

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**ATMOSFERİK PLAZMA KULLANILARAK DOĞAL
LİFLERİNİN YÜZEYSEL ÖZELLİKLERİNİN
DEĞİŞTİRİLMESİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA**

Hatice Aylin KARAHAN

Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Bilim Dalı Kodu:621.01.04

Sunuş Tarihi: 19.07.2007

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Esen ÖZDOĞAN

Bornova – İZMİR

Hatice Aylin KARAHAN tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan “Atmosferik Plazma Kullanarak Doğal Liflerin Yüzeysel Özelliklerinin Değiştirilmesi Üzerine Bir Araştırma” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 19/07/2007 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza:

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Necdet SEVENTEKİN

Raportör Üye : Yrd. Doç. Dr. Esen ÖZDOĞAN

Üye : Doç. Dr. Hakan AYHAN

ÖZET

ATMOSFERİK PLAZMA KULLANILARAK DOĞAL LİFLERİNİN YÜZEYSEL ÖZELLİKLERİNİN DEĞİŞTİRİLMESİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

KARAHAN, Hatice Aylin

Yüksek Lisans Tezi, Tekstil Mühendisliği Bölümü

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Esen ÖZDOĞAN

Temmuz 2007, 239 sayfa

Küreselleşen dünyada artan rekabet koşulları ve çevre sorunları tekstil sektörü için yeni arayış ve anlayışları beraberinde getirmiştir. Geleneksel tekstil terbiyesi işlemleri yüksek enerji, su ve kimyasal madde tüketimine neden olan, kirlilik yaratan, maliyeti yüksek, çevresel atığa sebep olan ve ürünün performansını olumsuz yönde etkileyen işlemlerdir. Yeni anlayışlar dahilinde, günümüzün sıkı ekonomik ve ekolojik taleplerini karşılayacak çok fonksiyonlu, basit ve çevre dostu yöntemlerin gündeme geliştirilmesi gerekmektedir. Plazma teknolojisi de bu anlamda önemli bir alternatif haline gelmektedir.

Tez çalışmasında; doğal liflerden pamuk ve yün gibi lifleri hava ve argon olmak üzere iki farklı atmosferik plazma ortamında işleme tabi tutulmuş ve yüzeyde meydana gelen modifikasyonlar farklı yöntemlerle incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Plazma, atmosferik plazma, hava plazma, argon plazma, yüzey modifikasyonu, pamuk, yün.

ABSTRACT
A RESEARCH ABOUT CHANGING THE SURFACE
PROPERTIES OF NATURAL FIBERS by USING
ATMOSPHERIC PLASMA

KARAHAN, Hatice Aylin

MSc in Textile Eng.

Supervisor: Ass. Prof. Esen ÖZDOĞAN

June 2007, 239 pages

In the globalizing word, increased competition terms and environmental problems bring about new search and mentalities. Conventional textile treatments are high energy and water consuming expensive processes which cause effluent and also affects the performance of the product in an unfavorable way. In the concern of new mentalities new methods which are multifunctional, easy, environment friendly and provide today's strict economic and environmental demands have to be developed. In this concept plasma technology is is an important alternative for textile industry.

In this thesis, natural fibers like cotton and wool were treated with air and argon atmospheric plasma and surface modifications were investigated by different methods.

Key Words: Plasma, atmospheric plasma, air plasma, argon plasma, surface modification, cotton, wool.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın oluşturulmasında emeği geçen hocalarım; Yrd. Doç. Dr. Esen ÖZDOĞAN, Prof. Dr. Tülin ÖKTEM, Prof. Dr. Necdet SEVENTEKİN'e, bu konuda araştırma yapmamızı destekleyen TÜBİTAK TAM'a, atmosferik plazma cihazının yapılmasında ve çalışmaların yorumlanmasında büyük emekleri geçen Doç. Dr. Hakan AYHAN ve Doç. Dr.Cengiz KOÇUM'a, her türlü sorunumda yanımda hissettiğim Araş. Gör. Aslı DEMİR'e, Araş. Gör. Arzu ÖZERDEM'e, Tekstil Mühendisi Fatma Ece YOĞURTÇU'ya, deneysel çalışmalarım ve yazım aşamasında her zaman yanımda olan arkadaşlarım Ozan TOPRAKÇI'ya, Sevcan ILGAZ'a, M. Ege CÜNLÜ'ye, Mustafa BAHAR'a, Marju SAARMETS'e, tüm KTM ve FTM çalışanlarına, cihazla ilgili sorunlarımızda bilgi ve deneyimlerini bizimle paylaşan İbrahim Uysal'a ve en önemlisi maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim sevgili annem, babam, ablam ve ananeme teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VII
TEŞEKKÜR.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XVII
1. GİRİŞ	1
2. TEKSTİL MATERYALLERİNİN YÜZEY MODİFİKASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEMLER.....	4
2.1 Kimyasal Yöntemler	4
2.2 Biyokimyasal Yöntemler	6
2.3 Fizikokimyasal Yöntemler.....	8
2.3.1 Isıl işlemler	8
2.3.2 UV radyasyonu	9
2.3.3 Elektron (Demet) Bombardmanı	12
2.3.4 γ Radyasyonu.....	14
2.3.5 İyon (Demet) Bombardmanı.....	15
2.3.5.1 Direk İmplantasyon.....	16
2.3.5.2 Plazma İyon Aşılama Sistemi	16
2.3.6 Plazma.....	17
2.3.7 Korona Boşalması (Deşarjı).....	19
2.3.8 Ozon.....	20
2.3.9 Lazer	22
3. PLAZMA	24
3.1 Plazmanın Tanımı ve Temel Özellikleri	25
3.2 Plazma Yüzey Etkileşimi.....	29
3.2.1. İyon bombardmanı.....	30
3.2. 2. UV Radyasyonu	30
3.2.3. Elektron bombardmanı	30
3.2.4. Radikallerin etkisi	31
3.2.5.Nötral türlerin etkisi.....	31
3.3 Plazmaların Sınıflandırılması	31

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3.1 Sıcaklığa göre sınıflandırma	31
3.3.1.1 Toplam termodinamik dengede olan plazmalar (TTD Plazmaları)	32
3.3.1.2 Lokal termodinamik dengede olmayan plazmalar (Non-Ltd plazmalar)	32
3.3.1.3 Lokal termodinamik dengede olan plazmalar (LTD Plazmaları)	33
3.3.2 Basınca göre sınıflandırma	33
3.3.2.1 Vakum plazmalar	34
3.3.2.2 Atmosferik plazmalar	35
3.4 Plazma Türleri	36
3.4.1 Glow deşarj	36
3.4.2 Dielektrik bariyer deşarj (DBD)	38
3.4.3 Korona deşarj	39
3.5 Plazma İşlemine Etki Eden Parametreler	40
3.5.1 Cihaz parametreleri	40
3.5.1.1 Elektriksel alanın cinsi	42
3.5.1.2 Elektrotların yapısı	42
3.5.1.3 Pompa yapısı	42
3.5.2 İşlem Parametreleri	43
3.5.2.1 Kullanılan gaz	43
3.5.2.2 Uygulanan basınç	46
3.5.2.3 Uygulanan güç	47
3.5.2.4 İşlem süresi	47
3.5.2.5 Geçiş hızı	47
3.5.2.6 Kullanılan materyal	47
3.5.3 Diğer Parametreler	48
3.5.3.1 Reaktör temizliği	48
3.5.3.2 Cihazın boşalma süresi	48
3.5.3.3 Söndürme gazı	48
3.6 Plazma İşlemi Sonunda Elde Edilen Etkiler	49
3.6.1 Yüzey aktivasyonu	50
3.6.2 Temizleme	51
3.6.3 Aşındırma	52
3.6.4 Aşılama	52
3.6.5 Çapraz bağlanma	53
3.7 Plazma Etkisinin Değerlendirilmesi İçin Kullanılan Yöntemler	54
3.7.1 Temas açısı	54

İÇİNDEKİLER (Devam)

Sayfa

3.7.2 Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscope)	58
3.7.3 Atomik güç mikroskobu (Atomic force microscopy)	61
3.7.4 IR spektroskopisi	64
3.7.4.1 FTIR spektroskopisi (Fourier transform infrared spectroscopy)	66
3.7.4.2 ATR/FT-IR (Attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy)	67
3.7.5 XPS (ESCA) (X-Ray photoelectron spectroscopy -Electron spectroscopy for chemical analysis)	69
3.8 Plazmanın Kullanım Alanları	73
3.8.1 Plazma teknolojinin tekstil endüstrisinde kullanımı	74
3.8.2.1 Doğal Liflerde Vakum Plazma Teknolojisinin Kullanımı	74
3.8.2.2 Doğal Liflerde Atmosferik Plazma Teknolojisinin Kullanımı	86
3.8.2.3 Sentetik Liflerde Vakum Plazma Teknolojisinin Kullanımı	95
3.8.2.4 Sentetik Liflerde Atmosferik Plazma Teknolojisinin Kullanımı	104
4. MATERYAL ve METOD	109
4.1 Materyal	109
4.1.1 Kumaşlar	109
4.1.2 Boyarmadde ve kimyasal maddeler	109
4.2 Kullanılan Cihaz ve Makineler	110
4.3 Numune Boyutları	112
4.4 Plazma İşlemleri	112
4.4.1 Hava plazma işlemleri	114
4.4.2 Argon plazma işlemleri	115
4.4.3 Plazma işlemi sonrası yapılan monomerle muamele işlemleri	115
4.5 Değerlendirmede Kullanılan Yöntemler	116
4.5.1 Hidrofilite Ölçümü	116
4.5.2 Kapilarite Ölçümü	117
4.5.3 Temas Açısı Ölçümü	117
4.5.4 Renk Ölçümü	118
4.5.5 Boyama İşlemleri	119
4.5.6 Baskı İşlemleri	120

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
4.5.7 Yıkama Haslığı	121
4.5.8 Sürtme Haslığı	121
4.5.9 Işık Haslığı	121
4.5.10 Pilling testi	121
4.5.11 Termal konfor testi	122
4.5.12 Su buharı geçirgenliği testi	123
4.5.13 Hava geçirgenliği testi	124
4.6.14 Sürtünme testi	124
4.5.15 Çekmezlik Testi	124
4.6.16 Kopma mukavemeti	125
4.6.17 Patlama mukavemeti	125
4.6.17 SEM analizleri	125
4.6.18 FTIR analizleri	125
4.6.19 XPS (ESCA) analizleri	125
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	126
5.1 Pamuklu Kumaşlarla Yapılan Çalışmalar	126
5.1.1. Hidrofilite sonuçları	126
5.1.2 Kapilarite sonuçları	127
5.1.3 Temas açısı sonuçları	129
5.1.4 Boyama sonuçları	132
5.1.4.1 Renk verimleri	133
5.1.4.2 Haslık değerleri	136
Yıkama haslığı	136
Sürtme haslığı	139
Işık haslığı	141
5.1.8 Pilling sonuçları	143
5.1.9 Termal konfor testi sonuçları	147
5.1.10 Bağıl su buharı geçirgenliği sonuçları	150
5.1.11 Hava geçirgenliği sonuçları	152
5.1.12 Yüzey sürtünme katsayısı sonuçları	154
5.1.14 Kopma mukavemeti sonuçları	157
5.1.13 SEM	159
5.1.14 FTIR-ATR	161
5.1.15 XPS (ESCA)	162
5.2 Yünlü Kumaşlarla Yapılan Çalışmalar	164
5.2.1. Hidrofilite sonuçları	164
5.2.2 Kapilarite sonuçları	165
5.2.3 Temas açısı sonuçları	166
5.2.4 Boyama sonuçları	169

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
5.2.4.1 Zayıf asidik ortamda yapılan boyama.....	169
Renk verimleri	169
Haslık değerleri	171
<i>Yıkama haslığı</i>	171
<i>Sürtme haslığı</i>	172
<i>Işık haslığı</i>	173
5.2.4.2 Orta kuvvetli asidik ortamda yapılan boyama	174
Renk verimleri	174
Haslık değerleri	176
<i>Yıkama haslığı</i>	176
<i>Sürtme haslığı</i>	177
<i>Işık haslığı</i>	178
5.2.4.3 Kuvvetli asidik ortamda yapılan boyama	179
Renk verimleri	179
Haslık değerleri	180
<i>Yıkama haslığı</i>	180
<i>Sürtme haslığı</i>	181
<i>Işık haslığı</i>	182
5.2.5 Baskı sonuçları.....	185
5.2.5.1 Renk verimleri	185
5.2.5.2 Haslık değerleri	186
<i>Yıkama haslığı</i>	186
<i>Sürtme haslığı</i>	187
<i>Işık haslığı</i>	188
5.2.6 Pilling sonuçları	190
5.2.7 Termal konfor sonuçları.....	193
5.2.8 Bağlı su buharı geçirgenliği sonuçları	195
5.2.9 Hava geçirgenliği sonuçları	197
5.2.10 Yüzey sürtünme katsayısı sonuçları	198
5.2.11 Çekmezlik sonuçları.....	200
5.2.12 Patlama mukavemeti sonuçları	204
5.2.13 SEM	206
5.2.14 FTIR-ATR	207
5.2.15 XPS (ESCA)	208
6. SONUÇ.....	211
7. ÖNERİLER.....	214
KAYNAKLAR DİZİNİ	215
ÖZGEÇMİŞ	239

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Isıl işlem	8
Şekil 2.2 Electrocurtain düzeneği	12
Şekil 2.3 Modifiye edilmiş yüzeye fosfat gruplarının bağlanması	14
Şekil 2.4 Alternatif emdirme yöntemi	14
Şekil 2.5 Hızlandırılmış iyonların, materyal yüzeyine direk implantasyonu	16
Şekil 2.6 Korona boşalmasının şematik gösterimi	19
Şekil 2.7 Oksijen molekülü ve ozon	20
Şekil 3.1 Maddenin dört hali	25
Şekil 3.2 Plazmada bulunan türler	26
Şekil 3.3 Doğal plazmalar	27
Şekil 3.4 Yapay plazmalar	27
Şekil 3.5 Vakum plazma cihazı ve temel bölümleri	35
Şekil 3.6 Atmosferik plazma cihazı ve temel bölümleri	36
Şekil 3.7 Glow deşarj	36
Şekil 3.8 Argon gazının glow deşarj altında gerçekleşen plazma hali.	37
Şekil 3.9 Dielektrik bariyer deşarj (DBD)	38
Şekil 3.10 Korona deşarj	39
Şekil 3.11 Plazma ve korona arasındaki görsel farklılık	40
Şekil 3.12 Plazma sonunda yüzeyde meydana gelen modifikasyonlar	50
Şekil 3.13 Plazma etkisiyle oluşan yüzey aktivasyonu	51
Şekil 3.14 Plazma ile elde edilen temizlenmiş yüzey	51
Şekil 3.15 Plazma etkisiyle oluşan aşınma	52
Şekil 3.16 Plazma etkisiyle meydana gelen aşılama	53
Şekil 3.17 Plazma etkisiyle meydana gelen polimerizasyon	53
Şekil 3.18 Islanma özellikleri farklı olan yüzeyler	54
Şekil 3.19 Temas açısı	55
Şekil 3.20 Temas açısı ölçümünde kullanılan farklı goniometrik sistemler	56
Şekil 3.21 Hidrofil ve hidrofob tekstil yüzeylerinin temas açısı ile karakterizasyonu	57
Şekil 3.22 Taramalı elektron mikroskobu	58
Şekil 3.23 SEM'in kısımları ve temel çalışma prensibi	59
Şekil 3.24 Altın kaplama düzeneği ve çalışma mekanizması	60
Şekil 3.25 Plazma işlemi görmüş yün liflerine ait SEM görüntüleri	60
Şekil 3.26 Plazma işlemi görmemiş ve görmüş ipek liflerine ait SEM görüntüleri	61
Şekil 3.27 Kantilever	62

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.28 AFM'nin çalışma prensibi.....	62
Şekil 3.29 AFM'de kullanılan üç farklı mod.....	63
Şekil 3.30 Plazma işlemi görmüş ve görmemiş yüzeylere ait AGM görüntüleri.....	64
Şekil 3.31 FTIR cihazı ve temel çalışma prensibi	67
Şekil 3.32 ATR düzeneği ve çalışma mekanizması.....	67
Şekil 3.33 İpek liflerinin oksijen plazma işlemi sonundaki yüzey analizlerine ilişkin FTIR-ATR spektrumları.....	69
Şekil 3.34 XPS cihazı ve temel çalışma prensibi	71
Şekil 3.35 XPS cihazının temel kısımları	72
Şekil 3.36 İşlem görmemiş ve işlem görmüş numunelerin genel XPS spektrumları	73
Şekil 3.37 Plazma ile elde edilen hidrofilitik etkisi	76
Şekil 3.38 HMDSO plazma sonunda elde edilen lotus efekti	80
Şekil 3.39 Kütikula hücrelerinin yapısı	82
Şekil 3.40 Farklı sürelerde O ₂ plazmaya aruz kalan yün liflerine ait SEM görüntüleri.....	84
Şekil 3.41 Plazma işleminin PVA hasılının uzaklaşmasına olan etkisi....	88
Şekil 3.42 PVA'nın atmosferik plazma etkisiyle olası parçalanma mekanizması	89
Şekil 3.43 a) İşlemsiz numune, b) Plazma işlemi görmüş numune, c) Plazma + AA işlemi görmüş numune	91
Şekil 3.44 İşlem görmüş ve görmemiş numunelere ait ATR-FTIR spekturumu (A): Orjinal (B): DBD plazma+aşılama işlemi gören numune.....	91
Şekil 3.45 PET liflerin SEM resimleri a) işlem görmemiş b) N ₂ +H ₂ +He plazma 30sn c) SO ₂ +O ₂ plazma 10sn d) SO ₂ +O ₂ plazma 15sn.....	99
Şekil 3.46 AC8 Monomeri Aşılammış Poliakrilonitril Kumaş Yüzeyinde a) Su Damlasının Görünüşü b) Yağ Damlasının Görünüşü.....	103
Şekil 4.1 Atmosferik plazma cihazının kısımları	112
Şekil 4.2 Plazma kabini	113
Şekil 4.3 Plazma kabinin iç kısmı	113
Şekil 4.4 Elektrotların yapısı	113
Şekil 4.5 Kumaşın plazma cihazından geçişi	114
Şekil 4.6 Hidrofilite ölçümünde kullanılan düzenek	116
Şekil 4.7 Kapilarite ölçümünde kullanılan düzenek	117
Şekil 4.8 Temas açısı ölçümünde kullanılan düzenek	118
Şekil 4.9 Boyama grafiği	120

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.10 ALAMBETA cihazının yapısı.....	122
Şekil 4.11 PERMETEST cihazının ölçüm mekanizması	123
Şekil 5.1 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen kapilarite değerleri	128
Şekil 5.2 Hava plazma sonunda elde edilen temas açıları....	129
Şekil 5.3 Argon plazma sonunda elde edilen temas açıları	130
Şekil 5.4 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen temas açıları	131
Şekil 5.5 Hava ve argon plazma +EDA aşılması sonunda elde edilen K/S değerleri	134
Şekil 5.6 Hava ve argon plazma +TETA aşılması sonunda elde edilen K/S değerleri	135
Şekil 5.7 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen pilling değerleri..	144
Şekil 5.8 a) İşlem görmemiş kumaş b) 130W 15p HP c) 130W 15p AP işlemi görmüş numunelere ait pilling görüntüleri.....	145
Şekil 5.9 a) İşlem görmemiş kumaş b) 130W 15p HP c) 130W 15p AP işlemi görmüş numunelere ait tüylülük görüntüleri.....	146
Şekil 5.10 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısı direnç değerleri	148
Şekil 5.11 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısı iletkenlik değerleri	149
Şekil 5.12 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen bağıl su buharı geçirgenlik değerleri	151
Şekil 5.13 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen hava geçirgenlik değerleri	153
Şekil 5.14 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ham pamuklu kumaşa ait kinetik sürtünme katsayısı değerleri	155
Şekil 5.15 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ağartılmış pamuklu kumaşa ait kinetik sürtünme katsayısı değerleri	156
Şekil 5.16 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ham pamuklu kumaşa ait kopma mukavemet değerleri	158
Şekil 5.17 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ağartılmış pamuklu kumaşa ait kopma mukavemet değerleri	159
Şekil 5.18 a) İşlem görmemiş b) 130W 15p HP c) 130W 15p AP işlem görmüş numunelere ait SEM görüntüleri.....	160
Şekil 5.19 İşlem görmemiş, 130W 15p HP ve 130W 15p AP işlem görmüş numunelere ait FTIR-ATR spektrumları	161

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.20 İşlem görmemiş, 130W 15p HP ve 130W 15p AP işlem görmüş numunelere ait XPS spektrumları	163
Şekil 5.21 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen kapilarite değerleri	166
Şekil 5.22 Hava plazma sonunda elde edilen temas açıları	167
Şekil 5.23 Atmosferik argon plazma sonunda elde edilen temas açıları	167
Şekil 5.24 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen temas açıları	168
Şekil 5.25 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S değerleri	170
Şekil 5.26 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S değerleri	175
Şekil 5.27 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S değerleri	180
Şekil 5.28 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S değerleri	186
Şekil 5.29 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen pilling değerleri	191
Şekil 5.30 a) İşlem görmemiş kumaş b) 130W 15p HP c) 130W 15p AP işlem gören numunelere ait pilling görüntüleri.....	192
Şekil 5.31 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısıl direnç değerleri	194
Şekil 5.32 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısıl iletkenlik değerleri	195
Şekil 5.33 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen bağıl su buharı geçirgenliği değerleri	196
Şekil 5.34 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen hava geçirgenliği değerleri	198
Şekil 5.35 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen kinetik sürtünme katsayısı değerleri	199
Şekil 5.36 Hava plazma sonunda elde edilen % boyut değişim değerleri	201
Şekil 5.37 Argon plazma sonunda elde edilen % boyut değişim değerleri	202
Şekil 5.38 Yün liflerinin keçeleşme özelliği.....	202
Şekil 5.39 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ham pamuklu kumaşa ait kopma mukavemet değerleri	205
Şekil 5.40 a) İşlem görmemiş b) 130W 15p HP c) 130W 15p AP işlem görmüş numunelere ait SEM görüntüleri.....	206
Şekil 5.41 İşlem görmemiş, 130W 15p HP ve 130W 15p AP işlem görmüş numunelere ait FTIR-ATR spektrumları	207
Şekil 5.42 İşlem görmemiş ve 130 W 15p AP işlemi görmüş numunelere ait XPS (ESCA) spektrumları	209

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2. 1 Tekstil endüstrisinde enzimlerin kullanım alanları	7
Çizelge 3.1 Diatomik gazların plazma halinde gözlenebilecek bazı reaksiyonları.....	29
Çizelge 3. 2 Plazma işlemine etki eden parametreler	41
Çizelge 3.3 Plazma işlemlerinde kullanılan bazı gazların meydana getirdiği renkler.....	46
Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan dokuma kumaşların özellikleri	109
Çizelge 4.2 Çalışmada kullanılan örme kumaşın özellikleri	109
Çizelge 4.3 Çalışmada kullanılan boyarmaddeler ve çalışma pH'ları....	110
Çizelge 4.4 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	110
Çizelge 4.5 Çalışmada kullanılan cihaz ve makineler	111
Çizelge 5.1 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen hidrofilite değerleri	126
Çizelge 5.2 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen kapilarite değerleri	127
Çizelge 5.3 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen temas açısıları	130
Çizelge 5.4 Hava ve argon plazma+EDA aşılması sonunda elde edilen K/S değerleri	133
Çizelge 5.5 Hava ve argon plazma +TETA aşılması sonunda elde edilen K/S değerleri	134
Çizelge 5.6 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (HP+EDA)	136
Çizelge 5.7 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (AP+EDA)	137
Çizelge 5.8 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (HP+TETA)	137
Çizelge 5.9 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (AP+TETA)	138
Çizelge 5.10 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (HP+EDA)	139
Çizelge 5.11 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (AP+EDA)	139
Çizelge 5.12 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (HP+TETA)	140
Çizelge 5.13 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (AP+TETA)	140

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.14 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (HP+EDA)	141
Çizelge 5.15 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (AP+EDA)	141
Çizelge 5.16 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (HP+TETA)	142
Çizelge 5.17 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (AP+TETA)	142
Çizelge 5.18 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen pilling değerleri	144
Çizelge 5.19 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısı direnç değerleri	148
Çizelge 5.20 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısı iletkenlik değerleri	149
Çizelge 5.21 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen su buharı geçirgenlik değerleri	151
Çizelge 5.22 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen hava geçirgenlik değerleri	153
Çizelge 5.23 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ham pamuklu kumaşa ait kinetik sürtünme katsayısı değerleri	154
Çizelge 5.24 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ağartılmış pamuklu kumaşa ait sürtünme katsayısı değerleri	155
Çizelge 5.25 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ham pamuklu kumaşa ait kopma mukavemet değerleri	157
Çizelge 5.26 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ağartılmış pamuklu kumaşa ait kopma mukavemet değerleri.....	158
Çizelge 5.27 İşlem görmemiş, 130W 15p HP ve 130W 15p AP işlem görmüş numunelere ait yüzey kimyasal bileşim oranları	162
Çizelge 5. 28 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen hidrofilite değerleri	164
Çizelge 5.29 Atmosferik hava ve argon plazma sonunda elde edilen kapilarite değerleri	165
Çizelge 5.30 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen temas açıları .	168
Çizelge 5.31 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S değerleri	170
Çizelge 5.32 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (HP)	171
Çizelge 5.33 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (AP)	172

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.34 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (HP)	172
Çizelge 5.35 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (AP)	173
Çizelge 5.36 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (HP)...	173
Çizelge 5.37 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (AP)...	174
Çizelge 5.38 Atmosferik hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S değerleri	175
Çizelge 5.39 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (HP)	176
Çizelge 5.40 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (AP)	176
Çizelge 5.41 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (HP)	177
Çizelge 5.42 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (AP)	177
Çizelge 5.43 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (HP)...	178
Çizelge 5.44 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (AP)...	178
Çizelge 5.45 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S değerleri	179
Çizelge 5.46 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (HP)	180
Çizelge 5.47 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (AP)	181
Çizelge 5.48 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (HP)	181
Çizelge 5.49 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (AP)	182
Çizelge 5.50 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (HP)...	182
Çizelge 5.51 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (AP)...	183
Çizelge 5.52 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S değerleri	185
Çizelge 5.53 Baskı sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (HP).	186
Çizelge 5.54 Baskı sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (AP).	187
Çizelge 5.55 Baskı sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (HP)...	187
Çizelge 5.56 Baskı sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (AP)...	188
Çizelge 5.57 Baskı sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (HP).....	188
Çizelge 5.58 Baskı sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (AP).....	189
Çizelge 5.59 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen pilling değerleri	190
Çizelge 5.60 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısı direnç değerleri	193
Çizelge 5.61 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısı iletkenlik değerleri	194
Çizelge 5.62 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen bağıl su buharı geçirgenliği değerleri	196

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.63 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen hava geçirgenliği değerleri	197
Çizelge 5.64 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen sürtünme katsayısı değerleri	199
Çizelge 5.65 Hava plazma sonunda elde edilen % boyut değişim değerleri	200
Çizelge 5.66 Argon plazma sonunda elde edilen % boyut değişim değerleri	201
Çizelge 5.67 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ham yünlü kumaşa ait patlama mukavemeti değerleri.....	205
Çizelge 5.68 İşlem görmemiş, 130W 15p AP işlem görmüş numunelere ait yüzey kimyasal bileşim oranları	210

1. GİRİŞ

Günümüzde artan rekabet koşulları ve çevre sorunları tekstil sektörü için yeni arayış ve anlayışları beraberinde getirmiştir. Geleneksel tekstil terbiyesi işlemleri yüksek enerji ve su tüketimine neden olan, kirlilik yaratan, maliyeti yüksek, çevre dostu olmayan ve ürün performansını olumsuz olarak da etkileyebilen işlemlerdir. Tüm bu nedenlerle, tekstil terbiyesinde günümüzün sıkı ekonomik ve ekolojik taleplerini karşılayacak yeni anlayış çerçevesinde çok fonksiyonlu, basit ve temiz yöntemlerin gündeme gelmesi artık kaçınılmazdır. Bu amaçla, su, enerji tüketimi, işlem süresi ve çevre kirliliğini azaltma gibi değişiklikleri sağlayan konular üzerindeki çalışmalar artarak devam etmektedir. Bu açıdan plazma teknolojisi de önemli alternatif yöntemlerden birisidir.

Plazma; bütünüyle elektriksel olarak nötral olan ve rasgele doğrultularda hareket eden pozitif ve negatif yüklü parçacıklar topluluğudur. Termal dengedeki katı bir madde, genelde sabit bir basınçta, sıcaklığının artırılması ile sıvı haline geçmektedir. Sıcaklık biraz daha arttırılırsa sıvı, gaz haline geçmekte, yeterince yüksek bir sıcaklıkta gaz içindeki moleküller, rasgele doğrultularda serbestçe hareket eden gaz atomlarını oluşturmak için ayrılmaktadırlar. 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 içinde iyonlar, elektronlar, fotonlar, uyarılmış atomlar veya moleküller, radikaller, metastable atomlar, nötral atom veya moleküller de bulunmaktadır.

Plazma işleminde, oluşan reaktif parçacıklar materyalin temel özelliklerini bozmadan yüzeyde yüzey aktivasyonu, temizleme, aşındırma, aşılama, çapraz bağlanma şeklinde çeşitli modifikasyonlara sebep olmaktadır. Bu etkiler sonucu tekstil mamullerinin hidrofilliği, lif yüzeyinin kimyasal reaktivitesi, lif yüzeyinin kaplamalara ve matrislere adhezyonunu arttırmakta, lif yüzeyinin temizlenmesi sağlanmaktadır. Ayrıca, klasik işlemlerle elde edilemeyen fonksiyonel özelliklere sahip mamullerin bitim işlemlerinde mamule güç tutuşurluk, keçeleşmezlik gibi özellikler kazandırmak amacıyla kullanılmaktadır.

Plazmanın 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.

Plazmalar temelde doğal ve yapay plazmalar olarak sınıflandırılabilir. Güneş gibi doğal plazmalar sıcak ve termodinamik açıdan dengede olan plazmalar iken, laboratuvar koşullarında oluşturulan plazmalar soğuk plazmalar olup, temelde vakum ve atmosferik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Vakum plazmalar genellikle 10 mTorr ve 1 Torr altındaki basınçlarda oluşan plazma türüdür. İşlem kontrollü, kapalı bir sistemde gerçekleşmektedir. Vakum plazmanın en önemli dezavantajları; pahalı olması, işlem görecekt materyal özelliklerinin cihaza bağımlı olması ve işlemin kesikli olmasıdır. Kapalı sistemlerde yarı sürekli çalışabilen donanımlar olsa da çok fazla yer kaplamakta, kapasitesi sınırlı olmakta ve ekonomik açıdan birçok uygulama için

kullanılamamaktadır. (Kral 1973; Gril 1993; Canup, 2000; Akan, 2005; Nehra et al.,2005; Verschuren and Kiekens, 2005) .

Atmosferik koşullar altında meydana gelen ve son yıllarda cazip bir işlem haline gelen atmosferik plazmanın vakum plazmadan en önemli farkı vakum tertibatına gerek duyulmadan ve açık en kontinü bir şekilde çalışılabilmesidir. Ancak elde edilen etkiler vakum plazmadaki kadar etkili değildir. Bu yüzden yapılan çalışmalar yeni donanımların geliştirilmesi ve bu donanımların endüstriyel uygulanabilirliğinin sağlanması şeklindedir (Gril, 1993; Akan, 2005; Nehra et al.,2005; Verschuren and Kiekens; 2005).

Tez çalışmasının amacı pamuk, yün gibi doğal liflerin argon ve hava atmosferik plazma işlemi sonunda yüzeylerinde meydana gelen modifikasyonun belirlenmesidir.

2. TEKSTİL MATERYALLERİNİN YÜZEY MODİFİKASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEMLER

Modifikasyon; herhangi bir materyalde meydana gelen sınırlı değişiklik olarak tanımlanmaktadır. Yüzey modifikasyonu, materyallerin temel özelliklerinin değiştirilmeden, yüzeylerinde fiziksel ve/veya kimyasal değişimler meydana gelmesini sağlamaktadır.

Tekstil materyallerinin modifikasyonu, mamulden beklenen özelliğe göre ön terbiye ve bitim işlemleri ile elde edilebilmektedir. Ön terbiye işlemlerinde meydana gelen modifikasyonlar ile boyamayı engelleyen her türlü madde uzaklaştırılabilirken, bitim işlemlerinde elde edilen modifikasyonlarla tekstil mamulüne yeni fonksiyonlar kazandırılmaktadır.

Tekstil materyallerinin yüzey modifikasyonu için kullanılan yöntemler temelde kimyasal, biyokimyasal ve fizikokimyasal olarak üçe ayrılmaktadır. Halen yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemlere karşın biyokimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğinin yaygınlaştırılması için çalışmalar devam etmektedir.

2.1 Kimyasal Yöntemler

Tekstil materyallerinde kimyasal modifikasyon, herhangi bir kimyasal maddenin aplikasyonu sonucunda meydana gelen kimyasal reaksiyon (hidroliz) ve kimyasal maddelerin tekstil materyallerinin yüzeyine kovalent bağlar ile bağlanması şeklinde meydana gelmektedir.

Modifikasyonun etkinliği, kimyasal maddenin substrata olan difüzyonu ile meydana gelen reaksiyon arasındaki oran ile reaksiyon

süresinden kontrol edilebilmektedir. Bu parametrelerin kontrolü, modifikasyonun derecesi ve optimizasyonu açısından önemlidir. Tekstil mamulünün kimyasal maddelere uzun süre maruz kalması sonucunda, rengi bozulmakta, lifler zarar görmekte ve mekanik özellikleri bozulabilmektedir. Kimyasal maddelerin tekstil mamulüne fonksiyonellik kazandırabilmesi için genellikle ısı işlemlere gereksinim duyulmaktadır. Bu işlemler, sadece kurutma işlemleri olmayıp, kimyasal maddelerin aktive olup yüzeye fıkse olabilmesi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu aşamada da mamulün özelliklerinin korunması açısından hassas bir denge söz konusu olmaktadır.

Kimyasal maddeler kullanarak elde edilen buruşmazlık, keçeleşmezlik, güç tutuşurluk, kir-yağ-su iticilik, su geçirmezlik gibi birçok bitim işlemi tekstil materyallerinin kimyasal modifikasyonuna örnek olarak verilebilmektedir.

Kimyasal modifikasyonlar, tekstil mamullerine estetik, mekanik ve fonksiyonel açıdan önemli özellikler kazandırmasına rağmen kullanılan kimyasal madde miktarının fazla olması, işlemlerin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi gibi birçok dezavantajı da bulunmaktadır. Birçok tekstil materyalinin absorban özellikte olması nedeniyle, kimyasal maddeleri yapısına kolayca alıp, iç kısımlara kadar iletebilmesi karşılaşılan en önemli sorunlardan birisidir. İç kısımlarına kadar ilerleyebilen kimyasal maddeler, tekstil materyallerin temel özelliklerini de etkileyebilmektedir. Artan maliyetler ve ekolojik kaygılar da bu işlemlere alternatif yöntemlerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. (Matthews, 2005; Garbassi, 1998; www.tft.csiro.au)

2.2 Biyokimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntemlerin dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla geliştirilen alternatif yöntemlerden birisi de tekstil terbiyesinde enzim kullanımıdır.

Enzimler, spesifik kimyasal reaksiyonları katalizleme yeteneğine sahip, yüksek moleküllü protein yapıda olan kompleks organik polimerlerdir. Endüstriyel olarak mikroorganizmaların fermantasyonu sonucu elde edilmektedirler. Üretimleri için çeşitli besi ortamları kullanılmakta; filtrasyon ve saflaştırma işlemlerinden sonra kullanıma hazır hale getirilmektedirler.

Enzimler katalitik aktiviteye sahip biyokimyasal katalizörler olarak, reaksiyonları spesifik olarak katalizlemekte, az miktar kullanılmakta, yan ürün meydana getirmemekte, enerji, zaman tasarrufu sağlamakta, insan sağlığına ve çevreye zarar vermemektedir.

Enzim aktivitesini pH, sıcaklık, ortamdaki iyonlar, yükseltgen-indirgen maddeler, tensidler, inhibitörler, aktivatörler, mekanik etki gibi çeşitli faktörler etkileyebilmektedir. Bu etkenler işlemi sınırlayan faktörler olup, bir enzim ile ancak belirli koşullar altında çalışılabilmektedir. Spesifikklik, enzimleri diğer katalizörlerden ayıran önemli bir özelliktir. Enzimin etki ettiğı substrat spesifik olup diğer moleküllere karşı tepkisizdir.

Tekstil endüstrisine ilk olarak haşıl sökme işleminde amilaz kullanımı ile giren enzimler günümüzde hem doğal hem de sentetik liflerin ön terbiye, boyama ve bitim işlemleri olmak üzere bir çok alanda

kullanılmaktadır. Enzimlerin tekstil terbiyesinde kullanım olanakları Çizelge 2.1’de kısaca özetlenmektedir:

Çizelge 2. 1 Tekstil endüstrisinde enzimlerin kullanım alanları

Lif Cinsi	Enzim	Kullanım Alanı
Pamuk	Amilaz	Haşıl sökme
	Pektinaz, Selülaz, Lipaz, Kütinaz, Hemiselülaz	Hidrofilileştirme
	Lakkaz, Glukozoksidaz	Ağartma
	Katalaz	Hidrojenperoksitin uzaklaştırılması
	Selülaz	Biyoparlatma
	Selülaz	Boncuklanmayı önleme
Yün	Proteaz	Hidrofilileştirme
	Selülaz	Bitkisel artıkların uzaklaştırılması
	Proteaz	Boyarmadde veriminin artırılması
	Proteaz	Keçeleşmezlik
Keten ve kenevir	Lakkaz	Delignifikasyon
	Pektinaz	Hidrofilileştirme
Poliamid	Proteaz, Lakkaz	Yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi
	Lakkaz	Hidrofilitenin arttırılması
Poliester	Lipaz, Poliesteraz	Yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi
	Lipaz, Poliesteraz	Hidrofilitenin arttırılması
Poliakrilonitril	Nitril hidrataz, Amidaz, Esteraz	Hidrofilitenin arttırılması
	Nitril hidrataz, Amilaz	Boyarmadde alımının arttırılması

Yapılan çalışmalar tüm terbiye işlemlerinde enzimlerden faydalanarak çevre yükünü azaltma, maliyetleri düşürme ve ürünlerin katma değerini artırmak üzerine yoğunlaşmıştır (Buschle, 2001; Mareket al.,2005; H.B.M. Lenting, 2005; WO9824965 patent, 2004; Carlos et

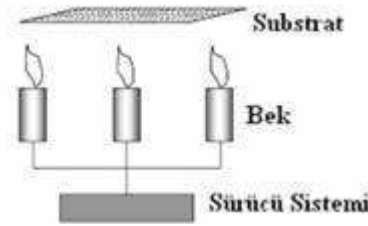
al.,2003; Buschle and Yang, 2001; Korkmaz ve Öktem, 2003; Silva and Cavalo, 2004; Heuman et al.,2006; Alish et al.,2004; Gübitz and Cavaco, 2003).

2.3 Fizikokimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntemlerin dezavantajlarının fazla olması, son yıllarda fizikokimyasal yöntemlerin ticari anlamda önemini artırmıştır. Bunun sonucu olarak, mamul özelliklerinin modifikasyonunda klasik yaş işlemlerin yerini alacak şekilde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Fizikokimyasal yöntemlere örnek olarak; korona boşalması, ısıl işlemler, plazmalar, UV ve γ -radyasyonu, elektron veya iyon bombardımanı, ozon, lazer gibi işlemler verilmektedir (Matthews, 2005).

2.3.1 Isıl işlemler

Isıl işlemlerde, korona boşalmasında olduğu gibi, polimer/kumaş yüzeyinde oksidasyon meydana gelmektedir. Radikallerin ve iyonların aktivasyonu, moleküllerin uyarılması yüksek sıcaklık etkisi ile meydana gelmektedir.



Şekil 2.1 Isıl işlem

Şekil 2.1’den de görüldüğü gibi, alt kısımdaki sürücü, bek tarafından oluşturulan alevi kontrol etmektedir. Bu tür modifikasyon genellikle adhezyonun artırılması için kullanılmaktadır. Hava/gaz oranı, gazın akış

oranı, numune ile alev arasındaki mesafe, işlem süresi gibi değişkenler işlem verimini etkileyen parametrelerdir (Matthews, 2005; Chan, 1994; www.combust.com.au; www.shermantreaters.co.uk).

2.3.2 UV radyasyonu

UV ışınları elektromanyetik spektrumunda X ışınları ile görünür ışınlar arasında (200–400 nm) yer almaktadır. Bu ışınlar görülmeyen ve iyonize olmayan ışınlardır. İyonize olmayan bir ışın molekül tarafından absorblandığı için molekülleri pozitif veya negatif yüklü iyonlara dönüştürememektedir. Görünür ışınlardan UV ışınlarına doğru gidildikçe dalga boyu küçülmekte, enerji miktarı ve frekansı artmaktadır. Bir ışının dalga boyunun küçülmesi ve dolayısıyla enerjisinin artması sonucunda yüzeye nüfuz etme kabiliyeti de artmaktadır. UVR olarak adlandırılan ve 200–400 nm arasında yer alan ultraviyole (mor ötesi) radyasyonu dalga boylarına ve enerjilerine göre temelde üçe ayrılmaktadır: UV-A, UV-B ve UV-C'dir

UV-A, dalga boyu 320–400 nm arasında değişen ışınlardan oluşmaktadır. UV ışınları içinde dalga boyu en fazla ve enerjisi en az olan ışınlardır. Endüstride genellikle ışıklandırma sistemlerinde kullanılmaktadır.

UV-B, dalga boyu 280–320 nm arasında olan ve hem enerji hem de dalga boyu açısından UV bandının ortasında yer alan ışınlardır. Güneş kaynaklı UV-B ışınlarının % 70'e yakın bir kısmı atmosfer tarafından tutulmaktadır. Endüstride ışıklandırma sistemlerinde kullanılmaktadır.

UV-C, dalga boyu 100–280 nm arasında, dalga boyu en kısa, enerjisi en yüksek olan ışınlardır. Koruyucu önlemler alınmadan hiçbir şekilde

UVC radyasyonuna maruz kalınmamalıdır. Güneş kaynaklı UVC ışınları ozon tabakası tarafından filtre edilmekte veya atmosferdeki gazlar tarafından tutulmaktadır. Bu yüzden ancak elektronik-endüstriyel işlemler sonucunda elektrik enerjisi kullanılarak üretilmektedir. Herhangi bir yüzeye değer değmez enerjisini kaybettiği için özellikle son zamanlarda yüzey modifikasyonlarında kullanılmaktadır. UV yüzey işlemlerinde genellikle fotoinisiyatörler kullanılmakta ve bu sayede elde edilen verim artmaktadır. Çarptığı yüzeylerde, zayıf bağların kopup yeni fonksiyonel grupların oluşmasını sağlamaktadır. Bu sayede malzemelerin, ıslanabilirlik, adhezyon gibi özelliklerinin artmasını sağlarken; foto-oksidasyon etkisi ile yüzeyin antistatik özellikleri de değişmektedir (<http://en.wikipedia.org>).

Millington yaptığı çalışmalarda, foto modifikasyon olarak adlandırılan UV işlemleri sonucunda tekstil materyallerinde hidrofilliğin, boyama ve baskı işlemleri sonunda elde edilen renk veriminin arttığını, boyamanın daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıkta gerçekleşebildiğini, yünlü ve pamuklu örme kumaşlarda pillinglenme eğiliminin azaldığını bildirmiştir (www.tft.csiro.au).

Ortamda polimerize olabilen organik gaz bulunması durumunda, yüzeyde ince bir film tabakası oluşmaktadır (www.srrb.noaa.gov). Fakat UV ışınları yüzey liflerinden öteye geçemediği için, tekstil materyalinin iç kısımlarına nüfuz etmiş ve fikse olamamış monomer artıkları kalmaktadır. Kullanım sırasında gerek koku, gerekse toksisite açısından özellikle cilt ile temas eden tekstillerin kullanımında sorun oluşturabilmektedir. Karşılaşılan sorunlardan bir diğeri de polimerize olan monomerin kumaşın dökümlülüğünü olumsuz yönde etkilemesidir. UV ışınları etkisi ile oluşan

çapraz bağ sayısının fazla olması durumunda ise, kumaş dökümlülüğünü kaybetmekte, rijit bir yapı kazanmaktadır; bu da giysi konforu açısından olumsuz bir etki yaratmaktadır (www.tft.csiro.au).

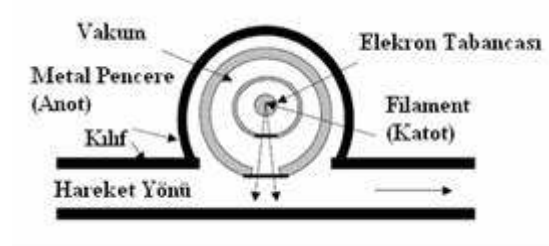
Tüm yüksek enerji kaynaklarında olduğu gibi, aşırı UV radyasyonu sonucu foto-degradasyon meydana gelmekte ve mamulün bazı fiziksel özellikleri bozulabilmektedir (Walter et al.,1992).

Jang ve Jeong yaptıkları çalışmada UV/O₃ kombinasyonu kullanarak PET ve PTT liflerinin yüzey modifikasyonu üzerine çalışmışlardır. AFM sonuçlarına göre yüzey pürüzlülük değerleri 58 nm'den 122 nm'ye çıkmıştır (9,5 J/cm²'lik UV dozunda). Bunun yanında işlem sonunda, anyonik karakter kazanan yüzeyin katyonik boyarmaddeler ile elektrostatik etkileşimi dolayısıyla boyanabilirliği artmıştır (Jang and Jeong, 2006).

Rich yaptığı çalışmada, kontinü karbon liflerini UV ışınlarına maruz bırakmıştır. UV ışınlarının hava oksijeni ile reaksiyona girmesi sonucunda ozon oluşmaktadır. Daha sonra UV ışınları oluşan ozon ile reaksiyona girerek oldukça reaktif ve liflerin oksidasyonu için uygun bir tür olan monoatomik oksijen oluşumunu sağlamaktadır. Ayrıca, UV fotonları, lif yüzeyindeki bağların koparılarak yapının ozon ve monoatomik oksijenle reaksiyona girebilecek şekilde değişmesini sağlamaktır. Bu iki taraflı etki, lif yüzeyinin hızlı bir şekilde yükseltgenmesi ve kompozit malzemelerde lifin matriks ile istenen etkileşimleri göstermesi açısından önem taşımaktadır (Rich, 2005).

2.3.3 Elektron (Demet) Bombardımanı

Elektron bombardımanında çapraz bağlanma reaksiyonları ve polimerizasyonu başlatmak için, yüksek enerjili elektronlar kullanılmakta; materyalin fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir (Jagur, 1997).



Şekil 2.2 Electrocurtain düzeneği

Bu işlem, hızlandırıcı kullanarak gerçekleştirilmektedir. Hızlandırıcıda, yüksek enerjili elektron demetleri oluşturulmaktadır. Yüksek hıza sahip bu elektron demetleri substrata yönlendirilmekte ve yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmektedir.

Elektron demeti oluşturan sistemler, enerjisine göre 60 keV'den (düşük enerjili) 300keV'ye (yüksek enerjili) kadar değişebilmektedir. Şekil 2.2'de "elektron (demet) bombardımanı" sistemi gösterilmektedir. Bu sistemde, elektron demeti sıcak filamentten termiyonik (ısıl-elektronik) yayılım ile üretilmekte ve metal pencere (anod) ile filament (katod) arasındaki yüksek voltaj etkisi ile oluşan yüksek yoğunluktaki elektriksel alanda hızlandırılmaktadır (Delft University Pres, 1996).

Radyasyon derecesi, materyalin geçiş hızı veya bombardıman yoğunluğunun değiştirilmesiyle kontrol edilmektedir (Stannett et al.,1977).

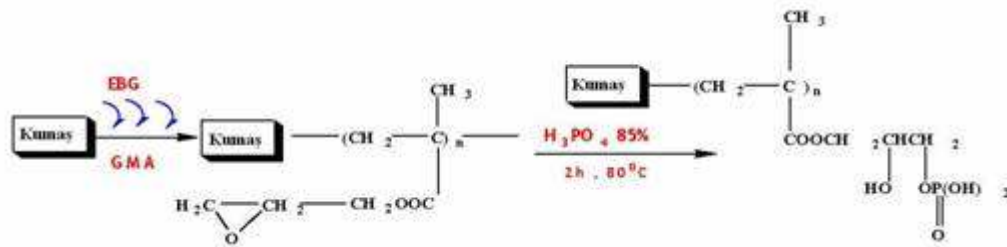
Foto-inisiyatlara ihtiyaç duyulan UV işlemlerinin aksine bu işlemde, elektron demetleri substrat ile veya substratın üzerindeki kaplama ile direk olarak etkileşime girmekte ve radikaller üretmektedir. Elektronlar çok hafif ve negatif yüklü parçacıklar olduğu için, direk olarak radikal polimerizasyonunu başlatmakta ve böylece çapraz bağlanmayı sağlamaktadır. Bu işlemlerin ortam sıcaklığında fiksaj yapılabilmesi, işlemin kısa sürmesi ve maliyetlerde azalma sağlaması gibi birçok avantajı bulunmaktadır. Uzun işlem süreleri sonunda yüksek enerjili elektronların oluşturduğu darbe etkileri sonucu degradasyon meydana gelmesi, malzemenin temel özelliklerinin bozulması, sistemin kontinu şekilde çalışmaya uygun olmaması ve güvenlik açısından eksiklikleri olması en önemli dezavantajlarındandır (Roger et al.,1996).

Yapılan bir çalışmada, pamuk, Kevlar® ve Kevlar-Nomex® gibi materyaller zehirli uçucu bileşiklerin adsorpsiyonu sağlayabilecek şekilde modifiye edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada, tekstil malzemelerinin yüzeyine aşılanan titanyumun fotokatalitik etki göstererek uçucu zehirli bileşikleri parçalayabilmesi ve modifiye olan kumaşın daha sonra tekrar yeniden kullanılabilmesi amaçlanmıştır.

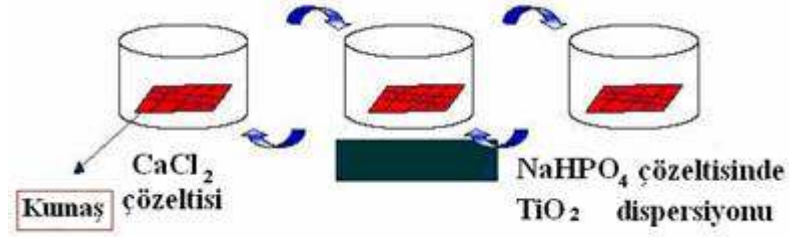
Elektron bombardımanı ile yüzey modifikasyonu (aşılama) yapılan numunelere substitüsyon reaksiyonu ile fosfor içen gruplar eklenmiştir. Modifiye edilen yüzey daha sonra hidroksi-apatit titanyum oksit (HAp-TiO₂) ile kaplanmıştır. Elde edilen bu yüzey, uçucu organik bileşiklerin bozuşmasını hızlandıracak fotokatalizör işlevi görmektedir. Yapılan çalışmada titanyumun tekstil yüzeylerine fikse edilerek yüzey alanının artırılması planlanmıştır. Diğer yandan, tekstil materyalleri titanyum

partikülleri ile parçalanabilmektedir. Bu negatif etki, hidroksil-apatit tabakası ile önlenmeye çalışılmıştır (Anelise et al.,2004).

Şekil 2.3 ve 2.4’de kumaş modifikasyonu gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Modifiye edilmiş yüzeye fosfat gruplarının bağlanması (Rich, 2005)



Şekil 2.4 Alternatif emdirme yöntemi (Rich, 2005)

2.3.4 γ Radyasyonu

Gama ışınları elektromanyetik spektrumun en yüksek enerjili ışınlarıdır. Genellikle enerjileri 10 keV’tan başlamaktadır. Dalga boyu 124 pm (10^{-12} m) civarındadır ve nükleer değişimlerde oluşan yüksek enerjili elektromanyetik radyasyondur. Gama ışınları iyonize olabilmekte ve iyi bir şekilde nüfuz edebilmektedir (<http://en.wikipedia.org>).

Gama radyasyonu polimerlerin çapraz bağlanmasında ve aşılmasında kullanılabilmektedir. Oksijen varlığında, yüksek enerjili

fotonlar substrat yüzeyinde radikallerin oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan radikaller atmosferik oksijenle reaksiyona girip aşılama için gerekli olan fonksiyonel grupların oluşmasını sağlamaktadır. Bu işlemin butilakrilat ve çiklohegzilmetakrilatın UHMW-PE (yüksek mukavemetli polietilen)'ye aşılmasında etkili olduğu kanıtlanmıştır (Garbassi et al.,1998; Jagur, 1997).

İşlemden yüksek enerjili γ -ışınlarının materyal içine nüfuz etme oranının yüksek olmasına bağlı olarak, temel özelliklerde değişim gözlenmektedir.

Aşılamaı kontrol etmek için, düşük dozlarda radyasyon kullanılmalı ve dozaj miktarı polimeri parçalamayacak şekilde ayarlanmalıdır (Roger et al.,1996).

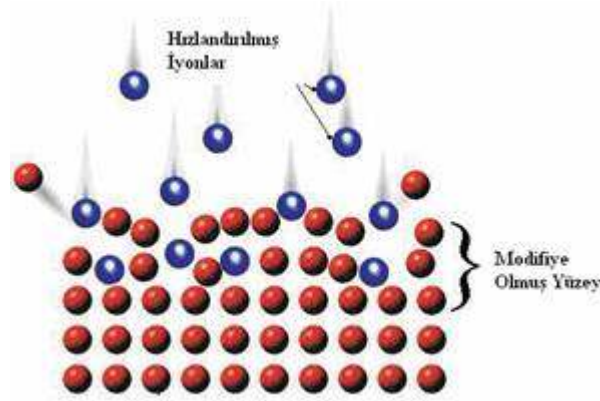
2.3.5 İyon (Demet) Bombardımanı

İyonlar, kütlelerine bağlı olarak yüksek momentum ve ortalama kısa bir serbest yola sahip enerji yüklü türlerdir. Bu özellikler sayesinde, iyon implantasyonunda bir veya birden fazla elementin atomları, pozitif iyonlar halinde hızlandırılarak yüksek enerjilerle malzeme yüzeyine bombardıman edilmektedir. Yüzeyden içeriye doğru yaklaşık 0.01–2 μm derinlikteki bölgeye nüfuz etmektedir. İyonların enerjileri uygulamaya göre birkaç keV'tan Mev'a kadar değişebilmektedir. İşlem sonunda, materyalin yüzey bileşimi değişmekte ve fizikokimyasal bir modifikasyon meydana gelmektedir.

