

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OTOMOTİV SEKTÖRÜ İÇİN POLİMER KÖPÜK
MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Mak.Yük. Müh. Salih Hakan YETGİN

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin ÜNAL

Ekim 2012

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OTOMOTİV SEKTÖRÜ İÇİN POLİMER KÖPÜK
MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

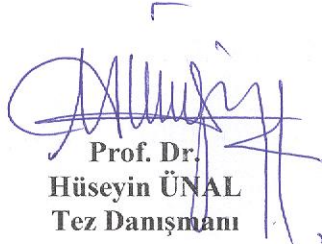
Mak. Yük. Müh. Salih Hakan YETGİN

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Bu tez 15 / 10 / 2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



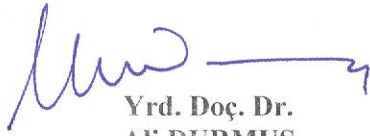
Prof. Dr.
Serdar SALMAN
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Hüseyin ÜNAL
Tez Danışmanı



Doç. Dr.
Akın AKINCI
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Ali DURMUŞ
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Özkan ÖZDEMİR
Üye

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince yardım ve desteklerini esirgemeyen, her türlü bilgi ve birikiminden faydalandığım, danışman hocam Sn. Prof. Dr. Hüseyin ÜNAL'a teşekkür ederim. Çalışmalarında değerli fikirleriyle bana yol gösteren Sn. Prof. Dr. Fehim FINDIK'a, Sn. Doç Dr. Akın AKINCI ve Yrd. Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR hocalarıma ve katkılarından dolayı Prof. Dr. Serdar SALMAN hocama teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Doktora çalışmamda maddi destek sağlayan Bilimsel Araştırma Projesinden dolayı Sakarya Üniversitesi Rektörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım. Polimer köpüklerin üretimi için kapılarını açan Mert Plastik adına Sn. Cem Mehmet AYANOĞLU'na ve üretimleri gerçekleştiren Sn. Hüseyin YAGIZ'a, viskozite deneyleri için zaman ayıran AKPLAS San. ve Tic. A.Ş. adına Sn. Recai ÖKSÜZ'e, TGA analizlerinin yapılmasında katkı sağlayan Dumlupınar Üniversitesi, Kimya Bölümü çalışanlarına, çekme testlerinde yardımcı olan Federal Elektrik A.Ş. adına Sn. Aytaç KINALI'ya , darbe testlerinde yardımcı olan Marmara Üniversitesi'nden Sn. Doç Dr. Münir TAŞDEMİR'e, DSC ve SEM analizlerinin yapılmasında yardımcı olan İstanbul Üniversitesi'nden Sn. Yrd. Doç. Dr. Ali DURMUŞ'a, polimer nanokompozitlerin üretiminde ve analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Aksoy Plastik San. Ve Tic. A.Ş. adına Sn. Dr. Tolga GÖKKURT'a, ve mikroyapı incelemelerinde yardımlarını esirgemeyen Sn. Arş. Gör. Murat ÇOLAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak yetişmemde ve bugünlere gelmemde haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim aileme ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli eşim Seda ve kızım Sıdika Beyza'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ekim 2012

Salih Hakan YETGİN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
TABLolar LİSTESİ.....	xxvii
ÖZET.....	xxx
SUMMARY.....	xxxı
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
POLİMER KÖPÜK OLUŞUMUNUN TEMEL PRENSİPLERİ	30
2.1. Polimer/Gaz Çözeltilisinin Oluşumu	31
2.1.1. Çözünürlük.....	35
2.1.2. Difüzyon	38
2.2. Hücre Çekirdeklenmesi (Kabarcık oluşumu)	41
2.3. Hücre Büyümesi.....	55
2.3.1. Hücre birleşmesi.....	57
2.3.2. Hücre çökmesi.....	59
2.4. Hücre Kararlılığı.....	61
BÖLÜM 3.	
POLİMER ESASLI KÖPÜK MALZEMELERİN SINIFLANDIRILMASI...	62
3.1. Polimer Esaslı Köpüklerin Sınıflandırılması	63
3.1.1. Polimer matris malzemesine göre sınıflandırma	63

3.1.2. Camsı geçiş sıcaklığına göre sınıflandırma	65
3.1.3. Hücre morfolojisine göre sınıflandırma	66
3.1.4. Genleşme oranına göre sınıflandırma	68
3.1.5. Hücre boyutu ve yoğunluğuna göre sınıflandırma	70

BÖLÜM 4.

POLİMER ESASLI KÖPÜK MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ	74
4.1. Amorf ve Kristalin Fazın Köpük Oluşumuna Etkisi	74
4.2. Polimer Köpük Malzemelerin Termal Özellikleri	76
4.3. Polimer Köpük Malzemelerin Reolojik Özellikleri	79
4.4. Polimer Köpük Malzemelerin Mekaniksel Özellikleri	84
4.4.1. Yorulma ömrü	87
4.4.2. Sıkıştırma özellikleri	87
4.4.3. Çekme özellikleri	89
4.4.4. Darbe özellikleri	92

BÖLÜM 5.

POLİPROPİLEN (PP) POLİMERİ VE ÖZELLİKLERİ	95
5.1. Polipropilen Polimerinin Kimyasal Yapısı	96
5.2. Polipropilen Polimerinin Morfolojisi	100
5.3. Polipropilen Polimerinin Fiziksel Özellikleri	100
5.3.1. Polipropilen polimerinin yoğunluğu	100
5.3.2. Polipropilen polimerinin sertliği	101
5.3.3. Polipropilen polimerinin optik özellikleri	101
5.4. Polipropilen Polimerinin Termal Özellikleri	102
5.4.1. Polipropilen polimerinin reolojik özellikleri	103
5.5. Polipropilen Polimerinin Kimyasal Özellikleri	104
5.6. Polipropilen Polimerinin Mekanik Özellikleri	104
5.7. Polipropilen Polimerinin Kullanım Alanları	106
5.8. Mineral Dolguların Polipropilen Polimerinde Kullanılması	107
5.8.1. Talk minerali	108
5.8.2. Etilen–propilen–dien terpolimer (EPDM) elastomeri	111

5.9. Dolgu Maddelerinin PP Polimerinin Fiziksel, Mekanik ve Termal Özelliklerine Etkisi	112
5.10. Köpük Ajanları	118
5.10.1. Fiziksel köpük ajanları	120
5.10.2. Kimyasal köpük ajanları	123
5.10.3. Syntactic köpük ajanları	128
5.11. Çekirdekleyici Ajanlar	129
BÖLÜM 6.	
POLİMER ESASLI KÖPÜK MALZEMELERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	130
6.1. Batch Prosesi İle Mikrohüresel Köpük Üretimi	130
6.2. Ekstrüzyon Yöntemi İle Köpük Üretimi	139
6.2.1. Düşük yoğunluklu mikrohüresel köpük elde etmenin yolları	145
6.2.1.1. Köpük ajanının tipi ve miktarı	145
6.2.1.2. Hücre çekirdeklenmesinin kontrolü	147
6.2.1.3. Ergiyik (köpük) sıcaklığı	148
6.2.1.4. Kalıp geometrisinin önemi	155
6.3. Döner Kalıplama Yöntemi İle Köpük Üretimi	159
6.4. Basınçlı Kalıplama Yöntemi İle Köpük Üretimi	165
6.5. Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi İle Köpük Üretimi	166
6.5.1. Yapısal köpük enjeksiyon kalıplama	168
6.5.2. Mikrohüresel enjeksiyon kalıplama	168
6.5.3. Kalıp dolumu süresince gaz kabarcığının büyümesi	171
6.5.4. Enjeksiyon kalıplı köpük parçalarda kabuk tabakasının oluşumu	176
6.5.5. Proses değişkenlerinin hücre morfolojisine etkisi	184
6.5.5.1. Enjeksiyon basıncı ve basınç azalım oranı	185
6.5.5.2. Vida adımı (enjeksiyon hacmi)	188
6.5.5.3. Kalıp sıcaklığı	189
6.5.5.4. Ergiyik sıcaklığı	190
6.5.5.5. Enjeksiyon hızı	194
6.5.5.6. Köpük ajanı miktarı	196

6.5.5.7. Köpük ajanı türü	198
6.5.5.8. Çekirdekleyici ajanlar	200
BÖLÜM 7.	
POLİMER NANOKOMPOZİT KÖPÜKLER.....	203
7.1. Polimer Nanokompozitlerin Bileşenleri.....	204
7.1.1. Polimer dolgu	205
7.1.2. Nano dolgu	205
7.1.3. Uyumlaştırıcı	209
7.2. Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri.....	212
7.2.1. Mikroyapı (Morfoloji)	212
7.3. Polimer Nanokompozit Üretim Yöntemleri	216
7.3.1. Çözelti yaklaşımı.....	216
7.3.2. In-Situ polimerizasyonu.....	217
7.3.3. Eriyikten hazırlama yaklaşımı.....	218
7.3.4. Sol-Jel yöntemi.....	219
7.4. Polimer Nanokompozitlerinin Kullanım Alanları.....	219
7.5 Polimer Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri.....	221
7.6. Polimer Nanokompozit Köpük.....	222
BÖLÜM 8.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	225
8.1. Köpük Üretiminde Kullanılan Malzemeler	226
8.1.1. Polimer malzemeler	226
8.1.2. Köpük ajanı	228
8.2. Polimer Köpük Üretiminde Kullanılan Kalıp	229
8.3. Enjeksiyon Köpük Kalıplama Makinesi	229
8.4. Polimer Köpük Numunelerin Üretilmesi	230
8.5. Mikroyapı Karakterizasyonu	232
8.5.1. Hücre boyutu ve birim alandaki hücre sayısının belirlenmesi	231
8.5.2. Kabuk tabakası kalınlığının belirlenmesi	235
8.5.3. Hücreler arası mesafenin ölçülmesi	236
8.5.4. Hacimsel genleşme oranı	237

8.5.5. Hücre yoğunluğunun belirlenmesi	237
8.6. Termal Testler	239
8.6.1. Ergiyik akış indeksi (MFI) testi	239
8.6.2. Kül testi	240
8.6.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) testi	241
8.6.4. Termal gravimetrik analiz (TGA) testi	244
8.7. Reolojik Özellikler	245
8.7.1. Viskozite testi	245
8.8. Mekanik Testler	246
8.8.1. Çekme deneyi	246
8.8.2. Darbe deneyi	248
8.8.3. Sertlik deneyi	249
8.9. Yoğunluk testi.....	250
8.10. Mikroyapı İncelemeleri.....	251
8.11. X-Ray Kırınım Difraktometresi (XRD).....	252

