# PLAZMA POLİMERİZASYON YÖNTEMİYLE POLİMERİK MALZEMELERE YANMAZLIK ÖZELLİĞİNİN KAZANDIRILMASI

Hande YAVUZ

# YÜKSEK LİSANS TEZİ KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

# GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EKİM 2007 ANKARA Hande YAVUZ tarafından hazırlanan PLAZMA POLİMERİZASYON YÖNTEMİYLE POLİMERİK MALZEMELERE YANMAZLIK ÖZELLİĞİNİN KAZANDIRILMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ ..... Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Zakir RZAEV ...... Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ ...... Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN ...... Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Metin GÜRÜ ...... Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA ..... Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tez ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN	
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü	

### TEZ BILDIRIMI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Hande YAVUZ

### PLAZMA POLİMERİZASYON YÖNTEMİYLE POLİMERİK MALZEMELERE YANMAZLIK ÖZELLİĞİNİN KAZANDIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Hande YAVUZ

### GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ Ekim 2007

#### ÖZET

Polietilen ve polipropilen gibi poliolefinler, aleve karşı dayanıksız olup düşük termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Poliolefinleri, yığın özelliklerini değiştirerek ya da yüzeyine mikrometre veya nanometre boyutunda kaplama yaparak aleve karşı dayanıklı hale getirmek mümkündür. Bu çalışmada, polietilen (PE), çift yönlü gerdirilmiş polipropilen (BOPP) filmlerin ve pamuklu kumaşların yüzeyleri plazma ile trimetil borat, trimetil boroksin, tri-t-bütil borat, trimetilen borat kullanılarak modifiye edilmiş olup Fourier Transform Infrared (FTIR) ve X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile kimyasal yapı tayini, ASTM D2863 standardına göre sınırlayıcı oksijen indisleri (LOI), Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ile termal kararlılığı, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ile yüzey morfolojileri ve topografileri, Damlacık Şekli Analizi (DSA) ile yüzey temas açısı ve ayrıca polietilen ve polipropilen filmlerin mekanik testleri yapılmıştır. Belirlenen en uygun plazma koşullarında (30W ve 30 dak) BOPP filmlerin LOI değerinin 17,9'dan 24,0 değerine artığı tespit edilmiştir. XPS ile orijinal BOPP numunesinde C ve O, 55W plazma gücünde 60 dakika boyunca trimetil borat plazması görmüş olan BOPP film numunesinde ise C, O ve B elementlerinin analizi yapılmıştır. Buna göre, %11,2 oranında B elementinin plazma işlemi görmüş olan BOPP film yüzeyinde var olduğu tespit edilmiştir. AFM ve SEM çalışmalarıyla, farklı koşullardaki plazma modifikasyonun farklı türde yüzey kaplamasına neden olduğu görülmüştür. Temas açısı ölçümüyle BOPP filmlerin modifikasyon sonucunda hidrofilik karakter kazandığı belirlenmiştir. 80W güçte işlem gören filmlerin çekme dayanımı 57 MPa'dan 155 MPa değerine artarken çekme uzamasında önemli bir değişim görülmemiştir. Plazma gücü düştükçe mekanik özelliklerde zamana bağlı olarak net bir değişim gözlenmemiştir. Sonuçlar, BOPP filmlerin aleve dayanıklı hale getirilmesinde trimetil borat plazmasının alternatif bir yöntem olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Bilim Kodu	: 912.1.092
Anahtar Kelimeler	: Poliolefin filmler, plazma polimerleşmesi, bor, güç tutuşurluk, aleve dayanıklılık
Sayfa Adedi	: 130
Tez Yöneticisi	: Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

### FLAME RETARDANCY IMPROVEMENT OF POLYMERIC MATERIALS BY PLASMA POLYMERIZATION (M.Sc. Thesis)

Hande YAVUZ

## GAZİ UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY October 2007

#### ABSTRACT

Polyolefins such as polyethylene and polypropylene has low thermal and mechanical properties and also can burn readily when subjected to flame. Bulk property modification or layer deposition in micrometer or nanometer scale can be performed to improve flame retardancy. In this study, plasma surface modification of polyethylene (PE), bi-axially oriented polypropylene (BOPP) films and cotton fabrics was carried out by using trimethyl borate, trimethylboroxine, tri-t-butyl borate, trimethylene borate compounds. The modified chemical structure was examined by Fourier Transform Infrared (FTIR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Surface topography and morphology was investigated by using Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM), respectively. The flame retardancy was evaluated according to the ASTM D2863 standard (LOI). The thermal stability was indicated by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differantial Thermal Analysis (DTA), respectively. The contact angle measurements were carried on Drop Shape Analysis (DSA) equipment and also mechanical tests were evaluated for BOPP and PE films. At optimum plasma conditions (30W and 30 min plasma treatment), LOI of BOPP films was obtained increased from 17,9 to 24,0. The chemically bonded elements which gathered from XPS surface analyses of original BOPP and 55W 60 minutes trimethyl borate plasma treated BOPP film were C, O and C, O, B respectively. It was found that 11,2% B element detected in the surface region of plasma treated BOPP film. At different plasma conditions dissimilar kind of plasma depositions were observed by exploring AFM and SEM pictures. Besides, by evaluating contact angle measurements it has seen that trimethyl borate plasma modified BOPP films were gained hydrophilic character. Mechanical characterization showed that at 80W plasma power treated BOPP films' tensile strength was raised from 57 to 155 MPa while the maximum strain was remained approximately unchanged. It was seen that there was no such linear relation between plasma power and mechanical behavior of polyolefin films. The results showed that trimethyl borate plasma modification could be used as an alternative method to enhance flame retardancy of BOPP film.

Science Code	: 912.1.092
Key Words	: Polyolefin films, plasma polymerization, boron, flame retardancy
Page Number	: 130
Advisor	: Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

#### TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bana değerli yardımlarını, katkılarını, akademik tecrübelerini, manevi desteğini eksik etmeyen ve kendisinden çok şey öğrendiğim değerli Hocam Prof. Dr. Nursel DİLSİZ'e, ayrıca SEM sonuçlarını almamda büyük emeği olan Araş. Gör. Çetin ÇAKANYILDIRIM'a, desteklerini esirgemeyen çok değerli Hocam Prof. Dr. Metin GÜRÜ ve Prof. Dr. Mehmet MUTLU'ya içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımın her döneminde, her zaman maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan sevgili anneme ve babama teşekkürlerimi ve sonsuz sevgilerimi sunarım.

Bunun yanısıra, BOREN-Ç-02 nolu proje kapsamında çalışmalarımı destekleyen Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü'ne sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince, Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı'nın (2001K120590) sayılı projesi kapsamında kurulan laboratuvarı kullanmama imkan tanıyan Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesine ve Devlet Planlama Teşkilatı'na teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
RESIMLERIN LISTESI	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR	хх
1. GİRİŞ	1
2. POLİMER VE POLİMERİK MALZEMELER	5
2.1. Polimerik Malzemelerin Gruplandırılması	6
3. POLİMERLERİN YANMA PROSESİ	8
3.1. Polimerlerin Termal Bozunma Mekanizması	13
3.2. Polimerlerin Alevlenmesinin Geciktirilmesi	15
3.3. Alevlenmeyi Geciktiricilerin Etki Mekanizması	18
3.4. Alevlenmeyi Geciktirici Kimyasal Türleri	19
3.4.1. Doğal olarak aleve dayanıklı polimerler	19
3.4.2. Alevlenmeyi geciktirici katkı maddeleri	21
3.5. Alevle Dayanıklılığın Belirlenmesi ve Testler	30
4. PLAZMA VE PLAZMA POLİMERLEŞMESİ	32

ix

# Sayfa

	4.1. Plazma	32
	4.2. Plazma Türleri	33
	4.3. Soğuk Plazma	35
	4.4. Plazma ile Polimerlerin Yüzey Modifikasyonu	37
	4.5. Plazma Polimerleşmesi	40
5.	POLIOLEFIN FILMLERIN KARAKTERIZASYONU	44
	5.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu	44
	5.2. Yüzey Karakterizasyonu	45
	5.3. Aleve Dayanıklılık Testi	45
	5.4. Termal Karakterizasyon	47
	5.5. Yüzey Islanabilirliğinin Karakterizasyonu	48
	5.6. Mekanik Karakterizasyon	51
6.	LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	54
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	63
	7.1. Malzemeler	63
	7.2. Deneylerin Yapılışı	63
	7.3. Plazma İşlemi Görmüş Numunelerin Karakterizasyonu	65
	7.3.1. Kimyasal yapı karakterizasyonu	65
	7.3.2. Yanma davranışlarının karakterizasyonu	65
	7.3.3. Yüzey karakterizasyonu	65
	7.3.4. Termal karakterizasyon	66

# Sayfa

7.3.5. Yüzey temas açısı karakterizasyonu	66
7.3.6. Mekanik karakterizasyon	. 67
8. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	68
8.1. FTIR Spektroskopisi Sonuçları	68
8.1.1. NaCl kristal yüzeylerinin FTIR spektrumları	68
8.1.2. Plazma polimer kaplanmış PE filmlerin FTIR spektrumları	75
8.1.3. Plazma polimer kaplanmış BOPP filmlerin FTIR spektrumları	76
8.2. Plazma ile Modifiye Edilmiş BOPP Filmlerin XPS Analizleri	78
8.3. PE, BOPP ve Pamuklu Kumaşların LOI Testleri	80
8.4. Termal Testler	86
8.5. Taramalı Elektron Spektroskopisi (SEM) Mikrografları	96
8.6. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) Resimleri	97
8.7. Yüzey Temas Açısı Değerleri	101
8.8. Çekme Testi	103
9. SONUÇ VE ÖNERİLER	108
KAYNAKLAR	112
EKLER EK-1 ASTM D2863-00 standardına göre LOI tayini yöntemi EK-2 Plazma ile modifiye edilmiş BOPP filmlerin TGA ve DTA eğrileri EK-3 Plazma ile modifiye edilmiş BOPP filmlerin ve pamuklu	117 118 125
kumaşların temas açıları	129
ÖZGEÇMİŞ	130

# ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Polietilen, polipropilen ve polibüten polimerlerinin özellikler	ri 7
Çizelge 3.1. Bazı plastiklerin piroliz ve yanma ürünleri	15
Çizelge 3.2. Ana zincire bağlı olan gruplara göre uçucu fazdaki monom yüzdesi	ier 17
Çizelge 3.3. Yanma karakteristiğini belirleyen test yöntemleri	31
Çizelge 4.1. Soğuk plazma parametreleri	36
Çizelge 4.2. Bazı plazma işlemlerinin uygulama alanları	39
Çizelge 4.3. Plazma polimerleşmesi ve kopolimerleşmesi ile polimer yüzeylerinde oluşan fonksiyonel gruplardan bazıları	43
Çizelge 5.1. Çekme testi numunesinin boyutları	52
Çizelge 7.1. Çalışmalarda kullanılan monomerler ve özellikleri	64
Çizelge 7.2. Çekme testi numune boyutları	67
Çizelge 8.1. BOPP ve BOPP–TMB55W60M film numunelerinin % atom bileşimi	າ 78
Çizelge 8.2. PE, BOPP ve pamuklu kumaşların (PK) LOI değerleri	81
Çizelge 8.3. BOPP ve PE filmlerin bozunma sıcaklıkları	93
Çizelge 8.4. Orijinal ve plazma işlemi görmüş BOPP filmlerin R <sub>ms</sub> Değerleri	98
Çizelge 8.5. Orijinal ve plazma işlemi görmüş BOPP filmlerin suyla yaptığı yüzey temas açıları	102
Çizelge 8.6. Çekme testi sonuçları	105

# ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil Sa	iyfa
Şekil 3.1. Isı parametresinin fonksiyonu olarak yanma prosesi	8
Şekil 3.2. Yanan bir polimerin şematik diyagramı	9
Şekil 3.3. Çevre ve malzemede gerçekleşen yanma basamakları	10
Şekil 3.4. Polimerlerin termal bozunması esnasında olan reaksiyonlar	14
Şekil 3.5. Doğal olarak aleve dayanıklı olan bazı polimerler	20
Şekil 3.6. Şişme–kabarma özelliğine sahip bazı alevlenmeyi geciktirici kimyasallar	26
Şekil 3.7. Bazı seramiğimsi polimerler	27
Şekil 3.8. Fosfazinlerin iki türü	29
Şekil 4.1. Maddenin sıcaklığa göre 4 hali	33
Şekil 4.2. Elektron yoğunluğuna ve sıcaklığa göre plazma türleri	34
Şekil 4.3. Oksijen plazması sonrası polimerin temsili yapısı	41
Şekil 4.4. Plazma polimerlerinin temsili yapısı	42
Şekil 5.1. Temas açısının ölçümünde etkili olan 3 faz	49
Şekil 5.2. Statik temas açısı ölçümünün şematik gösterilişi	49
Şekil 5.3. Artan açı ölçüm yönteminin şematik gösterilişi	50
Şekil 5.4. Azalan açı ölçüm yönteminin şematik gösterilişi	51
Şekil 5.5. Çekme testi numunesi	52
Şekil 7.1. Çekme testi numune boyutları	67

## Şekil

## Sayfa

Şekil 8.1.	65 W plazma gücü ve 30–60 dakika plazma süresi koşullarında trimetilboroksin plazma polimer FTIR spektrumu, a) PE–TMBX65W30E3M, b)PE–TMBX65W30M, c) PE TMBX65W60M	69
Şekil 8.2.	Sabit plazma gücünde (30W) farklı sürelerdeki işlem sonuçlarının FTIR spektrası, a) BOPP–TMB30W30M, b) BOPP–TMB30W60M	70
Şekil 8.3.	Sabit plazma gücünde (40W) farklı sürelerdeki işlem sonuçlarının FTIR spektrası, a) BOPP–TMB40W60M, b) BOPP–TMB40W30M, c) BOPP–TMB40W15M	71
Şekil 8.4.	Sabit plazma gücünde (55W) farklı sürelerdeki işlem sonuçlarının FTIR spektrası, a) BOPP–TMB55W60M, b) BOPP–TMB55W30M, c) BOPP–TMB55W15M	71
Şekil 8.5.	Sabit plazma gücünde (80W) farklı sürelerdeki işlem sonuçlarının FTIR spektrası, a) BOPP–TMB80W30M, b) BOPP–TMB80W15M, c) BOPP–TMB80W60M	72
Şekil 8.6.	Sabit plazma süresinde (30 dak) farklı plazma gücündeki işlem sonuçlarının FTIR spektrası, a) BOPP–TMB80W30M, b) BOPP–TMB55W30M, c) BOPP–TMB40W30M, d) BOPP–TMB30W30M	72
Şekil 8.7.	Farklı plazma gücü (30-55W) farklı süre (15-60 dak) ve farklı monomer ile işlem görmüş sonuçların FTIR spektrası, a) BOPP–TMNB55W60M, b) BOPP–TMB30W15O210M, c) BOPP–TTBB40W30M	73
Şekil 8.8.	Sabit plazma süresinde (30 dak) farklı plazma gücünde işlem sonuçlarının FTIR spektrası, a) PK–TMB80W30E3M, b) PK–TMB55W30E3M	74
Şekil 8.9.	Sabit plazma süresinde (30 dak) farklı plazma gücünde işlem sonuçlarının FTIR spektrası, a) PK–TMB65W30M, b) PK–TMB80W30M, c) PK–TMB55W30M	74

# Sayfa

Şekil 8.10.	Sabit plazma süresinde (30 dak) farklı plazma gücünde işlem sonuçlarının FTIR spektrası, a) PK–TMB65W30M, b) PK–TMB80W30M, c) PK–TMB80W30M,	75
	d) PK-1MB55W30E3M, e) PK-1MB55W30M	75
Şekil 8.11.	İşlem görmemiş ve 65W güçte farklı sürelerde işlem görmüş PE filmlerin FTIR spektrumu	76
Şekil 8.12.	İşlem görmemiş ve 65W güçte farklı sürelerde işlem görmüş PE filmlerin FTIR spektrumu, a) PE-TMBX65W30E3M, b) Orijinal PE, c) PE-TMBX65W60E3M, d) PE-TMBX65W30M, e) PE-TMBX65W60M	76
Şekil 8.13.	İşlem görmemiş ve 80W güçte farklı sürelerde işlem görmüş BOPP filmlerin FTIR spektrumu	77
Şekil 8.14.	İşlem görmemiş ve 80W güçte farklı sürelerde işlem görmüş BOPP filmlerin FTIR spektrumu, a) Orijinal BOPP, b) BOPP–TMB80W15M, c) BOPP–TMB80W30M, d)BOPP–TMB80W60M	78
Şekil 8.15.	Orijinal BOPP numunesinin XPS spektrası	79
Şekil 8.16.	BOPP-TMB55W60M numunesinin XPS spektrası	79
Şekil 8.17.	Orijinal PE ve farklı koşullarda plazma işlemi görmüş olan PE numunelerin LOI değerleri	82
Şekil 8.18.	Orijinal BOPP ve farklı koşullarda plazma işlemi görmüş olan BOPP film numunelerin LOI değerleri	82
Şekil 8.19.	Orijinal BOPP ve sabit plazma gücünde (30W) farklı 15–60 dak plazma süresinde işlem görmüş olan BOPP filmlerin LOI değerleri.	83
Şekil 8.20.	Orijinal BOPP ve sabit plazma gücünde (40W) farklı plazma süresinde (15–60 dak) işlem görmüş olan BOPP filmlerin LOI değerleri	83
Şekil 8.21.	Orijinal BOPP ve sabit plazma gücünde (55W) farklı plazma süresinde (15–60 dak) işlem görmüş olan BOPP filmlerin LOI değerleri	84

Şekil

xv

### Sayfa

Şekil	Sayfa
Şekil 8.22. Orijinal BOPP ve sabit plazma gücünde (80W) farklı plazma süresinde (15–60 dak) işlem görmüş olan BOPP filmlerin LC değerleri	)  . 84
Şekil 8.23. Orijinal BOPP ve sabit plazma süresinde (30 dak) işlem görmüş olan BOPP filmlerin LOI değerleri	85
Şekil 8.24. Orijinal BOPP ve sabit plazma süresinde (30 dak) işlem görmüş olan BOPP filmlerin LOI değerleri	85
Şekil 8.25. Orijinal pamuklu kumaş ve farklı plazma koşullarında işlem görmüş olan pamuklu kumaşların LOI değerleri	85
Şekil 8.26. Orijinal PE, PE–TMBX65W60M, PE–TMBX65W60E3M numunelerinin TGA termogramı	87
Şekil 8.27. Orijinal PE film numunesinin TGA ve DTA termogramı	. 87
Şekil 8.28. PE-TMBX65W60M numunesinin TGA ve DTA termogramı	88
Şekil 8.29. PE-TMBX65W60E3M numunesinin TGA ve DTA termogramı	88
Şekil 8.30. 30W plazma gücünde değişik sürelerde işlem görmüş BOPP filmlerin TGA termogramları	90
Şekil 8.31. 40W plazma gücünde değişik sürelerde işlem görmüş BOPP filmlerin TGA termogramı	91
Şekil 8.32. 55W plazma gücünde değişik sürelerde işlem görmüş BOPP filmlerin TGA termogramları	91
Şekil 8.33. 80W plazma gücünde değişik sürelerde işlem görmüş BOPP filmlerin TGA termogramları	92
Şekil 8.34. 30 dak boyunca değişik plazma gücünde işlem görmüş BOPI filmlerin TGA termogramı	P 92
Şekil 8.35. Orijinal BOPP numunenin TGA ve DTA termogramı	. 93
Şekil 8.36. BOPP–TMB30W30M numunesinin TGA ve DTA termogramı	. 94

xvi

xvii

ekil Sayfa
ekil 8.37. BOPP–TMB40W30M numunesinin TGA ve DTA termogram 94
ekil 8.38. BOPP–TMB55W30M numunesinin TGA ve DTA termogram 95
ekil 8.39. BOPP–TMB80W30M numunesinin TGA ve DTA termogram 95
ekil 8.40. BOPP numunelerin (30W) çekme dayanımı değerleri (MPa) 105
ekil 8.41. BOPP numunelerin (40W) çekme dayanımı değerleri (MPa) 106
ekil 8.42. BOPP numunelerin (80W) çekme dayanımı değerleri (MPa) 106
ekil 8.43. BOPP numunelerin (30W) çekme modülü değerleri (MPa) 106
ekil 8.44. BOPP numunelerin (40W) çekme modülü değerleri (MPa) 107
ekil 8.45. BOPP numunelerin (80W) çekme modülü değerleri (MPa) 107

# **RESIMLERIN LISTESI**

Resim Sa	ıyfa
Resim 5.1. LOI test cihazı	50
Resim 7.1. Plazma cihazı	71
Resim 8.1. Polietilen filmlerin SEM mikrografları, x1000, 10 μm, a) PE, b) PE–TMBX65W60M, c) PE–TMBX65W30M, d) PE–TMBX65W60E3M e) PE–TMBX65W30E3M	105
Resim 8.2. Polietilen filmlerin SEM mikrografları, x500, 50 μm, a) PE, b) PE–TMBX65W60M, c) PE–TMBX65W30M, d) PE–TMBX65W60E3M e) PE–TMBX65W30E3M	105
Resim 8.3. Polietilen filmlerin SEM mikrografları, x2000, 10 μm, a) PE, b) PE–TMBX65W60M, c) PE–TMBX65W30M, d) PE–TMBX65W60E3M, e) PE–TMBX65W30E3M	106
Resim 8.4. 55W plazma gücünde işlem görmüş BOPP filmlerin 2x2µm <sup>2</sup> AFM resimleri, a) işlem görmemiş BOPP, b) BOPP–TMB55W30M, c) BOPP–TMB55W60M	107
Resim 8.5. 55W plazma gücünde işlem görmüş BOPP filmlerin 10x10µm <sup>2</sup> AFM resimleri, a) işlem görmemiş BOPP, b) BOPP–TMB55W30M, c) BOPP–TMB55W60M	108
Resim 8.6. 40W plazma gücünde işlem görmüş BOPP filmlerin 2x2µm <sup>2</sup> AFM resimleri, a) işlem görmemiş BOPP, b) BOPP–TMB40W15M, c) BOPP–TMB40W30M, d) BOPP–TMB40W60M	108
Resim 8.7. 40W plazma gücünde işlem görmüş BOPP filmlerin 10x10µm <sup>2</sup> AFM resimleri, a) işlem görmemiş BOPP, b) BOPP–TMB40W15M, c) BOPP–TMB40W30M, d) BOPP–TMB40W60M	109
Resim 8.8. 30 dak. boyunca değişik plazma gücünde işlem görmüş BOPP filmlerin 2x2µm <sup>2</sup> AFM resimleri, a) işlem görmemiş BOPP, b) BOPP–TMB40W30M, c) BOPP–TMB55W30M	109

xviii

### Sayfa

Resim	Sayfa
Resim 8.9. 30 dak. boyunca değişik plazma gücünde işlem görmüş BOPP filmlerin 10x10µm <sup>2</sup> AFM resimleri, a) işlem görmemiş BOPP, b) BOPP–TMB40W30M, c) BOPP–TMB55W30M	110
Resim 8.10. Orijinal ve farklı koşullarda plazma işlemi görmüş BOPP filmlerin temas açı (°) resimleri	112

xix

### SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama			
D	kıskaçlar arası mesafe, mm			
٤ <sub>b</sub>	kırılmada çekme uzaması			
G	ölçüm uzunluğu, mm			
L	dar kısmın uzunluğu, mm			
L <sub>0</sub>	orijinal ölçüm uzunluğu			
L <sub>1</sub>	numunenin boyu, mm			
LO	tüm uzunluk, mm			
ΔL	deformasyon sonucu numunenin boyundaki değişim			
R	pervaz yarıçapı, mm			
RO	dış yarıçap, mm			
S	hesaplanan standart sapma			
т	kalınlık, mm			
W	dar kısmın genişliği, mm			
WO	tüm genişlik, mm			
Kısaltmalar	Açıklama			
PE	İşlem görmemiş polietilen film			
PE–TMBX65W60M	65W güçte 60 dak süreyle ile işlem görmüş PE film			
PE-TMBX65W30M	65W güçte 30 dak süreyle ile işlem görmüş PE film			

Kısaltmalar	Açıklama			
PE-TMBX65W60E3M	65W güçte 3 dak boyunca Ar gazı ve 65 W güçte 60 dak süreyle trimetilboroksin ile işlem görmüş PE film			
PE-TMBX65W30E3M	65W güçte 3 dak boyunca Ar gazı ve 65 W güçte 30 dak süreyle trimetilboroksin ile işlem görmüş PE film			
ВОРР	İşlem görmemiş 40µm kalınlığındaki BOPP (çift yönlü gerdirilmiş polipropilen) film			
BOPP-TMB80W15M	80W güçte 15 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş BOPP film			
BOPP-TMB80W30M	80W güçte 30 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş BOPP film			
BOPP-TMB80W60M	80W güçte 60 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş BOPP film			
BOPP-TMB55W15M	55W güçte 15 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş BOPP film			
BOPP-TMB55W30M	55W güçte 30 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş BOPP film			
BOPP-TMB55W60M	55W güçte 60 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş BOPP film			
BOPP-TMB40W15M	40W güçte 15 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş BOPP film			
BOPP-TMB40W30M	40W güçte 30 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş BOPP film			
BOPP-TMB40W60M	40W güçte 60 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş BOPP film			
BOPP-TMB30W15M	30W güçte 15 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş BOPP film			

Kısaltmalar	Açıklama		
BOPP-TMB30W30M	30W güçte 30 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş BOPP film		
BOPP-TMB30W60M	30W güçte 60 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş BOPP film		
BOPP-TMNB55W60M	55W güçte 60 dak süreyle trimetilen borat ile işlem görmüş BOPP film		
BOPP-TTBB40W30M	40W güçte 30 dak süreyle tri-t-bütil borat ile işlem görmüş BOPP film		
BOPP– TMB30W15MO210M	30W güçte önce 15 dak trimetil borat ardından 10 dak boyunca oksijen ve sonra 15 dak trimetil borat ile işlem görmüş BOPP film		
РК	30 denye pamuklu lyocell karışımı süprem finişlenmiş kumaş		
PK–TMB55W30M	55W güçte 30 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş pamuklu kumaş		
PK–TMB65W30M	65W güçte 30 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş pamuklu kumaş		
PK–TMB80W30M	80W güçte 30 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş pamuklu kumaş		
PK–TMB55W30E3M	55W güçte 3 dak boyunca Ar gazı ve 55W güçte 30 dak süreyle trimetilborat ile işlem görmüş pamuklu kumaş		
PK–TMB80W30E3M	80W güçte 3 dak boyunca Ar gazı ve 80W güçte 30 dak süreyle trimetilborat ile işlem görmüş pamuklu kumaş		
NaCl	İşlem görmemiş NaCl kristali		
NaCI-TMBX65W30M	65W güçte 30 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş NaCl kristali		

Kısaltmalar	Açıklama			
NaCI-TMBX65W60M	65W güçte 60 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş NaCl kristali			
NaCI-TMBX65W30E3M	65W güçte 3 dak boyunca Ar gazı ve 65 W güçte 30 dak süreyle trimetilboroksin ile işlem görmüş NaCl kristali			
NaCI–TMB80W15M	80W güçte 15 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş NaCl kristali			
NaCI–TMB80W30M	80W güçte 30 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş NaCl kristali			
NaCI–TMB80W60M	80W güçte 60 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş NaCl kristali			
NaCI–TMB55W15M	55W güçte 15 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş NaCl kristali			
NaCI–TMB55W30M	55W güçte 30 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş NaCl kristali			
NaCI–TMB55W60M	55W güçte 60 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş NaCl kristali			
NaCI–TMB40W15M	40W güçte 15 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş NaCl kristali			
NaCI–TMB40W30M	40W güçte 30 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş NaCl kristali			
NaCI-TMB40W60M	40W güçte 60 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş NaCl kristali			
NaCI-TMB30W15M	30W güçte 15 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş NaCl kristali			
NaCI–TMB30W30M	30W güçte 30 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş NaCl kristali			
NaCI-TMB30W60M	30W güçte 60 dak süreyle trimetil borat ile işlem görmüş NaCl kristali			

### 1. GİRİŞ

Polimerler, sanayide geniş uygulama alanları (ev malzemeleri, ulaşım ve elektrik kabloları, vb.) bulmaktadır [1]. Poliolefinler kimyasal bileşimleri nedeniyle kolayca yanma özelliğine sahiptir. Bu nedenle, yanmazlık özelliği alanlarında önemli bir parametre olarak uygulama göz önünde bulundurulmaktadır. Polimerlerin bu dezavantajı farklı modifikasyon yöntemleriyle giderilmesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır [2-4]. Polimerlere yanmazlık özelliği kazandırmak için genellikle katkı maddeleri (borik asit, çinko borat, halojenler, fosfor bileşikleri, silikon, antimon, vb.) eklenmektedir. Halojen katkı maddelerinden özellikle brom içeren yanma geciktirici katkılar bu alanda kullanılan en önemli katkı maddeleridir [5–7].

Son zamanlarda çevre örgütlerinin halojen içeren katkıların kullanımlarına kısıtlamalar getirmesi nedeniyle araştırmacılar çevreye zarar vermeyen alternatif yöntemler üzerinde çalışmalara yönelmişlerdir [8–10]. Son yıllarda, plazma teknolojisinin ince film kaplama ve/veya yüzey modifikasyonu üretim proseslerinde önemi giderek artmaktadır. Plazma teknolojisi, endüstride polimer, metal ve yarı iletken malzemelerin vakum ortamında yüzey özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalarda yaygın kullanım alanına sahiptir.