İyon (demeti) modifikasyonu, iki farklı yöntem kullanılarak uygulanmaktadır (Matthews, 2005; Final report by IBT, 1996):

2.3.5.1 Direk İmplantasyon

İstenen elementin iyon demeti yüzeye direk bir şekilde implante edilmektedir. Sistemin maliyeti daha ucuz ve yüksek iyon ışıını akımı (20-50mA) ile çalışması nedeniyle aşılama süresi daha kısa ve daha ekonomiktir. Direk iyon aşılama sistemlerinde aşılama, iyon ışıını doğrultusunda yapılmaktadır (Final report by IBT, 1996).



Şekil 2.5 Hızlandırılmış iyonların, materyal yüzeyine direk implantasyonu

2.3.5.2 Plazma İyon Aşılama Sistemi

Bu sistemde, aşılama yapılacak numunenin içinde bulunduğu vakum odasında plazma oluşturulmaktadır. Numune çok yüksek negatif voltaj ile çok kısa darbeler(pulsar) ile yüklenmektedir. Plazmadaki pozitif yüklü iyonlar, çok yüksek gerilim altında ve yüksek enerjilerde hızlanarak numune yüzeyini 90°'lik açı altında bombardıman edip, yüzeye implante olmaktadır. Burada dikkat edilecek husus, pulsların çok kısa süreli olmasıdır (Final report by IBT, 1996).

İyonlar yüzey ile çarpıştıklarında, bağlar kopmakta ve serbest radikaller oluşmaktadır. Bu kısımlar hidrofilik gruplar oluşturmak için

oksijenle reaksiyona girmekte veya komşu moleküllerle çapraz bağlanmalar yapmaktadır (Park et al.,1998).

İyon bombardımanı ile yüzey pürüzlülüğü ve polimer özellikleri fark edilir düzeyde değişmektedir. Zincir kopması sonucu elde edilen en belirgin etkiler ıslanabilirlik ve adhezyonda elde edilmiştir. İşlem süresinin ve kopan zincir sayısının artması polimerin zarar görüp, parçalanmasına sebep olmaktadır (Venkatesan et al.,1983).

İşlemin dezavantajı, elektron (demet) bombardımanında olduğu gibi, istenilen iyon enerjisine ulaşabilmek için iyon akseleratörüne ihtiyaç duymasıdır.

Öktem ve arkadaşları, PET kumaşın yüzey direncini azaltmak amacı ile, bakır (Cu) iyonlarını yüzeye implante etmişlerdir. Yapılan ölçümler sonucunda yüzey direncinin 1013 Ω 'dan 109 Ω 'a düştüğü belirtilmiştir. Aynı çalışmada Titanyum (Ti) iyonlarının PET kumaşa direk implantasyonu sonunda aşınma direncinin artırıldığı ve yüzey sürtünme katsayısının azaltıldığı belirtilmiştir (Öktem et al.,2005).

2.3.6 Plazma

Plazma, maddenin dördüncü hali olup, temel veya uyarılmış halde bulunan elektronlardan, iyonlardan gaz atomlarından ve moleküllerinden oluşan ve toplam yükü nötr olan iyonize gaz olarak tanımlanabilmektedir.

Plazmalar sıcak veya soğuk olarak ikiye ayrılmaktadır. Plazma sıcaklığı "eV" ($1\text{eV} = 11600\text{K}$) olarak ifade edilmektedir. Soğuk veya non-termal plazmalarda serbest elektronların sıcaklığı çok yüksek iken

(oldukça yüksek kimyasal reaktivite oluşturmaktadır), nötr türlerin ve iyonların sıcaklığı oda sıcaklığına yakın olmaktadır (0.025eV).

Soğuk plazmalar, düşük iyonizasyon oranına bağlı olarak kısmi iyonize olmuşlardır. Diğer taraftan, sıcak ve termal denge plazmalarda bulunan türlerin sıcakları birbirine eşittir. Bu yüzden, toplam sıcaklık çok yüksek olmaktadır ($>10000\text{K}$, 1eV'a yakın) .

Bu tür sıcak plazmalar, kısmen iyonize olsalar da lokal termodinamik dengeye sahiplerdir (LTP). Bir başka plazma türü olan füzyon plazmalarının sıcaklıkları birkaç keV civarındadır. Bu plazmalar LTE olup, tamamen iyonize olmuşlardır.

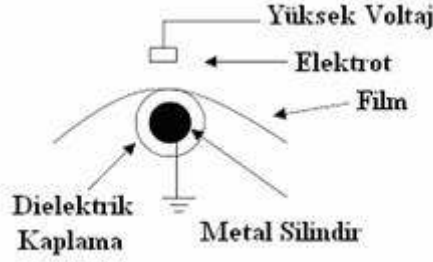
Sıcak veya soğuk plazmalar yüzey işlemlerinde kullanılabilmekte fakat füzyon plazmaları sadece füzyon reaktörlerinde enerji üretimi için kullanılmaktadır. Birçok tekstil/polimerik materyalin ısıl direnci düşük olduğu için, sıcak plazma işlemleri yüzey modifikasyonunda hemen hemen hiç kullanılmamaktadır.

Soğuk plazma ise yüzey aktivasyonu, aşındırma, temizleme, kaplama, aşılama, polimerizasyon gibi farklı amaçlar için kullanılabilmektedir. Plazma işleminin bu farklılıkları ve klasik yaş işlemlerden uzaklaşma çabaları plazma ile ilgili çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur.

Gerek doğal gerekse sentetik liflerin hidrofilliği, boyanabilirliği ve fonksiyonelliğinin artırılması için birçok çalışma yapılmıştır (Matthews, 2005; Garbassi et al.,1998; Pochner et al.,1995; Akan, 2006). Bu konu hakkında ayrıntılı bilgi diğer bölümlerde verilecektir.

2.3.7 Korona Boşalması (Deşarjı)

Elektriksel korona boşalması, yüklü ince teller veya noktalardaki iyonlaşma sonucu yüksek enerjili elektromanyetik alanların oluşmasıdır (Garbassi et al.,1998).



Şekil 2.6 Korona boşalmasının şematik gösterimi

Korona boşalması tam bir plazma değildir, iyonlaşma etkisi ile elektronlar ve iyonlar oluşmaktadır. Ayrıca, boşalma enerjisi iyonlaşmamış atomların ve moleküllerin uyarılması için yeterli olmaktadır. Boşalma sonucu oluşan elektronlar, iyonlar, uyarılmış nötr türler ve fotonlar polimer yüzeyi ile reaksiyona girip, yüzey radikallerinin oluşmasını sağlamaktadır. Bu radikaller daha sonra yüzeyde etkili bir fizikokimyasal modifikasyonun meydana gelmesini sağlayan fonksiyonel grupları oluşturmak üzere yeniden düzenlenmektedir. Bu işlemin üniform olmaması, yüzeyde küçük deliklerin oluşması, işlem kontrolünün zor olması dezavantajları arasında sayılabilmektedir.

İyon ve elektron enerjilerindeki değişimler ve herbirinin rastgele bir halde bulunması üniform etkiler elde edilmemesinin temel sebepleridir. Oluşan küçük arklar (korona darbeleri), yüzeyde bölgesel ısınmaya ve

dolayısı ile yüzeyde oyukların oluşmasına sebep olmaktadır (Chan, 1994; <http://en.wikipedia.org>; Verschuren and Kieken, 2002).

WO 2005/115063 A1 numaralı patentte, pamuk, keten, kenevir gibi selülozik liflerin ve bunların rejenere ve sentetik liflerle olan karışımlarının sürekli veya kesikli bir şekilde atmosferik koşullarda (hava bulunan ortamda) 20–40 Khz’lik frekans altında korona işlemine maruz bırakılması sonunda hidrofilliğin arttığı belirtilmiştir (WO 2005/115063 A1 patent).

2.3.8 Ozon

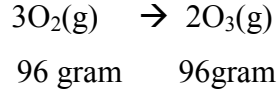
Ozon üç oksijen atomundan (O_3) oluşan bir bileşiktir. İki atomlu normal atmosferik oksijenin (O_2) çok yüksek enerji taşıyan şeklidir. Bu iki çeşit molekülün yapıları birbirinden farklıdır. Ozon, oda sıcaklığında renksiz, zehirli, karakteristik kokusu olan bir gazdır.



Şekil 2.7 Oksijen molekülü ve ozon

Ozon gazı normalde atmosferin üst katmanlarından stratosferde bulunan en önemli gazlardan birisidir (10–50 km yükseklikte). Endüstriyel ozon, atmosferdeki havanın içinde bulunan oksijen (O_2) gazından elde edilen ozon (O_3) gazı ile havanın karışımı sonucu oluşmaktadır. Başlıca kullanım alanı şehir su şebekesinin sterilizasyonu ve kimyasal beyazlatma işlemleridir.

Oksijen ve ozon birbirlerinin allotropları olup aralarındaki farklılıklar, ozon molekülünün kompleks yapısından kaynaklanmaktadır. Oksijen diatomik molekül, (O₂) ve ozon ise triatomik molekül (O₃) halinde tabiatta bulunmaktadır. Kimyasal benzerlikleri, hiç kütle değişimine uğramadan birinin diğerine dönüştürülebilmesi ile gösterilebilmektedir;



Ozon, ya moleküler oksijenin fotokimyasal etkilere maruz bırakılmasıyla ya da elektriksel deşarj yöntemiyle elde edilmektedir.

Elektriksel yöntemde oksijen gazları, farklı kaynaklardan elde edilen (RF, mikrodalga v.s.) elektriksel boşalmaya maruz bırakılmakta ve meydana gelen enerji yardımıyla ozona dönüşmektedir. Bu işlem için günümüzde ozon jeneratörleri kullanılmaktadır (www.tft.csiro.au; <http://en.wikipedia.org>).

Ozon, bilinen en etkili oksidandır. Hipoklorik asit'ten 25 kat, hipokloritten 2500 kat daha etkili olmasına karşın, bu maddeler gibi atık ve zararlı maddeler ortaya çıkarmamaktadır.

Ozon organik bileşiklerle elektrofilik etkiyle direk veya işlem pH'ına bağlı olarak radikal zincir reaksiyonlarıyla dolaylı olarak reaksiyona girmektedir (www.kimyaokulu.com; www.meteor.gov.tr; <http://tr.wikipedia.org>; <http://en.wikipedia.org>).

Yapılan bir çalışmada, pamuklu kumaşların ozon etkisi ile oksidasyonu araştırılmıştır. Ham pamuklu kumaş ozon/oksijen gaz

karışımı ile beyazlatılmış, ozon konsantrasyonu ve işlem süresinin kumaş beyazlığına olan etkisi incelenmiştir. Beyazlık indeksi, mukavemet, kopma uzaması, uzaklaştırılan yabancı madde miktarı (mum, haşıl), kimyasal modifikasyon derecesi (karboksil ve aldehit grupları) ve reaktif boyarmadde alma kapasitesi klasik yöntemlerle (asidik haşıl sökme-hidrofilleştirme-peroksid/kalsiyumhipoklorit ağartması) ağartılan kumaşlarla karşılaştırılmıştır. Klasik yöntemlere kıyasla çok daha kısa bir sürede (boyamaya hazır) beyazlık derecesi elde edildiği görülmüştür. Bu işlem zararlı kimyasal madde kullanılmaması, kısa sürede yapılması, daha az su tüketimi ve oda sıcaklığında tatmin edici bir beyazlık etkisi sayesinde alternatif bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Prabaharan et al.,2000).

Genel olarak mamullerin ağartılmasında kullanılan ozon, Thorsen tarafından yünlü kumaşların çekmezlik değerlerin geliştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Yüzeyde bulunan ve çekmeye, keçeleşmeye sebep olan pulcuk tabakası ozon etkisiyle aşındırılmıştır (Thorsen et al.,1974).

Wakida ve arkadaşları da ipek ve yünlü kumaşlarda ozon kullanarak yüzeyin modifiye edilmesini sağlamış ve kumaşların boyanabilirliğinde, hidrofilliğinde, ve çekmezlik değerlerinde olumlu sonuçlar elde etmişlerdir (Wakida et al., 2004).

2.3.9 Lazer

Lazer, "light amplication by stimulated emission of radiation" tanımlamasının, yani "uyarılmış salınım ile ışığın güçlendirilmesi" tanımlamasının kısaltılmış halidir. Lazerin temeli atom veya molekül enerji düzeyleri arasındaki elektron geçişlerine dayanmaktadır. Enerji

seviyesi yükseltilen atomlar düşük enerjili seviyede olma eğiliminde oldukları için, bu seviyeye dönerken etrafa belli miktar foton yaymaktadır. Eğer atom bu salınımı kendiliğinden yaparsa salınan fotonun yönü tamamen rasgele olmakta, eğer başka bir fotonla etkileşerek bir alt enerji düzeyine inerse bu şekilde salınan atomun yönü ve fazı geçişe etki eden fotonla aynı olmaktadır. Bu ikinci geçiş biçimine uyarılmış salınım (stimulated emission) denilmekte ve lazerin çalışmasının ana ilkesini oluşturmaktadır. Çarpışmaların sayısını yükseltebilmek ve daha çok ışık kazanabilmek için, lazerin karşılıklı iki kenarına paralel iki ayna yerleştirilmektedir. Bu aynalardan birine rastlantısal olarak dik bir açıyla çarpan ışık dalgası, karşıdaki aynaya yansıtılmakta ve ardından sürekli iki ayna arasında gidip gelmekte, dışarıya çıkmamaktadır. Işık parçacıkları, lazerin yapımında kullanılan malzemenin içinden geçerken, yolunun üzerinde enerji pompalanmış diğer atomlarla karşılaşmakta ve onları da, depolamış oldukları enerjiyi ışık olarak açığa çıkarmaları için zorlamakta, böylece "parlayan" (ışıldayan) atomların sayısı ve bununla birlikte ışığın miktarı sürekli artmaktadır (Atağ, 1984, www.focusdergisi.com.tr , <http://tr.wikipedia.org>).

Zeng, excimer lazer kullanarak, yüksek moleküler ağırlığa sahip polietilen liflerinin yüzeyinde oluşturulan modifikasyon sonucu, epoksi reçinelere olan adhezyonun artırıldığını belirtmiştir (Zeng and Netravali 2004).

Başka bir çalışmada UV excimer lazer kullanarak poliamid liflerinin yüzeyinde çeşitli modifikasyonlar elde edilmiştir. SEM, AFM ve XPS analizleri sonunda yüzeyde mikrometre boyutunda dalgalanmalar olduğu

ve bazı bağların koparıldığı; artan yüzey alanı ve fonksiyonel gruplar sayesinde adhesif özelliklerinin arttığı belirtilmiştir (Yip et al.,2004).

3. PLAZMA

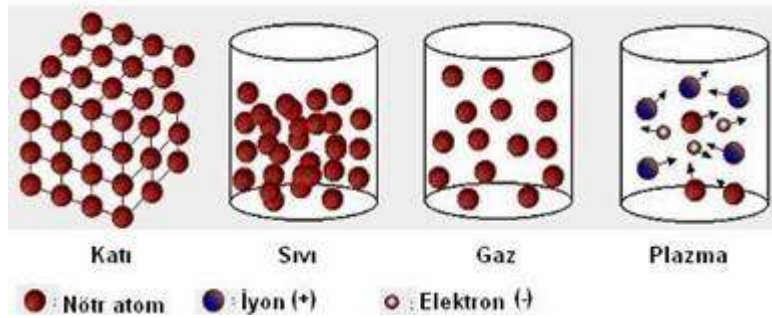
Fizikokimyasal modifikasyonlardan olan plazma, materyalin temel özelliklerini değiştirmeden sadece yüzeyde çeşitli modifikasyonların meydana gelmesini sağlamaktadır. Günümüzde kağıt endüstrisinde, biyoloji ve biyomedikal, materyal aşındırma veya sertleştirme teknolojisinde, uzay sanayisinde, yarı iletken teknolojisinde, elektronik çip yapımında, iletişim teknolojisinde, elmas yapımında, kaplama ve dekorasyon teknolojisinde, sterilizasyon ve arıtma sistemlerinde, güneş enerjisi ve optik sanayisinde, otomobil ve tekstil endüstrisi gibi bir çok alanda kullanılmaktadır.

Su gereksinimi olmaması, işlemin gaz fazında gerçekleşmesi, kullanılan kimyasal madde miktarının çok az olması, kısa işlem süresi, endüstriyel atığa sebep olmaması, tekstil materyalinin mekanik özelliklerine zarar vermemesi, işlemin sadece lif yüzeyinde etkili olması ve enerji tasarrufu sağlaması, plazma işleminin avantajları arasında sayılabilmektedir. Meydana gelen modifikasyonların sonucu olarak, lif yüzeyinin kimyasal reaktivitesi, lifler arasındaki kohezyon, hidrofillik, boyanabilirlik, lif yüzeyinin kaplamalara ve matrislere adhezyonu artmaktadır. Lif yüzeyi temizlenmekte, kullanılan kimyasallar daha iyi nüfuz edebilmekte, mikro ve nano liflerin filtrasyon kapasitelerinde artma meydana gelmektedir. Kullanılan monomerlerin özelliğine göre; güç tutuşurluk, antimikrobiyellik, su, yağ, kir iticilik gibi yeni fonksiyonlar kazandırılırken mamulün temel özellikleri değişmeden kalmaktadır.

3.1 Plazmanın Tanımı ve Temel Özellikleri

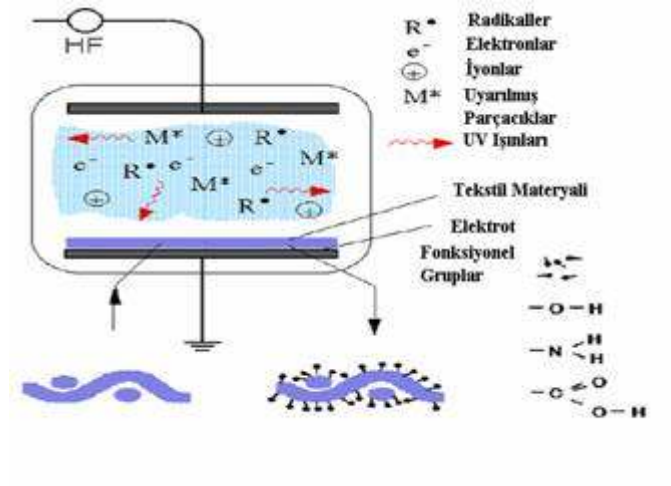
Plazma, maddenin dördüncü hali olup, temel veya uyarılmış halde bulunan elektronlardan, iyonlardan gaz atomlarından ve moleküllerinden oluşan ve toplam yükü nötr olan iyonize gaz olarak tanımlanabilmektedir (Thompson, 1962).

Termal dengedeki katı bir madde, genellikle sabit basınçta sıcaklığının artırılması ile sıvı hale geçmekte, sıcaklık artırılmaya devam ederse, sıvı; gaz haline geçmektedir. Yeterince yüksek bir sıcaklıkta gaz içindeki moleküller, rastgele doğrultularda serbestçe hareket eden gaz atomlarını oluşturmak için ayrışmaktadır. Eğer sıcaklık daha fazla arttırılırsa gaz atomlarından bir ya da birkaç elektron kopmakta ve serbest hareket eden yüklü parçacıklara (pozitif iyonlar ve elektronlar) ayrılarak maddenin dördüncü hali olan "PLAZMA"yı oluşturmaktadır. Şekil 3.1'de maddenin sıcaklığının artırılması ile meydana gelen hal değişimi açıklanmaktadır.



Şekil 3.1 Maddenin dört hali

Plazmada radikaller, elektronlar, iyonlar, nötr atomlar, uyarılmış parçacıklar, UV ışınları bulunmaktadır (Şekil 3.2).



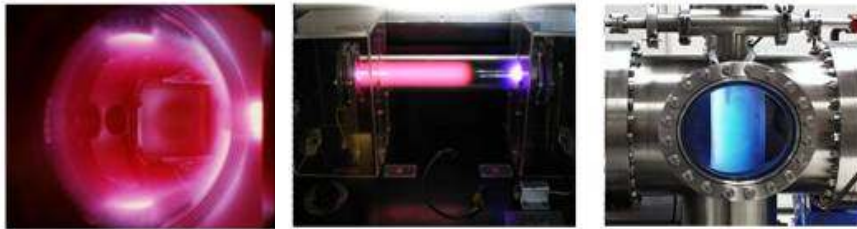
Şekil 3.2 Plazmada bulunan türler (www.igb.fraunhofer.de)

Maddenin plazma hali, çok yüksek sıcaklıklarda veya güçlü elektrik ve/veya magnetik alanlarla oluşturulabilmektedir. $10.000^{\circ}K$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda tüm molekül ve atomlar iyon haline geçmektedir. Güneş sisteminin dışında, evrenin % 99'unun plazma halinde olduğu düşünülmektedir. Evrenin yaklaşık % 99'unu kapladığını düşündüğümüz doğal plazmalara dünya üzerinde rastlamak pek mümkün değildir. Ancak dünya merkezinden uzaklaştıkça karşılaşılan doğal plazma oranı artmaktadır. Atmosferin katmanlarından iyonosfer, güneş (hidrojen plazma), şimşek ve yıldırım doğal plazmalara verilebilecek örneklerdendir (Gril, 1993; Akan, 2005; Nehra et al.,2005; Verschuren and Kiekens; 2005).



Şekil 3.3 Doğal plazmalar

Yapay plazmalar ise laboratuvar koşullarında alev, elektriksel boşalım, kontrollü nükleer reaksiyonlar, şok, yanma ve benzeri etkilerle oluşturulabilmektedir. Plazma halinin sürdürülebilmesi için sağlanan enerjinin kesintisiz olması gerekmektedir. Plazma oluşumunda güç kaynağı olarak; DC (direk akım), AC (alternatif akım), MW (mikro dalga), RF (radyo frekansı) kullanılabilmektedir. Glowdeşarj plazmalar, korona ve füzyon plazmalar bunlara örnek olarak verilebilmektedir (Akan, 2005).



Şekil 3.4 Yapay plazmalar

Plazma, maddenin gaz haline yakın gözükmetedir. Fakat iki faz arasında önemli farklılıklar bulunmaktadır:

- Gazlar elektriği iletmezken plazma iyi bir elektriksel iletkenidir. Bunun nedeni gazlar nötral parçacıklardan, plazma ise iyonize olmuş gazlardan oluşmaktadır.

- Gazlar boşluğu doldurma eğiliminde olmasına rağmen, plazmalarda toplanma eğilimi vardır.
- Gazlarda moleküller ve atomlar arasındaki çekim kuvvetleri zayıf iken, plazmalarda yüklü parçacıklar arasındaki Coulomb çekim kuvvetleri çok uzak mesafelerde bile etkili olmaktadır.
- Plazma elektromanyetik dalgalarla etkileşim halinde olmasının yanı sıra kendisi de elektromanyetik alan oluşturabilmektedir (Thompson, 1962; Akan, 2005).

Plazmanın içinde bulunan türler arasında çeşitli reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar temelde elektron ve iyon reaksiyonları olarak sınıflandırılmakta ve Çizelge 3.1’de daha kapsamlı bir şekilde gösterilmektedir (Europlasma Technical Papers).

Meydana gelen reaksiyonlar yukarıdaki reaksiyonlar ile sınırlı olmayıp, uyarılmış atomlar ve moleküller temel enerji seviyelerine döndüklerinde UV’den IR’ye kadar farklı fotonlar yaymaktadır. Soygazların bazı uyarılmış halleri (yarı kararlı halleri) oldukça uzun ömre sahiptir. Bu yarı kararlı hal elektron bombardımanı ile iyonize olabilmekte veya nötr türlerin daha düşük bir enerji ile iyonize olmasını sağlamaktadır. Bu yarı kararlı türlerin relaksasyonu sırasında genellikle yüksek enerjili UV fotonları yayılmaktadır.

Çizelge 3.1 Diatomik gazların plazma halinde gözlenebilecek bazı reaksiyonları

Elektron Reaksiyonları	İyon Reaksiyonları
İyonizasyon $e^- + X-X \rightarrow X-X^+ + 2 e^-$ $e^- + X \rightarrow X^+ + 2 e^-$	Yük Transferi $X^+ + X-X \rightarrow X-X^+ + X$ $X-X^+ + X \rightarrow X-X + X$ $X^- + X-X \rightarrow X-X^- + X$ $X-X^- + X \rightarrow X-X + X^-$
Disosiyatif iyonizasyon $e^- + X-X \rightarrow X^+ + X^+ + 2 e^-$	Ayrılma $X^- + X \rightarrow X-X + e^-$ $X^- + X-X \rightarrow X-X + X + e^-$ $X-X^- + X \rightarrow X+X X-X + e^-$ $X-X^- + X-X \rightarrow 2 X-X + e^-$
Disosiyasyon $e^- + X-X \rightarrow 2X + e^-$	İyon-iyon birleşmesi $X^- + X^+ \rightarrow X-X$ $X^- + X-X^+ \rightarrow X-X+X$ $X-X^- + X^+ \rightarrow X-X + X$ $X-X^- + X-X^+ \rightarrow 2 X-X$
Disosiyatif bağlanma $e^- + X-X \rightarrow X^- + X$ $X^- + X^+ + e^-$	Atom birleşmesi $2 X \rightarrow X-X$ $3 X \rightarrow X+X-X$ $X \rightarrow WALL \frac{1}{2} X-X$
Bağlanma $e^- + X-X \rightarrow X-X^-$ $e^- + X \rightarrow X^-$	
Tekrar birleşme $e^- + X^+ \rightarrow X$ $e^- + X-X^+ \rightarrow X-X$	

3.2 Plazma Yüzey Etkileşimi

Herhangi bir yüzey, plazmaya maruz kaldığında iyonlar, elektronlar, radikaller, nötral türler ve UV ışınları tarafından bombardımana uğramaktadır. Kimyasal bağların bağlanma enerjisi genellikle 3–5 eV civarındadır ve elektronlar, iyonlar ve V-UV ışınları tarafından parçalanabilirler. Bombardıman sonucu yüzeyde bazı bağlar kopmakta ve buharlaşan bazı türler plazma atmosferine katılmakta ve plazmanın kimyasal bileşimini etkilemektedir.

Plazma içindeki türlerin meydana getirdiği etkileşimlere bakacak olursak (Europlasma Technical Papers):

3.2.1. İyon bombardımanı

Yüzeyde aşınmaya sebep olmaktadır.

3.2. 2. UV Radyasyonu

Dalga boyu 178 nm'den kısa olan UV ışınları, fotoiyonizasyona neden olmaktadır. Bağların kopup, serbest radikallerin oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan radikallerin çapraz bağlar yapmasını sağlamaktadır.

3.2.3. Elektron bombardımanı

Plazma reaksiyonlarında elektronların rolü fazladır; bu yüzden elektron yoğunluğunun (n_e), elektron enerjisi dağılımının ve elektron sıcaklığının belirlenmesi önemlidir (T_e). 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, muhtemelen negatif yükle yüklenecektir. Çünkü plazma içinde elektronlar iyonlara kıyasla daha hareketlidir. Yüzeyin negatif yüklenmesi pozitif iyonların yüzeye doğru hızlanmasına sebep olacaktır. Yani elektronlar hem yüzeyin diğer türler ile etkileşime geçmesini sağlamakta hemde yüksek enerjileri ile yüzeydeki bazı bağların kopmasını sağlamaktadır.

3.2.4. Radikallerin etkisi

Yüzeyde bulunan diğer radikallerle etkileşebilmekte, Hidrojen veya Flor atomlarının yüzeyden ayrılmasını sağlamakta, yüzeyde polimerizasyon/ çapraz bağlanmanın olmasını sağlamaktadır.

3.2.5.Nötral türlerin etkisi

Nötr türlerin bombardımanı büyük oranda bu türlerin kimyasal reaktivitesiyle ilgilidir. Örneğin, doymamış türler radikal içeren yüzeyde polimerize olabilirken, argon atomu gibi gibi soygazlar reaksiyona girmemektedir.

3.3 Plazmaların Sınıflandırılması

Plazmalar üretim yöntemlerine göre sınıflandırılabilirdiği gibi, plazması elde edilen gazın sıcaklığına, basıncına, parçacık yoğunluğuna ve iyonlaşma derecelerine göre de sınıflandırılabilir. Bu çalışmada ise sınıflandırma sıcaklık ve basınca göre yapılmaktadır.

3.3.1 Sıcaklığa göre sınıflandırma

Plazma, içindeki parçacıkların sıcaklığına göre yapılan sınıflandırmada:

Toplam termodinamik dengede olan plazmalar (TTD Plazmaları),

Lokal termodinamik dengede olan plazmalar (LTD Plazmaları),

Lokal termodinamik dengede olmayan plazmalar (Non-LTD Plazmalar) olarak üç gruba ayrılmaktadır (Thompson, 1962; Akan, 2005).

3.3.1.1 Toplam termodinamik dengede olan plazmalar (TTD Plazmaları)

Eğer plazma içindeki her türün sıcaklığı eşit ise yani,

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

T_g; nötral atomların yani plazmayı oluşturan gazın sıcaklığı,

T_u; uyarılmış atomların sıcaklığı,

T_i; iyonların sıcaklığı,

T_e; elektronların sıcaklığı,

T_a; ayrılmış atom sıcaklığı ve

T_f; fotonların enerjisini karakterize eden foton sıcaklığını ifade etmekte,

T_p; “**Plazma Sıcaklığı**” olarak tanımlanmaktadır.

ise bu plazma, “**TTD Plazma**” olarak isimlendirilmekte olup, yalnızca güneşte ve yıldızlarda meydana gelen doğal plazmalardır (Akan, 2005).

3.3.1.2 Lokal termodinamik dengede olmayan plazmalar (Non-Ltd plazmalar)

Daha düşük basınçlarda elektronlar ile nötral atomlar ve iyonlar arasında termal dengeye ulaşamaz. Bu nedenle, elektronların sıcaklıklarının $T_e \gg T_i > T_g > T_u$ şeklinde diğer türlerden çok büyük olduğu ve türler arasındaki sıcaklığın farklı olduğu plazmalar “Non-LTD plazmalar” olarak adlandırılmaktadır.

Plazması elde edilen gazın basıncı düşük olduğu için elektronlar, diğer türlerle az sayıda çarpışma yapmakta ve diğer türlere enerjisini aktarmaktadır. Bu nedenle düşük basınç plazmalarında elektronların sıcaklıkları, diğer türlerden her zaman çok daha büyük olmaktadır.

“Düşük Basınç Plazmaları” olarak adlandırılan Non-LTD plazmalarında nötral atomların sıcaklığı (gazın sıcaklığı) çok düşük (oda sıcaklığı) olduğu için, bu plazmalar aynı zamanda “Soğuk Plazmalar”

olarak da adlandırılmaktadır. Tekstil materyallerinin yüzey modifikasyonunda da yaygın olarak kullanılan plazma soğuk plazmadır (Akan, 2005).

3.3.1.3 Lokal termodinamik dengede olan plazmalar (LTD Plazmaları)

Plazma içinde foton sıcaklığı haricinde $T_g \cong T_u \cong T_i \cong T_a \cong T_e \neq T_f$ şeklinde her türün sıcaklıkları eşit ise; bu plazma, “LTD Plazma” olarak isimlendirilmektedir. Laboratuvar koşullarında atmosferik basınçlarda lokal termodinamik dengede plazmalar üretilebilmekte ve bunlar genellikle “Termal Plazmalar” olarak adlandırılmaktadır. Termal plazmalar yüksek basınçlarda meydana geldiği için “Yüksek Basınç Plazmaları” olarak da adlandırılmaktadır (Kral 1973; Gril 1993; Akan, 2005; Nehra et al., 2005; Verschuren and Kiekens, 2005) .

3.3.2 Basınca göre sınıflandırma

Plazmaların sınıflandırılmasında kullanılan diğer bir kriter de basınçtır. Bu sınıflandırmada plazmalar temel olarak atmosferik ve vakum olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Her iki plazma da temizleme, aşılama, fonksiyonelleştirme gibi yüzey modifikasyonlarının elde edilmesinde kullanılabilmektedir. Her iki işlem sonunda elde edilen modifikasyon etkinliği uyarılmış türlerin enerjisine bağlı olarak değişmektedir. Vakum plazmalarda, elektron, iyon, VUV ve UV ışınlarının sinerjik etkisi yüzey modifikasyonunu önemli boyutta etkilemektedir. Enerji ve substratla reaksiyona giren türlerin yoğunluğu dışında bu iki işlem arasında fark oluşturan diğer bir faktör deşarj sıcaklığıdır. Bu etken kimyasal değişimlerin yanında ısı-termal değişimlerin oluşmasına neden olabilmektedir (Kral 1973; Gril 1993; Lynch, 1999; Canup, 2000; Potts

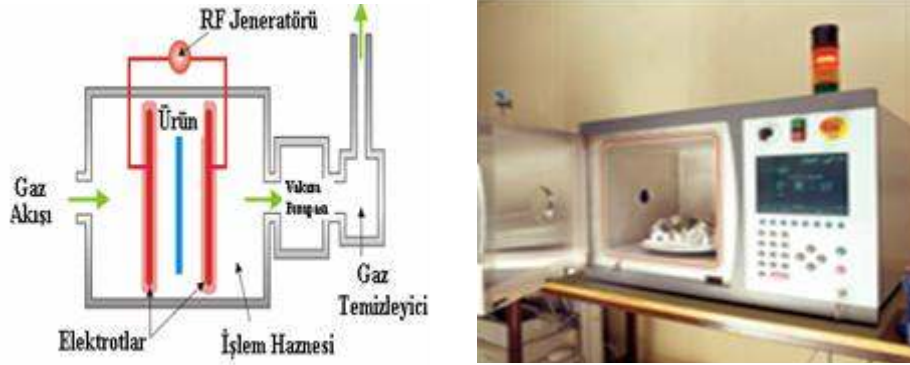
and Hugill; 2000 Shenton, 2001; Shenton, 2002; Akan, 2005; Nehra et al.,2005; Verschuren and Kiekens, 2005, Cai and Qiu, 2006) .

3.3.2.1 Vakum plazmalar

Vakum plazmalar genellikle 10 mTorr ve 1 Torr altındaki basınçlarda oluşan plazma türüdür. Şekil 3.5’den de görüldüğü gibi işlem kontrollü, kapalı bir sistemde gerçekleşmektedir. Düşük basınçta elektron ve iyonların ortalama serbest yol uzunluğu artmaktadır; yani ortamda bulunan gaz molekülü, atomu veya uyarılmış tür sayısı az olduğu için meydana gelen çarpışma sayısı da azalmakta; diğer türlerin yüzeyle etkileşim olasılığı artmaktadır. Bunların yanında vakum plazmalarda, elektron, iyon, VUV ve UV ışınlarının sinerjik etkisi yüzey modifikasyonunu önemli boyutta etkilemekte ve atmosferik plazmadan daha etkili sonuçların elde edilmesini sağlamaktadır.

Vakum plazmanın atmosferik plazmaya göre avantajlarından birisi de; cihaz içine verilen gaz miktarının kontrol edilebilmesidir. Hem reaktif hem de reaktif olmayan gazlar tek başlarına veya kombine bir şekilde istenilen oranlarda kontrollü bir şekilde kullanılabilir.

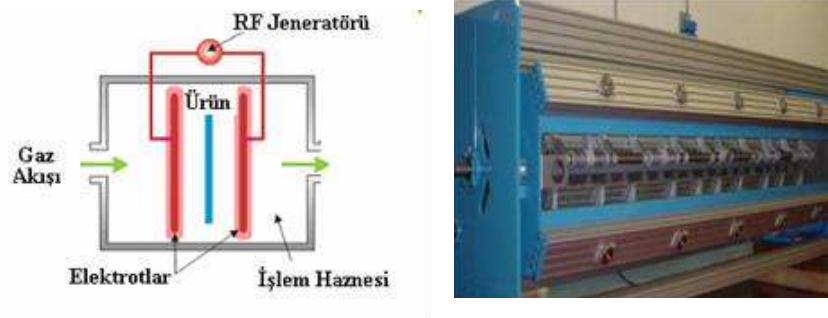
Bu avantajlarının yanında, pahalı olması, işlem görececek materyal özelliklerinin cihaza bağımlı olması, işlemin kesikli olması sistemin en önemli dezavantajlarındandır. Kapalı sistemlerde yarı kontinü çalışabilen donanımlar olsa da çok fazla yer kaplamakta, kapasitesi sınırlı olmakta ve ekonomik açıdan birçok uygulama için kullanılamamaktadır. Kullanılan gaz, gaz akışı, basınç, uygulanan güç gibi değişkenler işlem etkinliğini belirlemektedir (Kral 1973; Gril 1993; Canup, 2000; Akan, 2005; Nehra et al.,2005; Verschuren and Kiekens, 2005) .



Şekil 3.5 Vakum plazma cihazı ve temel bölümleri

3.3.2.2 Atmosferik plazmalar

Vakum plazmanın dezavantajlarından kaçınmak için son yıllarda cazip bir işlem haline gelen atmosferik plazma; atmosferik koşullar altında meydana gelen bir plazma çeşididir. Atmosferik plazmanın vakum plazmadan en önemli farkı vakum tertibatına gerek duyulmadan ve açık en kontinü bir şekilde çalışılabilmesidir. Ancak elde edilen etkiler vakum plazmadaki kadar etkili değildir. Bu yüzden yapılan çalışmalar yeni donanımların geliştirilmesi ve bu donanımların endüstriyel uygulanabilirliğinin sağlanması şeklindedir (Gril, 1993; Akan, 2005; Nehra et al.,2005; Verschuren and Kiekens; 2005).



Şekil 3.6 Atmosferik plazma cihazı ve temel bölümleri

Şekil 3.5 ve 3.6'da endüstriyel amaçlı kullanılan vakum ve atmosferik plazma cihazları gösterilmektedir.

3.4 Plazma Türleri

Plazmalar donanımın özelliklerine göre glow deşarj, dielektrik bariyer deşarj ve korona deşarj olmak üzere sınıflandırılmaktadır.

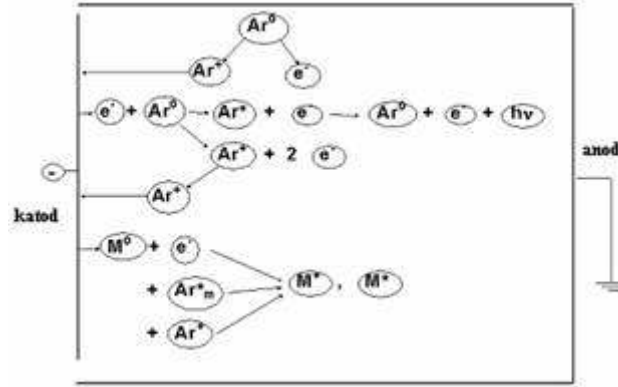
3.4.1 Glow deşarj

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



Şekil 3.7 Glow deşarj (Verschuren and Kiekens; 2005)

Potansiyel farka bağlı olarak, katotdan sürekli yayılan kozmik radyasyondan etkilenen elektronlar, katotdan uzaklaştıkça, hızlanmakta; gaz atomları veya molekülleri ile çarpışmaya sebep olmaktadır. Bu durumda uyarılma, iyonizasyon ve parçalanma meydana gelebilmektedir. Bu iyonizasyon 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. Şekil 3.8’de argon gazının glow deşarj altında elde edilen plazma hali görülmektedir.

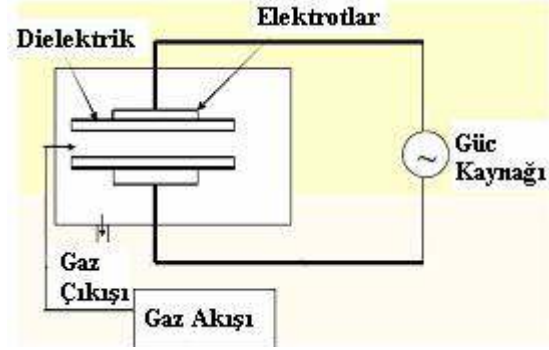


Şekil 3.8 Argon gazının glow deşarj altında gerçekleşen plazma hali (Lynch, 1999).

Bunlara alternatif olarak, vakum plazmada güç kaynağı olarak mikrodalga kullanılabilir. Atmosferik basınçta üretilen glow deşarj, üniform ve stabil olması açısından avantaj yaratmaktadır (Dai and Kviz, 2001; Verschuren and Kiekens; 2005; www.webhost.ua.ac.be).

3.4.2 Dielektrik bariyer deşarj (DBD)

En az birisi dielektrik malzeme ile kaplanmış bir elektrot çiftine voltaj uygulanmasıyla oluşmaktadır.



Şekil 3.9 Dielektrik bariyer deşarj (DBD) (Dai and Kviz, 2001)

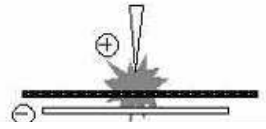
Klasik atmosferik plazmalarda, meydana gelen arklar sonucunda bölgesel ısınmalar ve üniform olmayan bir etki oluşmaktadır. DBD’de ise dielektrik kaplama kapasitör görevi görmekte, termal olmayan plazma oluşumunu sağlamakta ve korona plazmaya göre daha homojen etkiler sağlamaktadır. Bu tür plazmada da deşarjlar parlak ışımlar şeklinde meydana gelmektedir. İşlem sırasında meydana gelen mikro ışımlar dielektrik malzemeye çarptığı anda, yüklenmesini sağlamaktadır. Dielektrik üzerindeki yükün hareketliliği sebebiyle yüklenme, ışımların meydana geldiği bölgelerde olmaktadır. Bu yüzden plazma oluşumu sınırlandırılmaktadır. Bölgesel dielektrik yüklendiğinde ve elektrotlar arasında kalan boşluktaki voltaj düşürüldüğünde ışımlar ortadan kalkmakta ve ark oluşumu önlenmektedir. Işımlar yaklaşık olarak 10 ns sürmekte ve 100 μm çapında olmaktadır. İdeal olarak ışımlar deşarj boyunca düzensiz bir şekilde oluşmaktadır. Endüstriyel boyuttaki

uygulamalarda kullanılan güç kaynağı genellikle 500 Hz ile 500 kHz arasında değişmektedir.

Plazmanın elde edilmesi için, uygulanan voltajın, gazların bozunması için gerekli olan voltajdan büyük olması gerekmektedir (Kral 1973; Gril 1993; Canup, 2000; Dai and Kviz, 2001; Akan, 2005).

3.4.3 Korona deşarj

Atmosferik basınç altında, düşük frekansta veya puls şeklindeki yüksek voltlarda bir çift elektrot arasında meydana gelmektedir. Sivri uçlu, yüksek voltajlı elektrottan materyala doğru yönelmiş parlak filamenlerle karakterize edilmektedir.



Şekil 3.10 Korona deşarj (Verschuren and Kiekens; 2005)

Korona boşalması tam bir plazma değildir, iyonlaşma etkisi ile elektronlar ve iyonlar oluşmaktadır. Ayrıca, boşalma enerjisi iyonlaşmamış atomların ve moleküllerin uyarılması için yeterli olmaktadır. Boşalma sonucu oluşan elektronlar, iyonlar, uyarılmış nötr türler ve fotonlar polimer yüzeyi ile reaksiyona girip, yüzey radikallerinin oluşmasını sağlamaktadır. Bu radikaller daha sonra yüzeyde etkili bir fizikokimyasal modifikasyonun meydana gelmesini sağlayan fonksiyonel grupları oluşturmak üzere yeniden düzenlenmektedir. Üniform olmaması, yüzeyde küçük deliklerin oluşması, işlem kontrolünün zor olması bu işlemin dezavantajları arasında sayılabilmektedir. Üniform etkiler elde edilmemesinin temel sebepleri, iyon ve elektron enerjilerindeki değişimler

ve herbirinin rastgele bir halde bulunmasıdır. Oluşan küçük arklar (korona darbeleri), yüzeyde bölgesel ısınmaya ve dolayısı ile yüzeyde oyukların oluşmasına sebep olmaktadır (Kral 1973; Gril 1993; Canup, 2000; Dai and Kviz, 2001; Akan, 2005).



Şekil 3.11 Plazma ve korona arasındaki görsel farklılık (www.enerconind.com)

Bu deşarj sonunda üniform olmayan ve birçok uygulama için yetersiz düzeyde aktif türler oluşmaktadır. Korona işleminin homojen olmaması ve oluşan lokal enerji seviyelerinin yüksek olması bu sistemin tekstil mamullerinde kullanılabilirliğini önemli ölçüde etkilemektedir.

3.5 Plazma İşlemine Etki Eden Parametreler

Plazmanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini dolayısıyla elde edilen yüzey modifikasyon derecesini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Parametreler Çizelge 3.2’de görüldüğü gibi cihaz ile ilgili parametreler, işlem ile ilgili parametreler ve diğer parametreler olarak sınıflandırılabilir.

3.5.1 Cihaz parametreleri

Elektriksel alanın cinsi, elektrotlar (bağlanma şekli, şekli, yüzey alan oranı, elektrotların kaplaması), manyetik alan, gaz akış tertibatı (basınç, kapasite, debi) gibi faktörler bu grupta değerlendirilmektedir.

Çizelge 3. 2 Plazma işlemine etki eden parametreler

CİHAZ PARAMETRELERİ			
Elektriksel Cinsi	Alanın	* 0- (DC)-1010 Hz	* Plazmanın enerji yoğunluğunu etkilemektedir.
Elektrotlar			
-Şekli			
-Yerleşimi		* İçeride veya dışarıda	* İçeride yerleşmiş elektrotlar, plazmanın kimyasal bileşimini etkilemektedir.
			* Plazma homojenitesini etkilemektedir.
-Bağlanma şekli		* Kapasitif veya indüktif	* Sadece iç elektrotlarda önemlidir.
-Yüzey alanına oranı			*Etkinliği belirlemektedir.
-Kaplama		*Quartz, ...	* Kapasitör görevi görmek ve homojeniteyi artırmaktadır.
Pompa			
-Basınç		* 10-2-10-8 mbar	* Sistemin temizliğini etkilemektedir.
-Kapasite		* 2-250 m ³ /h	* İşlem süresini etkilemektedir.
İŞLEM PARAMETRELERİ			
Gaz			
- Cinsi			* İşlemin etkisini ve etkinliğini belirlemektedir
- Bileşimi			
- Debisi			
Basınç			* Plazmanın enerji yoğunluğunu etkilemektedir.
- Vakum		* <10 mTorr ve 1 Torr altında	
- Atmosferik		* 1 Atm	
Materyal			
- Cinsi		* Doğal, sentetik polimerler	* İşlem etkinliğini etkilemektedir.
- Gözenekliği			
- Gözenek Yapısı			
- Sıcaklığı			
- Kalınlığı			*Penetrasyon derecesini etkilemektedir.
Güç		* 1-10000 W	*Plazmanın enerji yoğunluğunu etkilemektedir.
Süre		* 1s- birkaç saat	*Modifikasyon yoğunluğunu etkilemektedir.
Geçiş Hızı		* Roll to roll ve atmosferik plazmalarda	*Plazmaya maruz kalma süresini etkilemektedir.
Bias (Polarma)		* Self bias-500 V	*Aşındırma oranını etkilemektedir.
DİĞER PARAMETRELER			
Reaktörün temizliği			*Atıkların, pisliklerin uzaklaştırılması
Boşalma süresi			*Sistemin temizliğini etkilemektedir.
Söndürme gazı		*0.01 s- birkaç saat	*Yüzey kimyasını etkilemektedir.

3.5.1.1 Elektriksel alanın cinsi

DC, AC, RF, MW gibi farklı kaynaklar kullanılarak plazma oluşturulabilmektedir. Uygulanan elektriksel alan; gazın iyonizasyonunu sağlayacak enerjiyi sağlamalıdır(Akan, 2005; Ward and Benerito, 1982; Europlasma Technical Papers).

3.5.1.2 Elektrotların yapısı

Plazma genellikle elektrot çifleri arasına farklı frekanslarda elektriksel alanın uygulanması ile elde edildiği için, kullanılan elektrotların yapısı işlem etkinliği açısından çok önemlidir. Bu yüzden cihazda bulunan elektrotların şekilleri, yerleşimi, bağlanma şekilleri, toplam yüzey alanına oranı, (varsa) yüzeyinde bulunan kaplamanın cinsi, kalınlığı, elektriksel özellikleri gibi faktörler dikkate alınmalıdır.

Elektrotların içeride veya dışarıda bulunması plazmanın kimyasal bileşimini etkilerken; kapasitif veya indüktif olarak bağlanması homojeniteyi etkilemektedir. Yüzeyde bulunan her hangi bir kaplama ise deşarjların homojenitesini dolayısıyla verimi etkilemektedir (Choi et al.,2005; Europlasma Technical Papers)

3.5.1.3 Pompa yapısı

Cihazın içine gaz transferini ve işlem sonunda meydana gelen uçucu bileşiklerin uzaklaşmasını sağlayan pompanın basıncı ve kapasitesi sistemin temizliğini ve işlem süresini etkilemektedir (Europlasma Technical Papers).

3.5.2 İşlem Parametreleri

Kullanılan gaz özellikleri, uygulanan basınç ve güç, substrat özellikleri işlem parametreleri olarak değerlendirilmekte ve işlem etkinliğini belirlemektedir.

3.5.2.1 Kullanılan gaz

Plazmayı oluşturan gaz cinsi, debisi, bileşimi, plazma yoğunluğunu (plazmada bulunan iyonların, elektronların, nötr ve uyarılmış moleküllerin, fotonların oranı) dolayısıyla yüzeyde meydana gelecek modifikasyonu etkilemektedir (Europlasma Technical Papers).

Plazma iyonize olmuş gazlardan oluşmaktadır. İyonizasyon, herhangi bir nedenden dolayı atomdan bir elektron kopartılması veya atoma bir elektron bağlanması ile atomun yük dengesinin bozulmasıdır. İyonizasyon sonucu oluşan nötr atom iyonla dönüşmektedir. Bu durum, yüksek enerjili elektron veya fotonlardan kaynaklanabilmektedir. İyonizasyon, kimyasal parçalanmalara kıyasla daha yüksek enerjilerde meydana gelme eğilimi göstermektedir. Reaktif gazlarda 10^6 molekülden 10^4 'ü serbest radikaller oluştururken; 10^6 molekülden 1 tanesi iyonize olmaktadır. Bu nedenle reaktif gazlarda baskın olan etki serbest radikal oluşumudur. Soygazlar havaya nazaran daha kolay iyonize olurlar; yani iyonlaşma potansiyelleri daha düşüktür. Poletti ve arkadaşarı tarafından yapılan bir çalışmada argon plazma, helyum ve hava plazmadan daha etkili bulunmuştur. Bu durum, yüzey bombardımanında etkin olan iyon çapının artması ile açıklanmıştır (Seventekin, 1983; Lynch et al.,1999; Poletti et al.,2003).

Gazın akış oranının artması ile, aşınma veya polimerizasyon belli bir noktaya kadar artmakta bu noktadan sonra, işlem etkinliğini güç belirlemektedir. Gaz miktarının artması ancak gücün de artması ile etkili olabilmektedir (Europlasma Technical Papers).

Plazmada bulunan aktif türlerin yüzey ile etkileşimi sonucunda yüzeyde modifikasyonlar meydana gelmektedir. Bu etkiler argon, helyum gibi soy gazlar veya oksijen, azot, amonyak, hidrojen, karbon dioksit, flor gibi kimyasal açıdan reaktif gazların tek başına veya kombine bir şekilde kullanılmasıyla elde edilmektedir.

Plazma işlemi sırasında materyal yüzeyinde hem aşındırma hem de redeposition meydana gelmektedir. İşlemin toplam etkisi kullanılan gaza bağlıdır. Eğer redeposition oranı daha fazla ise, plazma polimerizasyonu; aşındırma oranı daha fazla ise, meydana gelen olay aşındırma olarak adlandırılmaktadır. Genellikle hidrokarbon yapısındaki gazlar ile polimerizasyon; soygazlar ile aşındırma etkileri elde edilmektedir. Soygazların dielektriki bozulma voltajları düşük olduğu için, soygaz kullanılarak iyonizasyon etkisi baskın hale getirilebilmektedir. Bu yüzden plazma uygulamalarında Ar, Ne, He gibi soygazlar sıkça kullanılmaktadır. Plazma işlemlerinde en çok kullanılan soygaz argondur. Argon gazının Helyum'dan daha etkili olma sebebi iyon çapının daha büyük olmasıdır. argon gazını helyum ve neon takip etmektedir. Argon plazmaya maruz bırakılan polimerlerin yüzeyinde oksidasyon sonucu aşınma meydana gelmektedir. Argon plazma genellikle temizleme işlemlerinde, yüzeyin adhesif özelliğinin artırılmasında veya yüzeyde serbest radikallerin oluşturulması amacıyla kullanılmaktadır. (Poletti et al.,2003; Eoroplasma Technical Papers).

Azot ve su (buharı) gibi gazlar temelde reaktif olmayan fakat plazma etkisi ile reaktif hale gelen gazlardır. N₂ plazma polimer yüzeylerin hidrofilliğini, boyanabilirliğini, adhezyonunu ve biyouyumluluğunu artırmak için kullanılmaktadır (Kang and Sarmadi, 2004).

Oksijen ve oksijen içeren plazmalar, genellikle polimerin hidrofilliğini, adhezyonunu, boyanabilirliğini, sterilizasyonunu artırmaktadır. İşlem parametrelerine ve polimer tipine bağlı olarak C-O, C=O, O-C=O ve C-O-O gibi fonksiyonel gruplar veya yüzeyde aşınmalar meydana gelmektedir. Vakum veya atmosferik plazmada gerçekleşen glow deşarj, atomik oksijen ile moleküler bağları koparabilecek ve organik proteinleri bozuşturabilecek ozon, UV ışınları (fotonları), iyonlar ve elektronların oluşumuna neden olmaktadır (Dai and Kviz, 2001; Kang and Sarmadi, 2004; www.kolzer.it/files).

Doymamış hidrokarbonlar (CH₃) veya doymamış florokarbonların (CF₃) kullanımı sonunda ise yüzeyde meydana gelen plazma polimerizasyonu sonunda ince film tabakalar oluşmakta ve hidrofobik karakter baskın hale gelmektedir (Kang and Sarmadi, 2004).

