düzenleme eğilimi göstermektedirler. Eğer plazma içinde bir elektrik alan oluşturulursa, plazma içindeki yüklü parçacıklar alanın etkisini azaltmak için tepki vermektedirler. Bu tepki, daha hafif ve daha hızlı olan elektronlar tarafından, elektrik alanın etkisini azaltmak için plazma içindeki diğer türlere nazaran daha şiddetli yapmaktadırlar (Şekil 2.6). Elektronların bu etkiyi azaltmak için yaptıkları titreşim hareketinin frekansı “Plazma Frekansı” olarak adlandırılmaktadır (Muraoka and Maeda, 2001; Akan, 2005).

$$= \left(\frac{e^2 n_e}{m_e \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ veya } \omega_p = 8.980 n_e^{\frac{1}{2}} (\text{Hz})$$

Şekil 2.6 Plazma Frekansı Formülü (Akan, 2005)

2.2.1.4. Plazma Sıcaklığı

Termodinamik dengedeki bir nötral gaz halini tanımlayan en önemli parametre olan sıcaklık; sistem içindeki molekülün ortalama taşınım enerjisini ifade etmektedir (Şekil 2.7). Plazma içinde, uyarılmış atomlar, iyonlar, elektronlar, fotonlar gibi farklı elektrik yüklü ve kütleli parçacıkların bir karışımı bulunmaktadır. Plazma içindeki bu türler, farklı sıcaklık terimleri ile ifade edilip plazmanın sıcaklığı ile yaklaşık aynı sıcaklığa sahip olmaktadır (Akan, 2005).

$$T_g \cong T_u \cong T_l \cong T_a \cong T_f \cong T_e = T_p$$

Şekil 2.7 Plazmadaki Türlerin Sıcaklık Denkliği (Akan, 2005)

2.2.1.5. Debye Uzunluğu ve Plazma Kılıfı

Lokal elektrik alanların etkisini azaltmak için yüklü parçacıkların tepkisi “Debye Kafeslemesi” olarak adlandırılmaktadır. Debye kafesleme etkisi nedeniyle plazma içinde lokal elektriksel alanların oluşmasına izin verilmediği için plazma sürekli olarak nötral halde kalmaya çalışmaktadır (Şekil 2.8). Debye kafesleme etkisi ile plazmanın bu şekilde nötral halde kalma isteği “ Yaklaşık olarak nötral” olarak adlandırılmaktadır. Aşağıdaki eşitlik debye uzunluğu olarak ifade edilmektedir (Roth, 1995; Akan, 2005).

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ veya } \lambda_D \cong 7434 \left(\frac{T_e}{n_e} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ metre}$$

Şekil 2.8 Debye Uzunluğu Formülleri (Akan, 2005)

Plazma içinde λ_D yarıçaplı Debye küresi, plazma içindeki minimum nötral olan yani lokal elektrik alanların oluştuğu hacme karşılık gelmektedir. Plazma içine bir metal sokulursa, debye kafesleme etkisi ile bir kılıf oluşup plazma içindeki elektronlar, iyonlardan daha büyük hızlara sahip olduğu için bu metale daha çabuk ulaşmaktadırlar. Böylece metal yüzeyi ile plazma arasında bir potansiyel farkı

oluşmaktadır. Bundan dolayı plazma, kendisi ile temasta olan herhangi bir yüzeye göre, her zaman pozitif potansiyele sahip olmaktadır. Debye kafesleme etkisi nedeniyle yüzey ile plazma arasında oluşan bu pozitif potansiyel, birkaç debye uzunluğundaki bir alanı kuşatmaktadır ve plazma ile kontakta bulunan tüm yüzeyler arasında oluşan pozitif yükler “Plazma Kılıfı” olarak adlandırılmaktadır. Bu nedenle elektriksel deşarjlar için kullanılan elektrotlarda; katot potansiyeli ve anot potansiyeli olarak adlandırılmaktadır ve pozitif ve negatif yükler için hızlandırıcı bir potansiyel yaratılmaktadır (Raizer, 1995; Akan, 2005).

Galaksi ve Güneş sistemi ya da kuzey kutup noktalarında bulunan Van Allen kuşakları gibi doğada da gözlemlenebilen plazma; korona boşalması, elektriksel ark yada endüstriyel boyutlarda yapay şekilde de üretilebilmektedir. Yapay ve doğal plazmaların plazma yoğunluğu, elektron sıcaklığı, plazma boyutları, debye uzunluğu ve plazma frekansı gibi fiziksel parametreleri Çizelge 2.1’de verilmiştir (Akan, 2005).

Çizelge 2.1 Doğada Bulunan ve Laboratuar Koşullarında Üretilen Plazmaların Parametreleri ve Yaklaşık Değerleri (Akan, 2005)

Plazma Tipi	n_e (m^{-3})	T_e (eV)	L (m)	λ_D (m)	νL (Hz)	$\frac{L}{\lambda_D}$
Yıldızlar Arası Plazma	10^6	1	10^{16}	7.5	9×10^3	1.3×10^{15}
Van Allen Kuşakları	10^9	10^2	10^6	2.5	3×10^5	4×10^5
İyonosfer	10^{11}	10^{-1}	10^5	7.5×10^{-3}	3×10^6	1.3×10^7
Güneş Koronası	10^{13}	10^2	10^8	2×10^{-2}	3×10^7	5×10^9
Soğuk Plazmalar	10^{18}	10^2	10^{-1}	7.5×10^{-5}	9×10^9	1.3×10^3
Elektrik Ark	10^{22}	1	10^{-1}	7.5×10^{-8}	9×10^{11}	1.3×10^6
Gaz Deşarjlar	10^{18}	2	10^{-2}	10^{-5}	9×10^9	1×10^3
Endüstriyel Plazmalar	10^{16}	5^{-10}	10^{-1}	2.5×10^{-4}	9×10^8	4×10^2

2.2.2. Plazmanın Kimyasal Etkileşimi

Herhangi bir yüzey, plazmaya maruz kaldığında iyonlar, elektronlar, radikaller, nötral türler ve UV ışınları tarafından bombardımana uğramaktadırlar (Young et al., 1999; Anonim, 2011).

Çizelge 2.2 Plazmada Bulunan Türlerin Enerjileri (Anonim, 2011)

Tür	Enerji (eV)
elektron	0~20
iyon	0~2
meta stable atom	0~20
UV, V-UV	3~40

Kimyasal bağların bağlanma enerjisi genellikle 3-5 eV civarındadır ve elektronlar, iyonlar ve V-UV ışınları tarafından parçalanabilmektedirler (Çizelge 2.2). Bombardıman sonucu yüzeyde bulunan bazı bağlar koparak buharlaşır ve plazmanın kimyasal bileşimini etkileyebilmektedir (Anonim, 2011).

Çizelge 2.3 Organik Bileşiklerin Bağ Enerjileri (Anonim, 2011)

Bağ	Enerji (eV)	Bağ	Enerji (eV)
C-C	3.6	C-N	3.0
C=C	6.3	C=N	9.8
C-H	4.3	N-H	4.1
C-O	3.6	C-Cl	3.4
C=O	7.5	C-F	4.6

2.2.2.1. İyon Bombardımanı

Plazma esnasında kullanılan gazın cinsine, plazma gücüne ve materyalin özelliklerine bağlı olarak yüzeyde aşınmaya sebep olmaktadır (Karahan, 2007).

2.2.2.2. UV Radyasyonu

Dalga boyu 178 nm'den kısa olan UV ışınlar, foto iyonizasyona neden olmaktadır ve böylece bağları kopararak serbest radikallerin oluşturmaktadır ve oluşan radikallerde çapraz bağları meydana getirmektedir (Sturrock, 1994; Wikipedia, 2011).

2.2.2.3. Elektron Bombardmanı

Plazma reaksiyonların elektronların rolü fazla olup elektron yoğunluğunun (n_e), elektron enerjisi dağılımının ve elektron sıcaklığının (T_e) belirlenmesi önem teşkil etmektedir. Özellikle soğuk plazmalarda; en yüksek sıcaklığa sahip olan türler elektronlar olduğu için elde edilen etkinin boyutunu önemli derecede etkilemektedir. Elektriksel olarak izole edilmiş materyal plazma içine yerleştirildiğinde, plazma içinde elektronlar iyonlara kıyasla daha hareketli olduğu için muhtemelen negatif yükle yüklenecektir ve yüzeyin negatif yüklenmesi; pozitif iyonların yüzeye doğru hızlanmasına sebep olmaktadır. Yani elektronlar hem yüzeyin diğer türler ile etkileşime geçmesini sağlamakta hem de yüksek enerjileri ile yüzeydeki bazı bağların kopmasını sağlamaktadırlar (Goldston and Rutherford, 1995).

2.2.2.4. Radikallerin Etkisi

Yüzeyde bulunan diğer radikallerle etkileşebilmekte, Hidrojen veya Flor atomlarının yüzeyden ayrılmasını ve yüzeyde polimerizasyon/çapraz bağlanmanın olmasını sağlamaktadır (Raizer, 1991).

2.2.2.5. Nötral Türlerin Etkisi

Nötr türlerin bombardmanı büyük oranda bu türlerin kimyasal reaktivitesiyle ilgili olmaktadır. Örneğin, doymamış türler radikal içeren yüzeyde polimerize olabilmektedir (Roth, 1995).

2.3. Plazmaların Sınıflandırılması

Plazmalar genel olarak sıcaklığa, basınca ve donanım özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır.

2.3.1. Sıcaklığa Göre Sınıflandırma

Plazma parametrelerinde bahsedilen plazma sıcaklığında farklı elektrik yüklü ve kütleli parçacıkların karışımlarından dolayı farklı sıcaklık terimleri mevcuttur. Bundan dolayı sıcaklığa göre sınıflandırılır iken bu sıcaklık terimlerinden yararlanılmaktadır (Karahan, 2007).

2.3.1.1. Toplam Termodinamik Dengede Olan Plazmalar (TTD Plazmalar)

TTD olarak isimlendirilen toplam termodinamik dengede plazmalarda; (Şekil 2.9) plazmadaki her türün sıcaklığı birbirine eşit olduğu plazmalar olarak ifade edilmektedir (Thompson, 1962).

$$T_g \cong T_u \cong T_i \cong T_a \cong T_f \cong T_e = T_p$$

Şekil 2.9 TTD Plazmalarda Sıcaklık (Karahan, 2007)

2.3.1.2. Lokal Termodinamik Dengede Olmayan Plazmalar (Non-LTD Plazmalar)

Düşük basınçlarda elektronlar ile nötral atomlar ve iyonlar arasında termal dengeye ulaşamamaktadır (Şekil 2.10). Bu nedenle elektronların sıcaklığı diğer türlere göre çok büyüktür. Türler arasında sıcaklık farklılıkları çok fazla olduğu için termodinamik olarak dengeye gelememektedir (Kunkel, 1966; Ko et al., 2006).

$$T_e \gg T_i > T_g > T_u$$

Şekil 2.10 Non-LTD Plazmalarda Sıcaklık (Karahan, 2007)

2.3.1.3. Lokal Termodinamik Dengede Olan Plazmalar (LTD Plazmalar)

Plazma içinde foton sıcaklığı haricinde diğer türlerin sıcaklıklarının birbirine eşit olduğu plazmalardır ve bu yüzden lokal termodinamik plazmalar olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.11). Atmosferik basınçlarda lokal termodinamik dengede plazmalar üretilebilmekte ve bunlar genellikle “Termal Plazmalar” olarak yada yüksek basınçlarda meydana geldiği için “Yüksek Basınç Plazmalar” olarak adlandırılmaktadır (Nasser, 1971).

$$T_g \cong T_u \cong T_i \cong T_a \cong T_e \neq T_f$$

Şekil 2.11 LTD Plazmalarda Sıcaklık (Karahan, 2007)

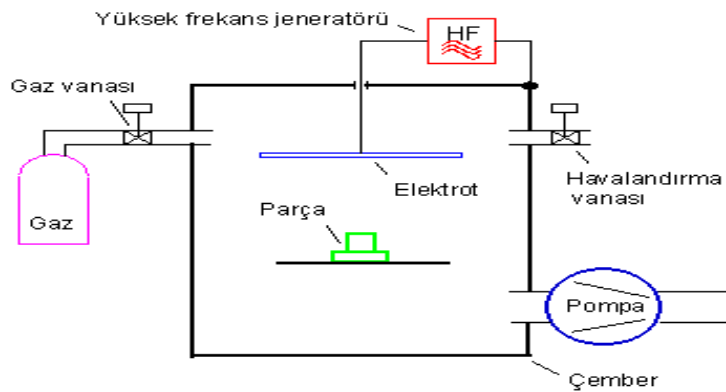
2.3.2. Basınca Göre Sınıflandırma

Bu sınıflandırmada genel olarak atmosferik ve vakum plazma olarak ikiye ayrılmaktadır. Her iki işlem sonunda elde edilen modifikasyonlar uyarılmış türlerin modifikasyonlarına bağlı olarak değişmektedir (Karahan, 2007).

2.3.2.1. Vakum Plazma

Vakum plazmalar genellikle 10 mTorr ve 1 Torr altındaki basınçlarda oluşan plazma türü olarak ifade edilmektedir. Plazma kapalı bir sistem içinde düşük basınçta gerçekleşmektedir. Vakum plazmada hem reaktif hem de reaktif olmayan gazlar bir arada veya tek başlarına kullanılabilir (Nehra et al., 2005).

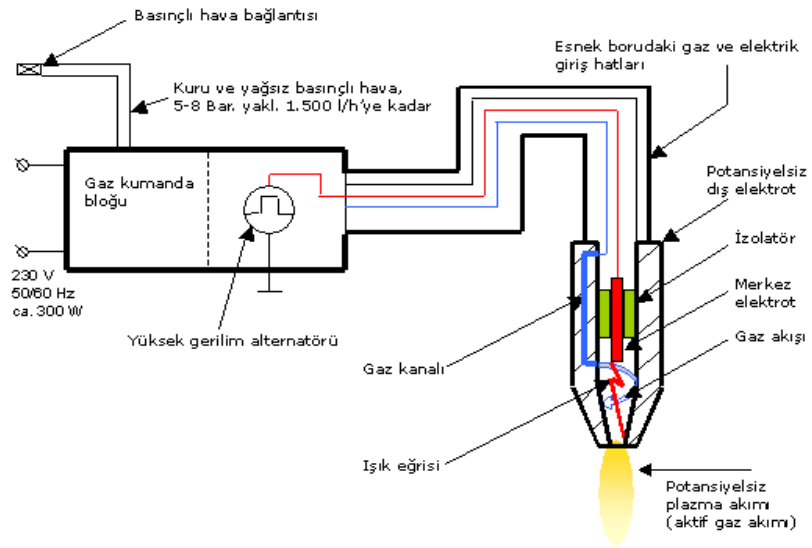
Düşük basınçta elektron ve iyonların ortalama serbest yol uzunluğu artmaktadır, böylece ortamda uyarılmış tür sayısı ve gaz molekülü az olduğu için çarpışma sayısı azalmakta ve dolayısı ile diğer türlerin yüzey ile etkileşimi artmaktadır (Şekil 2.12). Bu durum yüzey modifikasyonunun atmosferik basınç plazma sistemine göre daha etkili olmasını sağlamaktadır. Bu avantajlara karşın vakum plazma sistemlerinin; pahalı olması, kapasitesi sınırlı olması, ekonomik olmaması, işlem görececek materyalin cihaza bağlı olması, çok fazla yer kaplaması, işlemin kontinü olmaması bir başka deyişle kesikli olması gibi dezavantajları da mevcuttur (Auweter-Kurtz et al., 2004).



Şekil 2.12 Vakum Plazma Şematik Görünüm (Diener Electronic, 2011)

2.3.2.2. Atmosferik Basınç Plazma

Atmosferik Plazmalar; atmosferik koşullarda meydana gelen plazmalar olarak ifade edilmektedir. Kapalı bir sisteme ve vakum tertibatına gerek kalmamaktadır (Şekil 2.13). Ancak elde edilen etkiler vakum plazmadaki kadar etkili olmamaktadır. Bu yüzden yapılan çalışmalar; yeni donanımların geliştirilmesi ve bu donanımların endüstriyel uygulanabilirliğinin sağlanması şeklinde yapılmaktadır (Gril, 1993 Pottsand and Hugill; 2000 Cai and Qiu, 2006).



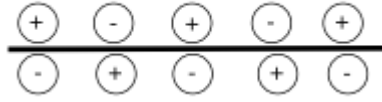
Şekil 2.13 Atmosferik Basınç Plazma Şematik Görünüm (Diener Electronic, 2011)

2.3.3. Donanım Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Donanım özelliklerine göre sınıflandırıldığında glow desarj, dielektrik bariyer desarj ve korona desarj olmak üzere 3 çeşide ayrılmaktadır.

2.3.3.1. Glow Desarj

Plazmanın en eski tipi olarak bilinmektedir. Düşük ve atmosferik basınç altında inert veya reaktif bir gaz ile üretilmektedir ve her hangi bir plazma işleminin mümkün olan en yüksek düzgünlük ve esneklikte gerçekleşmesini sağlamaktadır (Şekil 2.14). Kapalı bir sistemde bir çift veya bir seri elektroda DC, AC, RF, MW gibi farklı gerilimler uygulanarak elde edilmektedir. Alternatif olarak, mikrodalga güç kaynağı kullanılarak, vakum altında elektriksel boşalmalar da yapılabilmektedir (Flügge, 1956; Marcus, 1993; Bogaerts et al., 2002; Donoghue and Hunter, 2004).

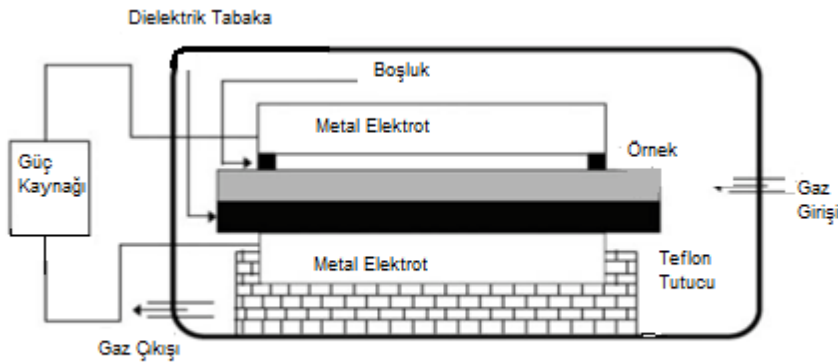


Şekil 2.14 Glow Desarj (Verschuren and Kiekens; 2005)

Potansiyel farka bağlı olarak, katottan sürekli yayılan kozmik radyasyondan etkilenen elektronlar, katottan uzaklaştıkça, hızlanmakta; gaz atomları veya molekülleri ile çarpışmaya sebep olmaktadır. Bu durumda uyarılma, İyonizasyon ve parçalanma meydana gelebilmektedir. Bu İyonizasyon çarpışmaları sonunda iyon-elektron çiftleri oluşmakta; iyonlar, katoda doğru hızlanmakta ve ortada sekonder elektronlarını serbest bırakmaktadır. Bu elektronlar, katottan uzaklaştıkça hızlanmakta ve daha fazla iyonize çarpışmaya neden olmaktadır. Bu uyarılmış türler, ortama ışık yaymakta ve uyarılmış halden eski hallerine dönmektedir (Bogaerts, 1996; Lynch,1999; Ishigaki and Li, 2007).

2.3.3.2. Dielektrik Bariyer Desarj (DBD)

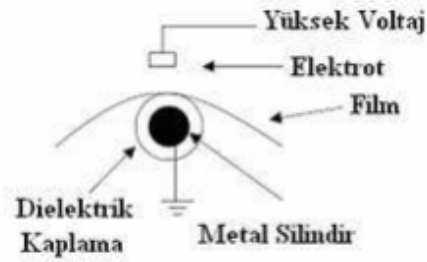
En az birisi dielektrik malzeme ile kaplanmış bir elektrot çiftine voltaj uygulanmasıyla oluşmaktadır (Şekil 2.15). Klasik atmosferik plazmalarda, meydana gelen arklar sonucunda bölgesel ısınmalar ve uniform olmayan bir etki oluşmaktadır. DBD’ de ise dielektrik kaplama kapasitör görevi görmekte, termal olmayan plazma oluşumunu sağlamakta ve korona plazmaya göre daha homojen etkiler sağlamaktadır. Ancak bu boşalımın oluşturduğu yapıları dayanımları düşük olmaktadır. Plazmanın elde edilmesi için, uygulanan voltajın, gazların bozunması için gerekli olan voltajdan büyük olması gerekmektedir. Son yıllarda özellikle polimer işlemleri için kullanılmaktadır (Kogelschatz, 2003; Panousis, 2006; Dhali and Sardja, 2007).



Şekil 2.15 Dielektrik Bariyer Desarj Şematik Görünüm (İbrahim et al, 2000)

2.3.3.3. Korona Desarj

Korona boşalması bir seri küçük aydınlatma tipi boşalmalardan meydana gelmektedir (Şekil 2.16). Bu boşalım, konfigürasyonu çok farklı türlerde olabilecek ya da titreşimli yüksek voltaj uygulayarak atmosfer basıncında oluşturulmaktadır. Sivri uçlu, yüksek voltajlı elektrottan materyale doğru yönelmiş parlak filamanlarla karakterize edilmektedir. Korona boşalması tam bir plazma değildir, iyonlaşma etkisi ile elektronlar ve iyonlar oluşmaktadır (Riccardo, 1992; Aschwanden, 2004).

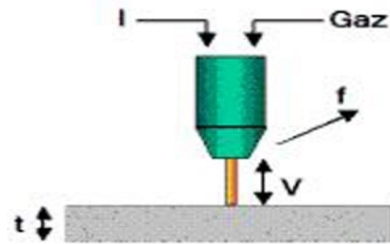


Şekilde 2.16 Korona Boşalmasının Şematik Görünümü (Karahan, 2005)

Uniform olmaması, yüzeyde küçük deliklerin oluşması, işlem kontrolünün zor olması bu işlemin dezavantajları arasında sayılabilmektedir. Uniform etkiler elde edilmemesinin temel sebepleri, iyon ve elektron enerjilerindeki değişimler ve her birinin rastgele bir halde bulunmasından kaynaklanmaktadır (Leon, 2000; Vaiana and Rosner, 1978).

2.4. Plazma Parametreleri

Plazma işlemi esnasında materyalin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen birçok parametre bulunmaktadır (Şekil 2.17). Bu parametreler cihaz parametreleri, işlem parametreleri ve diğer parametreler olarak ayrılmaktadır (Kutlu et al., 2007).