Plazma maddenin katı, sıvı ve gaz hallerinden oldukça farklılık göstermesinden dolayı maddenin dördüncü hali olarak da ifade edilmektedir. Yüksek sıcaklık, kuvvetli elektrik/magnetik alanların etkisi ile oluşan plazma ortamında, öncelikle enerji kazanan serbest elektronlar ortamdaki diğer moleküllere çarparak yarı kararlı atomlar, radikaller, iyonlar ve uyarılmış moleküllere yol açmaktadırlar. Yüksek sıcaklık plazmada yüksek oranda iyonlar bulunurken, soğuk plazmada iyonların yanında radikal, elektron, uyarılmış molekül ve atomlar önemli oranda bulunmaktadır [11]. Plazma kelimesi genellikle ortamdaki pozitif ve negatif yük taşıyıcılarının sayıca eşit ve sistemin nötral olduğu soğuk plazma için kullanılmaktadır. Soğuk plazmada ortamda bulunan iyon sıcaklığının oda sıcaklığına yakın olması nedeniyle polimerik malzemelerin özellikleri etkilenmemektedir. Bu tekniğin diğer yüzey modifikasyon tekniklerine göre en önemli üstünlüğü kaplanacak malzemeyi yüksek sıcaklığa çıkarmadan kaplamaya olanak sağlamasıdır. Plazma kaplama yöntemi, ucuz olması, çevreye zarar vermemesi ve birkaç saniyede istenilen yüzeyin hazırlanabilmesi gibi avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca, plazma yüzey modifikasyonu diğer yöntemlere nazaran polimerlerin yığın özelliklerini etkilemeden sadece yüzeyin kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirmektedir.

Polimerlerde alevlenmeyi geciktirici ve mukavemet artırıcı maddeler polimer içine katkı maddesi olarak polimerleştirme sırasında veya daha çok polimerleştirme işleminden sonra katılır ve yumuşatıcı veya dolgu etkisi göstermektedirler. Alev geciktiricinin ucucu özelliği varsa veya yeterince düşük molekül ağırlığına sahip ise zaman içinde ortamdan uzaklaşacağından etkisi azalmaktadır. Bunun yanısıra yüksek molekül ağırlıklı oligomer veya inorganik yapıda katkıların kullanımı tercih edildiği zaman da proses sürecinde zorluklar görülmektedir. Bu nedenlerden dolayı polimerlerin aleve dayanıklılığını mukavemetini artırmak amacıyla ve plazma yüzey modifikasyonu alternatif ve ucuz bir yöntem olarak tercih edilmektedir.

Klasik yöntemlerle polimerleştirilmesi mümkün olmayan türler de (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, vb.) plazma ile polimerleştirilebilmektedir [12]. Plazma polimerleşmesi ile elde edilmiş polimerlerin yapısında diğer analog polimerlere oranla daha fazla çapraz bağ vardır, oluşan tabaka nanometre boyutundadır ve boşluk içermemektedir [10, 12]. Çapraz bağların yüksek olması polimer zincirlerinin kolay bozunmasını engelleyeceğinden plazmanın tercih sebeplerinden biri olacağı ortaya çıkmaktadır.

Plazma polimerleşmesinde en önemli noktalardan biri kullanılacak gaz türüdür, ya da diğer bir deyişle polimerleştirilecek gaz türüdür. Bu türe göre polimerik malzemeye kazandırılacak olan özelliklerden hidrofobik, hidrofilik ve oleofobik [13–17] ya da aleve dayanıklı [8,18,19] yüzeylerin ve dolayısıyla malzemelerin elde edilebilmesi sağlanmaktadır.

Polimerlerin yanma basamakları çok karmaşık birtakım mekanizmalarla açıklanabilmektedir. Polimer bozunma sıcaklığına kadar ısıtıldığında dışarı verdiği ilk gaz ürünler genellikle yanıcı türde (metan, propan, vb.) olmaktadır. Alev g eciktirici kimyasallar ise tutuşmanın ilk anında kimyasal veya fiziksel olarak katı, sıvı ve gaz fazlarında etkili olmaktadırlar [20].

Yanma davranışının tam olarak anlaşılması için test standardlarının uygulanması gerekmektedir. Birçok ülkenin kendi standardları ve kodları malzemelerin yanma karakteristiğine göre sınıflandırmasında kullanılmaktadır ve varolan test standartlarına uygun düzenekler test edilecek olan polimerik malzemenin boyutuna, şekline ve türüne göre değişebilmektedir.

Yapılan çalışmada, pratikte geniş kullanım alanı bulan polimer filmlerinin dezavantajları olarak bilinen aleve karşı dayanıksızlıkları ve düşük termal ve mekanik özelliklerinin plazma yüzey modifikasyon yöntemiyle bor içeren fonksiyonel bileşimler kullanılarak giderilmesi üzerine yoğunlaşılmıştır.

Bu amaçla, polietilen, polipropilen ve pamuklu kumaşların yüzeyleri plazma gücü ve işlem süresi gibi parametreleri değiştirilerek trimetilboroksin, trimetil borat, tri-t-bütil borat ve trimetilen borat plazma polimerleri ile kaplanmıştır.

Plazma polimerlerle kaplanmış PE ve BOPP filmlerin yanmazlık özellikleri Dynisco Polymer Test cihazıyla ASTM D2863-00 standardına uygun olarak yapılmış ve sınırlayıcı oksijen indis (LOI) değerleri belirlenmiştir. Setaram SetSys Evolution 1750 TGA–DSC cihazıyla filmlerin termal dayanımlarının karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. JEOL–Sirius 55/5600 taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile filmlerin yüzey morfolojileri ve Omicron VT AFM/STM cihazıyla AFM resimleri alınarak yüzey topolojileri, kimyasal yapıdaki değişimler Jasco 480 plus FTIR spektrometresi ile çekilmiş olan FTIR spektraları ve ESCA–XPS ile filmlerin % bileşimleri, Shimadzu AG–I 5 kN mekanik test cihazıyla gerçekleştirilen mekanik dayanımları, Krüss100 DSA cihazıyla filmlerin temas açısı değerleri belirlenmiştir.

### 2. POLİMER VE POLİMERİK MALZEMELER

Polimer, tekrarlanan yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Polimer adı ise "poli+meros" (çok+parçalı) olup yunanca kökenlidir. Polimeri oluşturan her bir küçük molekül ise monomer olarak adlandırılmaktadır. Polimerler sonuçta birçok küçük molekülün biraraya gelmesiyle oluştuğundan bunlara makromolekül de denmektedir. Polimerlerin moleküler kütleleri de birkaç binden birkaç milyona kadar değişebilmektedir [21].

Plastik ise, kolaylıkla şekillenebilen veya deforme olabilen anlamına gelen yunanca "plastikos" sözcüğünden gelmektedir. Plastiklerin başlıca özelliği, kolayca biçim değiştirmeleri ve kalıplama ya da haddeleme gibi işlemlerle çeşitli biçimlere sokulabilmeleridir. Plastikler yüksek molekül ağırlıklı organik moleküllerden ya da polimerlerden oluşmaktadırlar. Organik moleküller ve polimerler, birbirine kimyasal olarak bağlı birimlerin yinelenmesiyle ortaya çıkan zincir yapılardır [21].

Plastiklerin ana ilkel maddeleri hidrokarbonlardır. Doymamış hidrokarbonlarda C atomları arasında iki veya daha fazla kovalent bağ vardır. C atomlarının yanında genellikle H, bazılarında F, O, N ve S atomları bulunmaktadır. C atomları arasındaki çift kovalent bağdan biri genellikle sıcaklık, basınç veya katalizör yardımı ile koparılabilmektedir. Hidrokarbon zincirlerinin genel formülü C<sub>m</sub>H<sub>2m+2</sub> şeklinde olduğuna göre zincirdeki "m" sayısı arttıkça molekülün boyutu büyümekte, aralarındaki zayıf bağ sayısı artmakta, önce gaz halinde iken sonra sıvı daha sonra katı hale gelmektedir. Molekül zincirinin boyu arttıkça yan bağların sayısı da artmakta, bunun sonucu mukavemet de doğal olarak yükselmektedir. Plastikler genellikle petrol, doğalgaz, kömür gibi doğal kaynaklardan elde edilen hidrokarbonlar kullanılarak üretilmektedir. Plastikler, monomerlerin kimyasal bağlarla polimere dönüşmesi ile oluştuğundan polimer molekülünün yapısı ve büyüklüğü o plastiğin özelliklerini belirlemektedir [21].

#### 2.1. Polimerik Malzemelerin Gruplandırılması

Polimerler birçok kaynakta çeşitli sınıflara ayrılarak incelenmektedir. Bunlar: doğal, sentetik (yapay) ve elastomerlerdir. Doğal polimerlere örnek olarak proteinler, polinükleotidler, polisakkarit ve doğal reçineler verilebilmektedir. Sentetik polimerler ise termoset ve termoplastik olarak iki grupta incelenmektedir. Elastomerler ise doğal ve sentetik olarak ikiye ayrılmakta olup genel olarak kauçuğumsu malzemeler olarak adlandırılmaktadırlar.

Sentetik polimerler sınıfında yer alan termosplastik grubundaki poliolefinler genel olarak polietilen, polipropilen ve polibütenler olarak 3 türe ayrılmaktadır. Bunlar aşağıdaki gibi monomerlerin uygun şartlar altında katalizör varlığında polimerleştirilmesi ile elde edilebilmektedir [23]:



Çizelge 2.1'de alçak yoğunluklu polietilen, yüksek yoğunluklu polietilen ve polipropilen polimerlerinin camsı geçiş noktası ( $T_g$ ), kristal erime sıcaklıkları ( $T_m$ ) ve bazı mekanik özellikleri sıralanmıştır. Bilindiği üzere, polimerin kristallenme yüzdesi düştükçe  $T_m$  noktası da düşmektedir. Polimerin yapısındaki molekül gruplarının da büyük olmasıyla polimerin kristal yapıya geçmesi zor olacağından daha çok bu polimerler amorf yapıda bulunmaktadır.

Yeterince düşük sıcaklıklarda bütün polimerler sert, kırılgan ve katıdır. Sıcaklık artırıldıkça her bir polimer yeterince termal enerji almakta ve zincirler serbest hareket edebilmektedir. Sonuçta viskoz bir sıvı oluşmakta olup bu esnada yapıda hiçbir bozunma olmadığı varsayılmaktadır.

Polimer	AYPE <sup>a</sup>	YYPE⁵	Polipropilen
Polimerik yapı	$-\left(CH_2-CH_2\right)_{x}$	$-\left(CH_2-CH_2\right)_x$	-CH-CH <sub>2</sub> -
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) (ASTM D792)	0,921	0,941 – 0,967	0,903
Camsı geçiş noktası (T <sub>g</sub> , ℃) (ASTM D3418)	-35	_	-20
Kristal erime sıcaklığı (T <sub>m</sub> , ℃) (ASTM D3418)	_	130 – 137	164
Çekme mukavemeti (MPa) (ASTM D638)	10,3	19 – 30	35,5
Çekme modülü (MPa) (ASTM D638)	165,5	800 – 1400	1380
Kopmada çekme uzaması (%) (ASTM D638)	620	10 – 1000	С

Çizelge 2.1. Polietilen, polipropilen ve polibüten polimerlerinin özellikleri [22]

<sup>a</sup> Genel amaçlı film veya kalıplama malzemeleri için geçerlidir <sup>b</sup> En son sınır değerleri <sup>c</sup> Numuneye göre değişiklik göstermektedir

### 3. POLİMERLERİN YANMA PROSESİ

Birçok polimer, yeterli seviyede ısı etkisine maruz kaldığında havada ya da oksijen ortamında kendiliğinden yanmaya başlamaktadır. Temel olarak, yanma sürecinin gelişiminde 3 önemli parametre rol almaktadır. Bunlar bilindiği üzere ısı, oksijen ve yakıttır. Yanma süreci kimyasal açıdan incelendiğinde alevlenmenin, elektrik arkları, ışık kaynakları gibi polimerik olmayan kaynaklardan oluştuğu, alevlenmenin ilerlemesinin de sıklıkla polimerik malzemelerden dolayı ileri geldiği görülmektedir [20]. Ayrıca, yanma prosesi Şekil 3.1'deki yanma döngüsünde ısı parametresinin fonksiyonu olarak da gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Isı parametresinin fonksiyonu olarak yanma prosesi [12]

Polimerlerin yanma prosesi karmaşık bir dizi sistemde açıklanabilmektedir:

- Polimerin ısınması
- Termal bozunma (piroliz)
- Tutuşma
- Yanma

Bu proses birbirini takip eden 4 basamaklı bir prosestir: polimerin ısınması, polimerin termal bozunmasıyla gaz ürünlerin çıkışı, tutuşma ve yanma [1]. Bu proses aynı zamanda Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Bu sistemde polimer bozunacağı sıcaklığa kadar ısıya maruz bırakıldığında genellikle açığa çıkan ilk gaz ürünler yanıcı nitelikte olmaktadır. Bu ürünler daha sonra alev bölgesine, yani yanan polimerin üst bölgesine difüzlenmektedir. Eğer bir alev kaynağı da bulunuyorsa, gaz fazında bu ürünler yanmaya başlayarak daha yüksek miktarda ısı açığa çıkarmaktadırlar. Yanma prosesi yatışkın halde kabul edilirse, ısının bir bölümünün polimere geri aktarıldığı ve bu durumun daha uçucu ürünlerin çıkışına neden olduğu ve böylece yanma döngüsünü desteklediği düşünülmektedir.



Şekil 3.2. Yanan bir polimerin şematik diyagramı [1]

Polimerlerin yanma süreci malzemenin kendisi ve malzemeyi çevreleyen ortam ile ilgili olarak 2 ana grupta incelendiğinde ise Şekil 3.3'deki gibi toplamda 6 bölgede bu süreç analiz edilebilmektedir [12].



Şekil 3.3. Çevre ve malzemede gerçekleşen yanma basamakları [12]

Şekil 3.3 ile ilgili olarak malzemenin yani polimerin kendisi ile ilgili olan kısımdaki açıklamalar şu şekilde yapılabilmektedir:

### <u>Temas bölgesi</u>

Alev etkisi görülmez. Malzemenin ısı iletkenliğine, tutuşma süresine ve alev kaynağının verdiği enerji miktarına bağlıdır. Bu bölgede plastik malzemenin ısıyla etkileşmesi sonucu malzemenin sıcaklığı artar.

### <u>Isınma bölgesi</u>

Termal enerji absorplanması malzemenin moleküllerinin sıcaklığını arttırır ve hatta T<sub>g</sub> veya T<sub>m</sub> üzerine çıkmasına bile sebep olabilir. Ayrıca plastik malzeme, alev kaynağı olduğu sürece serbest radikal oluşturacak şekilde bozunabilir. Örneğin higroskopik kumaşlar (pamuklu, yün, vb.) dehidrasyona uğrayabilir. Ayrıca belli oranda aromatik grup içeren polimerler, ısınma sırasında kömürleşen (char) tabaka içine yoğunlaşırlar; bu da daha az yanıcı gazların çıkışına neden olabilir.

#### Degradasyon bölgesi

Birincil bağlar kopmaya başlar ve malzeme daha düşük ağırlıklı maddelere ayrışır. Piroliz sonucu ortamda yeterli miktarda yanıcı gaz oluştuğunda, yanma başlamakta ve yanma sonucu açığa çıkan enerji, malzemenin pirolizi için gerekli enerjiden büyük ise, yanma devam eder. Buna göre organik liflerin yanmasını güçleştirmek için alınabilecek en etkili önlemlerden birisi, yanma sonucu açığa çıkan enerjiyi azaltmak olacaktır. Yanma sonucu açığa çıkan enerjinin miktarı ise, liflerin pirolizi sonucu oluşan yanıcı gazların miktarına bağlıdır. Yani liflerin piroliz mekanizması, yanıcı gaz oluşumu azalacak şekilde değiştirildiğinde, liflerin kolaylıkla yanmasının önüne geçilebilir.

Malzemeyi çevreleyen ortam ile ilgili kısımda ise açıklamalar şu şekilde öngörülmüştür:

#### Ön alev bölgesi

Gazlar ve sıvılar (tar) çevredeki O<sub>2</sub> ile karışmış halde bulunur. Bu bölgede plastik malzemenin kendisi değil degradasyon bölgesindeki yanabilen gazlar, yeterli miktarda oksijen ve tutuşturucu kaynağın varlığında yanmaya devam ederler.

#### Alev bölgesi

Polimer yüzeyinde veya bu kısma yakın bölgede yeterli miktarda O<sub>2</sub>, bu sıvı ve gazlarla karışırsa ve ortamda da alevlenmeyi destekleyecek kadar enerji bulunuyorsa, malzeme yanmaya başlamaktadır. Oluşan enerjinin büyük bir bölümü malzemeden geçer; geri kalanı malzemede kalır ve ısınma ile degradasyon bölgesindeki endotermik aşamaları besler.

#### Yanma ürünleri bölgesi

Plastik malzemeye bağlı olarak değişebilmekte olup genel olarak oluşan ürünler soğumaya başlar, malzemenin kömürleşmesiyle duman ve zehirli gaz çıkışı görülür.

Polimerlerin yanması alevli ve alevli olmayan olarak 2 kısma ayrılmaktadır [20]. Alevler, hem yakıt ve hem de oksitleyicinin gaz fazında bulunduğu zaman kendiliğinden ilerleyen yanma reaksiyonları sonucu oluşmaktadır. Birçok polimerin de hidrokarbon yapılı olduğu düşünülürse, yanan polimerin üstündeki alev bölgesinin hidrokarbon alevinden oluştuğu söylenebilmektedir.

Alev içerisindeki kimyasal reaksiyonların serbest radikal reaksiyonları olduğu varsayılmaktadır. Hidrokarbon alevi içerisideki en önemli reaksiyonların, H·, O·, ve HO· gibi basit radikallerden ve bir bölümünün de HO<sub>2</sub>·, HCO·, and CH<sub>3</sub>· gibi radikallerden oluştuğu düşünülmektedir. Yanma prosesindeki zincir dallanması reaksiyonlarından örneğin daha fazla oranda radikal oluşumunu destekleyen türdeki H· + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  HO· + O· reaksiyonu, yanmanın ilerlemesini destekleyen türdeki reaksiyonlardandır [20].

Alevlenme sonucu oluşan duman, gaz yakıtın yapısına ve yakıt/oksitleyicinin oranına bağlıdır. Normalde, alifatik yapıya sahip polimerlerde daha az duman çıkışı olmaktadır. Bunun yanında, ana zincir üzerinde aromatik grupları barındıran polimerlerde daha çok duman çıkışı görülmektedir [20].

Alevsiz yanma ise, yoğun duman oluşumu ve akkor yanmanın olduğu, polimerin yüzey oksidasyonu ve piroliz ürünlerini kapsayacak şekilde bir termal dalga ile yanmanın ilerlemesine neden olmaktadır. Parlamayla yanma yoğun duman oluşumlu yanmadan daha farklıdır; yani yapıdaki karbonun yanarak karbonmonoksite dönüşmesinden ileri gelen açık renkli alev oluşumu gözlenmektedir. Yoğun duman oluşumunu kapsayan yanmanın sonucu ise, yüzey alanı büyük olan polimerik malzemelerin kömürleşmesi sonucu oluşan katı tabakadır. Ayrıca, yüzeye yakın veya yüzeydeki piroliz nedeniyle duman çıkışına da sebep olmaktadır. Parlamayla yanma ise polimerin ilk kömürleşmeye başlamasından hemen sonra oluşmaktadır [20].

Polimerlerin yanmasının sonucu olarak sıcak ve zehirli gazların oluşması, alev, ısı etkisi ve oksijenin azalmasına bağlı olarak insan sağlığına etkileri büyüktür. Yanma olayına bağlı olarak zehirli gazların teneffüsü ve oluşan yanıklar en büyük ölüm nedenleri arasında sayılmaktadır.

#### 3.1. Polimerlerin Termal Bozunma Mekanizması

Polimerlerin termal bozunması birtakım fiziksel ve kimyasal prosesler ile açıklanmaktadır. Kimyasal prosesler ile polimerin yanma karakteristiği anlaşılabilir ve alev alabilen uçucular ile malzemedeki fiziksel değişimler incelenebilmektedir.

Genel olarak, katı polimerler belli sıcaklığa kadar ısıtıldığında bozunmaya uğrayarak uçucu ürünler ve katı ürünler oluşturmaktadırlar. Bu katı ürünler, karbon içerikli (char) ve/veya inorganik içerikli (polimerin orijinal yapısındaki heteroatomlardan veya polimerin katkı maddelerinden kaynaklı) olabilmektedir. Birçok alev testi ile belli orandaki kömürleşen tabakanın alev geciktirmede etkisi olduğunu kanıtlanmıştır [20]. Bunun yanında, kömürleşen tabakanın karmaşık yapısından dolayı çok azının etki mekanizması anlaşılabilmiştir. Kömürleşen tabakanın yapısı şu şekilde açıklanabilmektedir: Heteroatomlu (O, N, P, S) ve çok çekirdekli aromatik bileşikleri içeren kristal ve amorf bölgeleri olan bir yapıdır [20].

Farklı polimerler için termal bozunma mekanizması bir hayli karmaşık ve birbirinden farklıdır. Reaksiyon hızı, mekanizması ve reaksiyon sonucu oluşan ürünler orijinal malzemenin hem fiziksel hem de kimyasal yapısıyla
bağlantılıdır. Organik polimerlerin termal bozunması 4 mekanizma ile açıklanmaktadır: rastgele zincir makaslama hareketi (PE, PMA, polyester, naylon, fenolikler), zincir–sonu makaslama hareketi (PMMA, PS), zincir bölünmesi (PVC), çapraz bağlanma (yüksek kömürleşme oranına sahip polimerlerde) [23]. Bu durum herhangi bir polimerin termal bozunması esnasında zincir hareketlerinin nasıl olduğu Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Polimerlerin termal bozunması esnasında olan reaksiyonlar [1]

Bazı polimerler, tek bir kategoriye ait reaksiyon mekanizması izlerken, diğer bir bölümü ise polimerin yapısına da bağlı olarak karışık bir reaksiyon mekanizması izlemektedirler. Birçok katılma polimerleri örneğin viniller ters polimerleşmeye tabi olarak bozunma mekanizması göstermekte veya rastgele zincir makaslama hareketiyle bozunmaya uğramaktadırlar. Ters polimerleşmenin mekanizmasının basamakları ise şu şekildedir: başlama, ilerleme, zincir transferi ve sonlanma. Kondensasyon prosesi ile hazırlanan polimerlerde örneğin poliester ve poliamitlerde, bozunma mekanizması rastgele zincir makaslama hareketi sonrasında kömürleşen tabakayı çapraz bağlanma mekanizması izlemektedir [20, 23]. Termal bozunmada kırılan polimer zincirleri şu türdeki ürünlerin oluşumuna neden olur: yanıcı gazlardan metan, etan, karbonmonoksit, yanıcı olmayan gazlardan karbondioksit, hidrojenklorür, hidrojenbromür, tamamen bozunmayan kısımlardan olan sıvı (tar), çok küçük partikül boyutlu katı parçacıklar ve kömürleşmiş karbon içerikli katı tabaka. Bunlar çeşitli polimerler için Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Plastik	Piroliz ürünleri	Yanma ürünleri
Poliolefinler (polietilen, polipropilen)	Olefinler, parafinler, siklik hidrokarbonlar	CO, CO <sub>2</sub>
Polistiren	Stiren monomeri, dimer, trimer	CO, CO <sub>2</sub>
Polivinil klorür	HCI, aromatik çok çekirdekli hidrokarbonlar	HCI, CO, CO <sub>2</sub>
Poliakrilonitril	Akrilonitril monomeri, HCN	$NO_2$ , $CO$ , $CO_2$
Polimetakrilat	Akrilat monomeri	$CO, CO_2$
Polivinil alkol	Asetaldehit, asetik asit	Asetik asit, CO, CO <sub>2</sub>
Naylon 6	Kaprolaktam	NH <sub>3</sub> , CO, CO <sub>2</sub>
Naylon 66	Amin, CO, CO <sub>2</sub>	$NH_3$ , amin, CO, $CO_2$

Çizelge 3.1. Bazı plastiklerin piroliz ve yanma ürünleri [20]

## 3.2. Polimerlerin Alevlenmesinin Geciktirilmesi

Genel olarak çoğu polimerik malzeme aleve karşı dayanıksızdır. Bunun önüne geçebilmek için günümüzde çeşitli yöntemler uygulanabilmektedir. Malzemeye kazandırılan bu özelliklerden olan aleve karşı dayanıklı veya yanmaya karşı dirençli ve yanmaz tanımları arasında birtakım farklar bulunmaktadır.

Yanmaz tanımı alevden hiçbir koşulda etkilenmeyen ürünler için kullanılmaktadır. Yani alevin etkilerinden dolayı hiçbir fiziksel ve kimyasal özelliği etkilenmeyen yapılar için geçerlidir. Bu bakımdan malzemeyi böyle bir ortamda tesirsiz olarak da tanımlamak mümkündür. Örneğin çelik yanmaz değildir. Çünkü 540 °C dolaylarında ergimeye başlamaktadır ve yüksek

sıcaklıklarda termal stres dolayısıyla akma noktası göstermektedir. Ayrıca beton da yanmaz değildir. Termal stres altında kırılma etkisiyle karşı karşıyadır [20].

Aleve dayanıklı veya yanmaya dirençli malzemelerin ise alevlenebilirliği, yanma hızı belli oranlarda düşürülmüştür. Fakat yine de bu tür malzemeler aleve karşı tam bir koruyucu görevi görememektedirler.

Bilinen en eski alevlenmeyi geciktirici sistemler ilk kez İ.Ö. 360 yılında sirke ile ahşap malzemeye uygulanmasıyla başlamaktadır. 1600'lerde kil ile alçıtaşı kombinasyonuyla aleve dayanıklı bir tür kumaş elde edilmesi için kullanılmıştır. İlk patent ise, 1735 yılında İngiltere'de alınmıştır. Bu patent, tekstil ürünlerinin alevlenmeye dayanıklı hale getirilmesi alüminyum, boraks ve vitriol (çinko, bakır veya demir sülfat) kullanılmasıyla sağlandığı açıklanmıştır. 1820'de Gay Lussac tarafından amonyum fosfat, amonyum klorür ve boraks kimyasallarının tekstil ürünler için kullanılabileceği önerilmiştir [26].

Günümüzde aleve dayanıklılık sağlaması için kullanılan kimyasallar çoğunlukla, halojen, fosfor, bor, azot, alüminyum, magnezyum, kükürt, silikon ve antimon içeriklidir. Bunların içerisinde ise, yaygın olarak halojen ve fosfor içerikli bileşikler kullanılmakla beraber başka alternatif kimyasallara da yönelmeler olmaktadır. Bununla birlikte, polimerler yapısal modifikasyonla doğal olarak da alevlenmeye dayanıklı hale getirilebilmektedir.

Bilindiği üzere, polimerlerin bozunmasında polimerin ana zincirine bağlı elementler önemli rol oynamaktadır. Ayrıca halkalı yapıların dışında kalan atomlar üzerindeki hidrojenlerin sayısı azaldıkça aleve karşı dayanıklılık da o oranda artmaktadır. Özellikle poliolefinlerin zincir yapısındaki dallanmanın termal kararlılık üzerinde etkisi çok büyüktür [1]. Örneğin polietilen bozunurken uçucu fazda %1'den daha az etilen monomeri bulunmaktadır. Poliizobütilen de ise bu oran %18'lere kadar ulaşmaktadır [20]. Çeşitli dallanmalara sahip diğer örnekler ise Çizelge 3.2'de verilmiştir [20].



Çizelge 3.2. Ana zincire bağlı olan gruplara göre uçucu fazdaki monomer %

Yapılan çeşitli çalışmalar sonucu halkalı yapıları içeren polimerlerin daha kararlı olduğu ortaya çıkmıştır [20]. Hatta glikosidler gibi heterosiklik yapıların alevlenmeyi geciktirmede önemli olduğu bilinmektedir. Örneğin, izo-siyanatların trimerizasyonu sonucu oluşan trimer halkaları üretanlar için kullanılmaktadır. Ayrıca, trimellitik anhidritlerine dayanan poliester poliolleri ile yapıya kazandırılan aromatiklik sayesinde üretanların aleve dayanıklı olması sağlanabilmektedir [20].

Alevlenmeyi geciktiren kimyasallar arasında yasaklanan veya kullanımına sınırlamalar getirilen birtakım kimyasallar vardır. Örneğin Avrupa (İngiltere'de Oeko Tex 100) ve Amerika'da halojen içerikli kimyasalların kullanılması sınırlandırılmış ve hatta bazı alanlarda tamamen yasaklanmıştır [24].

Alevlenmeyi geciktirici kimyasallar kumaşlardan plastiklere kadar birçok türde malzemeye uygulanabilmektedir. Bununla beraber her malzemenin fiziksel ve

kimyasal özellikleri birbirinden farklı olduğundan en iyi sonucu almak için malzemenin yapısına en uygun olan kimyasalı kullanmanın gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

## 3.3. Alevlenmeyi Geciktiricilerin Etki Mekanizması

Temel olarak polimerlerin yanmasını engellemede kullanılan 2 tür mekanizma vardır: katı faz reaksiyonu ve buhar fazı reaksiyonu [20].

Katı faz reaksiyonlarında, düşük yoğunluklu, yoğun gözenekli kömür tabakası aleve dayanıklılık için en çok istenen özelliklerdendir. Kömürleşen tabaka malzemeye birçok avantaj sağlamaktadır; örneğin polimeri alevin ısısından koruyarak bir izolasyon görevi görmekte, ayrıca başka yanıcı ürünlerin oluşmasını engelleyerek yanmanın ilerlemesinin önüne geçmektedir. Bununla birlikte, bazen kömürleşen tabaka da yoğun bir duman çıkışıyla yanmaya uğrayabilmektedir, bu durumda yüksek oranda duman oluşumu gözlenmektedir. Fakat bu etki sadece çok yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkmaktadır [20].

Polimerlerin yanma döngüsünde bir diğer önemli faktör ise, gaz ürünlerin net yanma ısısıdır; yani yanma döngüsü içerinde dışarı salınan ısının polimerin ilk yanma basamağına ulaşması için gereken ısıdan çıkarılması ile tanımlanan ısıdır. Bu yüzden, eğer sistem su veya yanmayan bazı gazları içeriyorsa ya da termal bozunma için çok yüksek oranda ısı alması gerekiyorsa, malzemenin alevlenebilirliği düşürülebilmektedir [20].