Kullanılan gaz tek cins olabildiği gibi belirli oranlarda farklı gazların bileşimleri şeklinde de kullanılabilir (Hauser et al.,2002).

Kullanılan gaz, işlem verimliliğinin yanında plazmanın rengini de etkilemektedir. Plazma rengi yüksek enerjili atomların, iyonların veya moleküllerin daha düşük enerji seviyelerine düşerken yaydıkları radyasyon sonucu oluşmaktadır. Enerji seviyelerindeki temel farklılık nedeniyle, her gazın karakteristik bir emisyonu dolayısıyla farklı bir rengi olmaktadır (Thompson, 1962; www.webhost.ua.ac.be)

Çizelge 3.3 Plazma işlemlerinde kullanılan bazı gazların meydana getirdiği renkler

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

3.5.2.2 Uygulanan basınç

Plazma işlemleri vakum (düşük basınç) ve atmosferik basınç (yüksek basınç) olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Vakum plazmada, işlem kontrollü ve kapalı bir sistemde gerçekleştirilmektedir. Genellikle 40–120°C gibi düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için materyalde termal bir zarar meydana gelmemektedir. Gazın sıcaklığı düşük olmasına rağmen, elektronların sıcaklığı oldukça yüksektir (20-50000°K). Yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmayan organik materyallerin işlemleri için alternatif olmaktadır. İşlem sonunda sıcaklığa bağlı olmayan ve atmosferik plazma işlemi sonunda gözlenemeyen radikaller oluşmakta böylece daha iyi etkiler elde edilmektedir. Kontinü olmaması, cihazın kapasitesinin artırılması durumunda fazla yer kaplaması ve ilk yatırım maliyetinin yüksek olması bu işlemin en önemli dezavantajlarıdır.

Atmosferik plazma; vakum plazmaya alternatif, açık hava basıncında çalışabilen, kontinü çalışmaya uygun, vakum tertibatı

gerektirmeyen bir plazma çeşididir. Atmosferik basınç plazmalarında en önemli sorun homojenliktir. Homojenliğin sağlanabilmesi için cihazın enerji yoğunluğunun artırılması üzerine çalışmalar halen sürmektedir (Vohrer et al.,1998; Dai and Kviz, 2001; Shenton and Stevens, 2001; Kang and Sarmadi, 2004; Verschuren and Kiekens, 2005; Europlasma Technical Papers).

3.5.2.3 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; Europlasma Technical Papers).

3.5.2.4 İşlem süresi

İşlem süresinin artması, yüzeyin plazma ile etkileşme süresini artırdığı için, daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir. Fakat optimum sürenin üzerine çıkılması durumunda, materyal zarar görebilmekte veya istenmeyen etkiler elde edilebilmektedir (Europlasma Technical Papers).

3.5.2.5 Geçiş hızı

Kontinü atmosferik ve roll to roll vakum plazmalar için geçerli olan bu kriter materyalin plazmaya maruz kalma süresini etkilediği için, elde edilen etkilerin derecesini belirlemektedir (Europlasma Technical Papers).

3.5.2.6 Kullanılan materyal

Plazma işlemi sadece yüzeyde etkili olduğu için kullanılan materyalin özellikleri önem taşımaktadır. Özellikle yüzeyde oluşan serbest

radikal miktarı lifin hem yüzey, hem yapısal özellikleriyle yakından ilişkilidir. Yapılan bir çalışmada; soğuk plazma işlemi sonunda pamuk liflerindeki serbest radikal yoğunluğunun yün liflerine göre daha fazla olduğu; bunun nedeninin lifin morfolojik yapısı ve kopan kimyasal bağların konumundan kaynaklandığı bildirilmiştir. Kullanılan materyalin cinsinin yanında, yapısı da işlem verimliliği açısından önem taşımaktadır. Özellikle atmosferik plazmada elde edilen etkiler ince yüzeylerde daha belirgin olmaktadır (Gril, 1993; Verschuren and Kiekens, 2005; Poll et al.,2001; Kang and Sarmadi, 2004; Europlasma Technical Papers).

3.5.3 Diğer Parametreler

Reaktörün temizliği, cihazın boşalma süresi gibi birçok parametre sayılabilmektedir.

3.5.3.1 Reaktör temizliği

Cihazın plazma kabinde bulunan her hangi bir kirlilik plazmanın kimyasal bileşimini ve elde edilen etkiyi değiştirebilmektedir. Bu yüzden cihazın temiz olması elde edilecek etkinin homojenliği açısından oldukça önemlidir (Europlasma Technical Papers).

3.5.3.2 Cihazın boşalma süresi

Vakum plazmalar için geçerli olan bu kriter, işlem sonunda plazma kabindeki gazın boşaltılmasıyla ilgili olup; cihaz kapasitesiyle orantılıdır(Europlasma Technical Papers).

3.5.3.3 Söndürme gazı

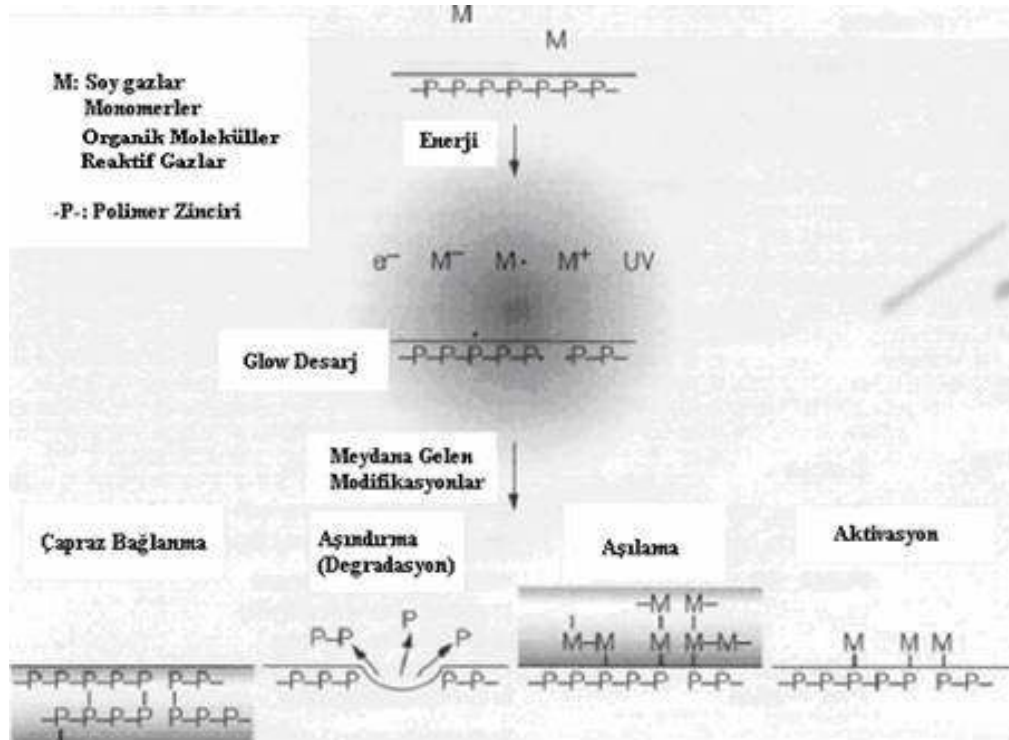
Bazı durumlarda plazması elde edilen gazın deaktive edilebilmesi için bazı gazlara ihtiyaç duyulmaktadır(Europlasma Technical Papers).

Atmosferik plazmada açık hava şartlarında çalışıldığı için böyle bir durum söz konusu değildir.

3.6 Plazma İşlemi Sonunda Elde Edilen Etkiler

Plazma materyal ile etkileşime geçtiğinde, plazmayı oluşturan türler çarpışmalar sonunda enerjilerini materyale vermekte; yüzeyde bulunan bazı bağlar kopmakta, radikaller oluşmakta ve buna bağlı olarak yüzeyde modifikasyonlar meydana gelmektedir. Yüzey aktivasyonu, aşındırma, çapraz bağlanma, zincir kopması, dekrizalizasyon, oksidasyon ve diğer kimyasal reaksiyonlar bu modifikasyonlara örnek olarak verilebilmektedir. Tüm bu modifikasyonların sonunda materyalin temel özellikleri değişmeden kalmaktadır. Plazma işlemi sonunda tekstil mamullerinin 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 and Stevens, 2001; Shenton et al.,2002; Virk et al.,2004; Shahidi, 2005).

Plazma işlemi esnasında oluşan reaktif parçacıklar, polimerin temel özelliklerini bozmadan yüzeyde çeşitli modifikasyonlara sebep olmaktadır. Bu modifikasyonlar, yüzey aktivasyonu, temizleme, aşındırma, aşılama, çapraz bağlanma şeklinde meydana gelebilmektedir (Şekil 8) (www.dienerelectronic.de) .



Şekil 3.12 Plazma sonunda yüzeyde meydana gelen modifikasyonlar

(www.astp.com)

3.6.1 Yüzey aktivasyonu

Yüzey aktivasyonu, zayıf bağların reaktif karbonil, karboksil ve hidroksil grupları ile yer değiştirmesidir. Plazma işleminden sonra yüzey süper aktif hale gelmekte ve amino grubu gibi fonksiyonel gruplar sayesinde de aktivasyon gerçekleşebilmektedir.



Şekil 3.13 Plazma etkisiyle oluşan yüzey aktivasyonu

3.6.2 Temizleme

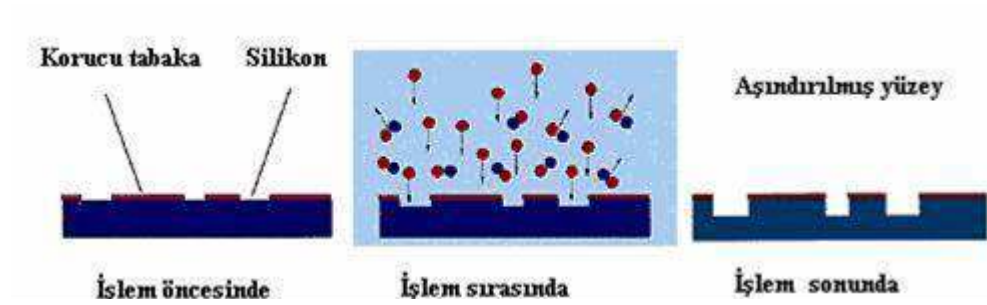
Temizleme, yüzeyden organik artıkların uzaklaştırılması işlemidir. İyon bombardımanı sırasında yüzeyde bulunan gözle görülmeyen kirlilikler (yağ filmleri, Si-artıkları, kısmen absorbe edilmiş kirler) fiziksel olarak buharlaştırılarak uzaklaştırılmaktadır. İşlemin etkinliği kontaminasyona ve kullanılan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



Şekil 3.14 Plazma ile elde edilen temizlenmiş yüzey

3.6.3 Aşındırma

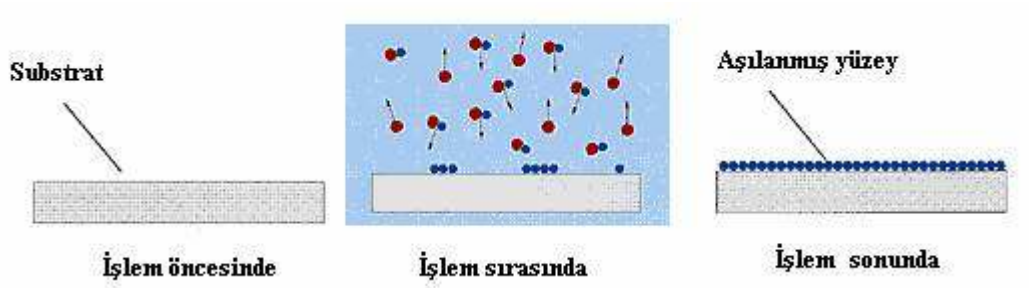
Aşındırma ile yüzeydeki zayıf kovalent bağlar koparılmakta, plazma ile katı yüzey arasındaki etkileşim sonucu gazlı ürünler oluşmaktadır. Materyalde meydana gelen aşınma maddenin buharlaşması sonucu meydana gelmektedir. Aşınma etkisi ile toplam yüzey alanı artmaktadır. Böylece, materyalin özellikle adhezyon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



Şekil 3.15 Plazma etkisiyle oluşan aşınma

3.6.4 Aşılama

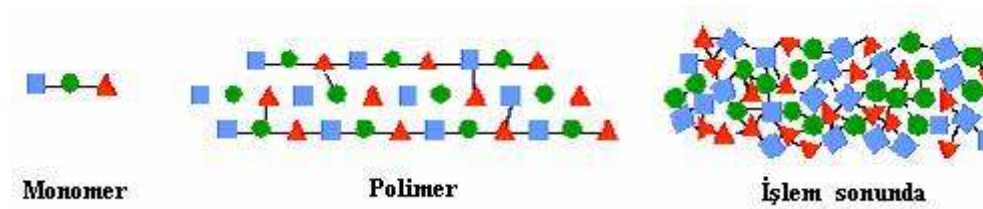
Aşılama, plazma polimerizasyonu etkisiyle yüzeyde ince bir polimer tabakasının oluşturulmasıdır. Gaz seçimi ve işlem parametrelerine bağlı olarak hidrofil, hidrofob gibi farklı özelliklere sahip bir tabaka oluşturulmaktadır.



Şekil 3.16 Plazma etkisiyle meydana gelen aşılama

3.6.5 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 atomlar bulunmalıdır. Çapraz bağlanma seviyesi basınç, gaz akışı, uygulanan elektriksel güç gibi işlem parametrelerine bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 3.17 Plazma etkisiyle meydana gelen polimerizasyon

Yüzeyde meydana gelen bu modifikasyonlar sonucu; yüzeyin temizlenmesi sağlanmakta, materyalin hidrofilliği, yüzeyin kimyasal

reaktivitesi ve bununla bağlantılı olarak kaplamalara ve matrislere adhezyonu artmaktadır (www.dienerelectronic.de; www.ipfdd.de).

3.7 Plazma Etkisinin Değerlendirilmesi İçin Kullanılan Yöntemler

Tekstil mamullerinin yüzeyinde meydana gelen değişiklikler hidrofilite, kapilarite ölçümü ve boyama gibi yöntemlerle değerlendirilebilmektedir. Fakat bu yöntemler enstrümental yöntemler olmadığı için yüzeyde meydana gelen modifikasyonlar hakkında çok net sonuçlar vermemekte; sadece işlemlerin birbiri arasında karşılaştırılması amacıyla yapılmaktadır. Enstrümental analiz yöntemlerinin yaygınlaşmasıyla birlikte günümüzde, farklı donanımlar kullanarak yüzeyde meydana gelen değişim, oluşan yeni gruplar, kopan veya oluşan bağlar hakkında yorum yapılabilir. Temas açısı ölçümü, SEM, AFM, FTIR, XPS (ESCA) bu yöntemlerden en sık kullanılanlarıdır.

3.7.1 Temas açısı

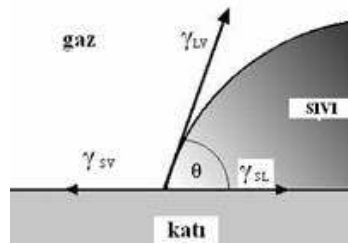
Islanabilirlik; herhangi bir katı yüzeyin, herhangi bir sıvı ile temas ettiğinde sıvıyı absorbe etme yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Islanabilirlik, sıvının katı yüzeydeki bulunma durumunu/yayılmasını belirlemektedir (www.fys.uio.no, <http://baervan.nmt.edu>)



Şekil 3.18 Islanma özellikleri farklı olan yüzeyler (www.psii.kist.re.kr)

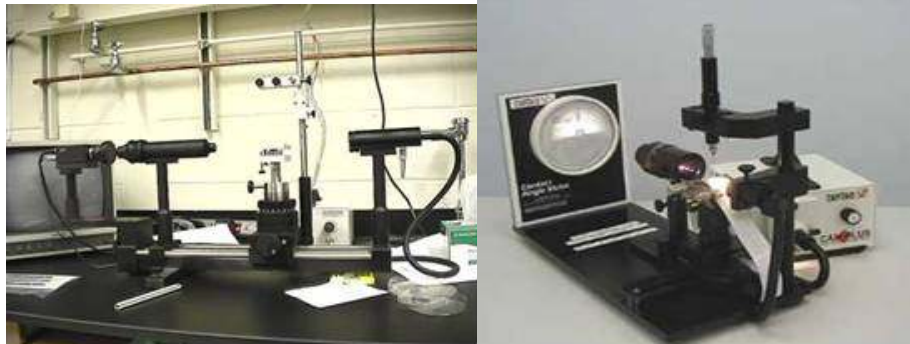
Şekil 3.18 'de görüldüğü gibi katı bir yüzeye bir damla bırakıldığı zaman, damla ya aynen kalmakta, ya da kısmen veya tamamen dağılmaktadır. Eğer katı-sıvı ara yüzeyinde sıvı molekülleri arasında bulunan adhesif kuvvetler katı-sıvı arasında bulunan kohesif kuvvetlerden daha zayıf ise, sıvı katı yüzeyde yayılma eğilimi gösterecek; daha güçlü ise, damla halinde yayılmadan kalacaktır. Eğer ıslanabilirlik iyi ise, bu damla materyalin yüzeyinde ince bir film tabakası meydana getirmektedir (www.fys.uio.no, www.glossary.oilfield.slb.com)

Yüzeyin ıslanabilirliğinin belirlenmesi için kullanılan yöntemlerden birisi temas açısı ölçümüdür. Temas açısı, katı, sıvı ve gaz olarak adlandırılan maddenin üç fazının da bulunduğu noktadan damlaya teğet çizilen doğrunun eğimidir. Temas açısının küçük olması, ıslanabilirliğin iyi; büyük olması ise yetersiz olduğunu göstermektedir. Temas açısı 0° olduğunda sıvı katı yüzeye tamamen yayılmakta; 180° olduğunda hiç yayılmamaktadır. Açı 90° 'nin üzerinde olduğunda, katı yüzey liyofob; açı 90° 'nin altında olduğunda liyofil olmaktadır. Kullanılan sıvı su ise materyal hidrofilik veya hidrofobik; yağ ise oleofilik veya oleofobik olarak adlandırılmaktadır. Yüzey gerilimi, sıvının viskozitesi, sıvının katı yüzeyi ıslatma hızı, sıvının sıcaklığı gibi faktörler temas açısını etkilemektedir (www.fys.uio.no, http://baervan.nmt.edu, www.kruss.info)



Şekil 3.19 Temas açısı (www.kruss.info)

Temas açısı, materyalin üzerine her hangi bir sıvıdan bir damla bırakılarak, çeşitli optik sistemlerin yardımıyla belli bir süre sonra damlanın boyutlarına bakılarak belirlenebilmektedir. Temas açısının belirlenmesinde farklı teknikler kullanılmakta ve kullanılan donanımın özelliğine göre tekniğin hassasiyeti değişmektedir. Çekilen fotoğraftan temas açısı manuel olarak belirlenebilmektedir. Kullanılan tekniklerden birisi, merceğinde açı ölçümünü sağlayan mikroskoptur. Sıvının görünümünü yatay ekseninde açıölçer bulunan bir ekrana yansıtılıp ölçülmesini sağlayan sistem Şekil 3.20’de gösterilmektedir. Hassasiyeti yüksek olan teknikler ise genellikle damlanın durumunun yansıtıldığı bir ekran ve temas açısının hesaplanmasını sağlayan yazılımdan oluşmaktadır. Bunun yanında özel donanım ve yazılım gerektiren sistemlerde sıvının konumu objektif içeren bir sistem yardımıyla ekrana yansıtılmakta ve yazılımlar yardımıyla temas açısı belirlenmektedir. Veya görüntü büyütülerek bir monitöre aktarılmakta ve her üç fazın bulunduğu noktanın eğimi alınarak da belirlenebilmektedir. Bunların yanında damlanın damlatılmasından kısa bir süre sonra çekilmiş bir fotoğraftan da hesaplanabilmektedir (www.fys.uio.no).

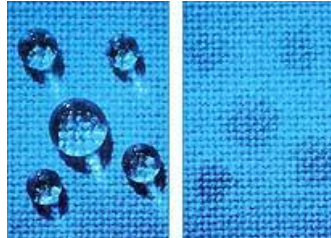


Şekil 3.20 Temas açısı ölçümünde kullanılan farklı goniometrik sistemler
(www.block.chem.rpi.edu; www.semitech.ee.ttu.edu)

Bu yöntemlerle kullanılan sıvının kritik yüzey geriliminden ve meydana gelen temas açısından yola çıkılarak malzemenin yüzey enerjisi belirlenebilmektedir.

Tekstil materyallerinde temas açısı ölçümü hidrofillik ve hidrofobluk derecesinin belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Höcker yaptığı bir çalışmada, DBD plazma veya korona işlemi ile polipropilenin temas açısının 90° 'den 55° 'ye düşürüldüğünü belirtmiştir. Temas açısındaki bu düşme yüzeyin aktive olduğunu ve polaritesinin, yüzey enerjisinin arttığını göstermektedir (Höcker, 2002).

Chavian ve arkadaşları da, SF_6 plazma işlemi ile ipek liflerine hidrofob özellik kazandırdıklarını belirtmişlerdir. Elde edilen hidrofobluk derecesini belirlemek amacıyla, numunelerin temas açıları belirlenmiştir. İşlem görmeyen numunenin temas açısı, 70° civarlarında iken işlem gören numunelerde bu değer 130° – 140° kadar yükselmiştir. Temas açısının artması, yüzey enerjisinin azaldığını (95 'ten 20 dyn/cm), hidrofob karakterin arttığını göstermiştir (Chaivan et al.,2005).



Şekil 3.21 Hidrofil ve hidrofob tekstil yüzeylerinin temas açısı ile karakterizasyonu (www.hdm-stuttgart.de)

3.7.2 Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscope)

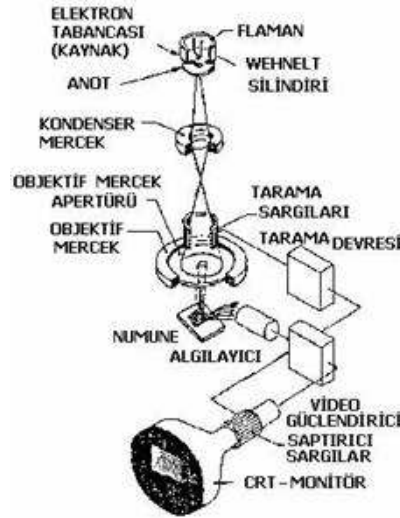
Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilmektedir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir (en.wikipedia.org; www.istanbul.edu.tr).



Şekil 3.22 Taramalı elektron mikroskobu (www.semitech.ee.ttu.edu)

Taramalı elektron mikroskobu; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu

merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa civarındaki bir vakum altında tutulmaktadır.

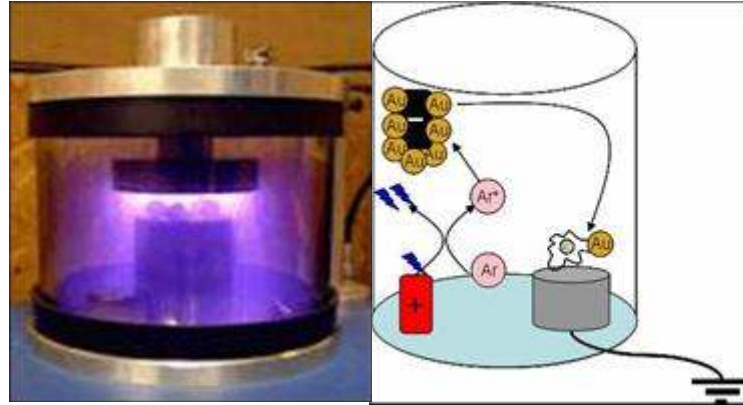


Şekil 3.23 SEM'in kısımları ve temel çalışma prensibi (www.istanbul.edu.tr)

Görüntü sisteminde; elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize olarak tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

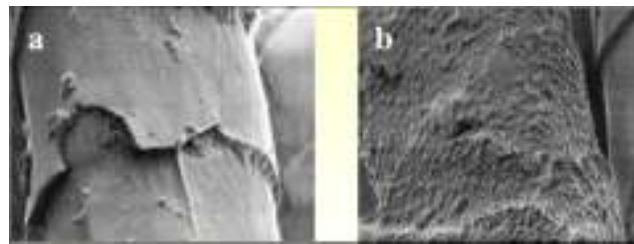
Mikroskopta yapılacak incelemelerde numuneler genellikle inorganik ve organik olarak iki grupta toplanabilmektedir. Ayrıca inorganik numuneler de metal ve metal-olmayanlar şeklinde iki gruba ayrılabilir. Metal numuneler iletken oldukları için yüzeyleri

kaplama yapılmadan incelenebilmektedir. Ancak metal olmayan yalıtkan numunelerin yüzeylerinin en fazla 20 nm mertebesinde iletkenliği sağlayan altın veya karbon ile kaplanması gerekmektedir (en.wikipedia.org; www.istanbul.edu.tr).



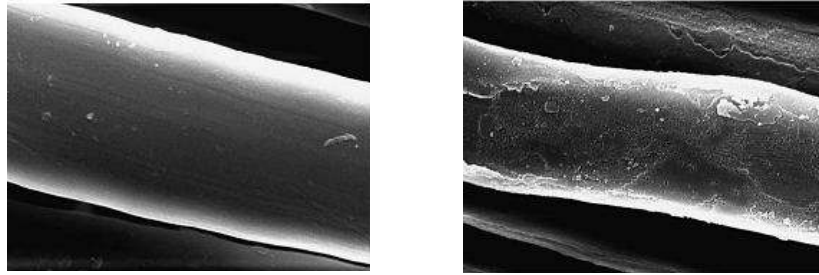
Şekil 3.24 Altın kaplama düzeneği ve çalışma mekanizması
(www.microscopix.co.uk; www.steve.gb.com)

SEM çok net sonuçlar verdiği için gerek yüzey karakterizasyonunda gerekse modifikasyonların değerlendirilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dai ve Kviz yün liflerini plazma işleme tabi tutmuşlar ve meydana gelen aşınma etkisini SEM resimleriyle açık bir şekilde ispat etmişlerdir (Dai X.J. and Kviz L, 2001).



Şekil 3.25 Plazma işlemi görmüş yün liflerine ait SEM görüntüleri (Dai X.J. and Kviz L, 2001)

Chaivan ve arkadaşları da SF6 plazma işleminin etkinliğini göstermek amacıyla SEM resimlerini kullanmışlardır. Şekil 3.26'dan da açık bir şekilde görüldüğü gibi işlem sonunda yüzeyde aşılama etkisiyle yeni bir katman meydana gelmiştir (Chaivan et al.,2005).

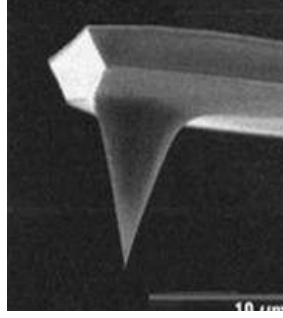


Şekil 3.26 Plazma işlemi görmemiş ve görmüş ipek liflerine ait SEM görüntüleri (Chaivan et al.,2005)

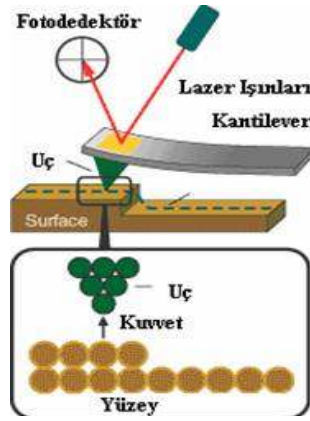
3.7.3 Atomik güç mikroskobu (Atomic force microscopy)

Atomik güç mikroskobu, (AFM), ince bir kolda takılı olan çok ince bir iğne tarafından materyallerin üst yüzeylerinin incelendiği bir mikroskoptur. İğne ve üst yüzey arasındaki güçlerin değerlendirilmesi ile üst yüzey yapısından oldukça net görüntüler elde edilebilmektedir.

AFM, yüzey yapısını nanometre boyutunda görüntülemek ve yüzey kuvvetlerini belirlemek amacıyla kullanılan bir araştırma mikroskobudur. Standart bir AFM'de kantilevere bağlı olan, eğrilik çapı 10-50 nm arasında değişen bir uç bulunmaktadır (www3.physik.uni-greifswald.de).



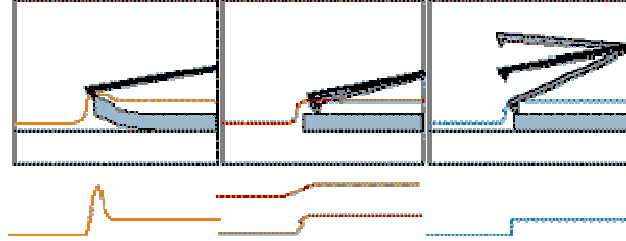
Şekil 3.27 Kantilever (www3.physik.uni-greifswald.de)



Şekil 3.28 AFM'nin çalışma prensibi (www.molec.com)

Yüzey topografisine göre kantileverin uç kısmında bulunan nano boyuttaki iğnenin, konumu değişmektedir. Kantileverde meydana gelen bu değişim, fotodetektöre yansıtılan lazer ışınları tarafından belirlenmekte ve yüzey topografisi çıkartılmaktadır. AFM, iletken olan veya olmayan tüm yüzeylerin topografisinin çıkartılmasında kullanılabilmektedir (www.molec.com; www.spm.phy.bris.ac.uk).

AFM’de temel olarak 3 farklı şekilde ölçüm yapılabilir (Şekil 3.29). Bunlar, direk temas (CONTACT MODE) modu, temassız mod (NON CONTACT MODE) ve titreşimli (TAPPING) mod olarak adlandırılmaktadır (Poletti, 2003).



Şekil 3.29 AFM’de kullanılan üç farklı mod (www.chembio.uoguelph.ca)

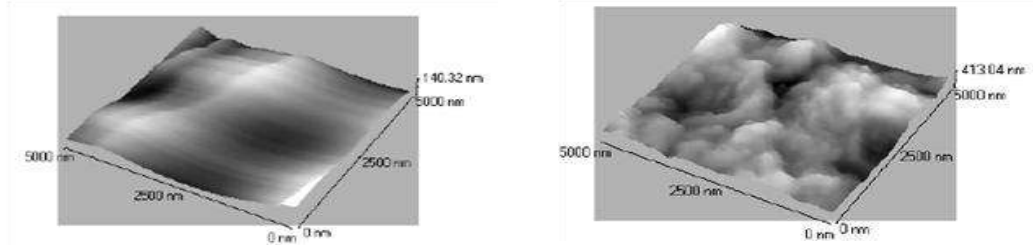
Temas modu; en çok kullanılan yöntemdir. Adından da anlaşılacağı gibi, kantaileverin ucu, numune ile temas halindedir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı, numunenin temas sırasında yan kuvvetlere maruz kalmasıdır.

Temas modunda, kantailever, Van der Waals, adhezyon veya kapılar (yüzey gerilim kuvvetleri) kuvvetlere maruz kalabilmekte ve bu nedenle kantaileverin ucu yüzeye doğru çekilmektedir. Ancak bu şekilde numuneler zarar görebilmekte ve elde edilen görüntü çok sağlıklı olmamaktadır.

Titreşimli mod; temas modundan sonra en çok kullanılan yöntemdir. İşlem hava veya diğer gazların olduğu ortamda yapıldığında, kantailever rezonans frekansında salınım yapmakta ve salınım süresince yüzey ile fazla temas etmemektedir. Numune ile uç temas etmekte ancak titreşim sayesinde yüzey analizi sırasında oluşan yan kuvvetler olabildiğince azaltılmaktadır. Yumuşak yüzeylerin analizi sırasında diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlıdır. Hem yüksek çözünürlük elde edilmekte hem de sürtünme ve adhesif kuvvetlerden fazla etkilenilmemektedir.

Temas olmayan yöntemin kullanılma amacı, ucun malzemenin bazı özelliklerini değiştirebilme riskidir. Numune ile uç arasında 50-150 °A bir mesafe bulunmaktadır. Bu mesafeden etkili olan Van der Walls kuvvetleri belirlenmekte ve yüzey topografisi çıkarılmaktadır (Poletti, 2003 ; www.chembio.uoguelph.ca; www.olympus.co.jp)

Wei ve Wang yaptıkları çalışmada, teknik liflerin yüzey dinamiklerini ve arayüzey özelliklerini belirlemek amacıyla AFM tekniğini kullanmıştır. Şekil 3.30'da görüldüğü gibi AFM ile yüzey topografisi-pürüzlülük açık bir şekilde gösterilmektedir(Wei and Wang, 2004).



Şekil 3.30 Plazma işlemi görmüş ve görmemiş yüzeylere ait AGM görüntüleri(Wei and Wang, 2004)

3.7.4 IR spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumun dalga boyu 0.75 μm ile 1000 μm arasında kalan bölgesine infrared (kızıl ötesi) bölge adı verilmektedir. Infrared bölgesi yakın (0.75 μm -2.5 μm), orta (2.5 μm —15 μm) ve uzak (15 μm —1000 μm) infrared olmak üzere üç kısma ayrılmaktadır.

IR, maddenin infrared ışınlarını soğurması temeli üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Infrared absorpsiyon spektroskopisine, titreşim spektroskopisi de denilmektedir. Bunun sebebi infrared ışınlarının molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanmasıdır. Çünkü infrared radyasyonu yüksek enerjili olmayıp, sadece moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilmektedir.

Moleküller, üzerlerine düşen elektromanyetik enerjiyi absorplar. Bu arada bağın gerilmesi sonucu atomlar birbirine yaklaşır veya uzaklaşır. Eğer atom sayısı ikiden fazla ise bağlar arasındaki açı değişir. Moleküldeki bağlar, açılar ve kütleler (atomlar) farklı olduğu için her birinin titreşim enerjisi de farklıdır.

Bir molekülün infrared ışımasını absorplayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışımasının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman bir absorpsiyon söz konusu olabilmektedir. N_2 , O_2 , Cl_2 gibi homonükleer ve CCl_4 gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller IR ışınlarını soğurur. Bu tür moleküllerde dipol moment değişmesi olmadığından dolayı IR ışınları soğurulmaz. Bu moleküllerin haricinde kalan ve IR ışınlarını soğuran maddelere *IR Aktif Maddeler* denilmektedir.

HCl asit üzerinde açıklanmaya çalışılırsa, Cl elektronegatif bir element olduğu için H-Cl arasındaki bağ elektronları Cl atomu tarafından çekilmektedir. Yani simetrik bir yük dağılımı olmaz ve elektronlar Cl atomu etrafında yoğunlaşmaktadır. Bu nedenle HCl, polardır ve net bir dipol momentten bahsedilebilmektedir. O_2 , N_2 , Cl_2 gibi homonükleer moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için infrared ışımasını absorplayamamaktadır.

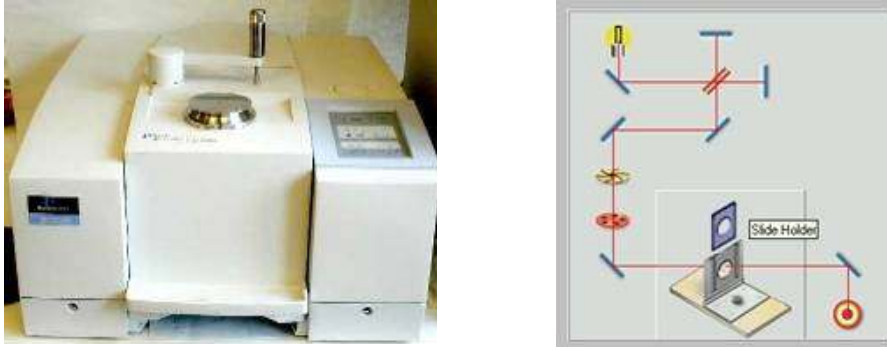
Titreşim spektroskopisinde, ışınlar dalga boylarıyla değil, dalga sayılarıyla belirlenmektedir. Optik izomerler dışında hiçbir bileşiğin titreşim spektrumu birbirinin eşdeğeri değildir. Infrared spektroskopisinde genellikle dalga boyları 2500 ile 25.000 nm arasındaki ışınlardan yararlanılır. Daha öncede belirtildiği gibi infrared spektroskopisinde ışınlar sayılarıyla verildiği için, bu aralık dalga sayısı cinsinden 400-4000 cm^{-1} e karşılık gelmektedir.

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinilebilmektedir.

IR spektrumunda 3600- 1200 cm^{-1} arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, 1200- 600 cm^{-1} arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılmaktadır (www.kimyaevi.org; www.sintef.no; www.en.wikipedia.org).

3.7.4.1 FTIR spektroskopisi (Fourier transform infrared spectroscopy)

FTIR, Fourier dönüşümünün kullanıldığı bir IR spektroskopisidir. Fourier dönüşümü, Fourier tarafından bulunmuş, fonksiyonları başka fonksiyonlara çeviren dönüşümdür. Bu dönüşüm sayesinde integrallenebilir fonksiyon çeşitli genlikte ve frekansta sinüs ve kosinüs fonksiyonlarının toplamı şeklinde yazılabilmektedir. Bu dönüşüm sayesinde IR spektroskopisinin yorumlanabilmesi daha kolay olmaktadır (www.en.wikipedia.org).

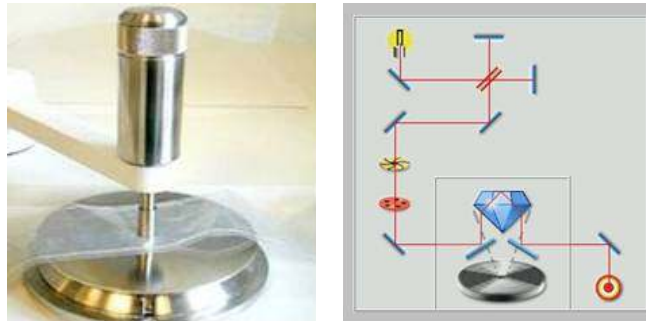


Şekil 3.31 FTIR cihazı ve temel çalışma prensibi

Spektroskopik yöntemlerde ışınım şiddeti, frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak alınırken FTIR’ da zamanın bir fonksiyonu olarak alınmaktadır. Yani elde edilen spektrum zaman tabanlıdır. Işık kaynağından yayılan IR ışınımı bir dalga boyu ayırıcısından geçmeden örnek ile etkileşmektedir.

3.7.4.2 ATR/FT-IR (Attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy)

ATR bir çeşit IR spektroskopisidir. Tekniğin farkı her hangi bir ön hazırlık gerektirmemesidir. Numune Şekil’de görüldüğü gibi probun altına yerleştirilip ölçüm yapılmaktadır.



Şekil 3.32 ATR düzeneği ve çalışma mekanizması

Ölçüm, çalışma ve değerlendirme prensipleri FTIR ile aynıdır. Şekil 3.32’de ATR mekanizması ve düzeneği görülmektedir.

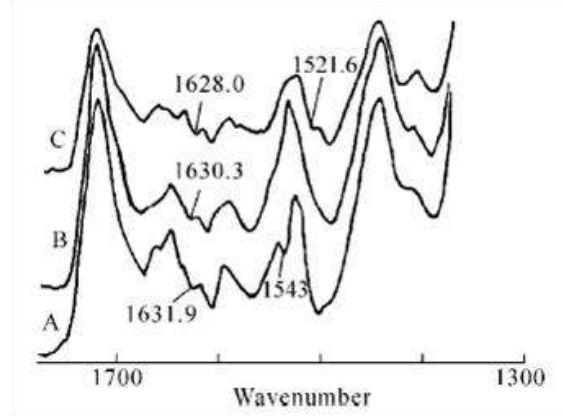
Katı örneklerde, potasyum bromür (KBr) yardımı ile birkaç tonluk basınç altında ince şeffaf bir tablet oluşturularak spektrum alınmaktadır.

Çözeltilerin spektrumunun alınması sırasında seçilen çözücünün IR bölgesinin her yerinde ışığı geçirebilir olması önemlidir. Bu nedenle en fazla tercih edilen çözücüler karbontetraklorür, kloroform, karbondisülfür, siklohekzan, benzen, tetrakloroetilendir. Sıvılar ve gazlar için ise havası boşaltılmış hücreler kullanılmaktadır (www.en.wikipedia.org; www.kimyaevi.org; www.sintef.no).

Klasik katı analizlerinin aksine tekstil materyallerinin karakterizasyonu veya materyallerde meydana gelen değişimlerin belirlenmesi amacıyla ATR düzeneği kullanılmaktadır. Değerlendirme yapılacak materyal herhangi bir ön hazırlık aşamasına gerek olmadan düzeneğe yerleştirilmekte ve ölçüm yapılmakta, fakat numunenin kirlilik içermemesi gerekmektedir. ATR’nin avantajlarından birisi de numuneye analiz sırasında herhangi bir zarar verilmemesidir.

Yapılan bir çalışmada oksijen plazmanın ipek liflerinin yüzeysel özelliklerine etkisi, ATR analizi ile değerlendirilmiştir. Elde edilen spektrumlardan görüldüğü gibi, amide I β -sheet bandı, 1631.9 cm^{-1} ’den 1630.3 cm^{-1} ’e ve 1628.0 cm^{-1} ’e kaymıştır. Bu sonuçlar oksijen plazma sonunda β -sheet yapısının arttığını göstermektedir. Bunun yanında, amid II bandındaki pik (1543 cm^{-1}) işlem sonunda gözlenmemiştir. 1521.6 cm^{-1} ’deki pik ise A ve B numunelerinde gözlenmemiş C numunesinde

gözlenmiştir. Bunun sebebinin plazma sırasındaki oksidasyon ve işlem sonrası bekleme sırasındaki deoksidasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir (Chen et al.,2004).



(A) kontrol numunesi; (B) 15 dk plazma işlemi görmüş ve 30 dk hava atmosferinde bekletilmiş numune (C) 15 dk plazma işlemi görmüş ve 18 saat hava atmosferinde bekletilmiş numune

Şekil 3.33 İpek liflerinin oksijen plazma işlemi sonundaki yüzey analizlerine ilişkin FTIR-ATR spektrumları (Chen et al.,2004).

3.7.5 XPS (ESCA) (X-Ray photoelectron spectroscopy - Electron spectroscopy for chemical analysis)

XPS, fotoelektrik etki mekanizmasına dayanan analitik bir teknik olup, materyallerin yüzey analizinde kullanılmaktadır.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi, numunenin yüzey bileşiminin belirlenmesi amacıyla kullanılan bir spektroskopik yöntemidir. Numune yüksek vakum altında, X-ışını bombardımanına maruz bırakılmaktadır. X-ışınları yüzeyden belirli derinliğe kadar (nanometre ölçeğinde) nüfuz

etmekte ve elektronların uyarılmasına neden olmaktadır. Bu elektronların kinetik enerjisi analizatör yardımıyla ölçülmektedir.

Malzemenin yüzeyinde bulunan her atom, çekirdek elektronu içermektedir ve bu çekirdek elektronların karakteristik bağlanma enerjileri (iyonlaşma enerjisine eşit) vardır. X-ışını demetleri numune yüzeyine gönderildiğinde, foton enerjisi atomun çekirdek elektronu tarafından tamamen absorbe edilmektedir. XPS’de, atom tarafından absorbe edilen fotonun enerjisi, $h\nu$, yeterince büyük ise, iyonlaşmaya ve çekirdek elektronunun (iç kabukta bulunan) emisyonuna neden olmaktadır. Kinetik enerjisi Ek olan kopan elektron, fotoelektron olarak tanımlanmaktadır. XPS’de, çekirdek elektronlarının enerjisi, her elementte farklı olduğundan elde edilen spektrum, malzeme yüzeyinin (5–10 nm) elementel bileşimi hakkında bilgi vermektedir.

Çekirdek elektronun bağlanma enerjisi;

Ebağlanma = Efoton - Ekinetik - Φ bağıntısından belirlenebilmektedir.

Efoton = X-ışının enerjisi

Ekinetik = Fotoelektronun kinetik enerjisi

Φ = Kullanılan spektrometrenin çalışma fonksiyonuna göre değişen bir parametredir.

Yüzeyden elektronların kopması sonucu yüzey pozitif yüklü hale gelmekte ve elektronların çıkış hızlarını etkilemektedir. Bu durumda;

Ebağlanma = Efoton – (Ekinetik–C)– Φ olmaktadır.

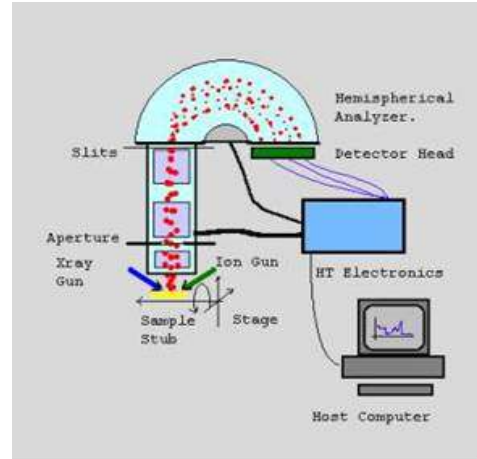
Yüzeyin yüklenmesi sonucunda, XPS piklerinin daha yüksek bir bağlanma enerjisine kaymalarına sebep olmaktadır. Bu yüzden, bağlanma

enerjisi referans bir pike göre kalibre edilmektedir. Kalibrasyonlarda 284,8 eV'luk bağlanma enerjisine sahip, C 1s piki (adventitious karbon) genellikle referans olarak kullanılmaktadır. Veri akışı sırasında yüzeyi nötralize edebilmek için, düşük enerjili elektron tabancası kullanılmaktadır. Bu sayede piklerin gerçek pozisyonlarında kalmaları sağlanmaktadır.

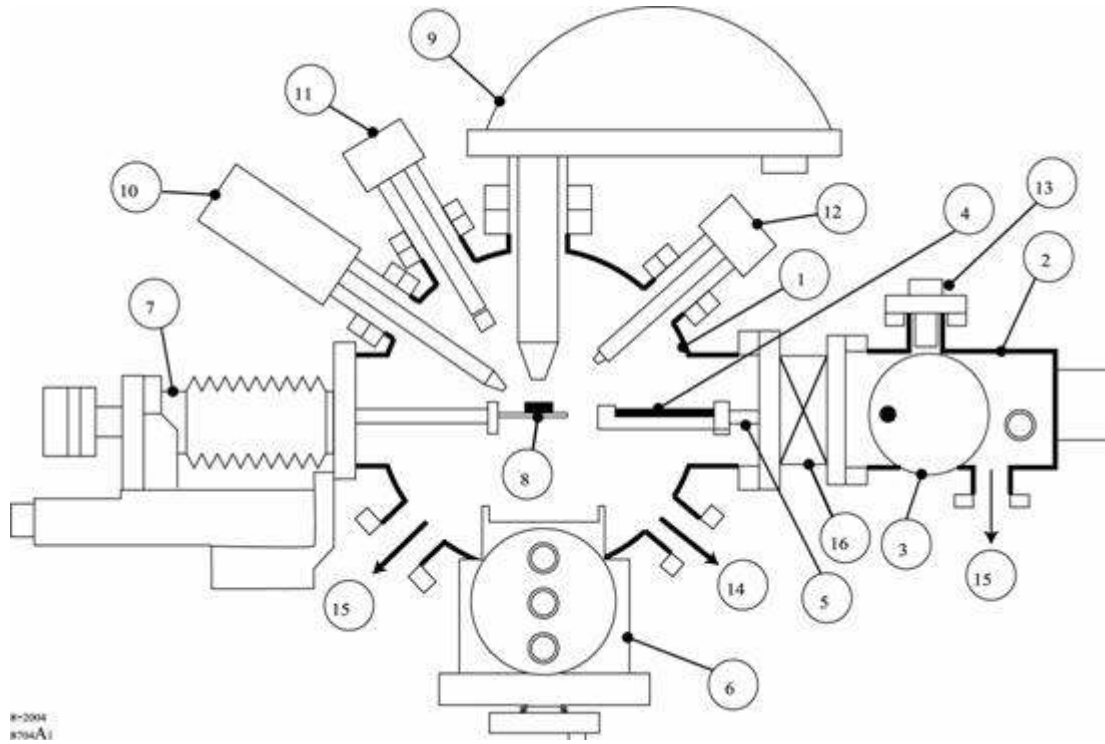
Bir elementteki fotoelektron sayısı, bu elementin numunedeki konsantrasyonuna bağlıdır. Analiz sonunda fotoelektronların yoğunluğuna bağlı olarak, yüzeyde bulunan türlerin yanında hangi oranda bulundukları da belirlenebilmektedir. Artalan (zemin) uzaklaştırılmasından sonra, elementin konsantrasyonu belirlenebilmektedir (O'connor, 1992; www.casaxps.com; www.nuance.northwestern.edu)

$$C_i = \frac{I_i / S_i}{\sum_i I_i / S_i}$$

I_i = Elementin pik intensitesi; **S_i** = i piki için hassasiyet faktörü



Şekil 3.34 XPS cihazı ve temel çalışma prensibi (www-ipcms.u-strasbg.fr)

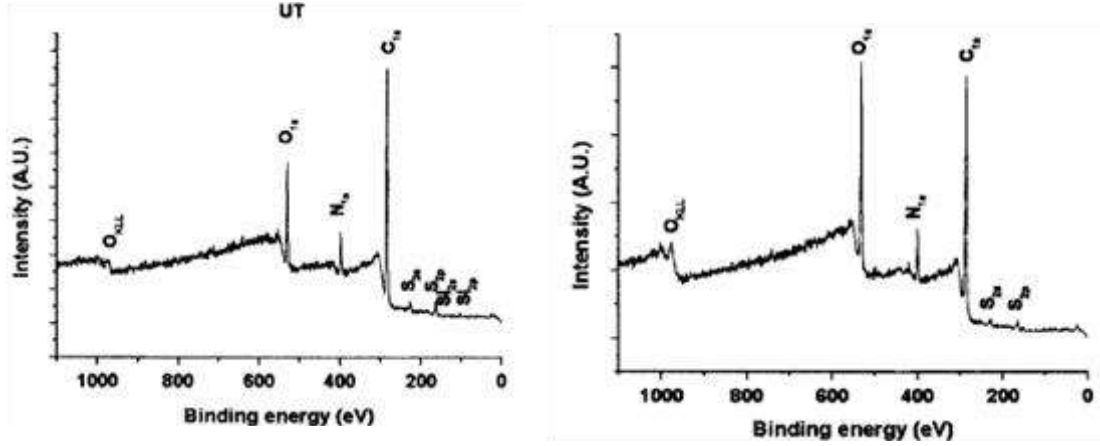


1. Analiz kabini 2. Loadlock kabini 3. Numune girişi 4. Numune transfer plakası 5. Raf sabitleme 6. Numune plakasının yerleştiği kısım 7. Manipulâtör 8. Numune 9. Elektrostatik enerji analizâtörü 10. X-Işın kaynağı 11. Elektron tabancası 12. Mikrofocus elektron tabancası 13. İyon saçıcı tabanca 14. Basınç ölçer 15. Vakum pompaları 16. Kapak valfi

Şekil 3.35 XPS cihazının temel kısımları (www-group.slac.stanford.edu)

Molina ve arkadaşları H_2O plazma işleminin yüzey bileşimine etkisini araştırmak amacıyla, XPS yöntemini kullanmıştır. İşlem gören ve görmeyen numuneler arasında özellikle 532, 400, 285, 230 ve 164 eV bağlanma enerjisine sahip olan bölgelerde O1s, N1s, C1s, S2s ve S2p orbitallerine ait fotoelektron pikleri gözlenmiştir. C1s pik şiddetinde bir düşme, O1s ve N1s şiddetinde artış gözlenmiştir. C/N ve O/C atom oranlarında değişim gözlenmiştir. Özellikle oksijen oranındaki artış

belirgin iken; azot ve kükürt oranlarındaki artış önemli boyutta değildir. Bu durum aşağıdaki grafiklerden de açık bir şekilde gözlenmektedir (Molina et al.,2003).



Şekil 3.36 İşlem görmemiş ve işlem görmüş numunelerin genel XPS spektrumları (Molina et al.,2003)

3.8 Plazmanın Kullanım Alanları

Plazma; kağıt endüstrisinde, biyoloji ve biyomedikalde, materyal aşındırma veya sertleştirme teknolojisinde, uzay sanayisinde, tekstil endüstrisinde, yarı iletken teknolojisinde, elektronik çip yapımında, iletişim teknolojisinde, elmas yapımında, kaplama ve dekorasyon teknolojisinde, sterilizasyon ve arıtma sistemlerinde, güneş enerjisi ve optik sanayisinde, otomobil ve uçak endüstrisinde, savunma sanayinde, radar ve füzyon araştırmaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Akan; 2005).

3.8.1 Plazma teknolojisinin tekstil endüstrisinde kullanımı

Plazma işleminin tekstilde kullanımı 1960'lara dayanmaktadır. Aynı yıllarda Rus bilim adamları endüstriyel boyutta (roll to roll) vakum plazma cihazını geliştirmiştir. Günümüzde ise endüstriyel boyutta kullanılan gerek vakum gerekse atmosferik plazma cihazları bulunmaktadır (Verschuren and Kiekens, 2005).

Plazma teknolojisi, su gereksinimi olmaması, işlemin gaz fazında gerçekleşmesi, kullanılan kimyasal madde miktarının çok az olması, kısa işlem süresi, endüstriyel atığa sebep olmaması, tekstil materyalinin mekanik özelliklerine zarar vermemesi, işlemin sadece lif yüzeyinde etkili olması ve enerji tasarrufu sağlaması gibi avantajları nedeniyle son zamanlarda yaş işlemlere göre önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Tekstil materyallerinin plazma işlemi sonunda yüzeyinde aşınma, aktivasyon, aşılama, çapraz bağlanma gibi bazı modifikasyonlar meydana gelmektedir (Dai and Kviz, 2001).

Plazma işlemleri hem doğal hem de sentetik esaslı tekstil mamullerine fonksiyonellik kazandırmak amacıyla ön terbiyeden bitim işlemlerine kadar birçok alanda kullanılabilmektedir (Gril, 1993; Verschuren and Kiekens, 2005).

