

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI SU VE KİR İTİCİ İŞLEMLERLE
TERMAL KORUYUCU İŞ GİYSİLERİNDE
KULLANILAN KUMAŞLARA KİMYASAL
KORUMA ÖZELLİĞİ KAZANDIRILMASI**

Dilara SEVİNDİK

Kasım, 2020
İZMİR

FARKLI SU VE KİR İTİCİ İŞLEMLERLE TERMAL KORUYUCU İŞ GİYSİLERİNDE KULLANILAN KUMAŞLARA KİMYASAL KORUMA ÖZELLİĞİ KAZANDIRILMASI

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalı

Dilara SEVİNDİK

Kasım, 2020

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DİLARA SEVİNDİK, tarafından **DR.ÖĞR.ÜYESİ BENGİ KUTLU** yönetiminde hazırlanan “**FARKLI SU VE KİR İTİCİ İŞLEMLERLE TERMAL KORUYUCU İŞ GİYSİLERİNDE KULLANILAN KUMAŞLARA KİMYASAL KORUMA ÖZELLİĞİ KAZANDIRILMASI**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Dr. Öğr.Üyesi Bengi KUTLU

Yönetici

.....
Prof.Dr. Gülsiye ÖZTÜRK ÜRÜT

Jüri Üyesi

.....
Doç.Dr. Mustafa ERTEKİN

Jüri Üyesi

.....
Prof.Dr. Özgür ÖZÇELİK

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecim boyunca yanımda olan, değerli görüş ve önerileriyle bana yol gösteren değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Bengi KUTLU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kullandığımız meta-aramid kumaşın temin edilmesini sağlayan Öztekin Tekstil Terbiye ve Tesisleri Sanayi ve Ticaret A.Ş. destekleri için teşekkür ederim. Ayrıca deneysel çalışmada kullanılan kimyasalların temin edilmesini sağlayan Fourkim Tekstil Boya ve Kimya Ürünleri A.Ş. ve Denge Kimya ve Tekstil San. Ticaret A.Ş.'ye teşekkür ederim.

Dilara SEVİNDİK

FARKLI SU VE KİR İTİCİ İŞLEMLERLE TERMAL KORUYUCU İŞ GİYSİLERİNDE KULLANILAN KUMAŞLARA KİMYASAL KORUMA ÖZELLİĞİ KAZANDIRILMASI

ÖZ

Birden çok tehlikenin bulunduğu işyerlerinde (petrokimya sektörü vb.) kullanılan iş giysilerinin var olan risklere karşı koruma sağlaması için çok fonksiyonlu özellik göstermesi gerekmektedir. Bu gereklilikten yola çıkarak, bu tez çalışmasında termal koruyucu özelliklere sahip iş giysilerinde yaygın olarak kullanılan meta-aramid kumaşlara farklı özelliklerde su/yağ iticilik maddelerinin uygulaması yapılarak kimyasal koruyuculuk özelliği kazandırılması üzerine çalışılmıştır.

Bu amaçla farklı karbon sayılarına sahip iki adet (altı ve sekiz karbonlu) ve bir adet silikonlu su iticilik maddesi meta-aramid kumaşa applike edilmiştir. Bununla birlikte bu tür kendiliğinden güç tutuşur liflerden üretilmiş koruyucu iş giysileri çok kullanımlık tekstiller olduğu için belirli bir kullanım sayısı sonrası temizlenmeleri gerekmektedir. Kumaşlar üzerine applike edilen kimyasalların etkisini artırmak ve/veya yıkama işlemlerine dayanımını artırmak için radyo frekans düşük basınç plazma cihazında akrilik asit, hava ve oksijen plazma işlemleri uygulanmıştır.

Meta –aramid kumaşa su iticilik uygulaması sonrası su iticilik, yağ iticilik, alev yayılma testi, sınırlayıcı oksijen indeks testi (LOI) ve sıvı kimyasal penetrasyon testleri (sodyum hidroksit, sülfürik asit ve bütanol için) uygulanmıştır. Çalışma sonucunda plazma işlemleri uygulandığında, yağ itici özelliklerin arttığı ve yıkama sonrası yağ iticilik özelliklerinin neredeyse değişmeden kaldığı belirlenmiştir. Akrilik asit plazma işlemi görmüş ve yıkanmış kumaşlarda güç tutuşurluk özellikleri de korunmuştur. Florokarbonların ve silikon uygulaması sonucu kumaşların LOI değerlerinde azalma söz konusu olmasına rağmen güç tutuşur özelliklerini korumaktadır. Sıvı kimyasal penetrasyon testlerinde altı ve sekiz karbonlu florokimyasal uygulaması yapılan kumaşlar oldukça yüksek iticilik değerlerine sahiptir. Silikon uygulaması sonrası ise yeterli iticilik değerine ulaşamamıştır. Plazma ön işlemi sonrası silikon uygulaması yapılan kumaşlarda ise su iticilik

değerlerinin bütanol dışındaki test sıvılarında çok yüksek olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Silikon, florokarbon, güç tutuşurluk, kimyasal koruma, iticilik, plazma



CHEMICAL PROTECTION PROPERTIES OF THERMAL WORKWEAR FABRICS OBTAINED BY DIFFERENT REPELLENT FINISHES

ABSTRACT

Protective clothing used in workplaces with multiple hazards (petrochemical industry, etc.) must have multi-functional properties. In this thesis, it has been studied to give chemical protection properties to meta-aramide fabrics by applying water/oil repellent substances which have different properties.

With this purpose, fluorocarbons which have two different carbon numbers (six and eight carbons) and silicone water repellent were applied to meta-aramide fabric. Protective clothing that was produced from inherently non-flammable fibers must be decontaminated after a certain number of uses. Acrylic acid, air and oxygen plasma processes were applied by using radio frequency low pressure plasma device to increase the effect of water repellent chemicals applied to fabrics and/or to increase the washing durability.

Water repellency, oil repellency, flame spread test, limiting oxygen index test (LOI) and liquid chemical penetration tests (with sodium hydroxide, sulfuric acid and butanol) were applied to the meta-aramid fabric after water repellent application. As a result of the study, it was determined that plasma treatments increase oil repellency degrees and after decontamination of fabrics oil repellency degrees almost remain same. As a result of application fluorocarbons and silicone, there is a decrease in LOI values of fabrics, but it maintains non-flammable properties. At liquid chemical penetration tests, fabrics which applied fluorochemicals have very high repellency values. Adequate repellency was not achieved with the silicone application. It was observed that the water repellency values were very high in the test liquids except for butanol in the fabrics applied after the plasma pre-treatment.

Keywords: Silicone, fluorocarbon, flame retardancy, chemical protection, repellency, plasma

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii

BÖLÜM BİR - GİRİŞ..... 1

1.1 Multifonksiyonel Tekstiller	1
1.2 Meta-aramid Kumaş Yapısı.....	2
1.3 Su ve Yağ İticilik Bitim İşlemleri	4
1.3.1 Su iticilik ve yağ iticilik tanım	4
1.3.2 Su İticilik Maddeleri.....	7
1.4 Güç Tutuşurluk.....	14
1.4.1 Yanma ve Yanma Döngüsü.....	14
1.4.2 Kumaşın Yanmasını Etkileyen Faktörler	15
1.4.3 Güç tutuşur Kumaşlarda Su ve Yağ İticilik.....	17
1.5 Plazma Teknolojisi	17
1.5.1 Plazmanın Tanımı.....	18
1.5.2 Plazmanın Sınıflandırılması	18
1.5.3 Plazma Ortamında Gerçekleşen Reaksiyonlar.....	23
1.5.4 Plazma ile Yüzey Modifikasyonu.....	24
1.5.5 Tekstilde Plazma Kullanılması.....	27
1.6 Kimyasallardan Koruma Özelliği.....	27
1.7 Önceki Çalışmalar	30
1.8 Çalışmanın Amacı	31

BÖLÜM İKİ - MATERYAL VE YÖNTEM..... 33

2.1 Materyal.....	33
2.1.1 Kullanılan Kumaş ve Özellikleri	33
2.1.2 Kullanılan Kimyasallar.....	34
2.1.3 Kullanılan Cihazlar.....	35
2.2 Yöntem	35
2.2.1 Plazma Ön İşlem.....	36
2.2.2 Su İticilik Bitim İşlemi	37
2.2.3 Yıkamalar	38
2.3 Değerlendirmede Kullanılan Testler ve Analiz Yöntemleri.....	38
2.3.1 Su İticilik Testi (Sprey test).....	38
2.3.2 Yağ İticilik Testi	39
2.3.3 Sınırlayıcı Oksijen İndeks Testi (LOI)	41
2.3.4 Dikey Güç Tutuşurluk Testi	41
2.3.5 Sıvı Kimyasal Penetrasyon Testi.....	42
2.3.6 FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi) Analizi.....	44
2.3.7 DTA-TGA (Diferansiyel Termal ve Termogravimetrik Analiz).....	44
BÖLÜM ÜÇ - DENEYSEL SONUÇLAR	45
3.1 Yıkama Öncesi Sonuçlar	45
3.1.1 Su ve Yağ İticilik.....	45
3.1.2 Alev Yayılma Testi.....	46
3.1.3 Sınırlayıcı oksijen indeks testi.....	48
3.1.4 Sıvı Kimyasal Penetrasyon	49
3.1.5 FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi) Analizi.....	51
3.2 Yıkama Sonrası Sonuçlar	57
3.2.1 Su ve Yağ İticilik Test Sonuçları.....	57
3.2.2 Alev Yayılma Test Sonuçları.....	58
3.2.3 Sınırlayıcı oksijen indeks test sonuçları	60
3.2.4 Sıvı Kimyasal Penetrasyon Testi.....	61
3.2.5 FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi) Analizi.....	62
3.3 DTA-TGA (Diferansiyel termal analiz-Termogravimetrik analiz).....	66

BÖLÜM DÖRT - GENEL DEĞERLENDİRMELER	70
--	-----------

KAYNAKLAR	72
------------------------	-----------



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Meta-aramid liflerinin kimyasal yapısı	2
Şekil 1.2 Meta-aramid ve monomerleri	3
Şekil 1.3 Katı yüzey üzerindeki sıvı damlasına etkiyen kuvvetler	5
Şekil 1.4 Su iticilik maddeleri	8
Şekil 1.5 Florokarbon polimeri	9
Şekil 1.6 Florlu poliakrilat	10
Şekil 1.7 Perfloro oktanoik asit ve peflora oktan sülfonat kimyasal yapısı.....	11
Şekil 1.8 Florokarbon zincir uzunluğunun performans üzerine etkisi	12
Şekil 1.9 Silikonlu su iticilik yapısını elde etmek için kullanılan kimyasallar	13
Şekil 1.10 Yanma döngüsü	14
Şekil 1.11 Maddenin dört hali arasındaki geçiş	18
Şekil 1.12 Plazmanın sınıflandırılması	19
Şekil 1.13 Dielektrik bariyerdeşarj sisteminin şematik görünümü.....	21
Şekil 1.14 Koronadeşarj	22
Şekil 1.15 Koruyucu giysi materyalinden kimyasalın geçişi	29
Şekil 2.1 Kumaşın ön ve arka yüzü.....	33
Şekil 2.2 Diener Pico-RF plazma cihazı	36
Şekil 2.3 Laboratuvar tipi fulard	37
Şekil 2.4 Su iticilik test cihazı.....	39
Şekil 2.5 Sprey test değerlendirme skalası.....	39
Şekil 2.6 Yağ iticilik değerlendirme skalası	40
Şekil 2.7 Limit oksijen indeksi test cihazı	41
Şekil 2.8 Dikey güç tutuşurluk test cihazı.....	42
Şekil 2.9 Sıvı kimyasal penetrasyon test düzeneği	43
Şekil 3.1 HPR1 ve HPR2 alev yayılma test sonuçları.....	48
Şekil 3.2 İşlem görmemiş kumaşın FTIR spektrumu	52
Şekil 3.3 R2 kumaşın FTIR spektrumu.....	53
Şekil 3.4 R3 kumaşın FTIR spektrumu.....	53
Şekil 3.5 APR2 kumaşın FTIR spektrumu.....	54

Şekil 3.6 APR3 kumaşın FTIR spektrumu.....	54
Şekil 3.7 Yıkama öncesi kumaşların karşılaştırmalı FTIR spektrumları	55
Şekil 3.8 YR2 kumaşın FTIR spektrumu	64
Şekil 3.9 YR3 kumaşın FTIR spektrumu	64
Şekil 3.10 APR2Y kumaşın FTIR spektrumu.....	65
Şekil 3.11 APR3Y kumaşın FTIR spektrumu.....	65
Şekil 3.12 Yıkama sonrası kumaşların karşılaştırmalı FTIR spektrumları	66
Şekil 3.13 UT ve R3 kumaşların DTA-TGA grafikleri	67
Şekil 3.14 APR3 ve APR3Y kumaşların DTA-TGA grafikleri.....	68



TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Meta-aramid lifinin özellikleri	3
Tablo 1.2 Islanma ve temas açısı arasındaki ilişki	6
Tablo 1.3 Farklı uç gruplarına sahip yüzeylerin kritik yüzey gerilimleri	7
Tablo 1.4 Lif yapısı ve LOI değerleri arasındaki ilişki	15
Tablo 1.5 Elektron etkisi ile gerçekleşen reaksiyonlar	24
Tablo 2.1 Kullanılan kumaşın özellikleri.....	33
Tablo 2.2 Kullanılan su iticilik maddeleri.....	34
Tablo 2.3 Sıvı kimyasal penetrasyon testinde kullanılan kimyasallar	34
Tablo 2.4 Kullanılan cihazlar	35
Tablo 2.5 İşlem kodları	35
Tablo 2.6 Plazma işlem koşulları	37
Tablo 2.7 Kullanılan reçeteler	38
Tablo 2.8 Yağ iticilik kimyasalları	40
Tablo 3.1 Florokarbon ve silikon aplike edilen kumaşların sonuçları	45
Tablo 3.2 Plazma işlemi görmüş kumaşların su ve yağ iticilik sonuçları	46
Tablo 3.3 Plazma işlemi görmemiş kumaşların test sonuçları	46
Tablo 3.4 Plazma işlemi görmüş kumaşların alev yayılma sonuçları	47
Tablo 3.5 Plazma işlemi görmemiş kumaşların LOI sonuçları	49
Tablo 3.6 Plazma işlemi görmüş kumaşların LOI sonuçları	49
Tablo 3.7 Plazma işlemi görmemiş kumaşların sıvı penetrasyon sonuçları	50
Tablo 3.8 Plazma işlemi görmüş kumaşların sıvı penetrasyon sonuçları	51
Tablo 3.9 Plazma işlemi görmemiş kumaşların su ve yağ iticilik sonuçları	57
Tablo 3.10 Plazma işlemi görmüş kumaşların su ve yağ iticilik sonuçları	58
Tablo 3.11 Plazma işlemi görmemiş kumaşların alev yayılma sonuçları	59
Tablo 3.12 Plazma işlemi görmüş kumaşların alev yayılma sonuçları	59
Tablo 3.13 Plazma işlemi görmemiş kumaşların LOI sonuçları	60
Tablo 3.14 Plazma işlem görmüş kumaşların LOI sonuçları	61
Tablo 3.15 Plazma görmemiş kumaşların sıvı penetrasyon sonuçları	61
Tablo 3.16 Plazma işlemi görmüş kumaşların sıvı penetrasyon sonuçları	62

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Multifonksiyonel Tekstiller

Tekstil; geleneksel tekstiller ve teknik tekstiller olmak üzere iki ana kategoriye ayrılmaktadır. Teknik tekstiller, otomobiller (otomobil iç mekanlarında), tarım (mahsul koruması için kullanılır), inşaat mühendisliği (yollar için takviye tekstili olarak), tıbbi ve hijyen (bandajlar, cerrahi önlükler ve dikişler), koruyucu giysiler (itfaiyeci) gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Ledwani ve Sangwai, 2020).

Modern teknik gelişmeler ile koruyucu tekstiller büyük bir artışla teknik tekstillerin önemli ve ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir. Koruyucu tekstiller kullanıcıyı yaralanma veya ölüme neden olabilecek sert çevresel etkilerden korumak için tasarlanmıştır (İbrahim ve Abdel-motaleb, 2013; Scott, 2005). Son birkaç yılda mikroplara, kimyasallara, böcek ilaçlarına, UV ışınlarına ve kirleticilere maruz kalmanın yol açtığı hasar konusundaki endişelerin artması, koruyucu tekstillere olan talebi artırmıştır. Bu nedenle koruyucu giysilerin su geçirmez, güç tutuşur, böcek itici ve antimikrobiyel olması, insanları enfeksiyondan, UV ışığından, kimyasal ve biyolojik ajanlardan koruması, kışın daha sıcak ve yaz aylarında daha serin tutması beklenmektedir (Gulrajani ve Gupta, 2011; Başyigit, 2016; Song ve diğer., 2017).

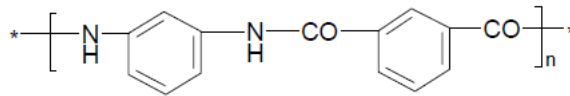
Çalışma ortamında mekanik, kimyasal, biyolojik, termal, elektrik, gürültü, radyasyon vb. tehlike türleri ile karşılaşılabilir. Çoğu endüstri çalışanları bu tehlike türlerinin kombinasyonuna maruz kaldığından çoklu risk yaklaşımı gerekmektedir. Birden fazla tehlikenin varlığında uygun koruma tek giysi ile sağlanamadığında her biri farklı risk türüne karşı koruma sağlayan koruyucu giysi katmanlarına ihtiyaç duyulabilmektedir. Bu durum çalışanın hareket özgürlüğü, el becerisi kaybına neden olmakta ve malzeme

maliyetini arttırmaktadır (Başyigit, 2016; Paul, 2019; Dolez ve Vu-Khanh, 2009). Bu nedenlerle birden çok katmanlı kumaşlar yerine tekstil malzemelerine temel özelliklerin yanı sıra su iticilik, yağ iticilik, antistatik özellikler, güç tutuşurluk ve antimikrobiyel özellikler gibi ekstra özellikler sağlayan multifonksiyonel tekstiller kullanılmaktadır (Sheakar ve diğer., 2001; Halbur, 2010; Williams, 2018; Dolez ve Vu-Khanh, 2009). Su ve yağ iticilik, koruyucu giysi materyallerinde en yaygın kullanılan fonksiyonel özellikler arasındadır (Kasturiya ve Bhargava, 2003; Ferrero ve diğer., 2012; Ferrero ve diğer., 2017).

Son yıllarda güç tutuşur maddelerle işlem gören teknik kumaşların yeterli koruma sağlamaması ve tekrarlı yıkama sonrası güç tutuşur etkilerinin azalması nedeni ile meta-aramid, para-aramid (örn.Kevlar, Nomex) gibi yapısı itibari ile güç tutuşur kumaşların önemi artmıştır. Bu sebeplerle bu çalışmada yapısı itibari ile güç tutuşur olan meta-aramid kumaş kullanılmıştır (Sheakar ve diğer., 2001; Başyigit, 2010).

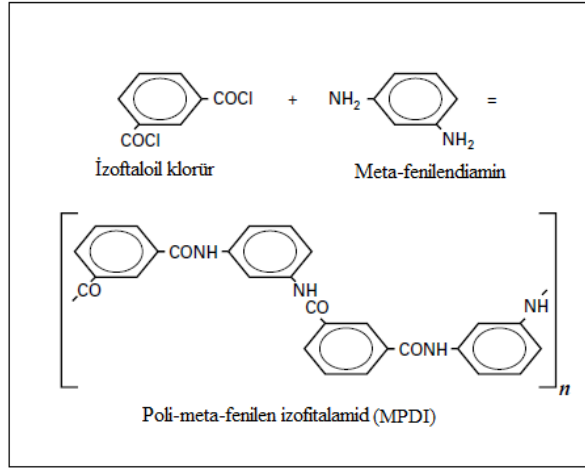
1.2 Meta-aramid Kumaş Yapısı

Meta-aramid lifleri poli(metafenilen izofitalamid) yapısındaki aromatik poliamid lifleridir. Meta-aramid lifinin yapısında aromatik amid grupları bulunmaktadır. Meta-aramid liflerin meta- yapısı, para yapısı gibi simetrik olmadığı için kristalliği daha düşüktür. Meta-aramid lifinin yapısı Şekil 1.1’de gösterilmektedir (McIntyre, 1995; Kutlu, 2002; Song ve diğer., 2017).



Şekil 1.1 Meta-aramid liflerinin kimyasal yapısı (Kutlu, 2002)

Meta-aramid lifleri meta fenilen diamin ve izofitaloil klorürün düşük sıcaklıktaki çözelti polimerizasyonu ile elde edilmektedir (Şekil 1.2) (McIntyre, 1995; Kutlu, 2002).



Şekil 1.2 Meta-aramid ve monomerleri (Dupont, 2001)

Ticari olarak ilk meta-aramid lifi 1962 yılında Dupont tarafından üretilmiştir. 1972 Yılında Teijin firması da Conex ticari isminde bir meta aramid lifi geliştirmiştir (McIntyre, 1995; Kutlu, 2002).

Meta-aramid lifleri ısıya karşı çok iyi dayanıklılık gösteren yanarken erimeyen damlamayan liflerdir. Yanma sırasında hemen hemen hiç duman çıkarmamaktadır, 371 °C bozunup 400°C de kömür oluşturmaya başlamaktadır (Tablo 1.1). Uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kaldıktan sonra bile mukavemet değerleri korunduğu için koruyucu giysiler için çok önemli liflerdir. % 100 Üretilebildikleri gibi FR viskoz, antistatik lif ya da para-aramidle karışımlar halinde de kullanılabilmektedir (McIntyre, 1995; Kutlu, 2002; Song ve diğer., 2017; Scott, 2005).

Tablo 1.1 Meta-aramid lifinin özellikleri (Hearle, 2001)

Tg, °C (yumuşama)	275
Tm, °C (erime)	375-430
Tp, °C (piroliz)	425
Tc, °C (tutuşma)	>500
LOI	29-30

1.3 Su ve Yağ İticilik Bitim İşlemleri

1.3.1 Su iticilik ve yağ iticilik tanım

Su geçirmez ve su itici malzemeler tekstilin dış giyim, teknik tekstiller gibi alanlarında kullanılmaktadır (Williams, 2018; Schindler ve Hauser, 2004; Audenaert ve diğer., 1999). Bu iki terim arasındaki fark, tekstil malzemelerinin suya davranışını karakterize ederken önemlidir (Williams, 2018; Chinta ve diğer., 2013). Su iticilik, bir kumaşın yüzeyinin ıslanmasına, suyun penetrasyonuna ve absorpsiyonuna veya bu özelliklerin kombinasyonuna karşı direnç derecesi olarak tanımlanabilir. Su itici malzemeler su ile temas ettiğinde, kumaş yüzeyinden kolayca akan damlalar oluşur ancak su ile daha uzun süre temas ettiğinde veya daha yüksek basınç altında temas ettiğinde suyu emerler. Su itici kumaşların gözenekleri tam kapalı olmadığı için su buharı ve havayı geçirebilirler (Choudhury, 2017; Tarakçıoğlu, 1979; Williams, 2018). Suyun nüfuz etmesine tamamen dayanıklı (su basıncına da dayanıklı) ve gözenekleri tamamen kapalı olduğu için hava geçirmeyen kumaşlara da su geçirmez kumaşlar denilmektedir (Route, 2000; Choudhury, 2017; Tarakçıoğlu, 1979). Su iticilik maddeleri kullanmanın amacı su damlalarının tekstil materyalinin üzerine yayılmaması ve ıslatmamasıdır. Su iticiliğe benzer şekilde yağ iticilik işlemi de tekstil yüzeyinin yağlı sıvılar ile ıslanması önlemektedir. Su iticilik farklı ürün grupları kullanılarak elde edilebilmesine rağmen yağ iticilik sadece florokarbon polimerleri ile elde edilebilmektedir (Schindler ve Houser, 2004; Audenaert ve diğer., 1999).