BÖLÜM 9.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	253
9.1. Ergiyik Akış İndeksi (MFI) Testi Sonuçları	253
9.2. Kül Testi Sonuçları	254
9.3. DSC Analizi Sonuçları	254
9.4. TGA Analizi Sonuçları	265
9.5. Viskozite Deneyi Sonuçları	271
9.6. Hücre Morfolojisinin İncelenmesi.....	277
9.6.1. Kabuk tabakasının oluşumu ve değişimi.....	277
9.7. Enjeksiyon Parametrelerinin Hücre Morfolojisi Ve Mekanik Özelliklere Etkisi	285
9.7.1. Enjeksiyon basıncının hücre morfolojisine etkisi.....	286
9.7.2. Enjeksiyon basıncının mekanik özelliklere etkisi.....	305
9.7.3. Shore D sertlik sonuçları.....	320
9.7.4. Enjeksiyon hızının hücre morfolojisine etkisi.....	322
9.7.5. Enjeksiyon hızının mekanik özelliklere etkisi.....	339
9.7.6. Ergiyik sıcaklığının hücre morfolojisine etkisi.....	350

9.7.7. Ergiyik sıcaklığının mekanik özelliklere etkisi.....	367
9.7.8. Ütuleme basıncının hücre morfolojisine etkisi.....	377
9.7.9. Ütuleme basıncının mekanik özelliklere etkisi.....	391
9.8. Polimer ve Köpüklerin Kırık Yüzey Analizi.....	400
9.9. Optimum Enjeksiyon Parametrelerinin Belirlenmesi.....	408
9.10. Otomotiv Sektörüne Yönelik Uygulama Örneği.....	415
9.10.1. %1 Köpük ajanı katkılı PP-T-EPDM polimer köpük numunesinin hücre morfolojisi.....	417
9.10.2. %2 Köpük ajanı katkılı PP-T-EPDM polimer köpük numunesinin hücre morfolojisi.....	420
9.11. PP Esaslı Nanokompozit ve Köpükler.....	422
9.11.1. Kül testi sonuçları.....	422
9.11.2. X-Ray kirinim difraktometresi (XRD) sonuçları.....	423
9.11.3. SEM ile nano-kil dağılımının belirlenmesi.....	429
9.11.4. Shore sertlik sonuçları.....	430
9.11.5. Hücre morfolojisinin incelenmesi.....	431
9.11.6. Mekanik özelliklerin incelenmesi.....	451
9.11.7. Kırık yüzey analizleri.....	479
BÖLÜM 10.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	482
10.1. Sonuçlar	482
10.2. Öneriler	490
EKLER.....	491
KAYNAKLAR	501
ÖZGEÇMİŞ.....	532

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Toplam arayüzey alanı
A_{ab}	: Katkı partikül-kabarcık arayüzeyinin alanı
A_b	: Yüzey alanı
A_{ap}	: Katkı partikül-polimer arayüzeyinin alanı
A_{bp}	: Kabarcık-polimer arayüzeyinin alanı
A_o	: Numune kesit alanı, mm^2
ABS	: Akrilonitril-bütadien-stiren
AYPE	: Alçak yoğunluklu polietilen
$CaCO_3$: Kalsiyum karbonat
C_o	: Solüsyondaki gaz moleküllerinin konsantrasyonu ($\#/m^3$)
C_1	: Heterojen çekirdeklenme alanlarının konsantrasyonu
C_s	: Polimerdeki gazın çözünürlüğü, cm^3/g veya $g(gaz) / g(polimer)$
D	: Difüzyon katsayısı, (cm^2/s)
D	: Numune genişliği, mm
D_o	: Difüzyon katsayısı sabiti, cm^2/s
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
E	: Elastiklik modülü, N/mm^2
E_d	: Polimerdeki gazın difüzyonu için aktivasyon enerjisi, J/mol
E_f	: Köpüğün elastiklik modülü
E_m	: Köpüksüz polimerin elastiklik modülü
EVA	: Etilen-vinil-asetat
EOR	: Ethylene-octene copolymer
EPDM	: Etilen-propilen-dien monomeri
F	: Maksimum yük, N
f_o	: Homojen çekirdeklenme için birleşen çekirdeklerin gaz moleküllerinin frekans faktörü (1/s)

f_1	: Homojen çekirdeklenme için frekans faktörü
H	: Henry kanunu sabiti, cm^3 [STP] / g-Pa
h	: Levha kalınlığı, cm
h	: Numune kalınlığı, cm
H_0	: Çözünürlük katsayısı sabiti (Henry kanunu sabiti)
HIPS	: Yüksek darbe dayanımlı polistiren
h_m	: Matrisin numune kalınlığı
k	: Boltzmann's sabiti (J/K)
LAYPE	: Lineer alçak yoğunluklu polietilen
LCB-PP	: Uzun zincirli dallanmış PP
l_0	: Numunenin ilk ölçü boyu, mm
l_s	: Numunenin son boyu, mm
L-PP	: Lineer PP
m	: Gaz molekülünün kütlesi
m	: Kesilen parçaların ortalama ağırlıkları, gr
m_1, m_2	: Malzeme fonksiyonuna bağlı deneysel sabitler
M	: Büyütme faktörü
M_0	: Test öncesi numune ağırlığı, g
M_1	: Test öncesi kroze ağırlığı, g
M_2	: Test sonrası kroze + numune ağırlığı, g.
M_t	: t zamanda kütle alımı, (g)
M_∞	: Sonsuz zamanda kütle alımının dengesi, (g)
n	: Optik mikroskopta elde edilen hücre sayısı
N_f	: Birim hacimdeki hücre yoğunluğu
p_1	: Çekirdek içerisindeki gaz basıncı
p_2	: Kabarcığı çevreleyen polimer ergiyigin basıncı
PA	: Poliamid
P_b	: Kabarcık içerisindeki basınç
PBT	: Polibütilenteraftalat
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PU	: Poliüretan
PVC	: Polivinilklorür

P_s	: Doyma basıncı, Pa
P_∞	: Atmosferik basınç
R	: Gaz sabiti, J mol K ⁻¹
r	: Kabarcık radyüsü
skCO ₂	: Süper kritik karbondioksit
T	: Sıcaklık, K
t	: Süre, (s)
T_c	: Kristallenme sıcaklığı (°C)
$T_{c \text{ onset}}$: Kristallenme başlangıç sıcaklığı (°C)
T_m	: Ergime sıcaklığı (°C)
TGA	: Termal gravimetrik analiz
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
$(t/h^2)^{1/2}$: $M_t / M_\infty = 1/2$ 'de (t/h^2) 'nin değeri
V_b	: Kabarcık hacmi
V_f	: Polimer köpük malzemedeki yoğunlukta azalma miktarı
YYPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
X_c	: % Kristallik
W	: Orijinal numune miktarı, mg
W_{polimer}	: Polimer matrisin ağırlık oranı
γ	: Yüzey gerilimi
γ_{ab}	: Katı partikül-kabarcık arayüzeylerin yüzey gerilimi
γ_{ap}	: Katı partikül-polimer arayüzeylerin yüzey gerilimi
γ_{pb}	: Polimer-kabarcık yüzey gerilimi
λ	: Yüzey enerjisi
η	: Ergiyik viskozitesi
θ	: Arayüzeyin ıslatma açısı
ΔG_{hom}	: Kabarcık devamı için gerekli iş
ΔG^*_{hom}	: Şekillenen kritik bir çekirdeğin Gibbs serbest enerjisi
ΔG^*_{het}	: Kritik heterojen çekirdeklenmeyi oluşturmak için gerekli serbest enerjideki değişim
ΔH_c	: Kristallenme entalpisi, (J/g)
ΔH_m	: Ergiyik entalpisi (J/g)
ΔH_m^0	: %100 kristalin PP polimeri için ergiyik entalpisi

ΔH_s	: Bozulmanın molar ısısı, $J mol^{-1}$
Δl	: Numunedeki uzama miktarı, $(l_s - l_0)$ mm
ΔP	: Kabarcık içerisindeki ve matris çevresindeki gaz basıncı arasındaki fark (gaz doyma basıncı)
ΔP	: Basıncı azalımı
ΔP_1^2	: r_1 ve r_2 radyüsleri ile verilen iki kabarcık arasındaki basınç farkı
$\Delta P/\Delta t$: Basıncı azalım oranı
ΔT	: Sıcaklık artışı
$\Delta T/\Delta t$: Sıcaklık artış oranı
σ_f	: Köpüğün çekme dayanımı
σ_ζ	: Çekme mukavemeti, MPa
σ_m	: Köpüksüz polimerin çekme dayanımı
ε	: Birim şekil değiştirme oranı
ρ_f	: Köpüğün yoğunluğu
ρ_m	: Köpüksüz polimerin yoğunluğu
5PT	: 5-fenilen tetrazol
Φ	: Hacimsel genişleme oranı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Otomobilde kullanılan malzeme grupları (ağırlıkça)	5
Şekil 1.2.	Otomobilde kullanılan polimer ve kompozitlerin yıllara göre miktarlarındaki değişim.....	5
Şekil 1.3.	Otomobilde kullanılan polimer malzeme çeşitleri ve uygulama alanları.....	6
Şekil 1.4.	Otomobilde kullanılan polimer türleri ve ağırlıkça oranları.....	6
Şekil 1.5.	Çeşitli modellerdeki otomobillerin yıllara göre ağırlıklarındaki artış.....	7
Şekil 2.1.	Polimer köpük oluşum diyagramı	30
Şekil 2.2.	Termoplastik köpük oluşum aşamaları	31
Şekil 2.3.	Farklı basınç ve sıcaklık altında köpük ajanının davranışı	32
Şekil 2.4.	Sıcaklığın polimer faza etkisi	33
Şekil 2.5.	Köpük ajanı moleküllerinin sayısı üzerine basıncın etkisi	34
Şekil 2.6.	Sıcaklığın köpük ajanının çözünürlüğüne etkisi	35
Şekil 2.7.	Basınca ve sıcaklığa bağlı olarak YYPE ve PS polimerlerindeki çözünürlük değişimi, 1) 180°C, 2) 220°C, 3) 260°C ve 4) 320°C.....	37
Şekil 2.8.	Sıcaklığa bağlı olarak PS içerisindeki nitrojen gazının çözünürlüğü	37
Şekil 2.9.	Sıcaklığa bağlı olarak difüzyon katsayısındaki değişim	40
Şekil 2.10.	Zamana bağlı olarak solüsyondaki gaz miktarının değişimi ve hücrelerin çekirdeklenmesi/büyümesi arasındaki mekanizma, (Cr _n : çekirdeklenme oranı)	43
Şekil 2.11.	Tipik çekirdeklenme prosesi: T ₀ : sıcaklık, P ₀ : başlangıç basıncı, P _s : final basıncı veya çevreleyen atmosfer basıncı.....	44
Şekil 2.12.	Tek bir çekirdeğin şematik resmi	44