3.8.2.1 Doğal Liflerde Vakum Plazma Teknolojisinin Kullanımı

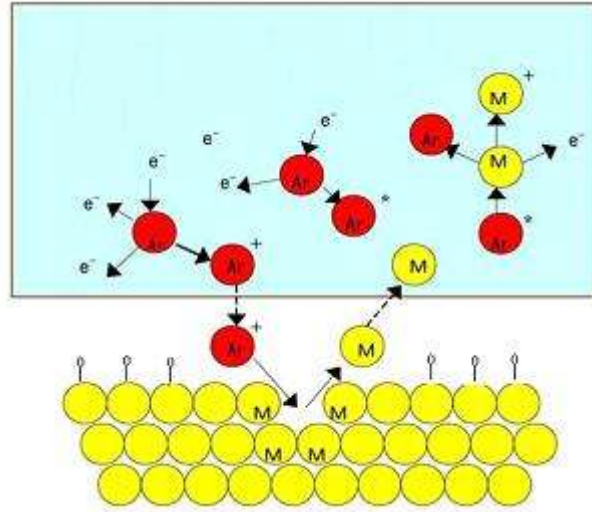
Selülozik Lifler

Selülozik liflerin vakum plazma ile yapılan çalışmalarında nişasta haşılının uzaklaştırılmasında, hidrofilitenin ve boyanabilirliğin artmasında

başarı sağlanırken; bazı monomerlerin kullanımı ile liflere su-kir itici özellik kazandırılmıştır.

Dokuma kumaş üzerinde bulunan haşılın boyama öncesi uzaklaştırılması gerekmektedir. Enerji, su ve enzim tüketimini ortadan kaldırmak ya da azaltmak amacıyla haşıl sökmenin plazma ile gerçekleşmesi yönünde olan çalışmalar bulunmaktadır. North Caroline State Üniversitesi'nde yapılan bir çalışmada; pamuklu kumaşların nişasta haşılının uzaklaştırılması için; 10, 15, 20 mTorr basınç altında 3 dakika boyunca 500, 1000 ve 1500 W'lık güç altında vakum plazma ile denemeler yapılmıştır. En iyi sonuçlar oksijen plazma ile elde edilirken; renk açılması, ağırlık kaybı ve mukavemet kaybı gibi çeşitli etkiler ortaya çıkmıştır. En iyi sonuçlar renk açılmasının en fazla olduğu kısımlardan elde edilmiştir (McCord et al, 2005).

Plazma işleminin (N_2 , Ar, hava) pamuklu kumaşların hidrofiliğini artırdığı birçok araştırmacı tarafından bildirilmiştir. Ham kumaşın yüzeyinde bulunan vaksların, yağların plazma etkisiyle okside olması ve işlem sırasında buharlaşabilen daha düşük molekül ağırlığına sahip bileşiklere dönüşmesinin yanında, yüzeyde yeni kanalların ve polar grupların oluşumu da hidrofilitenin artmasına neden olmaktadır. Şekil 3.37'de plazma işleminin aşındırma ve fonksiyonelleştirme etkisi açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 3.37 Plazma ile elde edilen hidrofillik etkisi

Plazma işlemi ile hidrofilleştirme işlemleri daha kısa sürede, kimyasal madde ve su kullanılmaksızın enerji tüketimi azaltılarak yapılabilmektedir.

Sun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, doğal liflerin hidrofilleştirilmesinde ve boyanmasında plazmanın etkisi incelenmiştir. Plazma oksidasyon reaksiyonları sonunda yüzeyde oluşan $-OH$, $-C=O$ gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar yüzey serbest enerjisinin dolayısıyla hidrofilliğin artmasına neden olmaktadır. İşlem sonunda aşınma etkisi ile gözenek boyutu artmakta, kapılar basınç azalmakta bu sayede kapilarite artmakta ve temas açısı küçülmektedir (Sun and Stylos, 2004).

Bir başka çalışmada, vakum altında gerçekleşen soğuk plazmanın pamuklu kumaşın beyazlığına, sarılığına, hidrofilliğine, viskozitesine olan etkisi incelenmiştir. Ağartılmış kumaşlarda yüzeyde hidrofob tabaka bulunmadığı için hidrofilitede fark edilir bir değişim gözlenmemiştir.

Hem ham hem de ağartılmış kumaşlarda işlem süresinin artmasıyla viskozitenin düştüğü bildirilmiştir (Kang and Sarmadi, 2004).

Argon plazma ile yapılan bir çalışmada; işlem görmemiş selülozda tri-modal yerleşimi, argon plazma ile işlem görmüş selülozda ise penta-modal yerleşimi gözlemlendiği belirtilmiştir. XPS ölçümleri sonunda C-OH, C-O-C ve O-C-O piklerine ilave olarak O-C=O ve O-CO-O gibi bağlar tespit edilmiştir (Kang and Sarmadi, 2004).

Raje ve arkadaşlarının O₂ plazma ile yaptığı bir çalışmada, ağartılmış pamuklu mamullerin boyanma özelliklerinde gelişme sağlanamadığı belirtilmiştir. Plazma işleminin aşındırıcı etkisi sonucu, amorf bölge oranının azaldığı bu yüzden işlem gören selülozik liflerin bıyanabilirliğinin işlem görmeyenlere kıyasla daha düşük olduğu ifade edilmiştir (Raje et al, 2004).

Pamuklu (viskon, modal ve lyocell) kumaşların etilendiamin, trietilentetramin plazması ve argon plazma+etilendiamin, argon plazma+trietilentetraamin banyosunda yapılan aşılama işlemleri ile numunelerin katyonizasyonu (yüzeyde amin gruplarının oluşumu) sağlanmış ve böylece anyonik boyarmadde alımının arttığı belirtilmiştir (Özdoğan, 2003).

Plazma ve enzimatik işlem kombinasyonu ile pamuklu kumaşların boyanabilirliklerinin arttığı Yoon ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada bildirilmiştir (Yoon et al, 1996).

Wong, O₂ ve Ar plazmanın keten liflerinin hidrofilliğine olan etkisini incelemiştir. Farklı sürelerde (2,5–60 dk) ve farklı güçlerde (100–200 W) işlem gören kumaşların kapilaritesi değerlendirilmiştir. Oksijen

plazma sonunda kumaşta meydana gelen ağırlık kaybı, gücün artmasıyla artmaktadır. Sonuçta, kumaşın etkin por miktarı artmakta ve kapilar basınç azalmaktadır. Argon plazmada elde edilen kapilarite sonuçları aynı şartlar altında yapılan Oksijen plazmadan daha düşüktür. Argon plazmada, işlem süresi ve uygulanan gücün artmasıyla yüzeydeki oksijen içeriği artmaktadır. Keten kumaşlarda oksijen plazmada özellikle yüksek güçlerde meydana gelen ağırlık kaybının argon plazmaya göre daha fazla olduğu ve bunun nedeninin oksijen plazmanın, kimyasal bir parçalama sağlamasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Wong et al., 1999).

Wong ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada, keten liflerinin yüzey modifikasyonunda plazma ve enzimatik işlem kombine bir şekilde kullanmıştır. Plazma işlemleri, enzimatik işlemden önce argon ve oksijen olmak üzere iki farklı gaz kullanarak düşük basınçta gerçekleştirilmiştir. Plazma işleminin enzimatik işlemin etkinliğini artırdığı bildirilmiştir. Plazma ve enzim kombinasyonu sonunda liflerin X-ışını ile belirlenen kristalinite değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Temel yapılarında büyük farklılıklar meydana gelmediği için, nem tutma kapasitelerinde ise çok küçük bir fark meydana gelmiştir. Mukavemet değerleri incelendiğinde; oksijen ve argon plazma işlemlerinin yüzeyde pürüzlülüğü artırıp, liflerin birbirine tutunabilirliğini dolayısıyla mukavemeti artırdığı; plazma+enzim kombinasyonunda ise enzimatik işlemin lif yapısında degradasyona sebep olması yüzünden mukavemette düşmeye neden olduğu, bu etkinin plazma işleminin sinerjik etkisi ile daha da arttığı bildirilmiştir. Bu sonuçlara paralel olarak ağırlık kaybının da en fazla kombine işlemlerde gözlemlendiği bildirilmiştir. Boyanabilirlik incelendiğinde ise; tek başına plazma işleminin herhangi bir etkisi olmazken; plazma+enzim kombinasyonun özellikle büyük

moleküllü boyarmaddeler kullanıldığında önemli artışa neden olduğu bildirilmiştir. Bunun sebebi, selülozün yüzeydeki amorf bölgelerin hidrolize olmasını sağlaması ve büyük moleküllü boyarmaddelerin nüfuz etme derecelerini artırması şeklinde açıklanmıştır (Wong et al.,2000).

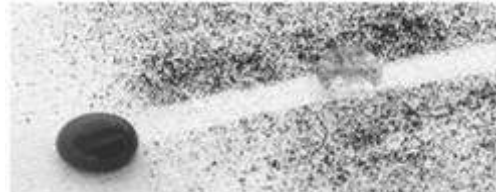
Plazma teknolojisinin selülozik esaslı mamullerin önterbiyesi ve boyanması yanında bitim işlemlerine uygulanabilirliği ile ilgili çalışmalar da bulunmaktadır. Bu çalışmalarda su iticilik, kir iticilik, antimikrobiyellik, güç tutuşurluk vb. fonksiyonel özelliklerin daha az enerji ve kimyasal madde tüketimi ile elde edilmesi amaçlanmaktadır.

Doymamış hidrokarbonlar (CH_3) veya doymamış florokarbonlar (CF_3), pamuklu mamullerin su iticilik özelliklerini geliştirilebilmektedir. Yapılan çalışmalarda, etilen plazmanın pamuklu kumaşların hidrofobluğunu artırdığı, plazma polimerizasyonu ile etilenin mamul üzerinde polimer film oluşturduğu, alifatik karbon grupların arttığı belirtilmiştir. Bu gazların yanında flor (F_2) plazma ile işlem gören yüzeye hidrofob karakter kazandırılmaktadır (Kang and Sarmadi, 2004).

McCord ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, CF_4 ve C_3F_6 gazları ile farklı sürelerde plazma işlemine maruz kalan pamuklu kumaşların hidrofobluğu, ıslanma süreleri ve temas açısı ve yüzeysel atom bileşimi XPS'e göre değerlendirilmiştir. İki gazın da hidrofobluğun artmasına olumlu etki sağladığı belirtilmiştir. XPS sonuçları, yüzeydeki Flor içeriğinin arttığını göstermiştir. $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ve $-\text{CF}$, $-\text{CF}_2$, $-\text{CF}_3$ gibi florokarbon gruplarında artış gözlenirken; $-\text{COH}$ ve $-\text{COOH}$ gruplarında azalma gözlenmiştir. Yüzeydeki Flor ve Florokarbon gruplarının artması ile hidrofobluk artmaktadır. Florokarbon esaslı plazmalarda etki

aşındırma, polimerizasyon veya yüzeyde ince filmlerin birikmesi şeklinde meydana gelmektedir (McCord et al, 2003).

Höcker hegzetildisiloksan plazma ile pamuklu mamullerde lotus efektinin elde edildiğini bildirmiştir (Höcker, 2002).



Şekil 3.38 HMDSO plazma sonunda elde edilen lotus efekti (Höcker, 2002).

Oksijen ve oksijen içeren plazmalar, genellikle polimerin hidrofillliğini, adhezyonunu, ve sterillliğini artırmaktadır. Havada kısmi iyonize olmuş glow deşarjı vakum (1 Torr altında) veya atmosferik plazmada, moleküler bağları koparabilecek ve organik proteinleri bozuşturabilecek atomik oksijen, ozon, UV ışınları (fotonları), kuvvetli-şiddetli iyonlar ve elektronların oluşumuna neden olmaktadır. Üniform glow deşarjının bakteri sayısını azalttığı belirtilmektedir (Kang and Sarmadi, 2004).

Ward ve Benerito'nun yapmış olduğu çalışmada, amonyak plazma ile işlem gören pamuklu kumaşların buruşmazlık özelliklerinin geliştirildiği belirtilmiştir. Düşük basınç ve düşük sıcaklıkta 60 dakikada gerçekleşen işlem sonunda pamuklu kumaşların yüzeyinde bakır etilen diaminde çözünmeyen bir materyal oluşmuştur. Liflerin enine kesitleri klasik yöntemlerle çapraz bağlama işlemi gören pamuğa benzemektedir. Yapıdaki glikosid bağları kopup, yerine aktif karbonil grupları oluşmaktadır. Bunun yanında SEM analizi sonunda lif boyunca oluşmuş

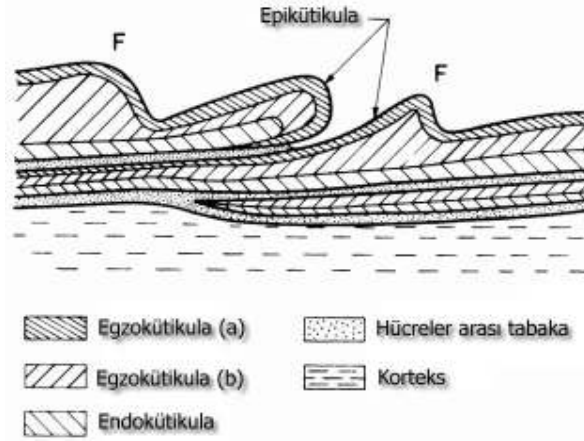
bazı çatlaklar gözlenmiştir. Amonyak ile plazma sonunda selülozun kristalin yapısında değişiklik olabileceği düşünülmektedir. Sıvı amonyak doğal pamuktaki Sel-I yapısını Sel-III'e çevirmektedir. Amonyak plazmaya maruz kalan numunelerde ise, Sel-III oluşumu gözlenmemiştir. Amonyak plazma işlemi gören numunelerde, ESCA ile yapılan değerlendirme sonucu işlemsiz numuneye kıyasla daha yüksek bağlanma enerjisinde farklı bir C1s pikinin oluştuğu tespit edilmiştir. Bu bağlanma enerjisi karbonil gruplarıyla ilgilidir. Teorik olarak işlem görmemiş selülozda, oksijen-karbon oranı 1'den küçük olmalıdır. Amonyak plazma işlemi sonunda ise bu oran yaklaşık 1,25 olmaktadır. Amonyak plazma işleminden sonra her 5 karbon atomundan birisine 1 Azot atomu bağlanmakta, ESCA verileri, amonyak plazmada her anhidroglukoz birimine 1 azot bağlandığını göstermektedir. Amonyak plazmada oluşan radikallerin kimyasal yapısı; azot, argon ve hava plazmada oluşanlara benzemektedir. Bu yapı glukosidik bağın parçalanması sonucu oluşan karbonsuz radikaller olarak kabul edilmektedir (Ward and Benerito, 1982).

Protein Lifleri

Vakum plazma işlemi sonunda yünlü mamullerin yüzeyinde çeşitli modifikasyonlar meydana gelmektedir. Bu etkiler iplik eldesinde verimin, hidrofilliğin artması, daha iyi çekmezlik değerlerinin elde edilmesi, boyanabilirlik ve basılabilirliğin artması şeklinde gerçekleşmektedir.

Yün liflerinin dış kısmı boyarmadde alımı sırasında bariyer görevi gören pulcuk tabakası ile kaplıdır (Şekil 3.39). Yüzeyde meydana gelen aşınma sonunda; -OH, -C=O, -COOH gibi hidrofilik gruplar artmakta, sistin bağları sisteik aside dönüşmekte, endokütikula ve hücre zarı kompleksi modifiye olmakta, yağ asitlerinin kovalent bağlarla bağlandığı

F-tabakası olarak bilinen tabakada bulunan kovalent bağlarla bağlanmış yağ asitleri kısmen parçalanmakta, epikutikula ($10\text{--}30\text{ A}^\circ$) kısmen parçalanmakta ve tüm bunların sonunda yün liflerinin hidrofilliği, boyanabilirliği ve basılabilirliği artmaktadır.



Şekil 3.39 Kütikula hücrelerinin yapısı

Ryu ve Wakadia, korona deşarj ve O_2 plazmada işlem gören yün liflerini kıyaslamıştır. Korona işlemi sonunda elde edilen etki, O_2 plazmaya kıyasla daha az olsa da, yüzeydeki oksijen atomlarına bağlı olarak hidrofillik artmaktadır. ESCA ölçümleri, hem korona hem de O_2 plazma işlemi gören yün yüzeyinde, O_{1S}/C_{1S} oranının arttığını göstermektedir (Ryu and Wakida, 1991).

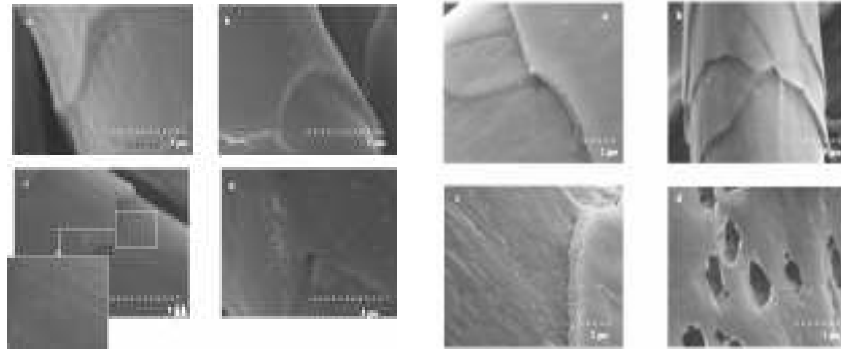
Yünde düşük sıcaklıkta O_2 , N_2 , ve H_2/N_2 gibi farklı gazlar kullanılarak yapılan plazma işlemleri sonucu disülfür bağları kopmakta, Bunte tuzu ve sistik asit meydana gelmektedir. O_2 plazma sonunda elde edilen sonuçlar, yüzeyde meydana gelen oksidasyonun daha fazla olduğunu göstermektedir (Kang and Sarmadi, 2004).

Kan, ve arkadaşları, yünde soğuk plazma işleminde kullanılan gazın etkisini incelemiştir. N_2 plazma işlemi sonunda yüzeyde oyuklar ve $-NH_2$ grupları oluştuğunu, bu sayede boyarmaddelerin life difüzyonunun kolaylaştığı, yarı boyanma süresinin azaldığı ve bağlanan boyarmadde miktarının arttığı belirtilmiştir (Kan et al, 1998).

Gregorski ve Pavlath oksijen plazmanın beyazlatıcı etkisinin azot plazmaya göre daha fazla olduğunu bildirmiştir (Gregorski and Pavlath, 1980).

Yün liflerinin yüzeyinde bulunan pulcuk tabakasının oluşturduğu yönlenmiş sürtünme direnci (DFE) keçeleşmeye neden olmaktadır. Yünlü mamullerin çekmezlik bitim işlemlerinde en çok kullanılan yöntem, oksidatif ön işlemi takip eden katyonik polimer işlemidir. Fakat bu işlem atık su yükünü artırmaktadır. Gerek atmosferik, gerekse vakum plazmanın yünlü kumaşların çekmezliğine olumlu etkisi olduğu birçok araştırmacı tarafından bildirilmiştir. Oluşan etkiler XPS ve mikroskopik yüzey analizleri ile anlaşılmaktadır. Plazmanın aşındırıcı etkisi yüzeyin daha pürüzlü bir hal almasına sebep olup; kökten uca ve uçtan köke doğru sürtünme katsayısını artırmakta, fakat yönlenmiş sürtünme direnci (DFE) azalmaktadır.

Keçeleşmezlik; Şekil 3.40'da görüldüğü gibi, hem plazmanın yüzeydeki aşındırıcı etkisiyle hem de yüzeyde meydana gelen oksidasyon ve kütikula tabakasındaki disülfür bağlarının kopması sonucu elde edilmektedir. Gregorski ve Pavlath elde edilen çekmezlik etkisi ile güç arasında lineer olmayan bir etkileşim olduğunu belirtmektedir (Gregorski and Pavlath; 1980).



Şekil 3.40 Farklı sürelerde O₂ plazmaya aruz kalan yün liflerine ait SEM görüntüleri (Molina et al., 2004)

Gregorski ve Pavlath yünlü kumaşlarda çekmezlik etkisinin sağlanmasında oksijen plazmanın azot plazmaya kıyasla daha etkili olduğunu, yani işlem sonunda epikütikulada meydana gelen aşınmanın daha fazla olduğunu belirtmiştir. Çünkü O₂ plazmada yüzeyde bulunan oksijen ve azot içeren hidrofilik grup konsantrasyonunun ((O+N)/C atom oranları) daha yüksek olmaktadır. İşlemin etkinliğini belirlemek amacıyla SEM yanında Alwörden reaksiyonu testi yapılmıştır. İşlem görmemiş liflerin ve azot plazma işlemine maruz kalan liflerin yüzeyinde düzensiz oyuklar meydana gelirken; oksijen plazma işlemine maruz kalan numunelerde oluşan oyukların lifin belli bölgelerinde ve daha küçük olduğu bildirilmiştir (Gregorski and Pavlath; 1980).

Zuchairah ve arkadaşları, oksijen plazma ile polimer uygulamalarını kombine ederek yünlü kumaşlarda çekmezlik değerlerinin geliştiğini belirtmişlerdir. Vakum plazma işlemi ardından uygulanan polimerin cinsine bağlı olarak çekmezlik değerleri değişim göstermektedir (Zuchairah et al, 1997).

Yünlü kumaşların çekme dirençleri sadece plazma işlemi ile geliştirilebildiği gibi, işlem ardından uygun bir polimerin aplikasyonu ile de artırılabilir. Plazma etkisi ile aşınan ve aktive olan yüzeyin aditif maddeleri bağlayabilme yeteneği artmakta, bu sayede işlem etkinliği artmaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmada, sadece plazma, sadece polimer ve plazma+polimer kombinasyonu karşılaştırılmıştır. Plazma işlemi O_2 gazı kullanılarak yapılmıştır. Çekme direncini artırmak amacıyla silikon polimeri kullanılmıştır. Kombine işlem sonunda elde edilen değerlerin diğerlerine kıyasla daha iyi olduğu bildirilmiştir (Zuchairah et al., 1997).

Thai ipeğinin hidrofobik karakterini artırmak amacıyla plazma işlemlerinde SF_6 gazı kullanılmıştır. İşlemler 1, 3, 5, 7 mTorr'luk basınç altında, 25–75 W arasında değişen güçlerde gerçekleştirilmiş ve optimum işlem koşulları belirlenmiştir. İşlem sonunda hidrofobik etkinin elde edildiği artan temas açıları ile kanıtlanmıştır (Chaivan et al., 2005).

İpek lifleri ile yapılan bir diğer çalışmada, Bombyx mori ipeği oksijen plazma işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan incelemeler sonunda, yüzeyde aşınmanın meydana geldiği, lif konformasyonunun değişip, kristalitenin azaldığı, lifin statik asit bağlayabilme kapasitesinin arttığı, lif ağırlığı azalırken mukavemetle önemli değişiklikler olmadığı bildirilmiştir (Chen et al., 2003).

3.8.2.2 Doğal Liflerde Atmosferik Plazma Teknolojisinin Kullanımı

Selülozik Lifler

Selülozik liflerin atmosferik plazma ile yapılan çalışmalarında eğrilebilirlik, hidrofilite ve konfor özelliklerinde gelişme sağlanırken; PVA hasılın daha ılıman koşullarda uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Atmosferik plazma ile yapılan ilk çalışmalardan birisi, 1971 yılında Thorsen ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Pamuk bantları, korona işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda, korona işleminin lif mukavemetini etkilemeden, eğrilebilirliği artırdığı belirtilmiştir. İşlem ardından üretilen ipliklerden dokunan kumaşların mukavemeti ve aşınma direncinin de işlemsiz numunelerden daha iyi olduğu belirtilmiştir. Elde edilen olumlu özelliklerin artan lif kohezyonundan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Korona haznesine seyreltik klor gazı beslenmesi ile elde edilen etkilerin arttığı belirtilmiştir (Thorsen,1971). Bu çalışmaya benzer bir diğer çalışmada pamuk bantlarının kohezyonu ile ilgilidir. İşlem atmosferik basınç altında sürekli bir şekilde CO₂, N₂ ve Ar gazları ile farklı sürelerde ve farklı güçlerde gerçekleştirilmiştir. İşlem süresinin ve uygulanan gücün artması ile lif kohezyonunun arttığı belirtilmiştir (Abbott, 1977).

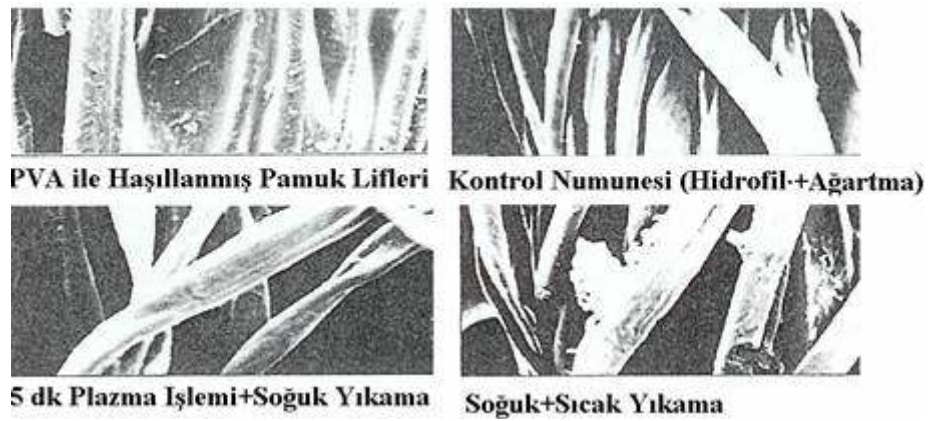
Pamuk liflerinin primer duvar ve kütikula tabakasında meydana gelen modifikasyonu gözlemek amacıyla, cer bantlarının korona işlemleri hava ve klor gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. X-ray, SEM ve kristalinite ölçümlerinin birçoğu, korona işleminin pamuk liflerinin primer duvar ve kütikula tabakalarıyla sınırlandığını göstermiştir. Elde

edilen bazı sonuçlar ise işlemin biraz daha derin olabileceğini ve sekonder duvara kadar ulaşabileceğini göstermiştir. Korona işleminin, meriserizasyon, boyama için ön işlem ve monomerlerin lif yüzeyine bölgesel polimerizasyonu için kullanılabileceği belirtilmiştir (Thorsen, 1974).

Poll ve arkadaşları, özel bir spark deşarj plazma (3D Plasmatreater) kullanarak pamuklu kumaşların hidrofilitesi üzerine çalışmışlardır. Oluşan deşarj hava akımı sayesinde düzeden kumaş yüzeyine doğru yönlendirilmiştir. Kumaş düze ile dik bir konumda bulunacak şekilde yerleştirilmiştir. Çalışmada plazmanın etkili olduğu derinlik belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla pamuklu kumaşlar üst üste yerleştirilmiştir. İşlem ardından kumaşların hidrofilite testlerinde kumaş üzerine renkli su damlatılmış ve ardından oluşan damlanın çapı belirlenmiştir. İşlem süresi, gaz akışının artırılması gibi parametre değişikliklerinin de nüfuz etme derecesini değiştirmedeği ve alt katmandaki kumaşların hidrofilitesinde belirgin bir fark ortaya çıkmadığı bildirilmiştir (Poll et al.,2001).

Cai ve arkadaşları, rayon kumaşlardan PVA haşılının atmosferik plazma etkisi ile uzaklaştırılabilirliği üzerine çalışmalar yapmıştır. Çalışmalarda, hava/O₂/He ve hava/He gaz karışımları kullanılmıştır. Plazma işleminden sonra PVA'nın suda çözünürlüğünün arttığı, hatta PVA'nın bir kısmının soğuk yıkama sonunda uzaklaştırılabildiği ve yapılan sıcak veya soğuk yıkama arasında çok önemli bir fark olmadığı bu yüzden bu işlemin enerji ve su tüketimi açısından klasik haşıl sökme işlemlerine göre daha avantajlı olduğu bildirilmiştir (Cai et al.,2003). Bu çalışmaya benzer bir çalışma da pamuklu kumaşlardan PVA haşılının uzaklaştırılması üzerine yapılmıştır. XPS analizi sonunda elde edilen

veriler, PVA'ün işlem sonunda kısmen parçalandığını ve PVA'ün suda çözünürlüğünü artıran polar gruplar içeren bir yapıya dönüştüğünü göstermiştir. İşlemde hava/He ve O₂/He gaz karışımları kullanılmış; O₂/He gaz karışımının daha etkili olduğu ve soğuk yıkamalar sonunda meydana gelen ağırlık kaybının daha fazla olduğu belirtilmiştir. Bu olumlu gelişmelerin yanında mukavemette önemli bir değişimin olmaması işlemin sadece yüzeyde etkili olduğunu bir kez daha göstermiştir (Cai et al.,2002).



Şekil 3.41 Plazma işleminin PVA haşılının uzaklaşmasına olan etkisi

Cai ve Qiu atmosferik plazmanın PVA haşılına olan etki mekanizmasını aydınlatmak amacıyla yaptıkları çalışmada SEM, XPS, FTIR gibi enstrümental analiz yöntemlerini kullanmışlardır. Çözünürlüğün artması, polar grup oluşumuna ve PVA'ün H₂O ve CO₂ gibi havaya salınan gazlara dönüşmesi ile açıklanmıştır. XPS ve FTIR analizleri ise işlem sonunda C-C ve C-H bağlarında azalma, C-O-, C=O, ve O-C-O- bağlarında artış olduğunu göstermiştir. PVA'ün olası parçalanma mekanizması ise aşağıdaki şekilde açıklanmıştır (Cai et al.,2006).

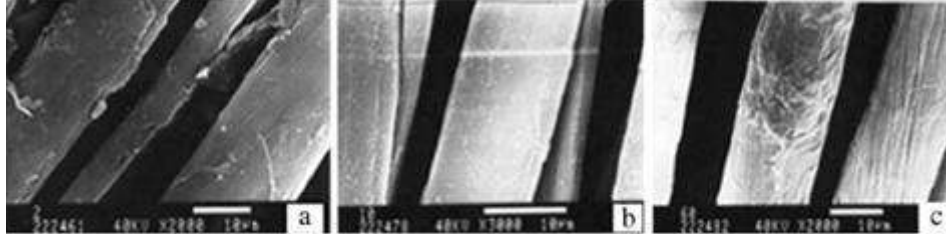
Carnio ve arkadaşları, korona işlemi gören kumaşların boyanabilirlikleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Pamuk liflerinin hidrofilitesi, iyonizasyonu ve mekanik özellikleri değerlendirilmiş ve daha önce yapılan kütikula modifikasyonları ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak korona işleminin hidrofiliteyi artırıcı etkisinin olduğu bu sayede klasik önterbiye işlemlerinde ıslatıcı kullanımına gerek kalmadığı ve korona işleminin sonunda beyazlık derecesinde önemli bir artış sağlanmadığını belirtmişlerdir (Caeneiro et al.,2001).

Genellikle ön terbiye amacıyla kullanılmasının yanı sıra korona işlemlerinin pamuk liflerinin konfor özelliklerini de çok belirgin olmasa da olumlu yönde etkilediği Belino tarafından bildirilmiştir (Belino et al.,2005).

Atmosferik plazma ardından farklı konsantrasyonlarda AgNO_3 ve gentamisin sülfat ile keten kumaşlara yapılan işlemin antimikrobiyellik etkisi sağladığı bildirilmiştir (Skundric et al., 2005).

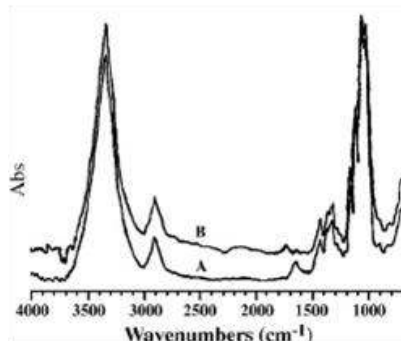
Ren ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; keten kumaşlar dielektrik bariyer hava plazma işlemine tabi tutulmuş ve işlem sonrasında yüzeyde peroksitlerin oluşması için yaklaşık 10 dk hava atmosferinde bırakılmıştır. Daha sonra numuneler Akrilik Asit çözeltisinde farklı sıcaklık, farklı konsantrasyon ve sürelerde bekletilmiştir. İşlem etkinliği SEM ve FTIR analizleri ile belirlenmiştir.

SEM resimlerinden de açık bir şekilde görüldüğü gibi, plazma işlemi sonunda yüzeyde aşınma olmakta, aşılama işleminden sonra ise yüzeyde film tabaka oluşmaktadır.



Şekil 3.43 a) İşlemsiz numune, b) Plazma işlemi görmüş numune, c) Plazma + AA işlemi görmüş numune (Ren et al., 2006)

Plazma işlemi yüzeyde bazı radikallerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu radikaller (Cell-) hava oksijeni ile oksidasyon reaksiyonları vermekte ve peroksitleri (Cell-OO, Cell-OOH, Cell-OO-Cell) oluşturmaktadır. Pyrogenationa (sıcaklık etkisi ile yağ moleküllerinin yapısının bozulması) bağlı olarak, peroksitler Cello yapısına dönüşmekte ve aşılama reaksiyonları AA ($\text{CH}_2=\text{CHOOH}$) ve Cello arasında kopolimer oluşturmak üzere $\text{Cello}-(\text{CH}_2-\text{CHCOOH})_n$ gerçekleşmektedir.



Şekil 3.44 İşlem görmüş ve görmemiş numunelere ait ATR-FTIR spekturumu (A): Orjinal (B): DBD plazma+aşılama işlemi gören numune (Ren et al., 2006)

Bu durum ATR/FTIR analizinden de açık bir şekilde görülmektedir. Şekil'den de görüldüğü gibi, aşılama işlemi sonunda 1730 cm^{-1} 'de yeni

pik gözlenmiştir. Bu pikin COO grubunu karakterize ettiği düşünülmektedir (Ren et al., 2006).

Protein Lifleri

Thorsen ve arkadaşlarının atmosferik şartlar altında gerçekleştirdiği çalışmalarda, sıcaklığın, klor gazının ve ortamdaki nemin yün ve mohair liflerinin eğrilebilirliklerine ve çekme dirençlerine olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, klor gazı ve su buharının işlem etkinliğini artırdığını göstermiştir. Korona işlemi görmüş liflerin eğrilebilirliklerinin işlem görmeyenlerden daha yüksek olduğu; bu gelişmenin liflerin sürtünme katsayısının ve dolayısıyla lifler arasındaki kohezyonun artmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Eğrilebilirliğin artmasının yanında mohair ipliklerinde tüylülüğün daha az olduğu ve dinamik iplik sürtünmesinin arttığı bildirilmiştir. Bu avantajlarının yanında, çekme direncinin de arttığı belirtilmiştir (Thorsen et al., 1966; Thorsen, 1968; Thorsen and Landwehr, 1970).

Berlin ve arkadaşları, yün liflerinin atmosferik plazma etkisi altındaki değişimlerini incelemişler, hidrofilite ve boyanabilirlik değerlerinde artış olduğunu bu etkinin lif yüzeyinin kısmen değişim göstermesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Glow deşarj ile elde edilen sonuçların spark deşarjlardan daha iyi olduğu ortamdaki relatif nemin ve yünün içerdiği nemin spark deşarjlara sebep olduğu da belirtilmiştir (Berlin et al., 1983).

Merinos yün topları He/Ar ve Aseton/Ar atmosferik plazmada 30 sn işleme tabi tutulmuşlar ve işlem ardından 2 farklı dingleme ve 2 farklı egaliz boyarmaddesi ile boyanmıştır. Her iki işlem sonunda da her iki boyarmadde ile boyanabilirliğin arttığı, yarı ve tam boyama süresinin

azaldığı belirtilmiştir. He/Ar plazma daha etkili bulunmuştur. Plazma işlemi sonunda artan verimin yün liflerinin hidrofob bariyer özelliği taşıyan tabakanın parçalanmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Erra et al.,1999).

Tokino ve arkadaşları, Aseton/Ar, He/Ar atmosferik plazmaların yünlü kumaşların çekme dirençlerini artırdığını belirtmişlerdir. 20 yıkama sonunda işlem görmeyen kumaştaki çekme oranı %39,4 iken; işlem gören kumaşta bu değer % 14,1' e gerilemiştir. En iyi sonuçlar Aseton/Ar plazmada elde edilmiştir (Tokino et al.,1993).

Wakida atmosferik plazma işlemi sonunda asit boyarmaddelerinin difüzyon hızlarında artış meydana geldiğini ve benzer etkilerin vakum plazma ile de elde edildiğini belirtmiştir. Aynı çalışmada He/Ar ile Aseton/Ar plazmayı kıyaslamış ve He/ Ar gaz karışımı ile yüzeyde sadece aşınma meydana gelirken; Aseton/Ar plazmada asetonun plazma polimerizasyonu sonunda yüzeyde hidrofilik polimerler oluştuğunu bildirmiştir (Wakida et al., 1993).

Wakida ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada, merinos yün topları, He/Ar ve Aseton/Ar atmosferik plazmada 30 sn işleme tabi tutulup, 4 farklı asit boyarmadde (2 tanesi K.A.O. , 2 tanesi Z.A.O) ile boyanmıştır. Her iki işlem sonunda da yarı boyanma sürelerinde azalma, boyarmadde alımında artış gözlenmiştir. Özellikle dinkleme tipli (Z.A.O) asit boyarmaddeler ile yapılan boyamalarda boyarmadde alımı artmaktadır. Genel olarak He/Ar plazma, Aseton/Ar plazmaya göre daha etkili bulunmuştur. He/Ar plazma esas olarak endokütikula veya hücre zarı kompleksinde modifikasyon ile aşınmaya sebep olurken; Aseton/Ar

plazmada asetonun plazma polimerizasyonu sonunda hidrofil bir polimer oluşmakta ve boyarmadde alımı artmaktadır (Wakida et al., 1993).

Ryu ve Wakida korona deşarjına ve oksijen plazma işlemine maruz kalmış yünlerin sürtünme katsayılarını karşılaştırmış ve yıkama sonunda ortaya çıkan çekme ile yün liflerinin sürtünme katsayısı arasında bir korelasyon olduğunu bildirmişlerdir. Korona işlemi gören numunelerin yönlenmiş sürtünme katsayısının (μ_1 ve μ_2) plazma işlemi görenlere kıyasla daha küçük olduğu belirtilmiştir. Korona işlemi sonunda, $\mu_2 - \mu_1$ farkı artmakta; μ_2/μ_1 , $\mu_2 - \mu_1 / \mu_1$ ve $\mu_2 - \mu_1 / \mu_1 + \mu_2$ azalmaktadır. Bu sonuçlar, soğuk plazma işlemleri için de geçerli olup, korona işleminin plazmaya benzer bir modifikasyona sebep olduğu ifade edilmiştir (Ryu et al., 1991).

Benkovic ve arkadaşları korona işleminin yünlü kumaşların boyarmadde absorpsiyonunu artırdığı ve boyama süresini kısalttığını belirtmişlerdir (Benkovic et al., 2005).

Ryu ve Wakida korona işleminin yün liflerinin yüzeyinde meydana getirdiği değişimi ve basılabilirliğe etkisini incelemişlerdir. Çalışmada yün lifleri O_2 vakum plazma ve korona işlemine tabi tutulmuştur. İşlem ardından hidrofilite, çekme direnci ve yüzey sürtünme katsayıları belirlenmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonunda O_2 plazma koronadan daha etkili bulunmuştur. İşlem gören numunelere, 2 farklı asit boyarmaddesi ile baskı yapılmış ve doymuş buhar ile buharlanmıştır. Renk verimleri değerlendirildiğinde; aşırı modifikasyonun renk verimini her zaman artırmadığı çünkü, aşırı modifiye olan yüzeylerde elde edilen yüksek hidrofilitenin, baskı patının kumaşın arkasına nüfuz etme oranını artırdığı belirtmiştir. Sonuç olarak yün baskısında hidrofilitedeki küçük bir artışın yeterli olabileceği bildirilmiştir (Ryu and Wakida, 1991).

Nakashima ve arkadaşları, yün liflerini farklı glow deşarjlar altında atmosferik basınçta işleme tabi tutmuşlardır. Çalışmada oksijen plazma ardından lifler, iki farklı atmosferik plazma cihazında işlem görmüşlerdir. SEM incelemelerinden her iki işlem ardından da yüzeyde benzer granüllerin ve porların oluştuğu ve iki cihaz arasında çok önemli bir farkın olmadığı belirtilmiştir. 25 dakikanın üzerindeki işlem sürelerinde küçük granüllerin agregasyonu ile daha büyük çapa sahip granüllerin oluştuğu bildirilmiştir. XPS ve IR sonuçlarından, oluşan bu granüler yapıların büyük oranda karboksil grubu içerdiği anlaşılmıştır (Nakashima, 1998).

3.8.2.3 Sentetik Liflerde Vakum Plazma Teknolojisinin Kullanımı

Sentetik liflerin özellikle teknik tekstil, biyomedikaller ve kompozitlerde kullanımlarının artması nedeniyle, liflerin temel özelliklerine zarar vermeden bazı özelliklerin değiştirilmesi için yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Vakum plazma teknolojisini kullanımı ile sentetik liflerin boyanabilirlik, basılabilirlik, hidrofillik-hidrofobluk, adhezyon özelliklerinde artış sağlanırken, elektriksel iletkenlik ve antibakteriyellik gibi özellikler kazandırılabilir.

Polipropilen

Propilen gazının polimerizasyonu ile üretilen polipropilen lifleri hidrokarbon yapıda olup, yapısında az miktarda reaktif grup içermektedir. Bu nedenle polipropilen liflerinde karşılaşılan sorunlar arasında hidrofobluk, adhezyon ve boyama zorluğu bulunmaktadır. Polipropilen liflerinin dezavantajlarını gidermek amacıyla plazma işlemi uygulanmakta ve yüzeyde polar gruplar oluşturulmaktadır.

Oksijen, azot, argon, aseton-argon ve helyum-argon plazma hidrofobluğu azaltırken, tetraflormetan plazma arttırmaktadır. Helyum/argon, oksijen ve azot plazma işlemleri ile yüzeyde aşınma meydana gelirken, aseton/argon plazma ile yüzeyde asetonun polimerizasyonu sonucu hidrofil gruplar elde edilmektedir. Tetraflormetan plazma işlemi ile polimere aşıl原因anan nonpolar (flor içeren gruplar) gruplar nedeniyle polimerin yağ ve su iticiliği artarken, oksijen plazma etkisiyle oluşan polar gruplar sayesinde boyarmaddenin life olan afinitesi, boyarmadde penetrasyonu ve boyarmadde verimi artmaktadır (Canup, 2000).

Argon plazma işlemi görmüş polipropilen materyallerin oksijen içeriği işlem süresinin artışı ile artmaktadır. Oksijen ve argon plazma işlemi ile PP film yüzeyinde oluşan fonksiyonel gruplar ve oksijen miktarları benzer şekilde olmaktadır (Kang and Sarmadi, 2004).

Plazma işlemi sırasında organik veya inorganik maddelerin kullanımı ile polimer üzerine farklı fonksiyonel gruplar aşıl原因abilmekte ve değişik özellikler kazandırıl原因abilmektedir. CF_3H plazma işlemi ile polimer üzerinde bir film tabakası oluşmaktadır. CF_3Cl ve CF_3Br plazma işlemi ile PP yüzeyde klorlama veya bromlama meydana gelirken, PP yüzeye bağlanma oranı $Cl > Br > CF_3$ şeklinde olmaktadır (Stroel et al., 1985).

İşlem parametrelerinin yanında materyal özellikleri de işlem etkinliğini belirlemektedir. Yapılan bir çalışmada, oksijen glow deşarj ile işlem görmüş PP kumaşların kalınlığı arttıkça hidrofilliklerinin azaldığı belirtilmektedir. Barrier deşarj plazma işlemi ile PP ve PET kumaşlara kazandırılan hidrofillik glow deşarj ile kazandırıl原因andan daha düşük olmaktadır (Opwis et al., 2002).

Polipropilen t lbentlere CO₂, H₂, O₂ ve bu gazların kombinasyonları ile plazma işlemi farklı koşullar altında uygulanmış ve materyalin hidrofiliğinde artış sağlanmıştır. Plazma işlemi görmüş kumaşlarda hidrofilitik artışının frekansa, uygulanan gerilime, elektrotlar arası mesafeye, gaza ve s reye bağlı olarak değiştiği ve plazma işlemi ile lif yüzeyinde mikro çatlaklar oluştuğu bildirilmiştir. Gözenek çapının, lif çapının, lif yüzey pürüzlülüğünün, lifin yüzey yapısının ve lifin kimyasal yapısının kumaş ıslanabilirliğini etkilediği belirtilmiştir (Canup, 2000).

Oksijen veya hava plazma işlemi görmüş polipropilen materyallerin üst yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşmaktadır. G hr ve ark. plazma işlemi görmüş polipropilen nonwoven kumaşları farklı k p boyarmaddeleri ile boyamışlardır. Plazma işlemi k p boyarmaddeleri ile polipropilen materyallerin boyanabilirliğini artırmakta, ışık haslığını iyileştirmektedir. Plazma işlemi ile polipropilen materyallerin pamuk ve viskon ile birlikte boyanabilmesi sağlanmaktadır (G hr, 2006).

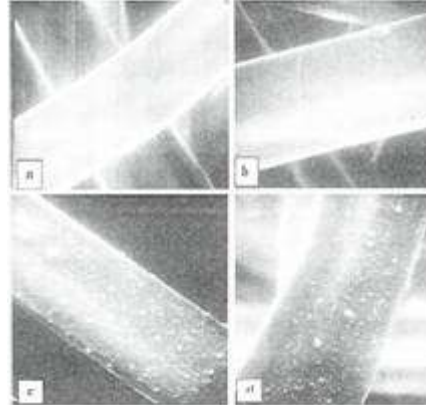
Poliester

Poliester liflerin yüzeyinde bulunan polar grup miktarı az olduğu için hidrofobtur. Buna bağlı olarak yüzey enerjisi düşük ve bünyesinde tuttuğu nem miktarı da azdır. Bu hidrofob karakter liflerin boyanması, basılması, kaplanması sırasında birçok soruna neden olmaktadır. Yüzey enerjisini artırıp, hidrofilitik bir karakter kazandırmak amacıyla oksijen, azot, helyum, argon gibi gazların plazmaları kullanılabilir. Yüzey enerjisinin artması yüzeyde oluşan polar gruplardan kaynaklanmaktadır. Genellikle yüzey oksijen bileşiminin artması şeklinde ortaya çıkan durum, yüzeyde oluşan mikro por ve çatlaklar ile sinerjik etki göstermekte ve hidrofilitenin artmasını sağlamaktadır.

Wrobel ve ark. poliester kumaşlara N_2 , O_2 , hava, CO_2 ve NH_3 vakum plazma işlemi uygulamış; işlem koşullarına, kullanılan gaza bağlı olarak değişen yüzey modifikasyonu ve hidrofilitik elde etmişlerdir. En iyi sonuçlar azot, hava ve oksijen plazma ile elde edilmiş; soğuk plazma işleminin kumaşların nem tutma miktarını çok fazla değiştirmedeği belirtilmiştir (Wrobel et al., 1978).

Hinotsu, poliester kumaşlara hidrofilite kazandırmak amacıyla N-vinilpirolidon monomeri aşılamışlardır(Hinotsu, 1985).

Poliester dokusuz yüzeylerin dispers ve asit boyarmaddeleri ile boyanma özelliklerini geliştirmek amacıyla farklı çalışma koşullarında SO_2 , O_2 , N_2 , H_2 , He, (CO_2+O_2+He), ($He+O_2+CF_4$), ($N_2+NO+He$), ($He+O_2$), (SO_2+O_2), (N_2+He+H_2) ve ($He+N_2O$) gazları kullanılarak plazma işlemleri uygulanmıştır. Çalışmalarda, işlem gazına bağlı olarak farklı fonksiyonel gruplar oluştuğu belirtilmiştir. SO_2+O_2 ve N_2+He+H_2 plazma işlemleri ile poliester nonwoven kumaş yüzeyinde oluşan fonksiyonel gruplar nedeniyle asit boyarmaddeler ile boyanabilirliğin arttığı; oksijen daha reaktif olduğu için (SO_2+O_2) plazma işlemi ile elde edilen renk koyuluğu, derinliği ve parlaklığının daha fazla olduğu belirtilmiştir. İşlem boyama süresinin ve banyo sıcaklığının artması ile işlemlili ve işlemsiz numuneler arasındaki farkın azaldığı belirtilmiştir. Şekil 3.46'da görüldüğü gibi N_2+H_2+He plazma işlemi görmüş poliester lifler ile işlem görmemiş poliester liflerinin yüzeyi pürüzsüz görünürken, SO_2+O_2 plazma yüzeyde pürüzlülüğe sebep olmaktadır. SO_2+O_2 plazma ile oluşan etki N_2+H_2+He plazmadan daha fazla olmaktadır (Zhao et al., 2003).



Şekil 3.45 PET liflerin SEM resimleri a) işlem görmemiş b) N_2+H_2+He plazma 30sn c) SO_2+O_2 plazma 10sn d) SO_2+O_2 plazma 15sn (Zhao et al., 2003).

Poliester kumaşlara oksijen ve azot plazma işlemi ile hegzametildisiloksan (HMDS), 1,1,2,-trikloreten, trikloretilen ve alilamin bileşikleri aşıl原因arak güç tutuşurluk özelliği kazandırılmaya çalışılmıştır. Poliester kumaş üzerine aşıl原因anan bileşik miktarı ve plazma işlemi sırasında meydana gelen reaksiyonlar (oksidasyon, çapraz bağlanma gibi) yanma eğilimini etkilemektedir. Yanma sırasında polimerde erimeler ve damlamalar meydana gelmektedir. Plazma işlemi sırasında meydana gelen çapraz bağlanmalar damlama oranını azaltsa da işlem görmüş poliester kumaşlarda güç tutuşurlukta çok az bir artış olmakta veya değişmemektedir (Akovalı and Takrouri, 1991).

Adhezyon, bir molekülün diğer moleküle tutunma, tekstil materyallerinde ise iki farklı materyalin birbirine tutunabilme kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır. Adhezyon kuvvetleri tekstil materyalinin bir polimer ile kaplanması sırasında veya bir matrix içerisinde bulunması durumunda önem kazanmaktadır. İki yüzey arasındaki tutunma-adhezyon kuvveti, materyalin difüzyon karakteristiğine ve yüzeyin mikro pürüzlülüğüne bağlı olarak değişmektedir. Bunun yanında materyalin

mekanik, hidrofil veya hidrofob olması, kimyasal ve elektrostatik özellikleri de bu özelliği etkilemektedir.

Poliesterin yüzey oksidasyonu ile yüzey serbest enerjisi artırılmakta ve böylece kaplama işlemi sırasında materyalin adhezyon özelliği artırılabilir. Plazma işlemi ile esas olarak zayıf bağlarla bağlanan yüzey kirlilikleri uzaklaştırılmakta, yüzeyde aşınma olmakta ve fonksiyonel gruplar meydana gelmektedir. Elde edilen bu etkiler sayesinde kaplama malzemesinin yüzeye daha iyi bir şekilde yapışması sağlanmaktadır (Kang and Sarmadi, 2004).

Poliamid

Poliamid 6 kumaşların iletkenliğini geliştirmek için argon, NH_3 ve O_2 plazma işlemleri görmüş kumaşlara anilinhidroklorür çözeltisi emdirilip anilin, amonyum peroksidisülfat ve HCl içeren banyoda polimerizasyon işlemi yapılmıştır. Oksijen plazma işlemi ile daha fazla anilin polimerizasyonuna neden olan asidik fonksiyonel gruplar (C-OH, C=O ve C-O) olduğu için poliamid 6 kumaşların iletkenliğinin daha fazla arttığı bildirilmiştir (Kang and Sarmadi, 2004).

1992’de Japonya’da yapılan bir çalışmada, farklı sıcaklıklarda lif çekimi yapılan poliamid 6,6 lifleri için hava plazmanın aşındırma ve lif kristalinitesine olan etkisi ve boyanabilirlikleri incelenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda lif çekimi yapılan poliamid 6,6 liflerinin kristalitesine daha yüksek olduğu görülmüştür. 180°C altındaki sıcaklıklarda yapılan lif çekiminin plazma işlemine karşı hassasiyetinin daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum üç-faz semi kristalin polimer modeli ile açıklanabilmektedir. Modele göre bir polimerin yapısında, amorf

bölgelerde boyanamayan, sıkı yerleşmiş ancak kristalin yapıda olmayan kısımlar bulunmaktadır. Düşük sıcaklıklarda lif çekimi yapıldığında, boyanabilen amorf bölge miktarı azalırken boyanamayan amorf bölge miktarı değişmemektedir. Bu değişim, kristalin bölge artışından kaynaklanmaktadır. Modele göre plazma işlemi sonucunda sıcaklık artışı ile boyanabilirliğin azalması deneysel çalışma ile de doğrulanmıştır (Okuno et al., 1992).

1996'da, yapılan başka bir çalışmada, poliamid kumaşlara düşük sıcaklıkta O_2 plazma işlemi uygulanarak, asit ve bazik boyarmadde penetrasyonu ve boyanma özellikleri incelenmiştir. Poliamid 6'nın yapısı, kimyasal ve fiziksel açıdan homojen olduğu için boyanma özelliklerinde lifin elektronegatifliği önemli bir rol oynamaktadır. Oksijen plazma işlemi ile (zeta-potansiyelinin artması nedeniyle) lifin negatif yüzey yükü artmış ve bazik boyarmaddeler ile boyama verimi artarken, anyonik karakterli asidik boyarmadde ile boyama verimi azalmıştır. (Wakida et al., 1996).

Yip ve ark. 2002 yılında oksijen, argon ve CF_4 ile soğuk plazma işlemi görmüş PA kumaşların yüzey özelliklerini değerlendirmek amacıyla Kawabata değerlendirme sistemini (KES) kullanmıştır. PA kumaşların yüzey özellikleri, mukavemet, kayma, eğilme ve sıkıştırılabilirlik özellikleri incelenmiştir. İşlem görmüş kumaşların mekanik özelliklerinin plazma gazına bağlı olarak değiştiği belirtilmektedir. Mekanik özelliklerdeki değişim ise, lifler ve iplikler arası sürtünme kuvvetlerine bağlıdır. Oksijen ve argon plazma işlemleri yüzeyde aşınmaya sebep olurken, CF_4 plazma işlemi ile yüzeyde film tabakası oluştuğu bildirilmiştir. Oksijen, argon ve CF_4 plazma işlemi görmüş poliamid kumaşların yüzeyleri pürüzlü hale geldiği için MIU,

SMD, eğilme rijitliği (B), germe enerjisi (WT), kayma sertliği (G), sıkıştırma enerjisi (WC) değerleri artarken, germe direnci (RT) ve sıkıştırma direncinin (RC) azaldığı bildirilmektedir (Yip et al., 2002).

Soğuk amonyak, karbontetraflorür ve oksijen plazma ile işlem görmüş poliamid 6 kumaşlar koküs ve çin meşe ağacı gibi doğal boyalar ile boyanmıştır. Boyarmaddelerin life nüfuz etmesi plazma işleminden bağımsız olarak gerçekleştiği için, poliamid 6'nın doğal boyarmaddeler ile boyanma miktarı değişmemektedir (Wakida et al., 1998).

