



Investigation of the effect of environment friendly atmospheric pressure cold plasma application on bond strength of POM and PP materials

Hikmet Güler^{1*}, Kadir Ayas¹, Kadir Çavdar²

¹Department of Mechanical Engineering, Institute of Science and Technology, Bursa Uludağ University, 16059, Nilüfer, Bursa, Türkiye

²Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Bursa Uludağ University, 16059, Nilüfer, Bursa, Türkiye

Highlights:

- Cold atmospheric pressure plasma surface treatment on polymers
- Plasma treatment speed control device design
- Effects of plasma treatment speed and distance on adhesion behavior

Keywords:

- Cold atmospheric pressure plasma
- Surface activation
- Adhesive strength
- POM material
- PP material

Article Info:

Research Article

Received: 10.12.2021

Accepted: 21.07.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1035264

Correspondence:

Author: Hikmet Güler
e-mail:
hikmet_66@yahoo.com
phone: +90 549 661 6163

Graphical/Tabular Abstract

By using atmospheric pressure plasma treatment for surface activation, it is possible to obtain an increase in adhesion strength. Figure a shows the effects of changes in plasma treatment speed and distance parameters on adhesion strength.

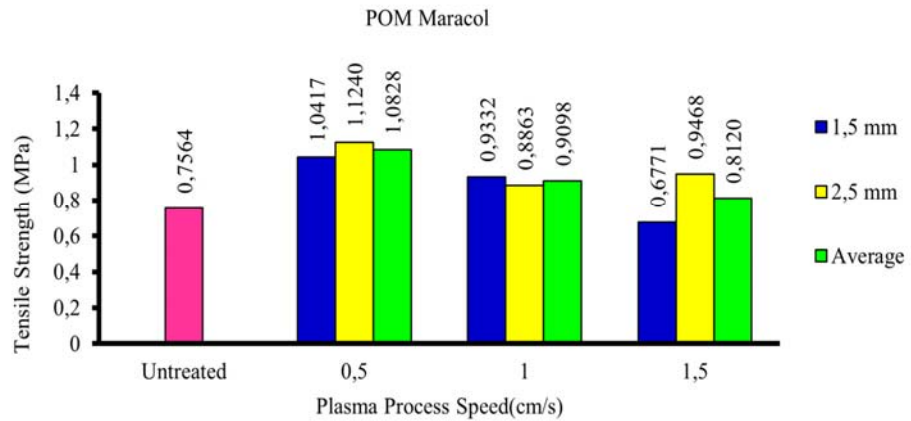


Figure A. Tensile test results of applications made with Maracol adhesive on POM material

Purpose:

Cold atmospheric pressure plasma (CAPP) processes were performed on polypropylene (PP) and polyoxymethylene (POM) polymers with different process speed and distance. Two different types of adhesives applied on these polymers and characterization methods were carried. It was aimed to investigate the effect of CAPP process on surface free energy and bonding strength.

Theory and Methods:

For CAPP treatment three different plasma process speed and two different distances were carried out on PP and POM materials. Polymers were treated at 0.5, 1, 1.5 cm/s process speed, 1-1.5 mm process distance. Piezobrush®PZ2 model atmospheric pressure plasma device, which uses air as the process gas, was used for surface treatments and a device was made by us to control the plasma processing speed. Water contact angle measurements, surface free energy measurement with special inks and tensile test carried out for characterization.

Results:

It was observed that the tensile strengths of adhesives increase due to increased surface free energy after CAPP process. Varying increases in adhesion strength were observed for each polymer-adhesive pairs after plasma treatments at different speeds and distances. After the CAPP treatment, the water contact angle measurements show that polymer surfaces changed to hydrophilic.

Conclusion:

The results show that atmospheric pressure plasma treatment is an alternative to other surface energy enhancement methods due to its environmental friendliness, ease of operation and low operating costs. However, it is necessary to continue rapidly in CAPP research for better results and popularization of use in practical applications.



Çevre dostu atmosferik basınçlı soğuk plazma uygulamasının POM ve PP malzemelerin yapıştırma bağı dayanımına etkisinin araştırılması

Hikmet Güler^{1*}, Kadir Ayas¹, Kadir Çavdar²

¹Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği ABD., 16059, Nilüfer, Bursa, Türkiye

²Bursa Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 16059, Nilüfer, Bursa, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Polimerlerde soğuk atmosferik basınçlı soğuk plazma yüzey işlemi
- Plazma işlem hızı kontrol cihazı tasarımı
- Plazma işlem hızı ve mesafesinin yapışma davranışına etkileri

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 10.12.2021

Kabul: 21.07.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1035264

Anahtar Kelimeler:

Soğuk atmosferik basınçlı soğuk plazma, yüzey aktivasyonu, yapışma direnci, POM, PP

ÖZ

Polioksümetilen (POM) ve polipropilen (PP) malzemeleri otomotiv sektöründe oldukça sık kullanılan seri imalat termo-plastiklerindedir. Birçok uygulamada yüzey enerjisi düşük olan bu malzemeler mekanik aşındırma veya alkol tabanlı temizleyiciler ile silinerek yapıştırma bağına hazırlanırlar. Bu çalışmada çevreye olumsuz etkisi olan hazırlık yöntemlerinin yerine, atmosferik basınçlı soğuk plazma (ABSP) yönteminin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Plazma uygulaması ile malzemelerin yüzey enerjilerinin yükseltilmesi uzun süredir bilinen bir yöntem olmakla birlikte vakum ortamında yapılan uygulamalar son yıllarda atmosfer basıncı altında da yapılabilir hale gelmiştir. Bu şekilde yöntemin etkinliği aynı kalırken uygulaması ve maliyeti iyileşmiştir. Boyama ve yapıştırma gibi uygulamalarda, araştırmalara katkı sağlamak için, ABSP yöntemiyle gerçekleştirilen deneysel çalışmalar açıklanmış ve özellikle otomotiv sektöründe sık karşılaşılan POM ve PP malzemelerin yapıştırma uygulamalarında yöntemin alternatif olabileceği gösterilmiştir. ABSP yönteminin çevreci bir süreç olduğu düşünüldüğünde günümüzde polimer malzemelerin yapıştırılması alanında da alternatif olacağı anlaşılmıştır.

Investigation of the effect of environment friendly atmospheric pressure cold plasma application on bond strength of POM and PP materials

HIGHLIGHTS

- Cold atmospheric pressure plasma surface treatment on polymers
- Plasma treatment speed control device design
- Effects of plasma treatment speed and distance on adhesion behavior

Article Info

Research Article

Received: 10.12.2021

Accepted: 21.07.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1035264

Keywords:

Cold atmospheric pressure plasma, surface activation, adhesive strength, POM material, PP material

ABSTRACT

Polyoxymethylene (POM) and polypropylene (PP) materials are mass production thermo-plastics that are frequently used in the automotive industry. In many applications, these materials with low surface energy are prepared for bonding by mechanical abrasion or wiping with alcohol-based cleaners. The usability of the Cold Atmospheric Pressure Plasma (CAPP) method has been experimentally investigated in this study, instead of these preparation methods, which are bad for the environment. Increasing the surface energies of materials with plasma application has been a known method for a long time, but applications in vacuum environment have become possible under atmospheric pressure in recent years. In this way, the effectiveness of the method has remained the same, while its application and cost have improved. Experimental studies of the APP method to contribute to research in applications such as painting and bonding have been explained and it has been shown that the method can be an alternative for bonding applications of POM and PP materials, especially in the automotive sector. Considering that the APP method is an environmentalist process, it is understood that it will be an alternative in bonding of POM and PP materials.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : *hikmet_66@yahoo.com, kadirayas@uludag.edu.tr, cavdar@uludag.edu.tr / Tel: +90 549 661 6163