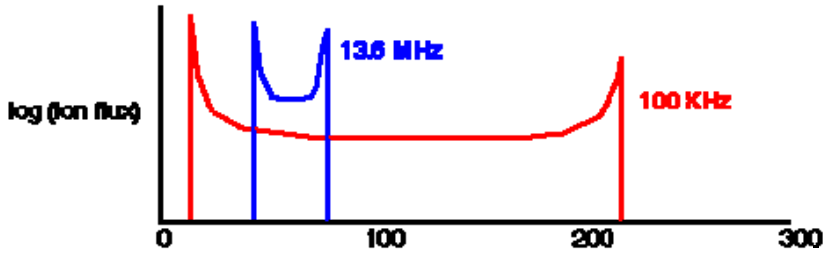


Şekil 2.17 Plazma Parametreleri Şematik Görünümü (Kutlu et al., 2007)

2.4.1. Cihaz Parametreleri

2.4.1.1. Elektriksel Alanın Cinsi

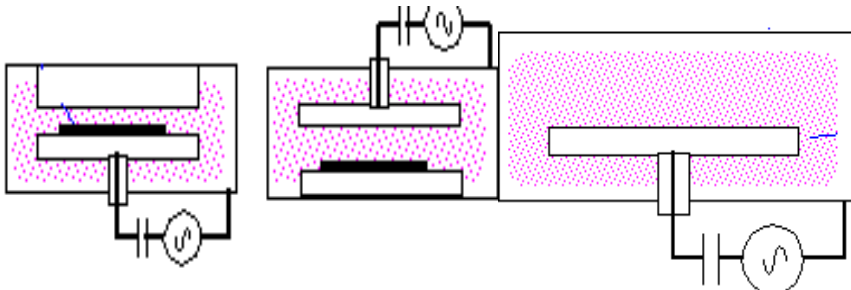
Elektriksel alan plazma esnasında kullanılan gazın iyonlaşmasını sağlayan enerji kaynağı olarak bilinmektedir. Bu kaynaklar genelde DC, AC, RF, LF, MW gibi farklı kaynaklar olmaktadır. Aşağıdaki grafikte AC ile RF arasında iyonlaşma aralıkları verilmiştir (Şekil 2.18). Düşük frekanslarda iyon enerjileri; RF voltajının pik yaptığı enerjilerde çok küçük değerlerde çeşitlenebilmektedir. 13.56 MHz de iyon enerjilerinin aralığı çok fazla düşürülmüştür, çünkü iyonlar çeşitli RF döngülerinde enerji kazanabilmektedirler (Ward and Benerito, 1982).



Şekil 2.18 Düşük Frekanslardaki İyon Enerjileri Grafiği (Roosmalen et. al., 1991)

2.4.1.2. Elektrotların Yapısı

Plazma genellikle elektron çiftleri arasında farklı frekanslarda elektriksel alanın uygulanması ile elde edildiği için, kullanılan elektrotların yapısı işlem etkinliği açısından önem teşkil etmektedir (Şekil 2.19). Bu yüzden şekilleri, yerleşimi, bağlanma şekilleri, kalınlığı gibi faktörlerde dikkate alınması gerekmektedir (Choi et al., 2005).



Şekil 2.19 Elektrot Alanları (Timedomainc vd, 2011)

2.4.1.3. Pompa Yapısı

Vakum plazma uygulamalarında önem arz eden bu parametre işlem sonunda ortamda kalan gazın uzaklaştırılması için gerekli olmaktadır. Pompanın basıncı ve kapasitesi sistemin temizliğini etkilemektedir (Karahana, 2007).

2.4.2. İşlem Parametreleri

2.4.2.1. Kullanılan Gaz

Plazma esnasında kullanılan gazların cinsi materyal yüzeyinde oluşacak modifikasyonu etkilemektedir. Çoğunlukla reaktif gazlar ve soygazlardan yararlanılırken materyal yüzeyinde oluşturmak istenen etkiye göre gazın seçimi yapılmaktadır. Plazma iyonize olmuş gazlardan oluşmaktadır. İyonizasyon herhangi bir nedenden dolayı atomdan bir elektron kopartılması veya atoma bir elektron bağlanması ile atomun yük dengesinin bozulmasından kaynaklanmaktadır. İyonizasyon sonucu oluşan nötr atom iyonla dönüşmektedir. Bu durum, yüksek enerjili elektron veya fotonlardan kaynaklanabilmektedir. İyonizasyon, kimyasal parçalanmalara kıyasla daha yüksek enerjilerde meydana gelme eğilimi göstermektedir (Poletti et al., 2003).

Çizelge 2.4 Plazma işlemlerinde kullanılan bazı gazların meydana getirdiği Renkler (Karahana, 2007)

Kullanılan Gaz	Oluşan Renk
CF ₄	Mavi
SF ₆	Açık Mavi
SiF ₄	Açık Mavi
SiCl ₄	Açık Mavi
Cl ₂	Açık Yeşil
CCl ₄	Açık Yeşil
H ₂	Pembe
O ₂	Açık Sarı
N ₂	Kırmızı-Sarı
Br ₂	Kırmızımsı
He	Kırmızı-Mor
Ne	Kiremit Kırmızısı
Ar	Koyu Kırmızı

Plazma rengi yüksek enerjili atomların, iyonların veya moleküllerin daha düşük enerji seviyelerine düşerken yaydıkları radyasyon sonucu oluşmaktadır (Çizelge 2.4). Enerji seviyelerindeki temel farklılık nedeniyle, aşağıdaki tabloda gösterildiği gibi her gazın karakteristik bir emisyonu dolayısıyla farklı bir rengi olmaktadır (Peratt, 1992; Karahan, 2007).

Plazmada bulunan aktif türlerin yüzey ile etkileşimi sonucunda yüzeyde modifikasyonlar meydana gelmektedir. Argon, Helyum, oksijen, Azot, Amonyak, Hidrojen, Karbondioksit, Flor gibi gazlar tek başlarına veya kombine edilerek kullanılabilir (Çizelge 2.5). Soygazlar periyodik cetvelde 8A grubu elementleri olduğu için diğer gazlara nazaran düşük enerjilerde kolaylıkla iyonlaşabilmektedirler. Reaktif gazlarda ise oluşan etki iyonizasyondan çok serbest radikal oluşumu şeklinde olmaktadır. İşlem etkinliğini gaz akış oranının artışı belli bir dereceye kadar etkiler iken plazmanın esas etkinliğini gücün artırılması değiştirmektedir (Parks, 2004).

Çizelge 2.5 Plazma Gazlarının Temel ve Fiziksel Özellikleri (Demirbaş ve Tektaş, 2011)

Özellik	Ar	He	N ₂	H ₂
Relatif molar ağırlık	39.944	4,0002	28.016	2.0156
Özgül ağırlık (0 C, 100 kpa) (kgm ³)	1.783	0.1785	1.2505	0.0898
Isıl iletkenlik katsayısı (0 C) (W/mK)	0.01633	0.14363	0.0238	0.1754
Özgül ısı kapasitesi (20 C) (kJ/kgK)	0.511	5.233	1.046	14.268
İyonizasyon potansiyeli(V)				
İlk kademe	15.7	24.05	14.5	3.5
Son kademe	27.5	54.01	29.4	-----
Sıcaklık (K)	14000	20000	7300	5100
Ark voltajı(V)	40	47	60	62
Ark girişi (kW)	-----	50	5	20

Plazma işlemi sırasında materyalin temel özelliklerinde değişme olmaz iken yüzeyde aşındırma ve redpozisyon (kimyasal birikim) etkileri meydana gelmektedir. Bu etkiler kullanılan gaza göre değişmektedir. Soygazlarda aşındırma etkisi görülür iken hidrokarbon yapısındaki gazlarda polimerizasyon olarak görülmektedir (Tanaka and Lowke, 2007).

Plazma uygulamalarında genellikle Ar, He, N₂ ve H₂ soygazları kullanılmaktadır. Her birinin yukarıdaki grafikteki gösterildiği üzere moleküler özellikleri birbirinden farklı olmasından dolayı ile plazma işlemlerinde yarattığı etkilerde birbirinden farklı olmaktadır (Nemchinsky and Severance, 2006).

Plazma işlemlerinde en sık kullanılan soy gaz argondur. Argon gazının Helyumdan daha etkili olma sebebi iyon çapının daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Argon gazını helyum ve neon takip etmektedir. Argon plazmaya maruz bırakılan polimerlerin yüzeyinde oksidasyon sonucu aşınma meydana gelmektedir. Argon plazma genellikle temizleme işlemlerinde, yüzeyin adeziv özelliğinin artırılmasında veya yüzeyde serbest radikallerin oluşturulması amacıyla kullanılmaktadır. Bu gazların yanında Azot ve su buharı; hidrofilik, boyanabilirlik veya adeziv özelliklerinin; oksijen, hidrofilik ve sterilizasyon özelliklerinin ve doymamış hidrokarbonlar hidrofobluk yani su geçirmez özelliklerinin iyileştirilmesinde tercih edilmektedir (Çizelge 2.6). Bunlar dışında aşağıda çeşitli materyallerde farklı gazlarla oluşturulabilen fonksiyonel gruplar gösterilmiştir (Ghorui, 2007; Legein, 2009).

Çizelge 2.6 Plazma İşleminde Kullanılan Gazların Oluşturduğu Fonksiyonel Gruplar
(Anonim, 2011)

Kullanılan Gaz	Uygulanan Madde	Fonksiyonel Gruplar
Ar	SR	C=O
O ₂ , Ar	PP, PS	C-O. , C=O
O ₂	PE	C-O(C-O-C), C=O. C(O)-O
CO, CO ₂	PE	-OH. C=O. C(O)OH
CO ₂	PP	C=O. C(O)-O. C=C
CO ₂	SR	C=O, C=C
SO ₂	PU	-SO ₂ , -SO ₃
H ₂ O	PE, PP	-OH
	PS.PET.	
N ₂	PE	C-N. C=N
N ₂ veya NH ₃	C lifi	C-N. C=N
NH ₃	SR	-C ₁ Ol-NH-
NH ₃	Kevlar	C-NH ₂
N ₂ O/Ar	PET	C=O(aldehit)

2.4.2.2. Uygulanan Basınç

Plazmanın sınıflandırılmasında bahsedildiği üzere basınca göre Vakum plazma ve Atmosferik Basınç plazma olmak üzere farklı iki çeşit plazma vardır. Bu yönden ele alındığında ikisi de materyale farklı şekilde etkiler kazandırmaktadır. Vakum plazma kapalı bir sistemde ve kontrollü bir biçimde gerçekleşirken 40-120 °C gibi düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için sıcaklıklara dayanamayan organik materyaller için tercih edilmektedir. Ancak elektronların sıcaklığı oldukça yüksek olduğu için yarattığı etkiler atmosferik basınç plazmalarda görülmeyen radikaller oluştuğu için çok daha iyi olmaktadır. Ama maliyetli ve yer işgal eden bir sistem olması gibi dezavantajlara sahiptir. Atmosferik basınç plazmalar ise açık ortamda oda sıcaklığında gerçekleşebilen; vakum tertibatına gerek duymayan bir plazma türü olarak bilinmektedir. Ancak sistemin uniform bir etki yaratamaması yani materyalin yüzeyinin her alanına homojen bir plazma oluşturmaması gibi dezavantajlara sahip olmaktadır (Young, 1999; Legein, 2009).

2.4.2.3. Uygulanan Güç

Uygulanan güç; plazma yoğunluğunu direk olarak etkilemektedir. Gücün artırılması durumunda iyonize olan gaz miktarı artmakta, plazma yoğunluğu dolayısıyla işlem etkinliği artmaktadır. Fakat uygulanan güç yüksek değerlere ulaştığında, materyal zarar görebilmektedir (Sun and Stylos, 2004; Legein, 2009).

2.4.2.4. İşlem Süresi

İşlem süresinin artması, yüzeyin plazma ile etkileşme süresini arttırdığı için, daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir. Fakat optimum sürenin üzerine çıkılması durumunda materyal zarar görebilmekte veya istenmeyen etkiler elde edilebilmektedir (Seventekin ve Özdoğan, 2008; Legein, 2009).

2.4.2.5. Geçiş Hızı

Kontinu atmosferik ve roll to roll vakum plazmalar için geçerli olan bu kriter materyalin plazmaya maruz kalma süresini etkilediği için, elde edilen etkilerin derecesini belirlemektedir (Young, 1999; Legein, 2009).

2.4.2.6. Kullanılan Materyal

Plazma işlemi sadece yüzeyde etkili olduğu için kullanılan materyalin özellikleri önem taşımaktadır. Kullanılan materyalin cinsinin yanında, yapısı da işlem verimliliği açısından önem taşımaktadır. Özellikle atmosferik plazmada elde edilen etkiler ince yüzeylerde daha belirgin olmaktadır (Kang and Sarmadi, 2004; Legein, 2009).

2.4.3. Diğer Parametreler

Reaktörün temizliği, cihazın boşalma süresi gibi birçok parametre sayılabilmektedir (Legein, 2009).

2.4.3.1. Reaktör temizliği

Cihazın plazma kabini içinde bulunan her hangi bir kirlilik plazmanın kimyasal bileşimini ve elde edilen etkiyi değiştirebilmektedir. Bu yüzden cihazın temiz olması elde edilecek etkinin homojenliği açısından oldukça önemli olmaktadır (Karahana, 2007; Legein, 2009).

2.4.3.2. Cihazın Boşalma Süresi

Vakum plazmalar için geçerli olan bu kriter, işlem sonunda plazma kabini içindeki gazın boşaltılmasıyla ilgili olup; cihaz kapasitesiyle orantılı olmaktadır (Legein, 2009).

2.4.3.3. Söndürme Gazı

Bazı durumlarda plazması elde edilen gazın deaktive edilebilmesi için bazı gazlara ihtiyaç duyulmaktadır. Atmosferik plazmada açık hava şartlarında çalışıldığı için böyle bir durum söz konusu olmamaktadır (Karahana, 2007).

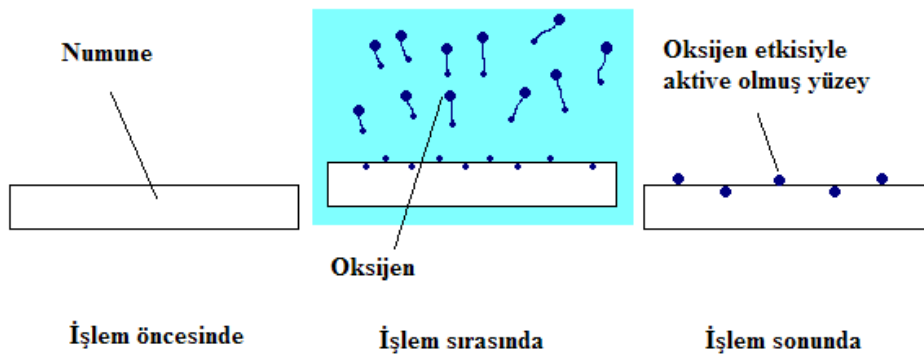
2.5. Plazma Sonunda Elde Edilen Etkiler

Plazma işlemi; kullanılan gazın cinsine ve uygulanan materyalin türüne göre materyalin temel özelliklerini bozmadan yüzeyde çeşitli modifikasyonlara sebep olmaktadır. Plazma ile materyal etkileşime geçtiğinde; plazmayı oluşturan türler arasında çarpışmalar meydana gelmekte ve türler enerjilerini materyale vererek yüzeydeki bazı bağları koparmaktadırlar. Yüzeyde oluşan bu modifikasyonlar; yüzey aktivasyonu, aşındırma, çapraz bağlanma, zincir kopması, oksidasyon, polimerizasyon ve temizleme gibi etkiler gözlenmektedir (Shenton and Stevens, 2001;Virk et al., 2004).

Plazma işlemi sonunda mamullerin hidrofilitesi, adhezyonu, temizliği, sterilizasyon derecesi, yüzey enerjisi, yüzey sürtünme katsayısı artırılabilir. Bunların yanında uygun monomerler kullanılarak yüzeyde oluşturulan ince film tabakaları ile su yağ/kir iticilik, güç tutuşurluk, antimikrobiyellik gibi etkiler elde edilebilmektedir (Shenton et al., 2002).

2.5.1. Yüzey Aktivasyonu

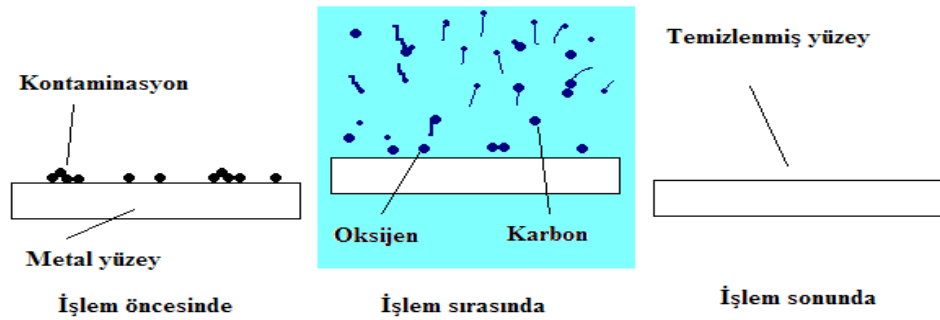
Yüzey aktivasyonu, zayıf bağların reaktif karbonil, karboksil ve hidroksil grupları ile yer değiştirmesi olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.20). Plazma işleminden sonra yüzey süper aktif hale gelmekte ve amino grubu gibi fonksiyonel gruplar sayesinde de aktivasyon gerçekleşebilmektedir (PlasmatreatGmbH, 2007; Karahan, 2007).



Şekil 2.20 Plazma etkisiyle oluşan yüzey aktivasyonu (Karahan, 2007)

2.5.2. Temizleme

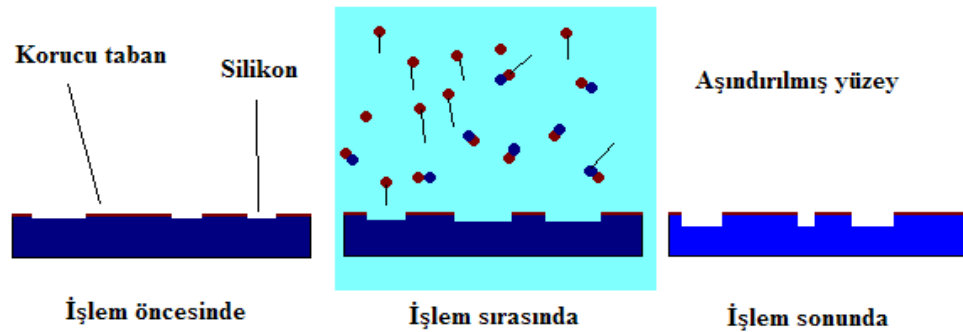
Temizleme, yüzeyden organik artıkların uzaklaştırılması işlemi olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.21). İyon bombardımanı sırasında yüzeyde bulunan gözle görülmeyen kirlilikler (yağ filmleri, Si-artıkları, kısmen absorbe edilmiş kirler) fiziksel olarak buharlaştırılarak uzaklaştırılmaktadır. İşlemin etkinliği kontaminasyona ve kullanılan gaza göre değişmektedir. Plazma işleminde mekanik bir etkileşim olmadığı için parçacıklar veya anorganik kontaminasyonlar uzaklaştırılamamaktadır (Middleman, 2007; Karahan, 2007).



Şekil 2.21 Plazma ile elde edilen temizlenmiş yüzey (Karahan, 2007)

2.5.3. Aşındırma

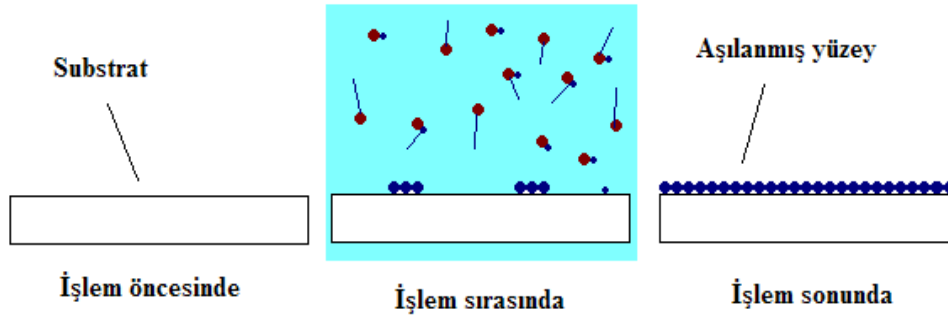
Aşındırma ile yüzeydeki zayıf kovalent bağlar koparılmakta, plazma ile katı yüzey arasındaki etkileşim sonucu gazlı ürünler oluşmaktadır (Şekil 2.22). Materyalde meydana gelen aşınma maddenin buharlaşması sonucu meydana gelmektedir. Aşınma etkisi ile toplam yüzey alanı artmaktadır. Böylece, materyalin özellikle adhezyon özelliği artırılmaktadır (Gilman, 2003; Karahan, 2007).



Şekil 2.22 Plazma etkisiyle oluşan aşınma (Karahan, 2007)

2.5.4. Aşılama

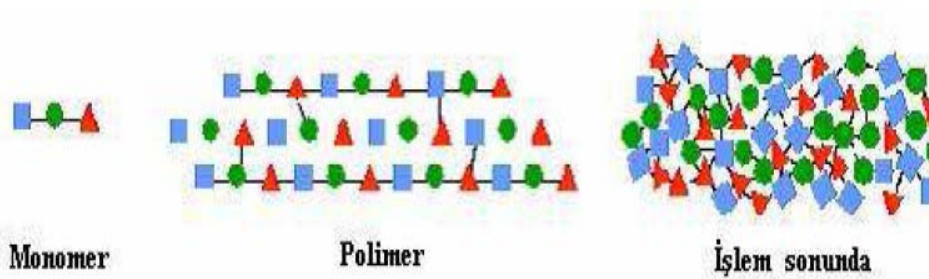
Aşılama, plazma polimerizasyonu etkisiyle yüzeyde ince bir polimer tabakasının oluşturulması olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.23). Gaz seçimi ve işlem parametrelerine bağlı olarak hidrofil, hidrofob gibi farklı özelliklere sahip bir tabaka oluşturulmaktadır (Shahidi et al., 2005; Karahan, 2007; Seventekin ve Özdoğan, 2008).