Kumaşın ıslanmaya karşı direnci aşağıdaki parametrelere bağlı olarak değişmektedir (Choudhury, 2017);

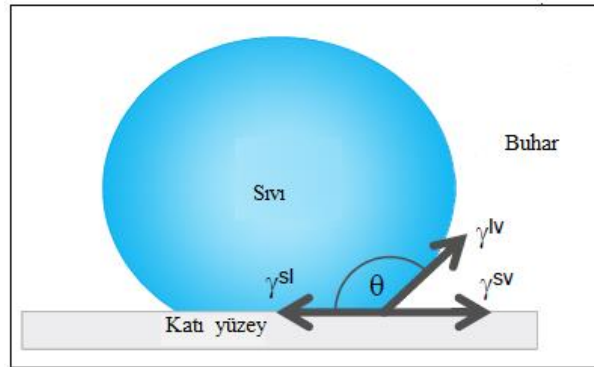
- 1) Polar ve polar olmayan gruplara bağlı olarak lifin kimyasal yapısı
- 2) Lif yüzeyinin geometrisi ve pürüzlülüğü
- 3) Kumaşta lifler ve iplikler arası boşluklar

Tekstilde su iticiliği anlamak için yüzey enerjisinin temel kavramlarının bilinmesi gerekmektedir. Bu temel kavramlar: ıslanma teorisi ve temas açısı, düşük ve yüksek yüzey enerjisi, kritik yüzey gerilimidir (Souma, 2012; Tarakçıoğlu, 1979).

1.3.1.1 Islanma Teorisi ve Temas Açısı

Islanma, moleküller arası etkileşimlerle bir sıvının katı yüzeyle teması sürdürme yeteneğidir (Choudhury, 2017). Islanma derecesi, adhezyon ve kohezyon kuvvetleri arasında oluşan denge ile belirlenmektedir. Maddenin kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetine kohezyon denilirken, farklı maddeler arasındaki çekim kuvvetine adezyon denilmektedir (Erayman ve Korkmaz, 2017; Marshall ve diğer., 2009). Bir lif ve lif yüzeyindeki sıvı damlası arasındaki etkileşimler, sıvı içindeki kohezyon etkileşimlerinden daha büyükse damla yüzeyi ıslatır, daha küçükse ıslatmaz (Sayed ve Dabhi, 2014; Choudhury, 2017; Schindler ve Houser, 2004).

Katı bir yüzeyi sıvı damlacığı ıslatmadığında, damla ve sıvı arasında temas açısı denilen θ açısı oluşmaktadır. Bu açı, katı yüzey üzerindeki sıvının oluşturduğu su iticiliğin nicel ölçümüdür (Chinta ve diğer., 2013; Choudhury, 2017; Budak, 2013). Katı yüzey üzerindeki bir damlacığın temas açısı ve sıvının bir yüzeyi ıslatmasında rol oynayan yüzey kuvvetleri Şekil 1.3'te görülmektedir (Souma, 2012; Chinta ve diğer., 2013).



Şekil 1.3 Katı yüzey üzerindeki sıvı damlasına etkiyen kuvvetler (Centonze ve Height, 2016)

Bu kuvvetler (Souma, 2012);

γ_{LV} , su damlası ve çevresindeki hava buharı arasındaki yüzey gerilimi,

γ_{SL} , tekstil yüzeyi ve sıvı arasındaki yüzey gerilimi,

γ_{SV} , tekstil yüzeyi ve hava arası yüzey gerilimidir.

Bu büyüklükler arasında aşağıdaki bağlantı vardır (Young denklemi):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \Theta \quad (1.1)$$

Bu denklem sadece ideal, homojen ve deforme olmayan yüzeyler için kullanılır, tekstil lifleri gibi yüzeylerde ıslanma karmaşık bir hal almaktadır (Chinta ve diğer., 2013; Choudhury, 2017). Islanma ve temas açısı arasındaki ilişki Tablo 1.2’ de gösterilmektedir.

Tablo 1.2 Islanma ve temas açısı arasındaki ilişki (Choudhury, 2017)

Temas açısı (θ°)	Islanma derecesi	Etkileşim Gücü	
		Katı-Sıvı	Sıvı-Sıvı
0	Mükemmel ıslanma	Güçlü	Zayıf
0-90	Yüksek ıslanma	Güçlü	Güçlü
90-180	Düşük ıslanma	Zayıf	Güçlü
180	Islanma olmaz	Zayıf	Güçlü

Yüksek temas açılara sahip yüzeyler etkili şekilde ikincil bağlar oluşturmadiğundan düşük temas açılara kıyasla daha iyi su iticilik göstermektedir. 90° veya daha yüksek temas açılara sahip yüzeyler genellikle hidrofobik yüzeyler olarak kabul edilir (Paul, 2015; Chinta ve diğer., 2013; Montazer ve Harifi, 2018).

1.3.1.2 Düşük ve Yüksek Yüzey Enerjisi

Islanma, katı ve sıvının yüzey serbest enerjilerine bağlı olarak değişmektedir. Dolayısıyla bir katının yüzey serbest enerjisi biliniyorsa, bu katının sıvı tarafından ıslanma olasılığı tahmin edilebilir (Souma, 2012; Schindler ve Hauser, 2004; Choudhury, 2017).

Katı yüzeyler yüksek enerjili ve düşük enerjili olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Metaller, camlar ve seramikler gibi katılar kimyasal bağları nedeniyle sert katılar olarak bilinir. Bu katıların bağlarını kırabilmek için büyük bir enerji girişi gerekir, bu nedenle yüksek enerji yüzeyleri olarak adlandırılırlar. Moleküler sıvıların çoğu

yüksek enerjili yüzeyleri tamamen ıslatır. Diğer katı maddelerin, molekülleri fiziksel kuvvetlerle (van der Waals ve hidrojen bağları) bir arada tutulduğundan (örn., florokarbonlar, hidrokarbonlar, vb) onları kırmak için çok düşük bir enerji girişi gerekir, bu nedenle düşük enerji yüzeyleri olarak adlandırılırlar. Bu yüzeyler sıvılar ile düşük etkileşim göstermektedirler (Schindler ve Hauser, 2004; Choudhury, 2017). Seçilen sıvının türüne bağlı olarak, düşük enerjili yüzeyler tam veya kısmi olarak ıslanabilirler (Choudhury, 2017; Audenaert ve diğer., 1999).

1.3.1.3 Kritik Yüzey Gerilimi

Katı bir yüzeyin kritik yüzey gerilimi (γ_C), bir yüzeyi tamamen ıslatan bir sıvının yüzey gerilimi olarak tanımlanabilmektedir (Choudhury, 2017). Sadece yüzey gerilimi değerleri γ_C 'den düşük olan sıvılar yüzeye yayılırken, yüzey gerilim değerleri γ_C 'den yüksek olan sıvılar katı üzerinde bir temas açısı oluşturur. Kritik yüzey gerilimleri saf suyunkinden daha düşük olan polimerlerin hepsi hidrofobiktir. Kritik yüzey gerilimi esas olarak katı yüzeyin en dışındaki kimyasal uç gruplarından etkilenir (Tarakçıoğlu, 1979; Choudhury, 2017; Schindler ve Houser, 2004; Güzel, 2019). Çeşitli uç gruplardan oluşan yüzeylerin kritik yüzey gerilimi Tablo 1.3'te listelenmiştir.

Tablo 1.3 Farklı uç gruplarına sahip yüzeylerin kritik yüzey gerilimleri (Choudhury, 2017)

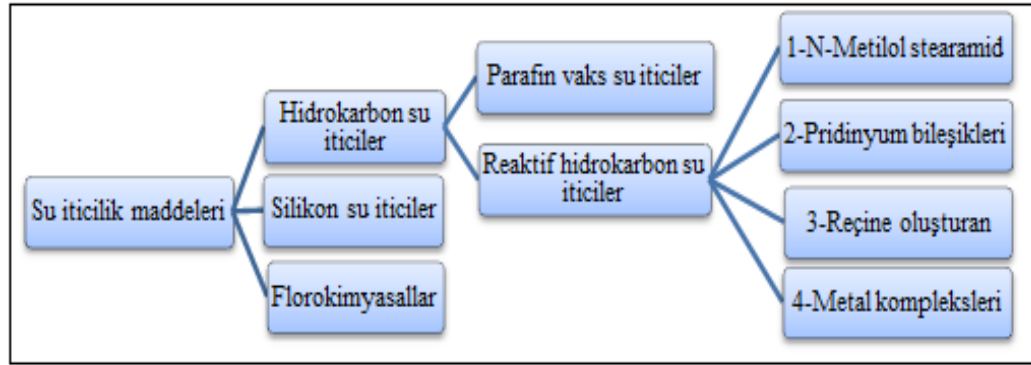
Florokarbon yüzeyler	Kritik yüzey gerilimi γ_C (mN/m)
CF ₃ —	6
CF ₂ H—	15
—CF ₂ —CH ₂ —	25
Hidrokarbon yüzeyler	Kritik yüzey gerilimi
CH ₃ —	23
—CH ₂ —	23

1.3.2 Su İticilik Maddeleri

Su iticilik maddeleri, suyun tekstil materyallerine nüfuz etmesini engelleyerek tekstil malzemesi üzerinde damlacıklar halinde kalmasını sağlayan kimyasallardır. Tekstilde, flor içeren ve içermeyen birçok su iticilik maddesi ile su iticilik elde

edilebilmektedir (Montazer ve Harifi, 2018; Audenaert ve diğer.,1999; Water repellency project, 2012; Özsevinç, 2012; Oğultürk, 2008). Bu çalışmada altı karbonlu florokimyasal, sekiz karbonlu florokimyasal ve silikon esaslı su itcilik maddeleri kullanıldığı için ilerideki kısımlarda onların üstünde durulmaktadır.

Florlu su iticiler son birkaç on yılda tekstil terbiyesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat bu maddelerin florokarbonlar başlığı altında bahsedilen çeşitli dezavantajları nedeni ile flor içermeyen farklı su iticilere ihtiyaç duyulmaktadır (Kim ve diğer., 2017; Audenaert ve diğer., 1999; Oğultürk, 2008; Water repellency project, 2012; Kasturiya ve diğer., 2003). Şekil 1.4'te su itcilik maddelerinin sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 1.4 Su itcilik maddeleri (Abo-Shosha ve diğer, 2008)

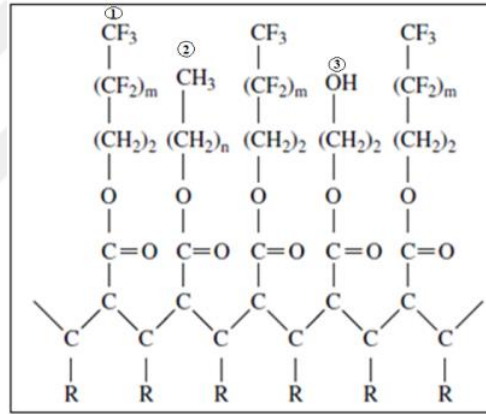
1.3.2.1 Florokarbonlar

Flor periyodik tablonun halojenler -VIIA grubunda yer alan bir ametaldir. Bilinen en güçlü oksitleyici, elektronegatif elementtir ve ayrıca oldukça reaktiftir (Routte, 2000; Sayed ve Dabhi, 2014). Florokarbon yüzeylerin düşük reaktivitesi C-F bağlarının kısa olması ve flor atomunun polarize olma yeteneğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır (Sayed ve Dabhi, 2014; Mete; 2013).

Florokarbonlar (FC), kullanıldıkları liflerin yüzeyinde bariyer etkisi yaratan film tabakası oluşturup yüzey enerjilerini düşürerek kumaşlara hem yağ itcilik hem su itcilik özelliği kazandırabilmektedirler. En pahalı su itcilik maddesi olmasına rağmen florokarbonlar yağ ve kir itcilik özelliklerinin de bulunması nedeniyle

yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Schindler ve Houser, 2004; Route, 2000; Kartal, 2017; Özsevinç, 2012; Başyigit, 2016).

Florokarbon polimerleri genellikle üç ayrı gruptan oluşmaktadır (Şekil 1.5): perfloroalkil grubu(1) su iticilik, yağ iticilik ve kir iticilik özelliklerini sağlamaktadır. Flor içermeyen ara grup (2) maddenin çözülebilmesi için gerekli moleküler hareketliliği ve film oluşumunu sağlayan monomerdir. Reaktif monomer (3) çapraz bağlanma ile kalıcılığı sağlamaktadır. Çapraz bağlama maddeleri, izosiyanat blok kopolimerleri ya da aziridin (etilenimin) bileşiği olabilmektedir (Paul, 2015; Schindler ve Houser, 2004; Mete, 2013; Route, 2000). Flor içeren bölgeler flor içermeyen kısımlarla yer değiştirebilirler. Reaktif monomerler bu kısımlar arasına dağılmıştır (Mete, 2013; Route, 2000).



Şekil 1.5 Florokarbon polimeri (Route, 2001)

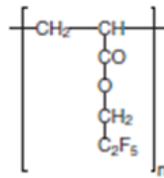
Tekstil yüzeyine dikey olacak şekilde düzenli olarak yerleşmiş perflorlu grupların uzunluğunun artması, yağ ve / veya su damlaları ve tekstil arasındaki mesafe artar ve böylece tekstil yüzeyleri daha iyi iticilik etkisine sahip olurlar (Route, 2000; Paul, 2015; Tarakçıoğlu, 1979). Maksimum iticilik performansı için perflorlu yan zincir dallarının uzunluğu yaklaşık 8-10 karbon arası olmalıdır ve yüksek miktarda -CF₃ kumaşın dış yüzeyine doğru yönlenmiş olmalıdır. Ayrıca bu zincirde bulunan tüm hidrojen atomları yerine flor atomları geçmiş olmalıdır (Sayed ve Dabhi, 2014; Mete, 2013; Schindler ve Houser, 2004; Paul, 2015; Kartal, 2017; Özsevinç, 2012; Tarakçıoğlu, 1979).

Florokarbon bileşiklerinin yapısı ve uzunluğu, düzgün dağılımı, liflere uygulanan florokarbon kimyasalının miktarı, kumaşın kompozisyonu ve geometrisi florokarbon bitim işleminin etkisini belirleyen önemli parametrelerdir (Özsevinç, 2012). Florlu kimyasalların termal ve kimyasal kararlılık özellikleri ile yıkama ve kuru temizlemeye karşı dayanımları yüksektir (Routte, 2000; Sayed ve Dabhi, 2014; Başyigit, 2016).

Florokarbonların üretimi için iki temel yöntem bulunmaktadır (Baghaei, 2011; Güzel, 2019; Özsevinç, 2012).

Elektrokimyasal florlama: Elektrokimyasal florlama işleminde, hidrokarbon hidrojen florür içinde çözünmektedir ve elektrik akımı altında hidrokarbon içerisindeki hidrojen atomları ile flor atomları yer değiştirmektedir (Sayed ve Dabhi, 2014; Özsevinç, 2012; Audenaert ve diğer., 1999; Güzel, 2019; Tarakçıoğlu, 1979; Baghaei, 2011).

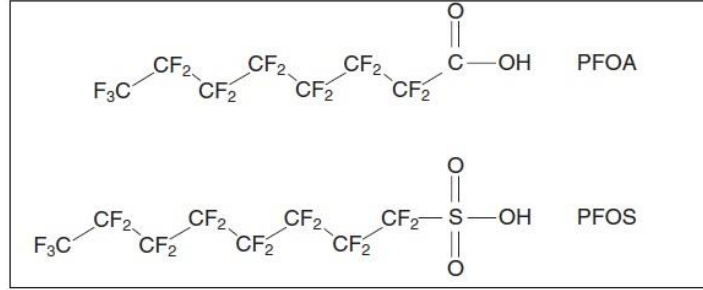
Telomerizasyon: Telomerizasyonda, florlanmış bir etilen türevi ile bir başlatıcı reaksiyona sokularak florokarbon üretilmektedir. Telomerizasyon tetrafloretilenin serbest radikal polimerizasyon işlemini içermektedir (Sayed ve Dabhi, 2014; Audenaert ve diğer., 1999; Baghaei, 2011). Florokarbon dispersiyonlarındaki temel hammadde telomerizasyon üzerinden elde edilen florlanmış akrilattır ve florokarbonların büyük bir kısmını oluşturmaktadır (Şekil 1.6) (Başyigit, 2016; Özsevinç, 2012).



Şekil 1.6 Florlu poliakrilat (Paul, 2015)

Elektroflorlama yöntemi ile florokarbon üretiminde yan ürün olarak perflorooktan sülfonat (PFOS) açığa çıkarken, telomerizasyon ile florokarbon üretildiğinde ortaya

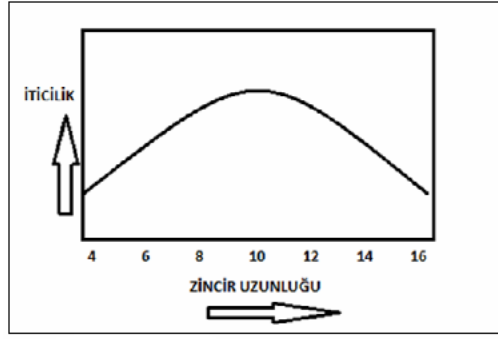
çıkan yan ürün perflorooktanik asit (PFOA)'dır (Ertürk, 2010; Choudhury, 2017; Paul, 2015). Şekil 1.7'de PFOA ve PFOS kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 1.7 Perfloro oktanik asit ve peflora oktan sülfonat kimyasal yapısı (Paul, 2015)

Perflorooktan sülfonat (PFOS) biyolojik olarak biriken, kalıcı ve toksik bir floroorganik bir bileşiktir. PFOS ürememizi, hormon sistemimizi ve hücre süreçlerimizi etkilemektedir. Bu sebeplerle 2008 yılında Avrupa Birliği tarafından PFOS'un pazarlama ve kullanımına ilişkin mevzuat tüm üye devletlerde yasaklanmıştır (Choudhury, 2017). Dolayısıyla perfloroalkil grupları geçmiş yıllarda elektrokimyasal florlama ile üretilirken günümüzde telomerizasyon yöntemi ile üretilmektedir (Schindler ve Hauser, 2004; Kartal, 2017; Choudhury, 2017).

Florokimyasallar uzun zincirli florokimyasallar (C8) ve kısa zincirli florokimyasallar (C4, C6) olarak ikiye ayrılmaktadır. Uzun zincirli florokimyasallar iticilik performansı açısından değerlendirildiklerinde C6 ya göre daha yüksek performans göstermektedirler. İki türün genel iticilik performansları karşılaştırılabilir düzeydedir ancak altı karbonlu florokimyasallar uzun süre suya maruz kaldıklarında daha az dirençlidir (Water, 2012). Ayrıca kısa zincirli iticilik maddeleri bir miktar yağ iticilik sağlayabilirler, ancak sekiz karbonlu florokarbonlar ile aynı seviyeye ulaşamamaktadırlar (Sayed ve Dabhi, 2014, Water repellency project, 2012). Florokarbon zincir uzunluğunun performans üzerine etkisi Şekil 1.8'de gösterilmektedir.

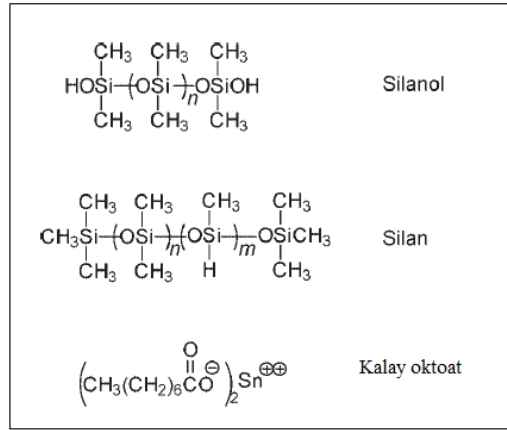


Şekil 1.8 Florokarbon zincir uzunluğunun performans üzerine etkisi (Budak, 2013)

Çevresel etki açısından karşılaştırıldıklarında ise C6, PFOA'dan 40 kat daha az birikimli olması beklenen PFHA (perfloroheksanoik asit) adlı bir yan ürün açığa çıkarmaktadır. Üreticiler, çevreye zararları nedeni ile ürünlerinde gittikçe daha kısa zincirli florokarbon içermesi için çalışmaktadır. Çünkü florokarbon ne kadar küçükse, ekolojik olarak o kadar hızlı parçalanmaktadır (Sayed ve Dabhi, 2014; Paul, 2015; Water, 2012).

1.3.2.2 Silikonlar

Silikonlar, karbon ve/veya hidrojen ile kombine edilmiş, alternatif silikon atomları ve oksijen atomları zinciri olan siloksanın tekrar eden birimlerinden oluşan, sentetik polimerlerdir. Silikonlar genel olarak $[R_2SiO]_n$ kimyasal formülüne sahiptir ve bu formülde, R, metil, etil ya da fenil gibi organik bir gruptur (Choudhury, 2017; Özsevinç, 2012). Silikon içeren su iticilik maddelerinin etkisi, genellikle bir silanol, bir silan ve dayanıklılığı sağlamak için kalay oktoat gibi bir katalizörün reaksiyonu sonucu elde edilmektedir (Şekil 1.9) (Water, 2012; Schindler ve Houser, 2004).



Şekil 1.9 Silikonlu su iticilik yapısını elde etmek için kullanılan kimyasallar (Schindler ve Hauser, 2004)

Katalizör, aynı zamanda silikon filmin lif yüzeyine ve metil gruplarının kumaşın dışına doğru oryante olmasını sağlamaktadır. Aplikasyon sonrası kurutma adımında silanol ve silan bileşenleri reaksiyona girer ve lif çevresinde üç boyutlu çapraz bağlanmış bir kılıf oluşturur (Schindler ve Hauser, 2004; Choudhury, 2017; Tomasino, 1992).

Silikon bileşikler, su iticilikte başarılı olmasına rağmen yağ iticilik özellik göstermemektedirler (Tomasino, 1992; Water, 2012; Kim ve diğer., 2017). Silikonlar tüm lif çeşitleri için uygun su iticilik maddeleridir ve su iticilik yetenekleri düşük konsantrasyonlarda bile yüksektir (Güzel, 2019; Water, 2012; Williams, 2018).

Silikon esaslı su iticilik maddeleri, kumaşın su iticiliğini sağlamak için florokarbon bazlı maddelere göre çevre dostu alternatiflerden biri olarak tanımlanmaktadır. Florokarbon bazlı su iticiler ile karşılaştırıldığında, silikon bazlı su iticilerin üretimi ve uygulaması çok daha az çevresel soruna neden olmaktadır. Silikon esaslı su iticilik maddelerinin olumsuz yanları yıkama ve kuru temizleme dayanımlarının orta düzeyde olması ve yağ/ kir itici özellik göstermemeleridir (Williams, 2018).

Tekstil ürünlerinin yanıcılığını azaltmak için farklı yaklaşımlar söz konudur. Bu yaklaşımlar (Schindler ve Houser, 2004; Horrocks ve Price, 2008; Ülkü ve Kesimci, 2008; Harımdar, 2012; Özcan ve diğer., 2002):

1. Yüksek performanslı lifler olarak bilinen yapısı itibari ile güç tutuşur liflerin (Nomex, Kevlar vb.) kullanılması,
2. Güç tutuşur monomerin PET zincirlerine kopolimerizasyonu gibi kullanılan liflerin kimyasal yapısının değiştirilmesi,
3. Liflere çekim esnasında güç tutuşur maddeler eklemek ve/veya yüzey işlemi uygulanması,
4. Kumaşın güç tutuşur maddelerle işlem görmesidir.

1.4.2 Kumaşın Yanmasını Etkileyen Faktörler

Kumaşın yanmasını etkileyen faktörler aşağıda sıralanmıştır:

1. Lifin yapısı ve karışım oranı: Lifler kimyasal yapılarındaki farklılıklarından dolayı ısı ya da aleve maruz kaldıklarında farklı şekillerde davranmaktadırlar. Lifler hızlı yanan lifler (pamuk, rejenere selüloz), yavaş yanan lifler (poliamid, yün, ipek) ve yanıcı olmayan (cam) lifler olarak gruplandırılabilir. Malzemenin moleküler yapısında C-H oranı ne kadar yüksekse yapı o kadar yanıcıdır ve uzun zincirli doymuş hidrokarbonlar, aromatik yapılara göre daha yanıcıdır. Lif yapısı ve LOI değerleri arasındaki ilişki Tablo 1.4'te gösterilmektedir (Özcan ve diğer, 2002; Benli ve diğer., 2011).

Tablo 1.4 Lif yapısı ve LOI değerleri arasındaki ilişki (Benli ve diğer., 2011)

Lif yapısı	Elyaf	LOI(%)
C,H,O içeren tüm lifler	Pamuk,viskoz,selüloz asetat ve triasetat, polipropilen	17-20
C, H, N (ve O, S) içeren tüm lifler	Yün, poliamid, ipek, akrilikler	18-25
Aromatik yapının etkisi		
1.C,H, O + aromatik	Poliester	21-22

Tablo 1.4 devamı

2.C, H, O, N +aromatik	Nomex, kevlar, kermel	27-30
3.C,H, N+aromatik	PBI	41
F ve Cl'un etkisi	Modakrilikler	29
	Polivinil klorür	37
	Poliviniliden klorür	60
	Politetrafloroetilen	95
Karbonize lifler (Aromatize edilmiş C)	Oksitlenmiş poliakrilik	50
	Karbonize viskoz	55

2. Kumaş Konstrüksiyonu: Termal direnç kumaş kalınlığı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Gramajı fazla kumaşlarda metre kare başına daha fazla ısı üretildiği için daha hızlı yanma meydana gelmektedir (Özcan ve diğer., 2002; Choudhury, 2017).

3.Oksijen Konsantrasyonu: Oksijen konsantrasyonu kumaşın yanmasını önemli ölçüde etkilemektedir. Çoğu durumda oksijen konsantrasyonundaki artış alev yayılma hızında da artışa sebep olduğundan birçok araştırmacı kumaş yanıcılığını LOI testini kullanarak incelemişlerdir (Özcan ve diğer., 2002). LOI, Belirtilen test koşulları altında malzemenin yanmayı sürdürdüğü ortamdaki minimum oksijen yüzdesi olarak tanımlanmaktadır. Yani, numuneyi yanma sınırında tutan oksijen / azot karışımındaki oksijen oranıdır. Sınırlayıcı oksijen indeksi aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır (Choudhury, 2017):

$$LOI = 100 \times O_2 / (O_2 + N_2) \quad (1.2)$$

LOI ve çeşitli tekstil lifleri arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir (Choudhury, 2017):

- $LOI \leq 19$ kolay tutuşma ve hızlı yanma (pamuk, akrilik, viskoz ve polipropilen)
- $19 \leq LOI \leq 22$ normal tutuşma ve yanma davranışı (poliester, naylon 6 ve naylon 6,6)
- 25 civarı LOI, neredeyse güç tutuşur (yün)

- LOI>26 güç tutuşur (meta-aramid, para-aramid)
- LOI>30 ağır koşullar altında güç tutuşur (PBI)
- 100 civarı LOI, saf oksijende bile yanmaz sadece erir (cam ve seramik lifler)

4. Bitim işlemleri: İşlem görmemiş halde iyi yanma değerlerine sahip kumaşların uygulanan bitim işlemleri ile yanıcılığı artabilir. Örneğin silikon içeren bitim maddeleri, yanma sırasında oluşan silikat kalıntısı termoplastik liflerin alevden uzaklaşmasını engelleyerek yanmayı arttırabilir. Benzer etki poliestere florokarbon uygulaması için de geçerlidir (Schindler ve Houser, 2004; Özcan ve diğer., 2002). Ayrıca kumaş tutumunu iyileştirmek için kullanılan yumuşatıcılar, kimyasal yapılarında yüksek yanıcı özellik gösteren yağ asidi türevleri bulunduğu için kumaşın yanıcılığı arttırmaktadır (Özcan ve diğer., 2002).

1.4.3 Güç tutuşur Kumaşlarda Su ve Yağ İticilik

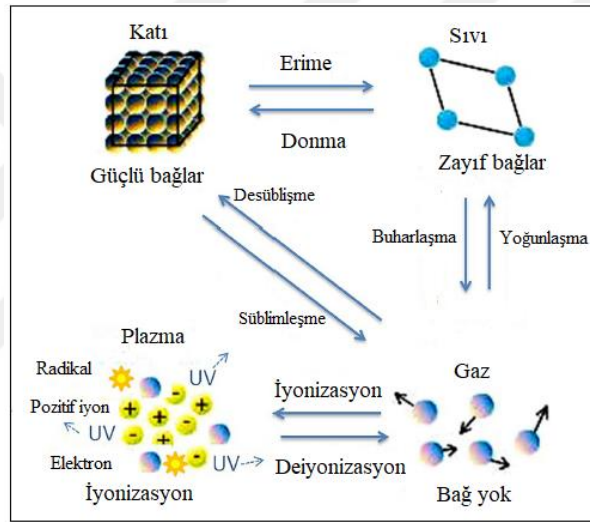
Petrokimya, kimya ve itfaiye çalışanları gibi çalışma ortamlarında termal tehlikeler ile karşılaşma olasılığı yüksek olan işlerde güç tutuşur tekstiller kullanılmaktadır (Sheakar ve diğer., 2001; Scott, 2005). Teknik kumaşların artan önemi ile güç tutuşur kumaşların güç tutuşur özelliklerinin yanı sıra, su iticilik, yağ iticilik, kir iticilik vb. özelliklere sahip olması da önem kazanmıştır (Sheakar ve diğer., 2001).

1.5 Plazma Teknolojisi

Bu tez çalışması ile kumaşa altı karbonlu, sekiz karbonlu ve silikon esaslı su ve yağ iticilik maddeleri apliedilerek düşük düzeyde kimyasal koruma özelliği kazandırmak amaçlanmıştır. Yapılan su iticilik bitim işlemlerinin yıkama dayanımı ve iticilik maddeleri ile sağlanan su/yağ iticilik derecesi arttırmak için bir grup kumaşa plazma ön işlemi uygulanmıştır.

1.5.1 Plazmanın Tanımı

Plazma maddenin katı, sıvı ve gaz hallerinden farklı özellikler gösterdiği için maddenin dördüncü hali olarak ifade edilmektedir. Bu haller arasındaki en önemli fark sahip oldukları enerji miktarıdır. Maddeye verilen enerji artırıldığında sıcaklık yükselir, azaltıldığında ise sıcaklık düşer ve buna bağlı olarak üç hal arasında geçiş meydana gelir (Diener, bt; Teke, 2012; Buyle, 2009; d'Agostino ve diğer., 2005). Gazın genel elektriksel özelliklerini etkilemek için yeterli molekül iyonize hale geldiğinde plazma meydana gelmektedir (Teke, 2012; Choundhary; 2018). Şekil 1.11’de maddenin halleri arasındaki geçiş görülmektedir (Ul-islam ve Butola, 2018).



Şekil 1.11 Maddenin dört hali arasındaki geçiş (Ul-Islam ve Butola, 2018)

1.5.2 Plazmanın Sınıflandırılması

Plazmalar, oluşum şekli, basınç, sıcaklık vb. farklı şekillerde sınıflandırılabilir. En temel sınıflandırmada doğal ve yapay plazmalar olarak ikiye ayrılmaktadır (Diren, 2018). Yıldırım, şimşek ve güneş doğal plazmalara örnek olarak verilebilmektedir (Köse, 2010).

Yapay plazmalar laboratuvar koşullarında ısı, ışın, manyetik ve elektrik enerjisi ile üretilebilir (Teke, 2012).

Plazmanın ayrıca sıcaklıklarına, basınçlarına ve güç kaynaklarına göre sınıflandırılması da Şekil 1.12’de görülmektedir.



Şekil 1.12 Plazmanın sınıflandırılması (Dinçmen, 2017)

1.5.2.1 Sıcaklıklarına Göre Plazmalar

Plazmalar, iyon, elektron ve nötron parçacıklarının sıcaklıklarına göre yüksek sıcaklık plazmaları ve düşük sıcaklık plazmaları olarak ikiye ayrılmaktadır (Souma, 2012; Dinçmen, 2017; Demir, 2018).

1.5.2.1.1 Yüksek sıcaklık plazmaları. Yüksek sıcaklık plazmalarında gaz (T_g), iyon(T_i), elektronların(T_e) ve nötral parçacıkların (T_0) sıcaklıkları birbirine tamamen eşit olduğundan ısı dengeye sahip plazmalardır ($T_e \approx T_i \geq 10^7 K$) (Demir, 2018; Souma, 2012; Harımdar, 2012; Dinçmen, 2017; Dalkılıç, 2013). Tamamen iyonlaşmış olan bu gazlara gerçek plazma denilmektedir ve laboratuvar koşullarında üretilemezler. Güneş, yıldızlar, nükleer patlamalar yüksek sıcaklık plazmalarına örnek olarak verilebilir (Dalkılıç, 2013; Harımdar, 2012; Souma, 2012).

1.5.2.1.1 Düşük sıcaklık plazmaları. Düşük sıcaklık plazmalarında (termal olmayan plazmalar) gaz, iyon ve nötral parçacıklar oda sıcaklığına yakın olurken

elektron sıcaklıkları ($T_e \leq 10^5 K$) çok daha yüksek olmaktadır (Souma, 2012; Dinçmen, 2017; Dalkılıç, 2013; Harımdar, 2012; Demir, 2018; Blackburn, 2009).

1.5.2.2 Basınca Göre Plazmalar

Basıncına göre plazmalar düşük basınç ve atmosferik basınç plazmaları olarak ikiye ayrılmaktadır.

1.5.2.2.1 Düşük basınç (vakum) plazmalar. En eski plazma tipidir (Köse, 2010). Düşük basınç plazmalarında vakum pompası kullanılarak plazma odasındaki basınç 13,33 Pa-1333,22 Pa aralığına kadar düşürülmektedir (Dinçmen, 2017; Demir, 2018; Kan, 2015). Düşük basınç ve elektromanyetik alan altında gazın iyonlaşması sağlanır. Böylece plazmadaki iyon ve elektronların çarpışma sayısı azalarak plazmada bulunan diğer türlerin yüzey ile etkileşimi artmaktadır (Demir, 2018; Souma, 2012). Bu işlem ile oldukça üniform sonuçlar elde edilmektedir (Köse, 2010; Öztürk, 2012). Vakum plazmada, elektron, iyon, UV ışınlarının sinerjik etkisi, yüzey modifikasyonunu önemli ölçüde etkiler ve atmosferik plazmadan daha etkili sonuçlar sağlar (Öztürk, 2012). Dezavantaj olarak bu cihazlarda plazma oluşumu vakumlu ortamda olduğu için kesiksiz üretimi zorlaştırmaktadır (Dinçmen, 2017; Souma, 2012; Öztürk, 2012). Gaz tipi, gaz akışı, basınç ve uygulanan plazma gücü gibi değişkenler proses aktivitesini belirlemektedir (Öztürk, 2012).

1.5.2.2.2 Atmosferik basınç plazmalar. Önceki araştırmalar çoğunlukla vakum sistemlerine odaklanmış olmasına rağmen yukarıda verilen bazı dezavantajları atmosferik basınç plazma cihazlarının da tekstil araştırmalarında yaygınlaşmasına yol açmıştır (Blackburn, 2009; Kan ve Yuen, 2006).

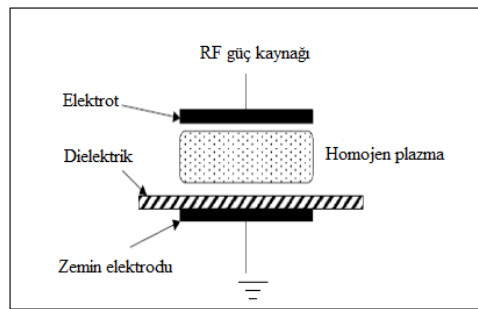
Atmosferik basınç plazma sistemleri üç gruba ayrılmaktadır: korona deşarj, dielektrik bariyer deşarj(DBD) ve atmosferik basınç glow deşarj(APGD) (Souma, 2012; Kan ve Yuen, 2006; Buyle, 2009; Dinçmen, 2017).

Atmosferik Basınç Glow Deşarj (APGD): Atmosferik basınç glow deşarjı tekstil işlemleri için gereken boyut ve sıcaklık kısıtlamalarını karşılayabilen, 200 V'dan düşük gerilim ve atmosferik basınçta elektrot çiftinin birbirine paralel ve yakın

olarak yerleştirildiği eski plazma üretim yöntemlerindendir (Shishoo, 2007; Demir, 2018; Karahan, 2007; Diren, 2018; Harımdar, 2012; Souma, 2012). Güç kaynağı, birbirinden sadece birkaç milimetre ile ayrılan iki paralel plaka elektrodu arasına bağlandığından APGD, DBD'e ve atmosferik basınç korona deşarja göre daha kararlı ve homojendir (Deshmukh ve Bhat, 2011; Souma, 2012; Choudhury, 2017; Shishoo, 2007; Kan ve Yuen, 2006).

Tekstil gibi hassas malzemelere zarar verecek sıcak plazma arkı oluşumundan kaçınmak için, He veya Ar gibi inert bir işlem gazının kullanılması gerekmektedir. Soy gazların büyük hacimli tüketimi nedeniyle bu yöntem çok maliyetlidir (Peran ve Razic, 2019; Shishoo, 2007; Deshmukh ve Bhat, 2011; Souma, 2012). Elektron enerjileri DBD'lere kıyasla daha yüksektir, bu da daha hızlı ve daha derin bir yüzey değişikliğine neden olur (Choudhury, 2017). Şekil 1.15'te atmosferik basınç glow deşarj sistemi şematik olarak gösterilmektedir.

Dielektrik bariyer deşarj: En az birisi dielektrik malzeme(cam, seramik veya silikon vb.) ile kaplanmış simetrik elektrot çiftine yüksek gerilim (1 - 20 kV) uygulanmasıyla oluşmaktadır (Diren, 2018; Harımdar, 2012; Souma, 2012; Shishoo, 2007; Blackburn, 2009). Dielektrik bariyer elektrodun tüm yüzeyini kaplar ve elektrik akımı için bir izolasyon bariyeri görevi görür (Blackburn, 2009). Şekil 1.13'de dielektrik bariyer deşarj gösterilmektedir.

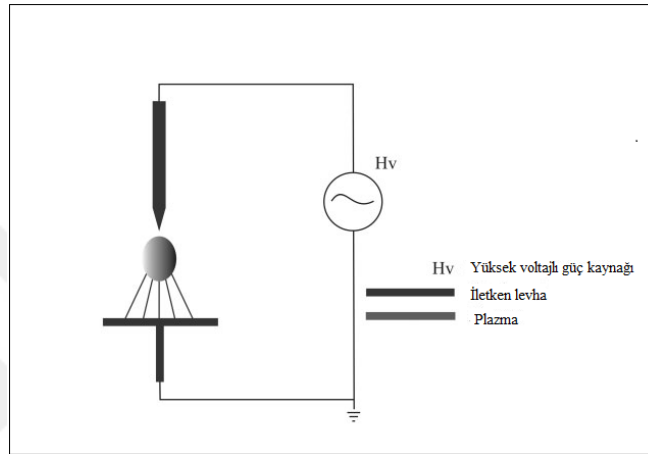


Şekil 1.13 Dielektrik bariyer deşarj sisteminin şematik görünümü (Kan ve Yuen, 2006)

Dielektrik kaplama yapılan elektrot kapasitör görevi görmesi ile korona deşarja (glow deşarj kadar değil) göre daha üniform bir etki oluşmaktadır fakat meydana

gelen küçük arklar bölgesel ısınmaya neden olarak bu üniformluğu azaltmaktadır (Karahana, 2007; Souma, 2012; Shishoo, 2007; Shahidi, 2012).

Korona deşarj: Korona deşarj, elektriksel olarak iletken, zıt yüklü ve asimetrik elektrotlar arasında oluşmaktadır (Diren, 2018; Dinçmen, 2017; Souma, 2012; Shishoo, 2007; Shahidi, 2012; Peran ve Razic, 2019). Korona deşarj sisteminin şematik görünüşü şekil 1.14’de gösterilmektedir.



Şekil 1.14 Korona deşarj (Peran ve Razic, 2019)

Korona deşarjda elektrotların her ikisi de, elektrodun bağlı olduğu çıkış polaritesine göre pozitif veya negatif olabilir. Sivri uçlu elektrot negatif elektrot ise negatif korona olarak isimlendirilir, iyonizasyon elektronları sivri korona ucundan pozitif elektrota doğru gitmektedir. Eğer tam tersi sivri uçlu elektrot pozitif ise pozitif korona oluşmaktadır (Peran ve Razic, 2019; Dhima ve Vila, 2017).

Genel olarak korona deşarj akımı $200 \mu A$ ’in altındadır ve reaktif gaz olarak hava kullanılmaktadır (Blackburn, 2009; Shishoo, 2007; Shahidi ve diğer., 2012). Korona deşarjın olumsuz yanları polimer yüzeyinde küçük deliklerin oluşumu, işlem kontrolünün zor olması ve çok zayıf bir şekilde iyonize olduğundan homojen olmamasıdır (Karahana, 2007; Diren, 2018; Harımdar, 2012). Tekstil materyalinde kullanıldığında, plazma enerjisi dokuma yapılarına derinlemesine nüfuz edemediğinden etkileri kısa süreli ve sınırlıdır. Bu sebeple yüzey modifikasyonu ve aktivasyonu için kullanılamaz (Souma, 2012; Blackburn, 2009; Shishoo, 2007).

Ayrıca korona deşarj elektrotları arası mesafe çok az olduğunda kalın malzemeler ve hızlı işlemler için uygun değildir (Shishoo, 2007).

1.5.2.3 Güç Kaynaklarına Göre Plazmalar

Plazmayı oluşturmak için farklı tipte güç kaynakları kullanılabilir. Bu güç kaynakları (Blackburn, 2009; Shishoo, 2007):

- Düşük frekans (LF), 50 - 450 kHz;
- Radyo frekans (RF), 13,56 - 27,12 MHz;
- Mikrodalga (MW), 915 MHz - 2,45 GHz.

1.5.3 Plazma Ortamında Gerçekleşen Reaksiyonlar

Plazma ortamında elektrik alanın etkisi altında, elektronlar sistemde bulunan atomlar ve moleküller ile çarpışabilmektedir. Bu çarpışmalar sırasında oluşan reaksiyonlar sonucu enerjilerinin bir kısmı plazmada bulunan diğer parçacıklara aktarılmaktadır (Gulrajani M. L., 2013; Karahan, 2007; Lieberman ve Lichtenberg, 2005) Çarpışmalar genellikle üç şekilde olmaktadır (Shishoo, 2007; Lieberman ve Lichtenberg, 2005):

1) Momentumun değiştiği esnek çarpışmalarda çarpışan parçacıklar yön değiştirir ama toplam kinetik enerji değişmeden kalır.

2) Momentumun değiştiği esnek olmayan çarpışmalarda çarpışan parçacıklar, başlangıç kinetik enerjisinin bir kısmı çarpışan parçacıklardan birinin iç enerjisine aktarmaktadırlar. Bu durum çarpışan parçacıkların biri veya ikisinde ayrışma, uyarılma ve iyonizasyona yol açmaktadır.

3) Momentumun değiştiği süper esnek çarpışmalarda çarpışan parçacıklardan biri veya ikisinin iç enerjisi parçacıkların toplam kinetik enerjisine eklenmektedir.

Plazma kimyası oldukça karmaşıktır ve çok sayıda temel reaksiyon içermektedir (Nehra ve diğer., 1989). Plazma ortamında birbirleri ile çarpışan parçacıklar iyonlaşma, disosyasyon, uyarılma gibi reaksiyonlar vermektedir. Uyarılmış atom ve

moleküller metastabil olduklarından foton yayarak eski hallerine geri dönmektedirler (Shishoo, 2007; Nehra, 1989; Lieberman ve Lichtenberg, 2005). Tablo 1.5’de iki parçacığın çarpışması sonrası meydana gelen önemli reaksiyonlar görülmektedir.

Tablo 1.5 Elektron etkisi ile gerçekleşen reaksiyonlar (Shishoo, 2007)

Reaksiyon	Reaksiyon denklemi
İyonizasyon	$e + AB \rightarrow AB^+ + 2e$
Disosiasyon	$e + AB \rightarrow e + A + B$
Disosiyatif iyonizasyon	$e + AB \rightarrow A + B^+ + 2e$
Disosiyatif bağlanma	$e + AB \rightarrow A^- + B$
Uyarılma	$e + A \rightarrow e + A^*$
Momentum transferi	$e + A \rightarrow e + A$
Disosiyatif rekombinasyon	$e + AB \rightarrow A + B^*$
Polar disosiasyon	$e + AB \rightarrow A^+ + B^- + e$

*Bu işaret uyarılmış atomu ve e elektronu ifade etmektedir.

Bir molekül veya atomdan tek bir elektron koparmak için gereken enerjiye iyonizasyon enerjisi (potansiyeli) denilirken, molekülleri parçalamak için gerekli olan enerjiye ise disosiasyon enerjisi denilmektedir (Shishoo, 2007; Sana, 2017).

1.5.4 Plazma ile Yüzey Modifikasyonu

Plazma malzeme yüzeyi ile etkileşime girdiğinde, plazmayı oluşturan türler, çarpışmalar sonucunda enerjilerini malzemeye aktarırlar; yüzeydeki bazı bağlar koparılır, radikaller oluşur, bu şekilde yüzeyde değişiklikler yapılabilir (Shishoo, 2007; Souma, 2012; Öztürk, 2012). Plazma ve proses parametrelerine ve plazma işlemi uygulanacak malzemenin özelliklerine göre değişen çeşitli plazma yüzey modifikasyonları vardır (Ul-islam ve Butola, 2018).

Plazmanın yüzeyler üzerindeki etkileri eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir ve birkaç farklı sınıfta anlatılabilmektedir: Temizleme/aşındırma, yüzey aktivasyonu, çapraz bağlanma/polimerizasyon (Shishoo, 2007). Plazma prosesi ile tekstil ürünlerinin hidrofilliği, yapışma, temizlik, sterilizasyon derecesi, yüzey serbest enerjisi ve yüzey sürtünme katsayısı artırılabilir. Bunlara ek olarak uygun monomerlerin kullanılması ile yüzeyde ince film oluşumu ile su/yağ/kir iticilik, güç tutuşurluk, antimikrobiyellik gibi etkiler sağlanabilir (Öztürk, 2012).

1.5.4.1 Aşındırma/Temizleme

Malzeme yüzeyinin plazmadaki türler ile bombardımanı, kovalent bağların parçalanmasına neden olur. Böylece plazma ve katı yüzey etkileşiminin sonucu gaz halinde ürünler oluşmaktadır. Malzemede buharlaşma sonucu korozyon gerçekleşir ve korozyon etkisi ile yüzey alanı artar. Sonuç olarak, düşük molekül ağırlıklı türler ayrılır. Bu işlem sırasında malzemede kirlilikler varsa bu kirlilikler ve malzemenin ince üst tabakaları ayrılmasıyla temiz yüzeyler oluşur. Ayrıca yüzey alanında değişiklikler olur ve maruz kalan malzemenin ağırlığı azaltılır (Shishoo, 2007; Kan, 2015; Öztürk, 2012).

Plazma temizleme ve aşındırma arasındaki fark yüzeyden çıkarılan malzemenin miktarıdır (Shishoo, 2007; Öztürk, 2012; Köse, 2010; Kutlu, 2008; Açıkkel ve Kaygusuz; 2018). Temizleme prosesinin etkinliği kirlilik miktarına ve kullanılan gazın cinsine göre değişiklik göstermektedir (Açıkkel ve Kaygusuz, 2018; Köse, 2010; Roth, 1995; Bogaerts ve diğer., 2002). Plazma yüzey temizliğinin özel uygulamaları arasında; liflerin, filmlerin ve kumaşların ıslanabilirliğinin, buruşmazlığının geliştirilmesi; yüzeylerin sterilizasyonu veya dezenfeksiyonu; yapışma özelliğinin artırılması bulunmaktadır (Roth, 1995; Öztürk, 2012). Temizleme veya aşındırma işlemlerinde genellikle argon, helyum, nitrojen veya oksijen gibi gazlar kullanılmaktadır (Shishoo, 2007; Shahidi ve diğer., 2012).

1.5.4.2 Yüzey Aktivasyonu

Plazma işleminde, gaz fazındaki türleri ve malzeme yüzeyi üzerindeki aktif radikaller arasındaki kimyasal ve fiziksel etkileşimler meydana gelmektedir

(d'Agostino ve diğ er., 2008; Henniker Plasma; Köse, 2010). Yüzey aktivasyon doğ rudan çalış ılan gazın türüne bağı ldır (Bogaerts ve diğ er.,2002; Henniker plasma). Argon, amonyak, karbonmonoksit, karbondioksit, flor, hidrojen, helyum, azot, azot dioksit, oksijen, hava ve su kullanıld ığında yüzey aktivasyonu ve ç apraz bağ lanma reaksiyonları gerç ekleş ir. Oksijen ve flor gazları kullanıld ığında aktivasyonun yanında aş ındırma etkisi de yüksek olmaktadır (Harımdar, 2012). Örneğ in oksijen ve oksijen iç eren gazlarla beraber çalış ıld ığında enerji yüklü parç acıklar ile yüzeydeki zayıf bağ ların reaktif karbonil(-C=O), karboksil(-COOH) ve hidroksil grupları (-OH) ile yer değı ş tirmesi sonucu yüzey aktivasyonu gerç ekleş mektedir (Sana, 2017; Aç ıkel ve Kaygusuz, 2018; Dinç men, 2017; Öztürk, 2012).

1.5.4.3 Plazma Polimerizasyonu/Ç apraz bağ lanma

Monomer adı verilen küçük tekrarlayan organik bir birimden oluş an yüksek molekül ağı rlıklı bileş iklere polimer denilmektedir (Lieberman ve Litchenberg, 2005; Teke, 2012). Plazma polimerizasyonunda plazma etkisi ile ince bir polimer film oluş ur ve plazma polimeri olarak tanımlanabilir (Shishoo, 2007; Bogaerts, 2002; Kılınç , 2015). Plazma polimeri kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından geleneksel polimerlerden farklıdır. Geleneksel polimerizasyonda, monomer iç indaki atomların yeniden düzenlenmesinin nadiren meydana geldiğ i moleküler iş lemlere dayanırken, plazma polimerizasyonu atomik bir iş lemdir (Bogaerts ve diğ er., 2002; Kılınç , 2015; Kan, 2015). Plazma polimerizasyonunda tekstil malzemesi ve istenen özelliklere göre monomer gazı seç imi yapılmaktadır. Kullanılan gazın içeriğ inde yüksek miktrada C ve H atomu varsa ve metan, etilen ve etanol, organosilikon ve organometal buharları varsa polimerizasyon gerç ekleş mektedir. Ayrıca plazma polimerizasyonunun gerç ekleş mesi için monomerlerin, çift bağ lar, üç lü bağ lar veya siklik yapılar gibi polimerize edilebilir yapılar iç ermesi gerekmektedir (Kutlu, 2008; Kan, 2015; Shishoo, 2007; Sana, 2017; Köse, 2010; Harımdar, 2012).

Ç apraz bağ lanmanın plazma polimerizasyonundan fark ı ise, polimer molekülünün(tekstil malzeme yüzeyleri) yapısında parç alanmalar ile oluş an reaktif grupların büyük bir molekül oluşturmak üzere birleş mesiyle oluş maktadır. Ç apraz bağ lanmalar sonunda polimer zincirleri birbirlerine bağ larak üç boyutlu bir ağ

oluşturmaktadır ve çapraz bağlama reaksiyonları ağırlıklı olarak Ar, He ve Ne gibi inert gazların plazmaları içinde polimer zincirleri üzerinde oluşan radikallerin etkileşimi ile gerçekleşir (d'Agostino ve diğer, 2008). Çapraz bağlanmanın miktarı işlem parametrelerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Henniker plasma; Açikel ve Kaygusuz, 2018; Köse, 2010).

1.5.5 Tekstilde Plazma Kullanılması

Tekstilde kullanılan geleneksel yaş işlemlerde, çok büyük enerji, su ve kimyasal kullanımı gerekmektedir. Bu yaş işlemlerde kullanılan bazı kimyasallar suda kaybolur ve yan ürün olarak büyük miktarda toksik atık su üretmektedir (Karahan, 2007). Artan çevresel etki ve enerji tasarrufu endişeleri, birçok geleneksel yaş tekstil işlemlerinin, çeşitli düşük banyo ve modern bitim işlemleriyle kademeli olarak değiştirilmesine yol açmaktadır (Sahahidi ve diğer., 2012; Köse, 2010; Choudhary, 2018). Bu sebeplerle tekstilde plazma teknolojileri ile ön işlem ve bitim işlemleri, yavaş yavaş konvansiyonel yaş kimyasal işlemlerin yerini almaya başlamıştır (Choudhary, 2018; Morshed; 2010).

1.6 Kimyasallardan Koruma Özelliği

Yapısı itibari ile güç tutuşur kumaşa petrokimya, kimya gibi endüstrilerde kullanılabilmesi için su/yağ iticilik maddeleri aplikasyonu ile kimyasal koruma özelliği kazandırılması istenmektedir. Bu sebeple kimyasal korumanın anlaşılabilmesi için kimyasal tehlikeler ve kimyasalların koruyucu giysi malzemesinden geçiş yolları vb. konuları hakkında bilgi verilmektedir.

İşçilerin sağlığı ve güvenliği çalışma ortamlarında maruz kaldıkları tehlikelere göre farklılık göstermektedir. Çalışma ortamı tehlikeleri: kimyasal, termal, mekanik, nükleer (radyasyon), elektriksel, kullanıcının görünürlüğü ve biyolojik tehlikeler olarak sınıflandırılabilirler (İbrahim ve Abdel-motaleb, 2013; Scott, 2005; Dolez ve Vu-Khanh, 2009; Paul, 2015).

Kimyasal tehlikeler, tüm tehlikelerin en karmaşık ve çeşitlisidir. Dünyada farklı toksikolojik özelliklere sahip 100.000'den fazla kimyasal ürünün kullanıldığı tahmin

edilmektedir. Temiz bir odada parçacık kirlenmesine karşı korumadan kimyasal savaş ajanlarına karşı korumaya kadar birçok endüstride kimyasal tehlikeler ile karşılaşılabilmektedir. Tehlikeli kimyasalları tanımlamanın çeşitli yolları vardır. Risk seviyesi bu yollardan biridir; kimyasal miktarı, maruz kalma süresi, toksisite dikkate alınması gereken faktörlerdir. Bir başka tanımlama yöntemi, katı parçacıklar, sıvılar ve gazlar olarak fazlarına göre sınıflandırmaktır. Bu, koruyucu tekstillerin araştırılması ve geliştirilmesi için yararlıdır, çünkü kimyasallar her fazda farklı davranacağından koruma için farklı stratejiler kullanılması gerekmektedir (Khalil, 2015; Horrocks ve Anand, 2000).

Petrokimya endüstrisi, hem su hem de yağı bazlı kimyasallardan korunmak için koruyucu giysilere en fazla ihtiyaç duyulan sektörlerden biridir. Yasal kontroller, işverenlerin bu endüstrideki çalışanlar için tehlike konusunda artan farkındalığı, sıvı itici etkilere sahip koruyucu giysi kullanımını arttırmıştır. Kumaşın ıslanabilirliğı sıvı kimyasalların penetrasyon (nüfuz etme) kabiliyetini etkilediğinden iticilik ve sıvı penetrasyon direnci birbiriyle bağılantılıdır (Anna, 2003; Scott, 2005). Su ve solvent bazlı kimyasallara karşı etkili iticilik özelliğı nedeniyle florokimyasallar en çok talep gören iticilik maddeleridir (Scott, 2005).

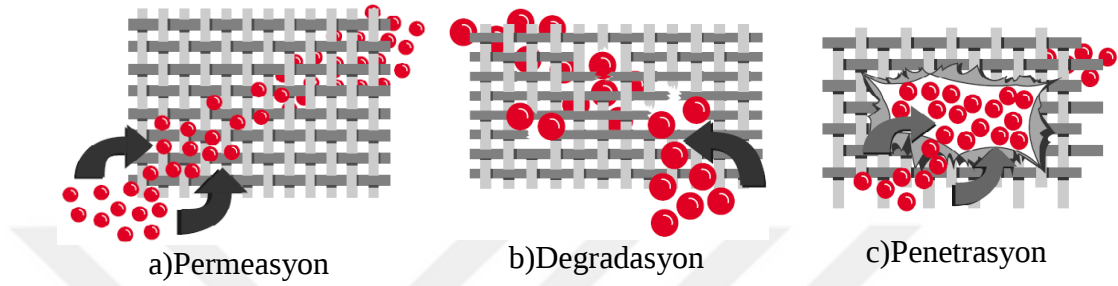
Asitler ve diğerk aşındırıcı sıvı kimyasallar fabrikalarda, laboratuvarlarda çalışanların en yaygın yaralanma nedenlerinden biridir. Bu sebeple kimyasal koruyucu giysiler bu tehlikeli kimyasallara maruz kalan çalışanın en önemli savunma hattı olarak kabul edilmektedir (İbrahim ve Abdel-motaleb, 2013; Scott, 2005).

Kimyasal maddelerin kimyasal koruyucu giysi materyalinden geçişi üç şekilde gerçekleşebilmektedir; permeasyon, penetrasyon ve degradasyon (Anna, 2003; McBriarty ve Henry, 1992; Raheel, 1996) (Şekil 1.15).

Permeasyon: Kimyasalın kimyasal koruyucu giysi malzemesinden moleküler difüzyonudur. Kimyasalın koruyucu materyalinden geçişi, moleküler veya mikroskopik seviyede meydana geldiğı için kolayca fark edilmeyebilir (Forsberg ve Mansdorf, 2002; İbrahim ve Abdel-motaleb, 2013).

Degradasyon: Kimyasalın olumsuz etkilerinin bir sonucu olarak malzemenin fiziksel özelliklerinin değişimine degradasyon denir (Forsberg ve Mansdorf, 2002).

Penetrasyon: Koruyucu giysi materyalindeki yırtılmalar, iğne delikleri ve diğer hasar veya imalat kusurları gibi açıklıklardan kimyasalın geçişine penetrasyon denilmektedir (Forsberg ve Mansdorf, 2002; Khalil; 2015; Shaw ve diğer., 2001).



Şekil 1.15 Koruyucu giysi materyalinden kimyasalın geçişi (Forsberg ve Mansdorf, 2002)

Kimyasal koruyucu giysi materyalinin test yöntemleri, kimyasalların kimyasal koruyucu giysi materyalinden geçiş şekline göre sınıflandırılmaktadır; degradasyon, penetrasyon ve permeasyon testi (Scott, 2005; McBriarty ve Henry, 1992). Kişisel koruyucu ekipman üretiminde kullanılan malzemeler, plastik veya kauçuk filmler gibi gözeneksiz malzemelerden, dokuma pamuk ve pamuk/ polyester karışımı kumaşlar gibi gözenekli malzemelere kadar uzanmaktadır. Geçirgen olmayan (plastik, kauçuk filmler vb.) malzemelerin performansını değerlendirmek için permeasyon testleri kullanılırken, geçirgen malzemelerin performansını değerlendirmek için penetrasyon testi kullanılmaktadır (Shaw ve diğer., 2001).

Bu tez kapsamında kullanılan koruyucu giysi malzemesi gözenekli malzeme olduğundan kimyasal koruma özelliğinin ölçülmesi için sıvı penetrasyon testi kullanılmıştır. EN ISO 6530 sıvı geçirmezlik ve penetrasyon direnci için tip 6 kimyasal koruyucu giysi malzemelerinin performans özelliklerini değerlendirmektedir. Tip 6 koruyucu giysi materyali düşük riskli olarak değerlendirilen sıvı aerosollere, spreye ve hafif kimyasal sıçramalarına karşı koruyucudur (Shaw ve diğer., 2001).

1.7 Önceki Çalışmalar

Shekar ve diğer. (2001), Kermel/ FR viskoz karışımı ve FR-poliester kumaşlara farklı konsantrasyonlarda florokarbon aplike etmişler ve ardından yapılan yıkamanın güç tutuşurluk özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Aplikasyon sonrası Kermel karışım kumaşın sınırlayıcı oksijen indeksi değerinde azalma meydana gelmiştir ve yıkama sonrası ise iki düşük konsantrasyon hariç diğerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. En yüksek konsantrasyon olan 40g/l'de en yüksek su iticilik değeri elde edilmiş (100) ve tüm konsantrasyonlarda yıkama sonrası su iticilik 80 değerine düşmüştür. Yağ iticilik özelliği ise sadece 30g/l ve üzeri konsantrasyonda on numunenin en az altısı penetrasyon göstermeyerek geçer değer almış ancak yıkama sonrası hiçbir konsantrasyondaki örnek geçer değer alamamıştır.

Kasturiya ve diğer. (2003), Kermel/viskoz ve Trevira CS kumaşlara farklı konsantrasyonlarda florokarbon aplikasyonu ve ardından 30 ve 60dak akar suda bekletme ile özelliklerinde oluşan değişimleri incelemişlerdir. LOI değerleri ise florokimyasal aplikasyonu sonrası yaklaşık bir birim azalmıştır ve özellikle 60 dak suda bekletme sonrasında daha yüksek olan kontrol kumaşı değerlerine yaklaşmıştır.

Avinç ve diğer. (2011), polilaktik asit (PLA) kumaşlara kombine ve sıralı olarak FR ve su/yağ iticilik bitim işlemleri uygulamış ve performans değerlendirmesi yapmışlardır. Değerlendirme için kumaşlara yüzey yakma, kenar yakma, su ve yağ iticilik testleri yapılmıştır. Kombine (FR+FC) veya sıralı şekilde yapılan aplikasyonlar arasında herhangi bir fark görülmemiştir. Sadece florokarbon aplike edilmiş PLA kumaşların su iticiliği 8 ve yağ iticiliği 6'dır. 5 Tekrarlı yıkamadan sonra hem su iticilik hem yağ iticilik değerleri 3 birim azalmıştır. FR bitim işlemi sonrası FC aplike edilen kumaşların su iticilik değeri 8 yağ iticilik değeri 6'dır. Beş tekrarlı yıkama sonrası yağ iticilik altı, su iticilik beş birim düşmüştür.

Shaw ve diğer. (2001), çeşitli tekstil malzemelerinin sıvı pestisit penetrasyonuna karşı sağladığı koruma seviyesini değerlendirmek için farklı test yöntemleri kullanmış ve bu yöntemlerden elde edilen sonuçları kıyaslamışlardır. Bu yöntemlerden biri, tip 6 kimyasal koruyucu giysilerin test edilmesi için kullanılan

ISO 6350/EN 368 sıvı kimyasal penetrasyon testidir. Çeşitli dokusuz yüzey ve dokuma kumaşlar seçilerek pestisit penetrasyonu için seyreltik pestisit ile kirletilmiştir ve test malzemelerinin iticilik özellikleri değerlendirilmiştir. Seçilen kumaşlar içinde Tyvek QC penetrasyon indisi en düşük ve iticilik indisi en yüksek kumaştır. Kumaşlardan biri de florokimyasal applike edilen pamuktur. Bu kumaşın ortalama iticilik değeri %95,3 ve ortalama penetrasyonu %1,6'dır. Ayrıca kumaşlarda yıkama işlemi yapıldığında iticilikte ciddi bir azalma, penetrasyonda ise artış olduğunu belirtmişlerdir.

Meinander ve diğer., sıvı kimyasalları doldurma ve boşaltma işlemleri sırasında kamyon sürücülerinin en çok taşıdığı kimyasalları seçerek çeşitli kumaşların sıvı kimyasal penetrasyon direncini değerlendirmişlerdir. Bu test sırasında sülfürik asit, hidroklorik asit, metanol, beyaz ispiroto, formik asit ve dizel yakıt(mazot) kimyasalları kullanılmıştır. EN 6530 standardında belirlenen 45° eğimli cihaza yerleştirilen çeşitli koruyucu giysi malzemelerinin sıvı iticilik ve penetrasyon indislerini hesaplamışlar %100 Poliester (PES), karışım veya kaplama kumaşlar kullanılmıştır. %100 PES kumaşta penetrasyon indisi 0, iticilik indisi ise 97,1'dir. 5 Tekrarlı yıkama sonrası penetrasyon aynı değerde kalırken iticilik indisi 97,9'a yükselmiştir. PES veya PES karışım kumaşlar birbirine yakın ve iyi bir iticilik performansı göstermişlerdir. Kaplama yapılmış kumaşların (35 PA/65 PVC, 55PA/45PU, 75 PES/25 PU) hepsi iyi iticilik göstermelerine rağmen termal konforları düşük olduğu için kullanımı çok tercih edilmemektedir. Karbon fiber ipliklerden oluşan poliester kumaşlar, selüloz elyaf içeriğine sahip kumaşlar gibi nispeten zayıf bir iticiliğe sahiptir. Yıkamanın PES kumaşlarda kimyasal penetrasyon özellikleri üzerindeki etkisi çok azdır. %100 PES kumaşta metanol tüm test sıvılarına göre en yüksek penetrasyon indeksi ve en düşük iticilik indeksi gösteren sıvıdır. Daha sonra %100 PES kumaşlara florokarbon aplikasyonu yaparak kimyasal koruma üzerine olumlu etkisi olduğu sonucuna varmışlardır.

1.8 Çalışmanın Amacı

Termal koruyucu iş giysileri kullanılan petrokimya, kimya endüstrisi gibi yerlerde güç tutuşurluk özelliğinin yanında çeşitli kimyasallardan koruma özelliği de

gerekmektedir. Bu nedenle bu endüstrilerde yaygın olarak kullanılan kumaşlara su iticilik bitim işlemleri uygulanması bir gereklilik olarak ortaya çıkmaktadır. Bu özelliği kazandırma sırasında bir takım iyileştirmelere ihtiyaç duyulmaktadır. İlk olarak, kullanılan liflerin özel lifler olması nedeni ile konvansiyonel bitim işlem maddelerinin etkileri konvansiyonel liflerde olduğu gibi olmayabilmektedir. İkinci olarak su/yağ/kir iticilik için en yaygın bitim işlem kimyasalları florokarbonların, çevreye zararlı etkileri nedeniyle daha fazla sayıda karbon içerenlerden başlamak üzere gün geçtikçe kullanımlarına kısıtlamalar getirilmektedir. Üçüncü olarak aplike edilen su/kir/yağ iticilik kimyasalları kendiliğinden güç tutuşur olan bu kumaşların güç tutuşurluk özelliklerinde gerilemeye neden olabilmektedir. Son olarak da kimyasal içeren endüstrilerde kullanılan bu giysilerin kimyasal koruma özelliklerinin nasıl değiştiğinin de belirlenmesi gerekmektedir. Literatür taramasında önceki bölümde anlatılan yayınlara ulaşılmıştır. Yayınlar; araştırılan kendiliğinden güç tutuşur lif ise, diğer bitim işlemi uygulanan güç tutuşur özellik üzerindeki etkisine ve kimyasal koruma açısından da pestisit üzerine ve sadece kaplamalı vb. konvansiyonel tekstil liflerinde koruma özelliğinin belirlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Yukarıda belirtilen araştırmaya açık alanların tümünü birden araştıran bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu tez çalışmasında literatürdeki açıklıklardan yola çıkarak petrokimya vb endüstrilerde kullanılan kendiliğinden termal koruyucu liften üretilmiş giysilere iticilik işlemleri uygulanmış, bu işlemlerin etkisini ve ayrıca yıkama davranışlarını iyileştirmek için plazma teknolojilerinden yararlanılmış, bu işlemlerin güç tutuşurluk, su/yağ iticilik ve kimyasallardan korunma özelliklerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için, meta-aramid kumaşlara çevreye daha az zararlı olan altı karbonlu florokimyasal ve silikon esaslı kimyasallar ile onlarla karşılaştırma amacı ile sekiz karbonlu florokimyasal aplike edilmiştir. Bu işlemlerin farklı sektörlerde kullanılan farklı kimyasallardan koruma özelliklerine katkısı, su iticilik bitim işlemlerinin güç tutuşurluk üzerine etkisi ve yağ/su iticilik derecelerindeki değişim incelenmiştir. Ayrıca su iticilik bitim işlemlerinin az sayıda yıkamaya dayanıklı olduğu bilinmektedir. Bu tez kapsamında plazma (akrilik asit, oksijen, hava) ön işlemleri ile yıkama dayanımını artırmak amaçlanmaktadır.

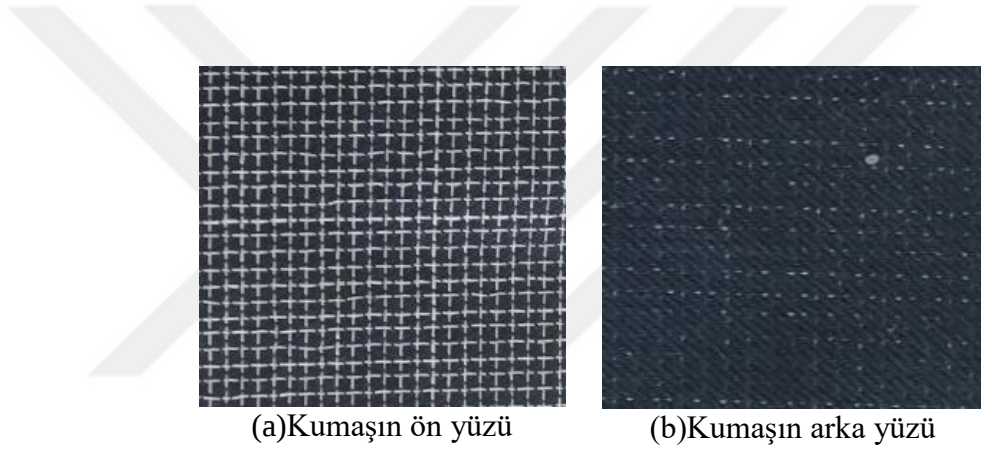
BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

2.1.1 Kullanılan Kumaş ve Özellikleri

Bu çalışmada yapısı itibarıyla güç tutuşur meta-aramid kumaş kullanılmıştır. Kumaş, Öztekt Tekstil Terbiye Tesisleri Sanayi ve Ticaret A.Ş. tarafından sağlanmıştır. Kumaşın ön ve arka yüzü Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Kumaşın ön ve arka yüzü (Kişisel arşiv, 2020)

Kullanılan meta-aramid kumaşın özellikleri Tablo 2.1.’de görülmektedir.

Tablo 2.1 Kullanılan kumaşın özellikleri

Kumaş gramajı(g/m ²)	242 g/m ²
Atkı sıklığı(atkı/cm)	32 çözgü/cm
Çözgü sıklığı(çözgü/cm)	32 atkı/cm
Atkı ve çözgü ipliklerinin numarası	Nm 62/2
Takviye ipliğinin numarası	Nm 38/2

2.1.2 Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada Meta-aramid kumaşa su ve yağ iticilik özelliklerin kazandırılması amacı ile farklı özelliklerde iticilik maddeleri aplike edilmiştir. Kullanılan su iticilik maddeleri ve yardımcı maddeler Tablo 2.2’de görülmektedir.

Tablo 2.2 Kullanılan su iticilik maddeleri

Kimyasalın adı	Kimyasalın yapısı
Forguard LM (Fourkim Tekstil Boya ve Kimya Ürünleri A.Ş.)	8 Karbonlu florokimyasal
Forguard 630 (Fourkim Tekstil Boya ve Kimya Ürünleri A.Ş.)	6 Karbonlu florokimyasal
Forfix MD. Conc. (Fourkim Tekstil Boya ve Kimya Ürünleri A.Ş.)	Çapraz bağlayıcı
Denova Coat (Denge Kimya ve Tekstil San. Tic. A.Ş.)	Silikon
DNG Repellink (Denge Kimya ve Tekstil San. Tic. A.Ş.)	Çapraz bağlayıcı
İzopropil alkol (Cas no: 67-63-0)	Penetrasyon artırıcı
Asetik asit (Cas no: 64-19-7)	Ph ayarı

EN ISO 6530 Sıvı kimyasal penetrasyon testinde kullanılan kimyasal maddeler ve konsantrasyonları EN ISO 14325’e göre seçilmiştir (Tablo 2.3).

Tablo 2.3 Sıvı kimyasal penetrasyon testinde kullanılan kimyasallar

Kimyasalın adı	Kütlece konsantrasyon
Bütan-1-ol	Seyreltilmemiş
Naoh	%10
Sülfürik asit	%30

2.1.3 Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan düzenek ve cihazlar tablo 2.4’te gösterilmektedir.

Tablo 2.4 Kullanılan cihazlar

Cihazlar	Modelleri
Hassas terazi	OHaus marka hassas terazi
Laboratuvar tipi fulard	Atac F-350 fulard
Etüv	Nüve KD 400 etüv
Ramöz	Rapid ramöz- H-TS-3
RF plazma	Diener Pico-RF plazma cihazı
Yıkama makinesi	Yıkama koşulları ayarlanabilen önden yüklemeli ev tipi çamaşır makinesi
Su iticilik test cihazı	Atlas su iticilik test cihazı
Limit oksijen indeks test cihazı	ASTM D2863’e göre yaptırılmıştır.
Dikey güç tutuşurluk test cihazı	TS EN ISO 15025’ e göre yaptırılmıştır.

2.2 Yöntem

Bu çalışmada kumaşlara öncelikle plazma işlemi uygulanmış ardından su iticilik maddelerinin aplikasyonları emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve sonrasında yıkama yapılarak performans testleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle uygulanan işlemlere göre kumaşlara verilen kodlar Tablo 2.5’te gösterilmektedir.

Tablo 2.5 İşlem kodları

Kumaş kodu	Sekiz karbonlu reçete (R1)	Altı karbonlu reçete (R2)	Silikon (R3)
İşlem görmemiş	UT	UT	UT
Akrilik asit plazma	APR1	APR2	APR3
Hava plazma	HPR1	HPR2	HPR3
Oksijen plazma	OPR1	OPR2	OPR3
Yıkama işlemi	YR1	YR2	YR3

Tablo 2.5 devamı

Akrilik plazma sonrası yıkama	APR1Y	APR2Y	APR3Y
Oksijen plazma sonrası yıkama	OPR1Y	OPR2Y	OPR3Y

İlk grup kumaşlara emdirme yöntemi ile altı karbonlu florokimyasal (R2), sekiz karbonlu florokimyasal (R1) ve silikon (R3) applike edilmiştir.

2.2.1 Plazma Ön İşlem

Plazma işlemi ön işlem olarak kumaşa uygulandığında, kumaşın hidrofilliğini artırarak bir sonraki aşamada gerekli kimyasal miktarını düşürmektedir (Ömeroğulları ve Kut, 2012; Shishoo; 2007). Bu sebeple plazma ön işleminin kumaşın hidrofilliğine ve yıkama dayanımına etkisini görebilmek için bir grup kumaşa akrilik, hava ve oksijen plazma işlemleri uygulanmıştır. Plazma işlemleri Diener RF-Pico cihazında gerçekleştirilmiştir ve Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Diener Pico-RF plazma cihazı (Kişisel arşiv, 2020)

Akrilik plazma işlemi için uygulanacak koşullara; 50W-5 Dk, 100W- 5Dk, 50W-10 Dk, 100W-10 Dk işlem koşullarının her biri meta-aramid kumaşa denenerek hidrofilliğin en çok arttığı koşullarda yapılmıştır. “Gıda taşıma bantlarında kullanılan kumaşlar ve polimerik kaplamalar arasındaki yapışma özelliğine plazma işlemlerinin etkisi” isimli yüksek lisans tezinde uygulanan tüm plazma işlemlerinde hidrofilliğin

en çok arttığı koşullar seçilerek oksijen ve hava plazma ön işlemi uygulanmıştır. Akrilik asit, hava ve oksijen plazmalar için kullanılan işlem koşulları Tablo 2.6’da görülmektedir (Sarı, 2016).

Tablo 2.6 Plazma işlem koşulları

Kullanılan gaz veya monomer	İşlem gücü	İşlem süresi
Akrilik asit	50 W	5 dakika
Hava	80 W	30 dakika
Oksijen	80 W	30 dakika

2.2.2 Su İticilik Bitim İşlemi

Bir grup kumaşa direk su iticilik maddeleri laboratuvar tipi fulard ile applike edilirken, diğer gruba ise plazma ön işlemi sonrasında su iticilik maddeleri applike edilmiştir. Bu şekilde plazma ön işlemi uygulanan ve uygulanmayan kumaşlar arasındaki fark incelenmektedir. Kullanılan fulard Şekil 2.3’de gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Laboratuvar tipi fulard (Kişisel arşiv, 2020)

Su iticilik için üç farklı reçete kullanılmıştır ve reçeteler Tablo 2.7’de gösterilmektedir.

Tablo 2.7 Kullanılan reçeteler

Reçete	Kullanılan kimyasallar	İşlem koşulları
Reçete 1	150 g/l Forguard LM 30 g/l Forfix MD Conc.	Etüvde 130°C de kurutma, ramözde 180°C’de 5 dakika kondenzasyon yapılır.
Reçete 2	150 g/l Forguard 630 30 g/l Forfix MD Conc.	Etüvde 130 °C’ de kurutma, ramözde 180°’de 5 dakika kondenzasyon yapılır.
Reçete 3	150 g/l Denova Coat 15g/l DNG Repellink 5g/l izopropil alkol	Etüvde130°C’de kurutma, ramözde 180°C’de 2 dakika kondenzasyon yapılır.

2.2.3 Yıkamalar

Plazmalı ve plazmasız su iticilik maddeleri aplike edilmiş kumaşların bir yıkama sonrası özelliklerinde oluşan değişim incelenmiştir. Yıkama işlemi fosfatsız Ece A deterjan kullanılarak 40°C yapılmıştır.

2.3 Değerlendirmede Kullanılan Testler ve Analiz Yöntemleri

Kumaşın özelliklerindeki değişimler için su iticilik, yağ iticilik, LOI, dikey güç tutuşurluk, sıvı kimyasal penetrasyon testleri uygulanmıştır. Silikon ve altı karbonlu florokimyasal aplike edilen kumaşların fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi analizi ve silikon aplikasyonu yapılan kumaşlara diferansiyel termal-termogravimetrik analizi yapılmıştır.

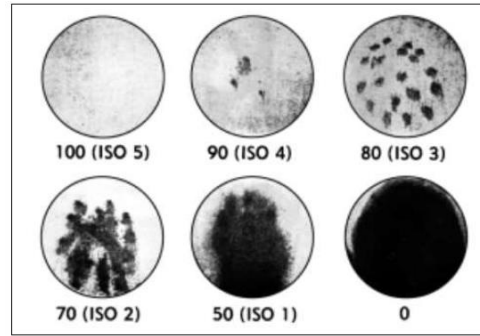
2.3.1 Su İticilik Testi (Sprey test)

Numune önce kırıksıklık olmayacak şekilde kasmağa yerleştirilir. Kasmağın 45° eğimli su iticilik test cihazına yerleştirilir ve 250 ml saf su akış süresi 25-30 sn olacak şekilde dökülür (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Su iticilik test cihazı (Kişisel arşiv, 2020)

Sprey durduktan sonra numune kasnakla beraber çıkartılır ve katı bir nesneye hafifçe vurulur. Daha sonra kasnak 180° döndürülür ve tekrar aynı şekilde katı bir nesneye tekrar vurulur. Numune hala kasnaktayken su iticilik derecesi sprej test standart değerlerine göre yorumlanır. Standart test değerleri ölçeğine göre en kötü değer “0” iken en iyi değer “5” olarak derecelendirilir (TS EN ISO 4920, 2013). Sprej test değerlendirme skalası Şekil 2.5’de gösterilmektedir.



Şekil 2.5 Sprej test değerlendirme skalası (TS EN 4920)

2.3.2 Yağ İticilik Testi

Farklı yüzey gerilimlerine sahip bir dizi hidrokarbondan oluşan standart test sıvısı damlaları, kumaş yüzeyine damlatılır ve 30 sn boyunca ıslanması gözlemlenir. Sıvının kumaşa nüfuz etmemesi ya da ıslanmaması durumunda, bir sonraki yüksek numaralı test sıvısı kumaş üzerine damlatılır ve tekrar gözlemlenir. Bu şekilde kumaş

yüzeyini ıslatmayan en yüksek numaralı test sıvısına kadar devam edilir ve yağ iticilik derecesi bu sıvının numarasıdır. En kötü yağ iticilik derecesi 0, en yüksek yağ iticilik derecesi 8'dir (AATCC118, 2013). Yağ iticilik kimyasalları Tablo 2.8'de gösterilmektedir.

Tablo 2.8 Yağ iticilik kimyasalları

Yağ iticilik derecesi	Kimyasallar
0	-
1	Kaydol
2	65:35 Hacim oranında kaydol: n-heksadeksan
3	n-heksadeksan
4	n-tetradekan
5	n-dodekan
6	n-dekan
7	n-oktan
8	n-heptan

Kaydol sıvısından başlanarak her sıvı beş damla olacak şekilde uygulanır. Bu damlalardan üçü veya daha fazlası yüksek temas açısına sahipse test geçilmiş olur(A). Eğer beş damladan üçü veya daha fazlasında kısmi olarak karar görülürse sınırdan bir geçiş olur(B). Bu durumda test sıvısı en yakın 0.5 değeri ile ifade edilir. Şekil 2.6'da yağ iticilik değerlendirme skalası görülmektedir.



Şekil 2.6 Yağ iticilik değerlendirme skalası (Ertürk, 2010)

2.3.3 Sınırlayıcı Oksijen İndeks Testi (LOI)

Bu standart, belirtilen test koşulları altında dikey test numunelerinin yanmasını destekleyecek azot ile karışım halinde bulunan minimum oksijen hacmini belirlemek için kullanılmaktadır. Test sonuçları oksijen endeksi (LOI) değerleri olarak tanımlanır.

Bir test numunesinin ucu yakılarak oksijenin başlangıç konsantrasyonuna karar verilir. Daha sonra numune şeffaf bir bacadan yukarı doğru akan oksijen ve azot karışımında dikey olarak duracak şekilde yerleştirilir ve tespit edilen konsantrasyona ayarlanır. Numune üstten 30 sn yakılmaya başlanır ve yanmazsa bir üst oksijen değerine ayarlanır. Bu şekilde farklı hacim oksijen oranında bir dizi numune test edilerek limit oksijen indeksi bulunur (ASTM D2863, 2019). Limit oksijen indeksi test cihazı şekil 2.7’de gösterilmektedir.



Şekil 2.7 Limit oksijen indeksi test cihazı (Kişisel arşiv, 2020)

2.3.4 Dikey Güç Tutuşurluk Testi

3 Atkı ve 3 çözgü yönünde deney numunesi hazırlanır. Hazırlanan numuneler şekil 2.8’de görüldüğü gibi çerçeveye yerleştirilir.



Şekil 2.8 Dikey güç tutuşurluk test cihazı (Kişisel arşiv, 2020)

Alev boyu yatayda 2,5 cm olarak ayarlanır ve kararlı hale gelmesi için 2 dakika kondisyonlanır. Daha sonra brülör yatay konuma getirilerek numuneye 10 sn boyunca uygulanır. Sonrasında her numune için aşağıdaki sorular cevaplanarak yanma davranışı gözlemlenir (TS EN ISO 15025, 2017).

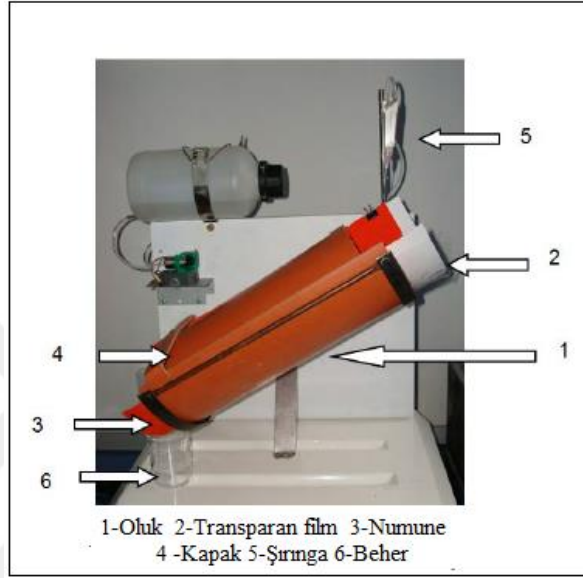
- a) Alev numunenin üst veya yan kenarlardan birine ulaşması
- b) Alev uzaklaştıktan sonra yanma süresi (s)
- c) Alevli yanma ile zarar görmemiş alana için için yanmanın ulaşması
- d) İçin için yanma süresi
- e) Kalıntı oluşumu
- f) Kalıntının filtre kağıdını tutuşturması
- g) Delik oluşumu

2.3.5 Sıvı Kimyasal Penetrasyon Testi

Bu standart, özellikle düşük uçuculuğa sahip sıvı kimyasal maddelere karşı koruyucu giyecek malzemelerinde penetrasyon, absorpsiyon ve iticilik indislerini ölçmek için kullanılan bir deney yöntemini tanımlanmaktadır.

Saydam film, filtre kağıdı ve numune hassas terazide tartılır. 45° Eğimli oluk üzerine saydam film, filtre kağıdı, numune sırayla yerleştirilir ve kısıkaçlarla sabitlenir. Oluğun altına uygun boyutlarda bir beher yerleştirilir ve deney sıvısı 10

ml/sn hızla kumaş üzerine püskürtülür. Kimyasal ve sıvının temasını arttırmak için kapak kapatılır. 50 sn bekledikten sonra beher içindeki biriken sıvı, saydam film, filtre kağıdı ve numune tekrar tartılarak ağırlıkları kaydedilir. Penetrasyon, iticilik ve indisleri hesaplanır (TS EN ISO 6530, 2008). Sıvı kimyasal penetrasyon deney düzeneği Şekil 2.9’da gösterilmektedir.



Şekil 2.9 Sıvı kimyasal penetrasyon test düzeneği (Nalboc ve diğer., bt)

a) Penetrasyon indisi (IP) için (TS EN ISO 6530, 2008) kullanılan denklem:

$$I_p = (M_p/M_t) \times 100 \quad (2.1)$$

Burada;

M_p : Süzgeç kâğıdı/film birleşiminde toplanan deney sıvısının g cinsinden kütlesi,

M_t : Deney parçasına boşaltılan deney sıvısının g cinsinden kütlesidir.

b) Geçirmezlik indisi (IR) için kullanılan denklem:

$$I_R = (M_r/M_t) \times 100 \quad (2.2)$$

Burada;

M_r : Beherde toplanan deney sıvısının g cinsinden kütlesi,

M_t : Deney parçasına boşaltılan deney sıvısının g cinsinden kütlesidir.

c) Absorpsiyon indisi (I_A) için kullanılan denklem:

$$I_A = (M_a/M_t) \times 100 \quad (2.3)$$

Burada;

Ma : Deneye tabi tutulan malzeme tarafından absorplanan deney sıvısının g cinsinden kütlesi,

Mt : Deney parçasına boşaltılan deney sıvısının g cinsinden kütlesidir.

2.3.6 FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi) Analizi

Kumaşın yüzey karakterizasyonu (fonksiyonel gruplar, bağların durumu ve bağlanma yerleri vb.) için FTIR analizi thermo scientific NICOLET iS10 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Spektrum aralığı $400-4000\text{ cm}^{-1}$ 'dir.

2.3.7 DTA-TGA (Diferansiyel termal Analiz ve Termogravimetrik Analiz)

DTA-TGA analizi ile kumaşta meydana termal değişim Perkin Elmer STA 6000 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analiz $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ sıcaklık artış hızı ile oda sıcaklığı- 1000°C aralığında azot ortamında gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL SONUÇLAR

Su iticilik, yağ iticilik, sınırlayıcı oksijen indeksi, dikey güç tutuşurluk testleri, FTIR analizleri sonrası elde edilen sonuçlar yıkama öncesi ve sonrası olarak ikiye ayrılmıştır. TGA-DTA analizi sonrası elde edilen sonuçlar bölüm sonunda toplu olarak verilmiştir.

3.1 Yıkama Öncesi Sonuçlar

3.1.1 Su ve Yağ İticilik

İşlem görmemiş (UT) ve aplikasyon yapılmış (R1, R2, R3) kumaşların test sonuçları Tablo 3.1’de görülmektedir. Su iticilik test sonuçları değerlendirildiğinde hem altı hem de sekiz karbonlu florokimyasal ile işlem görmüş kumaşların su iticilik değerleri sıfırdan maksimum değer olan beşe yükselmiştir. Silikon ile işlem görmüş kumaşların su iticilik değerleri ise sıfırdan ikiye yükselmiştir. Florokarbonlar ile işlem gören kumaşların yağ iticilik değerleri sıfırdan 5,5’e yükselirken, silikon ile işlem gören kumaşların yağ iticilik değeri en kötü değer olan sıfırda kalmıştır.

Tablo 3.1 Florokarbon ve silikon applike edilen kumaşların test sonuçları

Numune kodu	Su iticilik (en iyi 5- en kötü 0)	Yağ iticilik (en iyi 8-en kötü 0)
UT	0	0
R1	5	5,5
R2	5	5,5
R3	2	0

Örneklere gaz/monomer türünün etkisini araştırmak için hava, oksijen ve akrilik asit ile plazma işlemleri yapıldıktan sonra gerçekleştirilen aplikasyonlara ait sonuçlar Tablo 3.2’de görülmektedir. Plazma işlemleri sonrasında florokimyasalların applike edildiği kumaşların test sonuçları incelendiğinde akrilik asit, hava ve oksijen plazma işlemlerinin hepsinde su iticilik değerinin maksimum değerini koruduğu ve yağ iticilik sonuçlarının ise plazma yapılmamış olanlara göre daha da iyileştiği görülmektedir. Plazma işlemleri sonrası silikon applike edilen kumaşların su iticilik

değerleri ikiden en yüksek değer olan beşe yükselmiştir. Silikon aplike edilen kumaşların yağ iticilik değerlerinde ise değişim olmamış ve en kötü değer olan sıfırda kalmıştır. Delik oluşumu görülmesi nedeniyle su ve yağ iticilik değerleri açısından da diğer plazmalardan farklı olmadığı için hava plazma deneylerine devam etmeme kararı verilmiştir. Bu nedenle R3 aplikasyonlarında hava plazması örnekleri bulunmamaktadır.

Tablo 3.2 Plazma işlemi görmüş kumaşların su ve yağ iticilik sonuçları

Numune kodu	Su iticilik	Yağ iticilik
APR1	5	6
APR2	5	6
APR3	5	0
OPR1	5	6
OPR2	5	6
OPR3	5	0
HPR1	5	6
HPR2	5	6

3.1.2 Alev Yayılma Testi

R1, R2 ve R3 aplike edilen kumaşların dikey güç tutuşurluk test sonuçları Tablo 3.3'te verilmektedir. Buna göre değerlendirilen parametrelerin hiçbirinde kötü sonuç elde edilmediği görülmektedir.

Tablo 3.3 Plazma işlemi görmemiş kumaşların test sonuçları

Numune kodu	A	B	C	D	E	F	G
UT	X	X	X	X	X	X	X
R1	X	X	X	X	X	X	X
R2	X	X	X	X	X	X	X
R3	X	X	X	X	X	X	X

- A. Alevin numunenin üst veya yan kenarlarından herhangi birine ulaşması
- B. Alev uzaklaştıktan sonra yanma süresi (s)
- C. Alevli yanma ile zarar görmüş alana için için yanmanın ulaşması
- D. İçin için yanma süresi
- E. Kalıntı oluşumu
- F. Kalıntının fitre kağıdını tutuşturması
- G. Delik oluşumu

Plazma işlemi sonrasında yapılan aplikasyonların sonucunda elde edilen performanslar Tablo 3.4'te görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, aplikasyon yapılan çoğu kumaşta delik oluşumu görülmektedir. Bununla birlikte oksijen plazma ön işlemi yapıldıktan sonra altı karbonlu florokimyasal applike edilen kumaşın (OPR2) altı numunesinin hiçbirinde delik oluşumu görülmemiştir. Ayrıca akrilik asit plazma işlemi sonrası silikon uygulanan kumaşın (APR3) altı numunesinde de hiç delik oluşumu görülmemiştir.

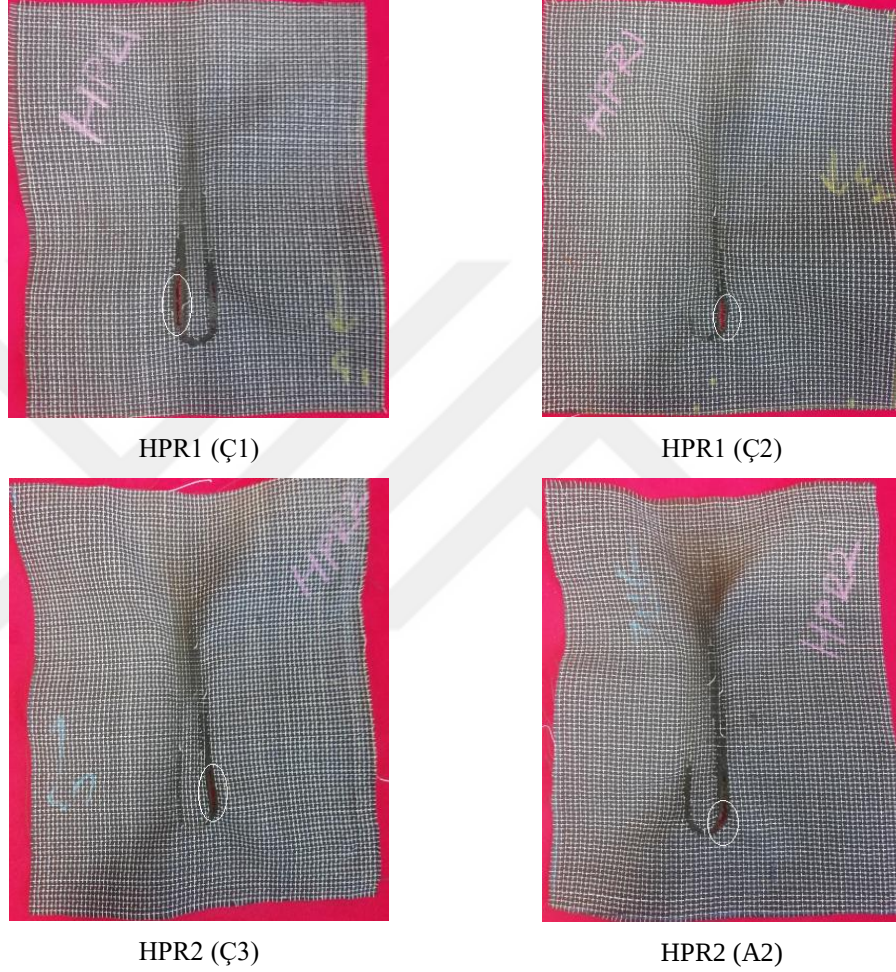
Tablo 3.4 Plazma işlemi görmüş kumaşların alev yayılma test sonuçları

Numune kodu	A	B	C	D	E	F	G
APR1	X	X	X	X	X	X	Var
APR2	X	X	X	X	X	X	Var
APR3	X	X	X	X	X	X	X
OPR1	X	X	X	X	X	X	Var
OPR2	X	X	X	X	X	X	X
OPR3	X	X	X	X	X	X	Var
HPR1	X	X	X	X	X	X	Var
HPR2	X	X	X	X	X	X	Var

- A. Alevin numunenin üst veya yan kenarlarından herhangi birine ulaşması
- B. Alev uzaklaştıktan sonra yanma süresi (s)
- C. Alevli yanma ile zarar görmüş alana için için yanmanın ulaşması
- D. İçin için yanma süresi

- E. Kalıntı oluşumu
- F. Kalıntının fitre kağıdını tutuşturması
- G. Delik oluşumu

Hava plazma sonrasında altı ve sekiz karbonlu florokimyasal applike edilen kumaş örneklerinin altı tekrar numunesinin beşinde delik oluşumu görülmüştür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 HPR1 ve HPR2 alev yayılma test sonuçları (Kişisel arşiv, 2020)

3.1.3 Sınırlayıcı oksijen indeks testi

Florokimyasallar ve silikonun aplikasyonu sonrası LOI test sonuçları Tablo 3.5’te verilmektedir. Altı ve sekiz karbonlu kimyasalların applike edildiği kumaşlarda, işlem görmemiş kumaşın sınırlayıcı oksijen indeksi değerine göre %0,7 azalma olduğu görülmektedir. Silikon applike edilen kumaşın LOI değerinde işlem görmemiş kumaşa göre %2,9 azalma olmuştur. Bu azalmanın florokimyasallar ile kıyaslandığında çok

daha fazla olduğu görülmektedir ve azalmaya rağmen silikon applike edilen kumaş güç tutuşur özelliğini korumaktadır.

Tablo 3.5 Plazma işlemi görmemiş kumaşların LOI sonuçları

Numune	LOI(%)
UT	29,9
R1	29,2
R2	29,2
R3	27,0

Tablo 3.6 incelendiğinde plazma sonrası yapılan aplikasyonlarda ise LOI değerlerinde % 0,7 azalma olmasına rağmen, plazma yapılmış ve florokarbon emdirilmiş kumaşların güç tutuşur özelliklerini hala koruduğu görülmektedir. Plazma sonrası silikon aplikasyonu yapılmış kumaşların LOI değerlerinde değişiklik olmamıştır. Akrilik ve oksijen plazma ön işlemi yapılmış kumaşların LOI değerleri arasında bir fark görülmemiştir.

Tablo 3.6 Plazma işlemi görmüş kumaşların LOI sonuçları

Numune kodu	LOI(%)
APR1	28,5
APR2	28,5
APR3	27,0
OPR1	28,5
OPR2	28,5
OPR3	27,0
HPR1	28,5
HPR2	29,2

3.1.4 Sıvı Kimyasal Penetrasyon

İşlem görmemiş ve aplikasyon yapılmış kumaşların sıvı penetrasyon test sonuçları Tablo 3.7’de verilmektedir. Kumaşın sıvı kimyasal sıçramalara karşı koruyucu kabul edilmesi için EN ISO 14325 standardında belirtilen tüm test sıvılarında penetrasyon

indisi <10, iticilik indisi >70 olması gerekmektedir (EN ISO 14325, 2018). İşlem görmemiş kumaşın sonuçları incelendiğinde sülfürik asit, bütanol ve sodyum hidroksit deney sıvılarının tümünde sıvı kimyasal penetrasyonuna karşı korumanın yeterli olmadığı görülmektedir. R1 ve R2 aplike edilmiş kumaşların tüm deney sıvılarında düşük penetrasyon ve iticilik indislerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Silikon aplike edilen kumaşların penetrasyon indisleri florokarbon aplike edilen kumaşlara göre oldukça yüksekken, iticilik indisleri oldukça düşüktür. Silikon aplikasyonu yapılan kumaşların bütanol sıvısında iticilik indisleri geçer düzeyde değildir. Ayrıca silikon aplike edilen kumaşların, işlem görmemiş kumaşlara göre iticilik indislerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Aplikasyon yapılmış kumaşların en düşük iticilik değerlerin bütanol sıvısındadır.

Tablo 3.7 Plazma işlemi görmemiş kumaşların sıvı penetrasyon sonuçları

	Sülfürik asit		Bütanol		Sodyum hidroksit	
	P	R	P	R	P	R
UT	15,92%	39,32%	14,09%	18,47%	43,00%	9,76%
R1	2,76%	90,09%	5,95%	81,04%	1,81%	91,69%
R2	2,52%	89,50%	4,98%	80,30%	2,08%	94,60%
R3	13,81%	47,20%	12,76%	21,39%	41,01%	10,21%

Penetrasyon indisi (P)

İticilik indisi (R)

Aplikasyon yapılmış ve kontrol grubu kumaşların tüm sonuçları incelendiğinde iticilik değerleri en yüksek olan kumaşlar altı ve sekiz karbonlu florokimyasalların aplike edildiği kumaşlar olduğu görülmektedir. Ayrıca silikon aplike edilmiş kumaşların özellikle bütanol kimyasalında iticilik indisi çok düşüktür.

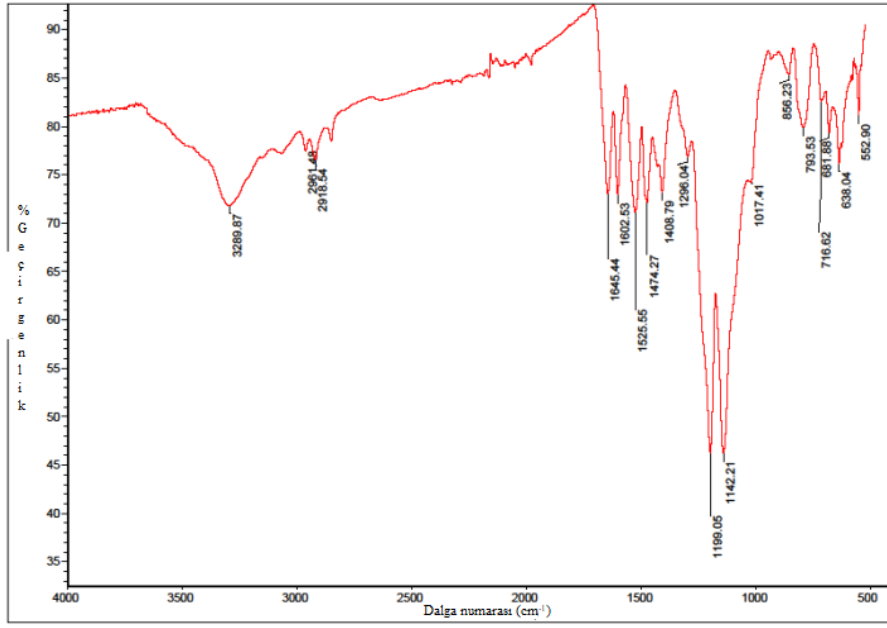
Tablo 3.8 Plazma işlemi görmüş kumaşların sıvı penetrasyon sonuçları

	Sülfürik asit		Bütanol		Sodyum hidroksit	
	P	R	P	R	P	R
APR1	1,38%	92,61%	3,65%	80,07%	1,26%	94,94%
APR2	1,06%	96,91%	7,41%	75,82%	0,72	98,37%
APR3	3,82%	84,89%	12,52%	19,81%	8,04%	89,34%
OPR1	1,30%	92,77%	3,77%	81,29%	0,54%	96,30%
OPR2	0,32%	97,64%	6,32%	70,35%	1,45%	96,03%
OPR3	0,65%	93,66%	14,95%	19,68%	0,36%	98,37%

APR1(sekiz karbonlu) ve APR2 (altı karbonlu) kıyaslandığında ise sodyum hidroksit ve sülfürik asit sıvılarında APR2'nin iticiliği daha iyidir. OPR1 kumaşların tüm sıvılarda iticilik değerleri R1 kumaşlara göre daha yüksektir. Aynı akrilik plazmada olduğu gibi OPR2 kumaşlar sodyum hidroksit ve sülfürik asit deney sıvılarında OPR1'e yakın iticilik değerlerine sahiptir. Bütanolde ise OPR1 ve APR1 (sekiz karbonlu) kumaşlarının daha iyi iticilik özelliği gösterdiği görülmektedir. Bunun nedeninin sekiz karbonlu florokimyasalların yağ iticilik performansının altı karbonlu florokimyasalların yağ iticilik performansına göre bazı kumaşlarda yaklaşık bir birim yüksek olabilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ertürk, 2010). APR3 ve OPR3 kumaşın bütanol dışındaki sıvılarda iticiliği oldukça iyileşmiştir. Plazma ön işlemi yapılmış kumaşlar içinde tüm deney sıvılarında geçer düzeyde olan APR1, APR2, OPR1 ve OPR2 kumaşlarıdır.

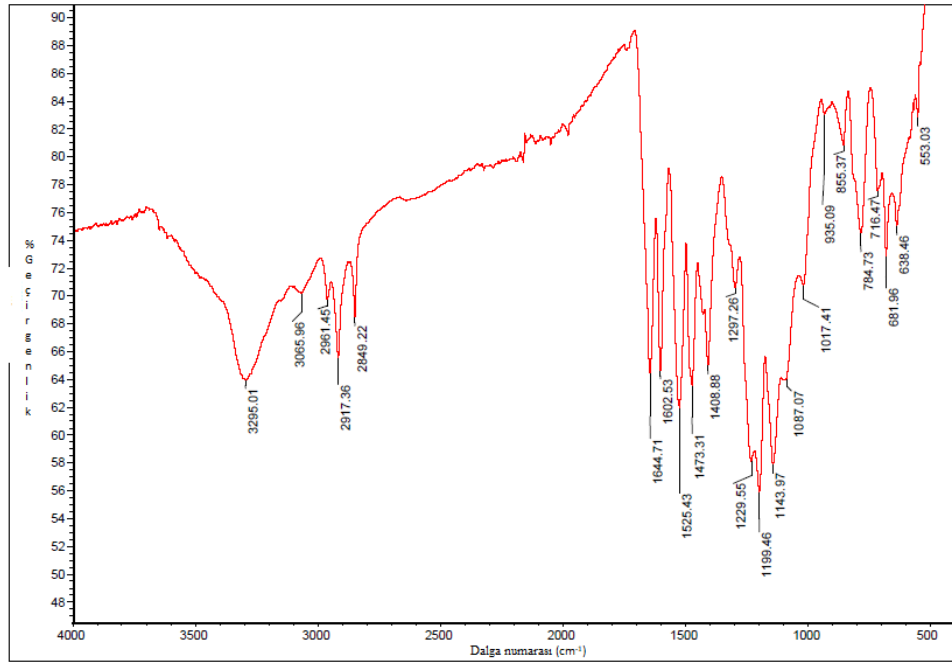
3.1.5 FTIR (Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektrofotometresi) Analizi

Kontrol kumaş (UT), R2, R3, APR2 VE APR3 kumaşların FTIR analizinin sonuçları Şekil 3.2 - 3.6'de verilmiştir. Ayrıca yıkama öncesi kumaşların FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 3.7' de verilmiştir.

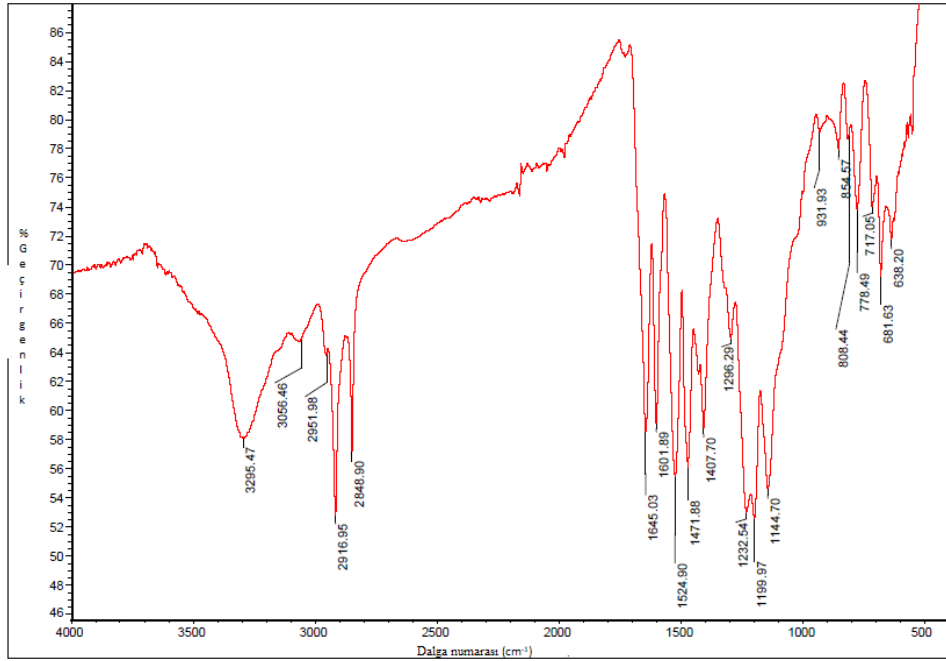


Şekil 3.2 İşlem görmemiş kumaşın FTIR spektrumu

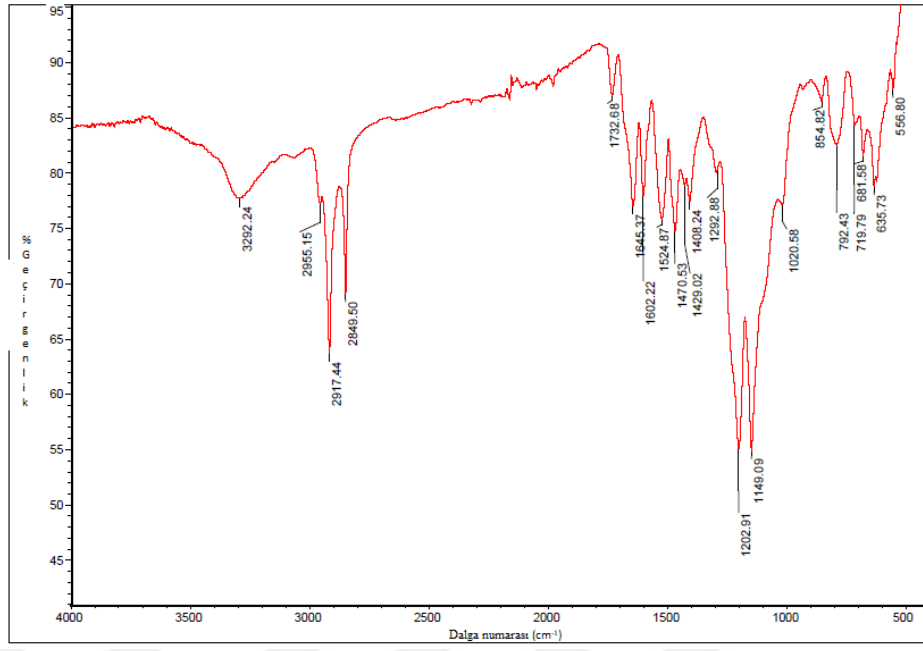
İşlem görmemiş kumaşın FTIR spektrumu incelendiğinde karakteristik meta-aramid piklerini taşıdığı görülmektedir. Bu pikler, $681,88 \text{ cm}^{-1}$ aromatik halkaya ait C-H düzlem dışı-bükülme, $716,62 \text{ cm}^{-1}$ 'de N-H düzlem dışı-bükülme, $793,53 \text{ cm}^{-1}$ 'de yine aromatik halkaya ait C-H düzlem dışı bükülme $1296,04 \text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-N gerilmesi, $1525,55 \text{ cm}^{-1}$ N-H düzlem-içi bükülme, C-C gerilmesi, N-H bükülme, C-N'in C-N-H ile çift modlu gerilmesi, $1602,53 \text{ cm}^{-1}$ 'de halkada C=C gerilmesi, $1645,44 \text{ cm}^{-1}$ 'de C=O gerilmesi (karbonil grubu), C-N gerilmesi ve $3289,87 \text{ cm}^{-1}$ O-H ve N-H gerilmesi titreşimleri elde edilmiştir. Bunların yanında $1199,05 \text{ cm}^{-1}$ ve $1142,21 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H düzlem içi bükülme titreşimini ve de $2918,54 \text{ cm}^{-1}$ ve $2911,48 \text{ cm}^{-1}$ pikleri de sırasıyla $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gerilme titreşimlerini göstermektedir (Nejman ve diğer, 2020; Sa ve diğer., 2014; Xu ve diğer., 2020; Banghegyi, bt).



Şekil 3.3 R2 kumaşın FTIR spektrumu



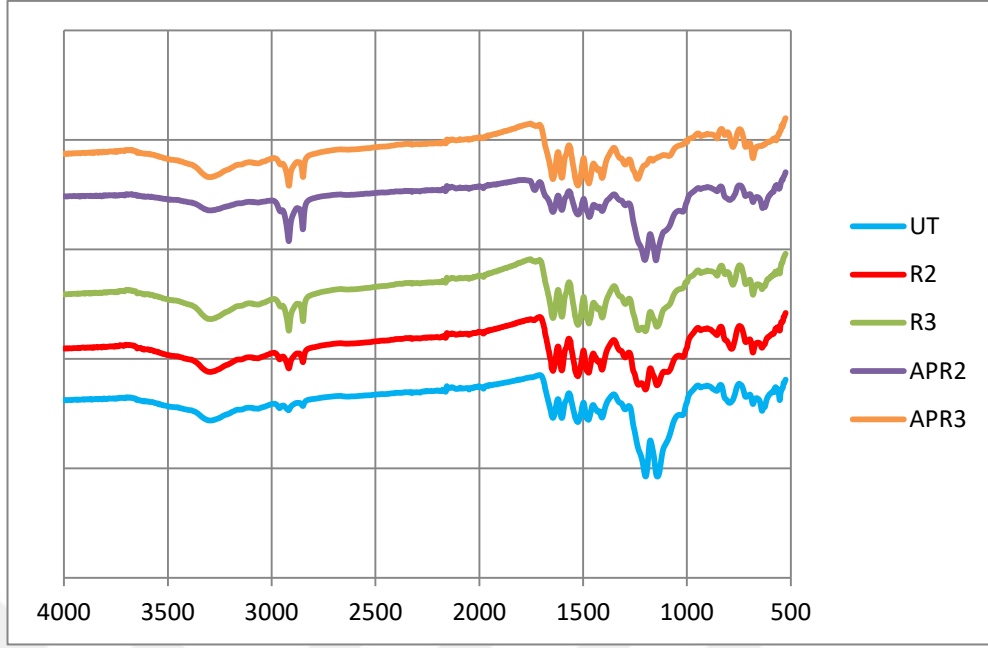
Şekil 3.4 R3 kumaşın FTIR spektrumu



Şekil 3.5 APR2 kumaşın FTIR spektrumu



Şekil 3.6 APR3 kumaşın FTIR spektrumu



Şekil 3.7 Yıkama öncesi kumaşların karşılaştırmalı FTIR spektrumları

R2 ve APR2 kodlu kumaşların sırasıyla, 6 karbonlu florokarbonlarla ve akrilik asit plazması sonrası 6 karbonlu florokarbonlarla işlem görmüş kumaşlardır. Şekil 3.3' te sol sütunda bulunan spektrumlar incelendiğinde alifatik florokarbon bileşiklerine ait C-F gerilimlerinin literatürde belirtildiği gibi $1000-1400\text{ cm}^{-1}$ olduğu görülmektedir.

R2 spektrumunda 1087 ve 1230 cm^{-1} iki pik olduğu görülmektedir. Ayrıca 2900 cm^{-1} CH_3 ve CH_2 gerilme titreşimlerinin R2 ve APR2 örneklerinde belirgin derecede artmış olduğu görülmektedir. Plazma işlemi sonrası piklerin daha kuvvetli olduğu görülmektedir. Bunun da akrilik asit plazma işleminin aplikasyonun etkisini artırıcı rolünü gösterdiği düşünülmektedir (Banghegyi, bt; Li ve diğer., 2019; Malshe ve diğer., 2013; Xu ve diğer., 2020). APR2 örneğinde 1230 cm^{-1} civarındaki C-F piki yokmuş gibi görülmekle birlikte, C-H bağlarına ait 1199 cm^{-1} de elde edilen pikin de 1202 cm^{-1} 'ye kayması ve genişlemesi dolayısıyla C-F pikinin bu pik ile giriştiği düşünülmektedir. Bunların dışında florokarbonlu işlemler sonunda, UT'den farklı olarak 1730 cm^{-1} de bir pik oluşumu da görülmektedir. Bu pik plazma işleminin ardından uygulanan florokarbon işleminin ardından kuvvetlenmiştir. Bu bağ ester grubu içerisindeki C=O bağına işaret etmektedir ve literatürde florokarbonlu işlem için kullanılan çapraz bağlayıcıdan geldiği belirtilmektedir. Plazma işleminin

ardından pikin artma nedeninin plazmanın kumaşa bağlanan çapraz bağlayıcı miktarını artırmış olduğu düşünülmektedir (Malshe ve diğer., 2013).

R3 ve APR3 kodlu kumaşlar silikonlu su iticilik maddesi ve akrilik asit plazma sonrası silikonlu su iticilik maddesi ile işlem görmüş kumaşlardır. Şekil 3.3' te sağ sütunlarda görülen spektrumlar incelendiğinde silikonun yapıda bulunduğunu gösteren pikler ve UT spektrumuna göre değişimler görülmektedir. Silikonlu su iticilik maddesi applike edilen kumaşta (R3), $778,49\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan güçlü yeni pikin siloksan bileşiklerinden gelen Si-CH₃ titreşimlerine ait pik olduğu anlaşılmaktadır. Aynı zamanda $1232,54\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan pik de Si-CH₃ ve Si-CH₂ bağlarına ait olabilir. Si-O-Si bağına ait kanıtın ise 1144 cm^{-1} altında oluşan omuz olduğu düşünülmektedir. Çünkü siloksanlar $1000-1130\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kuvvetli bantlar vermektedir. Akrilik ait plazma sonrası silikonlu su iticilik maddesi applike edilen kumaşta ise yine 778 cm^{-1} ' de Si-C bağına ilişkin pik korunmuştur. Diğer pikin de (Si-CH₃ ve Si-CH₂ bağlarına ait) 1237 cm^{-1} 'de ve kuvvetli bir şekilde hatta UT kumaşta görülen C-H piklerinden çok daha kuvvetli bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. Ayrıca R3 spekturumunda omuz olarak görülen Si-O-Si bağına ait pikin belirginleşerek 1078 cm^{-1} ' de pik olarak yer aldığı görülmektedir. Bunlar da akrilik asit plazma ön işlemi sayesinde, silikonlu su iticilik etkisinin arttığının göstergeleridir (Launer ve Arkles, 2013; Li ve diğer., 2019; Muthu, 2015, Kilic ve Cireli Aksit, Xu ve diğer., 2020).

Bunların yanında 2900 cm^{-1} civarındaki CH₃, CH₂ gerilme titreşimlerinin hem R3 hem de APR3 örneklerinde yanındaki pikleri geri de bırakacak kadar belirgin derece de artmış olması da kumaşta elde edilen hidrofob-su itici karaktere işaret etmektedir (Banghegyi, bt; Li ve diğer., 2019; Xu ve diğer, 2020).

3.2 Yıkama Sonrası Sonuçlar

3.2.1 Su ve Yağ İticilik Test Sonuçları

Tablo 3.9’da yıkama sonrası işlem görmemiş ve iticilik kimyasalları ile işlem yapılmış kumaşların sülfürik asit, sodyum hidroksit ve bütanol penetrasyon ve iticilik indisleri verilmektedir. Yıkama yapılmamış altı ve sekiz karbonlu florokimyasalların applike edildiği kumaşlardan elde edilen su iticilik değerleri maksimum değerindeyken, yıkama sonrası da bu değerleri koruduğu görülmektedir. Silikon applike edilen kumaşlarda yıkama sonrasında ise su iticilik değerinde azalma (2’den 0’a) görülmüştür. Sekiz karbonlu florokimyasal uygulaması sonrası yıkanan kumaşların (YR1) yağ iticilik değerlerinde daha az (5,5’ten 4’e) ve altı karbonlu florokimyasal applike edilmiş kumaşlarda (YR2) daha fazla (5,5’ten 3’e) düşüş olmuştur. Ayrıca silikon applike edilen kumaşların yıkama sonrası yağ iticilik derecesi en kötü değer olan sıfırda kalmıştır.

Tablo 3.9 Plazma işlemi görmemiş kumaşların su ve yağ iticilik sonuçları

Numune kodu	Su iticilik değeri	Yağ iticilik değeri
YR1	5	4
YR2	5	3
YR3	0	0

Tablo 3.10’da plazma ön işlemi görmüş ve uygulama yapılmış kumaşların yıkama sonrası su ve yağ iticilik değerleri görülmektedir. APR1, OPR1, APR2 VE OPR2 kumaşların yıkanması sonrası su iticilik değerleri maksimum olan değerlerini koruduğu görülmektedir. APR3 ve OPR3 kumaşların yıkama sonrası su iticilik değerleri (5’den 3’e) düşmüştür.

APR1 kumaşların yıkama sonrası yağ iticilik özelliğini oldukça iyi düzeyde koruduğu (6’dan 5’e) görülmektedir. Yıkama sonrası akrilik asit plazma işlemi görmüş kumaşta elde edilen değer, neredeyse işlem görmemiş kumaşın sekiz karbonlu florokimyasal uygulaması sonrası (R1) yağ iticilik özelliği kadardır. APR2 kumaşlarda yıkama sonrası yağ iticilik değeri (6’dan 3’e) düşmüştür. APR3

kumaşların yıkama işlemi sonrası yağ iticilik değeri değişmemiştir.

OPR1 kumaşların yıkama sonrası yağ iticilik değeri (6'dan 3'e) düştüğü ve APR1Y (6'dan 5'e) ile aralarında iki birim fark olduğu görülmektedir. Oksijen plazma sonrası altı karbonlu florokimyasal applike edilen kumaşların yıkandıktan sonra yağ iticilik derecesi (6'dan 4) düşmüştür. APR2 ve OPR2 kumaşların yıkanması sonrası ilk defa oksijen plazma uygulanan kumaşın yağ iticilik değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. OPR3 kumaşın yıkama sonrası yağ iticilik derecesi akrilik plazmada olduğu gibi değişmemiştir.

Tablo 3.10 Plazma işlemi görmüş kumaşların su ve yağ iticilik sonuçları

Numune kodu	Su iticilik değeri	Yağ iticilik değeri
APR1Y	5	5
APR2Y	5	3
APR3Y	3	0
OPR1Y	5	3
OPR2Y	5	4
OPR3Y	3	0

3.2.2 Alev Yayılma Test Sonuçları

Su iticilik maddelerinin aplikasyonu sonrası yıkama yapılan kumaşların alev yayılma test sonuçları Tablo 3.11'de verilmektedir. Yıkama sonrası yapılan güç tutuşurluk testlerinde sekiz karbonlu florokimyasal ile işlem gören kumaşta (YR1) delik oluşumu görülürken, diğer kumaşlarda delik oluşumu görülmemiştir.

Tablo 3.11 Plazma işlemi görmemiş kumaşların alev yayılma sonuçları

Numune kodu	A	B	C	D	E	F	G
YR1	X	X	X	X	X	X	Var
YR2	X	X	X	X	X	X	X
YR3	X	X	X	X	X	X	X

- A. Alevin numunenin üst veya yan kenarlarından herhangi birine ulaşması
 B. Alev uzaklaştıktan sonra yanma süresi (s)
 C. Alevli yanma ile zarar görmüş alana için için yanmanın ulaşması
 D. İçin için yanma süresi
 E. Kalıntı oluşumu
 F. Kalıntının fitre kağıdını tutuşturması
 G. Delik oluşumu

Plazma işlemi uygulanmadan sadece 8 karbonlu florokimyasal ile işlem gören kumaşta (YR1) delik oluşurken, Tablo 3.12’ de görüldüğü gibi plazma uygulandıktan sonra yıkanan kumaşta (APR1Y) delik oluşumu görülmemektedir. Plazma işlemi uygulanmış ve yıkanmış kumaşlardan sadece OPR1Y’de delik oluşumu görülmektedir.

Tablo 3.12 Plazma işlemi görmüş kumaşların alev yayılma sonuçları

Numune kodu	A	B	C	D	E	F	G
APR1Y	X	X	X	X	X	X	X
APR2Y	X	X	X	X	X	X	X
APR3Y	X	X	X	X	X	X	X
OPR1Y	X	X	X	X	X	X	Var
OPR2Y	X	X	X	X	X	X	X
OPR3Y	X	X	X	X	X	X	X

- A. Alevin numunenin üst veya yan kenarlarından herhangi birine ulaşması
 B. Alev uzaklaştıktan sonra yanma süresi (s)
 C. Alevli yanma ile zarar görmüş alana için için yanmanın ulaşması

- D. İçin için yanma süresi
- E. Kalıntı oluşumu
- F. Kalıntının fitre kağıdını tutuşturması
- G. Delik oluşumu

3.2.3 Sınırlayıcı oksijen indeks test sonuçları

Aplikasyonlar sonrası yıkama yapılan kumaşların sınırlayıcı indeks test sonuçları Tablo 3.13’de görülmektedir. Sekiz karbonlu ve altı karbonlu florokimyasallar applike edilmiş kumaşların yıkama sonrası LOI değerleri değişmezken, silikon applike edilen kumaşların değerlerinde artış (27,0’dan 28,5’e) meydana gelmiştir.

Tablo 3.13 Plazma işlemi görmemiş kumaşların LOI sonuçları

Numune kodu	LOI(%)
YR1	29,2
YR2	29,2
YR3	28,5

Plazma işlemleri sonrası yıkama yapılan kumaşların sınırlayıcı oksijen indeks test sonuçları Tablo 3.14’te görülmektedir. Akrilik asit plazma sonrası sekiz karbonlu florokimyasal aplikasyonu ile elde edilen LOI değeri (28,5), R1 kumaşa göre (29,2) bir miktar düşmüştür. Ancak yıkama sonrasında bu değer hiç plazma yapılmamış örneklerin LOI değerine (29,2) yükselmiştir. Akrilik asit ile plazma işlemi sonrası altı karbonlu florokimyasal applike edilmiş kumaş yıkama sonrasında hiçbir işlem görmemiş kumaşın LOI değerine (29,9) çıkmıştır. Plazma sonrası silikon applike edilen ve yıkanan kumaş (29,2), sadece aplikasyon yapılan numunelerden (27) daha yüksek LOI değerine ulaşmıştır. Oksijen plazma sonrası altı ve sekiz karbonlu florokimyasallar applike edilip yıkanan kumaşların LOI değerleri artarak işlem görmemiş orijinal kumaş ile aynı değere (29,9) ulaşmıştır. Oksijen plazma sonrası silikon applike edilip yıkanan kumaşlarda ise akrilik asit plazması ve yıkama sonrası elde edilen değerle aynı (29,2) LOI değeri elde edilmiştir.

Tablo 3.14 Plazma işlem görmüş kumaşların LOI sonuçları

Numune kodu	LOI(%)
APR1Y	29,2
APR2Y	29,9
APR3Y	29,2
OPR1Y	29,9
OPR2Y	29,9
OPR3Y	29,2

3.2.4 Sıvı Kimyasal Penetrasyon Testi

Aplikasyon sonrası yıkanan kumaşların sıvı penetrasyon ve iticilik indisleri Tablo 3.15’de verilmektedir. R1, R2 kumaşlarının yıkama sonrası penetrasyon indisi tüm sıvılarda artarken, iticilik indisleri azalmıştır. YR1 ve YR2 kumaşları kıyaslandığında bütanol dışındaki tüm sıvılarda YR2 (altı karbonlu florokarbon), iticiliği daha yüksektir. Bütanol kimyasalında ise YR1 (sekiz karbonlu florokarbon) kumaşın iticiliğinin daha yüksek olduğu görülmektedir. R3 kumaşın yıkama sonrası bütanol dışındaki kimyasallarda iticilik özelliği oldukça artmaktadır. Yıkama sonrası YR1, YR2 ve YR3 kumaşların geçer düzeyde olmadığı görülmektedir.

Tablo 3.15 Plazma görmemiş kumaşların sıvı penetrasyon sonuçları

	Sülfürik asit		Bütanol		Sodyum hidroksit	
	P	R	P	R	P	R
YR1	3,41%	79,53%	7,78%	56,50%	2,08%	86,81%
YR2	4,55%	84,40%	12,27%	40,34%	2,71%	88,62%
YR3	1,87%	83,75%	23,09%	20,17%	5,51%	89,61%

Plazma işleminden sonra yıkama yapılan kumaşların sıvı penetrasyon ve iticilik indisleri Tablo 3.16’da görülmektedir. APR1 ve APR2 kumaşların yıkanması sonucu tüm sıvılarda penetrasyon indisi artarken, iticilik indisi azalmıştır. OPR2 ve OPR3

kumaşların yıkanması sonucu tüm sıvılarda penetrasyonu artarken, iticiliği azalmıştır. Bu azalmaya rağmen bütanol dışındaki kimyasallarda iticilikleri oldukça yüksektir. Ayrıca plazma işlemleri sonrası yıkama dayanımının iyileştiği görülmektedir. Tüm plazma ön işlemi yapılmış kumaşların yıkama sonuçları incelendiğinde tüm deney sıvılarında geçer durumda olan tek kumaş APR1Y kumaşıdır. Fakat APR2Y ve OPR2Y kumaşlar oldukça yüksek iticilik değerlerine sahiptirler.

Tablo 3.16 Plazma işlemi görmüş kumaşların sıvı penetrasyon test sonuçları

	Sülfürik asit		Bütanol		Sodyum hidroksit	
	P	R	P	R	P	R
APR1Y	1,87%	85,22%	4,62%	75,82%	1,90%	92,50%
APR2Y	1,87%	89,76%	9,48%	53,71%	1,72%	95,03%
APR3Y	5,52%	75,63%	11,42%	19,68%	0,36%	98,37%
OPR2Y	1,38%	93,42%	8,87%	69,14%	2,08%	89,79%
OPR3Y	1,14%	90,09%	15,43%	19,08%	1,08%	92,23%

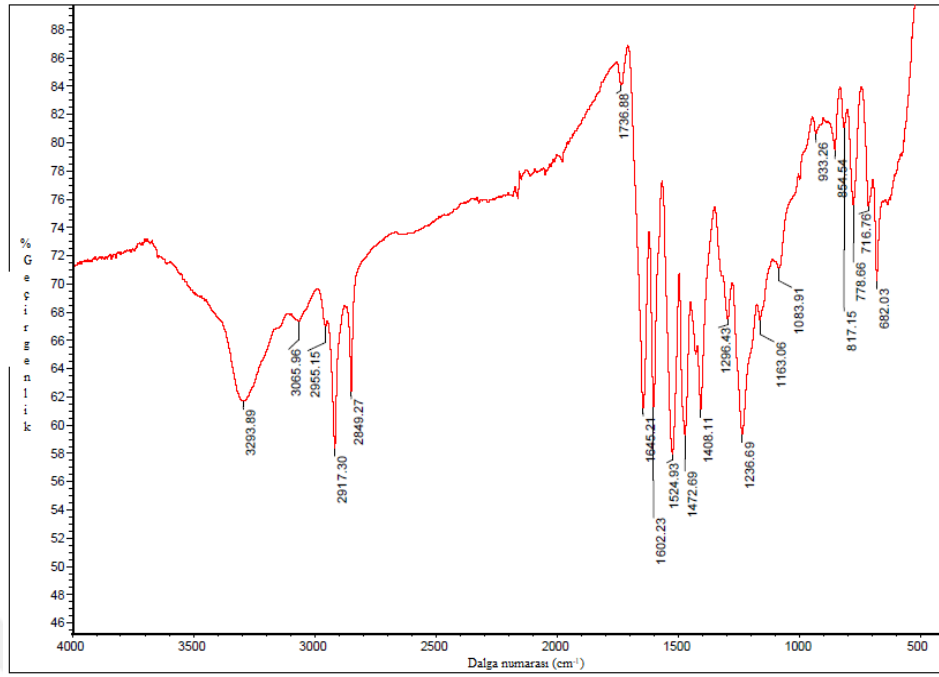
Sülfürik asit ve sodyum hidroksit iticilikleri arası fark incelendiğinde bunun lif özelliklerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Çünkü meta-aramid lifleri sülfürik asite karşı dayanıksız ve sodyum hidroksite karşı dayanıklıdır (Lewin ve Pearce, 2007).

3.2.5 FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi) Analizi

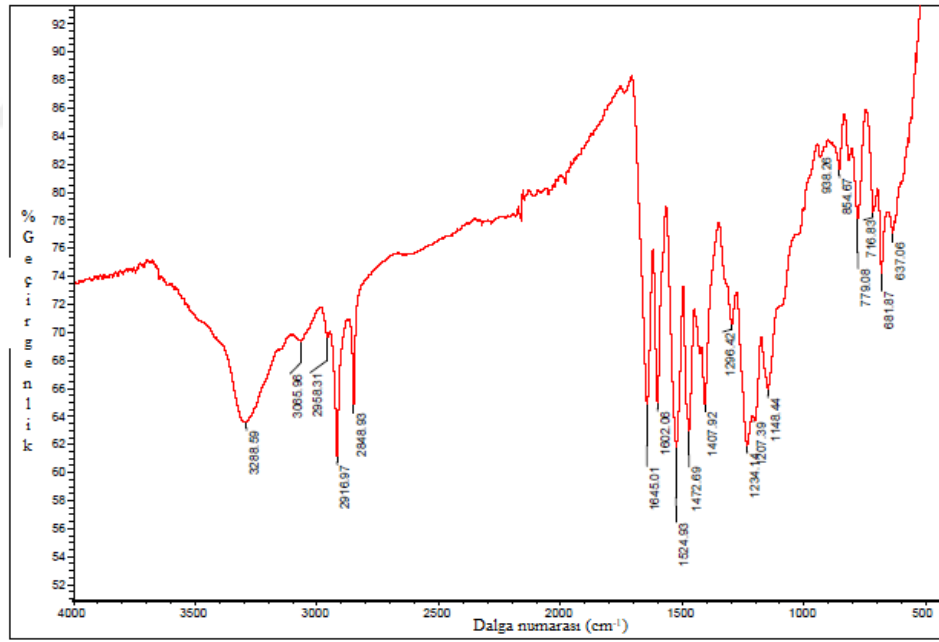
Şekil 3.8-3.11’de yıkama sonrası kumaşların FTIR spektrumları gösterilmektedir. Şekil 3.12’de ise yıkama sonrası kumaşların karşılaştırmalı olarak FTIR spektrumları verilmektedir. Yıkamalardan sonraki kumaşların FTIR spektrumları incelendiğinde hidrofob CH₃, CH₂ gruplarının neden olduğu 2900 cm⁻¹ civarındaki piklerin korunduğu görülmektedir. Sol sütunda bulunan florokarbon reçetesinin plazma işlemi görmüş ve görmemiş yıkama sonrası spektrumlarında C-F gruplarının da 100 ve 1400 cm⁻¹ arasında 1087 ve 1230 cm⁻¹ civarındaki pikleriyle birlikte korunduğu görülmektedir. Ayrıca 1730 cm⁻¹’deki çapraz bağlayıcıdan kaynaklanan C=O pikinin R2’de belirgin olmasına karşın yıkamadan sonra daha belirgin olduğu görülmektedir.

Nedeninin yıkama sonrasında tam olarak bağlanmamış olan florokarbonların uzaklaşması olabileceği düşünülmektedir. Bu spektrumlar 6C'lu florokarbon uygulamasının yıkama ve özellikle plazma sonrası uygulamasının ardından yıkama yapılırken bile su, yağ ve kimyasal iticilik özelliklerini koruduğunu destekler niteliktedir (Malshe ve diğer., 2013). Silikon uygulaması yapılmış sağ sütundaki spektrumlar incelendiğinde, 2900 cm^{-1} civarındaki piklerin yıkama sonrası bir miktar azaldığı görülmektedir. Bunun yanında, Si-C gruplarına ait piklerin yaklaşık aynı şekilde korunduğu ancak plazma işlemi görmüş kumaşta belirgin şekilde var olan Si-O-Si bağına ait piklerin bir miktar zayıfladığı görülmektedir. Bu durumda, yıkama sonrası siloksan zincirinin bir miktar azaldığı sonucuna varılmaktadır. Plazma işlemi görmemiş ve yıkanmış örnekte ise zaten bu grupların yıkama öncesindeki gibi omuz olarak görülmektedir (Launer ve Arkles, 2013; Li ve diğer; 2019; Sa ve diğer., 2014).

Kimyasal itici özellikler incelendiğinde R3 kumaşının özelliklerinin UT ile hemen hemen aynı olduğu bulunmuştur. Ancak yıkamanın ardından (R3Y) sülfürik asit iticilik değerinde 36 birim ve sodyum hidroksit iticilik değerlerinde ise 79 birim kadar artış kaydedildiği dikkat çekmektedir. Bunun nedenini anlamak için FTIR spektrumlarına bakıldığında 1230 cm^{-1} Si-CH₃ ve Si-CH₂ piklerinin yıkama sonrasında ve plazma işlemi sonrasında yanındaki (~ 1199 ve 1140 cm^{-1}) C-H piklerini geride bırakacak şekilde bir pik haline geldiği görülmektedir. Bununda kimyasal itici karaktere katkıda bulunmuş olabileceği düşünülmektedir.



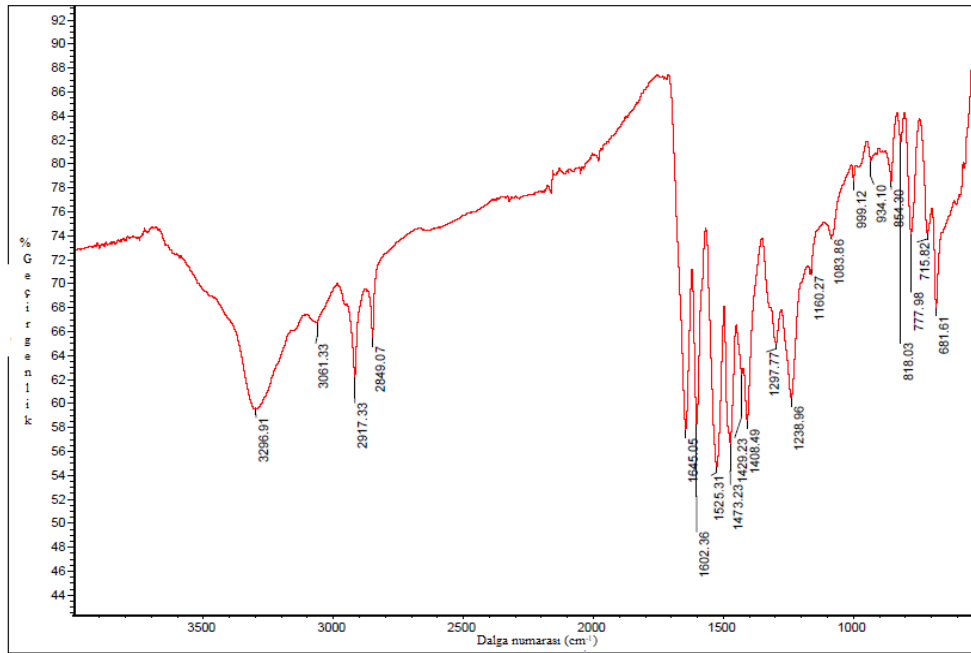
Şekil 3.8 YR2 kumaşın FTIR spektrumu



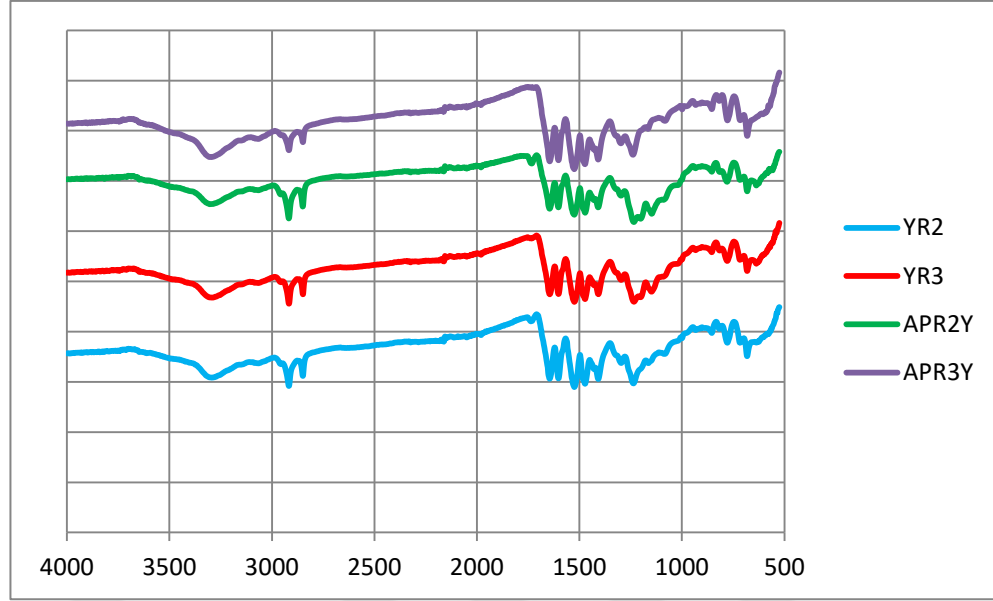
Şekil 3.9 YR3 kumaşın FTIR spektrumu



Şekil 3.10 APR2Y kumaşın FTIR spektrumu



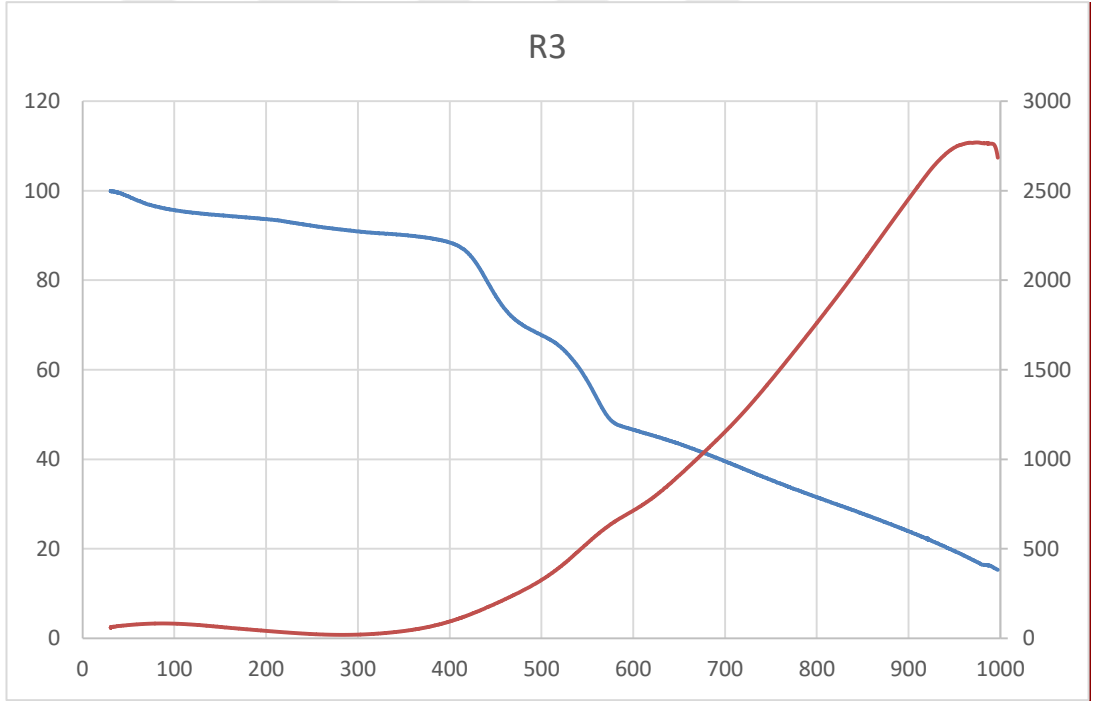
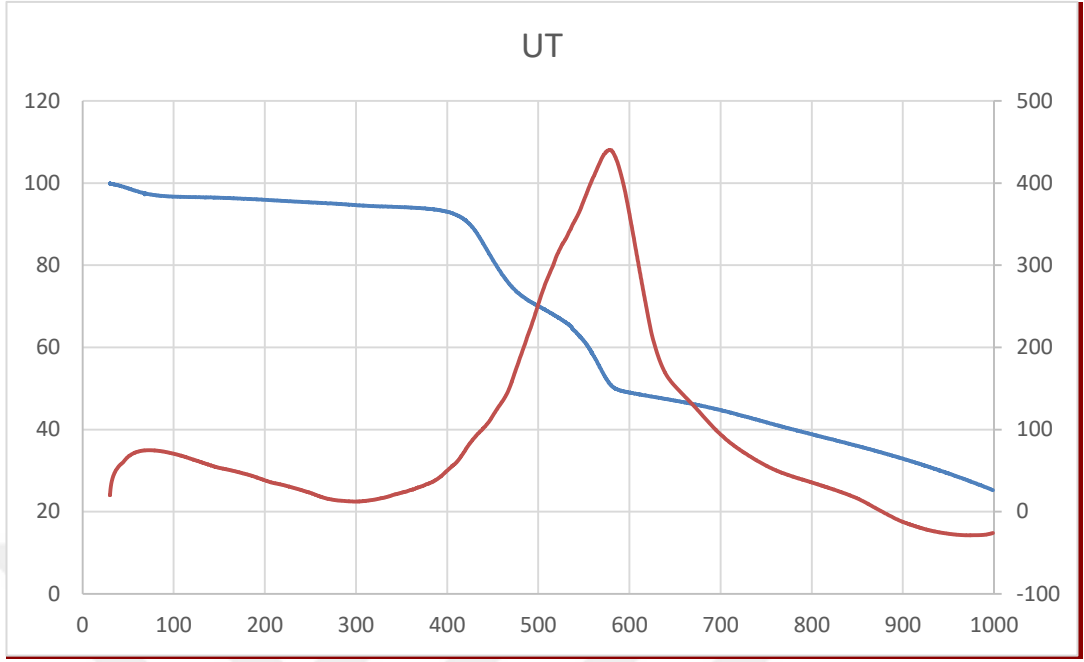
Şekil 3.11 APR3Y kumaşın FTIR spektrumu



Şekil 3.12 Yıkama sonrası kumaşların karşılaştırmalı FTIR spektrumları

3.3 DTA-TGA (Diferansiyel termal analiz-Termogravimetrik analiz)

Şekil 3.13’de kumaşların DTA-TGA grafikleri görülmektedir. DTA-TGA analiz UT, R3, APR3, APR3Y örneklerine yapılmıştır. Florokarbon içeren kimyasalların çevreye verdikleri zarardan dolayı gelen kısıtlamalar nedeniyle, kullanılan iticilik kimyasallarının karbon sayılarının her geçen yıl daha da azaltılması gerekmektedir. Bu durum da bu kimyasallara alternatif kimyasal maddelerinin arayışını artırmıştır. Bu tez çalışmasında da kimyasal iticilik açısından silikonlu su iticilik maddelerine alternatif olarak kullanımı araştırılmıştır. Bu nedenle her ne kadar iticilik açısından iyi sonuçlar alınmış olsa da, yapılan termal analizde zamanla önemini kaybedecek olan 6 karbonlu florokarbonların ölçülmesine gerek duyulmamıştır.



Kütle — Endotermik ısı akışı —
 Şekil 3.13 UT ve R3 kumaşların DTA-TGA grafikleri



Kütle — Endotermik ısı akışı —

Şekil 3.14 APR3 ve APR3Y kumaşların DTA-TGA grafikleri

Grafikler incelendiğinde 30-100°C arasında dehidrasyon olduğu anlaşılmaktadır. Grafiklere göre termal bozunmanın iki adımda gerçekleştiği görülmektedir. Kimyasal iticilik değerlerini iyileştirirken termal özelliklerin değişip değişmediğini incelemek üzere yapılan bu analizde silikon aplikasyonu ve plazma sonrası silikon aplikasyonunun ve ardından yapılan yıkamanın meta-aramid kumaşların termal özelliğini değiştirmedeği TGA grafiklerinden görülmektedir. Tüm grafikler birbirine benzerdir. Aradaki fark sadece kömürleşme miktarında (997-998°C’de) görülmektedir. İşlem görmemiş örnekte %25,2 iken, R3 ‘te %15,3, APR3’te %22,3 ve APR3Y’ de %20,8 olarak bulunmuştur. Bu sadece R3 kumaşında kömür oluşturma özelliğine bir miktar zarar verilmiş olduğunu ancak aynı işlemin plazma sonrasında uygulanmasıyla neredeyse işlem görmemiş örnek kadar kalıntı oluştuğunu ve yıkamanın bile bunu daha kötü etkilemediğini göstermektedir (Nejman ve diğer., 2020; Wang ve diğer., 2008; Materials today, 2020).

BÖLÜM DÖRT

GENEL DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmada, petrokimya vb. iş kollarında ihtiyaç duyulan hem güç tutuşur hem de kimyasallara dayanıklı kumaş yapılarının elde edilmesi üzerine çalışılmıştır. Bu amaçla, meta-aramid kumaşa su, yağ itici maddelerin emdirme yöntemine göre uygulaması gerçekleştirilmiş ve bu işlemin güç tutuşurluk özelliklerine etkisi ile kimyasallardan koruma özelliğine etkisi ile plazma teknolojisinin etkisi incelenmiştir. Çalışmanın literatürden farklı yanı iticilik geliştiren maddelerin kimyasal koruma özelliğine etkisi ve plazma işlemlerinin su/yağ iticilik kimyasalları ile elde edilen özelliklere ve yıkama dayanımına etkisinin incelenmiş olmasıdır. Kimyasal koruma ile birlikte kumaşın güç tutuşur karakterine etkisi de incelenmektedir. Yapılan plazma ön işlemi ile işlemlerin etkinliğinin artırılması ve yıkama dayanımının artırılması hedeflenmiştir. Kumaş özelliklerinde oluşan değişimlerin değerlendirilmesi için alev yayılma testi, LOI testi, su iticilik, yağ iticilik ve sıvı penetrasyon testleri ile FTIR ve TGA analizleri yapılmıştır. Tez çalışmasında, iyi yağ/su iticilik kazandırdığı bilinen florokarbonlardan 6 ve 8 karbonlu florokarbonlar kullanılmıştır. Bunların çevreye olumsuz etkisi yüzünden alternatif olarak da silikonlu bileşikler kullanılmıştır.

Genel olarak değerlendirildiğinde, UT kumaşın iyi termal özelliklere sahip olduğu (LOI, alev yayılması, TGA) görülmektedir. Uygulanan 6 ve 8 karbonlu florokarbonlar yağ ve su iticilik özelliklerini iyileştirmiştir. Silikonlu bileşik ise florokarbonlar kadar olmasa da su iticilik özelliklerinde artış sağlamıştır. Bu kimyasal uygulamalardan sonra termal özelliklerde çok az gerileme olmuştur. Florokarbonlar sülfürik asit, sodyum hidroksit, bütanol ile test edilen kimyasal koruma özelliği kazandırmasını sağlamışlardır. Silikonlu bileşik ise bu özelliği bütanol için kazandırmakta yararlı olmamıştır. Yıkamalardan sonra tüm iticilik değerlerinde kötüleşme görülürken silikonlu bileşiğin sağladığı bütanol dışındaki kimyasal iticilikleri çok yükselmiştir. Bununla birlikte plazma işlemlerinden sonra tüm su, yağ ve kimyasal iticilik özelliklerinin arttığı görülmektedir (silikonlu bileşiklerin yağ ve bütanol iticilikleri gelişmemektedir.). Ancak güç tutuşurluk

özelliklerinde de silikonlu bileşiklerle işlem yapılan kumaş hariç kötüleşme elde edilmektedir.

Güç tutuşurlukta kötüleşme özellikle 8C florokarbonda elde edilmektedir. Bu kimyasal karbon sayısının çok olması nedeni ile günümüzde kullanımı kısıtlanmaya başlanan bir kimyasal maddedir. 6C florokarbonlar yine karbon zincir uzunluğunun düşürülmesi hedefleri nedeniyle kullanımının ileride yasaklanması olasılığı olan kimyasallardandır. Bununla birlikte sonuç olarak bu kimyasalların sağladığı yağ iticilik ve bütanol iticilik etkisi silikonlarla elde edilememektedir.

Bu kimyasallar yerine alternatif olarak silikonlu kimyasallar aplike edildiğinde ise, hem kimyasal koruma açısından sorun olmakta, hem de güç tutuşurluk özellikleri florokarbonlar kadar kötüleşmemektedir. Bu işlemin alternatif olarak sunulabilmesi için, bu tez kapsamında akrilik asit plazma ön işlemi ile özellikleri geliştirilmiş ve iyi güç tutuşurluk, su iticilik ve de sülfürik asit ve sodyum hidroksit koruma özellikleri elde edilmiştir. Bunun yanında, plazma işlemi uygulanması silikonlu bitim işleminin de yıkama dayanımını artırmış ve yıkamadan sonra termal özelliklerini ve su iticilik ve kimyasal koruma özelliklerini sürdürmesini sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- AATCC standard test method 118. (2013). Oil repellency: Hydrocarbon resistance test.
- Abo-shosha, M. H., El-Hilw, Z. H., Aly, A. A., Amr, A. ve Nagdy, A. I. (2008). Paraffin wax emulsion as water repellent for cotton/polyester blended fabric. *Journal of Industrial Textiles*, 37(4), 315-325.
- Açikel, S. M. ve Kaygusuz, M. (2018). *Plazma yüzey modifikasyonu ile tekstil ve derideki uygulamalar*. 14 Ekim 2020
<https://cdn.istanbul.edu.tr/FileHandler2.ashx?f=865-880.pdf>.
- Anna, D. H. (Ed.). (2003). *Chemical protective clothing*. USA: AIHA Press.
- ASTM D 2863. (2019). Standard method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle like combustion of plastic (Oxygen index).
- Audenaert, F., Lens, H., Rolly, D. ve Elst, P. V. (1999). Fluorochemical textile repellents-synthesis and applications: a 3M perspective. *Journal of Textile Institute*, 3(3), 76-94.
- Avinç, O., Day, R., Carr, C. ve Wilding, M. (2011). Effect of combined flame retardant, liquid repellent and softener finishes on Poly lactic acid fabric performance. *Indian Journal of Fibre &Textile Research*, 39, 268-273.
- Banghaei, B. ve Mehmood, F. (2011). *Alternatives to conventional fluorocarbon based soil resistant treatment for automatic interior textiles*. Master Thesis, University of Boras, Sweden.
- Banghegyi, G. (b.t). *Good vibrations with IR spectroscopy*. 10 Ekim 2020.
https://www.researchgate.net/profile/Gyorgy_Banhegyi/post/What_are_the_keys_

for_reading_an_IR_chart_for_Acrylic_polymer_Solvent_borne_saturated_polyester_and_adhesive_flexible_packaging/attachment/59d6218e79197b807797fed/AS%3A297107345952779%401447847319609/download/IR_lectureNotes.pdf

Bar, M., Alagirusamy, R. ve Das, A. (2015). Flame retardant polymer composites. *Fibers and Polymers*, 4(16), 705-717.

Başığit, Z. (2016). *Köpük uygulaması ile selülozik esaslı tekstil materyaline fonksiyonellik kazandırılması*. Doktora tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa.

Başığit, Z. (2010). *Ev tekstiline yönelik kullanılan kumaşların güç tutuşurluk özelliklerinin geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa.

Benli, E., Erdoğan, H. ve Tekoğlu, O. (2011). *Doğal ve sentetik tekstil malzemelerine kimyasal yöntemler ile alev, ısı ve yanma direnç özelliklerini kazandırılması ve yapısal özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek öğretim kurumları destekli araştırma projesi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.

Blackburn, R. S. (2009). *Sustainable textiles: Life cycle and environmental impact*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R. ve Mullen, J. (2001). Gas discharge plasmas and their application. *Spectrochimica Acta*, 57(4), 609-658.

Budak, H. E. (2013). *Ev tipi çamaşır makinelerinde su iticilik sağlayan apre uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Buyle, G. (2009). Nanoscale finishing of textiles via plasma treatment. *Materials Technology*, 24(1), 46-51.

Centonze, C., Height ve M. (2016). *Water repellency without fluorine*. Switzerland: Heiq.

- Chinta, S. K., Landega, S. M. ve Jain, S. (2013). Water repellency of textiles through nanotechnology. *International Journal of Advanced Research in IT and Engineering*, 2(1), 36-57.
- Choudhury, A. K. (2017). *Principle of textile finishing*. Cambridge: Woodhead publishing Limited.
- Choundry, U., Dey, E., Bhattacharya, R. ve Ghosh, S. K. (2018). A brief review on plasma treatment of textile materials. *Advanced Research in Textile Engineering*, 3(1), 1-4.
- Cireli, A. ve Kutlu, B. (2007). Surface modification of polyester and polymeide fabrics by low frequency plasma polymerization of acrylic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 2318-2322.
- d'Agostino, R., Favia, P., Kawai, Y. ve Ikegami, H., Sato, N. ve Arefi-Khonsari, F. (Ed.). (2008). *Advanced plasma technology*. Weinheim: John Wiley& Sons.
- d'Agostino, R., Favia, P., Oehr, C. ve Wertimer, M. R. (2005). Low temperature plasma processing of materials: past, pesent and future. *Plasma Processing and Polymer*, 2, 7-15.
- Dalkılıç , H. (2013). *Medikal ürünlerin modifikasyonunda plazma kullanımı*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Demir, A. G. (2018). *Tekstil materyallerinin plazma yöntemi ile fonksiyonelliğini artırma*. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Deskmukh, R. R. ve Bhat, N. V. (2011). Pretreatment of textiles prior to dyeing: plasma processing. *Textile Dyeing*, 33-56.

- Dhima, P. ve Vila, F. (2017). Determination of volume conductivity of polyethylene using positive corona, when the current through the sample depends linearly on grid potential. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 5, 40-51.
- Diener plazma (bt). *Plasma surface technology*, 17 Kasım 2020
https://www.plasma.com/uploads/media/Imagebroschuere_EN.pdf
- Dinçmen, M. (2017). *Multifunctional finishing of textiles by plasma treatment*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Diren, Ş. (2018). *Atmosferik plazma işleminin naylon 66 örme kumaşın nem yönetim özelliklerine etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Dolez, P. I. ve Vu-Khanh, I. (2009). Recent development and need in materials used for personal protective equipment and their testing. *International Journal of Occupational Safety and Ergonomics*, 15(4), 347-362.
- Dupont (2001). *Technical guide for Nomex brand fiber*, 10 Ekim 2020,
<http://www.firesleeveandtape.com/NOMEX%20Technical%20Guide.pdf>.
- Erayman, Y. ve Korkmaz, Y. (2017). Süper hidrofob tekstil yüzeylerin florsuz bileşikler kullanılarak sol jel yöntemi ile modifikasyonu. *Tekstil ve Mühendis*, 24(105), 41-52.
- Ertürk, N. (2010). *Farklı florokarbon bileşiklerinin performans değerleri üzerine bir araştırma*. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Ferrero, F., Periolatto, M. ve Tempestini, L. (2017). Water and oil repellent finishing of textiles by uv curing:evaluation influence of scaled-upprocess parameters. *Coatings*, 7(5), 60-72.

- Ferrero, F., Periolatto, M. ve Udrescu, C. (2012). Water and oil repellent coatings of perfluoro-polyacrylate resins on cotton fibers: uv curing in comparison with with thermal polymerization. *Fibers and Polymers*, 13(2), 191-198.
- Forsberg, K. ve Mansdorf, S. Z. (2002). *Quick selection guide*. New jersey: John Wiley & Sons.
- Gulrajani, M. L. (2013). *Advances in the dying and finishing of technical textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Gulrajani, M. ve Gupta, D. (2011). Emerging techniques for functional finishing of textiles. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 36(4), 388-397.
- Güzel, İ. (2019). *Su, yağ, kir iticilik işlemi ve dokuma kumaş yapısı arasındaki ilişkinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa.
- Harımdar, N. (2012). *Pamuklu tekstil mamüllerine güç tutuşurluk özelliğinin kazandırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Halbur, J. C. (2010). *Co-presence of durable flame retardant and repellent nanofinishes*. Master Thesis, North Carolina State University, Raleigh.
- Hearle, J. W. S., (2001). *High performance fibres*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Henniker Plasma. *Plasma technology overview*. 10 Mart 2020, <https://plasmamatreatment.co.uk/pt/plasma-technology-overview>.
- Henry, N. W. ve McBriarty, J. P. (1992). *Performance of protective clothing*. Philadelphia: American society for testing and materials.

Horrocks, A. R. ve Anand, S. C. (2000). *Handbook of technical textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

Horrocks, A. R. ve Anand, S. C. (2016). *Handbook of technical textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

Horrocks, A. R. ve Price, D. (2008). *Advances in fire retardant materials*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

Ibrahim, G. E. ve Abdel-motaleb, A. F. (2013). Achieving optimum standards for producing fabrics suitable for protecting against hazardous chemical liquids. *Life Science Journal*, 10(1), 342-353.

Kan, C. W. (2014). *A novel green treatment for textiles: plasma treatment as a sustainable technology*. Newyork: CRC Press.

Kan, C. W. ve Yuen, C. W. (2006). Textile modification with plasma. *Research journal of Textile and Apparel*, 10(1), 49-64.

Karahan, H. A. (2007). *Atmosferik plazma kullanılarak doğal liflerin yüzeysel özelliklerinin değiştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.

Kartal, B. (2017). *Şönil döşemelik kumaşlarda konstrüksiyonun ve su iticilik apresinin performans özelliklerine etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.

Kasturiya, N. ve Bhargava, G. S. (2003). Liquid repellency and durability assessment: quick technique. *Journal of Industrial Textiles*, 32(3), 187-222.

Kasturiya, N., Katıyar, P. ve Bhargava, G. S. (2003). Effects of fluorochemicals on flame-retardant fibers. *Journal of Industrial Textiles*, 32(4), 245-254.

- Khalil, E. (2015). A technical overview on protective clothing against chemical hazards. *AASCIT Journal of Chemistry*, 2(3), 67-76.
- Kılınç , M. (2015). *Yünlü kumaşta oksijen plazma uygulaması sonrası kalıcılığın araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa.
- Kim, T., Kang, H. ve Yoon, N. (2017). Synthesis of non-fluorinated paraffinic water repellents and application properties on textile fabrics. *Fibres and Polymers*, 18(2), 285-289.
- Köse, M. (2010). *Teknik tekstil malzemeleri: plazma polimerizasyon tekniği ile iletken lif üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Kutlu, B. (2002). *Isıya dayanıklı ve ısıdan koruyucu giysilerin termal analizi ve performans özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Kutlu, B. (2008). *Plazma teknolojisi kullanılarak çeşitli doğal ve sentetik liflerin buruşmazlık ve güç tutuşurluk özelliklerinin geliştirilmesi*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Launer, P. (2013). Arkles, U. b. B., Infrared analysis of organosilicon compounds spectra-structure correlations. *Silicon In Compounds: Silanes & Silicones*, Gelest, I., Ed. Gelest. Inc: Morrisville, 175-178.
- Ledwani, L. ve Sangwai, J. S. (2020). *Nanotechnology for energy and environmental engineering*. Cham: Springer.
- Lewin, M. ve Pearce, E.M. (Ed.). (2007). *Handbook of fiber chemistry*. Boca Raton: CRC Press.
- Lieberman, M. A. ve Lichtenberg, A. J. (2005). *Principle of plasma discharges and materials processing*. New jersey: John Wiley& Sons.

- Li, Y., Zou, C., Shao, J, ve Li, Y.N. (2019). Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics through wrapping silica with plasma induced grafting polymerization. *Textile Research Journal*, 89(3), 401-410.
- Malshe, P., Mazloumpour, M., El-Shafei, A. ve Hauser, P. (2013). Multifunctional military textile: Plasma induced graft polymerization of a C6 fluorocarbon for repellent treatment on nylon-cotton blend fabric. *Surface and Coating Technology*, 272, 112-118.
- Marshall, S. J., Bayne, S. C., Baier, R. ve Tomsia, A. P. (2009). A review of adhesion science. *Dental Materials*, 26(6), 11-16.
- Materials Today (2020). *Thermal analysis of polymers-aramids and its blends*, 11 Ekim 2020, <https://materials-today.com/thermal-analysis-of-polymers/>.
- McBriarty, J.B. ve Henry, N.W. (1992). *Performance of protective clothing*. Philadelphia: American society for testing and materials.
- McIntyre, J. E. (1995). Aramid fibres. *Review of progress in coloration and related topics*, 25(1), 44-56.
- McIntyre, J. E. (2001). *High performance fibres*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Meinander, H. ve Laamanen, H. (b.t.). *Protective clothing in transport of liquid chemicals*, 9 Mayıs 2020, <https://www.lboro.ac.uk/microsites/lds/EEC/ICEE/textsearch/96articles/Meinander1996.pdf>.
- Mete, G. (2013). *Pamuklu kumaşa su, yağ iticilik ve güç tutuşurluk özelliklerinin kazandırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.

Montazer, M. ve Harifi, T. (2018). *Nano finishing of textile materials*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

Morshed, A. M. (2010). *Application of plasma technology in textile: a nanoscale finishing process*. 10 Ekim 2020, https://www.researchgate.net/publication/263126703_Application_of_Plasma_Technology_in_Textile_A_Nanoscale_Finishing_Process.

Muthu, S.S. (Ed.). (2015). *Handbook of sustainable apparel production*. Boca Raton: CRC Press.

Nalboc, I., Lupu, C., Prodan, M. ve Şzolloşi, A. M. (bt). *Testing the resistance of the protective clothing against chemical agents in order to assess their confirmity*. 13 Ekim 2020, <https://www.upet.ro/simpro/2014/proceedings/02%20-%20MINING%20ENGINEERING,%20SURVEYING%20AND%20CADASTRIAL%20AREA/2.9.pdf>.

Nehra, V., Kumar, A. ve Dwivedi, H. K. (2008). Atmospheric non-thermal plasma sources. *International Journal of Engineering*, 2(1) 53-68.

Nejman, A., Kaminska, I., Jasinska, I., Celichowsski, G. ve Cieslak, M. (2020). Influence of low pressure rf plasma treatment on aramid yarns properties. *Molecules*, 25(15), 3476-3500.

Oğultürk, G. (2008). *Dokuma kumaşlarda su iticilik ve buruşmazlığın tek adımda iyileştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Ömeroğulları, Z. ve Kut, D. (2012). Application of low-frequency oxygen plasma treatment to polyester fabric to reduce amount of flame retardant agent. *Textile Research Journal* , 82(6), 613-621.

- Ömeroğulları, Z. ve Kut, D. (2012). Tekstilde güç tutuşurluk. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakülte Dergisi*, 17(1), 27-41.
- Özcan, G., Dayıoğlu, H. ve Candan, C. (2002). Yumuşatıcıların örme kumaşın güç tutuşurluk özelliklerine etkisi. *İTÜ Dergisi*, 1(2), 99-106.
- Özsevinç, A. (2012). *Konvansiyonel ve nanoteknoloji esaslı su iticilik bitim kimyasalları kullanılarak farklı yapıdaki tekstil malzemelerinin su geçirmezlik özelliklerinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- Öztürk, E. (2012). *Improving hydrophobic properties of some textile surfaces through plasma polymerisation method*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Papaspyrides, C. ve Kiliaris, P. (2014). *Polymer green flame retardants*. Oxford: Elsevier.
- Paul, R. (2015). *Functional finishes for textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Paul, R. (2019). *High performance technical textiles*. New Jersey: Wiley& Sons Ltd.
- Peran, J. ve Razic, S. E. (2019). Application of atmospheric pressure plasma technology for textile surface modification. *Textile Research Journal*, 90(9), 1-24.
- Raheel, M. (1996). *Modern textile characterization*. Newyork: Marcel Dekkel Inc.
- Roth, J. R. (1995). *Industrial plasma engineering*. Midsomer Norton: IOP Publishing.
- Route, H. (2000). *Encyclopedia of textile finishing*. Aachen: Springer.

- Sana, N. H. (2017). *Y n liflerinin plazma sistemleri ile modifikasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Sa, R., Yan, Y., Wei, Z., Zhang, L, Wang, W. ve Tian, M. (2014). Surface modification of aramid fibers by bio-inspired poly(dopamine) and epoxy functionalized silane grafting. *Applied Materials & Interfaces*, 6(23), 21730-21738.
- Sarı, Y. B. (2016). *Gıda taşıma bantlarında kullanılan kumaşlar ve polimerik kaplamalar arasındaki yapışma özelliğine plazma işlemlerinin etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Sayed, U. ve Dabhi, P. (2014). Finishing of textiles with fluorocarbon. *International Journal of Advanced Science and Engineering*, 1(2), 1-7.
- Schindler, W. D. ve Hauser, P. J. (2004). *Chemical finishing of textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Scott, R. A. (2005). *Textiles for protection*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Shahidi, S., Ghoranneviss, M. ve Moazzenchi, B. (2012). Application of plasma in different branches of industries. *In Proceedings of The 4th RMUTP International conference: Textiles & Fashion*, 1-21.
- Shaw, A., Cohen, E., Hinz, T. ve Herzig, B. (2001). Laboratory test methods to measure repellency, retention and penetration of liquid pesticides through protective clothing. *Textile Research Journal*, 71(10), 879-884.
- Sheakar, R. I., Kasturiya, N., Raj, H. ve Mathur, G. N. (2001). Studies on effect of water repellent treatment of flame retardant properties of fabric. *Journal of Industrial Textiles*, 30(3), 222-254.

- Shishoo, R. (2007). *Plasma technology for textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Song, G., Mandal, S. ve Rossi, R. (2017). *Thermal protective clothing for fire fighters*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Souma, D. (2012). *Water and stain repellent textiles by using new plasma technology*. Yüksek Lisans Tezi, Chalmers University of Technology, Göteborg.
- Tarakçıoğlu, I. (1979). *Tekstil terbiyesi ve makinaları*. İzmir: Ege Üniversitesi Matbaası.
- Teke, E. (2012). *Vakum ortamında plazma kaplama ve plazma parametrelerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Tomasino, C. (1992). *Chemistry& technology of fabric preparation& finishing*. Raleigh: North Carolina State University.
- Toprakçı, H. A. ve Özdoğan, E. (2008). Improvement of surface fuinctionality of cotton fibers by atmospheric pressure plasma treatment. *Fibers and Polymers*, 8(6), 1-6.
- TS EN ISO 15025. (2006). Koruyucu giyecekler- Sıvı ve aleve karşı koruma- Sınırlandırılmış alev sıçraması için deney metodu.
- TS EN ISO 4920. (2013). Kumaşlar-Yüzey ıslanmasına karşı direncin tayini (püskürtme deneyi).
- TS EN ISO 6530. (2008). Koruyucu giyecekler-Sıvı kimyasal maddelere karşı koruma- Malzemelerin sıvı nüfuziyetine direnci için deney metodu.

Ul-islam, S. ve Butola, B. S. (2018). *The impact and prospects of green chemistry for textile technology*. Cambridge: Woodhead Publishing.

Ülkü, Ş. ve Kesimci, M. (2008). Dref 2000 friksiyon iplik makinesinde trevira lifleri ile güç tutuşur özelliğe sahip iplik üretimi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13(2), 129-138.

Wang, X.W., Hu, Z.M. ve Liu, Z.F. (2008). Thermal degradation of meta-and para-aramid fibers in different atmospheres. *International Polymer Processing*, 23(1), 81-87.

Water, Z. D. (2012). Soil Repellent Chemistry in the Textile Industry–A Research Report. *P05 Water Repellency Project*.

Williams, J. T. (2018). *Waterproof and water repellent textiles and clothing*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

Xu, K., Ou, Y., Li, Y., Su, L., Lin, M., Li, Y., Cui, J. ve Liu, D. (2020). Preparation of robust aramid composite papers exhibiting water resistance by partial dissolution/ regenetarion welding. *Materials and Design*, 187, 108404-108412.