1. Giriş (Introduction)

Teknolojinin gelişmesiyle polimer malzemeler ile üretilen parçaların kullanımı otomotiv, tekstil, havacılık, uzay ve sağlık gibi sektörlerde kolay erişilebilirlik, üretimde kolaylık, ucuzluk, korozyon dayanıklılığı gibi sebeplerden dolayı kullanımı dünya çapında artmakta ve daha kilit roller almaktadırlar. Özellikle termoplastiklerin geliştirilmesinden sonra hızlanan bu süreçte polipropilen (PP), poliamid (PA), akrilonitril bütadien stiren (ABS) gibi malzemeler sıklıkla kullanılır hale gelmiştir [1, 2]. Özellikle polipropilen üretimi dünya üzerinde üretilen polimerlerin %25'ini oluşturmaktadır [3]. Polimerler, yüksek mekanik özelliklerine rağmen zayıf yüzey özellikleri nedeniyle boyama, kaplama, yapışma gibi üretim prosesleri için elverişsiz parçalardır. Çoğu polimer; oksijen, nitrojen ve halojenler gibi az miktarda diğer atomlarla birlikte karbon ve hidrojenle oluşur. Bu hidrokarbon polimerler genellikle düşük yüzey enerjilerine sahip olmakla kalmaz, bir tür yüzey işlemi olmadan bu malzemelerle kalıcı ve güçlü bağların oluşumunu imkânsız hale getirir [4]. Güçlü bağ oluşumu sağlamak için mekanik aşındırma, kimyasal aşındırma, alev aktivasyonu, korona aktivasyonu ve plazma aktivasyonu gibi yöntemler geliştirilmiştir. Mekanik aşınmaya dayalı fiziksel yöntemler, yüzeyde pürüzlülüğü artırdıkları için bağlanma alanını genişletirler ancak işlenen numunelerde kapsamlı bozulmaya neden olurlar. Öte yandan kimyasal işlemler, tipik olarak polimerlerin hem morfolojisini hem de kimyasal yapısını değiştirmek amacıyla kullanılır [5]. Ancak kimyasal işlemler bu işlemlere endüstriyel bir alternatif aramaya götüren ciddi atık bertaraf sorunlarını da beraberinde getirir [6, 7]. Yeni bir yüzey işleme yöntemi arayışıyla ortaya çıkan atmosferik basınçlı soğuk plazma işlemi; seri üretime uygunluğu, verimliliği, temiz ve ekonomik oluşuyla öne çıkmakta olan alternatif bir yüzey iyileştirme işlemidir [8].

Plazma hali; katı, sıvı, gaz gibi maddenin hallerinden biridir ve bilinen evrenin büyük çoğunluğu plazmadan oluşur. Plazma, uyarlanmış atom ve moleküllerden, pozitif ve negatif yüklü iyonlar, serbest elektronlar içeren maddenin yüksek enerjili dinamik bir fazıdır [9]. Yapay olarak üretilen plazmalar kullanım amaçlarına göre; yüksek, düşük, atmosferik basınç, vakum ortamlarında sıcak veya soğuk olarak hava, oksijen, azot, helyum vb. gazlar ya da bunların karışımları ile üretilmektedir [10]. Yapay olarak üretilmiş plazmalar; polipropilen madde üzerinde yüzey temizliği [10, 11], yüzey aktivasyonu [12, 13], yüzey kaplaması [14, 15], boyanabilirlik geliştirme [4, 8], yapışma mukavemeti artırma [16, 17] amaçlarla endüstride kullanılmaktadır. Plazma işleminin, plastik yüzeylerinde polar gruplar oluşturarak zayıf yüzey özelliklerini iyileştirdiği yapılan araştırmalar sayesinde bilinmektedir [18-21]. Yüzey enerjisini iyileştirmesinin yanında yüzey pürüzlülüğünü artırarak temas yüzeyini iyileştirmekte, böylelikle boyama, kaplama, yapışma uygulamalarında da yapışma dayanımı yükselmektedir [5, 22, 23].

Polipropilen üzerinde yapılmış ABSP uygulamalarında, polioksimetilen malzemesinde görülen sonuçlara benzer olarak, su temas açılarında düşüş, yüzey serbest enerjisinde artış görülmüştür. Artan plazma işlemi süresi [8, 23-25], plazma gücü [26, 27], gaz debisi [23, 26], proses gazının [23] ve gaz karışım oranı [3] ile elde edilen yüzey serbest enerjisi artışı arasında ilişkiler bulunmuştur. Bu etkiler; yüzeydeki atomların birbirlerine oranı, oluşan bağların çeşitleri, su temas açıları, nem tutma özelliği, yüzey pürüzlülüğü gibi çeşitli yüzey özelliklerinde oluşan değişikliklerdir. Bu özellikler; X-ray fotoelektron spektropsi (XPS), atomik güç mikroskobu (AFM) görüntülemeleri, Fourier transform infrared spektrofotometre (FTIR) analizi vb. karakterizasyon yöntemleriyle tespit edilmektedir [3, 6, 29]. Carrino vd. [8] atmosferik basınçlı soğuk plazma ile polipropilen yüzeylerini farklı işlem süreleri, plazma çıkış gerilimi, gaz akış debisi ile aktivasyon işlemi gerçekleştirmişlerdir. Yüzey enerjisini ölçmek

için su temas açısı ölçümleri ve yüzey gerilimi mürekkepleri ile ölçümler yapmışlardır. Artan plazma işlem süresinin ve çıkış geriliminin yüzey enerjisini artırdığını, artan gaz debisinin ise çıkış gerilimine bağlı olarak 10-20 kV gibi düşük gerilimlerde, gazın iyonizasyon değerinin azalmasına bağlı olarak yüzey enerjisini düşürdüğünü belirtmişlerdir. Boyanın yapışma mukavemetini incelemek için farklı parametrelerle aktivasyon işlemi yapıldıktan sonra boyanmış, daha sonra 2, 4, 6 ve 24 saat su altında tutulmuş polipropilen yüzeylerine crosscutting (kareleme) testleri yapmışlardır. Yüksek çıkış gerilimi ve işlem süresinde işlem görmüş yüzeylerin yapışma mukavemetinin gözle görülür biçimde daha iyi sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir. Bir diğer çalışmada Carrino vd [28] aynı deney parametreleriyle boyanın kopma mukavemetini tasarladıkları deney düzeneği ile çekme testi yaparak ölçmüşler ve artan işlem süresi ve çıkış geriliminin yapışma mukavemetini artırdığını belirlemişlerdir.