Şekil 2.23 Plazma etkisiyle meydana gelen aşılama (Karahan, 2007)

2.5.5. Çapraz Bağlanma

Çapraz bağlanma, plazma işlemi sırasında polimer yapısında meydana gelen parçalanmalar sonunda oluşan reaktif grupların etkileşimi sonucu oluşmaktadır. Çapraz bağlanmalar sonunda polimer zincirleri bağlanıp üç boyutlu bir ağ oluşturmaktadır. Bu işlem için işlem gazında karbon, silisyum veya kükürt gibi bağ yapıcı atomların kullanılması gerekmektedir (Şekil 2.24). Çapraz bağlanma seviyesi basınç, gaz akışı, uygulanan elektriksel güç gibi işlem parametrelerine bağlı olarak değişmektedir (Karahan, 2007; Leboeuf, 2009).



Şekil 2.24 Plazma etkisiyle meydana gelen polimerizasyon (Karahan, 2007)

2.6. Plazma Teknolojisinin Kullanım Alanları

İnsan vücudunun birçok bölgesinde, çok çeşitli mikroorganizmalar bulunur ve taşıyıcı ile hastalığa neden olmayacak şekilde uyum içerisinde. Aynı zamanda vücudumuzu saran tekstil ve deri ürünleri, deri üzerinde birçok mikroorganizmanın yaşaması için gerekli olan ortam şartlarını sağlamaktadır. Deri konfeksiyon mamulleri; protein içerikli bir materyal olması, geniş yüzey alanı ve nem tutma özelliğine sahip olduğundan mikrobiyal büyüme için mükemmel ortam oluştururlar. Bu şartlar, mikroorganizmaların biyofilm oluşturmaya ve hızla gelişmesine olanak sağlar. Hızla gelişen mikroorganizmalar, kötü kokulara, görüntü ve renk bozukluklarına, çirkinleştirici lekeler vb. sorunlara yol açabilir. Bu durum bir ürünü hijyenik ve estetik bakımlardan kullanılamaz hale getirebilir. Mikrobik kirlenmeye maruz kalan ürünlerin tüketici sağlığı için potansiyel bir tehdit oluşturması da buradaki diğer bir önemli konudur (Studer et al., 1999; Thiry et al., 2001; Toprakkaya vd, 2003).

Antimikrobiyal madde, bakteri, küf, maya ve mantarlar vb. mikroorganizmaları öldüren, büyümelerini veya üremelerini engelleyen doğal, sentetik veya yarı sentetik bir madde olarak tanımlanabilir. Dünya üzerinde mikroorganizmaları öldüren binlerce kimyasal madde bulunur. Ancak deri endüstrisinde kullanılacak bir antimikrobiyal madde, sadece mikroorganizmaları öldürmekle kalmamalı, aynı zamanda insan ve çevre bakımından güvenli olmalı, derinin diğer özelliklerini eksi yönde etkilememelidir. Antimikrobiyal maddeler, uygulamadan sonra yüzeyden yayılarak uzaklaştıklarından dolayı, deri yüzeyi üzerindeki aktif madde miktarı zamanla azalır ve etkin olamayacakları seviyeye iner. Bu durumda, mikroorganizmalar bu antimikrobiyallere karşı direnç kazanarak bağışıklık kazanırlar. Bağ yapmayan antimikrobiyal maddeler, genellikle spesifik organizmalara karşı etkilidir, geniş bir spektruma sahip değildir, diğer bir deyişle, sadece birkaç bakteri türüne karşı etkilidirler veya tüm bakterilere etki gösterebilirler bile, küf, maya ve mantarlara karşı etkili değildirler. Güvenlik ve toksikolojik açıdan bağ yapmayan antimikrobiyallerin kimyasal yapısı önemlidir. Antimikrobiyal bitim işlemleri, stabilite gereksinimlerine uyum sağlamalı ve tüketici sağlığına karşı bir risk oluşturmamalıdır. Bu aktif madde, yıkamayla uzaklaşmamalı ve kuru temizlemeye dayanıklı olmalıdır (Mucha et al., 2002; Lindemann et al., 2000; Toprakkaya vd, 2003).

Kimyasal yöntemlerde kullanılan maddeler, uygun konsantrasyonlarda mikroorganizmaları öldürme veya üremelerini durdurma kapasitesinde

olduklarından, kullanılma amaçlarına göre seçilir. Uygulanacak maddenin yapısı, etkilenmesi istenen mikroorganizma tipleri ve çevre şartları, sıcaklık, pH konsantrasyonu, uygulama süresi ve organik maddelerin varlığı, kimyasal ajanın aleyhine etki edebilirler. Oksitleyici maddeler, aldehitler, halojenler ve peroksi bileşiklerini kapsar ve öncelikle mikroorganizmaların hücre zarını etkiler. Koagülantlar, ağırlıklı olarak alkollerdir, değiştirilmez şekilde protein yapılarını denatüre ederler. Halojenler, isotiazolar ve peroksi bileşiklerini kapsayan radikal oluşturucular, serbest elektron varlığından dolayı, yüksek reaktiviteye sahip maddelerdir, hemen hemen tüm organik yapılarla özellikle amino asitlerdeki okside olan tiollerle tepkimeye girer. Çok düşük konsantrasyonlarda bile mutasyon ve dimerizasyonu tetiklediklerinden dolayı radikal oluşturucular nükleik asitlere karşı özel bir risk oluştururlar. Dörtlü amonyum bileşikleri, biguanitleri, amin ve glukoprotamin, polikasyonik, gözenekli ve emici özellikler gösterir. Bu maddelerle işlem gören lifler, mikroorganizma hücre zarına bağlanır ve zarın penetrasyonu ve hücrenin bozulması sonucu lipopolisakkarit yapılar dağılır. Kullanılan metalik bileşiklerin bir çoğu, özellikle farklı gümüş bileşikleri günümüzde oldukça popülerdir. Genellikle kompleks oluşturan metalik bileşikler, aktif enzim merkezlerinin engellenmesine neden olur. Bu oligodinamik etki olarak tanımlanır. En etkilisi kadmiyumdur ve bu bileşiği sırasıyla gümüş, pirinç, bakır ve cıva takip eder. Altın, platinyum, demir, alüminyum ve çinko ile bu etki oluşmaz. Gümüş içerikli ürünlerin bakterilere karşı etkilidir ancak mantarlar ve küflere karşı etkinlikleri iyi değildir. Dörtlü amonyum bileşikleri ve triklosan esaslı ürünler, bakteriler, küfler ve mantarlara karşı gümüşten daha etkilidir. Bununla beraber gümüş, poliestere ürünlerde kullanılabilirken diğer ürünler kullanılamaz. Yengeç kabuklarından elde edilen kitin türeviden olan Kitosan gibi doğal ürünler de çok sık kullanılmaktadır. Bakteri, mantar ve virüslere etkilidir. Kitosan durumunda, protonize olmuş amino grupları bakterinin negatif yüklü hücre yüzeyi ile glikoz halkalarına bağlanır. Bakteriyel hücre zarı üzerinde polikasyonik etkinin n-alkillenmiş polivinilpiridinden geldiği bilinmektedir. Teknolojik olarak kullanışlı olmalarına karşın, diğer birçok antimikrobiyal orta derecede biyosidal özelliktedir (Gülçin ve Dülger, 1993; Gans, 1999; Menezes, 2002; Holme, 2002; Toprakkaya vd, 2003).

Bir maddenin, üzerine düşen ışığı kısmen veya tamamen absorplaması (tutması) ya da tümünü yansıtması sonucu oluşan görüntü ayrıcalığına renk denir. Başka cisimleri, özellikle dokuma endüstrisi ürünlerini ve çeşitli lifleri renklendirmede kullanılan maddelere boyar maddeler adı verilir. Her renkli madde boyar madde değildir. Bir maddenin boyar madde olabilmesi için

yapısında renk oluşturan kromofor ile rengi koyulaştıran ve boyamada yardımcı olan okzokrom gruplarının bulunması gerekir. Bir boyar maddede aranan diğer özellikler ise dokuma ve liflere kolayca uygulanabilmesi, boyama işleminden sonra uçmaması, suya, kimyasal maddelere ve ışığa karşı dayanıklı ve kolayca uygulanabilir olmasıdır. Deri boyar maddeleri suda çözünen bileşiklerdir. Görünür ışığı absorbe ederler ve yansıtırlar. Bu özellikten renk meydana gelir. Boya maddeleri sulu çözeltide az ya da çok oranda molekül büyümesine uğrarlar. Flottede çalışırken genel bir kural olarak sıcaklık artışı molekül büyümesini azaltır. Asit boya maddelerinde genellikle molekül büyümesi azdır, sıcaklık 40–50 °C ye çıktığında molekül büyümesi ortadan kalkar. Deri boyamada kullanılan boyar maddeler; çözünürlük, aside, alkalilere, su sertliğine, yağlama maddelerine dayanıklılık, yüzey ve kesitte homojen boyama, deriye bağlanma hızı, diğer boyalarla kullanılabilme, ışık, çözücü, ter, PVC (migrasyon), kimyasal temizleme, su ve su damlası haslığı, zımparalama haslığı gibi özellikleri dikkate alınarak değerlendirilir (Toptaş, 1993; Sarı, 2001; Megep, 2009).

Suda çözülebilen boyar maddeler, tuz teşkil edebilen grubun iyonik yapısına göre üç alt gruba ayrılırlar: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik(-SO₃-) kısmen de karboksilik (-COO-) asitlerin sodyum tuzlarını (-SO₃Na), (-COONa) içerirler. Renk anyonun mezomerisinden ileri gelir. Asit boyar maddeler kimyasal yapıları bakımından asit boyarmaddeler grubuna girer. Genel formülleri BM-SO₃Na (BM: boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyar maddeler, molekülde bir veya birden fazla -SO₃H sülfonik grubu veya -COOH asit grubu içerirler. Boyar kısım asit yüklüdür Bu boyar maddelere, asit boyar maddeler verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik ortamda yapılması ve hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal kompleks ve reaktif boyarmaddelerde asit yapıdadır; fakat farklı yöntemler ile boyama yaptıklarından asit boyarmaddeler sınıfına girmezler. Asit boyalar duru tonlarda parlak boyama yaparlar. Asidik boyaların dezavantajı yaş sürtme, ter ve yıkama haslıklarının düşük olmasıdır. Bazı boyalar metal iyonlarıyla birleşerek çözünmez renk bileşiklerini meydana getirirler. Bu boyalara metal kompleks boyalar adı da verilir. 1:1 metal kompleks boyaları deri yüzeyinde homojen boyama yaparlar, ışık haslıkları çok iyidir. Kendi gurubu içinde kombine edilebilirler. pH 5' in üzerinde, yüksek sıcaklıklarda ve uzun boyama sürelerinde kullanılmamalıdır. 1:2 metal kompleks boyalarının ışık haslıkları çok iyidir, deri yüzeyinde belirgin ton farklılıkları yapmadan boyarlar. Sırça ve et tarafını aynı oranda boyarlar. Bu boyalarla kesit boyamak çok zordur, kuvvetli ve parlak boyama yapmazlar. Bu boyaların olumsuz yönleri, önce pH 6 civarında asit

boyalarla kesit boyayıp bu boyalarla yüzey boyama yapılarak giderilebilir (Otto, 1978; John, 1996; Puntener, 1998; Tremlett, 1999, Hansa, 1999).

Renksiz atıkların deşarjı gittikçe artan renk standartlarıyla önem kazanmaktadır. Fakat komplike yapıdaki renk verici maddeleri içeren atıkların renksizleştirilmesi zorlaşmıştır. Tek başına bir proses renk giderimi için yeterli olmamakta, birkaç prosesin birleşimi kullanılmaktadır. (Kimyasal- kimyasal, kimyasal- biyolojik, kimyasal- fiziksel) Renksizleştirme prosesi sırasında ortaya çıkan yan ürünler de bazen ana bileşiklerden daha zararlı ve toksik özellikte olabilir. Tekstil ve deri endüstrisinde, renk bitirilmiş ürüne uygulanan boya ve printleme işlemi sonucu elde edilir. Atık sularda çoğunlukla fiske edilememiş boya bulunur. EPA toksik tahlil çizelgesine göre yaklaşık yıllık olarak dört farklı türden 2200 kg zararlı boya atılmıştır. Organik içeriklerinin dışında boyaların 0,1 den düşük BOD/COD oranları vardır. Bu da biyolojik olarak zor bozunduklarını gösterir. Renkli atıkların deşarjı renk standartlarının artmasıyla önem kazanmıştır. Fakat rengi sağlayan komplike yapıdaki bileşikler renksizleşmeyi zorlaştırmıştır. Tek başına bir proses renk gidermek için yeterli olmamaktadır. Bu proseslerin kombinasyonu (kimyasal-kimyasal, kimyasal-biyolojik, kimyasal-fiziksel) genelde atıkların renksizleştirilmesinde kullanılır (Hansa et al., 1999; Özdemir, 2008).

Günümüz deri endüstrisinde boyama prosesinde kullanılan yöntemler; istenilen boyama işlemini gerçekleştirmesine karşın sektör; hem daha kaliteli ve farklı özellikler kazandırabilecek(antibakteriyel, vb) deri üretimi hem de çevreye bırakılan boyarmadde içerikli atık suların azaltılabilmesi için deride boya tüketiminin arttırılmasına yönelik çalışmalara ihtiyaç duymaktadır. Yeni bir teknoloji olan plazma teknolojisi deri sektörünün olası problemlere ışık tutabilecek potansiyeli mevcuttur ve bu teknolojisi günümüzde çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bunların en başında; Tıp, Kimya, Tekstil, Atık Arıtma Sistemleri ve Biyoloji gibi alanlar gelmektedir. Bu alanlarda yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

UV ve kimyasal reaktiflerin karışımı olan gaz desarj plazma; gram negatif bakterilerinden biri olan Chromobacterium violaceu biyofilmlerinin yok edilmesi sağlanmış ve plazmanın alternatif bir sterilizasyon metodu olduğu sonucuna varılmıştır (Joaquin et al., 2009).

Mikro dalga ile indüklenmiş argon gazı içerikli atmosferik basınç plazma ile gram pozitif ve gram negatif bakterilerinin biyofilmleri 20 sn 'den az bir sürede ve planktonik bakterilerinin biyofilmlerini ise 5 sn de uzaklaştırdığı gözlenmiştir (Lee et al., 2009).

Helyum ve hava karışımı soğuk plazma ile yapılan çalışmada Escherichia coli bakterisi için dezenfeksiyon sağlanmıştır ve sıcaklığa dayanıklı olmayan materyallerin dezenfeksiyonu için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Sladek and Stoffels, 2005).

Listeria innocua bakterileri ile yapılan çalışmada gıda sektöründe kullanılan tekstil ürünlerinde antimikrobiyal özellik kazandırmak için gümüş ile kaplanmış tekstil ürünlerinin dayanımını; yıkama ve sürtme haslıklarını arttırmak için plazma teknolojisiinden yararlanılmıştır. Gümüş partikülleri (10–100 Å) polyester ve pamuklu kumaşlara plazma teknolojisi ile yüklendirilmiştir. Mikrobiyal popülasyon da azalmalar görülmüş ve yıkamalarla bile gümüşün uzaklaşmadığı sonucuna varılmıştır (Chadeau et al., 2010).

Vakum plazma kronik yaraların dezenfeksiyonu için kullanılmıştır. Çalışmada geniş bir yaranın bulunduğu bölgedeki bakterilerin azaltılması sağlanmış ve dokuya herhangi bir zarar vermeden bakterilerin gelişimini uzun süreli olarak engellediği gözlenmiştir. Böylelikle vakum plazma yaraların kısa sürede iyileşmesinde rol oynamıştır (Nosenko et al., 2009).

Doğal ve toksik olmayan bir biyopolimer olan kitosan antimikrobiyal özelliğinden dolayı çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Açık hava plazması ile eklenmiş Kitosan polimeri ve oligomeri içerikli naylon tekstillerinin özellikleri değerlendirilmiştir. 3 kez 26 m/min hava plazmasına maruz bırakılan tekstiller sadece antibakteriyel etkisi göstermemiş bununla birlikte naylon kumaşların hidrofilitesinde iyileştirdiği gözlenmiştir (Tseng et al., 2008).

Dokusuz cerrahi elbise kumaşlarının kullanıldığı çalışmada; antimikrobiyal finisaj ve florakarbon içerikli plazma ile kumaşlar iyileştirilmiştir. İyileştirilmiş örneklerin fiziksel ve fonksiyonel karakteristik değişimleri değerlendirilmiştir. İyileştirilmiş kumaşlar; yüksek derecede suya ve kana karşı dayanıklılık göstermiştir. Ayrıca Staplylococcus aureus bakterileri için plazma ile iyileştirilmiş örneklerde inhibisyon zonu gözlemlenirken iyileştirilmemiş örneklerde gözlenmemiştir. Bu çalışma; florakarbon içerikli plazma ile

iyileştirilmiş cerrahi kumaşların mikropalara karşı iyi bir dayanım gösterdiği sonucuna varılmıştır (Virk et al., 2004).

10-60 W güçte ve 27.12 MHz radyo frekansında Argon gazı içerikli atmosferik basınç soğuk plazmaya maruz bırakılan sıcaklığa karşı hassas olan materyallere uygulanmıştır. OES'de $-OH$ ve $-NO$ radikalleri plazma etkisi sonucunda oluşmuştur. Antimikrobiyal etkisi *Bacillus atrophaeus* spores ve *Escherichia coli* bakterilerine karşı değerlendirilmiştir ve önemli derecede etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Brandenburg et al., 2007).

Keten içerikli kumaşlar ile yapılan çalışmaların finisajında oksijen ve azot içerikli plazma kullanarak ve İyonik boyalar, metal tuzlar, nano boyuttaki metal ve oksitleri, kuarterner amonyum tuzları veya antibiyotikler ile iyileştirerek UV koruma ve/veya antibakteriyel fonksiyonlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Anti bakteriyel etki; bakterilerin türüne göre, metal tuzların konsantrasyonu ve çeşidine göre farklılıklar gösterirken; Ag, TiO_2 veya ZrO içerikli ve plazma işlemine maruz bırakılmış kumaşlarda dikkate değer etki göstermiştir. Antibiyotik ve Cholin klorid yüklü plazma işlemine maruz kalmış kumaşların ise kendi antibakteriyel etkileri iyileşmiştir. Plazma ile iyileştirilmiş kumaşların İyonik boyalar, metal iyonlarının yükü, iyonik boyaların konsantrasyonuna ve yapısına göre UV korumaları geliştirilmiştir. Ayrıca hem UV koruma hem de antibakteriyel etkileri 10 kez yıkamadan sonra uzaklaşmamıştır (İbrahim et al., 2010).

CO/PES kumaşların antimikrobiyal kalitesinin artırılması hedeflenen çalışmada; gümüş yüklü ve DBD plazma uygulanmış kumaşlar Laboratuvar koşullarında *S. aureus*, *E. Coli* ve *C. albicans* bakterilerine karşı değerlendirilmiştir. 1 gram kumaşın 0.135 mmol gümüş bulunmuş ve plazma ile iyileştirilmemiş kumaşlara göre absorplanan gümüş miktarında artış gözlenmiştir. Bu durumla orantılı olarak antibakteriyel etki de ortaya çıkmıştır (Kostic, 2008).

Termal plazma insan ve hayvansal dokuların iyileştirmesinde geniş aralıklarla kullanılmasına karşın aşırı sıcaklıklar dokuların zarar görmesine sebebiyet vermektedir. Çalışmada oda sıcaklığında ve basınçta dokulara zarar vermeden doku ve kan strelizasyonu araştırılmıştır. Değişken elektrotlu dielektrik bariyer plazma ile doku ve hücrelerin zarar görmesi azaltılmıştır (Fridman et al., 2006).

Saf viskoz tekstil ile yapılan çalışmada; viskoz 5 sn süre ile hidrojen, oksijen ve azot plazma işlemlerine maruz bırakılmış ve hidrojen plazma ile oksijen içerikli fonksiyonel gruplarda azalmalar görülür iken azot ve oksijen içerikli plazma uygulamalarında fonksiyonel grupların miktarlarında artışlar gözlenmiştir (Vesel et al., 2010).

Poliamit kumaşların hidrofilitei, asit ve katyonik boyarmaddeler ile boyanabilirlikleri, yüzeyin morfolojik ve fiziksel-kimyasal değişimi üzerine plazma parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Argon ve hava plazma işlemi poliamit kumaşların yüzey aktivasyonu için kullanılmıştır. Plazma işlemi görülmüş poliamit kumaşların hidrofilliklerinde artma sağlanırken, asit ve bazik boyarmaddeler ile boyanabilirliklerinde de iyileşme sağlanmıştır. Ayrıca boyanmış kumaşların haslık değerlerinde artış olmuştur (Yaman, vd., 2009).

Plazma ile yapılan bir başka çalışmada farklı tekstil lifleri ile plazma iyileştirmesi yapılmıştır. Yün morfolojisinin karışık yapısı; yüzey ile etkileşimleri etkilemektedir. Üst üste binmiş durumda olan kutikula hücreleri; yüzeyde bulunan yağ asitleri disülfid bağları ile çapraz olarak bağlandıkları için yünün yapısını oldukça hidrofobik yapmaktadır. Öte yandan hidrofobik özelliğini; sulu ortamdaki mekanik etki ile azaltmaya çalışmak yünün keçeleşmesine sebep olmaktadır. Plazma işlemine maruz bırakılmış yün liflerinde; yağ asitleri okside edilerek çapraz bağ yoğunluğu ve hidrofob karakteri azaltılırken hidrofilik karakteri artmaktadır ve boya tüketimlerini iyileştirmektedir. Pamuk lifleri ile yapılan plazma uygulamasında ise; oksijen gazı kullanıldığında yün liflerindeki gibi artış gözlenirken hekzametildisiloksan (HMDSO) ile yapılan denemelerde kontak açısı 130° gibi yüksek değerlere ulaşmakta ve hidrofobluk önemli derecede artmaktadır. Polietilen tereftalat (PET) liflerinde ise etilen içerikli plazma sonrasında adhezyon kuvveti 1 den 2.5 N/mm ye artmaktadır. Poliamit lifleri yüksek performanslı lifler olmasına karşın hidroliz eğilimi gösterirler. Hekzafloretan /hidrojen plazmaya maruz bırakılan poliamit lifleri % 85 H₂SO₄ 'de (20 saat oda sıcaklığında) dayanım göstermiştir (Höcker et al., 2002).