Şekil 2.13.	Homojen çekirdeklenme için kritik kabarcık radyüsü ve Gibbs serbest enerjisindeki değişim	47
Şekil 2.14.	Farklı kalıp geometrilerine bağlı olarak çekirdeklenme davranışı.....	49
Şekil 2.15.	Basınç azalımının çekirdek alanlarının oluşumuna etkisi	51
Şekil 2.16.	Homojen ve heterojen çekirdeklenme için gerekli olan enerji miktarları	52
Şekil 2.17.	Polimer ve katkı arasındaki arayüzey mekanizması	52
Şekil 2.18.	Hücre çekirdeklenmesi ve hücre büyümesi arasındaki ilişki	56
Şekil 2.19.	Hücre duvarının yırtılması sonucu meydana gelen hücre birleşmesi olayı	58
Şekil 2.20.	Gaz moleküllerinin difüzyon yönü ve sistemden kaçışı	60
Şekil 3.1.	Polimer köpük yapısı	63
Şekil 3.2.	Açık ve kapalı hücre yapıları	67
Şekil 4.1.	Amorf ve kristal yapı	74
Şekil 4.2.	Kristalin bölgelerde gazın difüzyonu	75
Şekil 4.3.	Farklı hücre boyutlarında meydana gelen ısı akışı	77
Şekil 4.4.	Köpük ajanı türüne bağlı olarak PS köpüğün camsı geçiş sıcaklığındaki değişim	78
Şekil 4.5.	Amorf ve yarı-kristal polimerler için sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimi	81
Şekil 4.6.	Endotermik köpük ajanı ilaveli TPO köpüğün kayma viskozitesi-kayma oranı değişimi	83
Şekil 4.7.	Yoğunluğa bağlı olarak elastiklik modülündeki değişim	84
Şekil 4.8.	Polimer köpüklerde relatif yoğunluğa bağlı olarak relatif elastiklik modülü ve akma dayanımı	86
Şekil 4.9.	Polimer köpüklerde sıkıştırma altında elde edilen gerilim-uzama eğrisi	88
Şekil 4.10.	Kabuk tabakası kalınlığına göre çekme modülündeki değişim...	90
Şekil 4.11.	Kabuk tabakası kalınlığına göre çekme dayanımındaki değişim	90
Şekil 4.12.	Kabuk tabakası kalınlığına göre kopma uzamasındaki değişim.	90
Şekil 4.13.	Relatif yoğunluğa bağlı olarak PC köpüklerde izod darbe dayanımındaki değişim	93

Şekil 4.14.	Hücrelerin çatlak durdurucu etkisi	94
Şekil 5.1.	Propilen monomeri ve elde edilen polipropilen polimeri	97
Şekil 5.2.	İzotaktik, sindiotaktik ve ataktik formdaki PP polimer molekülleri.....	98
Şekil 5.3.	Sıcaklığa ve polipropilen türlerine bağlı olarak sertlik değişimi	101
Şekil 5.4.	Farklı ergiyik akış indeksine sahip homopolimer PP için kayma oranı-viskozite ilişkisi	104
Şekil 5.5.	Polipropilen türlerinin çekme dayanımı-uzama grafiği	105
Şekil 5.6.	PP' nin farklı türleri için sıcaklığa bağlı olarak eğme modülündeki değişim	106
Şekil 5.7.	Sıcaklığa bağlı olarak PP polimerlerinin çentikli darbe dayanımı.....	106
Şekil 5.8.	Talk mineralinin kristal yapısı	108
Şekil 5.9.	EPDM sentetik kauçuğun kimyasal yapısı	111
Şekil 5.10.	Talk miktarına bağlı olarak sertlikteki değişim	114
Şekil 5.11.	Farklı talk miktarına bağlı olarak TGA analizi sonuçları	115
Şekil 5.12.	Katkı miktarına bağlı olarak MFI değişimi	116
Şekil 6.1.	Batch köpük prosesinin şematik resmi	131
Şekil 6.2.	Doyma basıncına bağlı olarak kabarcık radyüsündeki değişim .	134
Şekil 6.3.	Doyma basıncının hücre morfolojisine etkisi: 13.79MPa, 20.68MPa, 27.58MPa ve 34.47MPa	134
Şekil 6.4.	Basınç azalım oranına bağlı olarak hücre çapı ve yoğunluğundaki değişim	135
Şekil 6.5.	Köpüklenme sıcaklığı ve kabarcık radyüsü arasındaki ilişki	136
Şekil 6.6.	Farklı köpüklenme sıcaklıklarında elde edilen hücresel yapı resimleri	136
Şekil 6.7.	Doyma zamanına bağlı olarak hücre morfolojisindeki değişim .	137
Şekil 6.8.	Köpüklenme zamanına bağlı olarak hücre morfolojisindeki değişim: a) 30s, b) 90s, c) 120s, d) 5 dak.	138
Şekil 6.9.	Moleküler ağırlığın kabarcık radyüsüne etkisi	139
Şekil 6.10.	Sürekli ekstrüzyon köpük prosesi	140
Şekil 6.11.	Serbest ekstrüzyon köpüklenme prosesi	142
Şekil 6.12.	Kontrollü ekstrüzyon köpüklenme prosesi	143

Şekil 6.13.	Celuka prosesinde kabuk tabakası ve hücre büyümesi	144
Şekil 6.14.	Sürekli ekstrüzyon köpük prosesinde parametreler arasındaki ilişki	144
Şekil 6.15.	Köpük ajanı miktarına bağlı olarak köpüklenme verimindeki değişim (Vida hızı: 50rpm, ergiyik sıcaklığı: 200°C)	146
Şekil 6.16.	Basınç azalım oranına bağlı olarak farklı köpüklenme sıcaklıklarında hücre boyutu ve hücre yoğunluğundaki değişim	148
Şekil 6.17.	Köpüklenme sıcaklığına bağlı olarak köpük morfolojisi	149
Şekil 6.18.	Gaz kaçıışı ve köpüğün büzülme mekanizması	150
Şekil 6.19.	Düşük sıcaklıkta köpüğün genleşme mekanizması	151
Şekil 6.20.	Soğutma suyu sıcaklığına bağlı olarak ekstrude PP'nin köpüklenme verimi (Vida hızı: 50rpm, Ergiyik sıcaklığı: 200°C).....	152
Şekil 6.21.	Gaz kaybı ve kristalizasyona bağlı olarak hacimsel genleşme oranındaki değişim	154
Şekil 6.22.	Hacimsel genleşme oranı üzerine farklı parametrelerin etkileri (Tc: kristallenme sıcaklığı, D: Difüzite)	154
Şekil 6.23.	Kalıp içerisinde premature hücre büyümesi.....	156
Şekil 6.24.	Farklı vida hızlarına bağlı olarak PLA polimerinin hücre morfolojisi, a) 20rpm, b) 40rpm, c) 60rpm, d) 120rpm	158
Şekil 6.25.	Vida dönme hızına bağlı olarak hücre yoğunluğu ve yoğunlukta azalma oranları	159
Şekil 6.26.	Döner köpük kalıplama prosesinin şematik gösterimi	160
Şekil 6.27.	Kuru karıştırma esaslı döner köpük kalıplama yöntemi ile polimer köpük üretim şeması	161
Şekil 6.28.	İnce hücreli PP köpüklerin ergiyik karıştırma esaslı döner köpük kalıplama yöntemi ile üretim şeması	163
Şekil 6.29.	İnce hücreli PP köpüklerin döner köpük kalıplama ile üretim şeması	165
Şekil 6.30.	Sıkıştırma köpük kalıplama yönteminin şematik gösterimi	166
Şekil 6.31.	Trexel tarafından geliştirilen MuCell mikrohüresel enjeksiyon kalıplama prosesi	170

Şekil 6.32.	İzotermal şartlar altında kalıp dolum aşaması süresince kabarcık büyümesi	171
Şekil 6.33.	Difüzyon kontrollü kabarcık büyümesi. a) Tek bir kabarcık büyümesi, b) birden fazla kabarcığın büyümesi	173
Şekil 6.34.	PS-%1NaHCO ₃ sisteminde izotermal şartlar altında kalıp dolumu süresince gaz kabarcıklarının büyümesi. T:200°C, Enjeksiyon basıncı: 200psi, Enjeksiyon başladıktan sonraki zaman: a) 20s, b) 30s, c) 45s, d) 1dak. 35s.	174
Şekil 6.35.	YYPE-%0.2 Hidrazin sisteminde izotermal şartlar altında kalıp dolumu süresince gaz kabarcıklarının büyümesi. T:180°C, Enjeksiyon basıncı: 600psi, Enjeksiyon başladıktan sonraki zaman: a) 10s, b) 23s, c) 45s, d) 1dak. 10s.	174
Şekil 6.36.	PC-%0.05 fenilen tetrazol sisteminde izotermal şartlar altında kalıp dolumu süresince gaz kabarcıklarının büyümesi. T:260°C, Enjeksiyon basıncı: 600psi, Enjeksiyon başladıktan sonraki zaman: a) 5s, b) 30s, c) 35s, d) 55s.	175
Şekil 6.37.	YYPE polimeri içerisinde N ₂ gaz kabarcıklarının dağılımı. a) T:220°C, b) T: 260°C	175
Şekil 6.38.	Çekirdeklenen hücrelerin büyümesi ve hücre kararlılığı	176
Şekil 6.39.	Enjeksiyon kalıplama ile mikrohüresel köpüklü parçalarda sandviç modeli	177
Şekil 6.40.	PS-%0.1NaHCO ₃ sisteminde soğuk kalıba enjekte edilen ergiyik polimer. a) Ergiyik sıcaklığı: 200°C, b) Ergiyik sıcaklığı: 240°C. Enjeksiyon basıncı: 750psi, Kalıp sıcaklığı: 70°C.....	177
Şekil 6.41.	3 bölgeli PP köpük yapısı	178
Şekil 6.42.	Kabuk tabakasının oluşumu, a) düşük kalıp sıcaklığı, b) yüksek kalıp sıcaklığı	179
Şekil 6.43.	Kalıp sıcaklığına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığının değişimi, a) 70 °C, b) 80 °C, c) 90 °C, d) 100 °C	180
Şekil 6.44.	Enjeksiyon akış oranına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığının değişimi, a) 15.3cm ³ /s, b) 61.2 cm ³ /s	182