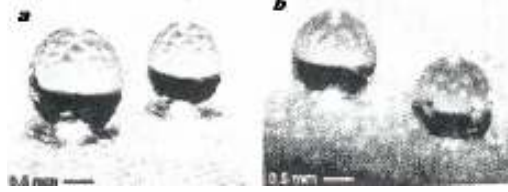
2004 yılında yapılan bir çalışmada vakum (mikrodalga) oksijen plazma işlemi görmüş poliamid 6 kumaşlar 1,1,2,2-tetrahidroperflorodesil akrilat (AC8) monomeri içerisinde bekletildikten sonra argon plazma işlemine tabi tutulmuş ve PA kumaşların güç tutuşurluk özelliği kazandığı belirtilmiştir. Elde edilen etki, C_{Fx}* radikallerinin polimerin farklı kısımlarının C-H zincirleri ile reaksiyona girip, ısıl bozunmayı azaltması şeklinde açıklanmıştır (Errifai et al., 2004).

Poliakrilonitril

Poliakrilonitril liflerine güç tutuşurluk, hidrofobluk, kir ve yağ iticilik gibi fonksiyonellik kazandırmak amacıyla plazma işlemleri uygulanabilmektedir.

Argon plazma işlemi görmüş poliakrilonitril kumaşa 1,1,2,3, tetrahidroperflorodesil akrilat (AC8) bileşiği vakum (mikrodalga) plazma işlemi ile aşılandığında, kumaşın su ve yağ itici özellik kazandığı belirtilmiştir. Florlu bileşiklerin yüzey gerilimlerinin düşük olması ve sıvının yüzeyde tutunma olanağının olmaması nedeniyle florlanmış polimeri su veya organik bir bileşik ile ıslatmak oldukça zor olmaktadır.

Poliakrilonitril kumaşlara su ve yağ itici özellik kazandırmak için perfloralkilmetakrilatın homo ve kopolimerleri de kullanılabilir. Monomer buharı direk plazma ortamına verilip aşılama işlemi de gerçekleştirilebilir (Hochart, 2003).



Şekil 3.46 AC8 Monomeri Aşılanmış Poliakrilonitril Kumaş Yüzeyinde
a) Su Damlasının Görünüşü b) Yağ Damlasının Görünüşü (Hochart, 2003)

Şekil 3.46’da görüldüğü gibi hidrofil yapıda olan poliakrilonitril liflerine plazma işlemi ile hidrofob karakterli AC8 monomeri aşılansak su ve yağ itici karakter kazandırılmıştır.

3.8.2.4 Sentetik Liflerde Atmosferik Plazma Teknolojisinin Kullanımı

Polipropilen

Polipropilen, $20\text{--}25 \text{ mJ m}^{-2}$ gibi düşük bir yüzey enerjisine sahip olduğu için, hidrofob bir karaktere sahiptir. Plazma işlemleri ile yüzey enerjisi artırılan polipropilenin hidrofilitesi de artmaktadır (Yousefi et al.,2003).

Polipropilen esaslı nonwoven kumaş atmosferik glow deşarj işlemine tabi tutulmuştur. İşlemde gaz olarak He kullanılmıştır. Kumaş aralarındaki mesafe 3,5 cm olan iki paralel plaka elektrodun arasına yerleştirilmiştir. İşlem süresi 30 sn, 60 sn, 90 sn ve 120 sn olarak değiştirilmiştir. İşlem ardından % ağırlık kaybı, hidrofilitesi, yüzey morfolojisi, mukavemet, mekanik özellikler, hava geçirgenliği incelenmiştir. He plazmanın polipropilen kumaşlarda hem fiziksel hem de kimyasal değişimlere neden olduğu belirtilmiş ve işlem süresinin artmasıyla elde edilen etkinliğin arttığı belirtilmiştir. SEM resimleri ve % ağırlık kaybı değerleri, yüzeyin pürüzlülüğünün arttığını göstermektedir. Artan pürüzlülük sayesinde, lif lif kohezyonu buna bağlı olarak da kopma mukavemetinin arttığı belirtilmiştir. XPS analizleri, yüzeyde hidrofil grupların oluştuğunu göstermektedir. Bunun yanında kumaşların depolama sırasında kaybettikleri ağırlığı geri kazandıkları ve kurutma sonunda yine ağırlık kaybı meydana geldiği belirtilmiştir. Bu sonuçtan da anlaşılabacağı gibi plazma ile gerçekleşen yüzey oksidasyonunun havadaki nemin absorbe edilmesini sağladığı anlaşılmaktadır (Hwang et al.,2005).

Nonwoven polipropilen kumaşlar 30 sn ile 180 sn arasında değişen sürelerde He ve He/O₂ atmosferik plazma işlemine tabi tutulmuştur. SEM resimlerinden yüzeyde belirgin farklılıklar oluştuğu ve yüzeyin oksijen, nitrojen içeriğinin arttığı belirtilmiştir. Bunların yanında He/O₂ plazma daha etkili bulunmuştur (McCord et al.,2002).

Roth, yaptığı çalışmada, meltblown polipropilen kumaşları, farklı sürelerde plazma işlemine tabi tutmuştur. İşlem ardından ve belli süre aralıkları ile yüzey enerjileri ölçülmüştür. Yapılan değerlendirmeler sonunda yüzey enerjisinin, hidrofilitenin ve kapilaritenin arttığı ve işlem kalıcılığının, kabul edilebilir düzeylerde olduğu belirtilmiştir (Roth, 2005).

Poliester

Plazma işleminde kullanılan gaz, monomer, işlem süresi, uygulanan güç gibi işlem parametrelerinin yanında kullanılan materyalin konstrüksiyon, sıklık, gramaj, hava geçirgenliği gibi fiziksel özellikleri de elde edilen sonuçları değiştirmektedir. Campagne ve ark. poliester dokusuz yüzey ve dokuma kumaş üzerine atmosferik hava plazmanın etkisini incelemiştir. Farklı hava geçirgenliğine sahip kumaş ve dokusuz yüzeyler seçilmiştir. Çalışmada, daha sık yapıda olan kumaşlarda daha etkin oksidasyon gerçekleştiği ve daha düşük oksidasyon enerjisine ihtiyaç olduğu belirtilmiştir(Campagne et al., 2005).

Wakida ve arkadaşları, PET yüzeylerin atmosferik plazma ile başarılı bir şekilde modifiye edilebildiğini belirtmişlerdir (Wakida et al.,1993).

Shin ve arkadaşları, PET nonwoven kumaşları atmosferik He/O₂ (He (99%)/O₂ (1%)) plazma işlemine tabi tutmuşlardır. Kristalinite, yüzeyim kimyasal bileşimi, hidrofilite ve boyarmadde alımı değerlendirilmiştir. İşlem sonundaki kristalinite meydana gelen artışın, amorf bölgelerin aşınmasından kaynaklandığı; yüzeydeki oksijen oranının % 27,1'den % 31,6'ya çıktığı; O_{1s}/C_{1s} oranının işlem süresine bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. İşlemsiz numune ile karşılaştırıldığında, hidrofilitede yaklaşık 10 kat; nem tutma kapasitesinde ise 3 kat kadar bir artış gözlenirken; boyarmadde alımında belirgin bir fark gözlenmemiştir (Shin et al.,2005).

Shenton ve arkadaşları, PET filmlere vakum ve atmosferik plazma işlemi uygulamışlardır. Atmosferik plazma işlemlerinde gaz olarak hava, nitrojen, helyum, argon kullanılmış ve işlem süresi 0–30 sn arasında değiştirilmiştir. İşlem ardından ATR-FTIR, XPS, AFM, NSEM analizleri yapılmış ve iki teknik karşılaştırılmıştır. Yapılan değerlendirmeler sonunda, iki yöntemin yüzey modifiye etme kapasitelerinin bir birine yakın olduğu ve her iki plazmanın da temizleme, aktivasyon, aşındırma ve aşılama amaçlı kullanılabileceği belirtilmiştir (Shenton and Stevens, 2001).

Yokoma ve arkadaşları atmosferik basınç altında PET filmlerin florlanması üzerine çalışmışlardır. İşlemlerde Pyrex cam reaktör kullanılmıştır. İşlem gazı olarak CF₄ ve O₂ kullanılmıştır. Atmosferik plazma işlemi vakum plazma ile karşılaştırılmış ve atmosferik plazma da elde edilen hidrofobik etkinin daha belirgin olduğu bildirilmiştir. İşlemin kalıcılığını belirlemek amacıyla Daiflon (C₂Cl₃F₃) çözgeninde yıkama

yapılmış ve değişim olmadığı görülmüştür. Fakat yıkama da su kullanıldığı zaman aynı verim elde edilememiştir (Yokoyama et al.,1990).

Melinex® PET filmler, He ve O₂/He atmosferik plazma işlemine maruz kaldıklarında, işlem süresine bağlı olarak aşınmanın, ağırlık kaybının ve işlem süresinin gereğinden fazla olmasının aşınan uçucu bileşiklerin yüzeyde yeniden birikmelerine sebep olduğu belirtilmiştir. Bunların yanında amorf bölgelerin aşınması sonucu % kristalitenin arttığı bildirilmiştir (Matthews et al.,2004).

Polietilen (PE)

PE filmlerin plazma işlemleri, APP-DB (Paralel plakalardan oluşan dielektrik bariyer atmosferik plazma) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. İşlemde hava, O₂/He, CO₂/O₂/He, and NO/N₂ gibi gazlar kullanılmıştır. İşlem yüksek ve düşük güç altında farklı hızlarda gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Hidrofilite, polar yüzey gerilimi bileşenleri, aktivasyon derecesi, substratın zarar görme derecesi, işlemin kalıcılığı, yüzey pürüzlülüğü, yüzeyin atomik bileşimi CA, XPS ve AFM ile incelenmiştir. İşlem sonunda DBD atmosferik plazmanın koronaya kıyasla daha etkili olduğu ve işlem etkinliğinin ve plazmanın yüzey modifikasyon mekanizmasının büyük oranda kullanılan gaza bağlı olduğu belirtilmiştir (Lynch, 1999).

Yapılan bir diğer çalışmada APNEP atmosferik plazma cihazı HDPE (high density polyethylene) filmlerin yüzey modifikasyonu için kullanılmıştır. Temizleme, uçucu bileşiklerin (yağların) uzaklaştırılması, aşılama, çapraz bağlanma, oksidasyon, aşınma gibi etkilerin temel mekanizmaları vakum ve atmosferik plazmalarda karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Her iki işlem sonunda da HDPE'nin yüzey enerjisi artmış ve

yüzey morfolojisinde benzer modifikasyonlar elde edilmiş ve her iki işlemin temizleme, aktivasyon, aşındırma ve aşılama amaçlı kullanılabileceği belirtilmiştir (Shenton, 2001).

Diğerleri

Poliüretan nanolifler ve non woven kumaşlar OAUGDP™ (Glow deşarj atmosferik plazma) cihazıyla işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda yüzey enerjisinin ve buna bağlı olarak hidrofilitenin arttığı belirtilmiştir (Tsai et al.,2005).

Genellikle tıbbi uygulamalarda kullanılan Sontara® nonwoven kumaşlar, antimikrobiyal bitim işlemi görmüş ve C_3F_6 plazmaya tabi tutulmuştur. İşlem süresi 8 dk, güç 4,8 kW olarak belirlenmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonunda plazma işleminin kumaşın ağırlık, kalınlık, sertlik, hava geçirgenliği, yırtılma mukavemeti ve uzama gibi özelliklerinde önemli bir değişime neden olmadığı ve plazma işlemi gören kumaşın bakterilere karşı bariyer özelliğinin klasik florokarbon bitim işleminden daha etkili olduğu belirtilmiştir (Virk et al.,2004).

4. MATERYAL ve METOD

4.1 Materyal

4.1.1 Kumaşlar

Denemelerde Çizelge 4.1 ve 4.2’de özellikleri verilen kumaşlar kullanılmıştır.

Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan dokuma kumaşların özellikleri

Lif Cinsi	%100 Pamuk (Tip 1-Ham)	%100 Pamuk (Tip 2-Ağartılmış)
Gramaj (gr/m ²)	145	153
Doku Tipi (tel/cm)	Bezayağı	Bezayağı
Çözümlü Sıklığı (tel/cm)	45	24
Atkı Sıklığı	26	26
Çözümlü İplik No	Ne 32	21
Atkı İplik No	Ne 32	23

Çizelge 4.2 Çalışmada kullanılan örme kumaşın özellikleri

Lif Cinsi	%100 Yün
Gramaj (gr/m ²)	251
Doku Tipi	İnterlok
İplik No	Nm 45

4.1.2 Boyarmadde ve kimyasal maddeler

Boyama denemelerinde, farklı pH’da boyayan asit boyarmaddeleri kullanılmıştır. Çizelge 4.3’de boyama ve baskı işlemlerinde kullanılan asit boyarmaddeleri; Çizelge 4.4’de ise boyama, baskı işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler verilmektedir.

Örme yünlü kumaşlar plazma işleminden önce aseton ile ekstrakte edilmiştir.

Çizelge 4.3 Çalışmada kullanılan boyarmaddeler ve çalışma pH'ları

Boyarmadde adı	İşlem pH'sı
Telon Blau BRL	pH 2-3 (K.A.O)
Telon Blau AFN	pH 4-5(O.K.A.O)
Supranol Rot BLU	pH 6-7(Z.A.O)
Lanaset Blue 2RA	pH 6-7 (Z.A.O)

Çizelge 4.4 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal madde adı	Markası
Amonyum tartarat	Merck
Etielendiamin	Merck
Glyecin A	Basf
Guar	R.Duraner
Lyoprint AP	Huntsman
Sodyum Sülfat	Merck
Tinegal	Huntsman
Trietilentetraamin	Merck
Üre	Merck

4.2 Kullanılan Cihaz ve Makineler

Çalışmada kullanılan düzenek, cihaz ve makineler çizelge 4.5'de verilmektedir.

Çizelge 4.5 Çalışmada kullanılan cihaz ve makineler

Cihaz Adı	Markası
Alambeta	-
Atmosferik plazma cihazı	-
ATR/FTIR	Perkin Emler Spectrum 100
Baskı makinesi	Johannes Zimmer MDK
Boyama makinesi	Termal
Buharlayıcı	Mathis
Crockmeter	Atlas
Goniometrik sistem	-
Hidrofilite ölçüm düzeneği	-
Kapilarite ölçüm düzeneği	-
Kopma mukavemet cihazı	Lloyd
Kurutucu	Rapid
Loundrometer	Atlas
Patlama mukavemet cihazı	J. Heal
Permetest	-
pHmetre	WTW
SEM	Philips XL-30S FEG
Spektral fotometre	Hunter Lab.
Xenotest	Atlas
XPS (ESCA)	SPCS
Terazi	Shimadzu, Libror
Wascator	J. Heal

4.3 Numune Boyutları

Plazma işlemlerinde kullanılan numune boyutu 13x300 cm'dir.

4.4 Plazma İşlemleri

Plazma işlemlerinde kullanılan laboratuvar ölçekli atmosferik plazma cihazı alternatif akım altında çalışan dielektrik bariyer deşarj (DBD) plazmadır. Cihaz; Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi, plazma kabini, kontrol paneli ve argon tüpü olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır.



Şekil 4.1 Atmosferik plazma cihazının kısımları

Plazma işlemleri elektrotların bulunduğu 15x30 cm büyüklüğündeki kabinde gerçekleşmektedir. Kabin, Şekil 4.2 ve 4.3'den de görüldüğü gibi polikarbonat malzemeden yapılmış olup; işlem sırasında plazma içinde bulunan türlerin etrafa yayılmasını önlemektedir.



Şekil 4.2 Plazma kabini

Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi, plazma kabini içinde, 4 çift elektrot bulunmaktadır.



Şekil 4.3 Plazma kabinin iç kısmı

Elektrotlardan birisi Şekil 4.4'den görüldüğü gibi, dielektrik malzeme olan quartz ile kaplanmıştır. Bu kaplama kapasitör görevi görmekte ve daha homojen bir plazma oluşumunu sağlamaktadır.



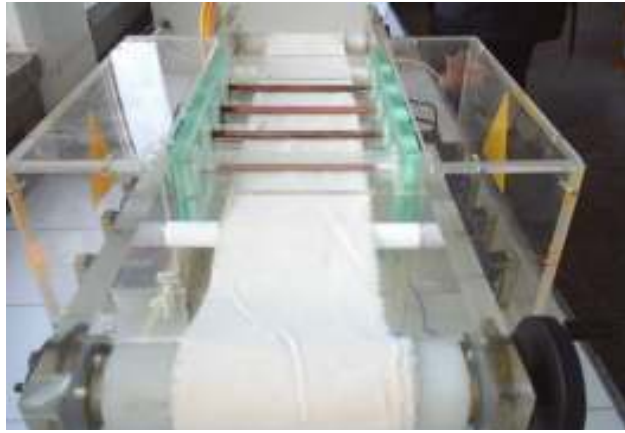
Şekil 4.4 Elektrotların yapısı

Şekil 4.3’de kabinin alt kısmında siyah olarak görülen bölgeler gazın kabine girdiği kısımlardır. Tüpten cihaz içine verilen gazın akışı regülatör yardımıyla sabitlenebilmektedir. Bu cihazda patlayıcı ve zehirli olmayan gazlar rahatlıkla kullanılabilir.

Cihazın 12 kademeli hız ayarı bulunmaktadır. Minimum hız 0,45 m/dk, maksimum hız ise 2,5 m/dk’dır.

4.4.1 Hava plazma işlemleri

Hava plazma işlemlerinde kabinin içine gaz gönderilmemiş, cihaz direk çalıştırılmıştır. Havanın iyonizasyon derecesinin Argon gazına göre daha düşük olması yüzünden maksimum 130 W’a çıkılabilmektedir. Hava plazma işlemleri, 50, 100, 130 W’lık güç altında 5, 10, 15 pasaj şeklinde yapılmıştır. Şekil 4.5’te kumaş geçişi gösterilmektedir.



Şekil 4.5 Kumaşın plazma cihazından geçişi

1 pasaj sonunda 1 noktanın plazmaya maruz kalma süresi yaklaşık 4 saniyedir. Buna göre maruz kalma süreleri; 5 pasaj sonunda 20, 10 pasaj sonunda 40 ve 15 pasaj sonunda 60 saniyedir.

4.4.2 Argon plazma işlemleri

Argon plazma işlemlerinde kabinin içine sabit debide Argon gazı gönderilmiş ve cihaz çalıştırılmıştır. Argon gazının iyonizasyon derecesi havaya göre daha yüksek olduğu için maksimum 200 W'a çıkılabilmektedir.

Argon plazma işlemleri, 50, 100, 130 W güç altında 5, 10, 15 pasaj şeklinde yapılmıştır. Buna göre maruz kalma süreleri; 5 pasaj sonunda 20, 10 pasaj sonunda 40 ve 15 pasaj sonunda 60 saniye olmuştur.

4.4.3 Plazma işlemi sonrası yapılan monomerle muamele işlemleri

Hava ve argon plazma işlemleri sonunda yüzey aktive olmakta ve lif yapısına göre farklı fonksiyonel gruplar oluşmaktadır. Oluşan bu gruplara yeni bileşikler aşıl原因arak, yüzey yükü değiştirilebilmekte ve kumaşın farklı özellikteki boyarmadde ve kimyasal maddelerle etkileşimi sağlanmaktadır.

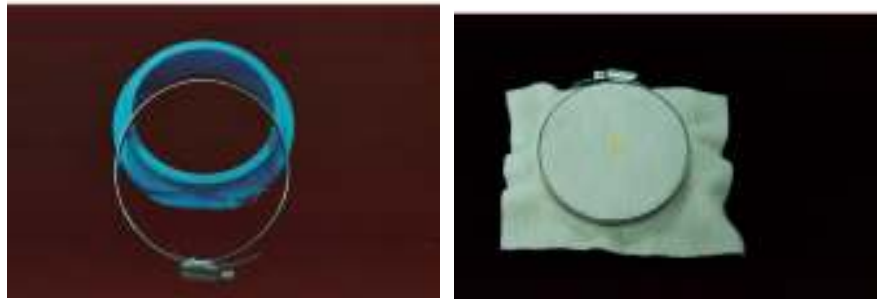
Pamuklu kumaşlara katyonik karakter kazandırmak amacıyla yapılan işlemlerde, Etilendiamin ve Trietilentetraamin monomerleri kullanılmıştır. İşlemler, %10'luk EDA (Etilendiamin) ve TETA (Trietilentetraamin) çözeltileri içinde 1, 5, 10, 30 dakika bekletme şeklinde yapılmıştır.

4.5 Değerlendirmede Kullanılan Yöntemler

Plazma işleminin etkinliğini değerlendirmek amacıyla farklı yöntemler kullanılmıştır. Hidrofilite, kapilarite, temas açısı ölçümü, boyama ve baskı işlemleri sonunda renk kuvvetinin tayini, boyama ve baskı işlemlerinin etkinliğini belirlemek amacıyla yıkama, sürtme, ışık haslığı tayini, çekmezlik, pilling, su buharı geçirgenliği testi ve konfor özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemlerin yanı sıra SEM, FTIR, ESCA gibi enstümantal yüzey analiz yöntemleri de kullanılmıştır.

4.5.1 Hidrofilite Ölçümü

Plazma işleminin etkinliğini değerlendirmek amacıyla kullanılan en yaygın ve basit yöntemlerden birisi hidrofilite ölçümüdür. Hidrofillite TS 866'ya göre Şekil 4.6'daki sistem ile belirlenmiştir. Bu standarda göre, tekstil malzemelerinin su emme özelliği, suyu emme süresi esas alınarak belirlenmektedir. Bu metot, üzerine damlatılan su damlalarının tekstil malzemesi tarafından emilme süresinin ölçülmesine dayanmaktadır. Ölçümde 21 ± 3 °C sıcaklığında damıtık su, kasnak, bütet (1 ml suyu 15–25 damlada damlatabilen), kronometre kullanılmaktadır. Her numune için 10 ölçüm yapılmış, ortalaması alınmıştır.

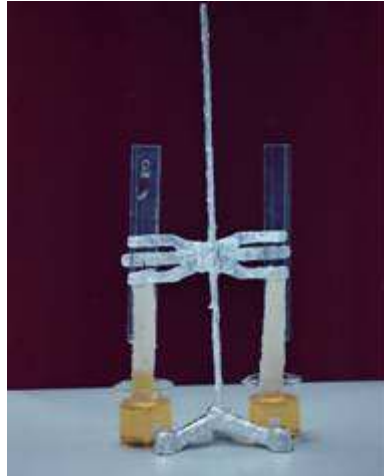


Şekil 4.6 Hidrofilite ölçümünde kullanılan düzenek

4.5.2 Kapilarite Ölçümü

Tekstil materyallerinde sıvıların tekstil lifi boyunca kendiliğinden olan hareketi “kapilarite” olarak tanımlanmaktadır.

25x3 cm boyutunda kesilen numunelere $2\pm0,1$ gr’lık bakır tel ağırlıklar tutturulmuş ve Şekil 4.7’de gösterildiği gibi, bir cetvel yardımıyla içinde % 1’lik potasyumbikromat çözeltisi bulunan 250 ml’lik behere 1 cm daldırılıp, 60 dk bekletilmiş ve bu süre sonunda suyun dokuma kumaşlar için çözgü; örme kumaşlar için may yönü boyunca aldığı yol ölçülmüştür. Her numune için 3 ölçüm yapılmış, ortalaması alınmıştır.



Şekil 4.7 Kapilarite ölçümünde kullanılan düzenek

4.5.3 Temas Açısı Ölçümü

Temas açıları, Şekil 4.8’deki goniometrik sistem yardımı ile ölçülmüştür. Sistem, suyun kumaş üzerine damlatılmasını sağlayan şırınga, su damlasının kumaş üzerindeki durumunun ekrana yansıtılmasını

sağlayan optik sistem, VHS video kayıt sistemi ve veri analizi için kullanılan yazılım ve bilgisayardan oluşmaktadır.



Şekil 4.8 Temas açısı ölçümünde kullanılan düzenek

2x10 cm boyutunda kesilen numuneler objektifin karşısına gelecek şekilde metal tablanın üzerine yerleştirilmektedir. 0,01 ml hacmindeki damla şırınga yardımı ile kumaş üzerine damlatılmakta, damlanın dengeye gelmesi için 3 saniye beklenilmekte ve bu andaki görüntü filminden kesilerek alınmaktadır. Bir sonraki aşamada özel bir yazılım ile bu fotoğraftaki damlanın temas açısı hesaplanmaktadır. Her numune için 10 ölçüm yapılmış ve ortalaması alınmıştır.

4.5.4 Renk Ölçümü

Boyama ve baskı renk verimini tespit edebilmek amacıyla boyanmış kumaşların 400-700 nm'lik spektral bölgede ve maksimum absorpsiyon dalga boyunda % R (remisyon) değerleri ölçülmüştür. Ölçümler Hunter

Color Quest II marka bilgisayarlı renk ölçüm cihazında her numune için 3 ölçüm yapılarak ve bu ölçümlerin ortalamaları alınarak Kubelka-Munk eşitliği ile K/S değerleri bulunmuştur.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

K : Işık Absorbsiyon Katsayısı

S : Işık Saçılma Katsayısı

R : Remisyon derecesi

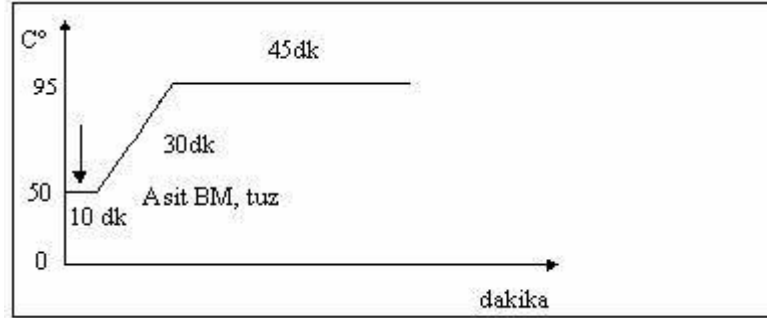
Kubelka-Munk eşitliğinde, K/S değeri doğrudan kumaşın renk koyuluğu ile ilgili bir değerdir. K/S değeri ne kadar yüksek olursa, renk koyuluğu o kadar fazladır. Böylece boyarmadde absorpsiyonu da fazla olmaktadır.

4.5.5 Boyama İşlemleri

Boyama işlemleri, Termal marka 24 tüp kapasiteli laboratuvar tipi boyama makinesinde yapılmıştır. Boyama işlemleri 3 kez tekrarlanmıştır.

Boyamalarda (BM'lerin yapısına uygun pH'larda) %1 boyarmadde, tuz olarak %10 Na₂SO₄ kullanılmıştır. Boyarmadde ve tuz flotteye baştan ilave edilmiştir.

Hem pamuk hem de ynl kumaşların boyanmasında asit boyarmaddeleri kullanıldığı için şekil 4.9'da verilen boyama grafiği geçerlidir.



şekil 4.9 Boyama grafiği

Boyama sonrası sıcak ve soğuk taşar durulamalar yapılmıştır.

4.5.6 Baskı İşlemleri

Baskı işlemleri, Johannes Zimmer MDK marka laboratuvar tipi baskı masasında film druck tekniğine göre, 10 mm'lik silindirik rakle kullanılarak yapılmıştır. Baskı işlemi 2 kez tekrarlanmıştır.

Baskı işlemlerinde aşağıdaki reçete kullanılmıştır.

Boyarmadde.....	10 gr
Amonyum Tartarat.....	60 gr
Glyecin A.....	50 gr
Guar.....	550 gr
Lyoprint AP.....	3 gr
Üre.....	50 gr
Su.....	277 gr
Toplam	1000 gr

Baskı sonrasında numuneler Rapid marka laboratuvar tipi kurutucuda 100° C’de 2 dakika kurutulmuş ve Mathis marka buharlayıcıda 102° C’de 30 dk buharlanmıştır.

Yıkama işlemleri aşağıdaki şekilde yapılmıştır:

5 dk	soğuk su ile durulama,
3 dk	30°C’de 2 g/l Tinegal ile yıkama
5 dk	50°C’de 2 g/l Tinegal ile yıkama
3 dk	soğuk su ile durulama

4.5.7 Yıkama Haslığı

Yıkama haslığı ISO 105 C 06 standardına göre yapılmıştır. Sonuçların değerlendirmesi akmanın ve renk değişiminin değerlendirilmesine dair iki farklı gri skala kullanılarak yapılmıştır.

4.5.8 Sürtme Haslığı

Sürtme haslığı ISO 105 X12 standardına göre kuru ve yaş olmak üzere iki şekilde yapılmıştır. Sonuçların değerlendirmesinde akmanın değerlendirilmesine dair gri skala kullanılmıştır.

4.5.9 Işık Haslığı

Boyalı kumaşların ışık haslıkları ölçümü, ISO 105 B02’ye göre Xenotest Alpha marka ışık haslığı cihazında yapılmıştır. Sonuçların değerlendirilmesinde mavi skala kullanılmıştır.

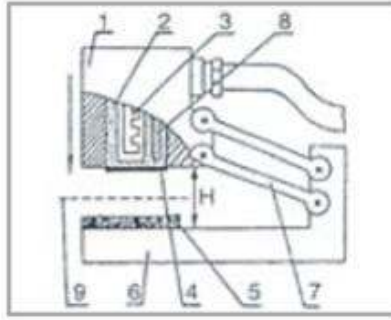
4.5.10 Pilling testi

Pilling testleri ISO 12945-2 standardına göre Martin Dale cihazında (2000 tur) yapılmıştır. Pilling değerlendirmelerini 5 farklı kişi, dokuma

kumaşlarda W1; örme kumaşlar ise K1 skalasına göre yapmıştır. Pilling testleri 3 kez tekrarlanmış, ortalaması alınmıştır.

4.5.11 Termal konfor testi

Kumaşların termal konfor parametrelerinin ölçülmesinde ALAMBETA test cihazı kullanılmaktadır. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi numune ölçüm plakaları arasına yerleştirilmektedir. Ölçüm 3-4 dk kadar sürmektedir. Alt ve üstteki plakanın sıcaklıkları farklıdır. Üst plaka el sıcaklığında (33°C), alt plaka ise oda sıcaklığındadır (23°C) (Güneşoğlu ve Meriç, 2005).



Şekil 4.10 ALAMBETA cihazının yapısı 1: ölçüm kafası, 2: bakır blok, 3: elektrikli ısıtıcı, 4: ısı iletim sensörü, 5: ölçüm numunesi, 6: aletin gövdesi, 7: ölçüm kafasını kaldırma mekanizması, 8: direnç termometresi, 9: teri simüle eden ıslatılmış tekstil ara yüzeyi (Güneşoğlu ve Meriç, 2005)

ALAMBETA cihazında ölçülebilen değerler ve bu değerlerin birimleri aşağıdaki gibidir:

λ : ısı iletkenlik ($\times 10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

R: ısı direnç ($\times 10^{-3} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$)

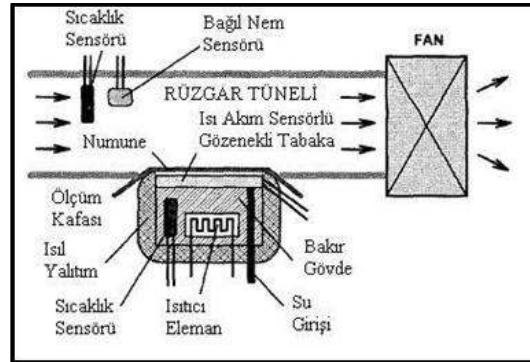
Isıl iletkenlik değeri daha çok hammaddenin özelliklerinden etkilenmektedir. Isıl direnç değerini kumaşın kalınlığı belirlemektedir. Bu değer, ısı yalıtımının iyi olması istenen kumaşlar için önemlidir (Frydrych et al., 2002).

Numunelerin ısı iletkenlik ve ısı dirençlerini belirlemek için 5 farklı ölçüm alınıp, bu değerlerin ortalaması hesaplanmıştır.

4.5.12 Su buharı geçirgenliği testi

Numunelerin su buharı geçirgenliği testleri TS EN 31092 Standardına göre PERMETEST aletinde yapılmıştır.

PERMETEST cihazında (Şekil 4.11), insan teni kuru ve yaş olarak simule edilmiştir.



Şekil 4.11 PERMETEST cihazının ölçüm mekanizması (Dolezal and Hes, 2003)

Numune yerleştirilmeden önce, ortamın ısı akış değeri (q_0) ölçülmektedir. Numunenin yerleştirileceği bölge nemlendirildikten sonra altına yarım geçirgen selofan konulmakta ve numune yerleştirilmektedir. Numune belli bir hızda paralel olarak hava akışına maruz bırakılmaktadır.

Aktif eğimli yüzeyden dışarı çıkan buharlaşma ısısının miktarı cihaz tarafından kaydedilmektedir. Kaydedilen değer ısı kaybı miktarını (q_s) vermektedir. Buradan bağıl su buharı geçirgenliği (P) aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır. P değeri, %100 serbest ölçüm yüzeyinin bağıl su buharı geçirgenliğine aittir (Dolezal ve Hes, 2003).

$$P = 100 \times (q_s / q_0)$$

Numunelerin buhar geçirgenlikleri için 4 farklı ölçüm alınmış ve bu değerlerin ortalaması hesaplanmıştır.

4.5.13 Hava geçirgenliği testi

Hava geçirgenliği testi FX 3300 cihazı ile EN ISO 9237 standardına göre yapılmıştır. Her numune için 5 ölçüm yapıp ortalaması alınmıştır.

4.6.14 Sürtünme testi

Kinetik sürtünme katsayısı Frictorq cihazı ile ölçülmüştür. Her numune için 5 ölçüm yapıp, ortalaması alınmıştır.

4.5.15 Çekmezlik Testi

Çekmezlik testi yünlü örme kumaşlara uygulanmış olup, 31 nolu IWS Test Metodunda belirtildiği gibi ISO 6330 5A programına göre Wascator cihazında yapılmıştır. Numuneler yıkama öncesi işaretlenmiş ve yıkama sonunda % alan değişimleri belirlenmiştir. 5 yıkama yapılmıştır. Çekmezlik testleri 3 kez yapılmış ve ortalaması alınmıştır.

4.6.16 Kopma mukavemeti

Kopma mukavemeti pamuklu dokuma kumaşlar için, LLOYDX LR5K cihazı ile ISO 13934-1 standardına göre yapılmıştır.

4.6.17 Patlama mukavemeti

Patlama mukavemeti James Heal Truburst 610 cihazı ile, ISO 2960 standardına göre belirlenmiştir.

4.6.17 SEM analizleri

SEM analizlerinde Phillips XL-30S FEG marka elektron mikroskobu kullanılmıştır. İşlem öncesinde numuneler altın ile kaplanmıştır. SEM analizlerinde hidrofilite, kapilarite, temas açısı, boyama, baskı işlemleri sonunda en iyi sonuçların elde edildiği numuneler kullanılmıştır.

4.6.18 FTIR analizleri

FTIR analizlerinde Perkin Emler Spektrum 100 marka ATR/FTIR cihazı kullanılmıştır. FTIR analizlerinde hidrofilite, kapilarite, temas açısı, boyama, baskı işlemleri sonunda en iyi sonuçların elde edildiği numuneler kullanılmıştır.

4.6.19 XPS (ESCA) analizleri

XPS analizlerinde SPCS marka XPS sistemi kullanılmıştır. Analiz yüzeyden 7 nm derinlikte yapılmıştır. Cihaz içindeki basınç 10^{-8} ile 10^{-9} torr arasındadır. Pikler C-C bağına göre düzeltilmiştir. XPS analizlerinde hidrofilite, kapilarite, temas açısı, boyama, baskı işlemleri sonunda en iyi sonuçların elde edildiği numuneler kullanılmıştır.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

Denemelerde argon ve hava olmak üzere farklı iki gaz kullanılmış ve elde edilen etkiler karşılaştırılmıştır.

5.1 Pamuklu Kumaşlarla Yapılan Çalışmalar

Çalışmalarda iki farklı tipte pamuklu kumaş kullanılmıştır. 1. tip pamuklu kumaş çözgü ipliği nişasta haşılı içeren ham dokuma kumaş olup, bu kumaş, hidrofilite, kapilarite, temas açısı ölçümlerinde kullanılmıştır. 2. tip pamuklu kumaş ise ağartılmış kumaştır; boyama, pilling ve konfor testlerinde kullanılmıştır.

5.1.1. Hidrofilite sonuçları

50, 100, 130 W güç altında 5, 10, 15 pasaj yapılan plazma işlemleri sonunda elde edilen hidrofilite sonuçları Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen hidrofilite değerleri

İşlem	Hidrofilite (sn)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	Hidrofob	
50 W 5p	Hidrofob	5
50 W 10p	Hidrofob	1,2
50 W 15p	Hidrofob	1
100 W 5p	8,6	1
100 W 10p	4,7	1
100 W 15p	3,5	1
130 W 5p	7,7	1
130 W 10p	1	1
130 W 15p	1	1

Sonuçlardan da görüldüğü gibi, atmosferik plazma işleminin sonunda ham pamuklu kumaşların hidrofilitesi artmaktadır. Plazmanın aşındırıcı etkisi ile yüzeyde bulunan hidrofob tabakanın kısmen parçalanması ile mikro çatlaklar ve oyuklar oluşmakta, yüzeyin polaritesi artmakta buna bağlı olarak hidrofilite artmaktadır (Wong et al., 2001, Sun et al., 2004). Uygulanan gücün ve işlem süresinin artması ile hidrofilite artmaktadır. Argon ve hava plazma kıyaslandığında argon plazma daha etkili bulunmuştur. Bu durumun soygazların aşındırıcı etkisinin daha baskın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

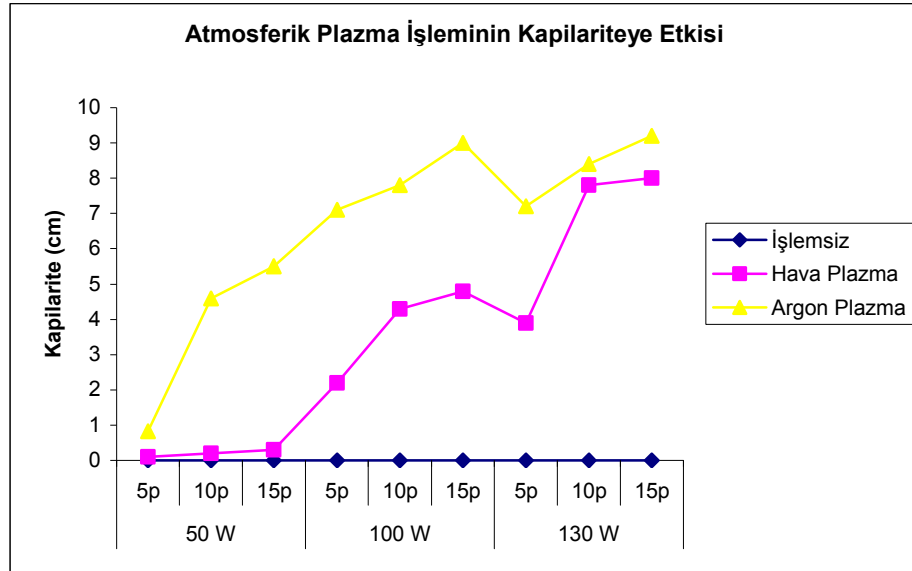
5.1.2 Kapilarite sonuçları

50, 100, 130 W güç altında 5, 10, 15 pasaj yapılan plazma işlemleri sonunda elde edilen kapilarite sonuçları Çizelge 5.2 ve Şekil 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.2 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen kapilarite değerleri

İşlem	Kapilarite (cm)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	0	
50 W 5p	0,1	0,83
50 W 10p	0,2	4,6
50 W 15p	0,3	5,5
100 W 5p	2,2	7,1
100 W 10p	4,3	7,8
100 W 15p	4,8	9
130 W 5p	3,9	7,2
130 W 10p	7,8	8,4
130 W 15p	8	9,2

Çizelge 5.2 ve Şekil 5.1’den de görüldüğü gibi, atmosferik plazma işlemi ham pamuklu kumaşların kapilaritesini artırmaktadır. Kapilaritedeki bu artış, plazmanın aşındırıcı etkisi sonucu yüzeyde oluşan mikro çatlakların ve oyukların kapilar basıncı azaltıp, suyun lif boyunca ilerlemesini kolaylaştırması ile açıklanabilmektedir (Wong et al., 2001, Sun et al., 2004). Kullanılan gazlar karşılaştırıldığında hidrofilitede olduğu gibi argon plazma daha etkili bulunmuştur. Uygulanan gücün ve işlem süresinin etkisi kapilarite sonuçlarından daha açık bir şekilde görülmektedir. Hidrofilitesi aynı olan numunelerin kapilaritelerindeki farklılık uygulanan gücün ve işlem süresinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.



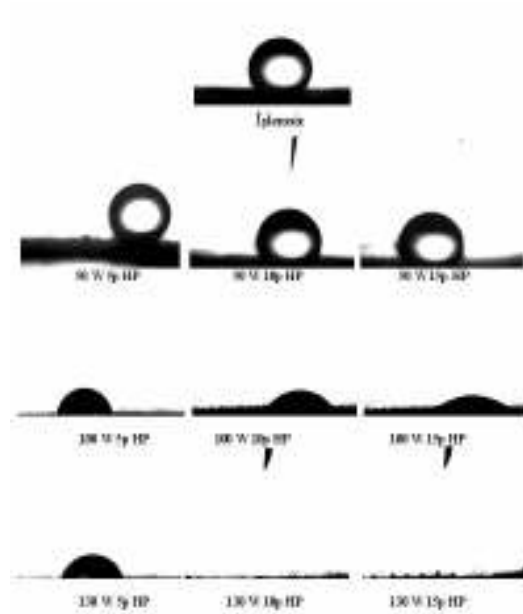
Şekil 5.1 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen kapilarite değerleri (cm)

Kapilarite ölçümünün bir diğer faydası da işlem homojenliğinin belirlenmesini sağlamasıdır. Eğer plazma işlemi homojen ise, kapilarite

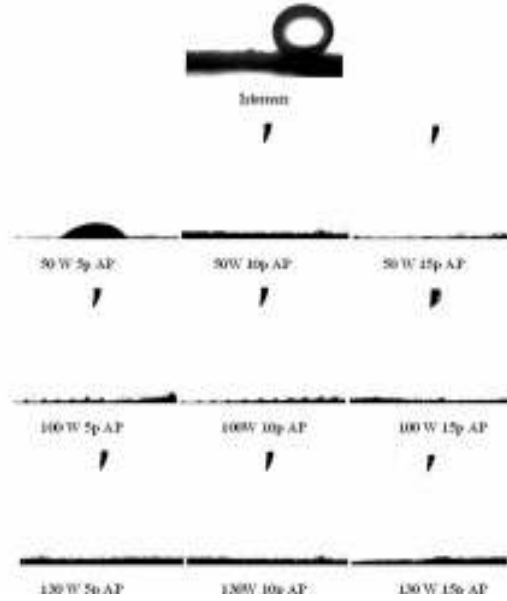
kumaşın her yerinde benzer seviyede ve hızda artmaktadır. İki farklı plazma karşılaştırıldığında; argon plazmanın tüm deney şartlarında, hava plazmanın ise 100 W 10 pasajdan sonra daha homojen bir kapılar ilerleme gösterdiği gözlenmiştir.

5.1.3 Temas açısı sonuçları

50, 100, 130 W güç altında 5, 10, 15 pasaj yapılan plazma işlemleri sonunda elde edilen temas açıları Şekil 5.2-5.4’de ve Çizelge 5.3’de verilmektedir.



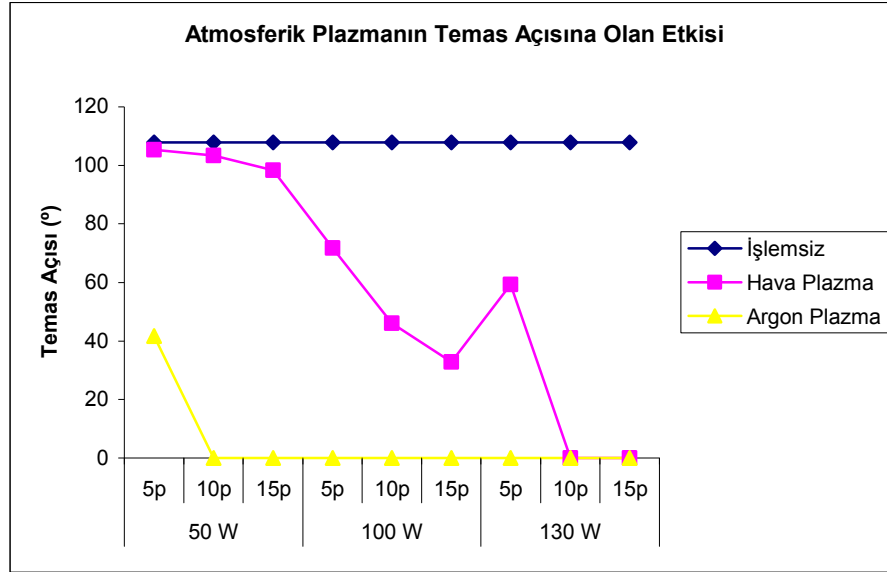
Şekil 5.2 Hava plazma sonunda elde edilen temas açıları



Şekil 5.3 Argon plazma sonunda elde edilen temas açıları

Çizelge 5.3 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen temas açıları

İşlem	Temas Açısı (°)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	107,83	
50 W 5p	105,33	41,74
50 W 10p	103,41	0
50 W 15p	98,32	0
100 W 5p	71,72	0
100 W 10p	46,12	0
100 W 15p	32,82	0
130 W 5p	59,3	0
130 W 10p	0	0
130 W 15p	0	0



Şekil 5.4 Hava ve argon plazma plazma sonunda elde edilen temas açıları

Sonuçlardan görüldüğü gibi, atmosferik plazma işlemi sonunda ham pamuklu kumaşların temas açıları azalmaktadır. Atmosferik plazma etkisi ile yüzeyde bulunan hidrofob tabakanın kısmi parçalanması sonucu oluşan fonksiyonel gruplar yüzey enerjisini artırmakta, suyun kumaşa nüfuz etme oranını artırmakta ve temas açılarının düşmesine neden olmaktadır (Wong et al., 2001, Sun et al., 2004). Uygulanan gücün ve işlem süresinin artması ile işlem etkinliği artmaktadır. Argon ve hava plazma kıyaslandığında hidrofilit ve kapilarite sonuçlarına paralel olarak argon plazma daha etkili bulunmuştur.

5.1.4 Boyama sonuçları

Pamuk lifleri genellikle direkt veya reaktif boyarmaddelerle boyanmaktadır. Bu iki boyarmadde sınıfı selülozik liflerde koyu ve parlak renkler sağlamasına rağmen; genelde life orta bir afiniteye sahiptir. Bu afinite eksikliğinin, geleneksel çektirme yöntemine göre yapılan boyamalarda yüksek miktarda tuz kullanılarak üstesinden gelinmesine rağmen, fikse olmuş boyarmadde miktarı düşüktür. Bunun yanı sıra selülozik liflerin boyama işlemi fazla miktarda su ve enerji yoğun işlemlerdir ve boyahane atık sularında önemli miktar kimyasal ve boyarmadde kalmaktadır.

Anyonik boyarmaddelerin selülozik liflere afinitesini artırmak için, selülozik liflere katyonik gruplar katılmaktadır. Katyonikleşen pamuk, anyonik boyarmaddeler ile daha koyu renkte boyanabilmekte, işlem görmemiş bir pamuklu kumaşın rengini, katyonik pamuk ile tutturabilmek için daha az miktarda boyarmadde gerekmektedir. Bu durum çevrenin korunması açısından da olumlu bir sonuç yaratmaktadır.

Kumaşların katyonizasyonu emdirme, çektirme gibi klasik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Fakat bu yöntemlerde kumaş yüzeyinin aktive olmaması etkin ve homojen olmayan bir katyonizasyon işlemine ve düzgünsüz boyarmadde alımına sebep olabilmektedir. Çalışmanın bu kısmında, bu amaçla pamuklu kumaşlar, önce atmosferik plazma etkisi ile aktive edilmiş ardından EDA ve TETA monomerlerinde bekletilerek katyonize edilmiştir. Yani, atmosferik plazma işlemi pamuğun homojen bir şekilde katyonize olması için bir ön işlem olarak kullanılmıştır.

5.1.4.1 Renk verimleri

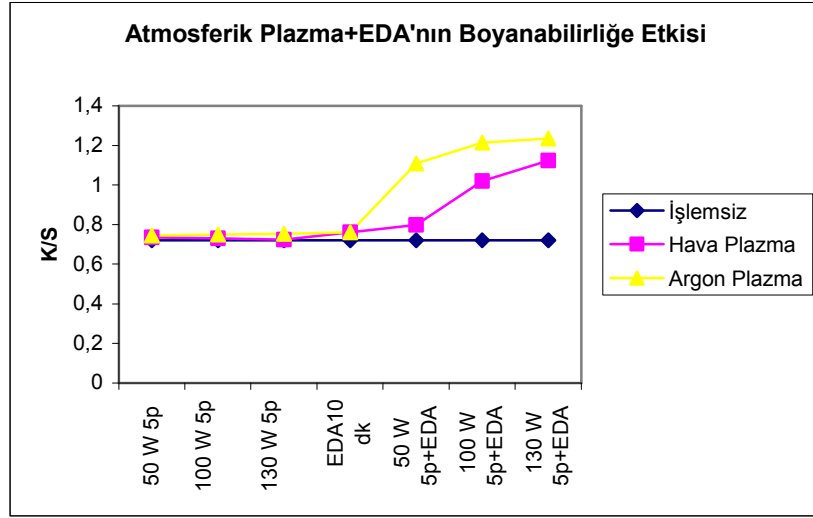
EDA ve TETA monomerleri kullanılarak katyonize edilen pamuklu kumaşların boyama sonunda elde edilen değerleri Çizelge 5.4, 5.5 ve Şekil 5.5, 5.6’ da verilmektedir.

Yapılan ön denemeler sonunda pasaj sayısı 5, en etkin bekletme süresi ise 10 dk olarak belirlenmiş ve bu denemelere ait sonuçlar verilmiştir.

EDA ile yapılan denemeler

Çizelge 5.4 Hava ve argon plazma+EDA aşılması sonunda elde edilen K/S değerleri

İşlem	K/S	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	0,7208	
50 W 5p	0,7353	0,7452
100 W 5p	0,7292	0,7499
130 W 5p	0,7227	0,7519
EDA10 dk	0,7601	0,7601
50 W 5p+EDA	0,7984	1,1088
100 W 5p+EDA	1,0191	1,214
130 W 5p+EDA	1,1232	1,2344

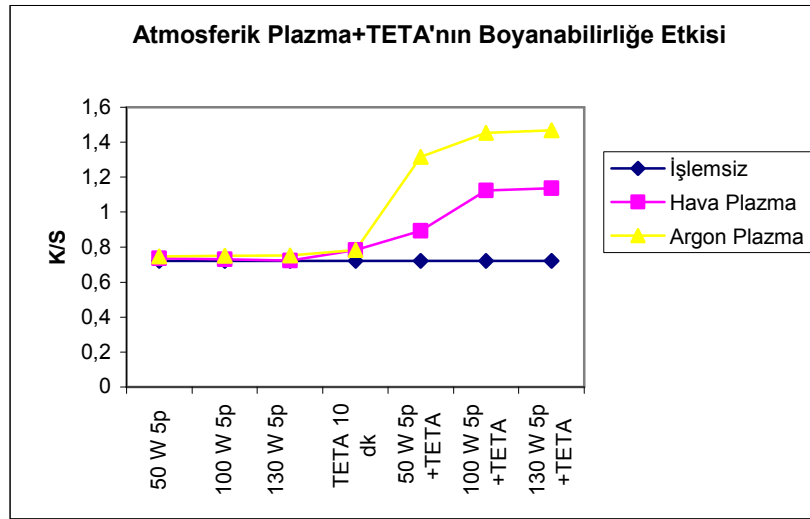


Şekil 5.5 Hava ve argon plazma plazma +EDA aşılması sonunda elde edilen K/S değerleri

TETA ile yapılan denemeler

Çizelge 5.5 Hava ve argon plazma +TETA aşılması sonunda elde edilen K/S değerleri

İşlem	K/S	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	0,7208	
50 W 5p	0,7227	0,7452
100 W 5p	0,7292	0,7499
130 W 5p	0,7353	0,7519
TETA10 dk	0,7822	0,7822
50 W 5p +TETA	0,8934	1,3164
100 W 5p +TETA	1,1231	1,4531
130 W 5p +TETA	1,1359	1,4679



Şekil 5.6 Hava ve argon plazma +TETA aşılması sonunda elde edilen K/S değerleri

Sonuçlardan görüldüğü gibi, tek başına plazma işleminin ve tek başına monomerde (EDA veya TETA) bekletme işleminin pamuk liflerinin asit boyarmaddeleri ile boyanabilirliğine olumlu bir etkisi yoktur. Fakat plazma + monomerde bekletme işleminin etkisi açık bir şekilde görülmektedir. EDA ve TETA monomerlerinin % 10'luk çözeltisinde bekletme işlemi sırasında monomerler işlem sırasında oluşan fonksiyonel gruplar üzerinden kumaş yüzeyine aşılarmakta ve asit boyarmaddeleri de bu monomerlerin amino grupları üzerinden kumaşa bağlanmaktadır.

EDA ve TETA karşılaştırıldığında TETA etkili bulunmuştur. Bunun sebebi TETA'nın daha fazla amin grubu içerip, daha fazla boyarmadde bağlama kapasitesine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Özdoğan, 2003) .

Argon ve hava plazma karşılaştırıldığında, argon plazma daha etkili bulunmuştur. Bu durumun, argon plazmanın daha baskın olan aşındırma etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.1.4.2 Haslık değerleri

Boyamanın etkinliğini belirlemek amacıyla numunelerin yıkama, sürtme ve ışık haslıkları değerlendirilmiştir.