Mandolino vd. [5,7] yaptıkları çalışmada 5-600 s arasında işlem süresi, 50-200 kW arasında değişen plazma gücü ve farklı gazlar ile (hava, oksijen, argon ve oksijen/argon karışımı) atmosferik basınçlı plazma işlemini polipropilen yüzeylerine uygulamışlardır. Yüzey enerjisinin incelenmesi için su temas açısı ölçümünden yararlanılmışlar, ölçümleri dijital mikroskop ve X-Pro Software yazılımı ile yapmışlardır. Yapışma mukavemetindeki değişimleri gözlemlemek için deney numuneleri kesme gerilmesine zorlanacak şekilde yapıstırılıp çekme testine tabi tutulmuşlardır. Yapılan deneylerde 5-90 s arasında yapılan işlemlerde su temas açılarında önemli bir düşüş ve kesme mukavemetinde artış gözlemlenmişler, 100 s'den uzun süren işlemlerde bu özelliklerde değişme olmadığını hatta bazı durumlarda gerileme görüldüğünü belirtmişlerdir. Aynı şekilde artan plazma gücünün artmasıyla bir sınır değere kadar yapışma mukavemetini arttırdığını, su temas açısının düştüğünü, bu sınır değerden sonra gelişme olmadığını belirtmişlerdir.

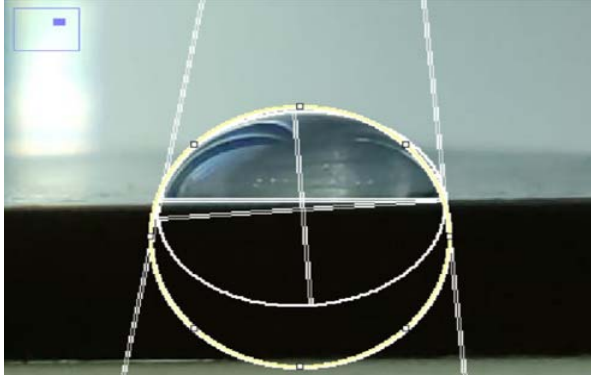
Károly vd. [27] POM-kopolimer üzerinde yaptıkları atmosferik basınçlı soğuk plazma uygulamasında, 320 W güç ve 320 K plazma sıcaklığına sahip atmosferik basınçlı plazma kullanmışlar, bu uygulamadan sonra yüzey enerjisinde ve su temas açılarında plazma etkinliğini gösteren sonuçlar elde etmişlerdir. Bu çalışmaya göre, artan plazma işlem süresiyle elde edilen yüzey enerjisinde, yükselmenin yanı sıra farklı yapıstırıcılar ile yapılan testlerde, plazma işleminden geçmiş yüzeylerde bağın kesme dayanımında da artış görülmüştür.

Bu çalışmada, POM ve PP polimer malzemelerin atmosferik basınçlı soğuk plazma uygulaması ile yapıstırma bağı mekanik özelliklerinin iyileşme oranlarını tespit etmek amaçlanmıştır. Malzemelerin yüzey enerjilerinin artırılması için soğuk ABSP, farklı hız ve çalışma mesafesinde malzeme yüzeylerine uygulanmış, ardından iki farklı yapıstırıcı ile bağ kuvveti oluşturulmuştur. Malzemelerin soğuk ABSP uygulaması ile yüzey enerjisindeki değişimler, hem mürekkep hem de su damlası testleri ile incelenmiştir. Yapıstırma bağının mekanik özellikleri de universal çekme cihazı ile belirlenmiştir. Sonuçlar üzerinde detaylı analizler gerçekleştirilerek söz konusu malzemeler ve uygulama için literatüre yeni katkılar sağlanmıştır.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

Deneysel çalışmalarda, 58 mm x 58 mm x 3 mm ebatlarında PP ve POM test numuneleri kullanılmıştır. Malzemeler ile ilgili teknik detaylar Tablo 1'de belirtilmiştir. Test numuneleri, plazma uygulanmadan önce herhangi bir yüzey temizleme işlemine tabi tutulmamıştır. İşlem görmemiş ve plazma işlemine tabi tutulmuş numunelerin yüzey enerjileri öncelikle özel mürekkepler kullanılarak ölçülmüştür. Ayrıca su temas açıları da ABSP işlemi uygulanmadan

önce ve sonra fotoğraflanmıştır. Açı değerleri, ImageJ yazılımı kullanılarak hassas şekilde hesaplanmıştır (Şekil 1). Yüzey pürüzlülüğü değerleri atomik kuvvet mikroskopu (AFM) kullanılarak ölçülmüştür. Soğuk ABSP uygulamaları Relyon Plasma GmbH tarafından üretilmiş, 15 V çıkış gerilimi, maksimum 2 A akım üreten ve ortam havasını kullanan Piezobrush®PZ2 modeliyle 1,5 mm ve 2,5 mm mesafeden farklı sistem hızlarında uygulanmıştır. Plazma aktivasyon işleminde mesafe ve hız değişkeni deneysel planı Tablo 2’de verilmiştir. Plazma işleminin yüzeye etkilerini inceleyebilmek için 3 farklı hız grubu ve 2 farklı mesafe seçilmiştir.



Şekil 1. Plazma işlemi görmemiş PP malzeme üzerinde örneklenmiş su temas açısı ölçümü
(Sampled water contact angle measurement on plasma untreated PP material)

ABSP yüzey aktivasyonu sonrası yapışma mukavemetindeki değişimlerin anlaşılabilmesi için deney numunelerinin 10 mm x 58 mm alana sahip yüzeylerine 2 farklı tip yapıştırıcı (G-Force Erde ve Marocol) uygulanarak birbirlerine yapıştırılmıştır. Deneyselerde kullanılan yapıştırıcılar ile ilgili teknik detaylar Tablo 3’te belirtilmiştir. Yapıştırıcılar, yaşlanma etkilerinden kaçınmak için plazma işleminden hemen sonra uygulanmıştır ve homojen yapışma sağlanması için numunelerin yapışma bölgelerine kuvvet uygulanarak çekme denemeleri öncesinde 48 saat bekletilmiştir. Daha sonrasında çekme testleri gerçekleştirilerek plazma uygulamasının yapışma mukavemetine etkisi incelenmiştir. Çekme testleri, Kejion KJ-1065A model 500 kg yük kapasiteli üniversal kopma mukavemeti test cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2).

Test cihazı standart bir ekipman olmayıp, tarafımızca tasarlanmış ve üretilmiştir. Mekanik aksam, metal bir plaka üzerine monte edilmiş olan, poliamitten imal edilmiş, bir step motorun dairesel hareketiyle 3 farklı devirde dönebilen bir vidalı mil marifetiyle, iki poliamit yatak üzerinde aksel hareket edebilen bir tabla ve aparat düzlemine dik olarak konumlandırılmış, plazma cihazının aparat düzlemine olan mesafesinin ayarlanabildiği bir yataktan oluşmuştur. Cihazın hız kontrolü, otomatik kontrol sisteminin detay bileşenlerini içeren bir kumanda panosu ile sağlanmaktadır.