Bir diğer alevlenmeyi gecitirici mekanizma ise buhar fazı reaksiyonlarıdır. Bu tür sistemlerde, reaktif gruplar, örneğin brom ve klor, polimer yapısına katılabilir böylece polimerin yanması esnasında buhar fazına geçerek uçucu radikalleri tutar ve HCl ve HBr gibi ürünlerin oluşumunu desteklemektedir. Bu tür maddeler alev içerisine difüzlenerek H· ve HO· gibi yüksek reaktif özelliğe sahip olan radikalleri engeller ve yerine daha düşük reaktif özelliğe sahip Brve Cl- radikallerini açığa çıkarmaktadırlar. Bu türdeki radikalik reaksiyonların mekanizması ise aşağıdaki gibidir [20]:

$$\begin{split} & \mathsf{H}\cdot + \mathsf{HCI} \to \mathsf{H}_2 + \mathsf{CI}\cdot \\ & \mathsf{HO}\cdot + \mathsf{HCI} \to \mathsf{H}_2\mathsf{O} + \mathsf{CI}\cdot. \end{split}$$

Sonuç olarak bu şekilde yanma döngüsü bozulmuş olmaktadır. Fakat pratikte birçok organik polimerin yanma döngüsünün nasıl engellendiği tam olarak açıklanamamaktadır.

## 3.4. Alevlenmeyi Geciktirici Kimyasal Türleri

Polimerlerin yanmasını önlemek için en etkin yol, doğal olarak aleve dayanıklı polimerleri düşük yanma hızı gösterecek şekilde tasarlamaktır [1]. Bunlar, yüksek termal karalılığa sahipken alevin yayılmasına karşı dayanıklı, yüksek ısı akısı olan koşullarda dahi düşük yanma hızı göstermektedir. Bununla birlikte, bu tür polimerin üretim prosesinin zor olmasının yanısıra çok pahalı malzemelerdir. Başka bir strateji ise alevlenmeyi geciktirici katkı maddelerinin kullanımıdır.

## 3.4.1. Doğal olarak aleve dayanıklı polimerler

Yüksek termal kararlılığa sahip olan birçok polimer doğal olarak aleve dayanıklı polimerlerdendir. Yüksek bozunma sıcaklığına sahip olmalarından dolayı polimerin birincil bağlarının kopması da zor olmaktadır ve böylece yanma prosesinin başlaması engellendiği düşünülmektedir. Yüksek sıcaklığa dayanıklılık, polimer zincirlerinin arasındaki etkileşimlerin veya sert yapılı zincirlerin artırılmasıyla mümkün olabilmektedir. Zincir etkileşimlerinin artırılması birkaç türde gerçekleşebilmektedir: kristal yapı, polar grupların zincire katılması ve H bağları. Sert yapılı zincirler ise aromatik veya heterosiklik polimer gövdesine katılmasıyla yapıların ana elde edilebilmektedir. Bu yapılara örnek olarak poli(p-fenilen), aromatik poliamitler ve poliestelerler verilebilmektedir. Ayrıca, eğer polimerde belli oranda aromatik gruplar varsa polimerin ısınması sırasında kömürleşen bölgede yoğunlaşması beklenmektedir. Bu bakımdan bu tür polimerlerde daha az yanıcı gaz ürünler açığa çıkmaktadır. Aleve dayanıklı bütün polimerik malzemelerde istenen en önemli özelliklerden biri ise yüksek termal kararlılığa sahip olması ve bozunması esnasında düşük yanıcı uçucu ürün açığa çıkarmasıdır.

Doğal olarak aleve dayanıklı 3 tür polimerik yapı vardır: siklik aromatik veya heterosiklik yapıları barındıran tekli düz sıralı polimerler, çift örgülü polimerler, inorganik veya yarıorganik polimerler. Buraya kadar çoğunlukla karbon temelli aleve dayanıklı birçok polimerin hazırlanması esnasında yapılarına yüksek kararlılıkta, sert yapılı, aromatik veya heterosiklik halkaları içeren sistemlerin katılmasıyla hazırlanabildiğinden bahsedilmiştir. Örneğin bunlar, Şekil 3.5'de verilmiş olan poliimid (PI), polibenzoksazol (PBO), polibenziimidazol (PBI) ve polibentiyazol (PBZT). Bu tür poliaromatik heterosiklik polimerlerin sentetik yollardan sentezi 2 basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta yüksek molekül ağırlıklı çözünebilir yapıda bir ön polimer hazırlanmaktadır. İkinci basamakta ise reaktif grupların termal veya kimyasal etkiyle polimer zincirlerine katılması sağlanarak polimer zincirlerinde kararlı, sert, halkalı yapıların oluşması sağlanmaktadır.



Şekil 3.5. Doğal olarak aleve dayanıklı olan bazı polimerler [20]

Sert zincirli yapıya sahip çift örgülü polimerler özel bir türü oluşturmaktadır. Bu tür polimerlerde iki polimer zinciri arasında periyodik olarak kimyasal

bağlarla (siklik poliakrilonitril, ) birbirine bağlanmış durumdadırlar. Doğal olarak bu tür yapıya sahip olan polimerler yüksek termal kararlılığa sahiptirler; çünkü polimerde tek bir bağın kırılmasıyla polimer bozunmamaktadır.

İnorganik ve yarıorganik polimerler sentezlenirken kararlı bir yapının elde edilmesi isteniyorsa düz zincirli olan bir yapıya silikon–azot, bor–azot ve fosfor–azot gibi tekrar eden birimlerin katılması gerekmektedir. İnorganik elementler, yanmayan karakteristik yapılarından ve alev almayan koruyucu bir tabaka oluşturmalarından ötürü aleve dayanıklı yapıların elde edilmesinde tercih edilmektedir.

## 3.4.2. Alevlenmeyi geciktirici katkı maddeleri

Üretim açısından bakıldığında polimerlere aleve dayanıklı özellik kazandırmanın en kolay yolunun katkı maddeleri kullanmaktan geçtiği görülmektedir.

Polimerlere bu özelliği iki türde katkı maddesi kullanarak kazandırmak mümkündür. Bunlar, reaktif ve katkılı alevlenmeyi geciktiricilerdir. Reaktif alevlenmeyi geciktricilerin yapısında belli bir dereceye kadar aleve dayanıklı heteroatomlar bulunduğu bilinmektedir ve bunlar kimyasal olarak polimerin yapısına katılmış halde bulunmaktadırlar. Alternatif olarak, katkılı alevlenmeyi geciktiriciler ise fiziksel olarak polimerlere karıştırılmaktadır. Bu durumda, katılan bileşikler polimerle kimyasal olarak reaksiyona girmemektedir.

Günümüzde en çok kullanılan alevlenmeyi geciktiren katkı maddeleri 6 tür element üzerine yoğunlaşmıştır: bor, alüminyum, fosfor, antimon, klor ve

brom. Bunlara ek olarak azot ve silikon içeren ve belli bir dereceye kadar etki gösteren katkı maddeleri de kullanılabilmektedir. Diğer elementlerle onların bileşiklerinden olan katkı maddeleri ise aleve karşı daha az dayanıklı olduğu belirlenmiştir [20]. Katkılı alevlenmeyi geciktiricilerde düşük uyumluluk, yüksek uçucu özellik, polimerin etkinliğini değiştirme ve karbonmonoksitle yoğun miktarda duman çıkışına neden olmaları nedeniyle bunların kullanımlarında birtakım sınırlamalar vardır [20, 25].

Alevlenmeyi geciktirici katkı maddelerinin etkinliği hem yoğunlaşan faz içerisinde hem de gaz fazında meydana gelen çeşitli mekanizmalarla açıklanmaktadır. Yoğunlaşan faz içerisinde serbest radikal reaksiyonlarının oluşumunu sonlandırarak, yüksek ısı kapasitesine sahip olduklarından salınan ısıyı emerek, alev almayan koruyucu bir tabaka oluşturarak veya kömürleşen bir tabaka oluşturarak polimeri izole etmektedirler. Bununla birlikte birçok katkı maddesi aynı anda farklı mekanizmalar izleyerek alevlenmeyi geciktirebilmektedir. Bu durum çoğunlukla organik polimerin yapısıyla ilgilidir.

#### İnorganik hidroksitli alevlenmeyi geciktiriciler

Kolaylıkla işlenebilir olmaları, az zehirli olmaları ve görece daha düşük maliyetle üretilebilir olmasından dolayı uçucu olmayan inorganik hidroksitler alevlenmeyi geciktirici katkı maddeleri içerisinde büyük bir öneme sahiptir. Inorganik hidroksitler içerisinde en çok alüminyum oksit trihidrat kullanılmaktadır [20]. Bu tür katkı maddelerinin belli bir oranda aleve karşı dayanıklı özelliğin kazandırılmasında ağırlıkça %50'nin üzerinde kullanılması normaldir [20]. Bu miktarda bir yüklemenin yapılmasıyla bozunmaya bağlı olarak yanabilen maddelerin açığa çıkması düşürülebilmektedir. Bozunma esnasında bu dolgu maddeleri ısı emerek polimerin bozunma sıcaklığına yükselmesini önlemektedirler. Bunlar, ısıtıldıkları zaman bünyelerindeki suyu açığa çıkararak susuz aluminaya dönüşürler. Endotermik bir reaksiyonla açığa çıkan su, polimerin maruz kalacağı ısıyı emerek malzemenin bozunma hızını düşürmekte ve tutuşma sıcaklığının altında kalmasını sağlamaktadır. Ayrıca, açığa çıkan su buhar fazındaki yanabilen gaz ürünlerin konsantrasyonunu seyreltmektedir [20]. Genellikle bozunma esnasında oluşan oksitlenmiş kalıntılar yüksek miktarda ısı kapasitesine sahiptirler. Bu özellikten ötürü polimere olan ısı aktarımını düşürmektedirler. İnorganik hidroksitlerin diğer bir avantajı ise, yanma esnasında oluşan dumanın miktarını azaltmalarıdır. Fakat yine de kullanılan katkı maddesine göre SO<sub>2</sub>, HCI ve CO<sub>2</sub> gibi yanıcı olmayan zehirli gaz çıkışına neden olmaktadırlar [24].

Alüminyum oksit trihidratlar düşük termal karalılıklarından dolayı 200 ℃ altında kullanılmaları gerekmektedir. Magnezyum hidroksit ise 300 ℃ altında daha kararlı olduğundan bu değerin altında kullanılması gerekmektedir [20].

#### Halojenli alevlenmeyi geciktiriciler

Plastik endüstrisinde alevlenmeyi geciktirici katkı maddeleri içerisinde en büyük grubu halojen içerikliler oluşturmaktadır. Reaktif alevlenmeyi geciktirici olarak kullanılacaksa, halojen içerikli alkenler, sikloalkanlar ve stiren kullanılarak doğrudan ilgili olan monomerle kopolimeri hazırlanabilmektedir. Katkılı alevlenmeyi geciktiriciler olarak kullanılacaksa, organik–halojenli bileşikler daha yaygın olarak fosfor bileşikleriyle veya metal hidroksitlerden özellikle antimon oksitlerlerle beraber kullanılmaktadırlar. Örneğin %14 Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub> ve %17 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O (alümina) bileşimde hazırlanan bir malzemenin kendi kendine sönebilme özelliği kazandığı görülmüştür [20].

Halojen bileşiklerinin kararlılığı F>Cl>Br>l şeklinde olduğundan iyot bileşikleri çok kararlı olamamaktadır. Bundan başka, C–F bağı da çok kararlı bir bağ olduğundan gaz fazında etkin bir şekilde radikal durdurucu olarak görev yapamamaktadır [20]. Brom bileşikleri ise klor bileşiklerinden daha kararlı olmanın yanısıra daha pahalıdırlar ve elde edilen bromlu türevlerin 200 ℃ ve üzerindeyse yanmaya karşı daha etkin olmaktadırlar. Ayrıca, klor bileşikleri arasında aromatik yapılı klorlu yapıların alifatik olanlara göre daha etkin olduğu bulunmuştur [20]. Bir çalışmaya göre, polietilen için %5–6 Br ile %5–6 Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub> içeren yapının kendi kendine sönebilmede etkisi olduğu belirlenmiştir [20].

Genel olarak, halojenli alevlenmeyi geciktiricilerde termal bozunma sırasında açığa çıkan radikaller polimerle etkileşerek halojenür oluşturmaktadırlar. Halojenürler alev bölgesinde, H. ve HO. gibi radikallerle birleşerek radikallerin oluşumunun ilerlemesini engellemektedir. Özellikle aromatik yapılı bromlu alevlenmeyi geciktiriciler yüksek oranda kömürleşen tabaka birlikte. oluşumunu sağlamaktadır. Bununla halojenli alevlenmeyi geciktiricilerin etkisi serbest radikal başlatıcıları veya antimon trioksit (Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) kullanılarak daha da artırılabilmektedir [20].

Çevresel açıdan düşünüldüğünde, ekolojiye dost olan başka kimyasal bileşiklerin kullanılmasının gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu bakımdan HBr, HCl ve SO<sub>x</sub> gibi zehirli ürünlerin açığa çıkmadığı sistemler geliştirilmesi gerekmektedir.

## Fosfor içerikli alevlenmeyi geciktiriciler

Birçok polimer için organik ve inorganik fosfor bileşikleri kullanılarak alevlenmeyi geciktirici özellik kazandırılabilmektedir. Bu fosfor bileşikleri elementel kırmızı fosfor, suda çözünebilir inorganik fosfatlar, suda çözünmeyen amonyum polifosfat, organofosfat ve fosfonatlar (fosfonik asitler), fosfinoksitler, kloroalifatik ve bromoaromatik fosfatlardır [20]. Bu katkı maddelerinin alevlenmeyi geciktirme mekanizması malzemenin yüzeyinin oksijen ve alev ile temasını engelleyecek biçimde bir koruyucu tabaka oluşturması, kömürleşen bir tabaka oluşturması ve aktif gruplari oluşumunu engelleyen özellikleri ile açıklanmakta olup polimerin türüne ve kullanılan fosfor içerikli bileşiğine göre değişiklik göstermektedir. Fosfor içerikli alevlenmeyi geciktirici katkı maddeleri eğer halojen veya azot da içeriyorsa polimerin bozunması esnasında fosfor halojenür, oksihalojenür ve P-N bağı oluşturduğundan sinerjik etki göstermektedirler [20].

Yakın geçmişte, malzemenin yanması esnasında kömürleşen tabakanın şişme ve kabarma özelliği (intumescent) göstermesiyle alevlenmeyi geciktirici katkı sistemlerine yönelme olmuştur. Amonyum polifosfat, dipentaeritritol ve melamin kombinasyonu en çok kullanılan şişme-kabarma özelliğine sahip alevlenmeyi geciktiricilerdendir. Şişme-kabarma özelliği için poliol gibi kömürleşmeyi destekleyen karbonifik maddeler, fosfat gibi asit kaynakları (katalizör) veya azot kaynağı gibi gaz kaynakları gerekmektedir. Polimerin bozunması esnasında, fosfatlar fosforik asite, polioller de esterifikasyona uğrarlar. Yüksek amonyum içerikli amonyum polifosfat kömürleşen tabakanın gözenekli bir ürüne dönüşmesine yardımcı olmaktadırlar. Bu oluşan tabaka malzemeyi alevden, ısıdan ve oksijenle temastan korumaktadır. Şekil 3.6'da görülen molekül yapısına sahip kendiliğinden şişme-kabarma özelliğine sahip maddeler bu üç özelliği de göstermektedir [20].

Şişme-kabarma özelliği gösteren bu kimyasalların bozunma ürünlerinin halojenler gibi zehirli ürün olmayıp sadece amonyak ve buhar olduğundan çevreyle dost olarak görülmektedir.



Şekil 3.6. Şişme–kabarma özelliğine sahip bazı alevlenmeyi geciktirici kimyasallar [1]

#### Azot içerikli alevlenmeyi geciktiriciler

Bazı polimerlerin (yün, ipek, deri, vb.) yapısında doğal olarak bulunan azot polimerin belli bir orana kadar aleve dayanıklılık göstermesini sağlamaktadır. Sentetik polimerlerdeki azot ise malzemenin yanmaya karşı direncini pek etkilememektedir. Belli sayıdaki azot içerikli organik bileşikler reaktif alevlenmeyi geciktirici olarak belli polimerler için kullanılabilmektedir. Bunlar: triazinler, izosiyanürler, üre ve siyanürik asit ve türevleridir. Bunlardan bazıları ise katkılı alev geciktiriciler olarak da fosfor bileşikleri ile beraber selülozik tekstiller için kullanılabilmektedir. Azotun alevlenmeyi geciktirmedeki mekanizması tam olarak bilinmemekle beraber açığa çıkan azot gazının veya amonyağın uçucu polimer bileşiklerini seyreltmesi ve böylece yanmayı zorlaştırdığı üzerinde durulmaktadır. Bazı ahşap ürünler için de amonyum tuzları, metal–amin kompleksleri de kullanılmaktadır [20].

## Silikon içeren alevlenmeyi geciktiriciler

Genellikle tüm silikon bileşikleri aleve dayanıklı malzemeler elde etmek için Örneğin kullanılmaktadır. bunlardan bazıları. silikonlar. silikalar, organosilanlar ve silikatlardır (Şekil 3.7). En yaygın olarak kullanılan tür ise poliorganosiloksanlar'dan polidimetilsiloksan'dır (PDMS). PDMS'in polikarbonat (PC) ve poli(eter imid) ile çeşitli oranlarda oluşturulan blok kopolimerlerinin aleve dayanıklılığı artırdığı tespit edilmiştir. Polikarbosilan ve polisilastiren gibi seramiğimsi polimerleri çeşitli termoplastik malzemeler için karışımları halinde hazırlanarak kullanılabilmektedir.



Şekil 3.7. Bazı seramiğimsi polimerler [20]

Bu tür silikon içeriklilerin uygulandığı malzemenin ısı salma hızını düşürdüğü fakat toplam salınan ısının aynı kaldığı belirlenmiştir. Bunun birincil nedeni, bu tür karışımların polimerin üzerinde seramik yapıya benzer bir tabaka oluşturmasıyla toplam kütle kayıp hızını düşürüyor olmasıdır.

Yakın bir geçmişte polimer-kil (silikat tabakalı) nanokompozitlerine ilgi artmıştır. Kütlece %3–5 gibi düşük bir silikat içeriğine sahip nanokompozitlerinin koni kalorimeteresiyle yapılan analizleri sonucunda ortalama ısı salma hızının düştüğü görülmüştür. Fakat, kömürleşen tabakanın miktarı çok az artırılabilmiştir [20].

Genel olarak, silikon içeren alevlenmeyi geciktirici katkı maddeleri polimerin bozunması esnasında koruyucu bir yüzey tabakasının oluşumuna yardımcı olduğu belirtilmektedir.

## Bor içerikli alevlenmeyi geciktiriciler

Borat içeren kimyasallar kumaşlardan yünlü ve pamuklu olanlara çokça uygulanmıştır. Borik asit ve boraks ise beraber olarak sıkça kullanılmaktadır. Hidrasyonla suyun buharlaşmasından ötürü polimer yüzeyinde şişme– kabarma özelliğinde kömürleşen bir tabaka oluşumunu desteklemektedirler. Böylece polimerin yığın özellikleri alevden kaynaklı olan ısıdan etkilenmemektedir [20].

Bor içerikli katkıların kömürleşen tabaka oluşumunu artırmaları, endotermik dehidrasyonla su çıkışına neden olmaları ve böylece gaz fazındaki ürünleri seyreltmesiyle aleve dayanıklı özellik kazandırdıkları anlaşılmaktadır [20].

Siklik borat esterleri selülozik malzemeler için kullanılabilmektedir, borik asit ve polioller ise sert poliüretan köpüklerine katılmaktadır.

19. yüzyılın başından beri borik asit ve borat tuzları katkı maddesi olarak kullanılabilmektedir [26]. Fakat günümüze kadar kimyasal olarak polimerik malzemenin yapısına katılarak güç tutuşurluğu sağlamış olan çok az çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar da daha çok çeşitli reçineler (novolak, fenol-formaldehit, paraformaldehit, vb.) üzerine yapılmıştır [25–30].

# Polimerik alevlenmeyi geciktiriciler

Birçok avantajı olmasına rağmen polimerik alevlenmeyi geciktirici katkı maddeleri çok az kullanılmaktadır. Polimerik katkılar diğer katkı maddeleri gibi malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini pek fazla değiştirmemektedir. Çevresel etki bakımından da diğerlerine nazaran daha az risk taşımaktadır. Polidibromostiren ve polifosfazinler bu türdeki katkı maddelerine örnektir. Diğer bir açıdan bakıldığında ise birçok aleve dayanıklı polimerik malzemelerin diğer polimerlerle blok kopolimerleri ve karışım halinde hazırlanarak kullanılması mümkündür [20].

Fosfazinler genel olarak yapılarında azot ve fosfor bulundurmakta olup her bir fosfor elementi üzerinde inorganik veya organik yan gruplar bağlanmıştır [31]. Şekil 3.8'de kullanılmakta olan fosfazinler görülmektedir. Şekil 3.8'deki 1 numaralı türden hazırlanan siklik trimerler küçük molekül yapıları nedeniyle ve daha çok polimerle bağ yapmadan katıldıklarından zaman içerisinde malzeme yapısından uzaklaşabilmekte aleve dayanıklılık etkisini kaybedebilmektedir [31]. Buna karşın Şekil 3.8'deki 2 numarayla gösterilen fosfazin türünden hazırlanan yüksek polimerler daha çok elastomerler için kullanılmakta olup ısı, ses ve elektrik izolasyonunda tercih edilmektedir [31].



Şekil 3.8. Fosfazinlerin iki türü

Çeşitli polifosfazinlere örnek olarak organik polimerlerle hazırlanan ikili veya üçlü blok kopolimerlerden polistiren–polifosfazin blok kopolimeri, poli(etilen oksit)–polifosfazin blok kopolimeri, poli(dimetilsiloksan)–polifosfazin blok kopolimeri verilebilmektedir [31].

#### 3.5. Aleve Dayanıklılığın Belirlenmesi ve Testler

Polimerlerin aleve karşı gösterdikleri davranışlarını tam anlamıyla analiz edebilmek için birtakım standard test yöntemlerini uygulamak gerekmektedir. Malzemenin aleve dayanıklılığını belirlemek için yapılan testler gerek malzemenin türü, şekli ve boyutları ve gerekse testin yapıldığı cihaz anlamında birbirinden ayrılmaktadır. Örneğin malzeme (subsrat) olarak ahşap, kağıt kaplamaları, tekstil ürünleri ve polimerlere uygun olan farklı türlerde test yöntemleri mevcuttur. Bu malzemeler için tutuşabilirlik, malzemenin kendi kendine sönebilme zamanı, yüzeyin alev alabilirliği ve duman oluşumu gibi sonuçlar alınabilmektedir. Ayrıca, yanan bölgeyle ilgili olan testin uygulandığı geometri de önem taşımaktadır. Yani, malzemenin üst bölgesine ya da alt kısmına dikey veya yatay olarak alev uygulanabilmekte ya da alev belli bir açıyla malzeme ile temas ettirilebilmektedir [20]. Örneğin A.B.D'de daha çok UL 94 testi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu testlerin sonuçlarının tekrar edilebilir olmasında problemler yaşanabilmektedir.

Uygulanan testler arasında, tutuşabilirliğin belirlenmesinde en önemli testin LOI yani sınırlayıcı oksijen indis testi olduğu görülmektedir. NIST (National Institute of Standards and Technology)'de yapılan bir araştırmaya göre de alevlenme esnasındaki en önemli değişkenlerden birinin ısı salma hızı olduğu belirlenmiştir.

Malzemenin alev alabilirliğinin belirlenmesinde kullanılabilecek olan bazı testler tekstil ve polimerik malzemeler bazında Çizelge 3.3'de özetlenmiştir.

Malzeme Türü	Test No	Test Tipi	Test sonuçları
Plastikler	ASTM D2843	Duman yoğunluğu	Yanma basamaklarında oluşan dumanın miktarı, oluşma hızı
	ASTM D2863 (ISO 4589–2)	Sınırlayıcı oksijen indis (LOI)	Malzemenin yanması için gereken en az hacimce %O <sub>2</sub> miktarı
	ASTM D635	Yatay pozisyonda plastiklerin yanma hızı ve yanma süresi	Çubuk şeklinde, levha veya panellerden kesilmiş plastiklerin yatay pozisyonda doğrusal yanma hızı ve yanma süresi
	ASTM D1929 (ISO 871)	Plastiklerin tutuşma sıcaklığının belirlenmesi	Sıcak hava fırını içerisinde plastiklerin flaş tutuşma sıcaklığı ve kendiliğinden tutuşma sıcaklığı tayini
	ASTM D3801 <sup>1,2</sup> (UL 94, ISO9772, ISO9773)	Dikey pozisyonda plastiklerin karşılaştırmalı yanma davranışları testi	20mm lik önceden ayarlanmış alevin dikey pozisyondaki numuneye tutulmasıyla yanma davranışlarının karşılaştırılması
	ASTM E1354	Oksijen ortamında ısı ve görünür duman çıkış hızının belirlenmesi	Numuneler 0 to 100 kW/m <sup>2</sup> arası ısı akılarına maruz bırakılır. Isı akısının değeri ve tutuşturucunun kullanımı malzemeye göre değişmektedir. Numune yatay olarak, bazı durumlarda ise dikey olarak test edilmektedir. Etkin yanma ısısı numunenin ağırlık kayıp hızıyla ısı salma hızı arasındaki ilişkiden bulunmaktadır. Duman oluşum miktarının belirlenmesi de ışık absorpsiyonu ile bulunmaktadır.
Tekstiller	ASTM D626	Dikey konumdaki numunenin dikey aleve karşı yanma davranışlarının ölçülmesi	Yanma süresi, kömürleşen tabakanın boyutu belirlenebilmektedir.
	ASTM D1230	45° eğik olan numunenin yine 45° eğik konumdaki aleve tutulması	Alev yayılma süresi ölçülebilmektedir.

Çizelge 3.3. Yanma karakteristiğini belirleyen test yöntemleri [32]

<sup>1</sup>İnce levha ve filme halindeki esnek plastikler için ASTM D4804 standardını uygulamak gerekmektedir. Daha detaylı olarak karşılaştırmalı yanma davranışları tayini için yanmaya karşı direncin belirlenmesi ASTM D5048 standardına göre yapılmalıdır.

<sup>2</sup>Konstrüksiyon yapılarında, duvar ya da yer kaplamalarında, mobilyalarda veya dekoratif amaçlı nesnelerde kullanılan plastikler için bu yöntem uygun değildir. Ayrıca, alev yayılma hızı, duman karakterizasyonu ve ısı yayılma hızı bu yöntem ile tayin edilememektedir.

# 4. PLAZMA VE PLAZMA POLİMERLEŞMESİ

### 4.1. Plazma

Plazma ortamındaki parçacıkların enerji seviyeleri maddenin katı, sıvı ve gaz halinden farklılık gösterdiğinden plazma maddenin 4. hali olarak adlandırılmaktadır [11]. Genel olarak plazma farklı kütlelere sahip nötr ve yüklü parçacıklardan oluşmaktadır. Şekil 4.1'de, şematik olarak sıcaklığa ve parçacık enerjisine göre maddenin bu 4 halinin doğada nasıl olduğu gösterilmektedir. Plazma yoğunluğu (ya da elektron yoğunluğu) 1 ile 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> arasındayken elektron sıcaklığı 10<sup>-2</sup> ile 10<sup>5</sup> eV arasında değişmektedir [11].



Şekil 4.1. Maddenin sıcaklığa göre 4 hali [11]

Langmuir ve arkadaşları 1920'lerin başında plazma olaylarını vakum tüpleri ile çalışırken incelemişlerdir. Ardından Langmuir 1929'da plazma terimini kullanmış ve ilk defa iyonize gaz tanımını yapmıştır [11].

Plazma ortamında parçacıkların hareketleri bölgesel negatif ve pozitif elektrik yükleri oluşturmaktadır. Bu nedenle büyük bir elektriksel alan oluşmakta ve böylece yüklü parçacıkların hareketleri etkilenmektedir. Yani plazmayı oluşturan elementler birbirini etkilemekte ve plazmanın karakteristik kolektif durumunu ortaya çıkarmaktadır [11]. Plazma, genellikle iyonlaşma enerjisinden daha yüksek bir enerjinin gazın atomlarına aktarıldığında elde edilmektedir. Böylece gaz iyonlarına ve elektronlarına ayrılmaktadır. Plazma yaygın olarak gazın içerisine elektriksel boşalmalarla üretilebilmektedir. Bundan başka, bir katı veya sıvının buharlaşmasına ve iyonlaşmasına yetecek kadar bir enerjinin sağlanmasıyla plazmanın elde edilmesi mümkün olabilmektedir. Gazlar için ise farklı şekillerde elektromanyetik enerji kaynakları kullanarak plazma oluşturulabilmektedir. Bunlar: doğru akım, radyofrekans ve mikrodalga, gibi kaynaklarıdır [11].

### 4.2. Plazma Türleri

Plazmanın doğal hali kozmolardır. Bundan başka ancak özel durumlar için farklı şekillerde plazmalar üretilebilmektedir [11].

Doğada bulunan plazmalar yüksek elektron yoğunluğu ve sıcaklığa sahiptirler. Örneğin yeryüzünün yaklaşık 50 km yukarısında olan iyonosfer çok zayıf bir plazma ortamına sahiptir. Buna karşın 5000 ve 70000 °K den daha yüksek yüzey sıcaklığına sahip olan güneş ve diğer yıldızlar tamamen bir plazma ortamına sahiptirler, yani en dış tabakanın bir bölümü iyonlaşmış haldeyken iç kısımlar tamamen iyonlaşacak kadar sıcak bir seviyededir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Elektron yoğunluğuna ve sıcaklığa göre plazma türleri [11]

Birçok parametre göze alındığında plazmalar, aşağıdaki gibi sınıflandırılabilmektedir [11].