Yıkama haslığı

Çizelge 5.6 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (HP+EDA)

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	5	5	5	5	5	5	5
50 W 5p HP	5	5	5	5	5	5	5
100 W 5p HP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5p HP	5	5	5	5	5	5	5
EDA10 dk	5	5	5	5	5	5	5
50 W 5p HP+EDA	5	5	5	5	5	5	5
100 W 5p HP+EDA	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5p HP+EDA	5	5	5	5	5	5	5

Çizelge 5.7 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (AP+EDA)

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	5	5	5	5	5	5	5
50 W 5p AP	5	5	5	5	5	5	5
100 W 5p AP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5pAP	5	5	5	5	5	5	5
EDA10 dk	5	5	5	5	5	5	5
50 W 5p AP+EDA	5	5	5	5	5	5	5
100 W 5p AP+EDA	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5p AP+EDA	5	5	5	5	5	5	5

Çizelge 5.8 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (HP+TETA)

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	5	5	5	5	5	5	5
50 W 5p HP	5	5	5	5	5	5	5
100 W 5p HP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5p HP	5	5	5	5	5	5	5
TETA 10dk	5	5	5	5	5	5	5
50 W 5p HP+TETA	5	5	5	5	5	5	5
100 W 5p HP+TETA	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5p HP+TETA	5	5	5	5	5	5	5

Çizelge 5.9 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (AP+TETA)

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	5	5	5	5	5	5	5
50 W 5p AP	5	5	5	5	5	5	5
100 W 5p AP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5p AP	5	5	5	5	5	5	5
TETA 10 dk	5	5	5	5	5	5	5
50 W 5p AP+TETA	5	5	5	5	5	5	5
100 W 5p AP+TETA	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5p AP+TETA	5	5	5	5	5	5	5

Yıkama haslıklarında herhangi bir sorun yaşanmamıştır. İşlemsiz numunede ve plazma işlemi gören numunelerde haslıkların yüksek çıkma nedeni kumaşın boyanmamasıdır. Plazma + monomerde bekletme işlemi sonunda elde edilen yüksek yıkama haslık değerleri ise, boyarmaddenin life iyi bir şekilde bağlandığını göstermektedir.

Sürtme haslığı

Çizelge 5.10 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (HP+EDA)

İşlem	Sürtme Haslığı	
	Kuru	Yaş
İşlemsiz	4-5	2-3
50 W 5p HP	4-5	2-3
100 W 5p HP	4-5	2-3
130 W 5p HP	4-5	2-3
EDA10 dk	4-5	2-3
50 W 5p HP+EDA	4-5	4
100 W 5p HP+EDA	4-5	4
130 W 5p HP+EDA	4-5	4

Çizelge 5.11 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (AP+EDA)

İşlem	Sürtme Haslığı	
	Kuru	Yaş
İşlemsiz	4-5	2-3
50 W 5p AP	4-5	2-3
100 W 5p AP	4-5	2-3
130 W 5pAP	4-5	2-3
EDA10 dk	4-5	2-3
50 W 5p AP+EDA	4-5	4
100 W 5p AP+EDA	4-5	4
130 W 5p AP+EDA	4-5	4

Çizelge 5.12 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (HP+TETA)

İşlem	Sürtme Haslığı	
	Kuru	Yaş
İşlemsiz	4-5	2-3
50 W 5p HP	4-5	2-3
100 W 5p HP	4-5	2-3
130 W 5p HP	4-5	2-3
TETA 10dk	4-5	2-3
50 W 5p HP+TETA	4-5	4
100 W 5p HP+TETA	4-5	4
130 W 5p HP+TETA	4-5	4

Çizelge 5.13 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (AP+ TETA)

İşlem	Sürtme Haslığı	
	Kuru	Yaş
İşlemsiz	4-5	2-3
50 W 5p AP	4-5	2-3
100 W 5p AP	4-5	2-3
130 W 5p AP	4-5	2-3
TETA 10 dk	4-5	2-3
50 W 5p AP+TETA	4-5	4
100 W 5p AP+TETA	4-5	4
130 W 5p AP+TETA	4-5	4

Sürtme haslıkları incelendiğinde, tüm numunelerin kuru sürtme haslıklarında herhangi bir sorun olmadığı; işlemsiz ve sadece plazma işlemi gören numunelerin yaş sürtme haslıklarının düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durumun, boyarmaddenin sadece yüzeye adsorbe olup, lifin iç kısımlarına nüfuz edememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bir başka deyişle yüzeyi kirleten boyarmadde, yaş sürtme işlemi sırasında kolaylıkla yüzeyden ayrılmaktadır. Plazma + monomerde bekletme işlemine tabi tutulan numunelerin yaş sürtme haslıklarının yüksek çıkma nedeni ise, boyarmaddenin life monomer üzerinden bağlanmasıdır.

Işık haslığı

Çizelge 5.14 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (HP+EDA)

İşlem	Işık Haslığı
İşlemsiz	1-2
50 W 5p HP	1-2
100 W 5p HP	1-2
130 W 5p HP	1-2
EDA10 dk	1-2
50 W 5p HP+EDA	1-2
100 W 5p HP+EDA	1-2
130 W 5p HP+EDA	1-2

Çizelge 5.15 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (AP+EDA)

İşlem	Işık Haslığı
İşlemsiz	1-2
50 W 5p AP	1-2
100 W 5p AP	1-2
130 W 5pAP	1-2
EDA10 dk	1-2
50 W 5p AP+EDA	1-2
100 W 5p AP+EDA	1-2
130 W 5p AP+EDA	1-2

Çizelge 5.16 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (HP+TETA)

İşlem	Işık Haslığı
İşlemsiz	1-2
50 W 5p HP	1-2
100 W 5p HP	1-2
130 W 5p HP	1-2
TETA 10dk	1-2
50 W 5p HP+TETA	1-2
100 W 5p HP+TETA	1-2
130 W 5p HP+TETA	1-2

Çizelge 5.17 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (AP+ TETA)

İşlem	Işık Haslığı
İşlemsiz	1-2
50 W 5p AP	1-2
100 W 5p AP	1-2
130 W 5p AP	1-2
TETA 10 dk	1-2
50 W 5p AP+TETA	1-2
100 W 5p AP+TETA	1-2
130 W 5p AP+TETA	1-2

Kullanılan gazın, uygulanan gücün ve monomerin numunelerin ışık haslıklarına olumlu bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Işık haslıklarının artırabilmesi için ışık haslığı yüksek olan boyarmadde kullanımının uygun bir alternatif olabileceği düşünülmektedir (Korkmaz, 2001).

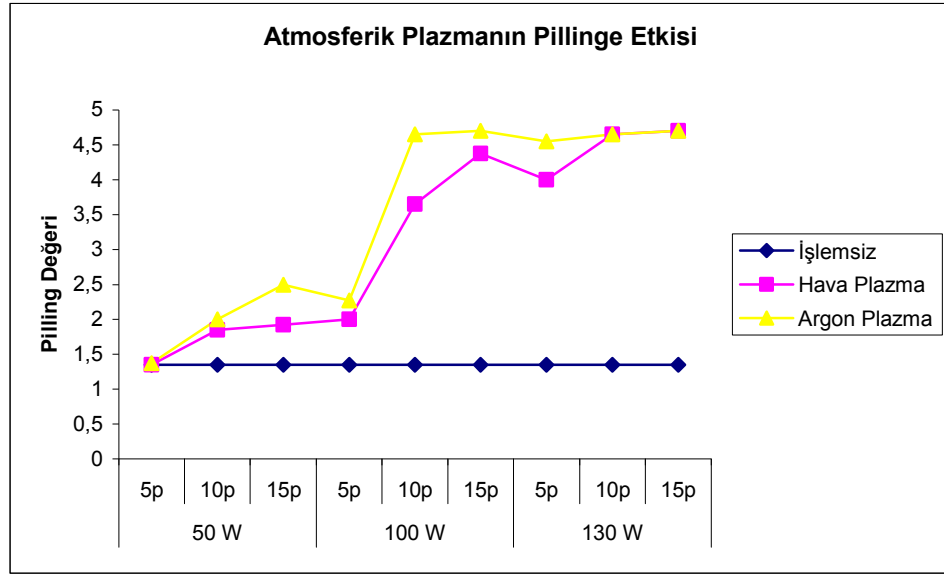
5.1.8 Pilling sonuçları

Kesikli liflerden üretilen kumaşlar için önemli sorunlardan birisi olan pilling, iplik yapısındaki yüzey liflerinin sürtünme gibi çeşitli mekanik etkiler sonucunda yüzeyde toplanması ve küçük boncuklar oluşturmaktadır. Oluşan boncuklar kumaş yüzeyinde hoş olmayan bir görünüme sebep olmakla kalmayıp, ürünün kullanım ömrünü de etkilemektedir (Cooke, 1985, Paek, 1989, Ukponmwan et al., 1998). Pilling oluşumunu etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Bunlar, lif, iplik, kumaş özellikleri, bitim işlem ve kullanım parametreleri olarak sınıflandırılabilir. Kumaşların pilling direncinin artırılması için birçok teknik geliştirilmiştir. Bu tekniklerin hepsinin de amacı gerek üretim gerekse bitim sırasında, yüzey liflerinin elimine edilmesi veya yayılatılması yönündedir (Tzanov et al., 1999). Lif, iplik, kumaş özelliklerinde yapılan bazı değişikliklerle pilling oluşumu belli sınırlar dahilinde kontrol edilebilse de bu parametrelerdeki değişiklikler (iplik bükümünün artması tutumun sertleşmesine sebep olmaktadır v.s.) kumaş özelliklerini olumsuz bir şekilde etkileyebilmektedir. Bu durumda farklı mekanik ve kimyasal bitim işlemleri gündeme gelmektedir. Bu işlemlerde bazı dezavantajlarının bulunması (enzimatik işlem mukavemetinde azalmaya, polimer aplikasyonu tutumun sertleşmesine sebep olabilmektedir.) araştırmacıları yeni arayışlara yöneltmiştir (Ukponmwan et al., 1998). Atmosferik plazma işlemi de bu noktada fizikokimyasal bir işlem olarak önemli bir alternatif oluşturmaktadır.

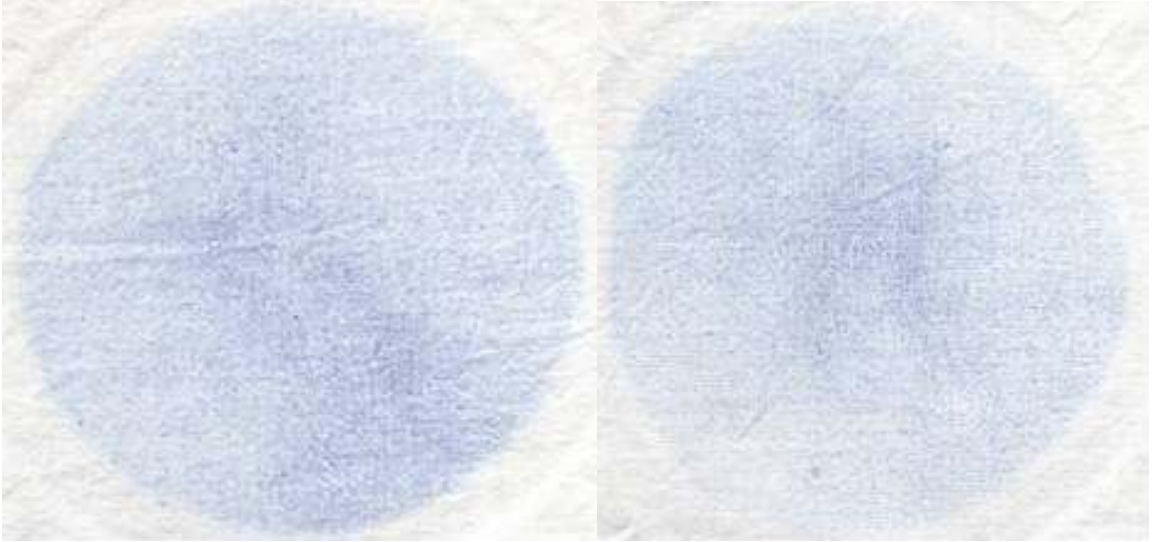
50, 100, 130 W güç altında 5, 10, 15 pasaj yapılan plazma işlemleri sonunda elde edilen pilling değerleri Çizelge 5.18 ve Şekil 5.7, 5.8’de verilmiştir.

Çizelge 5.18 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen pilling değerleri

İşlem	Pilling Değeri	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	1,35	
50 W 5p	1,35	1,375
50 W 10p	1,85	2
50 W 15p	1,925	2,5
100 W 5p	2	2,275
100 W 10p	3,65	4,65
100 W 15p	4,375	4,7
130 W 5p	4	4,55
130 W 10p	4,65	4,65
130 W 15p	4,7	4,7



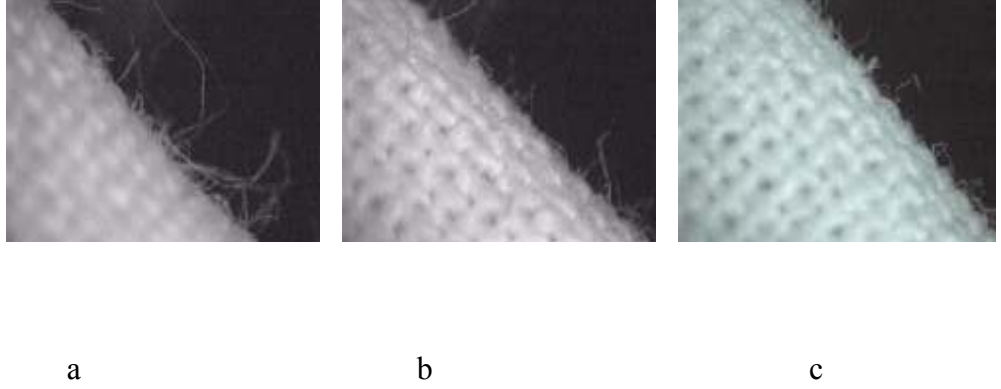
Şekil 5.7 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen pilling değerleri

**a****b****c**

Şekil 5.8 a) İşlem görmemiş kumaş b) 130W 15p HP c) 130W 15p AP işlemi görmüş numunelere ait pilling görüntüleri

Şekil 5.8'den görüldüğü gibi, plazma işleminin ağartılmış pamuklu dokuma kumaşların pillinglenme direncine pozitif bir etkisi olmaktadır.

Meydana gelen bu değişimin yüzey tüylülüğünün azalması ve yüzey liflerinin kırılğanlığının artmasından kaynaklandığı düşünölmektedir.



Şekil 5.9 a) İşlem görmemiş kumaş b) 130W 15p HP c) 130W 15p AP AP işlemi görmüş numunelere ait tüylölük görüntöleri

Şekil 5.9'dan da açık bir şekilde göröldüğü gibi hem hava hem de argon plazma işlemi sonunda pamuklu kumaşların tüylölüğü azalmaktadır. Plazmanın yüzey tüylölüğünü azaltması yakma prensibi ile açıklanabilmektedir. Bilindiğı gibi, pamuklu kumaşların yüzey görünüşlerinin daha pürüzsüz olması için yakma işlemi gerçekleştirilmektedir. Yüzey liflerinin yakılması ile kumaş yüzeyinde tüylölük, pilling oluşumu azaltılmakta hem de baskının kontur netliğı artırılmaktadır. İşlem genellikle kumaşın tek veya iki yüzünün yoğunluğu ayarlanmış alevden kontinü bir şekilde geçirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Alev, temelde propan (C_3H_8) ve bütan gazlarının (C_4H_{10}) karışımından oluşan bir plazmadır ve işlem sırasında kumaş yüzeyinden çıkan yüzey lifler yanıp kumaşın tüylölüğünün azalmasını sağlamaktadır. Atmosferik hava ve argon plazma yakma işlemi kadar

yoğun bir işlem olmasa da yüzey liflerinin sebep olduğu tüylülüğün azalmasına pozitif bir etkide bulunmaktadır.

İkinci olarak, atmosferik plazma işlemi ile yüzey liflerinde meydana gelen aşınma liflerin daha kırılğan olmasını sağlamakta ve aşınma direncini düşürmektedir. Bir başka deyişle, oluşan pillinglerin dökülme hızları, oluşma hızlarından daha yüksek olmaktadır. İşlem gören kumaşların mukavemet değerlerinde önemli bir azalma gözlenmemesi de işlemin sadece yüzeyde etkili olduğu görüşünü desteklemektedir.

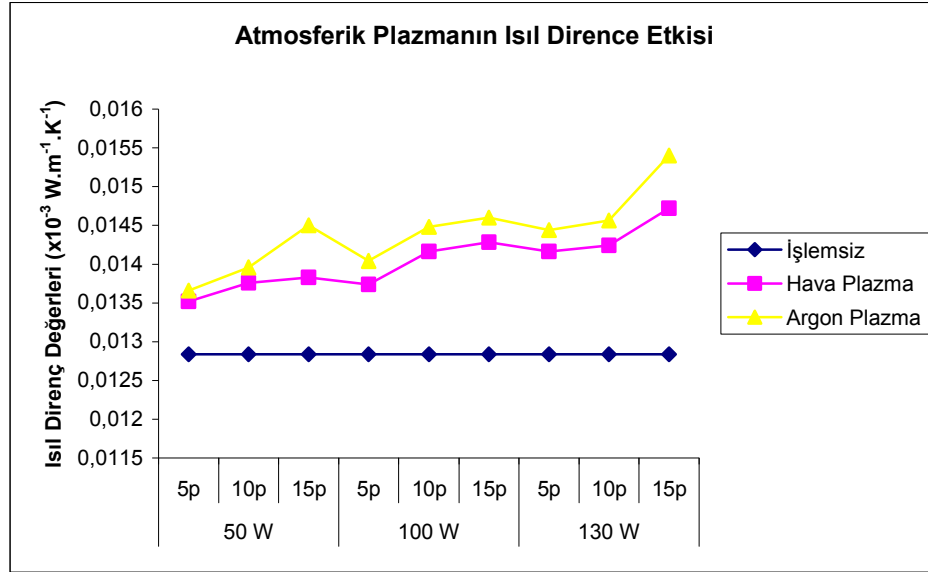
Uygulanan gücün ve pasaj sayısının artması ile işlem etkinliğinin arttığı gözlenmiştir. Argon ve hava plazma arasında çok belirgin bir fark olmasa da argon plazma daha etkili bulunmuştur.

5.1.9 Termal konfor testi sonuçları

Termal konfor özelliklerinden olan ısı direnç ve ısı iletkenlik değerleri kumaşların ısı tutma kapasitelerini yakından etkilemektedir. Yapılan çalışmada hava ve argon atmosferik plazma işlemi gören kumaşların ısı tutma kapasiteleri değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.19 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısıl direnç değerleri

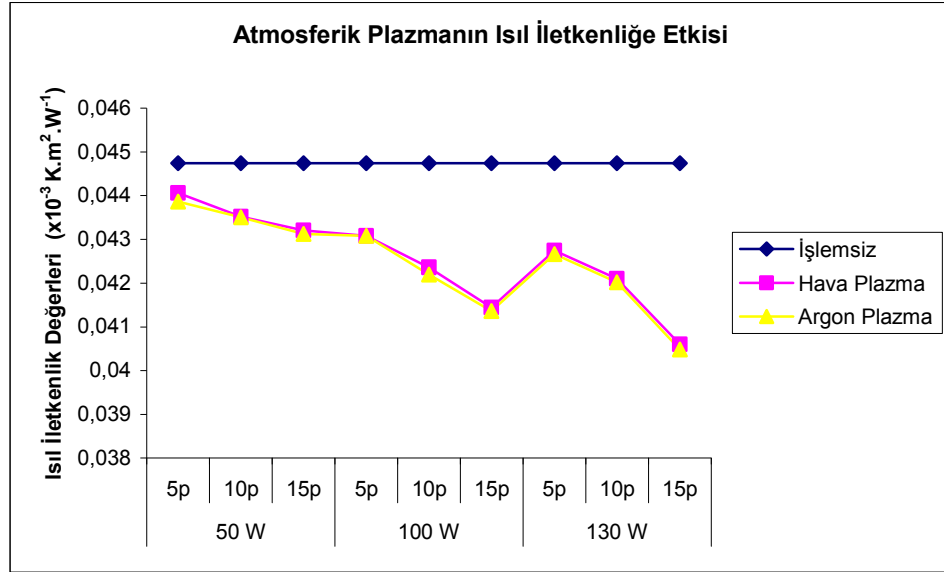
İşlem	Isıl Direnç Değerleri ($\times 10^{-3} \text{ W.m-1.K}^{-1}$)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	0,01284	0,01284
50 W 5p	0,01352	0,01366
50 W 10p	0,01376	0,01396
50 W 15p	0,01383	0,01450
100 W 5p	0,01374	0,01404
100 W 10p	0,01416	0,01448
100 W 15p	0,01428	0,01460
130 W 5p	0,01416	0,01444
130 W 10p	0,01424	0,01456
130 W 15p	0,01472	0,01540



Şekil 5.10 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısıl direnç değerleri

Çizelge 5.20 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısı iletkenlik değeri

İşlem	Isıl İletkenlik Değerleri ($\times 10^{-3} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	0,04474	0,04474
50 W 5p	0,04406	0,04386
50 W 10p	0,04352	0,04350
50 W 15p	0,04320	0,04312
100 W 5p	0,04308	0,04308
100 W 10p	0,04236	0,04220
100 W 15p	0,04144	0,04136
130 W 5p	0,04274	0,04266
130 W 10p	0,04210	0,04202
130 W 15p	0,04060	0,04048



Şekil 5.11 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısı iletkenlik değeri

Sonuçlardan görüldüğü gibi, uygulanan gücün ve pasaj sayısının artması ile ısı direnç artarken, ısı iletkenlik azalmaktadır. Plazma işlemi gören kumaşların izolasyon özelliği işlem görmeyen kumaşa kıyasla daha yüksektir. Kumaşların termal özellikleri büyük oranda yapılarında barındırabildikleri hava ile orantılır. Daha önce de belirtildiği gibi, atmosferik plazma işlemi ile yüzeyde aşınma meydana gelmekte, pürüzlülük ve kumaş yapısında tutulan hava miktarı artmaktadır. Yapıda tutulan hava, iyi bir izolasyon ortamı oluşturmakta, ve ısı kaybını önlemektedir. Bu durumda kumaşın ısı direnci artarken, ısı iletkenliği azalmaktadır.

İşlem süresinin ve uygulanan gücün artması ile elde edilen etki artmaktadır. Kullanılan gaz dikkate alındığında, aralarında belirgin bir fark olmasa da argon plazma hava plazmadan daha etkili bulunmuştur.

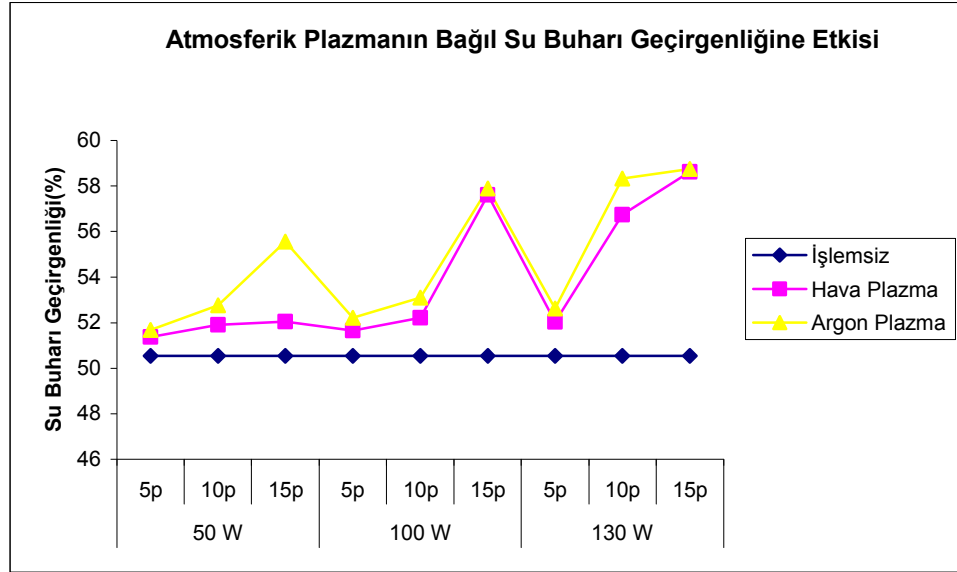
5.1.10 Bağlı su buharı geçirgenliği sonuçları

Su buharı geçirgenliği kumaşların konfor özelliklerinin değerlendirilmesinde kullanılan diğer bir kriterdir. İnsan vücudundaki terin kişiyi rahatsız etmemesi için, giysinin iyi bir su buharı geçirgenlik değerine diğer bir anlamda nefes alabilir özelliğe sahip olması gerekmektedir. Yapılan çalışmada atmosferik plazma işleminin pamuk liflerinin su buharı geçirgenliğine olan etkisi incelenmiştir.

50, 100, 130 W güç altında 5, 10, 15 pasaj yapılan plazma işlemleri sonunda elde edilen su buharı geçirgenliği sonuçları Çizelge 5.21 ve Şekil 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.21 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen su buharı geçirgenlik değerleri

İşlem	Su Buharı Geçirgenlik Değerleri (%)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	50,55	50,55
50 W 5p	51,38	51,69
50 W 10p	51,91	52,77
50 W 15p	52,05	55,55
100 W 5p	51,66	52,22
100 W 10p	52,22	53,10
100 W 15p	57,61	57,89
130 W 5p	52,04	52,63
130 W 10p	56,73	58,33
130 W 15p	58,62	58,75



Şekil 5.12 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen bağıl su buharı geçirgenlik değerleri

Çizelge 5.21 ve Şekil 5.12’den görüldüğü gibi, uygulanan gücün ve işlem süresinin artması ile atmosferik plazma işlemi sonunda numunelerin su buharı geçirgenliği artmaktadır. Bunun nedeni atmosferik plazma işlemi sonunda modifiye olan yüzeyin enerjisinin artması ve kapılar basıncın azalmasıdır.

Kullanılan gaz göz önüne alındığında argon plazma daha etkili bulunmuştur.

5.1.11 Hava geçirgenliği sonuçları

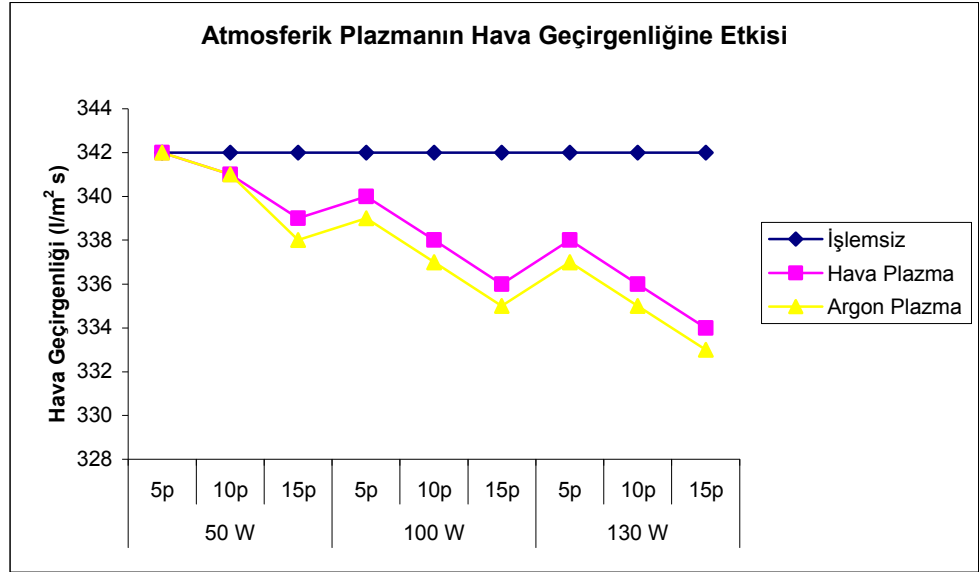
Hava geçirgenliği, havanın lif, iplik ve kumaş yapısı içersinden geçebilme yeteneğini tanımlamaktadır. Aynı zamanda vücut ve giysi arasında kalan havanın dışarı iletilmesi ile de ilgili bir kavramdır. Bu özellik lif, iplik ve kumaş yapısına bağlıdır. Sıkı dokulu bir kumaşta havanın geçişine karşı direnç artmaktadır. Yapılan çalışmada atmosferik plazma işleminin yüzeyde meydana getirdiği modifikasyonun kumaşların hava geçirgenliğine olan etkisi incelenmiştir.

Sonuçlardan gözlendiği gibi, atmosferik plazma işlemi sonunda, hava geçirgenlik değerleri düşmektedir. Isıl geçirgenlik ve ısı direnç değerlerinde açıklandığı gibi, atmosferik plazma işlemi sonunda kumaşın yapısında hava tutma kapasitesi artırılmakta ve hava geçirgenlik değerleri azalmaktadır.

İşlem gücünün ve pasaj sayısının artması ile hava geçirgenliği azalmaktadır. Kullanılan gaz dikkate alındığında argon plazma daha etkili bulunmuştur.

Çizelge 5.22 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen hava geçirgenlik değerleri

İşlem	Hava Geçirgenliği Değerleri (l/m ² s)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	342	
50 W 5p	342	342
50 W 10p	341	341
50 W 15p	339	338
100 W 5p	340	339
100 W 10p	338	337
100 W 15p	336	335
130 W 5p	338	337
130 W 10p	336	335
130 W 15p	334	333



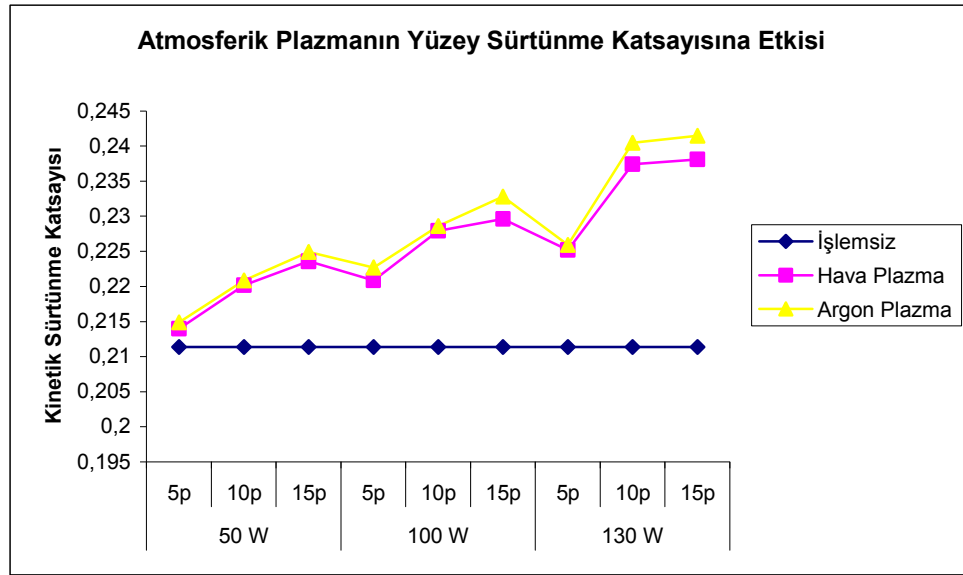
Şekil 5.13 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen hava geçirgenlik değerleri

5.1.12 Yüzey sürtünme katsayısı sonuçları

Yüzey sürtünme katsayısı yüzeylerin ne oranda pürüzlü olduklarını belirlemek amacıyla kullanılan bir kriterdir. Yüzeyin sürtünme katsayısının yüksek olması durumunda yapılacak herhangi bir bitim veya kaplama işleminin yüzeye olan adhezyonu artmaktadır.

Çizelge 5.23 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ham pamuklu kumaşa ait kinetik sürtünme katsayısı değerleri

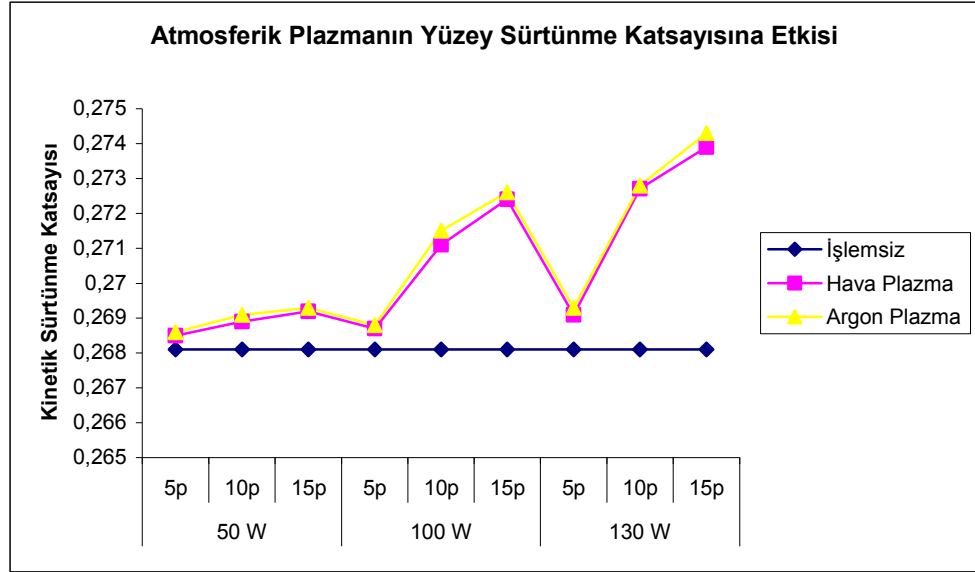
İşlem	Sürtünme Katsayısı	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	0,2114	0,2114
50 W 5p	0,214	0,2149
50 W 10p	0,2202	0,2209
50 W 15p	0,2236	0,2249
100 W 5p	0,2209	0,2227
100 W 10p	0,2279	0,2286
100 W 15p	0,2296	0,2328
130 W 5p	0,2252	0,2259
130 W 10p	0,2374	0,2405
130 W 15p	0,2381	0,2415



Şekil 5.14 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ham pamuklu kumaşa ait kinetik sürtünme katsayısı değerleri

Çizelge 5.24 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ağartılmış pamuklu kumaşa ait sürtünme katsayısı değerleri

İşlem	Sürtünme Katsayısı	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	0,2681	
50 W 5p	0,2685	0,2686
50 W 10p	0,2689	0,2692
50 W 15p	0,2692	0,2693
100 W 5p	0,2687	0,2688
100 W 10p	0,2711	0,2715
100 W 15p	0,2724	0,2726
130 W 5p	0,2691	0,2693
130 W 10p	0,2727	0,2728
130 W 15p	0,2739	0,2743



Şekil 5.15 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ağartılmış pamuklu kumaşa ait kinetik sürtünme katsayısı değerleri

Sonuçlardan da açık bir şekilde görüldüğü gibi atmosferik plazma işlemi sonunda kinetik sürtünme katsayısı artmaktadır. İşlem süresinin ve uygulanan gücün artmasıyla sürtünme katsayısı, aşınma etkisine bağlı olarak artmaktadır. Ham kumaşla, ağartılmış kumaş karşılaştırıldığında, ham kumaştaki artışın daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun ağartılmış kumaşın yüzeyinde parçalanacak yağ-mum tabakasının bulunmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ham kumaş yüzeyinde bulunan yağ tabakasında zayıf kovalent bağları etkin olduğundan ve bu bileşiklerin plazma etkisi ile parçalanıp, uçucu hale geçmesi daha kolay olduğundan ağartılmış kumaşa nazaran daha kolay bir şekilde aşındırılabilir. Bunun yanında ağartılmış kumaşta sonuçlardan da görüldüğü gibi sürtünme katsayısı gördüğü ön terbiye işlemine bağlı olarak daha

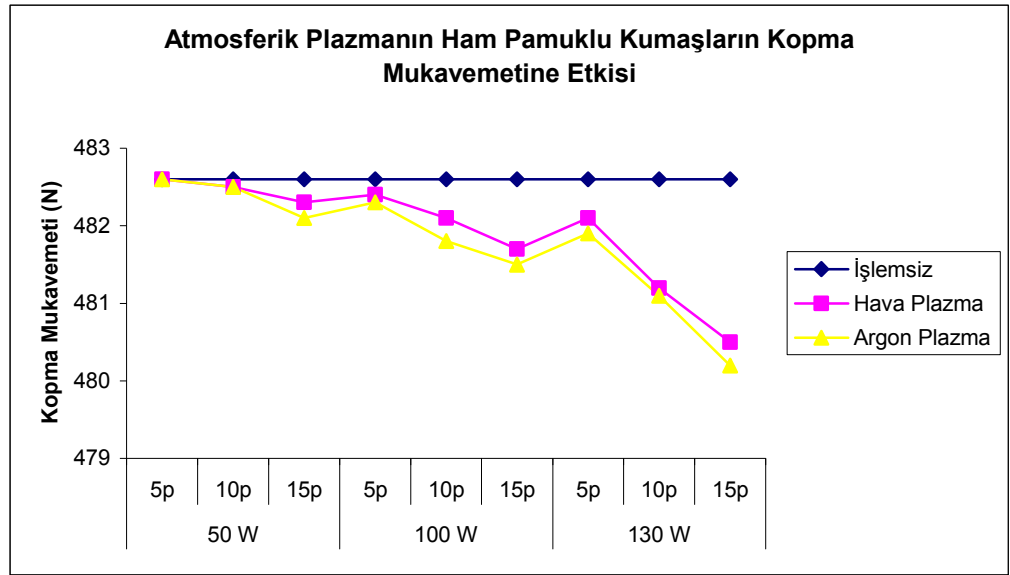
yüksektir. Kimyasal modifikasyon sonucu yüzeydeki hidrofor tabaka uzaklaştırılmakta ve bu işlem sırasında yüzeyde aşınma meydana gelmektedir. Düz bir yüzeyle aşınmış bir yüzeyde meydana gelen pürüzlülük kıyaslandığında düz yüzeydeki değişim daha belirgin bir şekilde gözlemlenebilmektedir.

5.1.14 Kopma mukavemeti sonuçları

Atmosferik plazma işleminin dokuma kumaşların kopma mukavemetine ne oranda etkisi olduğunu belirlemek amacıyla yapılan test sonuçları Çizelge 5.25, 5.26 ve Şekil 5.16, 5.17’de verilmektedir.

Çizelge 5.25 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ham pamuklu kumaşa ait kopma mukavemet değerleri

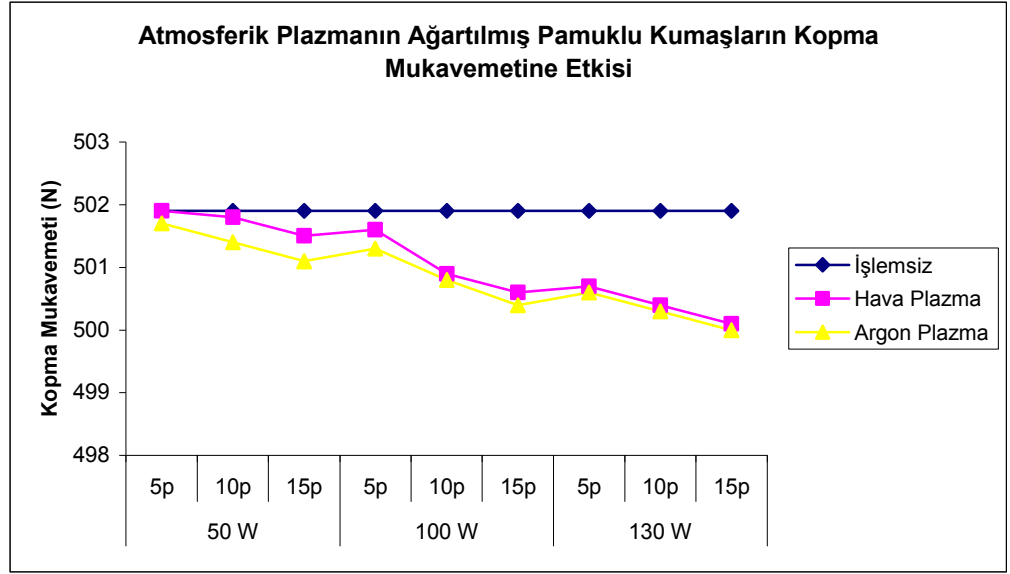
İşlem	Kopma Mukavemeti (N)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	482,6	
50 W 5p	482,6	482,6
50 W 10p	482,5	482,5
50 W 15p	482,3	482,1
100 W 5p	482,4	482,3
100 W 10p	482,1	481,8
100 W 15p	481,7	481,5
130 W 5p	482,1	481,9
130 W 10p	481,2	481,1
130 W 15p	480,5	480,2



Şekil 5.16 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ham pamuklu kumaşa ait kopma mukavemet değerleri

Çizelge 5.26 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ağartılmış pamuklu kumaşa ait kopma mukavemet değerleri

İşlem	Kopma Mukavemeti (N)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	501,9	
50 W 5p	501,9	501,7
50 W 10p	501,8	501,4
50 W 15p	501,5	501,1
100 W 5p	501,6	501,3
100 W 10p	500,9	500,8
100 W 15p	500,6	500,4
130 W 5p	500,7	500,6
130 W 10p	500,4	500,3
130 W 15p	500,1	500,0

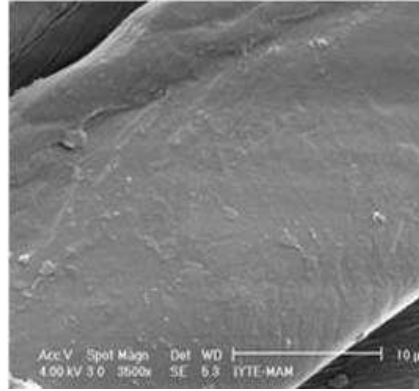
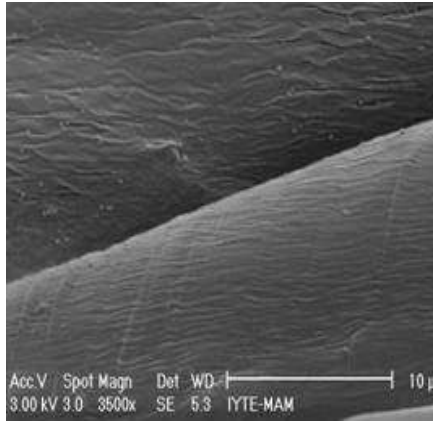
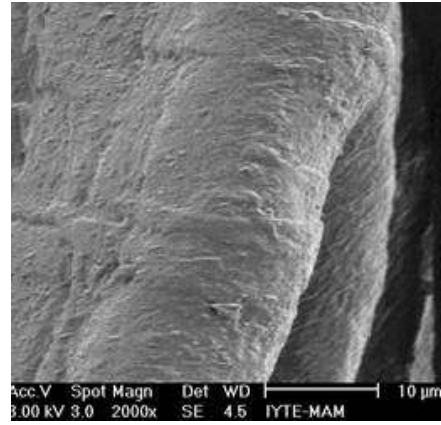


Şekil 5.17 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ağartılmış pamuklu kumaşa ait kopma mukavemet değerleri

Sonuçlardan da açık bir şekilde görüldüğü gibi atmosferik plazma işlemi sonunda hem ham hem de ağartılmış kumaş mukavemetinde önemli bir azalma meydana gelmemektedir. Bunun sebebinin işlemin sadece yüzeyde etkili olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.1.13 SEM

Hava ve argon plazma işlemlerinden sonra yüzeyde meydana gelen modifikasyonlar Şekil 5.16’de gösterilmektedir.

**a****b****c**

Şekil 5.18 a) İşlem görmemiş b) 130W 15p HP c) 130W 15p AP işlem görmüş numunelere ait SEM görüntüleri

Şekil 5.18'den de açık bir şekilde görüldüğü gibi plazma işlemi sonunda yüzeyde aşınma meydana gelmekte, mikro çukurlar ve kanallar oluşmaktadır. Ham kumaşlarda hidrofilitede, kapilaritede meydana gelen artış ve temas açısındaki azalma bu şekilde açıklanabilmektedir.

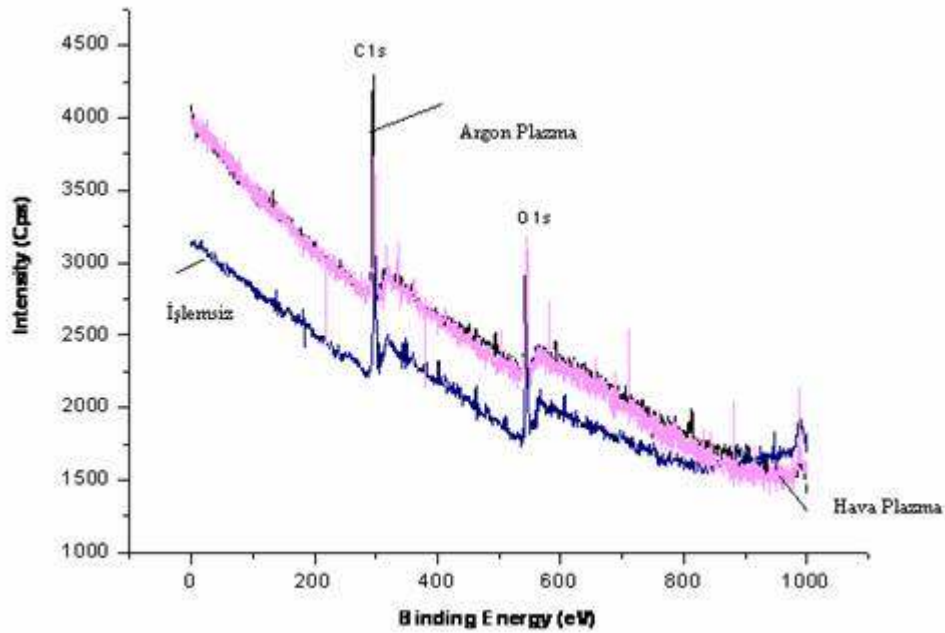
ilişkilidir. 2943 cm^{-1} 'de oluşan simetrik CH_2 titreşimine ait olan (uzun alkil zinciri) pikin, işlem sonunda yüzeydeki vaksların parçalanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 1735 cm^{-1} civarında gözlemlenen pik pektik polisakkaritlerin göstergesidir. Vaks bileşenlerinin yüzeyde pektik bileşenlerle temas halinde bulunduğu bilinmektedir. 1737 cm^{-1} 'deki pikin, atmosferik plazma işlemi sonunda vaksların parçalanıp, pektik maddelerin tespit edilebilir hale gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. (Hartzell-Lawson and Hsieh, 2000, Pastore and Kiekens, 2001, Waddell, 2002, Wang et al., 2006, Han et al., 2006).

5.1.15 XPS (ESCA)

Plazma ortamında bulunan türlerin kimyasal etkileşimi sonunda, yüzey bileşiminde değişiklikler meydana gelmektedir. Çizelge 5.27'den de açık bir şekilde görüldüğü gibi, yüzeyde bulunan karbon miktarı hava plazma sonunda % 81,9'den % 75,6'e; argon plazma sonunda ise % 73,3'e düşmüştür. Bu azalmanın plazmanın aşındırıcı etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.27 İşlem görmemiş, 130W 15p HP ve 130W 15p AP işlem görmüş numunelere ait yüzey kimyasal bileşim oranları

İşlem	C	O	O/C
İşlemsiz	81,9	17,1	0,208
130 W 15p Hava Plazma	75,6	24,4	0,322
130 W 15p Argon Plazma	73,3	26,7	0,364



Şekil 5.20 İşlem görmemiş, 130W 15p HP ve 130W 15p AP işlem görmüş numunelere ait XPS spektrumları

Spektrumdan da görüldüğü gibi, hava ve argon plazma sonunda oksijen piklerinin şiddeti artmaktadır. Yüzeyde bulunan oksijen miktarı, hava plazma ile, %17,1'den % 24,4'e; argon plazma ile %26,7'ye çıkmıştır. Numunelerin O/C oranları, hava plazma ile 0.208'den 0,322'ye, argon plazma için 0.364'e yükselmiştir. Bu değişimlerin selüloz zincirlerinde ve yüzeyde bulunan vaks tabakasının parçalanması sonucu olduğu düşünülmektedir (Benerito et al., 1981, Ward et al., 1987, McCord et al., 2003, Sun and Stylos, 2006).

Oksijen miktarındaki artış, hidrofilitenin, kapilaritenin ve yüzey enerjisinin artmasına neden olmaktadır. Spektrum ve Çizelge 5.27'den de görüldüğü gibi argon plazma daha etkili bulunmuştur.

5.2 Yünlü Kumaşlarla Yapılan Çalışmalar

5.2.1. Hidrofilite sonuçları

50, 100, 130 W güç altında 5, 10, 15 pasaj yapılan plazma işlemleri sonunda elde edilen hidrofilite sonuçları Çizelge 5.28 'de verilmiştir.

Çizelge 5. 28 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen hidrofilite değerleri

İşlem	Hidrofilite (sn)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	Hidrofob	Hidrofob
50 W 5p	Hidrofob	Hidrofob
50 W 10p	Hidrofob	Hidrofob
50 W 15p	Hidrofob	12
100 W 5p	15	10
100 W 10p	1	1
100 W 15p	1	1
130 W 5p	1	1
130 W 10p	1	1
130 W 15p	1	1

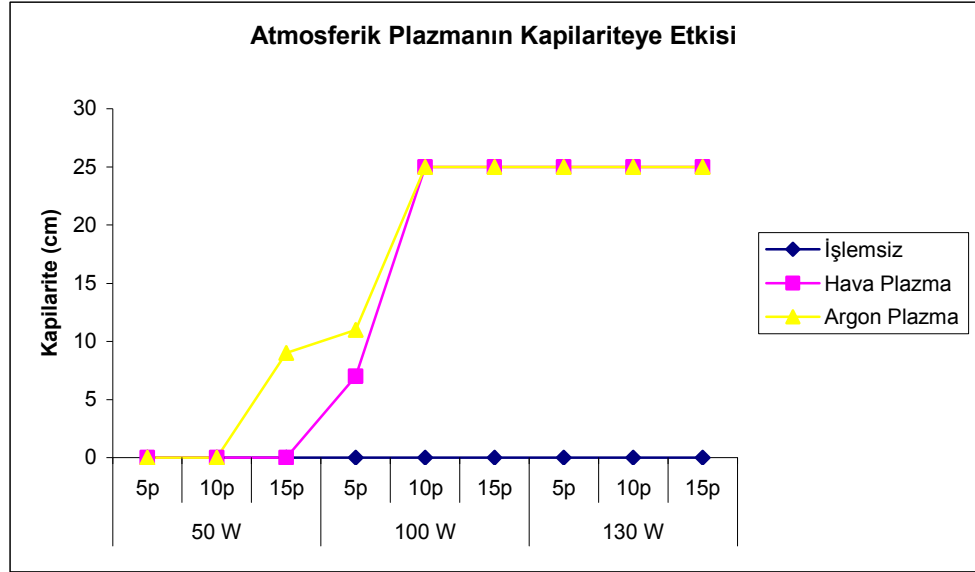
Sonuçlardan da görüldüğü gibi, atmosferik plazma işleminin sonunda ham yün kumaşların hidrofilitesi artmaktadır. Plazmanın aşındırıcı etkisi ile yüzeyde bulunan hidrofob tabakanın kısmen parçalanması ile mikro çatlaklar ve oyuklar oluşmakta, yüzeyin polaritesi artmakta buna bağlı olarak hidrofilite artmaktadır. Uygulanan gücün ve işlem süresinin artması ile hidrofilite artmaktadır. Argon ve hava plazma kıyaslandığında argon plazma daha etkili bulunmuştur. Bunun sebebinin soygazların aşındırıcı etkisinin daha baskın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.2.2 Kapilarite sonuçları

50, 100, 130 W güç altında 5, 10, 15 pasaj yapılan plazma işlemleri sonunda elde edilen kapilarite sonuçları Çizelge 5.29 ve Şekil 5.21’de verilmiştir.

Çizelge 5.29 Atmosferik hava ve argon plazma sonunda elde edilen kapilarite değerleri

İşlem	Kapilarite (cm)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	0	0
50 W 5p	0	0
50 W 10p	0	0
50 W 15p	0	9
100 W 5p	7	11
100 W 10p	25	25
100 W 15p	25	25
130 W 5p	25	25
130 W 10p	25	25
130 W 15p	25	25

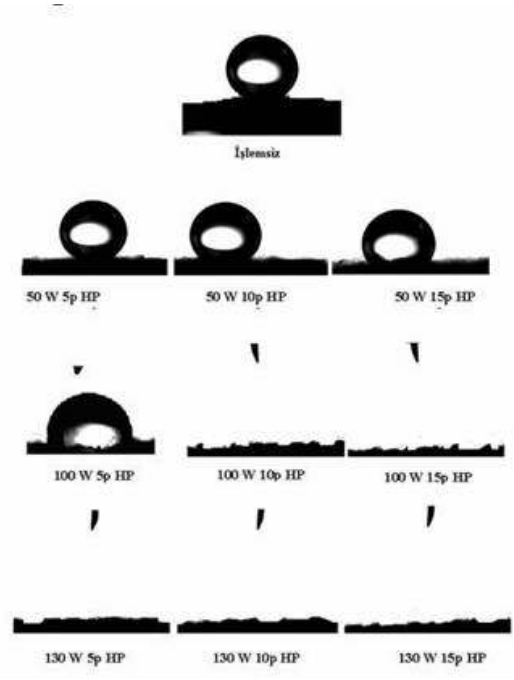


Şekil 5.21 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen kapilarite değerleri (cm)

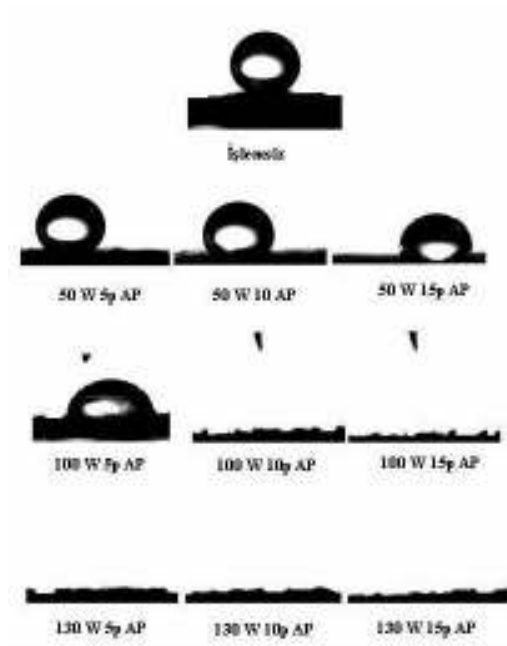
Sonuçlardan da görüldüğü gibi, atmosferik plazma işlemi ham yünlü kumaşların kapilaritesini artırmaktadır. Kapilaritedeki bu artış, plazmanın aşındırıcı etkisi sonucu yüzeyde oluşan fonksiyonel grupların, mikro çatlakların ve oyukların kapilar basıncı azaltıp, suyun lif boyunca ilerlemesini kolaylaştırması ile açıklanabilmektedir. Kullanılan gazlar karşılaştırıldığında hidrofilitede olduğu kadar belirgin olmasa da argon plazma daha etkili bulunmuştur. Uygulanan gücün ve işlem süresinin artması bir noktaya kadar etkili olmakta, özellikle 100 W 10 pasajdan sonra herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

5.2.3 Temas açısı sonuçları

50, 100, 130 W güç altında 5, 10, 15 pasaj yapılan plazma işlemleri sonunda elde edilen hidrofilite sonuçları Çizelge 5.30 ve Şekil 5.22-5.24'de verilmiştir.



