

546.287:547.21

1996-2982

A 315 b

**TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA
KURUMU
TEMEL BİLİMLER ARAŞTIRMA GURUBU
PROJE KESİN RAPORU
(TBAG-333)**

**BAZI DOYMUŞ HİDROKARBON VE ORGANOSİLİKON
BİLEŞİKLERİNDEN, GAZ FAZDA, PLAZMA (ELEKTRİKSEL
BOŞALMA) İLE POLİMER ELDESİ ÇALIŞMALARI**

**Assoc. Prof. Dr. G. Akovalı
M. Yaman Bölük, Kimya Müh., (BSc, MSc)**

**T Ü R K İ Y E
B İ L İ M S E L v e T E K N İ K
A R A Ş T I R M A K U R U M U
K Ü T Ü P H A N E S İ**

**Kimya Bölümü ve Polimer Araştırma Enstitüsü
Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Ankara**

Ocak, 1980



546.287: 547.21

A315 b.

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARASTIRMA
KURUMU
TEMEL BİLİMLER ARASTIRMA PROJESİ KESİN RAPORU
(TBAG-333)

BAZI DOYMUŞ HİDROKARBON VE ORGANOSİLİKON
BİLEŞİKLERİNDEN, GAZ FAZDA, PLAZMA (ELEKTRİKSEL
BOŞALMA) İLE POLİMER ELDESİ ÇALIŞMALARI

Assoc.Prof.Dr.G.Akovalı

M.Yaman Bölük, Kimya Müh., (BSc, MSc)

Kimya Bölümü ve Polimer Araştırma Enstitüsü
Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Ankara

Ocak.1980

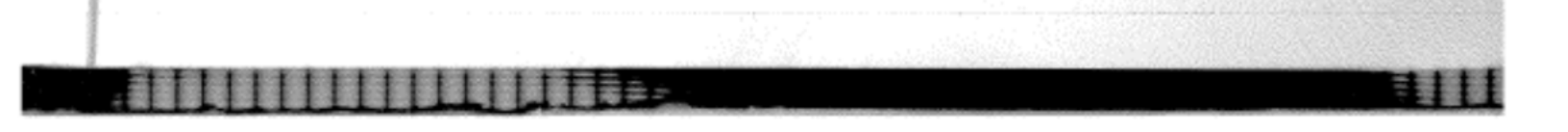
12088

TÜRKİYE
BİLİMSEL VE TEKNİK
ARAŞTIRMA KURUMU
RÜTUBETİ



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No.</u>
Teşekkür	1
Özet	ii
I- Giriş	1
II- Plazma ve Plazma Kimyası	4
II.1- Plazma Polimerizasyonunda Mekanizma	11
II.1.1- Plazma Polimerizasyonu İle İlgili Olarak Bazı Önerilen Mekanizmalar ve Plazma Polimerizasyonu Kinetiği	13
III- (RCC) İstatistik Yaklaşımı	23
IV- Denel Kısım	35
V- Sonuçlar	44
V.1- Benzenin Plazma Polimerizasyonu	44
V.2- Sikloheksanın Plazma Polimerizasyonu	55
V.3- Hekzametildisiloksanın Plazma Polimerizasyonu	59
V.3.a- Polimerizasyon Çalışmaları	59
V.3.b- (RCC) Yaklaşımı İle Polimer Depolanma Hızını Etkileyen Faktörlerin İrdelenmesi Çalışmaları	74
V.3.c- (e.s.r.) Çalışmaları	79
Referanslar	88
EK-1 (Mol Başına Dağıtılan Enerji) Hesabı	91
EK-2 (Kullanılan İşaretleme ve Kısaltmalar)	92
EK-3 (Kullanılan Bazı Türkçe Kelimelerin Yerleşmiş İngilizce Karşılıkları)	93
EK-4 ((RCC) Yaklaşımının uygulanmasında, Seçilen Değişkenlerle İlgili Regresyon Sabitlerinin Saptanmasında Kullanılan Bilgisayar Programı)	94



TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bizlere gerekli desteği sağlamış olan TBTAk-Temel Bilimler Araştırma Gurubuna ve ODTÜ-FEF Kimya Bölümüne öncelikle teşekkür etmek isteriz. Nato-Scientific Affairs Division'un çalışmayla ilgili desteği ise, bazı yurt dışı temaslarımızın ve gerekli malzemelerin sağlanması ile, gerçekten çok yararlı olmuştur. Bu vesile ile Nato-Scientific Affairs Division'a teşekkür ederiz.

Çalışmalarda kullanılan RF komple sisteminin ikincisini yurt içi olanaklarla yaparak bize, çalışmalarımızda büyük rahatlama sağlayan (Se-Sa) şirketi yetkililerine, özellikle sayın Temel Şenocak ve Orhan Obalı'ya, 13.56 MHz lik kristalin sağlanmasında yardımcı olan (geçtiğimiz yaz aniden kaybettiğimiz) sayın Prof.Dr.M.Shen (Kalifornia Üniversitesi, Kimya Müh.Bl., Berkeley) ile Tegal (ABD) şirketi yetkililerine ve Dr.Y.A.Ellis'e (Oak Ridge, Tennessee), ayrıca teşekkür borçluyuz.

Son olarak, bu çalışmanın hemen her kademesinde bizlere yardımcı olan sayın teknisyenler Ahmet Durul, Aziz Duzman ve Metin Özcan'a, değerli katkıları nedeni ile teşekkür ederiz.



Ö Z E T

Seçilen bazı organik (Benzen ve Sikloheksan) monomerlerle organometalik bileşiklerden (Hekzametildisiloksan), düşük basınçta Radyofrekans plazması uygulanarak polimerik ürünler oluşturuldu. Seçilen temel parametrelerden (monomer akış debisi), (reaktör tüp basıncı) ve (uygulanan RF gücü)'nün, polimerik ürünün yapısına ve depolanma hızına olan etkileri araştırıldı. (Benzen)'den film, toz ve yağ halindeki polimerler elde edilirken, (Sikloheksan) ve (Hekzametildisiloksan)'dan sadece film ürün oluştuğu görüldü. Polimerlerin I.R. soğurma analizleri yapıldı ve oluşturulan ürünlerin fiziksel yapıları ile reaksiyon parametrelerini bağlayan karakteristik haritaları hazırlandı. Ürünlerin nmr spektralleri araştırıldı. Hekzametildisiloksan'dan oluşturulan ürünün, seçilen parametrelere bağlı olarak depolanma hızı irdelendi ve (RCC) istatistik yaklaşımı kullanılarak hızın bu parametrelere bağıllık şekli formüle edildi. Yine aynı yöntem kullanılarak, monomer akış debisinin, bu monomerin polimerleşme hızında en etkin parametreye olduğu saptandı. (30.4 cm³/dak.) monomer akış debisi, (90 watt) güç ve (1.5 mm.Hg) tüp basıncı değerlerinin, (Hekzametildisiloksan)'ın plazma polimerizasyonunda en yüksek depolanma hızını veren optimum parametre değerleri olduğu saptandı. Aynı monomerin çeşitli yüzeylere kaplanan plazma polimerinin, bunların havada bırakılarak oksijenle reaksiyon vermesi sağlanmış şekillerinin ve plazma



reaksiyonu esnasında gaz fazından alınan ara ürünlerin elektron spin rezonans sinyalleri izlendi. Plazma polimerizasyonu reaksiyonunun radikalik karakterde olduğu, reaksiyonun büyük olasılıkla gaz fazında başlayıp yüzeye kaplandığı ve ilerlediği, plazma polimerinde mevcut radikal-lerin kolaylıkla peroksidik hale geçebildiği saptandı.



BAZI DOYMUS HİDROKARBON VE ORGANOSİLİKON
BİLEŞİKLERİNDEN, GAZ FAZDA, PLAZMA (ELEKTRİKSEL
BOŞALMA) İLE POLİMER ELDESİ ÇALIŞMALARI

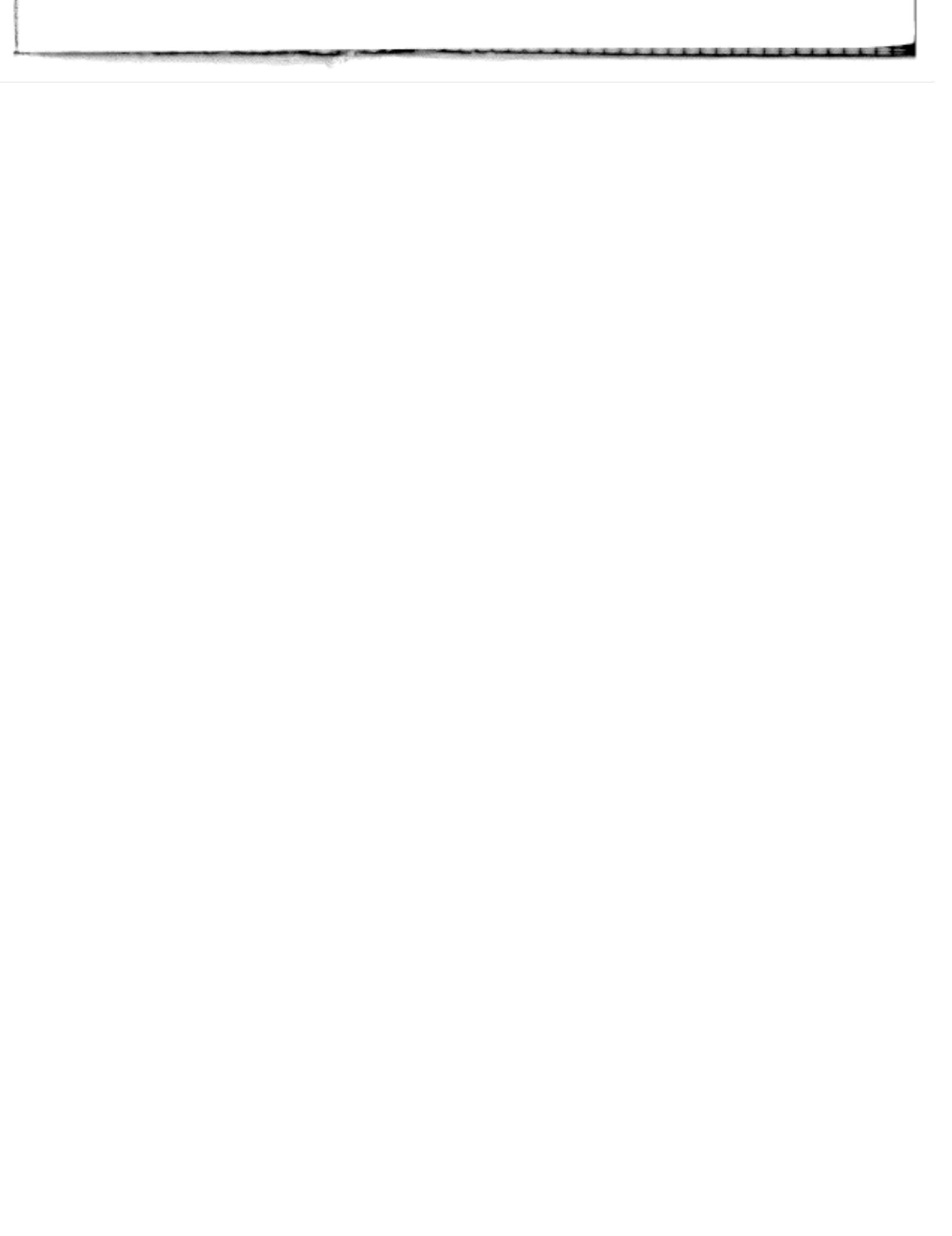
I. GİRİŞ

Polimerler, günümüzde hemen her alanda yaygın biçimde yer almaktadır. Doğanın oluşturduğu çeşitli polimerlerin (kazein, yün, ipek, doğa kauçuk..) yanısıra, büyük ölçüde yapay olarak da polimerler elde edilebilmekte ve kullanılmaktadır. Yapay polimer eldesinde genellikle seçilen uygun (fonksiyonel guruplu veya çifte bağlı) bir monomer (veya çeşitli monomerler) kullanılmakta, uygun katalizör(ler) ve polimerizasyon tekniklerinin uygulanması ile polimerik ürün oluşmaktadır. Örneğin, Polietilen (PE) eldesinde öncelikle çifte bağlı Etilen, Polistiren (PST) eldesinde ise Etilen'in bir türevi olan Stiren monomerlerine gerek vardır. Poliesterler eldesinde bir karboksilik asit (tereftalik asit) ile OH- fonksiyonel gurupları bulunan monomerler (örneğin, etilen glikol) kullanılır. Son belirtilen ve kondensasyon polimerizasyonu olarak bilinen türün dışında, diğer örnekler, katılma polimerizasyonu ve çifte bağın açılması yolu ile polimer verirler. Çifte bağın açılması ile örneğin Stiren monomerinden, uygun katalizör sistemleri kullanarak, (radikal, anyonik veya katyonik) polimerizasyonla ve polimerizasyon koşullarına bağlı olarak, küçük veya büyük mo-



lekül ağırlıklı-tek(mono) veya çok(heterodisperse) dağılımlı, lineer ya da çapraz bağlı farklı türde PST örnekleri elde edilebilir. PST'i, yine Stiren monomerinden çıkararak ve bu kerre sadece uygun enerji kaynakları kullanılarak (örneğin, ısı-veya γ gibi) da elde etmek, mümkündür. Ancak bu yöntemin polimer eldesine yol açabilmesi için, örnekte de belirtildiği gibi, yine klâsik anlamda (çifte bağlı) bir monomer (Stiren gibi) mutlaka gerekmektedir.

Yapay olarak bir diğer polimer elde etme yöntemi, plazma (glow discharge, veya elektriksel boşalma) dır. Bu yöntemin diğer polimerizasyon yöntemlerine kıyasla belirgin olan üstün yanı, polimer eldesi için, mutlaka klâsik (çifte bağlı veya fonksiyonel guruplu) monomere gerek duyulmamasıdır. Bu ise, yöntemin polimer eldesinde kullanılması halinde, öncelikle önemli ölçüde ekonominin başlangıçta kazanılması anlamına gelecektir. Plazma polimerizasyonu ile, örneğin Stiren monomerine gerek duyulmadan, sadece Benzen'den çıkılarak, PST veya buna benzeyen bir polimer elde edilecektir. Yine aynı yöntemle, Etan ve Metan'dan, Polietilen'e benzeyen bir polimer elde edilmiştir (1). Plazma ile polimer eldesinin bir diğer üstün yanı vardır. Elde edilen polimer, genellikle film halindedir. Plazma polimerizasyonu ile oluşturulan filmin kalınlığı, bazı polimerizasyon parametreleri ile değiştirilebildiğinden, istenilen incelik-



te polimerik kaplamalar yapılabilmektedir. Bu konuda, $10^2 - 10^4 \text{ \AA}$ incelikteki kaplamaların kolaylıkla elde edilebildiği belirtilmiştir. Bu filmlerin, diğer kaplama yöntemleri ile elde edilenlere kıyasla, en homojen kalınlıkları sağladığı ve hemen hiç hava kabarcığı veya düzensiz bölge içermediği de görülmektedir. Bu özellikleri ile plazma polimerleri, ilginç bazı uygulamalara yol açmıştır bile (örneğin, ince film kapasitörlerinde dielektrik olarak (2), deniz suyunun arıtılıp tatlılaştırılmasında iki yönlü osmos membranı olarak (3-5), gazların ayrılmasında permselektif membran olarak (6), laser radyasyonunda Wave guide olarak (7-9), metal halojen optik elemanlarının neme karşı korunmasında koruyucu kaplama olarak (10-12), füzyon reaktörlerinde yakıt olarak kullanılacak Deuteryum-Tiritium karışımının kaplanması (13), yapay böbrek olarak kullanılacak olan hayvan kömürünün kaplanması (30) v.b....). Ayrıca, plazma kullanarak, mevcut polimerlerde yüzey özelliklerinin değiştirilmesi de sağlanmıştır (14, 15). Böylece, kanla uyumayı sağlamak üzere biyomateryallerde (16), kontakt lens'lerin ıslanabilirliğinin artırılmasında (17), yün ipliğine çekmezlik kazandırma çalışmalarında (18), hep bu yöntem kullanılmıştır.



II. PLAZMA VE PLAZMA KİMYASI

Plazma, maddenin dördüncü hali olarak tanımlanır ve başlıca iki türdür: kızgın plazma (hot plasma) ile soğuk plazma (cold plasma, glow discharge veya elektriksel boşalma). Hakkında çok fazla bilginin olmadığı ve yeni gelişmekte olan plazma kimyası bu plazma türlerinden ikincisinin kapsamına girer. Kızgın plazma ise, plazma fiziğinde bilinen, büyük ölçüde anlaşılmış konulardan biridir. Füzyon reaktörlerinde sağlayabileceği uygulama nedeni ile kızgın plazma, halen yoğun araştırmaların yapıldığı bir bilim dalıdır.

Genel olarak plazma, yüksek sıcaklıklar-kuvvetli elektrik veya magnetik alanların etkisi ile oluşur. Güçlü bir elektriksel boşalma da plazmaya yol açabilir. Plazma ortamında enerji kazanan serbest elektronlar, ortamda mevcut diğer moleküllere çarparak enerjilerini transfer ederler. Bu ise, enerji transfer edilen moleküllerden değişik konsantrasyonlarda yarı kararlı atomlar, radikaller, iyonlar ve uyarılmış moleküllerin oluşmasına yol açar. Hepsi kimyaca aktif olan bu moleküller ise, bizzat kimyasal reaksiyona girerek yeni molekülleri oluştururlar.

Kızgın plazmada, yüksek oranda iyonlar vardır. Soğuk plazmada ise, iyonlar yanında, yukarıda belirtilen (radikal, elektron, uyarılmış molekül ve atomlar) da önemli



ölçüde yer alır. Plazma kimyası, bir miktar iyonlaşmış olan ve içinde iyonlar, radikaller, elektron ve uyarılmış molekül ile atomların yer aldığı böyle bir ortamda oluşabilen kimyasal reaksiyonlarla ilgilenir. Plazma terimini, bundan böyle, soğuk plazma için kullanacağız.

Herhangi bir elektriksel boşalmanın plazma olarak adlandırılabilmesi için, öncelikle ortamdaki pozitif ve negatif yük taşıyıcılarının sayıca birbirine eşit olmaları koşulu gereklidir. Plazmada, iyonlaşma derecesinin 10^{-5} ile 10^{-6} arasında olduğu öne sürülmektedir (28). Bu ise, plazma ortamında büyük ölçüde elektronların bulunması demektir. Aynı çalışma (28), plazmada, serbest radikal konsantrasyonunun, iyonlara kıyasla, $10^3 - 10^4$ kerre daha fazla olduğunu belirtmektedir. Plazmada, pozitif ve negatif yük taşıyıcılarının birbirine eşit olmaları koşulu, az sayıdaki elektron ve pozitif iyonlarının sayıca eşit olmaları demektir. Bu koşul, elektriksel boşalma uygulanan gaz hacminin (Λ) ile gösterelim, bu ise plazma tübünün yarı çapı d olduğuna göre (d/π) ile orantılı olacaktır), Debye uzunluğu olarak bilinen (19),

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 \cdot k \cdot T_e}{n \cdot e} \right)^{1/2} \quad (II.1)$$

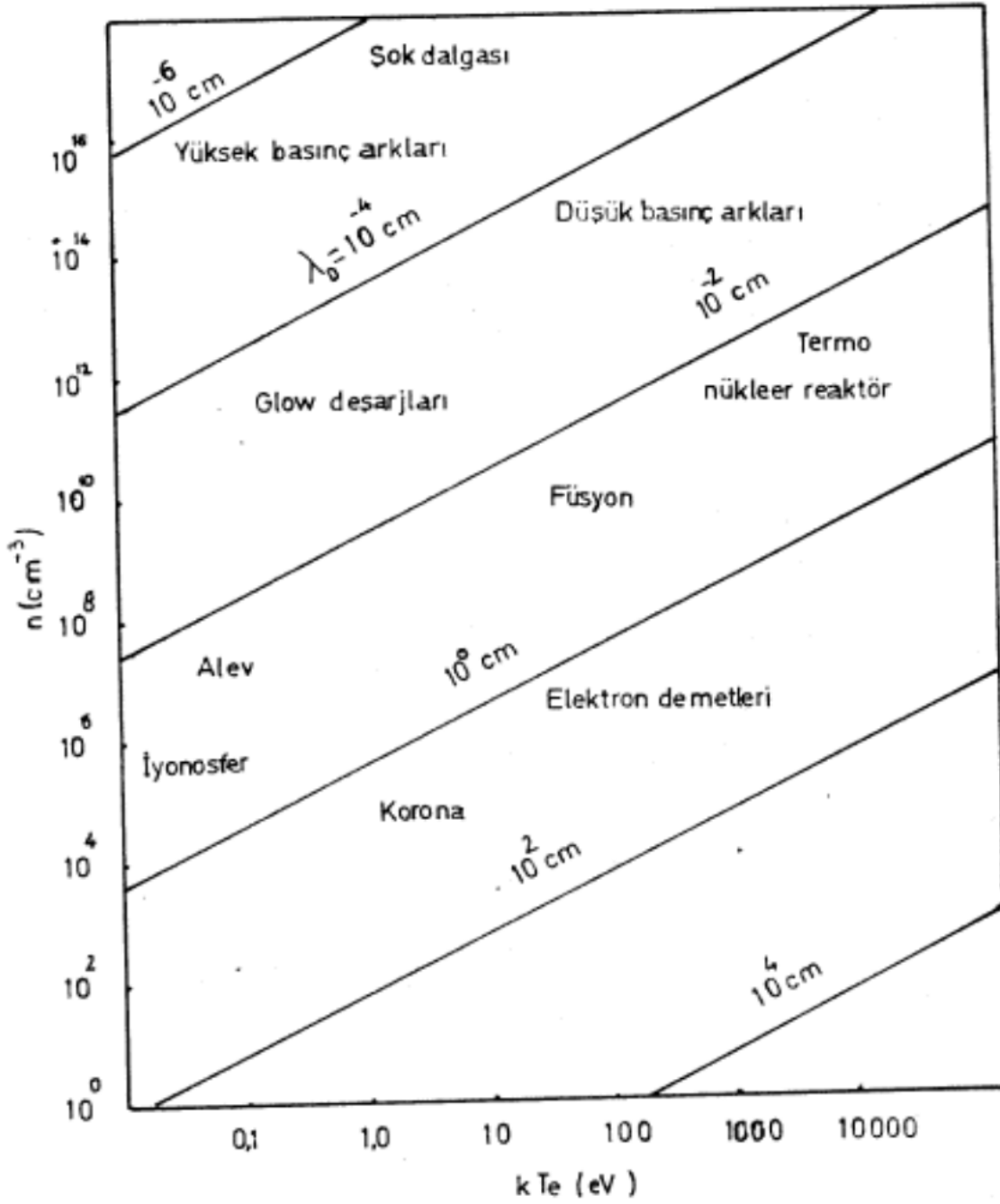
değerinden önemli miktarda büyük olması ile sağlanır. Eşitlikte (ϵ_0) ortamın permittivitesi, (k) Boltzmann sabiti, (T_e) elektron sıcaklığı, (n) ortamdaki elektron



yoğunluğu ve (e) ise elektron yüküdür. Debye uzunluğu, $(+)$ ve $(-)$ yük taşıyıcılarının konsantrasyonları arasında denge bulunabilmesi için gerekli minimum uzaklığı karakterize etmektedir.

Literatürde, belirtilen başlıca iki türün dışında, farklı plazmalar da tarif edilmektedir. Ve bu farklı koşullarda elde edilen plazmaların bazı özellikleri de birbirinden önemli ölçüde farklı olabilmektedir. (Şekil.1)





ŞEKİL 1

Elektron enerjisi ve yoğunluğu ile karakterize edilen bazı plazma bölgeleri



Bu plazma türlerini (doğal ve yapay plazmaları da katarak), plazma elektron yoğunluğu ve elektron sıcaklıklarına bağlı olarak, bir arada sergilemektedir. Plazma kimyasının ilgilendiği elektriksel boşalma, şekilden görüleceği gibi, elektron yoğunluklarının $10^9 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ve elektron enerjilerinin 1-10 eV arasında bulunduğu bölgede yer almaktadır. Elektriksel boşalmanın, bu özelliklerinin yanı sıra kazandığı bir başka önemli karakteristik de elektron sıcaklığı (T_e) ile gaz sıcaklığı (T_g) arasında herhangi bir dengenin bulunmamasıdır. Basıncın 10 torr'un altında olması halinde, bu (dengesiz) plazma oluşur (19). Dengesiz plazmada, denge, T_e ile T_g arasında düşünülmektedir, oysa plazmanın kendisinin kararlı olduğu varsayılmaktadır. Dengesiz (kararlı) plazmada, T_e/T_g oranı, $10-10^2$ arasında yer almaktadır. $10^4 - 10^5$ °K değerleri (T_e) için sık rastlanan bir durumdur ve bu esnada (T_g) nin $300-400$ °K arasında bulunduğu sanılmaktadır (28). "Düşük sıcaklık plazması" adını da bu nedenle alan elektriksel boşalmada, böylece, bu karakteristik nedeni ile, reaksiyon boyunca normal sıcaklıklarda tutulan (reaksiyona girecek) gazın yüksek enerjili elektronlarla dövülmesi olanağı ve avantajı ortaya çıkmaktadır. Böylece, özellikle ısıl açıdan kararlı olmayan ve kolaylıkla bozunabilen polimerlerle ilgili reaksiyonlar, ortamı oda sıcaklığında tutup, yüksek enerjili elektronları kullanarak, uygun biçimde yapılabilecek ve kontrol edilebilecektir. Oysa plazma jetleri (arklar) örneğinde, elektron



ve gaz sıcaklıkları hemen hemen birbirine eşit olduğundan, çok yüksek gaz sıcaklıklarına kısa sürede ulaşılabilen, bu yüksek sıcaklıklarda ise kolaylıkla bozunabilen polimerler değil, ancak basit yapıdaki bazı organik bileşikler ve özellikle inorganik maddelerle çalışılabilmektedir. Elektriksel boşalmada doz hızının, normal irradyasyonunda kullanılan doz hızlarına kıyasla 10^6 defa fazla olduğu da saptanmıştır. (20).

Plazmanın fiziksel özelliklerini karakterize etmede, elektron-hız dağılım biçimi önemli rol oynamaktadır. Elektron-enerji dağılımı, ortalama elektron enerjisi, elektronun taşıma (transport) özellikleri ve elektron-molekül çarpışmasını içeren reaksiyonların hız sabitleri, elektron hız dağılımına dayanır. Dağılım fonksiyonunun şekli ise, uygulanan elektriksel alanın büyüklüğüne ve elektronların birbirini ile yaptığı elastik olan ve almayan çarpışmaların türüne kuvvetle bağlıdır.

Tarif olarak, elektron hız dağılımı fonksiyonu (f), yer ve hız boyutlarında elektronların yoğunluğu demektir. Eğer yer boyutunda elektronun konumu (r) vektörü, hız boyutunda ise (v) vektörü ile verilirse, $f, (r$ ve $V)$ nin fonksiyonu olacak ve $(f.dr.dv)$ çarpımı, konum ve hızı (dv, dr) ile karakterize edilen elektronların sayısını verecektir. Bu ifadede $(dv=dv_x.dv_y.dv_z)$ ile $(dr=dx.dy.dz)$, verilmektedir. İfadenin (dr) ile bölünmesi, (dv) hız sınırındaki (r)



deki birim hacim içinde bulunan elektron sayısını ($f \cdot dv$) yi verecek, bunun integrasyonu ise (r) noktasındaki elektronun yoğunluğuna eşit olacaktır (19).

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z \quad (II.2)$$

(x) yönündeki ortalama öteleme enerjisi ($\langle V_x \rangle$) ise,

$$\langle V_x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} V_x \cdot f \cdot dV_x \cdot dV_y \cdot dV_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f \cdot dV_x \cdot dV_y \cdot dV_z} \quad (II.3)$$

$$\langle V_x \rangle = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} V_x \cdot f \cdot dV_x \cdot dV_y \cdot dV_z \quad (II.4)$$

olacaktır ve bu eşitlik, elektron ortalama enerjisini saptamada kullanılabilir.

Öte yandan hız vektörü \vec{V} , (rastgele hız \vec{N}) ile (toplam elektron bulutunun öteleme hızı $\langle \vec{N} \rangle$ nin toplamı olarak düşünülebilir. Hız vektörünün (+) ve (-) değerleri birbirine eşdeğer olacağından, V nin ortalama değeri de sıfırdır. Toplam öteleme kinetik enerjisi ise,

$$E = 1/2 \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle = 1/2 \cdot m \cdot \langle (\vec{V} + \langle \vec{N} \rangle) \cdot (\vec{V} + \langle \vec{N} \rangle) \rangle \quad (II.5)$$

$$E = 1/2 \cdot m \cdot \langle V^2 \rangle + 1/2 \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle \quad (II.6)$$

olacaktır. Son eşitliklerde (v) ve (V), (\vec{N}) ile (\vec{V}) hızlarının büyüklüğünü göstermektedir. (II.6) eşitliğinde ilk terim olan ($1/2 \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle$), elektronların rastgele hareketleri nedeni ile içerdikleri kinetik enerjiyi, ikinci



terim ($1/2.m.<v^2>$) ise, elektron bulutunun bir bütün olarak ötelenmesi ile ilgili kinetik enerjiyi vermektedir. Hız dağılımı Maxwell'e uyan bir sistemde, rastgele kinetik enerji ile elektron sıcaklığı arasında, aşağıdaki bağıntı yazılabilecektir :

$$1/2.m.<v^2> = 3/2.k.Te \quad (II.7)$$

II.1- Plazma Polimerizasyonunda Mekanizma

Plazma ile polimer oluşturma mekanizmasının, diğer bilinen (örneğin serbest radikalik) polimerizasyon mekanizmalarından oldukça farklı olduğu sanılmaktadır. Bununla ilgili bulgular, şöylece sıralanabilir :

a) Bütün polimerleştirme yöntemlerinde, çeşitli kademelerden geçilerek, polimer oluşturulur. Biribirinden farklı olan yöntemlerde genellikle ilk kademe de oluşan ön ürünler biribirinden farklıdır. Başlatıcı kademesini yine genellikle, reaktif ön ürünlerin monomerdeki çifte bağa katılma kademesi olan, ilerleme (propogasyon) kademesi izler. Bu nedenle, toplam polimerizasyon hızını saptamada, "vinilik çifte bağın katılmaya olan yatkınlığı", önemli faktörlerden biri olarak belirir. Örneğin, Stiren ve alfa-metil Stiren'in polimerizasyon hızlarının, iki sistemde, çifte bağın katılmaya olan yatkınlık farkı nedeni ile, farklı olması beklenir. Nitekim, radyasyonla başlatılan bütün polimerizasyon türleri de dahil, plazma-



nın dışındaki bilinen diğer tüm polimerleştirme yöntemleri ayrı ayrı denendiğinde, bu iki monomer için belirtilen farklılık gözlenmektedir. Oysa plazma ile yapılan benzer çalışmalarda aynı monomerlerin polimerleşme hızları birbirine çok yakın olarak bulunmuştur (4,5). Farklı monomerler için vinilik çifte bağın katılmaya gösterdiği yatkınlık farkı, sadece plazma polimerizasyonunda, herhangi önemli polimerleşme hız farkı yaratmamaktadır.

b) Plazma kullanarak gerek Stiren gerekse alfa-metil-Stiren'den elde edilen polimerler arasında önemli "özellik" farkı da gözlenmemektedir. Oysa plazma dışı bir yöntemle elde edilen ürünlerin, yönteme bağlı olarak önemli bazı mekanik ve fiziksel farklılıklar gösterdiği bilinmektedir.

c) Sadece doymamış değil, fakat doymuş ve fanksiyonel gurup içermeyen monomerler de plazma ile kolaylıkla polimerleştirilebilmektedir. Oysa plazma dışı bir yöntemle (radyasyonla başlatılanlar istisna edilirse) polimer eldeşi için, mutlaka klasik bir monomere gerek vardır öncelikle.

Yukarıda belirtilen temel nedenlerle, plazma ile polimer eldesinin, bilinen klasik yöntemlerden farklı olması, polimerizasyon reaksiyonunun farklı bir mekanizma içermesi beklenmektedir.



II.1.1- Plazma Polimerizasyonu İle İlgili Olarak Bazı
Önerilen Mekanizmalar ve Plazma Polimerizasyonu Kinetiği

Gerek Organik ve gerekse Organo-metalik bileşiklerin, doymamış çifte bağ veya fonksiyonel gurup içersin-içermesin, plazma ile polimerleşme mekanizmaları ve polimerleşme kinetikleri, oldukça karışıktır ve bu konuda kabul edilmiş temel bir mekanizma veya kinetik yoktur. Ancak literatürde, konu ile ilgili bazı verilere rastlanmaktadır.

Plazma polimerizasyonunda polimer, bir seri kompleks reaksiyonlar sonunda oluşmaktadır ve bu nedenle gerek polimer oluşma (ve depolanma) hızı, gerekse oluşan polimerlerin çeşitli özellikleri, elektriksel boşalma ile ilgili çeşitli koşullara bağlı olmaktadır. Bu deney değişkenleri arasında,

1) Uygulanan elektriksel boşalmanın türü (içten elektrodla "kapasitif" veya dıştan "indüktif" gibi...)

2) Uygulanan elektriksel boşalma ile ilgili diğer değişkenler (boşalmanın gücü, frekansı, monomer basıncı, monomer akış hızı)

3) Elektriksel boşalmanın uygulandığı reaksiyon kabı (reaktör) ile ilgili değişkenler (reaktör yatay boru veya çan şeklinde, ayrıca monomerin girişi ve elektrodalara göre dağılım geometrisindeki farklılıklar...)

4) Polimerin üzerine kaplandığı ortamın yeri, şekli, yapısı ... gibi bazı çeşitli unsurlar rol oynamaktadır.



O halde plazma polimerizasyonunda karışık bir mekanizmadan bahseder ve mekanizmaya açıklık getirici çalışmalar yapılırken, bu çok sayıdaki değişkenlerin ayrı ayrı ve birlikte etkileri incelenmelidir. Bu ise, son derece zordur ve mekanizmanın tam olarak aydınlığa çıkamaması nedenlerinin belki de en önemlisidir.

Radyasyonla başlatılan polimerizasyona benzeterek, plazma polimerizasyonunu da, "çok yüksek dozların kullanıldığı bir reaksiyon" gözü ile bakılabilir. Nitekim Westwood (20), elektriksel boşalmada enerji girdisinin, radyasyonla olana kıyasla ortalama 10^6 kere daha fazla olduğunu göstermiştir. Bu yüksek enerji girdilerinde ise, beklenen ilerleme (propogasyon) değil, fakat sonlanmadır (termination). Ancak iki radikalın birleşmesi, tüm polimer zincirini sonlandırmayacaktır, aynı anda tekrar radikallerle ayrılma olayı, yüksek enerji nedeni ile, olasıdır(21-22).

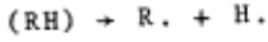
Eğer ön radikaller, uyarılmış moleküllerden parçalanma yolu ile oluşur ise, reaksiyonun tümü, birbirini izleyen "polimerizasyon ve degradasyon" kademelerinden oluşacaktır, böyle bir mekanizmanın ise polimer eldesine yol açması çok az olasıdır :



Ancak eğer ön radikaller, uyarılmış molekülden hidrojen atomunun çıkartılması ile, aşağıdaki reaksiyon uyarınca



oluşur ise,



(II.9)

oluşmayı izleyen "radikallerin biribiri ile birleşmesi, birleşen ürünlerin tekrar uyarılması ve yeni radikaller oluşması" kademeleri ile, çok daha hızlı biçimde polimer elde edilebilecektir (23).

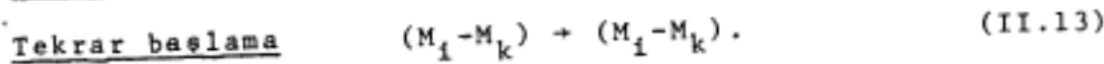
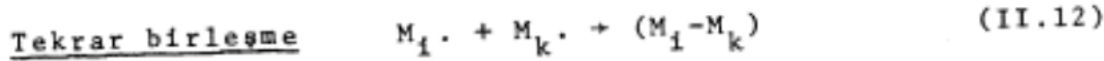
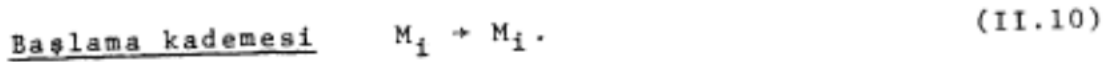
Plazma polimerizasyonunda, elektriksel boşalma ile başlayan ve normal katılma reaksiyonu ile ilerleyen bir ara ürün veya ürünlerin olasılığı da düşünülmüştür. Ve örneğin, Etilen veya Etandan plazma ile Polietilen'e çok benzeyen bir ürün eldesi esnasında, Asetilen'in bir ara ürün olarak etkidiği varsayılmış ve gösterilmiştir (24). Ancak, yüksek dozun, öncelikle, böyle bir ara üründen katılma yolu ile polimer eldesini zorlaştıracacağı, ve bunun yanında, mer'lerin molekül ağırlığı arttıkça, bir aktif ara ürün eldesi olasılığının azalacağı da düşünülebilir. Çeşitli organik bileşiklerden plazma ile polimer eldesi esnasında genellikle Hidrojen gazı da çıkmaktadır ki, bu aşağıdaki reaksiyonlardan bir veya birkaçının radikal eldesine yol açtığı izlenimini vermektedir :

- a) Hidrojenin kopartılması
- b) Halkasal yapının açılması (veya parçalanması)
- c) Çifte bağların açılması (veya parçalanması)
- d) Üçlü bağların açılması ($C \equiv C$ veya $C \equiv N$ gibi) veya parçalanması



e) Aromatik yapının açılması (veya parçalanması)

Gerçekte, daha önce de işaret edildiği gibi, plazma ortamında gayet geniş spektrumlu reaksiyonlar ortaya çıkar. Örneğin, elektronlarla (gaz) molekülleri (i), iyonlar ve moleküller, iyonlar ve iyonlar ile elektronlarla iyonlar arasında çeşitli reaksiyonlar düşünülebilir. Ve eğer koşulların uygun olduğu düşünülürse, zincir büyümesi prosesinin devam etmesi (veya gaz fazında/elektrod yüzeyinde oluşan oligomerlerin kondensasyonu) sonucu polimerler elde edilir. Bunlardan, sadece radikallerin verdiği reaksiyonları, aşağıdaki reaksiyon zincirinde olduğu biçimde, şematik olarak göstermek mümkündür :

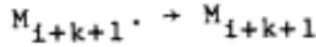
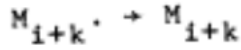
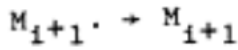


Şemada, serbest radikallerin kademeli olarak tekrar birleşmesi düşünülmüştür. Kullanılan (i) ve (k) sembolleri 'mer' sayısını göstermektedir. Şema, plazma polimerlerinde rastlanan küçük kinetik zincir uzunlukları, büyük oranda dallanma ve çapraz bağlanma gibi gözlenen bazı bulguların nedenlerini de açıklamaktadır. Başlama kademesini geçen reaksiyon ise, ilerleme kademesi ile





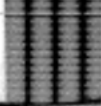
şeklinde devam edecektir. Bu genelleştirmeye devam edilirse, sonlanma kademesi için, (II.12) de verilen tekrar birleşmeye ek olarak, radikalın nötrleşmesini yansıtan (II.17) seri reaksiyonları da yazılabilir :



Şemada görüldüğü gibi radikaller, zincirlerin büyümesinde etkin olabildikleri gibi, (molakülaritesi iki olan bir prosesle) biribiri ile de birleşebilir (tekrar birleşme), ayrışabilir, hatta (molakülaritesi bir olan prosesle) sonlanabilirler, nötrleşebilirler.

Plazma polimerizasyonunun çoğunlukla serbest radikal mekanizma ile oluştuğu, ve tekrar birleşme kademesinin ise özellikle etkin olduğu, aşağıdaki bulguları kullanılarak, varsayılmaktadır :

a) 1 torr ve üstündeki basınçlarda, dengesiz plazmada (basıncın 10 torr üstüne çıkmaması halî), serbest radikal konsantrasyonlarının, iyon konsantrasyonlarına kıyasla 10^3 ile 10^4 defa daha fazla olduğu belirtilmişti.



Bu ise, serbest radikal reaksiyonlarının, iyon reaksiyonlarına kıyasla $10-10^2$ defa daha hızlı olmaları demektir (25).

b) Hidrokarbon monomerlerine, çok az miktarda da olsa, eklenecek halojenli bileşiklerin, plazma ile polimerleşme hızını önemli ölçüde arttırdığı ve H/C oranını azalttığı gözlenmiştir (26). Bu bulgu, plazmada serbest halojen atomlarının kolaylıkla oluşması, bunların hidrojenleri kopararak reaksiyona girmeleri sonucu radikal konsantrasyonunu arttırmaları tezi ile açıklanmaktadır.

c) Belki de en önemli bulgu, plazma'ya uğratılan polimer yüzeylerinde gözlenen yüksek orandaki radikal konsantrasyonudur (27,28).

Belirtilen karakteristik polimerizasyon mekanizması nedeni ile, hemen hemen her türde organik molekülün plazma ile reaksiyona sokulabilmesi ve uygun koşullarda polimer elde edilmesi beklenmektedir. Yine elde edilecek polimerde, muhtemelen, monomerde mevcut bazı grup ve elementler yer almayacaktır. Zira, reaksiyon esnasında gözlenecek yüksek orandaki parçalanma nedeni ile, sonuçta elde edilecek polimer, giriş maddesi olan monomerden kimyasal bakımdan epey farklı olabilecektir. Plazmada oluşan herhangi uyarılmış ve reaktif tanecik, toplam polimer oluşmasını etkileyecektir.

Plazma içinde beklenen reaksiyonların karmaşıklığını vurgulamak üzere, bir örnek alalım. Etilenle yapılan bir



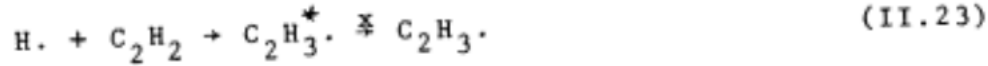
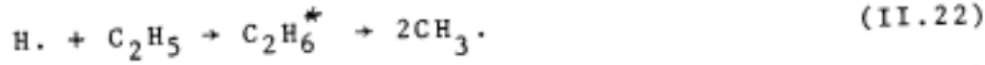
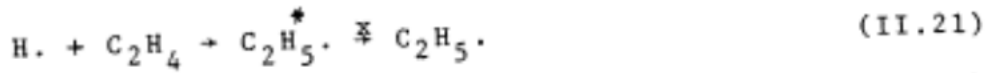
çalışmada, plazma içinde, plazma ile polimerleşmenin ilk kademeleri olarak,



reaksiyonları önerilmiş (24) ve bunun için de etilenin fotolizinde oluşan reaksiyonlardan yararlanılmıştır. Bunlara ek olarak,



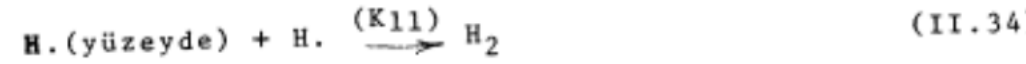
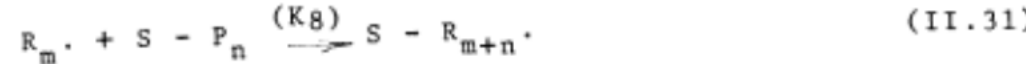
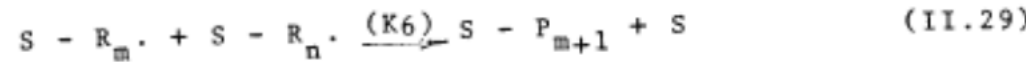
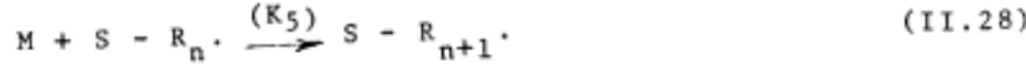
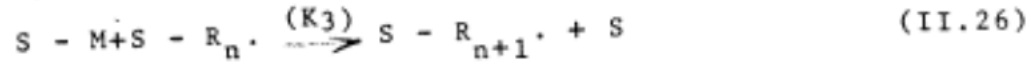
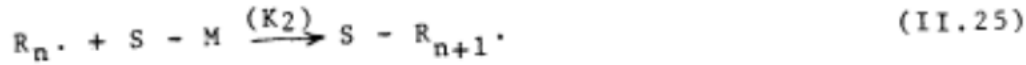
yazılabilir. Bu reaksiyonlardan son ikisinde oluşan aktif hidrojen atomları ise, aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca, etil-metil ve vinil radikallerine dönüşebilecektir :



Reaksiyonlarda (x), herhangi üçüncü bir sistemi, yıldız ise, kimyasal olarak uyarılmış konumu göstermektedir. Belirtilen radikaller, tekrar etilen veya asetilenle reaksiyona girip, daha büyük radikalleri oluşturacaklardır. Bu ise, giderek, gaz fazında oluşan polimerizasyona yol açacaktır. Radikallerin büyümeleri esnasında, herhangi bir kademede, radikallerin bir başka radikal veya hidrojen atomu ile sonlanması, olasıdır. Bu tür sonlanmaların, kütle spektrasında da gözlenen çeşitli hidrokarbonlara yol açtığı sanılmaktadır(24). Öte yandan, plazma ile po-



limerizasyonda genellikle 10 torr'un altındaki düşük basınçlar kullanılır. Bu koşullarda ise, oluşacak serbest radikallerden bir kısmının, içinde plazma oluşan hacimde difüzlenererek çeşitli yüzeylerde tutulması beklenir. Yüzeyde tutulan radikallerin, aşağıdaki çok fazlı (heterojen) reaksiyonlara (28) yol açması düşünülebilir :

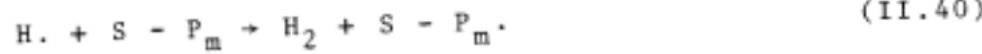
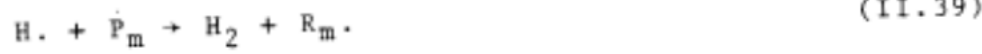
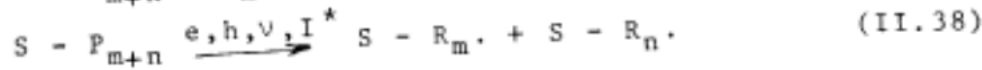
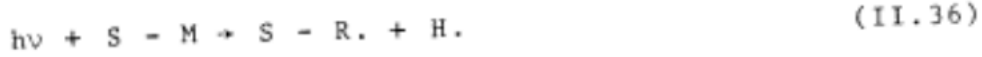


Eşitliklerde, M (monomer molekülü-ki bu da, belirtilen etilen sistemi için etilen veya asetilen'dir-), $R_n \cdot$ (n) mer bir radikal, $R_m \cdot$ (m) mer bir radikal..., S (yüzeyi karakterize eden bir sembol), P_n ve P_m ise (sonlanmış bir polimer zincirini) göstermektedir. (II.24-II.27) eşitlikleri ile, yüzeyde absorpsiyon kapsamaktadır.

Plazmada, gaz fazında yüksek enerjili elektronlarla oluşan reaksiyonlar ve aktif ara ürünlerin yüzeylere di-



füzlenmesi ile yüzeyde oluşturdıkları reaksiyonlar dışında, ayrıca, plazma sürecinde oluşan ultra-viole radyasyonunun ve yüksek enerjili iyonların etkisi ile de, aşağıdaki biçimde, farklı reaksiyon dizileri beklenebilir :



Eşitliklerde I^* ve I , "uyarılmış" ve "uyarılması kaldırılmış" atomları belirtmektedir. Son seri eşitliklerden (II.24-II.40), "yüzeyde" bir film tabakasının oluşması beklenecektir. Yüzey olarak belirtilen kısım, genelde, plazma reaktöründe herhangi bir kısım olabilecektir. Ancak, plazma, elektrodlar arasında oluşturulduğuna göre, olasılık, kararlı bir boşalma için elektrod yüzeylerinde en yüksektir. Bu sonuçtan yararlanarak, deneylerde, elektrod yüzeyleri (tercihen soğutmalı elektrod) üzerine deney yöntemlerine uygun biçimde seçilen ince Alüminyum kağıt veya sodyum klorür optik kristalleri kaplanarak, bunların plazma polimeri ile kaplanması sağlanmıştır. Alüminyum kağıt, özellikle polimerizasyon hızı denemelerinde, optik kristaller ise Kızıl ötesi-(infra-red)-(IR) ve mor ötesi (ultraviolet)-(UV) çalışmalarında çok yararlı olmuştur.



Öte yandan, elektronlarla başlatılan reaksiyonun spesifik hız sabiti olan (k_1), gaz-kinetik çarpışma teorisi prensipleri kullanılarak ve $T_e \gg T_g$ (T_e ve T_g , sırası ile, elektron ve gaz sıcaklıklarıdır) ve $m \ll M$ (m ve M , sırası ile, elektron ve molekülün kütleleridir), bulunabilir (29) :

$$k_1 = \sigma_1 (8.k.T_e/\pi.m)^{1/2} \exp(-E_a/k.T_e) \quad (II.41)$$

(II.41) eşitliğinde (σ_1), "başlama tesir kesiti", (E_a) molekül başına başlama aktivasyon enerjisi ve (k), Boltzmann sabitidir. Başlama tesir kesiti (σ_1), genellikle elektron enerjisinin fonksiyonudur, bu nedenle de k_1 , özellikle kompleks moleküllerde, elektron sıcaklığının fonksiyonu olarak değişecektir gaz sıcaklığının bir önemi olmayacaktır.

Polimerizasyon hızı ile ilgili olarak ise, özellikle doymamış monomerler dikkate alındığında ve (elektron sıcaklığı ve yoğunluğunun boşalma sürecinde sabit kalması, gaz akışının tek yönlü ve hız profilinin düz olması, polimerizasyonun serbest radikallerle ilerlemesi, serbest radikal birleşmeleri için gaz fazının düşünüldüğü ve yüzey serbest radikallerinin oluşmasının ihmal edilmesi, ayrıca yüzeydeki monomer-serbest radikal konsantrasyonlarının bunların gaz fazındaki konsantrasyonları ile orantılı oldukları) yaklaşımlarının doğru olduğu varsayılırsa, aşağıdaki eşitlikle verilebileceği önerilmiştir (28) :



Polimerleşme Hızı =

$$\frac{d}{2} \times k_7 \times [m] \cdot [R_m \cdot] + k_5 \cdot [m] \cdot [S-R_n \cdot] + k_3 \cdot [S-m][S-R_n \cdot]$$

(II.42)

Eşitlikte (d), elektrodlar arası uzaklığı vermektedir. Belirtilen eşitliğin, sınırlı bazı koşullarda ve bir noktaya kadar denel sonuçlarla uyum sağladığı gösterilmiştir, (28). Ancak, özellikle serbest radikal ve iyon konsantrasyonlarının birbirine eşit olmaya başladığı çok düşük basınçlarda, polimerizasyon kinetiğine iyonik proseslerin de katkıda bulunmaya başlayacağı düşünülürse, belirtilen ve başlıca serbest radikallere dayalı olan önerilen mekanizmaların geçerlilik derecesinin tekrar irdelenmesi gerekeceği açıktır.

Plazma polimerizasyonu ile ilgili olarak önerilen farklı mekanizmalar gereği, polimerin oluşması ve depolanması ile ilgili üç farklı mekanizma belirtilebilecektir(28):

- a) Gaz fazında başlama, gaz fazında tekrar birleşme, gaz fazında tekrar başlama
- b) Gaz fazında başlama, yüzey(ler)de tekrar birleşme ve yüzey(ler)de tekrar başlama
- c) Yüzey(ler)de başlama, yüzeylerde tekrar birleşme ve tekrar başlama.

Bu mekanizmalardan hangisinin etkin olacağı hususu ise, koşullara göre, değişecektir. Etilenin plazma polimerizasyonunda, belirtilen mekanizmalardan birincisinin daha etkin olduğu ileri sürülmüştür (24).



III. RCC İstatistik Yaklaşımı

Yapılan çalışmada elde edilen bulguları daha sistematik biçimde analiz etmek, hangi faktörlerin seçilen hususlarda (örneğin polimerizasyon hızında) daha etkin olduğunu saptama gayesi ile, öncelikle değişkenler arasındaki matematik bağıntısının araştırılması gerekmektedir. Bu bağıntısının, verilerle çakışan analitik bir denklem olması düşünülür. Bu gaye ile de, RCC (Rotatable Central Composite Design) olarak bilinen (31) dönebilir değişkenli sistem kullanılmıştır. Bu sistemde, regresyon analizi ile seçilen parametreye değişik sayıdaki parametrelerin etkisi saptanabilmektedir. Böylece de değişkenlerin önem dereceleri ve optimum değişken değerleri bulunabilmektedir. Belirtilen bağıntıyı elde etme sürecine "eğri uydurma", elde edilen denkleme ise "ampirik denklem" denilmektedir.

Box ve Hunter'in (32) geliştirdiği RCC yaklaşımında, bir merkez bölge (0,0...0) alınır ve merkeze aynı uzaklıktaki (X ve Y leri arasındaki bağıntısının arandığı) noktalarda standart hatanın aynı olduğu varsayılır.

Yaklaşımında kullanılan ikinci dereceden denklem, aşağıdaki şekilde modellenmiştir :

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} k_i^2 + \sum_{i < j} b_{ij} x_i x_j \quad (\text{III.1})$$

Eşitlikte (b) terimleri, regresyon sabitlerini

(x) terimleri, seçilen değişkenleri



(y) ler ise, deney sonucunu göstermektedir.

RCC yaklaşımının en kolay uygulaması, iki tane değişkenin olması halidir. Bu durumda, (x) değişkenlerine karşı (y) deney sonuçları, aşağıda gösterildiği gibi olacaktır :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (\text{III.2})$$

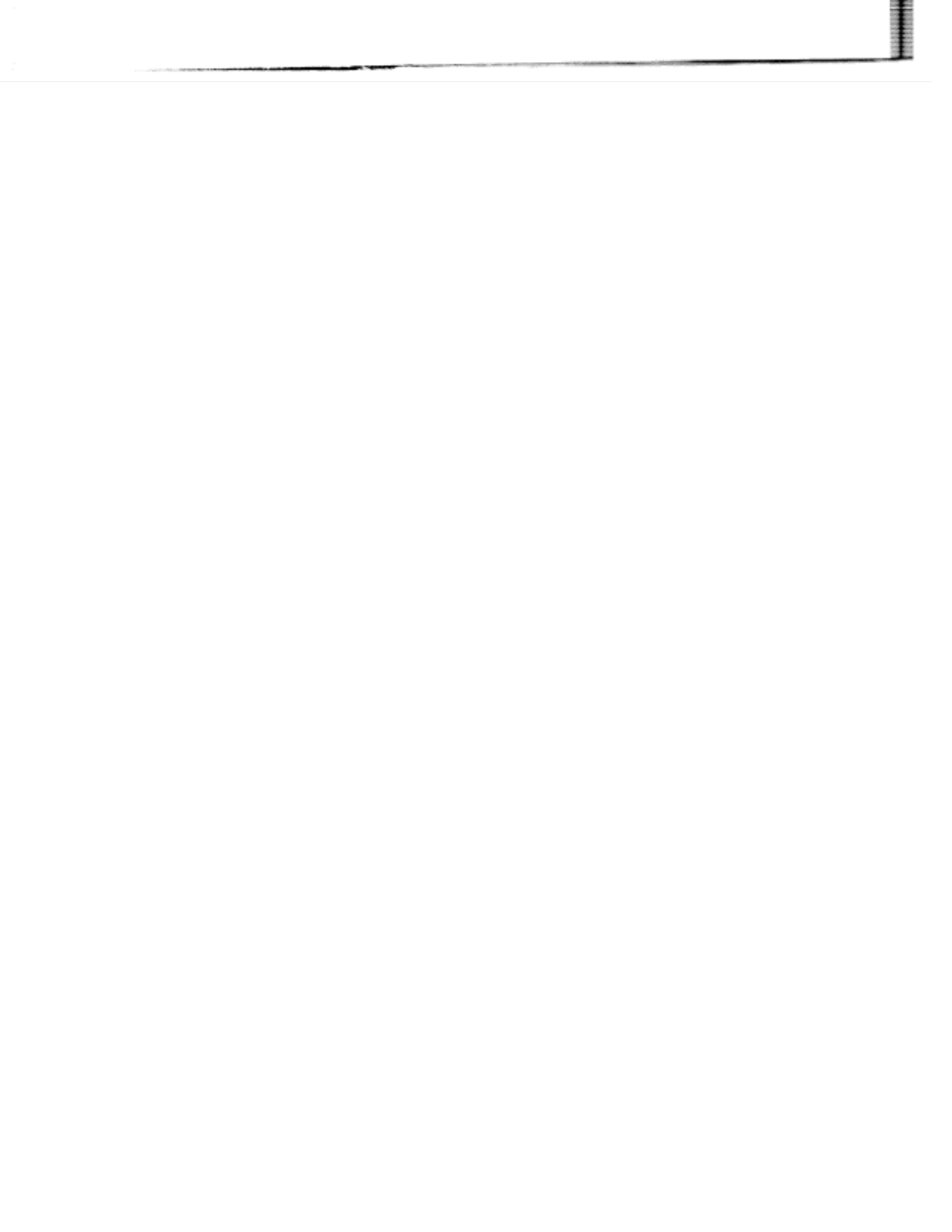
Bu durumda, merkez (0.0) olan (x_1, x_2) düzlemindeki bir daire çevresinde yer alan noktalar ve bunlara ek olarak merkezde bir veya daha fazla noktada deney yapılarak RCC yaklaşımı elde edilir. Merkezde tekrar edilen noktalar, merkez ve civarındaki kesinliği saptar. Merkezde çok değer alındığında, (y) nin standart kayması merkezde az olur ve merkezden uzaklaştıkça da hızla artar. Merkezde, sadece bir veya iki noktada değer alınır, (y) nin standart kayması merkezde de büyük olabilir.

(Şekil.2)'de, x_1 ve x_2 koordinatlarında farklı değişken değerleri gösterilmektedir. Şematik olarak bu tasarım, x_1 ve x_2 koordinatlarında bir daire üzerindeki farklı değişken seviyelerinin denenmesini sergilemektedir.

İki x değişkeni için RCC yaklaşımı, başlıca üç bölümde incelenebilir :

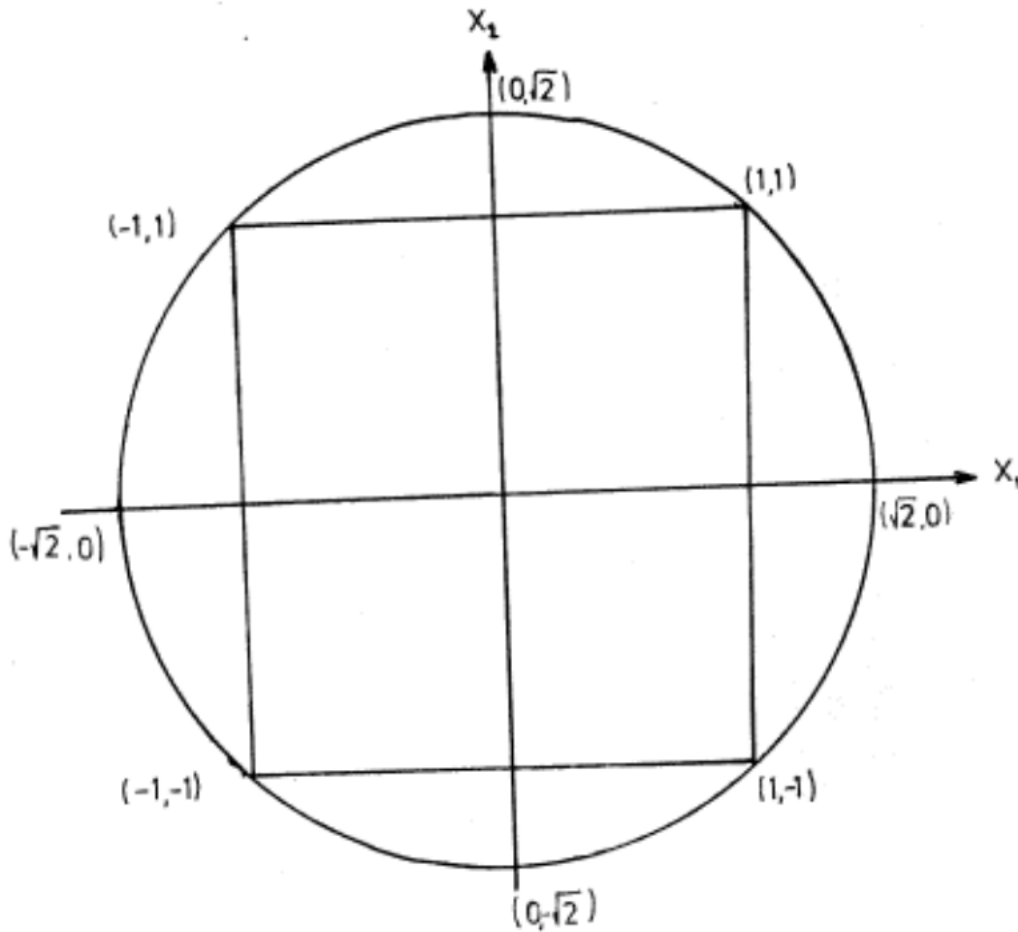
i) Genel olarak, k(değişken sayısı) ise, 2^k faktöryel ile belirlenen noktalar -ki iki değişken için bunlar dört tane olacaktır-

$$(-1,-1), (1,-1), (-1,1), (1,1).$$



ii) Yıldız noktalar olarak tanımlanan, ilave dört nokta. Bunlar, (α) merkez ile dıştaki noktalar arasındaki uzaklığı göstermek üzere, $\alpha = \sqrt{2}$ deki ek noktalardır: $(-\sqrt{2}, 0)$, $(\sqrt{2}, 0)$, $(0, \sqrt{2})$, $(0, -\sqrt{2})$.

iii) Ayrıca, kesinliği arttırmak üzere merkezde alınan beş ilave nokta : $(0, 0)$.



ŞEKİL 2

İki değişken için RCC. yaklaşımında farklı değişken değerleri



Üç veya daha fazla değişkenler ile (x_1, x_2, \dots, x_k) noktaları kullanılarak da uygulama yapılabilir. Genel olarak, herhangi (k) sayıdaki değişken için RCC yaklaşımı, belirtilen üç temel unsurdan oluşur (faktöryel noktalar, yıldız noktalar ve merkez noktaları). Yaklaşımın "dönebilir" olması için, merkezle dıştaki noktalar arasındaki uzaklığı belirleyen (α) sayısının $(2^{k/4})$ e eşit olması gereklidir. Ancak, k değişken sayısının 5 den büyük olması halinde deneyin boyutları da çok büyüyeceğinden, (2^k) faktöryellerin yarısı alınır (32). Bu yarım tekrarlarında, (α) değeri de, $2^{k-1/4}$ 'e eşit olur.

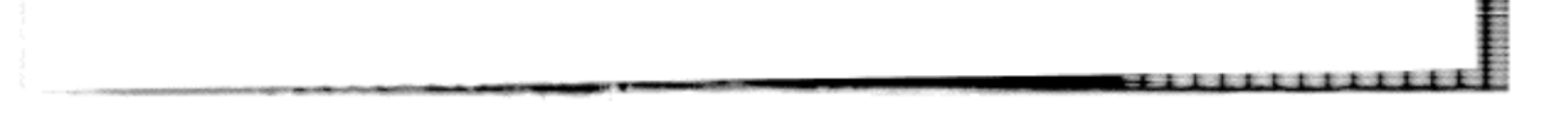
(k) nın $(2,3,4,5,6)$ olması hallerinde belirtilen bileşenler ve toplam nokta sayıları, (Tablo.1) de verilmektedir.

TABLO.1

Nokta Sayısı

<u>X değişken sayısı</u>	<u>2^k faktöryel</u>	<u>Yıldız</u>	<u>Merkez</u>	<u>TOPLAM</u>	<u>(α) değeri</u>
2	4	4	5	13	$\sqrt{2} = 1.412$
3	8	6	6	20	1.682
4	16	8	7	31	2.0
5	16	10	6	32	2.0
6	32	12	9	53	2.378

Tabloda, merkezdeki ek noktaların ve α 'nın değerleri, x değişkenlerinin sayılarına göre verilmiştir. Buna göre deney planı tasarlanıp, istatistik analiz sonucunda ise sonuçlar hesaplanabilir.



İki değişkenli deney düzeninde, x_1 ve x_2 değişkenle-
ri için kullanılabilcek seviyeler ve bunlarla ilgili da-
ğılım, (Tablo.2-a ve b) de verilmektedir (34).

TABLO.2(a)

	<u>x_1</u>	<u>x_2</u>
-1.412	-	-
-1	-	-
0	-	-
+1	-	-
+1.412	-	-

TABLO.2(b)

<u>x_1</u>	<u>x_2</u>	<u>y</u>
-1	-1	-
1	-1	-
-1	1	-
1	1	-
-1.412	0	
+1.412	0	
0	-1.412	
0	+1.412	
0	0	
0	0	
0	0	
0	0	
0	0	



X matrisindeki her bir kolonda bulunan elemanların, y kolonundaki elemanlarla çarpımları da dikkate alınmalıdır. Bu çarpımların toplamlarını, (0Y), (1Y), (2Y), (11Y), (22Y), ve (12Y) ile gösterelim. Seçtiğimiz model uyarınca,

$$y = Xb + e \quad (\text{III.3})$$

dir. Eşitlikte X, yukarıda belirtilen matris ve e ise hata terimidir. Eşitlikteki (b) değeri, en küçük kareler yöntemi ile bulunur. Gerçekte, y eğrisine uyan (b) değerlerini elde etmek istemekteyiz.

$$X'Xb = X'y \text{ dir ve sonuçta} \quad (\text{III.4})$$

$$b = (X'X)^{-1} X'y \text{ bulunur (31).} \quad (\text{III.5})$$

Eşitlikte X'X matrisi, X değişkenleri karelerinin ve birbirleri ile çarpımlarının toplamlarını göstermektedir. X'X matrisi, aşağıdaki tabloda ayrıca verilmektedir. Bu matris, k hangi değerleri alırsa alsın, yapı olarak aynı kalmaktadır.

TABLO.4

(X'X Matrisi)

$\sum X_0 \cdot X_1$	$\sum X_0 \cdot X_1$	$\sum X_0 \cdot X_2$	$\sum X_0 \cdot X_1^2$	$\sum X_0 \cdot X_2^2$	$\sum X_0 \cdot X_1 X_2$
$\sum X_1 \cdot X_0$	$\sum X_1 \cdot X_1$	$\sum X_1 \cdot X_2$	$\sum X_1 \cdot X_2^2$	$\sum X_2 \cdot X_2^2$	$\sum X_1 \cdot X_1 X_2$
$\sum X_2 \cdot X_0$	$\sum X_2 \cdot X_1$	$\sum X_2 \cdot X_2$	$\sum X_2 \cdot X_1^2$	$\sum X_2 \cdot X_2^2$	$\sum X_2 \cdot X_1 X_2$
$\sum X_1^2 \cdot X_0$	$\sum X_1^2 \cdot X_1$	$\sum X_1^2 \cdot X_2$	$\sum X_1^2 \cdot X_1^2$	$\sum X_1^2 \cdot X_2^2$	$\sum X_1^2 \cdot X_1 X_2$
$\sum X_2^2 \cdot X_0$	$\sum X_2^2 \cdot X_1$	$\sum X_2^2 \cdot X_2$	$\sum X_2^2 \cdot X_1^2$	$\sum X_2^2 \cdot X_2^2$	$\sum X_2^2 \cdot X_1 X_2$
$\sum X_1 X_2 \cdot X_0$	$\sum X_1 X_2 \cdot X_1$	$\sum X_1 X_2 \cdot X_2$	$\sum X_1 X_2 \cdot X_1^2$	$\sum X_1 X_2 \cdot X_2^2$	$\sum X_1 X_2 \cdot X_1 X_2$



Yukarıdaki $X'X$ matrisi hesaplandıktan sonra, aşağıdaki tablo elde edilecektir :

TABLO.5

	<u>$X'X$</u>						<u>$X'y$</u>
13	0	0	8	8	0	(0y)	
0	8	0	0	0	0	(1y)	
0	0	8	0	0	0	(2y)	
0	0	0	12	4	0	(11y)	
8	0	0	4	12	0	(22y)	
0	0	0	0	0	4	(12y)	

Böylece, eğer $X'X$ matrisindeki her dizideki değer, buna karşı gelen $X'y$ kolonundaki değere eşitlenirse, altı bilinmeyenli altı eşitlik elde edilmiş olur. Buradan, iki değişken için regresyon sabitleri hesaplanabilir. Bunlar,

$$b_0 = 0.2(0y) - 0.1 \sum(11y) \quad ; \quad \sum(11y) = (11y) + (22y) \text{ dir, (III.6)}$$

$$b_1 = 0.125(1y) \quad \text{(III.7)}$$

$$b_{11} = 0.125(11y) + 0.01875 \sum(11y) - 0.1(0y) \quad \text{(III.8)}$$

$$b_{1j} = 0.25(1y) \quad \text{(III.9)}$$

Eşitlikte kullanılan b_1 ve b_2 terimleri, doğrusal sabitlerdir, b_{12} ise çapraz terimdir. Bu eşitliklerden elde edilebilecek sabitler, sadece b_0 ve kareli terimlerin katsayıları olan b_{11} ile b_{22} terimleridir. Yukarıdaki eşitlikleri kullanarak regresyon sabitlerinin hesaplanmasında, yalnızca, $\sum(11y)$ terimine gerek vardır.



x değişkenlerinin regresyon sabitleri verilen eşitliklerden nümerik olarak elde edildikten sonra, değişkenlerin önem derecesi veya biribiri ile kıyaslanmaları kolaylıkla yapılabilecektir.

y değerlerini etkileyen değişkenlerin optimum değerlerini bulmak için, öncelikle eşitliğin her değişkene göre kısmî türevi alınır. Kısmî türevlerin sıfıra eşitlenmesi sonucu çözülen eşitliklerden bulunacak değerler, optimum değerler olacaktır.

x değişken sayısı arttıkça, statistik analizın hazırlanması yapıca zorlaşır. Ancak, regresyon sabitleri için gerekli formüllerin elde edilmesinden sonra kullanılacak proses benzer faktöryel deneyleri içeren, benzer bir yol izleyecektir (33).

RCC yaklaşımı, faktöryel denemeler için çok uygundur. Yaklaşımında uygulanan statistik analiz ise, yapılması gerekli minimum deney sayısını belirlediğinden, en iyi sonuç alınabilecek deney sayısı da azaltılmış olmaktadır. Bütün bunların yanı sıra, hesaplamalar, herhangi x değişkenli deney düzeni için regresyon sabitlerinin daha önceden formüle edilebilmeleri ve matrisin analizinde çarpımların toplanması-deney matrisi tam sayılarla sıfır merkez noktalardan oluştuğuna göre- çok kolay olması nedeni ile, uygun bir sistem oluşturmaktadır. Oysa, verilen bir değişken için seçilecek ve biribiri ile matematiksel biçimde bağla-

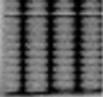


nacak seviyeler için uzun ve gereksiz sayıda deney yapılacaktır ve aritmetik kullanılacaktır.

Bu araştırmada da, üç değişken seçilerek kullanılmıştır. RCC yaklaşımı ile üç değişken kullanıldığında genel eşitlik,

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \\ + b_{12}x_1x_2x_3 + b_{13}x_1x_2x_3 + b_{23}x_1x_2x_3$$

iken, (Tablo.2) ye karşılık seviyelerle ilgili yeni tablo ise, (Tablo.6) da verildiği şekilde olacak ve toplam yirmi nokta (denel) bulunacaktır.



TABLO.6

Üç değişken kullanıldığında uygulanacak farklı seviyeler

<u>x₁</u>	<u>x₂</u>	<u>x₃</u>	<u>y</u>
-1	-1	1	
1	-1	-1	
-1	1	-1	
1	1	1	
0	0	0	
0	0	0	
-1	-1	-1	
1	-1	1	
-1	1	1	
1	1	-1	
0	0	0	
0	0	0	
-1.682	0	0	
1.682	0	0	
0	-1.682	0	
0	1.682	0	
0	0	-1.682	
0	0	1.682	
0	0	0	
0	0	0	



IV- DENEL KISIM

Elektriksel boşalma ile polimerik ürün elde etmede çok çeşitli reaktörler ve değişik giriş-çıkış konfigürasyonları kullanılmış, reaksiyonun (hız, elde edilen ürün yönünden) farklı sistemlerde farklılıklar gösterdiği saptanmıştır (26). Bunun dışında kullanılan gazın statik veya dinamik olmasına, elektrodların içten (kapasitif) veya dıştan (indüktif) yerleştirilmesine bağlı olarak da önemli farklılıklar gözlenmiştir (35). Bu nedenle, çalışma boyunca, belli bir konfigürasyon kullanılmış ve aynı çalışma şekli bütün deneylerde izlenmiştir.

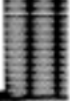
(Şekil.3) ve (Şekil.4) çalışmada kullanılan sistemi, şematik biçimde göstermektedir. Kullanılan reaktör, 52 cm. uzunluğunda ve 6 cm. çaplıdır. 14 cm. uzunluğundaki bakır elektrodlar, reaktöre içten yerleştirilmiş, elektrod öncesi ve sonrasına ise, gaz akışının düzgünlüğünü (laminer akım) sağlama gayesi ile, teflon dolgular konmuştur. Kullanılan elektrodların genişliği 4 cm. olarak seçilmiş, reaktör içinde bunlar birbirinden 3.5 cm. uzaklıkta yerleştirilmişlerdir. Elektrodlardan üstteki, doğrudan elektrik devresine, empedans dengeleme kanalı ile, jeneratöre bağlanmış alt elektrod ise, içinden geçirilen soğutma suyu vasıtası ile devamlı soğutulmuş ve topraklanmıştır.

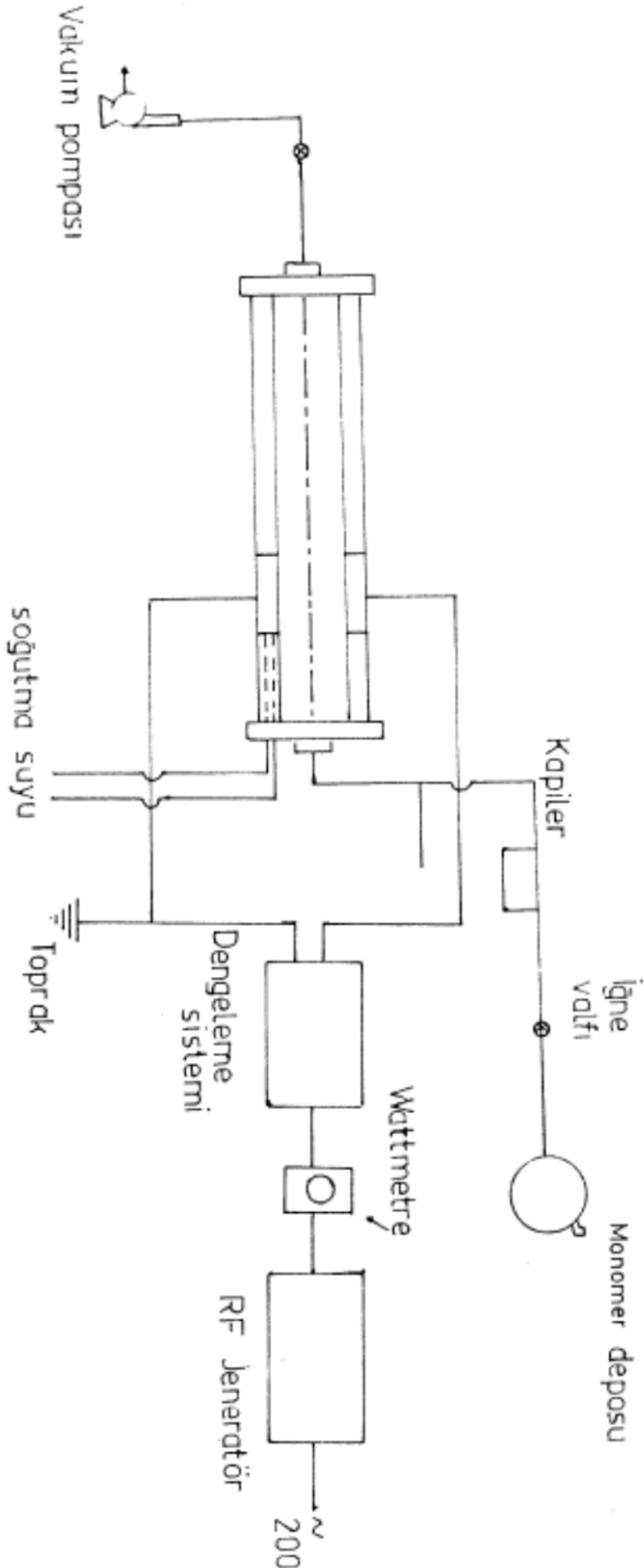
Çalışmalarda radyofrekans (RF) güç kullanılmış olup, bu işlem iki farklı sistemle sağlanmıştır. RF kaynağı ola-



rak kullanılan birinci sistem, Tegal Corporation (ABD) ürünüdür. İkinci güç kaynağı, yurt içi olanaklarla, SeSa tarafından gerçekleştirilmiştir. Birinci sistem 100 Watt, ikincisi ise 150 Watt'a kadar akım sağlayabilmektedir. Çalışmalarda, tek bir frekans kullanılmıştır : 13.56 MHz. Frekans, kristal kontrollüdür. RF güç kaynağı ile yük (Reaktör) arasındaki uyum, bir dengeleme sistemi (matching network) kullanılarak optimize edilmiştir. Bu sistem ile, yansıyan güç en düşük seviyede tutulabilmektedir.

Plazma ile polimer eldeğinde, gerek ürünlerin türü ve fiziksel konumu, gerekse depolanma hızları yönünden başta da belirtildiği gibi, denel koşullara ve kullanılan monomere bağlı olarak, önemli farklılıklar gözlenebilmektedir. Polimerizasyon hızını en çok etkileyen denel koşullar arasında, reaktör türü-gaz(monomer)in reaktöre giriş biçimi ve konumun statik olup olmadığı-elektrodlar arası mesafe-kullanılan elektrod ve yüzey(substrate) türü-elektrod sıcaklığı-monomer akış hızı-reaktör basıncı-uygulanan RF güç miktarı-RF frekansı yer almaktadır. Bu değişkenler arasında, temel değişken olarak üç tanesi seçilmiştir, bunlar (RF gücü-reaktör basıncı ve monomer akış hızı) dir, diğer değişkenler ise sabit tutulmuştur. Çalışmada üç farklı monomer türü kullanılmıştır. Bunlar, (benzen, sikloheksan ve organometalik bir bileşik olan heksametil disiloksan) dir.

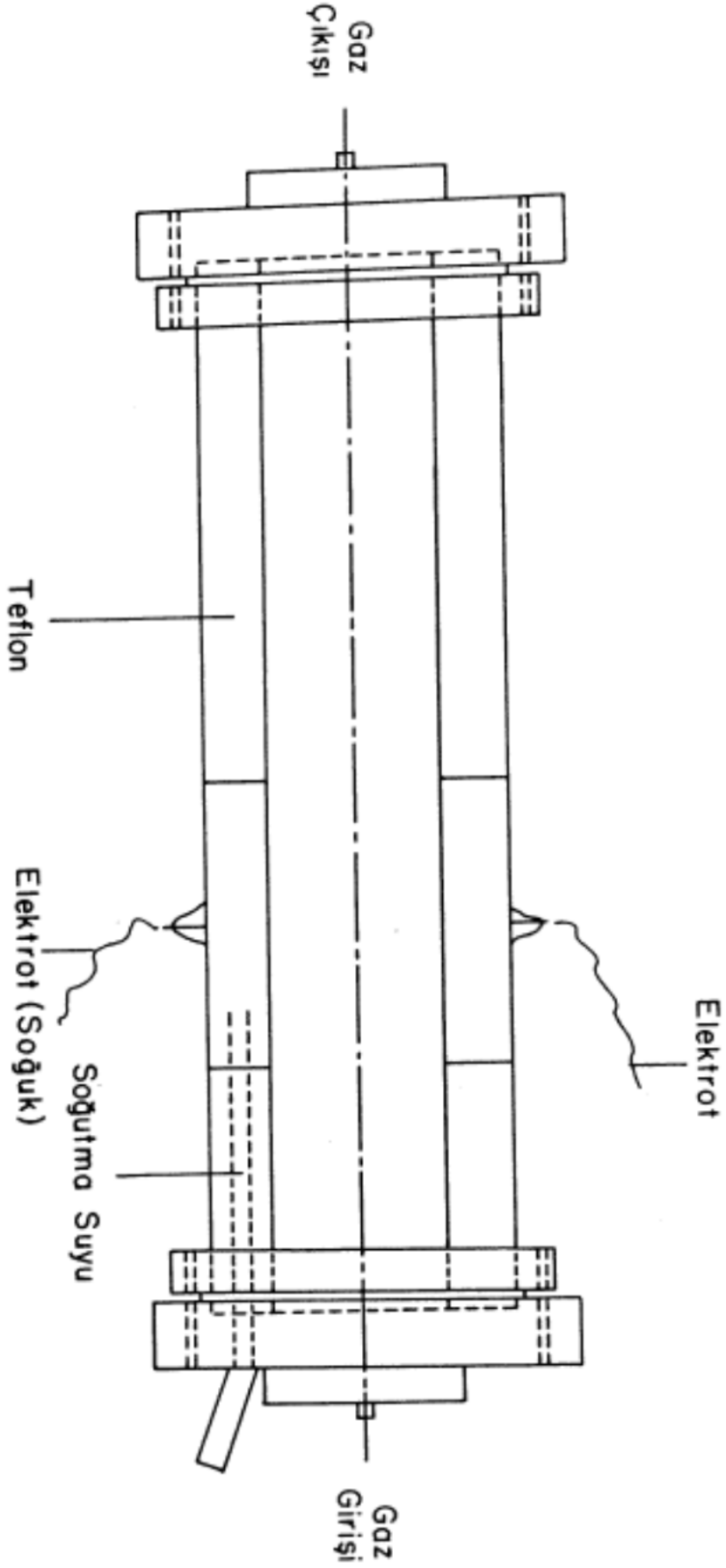




ŞEKİL 3

Kullanılan plazma deney sistemi





ŞEKİL 4

Yatay Silindirik Reaktör



Kullanılan monomerlerden benzen ve sikloheksan (Merck), Hekzametildisiloksan ise (Fluka) ürünüdür ve saftırlar.

Elektriksel boşalma öncesinde, reaktöre monomer girişinden önce, sistemin basıncı 1 mmHg ye kadar indirilmiştir. Vakum sisteminde, iki kademeli Sargent Welch vakum pompası kullanılmış, çalışma esnasında oluşabilecek voltaj düşmelerini dengelemek gayesi ile voltaj regülatörü kullanılmıştır. Monomerin sisteme verilmesinden önce, monomer bir çok kere degaz edilmiştir.

Monomerin akış debisi, kapilerlerdeki basınç düşmelerinden yararlanarak izlenmiş, bu gaye ile standart basınç ve sıcaklığa (STP) kalibre edilen kapiler-manometre sistemi kullanılmıştır. Bu sistemle ilgili kalibrasyon eğrileri, (Şekil.5 ve 6) da verilmektedir. Monomer (gazı) çıkışındaki hız ise, iğne valf kullanarak ayarlanmıştır.

Reaktördeki monomer basıncı, McLeod göstergesi ile izlenmiştir. Bu gaye ile, gösterge, reaktör girişine bağlanmıştır. Sistemin toplam basıncını ayarlamak üzere reaktör çıkışı ile monomer tutucu(trap) arasına başka bir valf yerleştirilmiştir.

Uygulanacak ve önceden belirlenen RF güç miktarı, RF jeneratöründe istenilen değerde ve sürelerde olmak üzere sisteme aktarılabilir. Bu sistem kullanılarak, 5-50 cm³/dak.(STP) akış debilerinde ve 0.5-5 mmHg basınç



ile 10-150 Watt RF gücü uygulanarak, çalışma yapılabilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan monomerlerin hepsi, STP'de, sıvı haldedirler. Ancak bunların buhar basınçları, çalışılan reaktör basınçlarından daha büyüktür ve bu nedenle de, çalışma koşullarında ayrıca ısıtma işlemine gerek kalmadan gaz halinde bulunmaktadır. Ve gaz halinde reaktöre kolaylıkla gönderilebilmektedirler.

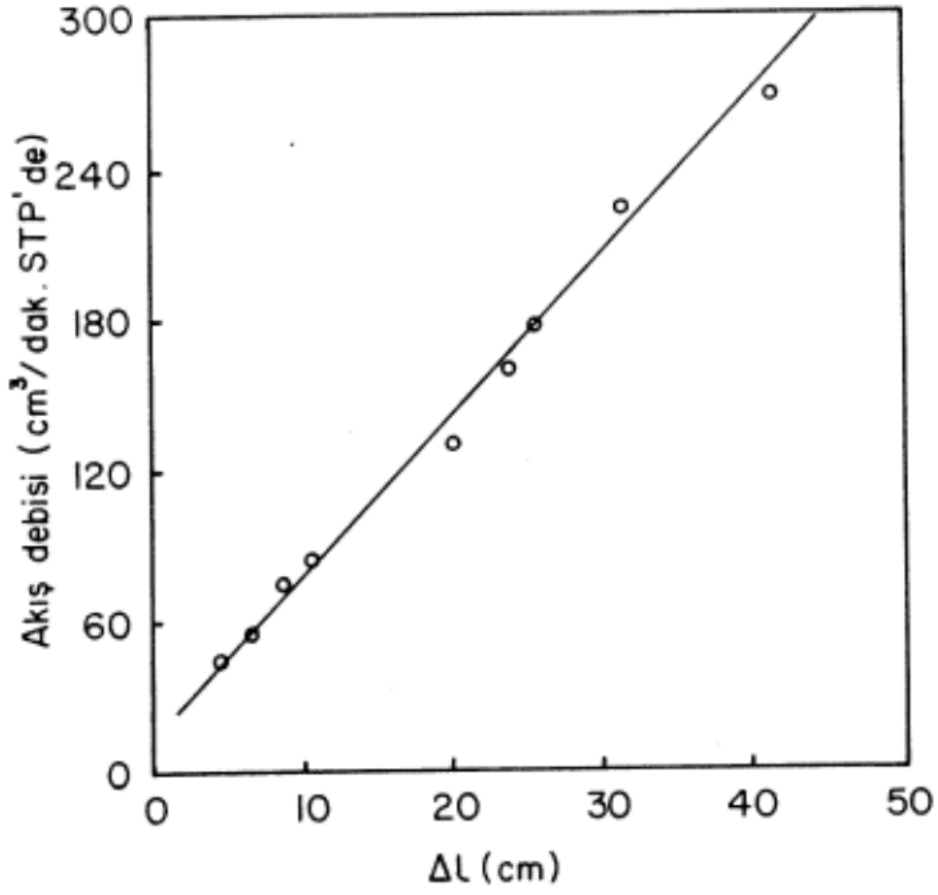
Elektrodlardan alttaki, soğutmalı elektrod, alüminyum kağıdı ile kaplanarak kullanılmış böylece oluşan polimerik ürünün Alüminyum üzerine kaplanması (gerek elektrod temizliği, gerekse ürünün dışarıya daha kolay alınabilmesi açısından) sağlanmıştır. Kaplamada kullanılacak Alüminyumun yüzeyi, elektrod yüzeyine yerleştirmeden sonra ayrıca saf asetonla ve birkaç kere temizlenmiştir.

TABLO.7

Çalışmada kullanılan monomerlerin buhar basınçları

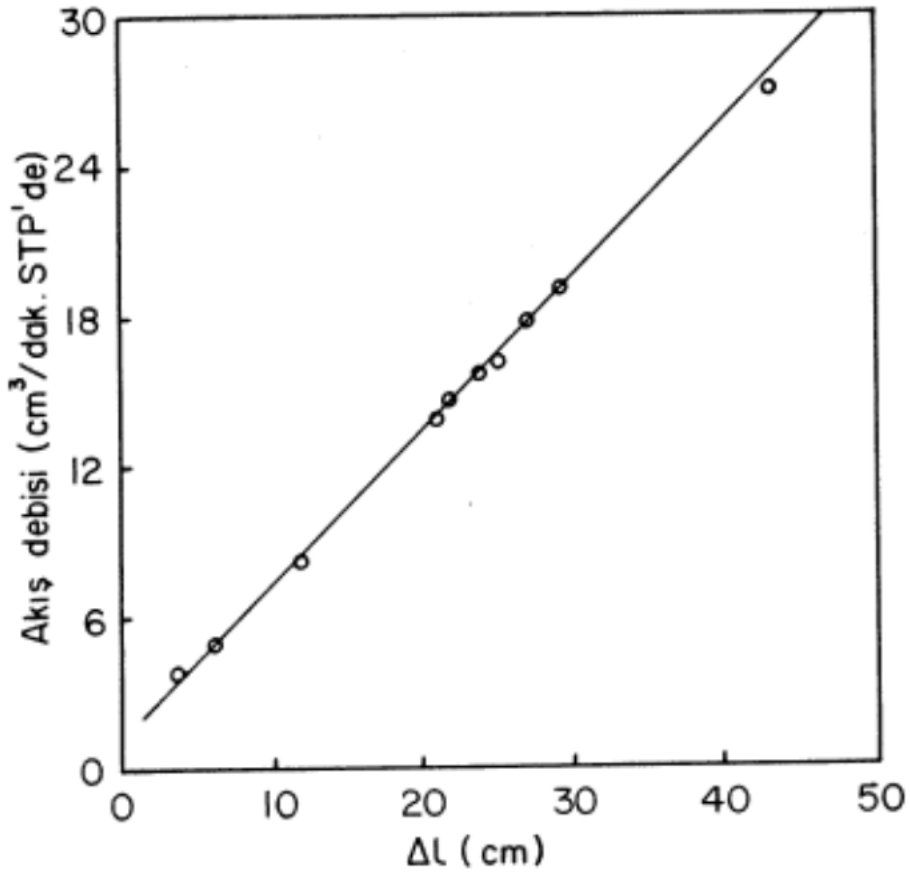
<u>Monomer</u>	<u>(Sıcaklık, °C)</u>		
	<u>1 mmHg.</u>	<u>10 mmHg.</u>	<u>760 mmHg.</u>
Benzen, (C ₆ H ₆)	-36.7	-11.5	80.1
Sikloheksan, (C ₆ H ₁₂)	-45.3	-15.9	80.7
Hekzametildisiloksan, (CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₃	-29.0	2.8	99.2





ŞEKİL 5

A kapıları için akış debisi kalibrasyon eğrisi



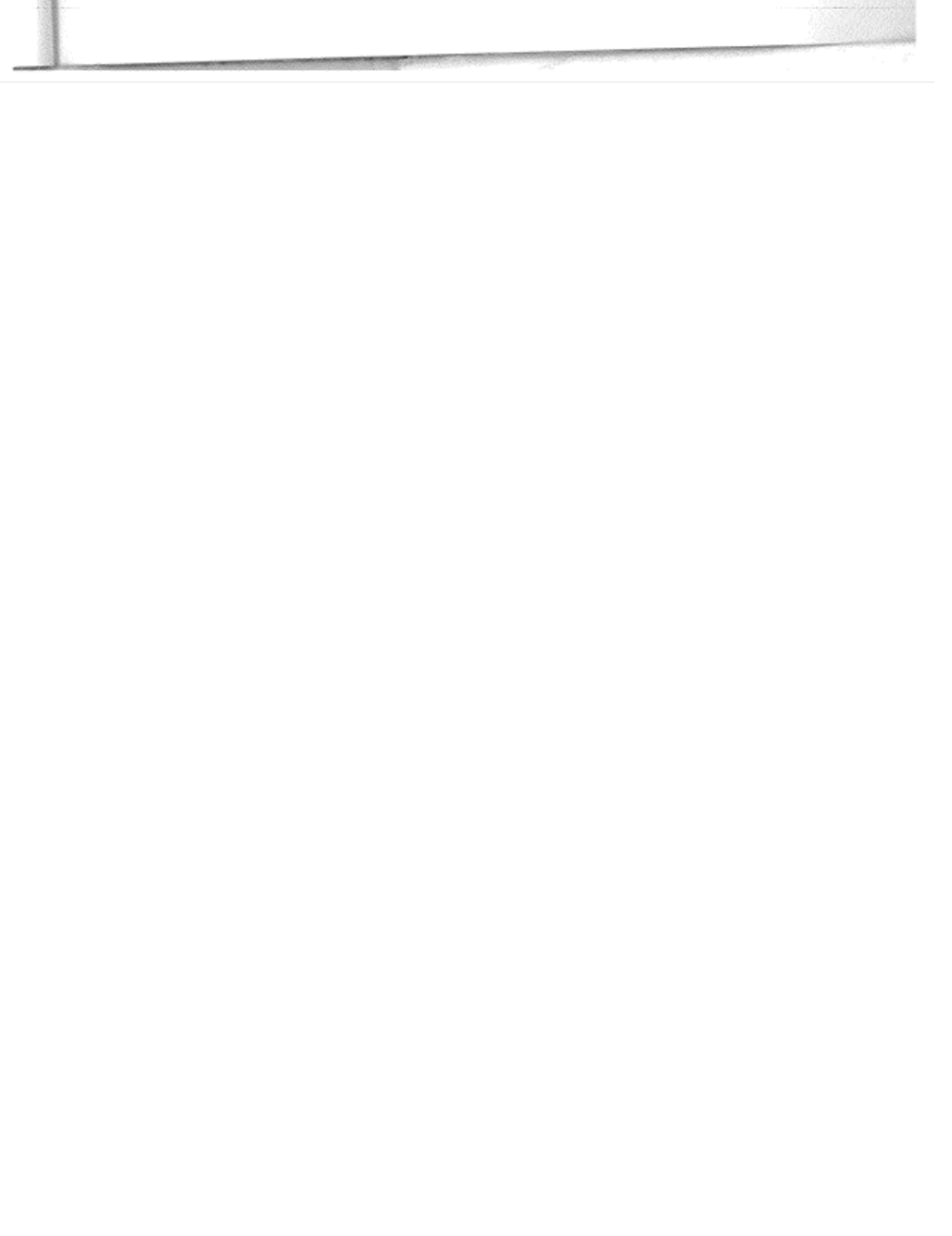
ŞEKİL 6

YENİLENEBİLİR ENERJİLERİN KULLANILMASI
B- kapıları için akış debisi kalibrasyon eğrisi

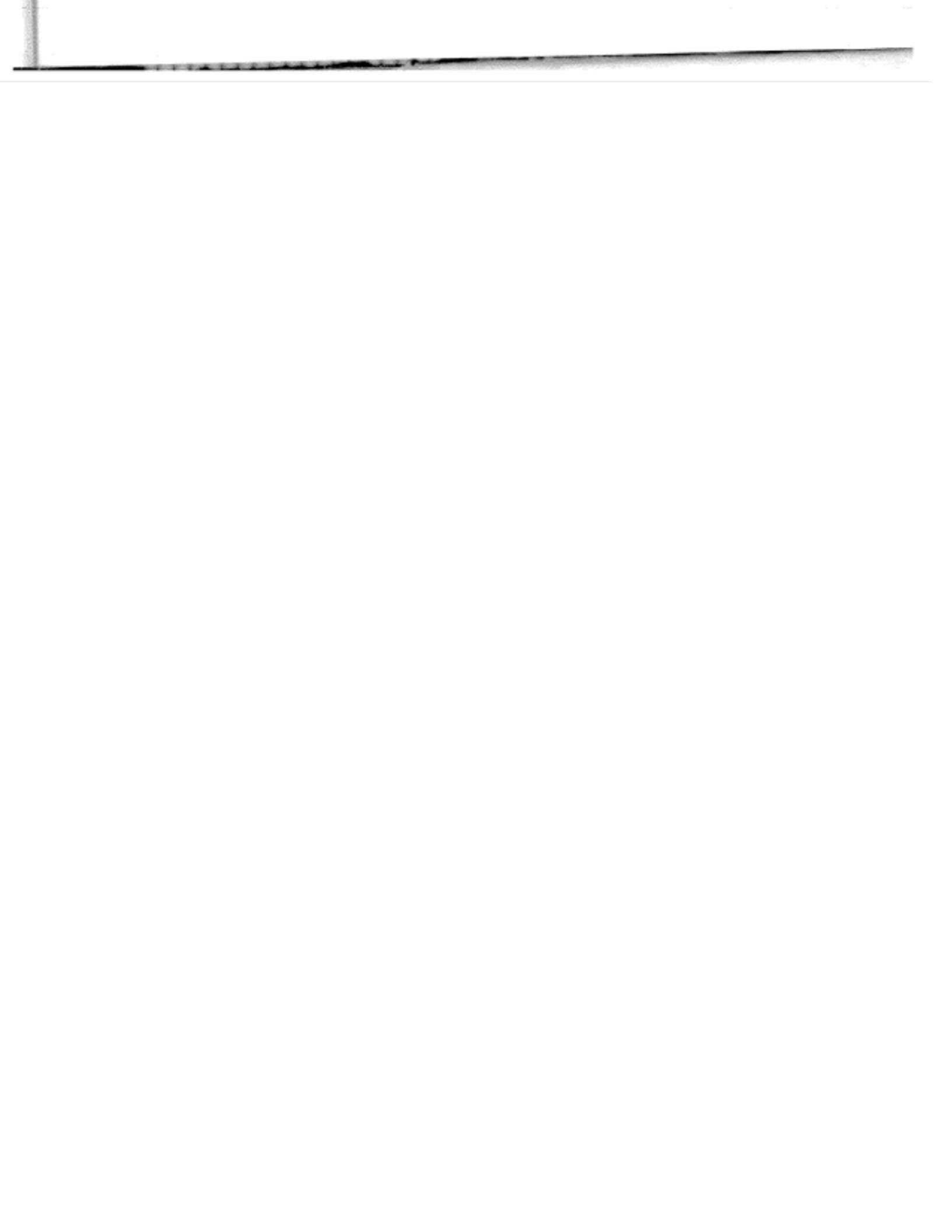
Çalışmada deneyler, başlıca üç farklı grupta yapılmış ve değerlendirilmiştir. Bunlardan ilki ve ikincisinde, sırası ile, Benzen ve Sikloheksan'ın plazma polimerizasyonu ile ilgili bazı karakteristikleri saptanmıştır. Bu karakteristiklerin, aromatik gurup içeren doymamış bir molekül ile (Benzen), bu bileşiğin doymuş halkalı şekli (sikloheksan) arasında bazı ilginç kıyaslamalara yol açacağı düşünülmüştür. Üçüncü ve son kısımda ise, Hekzametildisiloksan plazma polimerizasyonuna sokulmuş ve bu monomerin plazma polimerizasyonu ile ilgili karakteristik haritası hazırlanmıştır. Monomer akış debisi, reaktör basıncı ve uygulanan RF gücü ile polimer depolanma hızı ve ürün özellikleri arasındaki ilişki araştırılmış, bu ilişki formüle edilmeye çalışılmıştır.

Elde edilen polimerik ürünün kızıl ötesi (Infrared, IR) spektrası, alt elektrod üzerine yerleştirilen NaCl kristaller kullanılmak suretiyle sağlanmıştır. Ürün spektraları, gerek reaksiyondan hemen sonra ve gerekse ürün atmosferde belli süreler bırakılıp oksidasyonu sağlandıktan sonra, Perkin-Elmer Model 177 spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır. Polimer depolanma hızı, alt(soğuk)elektrod üzerine kaplanan ince Alüminyum tabakanın tartılması ve tartımlardaki artışlar izlenmek suretiyle sağlanmıştır.

Hekzametil disiloksan'ın depolanma hızını etkileyen (seçilen) değişkenlerin etkileme biçimi ve büyüklüğü ise,



RCC yaklaşımı kullanılarak, saptanmıştır. Çalışmada, üç temel değişken (monomer akış debisi, reaktör basıncı ve uygulanan RF güç miktarı) seçilmiş, değişkenlerin mevcut bilgilere uyularak, çeşitli seviyeleri kullanılmıştır. Seçilen her değişken için, beş farklı seviye olması gerekmektedir, zira III.kısımda da belirtildiği gibi, her değişken için beş farklı nokta bulunmaktadır. Deney merkezi, en güvenilir sonuçları vermektedir, bu nedenle itina ile seçilmesi gerekir. Deney merkezi, her değişken için ayrı ayrı saptandıktan sonra, 1, -1, α ve $-\alpha$ noktaları seçilmiştir. Seçilen değişkenler ve bunların seviyeleri, sonuçlar kısmında, (Tablo.12) de ayrıca verilmektedir (31). (Tablo.12) deki verilen bu seviyeler, (Tablo.6) daki deney düzeni ile uygulanmış ve (y) değerleri denel olarak saptanmıştır.



V. SONUÇLAR

V.I- Benzenin Plazma Polimerizasyonu

60 Watt güç kullanılarak yapılan çalışmalarda, benzenin plazma polimerizasyonunda oluşan ürünün polimerik film-toz veya yağ görünümünde olması ile monomer akış debisi ve reaktör basıncı arasında doğrudan bir bağıntının var olduğu anlaşılmaktadır. Ürünün film veya toz halde olup olmadığını gözle izlemek mümkün olduğuna göre, basınç ile monomer akış debisi değişkenlerini dikkate alarak ve bunları apsis ordinat değişken değerleri olarak kullanmak suretiyle, değişik fiziksel yapıların gözleendiği bölgeler, iki boyutta ve açık biçimde karakterize edilebilir. Bu tür grafiklere, "karakteristik haritalar" adı verilmektedir (1). Benzenin karakteristik haritası, (Şekil.7) de verilmektedir. Şekilde, her ne kadar noktalı bölgelerle ayırım yapılmakta ise de, bir bölgeden diğerine geçişin, noktalarla sınırlandırıldığı biçimde kesin olmadığını ve arada her iki farklı fazın üstüste binebildiği bir geçiş bölgesinin bulunduğunu belirtmek gerektir. Bu geçiş, toz'dan film bölgeye geçişte daha yaygın bir bölgeyi kapsadığından, geçiş bölgesi ayrıca şekilde gösterilmiştir. Şekilden anlaşılacağı gibi, toz ürün düşük basınçlar ve düşük monomer akış hızlarında oluşmaktadır. Buna karşın, film ürün eldesi için, yüksek basınçlar ve akış debilerine gerek vardır. Çok düşük akış debilerinde ve yüksek basınçlarda, elektriksel boşalma "kararsız" olmaktadır (boşalmanın gözlenen ışınması devamlı yer değiş-



tirmekte, yansıyan güç kararlı olarak bir noktada kalamaktadır). Kararsız boşalma bölgesi, (ki bu, haritada en sol üst köşededir) karakteristik haritada ayrıca gösterilmemiştir.

Eğer Benzenin 60 Watt'taki plazma polimerizasyonunda elde edilen bu harita, "güç ile monomer akış debisi biribirine bölünerek bulunacak değer dikkate alınarak" tekrar irdelenirse, "bir mol gaz başına dağıtılan enerji miktarının" gerçekte en kritik parametre olduğu görülecektir. 2 mmHg'da 60 Watt güç için, (toz-film) ayırım bölgesinde doz, 4.033×10^6 jul/mol olarak hesaplanabilir (Ek.1). Bu değer, toz'dan film'e geçiş için kritik doz olduğu anlaşılmaktadır.

Toz ürün izlendiğinde, düşük akış debileri halinde, ürünün iğnemsî bir yapıda olduğu görülmüştür. Monomer akış debisi arttıkça toz, daha da incelmekte ve tam anlamı ile "tozlaşmaktadır". Bu artış, giderek film bölgesine doğru uzanmaktadır. Film-toz ayırım bölgesindeki koşullarda elde edilen ürünün şeffaf olmaması, film yapısına ince tozların da girmesi ile açıklanabilmektedir. Akış debisinin daha da arttırılması ile şeffaf bir film elde edilmesi ise eğer hâlâ yapıda toz taneleri mevcut ise bunların herhalde görünür "ışığın dalga boyundan da küçük parçacıklar" halinde bulunduğu anlamına gelecektir. Bu yapı, bundan böyle film olarak adlandırılacaktır.

Ürün ile yapılan çözünürlük çalışmalarında, toz ve



film yapıdaki ürünün, denenen çözücülerde çözünmediği görülmüştür. Polimerizasyon sonucu elde edilmesi umulan Polistiren ve Polietilen karışımı polimer için düşünülebilecek en uygun çözücü kaynar Ksilen ve Karbon Tetraklorür'dür -her ikisi de bilinen Polietilen ve Polistiren örnekleri için yaygın kullanılan çözücülerdir-. Belirtildiği gibi, toz ve film ürün, bu çözücülerde çözünmemiş, ancak yağ ürünün CCl_4 de kolaylıkla çözüldüğü anlaşılmıştır. Bu davranışı, film ve toz üründe mevcut büyük oranda çapraz bağlara dayanarak açıklamak mümkündür.

Her üç tür ürünün de, (IR) spektralleri alınmış ve bu işlem ürün oluştuktan sonraki değişik zamanlarda tekrarlanmıştır. Bu spektraller, (Şekil.8-11) de verilmektedir. Yine (Tablo.8) de spektrallerde gözlenen temel soğurma (Absorpsiyon) bölgeleri ve bunlara karşı gelen bazı gruplar ve hareket türleri (Karakterizasyonları) verilmektedir.



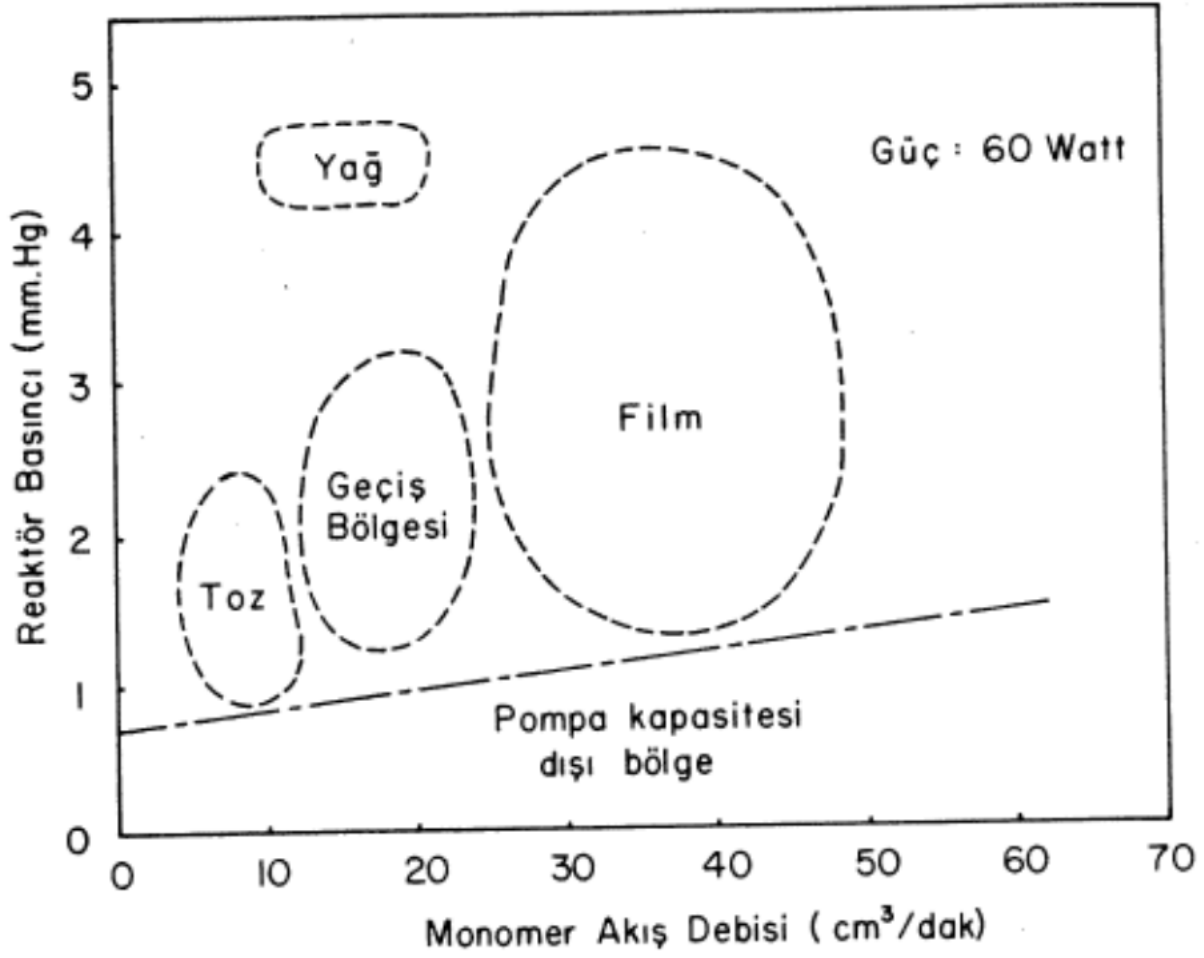
TABLO.8

p.p. Benzen ile ilgili bazı karakteristiz soğurma bölgeleri ve bunların karakterizasyonu (36).

<u>p.p.film(cm⁻¹)</u>	<u>p.p.toz(cm⁻¹)</u>	<u>p.p.yağ(cm⁻¹)</u>	<u>Karakterizasyon</u>
-	3300	3300	C≡C
-	3050	3100-3050	Aromatik C-H
2960,2900,2710	2960,2900	2960	CH ₂ , stretch
-	-	1950	C=C stretch
-	-	1600	C=C "
-	-	1500	fenil gurubunda C...C stretch
1460	1460	1460	CH ₂ Bend
		1370	CH ₂ wag
		750	CH ₂ rock
		700	tek substituentli fenilde C-H

Elde edilen yağ polimerin, ayrıca CCl₄ de çözülerek (NMR) spektrasi alınmiştir. (Şekil.8) de verilen (NMR) spektrada, yağ polimer konsantrasyonunun muhtemelen az olması nedeni ile, spesifik pikler gözlenememiştir. Ancak fenil guruplarının varlığı izlenmiştir. Aynı yağ polimerik ürünün kristal üzerinde iken alınan IR spektrasi (Şekil.9), metil guruplarının fenil guruplarına kıyasla daha az olduğunu göstermektedir. Nitekim, en belirgin metil gurubu bandı, 1370 cm⁻¹ de beklenmekte, ancak spektrada bu banda rast-





ŞEKİL 7

P.P. Benzenin Karakteristik Haritası





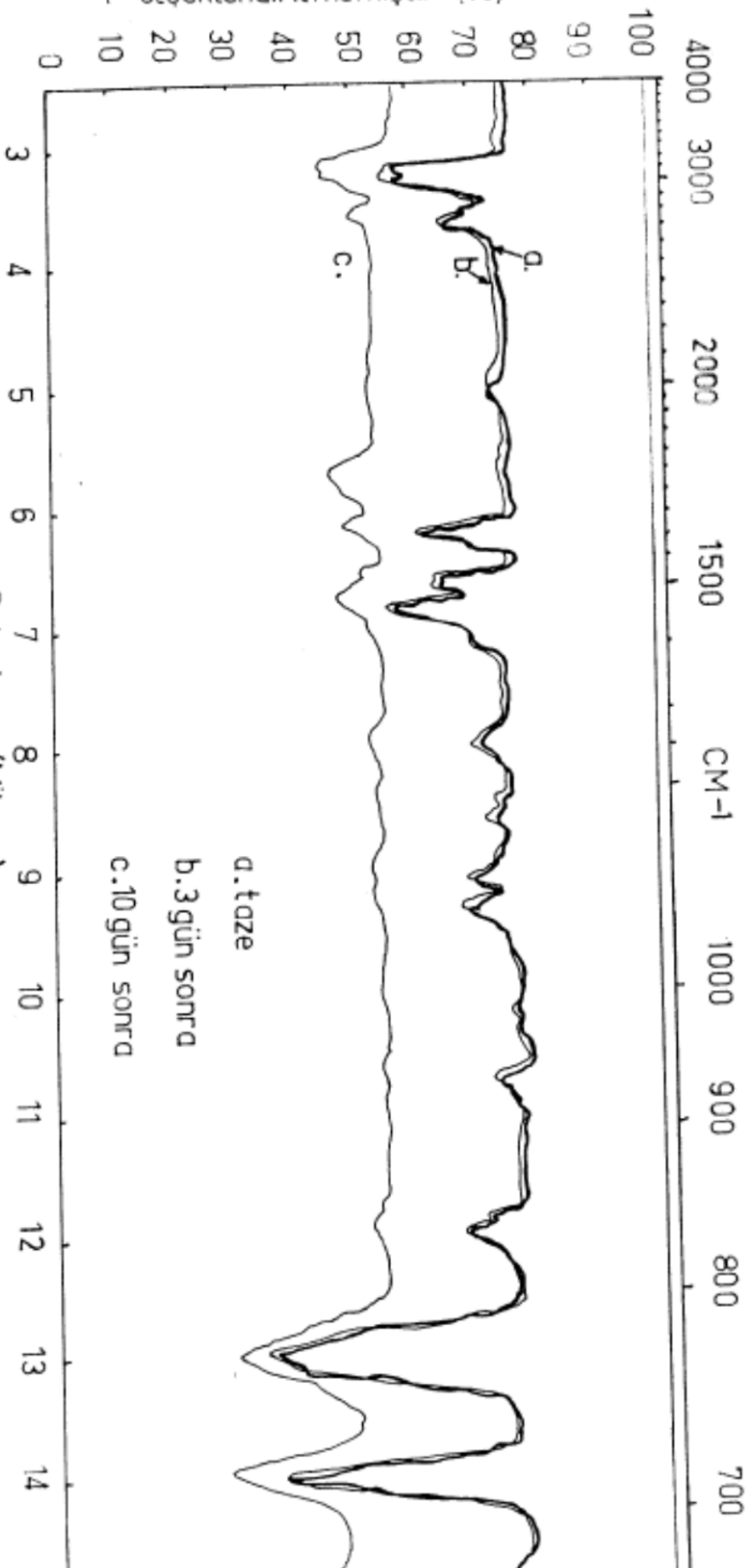
SEKIL 8

P.P. Benzenden oluşun yağ NMR'i

Spektra genliği 5x10
RF güc 0.03 Watt
Filtre 3
Süpürme aralığı 500Hz



T ölçeklendirilmiştir (%)

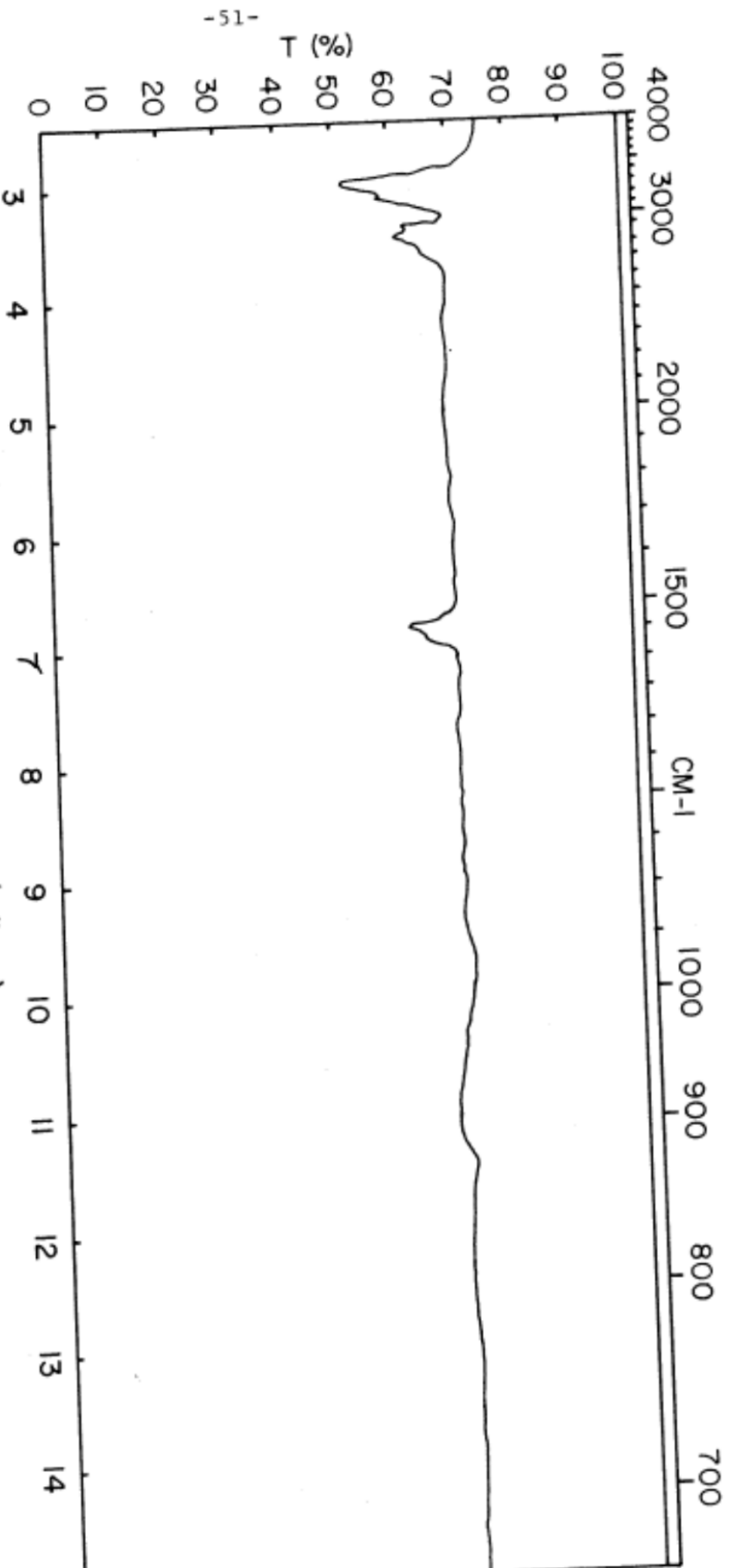


Dalgaboyu (Mikron)

ŞEKİL 9

RP: Yağ Benzenin IR Spektrasi





SEKİL 10
P.P. (10z) Benzenin I.R. Spektrumu



lanmamaktadır. Fenil gurubunu karakterize eden 3010 ve 752-700 cm^{-1} deki bantlar, metil'e kıyasla çok daha büyüktür. 1455 de gözlenmesi beklenen metilen bandı, 1450 cm^{-1} de görülmektedir. Gerçekte, polimerdeki fonksiyonel gurupların miktarları, kullanılan monomerce büyük ölçüde belirlenmektedir ve bu beklenmelidir. Fenil guruplarının böylece metil guruplarına kıyasla daha ağırlıklı olmasının nedeni de anlaşılmaktadır. Zira, benzen monomer olarak kullanılmıştır. Spektrada ayrıca $-\text{CH}=\text{CH}-$ ve $-\text{CH}=\text{CH}_2$ doymamış gurupları da yer almaktadır. Aynı benzen yağ polimerik ürününün, daha sonraki günlerde de spektrası alınmış, 1700 cm^{-1} de görülmesi ve artması beklenen COO soğurma bandı karakteristik biçimde gözlenmiştir. Buna karşın arka plan soğurmasının arttığı ve soğurma bantlarının küçüldüğü de izlenmektedir. Buna neden olarak, komşu zincirlerdeki serbest valansların birleşmesi sureti ile çapraz bağ sayısının artması önerilebilir (Şekil.9).

Benzenden elde edilen toz üründe, aromatik gurupların varlığı da dikkati çekmekte (3050 cm^{-1}), bunun yanında 2800-2900 cm^{-1} arasında yer alan "CH stretch" ve 1460 cm^{-1} deki "CH₂ bend" soğurma bölgeleri, yağ üründen elde edilen spektra ile çakışmaktadır (Şekil.10). Sadece, toz üründe doymamış gurupların görülmemesi ile, spektra yağ üründekinden önemli ölçüde farklılık göstermektedir (Şekil.11), yağ ve toz geçiş bölgesinden alınan örneğin IR davranışını, taze ve sekiz gün bekletilmiş olarak, ayrı ayrı vermektedir.



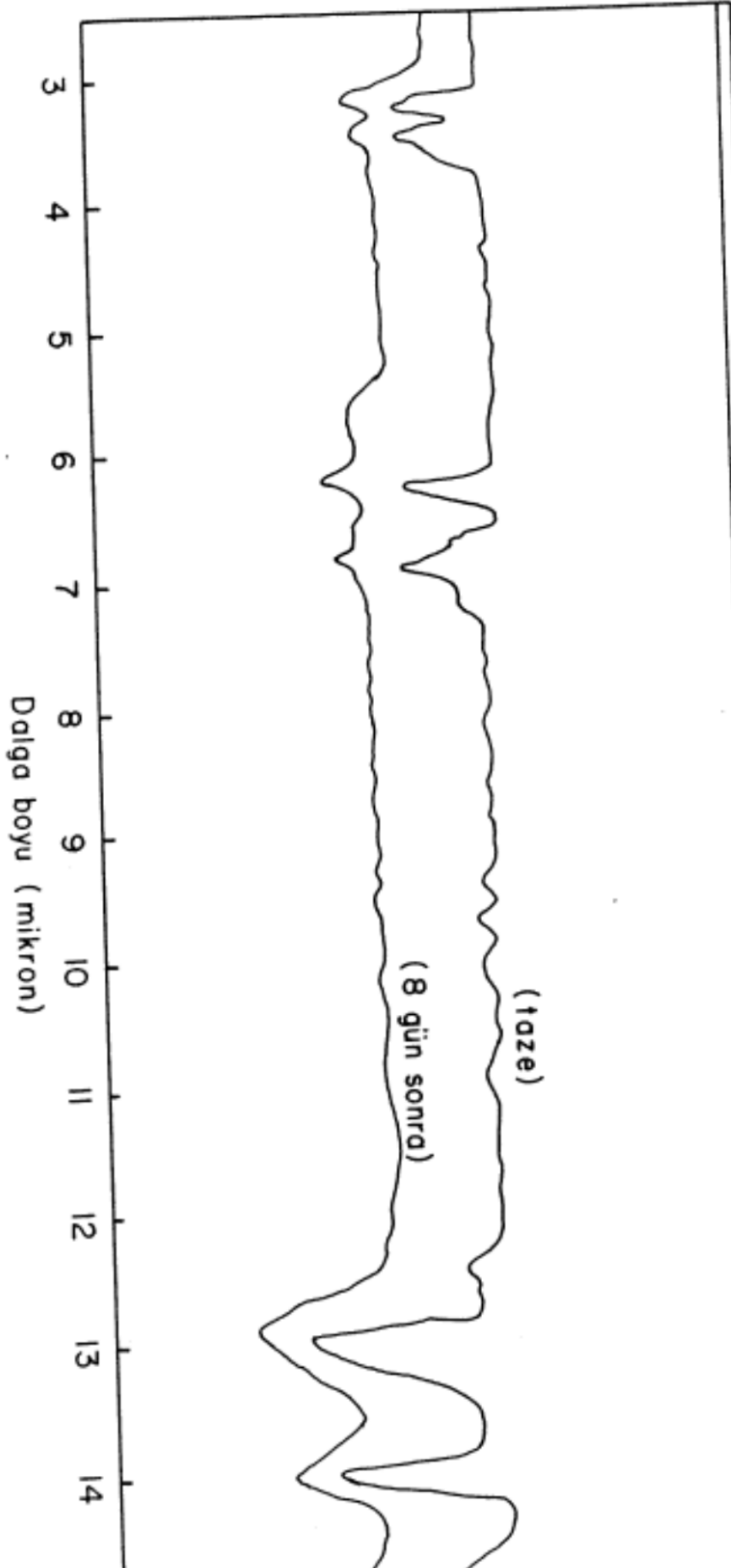
Görüleceği gibi spektrada, yağla ilgili (doymamış gurupları içeren) soğurma bantları da göze çarpmakta, yine ürünün havada okside olduğu açıkça gözlenmektedir.

Benzen'den elde edilen film üründe ise, bantlar, daha az belirgin olarak gözlenmektedir (Şekil.12). Bu ise, kristal üzerinde toplanan film kalınlığının az olmasına bağlanabilir. Zira, soğurma bantlarının kesin olarak gözlenebilmesi için filmin 0.5-5 mikron kalınlığında oluşması gerektiği bilinmektedir. Bir diğer neden olarak da, çapraz bağ sayısının fazla olması, bunun ise arka plan soğurma bantlarının artmasına yol açması önerilebilir. Film polimer, çözünürlük denemelerinin de gösterdiği biçimde, yağ polimere oranla -muhtemelen- çok daha fazla sayıda çapraz bağ içermektedir. Ve buna karşın, IR spektrasından da anlaşıldığı gibi, daha az miktarda metil-metilen (ve muhtemelen olefinikfenil) gurupları bulunmaktadır. PP.Benzen filmin (gerek taze ve gerekse havada bırakılıp oksidasyonu sağlandıktan sonra) alınan IR spektrasında, toz ürün spektrası ile benzer sonuçlar dikkati çekmektedir. Yağ üründen farklı olarak, filmde de doymamış guruplara rastlanmamaktadır. Film, toz üründeki gibi, büyük ölçüde metilen ve fenil gurupları içermektedir. Yine film, toz üründe olduğu gibi, havada kolaylıkla okside olmakta, aktif radikalleri içermektedir.

Genel olarak belirtilmek gerekirse, benzenin plazma



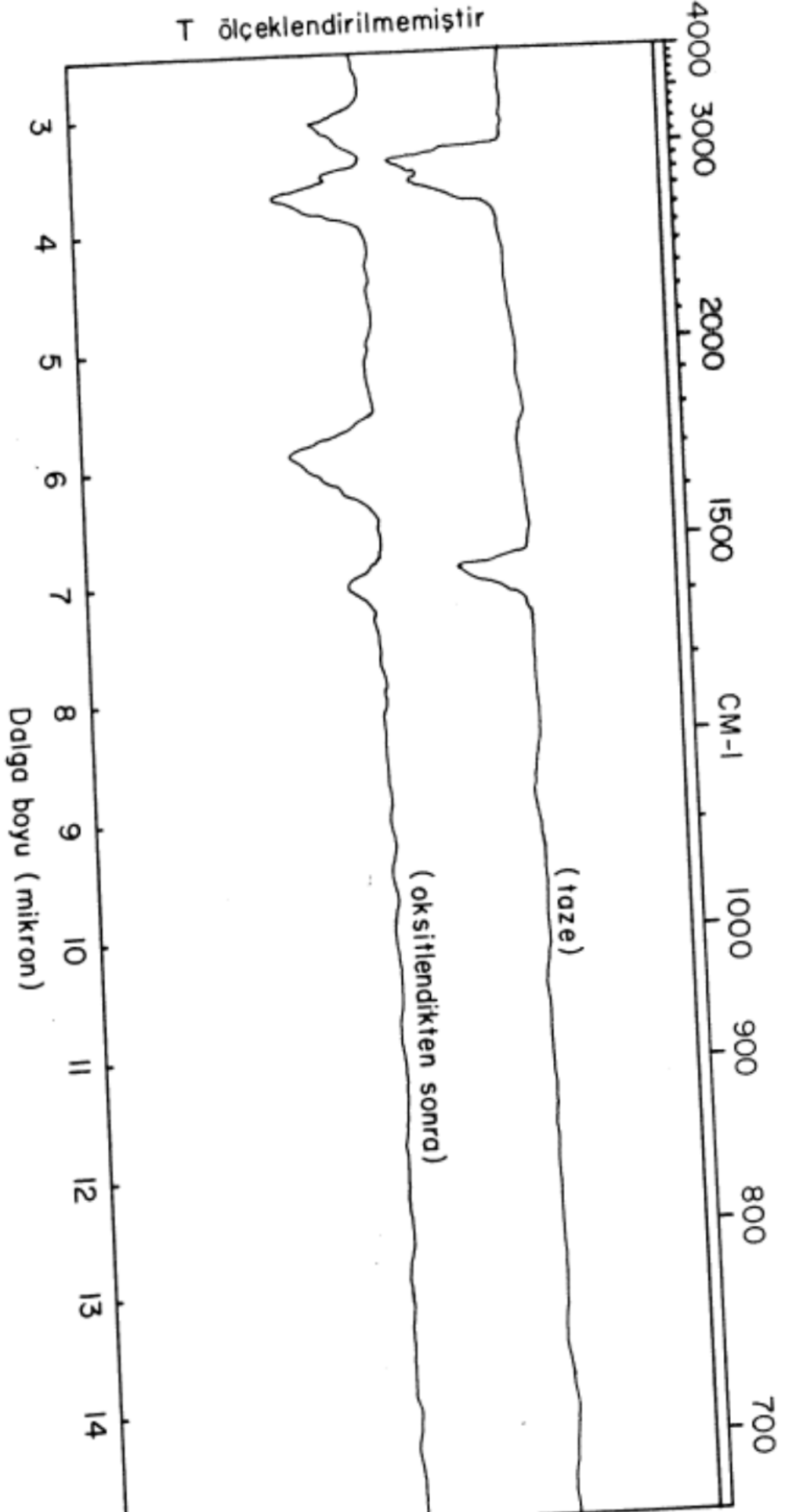
T ölçeklendirilmemiştir



ŞEKİL II

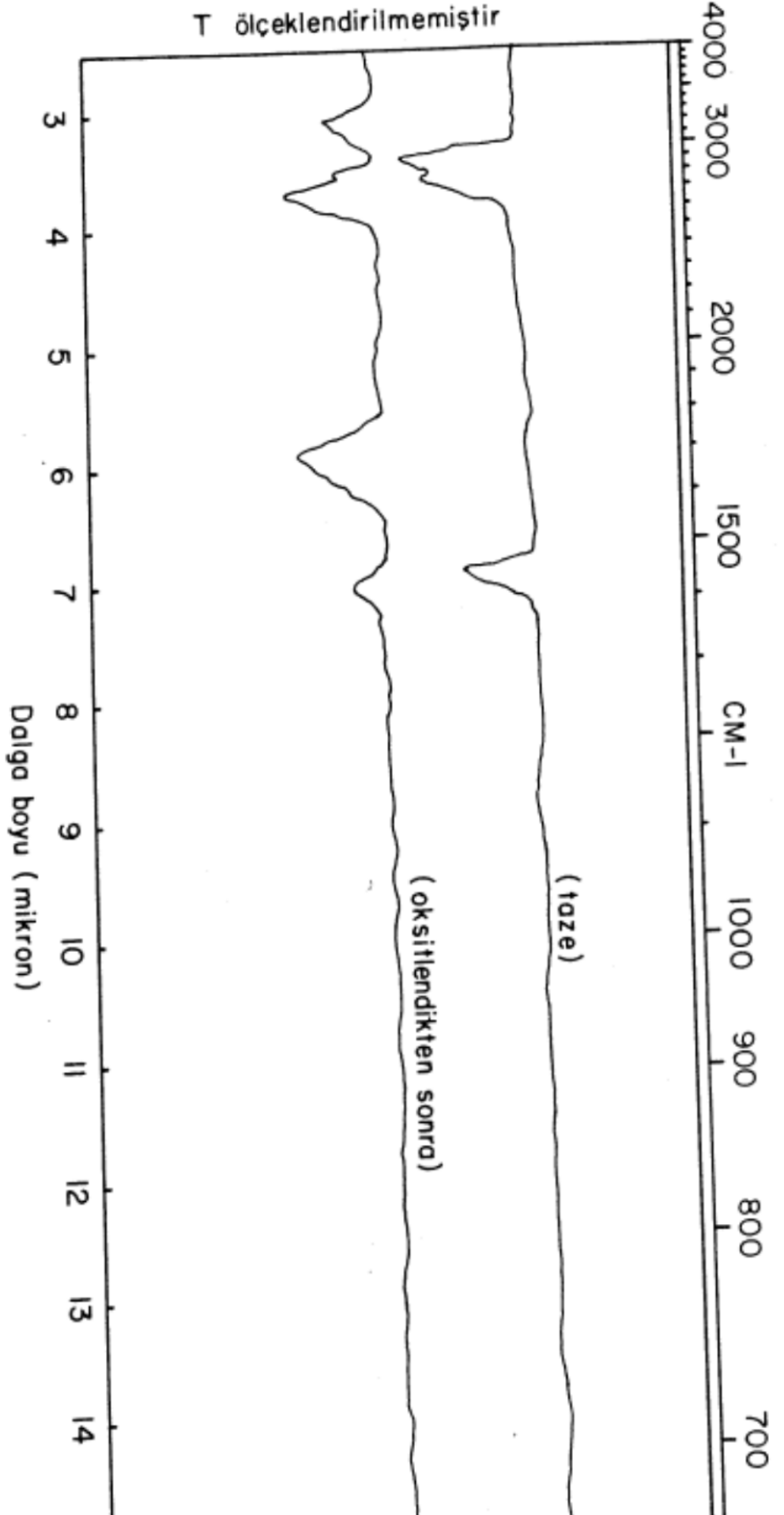
P.P. (yağ ve toz birarada) Benzenin I.R. Spektrasi





SEKİL 12
P.P. (film) Benzenin oksitlendikten sonraki I.R. Spektresi





SEKİL 12
P.P. (film) Benzenin oksitlendikten sonraki I.R. Spektrasi



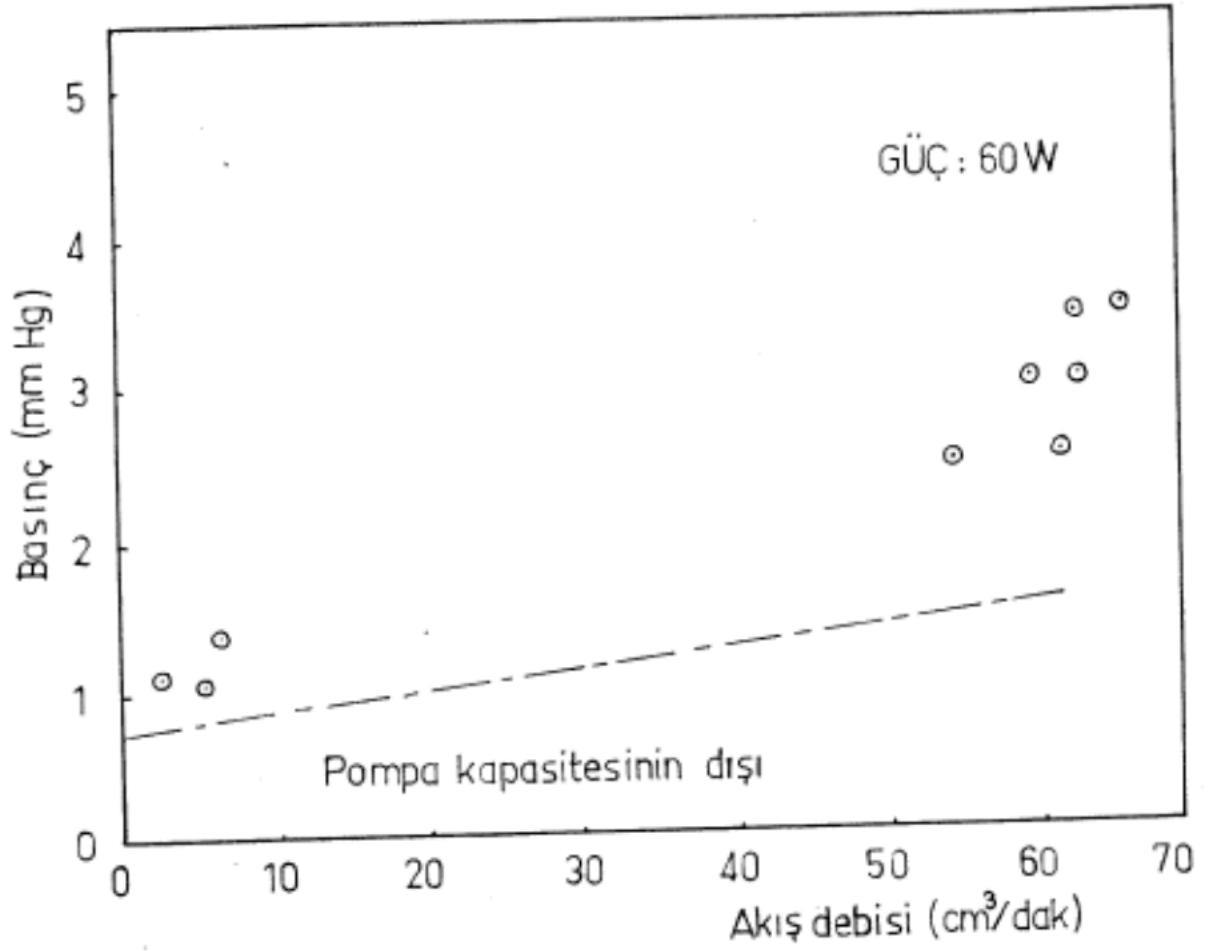
polimeri, açıkça alifatik metilen, metil ve aromatik guruplarını içermektedir ve özellikle toz ve film ürünler, yüksek oranda çapraz bağlıdır. Doymamış gurupların daha etkin olduğu yağ ürün yanında (Şekil.12) den de izleneceği gibi, yağ-toz ve film üründe aktif radikaller yer almakta ve bunlar ürünün havada kolaylıkla oksidasyonuna yol açmaktadır. Bir spekülasyon da olsa (Şekil.9-12) dikkate alınarak kıyaslandığında, oksidasyonun film halinde daha etkin biçimde göze çarptığı anlaşıldığından, aktif radikal konsantrasyonunun da film halinde daha fazla olduğu söylenebilir.

Benzenle ilgili, plazma ile polimerizasyon mekanizmasına yönelik bir başka çalışma, bu çalışmadan bağımsız olarak ayrıca planlanmıştır ve planlanan çalışmalar sonucu daha açık ve kesin sonuçların gelecekte verilebileceği umulmaktadır.

V.2- Sikloheksanın Plazma Polimerizasyonu

Sikloheksanın, 60 Watta ve uygulanan koşullarda plazma ile polimerizasyonu, yalnızca tek tipte ürün oluşturmaktadır : film. Sikloheksanın bununla ilgili karakteristik haritası (Şekil.13) de verilmektedir. Harita, 60 Watt RF gücü ve 5-50 cm³/dakika monomer akış debisi, 0.5-2 torr arasındaki reaktör tüp basınç değerlerinde çalışıldığında bütün bölgelerde sadece "film ürün" elde edildiğini vurgulamaktadır. Sadece, bir not olarak eklemek gerekir ki,





ŞEKİL 13

P.P. Sikloheksanın karakteristik haritası



20 cm³/dak.dan daha küçük hızlarda elde edilen film polimerik ürün 24 saat süre ile havada bırakıldıktan sonra üzerine kaplandığı Alüminyum levhadan kolaylıkla sıyrılarak çıkmakta ve hatta kolaylıkla toz haline gelmektedir. Bu, herhalde artan serbest oksijen radikallerinin soğurulması nedeni ile film yapısının süratle değişmesine bağlanabilir.

20 cm³/dak.dan daha küçük akış debilerinde elde edilen film ürünün havada kısa sürede toz haline geçmesi yanında, bu değerden daha hızlı akış debilerinde benzer olaya rastlanmamaktadır. Daha yüksek akış debileri için elde edilen film ürün şeffaf ve kararlıdır. (Şekil.14), bu şartlarda hazırlanan bir P.P.Sikloheksan filmin (IR) spektrasını ve ayrıca aynı kullanılan filmin iki gün havada bekletildikten sonra alınmış olan spektrasını bir arada göstermektedir.

Sikloheksanın IR spektrası ile ilgili karakteristik soğurma bölgeleri ve bunların bazı karakteristikleri (Tablo.9) da verilmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi, bekletilen filmde yeni bir band oluşmamakta, ancak soğurma miktarları azalmaktadır.

Benzer bir davranışa, değişik akım hızlarında hazırlanan tüm ürünlerde, ürün havada bekletildiğinde, rastlanmakta; taze ürüne kıyasla daha küçük soğurma bantlı spektralar elde edilmektedir. Bu bulguyu, Benzen polimerizasyonunda olduğu gibi, "çapraz bağların ve dolayısı ile arka plan soğurulmasının artması nedenine" bağlayarak açıklamak müm-



kündür. 2880 ile 2950 cm^{-1} arasında gözlenen bantlar, CH_2 ve CH_3 guruplarının varlığını açıkça göstermektedir. 1450 deki bantta yine CH_2 , 1370 dekinde ise CH_3 karakteristik bantlarını görmekteyiz. Bu bantların tümü, gerek 6 $\text{cm}^3/\text{dak.}$ gibi küçük akış debilerinde gerekse 45 $\text{cm}^3/\text{dak.}$ gibi yüksek akış debi değerlerinde izlenmektedir. Bu başlangıç çalışmasında elde edilen bulguları daha iyi biçimde anlayabilmek, bu sistemle ilgili polimerizasyon mekanizmasının açıklığa kavuşturulması ile mümkün olacaktır. Bu ise, bir sonraki periyotta yapılacak olan sikloheksanla ilgili sistematik çalışma kapsamına girecektir.

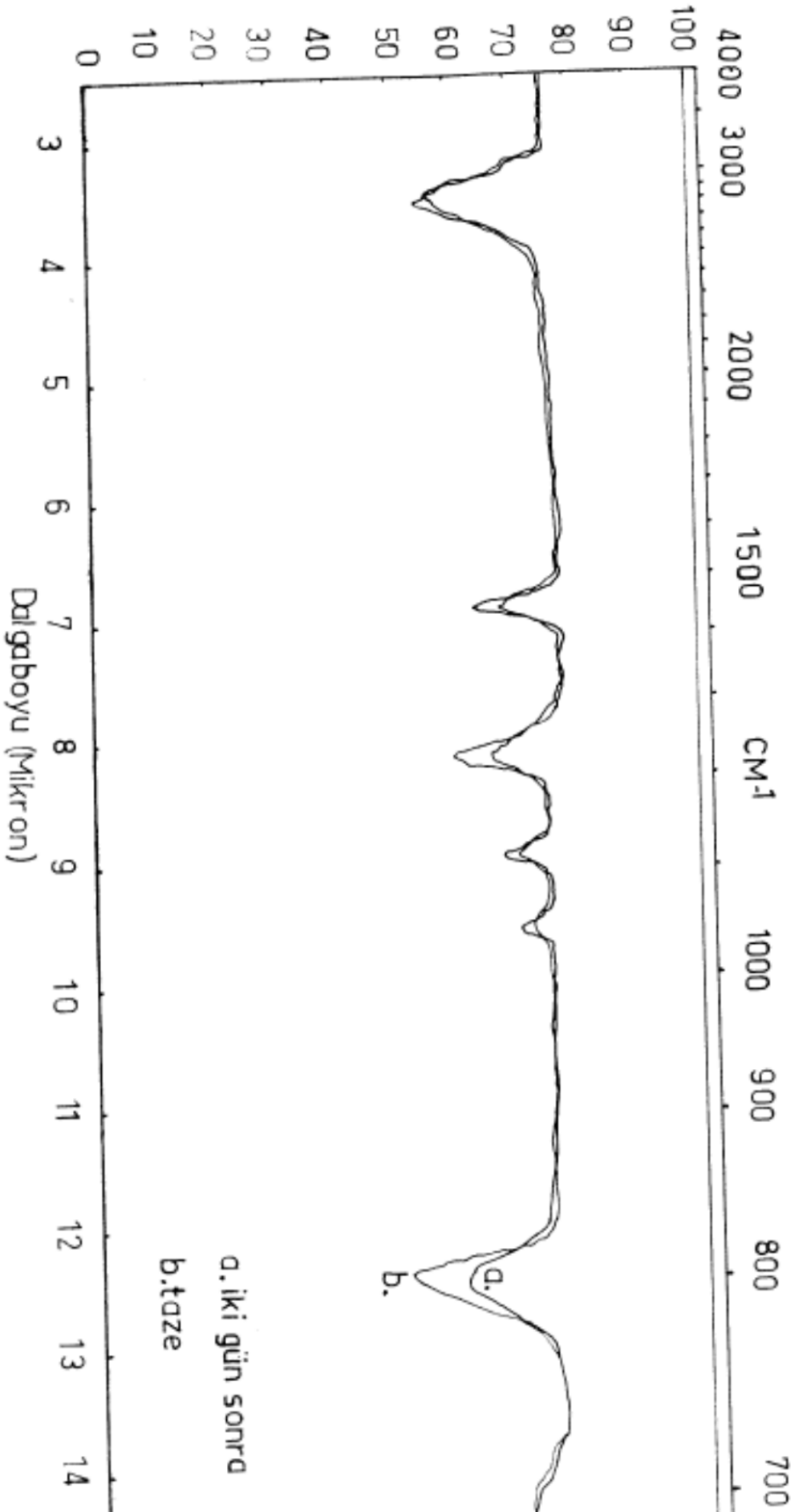
TABLO.9

p.p.Sikloheksan ile ilgili bazı karakteristik soğurma bölgeleri ve bunların karakterizasyonu

<u>p.p. film (cm^{-1})</u>	<u>Karakterizasyon</u>
2950-2880	CH_3 ve CH_2 deki CH stretch
1450	} CH_2 bend
1260	
1100	



T ölçeklendirilmemiştir (%)



ŞEKİL 14
P.P. Sikloheksan filmin IR spektrasi



V.3- Hekzametildisiloksan'ın Plazma Polimerizasyonu

Hekzametildisiloksan, (HMDS), benzen ve sikloheksana kıyasla çok daha kolaylıkla polimerleşmektedir (9,38). Öte yandan, polihekzametildisiloksan, kanla uyumayı sağlayan "biocompatible" bir polimer olarak ilginç bazı uygulamalara sahiptir. Bunun yanı sıra, önemli bazı üstün özellikleri bulunan bir yapay kauçuk olarak bilinmektedir, (p.HMDS). Bu nedenlerle, çalışmanın bu kısmında, belirtilen siloksan monomeri seçilmiş ve bilinen tekniklerin dışında bir yöntem olan plazma ile bu monomerin polimerizasyonu araştırılmıştır.

Hekzametildisiloksanın plazma polimerizasyonu ile ilgili olarak yapılan çalışmalar, başlıca üç guruba ayrılarak sunulacaktır. Bunların ilkinde polimerizasyon çalışmaları, ikincisinde (esr) çalışmaları ve son olarak da (RCC) yaklaşımı ile polimer depolama hızını etkileyen seçilen faktörlerin irdelenmesi çalışmaları yer alacaktır.

V.3.a- Polimerizasyon Çalışmaları:

Uygulanan RF güç kaynağı koşullarında (30,50,60 ile 90 Watt), çeşitli reaktör tüp basınç ve monomer akış debileri kullanarak hazırlanan ürünler, sadece "film" pp.HMDS olarak elde edilmiştir. PP.HMDS'nin karakteristik haritası, bu nedenle, sadece film içermektedir ve 60 watt'la ilgili olan karakteristik harita, (Şekil.15) de verilmektedir. Hekzametildisiloksan'ın plazma polimerizasyonunda,



bundan önce kullanılan hidrokarbonların (benzen ve siklohekzan) polimerizasyonunda gözlenmiş olan karakteristik (UV) -mor ötesi- ışımaya, gözlenememiştir. Bu koşullarla elde edilen film polimerin spektroskopik analizi, reaksiyon esnasında NaCl kristali üzerinde toplanan ürünün taze iken ve atmosferik ortamda belli süreler bırakıldıktan sonraki IR spektralleri alınarak yapılmıştır (Şekil.16). Şekilden, aşağıdaki hususlar gözlenmekte ve bazı soğurma bölgeleri ile bunların bazı karakteristikleri (Tablo.10) da ayrıca verilmektedir :

- 1) p.p.HMDS'da, aromatik grup ve doymamış bağ bulunmamaktadır,
- 2) Plazmada, Si-CH₃ ve Si-O bağlarının yanı sıra, Si-H bağları da oluşmaktadır,
- 3) Polimerik ürün çözünürlük denemelerinden de saptandığı gibi, yüksek oranda çapraz bağ içermektedir ve yapıda (Si-O-Si), (Si-Me), (Si-Me₂), (Si-Me₃), (Si-O-Me) ile (Si-Me₄) gurupları çok miktarda yer almaktadır.

Bunlardan sonuncusu ayrıca, PP.HMDS'da yapılan (C) ve (H) analizleri ile de ayrıca saptanmıştır. Analizler, Coleman Model.33 Karbon/Hidrojen analizörü kullanılarak yapılmış ve gerek monomer gerekse pp.HMDS'dan elde edilen sonuçlar, ± 0.3% güvenilirlik ile, (Tablo.11) de verilmiştir.



TABLO.10

p.p.HMDS ile ilgili (beklenen ve gözlenen) bazı karakteristik soğurma bölgeleri ve bunların karakterizasyonu, (37).

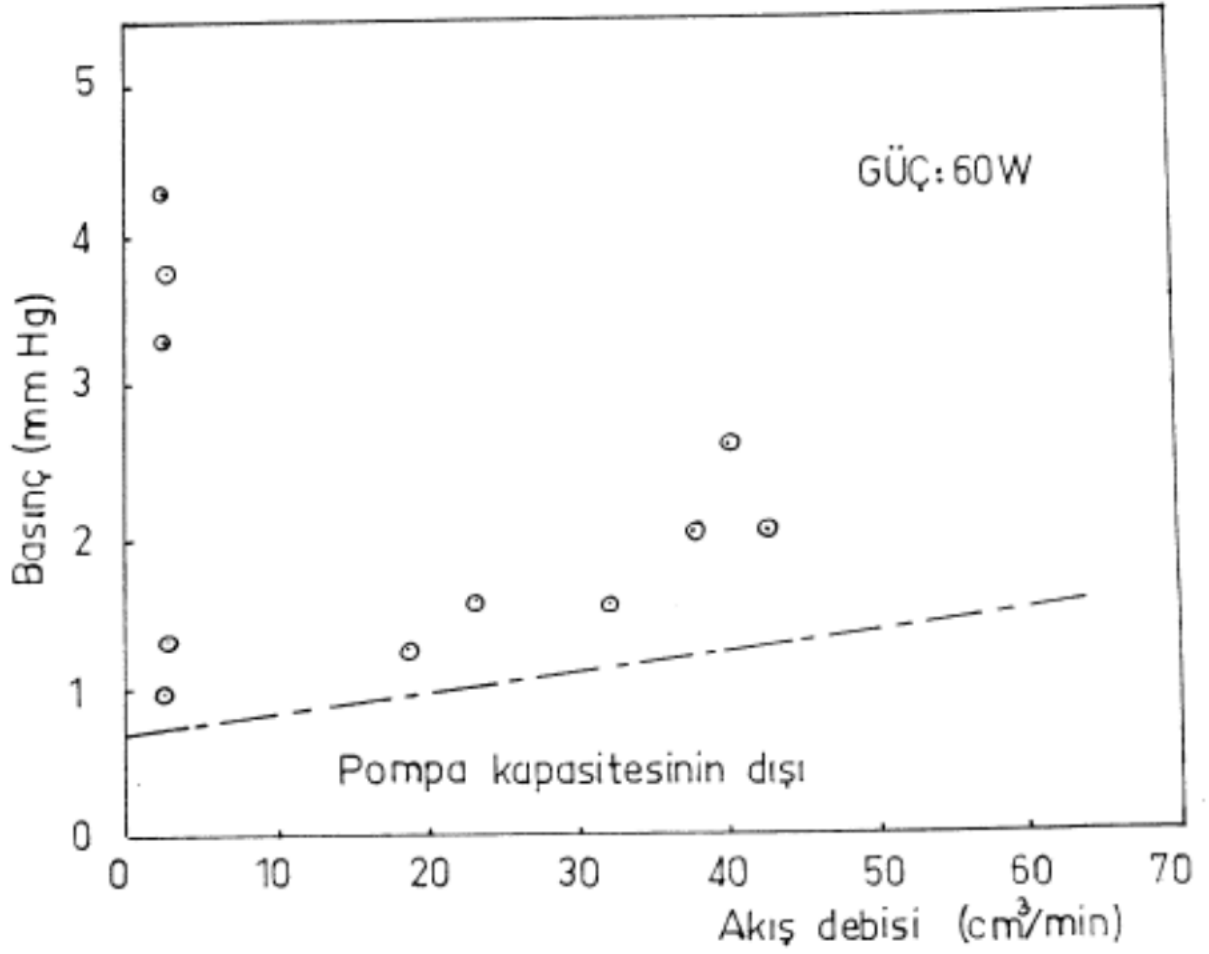
<u>p.p. film (cm⁻¹)</u>	<u>Karakterizasyon</u>
2945-3000	Si-O-CH ₃ (Asimetrik metil stretch)
2840-2820	C-H (Simetrik metil stretch)
1280-1300	Si-CH ₃ (Simetrik deformasyon)
1130-1000	Si-O-Si (Asimetrik stretch)ile Silikonda dallanma
885-805	Si-(CH ₃) _n , (n=2)
845-760	" (n=3)
1130-1000	" (n=4)
775	Si-CH ₃ (Si-C rock)

TABLO.11

Monomer ve pp.HMDS'da C ve H miktarları ile ilgili analiz sonuçları

	<u>(H/C) oranı</u>	<u>(H/C) oranı</u>
	Polimer	Monomer
HMDS	1.65	3

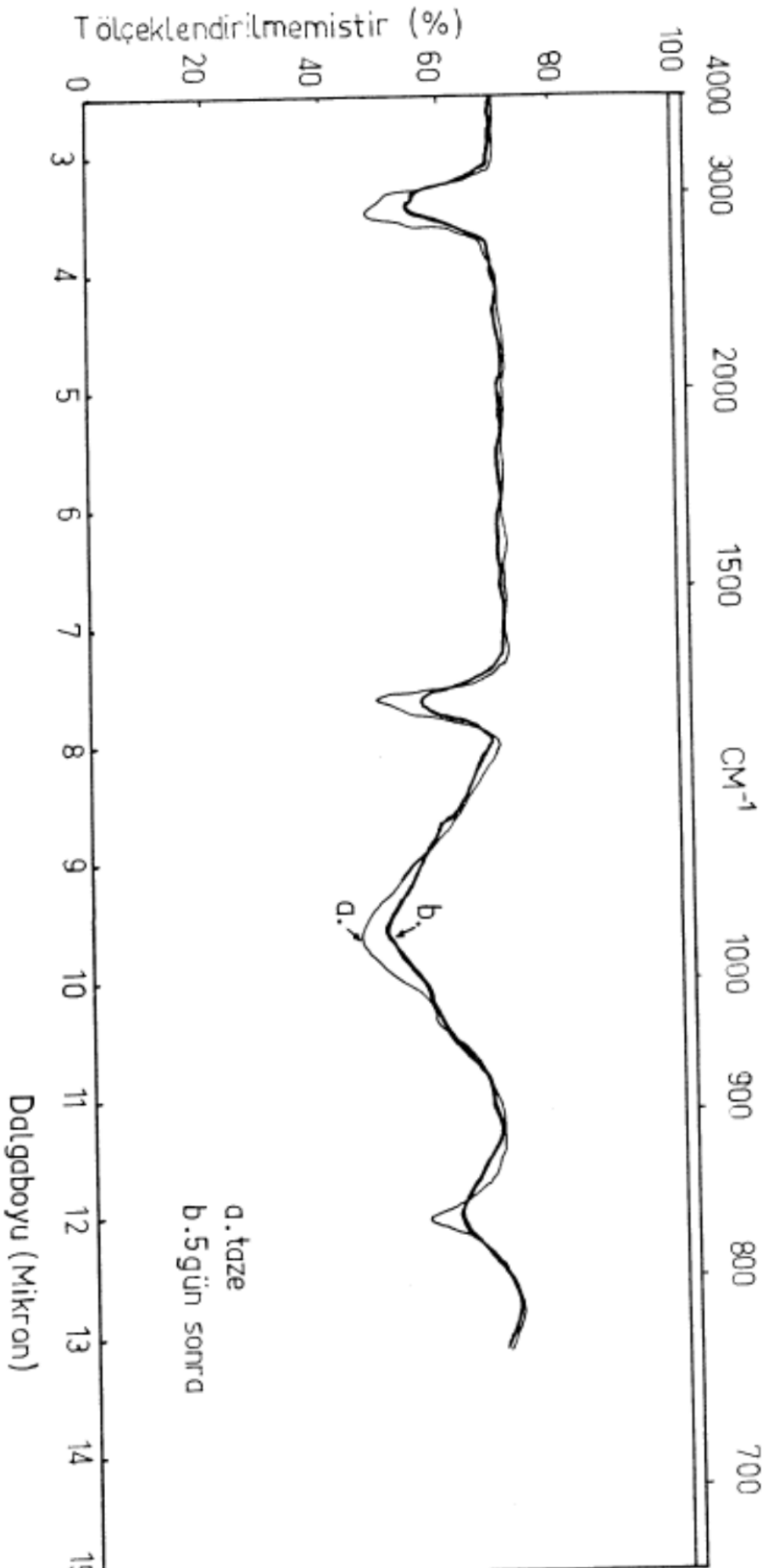




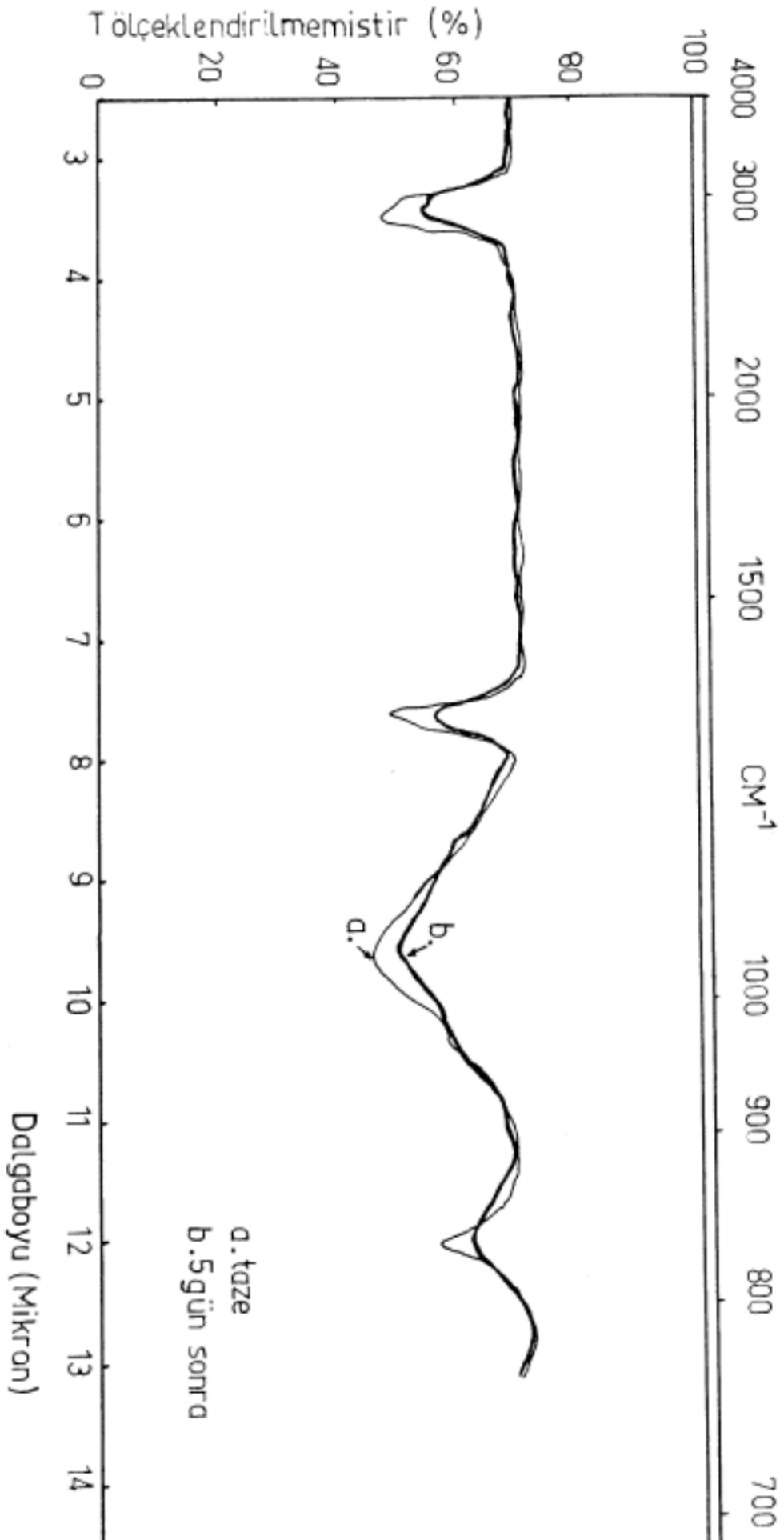
ŞEKİL 15

PP HMDS'nin karakteristik haritası





ŞEKİL 16
PP HMDS' nin IR spektrısı



ŞEKİL 16
PP HMDS' nin IR spektrasi

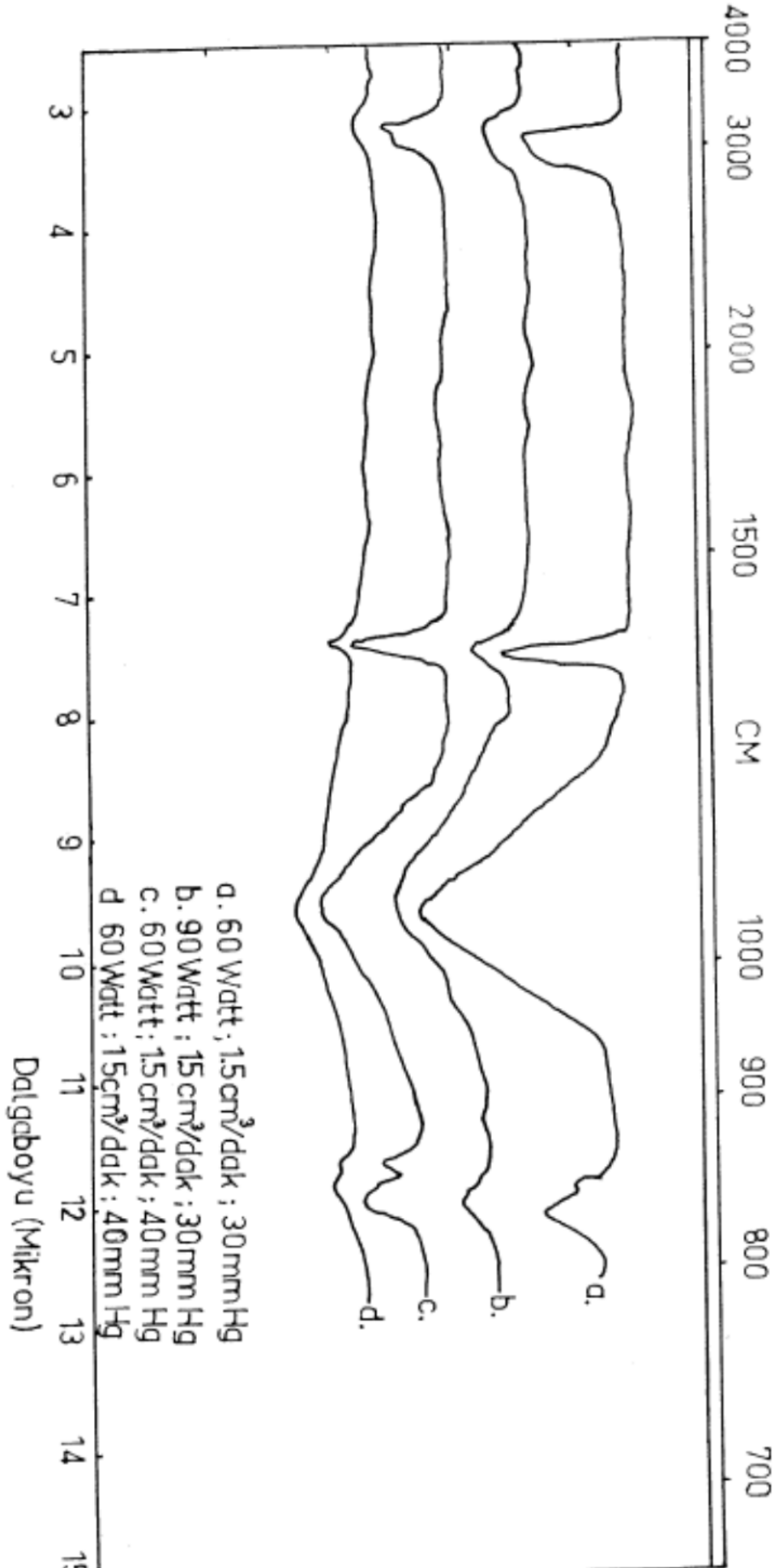
Tablo'dan görüldüğü gibi, monomerde (H/C) oranı 3 iken, polimerde bu miktar yaklaşık yarıya inmektedir. Bu ise, çapraz bağ miktarının artması ile kolaylıkla izah edilebilir. Monomere kıyasla polimerde (H) miktarının azalması, herhalde polimerin yüksek oranda çapraz bağ içermesi ve üç boyutlu bir iskelet oluşturmasından ötürüdür. Bu husus, polimerin kullanılan bir seri solventde çözünmemesi ile de doğrulanmaktadır. Öte yandan, (H/C) oranındaki azalma, çapraz bağların oluşmaları yanısıra, doymamış bağlar nedeni ile de olabilir. Ancak, (IR) spektralarından da gözleendiği gibi, herhangi doymamış bağa rastlanmamaktadır, (Şekil.15). Yine aynı şekilde, gerek taze polimerik üründe ve gerekse atmosferde 5 gün bekletilende COO veya OH bağlarına rastlanılmamaktadır.

Polimer hazırlama koşullarındaki farklılığın, elde edilen ürün özelliklerini fazlaca etkilemediği de, (Şekil.16) da belirtilen bir seri spektra incelendiğinde anlaşılmaktadır. Görüldüğü gibi, gerek güç değişimleri (60 ve 90 watt için), gerekse uygulanan farklı reaktör tüp basınç değerlerinin (30 ve 40 mm.Hg için), yeni bir soğurma bandı oluşturmadığı, ancak farklı polimerleşme (depolanma) hızları nedeni ile soğurma bantları şiddetinin farklı olduğu anlaşılmaktadır.

P(HMDS) daki (Si-O-Si) soğurma bandının yerinin, (Si) üzerindeki grupların kütlelerine ve diğer etkilerine bağlı



T ölçeklendirilmemiştir (%)



ŞEKİL 17

Farklı koşullarda hazırlanmış PIP HMDS nin IR spektrasi



olarak değişebildiği bilinmektedir. Alkil içeren disiloksanlarda bu band, $1070-1040\text{ cm}^{-1}$ arasında yer almakta, siloksan zinciri uzadıkça bandın dallanma yaptığı görülmekte, çok uzun polisiloksan zinciri için ise aynı bandın $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgenin tamamını kapsadığı bilinmektedir. Siklosiloksanlarda da, $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ de soğurma vardır. Siklotetramer ve pentamerlerin, 1080 cm^{-1} de bant oluşturduğu, halka sayısı on'u aştığında ise bunun doğrusal sikloheksanla aynı bandı verdiği de belirtilmiştir. Deneyde alınan IR spektralleri ise, hiç olmazsa (şekil.17) daki ilk üç eğri biribiri ile kıyaslandığında $(\text{Si}-\text{CH}_3)$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ve $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ guruplarının varlığı nedeni ile, keskin ve dar bantlar yerine geniş bantların oluştuğu, çapraz bağ yoğunluğu arttıķa $(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ bandının daha da genişlediği ve buna karşın 1260 cm^{-1} deki SiCH_3 simetrik deformasyon soğurma bandının küçüldüğü görülmektedir. Bu konuda spekulasyon yapılırsa, g artmasının, beklendiği gibi çapraz bağ yoğunluğunun artmasına yol açtığı kolaylıkla ileri sürülebilecektir.

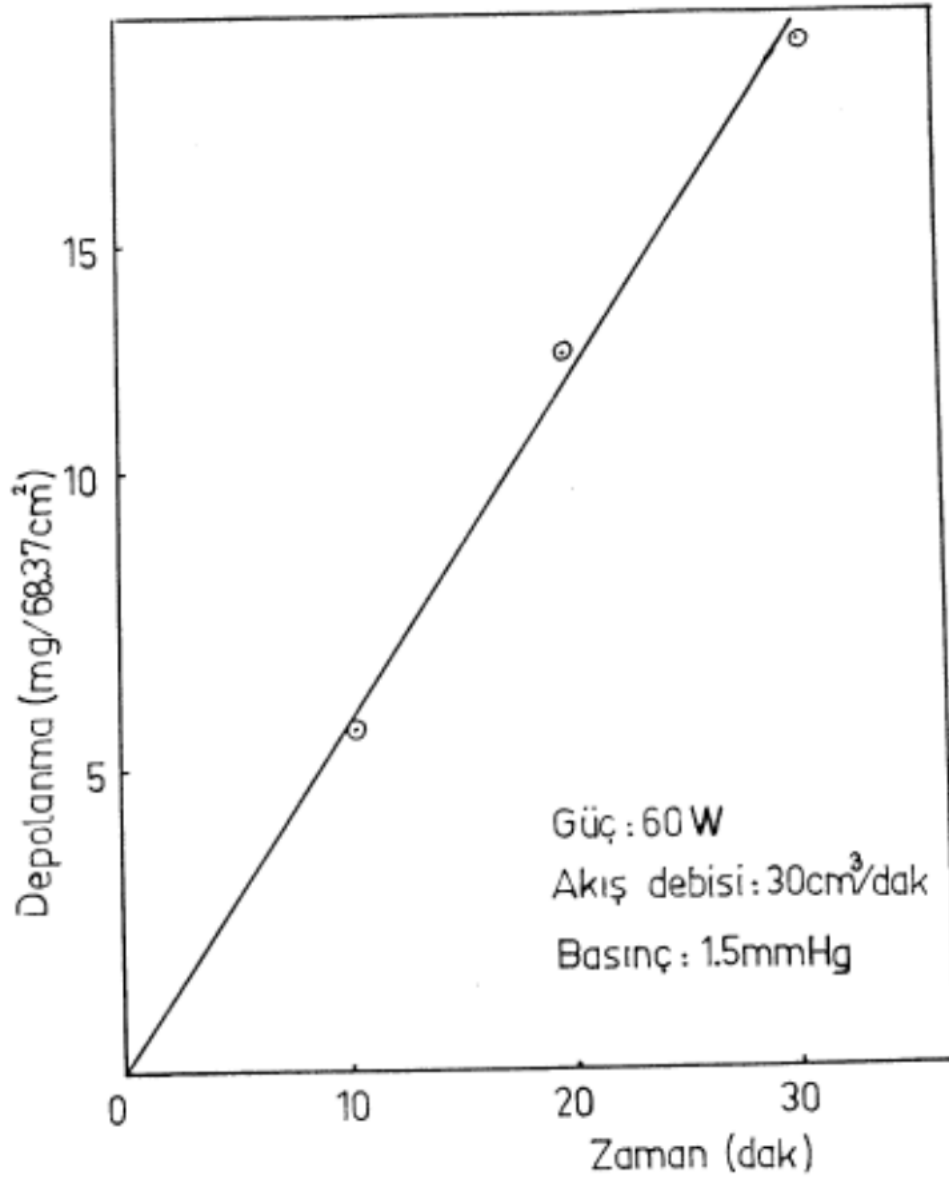
Sabit reaktör tp basıncında ve değişik monomer akış debileri kullanarak, seçilen belli RF gücünde iken soğuk elektrodta toplanan polimer miktarı, $(\text{mgr./cm}^2 - \text{saat})$ olarak izlenmiş ve bu değer, "polimer depolama hızı" olarak tanımlanmıştır. Bu çalışmadaki koşullarda, p.p.HMDS'nin depolanma hızının, zamanla devamlı olarak arttığı, görülmektedir, (şekil.18). Polimer depolanma hızı ile zaman



arasındaki doğrusal bağıntı, (60 watt-30 cm³/dak. ve 1.5 mmHg) değerleri için (Şekil.18) de açıkça görülmektedir.

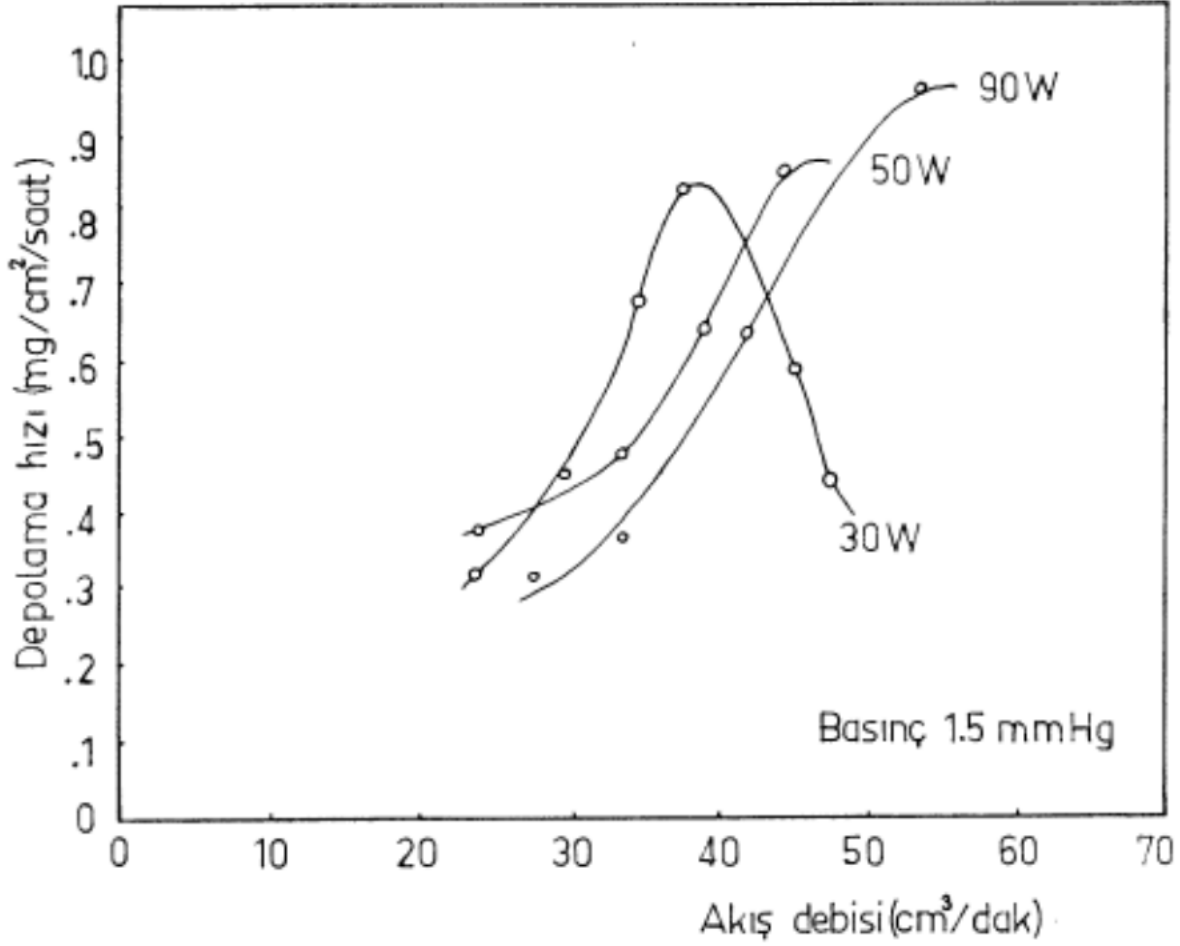
Polimerizasyon çalışmalarında, (monomer akış debisi)-nin (polimer depolanma hızı)'na olan etkisi de, ayrıca araştırılmıştır, (Şekil.19). Reaktör tüp basıncının (1.5 mmHg'da) sabit tutulması halinde üç farklı güç(30-50 ve 90 watt) değeri uygulandığında bunların herbirinde monomer akış debisi-polimer depolanma hızı bağıntısı ayrı ayrı araştırılmış ve sonuçlar şekilde belirtilmiştir. Farklı monomerlerle yapılan benzer çalışmalarda, burada izlenen "ağırlık artması" yöntemi ile polimer depolanma hızının saptanması esnasında, en fazla ($\pm 10\%$) hata yapılabileceği belirtildiğine göre (39), polimer depolanma hızı-akış debisi eğrisi ile ilgili ana hatların az hata ile elde edilebileceği anlaşılır. Monomer akış debisi küçük iken, polimer depolanma hızı ile monomer geliş hızlarının birbirine eşdeğer olması, böylece monomerin polimerik ürün haline kantitatif biçimde geçmesi beklenir. Bu durum, şekilden de gözlenmektedir. Monomer akış debisinin daha da büyümesi ile ise, şekilden, önce (100%) lük konversiyon eğrisinin bir maksimum noktaya kadar izlendiği, daha da büyük artmalar halinde ise depolanma hızının azaldığı görülmektedir. Bu bulguyu, plazma polimerizasyonu ile ilgili basit bir modele dayanarak açıklamak mümkündür. Monomer akış debisinin küçük olduğu bölgede, boşalmanın uygulandığı tüp için-





ŞEKİL 18
PP HMDS'nin depolanmasının
zamanla bağıntısı





ŞEKİL 19

PP HMDS için monomer akış debisinin fonksiyonu olarak farklı güç değerlerinde toplam polimer depolama hızı



de monomerin kalma süresi de uzun olacaktır. Bu ise, daha yüksek oranda (monomer-elektron çarpışması sonucu) aktif ara ürün oluşmasına yol açacaktır. Bu koşullarda polimer oluşma hızı o denli hızlı olacaktır ki, monomerin hemen hepsi "polimerleşecek" tir. Bunun tam aksi olan bir konum ise, çok yüksek monomer akış debisi halinde gözlenecek, monomerin tüpte kalma süresi azalacağı için daha az sayıda aktif ara ürün oluşacak ve polimer depolanma hızı, azalacaktır.

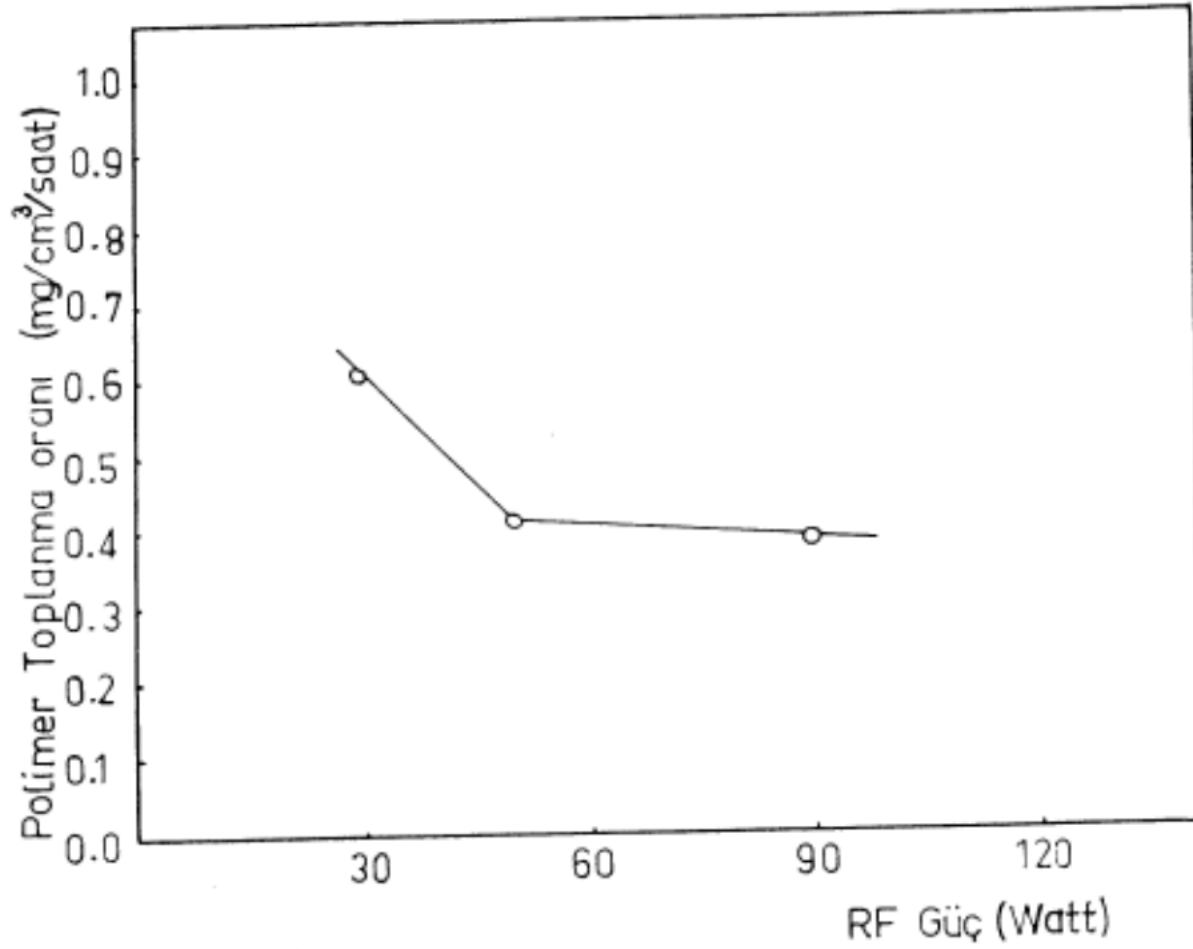
(Şekil.19) den, polimer depolanma hızının, 30 watt halinde, monomer akış debisi ile en hızlı biçimde değiştiği gözlenmektedir. Güç arttıkça bu ilişki yavaşlamakta ve maksimum, daha yüksek monomer akış debisi değerlerine kaymaktadır. Maksimum, sadece 30 watt halinde, belirgindir ve eğrinin tüm bölgeleri açıkça görülmektedir. 50 ve 90 watt hallerinde ise, denel zorluklar nedeni ile, gerek maksimumlar ve gerekse maksimumdan sonraki bölgeler, elde edilememiş ve eğride gösterilememiştir. Yine aynı şekilde dikkati çeken bir husus, her üç değişik güç ile elde edilen eğrilerin kıyaslanmasında, maksimumların RF enerjisi ile bağıntılı olmasıdır, belirtilen maksimum güç arttıkça artmaktadır.

Polimer depolanma miktarı ve hızı etkileyen deney koşulları (RF güç, reaktör tüp basıncı, monomer akış hızı, elektrod konumu ve aralarındaki mesafe...) en etkin biçim-

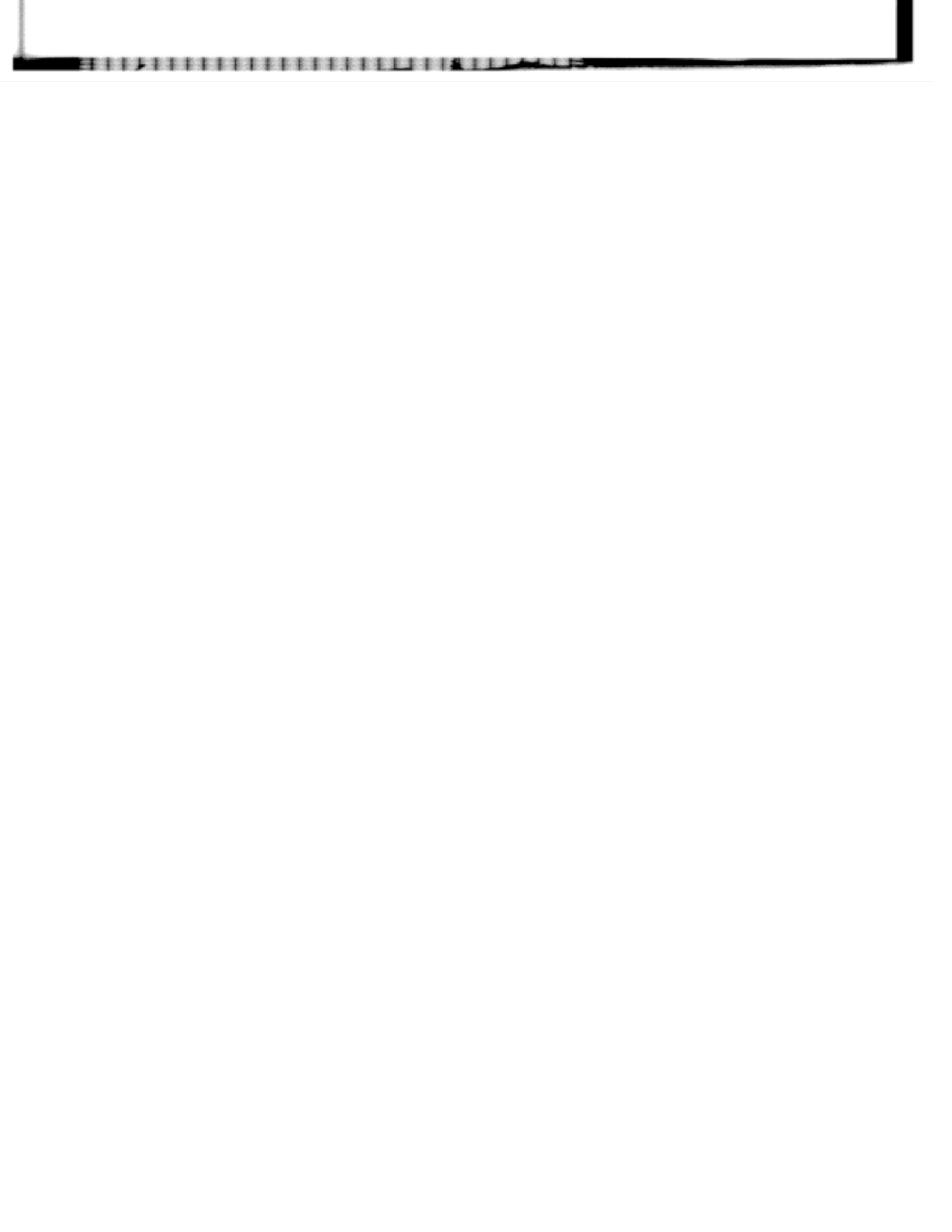


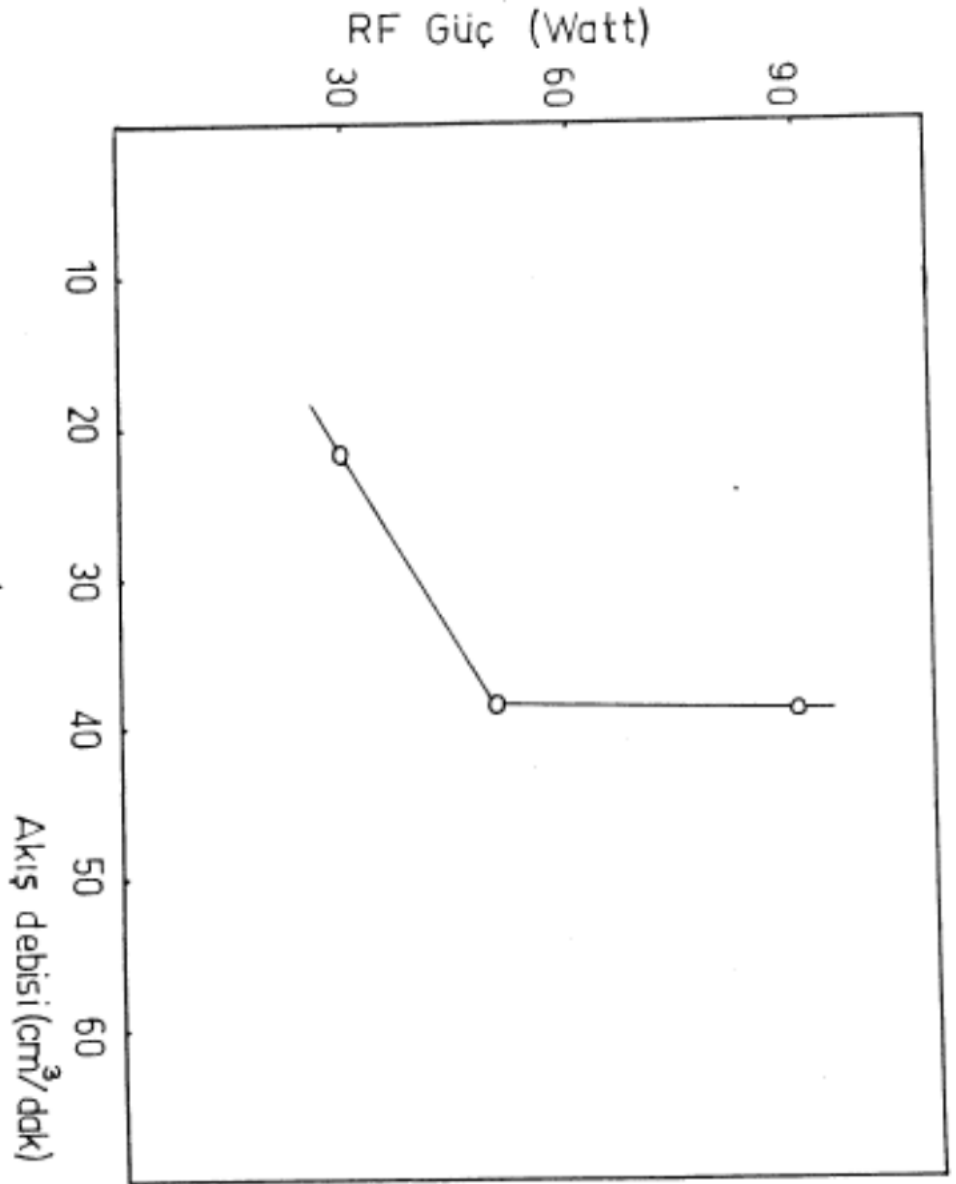
de gaz fazındaki serbest radikal konsantrasyonlarının değişimine sebep olmakta, serbest radikal konsantrasyonları ve bunların reaktörde kalma süreleri ise, polimer toplanma miktarı ve hızı önemli ölçüde etkilemektedir. Üç farklı güç kullanarak saptanan polimer depolanma hızı ile ilgili eğriler, ayrıca (Şekil.20) da (sabit akış hızı ve tüp basıncı için), verilmektedir. Görüldüğü gibi, aynı akış hızı için polimer depolanma hızı, güç ile ters orantılı olmaktadır. Benzer bir eğri, (Şekil.21) de, seçilen sabit polimer depolanma hızı ve reaktör tüp basıncı için, güç-akış debisi bağıntısı olarak, sunulmaktadır. Şekil, aynı depolanma hızını elde edebilmek için, gerek akış hızı ve gerekse RF gücünün aynı yönde (her ikisi de artacak veya azalacak şekilde) değişmesi gereğini vurgulamaktadır.





ŞEKİL 20
Soğuk elektrod üzerinde PP HMDS Toplanma
hızının kullanılan güçle değişimi
(Akış debisi 33cm³/dak Basınç 1.5mm Hg)





ŞEKİL 21

Seçilen sabit polimer depolama hızı ve reaktör tüp basıncı değerlerinde RF güç ve monomer akış debisi bağıntısı.
(PP/ HMDS depolama hızı 0.5mg/cm²/saat reaktör tüp basıncı 1.5mmHg)



V.3.b- (RCC) Yaklaşımı ile Polimer Depolanma Hızını Etkileyen Faktörlerin İrdelenmesi Çalışmaları

(RCC) yaklaşımı kullanılarak, regresyon analizi ile, seçilen parametreye değişkenlerin etkisi irdelenmiştir. Seçilen parametre (plazma reaktöründe su soğutmalı elektrod- da mgr./cm²-saat olarak gözlenen polimer depolanma hızı), değişkenlerse, (RF boşalma gücü, reaktör tüpündeki mmHg. olarak basınç ve monomer buharının standard koşullarda cm³/dak. olarak akış debisi) dir. Polimer depolanma hızı, her deney için ayrı ayrı, "ağırlık artması" yöntemi ile saptanmıştır. Bu maksatla elektrod, Alüminyum levha ile kaplanmış ve ortalama deney süresi için 30 dakika kullanılmıştır. Soğutmalı reaktör dışında, reaktör çeperinde oluşabilen az miktardaki polimer ise, bu çalışmalarda dikkate alınmamıştır.

(RCC) deney düzenlemesinde, ikinci dereceden

$$y = b_0 + \sum b_{1i} \cdot x_i + \sum b_{11i} \cdot x_i^2 + \sum b_{1ij} \cdot x_i \cdot x_j \quad (V.3.1)$$

denklemini esas alınmıştır. Eşitlikte (y) polimer depolanma hızını (seçilen parametre) ve (x) ler ise seçilen değişkenleri göstermektedir.

Seçilen üç değişkenle ilgili seviyeler, (Tablo.12)'de verilmektedir.



TABLO.12

Seçilen üç bağımsız değişkenle ilgili
kullanılan seviyeler

- x(1) = RF boşalma gücü, (watt)
x(2) = reaktör tüp basıncı, (mmHg)
x(3) = monomer akış debisi, (standart koşullarda
cm³/dakika).

<u>Seviyeler</u>	<u>x(1)</u>	<u>x(2)</u>	<u>x(3)</u>
-1.682	30	0.5	20
-1	50	1.0	25
0	60	1.5	30
+1	70	2.0	35
+1.682	90	2.5	40

(Tablo.12)'de sergilenen seviyeler kullanılarak uygulan (RCC) deney şeması ise, (Tablo.13)'de ayrıca sunulmaktadır. Aynı tabloda, bu seviyelerle çalışıldığında elde edilen deney sonuçları (polimer depolanma hızları) da verilmektedir. Seçilen değişkenlerle ilgili regresyon sabitleri, bilgisayar yardımı ile saptanmıştır. İlgili program, ayrıca, (Ek.4) olarak sunulmaktadır.



TABLO.13

Seçilen Üç Değişken İçin Uygulanan(RCC)

Deney Tablosu ve Deney Sonuçları

<u>x(1)</u>	<u>x(2)</u>	<u>x(3)</u>	<u>y(mgr./cm³.saat)</u>
-1	-1	1	0.5602
1	-1	-1	0.2896
-1	1	-1	0.4048
1	1	1	0.1631
0	0	0	0.4072
0	0	0	0.5061
-1	-1	-1	0.3071
1	-1	1	0.6184
-1	1	1	0.5589
1	1	-1	0.5528
0	0	0	0.4770
0	0	0	0.4182
-1.682	0	0	0.4249
-1.682	0	0	0.5031
0	-1.682	0	0.3933
0	+1.682	0	0.4252
0	0	-1.682	0.2388
0	0	+1.682	0.6806
0	0	0	0.4699
0	0	0	0.4059



(Tablo.12) de verilen seviyelerle kurulan ve (Tablo.13) de uygulama biçimi sunulan deney düzeni ile alınan sonuçlardan, bilgisayarla saptanmış regresyon sabitleri şöyledir :

$$\begin{aligned}b_0 &= 0.44683 \\b_1 &= -0.00529 \\b_2 &= -0.00309 \\b_3 &= 0.07976 \\b_4 &= 0.00333 \\b_5 &= -0.01568 \\b_6 &= 0.00217 \\b_7 &= -0.03608 \\b_8 &= -0.05813 \\b_9 &= -0.10220\end{aligned}$$

Bu sabitleri kullanarak, polimer depolama hızını (seçilen üç değişken cinsinden) karakterize eden sonuç eşitlik ise, (V.3.2) de verilmiştir.

$$\begin{aligned}y(\text{depolanma hızı}) &= 0.44683 - 0.00529 \cdot x(1) - 0.00309 \cdot x(2) \\&+ 0.07976 \cdot x(3) + 0.00333 \cdot x(1)^2 - 0.01568 \cdot x(2)^2 \\&+ 0.00217 \cdot x(3)^2 - 0.03608 \cdot x(1) \cdot x(2) \\&- 0.05853 \cdot x(1) \cdot x(3) - 0.10220 \cdot x(2) \cdot x(3)\end{aligned}\tag{V.3.2}$$

(V.3.2) eşitliği, belirtilen değişkenlerden, polimer depolanma hızını en büyük ölçüde etkileyenin "monomer akış debisi" olduğunu, bunu "uygulanan RF güç değeri" ne en son



olarak da "reaktör tüp basıncı" nın izlediği sonucunu vermektedir. Bu değişkenlerle ilgili, maksimum polimer depolanma hızı değerini veren, en uygun (optimum) değişken değerleri ise,

$$\frac{dy}{dx(1)} = 0 \text{ dan, } x(1) = 90 \text{ watt}$$

$$\frac{dy}{dx(2)} = 0 \text{ dan, } x(2) = 1.4 \text{ mm.Hg}$$

$$\frac{dy}{dx(3)} = 0 \text{ dan, } x(3) = 30.4 \text{ cm}^3/\text{dakika}$$

olarak saptanmaktadır.



olarak da "reaktör tüp basıncı" nın izlediği sonucunu vermektedir. Bu değişkenlerle ilgili, maksimum polimer depolanma hızı değerini veren, en uygun (optimum) değişken değerleri ise,

$$\frac{dy}{dx(1)} = 0 \text{ dan, } x(1) = 90 \text{ watt}$$

$$\frac{dy}{dx(2)} = 0 \text{ dan, } x(2) = 1.4 \text{ mm.Hg}$$

$$\frac{dy}{dx(3)} = 0 \text{ dan, } x(3) = 30.4 \text{ cm}^3/\text{dakika}$$

olarak saptanmaktadır.



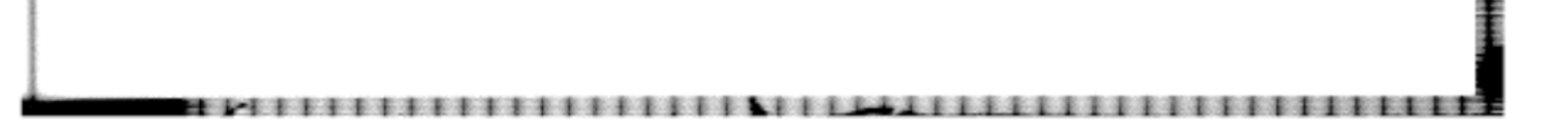
V.3.c- Elektron Spin Rezonans (e.s.r.) Çalışmaları:

Daima birer spinleri olması ve magnetik moment içermeleri nedeni ile, temel magnetik rezonans teorisi, elektronlara da uygulanabilir. Bu ise, elektron spin rezonans(e.s.r., veya e.m.r., veya e.p.r.) tekniğinin esasını oluşturmaktadır. (e.s.r.) spektrumunda gözlenen sinyalin, serbest radikallerce (serbest radikallerin çiftleşmemiş tek spinleri nedeni ile) oluşturulduğu bilinmektedir. Çok küçük konsantrasyonlardaki serbest radikallerle dahi (e.s.r.) kullanılarak duyarlı sonuçlar alınabildiği bilinmektedir.

(e.s.r.) çalışmalarında, gerek "gaz" fazın spektrasi ve gerekse polimerik ürünle ilgili spektralar, ayrı ayrı alınmıştır. Polimerik ürün, başlıca üç farklı şekilde (e.s.r.) spektral analizine sokulmuştur :

- 1) Alüminyum kağıt üzerine kaplanarak,
- 2) Aktif kömür taneciklerine kaplanarak,
- 3) Vycor cam kırıkları üzerine kaplanarak.

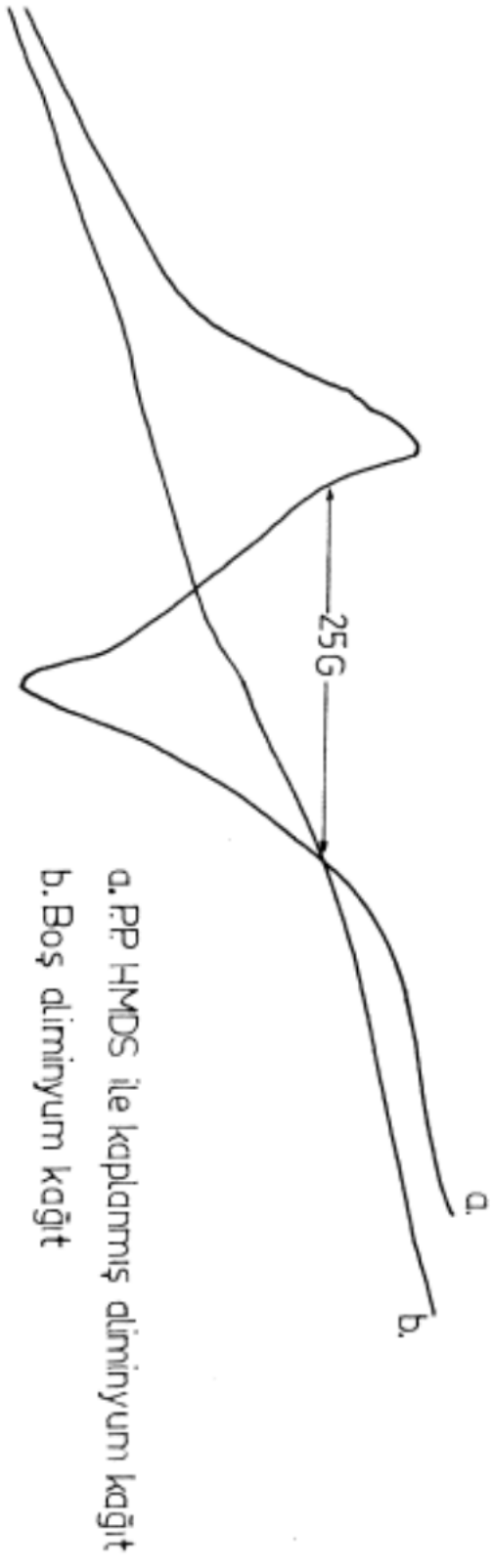
Plazma reaktöründe, RF boşalması esnasında monomer olarak kullanılan HMDS moleküllerinin farklı iyon ve radikallere yol açması olasıdır. Bu farklı iyon ve radikaller ise, gaz fazında, gerek biribiri ile ve gerekse HMDS molekülleri ile reaksiyona girebilirler, ya da reaktör yüzeyinde tutulabilir, burada reaksiyona devam edebilirler. Bunlardan birincisinin, denenen bazı hidrokarbonların plazma polimerizasyonlarında geçerli olduğu saptanmıştır (24).



HMDS için de benzer bir mekanizma düşünüldüğünde, gaz fazında oluşan "pre-polimerlerin" reaktör yüzeyi (ve tercihen soğuk, topraklı elektrodda) tutulup reaksiyona devam etmesi ile polimerik ürün oluşacağı anlaşılır. Çeşitli soğurucu yüzeyler kullanıldığında, reaksiyon hızını karakterize eden polimer depolanma hızının artması veya değişmesi ile, olayın bir "yüzey olayı olup olmadığı" saptanmış olacaktır. Bunun yanı sıra, değişik karakterdeki yüzeylerde oluşacak ara ürün ve aktif radikallerin birbirinden farklılık gösterip göstermediği de, araştırılmak istenmektedir. Ayrıca, elektrod yüzeyinde oluşan polimerik üründe, plazma sonucu, tekrar benzer veya farklı (makro-radikaller) oluşabilecektir. Bu radikallerin tümü ise, eğer çevrede yeterli oksijen varsa, oksijenle reaksiyona girecek ve bu kerre "peroksi radikalleri" ne kolaylıkla dönüşecektir.

Yukarıda belirtilmiş olan farklı yüzeylere kaplanan polimerin (e.s.r.) sinyalleri, (Varian-E.9, 9.5GHz) model spektrofotometre ile izlenmiştir. Bu çalışmalardan iki, aktif kömüre kaplanan ürün ile yapılmış, ancak kararlı ve karakteristik bir spektrum elde edilememiştir. Ancak polimer depolanma hızının, aktif kömür kullanılması halinde, önemli ölçüde arttığı ve olayda "yüzey alanının" etkin bir parametre olduğunu, burada belirtmek isteriz. Alüminyum kağıt üzerine kaplanan polimerik üründen alınan (e.s.r.) spektrumu ise, (Şekil.22) de verilmektedir.



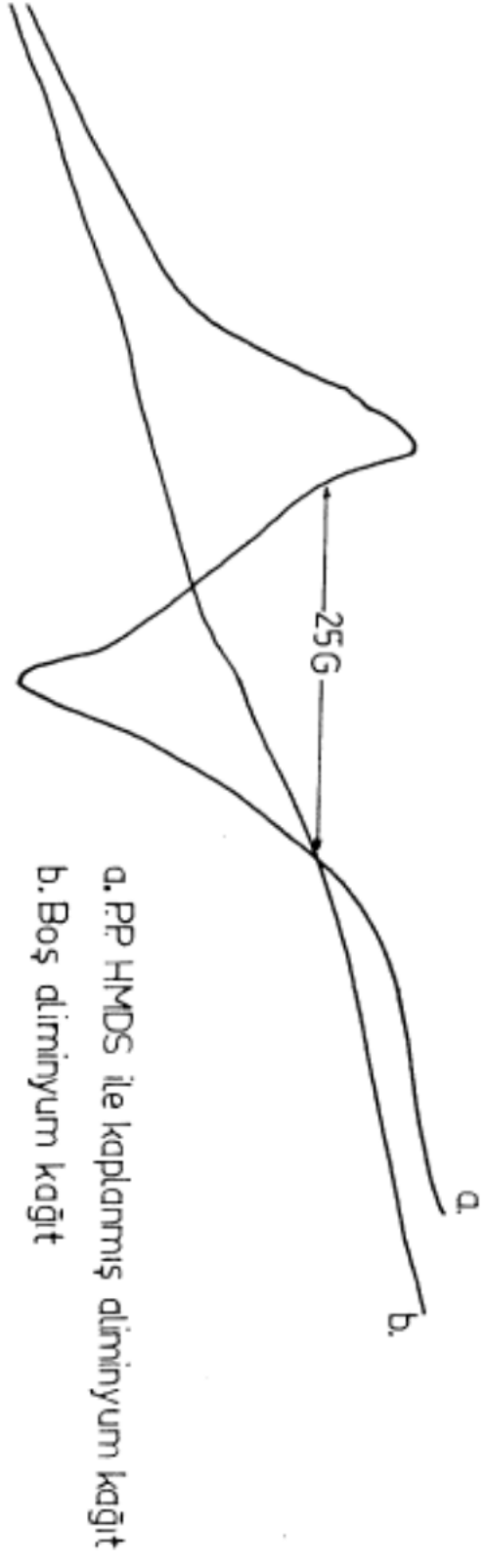


ŞEKİL 22

Alüminyum kağıda kaplanan PP HMDS'nin (e.s.r.) spektrosu

T = 20°C





ŞEKİL 22

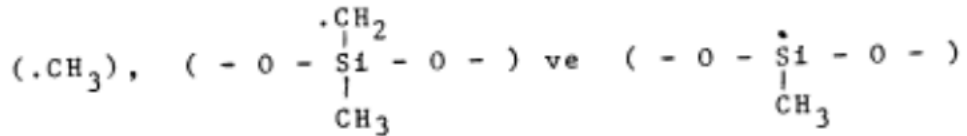
Alüminyum kağıda kaplanan PP HMDS'nin (e.s.f.) spektrasi

T = 20°C



Aynı şekilde, monomer kullanmadan ve azot atmosferinde iken Alüminyum'a uygulanan (RF) boşalma sonucunda, elde edilen sinyaller de verilmektedir. Görüldüğü gibi, Alüminyum'un "background" e.s.r. sinyali ile Alüminyuma kaplanan ürününkini birbirinden sıhhatli bir şekilde ayırmak zor olacaktır.

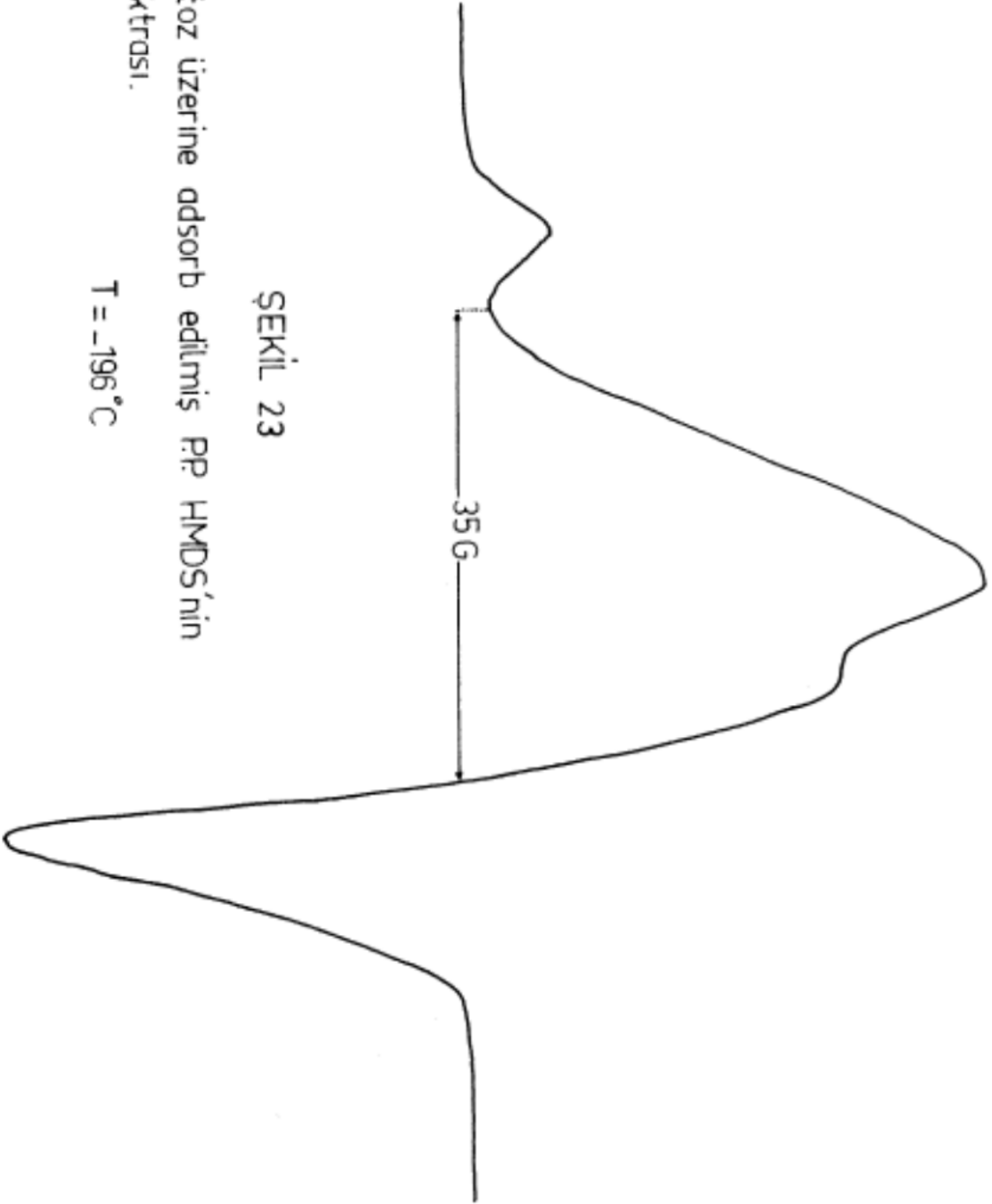
e.s.r. çalışmalarına, bu kerre, Vycor cam kırıklarına kaplanan polimerik ürün ile devam edilmiştir. Sadece Vycor, azot atmosferinde plazmaya sokulursa (şekil.23), bazı sinyaller yine alınmaktadır. Ancak Vycor, daha önce denenen iki kaplama yüzeyine kıyasla çok daha uygun gözükmektedir. (Şekil.23) de, ayrıca Vycor'a plazma polimerizasyonuna uğratılan HMDS ürünü kaplandığında alınan sinyal de gösterilmektedir. Gerçekte beklenen sinyaller,



radikalleri için, (Şekil.24) de verilmektedir (40,41).

(Şekil.25) ise, Vycor'a kaplanan pp(HMDS) sinyali yanında plazma gaz fazından alınan bir örneğin sinyali de gösterilmektedir. Vycor'daki polimer örneğin havada 15 gün bırakıldıktan sonra gösterdiği sinyal ise, (Şekil.26) de verilmektedir.



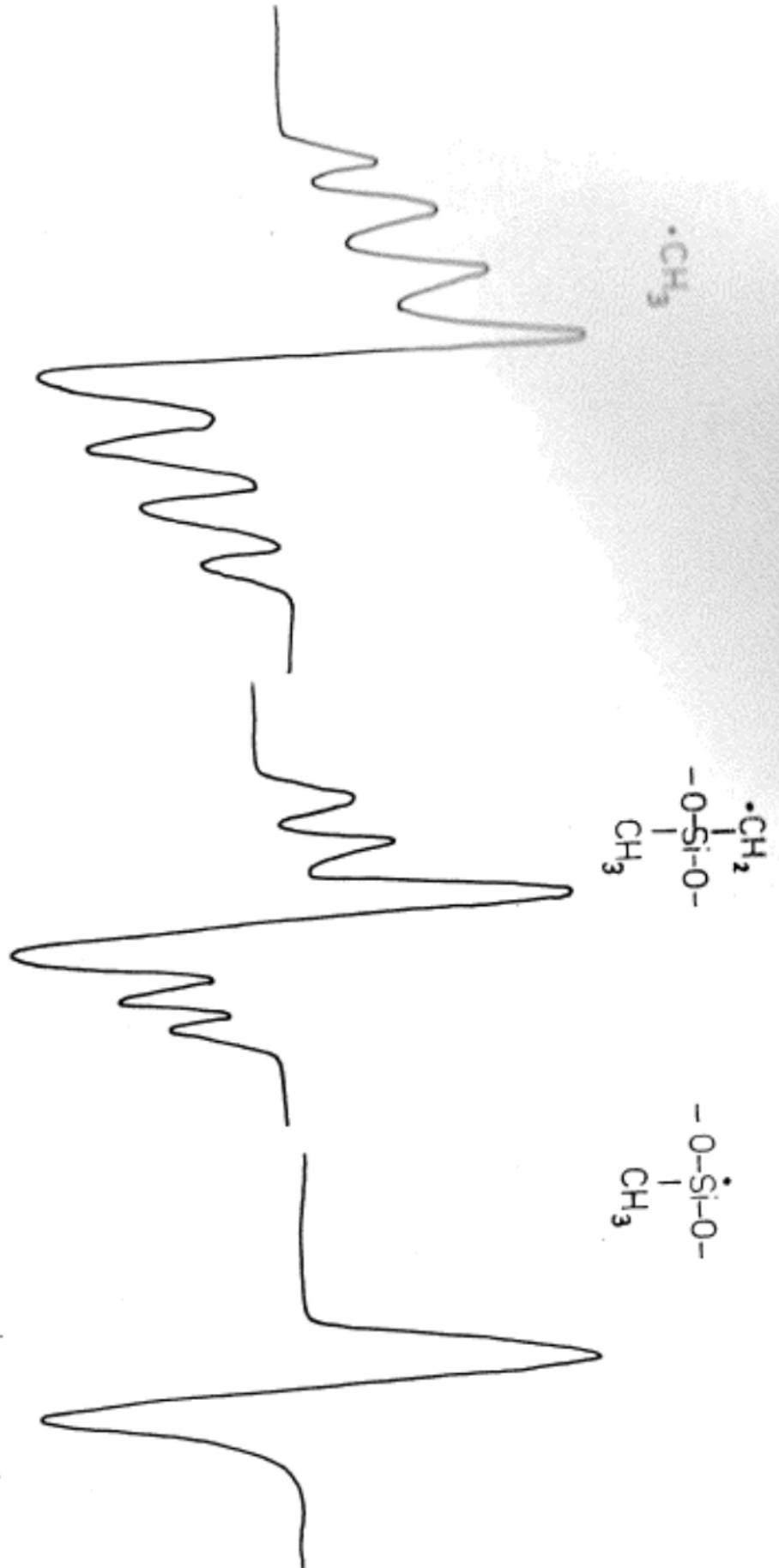


ŞEKİL 23

Vycor toz üzerine adsorb edilmiş PP HMDS'nin
(esr.) spektrasi.

T = -196°C





T = -196°C

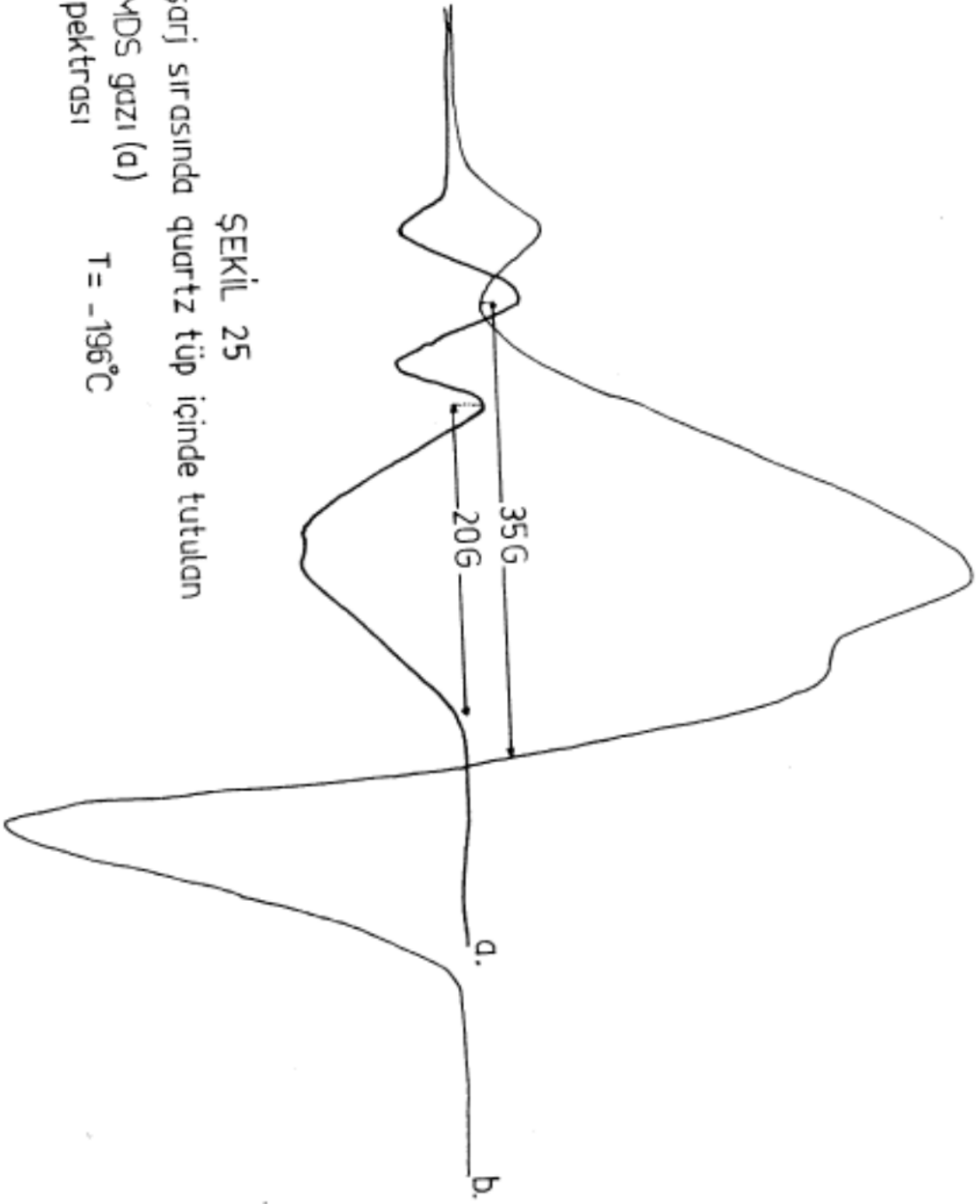
T = 20°C

ŞEKİL 24

γ ısıtılmış
polimetilsiloksan

Değişik radikallerin (e.s.r.) spektralleri





ŞEKİL 25

Deşarj sırasında quartz tüp içinde tutulan

PP. HMDS gazı (a)

es.r. spektrasi

T = -196°C



Reaksiyon esnasında gaz fazından alınan örneğin gösterdiği sinyaller, hiç şüphesiz doğrudan HMDS gazının deşarjı esnasında oluşan radikallerden ötürüdür. Vycor yüzeyinde kaplandıktan sonra alınan sinyaller ise,

1) Yüzeyde tutulan HMDS gazının deşarjından oluşan radikaller,

2) Polimer filmin deşarj esnasında oluşturduğu makro radikaller,

3) İlk iki grupta toplanan radikallerin O_2 ile temasından oluşan -ve muhtemelen peroksidik karakterdeki- radikaller (taze oluşan filmde olasılığı çok azdır).

4) Üzerine kaplanan yüzeyin (son örnekte Vycor) deşarj esnasında gösterdiği bozulmalar nedeni ile, bizzat yüzeyden gelen radikaller.

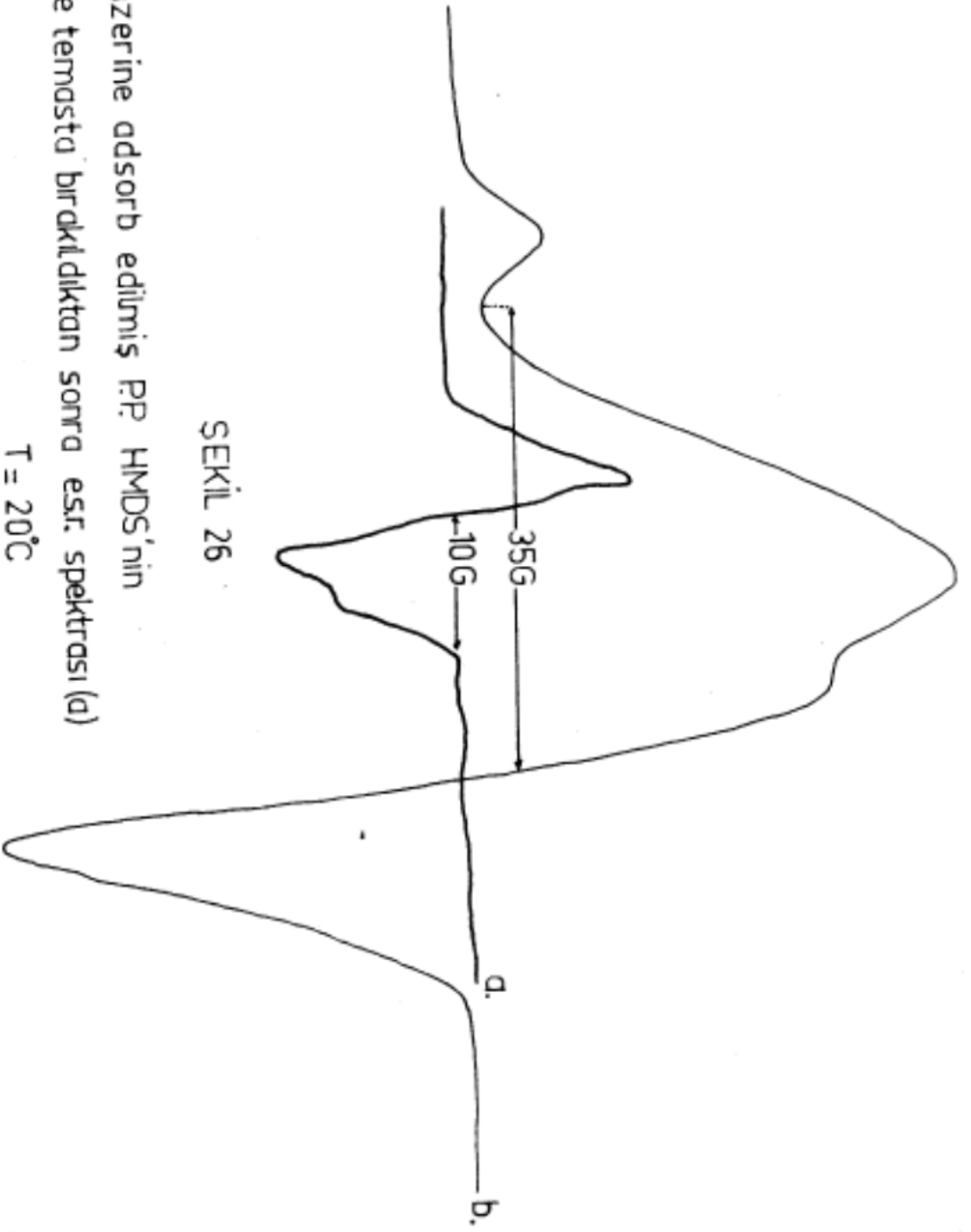
Yüzeyde tutulan radikallerin ise bir kısmı polimerleşmeye yardım ederken, diğer bir kısım başka radikal türüne dönmekte (örneğin, peroksi) ve hatta bir kısmı da polimer matrisinde veya yüzey üzerinde tutulu olarak kalmaktadır :

$R. \rightarrow \text{polimer}$

$R. \rightarrow R. (\text{tutulmuş})$

Bu kısım ile ilgili olarak verilen şekillere tekrar dönersek (Şekil.24) deki (gaz fazın ve Vycor'a kaplanan ürün) sinyalleri arasında büyük fark göze çarpmaktadır. Belirgin olan husus, Vycor'dan alınan sinyalin büyük olmasıdır. Muhtemelen, Vycor ve kaplama üzerinde radikal konsan-





SEKİL 26

Vycor Toz üzerine adsorb edilmiş PP HMDS'nin
15 gün hava ile temasta bırakıldıktan sonra esr. spektrasi (a)
T = 20°C



trasyonları, gaz faza kıyasla daha fazladır. Buna, bizzat Vycor'un e.s.r. sinyalinin de eklemek gerekecektir. Ancak her iki sinyal de birbirine benzemekte ve (g) değerleri, her iki sinyalinin de (40), (g = 2.0) olarak hesaplanmaktadır. Bu ise, gerek gaz fazındaki radikaller ve gerekse yüzeydeki radikallerin benzer olduğunu vurgulamaktadır. (Şekil.26) den ise, açık bir şekilde, açık havada pp.HMDS'nin oksijen ile reaksiyona girdiğini (peroksi radikallerini oluşturduğunu) göstermektedir.

(e.s.r.) ile yapılan bu temel çalışmalar, mekanizmanın serbest radikalik olduğunu ve yüzeyde soğurulan radikallerin etkinliğini göstermektedir. Ancak bu çalışmaların oluşan radikal konsantrasyonlarına yönelik kantitatif bir biçimde sonuçlandırılması, rapor döneminde tamamlanamamıştır. Bu konudaki çalışmalara devam edilecektir.



REFERANSLAR:

- 1) H.Hirotsuka, G.Akovalı, M.Shen, A.T.Bell - Plasma Polym. of Some Simple Saturated Hydrocarbons, J.Appl.Poly.Sci. 22.917.(1978)
- 2) A.Bradley ve J.P.Hammer - J.Electrochem.Soc.110.15.(1967)
- 3) J.R.Hollahan ve T.Wydeven - Science.179.500.(1973)
- 4) H.Yasuda ve C.E.Lamaze - J.Appl.Poly.Sci.17.201.(1973)
- 5) D.Peric, A.T.Bell ve M.Shen - J.Appl.Poly.Sci.
- 6) A.F.Stancell ve A.T.Spencer - J.Appl.Poly.Sci.16.1505 (1972)
- 7) G.Akovalı, A.T.Bell ve M.Shen - (IR) Window coating by plasma polymerised Ethane-ARPA Raporu, 1975 Los Angeles ARPA Simpozyyumunda verilmiştir.
- 8) L.F.Thompson ve G.Smolinsky - J.Appl.Poly.Sci.16.1179 (1972)
- 9) P.K.Tien, G.Smolinsky ve R.J.Martin - Appl.Optics.11.637.(1972)
- 10) 7.referans, ikinci kısım.
- 11) N.Bloemberger ve C.M.Stickley - ARPA Mat.Res.Council Meet.Coat.Res. for laser windows, centerville.Mass.(1972)
- 12) J.R.Hollahan, T.Wydeven ve C.C.Johnsen - (Rapor), "combination moisture resistant and antireflection plasma polymerised thin films for optical coatings), (1974)
- 13) R.Liepins, M.Cmpbell ve R.J.Fries - Org.Coat. and plastics Chem. Vol.40.175.(1979)
- 14) H.Yasuda - Polymer Preprints.16.1.57.(1975)
- 15) R.H.Hansen ve H.Schonhorn - Poly.Lett.4.203.(1966)
- 16) H.Yasuda - Biomaterials Program Report.N01-HB3.2913. (1974)-Bethesda, Maryland.
- 17) H.D.Gesser, B.L.Funt, R.E.Warringer - Am.J.Opt. and Arch.of Am.Acad. Of Opt., 1965, May.
- 18) A.E.Pavlath ve R.F.Slater - Appl,Poly.Symp.18.1317. (1972)



- 19) J.R.Hollahan, A.T.Bell - Techniques and applications of Plasma Chemistry-Wiley.N.Y. (1974)
- 20) A.W.Westwood - Europ.Poly.J.7.363.(1971)
- 21) M.Duval, A.Theoret - J.Appl.Poly.Sci.15.2277.(1971)
- 22) H.Kobayashi, A.T.Bell ve M.Shen - Macromolecules. 7. 277.(1974)
- 23) H.Yasuda, M.O.Bumgarner, H.C.Marsch ve N.Morosoff - J.Appl.Poly.Sci.24,195.(1976)
- 24) H.Kobayashi. Ph.D.Thesis, Kalifornia Üniversitesi, Berkeley,1975.
- 25) A.T.Bell - J.Macromol.Sci.Chem.10.369.(1976)
- 26) H.Kobayashi, M.Shen ve A.T.Bell - J.Macromol.Sci.Chem. 8.1345.(1974)
- 27) N.Morosoff, B.Crist, M.Bumgarner, T.Hsu ve H.Yasuda - J.Macromol.Sci.Chem.10.451.(1976)
- 28) J.M.Tibbitt, R.Jensen, A.T.Bell ve M.Shen - Macromol. 10.647.(1977)
- 29) M.Shen, "Plasma Chemistry of Polymers" - Marcel Dekker. New York (1976)
- 30) Junaid Hameed - "Hemoperfusion with charcoal, polysiloxane Coated by Plasma Polymerization"- müşterek proje çalışma sonuçları. ODTÜ (Dr.G.Akova) ve Hacettepe Üniversitesi (Dr.A.Özdural), ODTÜ Polimer Grubu Seminer Serisi, Ocak,1980.
- 31) W.C.Cochrane ve G.M.Cox - Experimental Design Zuded Wiley (sayfa.346-),1966.
- 32) G.E.P.Box ve J.S.Hunter - "Multifactor Experimental Designs" Ann.Math.Stat.28.(1957)
- 33) J.D.Shepley - BDX-613-100 raporu (Aralık,1967)
- 34) V.Meşalan - MSc Tezi, ODTÜ, Kimya Bl. (1973)
- 35) H.Kobayashi, A.T.Bell, M.Shen - J.Appl.Poly.Sci.17 885.(1973)
- 36) G.W.Ewing - Instrumental Methods of Chemical Analysis- pp.(118-130), McGraw Hill, (1975)



- 37) A.L.Smith - Analysis of Silicones, Chemical Analysis. Vol.41 - Wiley, N.Y.(1974)
- 38) N.J.Vasile, G.Smolinsky - Intern.J.Mass.Spect. and Ion Physics.13.381.(1974)
- 39) H.Koboyashi, A.T.Bell ve M.Shen - J.Warround.Sci.Chem. 10.491.(1976)
- 40) B.Ranby ve J.F.Rabeli - e.s.r. spectroscopy in Polymer Research Springer - Verlag.(1977).(pp.234)
- 41) T.W.Scott K.C.Chu ve M.Venugopalaw - J.Poly.Sci.Poly. Chem.16.3213.(1978)



EK-1

2 mm.Hg. basınçta, (toz-film) ayırma çizgisi üzerinde, 60 watt RF gücü uygulandığında (mol başına dağıtılan enerji) hesabı :

$$(A) \text{ Dağıtılan enerji : } \frac{60 \text{ watt}}{1 \text{ watt}} \frac{60 \text{ jul}}{\text{Dak.}} = 3600 \text{ jul/dak.}$$

(B) Dakikada geçen Benzen molekül sayısı :

$$(PV = nRT) \text{ 'den}$$

$$n = \frac{1 \text{ atm.} \cdot 20 \text{ cm}^3}{p \cdot \text{dak.}} \frac{0_k \cdot \text{gr.mole}}{82.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm.} \cdot 273^0_k} = 8.927 \times 10^{-4} \text{ gr.mole/dak.}$$

$\frac{1}{R} \quad \frac{1}{T}$

(C) Gaz molü başına dağıtılan enerji miktarı :

$$\frac{3600 \text{ jul}}{\text{dak.}} \frac{\text{dak.}}{8.927 \times 10^{-4} \text{ mole}} = 4.033 \times 10^6 \text{ jul/gr.mole}$$



EK-2

Kullanılan İşaretleme ve Kısaltmalar

Λ	(boşalma uygulanan gaz hacmi)
λ_D	(debye uzunluğu)
ϵ_0	(ortamın permitivitesi)
k	(Boltzmann sabiti)
T_e	(elektron sıcaklığı)
T_g	(gaz sıcaklığı)
n	(ortamdaki elektron yoğunluğu)
e	(elektron yükü)
γ	(Gamma ışını)
$\langle v_x \rangle$	elektronun (x) yönündeki öteleme enerjisi
$\langle \vec{N} \rangle$	toplam elektron bulutunun öteleme hızı
IR	(infra red) Kızıl-ötesi
UV	(ultraviolet) mor-ötesi
σ_i	Başlama tesir kesiti
E_a	Molekül başına başlama aktiflenme enerjisi
d	Elektrotlar arası uzaklık
RF	Radyo-frekans
STP	Standart sıcaklık ve basınç
PST	Polistiren
PE	Polietilen
HMDS	Hekzametildisiloksan
P.HMDS	poli-hekzametildisiloksan
p.p.HMDS	plazma polimer (hekzametildisiloksan)
p.p.Benzen	plazma polimer (Benzen)
p.p.Sikloheksan	plazma polimer (sikloheksan)
esr	elektron spin rezonans



EK-3

Kullanılan Bazı Türkçe Terimlerin Yerleşmiş İngilizce

Karşılıkları:

- Tekdağılımlı - Monodispense
Çokdağılımlı - Heterodispense
Dağılım sayısı - Heterogeneity Index (HI)
Kızgın plazma - Hot Plasma
Soğuk plazma - Cold plasma
Öteleme Enerjisi - Translational Energy
Başlama kademesi - Initiation step
İlerleme kademesi - Propagation step
Sonlanma - Termination
Başlama tesir kesiti - Initiation cross section
Elektriksel boşalma - Glow discharge
Çok fazlı - Heterojen
Kızıl ötesi - Infra red (IR)
Mor ötesi - Ultraviolet (UV)
Soğurma - Absorption



EK-4

(RCC) yaklaşımının uygulanmasında, seçilen değişkenlerle ilgili regresyon sabitlerinin saptanmasında kullanılan bilgisayar programı.

```
*JOB          ,LINES=80
  DIMENSION X(20,3),Y(20),Y1(3),Y11(3),Y12(3),B1(3),
  *B11(3),B12(3)
  DO 90 J=1,3
  DO 90 I=1,20
  READ(5,99) XX
  99 FORMAT(F10.0)
  90 X(I,J)=XX
  44 DO 15 I=1,2
  READ(5,50,END=500) YX
  50 FORMAT(F10.0)
  15 Y(I)=YX
  WRITE(6,77)
  77 FORMAT(1H1,10X,10HGIVEN CATA,/)
  DO 80 I=1,20
  WRITE(6,88) I,Y(I)
  88 FORMAT(10X,2HY(,I2,2H)=,F10.5)
  80 CONTINUE
  DO 12 J=1,3
  Y1(J)=0.
  12 Y11(J)=0.
  DO 13 J=1,3
  13 Y12(J)=0.
  DO 16 J=1,3
  DO 16 I=1,20
  Y1(J)=X(I,J)*Y(I)+Y1(J)
  16 Y11(J)=X(I,J)*#2*Y(I)+Y11(J)
  SUM1=0.
  J=1
  K=1
  N=2
  Y0=0
  24 DO 20 I=1,20
  20 Y12(J)=X(I,K)*X(I,N)*Y(I)+Y12(J)
  J=J+1
  N=N+1
  IF(N.LE.3) GO TO 24
  K=K+1
  IF(K.EQ.3) GO TO 30
  N=K+1
  GO TO 24
  30 DO 31 J=1,3
  31 SUM1=Y11(J)+SUM1
  DO 32 J=1,20
```



```
32 Y0=Y0+Y(J)
   B0=0.166338 *Y0-0.056791 *SUM1
   DO 36 I=1,3
36 B1(I)=0.073224 *Y1(I)
   DO 37 I=1,3
37 B11(I)=0.062500 *Y11(I)+0.006889 *SUM1-0.056791 *Y0
   DO 38 I=1,3
38 B12(I)=0.125000 *Y12(I)
   WRITE (6,66)
66 FORMAT(//10X,7HOUTPUTS,/)
   WRITE(6,100)B0
100 FORMAT(10X,3HB0=,F10.5)
   DO 101 I=1,3
   WRITE (6,102)I,B1(I)
102 FORMAT (10X,3HB1(,12,2H)=,F10.5)
101 CONTINUE
   DO 11 I=1,3
   WRITE(6,111) I,B11(I)
111 FORMAT(10X,4HB11(,12,2H)=,F10.5)
110 CONTINUE
   DO 105 I=1,3
   WRITE(6,109)I,B12(I)
109 FORMAT(10X,4HB121(,12,2H)=,F10.5)
105 CONTINUE
   GO TO 44
500 STOP
   END
```

*DATA