Şekil 6.45.	Parça kalınlığı-kabuk tabakası kalınlığı ve köpüklenme oranı arasındaki ilişki	183
Şekil 6.46.	Darbe sonrası polimer köpük numunenin kırılma şekli	184
Şekil 6.47.	PS-%1NaHCO ₃ sisteminde enjeksiyon basıncına bağlı olarak kabarcık radyüsündeki değişim. a) 3.44MPa, b) 6.20MPa.....	185
Şekil 6.48.	Enjeksiyon basıncının etkisi. a) 3.44MPa, b) 6.20MPa (Ergiyik sıcaklığı: 200°C, NaHCO ₃ miktarı: %0.1, Sitrik asit miktarı: %0.03).....	186
Şekil 6.49.	Vida adımına bağlı olarak elde edilen hücre çapı ve yoğunlukları.....	189
Şekil 6.50.	Kalıp sıcaklığının hücre morfolojisine etkisi.....	190
Şekil 6.51.	Artan ergiyik sıcaklığına ve köpüklenme zamanına bağlı olarak hücre yapısındaki değişim	191
Şekil 6.52.	PS-%0.1NaHCO ₃ sisteminde 200°C ergiyik sıcaklığındaki kabarcık büyümesi. a) 15s, b) 30s, c) 50s, d) 1dak. 10s.....	191
Şekil 6.53.	PS-%0.1NaHCO ₃ sisteminde 180°C ergiyik sıcaklığındaki kabarcık büyümesi. a) 30s, b) 40s, c) 55s, d) 1dak. 25s.	192
Şekil 6.54.	Ergiyik sıcaklığının etkisi. a) 180°C, b) 220°C. (Enjeksiyon basıncı: 500psi, NaHCO ₃ miktarı: %0.3wt., Sitrik asit miktarı: %0.03wt.)	192
Şekil 6.55.	Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak köpük yapısındaki değişim	193
Şekil 6.56.	Enjeksiyon hızına bağlı olarak hücre çapı ve hücre yoğunluğundaki değişim	195
Şekil 6.57.	Enjeksiyon hızına bağlı olarak hücre morfolojisindeki değişim.	195
Şekil 6.58.	Köpük ajanı miktarının etkisi. a) % 0.5, b) % 0.1. (Enjeksiyon basıncı: 500psi, Ergiyik sıcaklığı: 200°C)	197
Şekil 6.59.	Çekirdekleyici ajan miktarının etkisi. a) % 0.03, b) % 0. (Enjeksiyon basıncı: 900psi, Ergiyik sıcaklığı: 200°C, NaHCO ₃ miktarı: %0.3wt.)	201
Şekil 6.60.	Çekirdekleyici ajan miktarının etkisi. a) % 0.03, b) % 0.01 (Enjeksiyon basıncı: 500psi, Ergiyik sıcaklığı: 200°C, NaHCO ₃ miktarı: %0.1wt.)	201

Şekil 7.1.	Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik resimleri.....	206
Şekil 7.2.	Simektit grubu, 2:1 yapılı killerin a) atomik yapısı, b) kristal yapısı	207
Şekil 7.3.	PP matrisi içerisinde PP-g-MA eklenmesi ile organik silikat tabakalarının birbirinden ayrılma prosesinin şematik gösterimi.	210
Şekil 7. 4.	PP/PPg/kil TEM görüntüleri, (a) MAH/130 TC, (b) MAH/BC18, (c) DEM/130 TC ve (d) DEM/BC18	211
Şekil 7.5.	Kil dağılımına bağlı olarak polimer/kil nanokompozitlerde gözlenen mikroyapı farklılıkları	213
Şekil 7. 6.	Nanokompozitlerde oluşabilecek yapılara göre XRD grafikleri.	215
Şekil 7.7.	Çözelti yaklaşımı yönteminin şematik görünümü.....	217
Şekil 7.8.	In-situ polimerizasyonunun şematik olarak görünümü.....	218
Şekil 7.9.	Ergiyikten hazırlama yaklaşımının şematik gösterimi.....	218
Şekil 8.1.	Katkısız ve polimer köpüklerin üretimi için kullanılan kalıp	229
Şekil 8.2.	Polimer köpüklerin üretiminde kullanılan enjeksiyon kalıplama makinesi	230
Şekil 8.3.	Mikroyapı incelemelerinde kullanılan çekme deney numunesi ve inceleme yapılan kısımlar	232
Şekil 8.4.	Hücre boyutunun analiz programı kullanılarak ölçülmesi	233
Şekil 8.5.	Hücre boyutu ölçümü sonrasında elde edilen program çıktısı ...	234
Şekil 8.6.	Alt ve üst tabaka kalınlıklarının ölçülmesi	235
Şekil 8.7.	Üst, alt ve çekirdek bölgesi kalınlıklarının gösterilmesi	236
Şekil 8.8.	Hücreler arası mesafenin analiz programı kullanılarak ölçülmesi.....	236
Şekil 8.9.	MFI test cihazı	240
Şekil 8.10.	Kül testlerinde kullanılan fırın	241
Şekil 8.11.	Polimerler için ideal DSC eğrisi	242
Şekil 8.12.	Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı	244
Şekil 8.13.	Termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı	245
Şekil 8.14.	Viskozite ölçümlerinin yapıldığı MFI cihazı	246
Şekil 8.15.	Deneylerde kullanılan MIRC 350 tensometre marka çekme cihazı	247

Şekil 8.16.	TS ISO 1926 standardına uygun çekme deneyi numune ölçüleri (ölçüler mm)	247
Şekil 8.17.	Charpy darbe deneyi cihazı	249
Şekil 8.18.	A ve B tipi durometre için batıcı uç şekilleri	250
Şekil 8.19.	Sertlik ölçüm cihazı	250
Şekil 8.20.	Numunelerin yoğunluklarının ölçüldüğü yoğunluk kitleriyle birlikte 0,1 mg hassasiyetli terazi	251
Şekil 9.1.	Köpük ajanının ergime (endotermik) termogramı	255
Şekil 9.2.	Katkısız PP ve PP köpük numunelerin ergime (endotermik) termogramları	256
Şekil 9.3.	PP-T ve PP-T köpüklerin ergime (endotermik) termogramları..	258
Şekil 9.4.	PP-T-EPDM ve köpüklerin ergime (endotermik) termogramları.....	260
Şekil 9.5.	PP ve PP köpüklerin kristalizasyon (ekzotermik) termogramları.....	262
Şekil 9.6.	PP-T ve köpüklerin kristalizasyon (ekzotermik) termogramları.....	264
Şekil 9.7.	PP-T-EPDM ve köpüklerin kristalizasyon (ekzotermik) termogramları	265
Şekil 9.8.	Kimyasal köpük ajanının sıcaklığa bağlı olarak ağırlık değişimi.....	266
Şekil 9.9.	Köpük ajanına ait XRD spektrumu.....	267
Şekil 9.10.	PP ve köpüklerinin TGA analizi termogramı	268
Şekil 9.11.	PP-T ve köpüklerinin TGA analizi termogramı.....	270
Şekil 9.12.	PP-T-EPDM ve köpüklerinin TGA analizi termogramı.....	271
Şekil 9.13.	Köpüklendirilmemiş polimerlerin sıcaklığa bağlı olarak viskozite değerleri	272
Şekil 9.14.	Farklı oranlardaki köpük ajanı ilavesinin sıcaklığa bağlı olarak viskoziteye etkisi: a) PP, b) PP-T, c) PP-T-EPDM.....	275
Şekil 9.15.	%1 köpük ajanı ilaveli numunelerde kulakçık kısmına ait kabuk tabakasının değişimi, a) PP, b) PP-T, c) PP-T-EPDM.....	278
Şekil 9.16.	%2 köpük ajanı ilaveli numunelerde kulakçık kısmına ait kabuk tabakasının değişimi, a) PP, b) PP-T, c) PP-T-EPDM.....	280

Şekil 9.17.	Kalıp giriş kısmına ait kabuk tabakasının değişimi, a) PP, b) PP-T, c) PP-T-EPDM.....	281
Şekil 9.18.	Kalıp duvarına yakın olan bölgedeki hücre morfolojisi	282
Şekil 9.19.	Kalıp duvarına yakın olan bölgelerden alınmış SEM görüntüleri, a) PP, b) PP-T ve c) PP-T-EPDM	283
Şekil 9.20.	PP polimer köpüğe ait SEM görüntüsü.....	284
Şekil 9.21.	Kalıp girişi ve numune boyunca elde edilen hücre morfolojisi..	285
Şekil 9.22.	Enjeksiyon basıncına bağlı olarak hücre çapındaki değişim.....	288
Şekil 9.23.	Enjeksiyon basıncına bağlı olarak hücre sayısındaki değişim....	291
Şekil 9.24.	Enjeksiyon basıncına bağlı olarak hücreler arası mesafenin değişimi	293
Şekil 9.25.	Düşük enjeksiyon basıncında üretilen polimer köpüklerin hücre morfolojisi, a) PP, b) PP-T ve c) PP-T-EPDM.....	295
Şekil 9.26.	Yüksek enjeksiyon basıncında üretilen polimer köpüklerin hücre morfolojisi, a) PP, b) PP-T ve c) PP-T-EPDM.....	296
Şekil 9.27.	Enjeksiyon basıncına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığının değişimi	298
Şekil 9.28.	Enjeksiyon basıncına bağlı olarak hücre yoğunluğunun değişimi.....	301
Şekil 9.29.	Enjeksiyon basıncına bağlı olarak yoğunluk değişimi.....	304
Şekil 9.30.	PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer ve köpüklerin gerilme-%uzama eğrileri.....	306
Şekil 9.31.	Enjeksiyon basıncına bağlı olarak çekme dayanımı değişimi.....	308
Şekil 9.32.	Enjeksiyon basıncına bağlı olarak elastiklik modülü değişimi...	312
Şekil 9.33.	Enjeksiyon basıncına bağlı olarak % kopma uzaması değişimi..	315
Şekil 9.34.	Enjeksiyon basıncına bağlı olarak darbe dayanımı değişimi.....	319
Şekil 9.35.	Köpük ajanı miktarına bağlı olarak polimer ve köpüklerin sertlik değerlerindeki değişim.....	315
Şekil 9.36.	Enjeksiyon hızına bağlı olarak hücre çapındaki değişim.....	324
Şekil 9.37.	Enjeksiyon hızına bağlı olarak hücre sayısındaki değişim.....	327
Şekil 9.38.	Enjeksiyon hızına bağlı olarak hücreler arası mesafenin değişimi.....	329

Şekil 9.39.	Yüksek enjeksiyon hızında üretilen polimer köpüklerin hücre morfolojisi, a) PP, b) PP-T ve c) PP-T-EPDM.....	331
Şekil 9.40.	Enjeksiyon hızına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığı değişimi.....	333
Şekil 9.41.	Enjeksiyon hızına bağlı olarak hücre yoğunluğunun değişimi...	336
Şekil 9.42.	Enjeksiyon hızına bağlı olarak köpük yoğunluğunun değişimi.....	338
Şekil 9.43.	%1 ve %2 köpük ajanı ilaveli PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerine ait gerilme-%uzama eğrileri.....	340
Şekil 9.44.	Enjeksiyon hızına bağlı olarak çekme dayanımı değişimi.....	342
Şekil 9.45.	Enjeksiyon hızına bağlı olarak elastiklik modülü değişimi.....	344
Şekil 9.46.	Enjeksiyon hızına bağlı olarak % kopma uzamasındaki değişim.....	346
Şekil 9.47.	Enjeksiyon hızına bağlı olarak darbe dayanımı değişimi.....	349
Şekil 9.48.	Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak hücre çapı değişimi.....	352
Şekil 9.49.	Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak hücre sayısı değişimi.....	354
Şekil 9.50.	Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak hücreler arası mesafe değişimi.....	356
Şekil 9.51.	Yüksek ergiyik sıcaklığında üretilen polimer köpüklerin hücre morfolojisi, a) PP, b) PP-T ve c) PP-T-EPDM.....	357
Şekil 9.52.	Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak kabuk tabakası değişimi.....	360
Şekil 9.53.	Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak hücre yoğunluğu değişimi.....	363
Şekil 9.54.	Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak köpük yoğunluğu değişimi.....	366
Şekil 9.55.	160 ve 180°C ergiyik sıcaklığında polimer köpüklerinin gerilme-%uzama eğrileri.....	367
Şekil 9.56.	Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak çekme dayanımı değişimi.....	369
Şekil 9.57.	Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak elastiklik modülü değişimi.....	372
Şekil 9.58.	Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak % kopma uzaması değişimi.....	374
Şekil 9.59.	Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak darbe dayanımı değişimi.....	376
Şekil 9.60.	Ütüleme basıncına bağlı olarak hücre çapı değişimi.....	378
Şekil 9.61.	Ütüleme basıncına bağlı olarak hücre sayısı değişimi.....	380
Şekil 9.62.	Ütüleme basıncına bağlı olarak hücreler arası mesafenin değişimi.....	382