Tablo 1. Polipropilen ve Polioksümetilen malzemelerinin teknik özellikleri
(Technical properties of Polypropylene and Polyoxymethylene)

| Malzeme | Yoğunluk (kg/m ³) | Ergime Sıcaklığı (°C) | Charpy Çarpma Direnci (kJ/m ²) | Akma Gerilmesi (MPa) |
|---------|-------------------------------|-----------------------|--|----------------------|
| PP | 995 | 160 | 40 | 20 |
| POM | 1410 | 166 | 6,5 | 64 |

Tablo 2. Değişken mesafelerden ve farklı işletme hızlarında gerçekleştirilen plazma aktivasyon deney planı
(Plasma activation experiment plan for different distances and working speeds)

| Plazma Parametreleri | Parametre Değerleri | | |
|----------------------|---------------------|-----|-----|
| Hız (cm/s) | 0,5 | 1 | 1,5 |
| Mesafe (mm) | 1,5 | 2,5 | |

Tablo 3. Poliüretan bazlı Marocol ve Metilmetakrilat bazlı G-Force Erde yapıştırıcıların teknik özellikleri
(Technical Properties of polyurethane based adhesive Marocol and methyl methacrylate based adhesive G-Force Erde)

| | |
|--------------------|------------------------------------|
| Yapıştırıcı | MAROCOL 18576 A + HARDENER 4300B |
| Uygulama Koşulları | +15/+25°C ve %40-60 Bağıl Nem |
| Karışım Oranı | 100:32 |
| Kürlenme Süresi | Oda Şartlarında 24 Saat |
| Presleme Süresi | 8 saat (0,1-1 kg/cm ²) |
| Çalışma Sıcaklığı | -30/+90°C |
| Yapıştırıcı | G-FORCE ERDE |
| Uygulama Koşulları | Oda Şartları |
| Karışım Oranı | 1:1 |
| İlk Tutma Süresi | 3-5 dakika |
| Fonksiyonel Donma | 1 saat |
| Kürlenme Süresi | 24 saat |
| Çalışma Sıcaklığı | -30/+200°C |



Şekil 2. KJ-1065A model kopma mukavemeti test cihazı
(KJ-1065 model tensile strength tester)

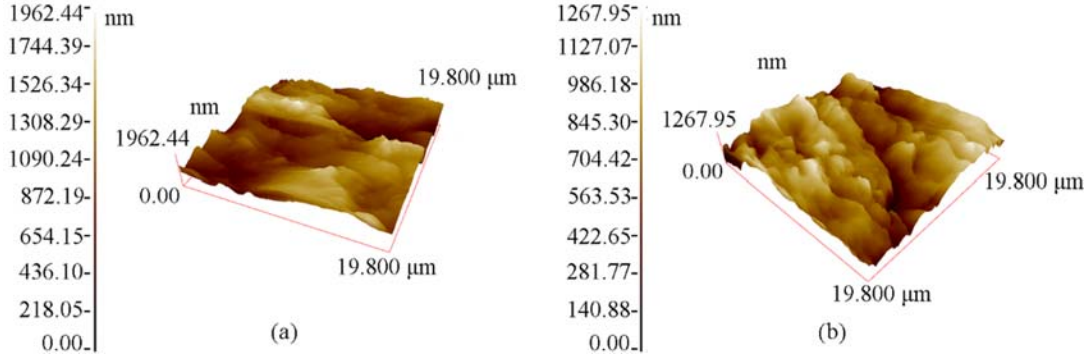
3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Su Temas Açısı, Yüzey Enerjisi ve Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri (Water Contact Angle, Surface Energy and Surface Roughness Measurements)

Yüzey aktivasyonunu ölçmek için, PP ve POM malzemelere 1,5 ve 2,5 mm mesafelerinden ve 1 cm/s hızda plazma uygulanarak etkileri incelenmiştir. Tablo 4’te su temas açılarındaki değişim verilmiştir.

Tablo 4. PP ve POM malzeme üzerinde, plazma işlemi öncesi ve sonrası yapılan su temas açısı ölçümleri
(Water Contact Angle measurements before and after cold atmospheric plasma treatment on PP and POM)

| Malzeme/ Mesafe | Plazma Öncesi Su Damlası Formu | Temas Açısı Ölçümü | Sonuç | Plazma Sonrası Su Damlası Formu | Temas Açısı Ölçümü | Sonuç |
|--------------------|-----------------------------------|-----------------------|--------|---------------------------------------|-----------------------|--------|
| PP-1,5 mm | | | 80,8 ° | | | 40,4 ° |
| PP-2,5 mm | | | | | | 73,8 ° |
| POM- 1,5 mm | | | 61,9 ° | | | 44,1 ° |
| POM- 2,5 mm | | | | | | 33,9 ° |

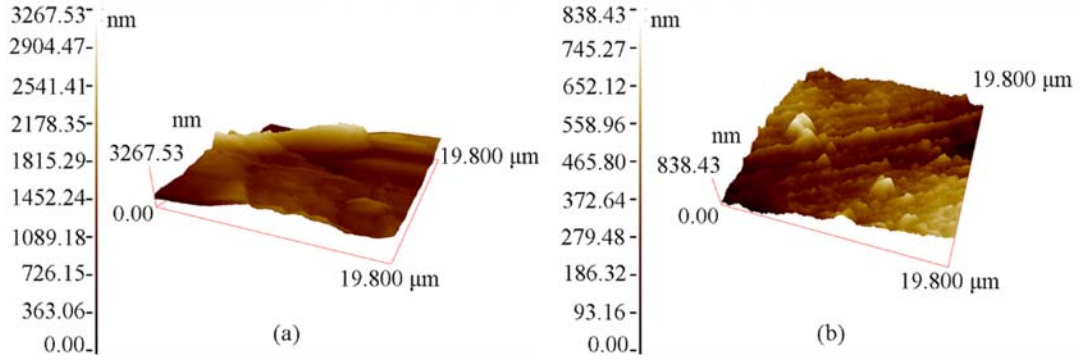
**Şekil 4.** a) ABSP uygulamasından önce b) ABSP uygulamasından sonra PP'nin AFM yüzey görüntüleri
(AFM images of PP surface a) Before ABSP application b) After ABSP application)

Plazma işlemi görmemiş PP yüzeyleri üzerinde yapılan su damlası testlerinde, su temas açısı 80,8° ölçülmüştür ve bu değer 1,5 mm mesafeden 1 cm/s hızla plazma işlemi yapıldıktan sonra %50 azalarak 40,4° olmuştur. Mesafeyi 2,5 mm'ye arttırdıktan sonra temas açısındaki azalma %8,7'ye gerilemiştir. Aynı şekilde işlem görmemiş POM yüzeyi üzerinde su temas açısı 1,5 mm mesafe 1 cm/s hız için 61,9°den %28,8 azalarak 44,1° ye düşmüştür. Plazma işlem mesafesi ise 2,5 mm olarak ayarlandığında bu değer %45,2'ye yükselmiştir. Yüzey enerjisi ölçümleri için yapılan özel mürekkep testlerinde, 1,5 mm mesafeden 1 cm/s hızla plazma işlemi görmüş ve plazma işlemi görmemiş PP ve POM malzemeleri kullanılmıştır. Bu testlere göre plazma işleminden önce 32 mN/m'den az yüzey enerjisine sahip olan PP ve POM deney numuneleri, plazma işleminden geçtikten sonra, PP numunelerde 40-48 mN/m aralığında, POM numunelerde 48-52 mN/m aralığında ölçülmüştür. Atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak yapılmış yüzey pürüzlülüğü ölçümleri PP ve POM malzeme için Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmiştir. İncelenen PP ve POM yüzeyleri 1,5 mm mesafeden 1 cm/s hızla ABSP işlemine tabi tutulmuştur. AFM ile yapılan ölçümlerde yüzey pürüzlülük değerleri PP ve POM malzemede ABSP uygulamasından sonra artış göstermektedir. ABSP uygulamasından önce 152 nm ölçülen PP

ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri ABSP uygulamasından sonra 234 nm bulunmuş, yaklaşık %154 artış tespit edilmiştir. Ayrıca ABSP işleminden önce asimetric dağılım olduğu tespit edilmiş, işlemden sonra tam simetrik duruma yaklaştığı gözlemlenmiştir. Bu durum homojen bir yapışma için gerekli ortamı sağlamaktadır. POM malzemesinde ABSP uygulamasından önce 97 nm ölçülen ortalama yüzey pürüzlülüğü ABSP uygulamasından sonra %312 artışla 303 nm olmuştur.