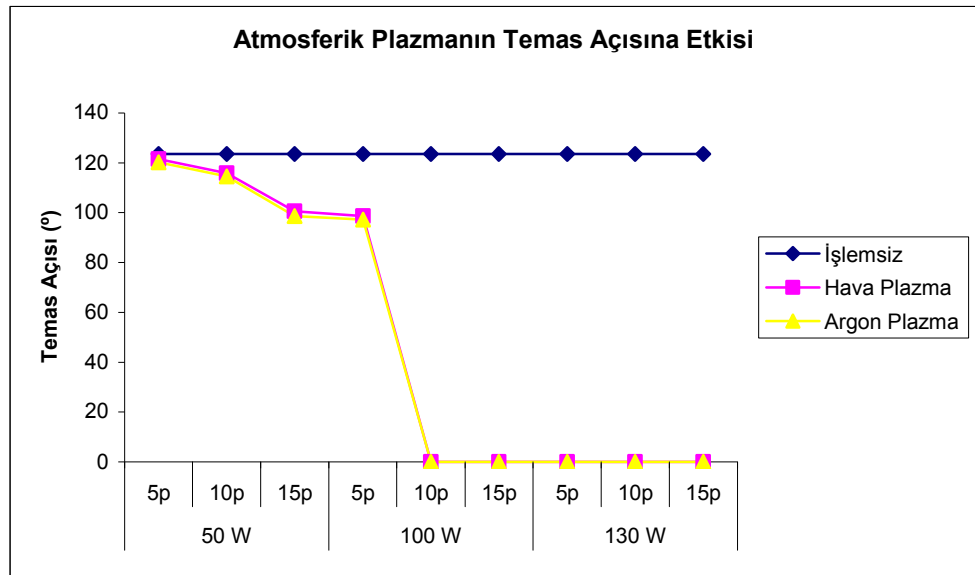
Şekil 5.22 Hava plazma sonunda elde edilen temas açıları



Şekil 5.23 Atmosferik argon plazma sonunda elde edilen temas açıları

Çizelge 5.30 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen temas açıları

İşlem	Temas Açısı (°)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	123,51	
50 W 5p	121,48	120,15
50 W 10p	115,85	114,52
50 W 15p	100,52	98,54
100 W 5p	98,62	97,25
100 W 10p	0	0
100 W 15p	0	0
130 W 5p	0	0
130 W 10p	0	0
130 W 15p	0	0



Şekil 5.24 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen temas açıları

Şekil 5.24'den de görüldüğü gibi, atmosferik plazma işlemi sonunda ham yün kumaşların temas açıları azalmaktadır. Atmosferik plazma etkisi ile yüzeyde bulunan hidrofob tabakanın kısmi parçalanması sonucu oluşan fonksiyonel gruplar yüzey enerjisini artırmakta, suyun kumaşa nüfuz etme oranını artırmakta ve temas açılarının düşmesine neden olmaktadır (Sun and Stylios, 2004) . Uygulanan gücün ve işlem süresinin artması ile işlem etkinliği belli noktaya kadar artmaktadır. 100 W 10 pasaj işleminden sonra temas açısı sıfır olmaktadır. Argon ve hava plazma kıyaslandığında çok belirgin olmasa da düşük güçlerde argon plazma daha etkili bulunmuştur.

5.2.4 Boyama sonuçları

Üç farklı tip asit boyarmaddesi ile yapılan boyamalar sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

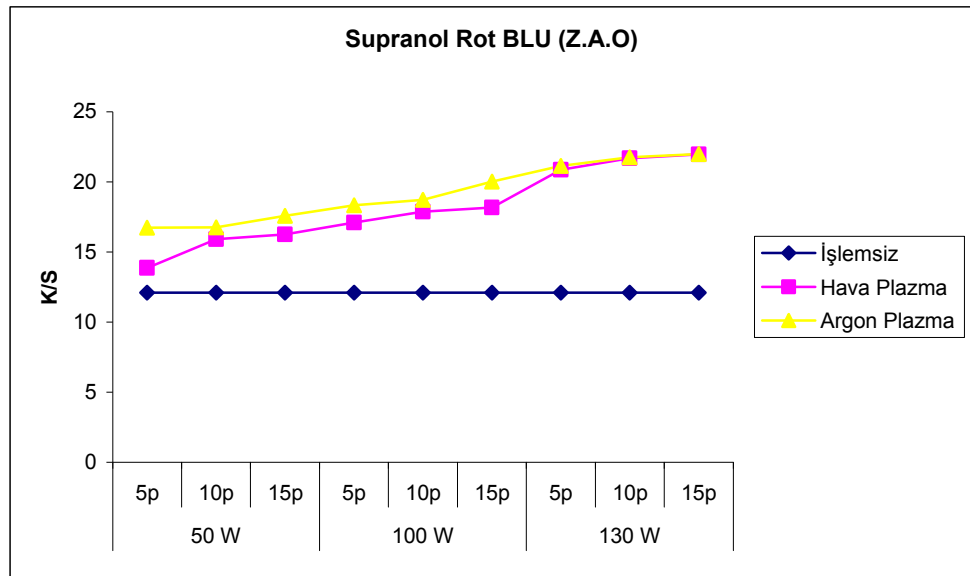
5.2.4.1 Zayıf asidik ortamda yapılan boyama

Renk verimleri

50, 100, 130 W güç altında argon ve hava plazmasında 5, 10, 15 pasaj yapılan plazma işlemleri ardından yapılan boyama sonunda elde edilen renk verimleri Çizelge 5.31 ve Şekil 5.25'de verilmiştir.

Çizelge 5.31 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S değerleri

İşlem	K/S	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	12,118	12,118
50 W 5p	13,8764	16,7262
50 W 10p	15,8988	16,741
50 W 15p	16,2397	17,5749
100 W 5p	17,0867	18,3319
100 W 10p	17,8702	18,7069
100 W 15p	18,1755	20,0077
130 W 5p	20,87	21,1427
130 W 10p	21,6849	21,7576
130 W 15p	21,9538	21,9786

**Şekil 5.25** Hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S değerleri

Haslık değerleri

Boyamanın etkinliğini belirlemek amacıyla numunelerin yıkama, sürtme ve ışık haslıkları değerlendirilmiştir.

Yıkama haslığı

Çizelge 5.32 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (HP)

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	5	5	5	4	5	5	4
50 W 5p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 10p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 15p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 5p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 10p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 15p HP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
130 W 10p HP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 15p HP	5	5	5	5	5	5	5

Çizelge 5.33 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (AP)

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	5	5	5	4	5	5	4
50 W 5p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 10p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 15p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 5p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 10p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 15p AP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
130 W 10p AP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 15p AP	5	5	5	5	5	5	5

Sürtme haslığı**Çizelge 5.34** Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (HP)

İşlem	Sürtme Haslığı	
	Kuru	Yaş
İşlemsiz	3-4	3
50 W 5p HP	4	3-4
50 W 10p HP	4	3-4
50 W 15p HP	4	3-4
100 W 5p HP	4	3-4
100 W 10p HP	4	3-4
100 W 15p HP	4-5	4
130 W 5p HP	4	3-4
130 W 10p HP	4-5	4
130 W 15p HP	4-5	4

Çizelge 5.35 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (AP)

İşlem	Sürtme Haslığı	
	Kuru	Yaş
İşlemsiz	3-4	3
50 W 5p AP	4	3-4
50 W 10p AP	4	3-4
50 W 15p AP	4	3-4
100 W 5p AP	4	3-4
100 W 10p AP	4	3-4
100 W 15p AP	4-5	4
130 W 5p AP	4	3-4
130 W 10p AP	4-5	4
130 W 15p AP	4-5	4

Işık haslığı**Çizelge 5.36** Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (HP)

İşlem	Işık Haslığı
İşlemsiz	6
50 W 5p HP	6
50 W 10p HP	6
50 W 15p HP	6
100 W 5p HP	6
100 W 10p HP	6
100 W 15p HP	6-7
130 W 5p HP	6
130 W 10p HP	6
130 W 15p HP	6-7

Çizelge 5.37 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (AP)

İşlem	Işık Haslığı
İşlemsiz	6
50 W 5p AP	6
50 W 10p AP	6
50 W 15p AP	6
100 W 5p AP	6
100 W 10p AP	6
100 W 15p AP	6-7
130 W 5p AP	6
130 W 10p AP	6
130 W 15p AP	6-7

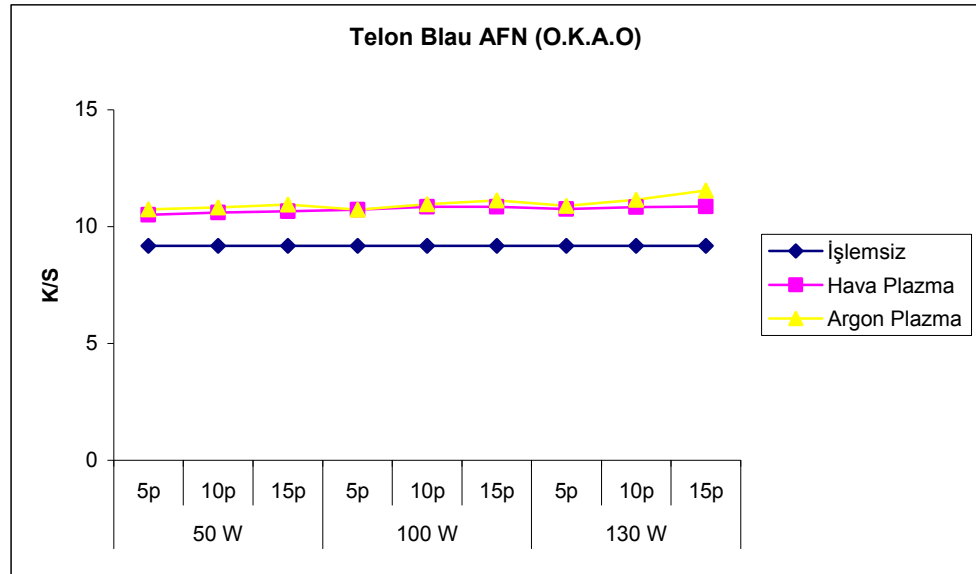
5.2.4.2 Orta kuvvetli asidik ortamda yapılan boyama

Renk verimleri

50, 100, 130 W güç altında 5, 10, 15 pasaj yapılan plazma işlemleri ardından yapılan boyama sonunda elde edilen renk verimleri Çizelge 5.38 ve Şekil 5.26'da verilmiştir.

Çizelge 5.38 Atmosferik hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S değerleri

İşlem	K/S	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	9,1687	9,1687
50 W 5p	10,5046	10,7298
50 W 10p	10,5963	10,8115
50 W 15p	10,6493	10,9458
100 W 5p	10,7163	10,7168
100 W 10p	10,8506	10,9572
100 W 15p	10,8512	11,1137
130 W 5p	10,7493	10,8873
130 W 10p	10,8321	11,1426
130 W 15p	10,8527	11,5393

**Şekil 5.26** Hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S değerleri

Haslık değerleri

Yıkama haslığı

Çizelge 5. 39 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (HP)

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	5	5	5	4	5	5	4-5
50 W 5p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 10p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 15p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 5p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 10p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 15p HP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
130 W 10p HP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 15p HP	5	5	5	5	5	5	5

Çizelge 5.40 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (AP)

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	5	5	5	4	5	5	4
50 W 5p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 10p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 15p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 5p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 10p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 15p AP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
130 W 10p AP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 15p AP	5	5	5	5	5	5	5

Sürtme haslığı

Çizelge 5.41 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (HP)

İşlem	Sürtme Haslığı	
	Kuru	Yaş
İşlemsiz	3-4	3
50 W 5p HP	4	3-4
50 W 10p HP	4	3-4
50 W 15p HP	4	3-4
100 W 5p HP	4	3-4
100 W 10p HP	4	3-4
100 W 15p HP	4-5	4
130 W 5p HP	4	3-4
130 W 10p HP	4-5	4
130 W 15p HP	4-5	4

Çizelge 5.42 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (AP)

İşlem	Sürtme Haslığı	
	Kuru	Yaş
İşlemsiz	3-4	3
50 W 5p AP	4	3-4
50 W 10p AP	4	3-4
50 W 15p AP	4	3-4
100 W 5p AP	4	3-4
100 W 10p AP	4	3-4
100 W 15p AP	4-5	4
130 W 5p AP	4	3-4
130 W 10p AP	4-5	4
130 W 15p AP	4-5	4

Işık haslığı**Çizelge 5.43** Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (HP)

İşlem	Işık Haslığı
İşlemsiz	6
50 W 5p HP	6
50 W 10p HP	6
50 W 15p HP	6
100 W 5p HP	6
100 W 10p HP	6
100 W 15p HP	6-7
130 W 5p HP	6
130 W 10p HP	6
130 W 15p HP	6-7

Çizelge 5.44 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (AP)

İşlem	Işık Haslığı
İşlemsiz	6
50 W 5p AP	6
50 W 10p AP	6
50 W 15p AP	6
100 W 5p AP	6
100 W 10p AP	6
100 W 15p AP	6-7
130 W 5p AP	6
130 W 10p AP	6
130 W 15p AP	6-7

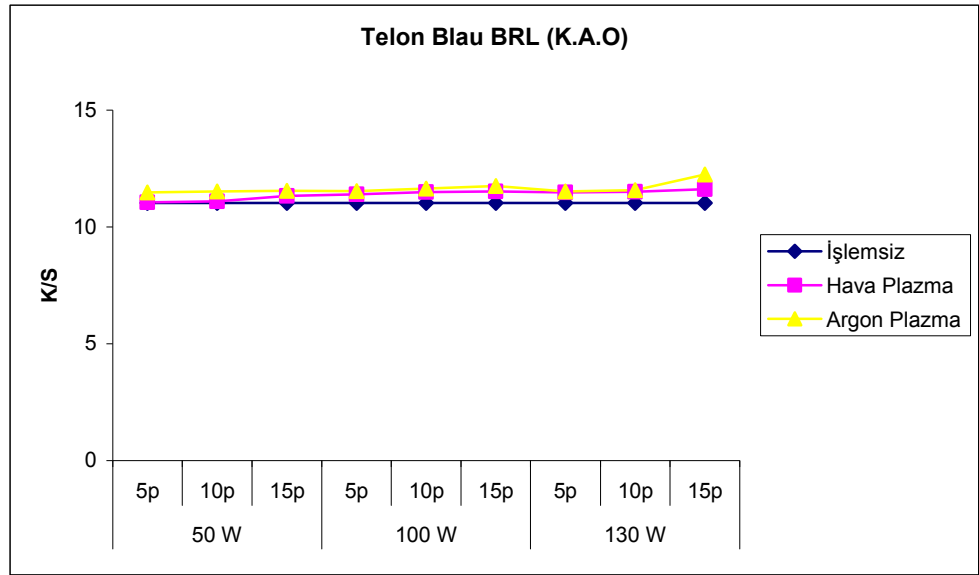
5.2.4.3 Kuvvetli asidik ortamda yapılan boyama

Renk verimleri

50, 100, 130 W güç altında 5, 10, 15 pasaj yapılan plazma işlemleri ardından yapılan boyama sonunda elde edilen renk verimleri Çizelge 5.45 ve Şekil 5.27’de verilmiştir.

Çizelge 5.45 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S değerleri

İşlem	K/S	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	11,0222	
50 W 5p	11,0549	11,4755
50 W 10p	11,0884	11,5171
50 W 15p	11,3297	11,5382
100 W 5p	11,3993	11,5249
100 W 10p	11,4855	11,6449
100 W 15p	11,5149	11,7515
130 W 5p	11,4776	11,5149
130 W 10p	11,4993	11,5776
130 W 15p	11,6171	12,2389



Şekil 5.27 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S

Haslık değerleri

Yıkama haslığı

Çizelge 5.46 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (HP)

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	5	5	5	4	5	5	4
50 W 5p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 10p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 15p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 5p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 10p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 15p HP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
130 W 10p HP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 15p HP	5	5	5	5	5	5	5

Çizelge 5.47 Boyama sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (AP)

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	5	5	5	4	5	5	4
50 W 5p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 10p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 15p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 5p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 10p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 15p AP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
130 W 10p AP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 15p AP	5	5	5	5	5	5	5

Sürtme haslığı**Çizelge 5.48** Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (HP)

İşlem	Sürtme Haslığı	
	Kuru	Yaş
İşlemsiz	3-4	3
50 W 5p HP	4	3-4
50 W 10p HP	4	3-4
50 W 15p HP	4	3-4
100 W 5p HP	4	3-4
100 W 10p HP	4	3-4
100 W 15p HP	4-5	4
130 W 5p HP	4	3-4
130 W 10p HP	4-5	4
130 W 15p HP	4-5	4

Çizelge 5.49 Boyama sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (AP)

İşlem	Sürtme Haslığı	
	Kuru	Yaş
İşlemsiz	3-4	3
50 W 5p AP	4	3-4
50 W 10p AP	4	3-4
50 W 15p AP	4	3-4
100 W 5p AP	4	3-4
100 W 10p AP	4	3-4
100 W 15p AP	4-5	4
130 W 5p AP	4	3-4
130 W 10p AP	4-5	4
130 W 15p AP	4-5	4

Işık haslığı**Çizelge 5.50** Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (HP)

İşlem	Işık Haslığı
İşlemsiz	6
50 W 5p HP	6
50 W 10p HP	6
50 W 15p HP	6
100 W 5p HP	6
100 W 10p HP	6
100 W 15p HP	6-7
130 W 5p HP	6
130 W 10p HP	6
130 W 15p HP	6-7

Çizelge 5.51 Boyama sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (AP)

İşlem	Işık Haslığı
İşlemsiz	6
50 W 5p AP	6
50 W 10p AP	6
50 W 15p AP	6
100 W 5p AP	6
100 W 10p AP	6
100 W 15p AP	6-7
130 W 5p AP	6
130 W 10p AP	6
130 W 15p AP	6-7

K/S sonuçlarından da görüldüğü gibi, atmosferik plazmanın yün liflerinin boyanabilirliğine olumlu bir etkisi vardır. Uygulanan gücün ve pasaj sayısının artması ile işlem etkinliği artmaktadır. Bu durum plazma etkisi ile oluşan yüzey modifikasyonu ile açıklanabilmektedir (Kan and Yuen, 2006). Atmosferik plazma işlemi, yüzeyin kimyasal ve/veya fiziksel bileşimini değiştirmekte, yüzeyde bulunan hidrofob yağ tabakasının kısmen parçalanıp, uzaklaşmasını sağlamaktadır. Bu parçalanma sonunda hidrofilite artmakta ve boyarmadde difüzyonu ve penetrasyonu artmaktadır. SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi işlem sonunda yüzeyde mikro çatlaklar ve oyuklar meydana gelmektedir. Bu oyuklar ve çatlaklar boyarmaddenin life daha kolay bir şekilde nüfus etmesini sağlamaktadır.

Kullanılan boyarmaddenin işlem etkinliği belirleme açısından önemi oldukça fazladır. Sonuçlardan da açık bir şekilde görüldüğü gibi, dinkleme

tipi (zayıf asidik ortamda boyayan) boyarmaddelerle yapılan boyama sonucu elde edilen verim, diğerlerine kıyasla daha yüksektir. Bu durumun boyarmaddenin molekül yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dinkleme tipi boyarmaddeler diğer asit boyarmaddelerine oranla daha büyük boyuta sahiptir. Plazma etkisiyle oluşan modifikasyon büyük moleküllü olan dinkleme tipi boyarmaddelerin etkisini desteklemektedir. Yarı dinkleme ve egaliz tipi asit boyarmaddelerinin molekül büyüklüğü dinkleme tipi asit boyarmaddelerine kıyasla daha küçük olduğu için, plazma modifikasyonunun bu tür boyarmaddelerinin penetrasyonuna çok fazla bir etkisi olmamakta, herhengi bir işlem olmadan da life penetre olabilmektedirler (Lewis, 1992).

İşlem sırasında kullanılan gaz göz önüne alındığında, sadece dinkleme tipi asit boyarmaddelerinde argon plazma belirgin bir şekilde daha yüksek boyama verimine sahiptir. Diğer tip boyarmaddeler kullanıldığında işlemsiz ve atmosferik plazma işlemi gören yünlü kumaşlar arasında önemli bir fark gözlenmemiştir.

Her üç tip boyarmaddeyle boyanan kumaşların yıkama, sürtme, ışık haslıkları arasında çok belirgin bir fark olmamakla birlikte maksimum güç ve pasaj sayısında işlem gören kumaşların haslıkları 0,5-1 puan arasında daha yüksek çıkmıştır. Bu durumun boyarmaddenin daha iyi bir şekilde penetre olmasından ve boyama veriminin daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

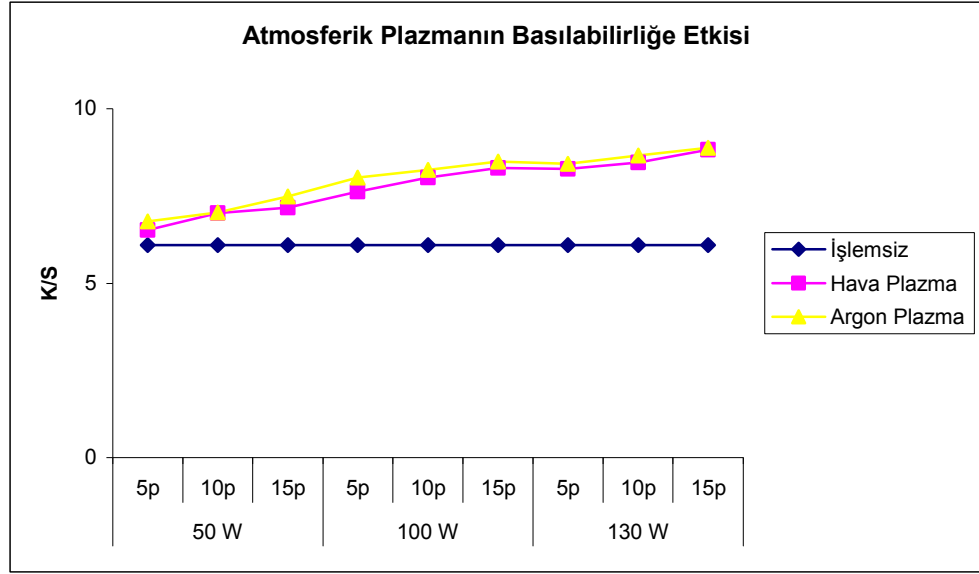
5.2.5 Baskı sonuçları

5.2.5.1 Renk verimleri

50, 100, 130 W güç altında 5, 10, 15 pasaj yapılan plazma işlemleri ardından yapılan baskı işlemi sonunda elde edilen renk verimleri Çizelge 5.52 ve Şekil 5.28’de verilmiştir.

Çizelge 5.52 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S değerleri

İşlem	K/S	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	6,0862	
50 W 5p	6,5184	6,7687
50 W 10p	7,0042	7,0232
50 W 15p	7,1669	7,4854
100 W 5p	7,62	8,0245
100 W 10p	8,0245	8,2429
100 W 15p	8,3017	8,483
130 W 5p	8,2709	8,4218
130 W 10p	8,4616	8,6576
130 W 15p	8,8245	8,8765



Şekil 5.28 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen K/S değerleri

5.2.5.2 Haslık değerleri

Yıkama haslığı

Çizelge 5. 53 Baskı sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (HP)

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	5	5	5	4	5	5	4
50 W 5p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 10p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 15p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 5p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 10p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 15p HP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5p HP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
130 W 10p HP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 15p HP	5	5	5	5	5	5	5

Çizelge 5.54 Baskı sonunda elde edilen yıkama haslık değerleri (AP)

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	5	5	5	4	5	5	4
50 W 5p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 10p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
50 W 15p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 5p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 10p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
100 W 15p AP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 5p AP	5	5	5	4-5	5	5	4-5
130 W 10p AP	5	5	5	5	5	5	5
130 W 15p AP	5	5	5	5	5	5	5

Sürtme haslığı**Çizelge 5.55** Baskı sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (HP)

İşlem	Sürtme Haslığı	
	Kuru	Yaş
İşlemsiz	3-4	3
50 W 5p HP	4	3-4
50 W 10p HP	4	3-4
50 W 15p HP	4	3-4
100 W 5p HP	4	3-4
100 W 10p HP	4	3-4
100 W 15p HP	4-5	4
130 W 5p HP	4	3-4
130 W 10p HP	4-5	4
130 W 15p HP	4-5	4

Çizelge 5.56 Baskı sonunda elde edilen sürtme haslık değerleri (AP)

İşlem	Sürtme Haslığı	
	Kuru	Yaş
İşlemsiz	3-4	3
50 W 5p AP	4	3-4
50 W 10p AP	4	3-4
50 W 15p AP	4	3-4
100 W 5p AP	4	3-4
100 W 10p AP	4	3-4
100 W 15p AP	4-5	4
130 W 5p AP	4	3-4
130 W 10p AP	4-5	4
130 W 15p AP	4-5	4

Işık haslığı**Çizelge 5.57** Baskı sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (HP)

İşlem	Işık Haslığı
İşlemsiz	6
50 W 5p HP	6
50 W 10p HP	6
50 W 15p HP	6
100 W 5p HP	6
100 W 10p HP	6
100 W 15p HP	6-7
130 W 5p HP	6
130 W 10p HP	6
130 W 15p HP	6-7

Çizelge 5.58 Baskı sonunda elde edilen ışık haslığı değerleri (AP)

İşlem	İşık Haslığı
İşlemsiz	6
50 W 5p AP	6
50 W 10p AP	6
50 W 15p AP	6
100 W 5p AP	6
100 W 10p AP	6
100 W 15p AP	6-7
130 W 5p AP	6
130 W 10p AP	6
130 W 15p AP	6-7

Boyamada olduğu gibi, atmosferik plazma işlemi y nl  kumaşların basılabilirliğini de olumlu yönde etkilemektedir. Hidrofilliği artan yüzeye baskı patının penetrasyonu kolaylaşmakta ve boyarmaddenin life nüfuz etme oranı artmaktadır.

Uygulanan gücün ve pasaj sayısının artması ile işlem etkinliği artmaktadır. Argon ve hava plazma arasındaki farkın fazla olmamasının sebebinin uzun buharlama süresinden ve baskı patında ıslatıcı madde bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Atmosferik plazma işlemi gören ve görmeyen kumaşların yıkama, sürtme, ışık haslıkları arasında çok belirgin bir fark olmamakla birlikte maksimum gücü ve pasaj sayısında işlem gören kumaşların haslıkları 0,5-1 puan arasında daha yüksek çıkmıştır. Bu durumun boyarmaddenin daha iyi bir şekilde penetre olmasından kaynakladığı düşünülmektedir.

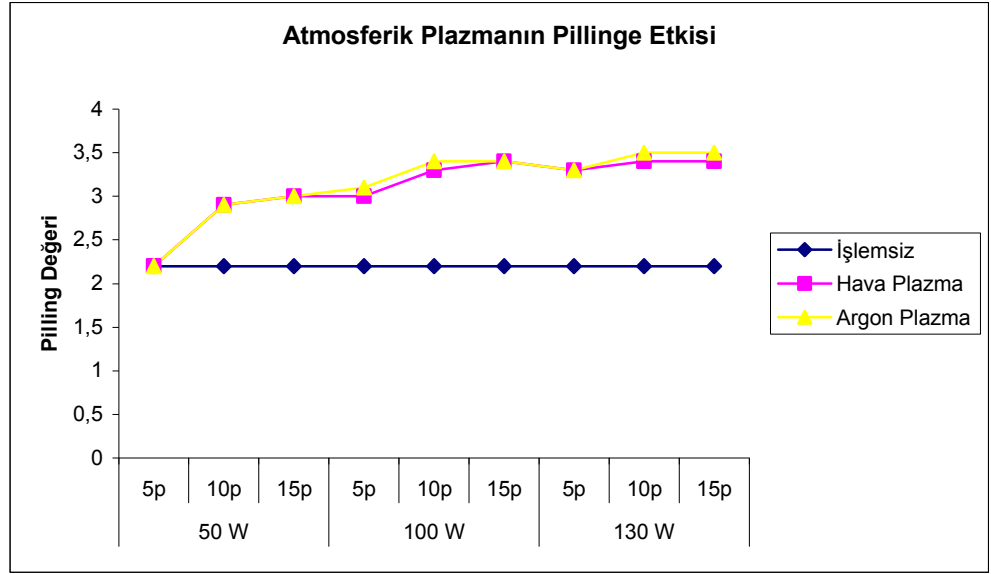
5.2.6 Pilling sonuçları

50, 100, 130 W güç altında 5, 10, 15 pasaj yapılan plazma işlemleri sonunda elde edilen pilling değerleri Çizelge 5.59 ve Şekil 5.29-5.30'da verilmiştir.

Çizelge 5.59 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen pilling değerleri

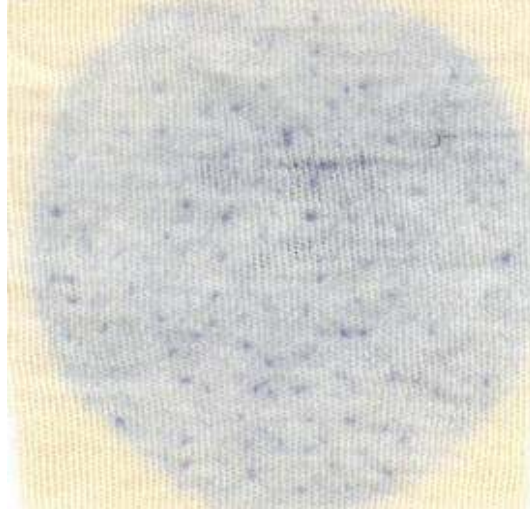
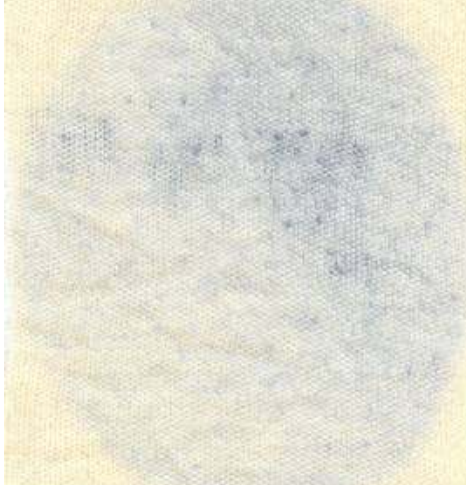
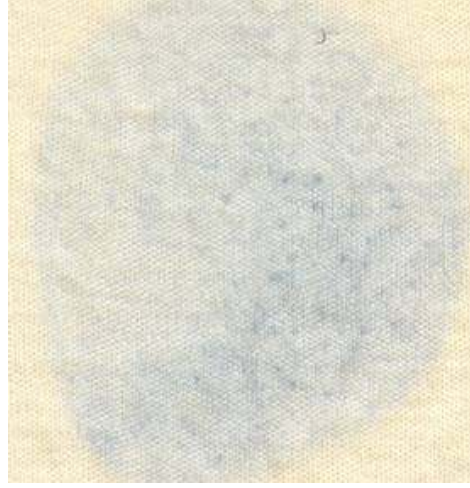
İşlem	Pilling Değeri	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	2,2	2,2
50 W 5p	2,2	2,2
50 W 10p	2,9	2,9
50 W 15p	3	3
100 W 5p	3	3,1
100 W 10p	3,3	3,4
100 W 15p	3,4	3,4
130 W 5p	3,3	3,3
130 W 10p	3,4	3,5
130 W 15p	3,4	3,5

Çizelge 5.59 ve Şekil 5.29-5.30'dan görüldüğü gibi, plazma işleminin yünlü örme kumaşların pillinglenme direncine pozitif bir etkisi olmaktadır. Oluşan pillinglerin dökülme hızları, oluşma hızlarından daha yüksek olmaktadır. Bunun sebebinin atmosferik plazmanın pilling oluşumuna sebep olan yüzey liflerinin yüzeyinde aşınma meydana getirip, liflerin kırılgenlıklarını artırmasından ve artan lif-lif kohezyonu sonunda liflerin yüzeye eskisine kıyasla daha zor çıkmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.29 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen pilling değerleri

Uygulanan gücün ve pasaj sayısının artması ile işlem etkinliğinin arttığı gözlenmiştir. Argon ve hava plazma arasında çok belirgin bir fark gözlenmemiştir.

**a****b****c**

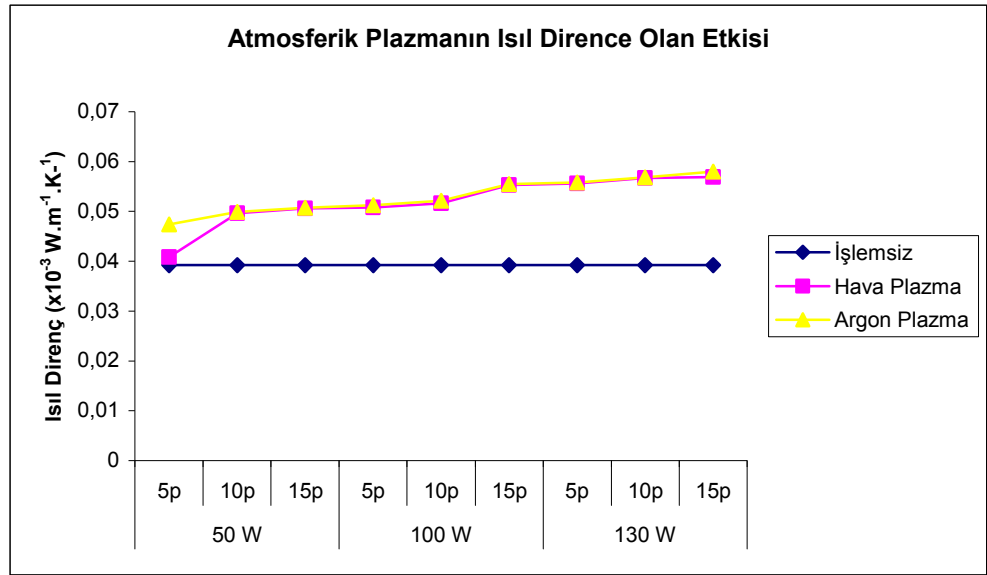
Şekil 5. 30 a) İşlem görmemiş kumaş b) 130W 15p HP c) 130W 15p AP işlem gören numunelere ait pilling görüntüleri

5.2.7 Termal konfor sonuçları

Yünlü kumaşlara ait ısı direnç ve ısı iletkenlik değerleri Çizelge 5.60-5.61 ve Şekil 5.31-5.32’de verilmektedir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, uygulanan gücün ve pasaj sayısının artması ile ısı direnç artarken, ısı iletkenlik azalmaktadır. Plazma işlemi gören kumaşların yalıtım özelliği işlem görmeyen kumaşa kıyasla daha yüksektir. Kumaşların termal özellikleri büyük oranda yapılarında barındırabildikleri hava ile orantılıdır. Daha önce de belirtildiği gibi, atmosferik plazma işlemi ile yüzeyde aşınma meydana gelmekte, pürüzlülük ve kumaş yapısında tutulan hava miktarı artmaktadır. Yapıda tutulan hava, iyi bir yalıtım ortamı oluşturmakta ve ısı kaybını önlemektedir. Bu durumda kumaşın ısı direnci artarken, ısı iletkenliği azalmaktadır. Kullanılan gaz dikkate alındığında, argon plazma hava plazmadan daha etkili bulunmuştur.

Çizelge 5.60 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısı direnç değerleri

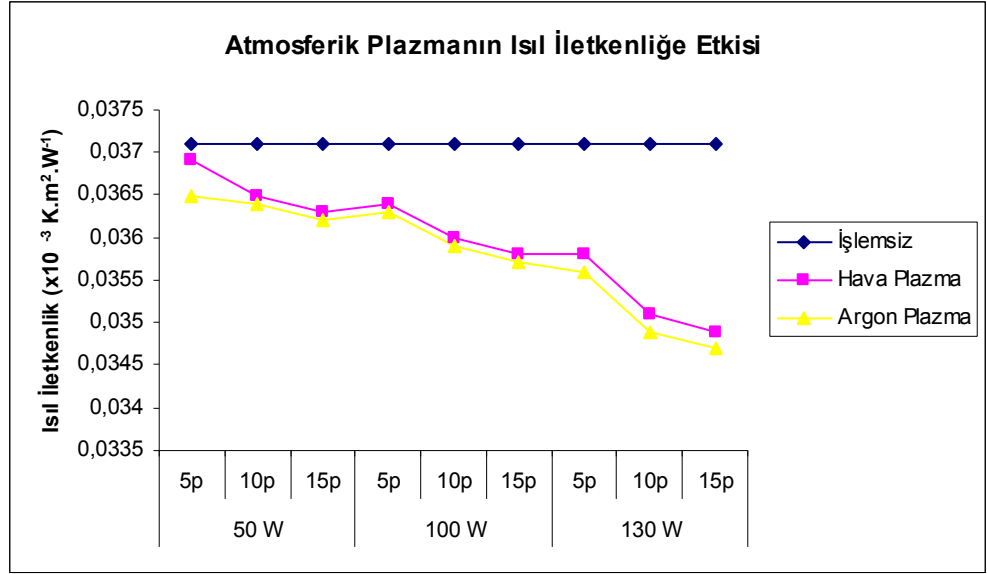
İşlem	Isı Direnç ($\times 10^{-3} \text{ W.m-1.K}^{-1}$)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	3,92E-02	3,92E-02
50 W 5p	4,08E-02	4,74E-02
50 W 10p	4,96E-02	4,99E-02
50 W 15p	5,06E-02	5,07E-02
100 W 5p	5,08E-02	5,12E-02
100 W 10p	5,16E-02	5,21E-02
100 W 15p	5,53E-02	5,55E-02
130 W 5p	5,56E-02	5,58E-02
130 W 10p	5,67E-02	5,68E-02
130 W 15p	5,69E-02	5,80E-02



Şekil 5.31 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısı direnç değerleri

Çizelge 5.61 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısı iletkenlik değerleri

İşlem	Isıl İletkenlik (x10 ⁻³ K.m2.W ⁻¹)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	3,71E-02	3,71E-02
50 W 5p	3,69E-02	3,65E-02
50 W 10p	3,65E-02	3,64E-02
50 W 15p	3,63E-02	3,62E-02
100 W 5p	3,64E-02	3,63E-02
100 W 10p	3,60E-02	3,59E-02
100 W 15p	3,58E-02	3,57E-02
130 W 5p	3,58E-02	3,56E-02
130 W 10p	3,51E-02	3,49E-02
130 W 15p	3,49E-02	3,47E-02



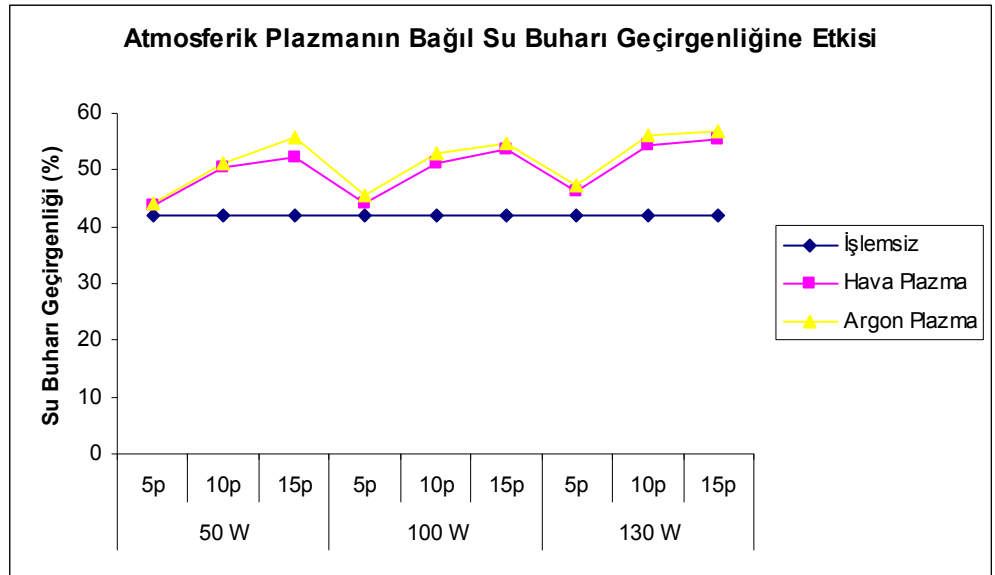
Şekil 5.32 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ısı iletkenlik değeri

5.2.8 Bağlı su buharı geçirgenliği sonuçları

Yünlü kumaşlara ait bağlı su buharı geçirgenlik değeri Çizelge 5.62 ve Şekil 5.33'de verilmektedir. Çizelge 5.62 ve Şekil 5.33'den görüldüğü gibi, uygulanan gücün ve işlem süresinin artması ile atmosferik plazma işlemi sonunda numunelerin su buharı geçirgenliği artmaktadır. Bunun nedeni atmosferik plazma işlemi sonunda modifiye olan yüzeyin, enerjisinin artması ve kapılar basıncın azalmasıdır. Kullanılan gaz göz önüne alındığında argon plazma daha etkili bulunmuştur.

Çizelge 5.62 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen bağıl su buharı geçirgenliği değerleri

İşlem	Su Buharı Geçirgenliği (%)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	41,97531	41,97531
50 W 5p	43,67816	44
50 W 10p	50,61728	51,23457
50 W 15p	52,08333	55,76923
100 W 5p	44,04762	45,67901
100 W 10p	51,33333	52,97619
100 W 15p	53,62319	54,7619
130 W 5p	46,15385	47,4359
130 W 10p	54,34783	56
130 W 15p	55,55556	56,67



Şekil 5.33 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen bağıl su buharı geçirgenliği değerleri

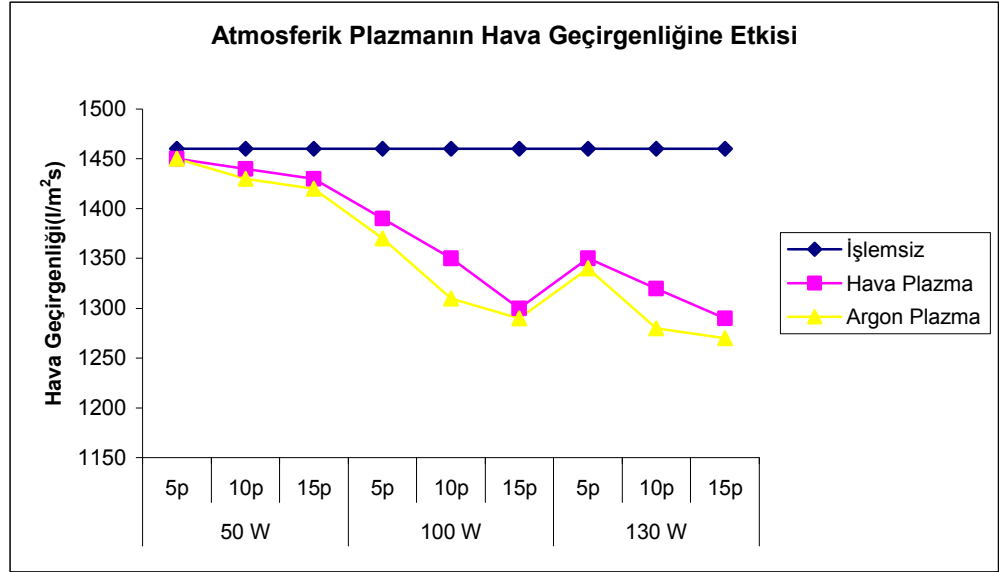
5.2.9 Hava geçirgenliği sonuçları

Yünlü kumaşlara ait hava geçirgenliği değeri Çizelge 5.63 ve Şekil 5.34’de verilmektedir. Sonuçlardan gözlemlendiği gibi, atmosferik plazma işlemleri sonunda, hava geçirgenlik değeri düşmektedir. Isıl geçirgenlik ve ısı direnç değeri açıklanmış gibi, atmosferik plazma işlemleri sonunda kumaşın yapısında hava tutma kapasitesi artırılmakta ve hava geçirgenlik değeri azalmaktadır.

İşlem gücünün ve pasaj sayısının artması ile hava geçirgenliği azalmaktadır. Kullanılan gaz dikkate alındığında argon plazma daha etkili bulunmuştur.

Çizelge 5.63 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen hava geçirgenliği değeri

İşlem	Hava Geçirgenliği (l/m ² s)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	1460	1460
50 W 5p	1450	1450
50 W 10p	1440	1430
50 W 15p	1430	1420
100 W 5p	1390	1370
100 W 10p	1350	1310
100 W 15p	1300	1290
130 W 5p	1350	1340
130 W 10p	1320	1280
130 W 15p	1290	1270



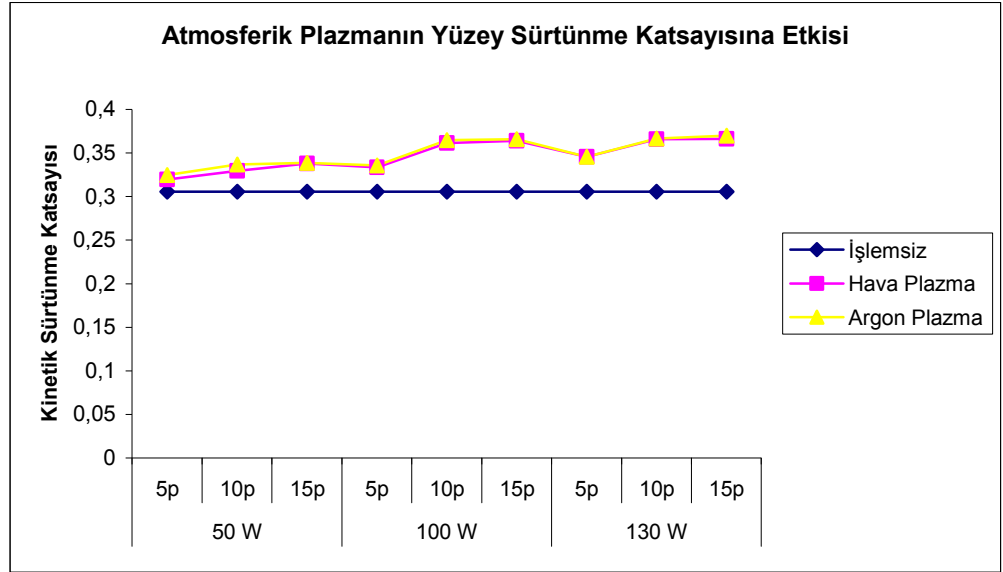
Şekil 5.34 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen hava geçirgenliği değerleri

5.2.10 Yüzey sürtünme katsayısı sonuçları

Yünlü kumaşlara ait yüzey sürtünme katsayısına ilişkin değerler Çizelge 5.64 ve Şekil 5.35’de verilmektedir. Sonuçlardan da açık bir şekilde görüldüğü gibi atmosferik plazma işlemi sonunda kinetik sürtünme katsayısı artmaktadır. İşlem süresinin ve uygulanan gücün artmasıyla sürtünme katsayısı, aşınma etkisine bağlı olarak artmaktadır. Kullanılan gaz dikkate alındığında, çok belirgin bir fark gözlenmese de argon plazma daha etkili bulunmuştur.

Çizelge 5.64 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen sürtünme katsayısı değerleri

İşlem	Sürtünme Katsayısı	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	0,3056	
50 W 5p	0,3196	0,3247
50 W 10p	0,3293	0,3368
50 W 15p	0,3379	0,3387
100 W 5p	0,3335	0,3355
100 W 10p	0,3615	0,3648
100 W 15p	0,3640	0,3657
130 W 5p	0,3455	0,3457
130 W 10p	0,3657	0,3665
130 W 15p	0,3661	0,3697



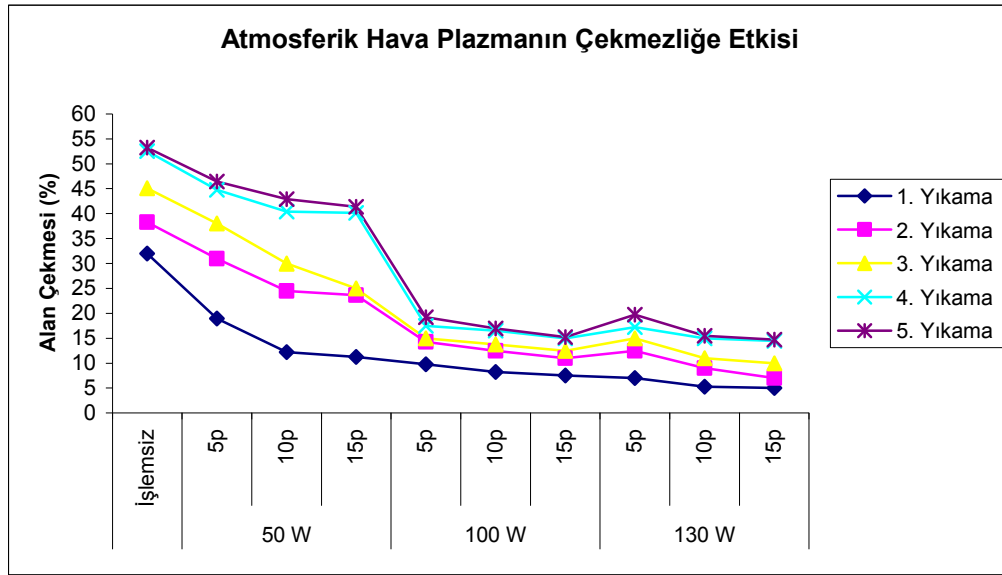
Şekil 5.35 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen kinetik sürtünme katsayısı değerleri

5.2.11 Çekmezlik sonuçları

50, 100, 130 W güç altında 5, 10, 15 pasaj yapılan plazma işlemleri sonunda elde edilen çekmezlik değerleri Çizelge 5.65-5.66 ve Şekil 5.36-5.37’de verilmiştir.

Çizelge 5.65 Hava plazma sonunda elde edilen % boyut değişim değerleri

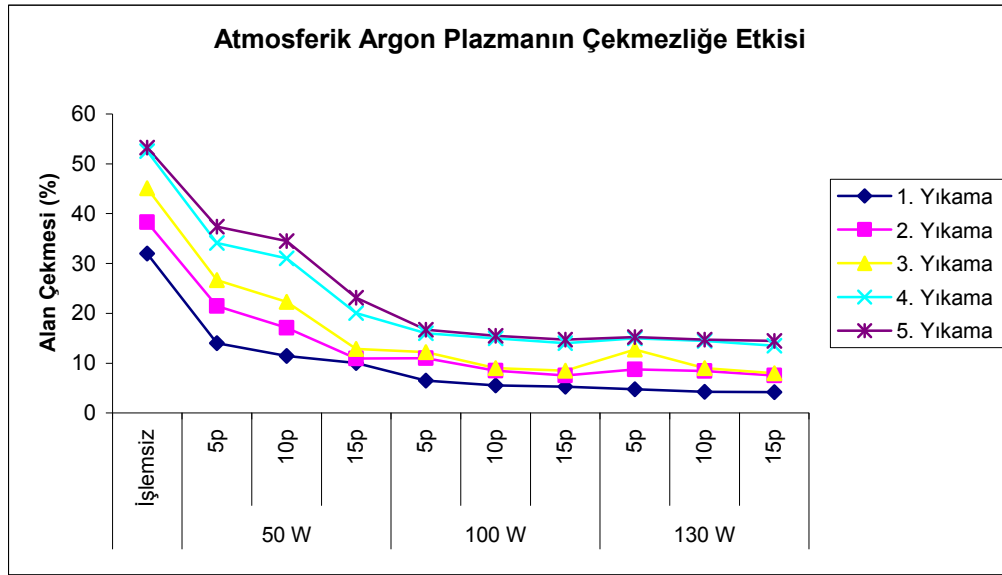
İşlem	1. Yıkama	2. Yıkama	3. Yıkama	4. Yıkama	5. Yıkama
İşlemsiz	31,95	38,26	45,06	52,56	53,24
50 W 5p HP	19	30,93	38	44,74	46,45
50 W 10p HP	12,19	24,53	30	40,36	42,92
50 W 15p HP	11,24	23,69	25	40,16	41,37
100 W 5p HP	9,75	14,25	15	17,5	19,25
100 W 10p HP	8,25	12,5	13,75	16,5	17
100 W 15p HP	7,5	11	12,5	15	15,25
130 W 5p HP	7	12,5	15	17,25	19,75
130 W 10p HP	5,25	9	11	15	15,5
130 W 15p HP	5	7	10	14,5	14,75



Şekil 5.36 Hava plazma sonunda elde edilen % boyut değişim değerleri

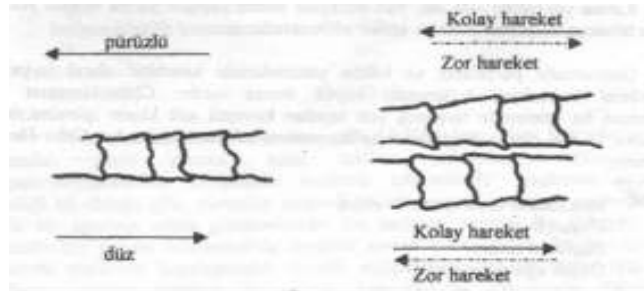
Çizelge 5.66 Argon plazma sonunda elde edilen % boyut değişim değerleri

İşlem	1. Yıkama	2. Yıkama	3. Yıkama	4. Yıkama	5. Yıkama
İşlemsiz	31,95	38,26	45,06	52,56	53,24
50 W 5p AP	14,02	21,5	26,71	34,07	37,35
50 W 10p AP	11,46	17,11	22,3	30,99	34,45
50 W 15p AP	10,01	10,95	12,83	20,05	23,15
100 W 5p AP	6,5	11	12,25	16	16,75
100 W 10p AP	5,5	8,5	9	15	15,5
100 W 15p AP	5,3	7,5	8,5	14	14,75
130 W 5p AP	4,75	8,75	12,75	15	15,25
130 W 10p AP	4,25	8,4	9	14,5	14,75
130 W 15p AP	4,2	7,5	8	13,5	14,5



Şekil 5.37 Argon plazma sonunda elde edilen % boyut değişim değerleri

Yün, pulcuk üst yüzey yapısı nedeniyle keçeleşme eğilimindedir. Çekme ve keçeleşme için gerekli olan bu mutlak eğilim, tekstil mamulleri için kullanım sırasında istenmeyen bir özelliktir. Yünün keçeleşmesine neden olan faktörler; pul tabakasının varlığı, yünün kimyasal yapısı ve liflerde esneme büzüşme ve tekrar eski haline dönebilme yeteneği olarak sınıflandırabilmektedir.