Şekil 9.63.	Yüksek ütüleme basıncında üretilen polimer köpüklerin hücre morfolojisi, a) PP, b) PP-T ve c) PP-T-EPDM.....	383
Şekil 9.64.	Ütüleme basıncına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığı değişimi.....	386
Şekil 9.65.	Ütüleme basıncına bağlı olarak hücre yoğunluğu değişimi.....	388
Şekil 9.66.	Ütüleme basıncına bağlı olarak köpük yoğunluğu değişimi.....	390
Şekil 9.67.	20 ve 100bar ütüleme basınçlarında üretilen polimer köpüklerinin gerilme-%uzama eğrileri	391
Şekil 9.68.	Ütüleme basıncına bağlı olarak çekme dayanımı değişimi.....	393
Şekil 9.69.	Ütüleme basıncına bağlı olarak elastiklik modülündeki değişim.....	395
Şekil 9.70.	Ütüleme basıncına bağlı olarak % kopma uzaması değişimi.....	397
Şekil 9.71.	Ütüleme basıncına bağlı olarak darbe dayanımı değişimi.....	399
Şekil 9.72.	PP polimerinin kırık yüzey görüntüleri.....	400
Şekil 9.73.	PP-T polimerinin kırık yüzey görüntüleri.....	401
Şekil 9.74.	PP-T polimer kompozit numunesine ait X-ışını kırınım diyagramı.....	402
Şekil 9.75.	PP-T-EPDM polimerinin kırık yüzey görüntüleri.....	403
Şekil 9.76.	PP-T-EPDM polimer kompozit numunesine ait X-ışını kırınım diyagramı.....	403
Şekil 9.77.	PP polimer köpük numunesinin kırık yüzey görüntüleri.....	404
Şekil 9.78.	PP-T polimer köpük numunesinin kırık yüzey görüntüleri.....	405
Şekil 9.79.	PP-T-EPDM polimer köpük numunesinin kırık yüzey görüntüleri.....	407
Şekil 9.80.	%1 ve %2 köpük ajanı ilaveli PP polimer köpük numunelerinde yoğunlukta azalma oranına bağlı olarak mekaniksel özelliklerdeki değişim.....	409
Şekil 9.81.	%1 ve %2 köpük ajanı ilaveli PP-T polimer köpük numunelerinde yoğunlukta azalma oranına bağlı olarak mekaniksel özelliklerdeki değişim.....	410

Şekil 9.82.	%1 ve %2 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde yoğunlukta azalma oranına bağlı olarak mekaniksel özelliklerdeki değişim.....	411
Şekil 9.83.	Köpüklendirilmemiş numune ve kesit görünüşü.....	416
Şekil 9.84.	PP-T-EPDM polimer kompozit köpük numunesinin kesit görünüşü.....	417
Şekil 9.85.	%1 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM köpük numunesinin hücre morfolojisi.....	418
Şekil 9.86.	%1 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM köpük numunesinin farklı bir kesitinden alınan hücresel bölge.....	419
Şekil 9.87.	%2 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM köpük numunesinin hücre morfolojisi.....	421
Şekil 9.88.	%2 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM köpük numunesinin farklı bir kesitinden alınan hücresel bölge.....	422
Şekil 9.99.	Nano-kil katkının XRD spektrumu.....	424
Şekil 9.100.	PP/nano-kil masterbatch karışımına ait XRD spektrumu.....	424
Şekil 9.101.	PP-2.5nk nanokompozitin XRD spektrumu.....	425
Şekil 9.102.	PP-5nk nanokompozitin XRD spektrumu.....	425
Şekil 9.103.	PP-U-2.5nk nanokompozitin XRD spektrumu.....	426
Şekil 9.104.	PP-U-5nk nanokompozitin XRD spektrumu.....	426
Şekil 9.105.	PP-20E-U-2.5nk nanokompozitin XRD spektrumu.....	427
Şekil 9.106.	PP-20E-U-5nk nanokompozitin XRD spektrumu.....	427
Şekil 9.107.	PP polimerine ilave edilen nano-kil katkının dağılımını gösteren SEM resimleri.....	429
Şekil 9.108.	PP ve PP nanokompozit köpüklere ait hücre çapı değişimi.....	433
Şekil 9.109.	EPDM ve nano-kil katkılı PP polimer nanokompozit köpük numunelere ait hücre çapları.....	434
Şekil 9.110.	PP ve PP nanokompozit köpüklere ait hücre sayısı değişimi.....	435
Şekil 9.111.	EPDM ve nano-kil katkılı PP polimer nanokompozit köpük numunelere ait hücre sayısı değişimi.....	437
Şekil 9.112.	PP ve PP nanokompozit köpüklere ait hücre yoğunluğu değişimi.....	439

Şekil 9.113.	EPDM ve nano-kil katkılı PP polimer nanokompozit köpük numunelere ait hücre yoğunluğu değişimi.....	441
Şekil 9.114.	%1 köpük ajanı katkılı PP nanokompozit numunelere ait hücre morfolojisi.....	443
Şekil 9.115.	%1 köpük ajanı katkılı PP+EPDM nanokompozit numunelere ait hücre morfolojisi.....	444
Şekil 9.116.	PP ve PP nanokompozit köpüklere ait kabuk tabakası kalınlığı değişimi.....	445
Şekil 9.117.	EPDM ve nano-kil katkılı PP polimer nanokompozit köpük numunelere ait kabuk tabakası kalınlığı değişimi.....	447
Şekil 9.118.	PP ve PP nanokompozit köpüklere ait köpük yoğunluğu değişimi.....	448
Şekil 9.119.	EPDM ve nano-kil katkılı PP polimer ve nanokompozit köpük numunelere ait köpük yoğunluğu değişimi.....	450
Şekil 9.120.	PP polimer ve nanokompozitlerin çekme dayanımı sonuçları....	452
Şekil 9. 121.	PP+EPDM polimer ve nanokompozitlerin çekme dayanımı sonuçları.....	453
Şekil 9. 122.	EPDM ve nano-kil katkıların çekme dayanımına etkisi.....	454
Şekil 9. 123.	Köpük ajanı katkılı PP polimer ve nanokompozit köpüklerin çekme dayanımı sonuçları.....	455
Şekil 9. 124.	EPDM ve nano-kil katkılı PP polimer ve nanokompozit köpüklerin çekme dayanımı sonuçları.....	457
Şekil 9. 125.	PP polimer ve nanokompozitlerin elastiklik modülü sonuçları..	459
Şekil 9. 126.	PP+EPDM polimer ve nanokompozitlerin elastiklik modülü sonuçları.....	460
Şekil 9. 127.	EPDM ve nano-kil katkıların elastiklik modülüne etkisi.....	461
Şekil 9. 128.	Köpük ajanı katkılı PP polimer ve nanokompozit köpüklerin elastiklik modülü sonuçları.....	462
Şekil 9. 129.	PP-EPDM esaslı polimer nanokompozit ve köpüklerin elastiklik modülü sonuçları.....	464
Şekil 9.130.	PP polimer ve nanokompozitlerin kopma uzaması sonuçları.....	466
Şekil 9.131.	EPDM ve nano-kil katkılı PP polimer ve nanokompozitlerin kopma uzaması sonuçları.....	467

Şekil 9.132.	Köpük ajanı katkılı PP polimer ve nanokompozit köpüklerin kopma uzaması sonuçları.....	468
Şekil 9.133.	PP-EPDM esaslı polimer nanokompozit ve köpüklerin kopma uzaması sonuçları.....	470
Şekil 9.134.	PP polimer ve nanokompozitlerin darbe dayanımı sonuçları.....	472
Şekil 9.135.	EPDM ve nano-kil katkılı PP polimer ve nanokompozitlerin darbe dayanımı sonuçları.....	473
Şekil 9.136.	EPDM ve nano-kil katkıların darbe dayanımına etkisi.....	474
Şekil 9.137.	Köpük ajanı katkılı PP polimer ve nanokompozit köpüklerin darbe dayanımı sonuçları.....	476
Şekil 9.138.	PP-EPDM esaslı polimer nanokompozit ve köpüklerin darbe dayanımı sonuçları.....	478
Şekil 9.139.	PP esaslı nanokompozit ve köpük numunelere ait kırık yüzey SEM resimleri.....	480
Şekil 9.140.	PP-E esaslı nanokompozit ve köpük numunelere ait kırık yüzey SEM resimleri.....	481

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Ülkeler bazında üretilen motorlu araç miktarları.....	2
Tablo 1.2.	Yıllara göre Türkiye’de üretilen motorlu araç miktarları	4
Tablo 3.1.	Kapalı hücreli köpük oluşturmak için yaygın olarak kullanılan termoplastikler	64
Tablo 3.2.	Çeşitli polimer köpük malzemeler ve bazı özellikleri	68
Tablo 3.3.	Yüksek yoğunluklu köpüklerin uygulama alanları	70
Tablo 3.4.	Düşük yoğunluklu köpüklerin uygulama alanları	70
Tablo 3.5.	Genleşme oranı, hücre boyutu ve hücre yoğunluğuna göre polimer köpüklerin sınıflandırılması	71
Tablo 5.1.	Polipropilen polimerinin özellikleri ve diğer termoplastikler ile karşılaştırılması	95
Tablo 5.2.	Homopolimer, random ve blok kopolimerlerin özellikleri	100
Tablo 5.3.	Farklı polimer türlerinin kullanım sıcaklıkları	103
Tablo 5.4.	Katkılı ve katkısız polipropilene ait mekanik ve termal özellikler.....	113
Tablo 5.5.	Karbon dioksit ve nitrojen gazlarının özellikleri	123
Tablo 6.1.	Ekstrüzyon köpük proseslerinin karşılaştırılması	142
Tablo 6.2.	Farklı akış oranı ve kalıp sıcaklıklarındaki kabuk tabakası kalınlıkları.....	182
Tablo 7.1.	Yaygın olarak kullanılan bazı tabakalı silikatların kimyasal özellikleri ve bazı parametreleri.....	208
Tablo 7.2.	PP/PP-g-MA/Cloisite 20A nanokompozitin hesaplanan basal boşluk değerleri	212
Tablo 7.3.	TPO nanokompozitlerin bir otomobil içerisindeki kullanım yerleri ve avantajları.....	220
Tablo 8.1.	Deneyleerde kullanılan 1. grup polimer malzemelerin fiziksel ve termal özellikleri.....	227