Keten üzerinde argon ve oksijen gazı içerikli vakum plazma iyileştirmeleri farklı desanj güç ve zaman uygulanmıştır. Yüzey morfolojisi ve lif özellikleri ve kumaş özellikleri analitik metotlar ile araştırılmıştır. Oksijen içerikli kumaşların yüzeyinin beyazlığında artışlar gözlenmiştir. Ayrıca Oksijen plazmanın gücün ve zamanın artışına bağlı olarak -CH, -CO, -C=O, -COOH- bağlarında artışlar gözlenirken Argon plazmanın -CH bağlarında artış gözlenmiştir diğer -CH, -CO,

-C=O,-COOH- radikallerinde önemli değişimler gözlenmemiştir. Yün liflerinin atmosferik plazma etkisi altındaki değişimlerini incelemişler, hidrofilite ve boyanabilirlik değerlerinde artış olduğunu bu etkinin lif yüzeyinin kısmen değişim göstermesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir (Berlin et al.,1983).

Pamuk ve Poliamit içerikli kumaşların yüzey özelliklerinin iyileştirmek için Hekzametildisilan (HMDS) ve Hekzametildisilikon (HMDSO) gazı içerikli plazma polimerizasyonundan yararlanılmıştır. FTIR Sonuçlarına bakıldığında Herhangi bir yardımcı kimyasal ve su kullanılmadan kumaşlarda Si-O-Si, Si-CH₃, Si-H grupları ortaya çıkarmıştır. Bu gruplara kumaşların suya karşı dayanımlarını arttırır iken yanmaz özelliklerinin geliştirilmesini sağlamıştır (Kılıç, vd., 2009).

İpek çok pahalı bir tekstil materyali olmasına karşın ham ipeğin yapışma özelliği gibi problemlerle karşılaşmaktadır. Bu problemi önlemek için kimyasallarla geleneksel işlemler yapılmasında karşın çevreyle dost değildir. Yapılan çalışmada ipeğin yapışmama özelliğini iyileştirmek için 80Pa, 60W, 5–10 dak ve argon gazı içerikli çevreyle dost plazma teknolojilerinden yararlanılmıştır. İpekte geleneksel yöntemle göre su ve kimyasal kullanılmadan plazma işlemi ile yapışmama etkisinin önemli derecede geliştiği sonucuna varılmıştır (Long et al, 2008).

İpekle ilgili bir başka çalışmada ipeğe plazma işlemi ile hidrofobluk kazandırılması üzerine yapılmıştır. İpek 0.005, 0.05,0.5 ve 1 Torr basınçlarında; 25, 50 ve 75 W RF güçlerinde; 1-5 dakika sürelerinde ve SF₆gazı içerikli plazma işlemine maruz bırakılmıştır. Sonuçlara bakıldığında ipeğin yüzeyindeki florin/karbon oranı arttığı için ipeğe hidrofobluk kazandırılmıştır. Ancak ipek molekülünün zincirindeki karbon/oksijen gruplarında küçük bir azalma olduğu sonucuna varılmıştır (Hodak et al, 2008).

Polyester dokusuz yüzeylerin dispers ve asit boyarmaddeleri ile boyanma özelliklerini geliştirmek amacıyla farklı çalışma koşullarında He, N₂ ve O₂ gazları ve karışımları kullanılmıştır. Plazma işlemleri ile poliester dokusuz kumaş yüzeyinde oluşan fonksiyonel grupla nedeniyle asit boyarmaddeler ile boyanabilirliğin arttığı; oksijen daha reaktif olduğu için renk koyuluğu, derinliği ve parlaklığının daha fazla olduğu belirtilmiştir. işlem boyama suresinin ve banyo sıcaklığının artması ile işlemli ve işlemsiz numuneler arasındaki farkın azaldığı belirtilmiştir (Zhao et al., 2003).

Polyester kumaşların hidrofilik özelliklerini iyileştirmek için 3-90s, 75Pa, 200W, O₂ ve N₂ gazı içerikli plazmaya maruz bırakılmıştır. C-O, C=O, O=C-O grupları plazma süresinin artması ile artmış ve buna bağlı olarak kontak açıları 75°den 20-25°'ye düşmüştür (Vesel, 2008).

Yünlü materyallerin terbiyesinde plazmanın en fazla kullanıldığı alan, yünlü materyallerin çekmezlik bitim işlemidir. Oksijen plazma işlemi yünlü kumaşların mukavemetini etkilemeden materyalin ağartılmasında ve çekmezlik bitim işleminde kullanılabilir (Lee and Pavlath, 1972).

Yünlü kumaşların asit boyarmaddeleri ile basılabilirliğini sağlamak için çevre açısından güvenli bir işlem olan plazma ile ön işlem yapılmıştır. Örme yünlü kumaşlar, argon ve hava atmosferik plazma ile işlem görmüş ve basılabilirliği açısından değerlendirilmiştir. Baskı işlemi iki farklı reçete ile farklı buharlama koşullarında değerlendirilmiştir. İşlemsiz ve plazma işlemlili yünlü kumaşlar, morfolojik değişimleri kıyaslamak için SEM ile analiz edilmiştir. Sonuçlar, atmosferik plazma işleminin lifin hidrofilitasını geliştirdiği, baskı patının daha az tüylü yüzeye adhezyonu ve penetrasyonunu kuvvetlendirdiğini göstermiştir. Baskı patının artan penetrasyonu ve azalan tüylülüğü, daha düşük buharlaşma sürelerinde dahi ıslatıcı olmaksızın daha yüksek renk verimine yol açmıştır. Hava ve argon plazma işlemlili kumaşlar özellikle uzun süreli işlem koşullarında daha yüksek ışık haslığı değerleri vermiştir (Özdoğan vd., 2009).

Termal plazma; organiklerin ve inorganiklerin vitrifikasyonunda, tehlikeli sıvı ve gazların pirolizinde, katı atıkların sıkıştırılmasında, atıkların tekrar kullanılması için atıksal iyileştirmeler gibi birçok atıklar ile ilgili alanlarda günümüzde kullanılmaktadır. Piroliz ile plazma birleşmesi tıbbi atıkların imhasında plazma pirolizdir. Aşırı sıcaklık organik materyalleri başlıca hidrojen ve karbon monoksit olmak üzere orta derecede yakıt gazlarına dönüştürmektedir. Asidik materyaller yakma prosesiyle ortadan kaldırılır ve inorganik materyaller cam ya da cam haline getirilerek geri kazanılır. Proseste atıkların bütün tehlikeli tipleri ağırlıkça %80 hacim olarak %90 oranında azaltılmasıyla sonuçlanmaktadır (Conner et al., 1998).

Ayrıca ozon içerikli DBD plazmada; atık suların dekolorizasyonu, ozon reaktivitesi sayesinde suların kirlilik yükünün yada içme sularının iyileştirilmesinde kullanılmaktadır (Mok et al., 2008).

Bir başka plazma teknolojisi de katı atıklar; 2000 °C den itibaren reaktör içerisinde iyonlaştırılarak plazmaya dönüştürülmekte ve reaktör içerisindeki ateşleyici plazma atığın yüksek sıcaklığa çıkmasına sebep olur. Bu klasik bir yanma değildir. İçerisinde oksijen bulunmayan bir ortamda kısa sürede meydana gelen sıcaklıkta NO yanması ve NO'in ikinci kimyasal reaksiyonları meydana gelir. Bu sistemde kentsel atık, endüstriyel atık, tıbbi atık, zehirli atık, arıtma çamuru gibi atıklar değerlendirilebilmektedir (Tankut vd., 2011).

Nano teknolojide önemli bir yeri olan karbon liflerinde ise atmosferik plazma oksidasyonunun karbon liflerin ıslanabilirliğine (hidrofilite) etkisini belirlemek için su teması açısındaki değişim incelenmiştir. Oksijen plazma yüzey işlemi sonucunda karbon liflerin hidrofilitesinin ve yüzey enerjilerinin arttığı görülmüştür. Bu durum, lif/matris ara yüzey dayanımının artabileceğine, dolayısıyla da kompozit malzeme mekanik özelliklerinin iyileşebileceğine işaret etmektedir. Ayrıca, liflerin plazma oksidasyonuna maruz kalma süresi arttıkça, temas açılarının azaldığı ve yüzey enerjisinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum, oksidasyon süresinin optimize edilmesi gereken önemli bir proses parametresi olduğunu göstermektedir (Erden ve Yıldız, 2009).

PU kaplanmış deride oksijen gazı ile yapılan plazma iyileştirilmesine tabi tutulmuştur. Yapılan çalışmanın SEM görüntülerinde; plazma işlemine maruz bırakılmamış derinin kaba cilt yapısı plazma süresinin arttırılması ile düzgünleşmiştir. FTIR sonuçlarına bakıldığında plazmanın süresi artması ile 2850 ve 2960 cm^{-1} piklerini temsil eden metilen ve metil gruplarında azalma gözlenir iken 2250 ve 2400 cm^{-1} piklerini temsil eden alkil grubu piklerinde artış gözlenmiştir. Bu sonucun yüzeydeki moleküllerin kırılması ve derinin üçlü heliks zincirinden ayrılan gruplar olduğu düşünülmüştür. Ayrıca sürenin artması ile adhezyonu arttığı ancak kontak açısının düştüğü ve optimum plazma iyileştirmesi için dakikada 0.05 litre oksijen gazının yeterli olacağı sonucuna varılmıştır (Seul et al., 2005).

Deri üretim proseslerine uygun şekilde geliştirilmiş pilot soğuk plazma teknolojisi kullanılarak yapılan çalışmada; fülörlanmış ve silikon gazları karışımı ve organoksilen gazlarının vakum plazmada derilere kalıcı su geçirmezlik özelliğinin kazandırılabilirdiği sonucuna varılmıştır (Riccardi and Bella, 2004).

Deriler %60 Argon gazı ve %40 Oksijen gazı içerikli plazma teknolojisine 200s ve 1000s arasında maruz bırakılmıştır ve SEM görüntüleri incelenmiştir.

Sonuçlara bakıldığında; plazma iyileştirmesi yapılmamış derilerin gözenek çapları 200-300µm ve derinliği 400µm olduğu saptanırken plazma uygulamasından sonra gözeneklerde genişleme ve derinliklerde azalma gözlenmiştir. Ayrıca plazma süresinin artması ile derilerde dışarıdan gelen safsızlıklara rastlanmıştır (Osin et al., 1998).

Napa crust derilere; boyama, su geçirmezlik ve yağ sürtme haslıklarını geliştirmek için vakum plazma işlemi uygulanmıştır. 10Torr, 30W, 120s de He/O₂ (%80/%20) gaz karışımı kullanıldıktan sonra derilerin finisaj özellikleri incelenmiştir ve derilerin plazma uygulanmadan yapılmış finisajlarında gözeneklerin bir kısmı kaplanırken plazma uygulandıktan sonra gözeneklerin tamamen kaplanmıştır. Ayrıca plazma uygulandıktan sonra şişme ve gevşeme gözlenmiştir. 1Torr, 10W, 120s de CF₄ gaz karışımı kullanıldıktan sonra derilerin su geçirmezlik özellikleri incelenmiştir. Derilerin kontak açıları önemli derecede artmış ve su damlası formunu korumuştur. Ayrıca su ile lekelenmeye karşı deriler incelendiğinde derilerde herhangi bir dekolorizasyona rastlanmamıştır. Yağ sürtme haslıklarında ise derilere plazma uygulanmadan önceki sonucu 1 değerinde iken önce He/O₂ karışımı yapılmış üzerine taban ve top katları atılmış ve üzerlerine CF₄ plazma yapılmış derilerin haslıkları 3 değerine çıkmıştır. Böylece derilere önce hidrofilite kazandırılarak finisaj katlarının adhezyonları arttırılmış ardından CF₄ plazma ile hidrofobite kazandırılarak suya karşı dayanım elde edilmiştir (Choi et al., 2003).

Derinin su buharını geçirgenliğini iyileştirmek için PU(Poliüretan)ile kaplanmış deriler oksijen plazma işlemine tabi tutulmuştur. SEM görüntüleri incelendiğinde derilerin bütünsel olarak yüzeyinde kayda değer bir hasar gözlenmemiştir. XPS sonuçlarında ise deri yüzeyinde oksijene bağlı olarak ekstra (-C-O- and -C=O) grupları ortaya çıkmıştır. Bunun sonucu olarak derilerin kontak açıları azalmış ve hidrofilitesi artmıştır. Dolayısı ile derilerin su absorpsiyonu iyileşmiştir. Ayrıca kopma mukavemeti gibi derilerin mekaniksel özelliklerinde plazma işleminin önemli bir zararı gözlenmemiştir. 120 saniye sonundaki oksijen plazma iyileştirmelerinde derilerin bir gün içindeki su buharı geçirgenlikleri; poli üretan kaplanmış derilerin 611g/m² den 889 g/m² 'ye, finisajlı yarma derilerin 324 g/m²'den 441 g/m²'ye ve sentetik deriler 112g/m²'den 157 g/m²'ye arttığı sonucuna varılmıştır (Yi et al., 2010).

3. MATERİYAL VE METOT

3.1. Materyal

Çalışmada 6 adet ticari pikle yerli koyun derisi kullanılmıştır. Diğer çalışma olan anti bakteriyel deri üretimi için ise standart krom tabaklama işlemine uygun şekilde tabaklanmış (%8 Krom) Wet-Blue dana derileri kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Krom Tabaklanmış Derilerin Boyama Aşamasına Kadar Olan İşlentisi

Derilerin boyama işlemine kadar olan reçetesi Çizelge 3.1’de verilmiştir. 3 tekerrürlü olarak yapılan çalışmada; deriler krom ile tabaklanmış ve ardından yağlama işlemine tabi tutularak crusta çekilmiştir.

Çizelge 3.1 Boyama işlemi öncesi kromlu derilerin hazırlanması

İşlem	%	Ürün	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH	Açıklamalar
Tartım						1513g,1536g, 1534g,1498g, 1567g,1546g + %40
Depikle	150	Su	25			
	12	Tuz		15		8 °Bé
	1	Sodyum Formiat		30		
	1	Sodyum Bikarbonat		10 x 3 60	5,2	
Süz						
Sama	150	Su	38			
	2	Sulphirol CF 177				
Soğuk su ile yıkama						

Yağ Giderme	6	Yağ Giderici		60		
	100	Su	35	60		5°Bé
Süz						
Yıkama	100	Su	35	10		3°Bé
Süz						
Yıkama	100	Su	35	10		3°Bé
Süz						
Yıkama	100	Su	35	10		3 °Bé
Soğuk Su ile yıkama						
Pikle	80	Su	25			7 °Bé
	1	Formik Asit		10		
	0.5	Formik Asit		30		
	1	Sülfürik Asit				
	1	Sulphirol CF 177		10		
	%8	Tan Krom SB				Gece Otomatik
Bazifikasyon	1.5	Sodyum Formiat		15		
	1			30	3.9	
Yıkama						
Sehpalama						
Tıraş						
Tartım						1000g,923g, 978g, 986g, 1002g, 1023g +%30
Nötralizasyon	200	Su				
	2	Sodyum Formiat		15		
	1	Sodyum Bikarbonat			5.5	
Süz-Yıkama						
Yağlama	100	Su	50			

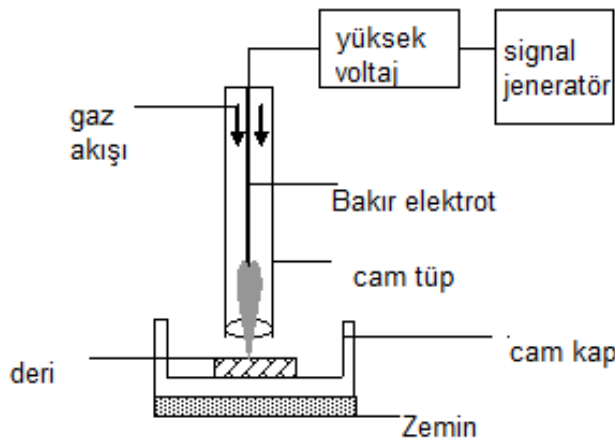
	1	Sulphirol CF 177				
	1	Rinol KS				
	2	Zetanoil MLS				
	1	Ledanol SP				
	1	Synthol NE	60			
	3	Formik Asit		5x3	3.8	
Sehpa						
Askı						
Tav						

* İşlenteide kullanılan kimyasalların içerikleri ek çizelgeler kısmında verilmiştir.

Krom ile tabaklanan pikle yerli koyun derileri crust halde iken kropon bölgelerinin sağ ve sol kanatlarından 4'er tane 10x14 cm² boyutlarda olmak üzere kesilmiştir. Anti bakteriyel deri üretimi için kullanılacak olan Wet-Blue deriler ise 2.5x2.5 cm² olacak şekilde kesilmiştir.

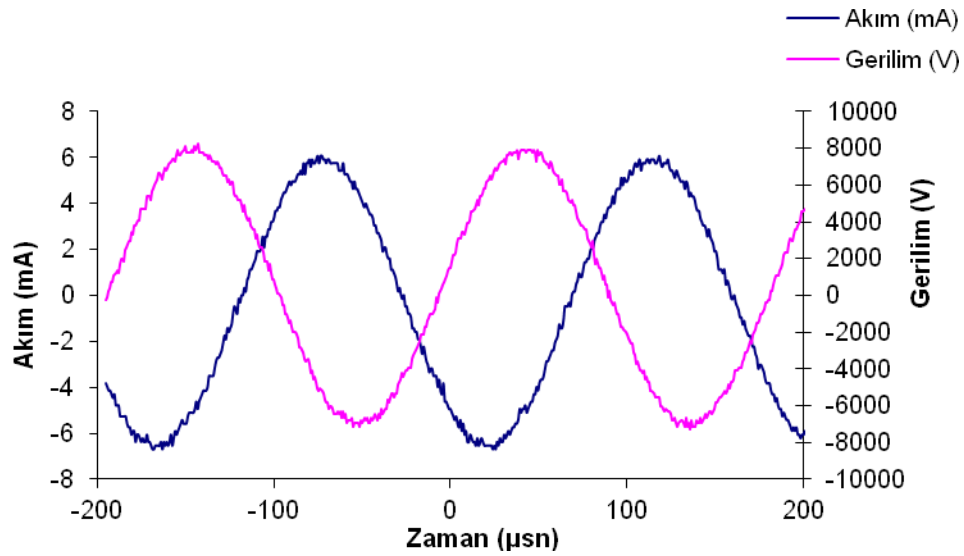
3.2.2. Plazma İşleminin Derilere Uygulanması

Anti bakteriyellik kazandırmak ve boyama prosesini iyileştirmek şeklinde olan bu iki çalışma Şekil 3.1 'de şematik görünümü verilen radyo frekansı ile korona desarj türünde plazma oluşturan laboratuar ölçekli atmosferik basınç plazma makinesinde gerçekleştirilmiştir. Güç kaynağı, kalem çapı, elektrot uzaklığı gibi fiziksel parametreler sisteme göre optimize edildikten sonra plazma işlemi; 5.4 kHz frekansta Argon gazı ile atmosferik basınçta uygulanmıştır.



Şekil 3.1 Atmosferik Basınç Plazma Makinesinin Şematik Görünümü

Diğer parametreler, 21.5 Watt güçte, 16 kV gerilim ve 13.5 mA akımda gerçekleştirilmiştir. Akım-zaman ve Gerilim-zaman grafiği Şekil 3.2 'de gösterilmiştir. Argon gazının akış hızı 11,65 l/min, kalemin iç çapı 10 mm, uzunluğu 13 cm, kalemin kalınlığı 1,9 mm, kalem ağzındaki camın iç çapı 6 mm'dir. Bakır elektrotun uzunluğu 10 cm ve elektrot çapı 2.6 mm olup kalemin merkezine yerleştirilmiştir. Ayrıca kalemin ucunun deriye olan uzaklığı 11 mm'dir. Plazma parametreleri ayarlandıktan sonra plazmanın zamansal etkisini görmek için herhangi bir kimyasal kullanmadan krom ile tabaklanmış boyama işlemi yapılmamış olan Krust ve Wet-Blue derilere Argon gazı içerikli atmosferik basınç plazma işlemi uygulanmıştır.



Şekil 3.2 Boyama işlemi yapılacak derilerin Akım -Gerilim Grafiği

3.2.3. Plazma İşlemi Sonrası Derilerin Boyama İşlemi

10x14 cm² boyutlarında olan deriler boyama işlemi yapılmadan önce tartılmış ve boyama işlemine geçilmiştir (Çizelge 3.2). Boyama işlemi sırasında “Stahl Coriaco Black T” marka ve Colour Index numarası Acid Black 210 olan asit boyar madde ile “Stahl Base Black NA” marka ve Acid Black 172 olan 1:1 metal kompleks boyar madde kullanılmıştır ve krust deriler %4 oranında boyarmadde ile boyanmıştır.

Çizelge 3.2 Plazma Uygulanmış Krust Derilerin Boyama Reçetesi

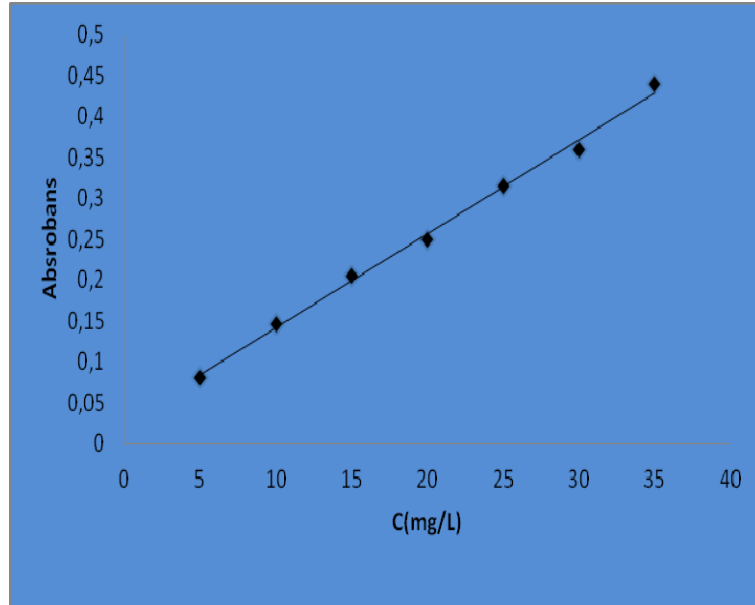
İşlem	%	Ürün	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH
Tartım					
Nötralizasyon	250	Su	35		
	1,5	Sodyum Formiat		30	
	X	Sodyum Bikarbonat		10 x 3 + 60	5.5
Süz -Yıkama					
Boyama	200	Su	45		
	4	Boya		45	
	X	Formik Asit		15	
Süz-Yıka					3.8

3.2.4. Boyarmadde Tüketiminin Spektrofotometrik Olarak Ölçülmesi

Boyama Prosesi sonunda kalan atık banyo floteleri alındıktan sonra derilerin boyar madde tüketimlerini tespit etmek için Shimadzu UV-1601 PC UV-Visible Spektrofotometresinde 1x1x4 cm³ hacminde Helma marka kuvarz küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometrik ölçümlerin yapılabilmesi için öncelikle boya çözeltisinin değişik oranlardaki grafiği oluşturulmuştur (Çizelge 3.3; Şekil 3.3).

Çizelge 3.3 Metal Kompleks Boya Çözeltisinin Değişik Seyreltme Oranlarındaki Absorbans Değerleri

Standart	Konsantrasyon (mg/l)	Absorbans
1	5	0.081
2	10	0.147
3	15	0.205
4	20	0.249
5	25	0.315
6	30	0.359
7	35	0.440



Şekil 3.3 Farklı Oranlarda Seyreltilmiş Metal Kompleks Boya Çözeltilisinin Konsantrasyon-Absorbans Grafiği

Cho and Lewis (2002); Paul et al. (2005); Parvinzadeh (2006), yaptıkları çalışmalarda boyarmadde tüketimini şekil 3.4'de verilen formüle göre hesaplamışlardır.

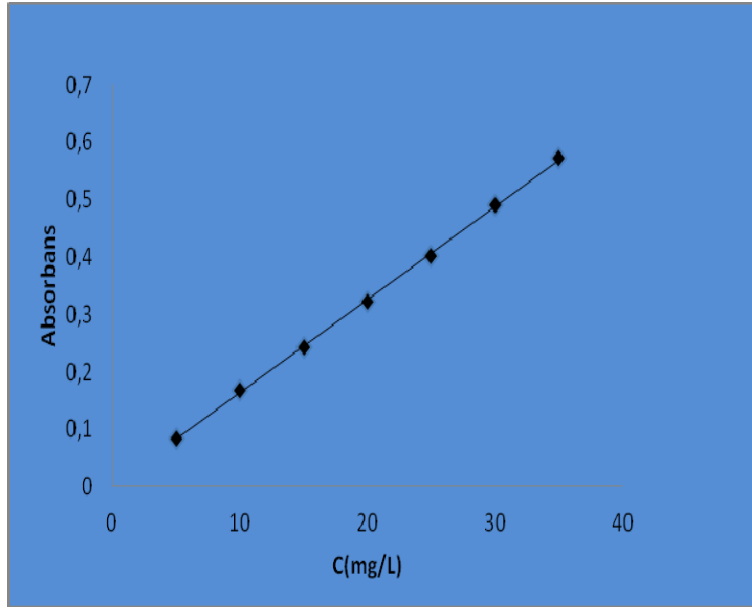
$$\%E = \frac{A_0 - A_d}{A_0} \times 100$$

Şekil 3.4 Boyarmadde Tüketimi Formülü

Burada A_0 boyama öncesinde flöttedeki boya çözeltisinin, A_d ise boyama sonrası flöttedeki boya çözeltisinin absorbans değerleridir. Ölçümler boya çözeltisinin maksimum absorbans (asit boya için $\lambda_{\max} = 465\text{nm}$, metal kompleks boya için $\lambda_{\max} = 575\text{nm}$) gösterdiği dalga boyunda yapılmıştır (Çizelge 3.4, Şekil 3.5).

Çizelge 3.4 Asit Boya Çözeltilisinin Değişik Seyreltme Oranlarındaki Absorbans Değerleri

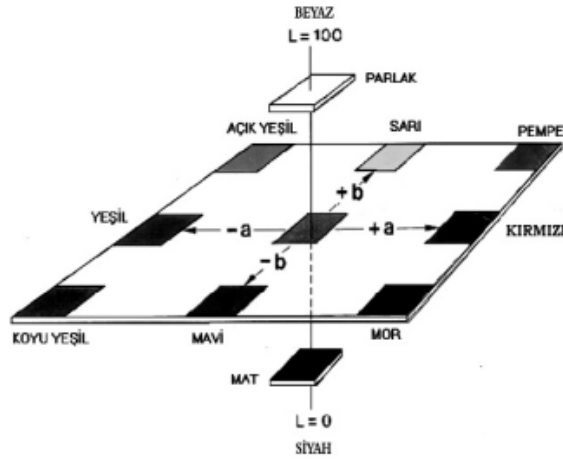
Standart	Konsantrasyon (mg/l)	Absorbans
1	5	0.085
2	10	0.167
3	15	0.242
4	20	0.323
5	25	0.403
6	30	0.491
7	35	0.572



Şekil 3.5 Farklı Oranlarda Seyreltilmiş Asit Boya Çözeltisinin Konsantrasyon-Absorbans Grafiği

3.2.5. Renk Ölçümleri

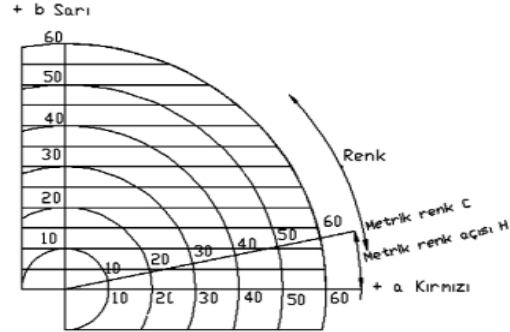
Deri renklerinin ölçülmesinde Konica Minolta CM-508D marka, 8mm çapında ölçüm alanına sahip küresel spektrofotometre kullanılmıştır. Ölçümler CIE 100 standart gözlemci açısı ve CIE standart D 65 ışık kaynağı koşullarında CIELAB koordinat sistemlerine göre yapılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 CIELAB-76 renk sistemi (Göktaş vd., 2006)

Şekil 3.7 'de verilen renk sistemine göre L değerindeki artma parlaklık/beyazlık artışını, L değerindeki azalma parlaklık/beyazlık azalışını ifade

etmektedir. $+a$ değerindeki artış kırmızı, $-a$ yönündeki artış yeşil, $+b$ değerindeki artış sarı, $-b$ yönündeki artış mavi renk artışını göstermektedir. C ve H değerleri ise sırasıyla; C metrik renk, H ise metrik renk açısını göstermektedir (Göktaş vd., 2006).



Şekil 3.7 CIELAB-76 renk alanları ve renk sistemleri (Göktaş vd., 2006).

Şekil 3.8’da verilen CIELAB 1976 renk farkı formülü, CIE Lab renk uzayında standart (hedef) ve örnek rengin koordinatları arasındaki doğrusal uzaklığı hesaplamaktadır ve bu fark ΔE ile gösterilmektedir (Göktaş vd., 2006).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

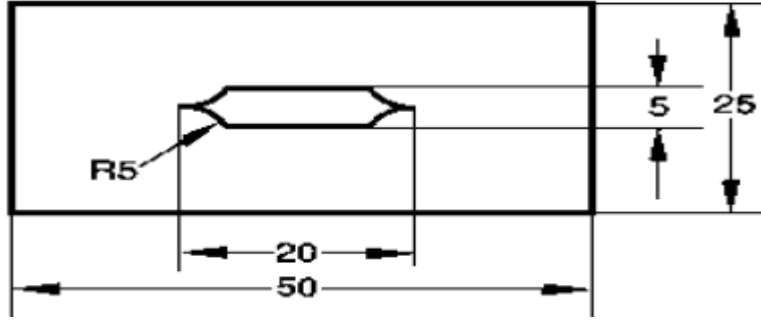
Şekil 3.8 Renk Farkı Formülü

ΔE değeri krom ile tabaklanmış, farklı sürelerde (0, 5, 10, 15) argon gazı içerikli plazma işlemine maruz bırakılmış metal ve asit boyar maddelerle boyanmış deriler ile plazma uygulanmamış deriler arasındaki renk farkını belirtmektedir. CIE Lab değerleri için her bir derinin 10 farklı yerinden alınan sonuçların ortalamasını alınarak elde edilmiştir.

3.2.6. Yırtılma Yükleme Tayini

Yırtılma yükleme, standartlarda belirtilen şekilde kesilmiş ve kondüsyonlanmış deri örneğinin, belli bir mesafede yırtılması için uygulanması gereken kuvvettir. Bu testte kuvvet doğrudan yırtılma noktasındaki liflerin üzerine konsantre olmaktadır. TS 4118-1 EN ISO 3377-1(2005)’e göre üzerinde belirlenen biçimde bir yarık bulunan 50x25 mm² boyutlarındaki test örnekleri (Şekil 3.9) “AG-IS Shimadzu” marka dayanım ölçme aletinin ölçme çeneleri arasına takılır. Bu testin temel ilkesi deri örneğinin yarık kısmına aletin kıvrık uçlarının takılarak, birbirlerinden dakikada 100 ± 20 mm ayrılacak şekilde aletin

çalıştırılmasına ve bu hareket sırasında deri örneğine uygulanan kuvvetin tam yırtılmanın meydana geldiği esnada okunan değere dayanmaktadır. Çalışmada derilerden yatay ve dikey iki ayrı örnek alınmıştır ve iki değer ortalama hesaplanmıştır (TS 4114, 2010; TS 4115, 2010; TS 4117, 2006)

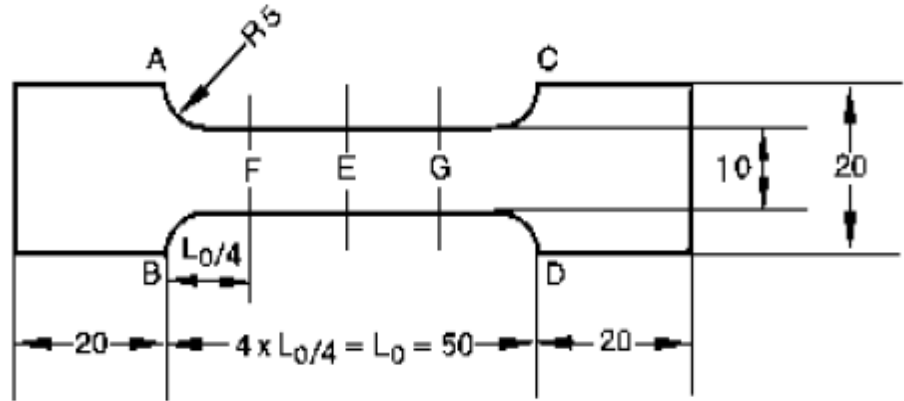


Şekil 3.9Yırtılma yüklemesi tayininde kullanılan deri örneğinin şekli

3.2.7. Çekme Mukavemeti ve Uzama Tayini

Çekme mukavemeti, deri örneğinin kopma anında ulaşılan en yüksek kuvvetin kesit alanına oranı olarak hesaplanır. Şekilde gösterildiği gibi kesilen deri örneğinin genişliği, test örneğinin orta noktasında E ve E ile AB ve E ile CD'nin orta noktasında hem cilt hem de et tarafından üç noktadan olmak üzere 0.1 mm hassasiyetle ölçülerek elde edilen değerlerin ortalaması alınarak hesaplanır (Şekil 3.10). Deri örneğinin kalınlığı TS 4119 EN ISO 3376 (2006)'e göre E orta noktasında, E ile AB ve E ile CD'nin yaklaşık orta noktalarında olmak üzere üç yerden ölçülerek yine ortalaması alınır. Genişlik ve kalınlık değerleri çarpılarak deri parçasının kesit alanı bulunur. Deri örneği, "AG-IS Shimadzu" marka ölçme aletinin 50 mm'ye ayarlanmış deri örneği, alt ve üst çenelere AB ve CD kenarlarından tam oturacak şekilde tutturulur. Aletin çenelerinin birbirlerinden ayrılma hızı 100 ± 10 mm/dakika olacak şekilde ayarladıktan sonra alet çalıştırılır ve kopma işlemine deri örneği tamamen kopuncaya arasındaki mesafe uzama miktarı olarak okunur. Kopma mukavemetinin bulunabilmesi kadar devam edilir. Deri örneğinin kopma sırasındaki kuvvet ile çeneler için örneğin koptuğu andaki okunan en yüksek kuvvet, daha sonra önceden hesaplanmış olan örnek kesit alanına bölünür ve sonuç N/mm^2 olarak verilir. Çekme uzaması ise kopmanın olduğu anda ölçülen uzunluk değerinin, başlangıçtaki uzunluk değerine oranıdır kopmanın okunduğu anda okunan uzama miktarıdır ve kopma öncesi örneğin uzunluğuna oranlanarak (%) olarak hesaplanır. Çalışmada derilerden yatay ve dikey iki ayrı örnek

alınmıştır ve iki değerin ortalaması hesaplanmıştır (TS 4114, 2010; TS 4115, 2010; TS 4117, 2006).



Şekil 3.10 Çekme mukavemeti ve uzama tayininde kullanılan deri örneğinin şekli

3.2.8. Sürtme Haslığı Tayini

Derilerin ileri-geri sürtme çevrimlerine karşı renk haslığının tayini TS EN ISO 11640 (2001) standardına göre "Otto Specht Bally Finish Tester" cihazı kullanılarak yapılmıştır. Deriler hem et hem de cilt yüzeylerinden yaş ve kuru sürtme haslığı deneyine tabi tutulmuştur. Derilerin rengindeki değışme ve keçe parçasına renk bulaşması gri skala kullanılarak ISO 105-A02 (1996) ve ISO 105-A03 (1996)' e göre değerlendirilmiştir.

3.2.9. SEM Analizi

SEM (Scanning Electron Microscope) analizlerinde Phillips XL-30S FEG marka elektron mikroskobu kullanılmıştır. SEM analizinde plazma uygulanmış ve uygulanmamış krom ile tabaklanmış krust derilerin görüntüleri alınmıştır.

3.2.10. FTIR Analizi

FTIR analizlerinde Perkin Emler Spektrum 100 marka ATR/FTIR cihazı kullanılmıştır. FTIR analizlerinde %8 krom ile tabaklanmış krust derilerin farklı sürelerde (0, 5, 10, 15) argon gazı içerikli plazma uygulanmış derilerden FTIR sonuçları elde edilmiştir.

3.2.11. OES Analizi

Plazmada yayınlanan optik ışımaların spektrumuna optik emisyon spektrometresi (OES) yöntemi plazmaların kontrolü ve tanımı için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Emisyon spektrum serilerin dalga boyunu ve şiddetini ölçerek plazmada bulunan nötr parçacıkların ve iyonlarının tipini belirtmek mümkündür. Bir anlamda Optik plazma emisyon spektrumunu inceleyerek plazma oluşan kimyasal ve fiziksel olaylar hakkında bilgi edinilebilir (Marr, 1968; Grill, A., 1993; Cenik 2008).

Çalışmada Optik Emisyon Spektrofotometresi Princeton Anton Serisi Monokromatör (0.500 m odak uzaklığı) cihazı kullanılmıştır. Monokromatörün optik kablosu atmosferik basınç plazma kaleminin ucuna yerleştirilmiştir ve sonuçlar Optik Emisyon Spektrofotometresin’ de (OES) analiz edilmiştir.

3.2.12. % Azalma Mikrobiyal Test Metodu

Antibakteriyel performans *E.coli* ATCC 12228 (gram negatif) ve *S.aureus* ATCC 6538-P (gram pozitif) bakterilerine karşı plaka sayım yöntemine göre tespit edilmiştir. Plazma işlemine maruz bırakılmış 2x2 cm² deri örnekleri boş steril petrilere yerleştirilmiştir. Test mikroorganizması olarak kullanılan bakterileri MHB içinde 18–20 saat aktive edilmiştir. Aktive edilen kültürlerden MHB içinde yapılan seyreltmelerle *E.coli* için 8.1x10⁵ CFU/ml, *S.aureus* için ise 7.3x10⁵ CFU/ml taze bakteri kültürleri hazırlanmıştır. 5 ml MHB ve test bakterisi içeren tüplere plazma işlemine maruz bırakılmış deri örnekleri ilave edilmiştir. 24 saat sonra örnekler vorteksle karıştırılarak % 0.85 NaCl içeren fizyolojik tuzlu suda ardışık seyreltmeleri yapılmıştır. Ardışık seyreltmelerden 1 ml steril petri kaplarına alınarak dökme plaka yöntemi ile örnekteki mikroorganizma sayıları belirlenmiştir (Balogh et al., 2001; Kim, 2006). Besi yeri olarak Müller Hinton Agar (MHA) kullanılmış, mikroorganizma kolonilerinin kolayca görülmesi için besi yerine % 0.5’lik TTC çözeltisinden 2 ml/100ml besiyerine eklenmiştir. İşlem görmemiş ve plazma işlemine maruz bırakılmış deri örneklerindeki bakteri azalması aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Azalma} = [(A - B)/A] \times 100$$

Şekil 3.12 % Azalma Formülü

A: 24 saat sonraki işlem görmemiş deri örneğindeki mikroorganizma sayısı

B: 24 saat sonraki işlem görmüş örnekteki mikroorganizma sayısı

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.3. Boyarmadde Tüketiminin Spektrofotometrik Olarak Ölçülmesi ile İlgili Bulgular ve Tartışma

Krom ile tabaklanmış, farklı sürelerde (0, 5, 10, 15 dakika) argon gazı içerikli plazma uygulanmış deriler 45°C ve 45 dk'da metal kompleks ve asit boyarmaddeleri ile boyandıktan sonraki flottedeki boyarmadde tüketim sonuçları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

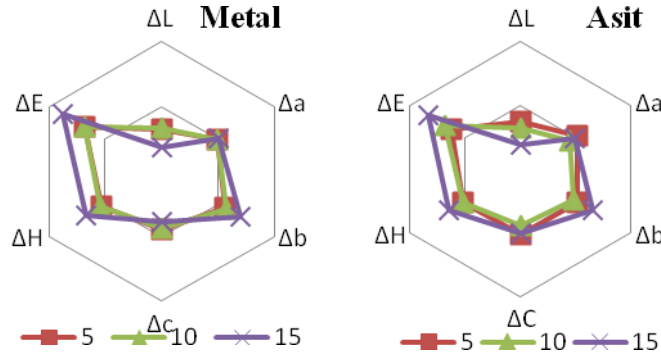
Çizelge 4.1 Krom İçeren Metal Kompleks ve Asit Boya İle Boyanmış Derilerin Boyarmadde Tüketim Sonuçları

Süre (dakika)	Metal Kompleks Boya Konsantrasyon (mg/l)	Asit Boya Konsantrasyon (mg/l)
0	29	64
5	20	48
10	16	40
15	14	33

Çizelge 4.1 incelendiğinde, hem asit hem de metal kompleks ile boyanmış plazma uygulanmış derilerde; en yüksek konsantrasyona sahip flotte yada en kötü boya tüketimine sahip deriler 29 mg/l ve 64 mg/l olan kontrol grupları iken en düşük konsantrasyona sahip flotte yani en iyi boya tüketimine sahip deriler 14 mg/l ve 33 mg/l olan 15 dakika plazma uygulanmış örneklerden elde edilmiştir. Hem asit hem de metal kompleks ile boyanmış plazma uygulanmış derilerin; argon gazının ve artan sürenin hidrofiliteye ve boya derinliğine katkısı olduğu sonucuna varılmıştır. Genel olarak metal kompleksler boyarmadde ile boyanmış derilerin; asit boyarmadde ile boyanmış derilere kıyasla banyo tüketimlerinin çok daha iyi olduğu görülmektedir. Argon gazı içerikli plazma işlemi; asit boyalarla boyama işlemlerinde hidrofiliteye ve renk derinliklerine katkıda bulunmaktadır. Bu sonucun plazmanın optik etkisi ve artan yüzey alanından kaynaklanmaktadır (Radetic1, 2007; Yaman vd., 2009). Dolayısı ile hem metal kompleks hem de asit boyarmadde ile boyanmış ve plazma uygulanmış derilerin argon gazının ve artan plazma süresinin boyarmadde tüketimine etkisi olabileceği sonucuna varılmıştır.

3.4. Renk Ölçümleri ile İlgili Bulgular ve Tartışma

Krom ile tabaklanmış plazmaya maruz bırakılmış metal kompleks ve asit boyarmadde ile boyanmış deriler, plazma uygulanmamış deriye kıyasla spektrofotometrik olarak incelenmiş derilerin CIE Lab renk koordinatları ve ΔE renk farkı değişimleri Şekil 4.1 'de ve Çizelge 4.2'te verilmiştir.



Şekil 4.1 Metal Kompleks ve Asit Boyarmadde ile Boyanmış Derilerin CIE Lab-76 Sistemine göre Renk Farkı Grafiği

Çizelge 4.2 Metal Kompleks ve Asit Boyarmadde İle Boyanmış Derilerin CIELAB-76 Sistemine Göre Değerleri

Süre (dakika)	L^*	a^*	b^*
Metal Kompleks	Ort±SD	Ort±SD	Ort±SD
0	24.71±1.78	1.37±0.18	-2.28±0.19
5	23.05±1.41	1.38±0.17	-1.67±0.27
10	22.95±1.60	1.42±0.15	-1.57±0.25
15	21.52±1.69	1.46±0.18	-1.24±0.17
Asit			
0	32.36±1.98	1.05±0.12	1.49±0.11
5	31.08±1.82	1.08±0.13	1.48±0.24
10	30.63±2.03	1.14±0.11	1.35±0.34
15	29.30±1.84	1.23±0.13	1.23±0.13

L değerlerinde yani renk farklılığının açıklık koyuluğunda hem asit boyarmadde ile boyanmış hem de metal kompleks boyarmadde ile boyanmış derilerde; 24.71 ve 32.36 olan en yüksek değerler kontrol gruplarında elde edilmiştir. Ancak hem metal kompleks hem de asit boyarmadde ile boyanmış plazma uygulanmış derilerde artan Plazma süresi ile L değerlerinin azaldığı sonucuna varılmıştır ve en düşük değerleri ise 21.52 ve 29.30 olan 15 dakika uygulanmış deriler göstermiştir. Bu azalma derilerin açıklığın azaldığı bir anlamda rengin koyulaştığı saptanmıştır.

a yani kırmızılık-yeşillik değerinde bakıldığında; hem metal kompleks hem de asit boyarmadde ile boyanmış plazma uygulanmış derilerde en yüksek değer 1.46 ve 1.23 olan 15 dakika plazma uygulanmış deriler vermiştir. Benzer şekilde b yani sarılık-mavilik değerine bakıldığında; hem metal kompleks hem de asit boyarmadde ile boyanmış plazma uygulanmış derilerde en yüksek değer -1.24 ve 1.23 olan 15 dakika plazma uygulanmış derilerde saptanmıştır ve plazma süresinin artması ile derilerin b değerleri – yönünde + yönüne kaymıştır. Bu artış derilerin renginin kontrol grubuna göre sarılıklarında değişimle sonuçlanmıştır.

Plazma işleminin uygulanması esnasında kullanılan gaz materyale göre girişim yaparak materyalin veya işlemin rengini etkileyebilmektedir. Yapılan çalışmalarda OES içerisinde genel olarak plazma işlemi sırasında kırmızı renkte olan Argon gazının; bakır atomu ile birlikte plazmaya maruz bırakıldığında yeşil renge dönüşebileceği bulgular arasındadır. Benzer şekilde; metal malzemelerin plazma ile kesiminde kesme ağzı ve yüzeyinde pürüz ve renk değişimi elde edilmiştir (Cenik, 2008; Varolçelik, 2011). Dolayısıyla hem metal kompleks hem de asit boyarmadde ile boyanmış derilerin kırmızılık ve sarılıktaki artış hem plazma süresinin artması hem de kullanılan gazın renginden kaynaklanmaktadır.

3.5. Yırtılma Yükleme Tayini ile İlgili Bulgular ve Tartışma

Bu teste göre derilerin yırtılma yüklemesi tayini ile ilgili bulgular Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 'de kıyaslamalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.3 Asit Boyarmadde ile Boyanmış Derilerin Yırtılma Yükleme Değerleri

Süre (dakika)	Ort±SD N/mm	Ort±SD N (mm)
0	61.91±8.6	62.52±8.6 (1.01)
5	57.04±5.1	59.89±5.1 (1.05)
10	56.10±3.4	56.66±3.4 (1.01)
15	51.18±5.3	56.80±5.3 (1.11)

Çizelge 4.3 incelendiğinde; asit boyarmadde ile boyanmış plazma uygulanmamış derilerde; 61.91 N/mm olan en yüksek yırtılma yüklemesi değeri saptanmıştır. En düşük değer olan 51.18 N/mm olan 15 dakika plazma uygulanmış deride elde edilmiştir. Asit boyarmadde ile boyanmış derilerin yırtılma yüklemesi değerinde plazma süresinin artması ile azaldığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.4 Metal Boyarmadde ile Boyanmış Derilerin Yırtılma Yükleme Değerleri

Süre (dakika)	Ort±SD N/mm	Ort±SD N (mm)
0	49.71±4.7	51.69±4.7 (1.04)
5	48.33±2.3	49.77±2.3 (1.03)
10	45.93±3.1	45.93±3.1 (1.00)
15	45.39±3.6	45.84±3.6 (1.01)

Çizelge 4.4 incelendiğinde; metal kompleks boyarmadde ile boyanmış deriler; 49.71 N/mm olan en yüksek yırtılma yüklemesi değerini vermiştir. 15 dakika plazma uygulanmış deriler ise 45.39 N/mm en düşük yırtılma yüklemesine sahip olduğu saptanmıştır. Metal kompleks boyarmadde ile boyanmış derilerin yırtılma yüklemesi değerinde plazma süresinin artması ile azalmıştır.

Krom tabaklanmış giysilik deriler için minimum 15 N/mm yırtılma yüklemesi değeri istenmektedir. Genel olarak değerler her iki boyama tipinde giysilik deriler için belirlenen standart değer in üzerindedir. Metal kompleks ile boyanmış derilerin asit ile boyanmış derilere kıyasla yırtılma yüklemesinin daha iyi olduğu soncuna varılmıştır.

Plazmada işlem süresinin artması ile kumaşların yırtılma haslıklarında dikkate değeri olmayan azalmalar elde edilebilmekte ve kumaşlarda deformasyon oluşmaktadır (Rosace et al., 2009). Derilerin yırtılma haslıklarındaki bu azalışın plazma işleminin uygulanması esnasında oluşan UV gibi lifleri parçalayabilecek dış etkenler sebebiyet vermiştir.

3.6. Çekme Mukavemeti ve Uzama Tayini ile İlgili Bulgular ve Tartışma

Bu teste göre derilerin çekme mukavemeti ve uzama tayini ile ilgili bulgular Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6 'da kıyaslamalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.5 Asit Boyarmadde ile Boyanmış Derilerin Çekme Mukavemeti ve Uzama Tayini Değerleri

Süre (dakika)	Ort±SD N/mm ²	Ort±SD (%)
0	155.8±3.6	80.8±2.3
5	151.2±1.1	71.6±1.8
10	142.6±4.7	70.8±3.2
15	130.1±3.6	70.6±5.4

Çizelge 4.5 incelendiğinde; asit boyarmadde ile boyanmış derilerde plazma işlemine maruz bırakıldıktan sonra en yüksek çekme mukavemeti ve çekme uzaması değerleri; 155.8 N/mm² ve %80.8 olan kontrol grubu ve en düşük çekme mukavemeti ve çekme uzaması değerleri; 130.1 N/mm² ve %70.6 olan 15 dakika plazma işlemine maruz bırakılmış derilerde saptanmıştır. Ayrıca çekme mukavemetinde ve çekme uzamasında kontrol grubuna göre değerlerde doğrusal azalma elde edilmiştir.

Çizelge 4.6 Metalkompleks Boyarmadde ile Boyanmış Derilerin Çekme Mukavemeti ve Uzama Tayini Değerleri

Süre (dakika)	Ort±SD N/mm²	Ort±SD (%)
0	146.2±1.10	114.4±5.5
5	139.1±0.23	108.3±10.1
10	129.6±0.14	106.9±3.7
15	136.1±1.50	104.5±4.2

Çizelge 4.6 incelendiğinde; metal kompleks boyarmadde ile boyanmış deriler plazma işlemine maruz bırakıldıktan sonra en yüksek çekme mukavemeti ve çekme uzaması değerleri; 146.2 N/mm² ve % 114.4 olan kontrol grubunda saptanır iken en düşük çekme mukavemeti ve çekme uzaması değerlerini; 136.1 N/mm² ve % 104.5 olan 15 dakika plazma işlemine maruz bırakılmış örnek göstermiştir. Ayrıca çekme mukavemetinde ve çekme uzamasında kontrol grubuna göre değerlerde doğrusal azalma elde edilmiştir.

Kromla tabaklanmış giysilik derilerin minimum 100 N/mm² çekme mukavemetine ve çekme anındaki % uzamanın krom tabaklanmış giysilik deriler için maksimum %60 sahip olması istenmektedir. Genel olarak değerler incelendiğinde ise giysilik deriler için belirlenen standart değer üzerindedir. Metal kompleks ile boyanmış derilerin asit boya ile boyanmış derilere göre çekme mukavemetlerinin daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak plazma süresinin artması ile meydana gelen çekme mukavemetindeki azalışın plazma işleminin uygulama esnasında yüzeydeki liflere verdiği zarardan kaynaklanmaktadır (Karahan, 2007; Rosace et al., 2009).

3.7. Sürtme Haslığı ile İlgili Bulgular ve Tartışma

Derilerin cilt tarafında incelenen yaş ve kuru sürtme haslıkları Çizelge 4.7'da kıyaslamalı olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.7 Yaş ve Kuru Sürtme Haslığı Değerleri

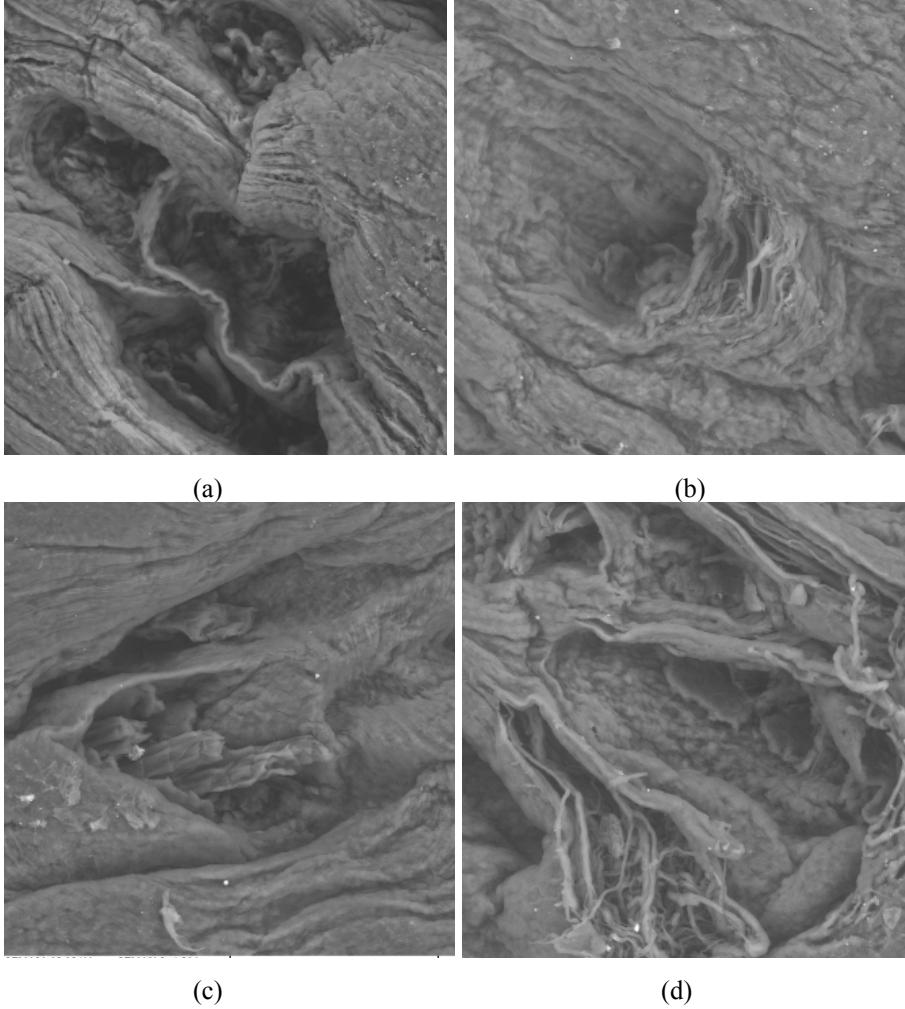
Süre (dakika)	Kuru Sürtme		Yaş Sürtme	
	Deri	Keçe	Deri	Keçe
Metal Kompleks				
0	4	4	4/5	4
5	4	4/5	5	4
10	4/5	4/5	5	4/5
15	5	5	5	5
Asit				
0	5	4/5	4/5	3/4
5	5	4/5	4/5	3/4
10	5	4/5	5	4
15	5	5	5	5

Çizelge 4.7 incelendiğinde; krom ile tabaklanmış metal kompleks boyarmadde ile boyanmış derilerin plazmaya maruz bırakıldıktan sonra hem kuru sürtme haslıklarında hem de yaş sürtme haslıklarında 15 dakika plazma uygulanmış deriler en yüksek değeri verir iken kontrol grubu en düşük değeri göstermiştir. Plazma süresinin artması ile yaş ve kuru sürtme haslıklarında artma elde edilmiştir. Yaş ve kuru sürtme haslıklarını karşılaştırdığımız zaman; derilerin kuru sürtme haslıklarını yaş sürtme haslıkları ile ya aynı değerde ya da daha yüksek değerde çıkmıştır.

Asit boyarmadde ile boyanmış derilerin plazmaya maruz bırakıldıktan sonra hem kuru sürtme haslıklarında hem de yaş sürtme haslıklarında 15 dakika plazma uygulanmış deriler en yüksek değeri verir iken kontrol grubu en düşük değeri vermiştir. Plazma süresinin artması ile yaş ve kuru sürtme haslıklarında artış meydana gelmektedir. Yaş ve kuru sürtme haslıklarını karşılaştırdığımız zaman; derilerin kuru sürtme haslıklarını yaş sürtme haslıkları daha yüksek değerde çıkmıştır. Genel olarak değerlendirildiğinde veriler giysilik deriler için standart değerlerine sahiptir.

3.8. SEM Analizi ile İlgili Bulgular ve Tartışma

Krust derilerin argon gazı içerikli farklı sürelerde plazma işlemine maruz bırakıldıktan sonra alınan SEM görüntüleri Şekil 4.2 'de verilmiştir.



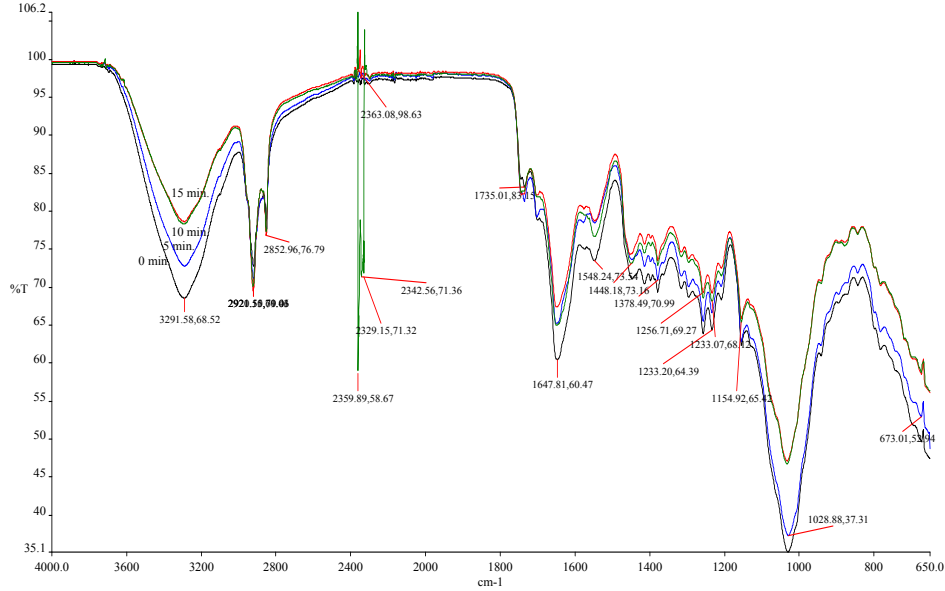
Şekil 4.2 Plazma uygulanmış krust derilerin SEM görüntüleri

(a) 0 dak. (b) 5 dak. (c) 10 dak. (d) 15 dak.

Şekil 4.2 incelendiğinde; Osin ve arkadaşlarının Argon gazı içerikli vakum plazma işlemine maruz bıraktıkları ham derinin yüzey özelliklerini incelemiştir. SEM görüntüleri alınan derilerin plazma işleminin süresi arttıkça yüzeydeki liflerin deforme olduğu ve çatlaklıklarında artış meydana gelmiştir. Ayrıca artan plazma süresi ile hafif bir şişme, cilt gözeneklerinde küçülme, safsızlıklarda artış ve gözenek derinliğinde azalma elde edilmiştir (Osin et al., 1998). Benzer sonuçlar farklı sürelerde plazma uygulanmış krust derilerden alınan SEM görüntülerinde de elde edilmiştir.

3.9. FTIR Analizi ile İlgili Bulgular ve Tartışma

Farklı sürelerde (0, 5, 10, 15 dakika) argon gazı içerikli plazma uygulanmış içeren krust derilerin FTIR görüntüsü Şekil 4.3’de verilmiştir.



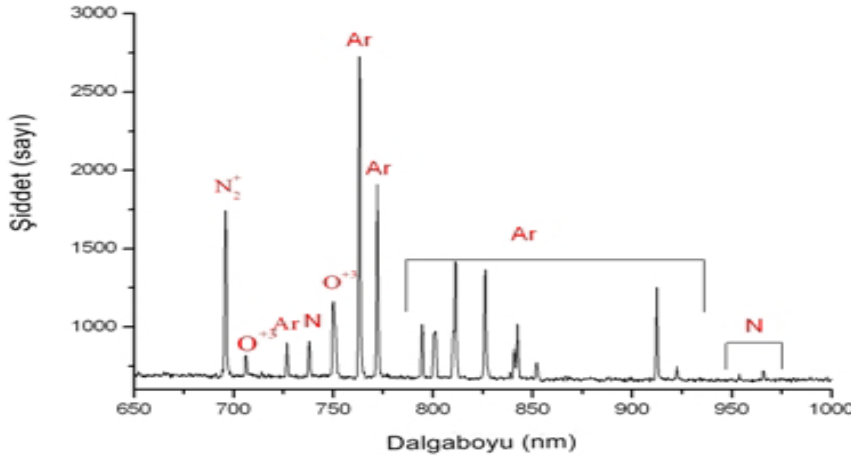
Şekil 4.3 Argon Gazı İçerikli Plazma Uygulanmış Krust Derilerin FTIR Görüntüsü

Şekil 4.3 incelendiğinde; krom ile tabaklanmış farklı sürelerde (0, 5, 10, 15 dakika) argon gazı içerikli plazma uygulanmış krust derilerin FTIR görüntüsünde 3291.58 cm^{-1} , 2920.5 cm^{-1} , 2359.89 cm^{-1} , 1735 cm^{-1} , 1648 cm^{-1} , 1548 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} ve $1200 - 1050\text{ cm}^{-1}$ en fazla pik verdiği değerlerdir.

Bu değerlere bakıldığında; 3291.58 cm^{-1} N-H, 2920.5 cm^{-1} -CH, 1735 cm^{-1} ester C=O 1647.8 cm^{-1} C=C, 1548 cm^{-1} C-N, 1448 cm^{-1} COOH, 1378 cm^{-1} CH₃ ve $1200 - 1050\text{ cm}^{-1}$ C-O gruplarını temsil etmektedir. Bu pikler deride bulunan karakteristik piklerdir. Sadece 15 dakika argon gazı içerikli plazmaya maruz kalmış deride $2360-2340\text{ cm}^{-1}$ arasında farklı bir pik vermiştir ve bu pik aralığı O=C=O ve C=O gruplarıdır. Plazma işlemi atmosferik ortamda yapıldığı zaman havadaki oksijen ve azot atomları da sisteme dahil olmaktadır. Argon gazı ile oksijen plazma esnasında peroksit serbest radikalleri veya farklı gruplar (C=O, OH) oluşturarak işlem gören materyale göre yeni bağlar meydana getirmektedir (Shi et al., 2006; Yaman et al., 2008) Plazma işlemine tabi tutulduktan sonra krust derilerde oluşan $2360-2340\text{ cm}^{-1}$ aralığı bu oluşumlardan kaynaklanıp plazma işleminin deri yüzeyinde farklı kimyasal bağlar oluşturmaktadır.

3.10. OES (Optik Emisyon Spektrofotometresi)Analizi ile İlgili Bulgular ve Tartışma

Krust deriye argon gazı içerikli plazma işlemi sırasında ortamdaki gazların tespiti için kullanılan Optik Emisyon Spektrofotometresi'nin (OES) görüntüsü Şekil 4.4 'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Argon Gazının Plazma İşlemi ile İyonlaşma Esnasındaki OES Görüntüsü

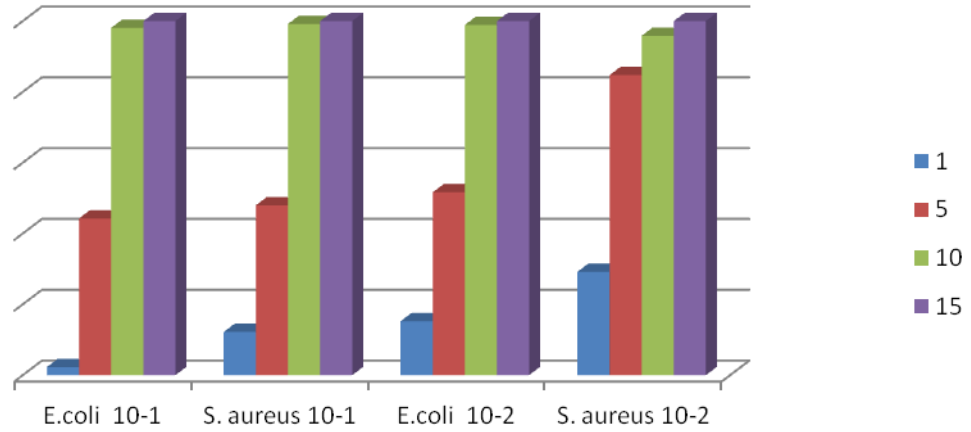
Şekil 4.4 incelendiğinde; krust derilere plazma işlemi atmosferik basınçta gerçekleştiği için kullanılan gaz olan argon gazı dışında atmosferde bulunan gazlarda girişim yapmaktadır. OES sonucuna bakıldığında ortamda çoğunlukla Ar gazı var iken O^{+3} , N ve N_2^+ gazları da plazma işlemi esnasında iyonlaşmıştır. Argon gazı içerikli atmosferik basınç plazma uygulamalarında %0,9 oranında N_2 , OH, O^{+3} veya O_2 olan safsızlıklar girişim yapmaktadır ve bu durum emisyon işlem döngüsü hava sızıntısı olarak bilinmektedir (Grill, 1993; Cenik, 2008). Şiddetlerin yüksek veya alçak değerlerde olması kullanılan ışık kaynağına ve diğer uyarma kaynaklarına bağlı olarak farklılık göstermektedir (Marr, 1968; Brennan, 2010). Yapılan çalışmalarda plazma işleminin yarattığı etkiler; plazma esnasında kullanılan gaz ile ortamdaki diğer atomların sinerjik etkileri ile oluşmaktadır ve kimi zaman peroksit gibi serbest radikalleri veya farklı bağ yapabilen yeni grupları ($C=O$, OH) oluşturarak işlem gören materyale göre yeni bağlar meydana getirmektedir (Shi et al., 2006; Morent, 2007; Yaman et al., 2008; Park, 2010). Çalışmada deride meydana gelen anti bakteriyellik ve boya tüketimindeki artış; ortamdaki gazların ve Argon gazının plazma işlemi ile oluşturduğu sinerjik etki ile oluşmaktadır.

3.11. % Azalma Mikrobiyal Test Metodu ile İlgili Bulgular ve Tartışma

Wet-Blue dana derisine farklı sürelerde plazma uygulandıktan sonra elde edilen mikrobiyal test sonuçları Çizelge 4.8 ve Şekil 4.5’ de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Wet-Blue Derilerin Farklı Sürelerde Plazma Uygulanması ile Elde Edilen % Azalma Mikrobiyal Test Sonuçları

Süre (dakika)	Ortalama Sonuçlar (%)			
	<i>E.coli</i> 10^{-1}	<i>S. aureus</i> 10^{-1}	<i>E.coli</i> 10^{-2}	<i>S. aureus</i> 10^{-2}
1	2.29	12.19	15.22	29.17
5	44.27	47.96	51.63	84.72
10	98.09	99.19	98.91	95.83
15	100	100	100	100



Şekil 4.5 *E. coli* ve *S. aureus* Bakterilerinin Derilerdeki Ortalama Sayımları

24 saat inkübasyondan sonra deriler antibakteriyel etkisi bakteriyel % Azalma formülü hesaplanmıştır. Çizelge 4.8 ve Şekil 4.5 incelendiğinde hem *E.coli* bakterisinin 10^{-1} ve 10^{-2} seyreltmeleri hem de *S. aureus* bakterisinin 10^{-1} ve 10^{-2} seyreltmeleri için 1 ve 5 dakika plazma uygulanmış deriler antibakteriyel etki göstermez iken 10 ve 15 dakika plazma uygulanmış derilerin sonuçlarında %95-100 arasında bakteriyel azalma elde edilerek bakteri üremesi gözlenmemiş ve deriler antibakteriyel etki kazanmıştır.