Şekil 5.38 Yün liflerinin keçeleşme özelliği

Pul tabakasının keçeleşmeye olan etkisi, kökten uca veya uçtan köke farklı sürtünme dirençleri nedeniyle, liflerin sadece bir yönde hareket etmelerine neden olmaktadır. Buna göre her iki yöndeki sürtünme dirençleri arasındaki farklılığın, liflerin keçeleşme yeteneği hakkında bir değer oluşturması gerektirmektedir. Bu değere “yönlenmiş sürtünme etkisi” denilmekte ve aşağıda belirtildiği şekilde tespit edilmektedir.

$$\text{Yönlenmiş sürtünme etkisi} = \text{Uçtan köke sürtünme katsayısı} - \text{Kökten uca sürtünme katsayısı (DFE)}$$

Keeleşmeyi yalnızca pul tabakasının varlığı ve DFE değerı ile açıklamak yeterli değildir. Keçeleşme anında ynn yapısını oluşturan keratin kimyasal değişime uğramaktadır. İşlem anında ynn yapısındaki köprü bağlarının kopması ve lifin plastiki şekil verilebilecek hale gelmesi keeleşmede önemli rol oynamaktadır.

Yn liflerinin tek yönlü ilerlemeleri, keçeleşme işlemi sırasında sıkışıp bzştkleri yerden fırsat buldukları anda esneyip eski durumlarına geri dönebilme yeteneklerine bağlıdır. Bu da içinde bulundukları ortamın koşullarına bağlıdır.

Keçeleşme sonucu çekme yalnız yn ve yn karışımı kumaşlarda, ynn özel morfolojik yapısı gereği ortaya çıkmaktadır. Keçeleşme sonucu oluşan boyut değişimlerini önlemek ancak keçeleşmezlik bitim işlemleri ile mümkün olmaktadır.

Keçeleşmezlik bitim işlemleri ile pul tabakası kısmen veya tümüyle uzaklaştırılmakta, keskin pul uçları krleştirilmekte veya liflerin yüzeyi çeşitli polimerlerle örtülerek pul tabakası etkisiz hale getirilmiş olmaktadır(oban, 1999). Bu amaçla kullanılan farklı yöntemler bulunmakla birlikte, bu yöntemlerin su tüketimi ve kimyasal atık açısından

birçok sakıncası vardır. Su ve kimyasal madde gereksinimi olmayan atmosferik plazma işlemi, yünlü mamullerin çekme direncinin geliştirilmesi için kullanılan en ekolojik yöntemdir.

Yukarıda bahsedildiği gibi, plazma işlemi sonunda yün liflerinin yüzey özellikleri değişmektedir. Atmosferik plazma işlemi sonunda elde edilen keçeleşmezliğin, yeni hidrofil grupların oluşmasından, yüzeydeki hidrofob tabakanın kısmen uzaklaşmasından ve yüzeydeki pulcukların plazmanın aşındırıcı etkisi ile eskisine kıyasla daha yuvarlak bir hal almasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

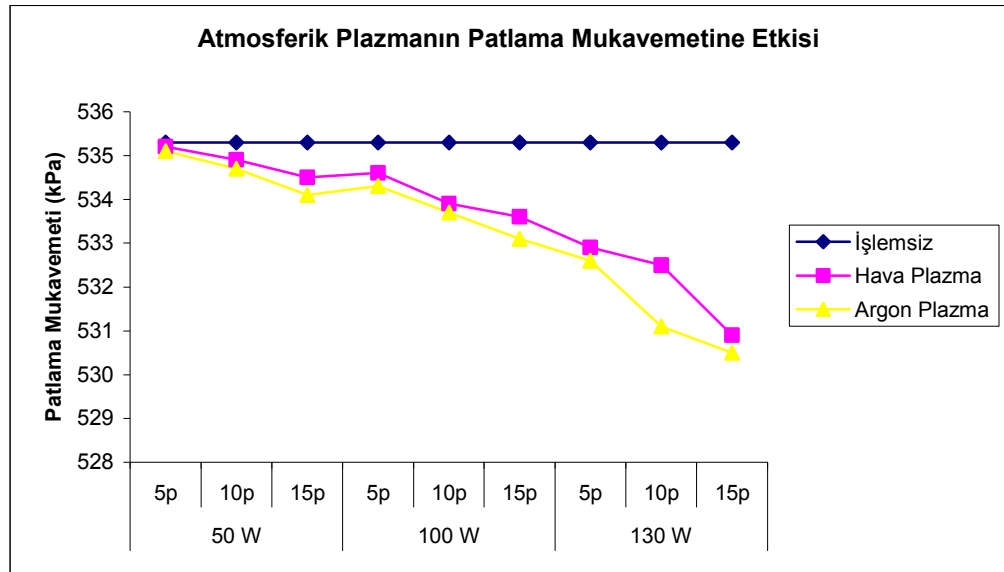
Çizelge 5.65-5.66 ve Şekil 5.36-5.37’de görüldüğü gibi, plazma işlemi gören kumaşların çekme oranları işlem görmeyen kumaşa kıyasla düşüktür. Uygulanan gücün ve işlem süresinin artması ile elde edilen çekmezlik değerleri geliştirilmiştir. Kullanılan gaz dikkate alındığında, argon plazma daha etkili bulunmuştur.

5.1.12 Patlama mukavemeti sonuçları

Atmosferik plazma işleminin örme kumaşların kopma mukavemetine ne oranda etkisi olduğunu belirlemek amacıyla yapılan test sonuçları Çizelge 5.67 ve Şekil 5.39’da verilmektedir. Sonuçlardan da açık bir şekilde görüldüğü gibi atmosferik plazma işlemi sonunda her iki plazma işlemi sonunda patlama mukavemetinde önemli bir azalma meydana gelmemektedir. Bunun sebebinin işlemin sadece yüzeyde etkili olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.67 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ham yünlü kumaşa ait patlama mukavemeti değerleri

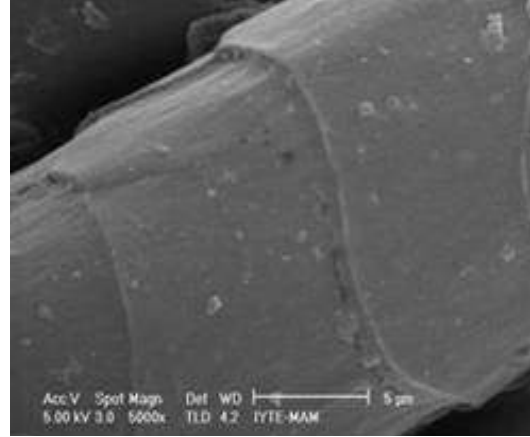
İşlem	Patlama Mukavemeti (kPa)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz	535,3	
50 W 5p	535,2	535,1
50 W 10p	534,9	534,7
50 W 15p	534,5	534,1
100 W 5p	534,6	534,3
100 W 10p	533,9	533,7
100 W 15p	533,6	533,1
130 W 5p	532,9	532,6
130 W 10p	532,5	531,1
130 W 15p	530,9	530,5



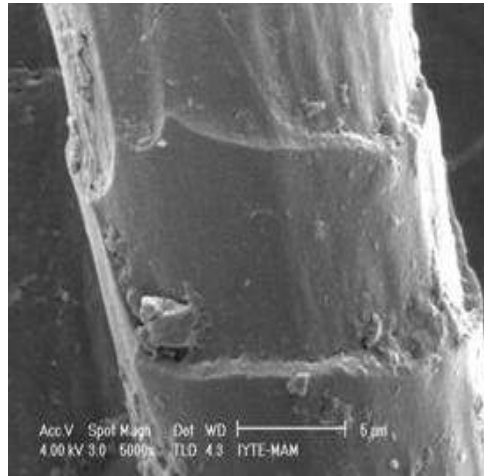
Şekil 5.39 Hava ve argon plazma sonunda elde edilen ham yünlü kumaşa ait kopma mukavemet değerleri

5.2.13 SEM

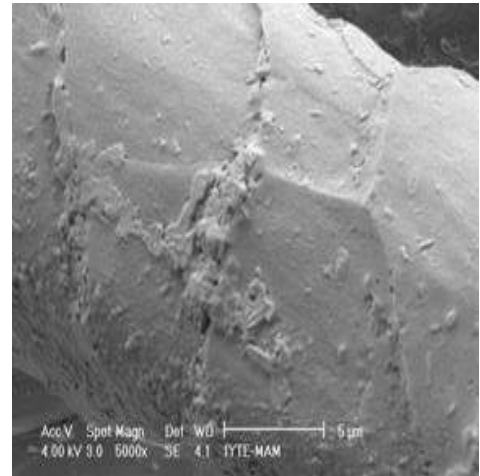
Yüzeyde meydana gelen modifikasyonun görsel olarak değerlendirebilmesi amacıyla işlem görmüş ve görmemiş yüzeylerin SEM fotoğrafları çekilmiştir.



a



b



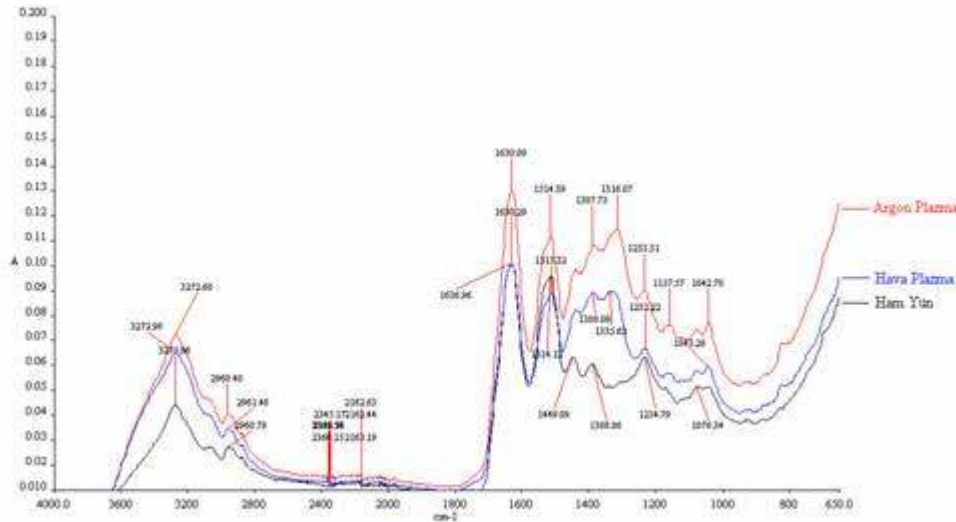
c

Şekil 5.40 a) İşlem görmemiş b) 130W 15p HP c) 130W 15p AP işlem görmüş numunelere ait SEM görüntüleri

Şekil 5.40'dan da açık bir şekilde görüldüğü gibi, atmosferik plazma işlemi sonunda yün liflerinin yüzeyinde oyuklar, mikro çatlaklar ve pulcukların uçlarında aşınma-törpülenme-yuvarlanma meydana gelmektedir.

Görüntülerden de açık bir şekilde görüldüğü üzere argon plazma daha etkilidir. Bu görüntüler ile atmosferik argon plazmanın daha iyi hidrofilite, boyanabilirlik, basılabilirlik, çekmezlik ve konfor değerlerine sahip olduğu bir kez daha kanıtlanmış olmaktadır.

5.2.14 FTIR-ATR



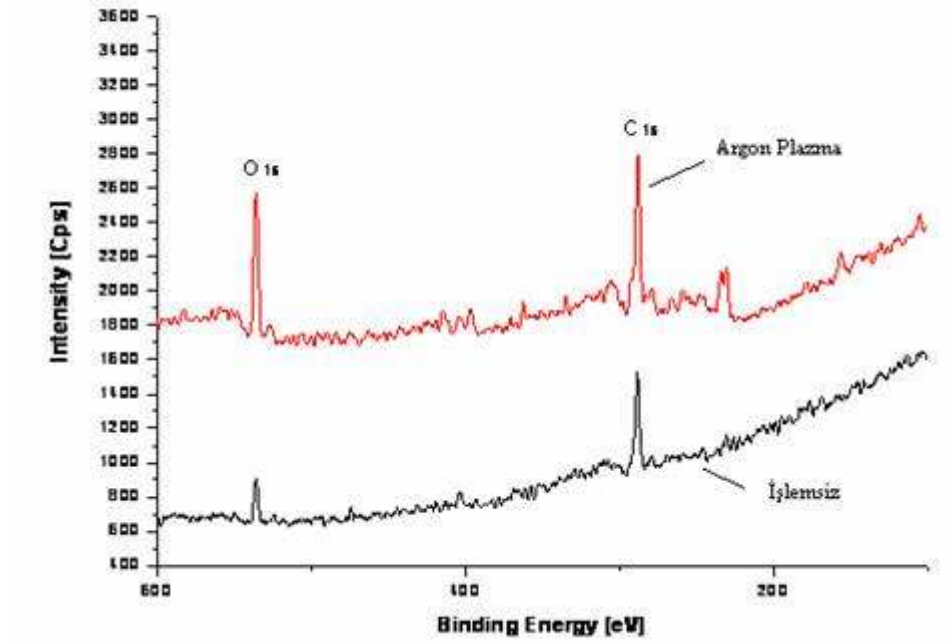
Şekil 5.41 İşlem görmemiş, 130W 15p HP ve 130W 15p AP işlem görmüş numunelere ait FTIR-ATR spektrumları

Yünlü kumaşa ait spektrumunda 3262 cm^{-1} , 3060 cm^{-1} ve 2922 cm^{-1} 'deki pikler, O-H, N-H ve C-H titreşimlerini; 1670 cm^{-1} amid I, 1540 cm^{-1} civarı amid II ve 1270 cm^{-1} civarı amid III titreşimlerini ifade etmektedir (Hsieh et al., 2004).

Spektrumundan da görüldüğü gibi, $1076,36\text{ cm}^{-1}$ ve $1042,70\text{ cm}^{-1}$ 'de iki pik bulunmaktadır. Plazma işlemi sonunda $1042,70$ 'deki pikin şiddeti artmaktadır. 1040 cm^{-1} 'deki band sistin bağlarının (Cy-S-S-Cy) oksidasyonu sonucu oluşan sisteik asidin (Cy-SO₃) S-O gerilme titreşimini ifade etmektedir. Aynı şekilde $1157,57$ 'de yeni oluşan pik de, plazma işlemi sonunda sisteik asit gruplarının ortaya çıktığını göstermektedir (Kim and Lewis, 2002, Hirase et al., 2004). Yüzeyde sisteik asit gruplarının oluşması yüzeyin aktive olduğunu göstermektedir. Bu durum, yün liflerindeki hidrofilite, boyanabilirlik ve basılabilirliğin artmasını desteklemektedir.

5.2.15 XPS (ESCA)

Plazma etkisi ile yüzeyde fonksiyonel gruplar oluşmakta ve bu sayede yüzeyin kimyasal bileşimi değişmektedir. Çizelge 5.68'den de görüldüğü gibi Karbon içeriği %77'den %64,2'ye düşmüştür. Karbon oranındaki artışın plazmanın aşındırma etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Wakida et al., 1993; Sun and Stylos, 2006). Şekil 5.42'den görüldüğü gibi, işlem görmemiş ve Argon plazma işlemi görmüş numune arasında önemli bir fark vardır. 284.2 eV 'daki pik -CH pikini, 288.02 'deki pik C=O pikini, 291 eV 'daki pik ise -COO- pikini karakterize etmektedir. Karboksilik asit miktarındaki artış, yünün yüzeyinde bulunan hidrokarbon zincirlerinin oksidasyonundan kaynaklanmaktadır (Wakida et al., 1993; Thomas et al., 2000; Rybicki et al., 2000).



Şekil 5.42 İşlem görmemiş ve 130 W 15p AP işlemi görmüş numunelere ait XPS (ESCA) spektrumları *

* 230.8 ve 234.5 eV'deki pikler molibdenden yapılmış numune tutucusundan kaynaklanmaktadır.

Spektrumdan görüldüğü gibi, oksijen piklerinin yoğunluğu, argon plazma işlemi gören numunede oldukça fazladır. Oksijen içeriği %15.5'ten %31.2'ye; O/C oranı ise 0.2'den 0.48'e yükselmiştir. Bu artışın F tabakasındaki hidrokarbonların argon plazma etkisi ile kısmi oksidasyonu sonucu oluştuğu düşünülmektedir (Wakida et al., 1993; Molina et al., 2002; Jovancic et al., 2003; Sun and Stylos, 2006;).

Çizelge 5.68 İşlem görmemiş, 130W 15p AP işlem görmüş numunelere ait yüzey kimyasal bileşim oranları

İşlem	C	O	O/C
İşlemsiz	77	15,5	0,2
130 W 15p Argon Plazma	64,2	31,2	0,48

Yüzeyde oksijen oranının artması, yün liflerinin yüzey enerjisinin artmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda hidrofilete, kapilarite, boyanabilirlik, basılabilirlik, kapilaritesinin artmasına neden olmaktadır.

6. SONUÇ

Atmosferik plazmanın pamuklu ve ynl kumaşlara olan etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Atmosferik plazma ham pamuklu kumaşların yüzeyinde aşınma etkisi ile mikro porların, çatlakların ve kanalların oluşmasını sağlayarak hidrofilitenin, kapilaritenin, yüzey enerjisinin, yüzey sürtünme katsayısının artmasını sağlarken, mukavemette önemli azalmaya neden olmamıştır. Hidrofob olan ham kumaşın hidrofilite değeri 1 sn'ye, temas açısı 107,8°'den 0°'a, düşmüş, kapilarite değeri ise 9,2 cm'ye yükselmiştir. Yüzey sürtünme katsayısı ise, 0,2114'den 0,2415'e yükselmiştir. Kopma mukavemeti ham kumaşlar için 482,6 N'dan 480,2 N'a düşmüştür.

Ağartılmış pamuklu kumaşlarla yapılan denemeler sonunda ise atmosferik plazma işlemi sonunda aktive olan yüzey EDA ve TETA bağlayabilme yeteneği kazanmış ve pamuklu kumaşların asit boyarmaddeleri ile boyanması sağlanmıştır. K/S değeri EDA için 0,7208'den 1,2344'e; TETA için 1,4679'a yükselmiştir.

Kumaşların estetik özelliklerini önemli ölçüde etkileyen pilling, iplik yapısındaki liflerin mekanik etkiler sonucu yüzeye çıkıp, birbirine bağlanması ile oluşmaktadır. İşlem sonunda, pilling değerleri 1,35'ten 4,7'ye yükselmiştir.

Kumaşın ısıl konfor özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan ısıl direnç değeri $0,01284 (x10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$ 'ten $0,01540 (x10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$ 'a yükselirken, ısıl iletkenlik değeri $0,04474 (x10^{-3} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1})$ 'ten $0,04048 (x10^{-3} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1})$ 'e düşmüştür.

Kumaşın konfor özelliklerindeden olan bağıl su buharı geçirme değeri % 50,55'den % 58,75'e, hava geçirgenliği değeri, 342 l/m²s'den 333 l/m²s'ye düşmüştür.

Yüzey sürtünme katsayısı, 0,26812den 0,2743'e yükselmiştir. Kopma mukavemeti 501,9'dan 500'e düşmüştür.

Yapılan SEM analizlerinde plazma işlemi sonunda yüzeyde aşınma meydana geldiği gözlenmiştir. Elde edilen etki FTIR-ATR ve XPS sonuçları ile desteklenmektedir.

Ham yünlü kumaşlarla yapılan çalışmalarda ise, hidrofob olan ham kumaşın hidrofilite değeri 1 sn'ye, temas açısı 123,51°'den 0°'a, düşmüş, kapilarite değeri ise 25 cm'ye yükselmiştir.

Atmosferik plazmanın boyanabililiğe olan etkisini belirlemek amacıyla yapılan boyama işlemlerinde üç farklı asit boyarmaddesi kullanılmıştır. Zayıf asidik ortamda yapılan boyalamalarda K/S 12,118'den 21,9786'ya; orta kuvvetli asidik ortamda yapılan boyamalarda 9,1687'den 11,5393'e; kuvvetli asidik ortamda yapılan boyamalarda ise 11,0222'den 12,2389'a yükselmiştir. Atmosferik plazmanın zayıf asidik ortamda yapılan boyamalara daha fazla etkisinin olduğu belirlenmiştir.

Atmosferik plazmanın yünlü kumaşların asit boyarmaddeleri ile basılabilirliğine olan etkini değerlendirmek amacıyla yapılan çalışmalarda ise K/S değeri 6,0862'den 8,8765'e yükselmiştir. Buradaki artışın boyamaya göre daha az olmasının sebebinin buharlama süresinin fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yünlü kumaşların pilling değerlerinin 2,2'den 3,5 yükseldiği gözlenmiştir.

Kumaşın ısı konfor özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan ısı direnç değeri ısı direnç değeri $0,0392 (x10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$ 'den $0,058 (x10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$ 'e yükselirken, ısı iletkenlik değeri $0,371 (x10^{-3} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1})$ 'den $0,0347 (x10^{-3} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1})$ 'ye düşmüştür.

Kumaşın konfor özelliklerindeden olan bağıl su buharı geçirme değeri % 41,97'den % 56,67'ye, hava geçirgenliği değeri, $1640 \text{ l/m}^2\text{s}$ 'den $1270 \text{ l/m}^2\text{s}$ 'ye düşmüştür.

Yüzey sürtünme katsayısı, 0,3056'dan 0,3697'ye yükselmiştir.

Özellikle yünlü kumaşlar için önemli sorunlardan birisi olan keçeleşme eğilimi, atmosferik plazma sonunda azaltılmıştır. Kumaşların çekme değeri 5 yıkama sonunda % 53,24'den % 14,5'e düşmüştür.

Patlama mukavemeti ise, 535,3 kPa'dan 530 kPa'a düşmüştür.

Yapılan SEM analizlerinde plazma işlemi sonunda yüzeyde aşınma meydana geldiği gözlenmiştir. Elde edilen etki FTIR-ATR ve XPS sonuçları ile desteklenmektedir.

7. ÖNERİLER

Tez kapsamında tasarlanan ve kullanılan atmosferik plazma cihazının açık en kontinü bir şekilde çalışılabilmesi, su ve kimyasal madde gereksiniminin olmaması, işlemin atmosferik koşullar altında gerçekleştirilebilmesi, enerji ve zaman tasarrufu sağlaması gibi avantajları olduğu bilinmektedir.

Bu cihazın endüstriyel uygulamalar için kullanılabilecek şekilde yeniden tasarlanmasının tekstil sanayisi için önemli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Bunun yanında, tez çalışması sırasındaki uygulamalarda kullanılamayan monomer tankının aktif hale getirilmesi ile atmosferik koşullar altında plazma polimerizasyonu gerçekleştirilmesinin gerek literatür gerekse endüstriyel uygulamalar açısından önemli bir adım olacağı düşünülmektedir.

Çalışmanın diğer doğal lifler için de yapılmasının atmosferik plazmanın etkinliğinin gösterilmesi açısından önemli olduğu ve yüzey modifikasyonunun etkisinin artırılması amacıyla diğer fizikokimyasal veya biyokimyasal yöntemlerle kombine işlemlerin yapılmasının faydalı olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abbott, G.M., 1997, The Corona Treatment of Cotton Part I: Sliver Cohesion, *Textile Research Journal*, February, p.141-144

Akan, T., 2006, Maddenin 4. Hali Plazma ve Temel Özellikleri, *Elektronik Çağdas Fizik Dergisi*, 4. Sayı

Akovalı, G., Takrouri F., 1991, Studies on Modification of Some Flammability Characteristics by Plasma. II. Polyester Fabrics, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 42, p. 2717–2725

Anelise, E., Miyazaki, K., Hisada, K., Hori T., 2004, Photo-Catalyst Activity of Hydroxy Apatite -Titania Coated onto Fabrics Grafted by Electron Beam Irradiation, *Radiation Physics and Chemistry* , p.205-210.

Atağ S., "Laser Nedir", 1984, *Tübitak Bilim Teknik Dergisi*, Tem., sf. 2.

Alisch, M., Feuerhack, A., Mueller, H., Mensak, B., Andreus, J., Zimmermann, W., 2004, Biocatalytic Modification Of Polyethylene Terephthalate Fibres By Esterases From Actinomycete Isolates, *Biocatal Biotransform*, Vol. 22, No. 5, p.347–351

Belino N.J.R., Nunes M., Geraldés M.J., 2005, Increasing Comfort Factors with Corona Plasma Treatment, AUTEX 2005, 27-29 June 2005, Portoroz Slovenia

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Benerito R. R., Ward T. L., Soignet D. M., Hinojosa O., 1981, Modifications of Cotton Cellulose Surfaces by Use of Radiofrequency Cold Plasmas and Characterization of Surface Changes by ESCA, *Textile Research Journal*, Vol. 51, p. 224–232

Benkovic Ryu J., S.C., Golob V., Thomas H., 2005, The Dyeing Characteristics of Corona Treated Wool Fabric, 5th World Textile Conference AUTEX 2005, 27-29 June 2005, Portoroz Slovenia

Berlin, R.E., Hayes, R.L., Mutsaerts, G., 1983, Electrical-Discharge Treatment of Wool at Atmospheric Pressure, *Journal of Textile Institute*, Vol. 4, p.191–195

Buschle-Diller, G., Radhakrishnaiah, R., Freeman, H., Zeronian, S.H., 2001, Environmentally Benign Preparatory Processes, Introducing a Closed-Loop System Annual Report

Buschle-Diller, G., Yang, X.D., 2001, Enzymatic Bleaching Of Cotton Fabric with Glucose Oxidase, *Textile Research Journal*, Vol. 71, No.5, p.388-394

Cai, Z., Hwang, Y.J., Park, Y., Zhang, C., McCord, M., Qui, Y., 2002, Preliminary Investigations of Atmospheric Pressure Plasma-Aided Desizing for Cotton Fabrics; *AATCC Review*, December, p.18-21

Cai, Z., Qiu, Y., Hwang, Y. J., Zhang, C., McCord, M., 2003, The Use of Atmospheric Pressure Plasma Treatment in Desizing PVA on Viscose Fabrics, *Journal of Industrial Textiles*, Vol. 32, p.223-232

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Cai, Z., Qiu, Y., 2006, The Mechanism of Air/Oxygen/Helium Atmospheric Plasma Action on PVA, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 99, p.2233–2237

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.

Carlos, B., Georg, Gübitz, M., Cavaco-Paulo, A., 2003, Laccases to Improve the Whiteness in a Conventional Bleaching of Cotton, *Macromol. Mater. Eng.* , Vol. 288, No.10, p.807–810

Carneiro, N., Souto, A.P., Silva, E., Marimba, A., Tena, B., Ferreira, H., Magalhães, V., 2001, Dyeability of Corona-treated fabrics, *Coloration Technology*, Vol. 117, No.5, p.298-302

Chaivan P., N., Boonyawan D., Suanpoot P., Vilaithong T., 2005, Low-temperature plasma treatment for hydrophobicity improvement of silk, *Surface & Coatings Technology* Vol. 193, p.356– 360

Campagne C., Leroux F., Perwuelz A. ve Catel C., 2005, Deposition of Fluorocarbon Polymer by Atmospheric Plasma Treatment, 5th World Textile Conference AUTEX 2005, 27-29 June, Portoroz Slovenia.

Chan, C., 1994, Polymer Surface Modification and Characterization, Hanser/Gardner Publications, Inc., New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Chen Y., Lin H., Ren Y., 2004, Study on Bombyx mori silk treated by oxygen plasma, *Zhejiang Univ SCI*, Vol. 5, No.8, p.918–922

Chi-wai K., Kwong C., Yuen Chun-wah M., 2004, The possibility of low-temperature plasma treated wool fabric for industrial use, *Autex Research Journal*, Vol. 4, No1

Choi, J., H., Lee, E.S., Baik, H.K., Lee, S. J., Song, K.M., Lim, Y. S., 2005, Analysis of Polymer Surface Treated by Dielectric Barrier Discharge, *Plasma Sources Sci. Technology*, Vol.14, p.363–367

Çoban, S., 1999, Genel Tekstil Terbiyesi ve Bitim İşlemleri, E.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, İZMİR

Dai, X.J., Kviz Mr.L., 2001, Study of Atmospheric and Low Pressure Plasma Modification on the Surface Properties of Synthetic and Natural Fibres, An Odyssey in Fibres and Space, Textile Institute 81st World Conference Melbourne, Australia April.

Dolesal, I., Hes, L., 2003, P-TEST- Computerized Instrument for Testing of the Vapour and Thermal Resistance of Fabrics, IEEE, p.880-884

Erra, P., Molina, R., Jovic, D., Julia, M.R., Cuesta, A., Tascon, J.M.D., 1999, Shrinkage Properties of Wool Treated with Low Temperature Plasma and Chitosan Biopolymer, *Textile Research Journal*, Vol. 69, No.11, p.811–815

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Errifai I., Jama C., Le Baras M., Delobel R., Gengembre L., Mazzah A. ve De Jaeger R., 2004, Elaboration of a Fire Retardant Coating For Poliamid-6 Using Cold Plasma Polymerization of a Fluorinated Acrylate, *Surface And Coatings Technology*, p. 297-301

Frydrych, I., Dziworska, G. And Bilska, J., 2002, Comparative Analysis of the Thermal Insulation Properties of Fabrics Made of Natural and Man-Made Cellulose Fibres, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, October/December, p. 40-44

Güneşoğlu, S., Meriç, B., Güneşoğlu, C., 2005, Thermal Contact Properties of 2-Yarn Fleece Knitted FABrics, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, Vol. 13, No.2, p.46–50

Garbassi, F., Mora, M., Occhiello, E., 1998, Polymer Surfaces: From Physics to Technology, *John Wiley and Sons Ltd.*, Chichester, UK.

Gähr F., Lehr T., 2006, Dyeing of Textiles Made of Non-Modified Polypropylene Fibers, *Technical Textiles*, Vol. 2, p.78–79

Gregorski, K.S., Pavlath, A.E., 1980, Fabric Modification Using Plasmod The Effect of Extensive Treatment in Nitrogen and Oxygen Plasmas at Low Pressure, *Textile Research Journal*, January, p.42-46

Grill, A., 1993, Cold Plasma In Materials Fabrication, *IEEE pres*, New York, 256p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Gübitz, G., M., Cavaco-Paulo, A., 2003, New Substrates for Reliable Enzymes: Enzymatic Modification of Polymers, *Current Opinion in Biotechnology*, Vol.14, No. 577–582

Han J., Tian S., Meng X., Ding Z., 2006, Response of Physiologic Metabolism and Cell structure in Mango Fruit to Exogenous Methyl Salicylate Under Low-Temperature Stres, *Physiologia Plantarum*, Vol.128, p.125-133

Hartzell-Lawson M. M., Hsieh Y., 2000, Characterizing the Noncellulosics in Developing Cotton Fibers, *Textile Research Journal*, Vol. 90, No. 9, p. 810–819

Hauser, P., Qiu, Y., Cuomo, J., Hankins, O., Bourham, M., McCord, Man Team Participants, 2002, A Novel Non-Aqueous Fabric Finishing Process Annual Report.

H.B.M. Lenting, 2005, Netherlands Organisation for Applied Scientific Research (TNO) COST Action 847 Textile Quality and Biotechnology NEWSLETTER OF WG3 Bioprocessing of Cotton and Man-made Fibres.

Heumann, S., Eberl, A., Pobeheim, H., Liebmingier, S., Fischer-Colbrie, G., Almansa, E., Cavaco-Paulo, A., Gübitz, G.M., 2006, New Model Substrates for Enzymes Hydrolysing Polyethyleneterephthalate and Polyamide Fibres, *J. Biochem. Biophys. Methods*, Article in Press.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Hirase R., Shikata T., Shirai M., 2004, Selective Formation Of Polyaniline On Wool By Chemical Polymerization, Using Potassium Iodate, *Synthetic Metals*, Vol. 146, p. 73–77

Hsieh , S.H., Huang, Z. K., Huang, Z. Z., Tseng, Z. S., 2004, Antimicrobial and Physical Properties Of Woolen Fabrics Cured With Citric Acid And Chitosan, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 4, p. 1999–2007

Hinotsu T., 1985, Gamma Radiation-Induced Graft Copolymerization of N-Vinylpyrrolidone onto Polyester Fabric, *Textile Research Journal*, Vol. 55, No.15, 320-323

<http://baervan.nmt.edu>

Hwang, Y.J., McCord, M.G., An, J.S., Kang, B.C., Park, S.W., 2005, Effects of Helium Atmospheric Pressure Plasma Treatment on Low-Stress Mechanical Properties of Polypropylene Nonwoven Fabrics, *Textile Research Journal*, Vol. 75, No.1, p.771–778

Hochart F., De Jaeger R., Levalois-Grützmacher J., 2003, Graft-Polymerization of A Hydrophobic Monomer Onto PAN Textile By Low-Pressure Plasma Treatments, *Surface Coatings Technology*, Vol. 165, p.201-210

Höcker, H., Plasma Treatment of Textile Fibers, 2002, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No.3, p. 423-427

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Ion Beam Processing (IBP) Technologies Sector Study Final Report, 1996, Prepared for the North American Technology and Industrial Base Organization (NATIBO) Prepared by BDM Federal, Inc.

Jang, J., Jeong, Y., 2006, Nano roughening of PET and PTT fabrics via continuous UV/O₃ irradiation, *Dyes and Pigments*, Vol. 69, p.137-143

Jagur-Grodzinski, J., 1997, Heterogenous Modification of Polymers: Matrix and Surface Reactions, *John Wiley and Sons Ltd.*, Chichester, UK.

Jan, M., Hanus, R.L., 2005, Martinkova-Inotex-Cost Action 847, Textile Quality and Biotechnology Newsletter of WG3 *Bioprocessing of Cotton and Man-made Fibres*

Jovancic P., D. Jovic , R. Molina , M.R. Julia, P. Erra , 2003, The combined low-temperature plasma/enzyme wool shrink-resist treatment, *AATCC Review*, February, p. 25-28

Kan, C.W., Chan, K., Yuen, C.W.M., Miao M.H., 1998, Effect of Low Temperature Plasma, Chlorination, and Polymer Treatments and Their Combinations on the Properties of Wool Fibers, *Textile Res. J.*, Vol. 68, No.11, p. 814–820

Kan C., Yuen C. M., 2006, Dyeing behaviour of low temperature plasma treated wool, , *Plasma Process. Polymers*, Vol. 3, p. 627–635

Kang J., Sarmadi M., 2004, Textile Plasma Treatment Review-Natural Polymer-Based Textiles, *AATCC Rereview*, December, p.28-32

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Kang, J-Y. ve Sarmadi, M., 2004, Plasma Treatment of Textiles-Synthetic Polymer-Based Textiles, *AATCC Review*, November, p.29-33.

Kim J., Lewis D.M., 2002, The effect of various anti-setting systems in wool dyeing. Part 1: Hydrogen peroxide based systems, *Coloration Technology*, Vol. 118, p. 121–124

Korkmaz, A., 2001, Boyalı Tekstil Mamullerine Işık Etkisinin Azaltılması Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İZMİR.

Korkmaz, A., Öktem, T., 2003, T., Enzimatik İşlem Görmüş Yünlü Mamullerin Çeşitli Özelliklerinin Araştırılması, *Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu IX*, 30 Nisan-2 Mayıs , BURSA

Kral, N.A., Trivelpiece, A.W., 1973, Principles of plasma physics, *McGraw - Hill book company*, New York, p. 494

Lewis D. M., Wool Dyeing, 1992, *The Society of Dyers and Coulorists*, Braddford, p.176-195

Lynch, J.B., Spence, P.D., Baker, D.E., Postlethwaite T.A., 1999, Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polyethylene via a Pulse Dielectric Barrier Discharge: Comparison Using Various Gas Compositions Versus Corona Discharge in Air, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71, p. 319–331

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Matthews, S.R., Plasma Aided Finishing of Textile Materials, 2005, A Thesis Submitted To The Graduate Faculty Of North Carolina State University In Partial Fulfillment Of The Requirements For The Degree Of PhD Textile Engineering And Science, Raleigh.

Matthews, S.R., Hwang, Y.J., McCord, M.G., Bourham M.A., 2004, Investigation into Etching Mechanism of Polyethylene Terephthalate (PET) Films Treated in Helium and Oxygenated-Helium Atmospheric Plasmas, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 94, p. 2383–2389

McCord, M.G., Wang, Y.J., Hauser, P.J., Qiu, Y., 2002, Modifying Nylon and Polypropylene Fabrics with Atmospheric Pressure Plasmas, *Textile Res. J.*, Vol. 72, No.6, p. 491–498

McCord, M.G., Hwang, Y.J., Qiu, Y.L., Hughes, K., Bourham, M.A., 2003, Surface Analysis of Cotton Fabrics Fluorinated in Radio Frequency Plasma, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, p. 2038–2047

McCord, M., Hinks, D., Cuomo, J., Qiu, Y., Tomasino, C., 2005, A Novel Non-Aqueous Fabric Finishing Process, NCSU Research Project.

Molina R., P. Jovanović, F. Comelles, E. Bertran And P. Erra, 2002, Shrink-Resistance And Wetting Properties Of Keratin Treated By Glow Discharge, *Journal of Adhesion Science Technoogy*, Vol. 16, No. 11, p. 1469–1485

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Molina R., Jovanc P, Jovic D. , Bertran E., Erra P., 2003, Surface Characterization Of Keratin Fibres Treated By Water Vapour Plasma, *Surf. Interface Anal*, Vol. 35, p. 128–135

Molina, R., C. Canal, E. Bertran, J. M. D. Tascon, P. Erra, 2004, Low Temperature Plasma Modified Wool Fabrics: Surface Study by SEM Multidisciplinary Microscopy Research and Education, FORMATEX.

Nakashima, Y., Tahara, M., Kimura, H., and Takagishi, T., 1998, Morphology on the Surface of Wool Fibers Treated with Glow Discharge under Atmospheric Pressure, *Textile Research Journal*, Sen'I Gakkaishi, Vol. 54, No.10, p. 496–501

Nehra, S., Bhaumik, C.L., Mittal, M.L., Gulrajani, H.K., Dwivedi K., 2005, Atmospheric Pressure Non-thermal Plasma Source and Its Application in Textile Processing, *Melliand International*, Vol. 11, p. 60–61

O'connor, D.J., Sexton, B.A., Smart R.St.C., 1992, Surface Analysis Method in Materials Science, *Springer-Verlag*, Heidelberg.

Okuno T., Yasuda T. ve Yasuda H., 1992, Effect of Crystallinity of PET and Nylon 66 Fibers on Plasma Etching and Dyeability Characteristics, *Textile Research Journal*, Vol. 62, p.474-480

Opwis K., Bahnert T., Schollmeyer E., Geschewski A., Thomas H., Höcker H., 2002, Effect Penetration of Physical Processes for Modifying Textile Substrates, *Technical Textiles*, Vol. 25, p.145-147

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Öktem, T., Tarakçıoğlu, I., Öztarhan, A., Özdoğan, E., Tek, Z., Karaaslan, A., Namlıgöz, S., 2005, Investigating the Applicability of Metal Ion Implantation Technique (MEVVA) to the Textile Surfaces, 4th World Textile Conference, Autex , France.

Özdoğan, E., 2003, Selüloz Esaslı Liflerin Katyonize Edilerek Boyama ve Baskı Özelliklerinin Geliştirilmesi” Doktora Tezi E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

Park, S., Koh, S., Kook, D.P., 1998, Effects of Surface Modification by Ar⁺ Irradiation on Wettability of Surfaces of PET Films, *Polym. Eng. and Sci.*, Vol. 38, No.7, p.1185–1192

Pastore C. M., Kiekens P., 2001, Infrared Absorbtion Characteristics of Fabrics, p. 93-121, Surface Characteristics of Fibers and Textiles, Marcel Dekker, Inc.

Patent WO 2005/115063, 2005, Continuous And Semi-Continuous Treatment Of Textile Materials Integrating Corona Discharge.

P.F.A. Buijsen, 1996, Electron Beam Induced Cationic Polymerization with Omium Salts, Delft University Press, The Netherlands.

Pochner, K., Neff, W., Lebert, R., 1995, Atmospheric Ppressure Gas Discharges for Surface Treatment, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 394, No. 74–75

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Poletti, G., Orsini, F., Raffale-Addamo, A., Riccardi, C., Selli, E., 2003, Cold Plasma Treatment of PET Fabrics: AFM Surface Morphology Characterisation, *Applied Surface Science*, Vol. 219, p.311–316

Poll, H.U., Schladitz, U., Schreiter, S., 2001, Penetration Of Plasma Effects Into The Textile Structures, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 142, p. 489–493

Potts, H.E., Hugill, J., 2000, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 9, p.18–24

Prabaharan, M., Chandran, N.R., Selva K.N., Venkata, R. J., 2000, A Study on the Advanced Oxidation of a Cotton Fabric by Ozon, *Coloration Technology*, Vol. 116, No.3, p.83–86

Raje, C.R., Gurjar, R.M., Kawlekar, S.R., 2004, Low Temperature Plasma Treatment of Cotton Fabrics, *Colourage*, May, p. 39-42

Ren, C.S., Wang, D.Z., Wang Y.N., 2007, Graft Co-Polymerization of Acrylic Acid Onto The Linen Surface Induced by DBD In Air, *Surface & Coatings Technology*, xx:xxx–xxx (Article in press)

Rich, M.J., 2005, Enhancement of Tensile Strength and Surface Oxidation of Carbon Fibers Using Ultraviolet Light Surface Treatment, Composite Materials & Structures Center, Michigan State University

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Roger, L.C., Shalaby W. Shalaby, E., 1996, Irradiation of Polymers: Fundamentals and Technological Applications, *American Chemical Society*, Washington, D.C.

Roth J.R., 2005, Prospective Industrial Applications of the One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma.

Rybicki E., B. Filipowska, A. Walawska, 2000, Application Of Natural Biopolymers In Shrink-Proofing Of Wool , *Fibres & Tex in Eastern Europe*, Vol.8, No.1, p. 62 – 65

Ryu, J., Wakida, T., 1991, Effect of Corona Discharge on the Surface of Wool and Its Application to Printing, *Textile Res. J.*, Vol. 61 No.10, p. 595–601

Seventekin, N., 1983, Aşı Polimerizasyonu ile Tekstil Liflerinin Yüzeysel Özelliklerinin Değiştirilmesi, *Doğa Bilim Dergisi: Müh./Çev.*, Sayı. 7, s.59-70

Shahidi, S., Ghoranneviss, M., Moazzenchi, B., Dorrnian, D., 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., G.,C. Stevens, 2001, Surface Modification of Polymer Surfaces: Atmospheric Plasma Versus Vacuum Plasma Treatments, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 34, p. 2761–2768

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Shenton, M.J., Stevens G.C., Duan X., 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*, Vol. 40, p. 95–109

Shin, Y., Son, K., Yoo, D., Hudson, S., McCord, M., Matthews, S., Whang, Y.J., 2005, Functional Finishing of Nonwoven Fabrics. I. Accessibility of surface modified PET spunbond by atmospheric pressure He/O₂ plasma treatment, *Journal of Applied Polymer Science* (Article in press Accepted: 16 November 2005).

Silva, C., Cavaco-Paulo, A., 2004, Monitoring Biotransformations in Polyamide Fibres, *Biocatalysis and Biotransformation*, Vol. 22, No. 5/6, p. 357–360

P. Skundric, A. Medovic, M. Kostic, Lj. Simovic, B. Pejic, J. Puric, M. Kuraica, B. Obdravic, 2005, Surface Modification of Fibrous and Textile Materials for Medical Application Using Plasma (DBD) Treatment 5th World Textile Conference AUTEX 2005 27–29 June, Portoroz, Slovenia

Stannett, V., Walsh, W.K., Bittencourt, E., Liepins, R., Surles, J.R., 1977, Chemical Modification of Fibers and Fabrics with High-energy Radiation, *J. App. Polym.Sci.: App. Polym. Symp.*, Vol .31, p. 201

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Stroel M., Corn S, Lyons C.S. ve Kobra G.A., 1985, Surface Modification of Polypropylene with CF₄, CF₃H, CF₃Cl and CF₃Br Plasmas, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, Vol. 23, p.1125–1135

Sun, D., Stylos, G. K., 2004, Effect of Low Temperature Plasma Treatment on the Scouring and Dyeing of Natural Fabrics, *Textile Research Journal*, Vol. 74, No. 9, p. 751–756

Sun D., Stylios G.K., 2006, Fabric Surface Properties Affected by Low Temperature Plasma Treatment, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 173, p. 172–177

Terlingen, J.G.A., Europlasma Technical Papers, 2005, Introduction of Funtional Groups at Polymer Surfaces by Glow Discharge Techniques, Chapter 2 Functionalization of Polymer Surfaces.

Thomas H. et al, 2000, Proceedings 10 th International Wool Textile Research Conference, Aachen, Germany, CD ROM, PL-3.

Thompson, W.B., 1962, An Introduction to Plasma Physics, Addison-Wesley Series in Advanced Physics, Addison-Wesley Publishing Inc.

Thorsen, W.J., Kodani, R.Y, 1966, A Corona Discharge Method for Producing Shrink-Resistance Wool and Mohair , *Textile Res. J.*, Vol. 36, p.651-661

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Thorsen, W.J., 1968, A Corona Discharge Method for Producing Shrink-Resistance Wool and Mohair Part II: Effects of Temperature, Chlorine Gas and Moisture, *Textile Res. J.*, Vol. 38, p.644-650

Thorsen, W.J., Sharp, D.L., Randall, V.G.,1979, Vapor-Phase Ozone Treatment of Wool Garments, *Textile Res. J.*, Vol. 49, No.4, p. 190–197

Thorsen, W.J., Landwehr, R.C., 1970, A Corona Discharge Method for Producing Shrink-Resistance Wool and Mohair Part III: A Pilot-Scale Top Treatment Rector, *Textile Res. J.*, p. 688–695

Thorsen, W.J., 1971, Improvement of Cotton Spinnability, Strength and Abrasion Resistance by Corona Treatment, *Textile Res. J.*, Vol. 41, p. 455–458

Thorsen, W.J., 1974, Modification of the Cuticle and Primary Wall of Cotton by Corona Treatment, *Textile Res. J.*, Vol. 50, p. 422–428

Tokino, S., Wakida T., Uchiyama O., Lee S., 1993, Laundering Shrinkage of Wool Fabric Treated with Low-Temperature Plasmas Under Atmospheric Pressure, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, p. 334-335.

Tsai, P.P., Roth, J.R., Chen, W., 2005, Strength, Surface Energy, and Ageing of Meltblown and Electrospun Nylon and Polyurethane (PU) Fabrics Treated by a One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDPTM), *Textile Res. J.*, vol. 75, No. 12, p. 819–825

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Venkatesan, T., Brown, W.L., Murray, C.A, Marcantonio, K.J., Wilkens, B.J, 1983, Dynamics of Ion Beam Modification of Polymer Films, *Polym. Eng. and Sci.*, Vol. 23, No. 17, p. 931

Virk R.K, Ramaswamy G. N, Bourham M., Bures,B. L. 2004, Plasma and Antimicrobial Treatment of Nonwoven Fabrics for Surgical Gowns, *Textile Res. J.*, p.120-124

Vohrer U., Müller M., Oehr C., 1998, Glow discharge treatment for the modification of textiles, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 98, p.1128- 1131

Waddell, R. B., 2002, Bioscouring of Cotton: Commercial Applications of Alkaline Stable Pectinase, *AATCC Review*, April, p. 143-147

Wakida T., S. Tokino, S. N. H. Kawamura, 1993, Surface Characteristics Of Wool And Poly(Ethylene Terephthalate) Fabrics And Film Treated With Low Temperature Plasma Under Atmospheric Pressure, *Textile Research Journal*, Vol. 63, No.8, p. 433–438

Wakida, T., Tokino, S., Niu, S., 1993, Dyeing Properties of Wool Treated with Low-Temperature Plasma Under Atmospheric Pressure, *Tex. Res. Jour.*, Vol. 63, No. 8, p. 438–442

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Wakida, T., Lee M., Sato, Ogasawara, Niu. G., 1996, Dyeing Properties of Oxygen Low-Temperature Plasma-Treated Wool and Nylon 6 Fibers with Acid and Basic Dyes, *Journal of the Society of Dyers and Colourist*, September, p. 233-236

Wakida T., Cho S., Tokino S., Lee M., 1998, Effect of Low Temperature Plasma Treatment on Color of Wool And Nylon 6 Fabrics Dyed with Natural Dyes, *Textile Research Journal*, Vol. 68, No. 11, 848-853

Wakida, T., Tokuyama, T., Lee, Muncheul J., Jeong H., 2004, Ozone Gas Treatment of Wool and Silk Fabrics *Textile Research Journal*, Sen'i Gakkaishi, Vol. 60, No. 7

Walter H. Waddell, Larry R. Evans, James G. Gilick, and Derek Shuttleworth, 1992, Polymer Surface Modification, *Rubber Chem. and Technol.*, Vol. 65, p. 687

WO9824965 nolu patenet-Novo Nordisk

Wang Q., Fan X., Gao W., Chen J., 2007, Characterization of Bioscoured Cotton Fabrics Using FT-IR ATR spectroscopy and microscopy Techniques, *Carbohydrate Research*, Vol. X, p. Xx

Ward, T.L., Benerito, R.R., 1982, Modification of Cotton by Radiofrequency Plasma of Amonia, *Tex. Res. Journal*, Vol. 52, No. 4, p. 256–263

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Ward T., Jung O., Benerito R., 1987, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 23, p. 2591–2601

Wei Q.F, Wang X.Q., 2004, AFM Characterisation of Technical Fibres, *Journal of Industrial Textiles*, Vol. 34, No.1, p.51-60

WO2005115063 patent, European Patent Office, Continuous And Semi-Continuous Treatment Of Textile Materials Integrating Corona Discharge.

Wong, K., Tao, X., Yuen, C.,Yeung, K., 1999, Low Temperature Plasma Treatment of Linen, *Textile Res. J.* , Vol. 69, No. 11, p. 846–855

Wong, K.K., Tao, X.M., Yuen, C.W. M., Yeung, K.,W., 2000, Effect of Plasma And Subsequent Enzymatic Treatments On Linen Fabrics, *JSDC*, Vol. 116, p. 208–214

Wong K. K., Tao X. M., Yuen W., M., Yeung K. W., 2001, Wicking Properties of Linen Treated with Low Temperature Plasma, *Textile Research Journal*, Vol. 71, p. 49–56

Wrobel A.M., Kryszewski M., Rakowski W., Okoniewski M. ve Kubacki Z., 1978, Effect of Plasma Treatment on Surface Structure and Properties of Polyester Fabric, *Polymer*, Vol. 19, p.908-912

www.block.chem.rpi.edu

www.casaxps.com

www.chembio.uoguelph.ca

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

www.dienerelectronic.de

www.combust.com.au

www.enerconind.com

www.en.wikipedia.org

www.focusdergisi.com.tr

www.fys.uio.no

www.glossary.oilfield.slb.com

www-group.slac.stanford.edu

www.hdm-stuttgart.de

www.igb.fraunhofer.de

www-ipcms.u-strasbg.fr

www.ipfdd.de

www.istanbul.edu.tr

www.kimyaokulu.com

www.kimyaevi.org

www.kolzer.it

www.kruss.info

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

www.kotonline.com

www.meteor.gov.tr

www.microscopix.co.uk

www.molec.com

www.nuance.northwestern.edu

www.olympus.co.jp

www3.physik.uni-greifswald.de

www.psii.kist.re.kr

www.semitech.ee.ttu.edu

www.shermantreaters.co.uk

www.sintef.no

www.spm.phy.bris.ac.uk

www.srrb.noaa.gov

www.steve.gb.com

www.tft.csiro.au

www.webhost.ua.ac.be

www.webhost.ua.ac.be

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Yip J., Chan K., Sin K.M., Lau K.S., 2002, Low Temperature Plasma-Treated Nylon Fabrics, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 123, p. 5-12

Yip J., Chan K., Sin K. M., Lau K. S., 2004, Comprehensive Study of Polymer Fiber Surface Modifications Part 1: High-fluence UV-excimer-laser-induced Structures, *Polymer International*, Vol. 53, p. 627–633.

Yokoyama, T., Kogoma, Moriwaki, and Okazaki , 1990, The Mechanism of the Stabilisation of Glow Plasma at Atmospheric Pressure, *Journal of Physics D: Applied Physics*, :Vol. 23, p. 1125–1128

Yoon, M.; Lim, Y.; Tahara, M.; Takagishi, 1996, *Text. Res. J.*, 66:329.

Yousefi, H. R., Ghoranneviss, M., Tehrani, A. R., Khamseh, S., 2003, Investigation Of Glow Discharge Plasma For Surface Modification Of Polypropylene, *Surf. And Interface Anal.*, Vol. 35,p. 1015–1017

Zeng, J. and Netravali, A. N., 2004, KrF, Excimer Laser Surface Modification of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fibers for Improved Adhesion to Epoxy Resin, Vol. 3, pp. 159-182, *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, K. L. Mittal Ed., VSP, Utrecht, The Netherlands

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Zuchairah, I.M., Pailthorpe, M.T., David, S.K., 1997, Effect of Glow Discharge-Polymer Treatments on the Shrinkage Behaviour and Physical Properties of Wool Fabric, *Textile Res. J.*, Vol. 67, No. 1,p.69-74

Zhao R., Wadsworth L.C., Zhang D. ve Sun Q., 2003, Plasma Treatment Effects on Dyeing Properties and Surface Characteristics of PET Spunbond Fiber, *AATCC*, p. 21-25.

ÖZGEÇMİŞ

07.11.1980 yılında İzmir’de doğdu. İlköğretimini Şuhut/AFYON’da tamamladı. Ortaokulu Afyon Kocatepe Anadolu Lisesi’nde; liseyi, Afyon Süleyman Demirel Fen Lisesi’nde tamamladıktan sonra aynı yıl Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü’nde eğitimine başladı. 1 yıl Almanca hazırlık sınıfına devam etti. Tekstil Mühendisliği eğitimini 2004 yılında tamamlayarak mezun oldu. Aynı yıl Tübitak Tekstil Araştırma Merkezi’nde uzman yardımcısı olarak çalışmaya ve Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans yapmaya başlamıştır. 01.01.2005- 20.07.2007 tarihleri arasında aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmıştır.