

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KÖPÜK ENJEKSİYON KALIPLAMA İLE ELDE EDİLEN POLİMER KOMPOZİT
KÖPÜKLERİN ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

DORUK GÜRKAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
İMAL USULLERİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MİHRİGÜL ALTAN**

İSTANBUL, 2017

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KÖPÜK ENJEKSİYON KALIPLAMA İLE ELDE EDİLEN POLİMER KOMPOZİT
KÖPÜKLERİN ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

DORUK GÜRKAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
İMAL USULLERİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MİHRİGÜL ALTAN**

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÖPÜK ENJEKSİYON KALIPLAMA İLE ELDE EDİLEN POLİMER KOMPOZİT
KÖPÜKLERİN ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Doruk Gürkan tarafından hazırlanan tez çalışması 14.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Mihriğül Altan
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Mihriğül ALTAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Mustafa KURT
Marmara Üniversitesi

ÖNSÖZ

Yapılan bu çalışmada; hafiflik, dayanım, ısı ve ses yalıtımı gibi bir çok özelliği bulunan polimer kompozit köpüklerin geliştirilmesi ile ilgili araştırma sonuçları verilmiştir.

Endüstriyelleşmenin yarattığı teknolojik gelişmelerin devamlı yenilikler getirmesi ve bunların doğurduğu yeni ihtiyaçlar günümüzün en büyük sorunlarından biridir. Tüm bunlar yeni malzemeleri ve yeni özellikleri ortaya çıkarmaktadır.Yeni yeni yıldızı parlayan ve gelişmelere açık olan kompozit köpükler getirdiği yararlarla beraber bazı eksiklikleri de vardır.Bu çalışmada eksikliklerin geliştirilmesi amaçlanmış ve ileriki çalışmalar için küçükde olsa bir kaynak olunmak istenilmiştir.

Polimerlerle ilgili bir girişten sonra köpükler ve köpük kalıplama ile ilgili teknik bilgiler verilmiştir. Bu çalışma bilimsel bir araştırma sonucunda oluşturulmasından dolayı kullanılan malzemeler dahil yöntem ve deney koşullarının açıklanması ile devam edilmiştir. Son olarak elde edilen bulgular paylaşılmıştır.

Çalışmamın not için değil, öğrenmek için olduğunu idrak ettiren değerli aileme ve benden yardımlarını, desteğini, sabrını ve bilgisini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Mihrigül Altan'a teşekkürü bir borç bilirim.

Şubat, 2017

Doruk GÜRKAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xi
ABSTRACT	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	4
1.2 Tezin Amacı	6
1.3 Hipotez	7
BÖLÜM 2	
POLİMER KÖPÜKLER	8
2.1 Polimer Köpükler ve Sınıflandırılmaları	8
2.2 Köpük Yapıcı Malzemeler.....	10
2.2.1 Kimyasal Köpük Yapıcılar	11
2.2.2 Fiziksel Köpük Yapıcılar.....	11
2.3 Polimer Köpük Üretim Yöntemleri.....	13
2.3.1 Enjeksiyon Köpük Kalıplama	13
2.3.1.1 Hassas Kalıp Açılımı.....	14
2.3.1.2 Karşı Gaz Basıncı (GCP) Yöntemi.....	15
2.3.1.3 Varyotermal Kalıp Sıcaklık Kontrolü.....	15
2.3.1.4 Sandviç Yöntemi.....	16
2.3.1.5 MuCell Yöntemi.....	16
2.3.1.6 ErgoCell Yöntemi	17
2.3.1.7 OptiFoam Yöntemi	18

2.3.1.8 ProFoam Yöntemi	18
2.3.1.9 SmartFoam Yöntemi.....	18
2.3.2 Batch Prosesi	19
2.3.3 Ekstrüzyon Köpükleme Yöntemi	20
BÖLÜM 3	
DENEYSEL ÇALIŞMA	22
3.1 Malzeme	22
3.2 Çift Vidalı Ekstruder İle Malzeme Hazırlığı.....	23
3.3 Köpük Enjeksiyon Kalıplama	23
3.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	23
3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	23
3.6 Mekanik Deneyler	24
BÖLÜM 4	
BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	25
4.1 Enjeksiyon Koşullarına Bağlı İncelemeler	25
4.2 Partikül Katkısına Bağlı İncelemeler.....	28
4.3 Mekanik Deneyler	32
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER	36
KAYNAKLAR.....	38
EK-A	
DSC GRAFİKLERİ	44
A-1 Yalın PP.....	44
A-2 F3_AC_1%_NC_1%.....	45
A-3 F3_AC_1%_MC_1%.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	46

SİMGE LİSTESİ

%	Yüzde işareti
μm	Mikrometre
Å	Angström, 10^{-10} m
Bar	Deniz seviyesindeki atmosfer basıncı
cm	Santimetre
dk	Dakika
g	Gram
kg	Kilogram
kN	Kilonewton
L/D	Vida uzunluğunun vida çapına oranı
mm	Milimetre
MPa	Megapascal
°C	Santigrad derece
P_c	Kritik basınç
PP_0	Yalın PP
PP_x	Köpüklenmiş PP
T_c	Kristalleşme sıcaklığı
T_m	Ergime sıcaklığı
X_c	Kristalleşme oranı
T_c	Kritik sıcaklık
ΔP	Basınç farkı
$\Delta P/\Delta t$	Basınç farkı oranı
ΔT	Sıcaklık farkı
$\Delta T/\Delta t$	Sıcaklık farkı oranı

KISALTMA LİSTESİ

ABS	Akrilonitril bütadien stiren
AC	Azodikarbonamid
ASTM D 638	Plastik malzemelerin çekme deneyi
Ca	Kalsiyum
CaCO ₃	Kalsiyum karbonat, kalsit
CFA	Kimyasal köpük yapıcılar
CO ₂	Karbondioksit
cPP	Kopolimer polipropilen
DSC	Diferansiyel sıcaklık tarama
F	Köpük
GCP	Karşı gaz basıncı
HPB	Hiper dallandırılmış poliester
HPB	Hiper dallandırılmış poliester
hPP	Homopolimer polipropilen
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
MC	Mikrokalsit
MFI	Ergime akış indeksi
MMA	Montmorillonit
mPE	Metalosen katalizli polietilen
N ₂	Azot
NC	Nanokalsit
P2	Toksik tozlar, maksimum değerleri 0.1 mg/m ³ 'den büyük olan tozlar
PA	Poliamid
PBA	Fiziksel köpük yapıcılar
PC	Polikarbonat
PE	Polietilen
PLA	Poliaktitin
PMO	Hassas kalıp açılımı
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PU	Poliüretan
PVC	Polivinilklorür
raco PP	Random Kopolimer polipropilen

sc-CO ₂	Süper kritik akışkan karbondioksit
Shore D	Polimer sertlik ölçme yöntemi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Zn	Çinko
ZnO	Çinko oksit

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. 1	Diizisiyonatın bir poliollerle reaksiyonu ile oluşturulan poliüretan 2
Şekil 1. 2	Polistiren sentezi 2
Şekil 1. 3	n sayıda etilenden sentezlenmiş polietilen..... 2
Şekil 1. 4	n sayıda propilenden sentezlenmiş polipropilen 2
Şekil 1. 5	PVC sentezi..... 3
Şekil 1. 6	Polikarbonatın Bisphenol A ve Fosgen'den sentezlenmesi 3
Şekil 2. 1	Kapalı hücreli köpük..... 9
Şekil 2. 2	Açık hücreli köpük..... 9
Şekil 2. 3	Süper kritik akışkan faz diyagramı..... 13
Şekil 2. 4	MuCell Yöntemi..... 17
Şekil 2. 5	Tipik Batch İşlemi 20
Şekil 2. 6	Köpük ekstrüzyon makinası 21
Şekil 3. 1	Çekme testi uygulaması 21
Şekil 4. 1	20°C kalıp sıcaklığı, 70 bar enjeksiyon basıncı ve 220 oC ergime sıcaklığı ile hazırlanan F1_AC_1% numunesi 26
Şekil 4. 2	40°C kalıp sıcaklığı, 90 bar enjeksiyon basıncı ve 220 oC ergime sıcaklığı ile hazırlanan F2_AC_1% numunesi 26
Şekil 4. 3	40°C kalıp sıcaklığı, 70 bar enjeksiyon basıncı ve 220 oC ergime sıcaklığı ile hazırlanan F3_AC_1% numunesi 26
Şekil 4. 4	%1 nano kalsit ve %1 azodikarbonamid içeren F3_AC_1%_NC_1% numunesi.....29
Şekil 4. 5	%3 nano kalsit ve %1 azodikarbonamid içeren F3_AC_3%_NC_1% numunesi30
Şekil 4. 6	AC oranına bağlı numunelerdeki renk değişimi..... 31
Şekil 4. 7	Ağırlıkça %3 azodikarbonamid ilaveli F3_AC_3% numunesi..... 31
Şekil 4. 8	Ağırlıkça %5 azodikarbonamid ilaveli F3_AC_5% numunesi..... 32
Şekil 4. 9	Enjeksiyon koşullarına bağlı çekme testi eğrileri 33
Şekil 4. 10	Partikül katkısına göre çekme eğrileri özellikleri 34

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1 Polipropilen Özellikleri	22
Çizelge 3. 2 Köpük kodlaması ve enjeksiyon koşulları.....	24
Çizelge 4. 1 Enjeksiyon şartlarına bağlı polipropilen köpük eldesi.....	25
Çizelge 4. 2 Enjeksiyon şartlarına bağlı köpük malzemelerin genel özellikleri	27
Çizelge 4. 3 Kalsit içeren polipropilen köpükler	28
Çizelge 4. 4 Polipropilen esaslı numunelerin ısı özellikleri	28
Çizelge 4. 5 Partikül katkısına bağlı köpük malzemelerin genel özellikleri	30
Çizelge 4. 6 PP esaslı köpük numunelerin mekanik özellikleri	32

**KÖPÜK ENJEKSİYON KALIPLAMA İLE ELDE EDİLEN POLİMER KOMPOZİT
KÖPÜKLERİN ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Doruk GÜRKAN

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mihrişül ALTAN

İmalat alanının tüm branşları son on yılda daha verimli malzemeler, daha fazla hafiflik ve daha ucuz proses talep etmektedir. Polimer kompozit köpükler otomotiv, uçak, biyomedikal, ve benzeri alanlarda avantajlar sağlayan malzemelerden biridir. Bu deneysel çalışmada, polipropilen malzemeye enjeksiyon köpük kalıplamada kimyasal köpükleştirme yöntemi uygulanmıştır. Köpükleştirici ajan olarak azodikarbonamid kullanılmıştır. Köpük polipropilenin özelliklerini iyileştirmek için nano ve mikro boyutta kalsit kullanılmıştır. Kalsit takviyesi, ergiyik karışım metodu ile çift vidalı ekstruderde gerçekleştirilmiştir. Partikül boyutunun ve enjeksiyon şartlarının etkisi incelenerek kompozit köpük yapının özellikleri geliştirilmiştir. Bu amaçla, çekme testi, diferansiyel sıcaklık tarama testi ve morfolojik incelemeler yapılmıştır. Köpük ajanı ve kalsit katkısının ortalama hücre çapı, kabuk tabakası kalınlığı, ağırlık kaybı üzerine etkileri gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre nano kalsit katkısının, mikro kalsit katkısına göre polimer kompozit köpüklerin özelliklerinin geliştirilmesinde daha etkili olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Köpük enjeksiyon kalıplama, polipropilen, kompozit köpük, kalsit

ABSTRACT

IMPROVEMENT PROPERTIES OF POLYPROPYLENE COMPOSITE FOAMS OBTAINED BY FOAM INJECTION MOLDING

Doruk GÜRKAN

Department of Mechanical Engineering Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Mihrişül ALTAN

All branches of manufacturing area demands more efficient materials, more lightweight and cheaper process in last decades. Polymer composite foams are one of these materials that bring advantages in the field of automotive, aircraft and biomedical applications. In this experimental study, chemical foaming method was applied to polypropylene material in injection foam molding. Azodicarbonamide was used as the foaming agent. Nano and micro sized calcite were used to improve the properties of composite foam polypropylene. Calcite reinforcement was carried out in a double screw extruder by melt mixing method. The effects of particle size and injection conditions were investigated to improve the properties of foam structure. For this purpose, tensile testing, differential temperature scanning test and morphological studies were carried out. The effects of foam agent and calcite addition on average cell diameter, skin layer thickness and weight loss were observed. According to the obtained results, mold temperature and nano calcite reinforcement were found effective on improving properties of polymer composite foams.

Keywords: Injection foam molding, polypropylene, composite foams, calcite

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

BÖLÜM 1

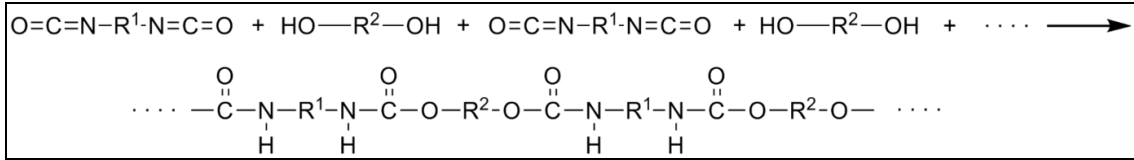
GİRİŞ

Her endüstriyel çalışmada olduğu gibi plastik enjeksiyon işleme endüstrisinde yeniliklere açık olmak, ürün kalitesini optimize etmek, maliyetleri düşürmek, proseslerde geliştirme faaliyetlerinde bulunmak gerekir. Polimer köpükler bu taleplere cevap verecek yoğunluk, mekanik özellikler, maliyet ve üretim çeşitliliği gibi özelliklere sahiptir [1].

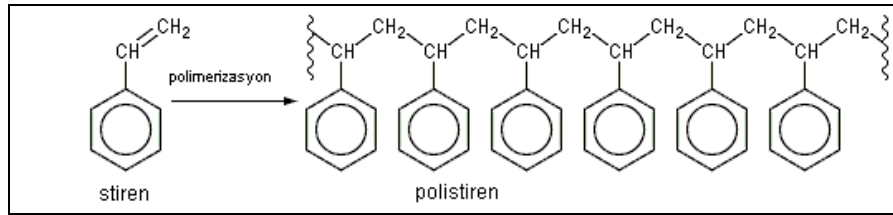
Polimer köpükler iki fazdan meydana gelmektedir; katı polimer matris ve köpük ajanıyla oluşturulan gaz fazı. Bu fazlardan dolayı kazandıkları gözenekli ve şişkin yapılarından hücresel veya genleşmiş plastikler olarak tanımlandırılabilirler. Bu gözenekli ve şişkin yapı yoğunluklarının azalmasına ve dolayısıyla daha az hammadde kullanımına olanak sağlar [2]. Başlıca özellikleri olan ucuzluk ve kolay bulunabilirlik, mukavemet/ağırlık oranı, mükemmel yalıtım, yüksek darbe sönümleme, titreşim sönümleme, ısı dayanımı, tokluk, yorulma ömrü, ısıl kararlılık, düşük dielektrik sabiti, düşük termal iletkenlik yetenekleri kullanım alanlarını geniş tutmaktadır. Öyleki; gıda taşımacılık, tekstil, inşaat, mobilya sektörü, paketlenme, spor ekipmanları gibi değişik pek çok alanda kullanımlarına yaygın olarak rastlanır [3]. Polimer köpüklerin başlıca özelliği olan gözenekli yapısının ve boşluk oranının kontrol edilebilir olması ona bu çeşitli kullanım alanını sağlamaktadır [4]. Ayrıca bu çeşitlilik onları geleceğin en fazla rağbet göreceği malzemeler arasına sokmaktadır.

Çok düşük yoğunlukta olmaları sayesinde üretim esnasında ve üretim sonrası maliyetleri düşürdüğünden özellikle inşaat, taşımacılık, otomobil endüstrisi gibi alanlarda polimer köpüklerle ilgili çalışmaları arttırmıştır [5].

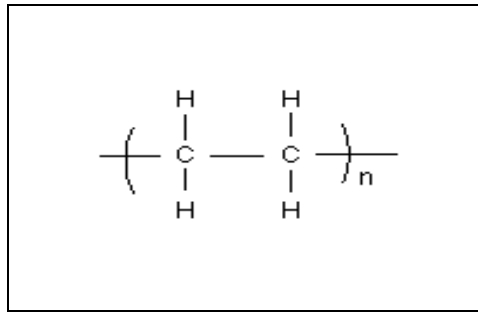
Köpük uygulamalarında en çok tercih edilen polimerler poliüretan (PU) , polistiren (PS), polietilen (PE) , polipropilen (PP) , polivinilklorür (PVC) ve polikarbonat (PC)'dır [6]. Şekil 1.1 - 1.6 en çok kullanılan polimerlerin kimyasal yapılarını göstermektedir.



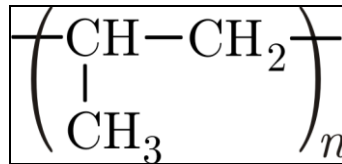
Şekil 1. 1 Diizosiyanatın bir poliollerle reaksiyonu ile oluşturulan bir poliüretan



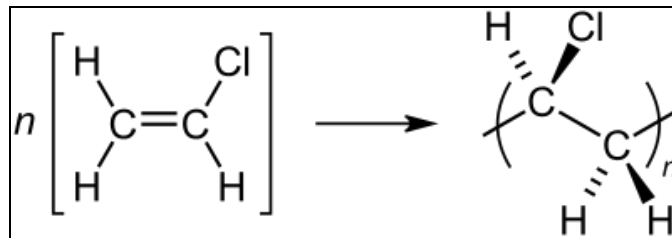
Şekil 1. 2 Polistiren sentezi



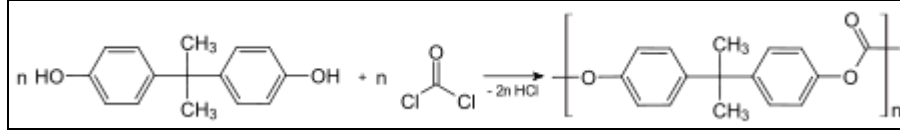
Şekil 1. 3 n sayıda etilenden sentezlenmiş polietilen



Şekil 1. 4 n sayıda propilenden sentezlenmiş polipropilen



Şekil 1. 5 PVC sentezi



Şekil 1. 6 Polikarbonatın Bisphenol A ve Fosgen'den sentezlenmesi

Köpük malzemeler enjeksiyonla kalıplama gibi süreksiz proseslerle üretilebileceği gibi ekstrüzyon gibi sürekli proseslerle de üretilebilmektedir. Her iki proseste üç temel adımdan geçmelidir: karıştırma ve doyma, hücre çekirdeklenmesi, hücre büyümesi [7]. Enjeksiyon köpük kalıplama prosesi diğer yöntemlere göre daha kolay ve gelişmiş bir seçenek haline gelmiştir. Temel olarak çözeltideki gazın bozunması, çekirdeklenme, hücre büyümesi ve ürün şekillendirmesini içerir [8]. Geleneksel enjeksiyon kalıplamanın aksine kalıp hacimce tam kullanılmaz ve enjekte edilmiş polimerin miktarı azaltılır. Polimer malzeme camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Kalıp basıncındaki ani düşüş köpük ajanıyla oluşmuş gazın serbest kalmasına vesile olur. Kalıp boşluklarının dolması hücre çekirdeklenmesi ve büyümesi ile gerçekleşir. Genleşme tamamlandığında katılaşma sıcaklığına kadar soğutulan köpük malzemesi bağlı bulunduğu kalıptan çıkarılır [9], [10], [11]. Kalıpta tutma ve paketlenme zamanının azaltılması ile çevrim ve soğuma zamanını yaklaşık %25 oranında azaltmaktadır. Boyutsal hassasiyete uygun bir proses olduğundan ekstrüzyonla köpük malzeme üretimine kıyasla karmaşık parçaların üretiminde daha avantajlıdır [12].

1.1 Literatür Özeti

Polimerik köpükler üzerine çok sayıda araştırma yapılmış ve bu sayı gittikçe artmaktadır. Yapılan araştırmalar [1], [3], [4], [5], [13-36] farklı polimer matris ve kompozitlere odaklandığı gibi, köpük yapıcılara, köpük üretim yöntemine, proses parametrelerine de odaklanabilmekte; kimi zaman aynı çalışmada bu konular birleştirilebilmektedir.

Guo vd. bir çalışmalarında düz ve dallanmış polipropilen malzemesi ile azodikarbonamit köpük yapıcı kullanmışlardır. Köpük üretimini plastik enjeksiyon makinesi ile yapmışlardır. Enjeksiyon parametrelerinin hücre boyutuna ve hücre yoğunluğuna etkisini incelemişlerdir. Geri besleme basıncının artması ile hücre yoğunluğunun azaldığını ve ortalama hücre boyutunun arttığını belirlemişlerdir.

Bununla birlikte kullanılan kimyasal köpük yapıcı oranını %1'den %2'ye çıkarılması ile de ortalama hücre boyutunun azaldığını ve dolayısıyla hücre yoğunluğunun arttığını belirlemişlerdir. Enjeksiyon hızı; hücre yoğunluğunu azaltmış ve hücre boyutunu arttırmıştır. Ergime sıcaklığı ve kalıp sıcaklığının hücre çekirdeklenmesini ve büyümesini etkilediğini tespit etmişlerdir. Çalışmalarının sonunda polipropilenin hücre morfolojisini etkileyen en önemli parametrenin vida hareketi olduğunu da belirtmişlerdir [13]. Bledzki vd. farklı ergime akış indeksine sahip polipropilen malzemeler kullanarak, endotermik, ekzotermik ve karışım halinde endotermik/ekzotermik kimyasal köpük yapıcıları kullanarak polimer köpükler üretmişlerdir. Köpük yapıcı konsantrasyonunu ağırlıkça %4, enjeksiyon basıncını da 20 kN/mm² olarak sabit tutup, ergime sıcaklığı, köpük yapıcı ajanın ve kalıp sıcaklığı etkilerini incelemişlerdir. Ekzotermik köpük yapıcı kullanarak daha iyi hücre boyutu elde etmeyi başarmışlardır. Ergime akış indeksinin ve enjeksiyon parametrelerinin köpüklenen malzemelerin mikro yapısını ve özelliklerini etkilediğini de belirlemişlerdir [14]. Xue vd. düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve metalosen katalizli polietilen (mPE) polimer malzemeler ile azodikarbonamit kimyasal köpük yapıcı kullanarak Kalıpta soğuma zamanını ve enjeksiyon vida hareketi sabit tutarak enjeksiyon hızı ve enjeksiyon basıncının etkisini incelemişlerdir. Enjeksiyon hızının artmasıyla hücre boyutunun azaldığını, hücre yoğunluğunun ise arttığını belirlemişlerdir. Artan enjeksiyon hızı ile çekirdeklenme bölgelerinin sayısı artmıştır [15]. Ahmadi ve Hornsby polipropilenin zayıf ergime dayanımı özelliğini telafi etmek için çalışmalar yapmış ve işlem parametrelerinin, enjeksiyon kalıplama ile üretilen polipropilen köpüklerin yapısını nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Polipropilen köpük yapısı üzerine, enjeksiyon hızı, kalıp sıcaklığı, ergime sıcaklığı ve vida hareketi gibi etkiler üzerine durmuşlardır. Kalıp içerisine yüksek enjeksiyon oranı ile gönderilen polimer eriyiği oldukça homojen ve ince hücreli yapıya sahip olmuş; buna karşın, düşük enjeksiyon oranı ile üretilen köpük malzeme, geniş hücreli ve homojen olmayan hücresel yapı göstermiştir [16]. Najib vd. sodyumbikarbonat köpük ajanı kullanarak doğal kauçuk köpüklerin fiziksel özellikleri karakterize etmişler ve sonuçların köpüğün etki özellikleri ile sistematik olarak ilişkili olduğu gözlemişlerdir. Köpüğün absorbe edebileceği enerjinin, daha küçük köpük hücrelerinin oluşumu ve birim hacim başına düşen hücre sayısının artması ile ilişkili olduğunu göstermişlerdir [17]. Hayashi vd.

polietilen esaslı iyonomerlerin köpükleşme kabiliyeti ve eriyik reolojisi arasındaki ilişkiyi anlamak için MuCell teknolojisini kullanmışlardır [18]. Colton, Batch mikro-hücre sel köpüklenme tekniği kullanarak kopolimer ve çekirdeklenmiş polipropilende 5 µm hücre boyutuna sahip çok ince hücre sel yapılar üretilebileceğini ve sodyum-benzoat köpük yapıcının eklenmesiyle kabarcık çekirdeklenmesini arttırmıştır [19]. Park ve Cheung düz ve dallanmış polipropilenin çekirdeklenme davranışları üzerine çalışmışlardır. Köpük yapıcı olarak iso-pentan ve CO₂ kullanarak ekstrüzyon yöntemiyle üretilen polipropilen köpüklerin hücre morfolojisi üzerine işlem parametrelerinin etkilerini araştırmışlardır. Köpük yapıcı miktarının artması ile hücre yoğunluğu artmıştır. Köpük yapıcı olarak CO₂ kullanıldığında artan basınç ile birlikte hücre yoğunluğu en yüksek değerlere ulaşmıştır. Düz polipropilen köpükte hücre birleşmesi daha fazla meydana gelmiştir. Ekstrude edilen köpükler yavaş soğutulduğunda ise hücre yapısının daha kolay hasara uğradığı görülmüştür. Artan gözenek kararlılığı nedeniyle dallanmış polipropilen köpüklerde daha iyi köpük yapısı elde edilmiştir [5]. Altepping ve Nebe ise; ekstrüzyon yöntemi ile farklı viskozitelere sahip polipropilen termoplastik malzeme kullanarak 0,2 g/cm³'den daha az yoğunluğu sahip köpükler üretmişlerdir. Köpük yapıcı ve çekirdekleyici ajanın uygun seçilmesi ile 300 µm hücre boyutuna sahip ince hücreli yapılar elde etmişlerdir [20].

Araştırmacıların bazıları da polimer kompozit köpükler üzerine çalışmalar geliştirmişlerdir. Bunlarda en çok dikkati çeken, köpük malzemenin azalan mekanik dayanımını arttırma yönündeki çalışmalardır. Chandra poliamide (PA) eklenen nano boyutlu kilin ve proses parametrelerinin hücre yapısına ve hücre boyutuna etkilerini incelemiştir. Nano boyutlu kil eklenmesi ile normalden daha yüksek hücre yoğunluğu ve daha düşük hücre boyutu elde edilmiştir. İşlem parametrelerinin etkisi incelendiğinde, hücre boyutunu ve hücre yoğunluğunu etkileyen en önemli parametrelerden birinin de vida hareketi olduğu belirlenmiştir [21]. Antunes vd. çok yüksek konsantrasyonda magnezyum hidroksit (ağırlıkça % 50 ve 70) eklenmiş polipropilen esaslı köpüklerin alev geciktiriciliğinde kayda değer bir gelişme elde etmişlerdir [22]. Demir vd. azodikarbonamid köpük yapıcı kullanarak esnek PVC'nin mekanik özellikleri ve su tutma dayanımı üzerine araştırma yapmışlardır. Sonuçlar % 5 kalsiyum karbonat (CaCO₃) ile Ca/Zn sterat dengeleyicisinin kullanılmasıyla daha iyi

hücre dağılımlarının ve hacimlerinin elde edilebileceğini göstermektedir. Su tutma dayanımı toplam gözenek hacmi ve açık gözeneklerin kapalı gözeneklere oranı ile ilişkili olduğu belirlenmiştir [23]. Matuana vd. PVC / ahşap-fiber köpük kompozitlerin hücrel morfolojilerinin plastikleştirici içeriğinin ve odun lifinin yüzey işleminin yanı sıra gaz doygunluğu ve köpürme koşulları ile güçlü bir fonksiyonunun olduğunu araştırmışlardır [24]. Shaaayegan vd. sodyumbikarbonat köpük ajanı ile üretilen karbonfiber takviyeli polistiren köpük üretimini enjeksiyon köpük kalıplama ile yapılmıştır. Hücre boyutunun ve hücre-fiber mesafesinin, büyüyen hücreler etrafındaki liflerin rotasyonel yer değiştirmelerini büyük ölçüde etkilediğini ortaya koymuştur. Ayrıca hücre büyümesinin lifler üzerinde düzgün olmayan bir yeniden yönlendirme derecesine neden olduğu bulunmuştur [25]. Pilla vd. mikro-hücrel polilaktitin (PLA) hücrel morfolojisini kontrol etmek için hiper dallandırılmış poliesterlerin (HPB) ve nano boyutlu kilin etkisini incelemişlerdir. PLA'ya eklenen HPB'lerin ve nano kilin konsantrasyonuna bağlı olarak, hücre yoğunluğu 10 kat artarken, mikro hücre ağırlığının ve hücre boyutunun 4 kat azaldığını belirlemişlerdir [26]. Ema vd. yaptığı çalışmada bir otoklav içinde düzgün polilaktit ve iki farklı poliaktit bazlı nanokompozitin köpük haline getirilmesi, süperkritik CO₂ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hücrel yapılar, taramalı elektron mikroskobu ve transmisyon elektron mikroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. ~ 200 nm çapında oluşan hücreler, hücre duvarı içindeki dağınık nano kil parçacıkları boyunca sıralandığı görülmüştür [27]. Hwang vd. organik modifiyeli montmorilloniti (MMT) çift vidalı bir ekstruderde polistiren ile birleştirmiştir. Organokil polistiren karışımı daha sonra konvansiyonel ve mikroselüler yöntemlerle enjeksiyon köpük kalıplama ile köpük yapılmıştır. Köpük ajanı olarak azot kullanılmıştır. Organokil içeriğinin mekanik ve termal özelliklere etkisi araştırılmıştır. MMT içeriği ağırlıkça % 1 olduğunda, nanokompozitlerin maksimum gerilme mukavemeti, aşınmaya direnci ve hücre yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür. Dahası, nanokompozitlerin camsı geçiş ve bozunma sıcaklıklarını arttırmaktadır [28]. Hwang vd. bir başka çalışmalarında polyamid 6 (PA6) / MMT nanokompozitleri kullanmışlardır. Organokil polyamid karışımı konvansiyonel ve mikroselüler yöntemlerle enjeksiyon köpük kalıplama ile köpük yapılmıştır. Karbondioksit köpük ajanı olarak kullanılmıştır. Enjeksiyon vidası hızı, organokil içeriği mekanik termal özelliklere etkisi araştırılmıştır.

Vida hızının nanokompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde büyük etkisi olduğunu görülmüş; vida hızı arttıkça gerilme mukavemeti de o kadar yüksek olmuştur. Nanokompozitlerin sırasıyla ağırlıkça % 3 ve ağırlıkça % 5 kil yüklemelerinde maksimum gerilme mukavemeti, aşınma direnci ve hücre yoğunluğu görülmüştür [29]. Antunes ve Velasco karbon nanoparçacıkların polimer köpüklerde kullanımı, karbon nanopartikülleri içeren iletken polimer kompozitler ile ana polimer köpürme süreçleri ve köpük türleri ile ilgili literatürde bulunan ana sonuçlara odaklanmışlardır [30]. Petchwattana ve Covavisaruch yaptıkları araştırmada, kimyasal köpürtücü ajan içeriğinin ve partikül boyutlarının PVC/pirinç kabuğu kompozitleri özelliklerine etkilerini araştırmışlardır. 5, 8, 11 ve 22 μm 'de azodikarbonamidin ince tanecikleri, ağırlıkça % 20 çinko oksit (ZnO) ile modifiye edildi ve ağırlıkça % 0 - 3 oranında kullanıldı. Modifiye azodikarbonamidin içeriği arttıkça, PVC/pirinç kabuğu kompozitlerinin ortalama hücre boyutu ve yoğunluğu azalmıştır. Yoğunluktaki maksimum azalma 22 μm ve ağırlıkça % 2 modifiyeli azodikarbonamid kullanımında görülmüştür [31]. Hwang ve Hsu, nano ve mikro boyutlardaki silika partikül boyutlarının yapısal, mekanik ve reolojik özelliklere etkilerini araştırmışlardır. Polipropilensilika nanokompozitlerin daha iyi gerilme mukavemeti sağladığını görmüşlerdir. Silika ilavesi de nanokompozitlerin çekme mukavemetini arttırmış, ancak mikrokompozitlerin gerilme mukavemetini düşürmüştür. Silika parçacıkları, nanokompozitlerin köpürme sürecinde küçük hücreler geliştirmesine yardımcı olmuştur. Polipropilene nano silika ve mikro silika ilave edilerek viskozitede bir artış sağlanmıştır. Silika nanokompozitlerin viskozite artışı, mikro kompozitlerinkinden daha büyük bulunmuştur [32]. Son yapılan çalışmalarda ise polimer kompozitler doku mühendisliği uygulamalarında kullanıldığı görülmektedir. Köpüklü yapının canlı hücre büyümesine imkan vermesinden dolayı, biyo uyumlu polimerlerin köpüklü yapı kazandırılarak organ , doku veya kemik implant olarak kullanıldığı görülmektedir [33], [34], [35], [36].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında polipropilen kompozit köpüklerin köpük enjeksiyon kalıplama ile elde edilmesi amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda elde edilecek verilerin malzemedeki hafifliğin ve dayanımın önem arz ettiği endüstriyel alanlara katkı sağlayacağı

düşünülmektedir. Yapılan literatür taramasında polimer kompozitlerle ilgili çeşitli çalışmaların olduğu görülmüştür. Ancak bu çalışmaların, köpük polimerlerin mekanik dayanım, süneklilik ve hafiflik yönünden halen araştırmaya açık olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın amacı; polipropilen esaslı kompozit köpük eldesinde nano ve mikro boyutta kalsit takviyesinin ve köpük ajanı etkisinin incelenmesi ile malzemenin mekanik, morfolojik ve hafiflik yönünden özelliklerinin iyileştirilmesini sağlamaktır.

1.3 Hipotez

Polimerlerin köpükleştirilmesinde köpük ajanının ve enjeksiyon koşullarının önemi büyüktür. Ergime sıcaklığı ve kalıp sıcaklığını arttırmak köpük çekirdekleşmesini olumlu etkileyecektir. Köpük ajanı oranı arttıkça da köpüksü yapı artacaktır. Ancak bir noktadan sonra mekanik özellikleri düşürecektir. Polimer köpükleri bazı katkılarla polimer kompozit yapmak mekanik özellikleri iyileştirecektir. Takviye olarak kullanılan partiküllerin cinsi ve boyutları bu durumu etkileyen baş faktörler olacaktır. Bu faktörlerin incelenmesi ile ideal köpüklü yapının eldesi önem arz etmektedir.

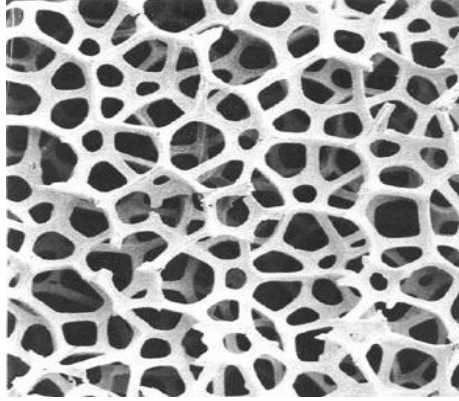
POLİMER KÖPÜKLER

2.1 Polimer Köpükler ve Sınıflandırılmaları

Polimer köpükler; camsı geçiş sıcaklığına, genleşme oranına, polimer matris malzemesine, hücre morfolojisine ve köpük hücre boyutuna bağlı olarak 5 grup altında sınıflandırılabilirler. Polimer matris malzemesine göre, polimer köpükler termoplastikler ve termoset esaslı köpükler olmak üzere iki grupta incelenebilirler. Polistiren, polivinil klorür, polietilen ve polipropilen gibi poliolefinler, akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri, termoplastik köpük yapımında kullanılabilecek bazı termoplastik esaslı polimerlerdir. Poliüretan, fenolformaldehit, üre-formaldehit ve epoksi ise termoset köpük yapımında kullanılabilecek termoset esaslı polimerlerdir [2]. Diğer sınıflandırma yolu ise, hücre morfolojisini kullanmaktır. Hücre morfolojisine göre polimerik köpükler, kapalı hücreli veya açık hücreli köpükler olmak üzere ikiye ayrılır. Kapalı hücreli köpüklerde, her bir hücre komşu hücrelerden bağımsızdır. Açık hücreli köpüklerde ise, tüm hücreler birbirleri ile temas halindedir ve hücre duvarları bulunmaz. Şekil 2.1’de kapalı hücreli köpük ile Şekil 2.2’de açık hücreli köpük örneği verilmiştir.



Şekil 2. 1 Kapalı hücreli köpük



Şekil 2. 2 Açık hücreli köpük

Kapalı hücreli köpük yapısı, paketlenme-ambalajlama ve destekleme malzemesi olarak kullanılır ve darbe sönümleme kabiliyetine sahiptir. Açık hücreli köpük yapısı ise ses emme özelliğine sahiptir. Bununla birlikte polimer esaslı köpük malzemelerin nem ve su tutma eğilimi vardır ve yüksek geçirgenliğe sahiptirler [3].

Polimer köpükler, camsı geçiş sıcaklığına bağlı olarak rijit, esnek veya yarı-rijit (yarı-esnek) olarak da sınıflandırılabilirler. Camsı geçiş sıcaklığı, oda sıcaklığının altında ise esnek köpükler, camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının üstünde ise rijit köpükler olarak adlandırılır. Bu iki sınıf arasında yer alan köpüklere de yarı rijit köpükler adı verilir. Polimerik köpükler, genleşme oranı esas alınarakta yüksek yoğunluklu, orta yoğunluklu ve düşük yoğunluk olmak üzere üç farklı şekilde sınıflandırılabilirler. Bu üç farklı yoğunlukla köpüklenen plastikler yaklaşık $1,6 \text{ kg/m}^3$ ' den 833 kg/m^3 'e kadar geniş bir aralıkta hacimsel yoğunluğuna sahiptirler. Yüksek yoğunluklu köpük malzemelerde yoğunluk 240 kg/m^3 civarında kabul edilir [37].

Ayrıca köpük hücre boyutlarına göre makro-hücreli ($>100\mu\text{m}$), orta mikro-hücreli ($1-100\mu\text{m}$), mikro-hücreli ($0,1-10\mu\text{m}$), nano-hücreli ($0,1-100\text{nm}$) olmak üzere 4 şekilde sınıflandırılabilirler [38].

Endüstride en fazla kullanım alanına sahip polimer köpük malzemelerinden biri polipropilendir. İşlemesi kolay olup, düşük bir yoğunluğa sahiptir ve diğer polimerlere karşı nispeten daha ucuzdur. En önemli polipropilen üreticileri şunlardır: Basell, Borealis, Total, Sabic ve Braskem. Polipropilen üç ana gruba ayrılabilir:

- Homopolimer polipropilen (hPP) sınıfları yüksek sertlik gösterirler.
- Kopolimer Polipropilen (cPP) sınıfları düşük sıcaklıkta bile daha iyi darbe performansı sağlarlar.
- Random Kopolimer Polipropilen (rac PP) sınıfları veya istatistiki kopolimerler saydamdır.

PP kalitesi yıllar içinde gelişmiş olup gelecekte daha da gelişecektir. En son teknolojik gelişmeler daha sert, daha net ve daha saydam sınıflar yaratmışlar ve ABS ve PS gibi diğer polimerlerin pazar payını almışlardır. PP'nin başka bir özelliği ise birçok kimyasal solvante, baza ve aside karşı mükemmel kimyasal dirence sahip olmasıdır.

2.2 Köpük Yapıcı Malzemeler

Polimer esaslı matriste gaz kabarcıklarının oluşabilmesi bir dizi reaksiyona bağlı olduğundan, fiziksel köpük yapıcılar (PBA) veya kimyasal köpük yapıcılar (CFA) kullanılır [39]. Aralarındaki farklılık gözenekli kısmı oluşturacak olan gazın eldesidir. Köpüklenme esnasında gaz üreten kimyasal köpük yapıcılar, genellikle tepki ürünleridir. Fiziksel köpük yapıcılar ise, köpüklenme şartları altında polimer matrisin önemli bir bölümünü gaz haline getirir [3].

2.2.1 Kimyasal Köpük Yapıcılar

Kimyasal köpük yapıcılar, köpük prosesi süresince ısının artmasıyla bozulan katkı maddeleridir. Bu bozunma ile gaz üretilir. Hem organik hem de inorganik kimyasallar, kimyasal köpük yapıcı olarak kullanılabilirler. Çok sayıda organik kimyasal köpük yapıcılar mevcut iken, oldukça sınırlı sayıda inorganik köpük yapıcılar mevcuttur [7].

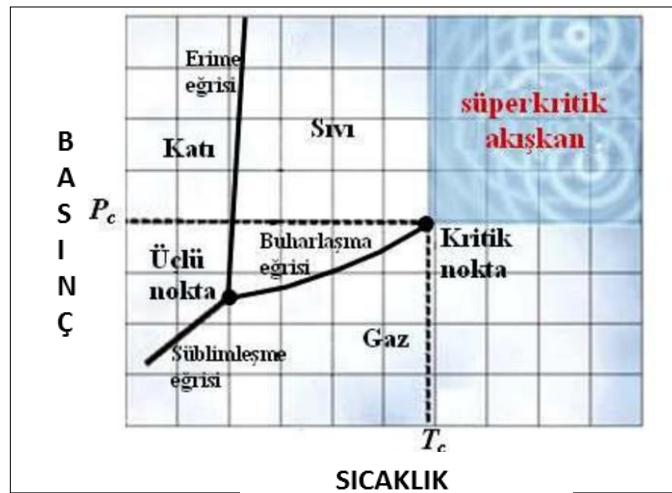
Kimyasal köpük yapıcıları tanımanın değişik yolları vardır. Eğer kimyasal köpük yapıcı, gaz üretmek için bozunma süresince ısı üretirse, ekzotermiktir. Reaksiyon süresince işlem ısını emen endotermik köpük yapıcılarda ise, reaksiyon daha fazla kontrol edilebilir ve ekzotermik yapıcılara göre daha küçük hücre yapısı elde edilebilmektedir. Ekzotermik ve endotermik köpük yapıcıların karışımı olan Endo/Ekzotermik köpük yapıcılar, hem yüksek gaz ürünü avantajı hem de küçük hücre yapısı elde edilmesi nedeniyle son yıllarda artan bir şekilde kullanılmaktadır. Karışımın endotermik bölümü çevrim zamanını azaltırken, ekzotermik bölümü ise elastomer gibi yüksek uzama kapasitesine sahip malzemelerin köpüklendirilmesinde gereklidir [40]. En yaygın kullanılan kimyasal köpük ajanı ekzotermik özellikteki azodikarbonamid (AC) köpük ajanıdır. Bu ürünler yaklaşık 200°C de bozunur ve köpük gaz ürünü yaklaşık 220 cm³ /g'dır. Azodikarbonamid oldukça zararsızdır ve köpük oluşumunda sistemden ayrılan ürünleri daha tehlikesizdir. Bozunma süresince karbon monoksit ve amonyak gazı üretirler. Her türlü kazaya karşılık olarak P2 veya türevi toz maskesi kullanımı tavsiye edilir. Sarı-turuncu-kırmızı, kokusuz, kristal bir tozdur. Çeşitli kimyasal köpük ajanları içerisinde azodikarbonamid, kimyasal köpük yapıcı satışlarının %90'ını oluşturmaktadır [41].

2.2.2 Fiziksel Köpük Yapıcılar

Hücresel yapının şekillenmesi için işlem süresince faz değiştiren fiziksel köpük yapıcıları, uçucu gaza dönüşebilen sıvılar veya sıkıştırılmış gazlardır. Polimer içerisinde uçucu gaza dönüşebilen sıvılar, ısı ve basınçtaki azalma ile buharlaşırlar. Tipik fiziksel köpük yapıcılar, uçucu gaza dönüşebilen klorflorkarbonlar, hidroklorflorkarbonlar, hidroflorkarbonlar, hidrokarbonlar (bütan, pentan, propan), alkoller, inert gazlar (CO₂, N₂, Argon) ve su buharıdır. Klorflorkarbonlar, polimer içerisinde iyi çözünürlük ve düşük viskoziteye sahip olmasına rağmen, ozon tabakasına zarar verdiği için çevresel şartlardan dolayı Montreal Protokolü'ne göre 2010 yılına kadar yasaklanmıştır [3]. Aynı şekilde hidroklorflorkarbonlarda ozona zarar verdiği için Montreal Protokolü'ne yasaklanmıştır. Hidroflorkarbonlar ozona zarar vermez fakat genel ısınmada negatif etkiye sahiptir ve uygulamaları çeşitli geliştirmelere ihtiyaç duymaktadır. Diğer yandan uzun zincirli hidrokarbon köpük yapıcılar (propan, bütan ve pentan) düşük uçuculuk

sayesinde hücreden gazın yavaş kaçışından dolayı hücre büyümesi kontrolünde büyük bir üstünlük sunar fakat özellikle kapalı hücreli köpük üretiminde yangın tehlikesi içerirler. Ayrıca üretilmiş polimerik köpük ürünler, köpük yapıcının tamamıyla ürüne nüfus edebilmesi için uzun depo zamanı gerektirir ve bu durum köpük ürünlerin maliyetini artıran bir etkidir. İnert gaz köpük yapıcıları (CO_2 , N_2 ve argon), uzun zincirli köpük yapıcılara göre yüksek difüzyon özelliğine ve yüksek uçuculuğa sahiptir ve oldukça yüksek yoğunluklu köpükler elde edilebilir. CO_2 , pahalı olmaması, zehir içermemesi ve çevreye kısmen tehlikesi bulunmaması (sıfır ozon tehlikesi ama başlıca sera gazı) nedeniyle en çok tercih edilen inert gaz köpük yapıcısıdır [3]. 90'lı yılların başından beri sc- CO_2 olarak gösterilen süper kritik CO_2 kullanılarak üretilen mikro hücreli köpükler endüstride oldukça önemli bir paya sahiptir.

Gazlar kritik sıcaklıklarının üzerinde ısıtılır ve basınç uygulanırsa süper kritik faz adı verilen dördüncü bir faza geçerler. Bir maddenin kritik sıcaklığı (T_c), o sıcaklığın üzerinde ne kadar basınç uygulanırsa uygulansın sıvılaştırılamayacağı maksimum sıcaklıktır. Bu sıcaklıktaki basınç da kritik basınçtır (P_c). Sıvı ve gaz evrelerin aynı özellikleri aldığı noktaya “kritik nokta”, bu nokta üzerindeki bölge de “süper kritik bölge” adını alır. T_c , buhar ve sıvı fazlarının dengede olduğu en yüksek kritik sıcaklık; P_c ise bu sıcaklıktaki kritik basınçtır. Şekil 2.3'te bu durumu özetleyen diyagram verilmiştir.



Şekil 2. 3 Süper kritik akışkan faz diyagramı

sc- CO_2 'nin, CO_2 gazından avantajlı tarafı, polimer içerisinde daha fazla çözünmesi ve yayılmasıdır. Böylece, gazın bozunma ve yayılma adımının sonuçlanması için gerekli

zaman çok daha kısadır ve endüstriyel açıdan daha uygun hale gelir. Özellikle, son yıllarda sc-CO₂'nin maliyetinin düşük olması, yanmaz olması, zehirsiz olması, kimyasal olarak inert ve kolay ulaşılabilir olması, süper-kritik şartlar ($T_c:31.1^{\circ}\text{C}$, $P_c:7.38\text{ MPa}$) gibi istenilen özellikler nedeniyle en önemli köpük yapıcılardan biri olmasını sağlamıştır [42].

Prosesin daha iyi kontrol edilebilmesi, elde edilen üründe istenmeyen atıkların daha az olması ve daha iyi hücre morfolojisine sahip ürünlerin elde edilmesi, daha ekonomik, genelde büyük hacim genişleme oranı üretmeleri ve işlem sıcaklığı sınırının olmayışı gibi üstünlükler fiziksel köpük yapıcıları kimyasal köpük yapıcılara göre avantajlı kılmaktadır [7].

2.3 Polimer Köpük Üretim Yöntemleri

Polimer köpük malzemeler; çeşitli proseslerle üretilebilirler [43].

2.3.1 Enjeksiyon Köpük Kalıplama

Süreksiz üretim yöntemlerinden biri olan enjeksiyon kalıplama yönteminde; gaz bozulması, hücre çekirdeklenmesi, hücre büyümesi ve ürün şekillenmesi adımları sırasıyla izlenir [12]. En yaygın üretim yöntemidir. Bir plastik enjeksiyon makinesinin temel elemanları sırasıyla besleme hunisi, enjeksiyon vidası, ısıtıcılar ve kalıptır.

Geleneksel enjeksiyon kalıplama tekniğinin tersine, bu yöntemde kalıp hacimsel olarak tam doldurulmaz ve enjekte edilen gaz yüklü polimerin miktarı azaltılır. Yani, polimer malzeme camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılır, ardından kalıpta basıncın aniden azalması ile köpük ajanı tarafından üretilen gaz serbest kalır (kalıp basıncının azaltılması). Hücrelerin çekirdeklenmesi ile meydana gelen hücre büyümesi kalıptaki boşlukları doldurur. Hücre büyümesi tamamlandıktan sonra, kalıplanan polimer köpük malzeme katılaşma sıcaklığına kadar soğutulur ve ürün elde edilmiş olur [44], [45]. Enjeksiyon kalıplama prosesinin üstünlüğü, çözünen gazın varlığının sebep olduğu düşük viskozite sebebiyle enjeksiyon basıncının azalmasıdır. Genel olarak, enjeksiyon kalıplama tekniği ile köpük malzeme üretimi ile bazı avantajlar sağlanır. Bunlar; hızlı çevrim zamanı, azalan soğuma zamanı, üretilen parçalarda hafiflik ve daha iyi boyutsal kararlılık elde edilir. Enjeksiyon nozülünün veya kalıp çıkışının doğru

seçilmesiyle, basınç azalımı (basınç azalım oranı) çok yüksek olabilir ve bu durum köpük üretimi sırasında yukarıda sayılan avantajları faydalarını arttırır. Enjeksiyonla köpük malzeme üretim yönteminde hücre morfolojisini etkileyen bazı faktörler; enjeksiyon basıncı, kalıp doluluk oranı, geri besleme basıncı, köpük yapıcı konsantrasyonu, kalıp sıcaklığı, kalıp soğuma zamanı ve ergiyik sıcaklığıdır [3].

2.3.1.1 Hassas Kalıp Açılımı

Hassas kalıp açılması (PMO) ; negatif kompresyon kalıplama, havalandırma veya geri çekirdek genişleme [46] olarak da adlandırılır. PMO kalıpları hacimsel olarak doldurulur ve önceden belirlenmiş bir gecikmeden sonra boşluk hacminin genişlemesi başlar. Gecikme süresi kalıp çeperindeki kabuk tabakası kalınlığını belirler. Kalınlık, gecikme süresi boyunca orantılı olarak artar. Kompakt kabuk tabakasının geliştirilmesi sırasında ve hassas kalıp açılmadan önce polimerin köpürmesini önlemek için bir tutma basıncı kullanılır. Gecikme süresi geçtikten sonra, boşluk genişledikçe, tüm boşluk boyunca eşit bir basınç düşüşü doğar ve eriyiklerin köpükleşmesini sağlar [47].

PMO kullanılarak üretilen numuneler, hacimsel doldurma ve daha sonra genişleme sayesinde akış yolu boyunca eşit yoğunluk derecesine sahiptir. Üstelik önemli ölçüde daha büyük yoğunluk redüksiyonuyla üretilebilirler [48].

2.3.1.2 Karşı Gaz Basıncı (GCP) Yöntemi

GCP yöntemi, kalıp boşluğundaki yüksek iç basınç sayesinde enjeksiyon esnasında gazın genişlemesini önler. Bu nedenle, boşluk içindeki karşı gaz basıncı köpük ajanı tarafından eriyik içinde indüklenen basıncın üzerinde olmalıdır. Bu, boşluğun sızdırmazlığını gerektirmektedir [49].

İç basınç, enjeksiyon işlemi öncesinde sağlanır ve eriyik içeren gazın enjeksiyon esnasında kalıta gaz basıncına karşı iş görmesini sağlar. Gazı kalıptan dışarı doğru iter [50]. Karşı gaz basıncı; polimer eriyiğinin basıncından düşükse, bilinen ve standart dışı yüzeyler oluşur. Cihazı sızdırmaz hale getirmek için yüksek masraflar ve GPC metodu için işletme masrafları nedeniyle pek çok uygulama için ekonomik değildir [51]. Özellikle azot gazı , eriyikteki oksidasyon, kimyasal reaksiyonlar veya kirliliklerden kaçınmak için seçilir.

2.3.1.3 Varyotermal Kalıp Sıcaklık Kontrolü

Enjeksiyonla kalıplanmış parçanın belirli özelliklerini etkilemek için temperleme yapılır. Bu yöntem termoplastik köpükler için sınırlı değildir. Daha yüksek kristalleşmeden dolayı artan mekanik özellikler, iç gerilmelerin azalması gibi olumlu özellikleri vardır .

Yöntem, kalıbın bir enjeksiyon kalıplama döngüsünde hızlı bir şekilde ısıtılmasını veya soğutulmasını sağlar. Avantajı, polimer eriyiğinin önceden ısıtılmış bir cihaza enjekte edilmesidir. Bu, köpük enjeksiyon kalıplama esnasında köpük ajanının genleşmesini engellemez. Enjeksiyon kalıplama işleminden sonra, hızla soğutma işlemi başlar. Termoplastikler için bu köpük enjeksiyon kalıplama yöntemini kullanmak, yüzey pürüzlülüğünün azalmasına neden olur. Dolayısıyla, daha uzun döngü sürelerine rağmen, yüzeyin işlem sonrası işleme gerektirmediği için ekonomik kazanç elde edilir [52].

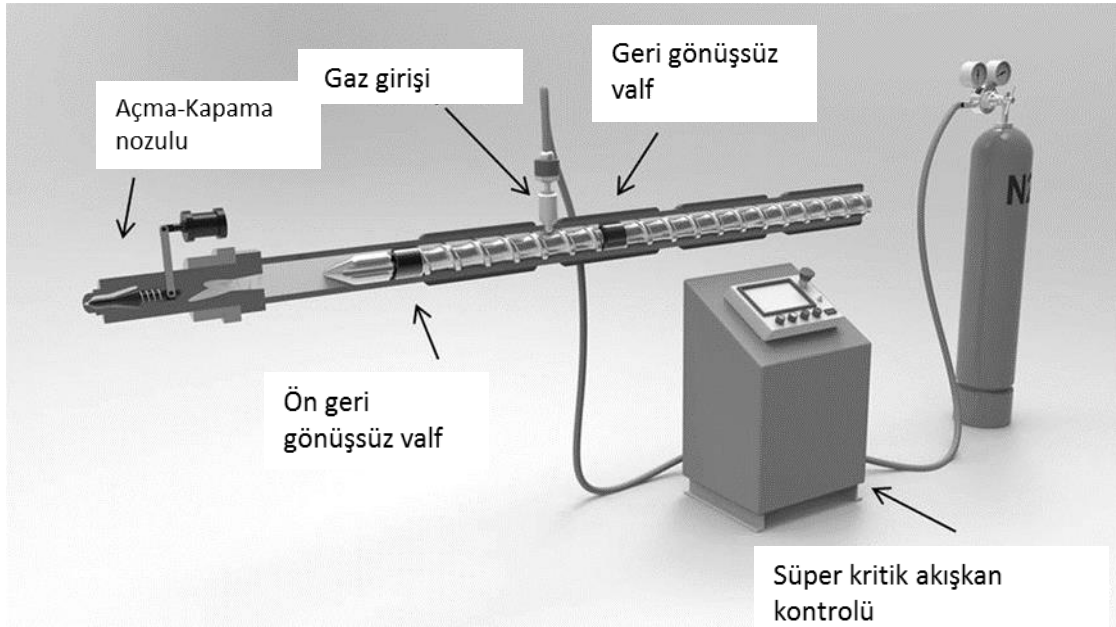
2.3.1.4 Sandviç Yöntemi

Sandviç yöntemi, köpük ajanı içermeyen bir eriyik için de kullanılabilen enjeksiyon kalıplama yöntemidir. Genel olarak, bileşenin çekirdeği ve kabuğu için farklı plastik bileşenler kullanıldığı zaman kullanılır. Örneğin, geri dönüştürülmüş plastikler çekirdeğe dahil edilir ve bileşenin yüzeyinde olumsuz etkilere sahip değildir.

Köpüklü bileşenlerin bilinen avantajlarına ek olarak, geliştirilmiş yüzey kalitesi ana unsurdur. Köpük ajanını içeren eriyik, işlem sırasında herhangi bir zamanda takım çeperi ile temas etmediğinden ve bu nedenle köpük enjeksiyon kalıplama için tipik olan yüzey pürüzlülüğü meydana gelmediğinden, bu şekilde üretilen parçalar, gelişmiş bir yüzey kalitesi sergilemektedir. Aslında, çekirdek ile kabuk tabakası arasındaki dağılımın, sandviç bileşenlerinde gerçekleştirilmesi zordur, çünkü büyük oranda bileşenlerin viskozitesine ve kalıptaki akış yoluna bağlıdır [53]. Prensip, ön dolum miktarı boşluktaki kalan hacmi belirlediğinden önemlidir. Çekirdeğin şekli, çekirdeğin enjeksiyona kadar viskozite, takım sıcaklığı ve gecikme süresine bağlıdır. Geniş çekirdeklere, kabuk tabakasının soğumasını yavaşlatan yüksek kalıp sıcaklıklarıyla ulaşılır. Çekirdek genişliğinin yanı sıra, kabuk tabakası çekirdeğin uzunluğu ile doğrudan ilişkilidir, çünkü her iki boyut da çekirdek malzemesinin hacmine bağlıdır

2.3.1.5 MuCell Yöntemi

Enjeksiyon kalıplama işleminde fiziksel olarak köpükleşme kavramı içinde en yaygın kullanılan yöntem, Trexel Inc.'in (Massachusetts, Woburn merkezli) MuCell'idir. 1990'lı yılların başında geliştirilmiş ve patentlenmiştir ve daha sonra Trexel Inc. tarafından satın alınmıştır [54]. Nitrojen ve CO₂ çoğunlukla köpük ajanları olarak kullanılır ve eklenmeden önce kritik faza geçerler [55]. Köpük ajanı plastikleştirme silindirindeki bir meme vasıtasıyla eklenir. Tasarıma bağlı olarak, bunun için bir veya iki enjektör yer alır ve vidanın konumu ile bağlantılı olarak kademeli olarak dizilir. Akışkanının daha iyi karıştırılması için özel bir vida geometrisi kullanılır. Kullanılan polimere bağlı olarak, gaz kaybını en aza indirmek için plastikleştirme ve karıştırma bölgesi arasında ek bir geri dönüşsüz valf yerleştirilir [56] (Şekil 2.4).



2.3.1.6 ErgoCell Yöntemi

2001'de Demag (Almanya) enjeksiyon kalıplama için yeni bir fiziksel köpükleştirme teknolojisi geliştirdi ve tanıttı. Vida bölgesine gaz eklenmesinin tersine, köpük ajanına ilave bir modül yardımıyla enjekte edilir. Bu modül enjeksiyon memesi ile plastikleştirme silindiri arasına monte edilmiştir. Köpük ajanı için bir giriş bölgesi, homojenleştirme için bir karıştırma bölümü ve homojenleştirilmiş polimer-köpük ajanı karışımının enjeksiyon başlayana kadar basınç altında depolandığı bağlantılı bir atış

torbasından oluşur [57]. MuCell tekniğine kıyasla avantajı, vidanın hareketi ile bağlantılı olmayan bağımsız pistonlu pompa hızının olmasıdır. Böylece, bileşen içinde farklı köpükleştirici maddesi konsantrasyonları ve farklı köpürme dereceleri elde edilebilir. Bu yöntem özellikle gazla karıştırmanın plastikleştirme işleminden ayrılabilmesi nedeniyle köpüklenmesi zor polimerler veya bileşikler için uygundur. Tesis yapımındaki karmaşıklığın yüksek olması nedeniyle ekonomik değildir. Bu yöntemle gelen teknolojik özgürlükler yalnızca büyük ekipman yatırımıyla elde edilir.

2.3.1.7 Optifoam Yöntemi

Daha önce gösterilen yöntemlerin aksine, bu çözüm farklı bir yaklaşım ve bir revizyon sistemi olarak tasarlanmıştır. Açma-kapama nozulü ile plastikleştirme silindiri arasına bir enjeksiyon ve karıştırma birimi takılmıştır. Enjeksiyon ve karıştırma birimi, eriyiklerin dar, halka şeklindeki bir aralığın içinden geçmesine neden olan merkezli bir torpidodan oluşur. Torpido ve iç silindirin yüzey kabuğu, sinterlenmiş bir metal halkadan oluşur ve buradan köpük ajanının eriyiğe enjekte edildiği bir halka oluşur. Ardından, polimer-gaz karışımı statik karıştırıcıda homojenize edilir ve daha sonra tek fazlı bir solüsyona aktarılır. Optifoam yönteminde, köpük ajanının eklenmesi plastik enjeksiyon işlemi sırasında gerçekleşir [58], [59]. Günümüzde bu teknoloji enjeksiyon kalıp makineleri için artık mevcut değildir.

2.3.1.8 Profoam Yöntemi

Aachen'de bulunan Plastik İşleme Enstitüsü, 2008'den bu yana enjeksiyon kalıplama işleminde direkt olarak köpük polimerize etmek için bir yöntem geliştirmektedir. Diğer yöntemler köpük ajanını önceden eritilen polimere enjekte ederken, basınca ve ısınmaya tabi tutulan plastik granül, ProFoam yönteminde, bir yığın prosesine benzer şekilde önceden yüklenir ve daha sonra plastikleştirilir. Bu yöntem bir revize çözümdür ve öncelikle yüksek gaz difüzyon oranına sahip termal olarak hassas polimerlerin köpükleşmesi için uygundur. ProFoam sistemi enjeksiyon kalıplama makinesinin haznesine monte edilmiştir. İki kilit ile kapatılmış bir basınç odası vardır. Difüzyon yoluyla, bu hacimde polimer granüle gaz katılır ve sonra plastik enjeksiyon işlemi başlatılana kadar basınç altında tutulur. Plastikleştirme vidasının motor tarafında bir

conta bulunmalıdır. Doğrudan gaz enjekte yöntemine kıyasla, az miktarda köpük ajanı katı granül içindeki gazın düşük çözünürlüğüne bağlı olarak sınırlandırılmıştır [60].

2.3.1.9 Smartfoam Yöntemi

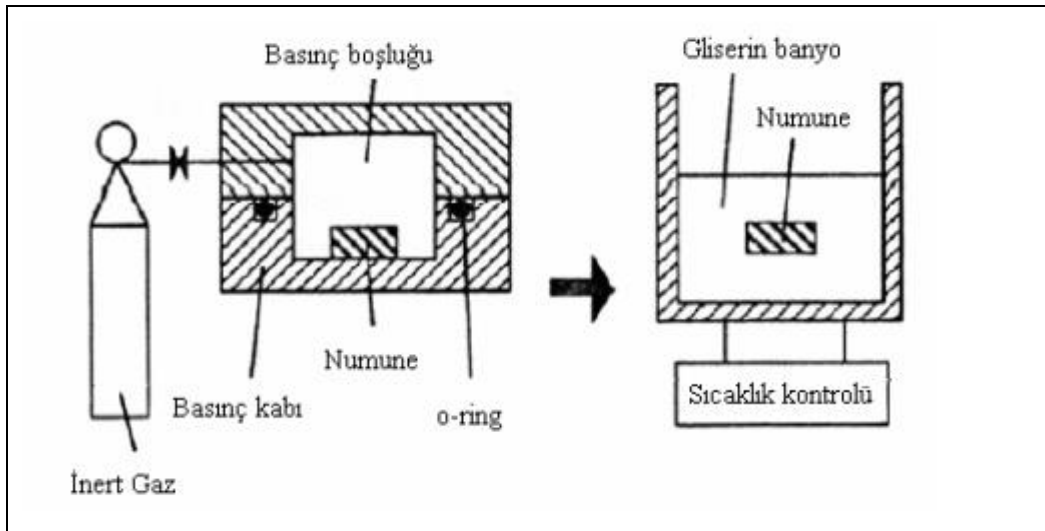
SmartFoam yöntemi, Stieler Kunststoff Service GmbH (Goslar, Almanya) tarafından geliştirilmiştir ve enjeksiyon kalıplama makinesine doğrudan entegre edilmemiştir. Köpük ajanı enjekte edildiğinden açma kapama nozullarına sahip sıcak bir yolluk sistemi gereklidir. Bu yöntem Optifoam yöntemine oldukça benzemektedir, çünkü gazın yüklenmesi plastik enjeksiyon işlemi sırasında gerçekleşir [61]. Bu durum, statik bir karıştırıcıyla, homojenleştirilmiş bir karışım ve çok büyük gözeneklerin oluşmasına neden olur. Kısmi gaz yüklemesi bu yöntemi özel kılan şeydir, çünkü köpük ajanı enjeksiyon işleminden önce veya sonra ilave edilmez. Sandviç enjeksiyonda olduğu gibi, gaz yüklü polimer bir çekirdek olarak polimerin içine gaz olmadan enjekte edilir. Problemlili köpük ajanı-polimer homojenizasyonundan ötürü, bu teknik, mikroköpüklerin üretimi için uygun değildir. Bu nedenle, ağırlıklı olarak kalın tabakalı bileşenler için kullanılır [62].

2.3.2 Batch Prosesi

Batch köpükleme işleminde; polimer malzeme köpük yapıcı ile belirli bir sıcaklık ve basınç altında doymuş (polimer içerisinde köpük yapıcının yayılması) hale getirilir. Bu aşama doyma sıcaklığı ve doyma basıncı olarak adlandırılır ve malzemenin ısıtılması veya basıncın serbest bırakılması ile polimerde doymuş olan gazın çözünürlüğünün hızlı bir şekilde azaltılması sağlanır. Bu aşamada çekirdeklenmenin başlamasını sağlayan termodinamik kararsızlık meydana gelir. Hücre çekirdeklenmesi için iki yöntemden biri seçilebilir:

1. Eğer doyma sıcaklığı, numunenin camsı geçiş sıcaklığına yakın veya üzerinde ise (süper-kritik durum); doyma sıcaklığı köpükleme sıcaklığı gibi davranır. Numune, basıncın hızla serbest bırakılması ile bu sıcaklıkta köpüklenir. Çekirdeklenmeye basınç azalımı (ΔP) ve basınç azalım oranı ($\Delta P/\Delta t$) sebep olmaktadır. Bu yöntem, camsı geçiş sıcaklığının daraltılmasına yardımcı olur.

2.Doyma sıcaklığı numunenin camsı geçiş sıcaklığından daha düşük olduğunda numunenin genleşmesi, camsı yapının rijitliği ile engellenecektir. Doymuş numune, yüksek banyo (yağ) sıcaklığında camsı geçiş sıcaklığının üstündeki bir sıcaklığa ısıtılır. Bu yüksek sıcaklık köpüklenme sıcaklığıdır ve çekirdeklenme, sıcaklığın artması (ΔT) ve sıcaklık artış oranı ($\Delta T/\Delta t$) sebebiyle oluşur. Hangi çekirdeklenme tipi olursa olsun, çekirdeklerin büyümesi, polimerin camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıkta numunenin soğutulması ile engellenir. Şekil 2.5'te Batch prosesi gösterilmektedir.



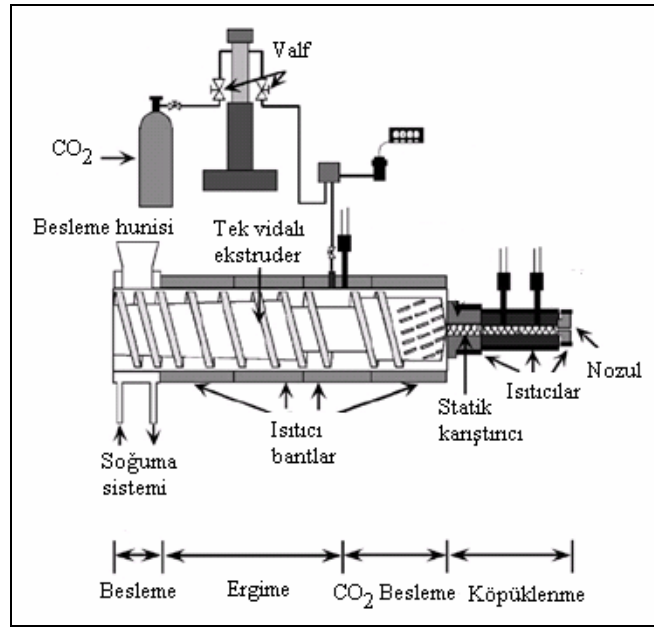
Şekil 2. 5 Tipik Batch işlemi

Bu yöntemin dezavantajı, doyma zamanının numune boyutuna bağlı olarak birkaç saatten birkaç güne kadar uzun sürmesidir. Bu sebeple az sayıda ürün elde edilir ve endüstriyel kullanıma uygun değildir. Bu durum ise maliyeti olumsuz yönde etkileyen bir sebeptir. Batch prosesinde hücre yoğunluğunu belirleyen en önemli faktörler; doyma zamanı , doyma basıncı, doyma sıcaklığı ve basınç azalım oranıdır [63], [64].

2.3.3 Ekstrüzyon Köpükleme Yöntemi

Batch işleminde uzun olan doyma zamanını kısaltmak için ekstrüzyon yöntemiyle köpük işlemi geliştirilmiştir. Ekstrüzyon yöntemi ile köpük malzeme üretim işlemi; plastikleştirme, polimer-gaz solüsyonunun oluşumu, hücre çekirdeklenmesi, hücre büyümesi ve hücre kararlılığı gibi aşamalardan meydana gelmektedir. Ekstrüzyon köpükleme yönteminde tek vidalı ekstruder, çift vidalı ekstruder ve iki ekstruderin birbirine bağlı olduğu, her ekstruderin de karıştırma ve soğumasının bağımsız olduğu

tandem tipi ekstruderler kullanılabilir [8]. Tipik ekstrüzyon köpükleme, polimer reçinesinin plastikleştirilmesi ile başlar. Ekstrüzyon kovanına köpükleyici gaz enjekte edilir ve homojen karışım elde edilinceye kadar polimer ile karıştırılır. Homojen karışım için, enjekte edilen gazın miktarı çözünübilirlik limitinde olmalıdır. Aksi takdirde üretim olumlu sonuç vermez. Ekstrüzyon kovanının artan sıcaklığı nedeniyle enjekte edilen gazın polimer matris içerisine çok yüksek oranda difüzyonu meydana gelir. Karışım daha sonra, ekstruderin başından kalıp çıkışına doğru basınç azalımı ile zorlanır. Çekirdeklenme, hızlı basınç azalım çekirdeklenme nozülünde meydana gelir ve çekirdeklenen kabarcıklar büyümeye devam eder. Çekirdeklenmenin sona ermesinden sonra, ürün şeklini ve köpük genişlemesini kontrol etmek için özel şekillendirilmiş kalıp kullanılır. Köpüklenmiş akışkan, nozulden serbestçe dışarı çıkar [8] . Şekil 2.6’da köpük ekstrüzyon makinasının çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 2. 6 Köpük ekstrüzyon makinası

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Malzeme

Bu çalışmada, özellikleri Çizelge 3.1’ de verilmiş olan polipropilen (56M10, Sabic) kullanılmıştır. Kimyasal köpük ajanı olarak da azodikarbonamid (Sigma Aldrich) seçilmiştir. Köpük ajanı enjeksiyonla kalıplamaya uygun ve ekzotermiktir. Polimer malzemenin kompozit yapımında iki farklı boyutta kalsit partikül (CaCO_3) ve nanokalsit (NC) 50 nm (Solvay Chemical) ve mikrokalsit (MC) $\sim 70 \mu\text{m}$ (Merck) kullanılmıştır. Halk arasında kireç taşı aragonit; tebeşir; mermer; inci; istiridye olarak bilinen bir tür kimyasal bileşiktir. Bu bileşik doğada en fazla eski kayalarda ve deniz kabuklarında bulunur. Kalsit, antiasitlerin bir üyesi olsada, fazlası biyolojik olarak zararlıdır. Diğer karbonat türleriyle hemen hemen aynı özellikleri taşır. Güçlü asitlerle karşılaştığında CO_2 açığa çıkarır.

Çizelge 3.1 Polipropilen Özellikleri

Özellik	Polipropilen
Yoğunluk (g/cm^3)	0,903
Elastiklik modülü (GPa)	1-2
Akış indeksi (g/10 dak)	6,2
Sertlik	68 (Shore D)
Kopmadaki uzama (%)	25

3.2 Çift Vidalı Ekstruder İle Malzeme Hazırlığı

Polipropilenin kalsit ile takviyelendirilmesi L / D oranı 20 (Rondol Microlab,İngiltere) olan bir çift vidalı ekstruder üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kalsitin ağırlıkça katkı oranı %1' dir. Ekstrüderdeki sıcaklık profili 170, 180, 160, 120 ve 75 °C şeklinde olup vida devri 125 dev/dk' dır. Ekstrüder ve bıçak üntesinden elde edilen kompozit granüller vakumlu fırında 100 °C'de 5 saat bekletilmiştir.

3.3 Köpük Enjeksiyon Kalıplama

Plastik enjeksiyon işlemi öncesinde polimer kompozit granüller ve köpük ajanının mekanik olarak birbirine takviyelendirilmesi sağlanmıştır. Daha sonrasında 40 tonluk plastik enjeksiyon makinasında farklı enjeksiyon kalıplama şartları altında çekme testi numuneleri eldesi gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon şartlarının köpük hücre oluşumuna etkisini incelemek amacıyla 20 °C ve 40 °C kalıp sıcaklığı, 220 °C ve 240 °C ergiyik sıcaklığı, 70 bar ve 90 bar enjeksiyon basıncı değerleri uygulanmıştır.

3.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Elde edilen kompozitlerin ısı özelliklerini elde etmek için DSC (Perkin Elmer) cihazında 4-5 mg ağırlığında hazırlanan numuneler ısı analiz testine tabi tutulmuştur. Sıcaklık aralığı 40 °C ile 180 °C arasında olup ısıtma ve soğutma hızı 10 °C/dak alınmıştır. Malzemelerin ısı geçmişini ortadan kaldırmak için çift çevrim uygulanmıştır. Her çevrim arası ve ısıtma ile soğutma arası 5 dakika beklenmiştir. Soğutma işlemi azot gazı ile gerçekleştirilmiştir. Testin sonunda hazırlanan kompozitlerin ergime (T_m , °C), kristalleşme sıcaklıkları (T_c , °C) ve kristalleşme oranları (X_c , %) elde edilmiştir.

3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Kabuk tabakası kalınlığı ve ortalama hücre çapı gibi morfolojik özellikler SEM görüntüleri ile tespit edilmiştir. SEM görüntülerinin incelenebilmesi için kırılma yüzeylerinin eldesi kırma testleri ile elde edildi. Numunelerin iletken olmaması nedeniyle kaplama cihazında (SC7620, Quorum) altın-paladyum alaşımına homojen bir şekilde kaplanıp ($\sim 150 \text{ Å}$) görüntüler alındı. Köpüklerin ortalama hücre çapı ve kabuk

tabaka kalınlığı taramalı elektro mikroskopunda (Evo LS10, Zeiss) ve buna bağlı olarak çalışan arayüz görüntü analiz programı ile ImageJ programı kullanılarak hesaplanmıştır.

3.6 Mekanik Deneyler

Malzemelerin ekme testi için ASTM D 638 standartına uygun olarak 25 kN kapasiteli (5982, Instron) bir çekme test cihazı kullanılmıştır. Çekme hızı 25 mm/dk olarak seçilmiştir. Üretilen köpüklerin gerilme özellikleri incelenmiştir. Şekil 3.1 gerçekleştirilen çekme testini göstermektedir. Tekrarlı testler uygulanarak ortalamaları alınmıştır.



Şekil 3. 1 ekme testi uygulaması

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Üretilen köpüklerin 2 ana grup altında sınıflandırılmasına ve yapılan incelemeler için bu grupların dikkate alınmasına karar verilmiştir :

Enjeksiyon koşullarına bağlı incelemeler ve partikül katkısına bağlı incelemeler ile köpük yapısı ve mekanik özellikleri araştırılmıştır.

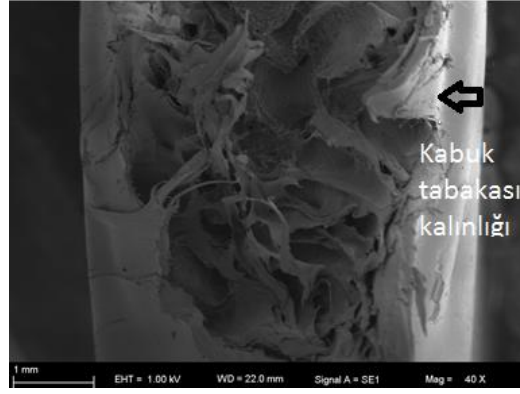
4.1 Enjeksiyon Koşullarına Bağlı İncelemeler

Ağırlıkça %1 oranında azodikarbonamid ile 3 farklı enjeksiyon koşulunda polimer köpük üretimi Çizelge 4.1 'de gösterilen şartlarda gerçekleştirilmiştir.

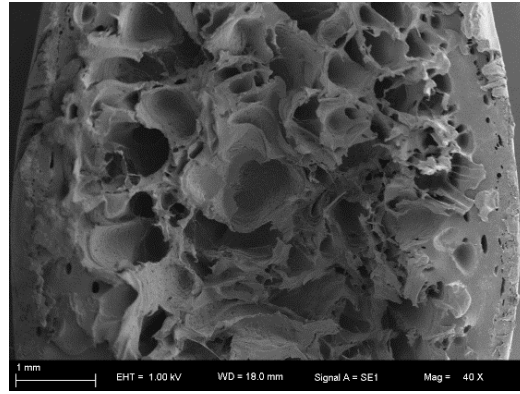
Çizelge 4. 1 Enjeksiyon şartlarına bağlı polipropilen köpük eldesi

Numuneler	Kalıp Sıcaklığı (°C)	Enjeksiyon Basıncı (Bar)	Ergime Sıcaklığı (°C)
F1_AC_1%	20	70	220
F2_AC_1%	40	90	220
F3_AC_1%	40	70	240

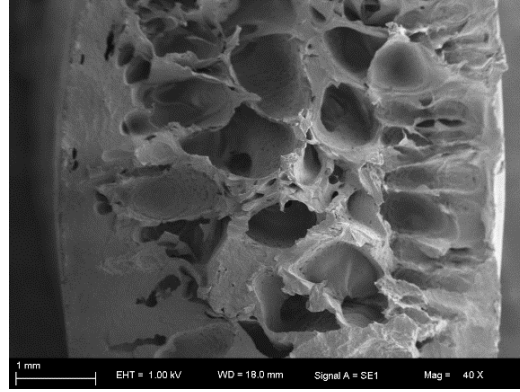
Tüm numunelerdeki %1 ibaresi ağırlıkça kullanılan azodikarbonamid oranını göstermektedir. Enjeksiyon koşullarına bağlı köpük oluşumunu gösteren SEM görüntüleri Şekil 4.1 – 4.3 'te verilmiştir.



Şekil 4. 1 20°C kalıp sıcaklığı, 70 bar enjeksiyon basıncı ve 220 °C ergime sıcaklığı ile hazırlanan F1_AC_1% numunesi



Şekil 4. 2 40°C kalıp sıcaklığı, 90 bar enjeksiyon basıncı ve 220 °C ergime sıcaklığı ile hazırlanan F2_AC_1% numunesi



Şekil 4. 3 40°C kalıp sıcaklığı, 70 bar enjeksiyon basıncı ve 240 °C ergime sıcaklığı ile hazırlanan F3_AC_1% numunesi

Sabit enjeksiyon şartlarının tespiti için uygulanmış olan bir diğer test de mikroyapı incelemesidir. SEM görüntülerinden elde edilen kabuk tabaka kalınlığı ve ortalama hücre çapı ile enjeksiyon köpük kalıplama sonrası ölçülen ağırlık kaybı karşılaştırması Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 2 Enjeksiyon şartlarına bağlı köpük malzemelerin genel özellikleri

Numuneler	Ağırlık (gr)	Ağırlık Kaybı (%)	Kabuk Tabakası Kalınlığı (μm)	Ortalama Hücre Çapı (μm)
Yalın PP	7,11	-	-	-
F1_AC_1%	7,02	1,2	999,42	380,00
F2_AC_1%	6,45	9,3	386,90	682,15
F3_AC_1%	6,43	9,5	496,67	821,48

Ağırlıklar hassas terazi kullanılarak ölçülmüştür. Ağırlık kaybı için (4.1) eşitliği yalın PP numunesi ile üretilen polimer köpüklerin karşılaştırılması metoduyla kullanılmıştır.

$$(PP_0 - PP_x / PP_0) \times 100 \quad (4.1)$$

Burada PP_0 yalın polipropilen numunesini PP_x ise köpüklenmiş polipropilen numunesini ifade etmektedir.

Kalıp sıcaklığının 20 °C'den 40 °C'ye yükselmesinin köpük hücre dağılımını arttırdığı ve daha ince kabuk tabakası sağladığı görülmüştür (Şekil 4.1 ve 4.2, Çizelge 4.2). Bunun sebebi, kalıp sıcaklığı arttığında, malzemenin kalıp içindeki soğuma hızı yavaşlamıştır. Ayrıca, malzeme kalıba enjekte edildiğinde, 20 °C ye göre daha sıcak bir kalıp yüzeyine temas ettiği için, numunelerin yüzeylerinde ani katılaşmış bölge oluşmamış, aksine yüzey bölgesine yakın bölgelerde köpük hücre oluşumu görülmüştür (Şekil 4.2). Literatürdekine benzer şekilde enjeksiyon basıncındaki değişimin ise hücre dağılımına çok fazla etkili olmadığı görülmüştür [65]. Ergime sıcaklığını 220 °C' den 240 °C'ye arttırmak malzemenin kalıp içindeki soğuma hızını düşürmüş ve hücre çaplarının büyümesine neden olmuştur. Kalıp sıcaklığını 20 °C'den 40 °C'ye arttırmak ortalama hücre çapı değerlerini yükseltmiştir. Enjeksiyon basıncı ve kalıp sıcaklığı arasında ortalama hücre çapı değerleri için bir bağıntı kurulabilmektedir. Her iki değeri arttırdığımızda ortalama hücre çapının büyüdüğü gözlenmiştir. Büyük hücre çapı, malzemenin mekanik dayanımında ani düşümlere neden olabileceği için tercih edilmemektedir [13].

Çizelge 4.2 ' de verilen ağırlık kayıplarındaki artışa bakılacak olunursa köpük içerisindeki hücre sayısı ve ortalama hücre çapının artmasıyla matris içerisinde tutulan hava miktarı

artmış, bu da ağırlık kaybını arttırmıştır. Elde edilen sonuçlara göre artan ergime ve kalıp sıcaklıkları ile ağırlık kaybının arttığı gözlemlenmiştir.

F2_AC_1% numunesi (düşük kalıp sıcaklığı altında basılan) diğer iki numuneye göre daha kalın bir kabuk tabaka kalınlığı göstermiş ancak hücre dağılımları ve köpüklü yapılardan beklenen ağırlık kaybı (hafiflik) dikkate alındığında F3_AC_1% numunesinin (40 °C kalıp sıcaklığı, 240 °C ergiyik sıcaklığı ve 70 bar enjeksiyon basıncı) basılmış olduğu enjeksiyon şartları sonraki deneyler için sabit şart olarak kabul edilmiştir.

4.2 Partikül Katkısına Bağlı İncelemeler

İdeal köpük yapıya ağırlıkça %1 azodikarbonamid köpük ajanı ile ağırlıkça %1 nano kalsit ve mikro kalsit ekleyerek polimer kompozit köpük elde edilmiştir. Enjeksiyon şartları ortak koşulda sabittir. Çizelge 4.3'te polimer kompozit köpükler listelenmiştir.

Çizelge 4. 3 Kalsit içeren polipropilen köpükler

Numuneler	CaCO ₃ oranı (% ağırlıkça)	AC Oranı
F3_AC_1%_NC_1%	Nano %1	%1
F3_AC_1%_MC_1%	Mikro %1	%1

Numuneler 40°C kalıp sıcaklığı, 70 bar enjeksiyon basıncı ve 240°C ergime sıcaklığında elde edilmiş olup ağırlıkça azodikarbonamid ve kalsit oranı yüzde ile; partikül boyutu ise NC ve MC olarak kodlamada gösterilmiştir.

SEM görüntülerinin alınmasından önce DSC testine alınan numunelerle ilgili değerler Çizelge 4.4'te verilmiştir.

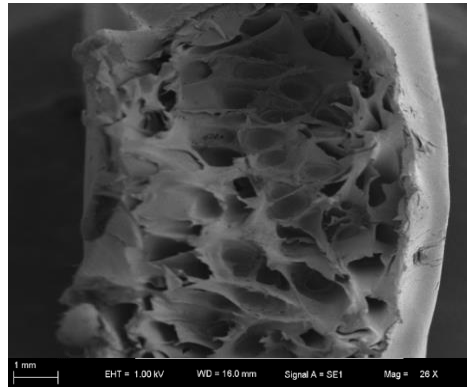
Çizelge 4. 4 Polipropilen esaslı numunelerin ısı özellikleri

No	Malzeme	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)
1	Yalın PP	166,30	124,90	40,90
2	F3_AC_1%_NC_1%	166,70	123,90	40,33
3	F3_AC_1%_MC_1%	167,40	126,40	39,50

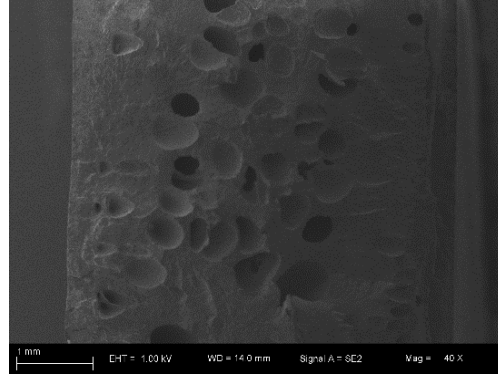
40 °C ile 180 °C arası yapılan DSC testleri sonucunda kompozitlerin ergime sıcaklıkları (T_m , °C), kristalleşme sıcaklıkları (T_c , °C) ve kristalleşme oranları (X_c , %) elde edilmiştir. Kristalleşme oranı hesaplanırken polipropilenin %100 kristal fazının entalpisi 209 J/g kabul edilmiştir [66].

Çizelge 4.4'teki sonuçlara göre polipropilen matrisli kompozitlerin ergime sıcaklıkları bünyede yer alan nano ve mikro partikülle çok fazla değişmemiştir. Yalın polipropilen 166,30 °C değerinde ergime sıcaklığı verirken, takviyeli polipropilen kompozitlerin ergime sıcaklıkları 166 °C ile 167 °C arasında değişim göstermiştir. Ergime sıcaklığında görülen bu küçük değişimler, polipropilenin ısı kararlılığını koruyabildiğini göstermektedir. Kristalleşme sıcaklığında nano takviye eklendiğinde, polipropilenin 1,5 °C kadar daha yüksek sıcaklıkta kristalleşmeye başladığı görülmüş; fakat elde edilen kristalleşme oranında belirgin bir değişim görülmemiştir. Öte yandan mikro boyutta partikül eklendiğinde, hem kristalleşme oranında hem de kristalleşme sıcaklığında düşüş görülmüştür. Bu durum, mikro partiküllerin muhtemel topaklaşmasından kaynaklanmıştır. Numunelerin DSC grafikleri Ek-A'da verilmiştir.

Şekil 4.4 - 4.5' de bu iki polimer köpük kompozitin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4. 4 %1 nano kalsit ve %1 azodikarbonamid içeren F3_AC_1%_NC_1% numunesi



Şekil 4. 5 %1 mikro kalsit ve %1 azodikarbonamid içeren F3_AC_1%_MC_1% numunesi

SEM görüntülerinden elde edilen kabuk tabaka kalınlığı ve ortalama hücre çapı ile enjeksiyon köpük kalıplama sonrası ölçülen ağırlık kaybı karşılaştırması Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 4. 5 Partikül katkısına bağlı köpük malzemelerin genel özellikleri

Numuneler	Ağırlık (gr)	Ağırlık Kaybı (%)	Kabuk Tabakası Kalınlığı (µm)	Ortalama Hücre Çapı (µm)
F3_AC_1%_NC_1%	5,64	20,7	45,35	371,36
F3_AC_1%_MC_1%	6,52	8,3	245,69	452,74

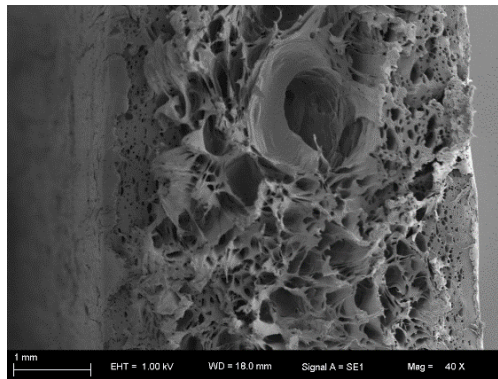
Nano partiküller, mikro partiküller ile kıyaslandığında, köpük hücre oluşumu için çekirdek ajanı gibi davrandığı görülmektedir. Benzer şekilde nano kalsit, ağırlık kaybı ve kabuk tabakası kalınlığı dikkate alındığında, mikrokalsitten daha iyi sonuçlar vermiştir (Çizelge 4.5). Daha iyi hücre dağılımı ve düşük ortalama hücre çapı nano kalsit ilavesi ile sağlanmıştır. Nano kalsit ilavesi ise ağırlık kaybını arttırmış, kabuk tabaka kalınlığını azaltmış ve ortalama hücre çapını küçültmüştür. Tüm bu bilgilerden yola çıkarak mikro kalsitin uygun bir partikül olmadığı gözlemlenmiştir. Köpük yapı oluşumunda nano partiküllerin, mikro partiküllerden daha başarılı olmasının sebebi; nano partiküllerin hücreleşmeyi kolaylaştırıp matris içinde mikro partikülere göre daha iyi dağılmasıdır. Mikro partiküller ise topaklaşma eğilimi göstermiş ve köpük hücre oluşumuna katkı sağlayamamıştır [21], [32].

Azodikarbonamid köpük ajanının sabit enjeksiyon koşullarında farklı oranlarda kullanımı numunelerin zamanla renk değişimine neden olmuştur. Şekil 4.6'da bu durum

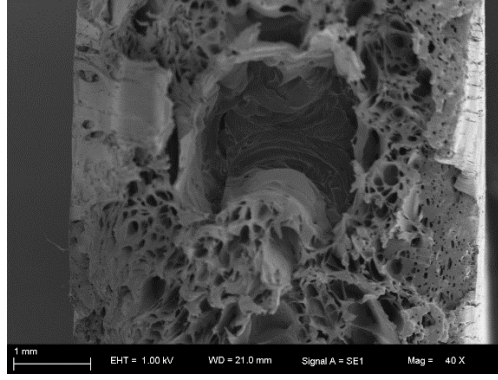
karşılaştırılmaktadır. Sabit enjeksiyon şartında %3 azodikarbonamid kullanımı F3_AC_3% ile, %5 azodikarbonamid kullanımı F3_AC_5% ile gösterilmiştir. Azodikarbonamid oranı ne kadar fazla ise zamanla numunenin daha çok karardığı görülmüştür. Nanokalsit ve mikrokalsit katkılı numuneler ilk üretildiği gibi kalmış; azodikarbonamid oranı bu numunelere verdiği renkte diğer numunelerdeki gibi bir değişikliğe neden olmamıştır. Şekil 4.7 ve 4.8’de %3 ve %5 azodikarbonamid ilaveli polimer köpüklerin SEM görüntüleri verilmiştir. Köpükleştirici oranı arttıkça hücre yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 6 AC oranına bağlı numunelerdeki renk değişimi



Şekil 4. 7 Ağırlıkça %3 azodikarbonamid ilaveli F3_AC_3% numunesi



Şekil 4. 8 Ağırlıkça %5 azodikarbonamid ilaveli F3_AC_5% numunesi

4.3 Çekme Testi

Çekme testi için elde edilen her malzemeden 3 adet numune teste tabi tutulmuş ve sonuçların ortalaması alınmıştır. Çekme deneyi ile maksimum çekme gerilmesi, elastiklik modülü ve maksimum uzaması değerleri elde edilmiştir. Çekme deneyi oda sıcaklığında gerçekleştirilip, çekme hızı 25 mm/dk olarak ayarlanmıştır. Çizelge 4.5'te çekme deneylerinin sonuçları verilmiştir.

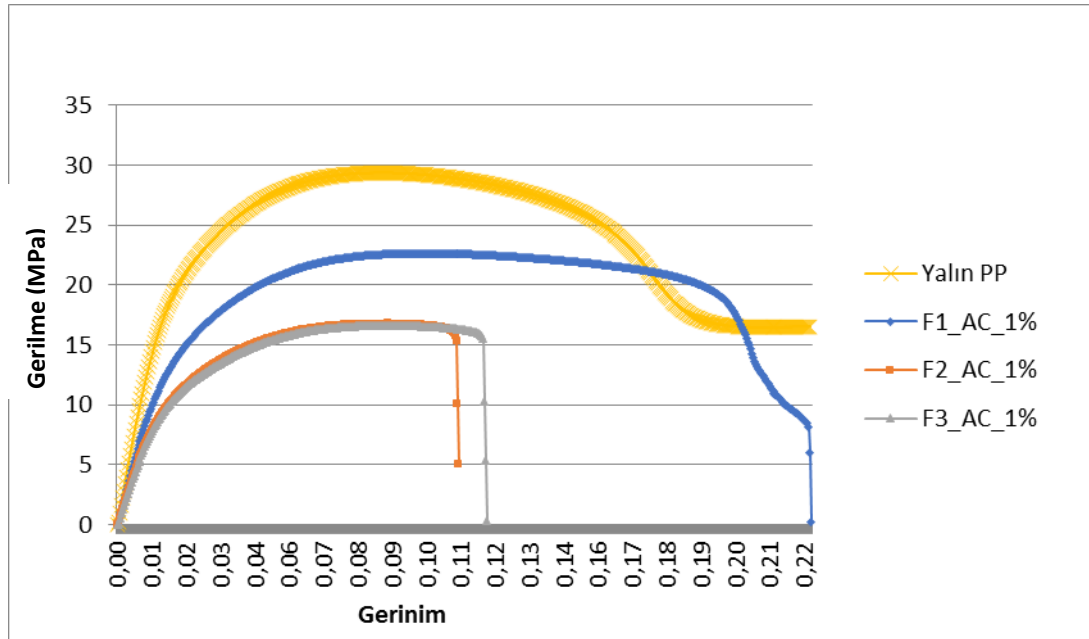
Çizelge 4. 6 PP esaslı köpük numunelerin mekanik özellikleri

Numuneler	Maksimum Çekme Gerilmesi (MPa)	Elastiklik Modülü (MPa)	Maksimum Uzama (mm)
Yalın PP	29,96	1201,87	>%50 ¹
F1_AC_1%	22,66	738,40	23,12
F2_AC_1%	16,76	613,59	12,19
F3_AC_1%	16,62	611,91	13,00
F3_AC_1%_NC_1%	24,18	1116,24	20,53
F3_AC_1%_MC_1%	24,65	1031,34	12,26

¹ >%50 ifadesi polipropilen çekme numunesinin mevcut boyunun yüzde ellisinden fazla uzadığını ifade etmektedir.

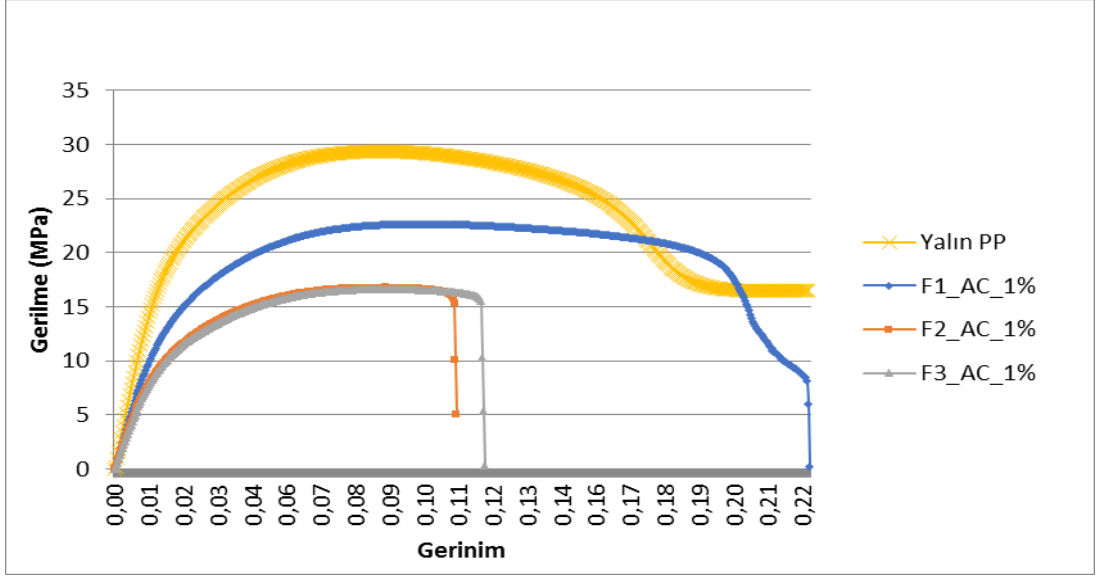
Çizelge 4.6' da yer alan değerler incelendiğinde ve Çizelge 4.2 ve 4.5'te verilen değerlere bakıldığında, malzemenin hafif olması da dikkate alınarak, nano takviyeli köpük yapıların daha başarılı olduğu gözlemlenmiştir.

Numunelerin çekme eğrileri Şekil 4.9 ve 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4. 9 Enjeksiyon koşullarına bağlı çekme testi eğrileri

Şekil 4.9’ da enjeksiyon şartlarına bağlı köpük yapıların mekanik özellikleri incelenmiştir. Numuneler; F1 (20°C kalıp sıcaklığı, 70 bar enjeksiyon basıncı ve 220 °C ergime sıcaklığı), F2 (40°C kalıp sıcaklığı, 90 bar enjeksiyon basıncı ve 220 °C ergime sıcaklığı) ve F3 (40°C kalıp sıcaklığı, 70 bar enjeksiyon basıncı ve 240 °C ergime sıcaklığı) olmaktadır. Azodikarbonamid oranı %1’ dir ve sabittir. F1 numunesinin çekme eğrisi dikkate alındığında, hem uzamasının hem de gerilme değerinin diğer iki polimer köpük malzemeye göre yüksek değerlerde olduğu, yalın polipropilene benzer özellikte bir davranış sergilediği tespit edilmiştir. Bunun sebebi, soğuk kalıpta şekillendirilen numunenin, yüzey tabakasının hızlı bir şekilde soğumasından ötürü, köpük hücre oluşumuna imkan vermemesidir. Ancak, F2 ve F3 numuneleri incelendiğinde, mekanik davranışlarının benzer olduğu, F3’ ün uzama kabiliyetinin yaklaşık %1 daha fazla bir farkla F2’ den arttığı gözlemlenmiştir. En etkili ve köpük oluşumunu destekleyen parametrenin kalıp sıcaklığı ve daha sonrasında ergiyik sıcaklığı olduğu saptanmış, enjeksiyon basıncının çok fazla etkili olmadığı görülmüştür [13].



Şekil 4.10 Partikül katkısına göre çekme eğrileri özellikleri

Şekil 4.10'da verilen sabit enjeksiyon şartında üretilmiş iki polimer kompozit köpük numunesi için kısaca NC1 (%1 azodikarbonamid ve %1 nano kalsit takviyeli) ve MC1 (%1 azodikarbonamid ve %1 mikrokalsit takviyeli) denilebilir. NC1 numunesinin çekme eğrisi dikkate alındığında, uzama değerinin MC1'e göre yaklaşık %40 yüksek; çekme gerilmesi değerinin ise yaklaşık %2 düşük kaldığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar genel olarak incelendiğinde, polimer kompozitin özelliklerinin geliştirilmesi yönünden, nano takviyesinin daha başarılı olduğu görülmüştür. Mikro kalsit, nano partiküller gibi köpük hücre ajanı olarak davranmamıştır. Dolayısıyla, köpük hücrelerin oluşumunu desteklemek yerine, engelleyici olarak davranmıştır. Bu durumu Şekil 4.8' de verilmiş olan SEM görüntüsü de doğrulamaktadır. Şekil 4.5' te de görülebileceği gibi, mikro kalsit takviyeli malzemedeki köpük yoğunluğu oldukça azdır bundan ötürü de köpük yapılı bir polimerden ziyade, köpükleştirilmemiş polimere yakın bir morfolojik yapı vermiştir. Ancak, bünyesinde var olan mikro partiküller, malzemenin çekme dayanımını diğer köpük yapılarına göre belirli oranda arttırmıştır. Nano partikül içeren polipropilen kompozit köpük ise hem çekme dayanımı, hem uzama hem de Çizelge 4.2' de verilen hafiflik değerleri dikkate alındığında, malzemenin özelliklerinin geliştirildiği görülmüştür. Mikro partikül takviyesine göre kıyaslandığında, uzama %40 ve hafiflik %15 artarken, çekme dayanımı ise sadece %2 azalmıştır.

Köpük ajanının ağırlıkça %1'den %3 ve %5 'e çıkarılması ile malzemelerin renk değişiminin

değişmesi ve malzeme bozunması görülmüştür. Bu sebeple, köpükleştirici ajan miktarına göre mekanik özellikler incelenmemiştir. Ancak önceki çalışmalardan bilindiği gibi, köpük ajanının artması ile yapıdaki köpük hücrelerinin yoğunluğunu artmakta ve mekanik özellikler düşmektedir [67], [68].

SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, polipropilen köpüğü ve polipropilen kompozit köpüğün özelliklerinin geliştirilmesinde hem enjeksiyon şartları, hem köpükleştirici ajan katkı oranı, hem de partikül katkısı dikkate alınmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Kimyasal köpükleştirici kullanılarak gerçekleştirilen köpük enjeksiyon kalıplamada, polipropilen köpük malzeme için kalıp sıcaklığı ve ergime sıcaklığının artırılması, köpük hücre dağılımını geliştirmiştir. Bununla birlikte, enjeksiyon basıncının arttırılması ciddi bir avantaj sağlamamıştır.

Hazırlanan mikro ve nano kalsit takviyeli polipropilen kompozitlerin ergime sıcaklıkları belirgin bir değişim göstermemiştir. Elde edilen DSC analizine göre, yalın polipropilen 166,30 °C değerinde ergime sıcaklığı verirken, takviyeli polipropilen kompozit köpüklerin ergime sıcaklıkları 166 °C ile 167 °C arasında değişim göstermiştir. Ergime sıcaklığında görülen bu küçük değişimler, polipropilenin ısı özelliklerini koruyabildiğini göstermektedir.

Nano kalsit ilavesi kompozit köpük yapısının sünekliğini ve tokluğunu arttırmış, kompozit köpük yapıdaki ortalama hücre çapını azaltmıştır. Homojen hücre dağılımına göre, en iyi hücre çapı ve kabuk tabakası kalınlığı, %1 nano kalsit içeren sabit enjeksiyon şartında üretilmiş ağırlıkça %1 azodikarbonamid ilaveli numune ile elde edilmiştir.

Malzemeye kazandırılan hafiflikler göz önüne alındığında, köpük polipropilen %4,8 hafiflerken, %1 nano kalsit katkılı polipropilen köpük %20,7 ve %1 mikro kalsit katkılı polipropilen köpük ise %8,3 hafifletmiştir.

Mekanik özellikler yönünden kıyaslandığında ise polipropilen, köpük yapıya sahip olduğunda (enjeksiyon koşullarına göre sabit şart), çekme dayanımında yaklaşık olarak % 44 oranında azalma görülmüştür. Ancak, yapının köpük olmasından ötürü bu azalma beklenen bir durumdur. Polipropilen köpük, nano kalsit takviyesi ile kompozit köpük olduğunda, çekme dayanımı %45 artış göstermiş, aynı şekilde elastiklik modülü de %82 kadar artmıştır. Uzun zamanda da ciddi oranda artış gözlemlenmiştir. Dolayısıyla ile, polipropilenin köpüklü yapıya sahip olduğunda kaybetmiş olduğu mekanik özellikler, nano partikül katkısı ile geliştirilmiştir. Kalsit , nano boyut yerine mikro boyutta olduğunda çekme dayanımında çok büyük bir değişim görülmemişken, elastiklik modülünde ve uzamasında azalma gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, elde edilen sonuçlar hem hafiflik hem de mekanik özelliklerdeki iyileşme göz önüne alındığında, mikro kalsitin, polipropilen için uygulanan enjeksiyon koşulları altında nano kalsit kadar uygun bir partikül katkısı olmadığı görülmüştür.

Gelecek çalışmalara öneri olarak farklı tipte, boyutta ve oranlarda nano partikül kullanılması tavsiye edilebilir. Özellikle mekanik özelliklerin dışında, polimerlerin yanmazlık, su geçirmezlik, elektrik ve biyolojik gibi özelliklerin de geliştirilebilmesi için amaca yönelik farklı nano partiküllerin denenmesi etkili olacaktır. Köpük polimer üretimi için bu çalışma kapsamında uygulanan kimyasal köpükletirmeme yönteminin dışında, fiziksel köpükletirme yöntemlerinden biri olan Mucell teknolojisinin kompozit köpüklerin eldesinde etkili olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Andrzej K. B ve Omar F., (2006). "Microcellular Injection Molded Wood Fiber–PP Composites: Part I –Effect of Chemical Foaming Agent Content on Cell Morphology and Physico-mechanical Properties", *Journal of Cellular Plastics*, 42: 63–76 .
- [2] Saçaklı, M., *PolimerTeknolojisi*, (1996). Gazi Kitabevi, ISBN 975–8895–82–6, Ankara.
- [3] James Lee L., Changchun Z., Xia C., Xiangming H., Jiong S. ve Guojun X., (2005). "Polymer Nanocomposite Foams", *Composites Science and Technology* 65: 2344–2363.
- [4] Djalma Batista D. ve Leonardo Gondim de Andrade e Silva., (2007). "Polyethylene Foams Cross-Linked by Electron Beam", *Radiation Physics and Chemistry*, 76(11-12): 1696-1697.
- [5] Chul B. P. ve Lewis K. C., (1997). "A Study of Cell Nucleation in the Extrusion of Polypropylene Foams", *Polymer Engineering and Science*, 37(1): 1–10.
- [6] Remon Pop I., (1999). "Processing of Fine-Cell Polypropylene Foams in Compounding-Based Rotational Foam Molding", Degree of Master of Applied Science, Department of Mechanical and Industrial Engineering University of Toronto.
- [7] Adam N., (2006). A Study of Direct Gas Injection Foam Extrusion of Polyolefins for A Wire Coating Application, Degree of Master of Science, University of Massachusetts Lowell.
- [8] Chang-Dong Patrick L., (2006). Extrusion Processing of Low-Bulk Density, Microcellular, Open-Cell Thermoplastic Foams, Degree of Doctor of Philosophy, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto.
- [9] Demir, H., Sipahioglu, M., Balköse, D. ve Ülkü, S., (2008). "Effect of Additives on Flexible PVC Foam Formation", *Journal of Materials Processing Technology*, 195(1-3): 144-153.

- [10] Wentao Z., Jian Y., Lichuan W., Weiming M. ve Jiasong H., (2006). "Heterogeneous Nucleation Uniformizing Cell Size Distribution in Microcellular Nanocomposites Foams", *Polymer*, 47: 7580-7589.
- [11] Zhi-Mei X., Xiu-Lei J., Tao L., Guo-Hua H., Ling Z., Zhong-Nan Z. ve Wei-Kang Y., (2007). "Foaming of Polypropylene with Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Supercritical Fluids*, 41: 299–310.
- [12] Xue C., Marie-Claude H. ve Pierre J. C. (2004). "Rheological Properties of Injection Molded LDPE and mPE Foams", *Polymer Engineering and Science*, 44(11): 2158–2164 .
- [13] Guo M. C., Heuzey M. C. ve Carreau P.J., (2007). "Cell Structure and Dynamic Properties of Injection Molded Polypropylene Foams", *Polymer Engineering and Science*, 47(7): 1070–1081.
- [14] Bledzki A. K. ve Faruk O., (2005). "Effects of the Chemical Foaming Agents, Injection Parameters, and Melt-Flow Index on the Microstructure and Mechanical Properties of Microcellular Injection Molded Wood-Fiber/Polypropylene Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 97: 1090–1096.
- [15] Xue C., Marie-Claude H. ve Pierre J. C., (2004). "Rheological properties of injection molded LDPE and mPE Foams", *Polymer Engineering and Science*, 44(11): 2158–2164.
- [16] Ahmadi A. A. ve Hornsby, P. R., (1985). *Plastics and Rubber Processing and Application*, Rubicon, New Jersey.
- [17] Najib N. N., Ariff Z. M., Manan N. A., Bakar A. A. ve Sipaut C. S., (2009). "Effect of Blowing Agent Concentration on Cell Morphology and Impact Properties of Natural Rubber Foam", *Journal of Physical Science*, 20(1): 13–25.
- [18] Hayashi H., Mori T., Okamoto M., Yamasaki S. ve Hayami H., (2010). "Polyethylene Ionomer-Based Nano-Composite Foams Prepared by a Batch Process and Mucell Injection Molding", *Materials Science and Engineering*, 30: 62- 70.
- [19] Colton J. S., (1989). "The Nucleation of Microcellular Foams in Semi Crystalline Thermoplastics", *Materials & Manufacturing Processes*, 4: 253.
- [20] Alteepping J. ve Nebe J. P., (1990). *Production of Low Density Polypropylene Foam*, US. Patent 4(940): 736.
- [21] Chandra, A., Gong, S., Yuan, M. ve Turng, L. S., (2005). "Microstructure and Crystallography in Microcellular Injection-Molded Polyamide-6 Nanocomposite and Neat Resin", *Polymer Engineering and Science*, 3: 52-61.
- [22] Antunes M, Velasco JI ve Haurie L., (2011). "Characterization of Highly Filled Magnesium Hydroxide-polypropylene Composite Foams", *J Cell Plast*, 47(1): 17-30.
- [23] Demir H, Sipahioğlu M, Balköse D. Ve Ülkü S., (2008). "Effects of Additives on Flexible PVC Foam Formation", *J Mater Process Technology*; 195(1-3): 144-53.

- [24] Matuana L. M., Park C. B. ve Balatinez J. J., (1997). "Processing and Cell Morphology Relationships for Microcellular Foamed PVC/wood-fiber Composites", *Polymer Engineering Science*, 37: 1137-48.
- [25] Vahid S., Amir A. ve Chul B. P., (2016). "Modeling of the Fiber Orientation in Polymer/Fiber Composite Foams", *SPE ANTEC*, Indianapolis, 1847-1851.
- [26] Pilla S., Kramschuster A., Lee J., Clemons C., Gong S. ve Tumb L. S., (2010). "Microcellular Processing of Composites, *J. Mater Science*, 45: 2732-2746.
- [27] Ema Y., Ikeya M. ve Okamoto M., (2006). "Foam Processing and Cellular Structure of Polylactide-Based Nanocomposites", *Polymer*, 47: 5330-59.
- [28] Hwang S., Hsu P., Yeh J., Hu C. ve Chang K., (2009). "Effect of Organoclay on the Mechanical/Thermal Properties of Microcellular Injection Molded Polystyrene-Clay Nanocomposites", *International Communication in Heat and Mass Transfer*, 36: 799-805.
- [29] Hwang S., Liu S., Hsu P., Yeh J., Yang J., Chu S. ve Chang K., (2011). "Effect of Organoclay and Preparation Methods on the Mechanical/Thermal Properties of Microcellular Injection Molded Polyamide 6-Clay Nanocomposites", *International Communication in Heat and Mass Transfer*, 38: 1219-1225.
- [30] Antunes M. ve Velasco J. I., (2014). "Multifunctional Polymer Foams with Carbon Nanoparticles", *Progress in Polymer Science*, 9(3): 486-509.
- [31] Petchwattana N. ve Covavisaruch S., (2011). "Influences of Modified Chemical Blowing Agents on Foaming of Wood Plastic Composites Prepared From Poly(Vinyl Chloride) and Rice Hull", *Advanced Material Research*, 307: 869-873.
- [32] Hwang S. ve Hsu P., (2013). "Effects of Silica Particle Size on the Structure and Properties of Polypropylene/Silica Composites Foam", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19: 1377-1383.
- [33] Kuang T., Chen F., Chang L., Zhao Y., Fu D., Gong X. ve Peng X., (2017). "Facile Preparations of Open-Cellular Porous Poly(L-Lactid Acid) Scaffold by Supercritical Carbon Dioxide Foaming for Potential Tissue Engineering Application", *Chemical Engineering Journal*, 307: 1017-1025.
- [34] Hoppe A. ve Boccaccini A. R., (2014). *Bioactive Glass Foams for Tissue Engineering Applications Multifunctional Polymer Foams with Carbon Nanoparticles*, Woodhead Publishing, 3192: 191-212.
- [35] Mallick K. K. ve Winnett J., (2014). *3D Bioceramic Foams for Bone Tissue Engineering Bone Substitute Materials*, Woodhead Publishing, 118-141.

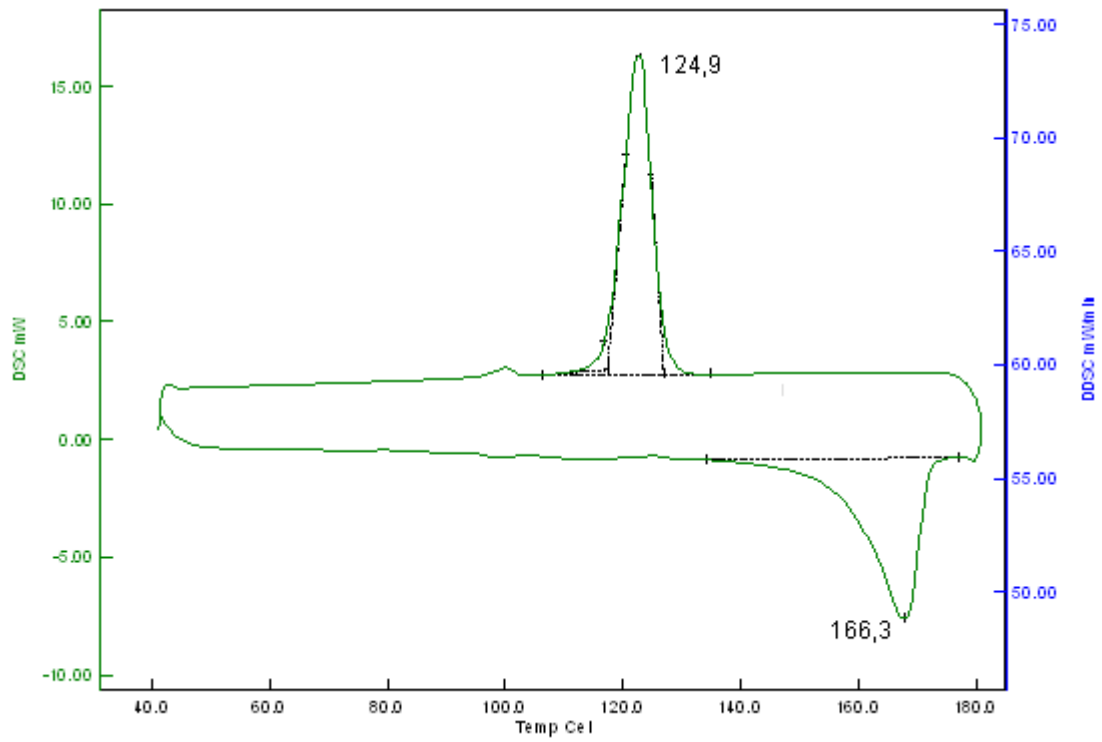
- [36] Mohammadi M. S., Bureau M. N. ve Nazhat S. N., (2014). Polylactid Acid (PLA) Biomedical Foams for Tissue Engineering, Biomedical Foams for Tissue Engineering Applications, Woodhead Publishing, 313-334.
- [37] Xiangmin H., Changchun Z., James L., Kurt W. K. ve David L. T., (2003). "Extrusion of Polystyrene Nanocomposite Foams With Supercritical CO₂", Polymer Engineering and Science, 43(6): 1261-127.
- [38] Jiong S. M. S., (2006). Application of Nanoparticles in Polymeric Foams, Degree of Doctor of Philosophy, Graduate School of the Ohio State University.
- [39] Sauceau M., Nikitine C., Rodier E. Ve Fages J., (2008), "Effect of Supercritical Carbon Dioxide on Polystyrene Extrusion", Journal of Supercritical Fluids, 43: 23-29.
- [40] Jennifer M., (2006). "Costs Saving Opportunities Push Foaming Agents Forward", Plastics Additives & Compounding, 22-25 September 2006, Las Vegas.
- [41] Donglai X., (2005). The Role of Die Shape for Promoting Large Volume Expansion Ratios of the Extruded Foams, Degree of Doctor of Philosophy, Department of Mechanical and Industrial Engineering University of Toronto.
- [42] Jacobs L. J. M., Danen K. C. H., Kemmere M. F. ve Keurentjes J. T. F., (2007). "A Parametric Study into the Morphology of Polystyrene-co-methyl Methacrylate Foams Using Supercritical Carbon Dioxide as A Blowing Agent", Polymer, 48: 3771-3780
- [43] Greco A., Maffezzoli A. ve Manni O., (2005). "Development of Polymeric Foams From Recycled Polyethylene and Recycled Gypsum", Polymer Degradation and Stability, 90: 256-263.
- [44] Andreas N. J. S. ve Volker A., (2007). "Controlling Morphology of Injection Molded Structural Foams by Mold Design and Processing Parameters", Journal of Cellular Plastics, 43: 313-330.
- [45] Everitt S. L., Harlen O. G. ve Wilson H. J., (2006). "Competition and Interaction of Polydisperse Bubbles in Polymer Foams", Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 137: 60-71.
- [46] Egger P., Fischer M., Kirschling H. ve Bledzki A., (2005). "Series Fixed Versatility in MuCell Injection Molding A Status Report for Practice Part 1", Plastics 95(12): 66-70.
- [47] Michaeli W. ve Cramer A., (2009). "Better Surface in Foam Injection Molding", Plastics, 96(12): 21-27.
- [48] Semerdjiev S., Piperov N. Ve Popov N. M., (1974). "The Gas Pressure Casting Process for Producing Thermoplastic Structural Foam", Plastics, 64(1): 13-15.
- [49] Bledzki A. K., Kirschling H., Steinbichler G. ve Egger P., (2005). "Microcellular Moulding with Gas Counter Pressure", 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig.

- [50] Bledzki A. K., Kirschling H., Steinbichler G. ve Egger P., (2004) "Microcellular Moulding with Gas Counter Pressure Using Physical Blowing Agent", Cellular Metals and Polymers, 10-19.06.2004, Fürth.
- [51] Florez Sastre L., (2009). "Influence of Foam Morphology on the Mechanical Properties of Plastic Structural Defects Dissertation", Plastics, 96(12): 21
- [52] Spoerr A., (2010), "Lightweight Integral Foam by Injection Molding with Optimized Materials and Variothermal Tools, Evaluation of the Foaming Behavior of a Recyclable Amorphous Polymer Disassembled by Core-Shell Particles", 18-20.02.2010, Bayreuth: TuTech- Verlag.
- [53] Moritzer E., (2011), "Description and Prediction of the Nuclear Skin Distribution Sandwich Parts Using the Similarity Theory", 13-17.03.2011, Paderborn.
- [54] Habibi N. S., (2004), "No Fear of Foaming", Plastics, 94(9): 191-194.
- [55] Michaeli W., Pfannschmidt O. ve Habibi N. S., (2002). "Injection Molding of Microcellular Foams", Plastics, 92(8): 56.
- [56] Becker O. ve Paruchuri S., (2001). "Foam Injection Molding with Physical Propellants (MuCell)", Conference Thermoplastic Foams, 20-22.02.2002, Aachen.
- [57] Sauthof R., (2006), Potential of Physical Foam with ErgoCell, Seminar Plastics Foam, Aachen.
- [58] Habibi N. S. ve Schlummer C., (2006). "Depleted Fluidsis Opens Up New Avenues", Plastics, 96(4): 91-93.
- [59] Bothur C., (2004). "High Potential", Plastverarbeiter, 55(10): 33-36.
- [60] Michaeli W. ve Obeloer D., (2009). "A New Process for the Injection Molding of Foamed Parts with Physical Blowing Agents", Conference Blowing Agents and Foaming Processes, 13-17.01.2009, Hamburg.
- [61] Stieler U., (2008). "Smart Foam: A New Physical Foaming Process for Injection Molding", Blowing Agent and Foaming Processes, 10-12.07.2008, Berlin.
- [62] Stieler U., (2011). "More Than Just Hollow Spaces", Plastics, 101(11): 48-50.
- [63] Jennifer M., (2006). "Costs Saving Opportunities Push Foaming Agents Forward", Plastics Additives & Compounding, 22-25 September 2006, Prague.
- [64] Marc A. J., Maartje F. K. ve Jos T. F. K., (2004). "Foam Processing of Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Rubber Using Supercritical Carbon Dioxide", Polymer, 45; 7539–7547 .
- [65] Berzegari M. R. Ve Rodrigue D., (2010). "The Effects of Injection Molding Conditions on the Morphology of Polymer Structural Foams", Polymer Engineering and Science, 44,(4): 589-593.
- [66] Scheirs J., (2000). Compositional and Failure Analysis of Polymers, John Wiley&Sons, England, 115.

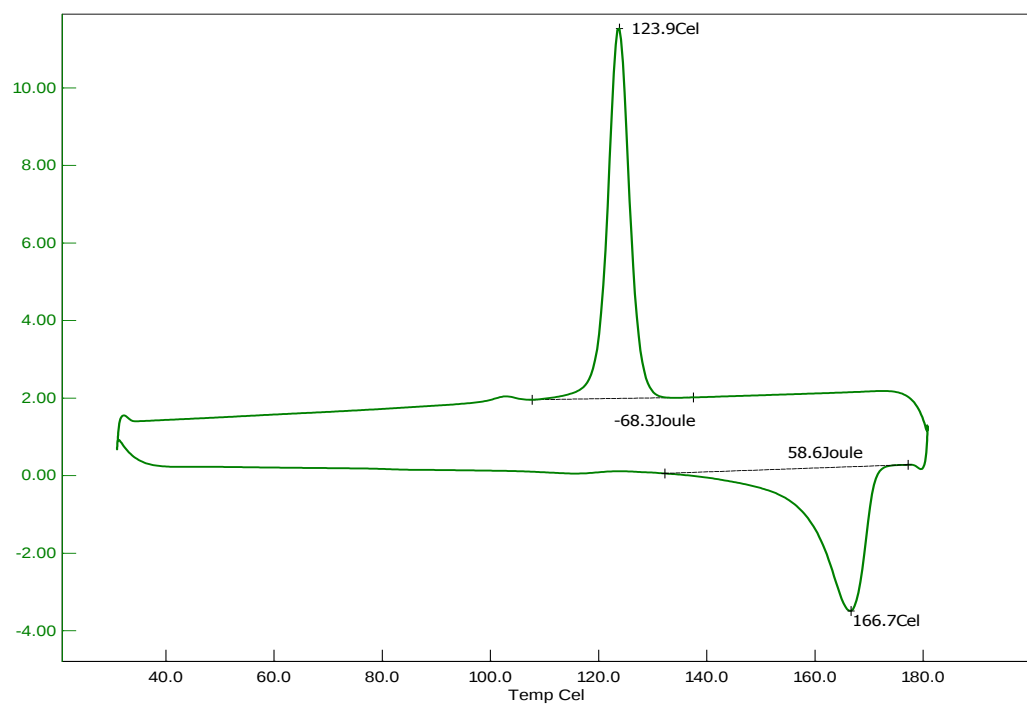
- [67] Petchwattana N. ve Covavisaruch S., (2011). "Influences of Particle Sizes and Contentsof Chemical Blowing Agents on Foaming Wood Plastic Composites Prepared From Poly(vinyl Chloride) and Rice Hull", *Materials and Design*, 32: 2844,2850.
- [68] Xin Z. X., Zhang Z. X., Pal K., Byeon J. U., Lee S. H. ve Kim J. K., (2010). "Study of Microcellular Injection-Molded Polypropylene/Waste Ground Rubber Tire Powder Blend", *Materials and Design*, 31:589-593.

DSC GRAFİKLERİ

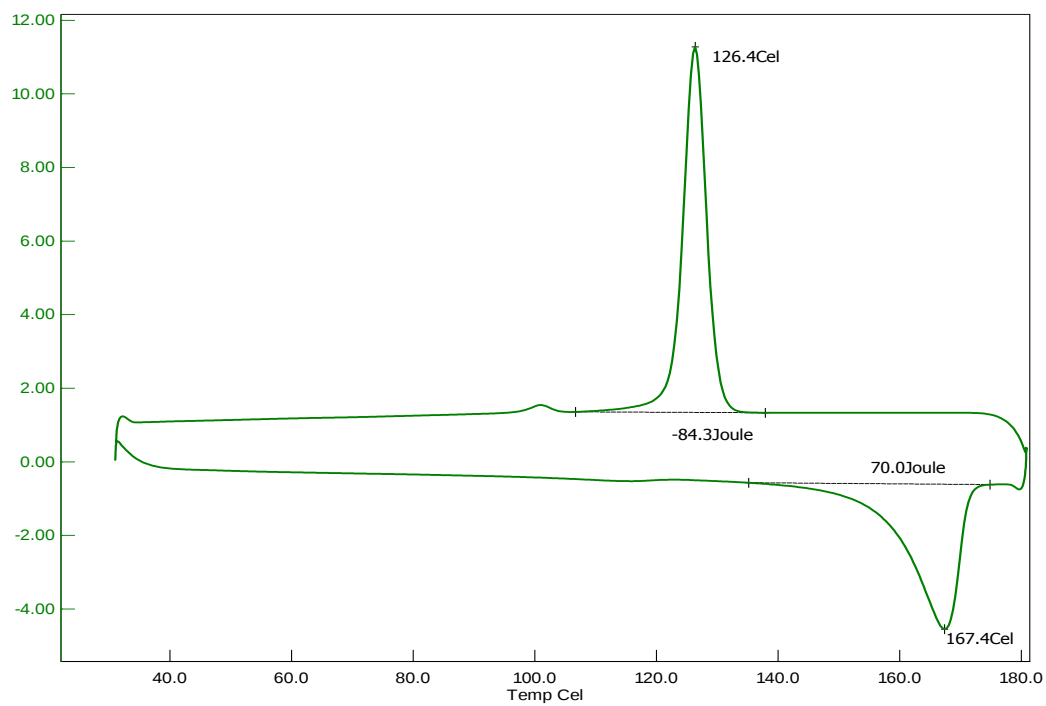
A-1 Yalın PP



A-2 F3_AC_1%_NC_1%



A-3 F3_AC_1%_MC_1%



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Doruk GÜRKAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 1991/İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca
E-posta :pokemoncudoruk@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Makine Müh.	Trakya Üniversitesi	2014
Lise	Sayısal	Ataşehir Anadolu Lisesi	2009

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015-Devam ediyor	Hitachi Kokusai	Makine Mühendisi
2014-2015	Cebeci Gıda	Makine Mühendisi