Atmosferik basınç plazma sistemlerinde; vakum sistemine ihtiyaç duyulmadan iyonlaşmış 50 °C sıcaklığın altında canlı dokulara, yaralara ve zarar görebilecek diğer materyallere zarar vermeden temizleyici etkisinden yararlanılmaktadır. Bu iyonlaşan reaktifler; yüklü parçacıklar, kimyasal olarak reaktif türler, UV radyasyonu sayılabilirken bu iyonlaşmış türlerin tamamı sinerjik olarak mikroorganizmalar üzerinde sterilizasyon etkisi yaratmaktadır (Lerouge et al., 2001; Akishev et al., 2005; Brelles-Marin~o et al., 2005).

Plazmanın sterilizasyon etkisi gösterdiği mikroorganizmalar içerisinde bakteriler ve funguslar gibi türler olduğu gibi bunların biofilmlerinin üzerinde dezenfeksiyon ve inaktivasyon etkisi gösterdiği yapılan çalışmalar arasındadır (Park et al., 2003; Abramzon et al., 2006; Kamgang et al., 2007). Atmosferik basınç plazma sistemlerinde dezenfeksiyon etkisi için genellikle Argon gazı kullanılmaktadır. Ancak sistemin açık olmasından ötürü havanın içerisindeki azot ve oksijen atomları işleme girişim yaparak hem dezenfeksiyon hem de sterilizasyon etkisi göstermektedir. Ayrıca ortamda bulunan su buharı da plazma uygulaması esnasında hidrojen peroksit olarak da plazma etkisine katılmaktadır (Moisan et al., 2001; Moisan et al., 2002; Joaquin, 2009).

Plazma; üç fazdan oluşan sinerjik bir sterilizasyon etkisi göstermektedir. Birinci fazda; plazma esnasında oluşan UV radyasyonu; mikroorganizmaların genetik materyali olan DNA'sını parçalamaktadır. İkinci fazda; UV etkisi ile parçalan mikroorganizmaların bünyesindeki kimyasal bileşimler kimyada dengi olmayan uçucu moleküllere (CO , CH_x) ayrılmaktadırlar. Ancak plazma etkisi ile oluşan reaktif moleküller ile mikroorganizmalardan oluşan uçucu atomlarda reaksiyona geçmekte ve stabil bileşimlere dönüşmektedirler. Plazma işlemi esnasında; UV etkisi ile havanın oksijeni O_3 'na, havadaki su buharı ve ozon foto bozunma sonucu H_2O_2 'e ve oluşan hidrojen peroksitte gene foto bozunma sonucu $-\text{OH}$ iyonlarına dönüşmektedir. Üçüncü fazda ise; plazma etkisi ile ortaya çıkan $-\text{OH}$ iyonları; lipid peroksidasyonu olarak bilinen oksidatif stres etkisi yaratmaktadır. Böylece lipid, yağ asitleri ve proteinlerden oluşan mikroorganizmaların hücre membran ve hücre duvarları parçalanmaktadır. Oluşan bu sinerjik etkiler plazmanın artan süresi ile değişmektedir (Kelly-Wintenberg et al., 2000; Laroussi, 2002; Gallagher et al., 2005; Huang,2007; Yıldırım, 2009). Çalışmanın Wet-Blue etkiler üzerinde yaratılan antibakteriyel özelliği; plazmanın bu sinerjik etkisi ile elde edilmektedir.

4. SONUÇLAR

Çalışmamızda plazma teknolojisinin deri işlentisinde kullanılabilme imkanı olup olmadığı araştırılmıştır. Bu amaçla çalışmamızın birinci aşamasında krust deriler argon gazı içerikli atmosferik basınç plazma işlemine maruz bırakıldıktan sonra iki farklı tip (asit boya ve metal kompleks boya) deri boyası ile boyandıktan sonra hem derilerin renk kalitesi ve boya tüketimleri hemde haslık değerleri incelenmiştir. Çalışmamızın ikinci aşamasında ise kromlu deriler argon gazı içerikli atmosferik basınç plazma işlemine maruz bırakıldıktan sonra bakteriyel % azalma test methoduna göre derilerin antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır.

Araştırmada; plazma uygulanmış derilerin boyama prosesi sonunda alınan atık flotte örnekleri UV-Visible Spektrofotometresinde abosrbans değerleri ölçülmüş ve hem metal kompleks hem de asit boyarmadde ile boyanmış ve plazma uygulanmış derilerin argon gazının ve artan plazma süresinin boyarmadde tüketimine etkisi olabileceği sonucuna varılmıştır.

Yırtılma yüklemesi tayininde genel olarak değerler her iki boyama tipinde giysilik deriler için belirlenen standart değer üzerinde iken derilerde plazma süresinin artan etkisi ile yırtılma yüklemesi sonuçlarında doğrusal bir azalma meydana gelmiştir. Derilerin yırtılma haslıklarındaki bu azalışın plazma işleminin uygulanması esnasında oluşan UV gibi lifleri parçalayabilecek dış etkenler sebebiyet vermiştir. Ancak derilerin haslık değerindeki bu azalışın dikkate değer bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.

Çekme yüklemesi değerleri incelendiğinde ise bulgular giysilik deriler için belirlenen standart değer üzerinde iken derilerde plazma süresinin artan etkisi ile çekme yüklemesinde doğrusal bir azalma meydana gelmiştir. Ancak meydana gelen çekme mukavemetindeki azalışın plazma işleminin uygulama esnasında yüzeydeki liflere verdiği zarardan kaynaklanmaktadır ve derilerin haslık değerlerinde dikkate değer bir zarara sebebiyet vermemiştir.

Derilerin Sürtme haslıkları incelendiğinde; derilerin kuru sürtme haslıklarını yaş sürtme haslıkları daha yüksek değerde çıktığı, sonuçların orta, iyi ve çok iyi derecede olduğu ve boyanmamış derilere kıyasla artan plazma süresinin etkisi ile sürtme haslıklarının iyileştiği elde edilmiştir. Bu durum plazma etkisi ile yüzeyde açılan yeni bağ yerleri, boyarmaddenin deriye kimyasal olarak bağlanmasını

sağlayarak kuru ve yaş sürtme etkisi ile boyanın uzaklaşmasını engellediğinden kaynaklanmıştır.

CIELAB-76 değerleri incelendiğinde; boyanmış derilerin boyanmamış derilere göre ΔE renk farkları 15 dakika plazma işlemine maruz kaldıktan sonra önemli derecede artış gösterir iken hem metal kompleks hem de asit boyarmadde ile boyanmış derilerin kırmızılık ve sarılıktaki artış plazma süresinin artması ve kullanılan gazın renginden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

SEM görüntüleri incelendiğinde; derilerin plazma işleminin süresi arttıkça yüzeydeki liflerin deforme olduğu ve çatlaklıklarında artış meydana geldiği sonucuna varılmıştır.

FTIR sonuçlarında ise; derinin karakteristik bağ yerleri dışında 0, 5, 10 dakika plazma süresine maruz kalmış derilerde farklı bir pik elde edilmez iken 15 dakika süre ile argon gazı içerikli plazma işlemine tabi tutulmuş krust deride $2360-2340\text{ cm}^{-1}$ aralığında farklı bir pik vermiştir. Argon gazının yüzeyde plazma etkisi ile C=O radikali deride oluşum gösterdiği tespit edilmiştir.

OES sonucuna bakıldığında ortamda çoğunlukla Ar gazı var iken O^{+3} , N ve N_2^{+} gazları da plazma işlemi esnasında iyonlaştığı ve bu durum sistemin atmosferik basınçta gerçekleştiği için kullanılan gaz olan argon gazı dışında atmosferde bulunan gazlarında girişim yapacağı ve plazmanın yaratacağı etkilerde etkilerinin olacağı sonucunu ortaya çıkarmıştır. Dolayısı ile çalışmada deride meydana gelen anti bakteriyellik ve boya tüketimindeki artış; ortamdaki gazların ve Argon gazının plazma işlemi ile oluşturduğu sinerjik etki ile oluştuğu sonucuna varılmıştır.

Derilerin antibakteriyel özelliklerinin test etmek için tercih edilen % azalma test methodunun sonuçlarına bakıldığında; özellikle 15 dakika argon gazı içerikli plazma işlemine maruz bırakılmış derilerin koloni sayımlarında dikkate değer bir azalma elde edilir iken plazma işleminin derilere etkili bir antibakteriyellik kazandırdığı gözlenmiştir. Bu durumun argon gazının plazma işlemi ile yarattığı sterilizasyon etkisinin yanında plazma işlemi esnasında oluşan; UV, O_3 , H_2O_2 , hidrojen peroksitin foto bozunma sonucu oluşan $-OH$ iyonları ve hepsinin kombinasyonu ile bakteri ölümünü gerçekleştiren oksidatif stres etkisinin yarattığı sonucuna varılmıştır ve oluşan bu sinerjik etkiler plazmanın artan süresi ile değişmiştir.

5. ÖNERİLER

Tez kapsamında kullanılan atmosferik basınç plazma sistemi, su ve kimyasal madde gerekesimi olmaması, işlemin atmosferik koşullar altında gerçekleşmesi, enerji ve zaman tasarrufu sağlaması gibi avantajları mevcuttur. Ancak sistemin deri işlentsine uygun ve derinin yüzeysel uygulamalarına olanak sağlayacak biçimde tasarlanması ve geliştirilmesi durumunda sektörün beklentilerini karşılayabileceği düşünülmektedir.

Bunun yanında tez çalışmasında imkân bulunamadığı için tercih edilemeyen düşük basınç yani vakum plazma işlemi ile de optimizasyon sağlandıktan sonra farklı tipteki derilerde yarattığı özellikler incelenmeli ve atmosferik basınç plazma işleminin meydana getirdiği sonuçlar ile kıyaslanmalıdır.

Tez çalışmasında tercih edilen argon gazı yerine derilerde farklı etkiler yaratmak için farklı gazların tek veya kombinasyonlarını kullanarak derilerde yarattığı etkiler araştırılmalı ve yeni çalışmalara olanak sağlanmalıdır. Bu durum gerek literatür gerekse endüstriyel uygulamalar açısından önemli bir adım olacağı düşünülmektedir.

Çalışmada tercih edilen krom ile tabaklanmış derilerin yanı sıra farklı kimyasal maddeler ile tabaklanmış derilerde; plazma işleminin içerdiği gaz ve süre gibi farklı parametrelerinin kombinasyonlarının yarattığı etkiler, işlenti kolaylıkları ve sektörel faydaları incelenmelidir. Böylece atmosferik plazmanın etkinliğinin gösterilmesi açısından önemli olacağı düşünülmektedir.

Plazma teknolojisi; deri işlentsinin bir basamağı olan finisaj prosesinde kullanılarak deriye antimikrobiyal, su geçirmezlik, yağ iticilik, kir iticilik, hidrofilikliğin artırılması, adezyon katının güçlendirilmesi için çeşitli bağ yapıcıların eklenmesi ile yüzeyin aktivasyonu, sterilizasyon, yüzey aşındırma, su ile kullanılan polimerlerin monomerleri kullanılarak yüzeyde polimerizasyon gibi çeşitli özelliklerin kazandırılması gibi yüzey modifikasyonları sağlayabileceği için çalışma plazma işleminin finisaj prosesinde dahil edilebilirliği gibi alt başlıkla genişletilmeli ve yarattığı etkiler araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abramzon, N., Joaquin, J. C., Bray, J. and Brelles-Marinˆo, G.,** 2006, Biofilm destruction by RF high-pressure cold plasma jet. IEEE TransPlasma Sci IEEE Nucl Plasma Sci Soc 34, 1304–1309pp.
- Akan, T.,** 2005, Maddenin 4. Hali Plazma ve Temel Özellikleri, Elektronik Çağdaş Fizik Dergisi, 4, 1-3s.
- Akishev, Y. S., Grushin, M. E., Karal’nik, V. B., Monich, A. E., Pan’kin, M. V., Trushkin, N. I., Kholodenko, V. P., Chugunov, V. A., Zhirkova, N. A. and other authors ,** 2005, Sterilization/decontaminations of physiological solution and dry surface by non-thermal plasma created in bubbles and jet. In Proceedings of the 2nd International Workshop on Cold Atmospheric Pressure Plasmas, 69–72pp.
- Anonim,** 2011, www.uzaktanegitimplatformu.com. (Erişim tarihi:12.02.2011)
- Anonim,** 2010, States of Matter, <http://www.suntrek.org/factory/p.shtml>. (Erişim tarihi: 09.10.2010)
- Aschwanden, M. J. ,** 2004, Physics of the Solar Corona. An Introduction. Praxis Publishing Ltd.
- Balogh, L.,** 2001, Swanson.D.R., Tomalia.D.A., Hagnauer.G.L., McManus.A.T., Dendrimer-silver complexes and nanocomposites as Antimicrobial Agents, Jour. Nano Letters, 1(1),18-21pp.
- Berlin, R.E., Hayes, R.L. and Mutsaerts, G.,** 1983, Electrical-Discharge Treatment of Wool at Atmospheric Pressure, Journal of Textile Institute, 4, 191-195pp.
- Brandenburg , R., Ehlbeck, J., Stieber, M., Woedtke, T.V., Zeymer, J., Schlüter , O. and Weltmann, K.-D.,** 2007, Antimicrobial Treatment of Heat Sensitive Materials by Means of Atmospheric Pressure Rf-Driven Plasma Jet, Plasma Physics, 47(1-2), 72-79pp.
- Brelles-Marinˆo, G., Joaquin, J. C., Bray, J. and Abramzon, N.,** 2005, Gas discharge plasma as a novel tool for biofilm destruction. In Proceedings of the 2nd International Workshop on Cold Atmospheric Pressure Plasmas, 69–72pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Brennan, R.G., Rabb, S.A., Winchester, M.R. and Turk, G.C.,** 2010, Heat-Assisted Argon Electrospray Interface For Low-Flow Rate Liquid Sample Introduction In Plasma Spectrometry, Affiliation: Cstl/Analytical Chemistry Division, Nist Gaithersburg , 20899.
- Bogaerts, A.,** 1996, Mathematical modeling of a direct current glow discharge in argon, Universiteit Antwerpen,Universitaire Instelling Antwerpen Doktora Tezi.
- Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R. and Mullen, J.J.A.M.,** 2003, Gas discharge plasmas and their applications, Spectrochimica Acta B, 57, 609-658pp.
- Bogaerts, A.,** 2008, Computer simulations of argon–hydrogen Grimm-type glow discharges, Journal of Analytical Atomic Spectrometer, 23, 1476–148pp.
- Canup, L.K.,** Non Aqueous Treatment of Fabrics Utilizing Plasmas, 2000, A Thesis Submitted To The Graduate Faculty Of North Carolina State University In Partial Fulfillment Of The Requirements For The Degree Of Master Of Science Textile Engineering And Science, Raleigh.
- Cenik, M.İ.,** 2008, Etkileşen Düşük Sıcaklıklı Plazmaların Spektroskopisi, Eskisehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Atom-Molekül Fiziği Bilim Dalı, Doktora Tezi, 1-121s.
- Chadeau, E., Oulahal, N., Dubost, L., Favergeon, F. and Degraeve, P.,** 2010, Anti Listeria innocua activity of silver functionalised textile prepared with plasma technology, Food Control, France, 505–512pp.
- Chan, C.,** 1994, Polymer Surface Modification and Characterization, Hanser Gardner Publications, Inc., New York.
- Cho, H.J. and Lewis, D.M.,** 2002, Reactive dyeing systems for wool fibers based on hetero-biofunctional reactive dyes. Part 1: Application of commercial reactive dyes, Coloration Technology, 118. 198-204pp.
- Choi, J.H., Lee, E.S., Baik, H.K., Lee, S-J., Song, K.M., Hwang and M.K., Huh, C.S.,** 2003, Surface modification of natural leather using low-pressure parallel plate plasma, Surface and Coatings Technology, 171, 257–263pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Conner, Jesse R. and Hoeffner, Steve L.**, 1998, The History of Stabilization/Solidification Technology, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 28(4), 325-396pp.
- Dai, X.J. and Kviz Mr.L.**, 2001, Study of Atmospheric and Low Pressure Plasma Modification on the Surface Properties of Synthetic and Natural Fibres, An Odyssey in Fibers and Space, Textile Institute 81st World Conference Melbourne, Australia April.
- Demirbaş, H. ve Tektaş, Y.**, 2008, Plazma Sprey, www.obitet.gazi.edu.tr/sunular/42.ppt. (Erişim tarihi: 14.05.2010)
- Dhali, S.K. and Sardja, I.**, 2007, Dielectric-barrier discharge for the removal of SO₂ from flue gas. (Abstract only). IEEE International Conference on Plasma Science, 1989; IEEE Conference Record - Abstracts.
- Diener electronic**, 2006, Plasma Surface Technology Technical Data Sheet, www.dienerelectronic.de (Erişim tarihi: 01.01.2011)
- Donoghue, J.P., and Hunter, I.W.**, 2004, Microelectrode Array Fabrication by Electrical Discharge Machining and Chemical Etching, Ieee Transactions On Biomedical Engineering, 51, 6p.
- Erden, S. ve Yıldız, H.**, 2009, Karbon Lif İslanabilirliği Ve Yüzey Enerjisinin Plazma Oksidasyonu Yoluyla Değiştirilmesi Electronic Journal of Textile Technologies, 3(2), 11-19pp.
- Flügge, S.**, 1956, Handbuch der Physik/Encyclopedia of Physics band/volume XXI - Electron-emission Gas discharges I. Springer-Verlag. First chapter of the article Secondary effects by P.F. Little.
- Fridman, G., Peddinghaus, M., Ayan, H., Fridman, A., Balasubramanian, M., Gutsol, A., Brooks, A. and Friedman, G.**, 2006, Blood Coagulation and Living Tissue Sterilization by Floating-Electrode Dielectric Barrier Discharge in Air, Plasma Chemical Plasma Process, 26, 425–442pp.
- Fitzpatrick, R.**, 2011, Plasma Parameters, <http://farside.ph.utexas.edu/teaching/plasma/lectures1/node8.html>. (Erişim tarihi: 04.08.2011)
- Gallagher, M., Friedman, G., Gutsol, A. and Fridman, A.**, 2005, Nonthermal plasma application in air sterilization. In 17th International Symposium on Plasma Chemistry, Toronto, Canada, 1056–1057pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Gang S.** 1999, Durable and Regenerable Antibacterial of Fabrics: Fabric Properties, Chemist and Colorist, 1, 21-24pp.
- Ghorui,S., Heberlein,J.V.R and Pfender, E.,** 2007, Non-equilibrium modelling of an oxygen-plasma cutting torch, J. Phys. D: Appl. Phys, 40.
- Goldston, R. J. and Rutherford, P. H.,** 1995, Introduction to plasma physics, IOP publishing, Bristol and Philadelphia, 491p.
- Göktaş, O., Mammadov, R., Duru, M.E., Baysal, E., Çolak, A.M. ve Özen, E.,** 2006, Çeşitli ağaç ve otsu bitki ekstraktlarından çevre ile uyumlu doğal renklendirici ve koruyucu ağaç üst yüzey işlem boyalarının geliştirilmesi ve renk değerlerinin belirlenmesi, Ekoloji dergisi, 60, 16-23s.
- Grill, A.,** 1993, Cold plasma in materials fabrication, IEEE pres, New York, 256p.
- Gülcin F. And Dülger B.,** 1995, Genel Mikrobiyoloji Laboratuar Kılavuzu, Bursa: Uludağ Üniversitesi Matbaası, 119-36pp.
- Hansa, Pillay, A.,V.L. and Buckley, C.A.,** 1999. Analysis of reactive dyes using high performance capillary electrophoresis, Wat. Sci.Technology, 39,169-172pp.
- Hallum, D.L.,** 2000, Cutting Exotic Materials: It's in the Gas",Forming and Fabricating, 7, 4p.
- Harmancıoğlu, M.,** 1998, Deri Kimyası,Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ofset, 280s.
- Harmancıoğlu, M.,** 1993, Ham Deri Yapısı Bileşimi Özellikleri, Özen Ofset, 1-2s.
- Hodak, S.K., Supasai, T., Paosawatyanong, B., Kamlangkla, K. and Pavarajarn, V.,** 2008,Enhancement of the hydrophobicity of silk fabrics by SF 6 plasma, Applied Surface Science, 254, 4744–4749pp.
- Hofman, L.,** 2000, Source regions of the slow solar wind in coronal streamers, Geophysical Research Letters, 27(18), 2885–2888pp.
- Holme I.,** 2002, Antimicrobials Impart Durable Freshness, International Dyer, 9-11pp.
- Höcker, H.,** 2002, Plasma treatment of textile fibers, Pure and Applied Chemistry, Almanya, 74, 423–427pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Huang, C., Yu, Q., Hsieh, F-H. and Duan, Y.,** 2007, Bacterial Deactivation Using a Low Temperature Argon Atmospheric Plasma Brush with Oxygen Addition Plasma Process. Polym., 4, 77–87pp.
- İbrahim, N. A., Eid, B. M., Hashem, M. M. and Refai, R.,** 2010, Smart Options for Functional Finishing of Linen-containing Fabrics, Journal Of Industrial Textiles, Vol. 39, No. 3, 233p.
- Ishigaki, T. And Li, J-G.,** 2007, Synthesis of functional nanocrystallites through reactive thermal plasma processing, Science and Technology of Advanced Materials, 8 ,617–623pp.
- Joaquin, J.C., Kwan, C., Abramzon, N., Vandervoort, K. and Brelles-Marino, G.,** 2009, Is gas-discharge plasma a new solution to the old problem of biofilm inactivation?, Microbiology, USA, 155, 724–732pp.
- John, G.,** 1996, Possible Defects in Leather Production, 3(00-001555-8), 119p.
- John J. G.,** 2003, Ball Lightning And Plasma Cohesion, Materials Science and Engineering University of California at Los Angeles, Los Angeles, California 90095, Phys. Lett., 83, 2283p.
- Kamgang, J. O., Briandet, R., Herry, J. M., Brisset, J. L. and Nai'tali, M.,** 2007, Destruction of planktonic, adherent and biofilm cells of Staphylococcus epidermidis using a gliding discharge in humid air.J Appl Microbiol, 103, 621–628pp.
- Kang, J.Y. and Sarmadi, M.,** 2001, Plasma Treatment of Textiles-Synthetic Polymer-Based Textiles, AATCC Review, 29-33pp.
- Karahan, H. A.,** 2007, Atmosferik Plazma Kullanılarak Doğal Liflerinin Yüzey-sel Özelliklerinin Değiştirilmesi Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 239s.
- Kelly-Wintenberg, K., Montie, T. C., Brickman, C., Roth, J. R. and Tsai, P. P. Y.,** 1998, Room temperature sterilization of surfaces and fabrics with one atmosphere uniform glow discharge plasma. J Ind Microbiol Biotechnol, 20, 69–74pp.
- Kickuth, R. ve Lahee, A.,** 2001, Plasma Teknology Technical Papers, BMF Public, 1-40pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Kim, S. and Kim. H.**, 2006, Antibacterial performance of colloidal silver-treated laminate wood flooring, *Journal of International Biodeterioration & Biodegradation*, 57, 155-162pp.
- Killian, T. Pattard, T. Pohl and J.M. Rost**, 2007, Ultracold neutral plasmas, *Physics Reports*, 449, 77-130pp.
- Kilic, B., Aksit, A.C ve Mutlu, M.**, 2009, Surface modification and characterization of cotton and polyamide fabrics by plasma polymerization of hexamethyldisilane and hexamethyldisiloxane *International Journal of Clothing Science and Technology*, Ankara, 21(2/3), 137-145pp.
- Ko, T.S., Yang, S., Hsu, H.C., Chu, C.P., Lin, H.F., Liao, S.C., Lu, T.C., Kuo, H.C., Hsieh, W.F. and Wang, S.C.**, 2006, ZnO nanopowders fabricated by dc thermal plasma synthesis, *Materials Science and Engineering*, 134, 54–58pp.
- Kogelschatz, U.**, 2003, Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23(1), 1-46pp.
- Kostic, M., Radic, N., Obradovic, B.M., Dimitrijevic, S., Kuraica, M.M. and Skundric, P.**, 2008, Antimicrobial Textile Prepared By Silver Deposition On Dielectric Barrier Discharge Treated Cotton/Polyester Fabric, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 14, 4, 219–221pp.
- Kral, N.A. and Trivelpiece, A.W.**, 1973, *Principles of plasma physics*, McGraw - Hill book Company, New York, 494p.
- Kunkel, W. B.**, 1966, *Plasma physics in theory and application*, McGraw-Hill book company, New York, 494p.
- Kurtz, M.A., Herdrich, G., Laure, S. and Wagner, H.**, 2004, Plasma source development for technical applications at IRS, *Vacuum*, 73, 309–316pp.
- Laroussi, M.**, 1996, Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma. *IEEE Trans Plasma Sci IEEE Nucl Plasma Sci Soc*, 24, 1188–1191pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Leboeuf, J. N., Lynch V. E. and Carreras, B. A.,** Full-Plasma Cross Section Landau Fluid Calculations of Ion Temperature Gradient-Driven Turbulence in Tokamaks, Bldg 9201-2, Oak Ridge, USA; 423, 574-1127pp.
- Lee K. and Pavlath A.,** 1972, Low Temperature Plasma Treatment of Wool. II. Effects of Variables on Shrinkage and Yarn Strength, Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry, 12, 2087-2090pp.
- Lee, M.H., Park, B.J., Jin, S.C., Kim, D., Han I., Kim, J., Hyun, S., Chung, K-H. and Park, J-C.,** 2009, Removal and sterilization of biofilms and planktonic bacteria by microwave-induced argon plasma at atmospheric pressure, New Journal of Physics, 11,115022, 11p.
- Legein, F.,** 2009, Surface Modification By Low Pressure Plasma, Euro Plasma NV., 1-40pp.
- Lerouge, S., Wertheimer, M. R. and Yahia, L'H.,** 2001, Plasma sterilization: a review of parameters, mechanisms, and limitations.Plasmas Polym, 6, 175–188pp.
- Lieberman, M. A. and Lichtenberg, A. J.,** 1997, Principles of plasma discharges and materials processing, John Wiley, New York, 572p.
- Lindemann B.,** 2000, Durable Antimicrobial Effects on Textiles, Melliand,10, 205p.
- Lkhagvajav, N.,** 2010, Nano Ag ve Ag/TiO₂ Kolloidal Çözeltilerinin Ayakkabı Yüzlük ve Astarlık Deriler Üzerine Antimikrobiyal Etkilerinin Araştırılması, Thesis (Ph.D.), Ege University, Engineering Faculty,1-39s.
- Long, J-J., Wang, H-W., Lu, T-Q., Tang, R-C. and Zhu, Y-W.,** 2008, Application of Low-Pressure Plasma Pretreatment in Silk Fabric Degumming Process, Plasma Chem Plasma Process, 28, 701–713pp.
- Marcus, R.K.,** 1993, Glow Discharge Spectroscopies, Kluwer Academic Publishers (Modern Analytical Chemistry), 1-534pp.
- Marr, G.V. ,** 1968, Plasma Spectroscopy, Elsevier Publishing Company, Amsterdam.
- Matejka, D. and Benko, B.,** 1989, Plasma spraying of metallic and ceramic materials, John Wiley&Sons, 280p.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- MEGEP**, 2009, Deri İşlentisi Boyama Prosesi, Kimya, <http://cygm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/kimya/moduller/Boyama.pdf>. (Erişim tarihi: 08.082011)
- Menezes E.**, 2002 Özel Tekstiller için Antimikrobiyal Bitim İşlemi, International Dyer, 13-16pp.
- Middleman, K.J.** 2007, Plasma Cleaning for UHV Applications: Particle Accelerators Vacuum, 81, 793-798pp.
- Moisan, M., Barbeau, J., Moreau, S., Pelletier, J., Tabrizian, M. And Yahia, L. H.**, 2001, Low-temperature sterilization using gas plasmas:a review of the experiments and an analysis of the inactivation mechanisms. Int J Pharm, 226, 1-21pp.
- Moisan, M., Barbeau, J., Crevier, M.-C., Pelletier, J., Philip, N. and Saoudi, B.**, 2002, Plasma sterilization: methods and mechanisms.Pure Appl Chem, 74, 349–358pp.
- Mok, Y.S., Jo, J-O. and Whitehead, J.C.**, 2008, Degradation of an azo dye Orange II using a gas phase dielectric barrier discharge reactor submerged in water, Chemical Engineering Journal,142, 56–64pp.
- Morent, R., Geyter, R.D., Verschuren, J., Clerck, K.D., Kiekens, P. and Leys, C.**, 2008, Non-thermal plasma treatment of textiles, Surface and Coatings Technology, 202(14-15), 3427-3449pp.
- Mucha H. Hofer D. Abfalg S and Swerev M.**, 2002, Antimicrobial Finishes and Modifications. Melliand International, 8,148-151pp.
- Muraoka K. and Maeda, M.**, 2001, Laser-aided diagnostics of plasmas and gases, IOP Publishing, Bristol and Philadelphia, 295p.
- Nasser, E.**, 1971, Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics, Wiley interscience, 456p.
- Nehra, S., Bhaumik, C.L., Mittal, M.L., Gulrajani, H.K. and Dwivedi K.**, 2005, Atmospheric Pressure Non-thermal Plasma Source and Its Application in Textile Processing, Melliand International, 11, 60–61pp.
- Nemchinsky, V.A., and Severance, W.S.**, 2006, What we know and what we do not know about plasma arc cutting, J. Phys. D: Appl. Phys. 39, 423–438pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Nosenko, T., Shimizu, T., and Morfill, G.H.,** 2009, Designing plasmas for chronic wound disinfection, *New Journal of Physics*, 11(115013), 19p.
- Osin, Y.N., Makhotkina, L.Y., Abutalipova, L.N., and Abdullin, I.S.,** 1998, SEM and X-ray analysis of surface microstructure of a natural leather processed in a low temperature plasma, *Pergamon*, 51(2), 221-225pp.
- Otto, G.,** 1978, “Mechanism of Leather Dyeing”, *The Chemistry and Technology of Leather*, Vol.3, Chapter 32, 16-44pp.
- Özdemir, F.A.,** 2008, Atıksulardan Boya Giderimi İçin Yeni Bir Yöntem, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği, Ankara, 1-58s.
- Özdoğan, E., Demir, A., Karahan, H.A., Ayhan, H. ve Seventekin, N.,** 2009, Effects of Atmospheric Plasma on The Printability of Wool Fabrics, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2, 123-127pp.
- Panousis, E., Clement, F., Loiseau, J-F., Spyrou, N., Held, B., Thomachot, M. and Marlin, L.,** 2006, An electrical comparative study of two atmospheric pressure dielectric barrier discharge reactors, *Plasma Sources Sci. Technol.* 15, 828-839pp.
- Park, B. J., Lee, D. H., Park, J. C., Lee, I. S., Lee, K. Y., Chun, M. S. And Chung, K. H.,** 2003, Sterilization using a microwave-induced argon plasma system at atmospheric pressure. *Phys Plasmas* 10, 4539–4544pp.
- Park, J.K., Nam, S.H., Kwon, H.C., Mohamed, A.A.H., Lee, J.K. and Kim, G.C.,** 2010, Feasibility of nonthermal atmospheric pressure plasma for intracoronary bleaching, *International Endodontic Journal*, 44, 170–175pp.
- Parks, G. K.,** 2004, *Physics of Space Plasmas* (2nd Ed.), Westview Press, 547-582pp.
- Paul, R., Solans, C. and Erra, P.,** 2005, Study of a natural dye solubilisation in o/w microemulsions and its dyeing behaviour, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 253; 175-181pp.
- Peratt, A.,** 1992, *Physics of the Plasma Universe*, 3-540-97575-6, 1-385pp.
- Plasmatreat GmbH.,** 2007, Openair Plazma Teknolojisi-Yüzeylerin temizlenmesi, aktivasyonu ve kaplanması için yenilikçi bir kilit teknoloji, <http://www.plasmatreat.de>. (Erişim tarihi: 05.03.2011)

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Poletti, G., Orsini, F., Raffale-Addamo, A., Riccardi, C. and Selli, E.,** 2003, Cold Plasma Treatment of PET Fabrics: AFM Surface Morphology Characterisation, *Applied Surface Science*, 219, 311–316pp.
- Radetic1, M., Jovancic1, P., Puac, N., and Petrovic, Z.L.,** 2007, Environmental impact of plasma application to textiles, Workshop on Nonequilibrium Processes in Plasma Physics and Studies of the Environment, IOP Publishing, *Journal of Physics: Conference Series* 71012017.
- Raizer, Y. P.,** 1991, Gas discharge physics, Springer-Verlag, USSR, 449p.
- Riccardi, C. and Bella, L.D.,** 2004, Cold Plasma Treatment(CPT) for New High Quality Water Repellent Leathers, Tecna, Milano, 1-8pp.
- Riccardo, G.,** 1992, G.S. Vaiana memorial lecture in Proceedinds of Physics of Solar and Stellar Coronae: G.S. Vaiana Memorial Symposium, ed. by J. F. Linsky and S.Serio. Kluwer Academic Publishers-Printed in the Netherlands, 3–19pp.
- Rosace, G. Canton, R. and Colleoni, C.,** 2009, Plasma enhanced, CVD of SiOxCyHz thin film on different textile fabrics: Influence of exposure time on the abrasion resistance and mechanical properties, *Applied Surface Science*, 256(8), 2509-2516p.
- Roth, J. R.,** 1995, Industrial plasma engineering, vol. I, IOP publishing, Bristol and Philadelphia, 538p.
- Puntener, A.G.,** 1998, Risk assessment of leather dyestuffs, *Journal of The Society of Leather Technologists and Chemists*, 82(1), 1-4pp.
- Sarı, O.,** Deri Boyaları ve Boyama Tekniği, Ders Notları, 2001, 71s.
- Sarı, O.,** Deri Üretim Teknikleri II Ders Notları, 2002, 45-49s.
- Sarı, Ö.,** Tabaklama Maddeleri Ders Notları, 2007, 3-237s.
- Sepici Şirketler Topluluğu,** 1994, Kültür Hizmeti-2 Deri Teknolojisi Yaş İşlemler, Teknik Ofset, İstanbul.
- Seul, S.D., Lim, J.M., Ha, S.H. and Kim, Y.H.,** 2005, Adhesion Enhancement of Polyurethane Coated Leather and Polyurethane Foam with Plasma Treatment, *Korean J. Chem. Eng.*, 22(5), 745-749pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Seventekin, N. ve Özdoğan, E.**, 2008, Atmosferik Plazma Tekniğinin Sentetik Tekstil Materyallerine Uygulanabilirliğinin Araştırılması, TÜBİTAK Projesi, 104s.
- Shahidi, S., Ghoranneviss, M., Moazzenchi, B., Dorranean, D. and Rashidi, A.**, 2005, Water Repellent Properties Of Cotton And PET Fabrics Using Low Temperature Plasma of Argon, XXVIIth ICPIG, Eindhoven, the Netherlands, 18-22 July.
- Shenton, M.J., Stevens G.C., Duan X. and Wright N.**, 2002, Chemical-Surface Modification of Polymers Using Atmospheric Pressure Nonequilibrium Plasmas and Comparisons with Vacuum Plasmas, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 40, 95–109pp.
- Shenton, M.J. and Stevens, G., C.**, 2001, Surface Modification of Polymer Surfaces: Atmospheric Plasma Versus Vacuum Plasma Treatments, J. Phys. D: Appl. Phys., 34, 2761–2768pp.
- Shi, L.-S.; Wang, L.-Y. and Wang, Y.-N.**, 2006, The investigation of argon plasma surface modification to polyethylene: Quantitative ATR-FTIR spectroscopic analysis. Eur. Polym. J., 42, 1625–1633pp.
- Sladek, R.E.J., and Stoffels, E.**, 2005., Deactivation of Escherichia coli by the plasma needle, Journal of Physics D: Applied Physics, 38, 1716–1721pp.
- Studer H.**, 1999, Poliolenin Liflerinin Antimikrobik Korunması, Melliand Türkiye Sayısı, 1, 43p.
- Sturrock, Peter A.**, 1994, Plasma Physics: An Introduction to the Theory of Astrophysical, Geophysical & Laboratory Plasmas.. Cambridge University Press., 0521448107, 231p.
- Tarım ve Ziraat Bilgi Bankası**, 2011, http://www.tarimziraat.com/tarim_haberleri/a1873yukseket_fiyatlari_ham_derifiyatlarini_yukseltti.html. (Erişim tarihi: 11.11.2010)
- Tanaka, M. and Lowke, J.J.**, 2007, Predictions of weld pool profiles using plasma physics, J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 1–23pp.
- Tanenbaum, B. S.**, 1967, Plasma physics, McGraw-Hill book company, New York, 360p.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Tankut, İ., Kayranlı, B. ve Özbay, M.,** Katı Atık Bertarafından Plazma Isı Teknolojisi, <http://e-kutuphane.cmo.org.tr/pdf/700.pdf>. (Erişim tarihi: 04.12.2011)
- Thiry M.C.,** 2001, Small Game Hunting: Antimicrobials Take The Field, ATCC, 11-6p.
- Thornton, J. A. and Penfold, A. S.,** 1978, Thin film processes, eds. J. L. Vossen and W. Korn, Academic press, New York, 75p.
- Thompson, W.B.,** 1962, An Introduction to Plasma Physics, Addison-Wesley Series in Advanced Physics, Addison-Wesley Publishing Inc.
- Timedomaincvd,** 2002, Fundamentals of Chemical Vapor Deposition, www.timedomaincvd.com. (Erişim tarihi: 11.10.2011)
- Tonks, L. and Langmuir, I.,** 1929, Oscillations in ionized gases, Physics Review, 33, 195p.
- Toprakkaya, D., Orhan, M. ve Güneşoğlu, C.,** 2003, Tekstillerde Hijyen Uygulamaları, 3. Sterilizasyon ve Dezenfeksiyon Kongresi, Samsun, 1-4pp.
- Toptaş, A.,** Deri Teknolojisi. İ.Ü. Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Dericilik Programı., Sade Ofset Matbaacılık, (1993), 230-232pp.
- Tremlett, R.J.,** 1999, Dyes and Dyeing, Leather Technologists Pocket Book, The Society of Leather Technologists and Chemists, 7, 101p.
- TS EN ISO 11640,** 2005, Deri - Renk haslığı deneyleri - İleri geri sürtme çevrimlerine karşı renk haslığının tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 4114 EN ISO 2418,** 2010, Mamul Deriler- Laboratuvar Analizleri İçin Örnek Alma, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 4115 EN ISO 2419,** 2010, Mamul Deriler- Deney Numunelerinin Fiziksel Deneyler için Kondüsyonlanması, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 4117 EN ISO 2589,** 2006, Deri Örneğinden Kalınlık Alma, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 4118-1 EN ISO 3377-1,** 2005, Mamul Deriler- Yırtılma Yükleme Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- TS 4119 EN ISO 3376**, 2006, Mamul Deriler- Çekme Mukavemeti ve Uzama Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Tseng, H-J., Hsu, S-H., Wu, M-W., Hsueh, T-H. and Tu P-C.**, 2009, Nylon Textiles Grafted with Chitosan by Open Air Plasma and Their Antimicrobial Effect, *Fibers and Polymers*, 10(1), 53-59pp.
- Uygun O., Teker A. ve Orhan, H.A.**, 2010, Plazma Teknolojisinin Deri İşlentisinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölümü, Lisans Tezi, 1-40pp.
- Vaiana, G S and Rosner, R**, 1978, Recent advances in Corone Physics, *Ann. Rev. Astron. Astrophysics*, 16, 393–428pp.
- Varollardemirçelik**, Plazma Kesim İşlemleri, 2010, <http://www.varollardemircelik.com/plasmakesdimislemeleri.html>. (Erişim tarihi: 08.13.2011)
- Verschuren J., Herzele P.V., Clerck K.D. and Kiekens P.**, 2005., Influence of Fiber Surface Purity on Wicking Properties of Neddle-Punched Nonwoven After Oxygen Plasma Treatment, *Textile Research Journal*, 437-441pp.
- Vesel,A., Junkar, I., Cvelbar, U., Kovac, J. and Mozetic, M.**, 2008, Surface modification of polyester by oxygen and nitrogen-plasma treatment, *Surface Interface Analysis, Slovenia*, 40, 1444–1453pp.
- Virk, R.K., Ramaswamy, G.N., Bourham, M. and Bures, B.L.**, 2004, Plasma and Antimicrobial Treatment of Nonwoven Fabrics for Surgical Gowns, *Textile Research Journal*, 74(12), 1073-1079pp.
- Wikipedia**, 2008, Glow Discharge http://en.wikipedia.org/wiki/Glow_discharge. (Erişim tarihi: 03.03.2011)
- Wikipedia**, 2011, Plasma Physics, http://en.wikipedia.org/wiki/Plasma_physics. (Erişim tarihi: 17 August 2011)
- Wong, K.K., Tao, X.M., Yuen, C.W.M. and Yeung, K. W.**, 1999, Low Temperature Plasma Treatment of Linen, *Textile Research Journal*, 69(11), 846-855pp.
- Yaman, N., Özdoğan, E. ve Seventekin, N.**, 2009, Atmosferik Plazma İşlemi Kullanılarak Poliamid Kumaşların Özelliklerinin Değiştirilmesi Üzerine Bir Araştırma, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(1), 1-10pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Yaman, N., Özdoğan, E., Seventekin, N. ve Ayhan, H.,** 2009, Plasma treatment of polypropylene fabric for improved dyeability with soluble textile dyestuff, Applied Surface Science, 255(15), 6764-6770pp.
- Yıldırım, A.Ö.,** 2009, Bazı Reaktif Boyarmaddelerin İleri Oksidasyon Yöntemleriyle Parçalanmasının İncelenmesi ,Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tez, Adana, 1-120s.
- Yi, C., Yan, L., Shaohua, C., HJ, F. and Bi, S.,** 2010, Oxygen Plasma Treated Polyurethane Leather Coating with Enhanced Water Vapour Permeability, Journal Of The Society Of Leather Technologists And Chemists, 94(5), 05-211pp.
- Young, K.M., Iter E. and Naka J.,** 1999, Measurement of plasma parameters, ITER Physics Expert Group on Diagnostics and ITER Physics Basis Editors Nucl. Fusion, 39, 2541p.
- Zhao R., Wadsworth L.C., Zhang D. and Sun Q.,** 2003, Plasma Treatment Effects on Dyeing Properties and Surface Characteristics of PET Spunbond Fiber, AATCC, 21-25pp.

ÖZGEÇMİŞ

Safiye Meriç Gökalp 1985 yılında Manisa’da doğdu. İlkokulu Gazi İlköğretim Okulunda, ortaokulu Şehitler İlköğretim Okulunda, Lise eğitimini ise Manisa Süper Lisesinde okudu. 2009 yılında Ege Üniversitesi Deri Mühendisliği Bölümü’nde Lisans Öğrenimini bölüm ikincisi olarak tamamladı. Aynı yıl Anadolu Üniversitesi AÇÖ Fakültesi Dış Ticaret Ön lisans Programını bitirdi. 2009 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Deri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Eğitimine başladı. Mesleği olan deri sektöründe yükselerek kariyer hedeflerine ulaşmak; yüksek lisans programını tamamladıktan sonra Deri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora programına devam etmek ve sanat ile bilimin bir arada olmasını geliştirebileceğini savunduğu için deri ürünlerindeki inovatif çalışmaların bilimsel bakış açısıyla geliştirmek, kişisel hedefleri arasındadır.

EKLER**Ek çizelge 1.** Derilerin işlentisinde kullanılan malzemelere ilişkin prospektüs bilgileri

	MALZEME ADI	PH	Aktif Madde%	Görünüm	Özellik
1	OROPON DVP	4 - 6		Toz	Asidik Sama Enzimi (TFL)
2	SULPHIROL CF 177	6,5-7,5	65	Kahverengi Viskoz Sıvı	Elektrolitlere Dayanıklı yağ
3	RİNOL KS	8	73	Kızıl Kahve Akıcı Sıvı	Doğal Bazlı Sülfite Yağ
4	ZETANOİL MLS	6,5	60	Kahverengi Pasta	Lesitin Bazlı Yağ
5	LEDANOL SP	7	65	Sarı Berrak Sıvı	Sülfoklorlanmış Sentetik Parafin ve Emülgatör Kombinasyonu
6	SYNTHOL NE	7-8	70	Açık Sıvı	Sentetik Yağ
7	LEDANOL OD	6,5-7,5	60	Kızıl Kahve Viskoz Sıvı	Okside sülfite Balık yağı ve Emülgatörler Kombinasyonu