#### Tam termodinamik dengeye sahip plazmalar (CTE)

Plazmada tanımlanan tüm sıcalıklıkların birbirine eşit olduğu durumdur ( $T_g = T_{ex} = T_{ion} = T_d = T_r = T_e$ ):  $T_g$  (gazın translatory enerjisinden kaynaklanan gaz sıcaklığı),  $T_{ex}$  (plazmadaki uyarılmış parçacıkların enerjisinden oluşan uyarılma sıcaklığı),  $T_{ion}$  (iyonlaşma sıcaklığı),  $T_d$  (dissociation sıcaklığı),  $T_r$  (radyasyon sıcaklığı) ve  $T_e$  (elektron sıcaklığı). Tam termodinamik dengeye sahip plazmalar ancak yıldızlarda veya kısa döngülerle olan güçlü patlamalarda oluşmaktadır. Laboratuvar şartlarında elde edilemeyeceği için pek fazla önemi yoktur.

## Bölgesel termodinamik dengeye sahip plazmalar (LTE)

Plazmanın belli bir hacminde olan ve radyasyon sıcaklığı hariç diğer sıcaklıkların birbirine eşit olduğu durumdur. Bu tip plazmalar ağır parçacıkların (iyonlar, nötr atom ve moleküller) yüksek enerjiye sahip  $(10^6-10^8 \, \, \, \% \, (10^2-10^4 \, \, eV))$  olduğu durumlarda ve atmosferik basınçta yaklaşık 6000  $\, \, \%$  sıcaklıklarda oluşmaktadır. Bu plazmalarda iyon ve elektronların birbirine yakın sıcaklıklarda olmalarından dolayı termodinamik dengenin sağlandığı düşünülmektedir ve termal ya da sıcak plazma olarak da adlandırılmaktadır. Yüksek basınç arkları, termonükleer füzyon reaktörleri bu tür plazmalara örnektir.

# Hiçbir bölgesel termodinamik dengeye sahip olmayan plazmalar (non-LTE)

Elektronların sıcaklığı  $10^4$  ile  $10^5$  °K (1–10 eV) arasında olup diğer tüm sıcaklıklardan çok daha yüksektir ( $T_e >> T_t > T_g > T_{ex}$ ). Buna karşın gazın sıcaklığı ( $T_g$ ) oda sıcaklığına yakın seviyelerde olmasından dolayı soğuk plazma olarak adlandırılmaktadırlar.

# 4.3. Soğuk Plazma

Atmosferik basınçtan çok daha düşük basınçlarda elektronlar ile ağır parçacıklar (iyonlar, nötr atom ve moleküller) arasında termodinamik denge sağlanamadığından bu tür plazmalar soğuk plazma olarak adlandırılmaktadır. Makroskopik açıdan incelendiğinde soğuk plazmadaki yüksek enerji seviyesine sahip elektronların hareketlerinden dolayı malzeme yüzeyinde veya yüzeye yakın kısımlarda çok kararlı yapıların oluşması ve çeşitli yüzey modifikasyonlarının plazma parametreleri üzerinde oynanarak sağlanabildiği görülmüştür [11].

Plazmanın fiziksel ve kimyasal karakteristik yapısına ve dolayısıyla modifiye edilecek olan malzemenin yüzey yapısına doğrudan etki eden çok sayıda

parametre vardır [11]. Bunlar, etki ettiği özellik bakımından sınıflandırılarak incelenmiştir. Bu parametreler: kullanılan ekipmanın tasarımıyla ilgili olan aparat, boşalma türü ve prosedür parametreleridir (Çizelge 4.1).

Parametre	Uygulamadaki değişiklikler	Ana etki
Aparat parametreleri		
Reaktör tipi	Tüp veya çan şeklinde	Plazmanın oporii voğunluğu*
Frekans	0 – 10 <sup>10</sup> Hz (DC)	r lazmanni energi yogunlugu
Elektrotlar – yerleştirme – eşleşme – şekil – yüzey alanı	lç veya dış Indüktif veya kapasitif	Plazma kimyası ve bileşimi Plazmanın homojenliği İç elektrotlar için önemli
Pompa - Basınç - Kapasite	10 <sup>-2</sup> – 10 <sup>-8</sup> mbar 2 – 250 m <sup>3</sup> /saat	Sistemin temizliği Alıkonma süresi
Boşalma parametreleri		
Gaz		Aşındırma veya polimerleşme
Subsrat (Malzeme)		
Gaz akış hızı	0 – 1000 cm <sup>3</sup> /saat	Alıkonma süresi, aşındırma/polimerleşme hızı
Basınç	10 <sup>-2</sup> – 10 mbar	Plazmanın enerji yoğunluğu
Güç	1 – 1000 W	Plazmanın enerji yoğunluğu
Prosedür parametreleri		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Reaktör temizlenmesi	Kimyasal, termal veya plazma	Safsızlıkların giderilmesi
Işlem süresi	1 saniye – birkaç saat	Modifikasyon şiddeti

Çizelge 4.1. Soğuk plazma parametreleri [11, 12, 37]

Elektriksel alanın frekansı artırılarak plazmanın enerji yoğunluğu artırılabilmektedir. Elektriksel alanın frekansını plazma hacmini küçülterek (elektrotların konum, pozisyon, şekil ve yüzey alanı değiştirilerek) ve plazma gücünü artırarak artırmak mümkündür [11,12, 37].

Plazma işlemi görmüş olan yüzeyin kimyasal içeriği kullanılan malzemeye ve gaz türüne göre değişmektedir. Proseste seçilen gaz türüne göre plazmada oluşacak işlem türü de değişmektedir. Yani sistemde dolaşan gaz, yüzey aşındırma, kaplama (polimerleşme, depolanma), aktivasyon gibi farklı etkilere sahiptir. Gazın akış hızı artırılarak yüzey aşındırma, depolanma hızı belli bir değere kadar artırılabilmektedir. Çünkü belli bir noktadan sonra prosesin bu koşulları plazma gücüyle sınırlandırılmaktadır. Farklı deneysel parametreler kullanıldığı sürece birbirinden değişik yüzey özelliklerine sahip malzemeler elde edilebilmektedir [11].

## 4.4. Plazma ile Polimerlerin Yüzey Modifikasyonu

Son 20 yıl düşünüldüğünde polimerlerin yüzey modifikasyonuyla mevcut özelliklerini iyileştirmek veya geliştirmek anlamında birçok çalışma yapılmıştır. Günümüzde polimerlerin yüzeyleri çeşitli modifikasyon teknikleriyle işlenebilmektedir. Bunlar genel olarak, fiziksel depolanma/adsorpsiyon, kimyasal modifikasyon, aşılama (grafting) ve plazma teknikleridir.

Aşılama polimerleşmesi için polimerlerin yüzeyinde radikalik noktaların veya peroksitlerin oluşumu, gamma, UV, plazma, ozon gibi teknikler ile kazandırılabilmektedir. Bunlardan en çok çeşitli avantajları olduğundan gaz boşalma tekniğine (bir kısmı iyonlaşmış gaz) polimerlerin yüzey modifikasyonu için son zamanlarda sıklıkla başvurulmaktadır [37].

Plazma olarak tanımlanan bu teknik ikiye ayrılmaktadır. Bunlar, atmosferik koşullarda çalışan korona ve vakum ortamındaki ışık boşalmaları olarak adlandırılmaktadır. Plazma fazı elektronlar, iyonlar, UV radyasyonu ve yarı kararlı parçacıkları içerdiğinden yüzeyin plazma sonrası son halinin içeriği tam anlamıyla analiz edilememektedir. Koronalar çoğunlukla aşındırma (etching) için bazen de uygun bir gaz monomer ile depolama amacıyla kullanılabilmektedir. Bu yöntemin esas avantajı polimer yüzeyinin yaklaşık 500 Å kalınlığa kadar olan kısmın tamamını modifiye edebiliyor olmasıdır. Plazma ile aşındırma işlemlerini şu şekilde açıklamak da mümkündür: Polimerler, plazma ile aşındırma işlemine uygun bir süre boyunca tabi tutulduğunda, bunların en üst tabakası sıyrılacağından kütle kaybına uğrayabilmektedirler. Kütle kayıp hızı çoğunlukla polimer türüne bağlı olmakla beraber plazmanın şiddetiyle de bağlantılı olmaktadır. Bu tür bir işlem için

kütle kaybı polimerin en üst tabakasıyla sınırlıdır ve çok nadiren iç tabakalarda da kütle kaybı olabilmektedir. Bu nedenle, plazma ile aşındırma işlemine tabi tutulan polimerler ile işlem görmemiş polimerin kimyasal ve fiziksel özellikleri birbirine benzemektedir. Elementel bileşim, kimyasal yapı, polimerleşme derecesi yani molekül ağırlığı ve kristalinite genellikle değişmeden aynı kalmaktadır. Bu özellikler plazma ile aşındırma prosesinin önemli karakteristik özelliklerinden olduğundan, gamma gibi yüksek enerjili irradasyon tekniklerden ayrılmaktadır.

Plazma ile yüzey aşındırma işlemlerinde, öncelikle kullanılan gaz türüne bağlı olarak hangi prosesin daha etkin olacağının belirlenmesi önem taşımaktadır. Yani oksitleyici türdeki gazlardan örneğin oksijen, karbonmonoksit, karbondioksit veya su buharı gibi gazlar kullanıldığında aşındırma ve buna bağlı olarak yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi daha baskın olacaktır.

Plazma işlemleri ayrıca polimerlerin yüzey enerji değerlerini değiştirebilediğinden örneğin Ar ve O<sub>2</sub> ile yüzeye hidrofilik, CF<sub>4</sub>, NF<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub> veya BF<sub>3</sub> ile de hidrofobik özelliğin kazandırılması mümkün olmaktadır. Bunlardan başka, polimerlerin yapışma özelliğini artırmak için de biyomedikal amaçlı kullanılacak polimerik malzemelerin elde edilmesinde de plazma tercih edilebilmektedir. Plazma işlemlerinin çeşitli alanlarda hangi amaçlarla kullanıldığı ise Çizelge 4.2'de özetlenmiştir [34].

Hem fiziksel depolanma hem de adsorpsiyon tekniğinde amfoterik moleküller veya makromoleküller ile polimer yüzeyi modifiye edilebilmektedir. Kararlı yüzey yapılarını elde etmek için bunlar tersinmez olarak yüzeye adsorbe olmuş (veya depolanmış) olmaları gerekmektedir. Birçok makromolekülde olduğunun tersine düşük molekül ağırlığına sahip ortamın pH değerine göre hem bazik hem de asidik olmak üzere iki taraflı iyonize olabilen amfoterik maddeler genellikle bu şarta uymamaktadırlar. Tersinmezlik durumu subsrat yüzeyinin molekül ağırlığıyla bağlantılıdır. Bu durum, bu modifikasyon yönteminin uygulanabilirliğini sınırlandırmaktadır.

Uygulama	Gaz	Subsrat	Görülen Etki
Yapışma			
	He/O <sub>2</sub> , Ar/N <sub>2</sub> , Ar/O <sub>2</sub> , Ar/H <sub>2</sub> , He/N <sub>2</sub> , He/H <sub>2</sub>	PET	Yapışma
	Ar, He, O <sub>2</sub> , CF <sub>4</sub>	PE	Fiberlerin yapışma etkinliğinin artırılması (kimyasal işlemlerle karşılaştırıldığında)
Membranlar			
	He, H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	PAN	Ters osmoz membranları
	H <sub>2</sub> , Ar, N <sub>2</sub>	PE, PP, PVDF	Hidrofiliklik ve plazma ile aşılama
İslanabilirliğin artırılması		·	
	$O_2, H_2O, H_2$	PTFE	Hidrofiliklik
	Ar, N <sub>2</sub> , Hava	PET	Hidrofiliklik
Koruyucu kaplamaları			
	Ar	PP, PET, PMMA	Plastikleştiricilerin uzaklaşmasının engellenmesi
	CO/Ar	PVC	
Aleve dayanıklılık			
	Fosfor içerikli gazlar	Selüloz	Aşılama ile fosfor içerikli polimer tabakasının elde edilmesi
Biyosensör, Biyomedikal			
	NH <sub>3</sub>	PE, PP, PVC	Alyuvarların birleşmesi
	NH <sub>3</sub>	PS	Protein adsorpsiyonun azaltılması

Çizelge 4.2. Bazı plazma işlemlerinin uygulama alanları

#### 4.5. Plazma Polimerleşmesi

Organik gaz monomerlerin plazma içerisinde geçirilmesiyle seçilmiş olan subsratın yani malzemenin üzerine yüksek çapraz bağlı tabakaların oluşması plazma polimerleşmesi olarak adlandırılmaktadır. Polimer depolanmasını, plazma ortamındaki organik moleküllerin polimerleşme reaksiyonuna uğraması olarak da ifade etmek mümkündür.

Plazma polimerleşmesi hem plazma fazında hem de subsrat ile plazma Bu polimerleşmeyi tanımlamak için arayüzeyinde gerceklesmektedir. Yasuda'nın önerdiği bir model mekanizma vardır [11]. Bu modelde önerilen mekanizma türü birçok radikalik basamakları içeren türdedir. Genellikle, polimer zinicirlerinin ortasında veya sonunda radikal noktaların oluşmasıyla polimerleşmenin oluştuğu düşünülmektedir. Bu radikaller, polimer zincirinden H ayrılması ve C-C bağının kopmasıyla oluşabilmektedir. Plazma fazında oluşan radikaller kovalent bağlarla birbiriyle birleşebilir veya asetinelik ve aromatik hidrokarbon bazlı monomerler olduğunda veya vinilik ve siklik hidrokarbon monomerlerinin doymamış bağlarına eklenerek vinilik monomerlerin serbest radikal mekanizmasına benzer bir mekanizma izleyebilmektedirler. Genellikle plazma polimerleşmesi yöntemiyle ince bir film halinde bir polimer tabakası elde edilmektedir. Elde edilebilecek tabaka kalınlığı 100 nm veya daha fazla olabilmektedir.

Plazma polimerleri ile kaplanmış yüzeylerin diğer yöntemlerle elde edilenlere göre birçok üstünlüğü vardır. Yani istenen özellikler birkaç saniyede dahi elde edilirken, ıslak kimyaya oranla da atık bırakmamaktadır. Bu yöntem metallere, inorganik ve organik malzemelere uygulanabildiğinden avantaj sağladığı birçok alan mevcuttur. Örneğin bunlar, membranlar, dielektrik özellikli filmler, litografik ve optik uygulamalar, alevlenmeyi geciktirici yüzeyler, yapışma ve çeşitli biyomedikal uygulamalar gibi alanlardır.

Plazma prosesi, polimerik yapı oluşturabilen ve herhangi bir polimerik yapı oluşturmayan türde 2 gruba ayrılabilmektedir [37]. Polimerik yapı

oluşturmayan türlere örnek olarak N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> veya NH<sub>3</sub> gibi inorganik gazlar verilebilmektedir [33]. Bunlar, işlem gören yüzey üzerinde yeni fonksiyonel grupların oluşmasını sağlayacak şekilde yüzey özelliklerini değiştiren yani yüzeye tek bir atom veya molekül fragmantlarının eklenmesini sağlayan türlerdir [33]. Şekil 4.3'de görülen polietilen yüzeyi oksijen plazması sonrası karbonil, hidroksil ve diğer oksijen bazlı fonksiyonel grupların oluşması sağlanabilmektedir. Karakteristik özelliklerden olan yapışkanlık, ıslanabilirlik ve yüzey enerjilerindeki değişiklikler gibi yüzey özellikleri Bölüm 4.4'de bahsedildiği üzere kullanılan bu gaz türüne göre değişebilmektedir.



Şekil 4.3. Oksijen plazması sonrası polietilen polimerinin temsili yapısı

Polimerik yapı oluşturabilen türler içerisinde genelde organik gazlar ve birçok sıvı buharı sayılabilmektedir. Örneğin bunlar, allilamin, allilalkol ve akrilik asit gibi monomerlerdir. Bundan başka, plazma prosesinde kullanılan monomer karbon ve silikon gibi atomları içeriyorsa plazma oramındaki bu monomer molekülleri radikal noktaların oluşmasına neden olarak polimer zincirlerinin uzamasını ve yüksek çapraz bağlı tabakaların oluşmasını sağlamaktadır. Şekil 4.4'de etilen monomerinin klasik polimerleşme ve plazma polimerleşmesi sonucunde elde edilebilecek polietilen polimeri verilmiştir. Önerilen plazma polimerleşmesi modelinde doymamış gruplar, aromatik gruplar ve yüksek oranda çapraz bağlar ve dallanmalar görülmektedir [37].



Şekil 4.4. Plazma polimerleşmesiyle elde edilen PE filmin tahmini modeli

Ayrıca, doymamış türde monomer gazlarının yanında ikinci bir gaz da kullanarak (genellikle polimerleşen türde olmayan) bu monomerin plazma kaplanmış yüzeyde kovalent bağlarla bağlanması sağlanabilmektedir. Bu yöntem plazma kopolimerleşmesi olarak adlandırılmaktadır. Çizelge 4.3'de plazma polimerleşmesinde kullanılan monomer gazlar ve kopolimerleşme için kullanılan kombinasyonlar oluşturdukları fonksiyonel gruplarıyla beraber listelenmiştir.

Gaz	Subsrat	Fonksiyonel grup	
Plazma polimerleşmesi			
Allilamin	NaCI pelletleri	$-NH_2$ , $-C=NH$ , $-C=N$	
Aimanin	PET	–NH <sub>2</sub>	
Metilvinilsilanlar ve	Cam Si plaka	-C(O)-NH-, -C(O)OH,	
dimetilaminosilanlar	Cam, Si piaka	–N–O	
Piridin	Cam	–N–H, C=N, –C=N, –N–O	
Nitroetan	Cam, Si plaka	–C(O)–NH–	
Etilenoksit	Cam, Si plaka	–C–O, C=O, C(O)O–	
Allilalkol	PET	–OH, C=O	
Akrilik asit	Grafit	–C(O)OH	
Plazma kopolimerleşmesi			
Asetilen/H <sub>2</sub> O		–OH, C=O	
Acatilan/N /H O		–C(O)–NH–, –C(O)O–,	
Asellen/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O		C=O, –OH	
Etilen/No	Selüloz asetat-	-N-H C=N	
	selüloz nitrat		
Asetilen/SO <sub>2</sub>	Cam, Si plaka	–SH, –SO <sub>3</sub> , –OH,	
		–C=O, C(O)OH	
Ftilen/SO2	Cam. Si plaka	$-SH, -SO_3, -OH, -C=O,$	
	Carri, Or plana	–C(O)OH	

Çizelge 4.3. Plazma polimerleşmesi ve kopolimerleşmesi ile polimer yüzeylerinde oluşan fonksiyonel gruplardan bazıları

Subsrat üzerine depolanmış tabakanın genel karakteristik yapısı yüksek çapraz bağlı olması ve aktif grupları içermesidir. Bu aktif gruplar, "ageing phenomena" yani yaşlanmanın esas nedeni olarak düşünülmektedir [37]. Plazma ile işlem görmüş herhangi bir yüzey ya da plazma polimerleri yüksek oranda aktif grupları da barındırdığından, bu tür işlem görmüş olan malzemelerdeki aktif gruplar havadaki su buharıyla ve atmosferdeki oksijenle kolaylıkla reaksiyona girebilmektedir. Bu bakımdan, oksijen, plazma işlemlerinde ve plazma polimerleşmesinde çok önemli bir role sahiptir. Örneğin, aktif grupları yüksek oranda içeren bir yüzey, plazma polimerlerin özelliklerini etkileyerek kaplama amaçlı kullanılacak malzemelerin etkinliğini azaltabilmektedir. Yani, örneğin, suya, neme, sulu ortamlara karşı koruma amaçlı kullanılacak plazma polimer kaplamalarının etkinliği, malzeme yüzeyinde herhangi bir kimyasal bağ oluşturmadan kalan aktif gruplar nedeniyle yitirilebilmektedir [37].

# 5. POLIOLEFIN FILMLERIN KARAKTERIZASYONU

## 5.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

## FTIR Spektroskopisi

Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi bir molekülde belirli fonksiyonel grupların olup olmadığının belirlenmesi için kullanılmaktadır. Infrared ışıması mikrodalgalar ile görünür ışık arasında bulunmaktadır. Bu spektroskopide yaygın olarak kullanılan iki türetme birimi vardır. Bunlar; mikrometre ve dalgasayısıdır. Dalgasayıları enerji ile doğru orantılı olduğundan tercih edilmektedir. Yani karakteristik bir spektrumda 4000 cm<sup>-1</sup> en yüksek enerjiye, 400 cm<sup>-1</sup> ise en düşük enerjiye denk gelmektedir. Bir malzemedeki fonksiyonel gruplar belli frekanslarda infrared enerjiyi absorpladıklarından spektrum üzerinde pik vermektedirler. Bu piklerden yola çıkılarak da malzemenin moleküler yapısının araştırılması mümkün olmaktadır [41].

# ESCA-XPS Kimyasal Analizi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) veya kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) yüzey analizlerinde kullanılan hassas bir tekniktir. Xışını radyasyonundan yayılan fotoelektronların bağ yapma enerjisi her atomda farklı olmaktadır. Hatta, bağ yapma enerjisi kimyasal olarak bağ yapmış atomların konfigürasyonuna bağlıdır. XPS analizinde, Mg Ka veya Al Ka kaynaklarıyla bir tür enerji analizörü kullanılarak ve vakum ortamında çalıştırılarak malzeme yüzeyindeki kimyasal bileşim ile kimyasal bağ yapan elementler tespit edilebilmektedir. Fotoelektronların kinetik enerjisi, malzeme yüzeyinden ne kadar derinliğe kadar kimyasal analizin yapılabileceğini belirlemektedir. Malzeme yüzeyindeki aktif grupların vermiş olduğu fotoelektron pikleri cihaz yardımıyla ölçülerek bilgisayar ile analizi yapılmaktadır. Bir XPS spektrumda 3 önemli özellik belirleyici rol oynamaktadır. Bunlar: (a) iletken malzemeler için C 1s ana pikinin kayma enerjisi, (b) C 1s pikinin sağ tarafında beklenmedik bir uzantı, (3) valans bant sınırında grafit benzeri yapı görülmesi [1].

## 5.2. Yüzey Karakterizasyonu

# Taramalı Elektron Spektroskopisi (SEM)

Optik bir mikroskopla görülemeyecek kadar küçük yapılar taramalı elektron mikroskopuyla görülebilmektedir. Malzeme, iletken özellik göstermiyorsa yüzeyi ince bir iletken tabakayla kaplandıktan sonra elektron ışımasıyla taranarak analizi yapılmaktadır. Yansıyan ışınlar katot ışın tübü üzerinde taranmak üzere toplanmaktadır. Taranan yüzey ekran üzerinde çeşitli büyütme oranlarında belli çözünürlüğe göre incelenip malzeme yüzeyinin morfolojisi incelenebilmektedir [35].

# Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) nano boyutta bir tarayıcının herhangi bir yüzey ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan kuvvet ilişkilerinin monitörlendiği ve atomik boyutta görüntülerin elde edilebildiği bir sistemdir. Üç boyutlu yüzey görüntüsü elde etmek, malzemenin yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi edinmek ve nano boyutta kalınlık ölçümünü belirlemek için malzemenin (yalıtkan malzemeler de dahil olmak üzere) üst yüzey yapısından topografik görüntüler alınmaktadır.

## 5.3. Aleve Dayanıklılık Testi

## Sınırlayıcı Oksijen İndis (LOI) Yöntemi

Sınırlayıcı oksijen indis, belirli deney şartlarında, dik konumdaki deney numunelerinin yanmalarının devamı için, azot ve oksijen gaz karışımlarında,

bulunması gerekli en küçük oksijen konsantrasyonu olarak açıklanmaktadır. Sonuçlar, hacimce % oksijen cinsinden verilmektedir.

LOI yöntemi, ASTM D2863-00 ya da ISO4589-2 standardlarına uygun olarak gerçekleştirilen deneysel prosedürleri kapsamaktadır. Çeşitli malzeme türleri için önceden belirlenmiş boyutlara sahip deney numunesi, içerisinden yukarı doğru bir oksijen ve azot karışımı geçen şeffaf bir baca içine düşey olarak yerleştirilmektedir (Resim 5.1). Deney numunesinin üst ucu tutuşturulduktan sonra deney numunesinin yanma davranışı gözlenerek yanmanın devam süresi veya yanan deney numunesi uzunluğu, bu tür bir yanma için önceden belirlenmiş değerlerle karşılaştırılabilmektedir. Farklı oksijen sınır konsantrasyonlarında, bir seri deney numunesi kullanılarak yapılan deneylerle, yanmanın devam etmesi için gerekli en küçük oksijen konsantrasyonu değeri istatistiki bir yöntem olan Dixon'ın alt-üst yöntemi kullanılarak hesaplaması yapılmaktadır [36].



Resim 5.1. LOI test cihazı

Oksijen indisi sonuçları, bazı kontrollü laboratuvar şartları altında plastik malzemelerin yanma özelliklerinin hassas bir ölçümünü sağlamaktadır ve bu bakımdan kalite kontrol amacı için faydalı olabilmektedir. Elde edilen sonuçlar, deney numunelerinin şekline, yönlenmesine, yalıtımına ve tutuşturma şartlarına bağlıdır. Belirli bazı malzemeler ve uygulamalar için burada verilen deney şartları haricinde deney şartları gerekebilmektedir. Farklı kalınlıklarda deney numuneleri veya farklı tutuşturma işlemleri kullanılarak elde edilen sonuçlar, başka yangın şartları altındaki tutuşabilirlik özellikleriyle ilişkilendirilemeyebilmektedir. Ayrıca, standardda verilen yöntemlere göre elde edilen sonuçlar, bir malzeme tipinin veya formunun, gerçek yangın şartları altında arzedeceği yangın tehlikelerini tarif etmek veya değerlendirmek için kullanılmamalıdır. Ancak, belli bir malzeme için özel bir uygulama alanı ile ilgili yangın tehlikesi değerlendirilirken, bu standarda göre elde edilen sonuçlar, yangınla ilgili bütün faktörleri hesaba katan genel bir yaklaşımda, anlamlı bir katkı sağlayabilmektedir [36].

### 5.4. Termal Karakterizasyon

#### Termogravimetrik Analiz (TGA)

Polimerlerin termal analizleri, kalorimetrik ve diferansiyel termal analiz, termogravimetrik analiz, elektriksel termal analiz ve atık gaz analizi gibi prosedürlerle yürütülebilmektedir [35].

Kontrollü koşullar altında alınan bir TGA (termogravimetrik analiz) verisiyle çok çeşitli polimerik malzemelerin termal kararlılığı, uçucu ürünlerin miktarı ve çıkış hızı ile oluşan katı karbon içerikli kalıntı miktarı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. Analizler hem izotermal hem de izotermal olmayan teknikleri kapsamaktadır [20]. İzotermal teknikte malzeme tamamen anlık ısıtmaya maruz bırakılarak istenen sıcaklığa çıkması sağlanmaktadır. Izotermal olmayan teknikte ise, doğrusal olarak programlanabilen şekilde malzeme, zamana bağlı olarak belli sıcaklık artışına maruz bırakılmakta ve bu şekilde istenen sıcaklığa kadar ısıtılması sağlanmaktadır.

Yaygın olarak kullanılan bir başka prosedür olan TGA eğrisinin türevinin alınmasıyla elde edilen DTA verisi de önem taşımaktadır. DTA ile belirlenmiş olan sıcaklık aralığında hangi sıcaklıkta malzemenin kaç basamakta termal bozunmaya uğradığı tespit edilebilmektedir. Eş zamanlı STA da ise 1200 ℃ gibi bir sıcaklığa kadar TGA ve DSC aynı anda çalıştırılabilmekte olup malzemenin bozunması boyunca alınan ve verilen ısının miktarını ölçülmesine olanak sağlamaktadır [20]. Termogravimetrik analiz sonucunda elde edilen veri her bir polimerin yapısına özgü olduğundan bu malzemelerin karakterizasyonu için kullanılabilmektedir.

#### 5.5. Yüzey İslanabilirliğinin Karakterizasyonu

Temas açısı ya da değme açısı ölçme tekniğiyle bir katı veya sıvı malzemenin yüzey polarlığı ve dolayısıyla yüzeyin ıslanabilirliği hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntemde farklı yüzey enerjilerine sahip olan referans sıvılar kullanılmaktadır. Bu kullanılan referans sıvıların özellikleri yüzey enerjilerine göre apolar va da polar olarak iki gruba ayrılmaktadır. Bu referans sıvılardan sıklıkla kullanılanlardan polar karakterdekiler deiyonize su, gliserin, formamit etilenglikol; apolar karakterdekiler ise parafin, bromonaftalin ve ve diiyodometan kimyasallardır. Bu referans sıvılardan deiyonize su ile yüzey polarlığı hakkında bilgi sahibi olunmak istenen malzemenin hidrofilik ya da hidrofobik karakteri araştırılabilmektedir. Genel olarak, hidrofobik karakter gösteren malzemelerin moleküller arası bağların zayıf olduğu ve düşük yüzey gerilimi gösterdiği bilinmektedir [39, 40]. Buna karşılık olarak hidrofilik karakterde olan malzemeler daha yüksek yüzey gerilimine sahip olması beklenmektedir. Deiyonize su, polar bir bileşik olduğundan temas açısı ölçülmesi istenen malzeme de polar yapıda grupları barındırıyorsa temas açısının düşük olması beklenmektedir.

Temas açısı bilimsel olarak birtakım model denklikleri ile açıklanmaktadır. 1805'de Young katı, sıvı ve gaz fazlarını kapsayan yüzey gerilimleri cinsinden bir formulasyon yapmıştır. Şekil 5.1'de görülen temsili çizimde s ve I alt indisleri sırasıyla katı ve sıvı fazı sembolize etmektedir.  $\sigma_s$  ve  $\sigma_1$  ise yüzey gerilimini oluşturan bileşenleri nitelemektedir.  $\gamma_{s1}$  ise sıvı ve katı arayüzey gerilimini,  $\theta$  ise  $\sigma_1$  ile  $\gamma_{s1}$  vektörleri arasındaki açıyı ve dolayısıyla temas açısı değerini ifade etmektedir [43].



Şekil 5.1. Temas açısının ölçümünde etkili olan 3 faz [43]

Tüm bu bileşenler arasında verilen formulasyon Young denkliği ile Eşitlik 5.1 de gösterilmektedir:

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos\theta \tag{5.1}$$

Temas açısı statik ve dinamik olmak üzere 2 türlü yöntemle ölçülebilmektedir. Statik yöntemle temas açısı belirlenmesinde yüzeye damlatılan damlanın boyutu ölçüm boyunca değişmemekte fakat sınır yüzeyinde zaman ile değişebilmektedir. Bu durum Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Buna etken birtakım faktörler sözkonusudur Örneğin, damlatılan sıvının buharlaşması, katı yüzeyden sıvı yüzeye doğru bazı partikülleri geçişi, katı yüzeyin damlacık içerisinde çözünebilir olması, katı ile sıvı arasındaki kimyasal reaksiyonlardan ileri gelebilmektedir [43].



Şekil 5.2. Statik temas açısı ölçümünün şematik gösterilişi [43]
Statik temas açısı ölçüm yönteminin birtakım avantajları da vardır. Örneğin, bu yöntemde damlacığın bırakıldığı iğne ölçüm süresince damlacık içinde kalmamaktadır. Bu da damla formunun bozulmamasını sağlamaktadır. Temas açısı tüm damlacık yüzeyini kapsayacak şekilde alınmasına olanak sağlamaktadır. Tam bir katı yüzey formuna sahip olmayan türler de (kauçuklar) bu yöntemle daha sağlıklı olarak ölçülebilmektedir. Dinamik yönteme göre tekrar edilebilirliği daha fazladır [43].

Dinamik temas açısı ölçüm yönteminde ise azalan ve artan açı ölçümü gibi 2 kavram öne çıkmaktadır. Artan açı ölçümünde şırınga ucu damlacık içerisinde ölçüm boyunca kalmaktadır. Başlangıçta, temas açısı damlacık boyutundan bağımsız değildir; çünkü sıvı ile iğne arasında adezyon kuvveti etkindir. Damlacık boyutu yeterince artıktan sonra temas açısı değeri sabit kalmakta ve artan açı değeri doğru bir şekilde ölçülebilmektedir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. Artan açı ölçüm yönteminin şematik gösterilişi [43]

Azalan açı yönteminde ise damlacık boyutunun azalmasına bağlı olarak ölçümler alınmaktadır (Şekil 5.4). Azalan ve artan açı değerlerinin arasındaki farktan yararlanarak katı yüzeyin pürüzlülüğü hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. Fakat, azalan açı ölçümleriyle yüzey enerjisi hesaplamak uygun değildir.





#### 5.6. Mekanik Karakterizasyon

Mekanik özellikler, maddelerin çekme, sıkıştırma gibi dış kuvvetler karşısında gösterdikleri tepkilerin tamamını kapsamaktadır. Polimerlerin mekanik özelikleri; kimyasal ve fiziksel yapılarına, işlenme yöntemlerine, kullanım koşulu (sıcaklık gibi) ve sürelerine bağlıdır. Polimerlerden üretilen malzemelerin çekme dayanımı, darbe dayanımı, sıkıştırma dayanımı, sertlik gibi mekanik özelikleri, standard koşullarda veya malzemenin kullanılacağı koşullara yaklaştırılmış laboratuvar ortamında yapılan testlerle ölçülmektedir. Test sonuçlarından iki temel bilgi elde edilmektedir: Polimerin test yapılan koşullara benzer ortamlarda, test edilen mekanik özellik açısından kullanılıp kullanılamayacağı anlaşılabilmekte ve farklı malzemelerin benzer mekanik özelikleri karşılaştırılabilmektedir [44].

#### <u>Çekme testi</u>

Malzemeler uygulamada yüklere veya kuvvetlere maruz kalmaktadırlar. Uygulanan bu yüklerin malzemede kalıcı deformasyona yol açmaması için ya belli bir değerin altında olması ya da bu yüklere dayanıklı uygun bir malzeme kullanılması gerekmektedir. Çekme testinde numuneye kendi uzunluğu boyunca tek eksen üzerinde kırılana veya kopana kadar çekme kuvveti uygulanmaktadır. Yapılan test neticesinde malzemenin gerilme–gerinim ilişkisi ortaya çıkarılmaktadır. Gerilme;

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$
(5.2)

Gerinim ise;

$$\in = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{5.3}$$

Burada I<sub>0</sub> numunenin ilk boyu, I<sub>i</sub> ise kuvvet uygulandıktan sonraki anlık boyudur. Oldukça düşük gerinim hızı seviyelerinde çekmeye tabi tutulan malzemelerin büyük bir bölümü için elastik bölgede gerilme–gerinim ilişkisi aşağıdaki gibidir [44]:

$$\sigma = E \in (5.4)$$

Bu denklem Hooke kanunu olarak, E ise elastisite ya da Young modülü olarak bilinmektedir.



Şekil 5.5. Çekme testi numunesi [38]

Çizelge 5.1. Çekme testi numunesinin boyutları [38]

W	Dar kısmın genişliği, mm				
L	Dar kısmın uzunluğu, mm				
LO	Tüm uzunluk, mm				
G	Ölçüm uzunluğu, mm				
D	Kıskaçlar arası mesafe, mm				
R	Pervaz yarıçapı, mm				
RO	Dış yarıçap, mm				
WO	Tüm genişlik, mm				
Т	Kalınlık, mm				

Çekme dayanımı, numunenin dayanabileceği maksimum gerilmedir. Çekme gerilimi, numunenin ilk kesitindeki birim alanına herhangi bir anda düşen yük miktarıdır. Çekme dayanımı değerleri gerilim–uzama grafiklerinden kolayca okunabilmektedir [44].

Kırılmada çekme uzaması, kırılma noktasında meydana gelen boyut değişimi uzama olarak adlandırılır. Kırılmada çekme uzaması Eş. 5.5'de gösterildiği gibi hesaplanmaktadır.

$$\varepsilon_b = \frac{\Delta L}{L_o}$$
(5.5)

Burada;

 $\boldsymbol{\varepsilon}_b$  = kırılmada çekme uzaması  $L_o$  = orijinal ölçüm uzunluğu

 $\Delta L$ = deformasyon sonucu numunenin boyundaki değişim (L-L<sub>0</sub>)

Yüzde çekme uzaması ise,  $\varepsilon_b$  değerinin 100 ile çarpılması ile elde edilmektedir [44].

## 6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

G. Gündoğan (1989) yüksek lisans tezinde poliakrilonitril (PAN) fiberlerle çalışmıştır [12]. Bu çalışmada 3 farklı monomer türü farklı plazma koşulları icin denenmiştir. Bu monomerler: hekzametildisiloksan (HMDS). etildiklorofosfat (EDCP) ve tri(butoksietil)fosfat (TBEP) kimyasallarıdır. Plazma koşulları ise, 20 W, 30 W ve 40 W olmak üzere 60 ve 40 dakika olarak seçilmiştir. Bulunan LOI sonuçlarında fosfat içerikli monomerlerle yapılan plazma modifikasyonu sonucunda daha yüksek LOI değerleri bulunmuştur. En yüksek LOI değeri 29 ile TBEP monomeri kullanıldığında ve plazma koşulları 40 W ve 40 dakika olarak ayarlandığında PAN elyaf LOI değeri 19,9'dan 29'a yükselmiştir. Bu koşullarda TGA termogramlarından da daha yüksek sıcaklılara kadar fiberlerin dayanıklı olduğu ortaya çıkmıştır.

M.J. Tsafack, J. Levalois-Grützmacher (2006) poliakrilonitril (PAN) kumaşlar ile çalışmışlardır [18]. 52 x 140 mm<sup>2</sup> boyutlarında olan PAN kumaş parçaları 200 g/L veya 300 g/L lik DEMEP, DEAEP, DEAMP veya DMAMP çözeltileri içinde 1 dak boyunca ağırlıkça %5'lik BAPO foto başlatıcısı ve yine ağırlıkça %0, 10 ve 20'lik EGDA çapraz bağlayıcısı içeren etanolik çözelti içinde bekletilmiştir. Bu işlemden geçen kumaş parçalarının fazla sıvısı bastırılarak giderilmiş ve ardından cam plakalar üzerine konarak argon plazmasına tabi tutulmuştur. Plazma şartları ise, Ar akış hızı 125 cm<sup>3</sup>/dak, basınç 40 Pa, güç 100 W, jeneratör frekansı 2.46 GHz ve polimerleşme süresi 15 dak olarak ayarlanmıştır. Reaktör hacmi ise 27 L olup Europlasma firmasından temin edilmiştir. Bu işlemden sonra kumaşlar etanol çözeltisi ile ardından soxhlet cihazında su ile yıkanmış ve bundan sonra oda sıcaklığında 2 gün kurutulmaya bırakılmıştır. LOI değeri ile ilgili olarak bulunan sonuçlar PAN kumaşlarının kolayca tutuşabilirliğinin önüne geçildiğini ve LOI değerinin 18,6'dan 26,5'e yükseldiği bulunmuştur. Ayrıca, lif morfolojisinin incelendiği SEM mikrograflarında görülen PAN filamentlerinin arasındaki kalan boşluklar neticesinde, kumaşın hava aldırabilir yapıda olduğu kanıtlanmıştır. TGA

termogramlarından da LOI sonuçlarını doğrular nitelikte daha yüksek sıcaklıklarda daha zor bozunur olduğu görülmüştür.

M.J. Tsafack ve J. Levalois-Grützmacher (2006) bir diğer çalışmalarını pamuklu kumaşlar üzerine yapmışlardır [39]. İlk aşamada 52 x 140 mm<sup>2</sup> boyutlarındaki ağartılmış pamuklu kumaşlar tartıldıktan sonra 1 dak boyunca 20 mL'lik metanol çözeltisi içinde bekletilmiştir. Metanol çözeltisi aynı zamanda 100 g/L, 200 g/L veya 300 g/L'lik DEMEP, DEAEP, DEAMP, DMAMP, DEAEPN veya BisDEAEPN monomerlerini, %5'lik (w/w) BAPO (fotobaşlatıcı) ve ağırlıkça %0, 5, 10 and 20'lik çapraz bağlayıcı ajanını (EGDA) içermektedir. Bu işlemden geçen kumaşların fazla sıvısı bastırılarak giderilmiştir. Ardından cam plakalar üzerine konmuş ve MW (2.46 GHz) argon plazmasına tabi tutulmuştur. Plazma parametreleri, Ar akış hızı 125 cm<sup>3</sup>/dak. calışma basıncı 0,66 mbar, güç 100 W olarak ayarlanmış olup plazma süresi 5-20 dak arasında değiştirilmiştir. Bundan sonra kumaşlar soxhlet cihazında metanol çözeltisi ile 24 saat boyunca yıkanmış olup kumaş üzerindeki aşılanmamış homopolimeri ve monomeri uzaklaştırmak için 24 saat boyunca su ile de yıkanmıştır. Son olarak örnekler hava ortamında kurutulmuştur. Böylece, daldırma ile farklı kimyasallar kullanılarak (dietil(akriloksietil)fosfat (DEAEP), dietil-2-(metakriloksietil)fosfat (DEMEP), dietil(akriloksimetil)fosfat (DEAMP),dimetil(akriloksimetil)fosfat(DMAMP), dietil(akriloksietil)fosforamidat (DEAEPN), akriloksi-1,3-bis(dietilfosforamidat)propan (BisDEAEPN)) ası polimerleşmesi ile yüzeyde bir tabaka oluşturulması sağlanmıştır. Bu çalışmada ise pamuklu kumaşın en yüksek LOI değeri BisDEAEPN monomeri ile 19 dan 29,5'e arttırılabilmiştir. Daha hafif kumaşlar daha ağır kumaşlardan daha fazla spesifik yüzey alanına sahip olduğundan hafif olanlar daha yüksek oranda alev geciktirici özelliğe sahip olmaları gerektiği not edilmiştir.

M.R. Sanchis ve ark. (2006) farklı sürelerdeki O<sub>2</sub> plazması sonrası AYPE film yüzeylerinde karbonil gruplarının varlığı C=O gerilmesinin 1750–1600 cm<sup>-1</sup> dalgaboyu civarında absorpsiyon yapmasından dolayı görülen pikten kanıtlanmıştır [17].

Karboksil gruplarının asimetrik deformasyonu 1650–1560 cm<sup>-1</sup> dalgaboyu civarında, simetrik deformasyonu ise 1400–1310 cm<sup>-1</sup> civarında görülen piklerden anlaşılmıştır. Oksijen plazması sonuçlarından biri olan hidroksil gruplari ise FTIR-ATR spektrumunda 680-580 cm<sup>-1</sup> ve 3700-3600 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında görülen pikler sonucunda kanıtlanmıştır. DSC eğrilerinden ise ana pikin 111 °C dolaylarında olduğu belirlenmiş, bu da PE malzemenin erime noktasını nitelemektedir. Oksijen plazmasının uygulanma süresi artıkça 2. bir pik oluşumu gözlenmiştir. Bu da oksijen plazmasıyla polietilen malzemenin yüzey yapısının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Bu değişim plazma ile yüzeydeki bazı bağların kırılması ve yeni türlerin bağlanmasından ileri gelmiştir. Plazma polimerleşmesi sonucu malzemedeki kütle kaybı büyük oranda kullanılan gazın reaktivitesine ve polimer türüne bağlıdır. Çoğu film malzeme düşük yapışma özelliği göstermesi onların düşük yüzey enerjilerine sahip olduğundan dolayıdır. Kimyasal bakımdan tesirsiz olup çok düzgün yüzey yapısına sahip olan filmlerin yüzey aktifliğini arttırmak için birtakım yüzey işlemleri yapılmakta, bu da ıslanabilirliği ve dolayısıyla yapışkanlığı arttırabilmektedir. Bu çalışmada da O<sub>2</sub> gazı kullanılarak yapılan yüzey modifikasyonuyla PE yüzeyleri aşındırıldığı için yüzey pürüzlülüğü artırılmıştır. Yüzeyin pürüzlü hale gelmesiyle ıslanabilirlik artmış yani film malzeme hidrofilik hale gelmiş olduğu belirlenmiştir.

V. Svorcik ve ark. (2006) yönlendirilmiş 40 µm kalınlığında PE folyo şeklindeki örnekler kullanmışlardır [45]. Örnekler Balzers SCD 050 cihazında Ar plazmasına tabi tutulmuştur. Polimerleşme süresi 0–400 saniye arasında değiştirilerek uygulanmış, jeneratör gücü ise 1.7 W olarak seçilmiştir. Bu çalışmada Ar plazması ile karbonil, karboksil, ester, peroksit ve çift bağ oluşumu FTIR ATR spektrasında görülmüştür. YYPE ve AYPE folyolarının Ar ile plazma işlemi sonucunda birbirlerinden farklı morfolojik yapı değişimine uğradıkları görülmüştür. Burada YYPE folyosunun zincir konformasyonu değişmesinin yanında AYPE zincir konformasyonu küresel şekil almıştır. Bu da plazma işlemi görmüş olan PE numunelerin amorf olan kısımlarının bozularak kristal yapıya geçmesinden kaynaklandığı not edilmiştir. AYPE' nin

daha düzenli yüzey morfolojisi göstermesi, PE nin amorf bölgelerinin kristal bölgelerine oranla daha önceden değişime uğradığını gösterdiği belirlenmiştir. Temas açısı ölçüm değişimini inceleyen grafikte azalma daha fazla olmuştur. Bu da yeni oksitli bölgelerin oluşumundan kaynaklandığı ortaya çıkmıştır. Ayrıca çapraz bağlaması fazla olan polimerik yapılardaki zincirlerin hareketi zorlaştığından yaşlanmasının daha düşük seviyede kaldığı görülmüştür. Bu çapraz bağlanmanın AYPE'de daha fazla olduğu düşünülmektedir. Çünkü temas açısı ölçümlerinde temas açısı değerinin değişimi YYPE' ye göre daha az olduğu belirlenmiştir.

I. Errifai ve ark. (2004) AC-8 (florlanmış akrilat) monomerini kullanarak 10 x 10 x 0,3 cm<sup>3</sup> boyutundaki PA6 plakasının üstünde aşı polimerleşmesi yapmışlardır [19]. Aşı polimerleşmesinden önce etanol çözeltisi ile 3 saat boyunca yıkanmış, ardından 5 saat boyunca 70 °C de kurutulmuştur. Sonra 100 W gücündeki plazmada 10 dak boyunca O<sub>2</sub> (0,5 L/dak akış hızı) ile bu plakalar ön işlemden geçirilmiştir. Reaktörden alınan plakalar oda sıcaklığında 20 ml lik petrol eteri içersinde 3 dak boyunca 100 g/L lik AC-8 monomeri ile çapraz bağlayıcı ve başlatıcı varlığında aşı polimerleşmesi yapılmıştır. Argon gazı ise bu işlemden sonra plazma reaktörü içersindeki basınç sabitlendikten sonra (10,7 Pa) içeri verilmiş ve 10 dak 100 W gücündeki reaktörde 0,5 L/dak lık Ar gazının akış hızında modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Son olarak kloroform çözeltisi ile 3 saat boyunca yıkanmış °C'de kurutularak kalıntı haldeki monomerin uzaklaştırılması ve 60 sağlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda AC-8 kovalent bağ ile naylon 6'ya aşılandığı için yani fiziksel olarak absorplanmadığından yıkamaya karşı dirençli bir malzemenin elde edilmesi sağlanmıştır. Plazma ile yapılan işlem sonucu malzemenin yanma davranışında değişimler gözlenmiştir. İşlem görmemiş ile işlem görmüş olan naylon 6 örnekleri için CO<sub>2</sub>, CO ve ısı salma ve tutuşma süresinin düştüğü koni kalorimetresi ile yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir.

M. Lehocky ve ark. (2003) calışmasında kullanılan malzeme PE AH5493 tipi bir YYPE' dir (Borealis) [51]. Numuneler 50 x 50 mm<sup>2</sup> lik kare kupon halinde kesilmiş olup kalınlıkları 1 mm'dir. Bir gün boyunca aseton içerisinde ekstraksiyonu gerçekleştirildikten sonra örnekler, plazma işlemine tabi tutulana kadar desikatör içersinde bekletilmiştir. 13.56 MHz frekansında plazma uygulanmış olup reaktör 80 mm çapındadır. Elektrotlar ise dik haldeki reaktör içersine 50 mm uzağına paralel konumda yerleştirilmiştir. RF gücü, bir matching birimi ile güçlendirilmiş elektrotlara verilmiştir. Elektrik gücü ise 5–10W arasında değiştirilmiştir. İşlem basıncı 0,1–1 Torr arasında tutulmuştur. Oksijen ve argon gazları çalışmalarda kullanılan gazlardır. Yüzeyin pürüzlü olmasının gerçekleştirilmesiyle aşındırmanın iyi yapıldığı anlaşılmaktadır. Burada yapılmak istenen DCA (dinamik temas açısı) sonuçlarından anlaşılabileceği üzere, yüzeyin ıslanabilirliğini değiştirmektir. Bunu da yüzeyin yaptığı temas açısı azaldığından malzemenin ıslanabilir hale getirildiği görülmüştür. YYPE numunlerin hava ile yapılan plazma işlemi sonucunda yüzeylerin topolojisi ve pürüzlülüğünün değiştiği görülmüştür. Bu da hava plazması ile gerçekleştirilmiş olan aşındırma işleminin başarıyla yapıldığını kanıtlamıştır.

S. Guruvenket ve ark. (2004) polietilen C=O gerilme piki 1737 cm<sup>-1</sup>, 1646 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında karboksil gruplarının asimetrik gerilmesi, 1368 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda ise karboksil gruplarının simetrik gerilme pikini bulmuştur [47]. Daha önceki çalışmalarında mikrodalga frekanslı plazma için 250 W ve 180 saniyeden daha fazla olan işlem sürelerinde polimer yüzeyinin bozulduğu ifade edilmiştir. Ayrıca plazma polimerleşmesi sırasında iyon enerjisi önemli bir parametreyi oluşturmaktadır. Çünkü iyon enerjisi kimyasal reaksiyonu etkilediğinden yüzey ısınmasına yol açmasıyla da polimer yüzeyini bozma etkisine sahiptir. Önceki çalışmalarda ise iyon enerjisinin artmasıyla yüzey pürüzlülüğünün arttığı not edilmiştir. Bu durum doğrudan yüzey temas açısını etkilemektedir. Bu çalışmanın sonucunda ise plazma gücü ve işlem süresinin artmasıyla suyla yapılan temas açısı da düşmüştür (hem Ar ve hem de O<sub>2</sub> için). Örneklerin FTIR–ATR analizleri argon ile işlem görmüş olanların nem absorpladığını göstermiştir. Ayrıca, argon gibi tesirsiz bir gaz ile yapılan plazma işlem ile orijinal PE numuneye göre kimyasal yapısı farklılaşan diğer PE numunelerde hidrojenden kaynaklı olan yüzeyde radikal noktalarının oluşması sağlanarak çapraz bağlanma olması sağlanmıştır. O<sub>2</sub> ile işlem görmüş olan örneklerde ise FTIR–ATR analizi sonucunda yüzeyde birçok O<sub>2</sub> fonksiyonellikleri (karbonil, karboksil, eter, peroksit, vb.) görülmüştür. Sonuç olarak plazma işlemiyle aynı zamanda düşük molekül ağırlıklı maddeleri yüzeyden süpürülürken bunların çapraz bağlı yapıya geçmesini sağlayarak daha yüksek molekül ağırlıklı yapılara dönüşmesini sağlanabildiği not edilmiştir. Bunun haricinde, malzemedeki zayıf bağlarla birbirine bağlı olan düşük molekül ağırlıklı gruplar ortadan kaldırıldığı anlaşılmıştır.

L.S. Shi ve ark. (2006) polietilen polimerlerini argon plazmasına tabi tutmuşlardır [48]. Bu çalışmada alınan FTIR/ATR spektrasında 2916, 2848, 1463 ve 719 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında görülen pikler sırasıyla, asimetrik metilen gerilme titreşimi, simetrik metilen gerilme titreşimi, asimetrik metilen açı titreşimi ve metilen sallanma titreşimini nitelediği belirtilmiştir. 3398 cm<sup>-1</sup> dalgasayısındaki çok küçük olan pik ise plazma sonrası aktif gruplar sonucu oluşan peroksit bağından kaynaklandığı ifade edilmiştir.

S. Bourbigot ve ark. (1999) CRNP ile yani soğuk kontrollü azot plazması prosesiyle PA–6 subsratın yüzeyini 1,1,3,3–tetrametildisiloksan (TMDS) monomeri ile ince bir film tabakası halinde kaplamışlardır [8]. Aleve dayanıklılık ise koni kalorimetresiyle incelenmiştir. Plazma frekansı ise 2.45 GHz olup 600 W plazma gücünde çalıştırılmıştır. PA–6 pelleti 2 x 2 x 0,3 cm<sup>3</sup> boyutlarında olup yüzey kaplaması iki aşamada yapılmıştır. İlk aşamadan ikinciye geçmeden PA–6 subsratı açık havada bekletilmiştir. İlk aşamada azot 4,2 hPa basıncında 1,8 L/dak akış hızında reaktöre verilmiş olup 2. aşamada ise reaksiyon gazı olan TMDS 5 cm<sup>3</sup>/dak hızında ve O<sub>2</sub> ise 50 cm<sup>3</sup>/dak akış hızında sisteme beslenmiştir. Koni kalorimetresi ile yapılan test sonucunda, tutuşma başladığında, yüzeydeki kaplama dolayısıyla bir fiziksel koruyucuin oluştuğu ve ısı salma hızının düştüğü belirlenmiştir. Bu sonucu aynı zamanda

toplam ısı salma eğrilerinden de tespit etmişlerdir (30 kJ dan 23 kJ değerine düşmüştür). Sonuç olarak pelletin ısı salması %30 azalırken daha kolay tutuştuğu tespit edilmiştir.

B. Schartel ve ark. (2002) PA–66 subsratıyla çalışmışlardır [49]. Bu çalışmada 10x10 cm<sup>2</sup> lik 2,9 mm kalınlığındaki PA–66 plakaları kullanılmıştır. Plazma polimerleşmesi 15 L'lik kübik bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Plazma frekansı ise 2.45 GHz olup kullanılan monomer hekzametildisiloksan'dır (HMDS). Kaplama prosedürü ise iki aşamada yapılmıştır. İlk aşamada naylon 66 plakaları 300 W güçte 25 cm<sup>3</sup>/dak O<sub>2</sub> akış hızında 10 saniye süreyle bir ön işlemden geçirilmiştir. İkinci aşamada ise 300 W plazma gücünde 10 g/saat akış hızında 5 dak boyunca HMDS monomeri ile bu plakaların yüzey kaplaması yapılmış ve ikinci aşama ise kesikli olarak (15 dak arayla) 5 kez aynı şekilde tekrarlanmıştır. Sonuç olarak, ısı salma hızının orijinal değerine göre %30'lara kadar düşürülebildiği tespit edilmiştir. Toplam salınan ısının ise değişmediği ve yanma sonucunda kömürleşen bir tabakanın oluşmadığı da gözlenmiştir. Bununla beraber, tutuşmaya başlama süresinin uzadığı ve yanma süresinin artığı görülmüştür.

N.V. Bhat ve D.J. Upadhyay (2002) tek yönlü gerdirilmiş (UPP) ve çift yönlü gerdirilmiş polipropilen (BOPP) filmleri 13.56 MHz RF (radyofrekans) plazması ve 100 W plazma gücünde hava, azot, oksijen ve amonyak ortamında 1–20 dak boyunca plazma işlemine tabi tutmuşlardır [50]. Filmler, izotaktik türde olup kalınlıkları 85 ile 18 μm arasında değişmektedir. Her plazma işlemi öncesinde filmler, ultrasonik banyoda aseton ile 9 dak boyunca yıkanmış ve açık havada kurumaya bırakılmıştır. Plazma işlemine başlamadan ise reaktöre verilen gazların basıncının 0,05 mbar seviyesine gelmesi sağlanmıştır. Plazma işlemi görmüş olan filmlerin ıslanabilirliği ve yüzey pürüzlülüğü temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. En yüksek hidrofilik karaktere sahip polipropilen filmlerin daha kısa süreyle işlem görmüş olanlarda elde edildiği, en uzun süreyle işlem görenlerin ise en sağlam bağ

filmlerine göre yüzeyinin daha pürüzlüğü olduğu yani daha yüksek yüzey enerjisi değeri verdiği görülmüştür. Yine BOPP filmlerindeki çapraz bağlanmanın UPP'ye göre daha yüksek olduğu bulunmuş fakat; UPP'deki çapraz bağlı yapının daha kararlı olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, daha sağlam bağ yapısına sahip filmlerin elde edilmesinde hidrofilik karakterin ve çapraz bağlı yapının daha yüksek olması gerektiği ortaya konmuştur.

U. Vohrer ve ark. (1998) pamuk-poliester karışımı kumaşlar kullanmışlardır [14]. Bu kumaşların yağ iticiliği (oleofobiklik) çeşitli plazma parametreleri değiştirilerek elde edilmesi amaçlanmıştır. Kullanılan monomer türü ise perfloropropin monomeridir. Buna göre, en iyi oleofobik yüzey 50 W, 30 saniye ve 0,2 mbar da Ar gazı ile çalışıldığında elde edilmiştir. Su iticilik için ise bu süre 1 dak olarak öngörülmüştür. Kalan fazla monomer ise soxhlet 30 boyunca ekstraksiyon cihazında dak yapılarak uzaklaştırılması sağlanmıştır. Yağ iticilik testi 3M'in 8 farklı yağ testine göre yapılmış olup bu testte en iyi sonuç 8A, en kötüsü ise 1D olarak nitelendirilmektedir. Bu çalışmada tekstillerin plazma işlemine tabi tutulmadan önce monomer sıvısıyla yıkanmasını tavsiye edilmektedir. Böylece yıkama ile yüzeyden uzaklaşabilecek olan fonksiyonel grupların daha uzun süre yüzeyde tutulmasını sağlanabildiği belirtilmiştir.

R. Jafari ve ark. (2006) PE malzemenin SEM görüntülerinden yıkama ile yüzey morfolojisindeki değişimi izlemişlerdir [51]. Yapılan kaplamanın gözenekli kısımları kapladığı ve kaplamanın homojen olduğu anlaşılmıştır. Plazma işlemi görmüş olan malzeme suyla yıkandıktan sonra pürüzsüz olarak görülen bölgeler, akrilik asit plazma kaplamasının suyla çözünüp uzaklaştığının bir göstergesi olmuştur.

C. Martin ve ark. (2006) stiren monomeriyle fenilboronik asit kullanarak hazırladıkları kopolimerlerde, bor içeriği arttıkça kopolimerin verdiği absorpsiyon piklerinin artığını ve özelllikle 1310 cm<sup>-1</sup> ve 645 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında görülen piklerin bu durumu kanıtladığını not etmişlerdir [29]. 1630 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında ise vinilik çift bağından kaynaklı pik görülmüştür. Yapılan elementel analiz sonucunda en yüksek LOI değerini veren kopolimerin %1,6 bor içerdiği bulunmuştur. Buna göre LOI ve TGA çalışmalarında orijinal polistiren polimerine göre TGA termogramlarından daha yüksek sıcaklıklara kadar bor içerikli kopolimerlerin dayanıklı olduğu ortaya çıkmıştır. Yani bor içeren stiren kopolimerlerinin termal degradasyonu esnasında yüksek sıcaklıklarda borik asitin açığa çıktığı ve bunun da boroksit tabakasının oluşmasına olanak sağladığı böylece koruyucu bir tabaka görevi gören bu katman sayesinde polimeri tamamen bozunmadığı anlaşılmıştır. LOI değerleriyle de orijinal olan polistiren polimeri 17,2'den 20,6 değerine kadar artığı böylece elde edilen 5,5–bis(4–vinilbenzil)–2–fenil–[1,3,2] dioksaborinan kopolimerinin aleve karşı daha dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

Y. Liu ve ark. (2002) fenolik bir reçine ile borik asit arasındaki reaksiyon sonucu oluşan aleve dayanıklı reçinenin FTIR spektrasında 1350 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında fenol boratın B–O bağından kaynaklanan absorpsiyonu olduğunu görmüşlerdir [30]. Fenol paraformaldehit reçinesindeki benzil hidroksil gruplarının ve fenollerin borik asitteki –OH grupları arasındaki reaksiyon sonucu borat oluşumuyla, fenol hidroksil grubunun 1230 cm<sup>-1</sup> ve benzil hidroksil grubunun 1020 ve 3300 cm<sup>-1</sup> dalgasayısındaki absorpsiyonu azalmıştır. Paraformaldehit yöntemi kullanılarak hazırlanan reçine karbonil ve eter gruplarını içermediğinden formalin yöntemine göre hazırlanan reçineden daha kararlı bir termal özelliğe sahip olmasını sağladığı belirtilmiştir. DSC ile yapılan analizler sonucunda reçinenin camsı geçiş noktasının yapıdaki çapraz bağ oranına bağlı olduğu bu durumunda moleküller arası boşluğu etkilediği dolayısıyla moleküler hareketi etkilediğinden çeşitli deneysel parametrelerle en yüksek T<sub>g</sub> değeri olan 225,5 °C değerine ulaşılması sağlanmıştır.

### 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 7.1. Malzemeler

Çalışmada, çift yönlü gerdirilmiş polipropilen (BOPP) filmlerin kalınlığı 40 µm (0,04 mm) olup Süper Film A.Ş. tarafından sağlanmıştır. PE film numuneler ise Koroplast A.Ş'den sağlanmıştır. 30 denye, pamuklu ve lyocell karışımı finişlenmiş süprem örgü düzenine sahip pamuklu kumaşlar ise Alateks A.Ş.'den temin edilmiştir.

Bütün örnekler her plazma çalışması öncesinde 120 x 70 mm<sup>2</sup> boyutlarında hazırlanmıştır. Plazma işlemi sonrası örnekler farklı boyutlara değişik ölçümler alınmak üzere kesilmiştir.

Plazma çalışmalarında 4 farklı bor içerikli yüksek saflıktaki kimyasal (trimetil borat (%99, Fluka), trimetilboroksin (%99, Aldrich), trimetilen borat (Aldrich) ve tri-t-bütil borat (%98, Aldrich) hiçbir ön işlemden geçirilmeden kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan monomerlerin fizikokimyasal özellikleri Çizelge 7.1'de verilmiştir.

#### 7.2. Deneylerin Yapılışı

Plazma çalışmalarında kullanılan RF plazma cihazı Diener Electronic Pico UHP cihazı olup 13.56 MHz frekansta çalışmaktadır (Resim 7.1). Cihazın çalışma gücü ise 0 ile 100 W arasında değişmektedir. Silindirik bir reaktöre sahip olan bu cihazın reaktör hacmi 5 L olup kuvarstan yapılmıştır. Soğuk kapan (cold trap) ile vakum pompası reaktör içindeki basıncın 0,1 ile 1 mbar arasında tutulmasını sağlamaktadır. Monomer buharı reaktör içersine verilmeden önce basınç 0,1 mbar dolaylarına gelmektedir. Monomer buharı, reaktöre iğne vanalar aracılığıyla verildiğinde ise iç basınç 0,24 ile 0,28 mbar arasında değişmekte olup plazma işlemi süresince bu seviyelerde sabit tutulmaktadır. Ayrıca, plazma işlem süresi 15 ile 60 dakika arasında uygulanmıştır. Her plazma işlemi sonrası aktif gruplari uzaklaştımak için reaktörden Ar gazı 15 dakika boyunca geçirilmiştir.

Kısaltmalar kısmında açıklandığı gibi numuneler plazma polimerleşmesine tabi tutulmuştur. Kullanılan poliolefin subsrat türleri, 20 µm kalınlığındaki polietilen (PE), çift yönlü gerdirilmiş 40 µm kalınlığındaki polipropilen (BOPP) filmler ve pamuklu kumaşlardır (PK).

Monomer türü	Kapalı molekül formülü	Açık molekül formülü	Kaynama noktası	Firma
Trimetilboroksin, %99	$C_3H_9B_3O_3$	CH <sub>3</sub> O <sup>×B</sup> O H <sub>3</sub> C <sup>×B</sup> O <sup>×B-</sup> CH <sub>3</sub>	78–80 ℃	Aldrich
Trimetil borat, %99	B(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0 	63–65 ℃	Fluka
Tri-t-bütil borat, %98	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> BO <sub>3</sub>	СН <sub>3</sub> СН <sub>3</sub> -С-СН <sub>3</sub> СН <sub>3</sub> -С-СН <sub>3</sub> СН <sub>3</sub> -СО <sup>-</sup> СН <sup>3</sup> СН <sub>3</sub> -СО <sup>-</sup> СН <sup>3</sup> СН <sub>3</sub> -СО <sup>-</sup> СН <sub>3</sub> СН <sub>3</sub> -СО <sup>-</sup> СН <sub>3</sub>	101 °C	Aldrich
Trimetilen borat	$C_9H_{18}B_2O_6$		125 ℃	Aldrich

Çizelge 7.1. Çalışmalarda kullanılan monomerler ve özellikleri





Resim 7.1. Plazma cihazı

# 7.3. Plazma İşlemi Görmüş Numunelerin Karakterizasyonu

# 7.3.1. Kimyasal yapı karakterizasyonu

## FTIR Spektroskopisi

Polietilen, polipropilen ve pamuklu kumaş numunelerinin yüzeylerindeki kimyasal yapı değişimlerinin incelenmesi için Jasco 480 plus FTIR spektrometresi ile 8 cm<sup>-1</sup> dalgasayısı seçilerek FTIR spektraları alınmıştır.

## XPS Spektrumu

XPS analizi ile BOPP filmlerin % atomik billeşimi ile yüzeyde kimyasal bağ yapan elementler belirlenmiştir. Fotoelektronlar, Al Kα, 300W (10 kV x 300 mA) radyasyonuyla uyarılmıştır.

# 7.3.2. Yanma davranışlarının karakterizasyonu

## LOI yanma testi

Numunelerin LOI (limiting oxygen index) yanma testleri Dynisco Polymer Test cihazında gerçekleştirilmiştir. Testler ASTM D2863–00 standardına göre yapılmıştır. Malzemelerin sınırlayıcı oksijen indis değerleri standarddaki istatistiki yönteme göre hesaplanmıştır.

## 7.3.3. Yüzey karakterizasyonu

## Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

PE numunelerin plazma sonrası değişen yüzey morfolojisi JEOL–Sirius 55/5600 SEM mikroskobu kullanılarak x200 (100 μm), x500 (50 μm) ve x2000 (10 μm) büyütme aralığında çekilmiştir. PE film numunelerinin

mikrografları alınmadan önce yüzeyleri ince bir altın tabaka ile kaplanarak iletkenliği sağlanmış, böylece daha iyi görüntü alınması amaçlanmıştır.

## Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)

BOPP numunelerinin yüzey topolojileri Omicron VT STM/AFM needle sensor (tapping mode) cihazıyla  $2x2 \ \mu m^2$ ,  $5x5 \ \mu m^2$  ve  $10x10 \ \mu m^2$  alanda taranmış ve yüzey pürüzlülük,  $R_{ms}$ , değerleri her bir numune için hesaplanmıştır. Alınan topolojik görüntüler sonucunda plazma modifikasyonun etkileri incelenmiştir.

## 7.3.4. Termal karakterizasyon

## Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA analizleri için Setaram Setsys Evolution 1750 cihazı kullanılmıştır. Bütün analizler, azot atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızıyla 25 °C'dan 700 °C'a kadar gerçekleştirilmiştir. Alınan termogram sonuçlarına göre PE ve BOPP film numunelerinin termal özellikleri belirlenmiştir.

## Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA analizleri için Setaram Setsys Evolution 1750 cihazı kullanılmıştır. Bütün analizler, azot atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızıyla 25 °C'dan 700 °C'a kadar gerçekleştirilmiştir. Alınan termogram sonuçlarına göre PE ve BOPP film numunelerinin termal özellikleri belirlenmiştir.

## 7.3.5. Yüzey temas açısı karakterizasyonu

## Statik temas açısı analizi

Krüss100 DSA cihazıyla BOPP filmlerinin deiyonize suyla yaptığı temas açısı değerleri belirlenmiştir. Plazma modifikasyonu görmüş olan BOPP filmlerin ve

pamuklu kumaşların temas açısı analizleri, her bir numune için 1 ay süreyle yapılarak zamana göre yüzey özelliklerinin değişimleri incelenmiştir. Temas açısı ölçme çalışmalarında BOPP film numunelerinin ve pamuklu kumaşların farklı noktalarından üç ölçüm alınarak ortalama bir değer belirlenmiştir.

### 7.3.6. Mekanik karakterizasyon

#### Dikey çekme testi

BOPP filmlerin çekme testleri, ASTM D638M–91a kullanılarak AG–I 5 kN Shimadzu Autograph test cihazı ile 1mm/dak çekme hızı kullanılarak yapılmıştır. Tüm mekanik testler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup plazma işlemi görmüş olan her numunenin bir dikey çekme testi yapılmıştır. ASTM D638M–91a Tip M–II'ye göre seçilen numuneler Şekil 7.1 ve Çizelge 7.2'de gösterilmiştir. Test sonucunda çekme dayanımı, çekme modülü ve çekme uzaması değerleri elde edilmiştir.



Şekil 7.1. Çekme testi numune boyutları

Çizelge 7.2. Çekme testi numune boyutları

W	Dar kısmın genişliği, mm	4
L	Dar kısmın uzunluğu, mm	15
WO	Tüm genişlik, mm	15
LO	Tüm uzunluk, mm	50
G	Ölçüm uzunluğu, mm	11
D	Kıskaçlar arası mesafe, mm	30
R	Pervaz yarıçapı, mm	5
RO	Dış yarıçap, mm	8
Т	Kalınlık, mm	0,4

### 8. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 8.1. FTIR Spektroskopisi Sonuçları

Poliolefin film yüzeyleri, Aldrich firmasından temin edilen %99 saflıktaki trimetilboroksin, %98 saflıktaki tri-t-bütil borat ve trimetilen borat ile pamuklu kumaşlarda da kullanılan Fluka firmasından temin edilen %99 saflıktaki trimetil borat kimyasalları ile modifiye edilmiştir. Seçilen plazma koşullarında (30–80W güç, plazma süresi 15–60 dak) hazırlanan polimerlerin depolanma miktarının plazma uygulama süresinin artışı ile artığı FTIR spektrumlarında pik yaygınlığının artışı ile görülmüştür. Trimetil borat monomeri kullanılarak hazırlanan plazma polimerleri ile kaplanan NaCl kristal yüzeyleri incelendiğinde yüzeyde B–O içeren polimer yapısının oluştuğu gözlenmiştir.

Poliolefin film numunelere ve pamuklu kumaşlara uygulanan plazma işlemi, aynı koşullarda saf NaCl kristalleri üzerine de uygulanmıştır. Böylece plazma polimerleşmesi sonucunda kimyasal yapıdaki değişim NaCl kristalleri üzerinde daha net görülmüştür. Çünkü B içerikli fonksiyonel grupların verdiği pikler genel olarak 1460–945 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında olduğundan poliolefin filmlerin kendi orijinal yapısındaki C–H bağlarının vermiş olduğu piklerle çakışmaktadır. Bu da C–H bağlarının 1550–1370 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında –CH<sub>3</sub> grubunun C–H asimetrik deformasyon titreşimi ve 1450–1400 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında C–H sallanma (rocking) titreşimi vermesinden anlaşılmaktadır [42]. Detaylı FTIR spektrum analizi Şekil 8.1–8.10'da verilmiştir.

#### 8.1.1. NaCl kristal yüzeylerinin FTIR spektrumları

NaCl ile ilgili ilk çalışmada monomer olarak Aldrich firmasından temin edilen sıvı fazdaki %99 saflığa sahip trimetilboroksin (C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) kullanılmış olup FTIR spektrumu Şekil 8.1'de verilmiş ve plazma koşulları kısaltmalar kısmında açıklandığı gibi uygulanmıştır. Yapılan plazma çalışmalarında NaCl kristal yüzeyinde 1310–1350 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında pikler görülmüştür. Bu sonuç trimetilboroksin bileşiğindeki borun NaCl kristali yüzeyinde ve dolayısıyla film numune yüzeylerinde B–O içerikli plazma polimerleri oluşturulduğunu göstermektedir.

Ayrıca 65 W güçte, 30 ve 60 dak işlem görmüş olan NaCl kristalinin 3240 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında görülen geniş bant piki, molekül içi –OH gerilmesini nitelemektedir [42].



Şekil 8.1. 65 W plazma gücü ve 30–60 dakika plazma süresi koşullarında trimetilboroksin plazma polimer FTIR spektrumu, a) PE–TMBX65W30E3M, b)PE–TMBX65W30M, c) PE–TMBX65W60M

NaCl kristalleri ile yapılan ikinci çalışmada ise monomer olarak Fluka firmasından temin edilen sıvı fazdaki %99 saflığa sahip trimetil borat (B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) kullanılmıştır. Plazma koşulları yine kısaltmalar kısmında açıklandığı üzere uygulanmış olup 80W, 55W, 40W ve 30W plazma gücünde işlem görmüş olan kristallerin FTIR spektrumu ise Şekil 8.2–8.5'de verilmiştir. Şekil 8.6'da BOPP film numuneler yanında 30 dak boyunca aynı plazma koşullarına tabi tutulmuş olan NaCl kristallerinin FTIR spektrumu verilmiştir. Bu şekilde 30W plazma gücünde işlem gören kristalin daha keskin pik verdiği görülmüştür. Bu calışmalarda FTIR spektrasında B–O grubunun 1310–1350 cm<sup>-1</sup>, B–CH<sub>3</sub> grubunun 1460–1405 cm<sup>-1</sup> ve BH<sub>2</sub> grubunun 1205–1140 ve 975–945 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında pikler görüldüğünden monomer olarak kullanılan trimetil borat kimyasalının yüzeyde bor içerikli plazma polimerleri oluşturulduğu belirlenmiştir. Bunun haricinde 30W güçte 30 ve 60 dak, 40W güçte 15 dak, 55W güçte, 30 ve 60 dak işlem görmüş ve 80W 60 dak işlem görmüş olan NaCl kristali, 3450–3100 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında pik verdiği görülmüştür. Bu pik molekül içi –OH gerilmesinden kaynaklanan titreşimi nitelemektedir [42]. Bu sonuca göre, B–O fonksiyonel grubunun elde edilemediği plazma çalışmalarında –OH grubunun oluştuğu dikkat çekmektedir. Buna göre, plazma ortamında oluşan oksijen radikallerinin kritik bir noktadan sonra B-O bağı yapmak yerine H ile bağ yaptığı ortaya çıkmaktadır.

Plazma modifikasyonu sonucu yapılan analizlerin ışığında yanma testlerine göre en iyi sonuç trimetil borat monomeri ile yapılan çalışmalarda elde edilmiştir. Bu monomerden başka trimetilen borat, tri-t-bütil borat monomerleriyle de çalışılmış ve FTIR spektrumu Şekil 8.7'de verilmiştir. Buna göre yüzeyde çok az miktarda bor içerikli bir tabakanın oluştuğu ve bundan dolayı bu monomerlerle işlem görmüş olan BOPP filmlerin düşük LOI indisine sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 8.2. Sabit plazma gücünde (30W) farklı sürelerdeki işlem sonuçlarının FTIR spektrası, a) BOPP–TMB30W30M, b) BOPP–TMB30W60M



Şekil 8.3. Sabit plazma gücünde (40W) farklı sürelerdeki işlem sonuçlarının FTIR spektrası, a) BOPP–TMB40W60M, b) BOPP–TMB40W30M, c) BOPP–TMB40W15M



Şekil 8.4. Sabit plazma gücünde (55W) farklı sürelerdeki işlem sonuçlarının FTIR spektrası, a) BOPP–TMB55W60M, b) BOPP–TMB55W30M, c) BOPP–TMB55W15M



Şekil 8.5. Sabit plazma gücünde (80W) farklı sürelerdeki işlem sonuçlarının FTIR spektrası, a) BOPP–TMB80W30M, b) BOPP–TMB80W15M, c) BOPP–TMB80W60M



Şekil 8.6. Sabit plazma süresinde (30 dak) farklı plazma gücündeki işlem sonuçlarının FTIR spektrası, a) BOPP–TMB80W30M,
b) BOPP–TMB55W30M, c) BOPP–TMB40W30M,
d) BOPP–TMB30W30M



Şekil 8.7. Farklı plazma gücü (30-55W) farklı süre (15-60 dak) ve farklı monomer ile işlem görmüş sonuçların FTIR spektrası,
a) BOPP–TMNB55W60M, b) BOPP–TMB30W15O210M,
c) BOPP–TTBB40W30M

PE ve BOPP film numunelere uygulanan plazma denemelerinin haricinde 55, 65, 80 W plazma gücü ve sabit süreyle (30 dak) pamuklu kumaşlar üzerine de plazma çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca pamuklu kumaşlarının yüzeylerinin argon plazmasına tabi tutularak aşındırılıp ardından trimetil borat plazması uygulanmasıyla ilgili olarak da birtakım çalışmalar yapılmıştır. Argon gazı ve trimetil borat monomeri ile yapılan plazma çalışmasının FTIR spektrumu Şekil 8.8'de, sadece trimetil borat monomeri ile yapılan plazma çalışması ise Şekil 8.9'da verilmiştir. Şekil 8.10'da ise pamuklu kumaşlarla yapılan tüm çalışmaların FTIR spektrası birarada gösterilmiştir. Buna göre, LOI sonuçlarının düşüklüğünden anlaşılabileceği gibi FTIR spektrumlarında BOPP ve PE film numunelerinde olduğu gibi keskin pikler görülmemiştir.



Şekil 8.8. Sabit plazma süresinde (30 dak) farklı plazma gücünde işlem sonuçlarının FTIR spektrası, a) PK–TMB80W30E3M, b) PK–TMB55W30E3M



Şekil 8.9. Sabit plazma süresinde (30 dak) farklı plazma gücünde işlem sonuçlarının FTIR spektrası, a) PK–TMB65W30M,
b) PK–TMB80W30M, c) PK–TMB55W30M





d) PK-TMB55W30E3M, e) PK-TMB55W30M

#### 8.1.2. Plazma polimer kaplanmış PE filmlerinin FTIR spektrumları

Polietilen film numunesi ile ilgili yapılan çalışmalarda monomer olarak %99 saflıktaki trimetilboroksin kullanılmıştır. Plazma koşulları olarak 65 W plazma gücü, 30–60 dakika plazma süresi uygulanmıştır. Şekil 8.11'de görülen FTIR spektrası %0–100 geçirgenlik (T) skalasında alınmıştır. PE filmdeki C–H bağından kaynaklanan piklerle B–O, B–CH<sub>3</sub> gerilme titreşimleri örtüştüğünden bu pikler net olarak seçilememiştir. Bu yüzden Şekil 8.12'de ise bu spektrumun %60–100 geçirgenlik (T) skalası alınarak sonuçlar Şekil 8.12 üzerinden yorumlanmıştır.

Şekil 8.11 ve 8.12'de verilen polietilen filmlerin FTIR spektrumunda (NaCl kristalleri ile benzer olarak yapılan plazma çalışmaları sonucu elde edilen FTIR spektrasında) B–O grubunun 1310–1350 cm<sup>-1</sup>, B–CH<sub>3</sub> grubunun 1460–1405 cm<sup>-1</sup> ve BH<sub>2</sub> grubunun 1205–1140 ve 975–945 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında [42] verdiği piklerle PE malzemenin orijinal yapısındaki C–H titreşimlerinden ileri gelen 1465, 1080 ve 800 cm<sup>-1</sup> dalgaboyu civarlarındaki C–H titreşiminden kaynaklanan piklerle örtüştüğünden net olarak seçilememiştir. Ayrıca PE FTIR spektrumlarında 2920 ve 2850 cm<sup>-1</sup>

dalgasayısında –CH<sub>3</sub> asimetrik metil gerilmesi, 2350 cm<sup>-1</sup> dalgaboyu civarında CO<sub>2</sub> safsızlığından ileri gelen pik görülmüştür [42].



Şekil 8.11. İşlem görmemiş ve 65W güçte farklı sürelerde işlem görmüş PE filmlerin FTIR spektrumu



Şekil 8.12. İşlem görmemiş ve 65W güçte farklı sürelerde işlem görmüş PE filmlerin FTIR spektrumu, a) PE–TMBX65W30E3M, b) Orijinal PE, c) PE–TMBX65W60E3M, d) PE–TMBX65W30M,
e) PE–TMBX65W60M

## 8.1.3. Plazma polimer kaplanmış BOPP filmlerinin FTIR spektroskopisi

Süper Film A.Ş. (Gaziantep) firmasından temin edilen çift yönlü gerdirilmiş ve firmanın suplain1010 olarak kodladığı koronasız BOPP film numunelere 80W,

55W, 40W ve 30W güçte, farklı sürelerde plazma koşulları uygulanmıştır. Çalışmalardaki bor içerikli bağlardan kaynaklanan pikler 1460 ve 945 cm<sup>-1</sup> dalgaboyu aralığında görüldüğü için BOPP filmlerin FTIR spektrumu 4000– 400 cm<sup>-1</sup> dalgaboyu arasında alınmak yerine 1500–400 cm<sup>-1</sup> dalgaboyu aralığında alınarak piklerin daha açık ve net görülmesi amaçlanmıştır. Buna göre Şekil 8.13'de 4000–400 cm<sup>-1</sup> dalgaboyuna ait spektrum, Şekil 8.14'de ise 1500–400 cm<sup>-1</sup> dalgaboyuna ait spektrum görülmektedir.

BOPP ile ilgili yapılan FTIR çalışmaları sonucunda orijinal BOPP filmin yapısında 2910 ve 2850 cm<sup>-1</sup> dalgaboyu civarında C–H gerilmesi, 1500 ile 800 cm<sup>-1</sup> dalgasayısında yine C–H bağlarından ileri gelen piklerin bor gruplarının pik verdiği benzer dalgaboylarındaki piklerle çakıştığından değişimler net olarak seçilememiştir.



Şekil 8.13. İşlem görmemiş ve 80W güçte farklı sürelerde işlem görmüş BOPP filmlerin FTIR spektrumu



Şekil 8.14. İşlem görmemiş ve 80W güçte farklı sürelerde işlem görmüş BOPP filmlerin FTIR spektrumu, a) Orijinal BOPP,
b) BOPP–TMB80W15M, c) BOPP–TMB80W30M,
d) BOPP–TMB80W60M

#### 8.2. Plazma ile Modifiye Edilmiş BOPP Filmlerin XPS Analizleri

XPS analizi ile BOPP filmlerin % atomik bileşimi ile yüzeyde kimyasal bağ yapan elementler belirlenmiştir. Fotoelektronlar, AI Kα, 300W (10 kV x 300mA) radyasyonuyla uyarılmıştır. İşlem görmemiş BOPP film numunesi için 291,4 – 281,2 eV aralığında C 1s piki, 539,7 – 526,7 eV aralığında O 1s piki bulunmuştur. BOPP–TMB55W60M kodlu plazma işlemi görmüş film numune için 292,4 – 278,7 eV aralığında C 1s piki, 540,6 – 528,3 eV aralığında O 1s piki ve 200 – 189,5 eV aralığında B 1s piki bulunmuştur. İşlem görmemiş BOPP ve BOPP–TMB55W60M numuneler için sırasıyla XPS spektrumu Şekil 8.15 ve 8.16'da verilmiştir. Ayrıca numunelerin % atomik bileşimi de Çizelge 8.1'de sunulmuştur.

XPS sonuçlarından işlem görmüş olan BOPP–TMB55W60M numunesinin yüzeyine %11,2 bor içeren bileşimde plazma polimeri ile kaplandığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, BOPP film malzemelerin daha yüksek LOI ve TGA değerlerine neden ulaştığının bir göstergesi olmuştur.



Şekil 8.15. Orijinal BOPP numunesinin XPS spektrası



Şekil 8.16. BOPP-TMB55W60M numunesinin XPS spektrası

Çizelge 8.1. BOPP ve BOPP–TMB55W60M film numunelerinin % atom bileşimi

İşlem görmemiş BOPP film		
Element	% Atom	Orbital
С	96,3	1s
0	3,7	1s
BOPP-TMB55W60M		
Element	% Atom	Orbital
В	11,2	1s
С	67,7	1s
0	21,0	1s

#### 8.3. PE, BOPP Filmlerin ve Pamuklu Kumaşların LOI Testleri

ASTM D2863–00 standardında belirtilen film halindeki numuneler için gerekli olan test şartları sağlandıktan sonra Çizelge 8.2 ve sütun grafikleri de Şekil 8.17–8.23'de verilen LOI sonuçları yine standardda verilmiş olan istatistiki hesaplama yöntemine göre bulunmuştur. Çizelge 8.2'de verilen sonuçlara göre kolaylıkla tutuşabilen ve düşük LOI değerine sahip olan poliolefin filmler, plazma polimerleşmesi sonucunda daha yüksek LOI değerlerine ulaştığı tespit edilmiştir.

65 W güç, 60 dakika plazma süresi uygulandığında trimetilboroksin monomeri kullanılarak elde edilen plazma polimerleri ile kaplanmış PE film en yüksek LOI değeri 19.7 olarak bulunmuştur. Orijinal PE numunenin LOI değerinden (17,4) nispeten daha yüksek olan bu değer yine de atmosferik koşullarda yanmanın devamını destekler niteliktedir.

Monomer olarak trimetil borat, plazma gücü 30 W ve plazma süresi 30 dakika olarak ayarlandığında plazma polimerleri ile kaplanmış BOPP filmin en yüksek LOI değeri 24,0 olarak elde edilmiştir. BOPP film için bu koşullarda yaklaşık %30 LOI değerinde artış olduğu bulunmuştur. Böylece elde edilmiş olan plazma modifiyeli BOPP filmi atmosferik koşullarda yanmaya karşı daha dayanıklı olduğunu ve kendi kendine sönebilir duruma geldiğini göstermektedir (Şekil 8.18–8.23).

Bunlar haricinde BOPP filmler üzerinde tri-t-bütil borat ve trimetilen borat monomerleri ile yapılan plazma çalışmalarında daha düşük LOI değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 8.24). Bunun nedeninin yüksek kaynama noktasına (100 °C üstü) sahip bu iki monomerin buhar fazına geçmesindeki zorluk nedeniyle yeterli seviyede plazma modifikasyonun gerçekleştirilemediğini işaret etmektedir.

Pamuklu kumaşlarla argon gazı kullanılmadan yapılan trimetil borat plazmasının plazma gücüne göre değişmediği ve belli bir seviyeye kadar ancak LOI değerinin artırılabildiği görülmüştür. Buna göre, 55, 65 ve 80 W trimetil borat plazması uygulanan kumaş örneklerinin en yüksek LOI değeri 19,3 olarak elde edilmiştir (Şekil 8.25). Bu değer atmosferik koşulda bu kumaşın hala yanmayı desteklediğini işaret etmektedir.

ASTM D2863–00 standardına uygun olarak yapılan LOI sonuçlarının istatistiki hesaplama örneği EK–1 kısmında BOPP–TMB40W30M numunesi için yapılmıştır.

Numune	LOI (%O <sub>2</sub> , v/v)
PE	17,4
PE-TMBX65W30M	17,6
PE-TMBX65W30E3M	18,0
PE-TMBX65W60M	19,7
PE-TMBX65W60E3M	18,3
BOPP	17,9
BOPP-TMB30W15M	23,5
BOPP-TMB30W30M	24,0
BOPP-TMB30W60M	21,7
BOPP-TMB40W15M	20,2
BOPP-TMB40W30M	23,4
BOPP-TMB40W60M	22,8
BOPP-TMB55W15M	21,8
BOPP-TMB55W30M	21,5
BOPP-TMB55W60M	22,0
BOPP-TMB80W15M	19,8
BOPP-TMB80W30M	20,9
BOPP-TMB80W60M	21,0
BOPP-TMNB55W60M	20,5
BOPP-TTBB40W30M	20,1
BOPP-TMB30W15MO210M	19,9

Çizelge 8.2. PE, BOPP ve pamuklu kumaşların (PK) LOI değerleri

Çizelge 8.2.	(Devam)	PE,	BOPP	ve	pamuklu	kumaşlar	In
	(PK) LOI	değ	erleri				

РК	18,4
PK–TMB55W30M	19,3
PK–TMB65W30M	19,3
PK-TMB80W30M	19,3
PK–TMB55W30E3M	19,0
PK-TMB80W30E3M	19,0



Şekil 8.17. Orijinal PE ve farklı koşullarda plazma işlemi görmüş olan PE numunelerin LOI değerleri



Şekil 8.18. Orijinal BOPP ve farklı koşullarda plazma işlemi görmüş olan film numunelerin LOI değerleri



Şekil 8.19. Orijinal BOPP ve sabit plazma gücünde (30W) farklı 15–60 dak plazma süresinde işlem görmüş olan BOPP filmlerin LOI değerleri



Şekil 8.20. Orijinal BOPP ve sabit plazma gücünde (40W) farklı plazma süresinde (15–60 dak) işlem görmüş olan BOPP filmlerin LOI değerleri



Şekil 8.21. Orijinal BOPP ve sabit plazma gücünde (55W) farklı plazma süresinde (15–60 dak) işlem görmüş olan BOPP filmlerin LOI değerleri



Şekil 8.22. Orijinal BOPP ve sabit plazma gücünde (80W) farklı plazma süresinde (15–60 dak) işlem görmüş olan BOPP filmlerin LOI değerleri



Şekil 8.23. Orijinal BOPP ve sabit plazma süresinde (30 dak) işlem görmüş olan BOPP filmlerin LOI değerleri



Şekil 8.24. Orijinal BOPP ve sabit plazma süresinde (30 dak) işlem görmüş olan BOPP filmlerin LOI değerleri



Şekil 8.25. Orijinal pamuklu kumaş ve farklı plazma koşullarında işlem görmüş olan pamuklu kumaşların LOI değerleri
#### 8.4. Termal Testler

TGA çalışmaları uygulanan plazma koşullarının film yapısındaki termal etkisini incelemek üzere yapılmıştır ve örnekler Bölüm 7.3.4'de belirtildiği üzere termal karakterizasyon testine tabi tutulmuştur. Polietilen ve polipropilen numunelerden plazma işlemi görmüş olup en yüksek LOI değeri vermiş olanlar ile orijinal numunelerin TGA ve DTA sonuçları Şekil 8.26–8.39'da verilmiştir. PE ve BOPP film numunelerin TGA termogramları N<sub>2</sub> ortamında, 10 °C/dak sıcaklık artışına göre alınmıştır.

PE polimerleri genel olarak inert ortamda Bölüm 3'de Şekil 3.4'de ifade edildiği gibi yaklaşık 200 °C'da çapraz bağlanma reaksiyonuna uğramaktadır. 290 °C sıcaklıkta bozunmaya yani ağırlık kaybına uğramaya başlamaktadır, ayrıca 370 °C dolaylarına kadar çok fazla bir ağırlık kaybı görülmemektedir [1, 22]. Başlıca bozunma ürünleri de alkan ve alkenlerden yani propan, propen, etan, büten, 1-hekzen ve 1-büten'den oluşmaktadır. Polietilenin dallanması molekül içi H transferini artırdığından termal kararlılığı azaltmaktadır. Polipropilen polimerinde ise ana zincir üzerindeki üçüncül karbonun olması nedeniyle polietilene göre daha az kararlı bir yapı göstermektedir. Bu da orijinal DTA eğrilerinden anlaşılmaktadır.

Orijinal PE malzeme 407 °C da T<sub>max</sub> (Şekil 8.26) verirken BOPP malzeme 331 ve 401 ℃ da iki T<sub>max</sub> vermiştir (Şekil 8.35). TGA termogramından (Şekil 8.26– 8.29) orijinal PE numunesi, 65 W ve 60 dakika plazma koşullarında trimetilboroksin plazma polimeri ile kaplanmış PE film ve 65 W güçte 3 dak argon gazıyla ve ardından 60 dakika boyunca trimetilboroksin ile işlem görmüş olan PE film için maksimum bozunma sıcaklığı sırasıyla, 407, 464, 474 ℃ olarak bulunmuştur. Trimetilboroksin plazma polimeri ile PE filmlerin daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğu görülmektedir. Yüzeyde oluşan B-O PEbağının filmlere termal dayanıklılık kazandırdığı orijinal PE. TMBX65W60M ve PE-TMBX65W60E3M karşılaştırmalı TGA termogramı Sekil 8.26'da verilmiştir.



Şekil 8.26. Orijinal PE, PE–TMBX65W60M, PE–TMBX65W60E3M numunelerinin TGA termogramı



Şekil 8.27. Orijinal PE film numunesinin TGA ve DTA termogramı



Şekil 8.28. PE-TMBX65W60M numunesinin TGA ve DTA termogramı



Şekil 8.29. PE-TMBX65W60E3M numunesinin TGA ve DTA termogramı

Orijinal BOPP numunenin TGA termogramı sıcaklığa bağlı olarak azalan kütle değerlerini vermektedir. Şekil 8.30–8.39 plazma uygulama süresine (15–60 dak) göre sabit plazma gücünde (30W–80W) yapılmış olan çalışmaların TGA ve DTA termogramlarını kapsamaktadır. Bundan başka 30 dak boyunca trimetil borat monomeriyle değişen plazma gücünde (40–80W) işlem görmüş BOPP filmlerin TGA termogramları da Şekil 8.34'de verilmiştir. Çizelge 8.3'de ise plazma işlemi görmüş olan BOPP ve PE filmlerin DTA eğrileri verilmiştir.

Bu çalışmalara göre, farklı koşullarda plazma işlemi görmüş olan BOPP film numuneleri, orijinal BOPP film numunesiyle karşılaştırıldığında daha yüksek sıcaklıkta bozunduğu görülmüştür. Bu da film yüzeylerinde plazma modifikasyonu sonucu gerçekleşen bor içerikli kaplamadan ileri geldiği düşünülmektedir. Yapılan plazma modifikasyonu çalışmaları sonucunda genel olarak 30W ve 40W plazma gücünde trimetil borat ile işlem görmüş olan BOPP filmlerin diğer plazma çalışmalarına göre (55 ve 80W) daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 8.3).

BOPP filmlerin TGA larıyla beraber alınmış olan DTA eğrileri de polipropilen numunenin kaç basamakta en yüksek miktarda kütle kaybına uğradığını göstermektedir. Polipropilen malzemenin hangi sıcaklıklar arasında hangi kimyasal bileşikleri açığa çıkararak bozunmaya uğradığı DTA eğrilerinden anlaşılabilmektedir. Polipropilen'in yapısından uçucuların yoğun olarak ayrılmaya başladığı sıcaklık 300 °C dur. Bölüm 3, Şekil 3.4'de gösterildiği üzere molekül içi H transferiyle radikallerin oluşması hızlanmaktadır [1]. 250– 356 °C da metan ve etilen'in açığa çıktığı, 360–400 °C da polipropilen malzemenin zincir yapısının bozunarak malzemeden metan, etan, propan, propin, izobüten gibi bileşiklerin ayrıldığı, 400–1200 °C da ise açığa bu grupların miktarında daha da artış olduğu bilinmektedir [22]. Ayrıca, polipropilen'in erime sıcaklığı altında oksidatif pirolize daha dayanıklı olmasının sebebinin kristal örgü yapısına sahip olmasından ileri geldiği düşünülmektedir [1, 22]. TGA termogramlarında orijinal polipropilen malzemede iki keskin pik görülmüştür. Bunlar, Çizelge 8.3 ve Şekil 8.35'den de görüleceği gibi 331 ve 401 ℃ değerleridir. Farklı plazma gücünde 30 dak trimetil borat plazmasına tabi tutulan BOPP film numunelerin DTA termogramları ise Şekil 8.35–8.39 arasında verilmiştir. Bu bulgulara göre en iyi plazma koşulları 30W gücünde uygulandığında bulunmuştur. Böylece polipropilen malzeme de ilk pikin kaybolduğu ikinci pikin ise 450 ℃ dolaylarına kadar artığı söylenebilmektedir.



Şekil 8.30. 30W plazma gücünde değişik sürelerde işlem görmüş BOPP filmlerin TGA termogramları



Şekil 8.31. 40W plazma gücünde değişik sürelerde işlem görmüş BOPP filmlerin TGA termogramı



Şekil 8.32. 55W plazma gücünde değişik sürelerde işlem görmüş BOPP filmlerin TGA termogramları



Şekil 8.33. 80W plazma gücünde değişik sürelerde işlem görmüş BOPP filmlerin TGA termogramları



Şekil 8.34. 30 dak boyunca değişik plazma gücünde işlem görmüş BOPP filmlerin TGA termogramı

	Bozunma sıcaklığı			
Numune kodu	T₁ (℃)	T₂ (℃)		
PE	407	-		
PE-TMBX65W60M	464	-		
PE-TMBX65W60E3M	474	-		
BOPP	331	401		
BOPP-TMB30W15M	—	456		
BOPP-TMB30W30M	—	453		
BOPP-TMB30W60M	-	452		
BOPP-TMB40W15M	-	456		
BOPP-TMB40W30M	440	450		
BOPP-TMB40W60M	—	455		
BOPP-TMB55W15M	396	440		
BOPP-TMB55W30M	380	434		
BOPP-TMB55W60M	-	455		
BOPP-TMB80W15M	-	441		
BOPP-TMB80W30M	-	455		
BOPP-TMB80W60M	-	447		

Çizelge 8.3. BOPP ve PE filmlerin bozunma sıcaklıkları



Şekil 8.35. Orijinal BOPP numunenin TGA ve DTA termogramı



Şekil 8.36. BOPP-TMB30W30M numunesinin TGA ve DTA termogramı



Şekil 8.37. BOPP–TMB40W30M numunesinin TGA ve DTA termogramı



Şekil 8.38. BOPP-TMB55W30M numunesinin TGA ve DTA termogramı



Şekil 8.39. BOPP-TMB80W30M numunesinin TGA ve DTA termogramı

## 8.5. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Mikrografları

Plazma polimerleri ile kaplanmış olan poliolefin filmlerin yüzey morfolojisi x200 (100 μm), x500 (50 μm) ve x2000 (10 μm) büyütme aralığında çekilmiştir. Resim 8.1–8.3'deki mikrograflardan da görüleceği üzere Resim 8.1.a'da orijinal polietilen film yüzeyi düzensiz boşluklar içermektedir. Fakat, yüzeyin trimetilboroksin ile yapılan plazma işlemi sonucunda kaplandığını ve bu morfolojinin değiştiği gözlenmiştir.



Resim 8.1. Polietilen filmlerinin SEM mikrografları, x1000, 10 μm, a) PE, b) PE–TMBX65W60M, c) PE–TMBX65W30M, d) PE–TMBX65W60E3M e) PE–TMBX65W30E3M



Resim 8.2. Polietilen filmlerinin SEM mikrografları, x500, 50 μm, a) PE, b) PE–TMBX65W60M, c) PE–TMBX65W30M, d) PE–TMBX65W60E3M e) PE–TMBX65W30E3M



Resim 8.3. Polietilen filmlerinin SEM mikrografları, x2000, 10 μm, a) PE, b) PE-TMBX65W60M, c) PE-TMBX65W30M, d) PE-TMBX65W60E3M, e) PE-TMBX65W30E3M

#### 8.6. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) Resimleri

Plazma işlemi görmemiş ve farklı plazma gücünde (40 ve 55 W) ve farklı sürelerde (15–60 dak) modifiye edilmiş BOPP numunelerinin yüzey topolojileri Resim 8.4–8.9'da verilmiş olan AFM resimlerinden görülmektedir. BOPP film numunelerin yüzeyleri  $2x2 \ \mu m^2$  ve  $10x10 \ \mu m^2$  lik bir alanda taranmıştır. Ayrıca

yüzey topolojilerinin R<sub>ms</sub> değerleri Çizelge 8.4'de verilmiştir. Bu çizelgede görüleceği üzere plazma işlemi görmüş olan BOPP filmlerin yüzey morfolojilerinin R<sub>ms</sub> değerleri işlem görmemiş olana göre daha yüksektir. R<sub>ms</sub> değeri artıkça Resim 8.4–8.9'dan da incelenebileceği üzere düzensiz bir yapıya sahip olan morfoloji plazma işlem süresi artıkça azalmıştır. Bununla birlikte, BOPP–TMB40W60M kodlu numune en yüksek R<sub>ms</sub> değerine sahip olduğu bulunmuştur (13,8 nm). Ayrıca, BOPP–TMB40W60M numunesi diğer örneklere göre daha düzgün ve sürekli bir yüzey morfolojisine sahip olduğu Resim 8.6'da görülmektedir.

	$R_{ms}(\mu m^2)$					
Numune kodu	2x2	5x5	10x10			
BOPP	3,530	3,889	5,636			
BOPP-TMB40W15M	2,334	4,346	8,671			
BOPP-TMB40W30M	2,729	4,869	9,786			
BOPP-TMB40W60M	5,076	14,419	13,885			
BOPP-TMB55W30M	2,206	4,510	6,223			
BOPP-TMB55W60M	2,657	3,556	5,909			



Resim 8.4. 55W plazma gücünde işlem görmüş BOPP filmlerin 2x2µm<sup>2</sup> AFM resimleri, a) işlem görmemiş BOPP, b) BOPP–TMB55W30M, c) BOPP–TMB55W60M



Resim 8.5. 55W plazma gücünde işlem görmüş BOPP filmlerin 10x10 μm<sup>2</sup> AFM resimleri, a) işlem görmemiş BOPP, b) BOPP–TMB55W30M, c) BOPP–TMB55W60M



Resim 8.6. 40W plazma gücünde işlem görmüş BOPP filmlerin 2x2µm<sup>2</sup> AFM resimleri, a) işlem görmemiş BOPP, b) BOPP–TMB40W15M, c) BOPP–TMB40W30M, d) BOPP–TMB40W60M



Resim 8.7. 40W plazma gücünde işlem görmüş BOPP filmlerin 10x10µm<sup>2</sup> AFM resimleri, a) işlem görmemiş BOPP, b) BOPP–TMB40W15M, c) BOPP–TMB40W30M, d) BOPP–TMB40W60M



Resim 8.8. 30 dak. boyunca değişik plazma gücünde işlem görmüş BOPP filmlerin 2x2µm<sup>2</sup> AFM resimleri, a) işlem görmemiş BOPP, b) BOPP–TMB40W30M, c) BOPP–TMB55W30M



Resim 8.9. 30 dak. boyunca değişik plazma gücünde işlem görmüş BOPP filmlerin 10x10μm<sup>2</sup> AFM resimleri, a) işlem görmemiş BOPP,
b) BOPP–TMB40W30M, c) BOPP–TMB55W30M

#### 8.7. Yüzey Temas Açısı Değerleri

Bor içerikli plazma çalışmalarının yüzeyde oluşturduğu polar yapının zamanla nasıl değiştiği deiyonize su ile yapılan temas açısı ölçümleri sonucunda belirlenmiştir. Deiyonize su, polar bir bileşik olduğundan temas açısı ölçülmesi istenen malzeme de polar yapıda grupları barındırıyorsa temas açısının düşük olması beklenmektedir. Buna göre plazma işlemi sonucunda BOPP filmlerinin ve kumaşların yüzeyinden hidrofilik karakterde yapıların oluştuğu dolayısıyla B–O bağından kaynaklanan bu etkinin plazma işleminden hemen sonra daha etkili olduğu Çizelge 8.5'de verilmiş olan ortalama değerlerden anlaşılmaktadır. Ayrıca, tüm BOPP filmler için 1 ay boyunca alınmış olan tüm temas açısı değerleri EK 3'de verilmiştir.

Temas açısının alındığı anda çekilmiş olan resimler de Resim 8.10'da gösterilmiştir. Bu verilere göre, BOPP filmlerin plazma işlemine tabi tutulmadan önceki suyla (deiyonize) yaptığı temas açısı değeri 109,4° iken plazma işlemi sonrası yaklaşık 65° olduğu belirlenmiştir. Böylece film yüzeylerine hidrofilik özellik kazandırıldığı düşünülmektedir. V. Svorcik ve ark. PE ile ilgili çalışmasında [45] ve N. V. Bhat ile D. J. Upadhyay'ın çalışmasında [50], çapraz bağ oranı fazla olan polimerik yapılardaki zincirlerin hareketi zorlaştığından yaşlanmaya uğramasının daha düşük olduğunu ve çapraz bağlanmanın yüksek olduğu malzemelerde temas açısındaki değişimlerin az olmasıyla anlaşılabileceği belirtilmiştir. Buna göre, mekanik test sonuçlarından da ilişkilendirilebileceği üzere, BOPP filmlerin temas açısı değişimi BOPP-TMB80W30M, BOPP-TMB55W30M, BOPP-TMB40W60M, BOPP-TMB30W60M filmlerinde daha az olduğu belirlenmiştir. Buna göre bu filmlerin modül değerinin yüksek olması beklenmektedir. Bu filmlerin de modül değeri 3,54 ile 4,88 MPa arasında değişmektedir. Bununla birlikte, 1 aylık ölçüm boyunca temas açısında daha çok değişime sahip olan filmlerde modül değeri de 0,68 ile 0,85 MPa arasında değiştiği gözlenmiştir.

Numune kodu	Orijinal	İlk temas	Son temas	
	temas açısı (°)	açısı (°)	açısı (°)	
		(ortalama)	(ortalama)	
BOPP-TMB30W30M	109,4	81,1	94,0	
BOPP-TMB40W15M	109,4	54,8	82,9	
BOPP-TMB40W30M	109,4	63,9	81,7	
BOPP-TMB40W60M	109,4	81,7	86,4	
BOPP-TMB55W30M	109,4	62,4	79,3	
BOPP-TMB80W30M	109,4	62,8	72,0	
PK-TMB80W30M	88,5	94,3	101,9	
PK-TMB80W30E3M	88,5	~0	82,6	

Çizelge 8.5. Orijinal ve plazma işlemi görmüş BOPP filmlerin suyla yaptığı yüzey temas açıları

	1 gün sonraki değer	4 hafta sonraki değer
ORIJINAL BOPP	0	
BOPP-TMB40W15M		0
BOPP-TMB40W30M	0	0
BOPP-TMB55W30M		0
BOPP-TMB80W30M	0	Ο

Resim 8.10. Orijinal ve farklı koşullarda plazma işlemi görmüş BOPP filmlerin temas açı (°) resimleri

#### 8.8. Çekme Testi

Mekanik testler, poliolefin filmlerin plazma parametrelerine göre oluşan yeni yapısının sahip olduğu mekanik dayanımının nasıl değiştiğinin araştırılması için yapılmıştır. Shimadzu AG–I cihazıyla çekme testine tabi tutulan film numunelerinin test sonuçları Çizelge 8.6'da verilmiştir. Sütun grafiklerin göstergelerinde Kısaltmalar kısmında verilen numune kodlamaları kullanılmıştır. PE ve BOPP filmlerin mekanik test sonuçlarının sütun grafikleri ise Şekil 8.40–8.45'de verilmektedir.

Dikey çekme dayanımı testi yapılan farklı plazma işlemine tabi tutulmuş olan polietilen (PE) numunelerin test sonuçlarında modül değerinin düştüğü buna nazaran en yüksek LOI değeri vermiş olan polietilen filmin uzamasında %63'den %87' ye artış olduğu görülmüş ve maksimum gerilmesinde 34 MPa dan 26 MPa değerine düştüğü bulunmuştur. Çizelge 8.6'daki verilere göre en yüksek LOI değerini veren PE–TMBX65W60M film numunesi için yüzeyde yapılmış olan kaplama, PE–TMBX65W30M film numunesine göre daha esnek ve çapraz bağ oranı daha düşük olduğu anlaşılmıştır. Plazma polimerleşmesinin süreyle doğru orantılı olarak artmadığı ve belli bir süreden sonra yüzeyde yapılan kaplamanın bir bölümünün yüzeyden süpürüldüğünü göstermektedir [11]. Bu bakımdan plazma polimerleşmesi süresinin polietilen numunelerin mekanik dayanımı için kritik bir nokta olduğu anlaşılmaktadır.

BOPP filmler için seçilen plazma koşullarında ise (80W) plazma uygulama süresi artıkça filmlerin çekme dayanımında ve elastik modül değerlerinde artış gözlenmiştir. Trimetil borat plazma polimeri ile kaplı polimer filminin çekme dayanımı orjinal BOPP ile karşılaştırıldığında 57 MPa'dan 155,8 MPa değerine artmıştır. Elastik modül değeri ise 2,4 MPa'dan 4,7 MPa değerine yükselmiştir. Film yüzeyinde oluşan plazma polimerlerinin genel karakteristik yapısı çapraz bağlı polimer olması ve plazma süresinin artışı ve yüksek güçte elde edilen çapraz bağlı sert yapıda polimerle kaplanmasından kaynaklanmaktadır. Modül değerinin artması yüzeydeki çapraz bağ oranın artmasını desteklemektedir.

Plazma gücünün 80W dan 55W düşürülmesiyle mekanik değerlerdeki artış 57 MPa'dan 59 MPa değerine yükselirken modül değeri ise 2,4'den 0,77 MPa değerine düşmüştür. Bu da, yüzeyde oluşan polimerin ise daha esnek ve çapraz bağ oranın az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Numune kodu	Maks. çekme	Maks.	Young's
	dayanımı,	uzama, %	modulus,
	MPa		MPa
PE	34,4	63,3	0,54
PE-TMBX65W30M	19,5	49,8	0,55
PE-TMBX65W60M	26,6	87,6	0,30
BOPP	57,0	23,1	2,46
BOPP-TMB80W15M	128,1	28,6	4,48
BOPP-TMB80W30M	139,1	32,1	4,33
BOPP-TMB80W60M	155,8	29,8	4,69
BOPP-TMB55W15M	103,9	134,9	0,77
BOPP-TMB55W30M	140,6	33,8	4,15
BOPP-TMB55W60M	98,4	125,2	0,79
BOPP-TMB40W15M	48,4	9,3	5,23
BOPP-TMB40W30M	69,5	82,0	0,85
BOPP-TMB40W60M	146,1	30,0	4,88
BOPP-TMB30W15M	79,7	104,6	0,76
BOPP-TMB30W30M	95,3	139,8	0,68
BOPP-TMB30W60M	144,5	40,8	3,54

## Çizelge 8.6. Çekme testi sonuçları



Şekil 8.40. BOPP numunelerin (30W) çekme dayanımı değerleri (MPa)



Şekil 8.41. BOPP numunelerin (40W) çekme dayanımı değerleri (MPa)



8.42. BOPP numunelerin (80W) çekme dayanımı değerleri (MPa)







Şekil 8.44. BOPP numunelerin (40W) çekme modülü değerleri (MPa)



Şekil 8.45. BOPP numunelerin (80W) çekme modülü değerleri (MPa)

## 9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Plazma çalışmalarında 13.56 MHz frekansta çalışan bir radyofrekans jeneratörü, 5 farklı plazma gücü (30, 40, 55, 65, 80 W), 3 farklı plazma süresi (15, 30, 60 dakika) ve 4 farklı bor içerikli yüksek saflıktaki kimyasal (trimetilboroksin (%98, Aldrich) trimetil borat (%99, Fluka), trimetilen borat (Aldrich) ve tri–t–bütil borat (%98, Aldrich)) kullanılmıştır. Ayrıca, monomer akış hızı bütün plazma çalışmalarında 4 cm<sup>3</sup>/dak olup sistem basıncı 0,24 ile 0,28 mbar arasında değişmektedir.

Plazma polimerleri ile poliolefin filmlerin kaplanmış olan yüzeylerinin birincil öncelikli parametresi olan aleve karşı dayanıklılık özelliği, TGA termogramları ve LOI değerleri ile araştırılmıştır. Plazma işlemi görmüş olan BOPP filmin TGA termogramından ise termal dayanımın ilk pik olan 331 ℃ (orijinal numuneninki) olan değer, 440 ℃ değerine, ikinci pikin ise 401 ℃ (orijinal numuneninki) olan değer 456 ℃ değerine kadar artığı gözlenmiştir. Aleve dayanıklılık araştırma testlerinin yanısıra poliolefin filmlerinin plazma polimerleşmesi sonucu kimyasal yapısındaki değişimi FTIR spektroskopisi ile incelenmiş olup bor içerikli kimyasallardan kaynaklanan fonksiyonel B grupları, literatürde yapılan çalışmalarda belirtildiği üzere beklenen dalga boyları olan 1460–925 cm<sup>-1</sup> belirlenmiştir. Kaplama sonucu, filmlerin topolojik değişimleri AFM ile incelenmiş ve film yüzeylerinde plazma polimer kaplamasından kaynaklanan topoloji değişimi gözlenmiştir. PE filmlerin SEM mikrografları alınarak morfolojik değişimleri araştırılmıştır. Ayrıca filmlerin hidrofiliklik özelliği incelenmek üzere temas açısı testleri de yapılmıştır.

65W güç, 60 dakika plazma süresi uygulandığında trimetilboroksin monomeri kullanılarak elde edilen plazma polimerleri ile kaplanmış PE filmin LOI değeri 17,4'den 19,7'ye artırılabilmiştir. 30W güç, 30 dakika boyunca trimetil borat plazmasına tabi tutulan BOPP filmin orijinal LOI değeri 17,9'dan 24,0 değerine artığı tespit edilmiştir. BOPP film için bu koşullarda yaklaşık %30 LOI değerinde artışı sağlanmıştır. Bu sonuç, film yüzeylerinin yüksek sıcaklığa dayanıklı bor içerikli polimerle kaplanmasından plazma kaynaklanmaktadır. Trimetil borat monomeri kullanılarak yapılan plazma çalışmalarında, trimetilboroksin. tri-t-bütil trimetilen borat. borat monomerlerlerine göre daha yüksek LOI değerlerine ulaşıldığından trimetil borat monomerinin kullanılmasının gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bununla beraber trimetil borat plazmasından önce yapılan argon plazmasının aleve dayanıklılık sağlamada herhangi bir etkisinin olmadığı sadece yüzey hidrofilikliğini artırdığı görülmüştür.

FTIR spektrumuna göre, yapıdaki B–O gruplarının varlığı B–CH<sub>3</sub> ve BH<sub>2</sub> gruplarına göre daha yüksek oranda aleve dayanıklılığı sağladığı düşünülmüştür. B–O fonksiyonel grubunun elde edilemediği plazma çalışmalarında –OH grubunun oluştuğu dikkat çekmiştir. Buna göre, plazma ortamında oluşan oksijen radikallerinin kritik bir noktadan sonra B ile bağ yapmak yerine H ile bağ yaptığı ortaya çıkmaktadır. Bu durum da depolanan polimer tabakasının bir bölümünün kritik bir noktadan sonra plazma yüzeyden süpürülebileceğini göstermektedir.

Plazma işlemi görmüş olan ve orijinal haldeki poliolefin filmlerin TGA termogramları alınarak sıcaklığa bağlı olarak azalan kütle değerleri belirlenmiştir. TGA termogramlardan orijinal PE numunesi ve 65 W ve 60 dakika plazma koşullarında trimetilboroksin plazma polimeri ile kaplanmış PE film için en yüksek bozunma sıcaklığı sırasıyla, 407 ve 474 °C olarak bulunmuştur. Buna göre trimetilboroksin plazma polimeri ile kaplanmış olan PE filmlerin daha yüksek sıcaklıklarda termal bozunmaya uğradığı tespit edilmiştir. TGA termogramlarından orijinal BOPP numunesi için en yüksek bozunma sıcaklığı, 331 ve 401 °C iken 30 W ve 30 dakika plazma koşullarında trimetil borat plazma polimeri ile kaplanmış BOPP film için 453 °C olarak bulunmuştur. Bu değer plazma işlemi görmüş olan PE film değerinden daha yüksek olduğundan trimetil borat monomeriyle yapılan kaplamanın hedeflenen çalışma için en uygun plazma koşulu olarak seçilmesinde etkili olmuştur.

Plazma polimerlerle kaplanan filmlerin mekanik özellikleri orijinal filmlerle karşılaştırılarak incelenmiştir. Trimetil borat 80 W plazma gücünde plazma polimeri ile kaplanmış polimer filminin çekme dayanımı orjinal BOPP ile karşılaştırıldığında 57 MPa'dan 155 MPa değerine artmıştır. Elastik modül değeri ise 2,4 MPa'dan 4,7 MPa değerine yükselmiştir. Film yüzeyinde oluşan plazma polimerlerinin genel karakteristik yapısı çapraz bağlı polimer olması ve plazma süresinin artışı ve yüksek güçte elde edilen çapraz bağlı sert yapıda polimerle kaplanmasından kaynaklanmaktadır. Modül değerinin artması bu yüzeydeki çapraz bağ oranın artmasını desteklemektedir. Yapılan mekanik test analizleri sonucunda BOPP ve PE filmlerin plazma ile yüzey kaplamasında, filmlerin mekanik özelliklerini çok fazla değiştirmeden aleve dayanıklılık özelliğinde artış sağlanabileceği görülmektedir.

BOPP filmlerin ve pamuklu kumaşların temas açısı ölçüm sonuçlarına göre her iki farklı numune grubunun da hidrofilik karakter kazandığı ayrıca bu kaplamanın 1 aylık süre içinde 1 haftalık periyotlarla ölçülmesiyle de daha yüksek LOI değerine sahip olan BOPP filmlerde daha kalıcı olduğu görülmüştür. Deiyonize su, polar bir bileşik olduğundan temas açısı ölçülmesi istenen malzeme de polar yapıda grupları barındırdığından temas açısının orijinal değerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca pamuklu kumaşlarda 3 dakika boyunca argon ile işlem görmüş olan numune türünün çok daha düşük temas açısı değeri verdiği böylece yüzeyin daha hidrofilik hale gelmesi isteniyorsa argon plazmasıyla işlem görmesi gerektiği önerilmektedir. Buna göre plazma işlemi sonucunda BOPP filmlerinin ve kumaşların yüzeyinden hidrofilik karakterde yapıların oluştuğu dolayısıyla B–O bağından kaynaklanan bu etkinin plazma işleminden hemen sonra daha fazla etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Yapılan analiz ve testlerden başka polimerlerin aleve dayanıklılığının araştırılması için, TGA cihazına bağlı olarak çalışabilen FTIR spektrometresi de kullanarak polimerik malzemenin sıcaklığa bağlı olarak bünyesinden uzaklaşan uçucu ürünlerin türlerinin belirlenebileceği şekilde çalışmaların yapılabileceği düşünülmektedir. Bunlardan başka, tek bir sıvıyla (deiyonize su) statik temas açısı yapılmak yerine farklı yüzey enerjilerine sahip referans sıvılardan örneğin diiyodometan, formamid, etilen glikol gibi kimyasallar kullanılarak zamana göre polimerik malzemelerin yüzey enerjisi değişimleri de incelenebilir. Böylece yüzeyin pürüzlülüğü hakkında daha kesin bilgilere ulaşılabilir. Burdan da yola çıkarak yüzeyde yapılan plazma polimer depolanmasının farklılıkları anlaşılabilir, çapraz bağlı yapıların hangi malzemelerde daha etkin olduğu tahmin edilebilir. Bunun yanısıra, düşük LOI değerine sahip sıcaklık etkisiyle daha kolay bozunabilen polimerik malzemelerin moleküler yapılarının kimyasal olarak modifikasyonundan önce MD\_REACT gibi bir yazılım programıyla bilgisayar ortamında modellenip degradasyon kimyaları için çeşitli yaklaşımlarda bulunulabilir. Yani tasarlanan polimerin molekül yapısındaki kovalent bağların kopma enerjileri önceden hesaplanmış olarak bu programa girdi yapılıp sonuçlar teorik olarak elde edilebileceği düşünülmüştür.

#### KAYNAKLAR

- 1. Grand, A.F., Wilkie, C.A. "Fire Retardancy of Polymeric Materials", *Marcel Dekker Inc.*, New York, 47-61, 206,392, 393, 512-513 (2000).
- Bourbigot, S., Le Bras, M., Leeuwendal, R., Shen, K.K., Schubert, D., "Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA", *Polymer Degradation and Stability*, 64: 419-425 (1999).
- Reshetnikov, I.S., Zubkova, N.S., Antonov, A.V., Potapova, E.V., Svistunov, V.S., Tuganova, M.A., Khalturinskij, N.A., "Microencapsulated fire retardants for olefins", *Materials Chemistry and Physics*, 52: 78-82 (1998).
- 4. Abdalla, M.O., Ludwick, A. Mitchell, T., "Boron-modified phenolic resins for high performance applications", *Polymer*, 44: 7353-7359 (2003).
- Sinturel, C., Philippart, J.L., Lemaire, J., Gardette, J.L., "Photooxidation of fire retarded polypropylene. I. Photoageing in accelerated conditions", *European Polymer Journal*, 35: 1773-1781 (1999).
- Kaspersma, J., Doumen, C., Munro, S., Prins, A.M., "Fire retardant mechanism of aliphatic bromine compounds in polystyrene and polypropylene", *Polymer Degradation and Stability*, 77: 325-331 (2002).
- Roma, P., Luda, M.P., Camino, G., "Synergistic action of fluorinecontaining additives in bromine /antimony fire retardant ABS", *Polymer Degradation and Stability*, 64: 497-500 (1999).
- Bourbigot, S., Jama, C., Le Bras, M., Delobel, R., Dessaux, O., Goudmand, P., "New approach to flame retardancy using plasma assisted surface polymerization techniques", *Polymer Degradation and Stability*, 66: 153-155 (1999).
- Shi, L., "Characterization of the of flame retardancy of EVA copolymer by plasma grafting of acrylic acid", *European Polymer Journal*, 36: 2611-2615 (2000).
- Quede, A., Jama, C., Supiot, P., Le Bras, M., Delobel, R., Dessaux, O., Goudmand, P., "Elaboration of fire retardant coating on polyamide-6 using a cold plasma polymerization process", *Surface and Coatings Technology*, 151-152: 424-428 (2002).
- Grill, A., "Cold Plasma in Materials Fabrication", *Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) Inc.*, New York, 1-22, 60, 61 (1994).

- Gündoğan, G., "Studies On Flame Retardancy Of Polyacrylonitrile Fiber By Flame Retardant Monomers In Cold Plasma", Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2-5, 38, 43, 51, 52, 63 (1989).
- Chaivan, D., Pasaja, N., Boonyawan, D., Suanpoot, P., Vilaithong, T., "Low-temperature plasma treatment for hydrophobicity improvement of silk", *Surface and Coatings Technology*, 193: 356-360 (2005).
- Oehr, C., Müller, M., Vohrer, U., "Glow-discharge treatment for the modification of textiles", *Surface and Coatings Technology*, 98: 1128-1131 (1998).
- Kan, C.W., Yuen, C.W.M., "Surface characterisation of low temperature plasma-treated wool fibre", *Journal of Materials Processing Technology*, 178: 52-60 (2006).
- Levalois-Grützmacher, J., De Jaeger, R., Hochart, F., "Graftpolymerization of a hydrophobic monomer onto PAN textile by lowpressure plasma treatments", *Surface and Coatings Technology*, 165: 201-210 (2003).
- Sanchis, M.R., Blanes, V., Blanes, M., Garcia, D., Balart, R., "Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O<sub>2</sub> plasma treatment", *European Polymer Journal*, 42: 1558–1568 (2006).
- Levalois-Grützmacher, J., Tsafack, M.J., "Plasma-induced graft polymerization of flame retardant monomers onto PAN fabrics", *Surface and Coatings Technology*, 200: 3503-3510 (2006).
- Errifai, I., Jama, C., Le Bras, M., Delobel, R., Gengembre, L., Mazzah A., De Jaeger, R., "Elaboration of a fire retardant coating for polyamide-6 using cold plasma polymerization of a fluorinated acrylate", *Surface and Coatings Technology*, 180-181: 297-301 (2004).
- 20. Internet: <u>http://www.fire.tc.faa.gov/pdf/04-11.pdf</u> (2006).
- 21. İnternet: <u>http://w3.gazi.edu.tr/</u> ~hiunal/kim%20314%20polimer%20kimyasi-I.ppt (2007).
- 22. Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., "Polymer Handbook", 4th Edition, *John Wiley&Sons, Inc.*, II/453, V/164, USA (1999).

- 23. Lyons, J.W., "The Chemistry and Uses of Fire Retardants", *Wiley Interscience*, USA, 2, 13, 24, 25, 286-296 (1970).
- 24. Kayatürk, N., "Güç Tutuşur Apre Uygulamaları", *Gemsan A.Ş.*, Türkiye, 69 71 (2006).
- 25. Lomakin, S.M., Zaikov, G.E., "New aspects of ecologically friendly polymer flame retardant systems", *Polymer Degradation and Stability*, 54: 223-233 (1999).
- Cadiz, V., Ronda, J.C., Martin, C., "Boron-containing novolac resins as flame retardant materials", *Polymer Degradation and Stability*, 91: 747-754 (2006).
- Armitage, P., Ebdon, J.R., Hunt, B.J., Jones, M.S., Thorpe, F.G., "Chemical modification of polymers to improve flame retardance—I. The influence of boron-containing groups", *Polymer Degradation and Stability*, 54: 387-393 (1999).
- Gao, J., Xia, L., Liu, Y., "Structure of a boron-containing bisphenol-F formaldehyde resin and kinetics of its thermal degradation", *Polymer Degradation and Stability*, 83: 71-77 (2004).
- Cadiz, V., Ronda, J.C., Ebdon, J.R., Hunt, B.J., Martin, C., "Synthesis, crosslinking and flame retardance of polymers of boron-containing difunctional styrenic monomers", *Reactive and Functional Polymers*, 66: 1047-1054 (2006).
- Liu, Y., Gao, J., Zhang, R., "Thermal properties and stability of boroncontaining phenol-formaldehyde resin formed from paraformaldehyde", *Polymer Degradation and Stability*, 77: 495–501 (2002).
- 31. Internet: <u>http://www.fire.tc.faa.gov/pdf/chemlab/FAA4.PDF</u> (2006).
- American Society for Testing and Materials, "D635 Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position", *ASTM International*, 308-314 (2003).
- Dilsiz, N., "Plasma surface modification of carbon fibers: a review", J. Adhesion Sci. Technol., 14: 975 –987 (2000).
- Keller, M., Ritter, T.A., Reimann, P., Thommen, V., Fischer, A., Hegemann, D., "Comparative study of plasma-induced and wetchemical cleaning of synthetic fibers", *Surface and Coatings Technology*, 200: 1045–1050 (2005).

- 35. Billmeyer, W.F., "Textbook of Polymer Science", *John-Wiley and Sons*, Toronto, Canada, 150 (1984).
- American Society for Testing and Materials, "D2863-00 Standart Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-like Combustion of Plastics (Oxygen Index)", ASTM International, 452-464 (2000).
- Dilsiz, N., "Plasma Modified Carbon Fiber-Epoxy Composite Systems", Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 33-53 (1989).
- American Society for Testing and Materials, "D638M-91a Standart Test Method for Tensile Properties of Plastics", 1993 Annual Book of ASTM Standarts Plastics (1), *ASTM International*, Philadelphia, 174-182 (1993).
- Tsafack, M.J., Levalois-Grützmacher, J., "Towards multifunctional surfaces using the plasma-induced graft-polymerization (PIGP) process: Flame and waterproof cotton textiles", *Surface and Coatings Technology*, 201: 5789-95 (2006).
- Bellel, A., Sahli, S., Ziari, Z., Raynaud, P., Segui, Y., Escaich, D., "Wettability of polypropylene films coated SiO<sub>x</sub> plasma deposited layers", *Surface and Coatings Technology*, 201: 129-35 (2006).
- 41. Atkins, R.C., Carey, F.A., "Organic Chemistry: A Brief Course", *The McGraw-Hill Companies, Inc.*, Second Edition, 490, 491, 516, 517, 520 (1997).
- 42. Grasselini, J., "CRC Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds", *CRC Press*, USA, 570-600 (1973).
- 43. Krüss DSA3 Manual, "Software for Drop Shape Analysis Installation and Operation", *Krüss GmbH*, Hamburg, Germany, 93, 96, 116-119 (2004-2006).
- 44. İnternet:<u>http://www.etu.edu.tr/~onderefe/courses/muh100/bolum10.ppt</u> #3 (2006).
- Svorcik, V., Kolarova, K., Slepcika, P., Mackova, A., Novotna, M., Hnatowicz, V., "Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge", *Polymer Degradation and Stability*, 91: 1219–1225 (2006).

- Lehocky, M., Drnovska, H., Lapcikova, B., Barros-Timmons, A.M., Trindade, T., Zembala, M., Lapcik, Jr.L., "Plasma surface modification of polyethylene", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 222: 125-131 (2003).
- 47. Guruvenket, S., Rao, G.M., Komath, M., Raichur, A.M., "Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene", *Applied Surface Science*, 236: 278-284 (2004).
- Shi, L.S., Wang, L.Y., Wang, Y.N., "The investigation of argon plasma surface modification to polyethylene: Quantitative ATR–FTIR spectroscopic analysis", *European Polymer Journal*, 42: 1625-1633 (2006).
- Schartel, B., Kühn, G., Mix, R., Friedrich, J., "Surface Controlled Fire Retardancy of Polymers Using Plasma Polymerisation", *Macromol. Mater. Eng.*, 287: 579-582 (2002).
- 50. Bhat, N.V., Upadhyay, D.J., "Plasma–Induced Surface Modification and Adhesion Enhancement of Polypropylene Surface", *Journal of Applied Polymer Science*, 86: 925-936 (2002).
- Jafari, R., Tatoulian, M., Morscheidt, W., Arefi-Khonsari, F., "Stable plasma polymerized acrylic acid coating deposited on polyethylene (PE) films in a low frequency discharge (70 kHz)", *Reactive and Functional Polymers*, 66: 1757-1765 (2006).

EKLER

# EK-1 ASTM D2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indis (LOI) tayini yöntemi

Belirli deney şartlarında yanmakta olan bir numune üzerine, yanmanın devamını sağlamak için, 23 °C  $\pm$  2 °C sıcaklıkta gönderilen oksijen-azot gazları karışımındaki oksijenin hacimce yüzdesi için mümkün en küçük konsantrasyonuna sınırlayıcı oksijen indis değeri denmektedir.

ASTM D2863-00 standardına uygun olarak hazırlanan deney numuneleri sisteme dikey konumda yerleştirildikten sonra başlangıç oksijen konsantrasyonu aşağıdaki gibi tarif edilen koşullarda teste başlanmaktadır.

#### Ardışık oksijen konsantrasyonlarının seçimi

Kullanılan oksijen konsantrasyonunda gelişigüzel basamak boyutu seçilerek yapılan belirli değişikliklerle,  $N_T - N_L = 5$  değeri kullanılarak küçük deney numuneleri için Dixon'ın alt - üst yöntemine dayanır.

Deney süresince, deneye tabi tutulacak bir sonraki deney numunesi için kullanılacak oksijen konsantrasyonu, aşağıdaki gibi seçilir :

 a) Önceki deney numunesinin yanma davranışı, "X" tepkisi vermişse, oksijen konsantrasyonu azaltılır;

aksi takdirde,

b) Önceki deney numunesinin yanma davranışı, "O" tepkisi vermişse, oksijen konsantrasyonu arttırılır.

# EK-1 (Devam) ASTM D2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indis (LOI) tayini yöntemi

#### Kullanılacak ilk oksijen konsantrasyonunun tayini

Biri "O" ve diğeri "X" tepkisi veren iki oksijen konsantrasyonu, aralarında hacimce yüzde ≤%1,0 (v/v) fark bulununcaya kadar, uygun kademe büyüklüğünde oksijen konsantrasyonu değişimleri kullanarak tekrarlanır. Bulunacak olan oksijen konsantrasyonları çiftinde "O" tepkisi veren, kullanılacak ilk oksijen konsantrasyonu olarak seçilir.

#### Oksijen konsantrasyonu değişimleri

İlk deneydeki oksijen konsantrasyonu aynen uygulanarak bir deney numunesi işleme tabi tutulur. Bir seri  $N_L$  ve  $N_T$  sonucunun ilki olarak uygulanan oksijen konsantrasyonu (c<sub>0</sub>) ve "X" veya "O" tepkileri kaydedilir.

Ardışık oksijen konsantrasyonları farkı (d), toplam gaz karışımının %0,2'si (v/v) kadar olmalıdır. Bu karışımlarla, yakma işlemleri aynen tekrarlanarak c<sub>0</sub> değerleri ve bunlara karşılık gelen tepkiler not edilir. Bütün bu işlemler, farklı bir tepki gözleninceye kadar tekrarlanır.

Deney sonuçlarının, genellikle %0,2'nin (v/v) dışında bir "d" değerinin şartları sağladığını göstermesi halinde, bu değer d'nin başlangıç değeri olarak seçilebilir. Dört deney numunesi daha, d = %0,2 (v/v) alınarak deneye tabi tutulur. Her deney numunesi için uygulanan c<sub>0</sub> ve gözlenen tepkiler kaydedilir. Son deney numunesi için uygulanan oksijen konsantrasyonu, c<sub>f</sub> olarak gösterilir.

%0,2 (v/v) değişimlerle gözlenen ilk farklı değer ile bu dört deney numunesinden elde edilen sonuçlar,  $N_T$  serisini oluşturur.

## EK-1 (Devam) ASTM D2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indis (LOI) tayini yöntemi

Buna göre,

 $N_T = N_L + 5$ 

 $N_T$  serisindeki (c<sub>f</sub> dahil) son altı deneyde gözlenen tepkiden oksijen konsantrasyonu ölçümlerinden, tahminî standard sapma,  $\sigma$ , hesaplanır. Bulunan sonuçlar;

$$\frac{2\sigma}{3} < d < 1,5\sigma$$

şartını sağlıyorsa, oksijen konsantrasyonu hesaplanır. Aksi takdirde,

- a) d < 2σ/3 ise, işlemler; d için daha büyük değerler kullanılarak, eşitlik sağlanıncaya kadar tekrarlanır veya
- b) d > 1,5σ ise, işlemler; d için daha küçük değerler kullanılarak, eşitlik sağlanıncaya kadar tekrarlanır. Ancak ilgili mamul standardında aksi belirtilmedikçe d, %0,2 değerinin altına düşürülmemelidir.

#### Hesaplama ve sonuçların gösterilmesi

Oksijen indisi OI, hacimce yüzde cinsinden aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır:

 $OI = c_f + kd$ 

# EK-1 (Devam) ASTM D2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indis (LOI) tayini yöntemi

## Burada;

- $c_f$ :  $N_T$  ölçümü serisinde kullanılan, nihaî oksijen konsantrasyonu değeri, virgülden sonra bir hane ile hacimce yüzde cinsinden,
- d : oksijen konsantrasyon seviyeleri arasındaki fark, virgülden sonra bir hane ile hacimce yüzde cinsinden,
- k : Çizelge 1.1 'den bulunan bir faktördür.

Çizelge	1.1.	Dixon'	un	"alt -	üst"	metoduna	göre	yapılan	tayinlerden	oksijen
		indisi l	kons	santra	asyor	nu hesapla	mak iç	çin k değ	erleri	

1	2	3	4	5	6			
Son beş ölçüm	j							
için tepkiler	a) O	00	000	0000				
X0000	-0,55	-0,55	-0,55	-0,55	OXXXX			
XOOOX	-1,25	-1,25	-1,25	-1,25	OXXXO			
XOOXO	0,37	0,38	0,38	0,38	OXXOX			
XOOXX	-0,17	-0,14	-0,14	-0,14	OXXOO			
XOXOO	0,02	0,04	0,04	0,04	OXOXX			
XOXOX	-0,50	-0,46	-0,45	-0,45	OXOXO			
XOXXO	1,17	1,24	1,25	1,25	OXOOX			
XOXXX	0,61	0,73	0,76	0,76	0X000			
XXOOO	-0,30	-0,27	-0,26	-0,26	OOXXX			
XXOOX	-0,83	-0,76	-0,75	-0,75	OOXXO			
XXOXO	0,83	0,94	0,95	0,95	OOXOX			
XXOXX	0,30	0,46	0,50	0,50	OOXOO			
XXXOO	0,50	0,65	0,68	0,68	OOOXX			
XXXOX	-0,04	0,19	0,24	0,25	000X0			
XXXXO	1,60	1,92	2,00	2,01	0000X			
XXXXX	0,89	1,33	1,47	1,50	00000			
	İlk N∟ tayini							
	b) X	Son beş						
	iken kullanılacak k değerleri, 6. sütundaki ilgili ölçüm için							
	tepkilerin karşısına gelen değerlerdir. Fakat, bu tepkiler							
	durumda k' nın işareti zıt alınacaktır. Çünkü bu							
	durumda, $OI = c_f - kd$ ' dir.							
## EK-1 (Devam) ASTM D2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indis (LOI) tayini yöntemi

Standard sapmanın ( $\sigma$ ) hesaplanması için, OI virgülden sonra iki haneyle hesaplanmalıdır.

Ol sonuçlarının gösterilmesi için bulunan sonuç en yakın 0,1 değerine yuvarlatılır. En yakın değerde tereddüt varsa, küçük olan 0,1 değeri alınır.

### Oksijen konsantrasyonu ölçümlerinin standard sapması

Oksijen konsantrasyonu ölçümlerinin beklenen standard sapması,  $\sigma$ , aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır :

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} (c_i - OI)^2}{n - 1}\right]^{1/2}$$

Burada;

 $c_i$  : Sırasıyla N<sub>T</sub> serisindeki en son altı tepkiyi okurken uygulanan oksijen konsantrasyonu, %,

OI : hesaplanan oksijen indisi değeri,

n :  $y(c_i - OI)^{2^{\prime}}$  ye katkısı olan oksijen konsantrasyonu ölçümleri sayısıdır.

Bu metot için n = 6' dır. n < 6 için yöntemin kesinliğinde azalma olur. n > 6 durumunda alternatif istatistik kriterler geçerli olur.

Numune gruplarının oksijen indisi değerlerinin hesaplanması aşağıdaki prosedürde olduğu gibi yapılmakta olup örnek olarak BOPP-TMB40W30M numunesi için test sonuçları aşağıda verilmiştir.

## EK-1 (Devam) ASTM D2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indis (LOI) tayini yöntemi

#### Malzeme : BOPP-TMB40W30M

Oksijen konsantrasyonu, % (v/v)	23	24	
Yanma süresi, s	7,5	5	
Yanan uzunluk, mm	3,5	4	
Tepki ("X" veya "O")	0	х	

 $\leq$  %1 (v/v) O<sub>2</sub> konsantrasyonu aralığında bir çift için "O" tepkisinin oksijen konsantrasyonu : %23 (v/v)

Oksijen konsantrasyonunda ardışık değişimler için kullanılan adım büyüklüğü : %0,2 (v/v)

	N <sub>L</sub> serisi ölçümleri								
	N <sub>L</sub> serisi ölçümleri								Cf
Oksijen konsantrasyonu, %	23	23,2	23,4		23,6	23,4	23,6	23,4	23,2
(v/v) Yanma süresi, s	10	5	5		10	4	5	9	10
	4,5	3,5	4		5,5	4	5	5	5
Yanan uzunluk, mm									
Tepki ("X" veya "O")	0	0	0		х	0	х	Х	Х
	k değeri : 0.76								
	Sonuç, OI=% 23,35								

 $OI = c_f + kd = 23,2+(0,76x 0,2) = \%23,35$ 

## EK-1 (Devam) ASTM D2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indis (LOI) tayini yöntemi

Son altı sonuç	Oksijen konsantrasyonu, % (v/v)						
	C <sub>i</sub> <sup>1</sup>	OI	c <sub>i</sub> – OI	$(c_i - OI)^2$			
1	23,4	23,35	0,048	0,002304			
2	23,6	23,35	0,248	0,061504			
3	23,4	23,35	0,048	0,002304			
4	23,6	23,35	0,248	0,061504			
5	23,4	23,35	0,048	0,002304			
6	23,2	23,35	-0,152	0,023104			
Toplam $\Sigma (c_i - OI)^2 = 0,153024$							
<sup>1</sup> c <sub>i</sub> sütunu, c <sub>f</sub> ölçümleri ve n = 6 için yapılan beş ölçmenin her biri için							
uygulanan oksijen konsantrasyonlarını ihtiva eder.							

Oksijen konsantrasyonunda, adım büyüklüğü %d' nin doğrulanması

## Standard sapmanın bulunması

$$\sigma = \left[\frac{\Sigma(c_i - OI)^2}{n - 1}\right]^{1/2} = \left(\frac{0.153024}{5}\right)^{1/2} = 0.1749 \qquad \frac{2\sigma}{3} = 0.1166$$
  
d = 0.2  $\frac{3\sigma}{2} = 0.2624$ 

 $\frac{2\sigma}{3} < d < \frac{3\sigma}{2}$  olduğundan OI geçerlidir



EK-2 Plazma ile modifiye edilmiş BOPP filmlerin TGA ve DTA termogramları

Şekil 2.1. BOPP-TMB30W15M örneğinin TGA ve DTA termogramı



Şekil 2.2. BOPP-TMB30W60M örneğinin TGA ve DTA termogramı



EK-2 (Devam) Plazma ile modifiye edilmiş BOPP filmlerin TGA ve DTA termogramları

Şekil 2.3. BOPP-TMB40W15M örneğinin TGA ve DTA termogramı



Şekil 2.4. BOPP-TMB40W60M örneğinin TGA ve DTA termogramı



EK-2 (Devam) Plazma ile modifiye edilmiş BOPP filmlerin TGA ve DTA termogramları

Şekil 2.5. BOPP-TMB55W15M örneğinin TGA ve DTA termogramı



Şekil 2.6. BOPP-TMB55W60M örneğinin TGA ve DTA termogramı



EK-2 (Devam) Plazma ile modifiye edilmiş BOPP filmlerin TGA ve DTA termogramları

Şekil 2.7. BOPP-TMB80W15M örneğinin TGA ve DTA termogramı



Şekil 2.8. BOPP-TMB80W60M örneğinin TGA ve DTA termogramı

	1																
Oriji		<ol> <li>ölçüm</li> </ol>	. ölçüm		2. ölçüm			4. ölçüm		5. ölçüm							
	temas	1.değer		1.değer		1.değer		1.değer		1.değer							
Numune kodu	acisi	2 deăer	Ort	2 deăer	Ort	2 deăer	Ort	2 deăer	Ort	2 deăer	Ort						
	( )	2.uegei	- 011.	2.uegei	011.	2.uegei	011.	2.uegei	Ont.	2.uegei	- 011.						
	()	3.deger		3.deger		3.deger		3.deger		3.deger							
		1. ölçüm		<ol><li>2. ölçüm</li></ol>		3. ölçüm		4. ölçüm		5. ölçüm	]						
BOPP-	100.4	-		-		-		94,6		89.3							
TMB30W15M	109,4	_	_	_	1 _	_	1_	_	94.6	94.6	917						
THEORYTON							-		01,0	01.0	01,7						
		-		_		-		-		91,2							
		1. olçum		2. ölçüm	۱ <u> </u>	3. ölçüm		4. ölçüm		5. ölçüm							
BOPP-	100.4	79,6		-		-		-		99,1							
TMB30W30M	109,4	81.9	81.1	_	_	_	_	_	_	85.3	94.0						
		82.0	• .,.	-		-	-			07.9	,-						
		02,0		_						97,0							
		1. olçum		2. olçun	1	3. olçum	3. olçum		4. olçum		1						
BOPP-	109/	-		-		-		53,3		63,5							
TMB30W60M	103,4	-	-	-	-	-	-	63,5	58,4	64,1	60,9						
		_		_		-		_		55.1							
-		1 öloüm			0 öloüm			4 öloüm		5 öloüm							
		1. 0içum		2. 0içun			1	4. Olçum		<u> 3. olçum</u>							
BOPP-	109.4	54,2		78,2		90,0		83,7		80,0							
TMB40W15M	,.	53,1	54,8	77,1	78,8	95,2	92,6	-	83,7	80,6	82,9						
		57,1		81.2		-		-		85.8							
		1 ölcüm		2 ölcüm	1	3 ölcüm		4 ölcüm		5 ölcüm							
DODD		- 1. Olçum		2. olçun	1	66 0	1	70 1		70 4							
	109.4	03,9	05.0	73,7		00,2		72,1	70.4	79,4	o 1 7						
TMB40W30M	,	66,7	65,3	64,1	66,7	75,5	66,2		72,1	83,9	81,7						
		-		62,2		76,5				76,0							
		1. ölcüm		2. ölcüm	1	<ol><li>3. ölcüm</li></ol>		4. ölcüm		5. ölcüm							
BOPP_		875		96.9		88.4		97 2		911							
	109,4	01,0	916	00,0	06.0	00,4	00 /	07,2	07.0	05.0	06 1						
		01,7	04,0	_	90,9	_	00,4	_	97,2	60,3	00,4						
		-		-		-		-		82,5							
		<ol> <li>1. ölçüm</li> </ol>		<ol><li>2. ölçüm</li></ol>	۱	<ol><li>3. ölçüm</li></ol>		4. ölçüm		5. ölçüm	]						
	100.4			64.8		63.2		70,4		72,2							
BOPP-	109,4		~0	69 7	66.8	57.0	60.0	61.8	66.0	717	74 4						
TMB55W15M			Ŭ	65.0	00,0	50.0	00,0	6F 1	00,0	70.0	, .,.						
				05,9		59,9		05,1		79,2							
		1. olçum		2. olçun	1	3. olçum	1	4. olçum		5. olçum	1						
BOPP-	100.4	62,4		88,2		51,2		75,4		78,7							
TMB55W30M	109,4	56.4	59,4	65.1	73,5	56.5	53,9	76.7	75,4	76.3	79.3						
		_	,	67.3	Í	_	Í	74.1	· ·	82.8	· ·						
		1 älaüm		07,0		2 ölgüm		/ <del>,</del> 1		5_ öloüm	<u>/                                      </u>						
		T. Olçulli		2. 0içun						5. Olçulli	1						
BOPP-	109.4	94,3		/9,/		99,0		103,0		104,3							
TMB55W60M	100,4	-	94,3	-	79,7	-	99,0	-	103,0	-	104,3						
		-		-		-		_		_							
		1 ölcüm		2 ölcüm	1	3 ölcüm		4 ölcüm		5 ölcüm							
אס								04.2		2. Olçun		0.000	1			101.0	
	88.5	94,3		00,4	70.0	00,0	70.4	95,1		101,9	100 7						
1 MB80M30M		-	94,3	79,8	79,9	65,7	76,1	87,3	91,1	103,5	102,7						
		_		71,6		74,7		90,9		-							
		1. ölcüm		2. ölcüm	1	3. ölcüm		4. ölcüm		5. ölcüm							
PK_						86.9		83.3		83.6	1						
	88,5	-	0			00,0	00.0	76.0	70.7	00,0	006						
			~0		~0	90,2	69,Z	76,0	79,7	87,5	02,0						
						90,5		-		76,7							
		<ol> <li>ölçüm</li> </ol>		<ol><li>2. ölçüm</li></ol>	۱	<ol><li>3. ölçüm</li></ol>		4. ölçüm		5. ölçüm							
BOPP-		62.8		76.2		80.8		80.5		70.9							
TMB80W30M	109,4	02,0	62.8	91.0	78.6	91.0	70.7	79.1	80.4	71.5	72 0						
		-	02,0	01,9	70,0	01,0	19,1	70,1	00,4	71,5	12,0						
		-		//,/		77,3		82,6		/3,/							
		<ol> <li>1. ölçüm</li> </ol>		<ol><li>2. ölçüm</li></ol>	۱	<ol><li>3. ölçüm</li></ol>		4. ölçüm		5. ölçüm	]						
BOPP-	100.4	72,4		-		-		-		92,0							
TMNB55W60M	109,4	71.8	71.7	-	1 _	_	1_	_	1 _	92.9	92.1						
		70.9	, .	<u> </u>	1	-	-	<u> </u>	1	01.6	· · -, ·						
		10,0			1	_	I	_	I	51,0	<u>I</u>						
		<ol> <li>olçum</li> </ol>		2. olçum		3. ölçüm		4. ölçüm		5. olçum	Í.						
BOPP-	100 /			65,2	]						]						
TTBB40W30M	109,4	103,4	/		61,2	62,8	-	-	-	-		-					
		_		62 1	1	_	1	_	1								

# EK–3 Plazma ile modifiye edilmiş BOPP filmlerin ve pamuklu kumaşların temas açıları

## ÖZGEÇMİŞ

## Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: YAVUZ, Hande
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 16.04.1984 İstanbul
Medeni hali	: Bekar
Telefon	: 0 (312) 241 85 29
e-mail	: <u>yhandeus@gmail.com</u>

## Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /	
	Kimya Mühendisliği Bölümü	2007
Lisans	Gazi Üniversitesi/	
	Kimya Mühendisliği Bölümü	2005
Lise	TED Karabük Koleji Özel Lisesi	2001

## Yabancı Dil

İngilizce

## Yayınlar

N. Dilsiz, I. Bagci, H. Yavuz and A. Biçer, "Preparation and Characterization of Nano-Silica/Epoxy Nanocomposite" 3rd China-Europe Composite Symposium on Processing and Properties of Reinforced Polymers, June 11-15, 2007 Budapest, Hungary.

H. Yavuz, Z. M. O. Rzaev and N. Dilsiz, "Characterization of Flame Retardant Plasma Polymer Deposited Films" 3rd China-Europe Composite Symposium on Processing and Properties of Reinforced Polymers, June 11-15, 2007 Budapest, Hungary.

## Hobiler

Yüzme, 1-7. sanat