Tablo 8.2.	2. grupta kullanılan PP polimerinin, PP+EPDM polimer kompozitin, PP-g-MA uyumlaştırıcı ajanın ve nano-kilin fiziksel ve termal özellikleri.....	227
Tablo 8.3.	Deneyleerde kullanılan 2. grup malzemeler ve kısaltmaları.....	228
Tablo 8.4.	FA2984PE kodlu kimyasal köpük ajanının özellikleri	229
Tablo 8.5.	Köpüklendirilmemiş polimerlerin üretim parametreleri	231
Tablo 8.6.	Köpük üretiminde kullanılan enjeksiyon kalıplama parametreleri.....	231
Tablo 9.1.	PP ve kompozitlerin MFI testi sonuçları.....	253
Tablo 9.2.	PP polimeri, PP-T ve PP-T-EPDM polimer kompozitleri için kül testi sonuçları	254
Tablo 9.3.	Endotermik DSC sonuçlarına göre numunelerin ergime değerleri.....	256
Tablo 9.4.	Ekzotermik DSC analiz sonuçlarına göre numunelerin kristalizasyon değerleri	262
Tablo 9.5.	PP, PP-T, PP-T-EPDM ve köpükleri için TGA analizi sonuçları.....	268
Tablo 9.6.	%1 köpük ajanı ilaveli numunelerde kulakçık kısmına ait kabuk tabakası kalınlıkları ve çekirdek bölgesi oranları.....	279
Tablo 9.7.	%2 köpük ajanı ilaveli numunelerde kulakçık kısmına ait kabuk tabakası kalınlıkları ve çekirdek bölgesi oranları	280
Tablo 9.8.	Kalıp giriş kısmına ait kabuk tabakası kalınlıkları ve çekirdek bölgesi oranları	281
Tablo 9.9.	PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimerleri ile %1-2 köpük ajanı ilaveli köpük numunelere ait Shore D sertlik değerleri.....	320
Tablo 9.10.	PP polimer köpük numunesi için yoğunlukta azalma miktarına göre çekme, darbe dayanımı, kabuk tabakası kalınlığı, hücre çapı, hücre yoğunluğu değişimi ve üretim parametreleri.....	412
Tablo 9.11.	PP-T polimer köpük numunesi için yoğunlukta azalma miktarına göre çekme, darbe dayanımı, kabuk tabakası kalınlığı, hücre çapı, hücre yoğunluğu değişimi ve üretim parametreleri.....	413

Tablo 9.12.	PP-T-EPDM polimer köpük numunesi için yoğunlukta azalma miktarına göre çekme, darbe dayanımı, kabuk tabakası kalınlığı, hücre çapı, hücre yoğunluğu değişimi ve üretim parametreleri.....	414
Tablo 9.13.	Kabuk tabakası kalınlıkları ve çekirdek bölgesi oranları.....	418
Tablo 9.14.	Optimum ve uygulama numunesinin karşılaştırılması.....	420
Tablo 9.15.	PP ve PP+EPDM esaslı nanokompozitlerin kül testi sonuçları.....	423
Tablo 9.16.	Nano-kil ve nanokompozitlerin tabakalar arası mesafesi ve saçılma açıları.....	428
Tablo 9.17.	PP ve PP+EPDM esaslı nanokompozitlerin ve köpüklerin Shore A ve D sertlik sonuçları	431

ÖZET

Anahtar kelimeler: Polipropilen, Köpük, Enjeksiyon kalıplama, Enjeksiyon parametreleri, Hücre morfolojisi, Mekanik özellikler, Nano-kil

Bu çalışmada, Polipropilen (PP) polimeri, %20talk katkılı PP (PP-T) ve %20talk/EPDM (PP-T-EPDM) katkılı PP kompozit numuneleri 60, 80 ve 100 bar enjeksiyon basıncı, 60, 80 ve 100 mm/s enjeksiyon hızı, 20, 60 ve 100 bar ütüleme basıncı ve 160, 170 ve 180°C ergiyik sıcaklığı gibi farklı enjeksiyon parametreleri kullanılarak üretilmişlerdir. Proses şartlarına göre üretilen numunelerin mekanik özellikleri tespit edilerek, hafiflik ve mukavemet özellikleri dikkate alınarak optimum şartlar belirlenmiştir. Bu optimum şartlar kullanılarak, polimer ve kompozit malzemelere ağırlıkça %1 ve %2 oranında kimyasal köpük ajanı ilave edilmiş ve gözenekli yapıda hafif malzemeler üretilmiştir. Bu üretilen polimer köpük numunelerin, hücre çapı, hücre sayısı, hücreler arası mesafe, kabuk tabakası kalınlığı ve hücre yoğunluğu gibi hücre morfolojisi karakterizasyonu, çekme ve darbe mukavemeti gibi mekanik özellikleri incelenmiştir. Buna ilaveten termal özelliklerin belirlenmesi için DSC ve TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca nanokil katkıların da polimer ve köpük malzemeler üzerine etkileri araştırılmıştır. Bunun için onyum iyonu ile modifiye edilmiş nano-kil katkılı PP ve PP+EPDM esaslı polimer nanokompozit ve köpük malzemeler üretilmiştir. Nanokil karakterizasyonu için ise X ışınları difraktometresi (XRD) kullanılmıştır.

Çalışmalar sonucunda, enjeksiyon basıncı, enjeksiyon hızı, ütüleme basıncı, ergiyik sıcaklığı gibi proses şartları ve köpük ajanı miktarı, üretilen polimer köpüklerin hücre morfolojisini ve mekanik özellikleri önemli oranlarda etkilemişlerdir. Genel olarak, kapalı hücreli gözenek yapısına sahip köpük numuneler üretilmiştir. Hücre morfolojisini etkileyen en önemli parametrelerin enjeksiyon basıncı, ergiyik sıcaklığı ve köpük ajanı miktarı olduğu tespit edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması ile hücre yoğunluğunun arttığı, köpük yoğunluğu ve mekanik özelliklerin ise azaldığı tespit edilmiştir. Talk mineralinin, çekirdekleyici ajan gibi davranarak hem mekanik özelliklerin hem de hücre morfolojisinin şekillenmesinde önemli rol oynadığı belirlenmiştir. Genel olarak, köpüklendirilmemiş PP ile karşılaştırıldığında, PP köpük numunelerinde %9-19 arası yoğunlukta azalma elde edilirken, PP-T numunesinde %10-27, PP-T-EPDM numunelerinde ise %10-24 arasında elde edilmiştir. Mekanik özelliklerdeki azalma oranı ise ortalama %20 olarak tespit edilmiştir. Talk mineraline alternatif olarak kullanılan nano-kil katkı ise mekanik özelliklerin artmasında etkili olmuştur. Nanokil oranının artması ile çekme ve elastiklik modülünün arttığı, darbe ve % uzama değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, PP-g-MA uyumlaştırıcı kullanımı da nano-kil katkılı kompozitin çekme, % uzama ve darbe mukavemet değerlerinin artmasına sebep olduğu tespit edilmiştir.

THE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER FOAM MATERIAL FOR AUTOMOTIVE INDUSTRY

SUMMARY

Key Words: Polypropylene, Foam, Injection molding, Injection parameters, Cell morphology, Mechanical properties, Nano-clay

In this study, PP polymer, 20% talc filled PP (PP-T) and 20% talc/EPDM filled PP (PP-T-EPDM) polymer foam materials were produced with using injection parameters such as injection pressure (60, 80 and 100 bar), injection speed (60, 80 and 100 mm/s), back pressure (20, 60 and 100 bar) and melt temperature (160, 170 and 180°C). To produce foam materials, chemical foaming agent was used, and added to polymer materials as 1wt.% and 2wt.%. The mechanical properties of foam samples were determined depend on process parameters and, optimum parameters determined by taking into lightness and strength properties of samples. Cell morphology characterization such as cell diameter, cell count, distance between cells, skin layer thickness and cell density, and mechanical properties such as tensile and impact strength of polymer foams were examined. DSC and TGA analysis realized for determined thermal properties of polymer foams. In addition, the effect of nano-clay was investigated on polymer and foam materials. Modified nano-clay with onium ion filled PP and PP/EPDM based polymer nano composites and foams were produced. X-Ray diffraction (XRD) was used characterization of nano-clay filled nanocomposites. Process parameters such as injection pressure, injection speed, back pressure and melt temperature, and amount of foaming agent was affected cell morphology and mechanical properties of polymer foams. Generally, closed-cell foam structure was obtained. The most important parameters affecting the cell morphology has been found that injection pressure, melt temperature and amount of foaming agent. With increasing the amount of foaming agent, cell density increased, foam density and mechanical properties decreased. Talc mineral act as a nucleating agent, and influenced both mechanical properties and cell morphology of polymer foam material. In general, as compared with unfoamed PP, density reduction were obtained about 9-19% for PP foam, 10-27% for PP-T and 10-24% for PP-T-EPDM foam. Nano clay that used as alternative to talc minerals have been effective in increasing the mechanical properties. With increasing amount of nano-clay, tensile and modulus of elasticity increases, impact and % elongation values decreased. Tensile strength, impact strength and elongation at break values increased with the addition of PP-g-MA compatibilizer to the polymer and polymer composites.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Otomotiv sanayii, Almanya ve Fransa öncülüğünde Avrupa’da doğmuş, Amerika Birleşik Devletleri’nde gelişip, güçlenmiştir. Yüz yılı aşkın bir tarihi geçmişe sahip olan otomotiv sanayii faaliyetleri, başlangıçta otomobil üretimi ile başlamış ve Birinci Dünya Savaşı yıllarında ticari araç üretimi de gerçekleştirilerek, toplam üretim içerisinde otomobil ağırlıklı olmak üzere sürekli bir gelişim ve değişim içerisinde olmuştur [1].

Otomotiv sanayii öncülüğünde geliştirilen ve tüm sanayileri derinden etkileyen standart ölçülerde ve büyük miktarlarda üretime 1903 yılında, Henry Ford’un “Model T” otomobili üretimi ile başlanmıştır. Seri üretim tekniğiyle üretilen bu otomobiller, 1920’de ABD’deki araçların %65-70’ini, Dünya’da ise %50’sini oluşturmaktadır [1]. Fransa’nın üç büyükleri olan Peugeot, Citroen ve Renault, 1920’lerde üretime başlamıştır. 1950’li yıllara gelindiğinde Avrupa ülkeleri motorlu araç üretiminde kendilerini ciddi olarak hissettirmişlerdir [2]. 1960 yılında, ABD’nin toplam üretimdeki payı % 47.9’a düşmüş, Almanya’nın payı % 12.5’e, İngiltere’nin % 11’e ve Fransa’nın ise % 8.3’e ulaşmıştır [1]. Japonya ise 1960 yılından sonra otomotiv sanayinde çok hızlı bir gelişme göstermiş ve 1960 yılında % 4.9 olan dünya üretimi içerisindeki payı 1980 yılında 11 milyon adetlik bir üretim miktarıyla % 28.6’lık bir orana ulaşarak motorlu araç üreticisi ülkeler içerisinde birinci sıraya yükselmiştir [1]. Tablo 1.1’de 2005-2009 yılları arasında ülkeler bazında üretilen motorlu araç miktarları verilmektedir [3]. Çin, her alanda olduğu gibi, otomotiv sektöründe de hızlı bir yükseliş göstermiş ve 2009 yılı itibari ile en büyük otomotiv üreticisi haline gelmiştir.

Dünya otomotiv sanayii geçmişten günümüze çok hızlı büyüme gösterirken, Türkiye’de otomotiv sektörü, 1970 yılına kadar kayda değer bir gelişme gösterememiştir. İlk Türk otomobili 1961 yılında Eskişehir Devlet Demiryolları

Fabrikasında üretilmiştir. “Devrim” adı verilen otomobil 4 adetlik prototip üretimle sınırlı kalmıştır. Otomobilde ilk ciddi üretim 1966 yılında Anadolu otomobili üretimi ile başlamıştır. Yıllık üretimi en fazla 7.200 adet olan Anadolu marka otomobil üretimi 1982 yılına kadar devam etmiş ve toplam 87.000 adet üretilmiştir. 1968 ve 1969 yıllarında Bursa Organize Sanayi Bölgesinde kurulan ve 1971 yılında üretime başlayan Tofaş ve Oyak-Renault firmaları Türkiye’de otomotiv sanayinin gelişip güçlenmesinde etkili olmuştur. 1980 sonrası Türkiye’de otomotiv sektörü önemli gelişmeler göstermiştir. Ancak, 1994 ve 2001 yıllarında yaşanan ekonomik krizler nedeniyle iç talep, ithalat ve üretimde yarı yarıya azalmalar meydana gelmiştir [1].

Tablo 1.1. Ülkeler bazında üretilen motorlu araç miktarları [3]

	2005		2006		2007		2008		2009	
1	ABD	11.946.653	Japonya	11.484.233	Japonya	11.596.327	Japonya	11.575.644	Çin	13.790.994
2	Japonya	10.799.659	ABD	11.263.986	ABD	10.780.729	Çin	9.299.180	Japonya	7.934.516
3	Almanya	5.757.710	Çin	7.188.708	Çin	8.882.456	ABD	8.693.541	ABD	5.708.852
4	Çin	5.708.421	Almanya	5.819.614	Almanya	6.213.460	Almanya	6.045.730	Almanya	5.209.857
5	G. Kore	3.699.350	G. Kore	3.840.102	G. Kore	4.086.308	G. Kore	3.826.682	G. Kore	3.512.926
6	Fransa	3.549.008	Fransa	3.169.219	Fransa	3.015.854	Brezilya	3.215.976	Brezilya	3.182.617
7	İspanya	2.752.500	İspanya	2.777.435	Brezilya	2.977.150	Fransa	2.568.978	Hindistan	2.632.694
8	Kanada	2.687.892	Brezilya	2.611.034	İspanya	2.889.703	İspanya	2.541.644	İspanya	2.170.078
9	Brezilya	2.530.840	Kanada	2.572.292	Kanada	2.578.790	Hindistan	2.332.328	Fransa	2.047.658
10	UK	1.803.109	Meksika	2.045.518	Hindistan	2.253.729	Meksika	2.167.944	Meksika	1.561.052
11	Meksika	1.684.238	Hindistan	2.019.808	Meksika	2.095.245	Kanada	2.082.241	Kanada	1.490.632
12	Hindistan	1.638.674	UK	1.648.388	UK	1.750.253	Rusya	1.790.301	İran	1.395.421
13	Rusya	1.354.504	Rusya	1.508.358	Rusya	1.660.120	UK	1.649.515	UK	1.090.139
14	Tayland	1.122.712	İtalya	1.211.594	Tayland	1.287.346	Tayland	1.393.742	Tayland	999.378
15	İtalya	1.038.352	Tayland	1.194.426	İtalya	1.284.312	Türkiye	1.147.110	Çek C.	974.569
16	Belçika	926.528	Türkiye	987.780	Türkiye	1.099.413	İran	1.051.430	Polonya	884.133
17	Türkiye	879.452	Belçika	918.056	İran	997.240	İtalya	1.023.774	Türkiye	869.605
18	İran	817.200	İran	904.500	Çek C.	938.648	Çek C.	946.567	İtalya	843.239
	Toplam:	60.696.802	Toplam:	63.165.051	Toplam:	66.387.083	Toplam:	63.352.327	Toplam:	56.298.360

Tablo 1.2’de yıllara göre Türkiye’de üretilen motorlu araç miktarları verilmiştir. 2007 yılı itibariyle 1.13 milyon adet taşıt aracı üretimi gerçekleştiren otomotiv sanayi, 2008 Mayıs ayına kadar devam eden üretimdeki artışın etkisiyle, 2008 yılı üretim adetleri % 4.3 artarak 1,17 milyon adet düzeyinde gerçekleşmiştir. Bu değer, son çeyrekteki düşüslere rağmen son 10 yılın en yüksek üretimi olarak göze çarpmaktadır. Yıllar itibariyle üretimler göz önüne alındığında otomobil üretimi 2007 yılında 634.883 adet’lik satışı ile en yüksek değerine ulaşmıştır. 2008 yılı otomobil üretimi ise % 2.1 oranında azalarak 621.567 adet düzeyine gerilemiştir. Otomobilin toplam motorlu araç üretimi içindeki payı, 2008 yılında % 54 olarak

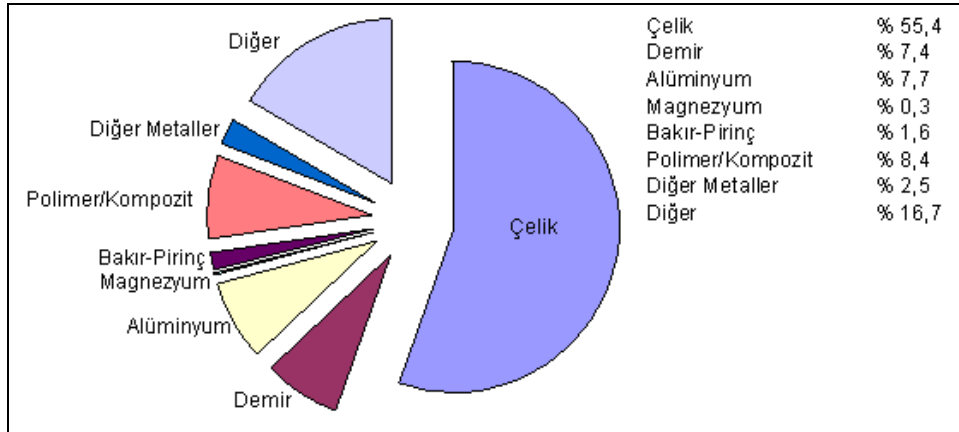
gerçekleşmiştir [4]. 2010 yılında ise, 2009 yılının aynı dönemine göre otomobil üretimindeki artış % 38 düzeyinde gerçekleşmiş ve pazar 510.000 adete yükselmiştir [5].

Otomotiv sektörü, ekonomiye katkısı ve diğer sektörlerle öncülük etmesi açısından en önemli sektörlerden birisidir. Otomotiv sanayi demir-çelik, hafif metaller, petrokimya, lastik, plastik gibi temel sanayi dallarının başlıca ürün alıcısıdır ve otomotiv sektöründeki teknolojik gelişmelerin paralelinde bu sektörleri de teknolojik gelişmeye zorlayan ve katkı sağlayan bir sektördür [3].

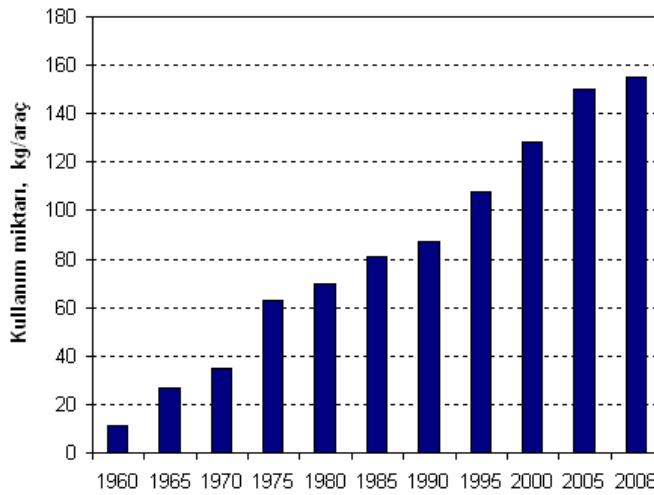
Şekil 1.1’de otomobilde kullanılan farklı malzeme grupları ve ağırlıkça dağılımları verilmiştir [6]. Otomobilde en fazla kullanılan malzeme türü çeliktir. Bu malzeme grubu otomobil ağırlığının yaklaşık % 55’ini oluşturmaktadır. Çelikten sonra otomobilde en fazla kullanılan ikinci malzeme türü ise % 8.4 oranı ile polimer ve kompozitleridir. Alüminyum ise polimerlerden sonra tercih edilen malzeme türüdür ve 2008 yılında kullanımını 141 kg’a kadar düşmüştür.

Çelik ve alüminyuma göre daha düşük yoğunluğa ve daha yüksek dayanım/ağırlık oranına sahip olan polimer ve kompozitleri aynı zamanda şekillendirilmelerinin daha kolay olmasından dolayı otomotiv sektörü için en önemli malzeme gruplarından birisi haline gelmiştir. 1965 yılında, otomobilde kullanılan polimer miktarı ortalama 27 kg, 1990 yılında 87 kg ve 2000 yılında 128 kg iken 2008 yılında yaklaşık olarak 155 kg’a kadar ulaşmıştır. Şekil 1.2’de polimer ve kompozitlerinin, 1960-2008 yılları arasında otomobildeki kullanım miktarlarındaki değişim verilmektedir. Polimer malzemelerin otomobilde kullanımını 1960 yılından günümüze kadar sürekli bir artış göstermektedir. Şu anda, otomobilin hacimsel olarak %50’sini polimer ve kompozitleri oluşturmasına rağmen bu oran toplam araç ağırlığının sadece % 8-10’luk kısmına karşılık gelmektedir [6,7].