3.2. Kopma Mukavemeti (Tensile Strength)

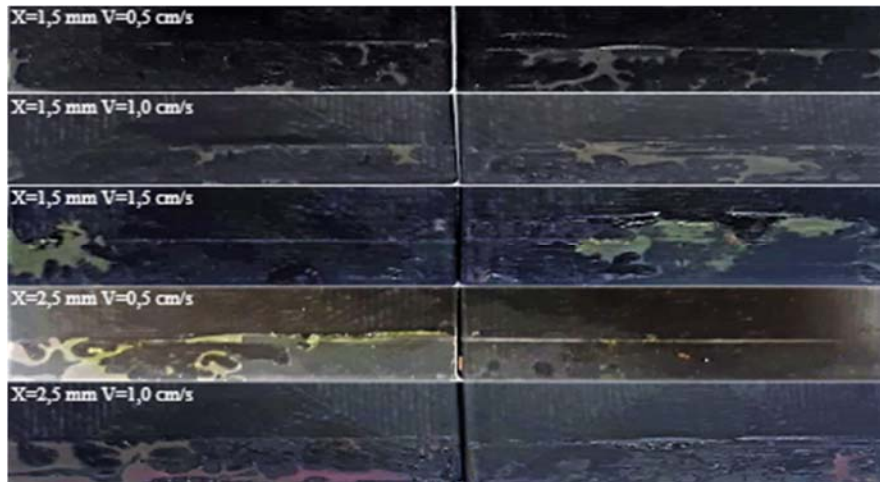
PP ve POM malzeme yüzeylerine 3 farklı hız grubunda, 1,5 mm ve 2,5 mm mesafeden hava plazması ile aktivasyon uygulaması yapılmıştır. Yapışma bağı kopma dayanımı testlerinden sonra dijital kamera ile fotoğraflanan yapışma yüzeyleri Şekil 6, Şekil 7, Şekil 8 ve Şekil 9'da gösterilmiştir. Görüldüğü üzere yüzeyde plazma işlemi olmadan PP malzemede yapılan yapıştırılarda Maracol yapıştırıcı yüzeyde düzgün yayılmamaktadır. Düşük hız ve düşük mesafede yapılan plazma işleminden sonra Maracol yapıştırıcı yüzeyde düzgün olarak yayılmaktadır. Plazma mesafesi ve hız arttıkça yayılma hataları oluşmaktadır.



Şekil 5. a) ABSP uygulamasından önce b) ABSP uygulamasından sonra POM'un AFM yüzey görüntüleri (AFM images of POM surface a) Before ABSP application b) After ABSP application)



Şekil 6. Farklı hız ve mesafede plazma ile işlenmiş, Maracol yapıştırıcı ile bağlanmış PP numune çiftleri yüzeyleri yapışma bölgeleri (PP sample pairs surfaces bonded with Maracol adhesive, treated with plasma at different speeds and distances)



Şekil 7. Farklı hız ve mesafede plazma ile işlenmiş, G-Force Erde yapıştırıcı ile bağlanmış PP numune çiftleri yüzeyleri yapışma bölgeleri (PP sample pairs surfaces bonded with G-Force Erde adhesive, treated with plasma at different speeds and distances)



Şekil 8. Farklı hız ve mesafede plazma ile işlenmiş, Maracol yapıştırıcı ile bağlanmış POM numune çiftleri yüzeyleri yapışma bölgeleri (Adhesion zones of POM sample pairs, treated with plasma at different speeds and distances, bonded with Maracol adhesive)



Şekil 9. Farklı hız ve mesafede plazma ile işlenmiş, G-Force Erde yapıştırıcı ile bağlanmış POM numune çiftleri yüzeyleri yapışma bölgeleri (Adhesion zones on the surfaces of POM sample pairs treated with plasma at different speeds and distances and bonded with G-Force Erde adhesive)

G-Force Erde yapıştırıcı ile yapılan uygulamalarda, plazma görmemiş ve yüksek hız/yüksek mesafede plazma görmüş parçalarda yapışma elde edilememiş ve yapışma yüzeylerinde tam fonksiyonel donma olmamıştır. Diğer plazma işlemi gruplarında tam fonksiyonel donma gerçekleşmiştir. Şekil 5'te görüleceği gibi, yapıştırıcı, düşük mesafe ve düşük hızda yapılan plazma işleminden sonra düzgün dağılmıştır. Plazma hızı ve mesafesi arttıkça yayılma hataları görülmektedir. Bu yayılma hataları da yapışma mukavemetinin düşmesine sebebiyet verebilmektedir.

POM malzemede yapılan Maracol yapıştırıcı uygulamalarında, yapıştırıcının numune çiftlerinden birinin üzerinde toplandığı

görülmüştür. Plazma işleminden sonra, karşılıklı bölgelerde yapıştırıcılar görülmektedir. Plazma işlem hızının ve mesafesinin artmasından sonra yapıştırıcı yayılma hataları görülmektedir.

POM malzemede, yüksek hız ve yüksek mesafede yapılan plazma işlemi ve G-Force Erde yapıştırıcı uygulamasından sonra, iki günlük kürlenme süresine rağmen, yapıştırıcı fonksiyonel donmayı sağlayamamış ve çekme testi yapılamamıştır. Bu yapıştırıcı ile POM malzemede yapılan uygulamalarda, (yayılma hataları Şekil 9'da görüleceği üzere) her plazma hızı ve mesafesi grubunda fonksiyonel donma sağlanmıştır. PP ve POM malzemelerindeki Maracol yapıştırıcı uygulaması için çekme testi sonuçları Şekil 10 ve Şekil

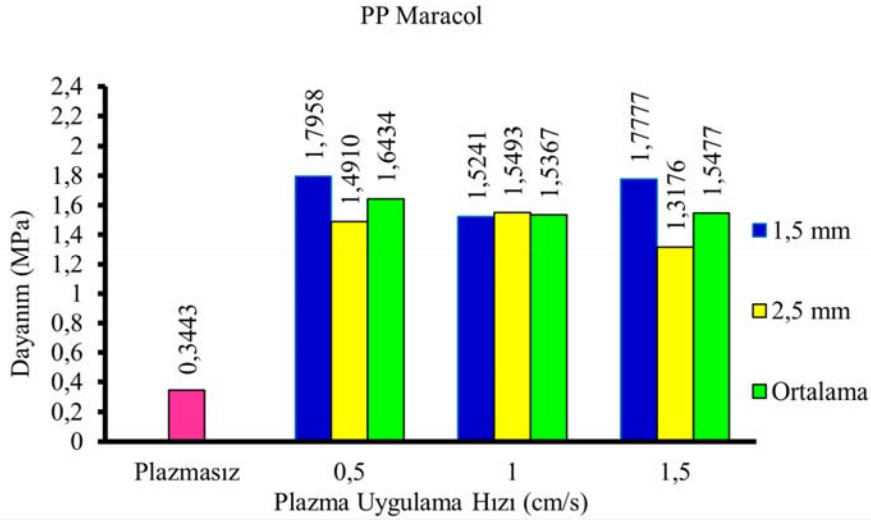
11'de, G-Force Erde yapıştırıcı uygulamasının çekme testi sonuçları Şekil 12 ve Şekil 13'te verilmiştir. Marocol ile yapıştırılan, plazma işlemi görmemiş PP deney numunelerinde yapışma mukavemeti, plazma sonrası %422,03 artarak 1,7958 MPa değerine ulaşmıştır. Düşük hız (0,5 cm/s) ve 1,5 mm mesafede en yüksek dayanım değerine ulaşılmış, aynı hız değeri için 2,5 mm mesafede bu değer %16,97 azalarak 1,6434 MPa olarak ölçülmüştür. Orta hızda (1 cm/s) ortalama mesafe için kopma mukavemetinde %6,49 düşüş olmuştur. Yüksek hızda ayrılma kuvvetinde, orta hıza göre bir miktar artış olsa da, düşük hızda görülen maksimum ayrılma kuvveti değerlerine ulaşamamıştır. Her hız değeri için mesafe arttıkça ayrılma kuvvetinde düşüş görülmüştür. Şekil 10'da verilen sonuçlar, su temas açısı, yüzey enerjisi ve yüzey pürüzlülük ölçümleri ile benzer sonuçlar vermektedir. Bu bakımdan yapışma mukavemeti ile yüzey enerjisi ve yüzey pürüzlülüğü arasında bir ilişki olduğu söylenebilir.

Marocol ile yapıştırılan, plazma işlemi görmemiş POM deney numunelerinde kopma mukavemeti 0,756 MPa değerinden, plazma sonrası %48,68 artarak 1,1240 MPa değerine ulaşmıştır. Düşük hız ve 2,5 mm mesafede en yüksek dayanım değerine ulaşılmış, aynı hız

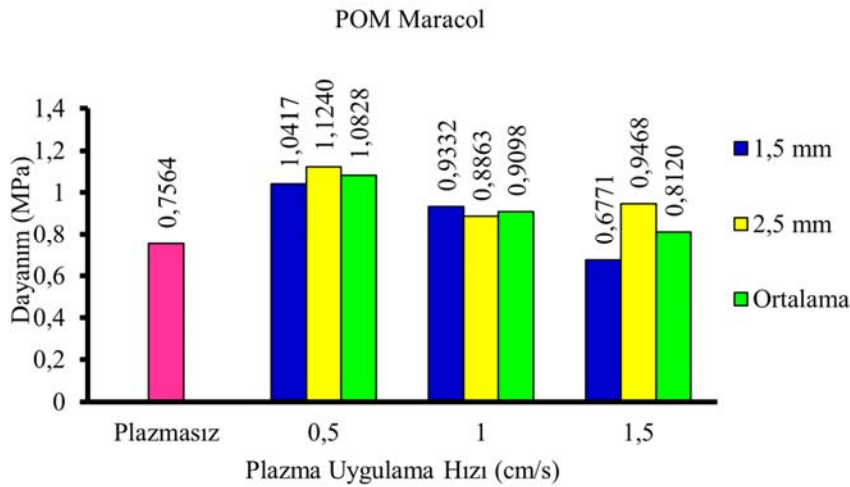
değeri için 1,5 mm mesafede dayanım 1,0417 MPa değerine düşmüştür. Orta hızda, ortalama mesafe için kopma mukavemetinde %15,97 düşüş tespit edilmiştir. Yüksek hızda, ayrılma kuvvetinde 2,5 mm mesafe için bir miktar yükseliş görülsede iki mesafenin ortalaması ele alındığında orta hız grubuna göre %10,77 düşüş görülmektedir. Bu malzeme ve yapıştırıcıda elde edilen yapışma mukavemeti değerleri ABSP uygulamasından sonra, ölçülen su temas açısı ve pürüzlülük değerlerine paralel olarak artış göstermektedir.

PP ve POM malzeme ve G-Force ERDE yapıştırıcı uygulanmış aktivasyon deneyi sonuçları Şekil 12'de ve Şekil 13'te verilmiştir.

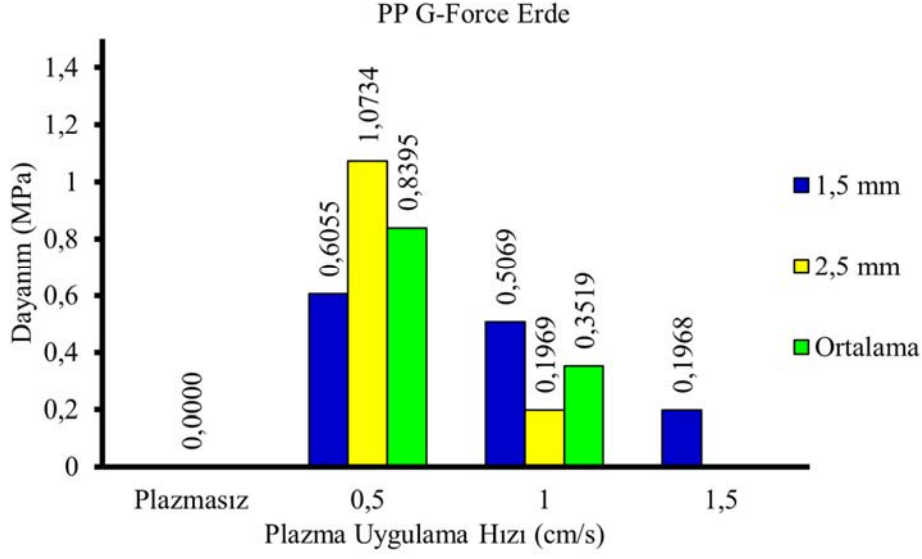
G-Force ERDE ile yapıştırılan, plazma işlemi görmemiş PP deney numunelerinde yapışma gerçekleşmemiştir. Plazma işleminden sonra kopma mukavemeti değeri düşük hız, 2,5 mm mesafede maksimum değerine ulaşmıştır. Ortalama mesafe için, 0,5 cm/s hızdan 1 cm/s hıza geçildiğinde kopma mukavemetinde %58,1 düşüş gerçekleşmiştir. Düşük hızdan yüksek hıza geçildiğinde ise bu düşüş %76,56 olmuştur. Şekil 12'de verilen sonuçlar, su temas açısı, yüzey enerjisi ve yüzey pürüzlülüğü ölçümleri ile paralellik göstermektedir.



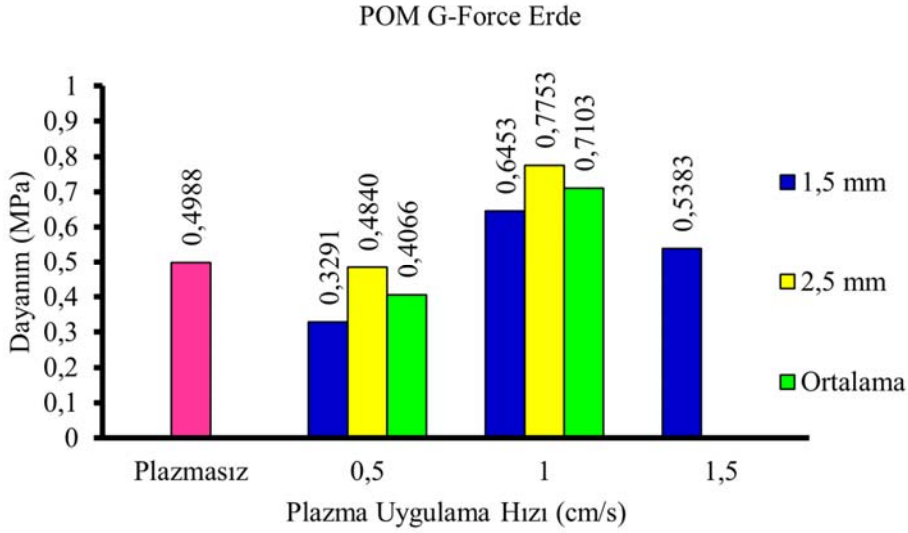
Şekil 10. PP malzemede Marocol yapıştırıcı ile yapılan uygulamaların çekme testi sonuçları (Tensile test results of applications made with Marocol adhesive on PP material)



Şekil 11. POM malzemede Marocol yapıştırıcı ile yapılan uygulamaların çekme testi sonuçları (Tensile test results of applications made with Marocol adhesive on POM material)



Şekil 12. PP malzemede G-Force ERDE yapıştırıcı ile yapılan uygulamaların çekme testi sonuçları
(Tensile test results of applications made with G-Force ERDE adhesive on PP material)



Şekil 13. POM malzemede G-Force ERDE yapıştırıcı ile yapılan uygulamaların çekme testi sonuçları
(Tensile test results of applications made with G-Force ERDE adhesive on POM material)

G-Force ERDE ile yapıştırılan, plazma işlemi görmemiş POM deney numunelerinde dayanım değeri, plazma işleminden sonra %55,43 artışla 1,0 cm/s hız, 2,5 mm mesafede maksimum değerine ulaşmıştır. Düşük hızda yapılan plazma işlemi için dayanım değerlerinde gelişme görülemediği hatta ortalama mesafeye bakıldığında dayanımda %18,48 düşüş olmuştur.

4. Simgeler (Symbols)

| | |
|------|---|
| ABSP | : Atmosferik basınçlı soğuk plazma |
| AFM | : Atomik güç mikroskobu |
| FTIR | : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| POM | : Polioksimetilen |
| PP | : Polipropilen |
| XPS | : X-ray fotoelektron spektropsi |
| % | : Yüzde |

5. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, atmosferik basınçlı soğuk plazma (ABSP) uygulaması ile PP ve POM malzemelerin yüzey gerilim değerlerinin artırılabilmesi ve bunun sonucu olarak da bu malzemelerin yapıştırma bağlarının dayanımlarının iyileştirilmesi konusu deneysel olarak araştırılmıştır. AFM görüntülemeleri, yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, su temas açısı ölçümleri ve mürekkep yüzey gerilimi testleri göstermektedir ki her iki malzemenin de yüzey enerjisi ve pürüzlülük değerleri ABSP işlemi görmüş parçalarda görmemiş parçalara oranla daha yüksektir. Yüzey enerjisinin ve yüzey pürüzlülüğünün artması sonucunda yapıştırıcıların yüzeyde daha iyi yayılım gösterdiği, yapışma hatalarının azaldığı çekme testi sonrası yüzey görüntülerinden anlaşılabilmektedir. Ayrıca, planlı şekilde gerçekleştirilen çekme deneylerinin sonucunda, termoplastik malzeme yüzeylerine atmosferik basınçlı soğuk plazma

uygulanmasının, yüzey enerjisini dolayısıyla yüzey yapışma mukavemetini önemli oranda artırdığı ve ABSP yönteminin diğer yöntemlere (mekanik aşındırma, kimyasal aşındırma, vb.) ciddi bir alternatif oluşturabileceği gözlemlenmiştir.

Plazma işlem mesafesi ve hızının artmasıyla ABSP uygulamasının etkilerinde düşüş görülebildiği gibi bazı durumlarda yüksek işlem hızı veya mesafesinde daha iyi sonuçlar çıkabilmektedir. Bu durumu su teması açısı ölçümlerinde de gözlemlemek ve literatürde benzer sonuçlar elde edilen çalışmalara rastlamak mümkündür [5, 8, 26].

ABSP uygulaması; çevreci bir yöntem olması, uygulama kolaylığı, uygulama hızı, ilave malzeme sarfiyatına neden olmaması, ekonomik olması, olumsuz kimyasal etkisi olmaması, uygulayıcı açısından iş güvenliği ve (uzun vadeli kullanımda) meslek hastalığı riski oluşturmaması, emisyon problemi olmaması gibi avantajları nedeniyle, özellikle otomotiv sektörü gibi polimer kullanımının araç ağırlığının yaklaşık %10'u olan ve yıllık üretim miktarının milyon adetler düzeyinde gerçekleştiği bir sektörde oldukça yaygın bir kullanım alanı bulabilir.

Değişik hız ve mesafelerde uygulama yapabilme avantajı, farklı yapışma mukavemeti elde edebilme imkânı sunduğundan, farklı yapışma mukavemeti talep edilen proseslerde proses tasarımcılarına büyük kolaylıklar sağlayacaktır.

Ayrıca;

- kullanılan cihazın boyutları ve geometrisi itibarıyla, manuel kullanım veya (seri üretim bandı mantığı ile çalışan) otomasyonlu sistemlerde kullanım uygunluğu,
- farklı özellikte yapıstırıcıların kullanıldığı üretim operasyonlarında da polimer yüzeylerinde yapışma mukavemetini artırabiliyor olması,
- yüzey enerjisi düşük polimerlerde de etkin olması,
- cihazın kullanımında sarf edilen enerjinin çok düşük düzeyde olması,
- cihazın hacim olarak küçük, hafif ve ergonomik olması,
- manuel uygulamalarda, uygulayıcı için özel eğitim gerektirmeyecek düzeyde basit ve kolay kullanımı,
- proste, "astar kullanımı" gibi ilave işlem gerektirmemesi dolayısıyla astar maliyeti ve astar uygulama süresinden kaynaklanan kayıpların söz konusu olmaması gibi nedenlerden dolayı otomotiv vb. üretim süreçlerinde atmosferik basınçlı soğuk plazmanın kullanımının uygun olacağı düşünülmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Yazarlar, malzeme temini ve test imkanlarının kullanımından dolayı N.P. Plas Plastik Kalıp Ltd. Şti. Genel Müdürü Haktan Çelikyay'a, test cihazının tasarım ve imalatında verdiği destekten dolayı EG Süspansiyon A.Ş. Genel Müdürü İbrahim Baloğlu'na teşekkür ederler.

Kaynaklar (References)

1. Ferreira F.V., Pinheiro I.F., de Souza S.F., Mei L.H.I., Lona L.M.F., Polymer Composites Reinforced with Natural Fibers and Nanocellulose in the Automotive Industry: A Short Review, *Journal of Composites Science*, 3 (2), 2019.
2. Esen S.G., Altuncu E., Üstel F., Akpınar S., Atmosferik plazma yüzey aktivasyon işlemi ile farklı yüzey tarama hızlarının polipropilen yüzey ıslatma özelliklerine etkisi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 20 (2), 307-315, 2016.
3. Kehrer M., Rottensteiner A., Hartl W., Duchoslav J., Thomas S., Stifter D., Cold atmospheric pressure plasma treatment for adhesion

- improvement on polypropylene surfaces, *Surface & Coatings Technology (Surf. Coat. Technol.)*, 403, 2020.
4. Kusano Y., Atmospheric Pressure Plasma Processing for Polymer Adhesion: A Review, *Journal of Adhesion (J. Adhes.)*, 90 (9), 755-777, 2014.
5. Mandolfino C., Lertora E., Gambaro C., Effect of cold plasma treatment on surface roughness and bonding strength of polymeric substrates, *Key Engineering Materials (Key Eng. Mater.)*, 611-612, 1484-1493, 2014.
6. Kehrer M., Duchoslav J., Hinterreiter A., Surface functionalization of polypropylene using a cold atmospheric pressure plasma jet with gas water mixtures, *Surface and Coatings Technology (Surf. Coat. Technol.)*, 384 (2020), 125170, 2020.
7. Mandolfino C., Lertora E., Gambaro C., Bruno M., Improving adhesion performance of polyethylene surfaces by cold plasma treatment, *Meccanica*, 49 (10), 2299-2306, 2014.
8. Carrino L., Moroni G., Polini W., Cold plasma treatment of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion, *Journal of Materials Processing Technology (J. Mater. Process. Technol.)*, 121 (2-3), 373-382, 2002.
9. İbrahimoğlu B., Yilmazoğlu Z., Karakaya F., İbrahimoğlu B., Position of plasma in the phase diagram, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (2), 1939-948, 2022.
10. Piel A., Definition of the Plasma State. In: *Plasma Physics*, Springer, 978-3-642-10490-9, Heidelberg, Berlin, Germany, 2010.
11. Yaman N., Özdoğan E., Kocum İ.C., Ayhan H., Öktem T., Seventekin N., Improvement surface properties of polypropylene and polyester fabrics by glow discharge plasma system under atmospheric condition, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 19 (1), 45-51, 2009.
12. Thurston R.M., Clay J.D., Schulte M.D., Effect of atmospheric plasma treatment on polymer surface energy and adhesion, *Journal of Plastic Film and Sheeting (J. Plast. Film Sheeting)*, 23 (1), 63-78, 2007.
13. Lai J., Xue J., Yan S., Zhao W., Wang Y., Sunderland B., Folkard M., Michael B. D., Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment. *Applied Surface Science (Appl. Surf. Sci.)*, 252 (10), 3375-3379, 2006.
14. Černáková, L., Černák, M., Tóth, A., Mikulášová, M., Tomašková, M., & Kováčik, D., Chitosan immobilization to the polypropylene nonwoven after activation in atmospheric - Pressure Nitrogen Plasma, *Open Chemistry (Open Chem.)*, 13 (1), 457-466, 2015.
15. Nikitin, D., Lipatova, I., Naumova, I., Sirotkin, N., Pleskunov, P., Krakovský, I., Khalakhan, I., Choukurov, A., Titov, V., Agafonov, A., Immobilization of chitosan onto polypropylene foil via air/solution atmospheric pressure plasma afterglow treatment, *Plasma Chemistry and Plasma Processing (Plasma Chem. Plasma Process.)*, 40, 207-220, 2020.
16. Stewart R., Goodship V., Guild F., Green M., Farrow J., Investigation and demonstration of the durability of air plasma pre-treatment on polypropylene automotive bumpers. *International Journal of Adhesion and Adhesives (Int. J. Adhes. Adhes.)*, 25 (2), 93-99, 2005.
17. Jordá-Vilaplana A., Fombuena V., García-García D., Samper M.D., Sánchez-Nácher L., Surface modification of polylactic acid (PLA) by air atmospheric plasma treatment, *European Polymer Journal (Eur. Polym. J.)*, 58, 23-33, 2014.
18. Kwon O.J., Tang S., Myung S.W., Lu N., Choi H.S., Surface characteristics of polypropylene film treated by an atmospheric pressure plasma, *Surface Coatings Technology*, 192 (1), 1-10, 2005.
19. Shahidi S., Ghorannevis M., Ilali R., Karami M., Miladi M., Dyeing properties of the atmospheric pressure plasma-treated polypropylene fabric subjected to butena tetra carboxylic acid, *The Journal of The Textile Institute (J. Text. Inst.)*, 107 (5), 636-644, 2016.
20. Wang K., Wang W., Yang D., Huo Y., Wang D., Surface modification of polypropylene non-woven fabric using atmospheric nitrogen dielectric barrier discharge plasma, *Applied Surface Science (Appl. Surf. Sci.)*, 256 (22), 6859-6864, 2010.
21. Shaw D., West A., Bredin J., Wagenaar E., Mechanism behind surface modification of polypropylene film using an atmospheric-pressure plasma jet, *Plasma Sources Science and Technology (Plasma Sources Sci. Technol.)*, 25 (6), 2016.
22. Leroux F., Campagne C., Perwuelz A., Gengembre L., Polypropylene film chemical and physical modifications by dielectric barrier discharge plasma treatment at atmospheric pressure, *Journal of Colloid and Interface Science (J. Colloid Interface Sci.)*, 328 (2), 412-420, 2008.

23. Polášková K., Klíma M., Jeníková Z., Blahová L., Zajicková L., Effect of Low Molecular Weight Oxidized Materials and Nitrogen Groups on Adhesive Joints of Polypropylene Treated by a Cold Atmospheric Plasma Jet, *Polymers*, 13 (24), 4396, 2002.
24. Baniya H.B., Guragin R.P., Baniya B., Subedi D.P., Cold atmospheric pressure plasma jet for the improvement of wettability of polypropylene, *International Journal of Polymer Science*, 2020.
25. Kostov, K. G., Nishime, T. M. C., Castro, A. H. R., Toth, A., Hein, L. R. O., Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. *Applied Surface Science (Appl. Surf. Sci.)*, 314, 367–375, 2014.
26. Pandiyaraj K.N., Ramkumar M.C., Kumar A. A., Vasu D., Padmanabhan P.V.A., Tabaei P. S. E., Cools P., de Geyter N., Morent R., Jaganathan S.K., Development of phosphor containing functional coatings via cold atmospheric pressure plasma jet - Study of various operating parameters, *Applied Surface Science (Appl. Surf. Sci.)*, 488, 343-350, 2019.
27. Károly Z., Kalácska G., Zsidai L., Mohai M., Klébert S., Improvement of adhesion properties of polyamide 6 and polyoxymethylene-copolymer by atmospheric cold plasma treatment, *Polymers*, 10 (12), 2018.
28. Carrino L., Polini W., Sorrentino L., Adhesion of polypropylene surfaces treated by cold plasma, *SAE International Journal of Materials and Manufacturing (SAE Int. J. Mater. Manuf.)*, 111 (2002), 949-957, 2002.
29. Akishev Y., Grushin M., Dyatko N., Kochetov I., Napartovich A., Trushkin N., Duc T. N., Descours S., Studies on cold plasma-polymer surface interaction by example of PP- and PET-films, *Journal of Physics D: Applied Physics (J. Phys. D: Appl. Phys)*, 41, 235203, 2008.