Yıllar	Otomobil	Kamyon	Kamyonet	Otobüs	Minibüs	Traktör	Toplam
1963	30	999	1.458	12	631	7.982	11.112
1964	100	2.741	885	56	401	7.006	11.189
1965	60	2.350	300	122	1.199	6.419	10.450
1966	18	6.258	2.476	174	0	8.969	18.147
1967	1.760	7.816	2.736	325	622	13.976	27.235
1968	2.852	9.409	2.270	466	895	15.118	31.009
1969	3.902	10.859	3.030	882	1.095	13.412	33.264
1970	3.660	6.041	4.395	806	1.099	7.518	23.523
1971	12.888	4.747	4.508	608	1.891	15.687	40.359
1972	29.628	8.596	6.044	988	3.748	22.893	71.897
1973	46.855	11.723	8.674	1.267	4.533	32.585	105.659
1974	59.906	10.591	11.861	1.113	4.584	25.363	113.566
1975	67.291	14.670	18.489	1.284	5.222	32.365	139.560
1976	62.992	20.498	19.415	1.376	4.910	36.602	146.095
1977	58.245	20.700	14.016	1.077	5.152	31.380	131.037
1978	54.085	13.144	6.879	972	3.163	17.673	96.360
1979	43.808	13.367	9.384	1.151	4.222	14.484	86.963
1980	31.529	8.309	7.322	1.101	2.130	16.936	67.817
1981	25.306	12.488	5.454	1.584	2.040	25.358	72.606
1982	31.195	15.131	4.991	1.703	4.850	35.716	94.173
1983	42.509	17.514	6.822	1.964	6.712	41.799	118.702
1984	54.832	17.518	7.279	1.766	7.460	46.782	138.387
1985	60.353	18.162	7.888	1.637	7.397	37.830	135.458
1986	82.032	13.646	6.605	1.813	7.318	28.053	140.975
1987	107.185	13.545	7.580	1.137	8.026	35.986	174.893
1988	120.796	12.842	7.196	1.078	6.401	30.167	179.929
1989	118.314	11.763	7.250	1.069	5.898	18.077	164.355
1990	167.558	16.933	10.553	1.689	7.898	30.098	239.015
1991	195.574	16.919	13.541	1.075	9.912	21.381	262.802
1992	265.245	21.266	16.984	1.415	11.450	21.723	344.482
1993	348.095	31.343	19.766	1.933	12.084	32.809	453.465
1994	212.651	12.109	96.902	1.034	4.924	25.169	268.343
1995	233.412	19.759	16.808	1.279	7.645	44.068	326.508
1996	207.757	29.432	21.032	2.499	10.171	52.590	329.337
1997	242.780	43.693	32.435	3.449	12.935	55.565	399.917
1998	239.937	31.823	45.517	3.040	13.910	60.500	405.002
1999	222.041	13.096	37.551	2.327	12.894	27.435	325.297
2000	297.476	28.348	68.807	4.213	20.597	37.434	468.381
2001	175.343	8.883	76.672	2.501	6.486	15.052	285.737
2002	204.198	12.295	116.872	2.684	6.139	10.840	357.405
2003	294.116	19.041	195.606	4.490	13.625	29.779	563.450
2004	447.152	31.790	301.563	4.839	28.161	40.665	864.073
2005	453.663	37.227	349.885	5.406	26.162	36.527	915.979
2006	545.682	37.026	369.862	6.019	20.728	38.841	1.026.421
2007	634.883	34.544	391.737	6.946	21.999	33.518	1.132.932
2008	621.567	36.800	449.434	7.526	21.123	24.807	1.171.917
2009	510.931	8.246	330.044	5.931	11.829	14.861	884.466



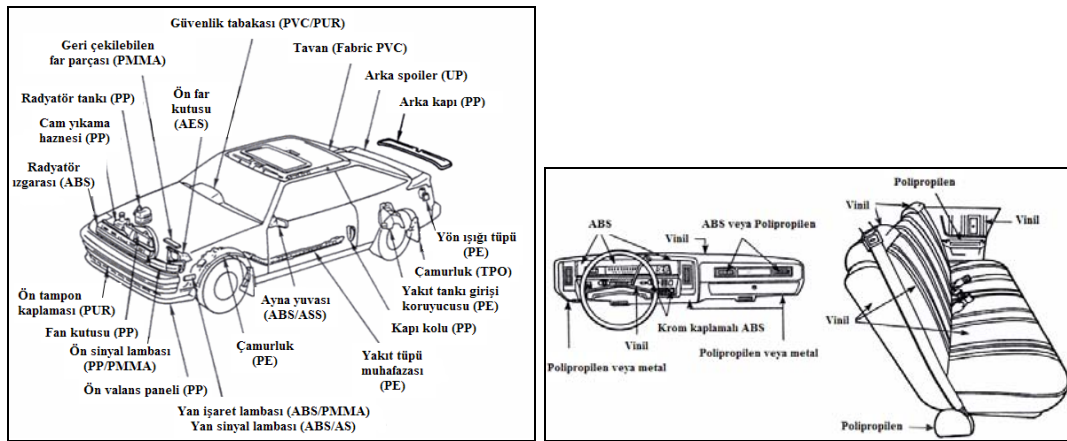
Şekil 1.1. Otomobilde kullanılan malzeme grupları (ağırlıkça) [6]



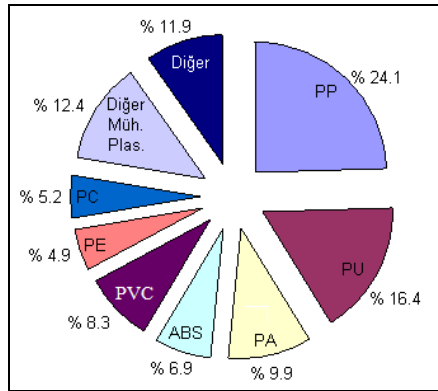
Şekil 1.2. Otomobilde kullanılan polimer ve kompozitlerin yıllara göre miktarlarındaki değişim [6]

Şekil 1.3'de ise bir otomobilde kullanılan polimer malzeme çeşitleri ve uygulama alanları verilmiştir [8]. Bir otomobilde farklı 15 polimer çeşidi kullanılmakla beraber en çok tercih edilenler, polipropilen (PP), poliüretan (PU), polivinilklorür (PVC), polietilen (PE), akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) ve naylon (PA)'dur. Otomobillerdeki polimer ve kompozit uygulamalarının yaklaşık %75'i iç kısımda, %14'ü dış kısımda ve %11'lik kısmı da elektriksel ve kaput altı bileşenlerde kullanılmaktadır [9]. Herhangi bir otomobilin yolcu bölümü incelendiğinde polimerlerin yoğun olarak kullanıldığı görülebilmektedir. Bunun yanında polimerler ısıtma, havalandırma ve klima kontrol sistemlerinde, kontrol panellerinde,

ışıklandırmada, tampon sistemlerinde, yakıt depolama ve temin sistemlerinde, ayna ve kapı aksamlarında, çamurluklarda, motor bölmesinde veya kaputun altındaki diğer parçalarda da kullanılmaktadır. 2008 yılı verileri temel alınarak otomobilde kullanılan polimer türleri ve ağırlıkça oranları Şekil 1.4’de verilmiştir. En fazla kullanılan polimer türü % 24.1 ile polipropilen polimeridir. Polipropileni, %16.4 ve %9.9 ile poliüretan ve poliamid polimerleri izlemektedir [6].



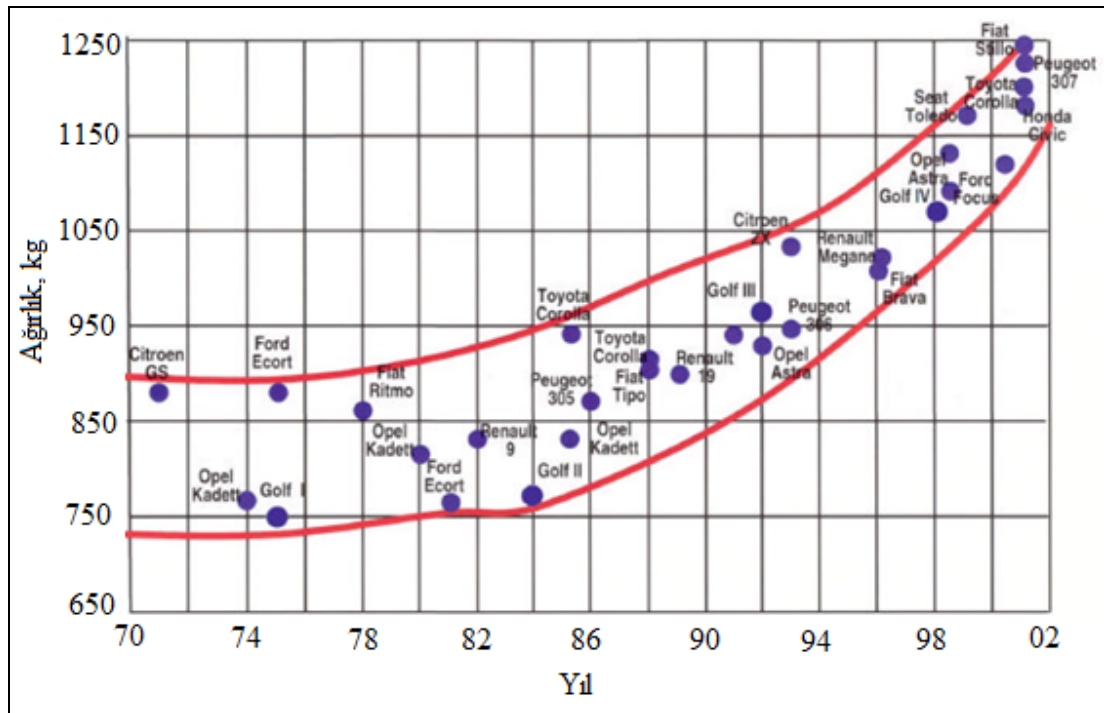
Şekil 1.3. Otomobilde kullanılan polimer malzeme çeşitleri ve uygulama alanları [8]



Şekil 1.4. Otomobilde kullanılan polimer türleri ve ağırlıkça oranları [6]

Günümüzde artan küresel rekabet ve çevre duyarlılığı otomobil üreticilerini yeni arayışlara itmiştir. Üretimde verimliliği korurken işletme maliyetlerini düşürmeye çalışan bir üretim anlayışı ile çevreyi daha az kirleten, malzeme geri dönüşümünün çok daha kolay olduğu, emniyet ve konforu bir arada bulunduran otomobiller

üretilmeye başlanmıştır. Bu nedenle, otomobillerin ağırlığı, üzerinde durulması gereken önemli bir konudur. Otomobilde azaltılan her 100 kg'lık ağırlık, yakıt tüketiminde 0.6 litre / 100 km yakıt tasarrufu sağlamaktadır. Dolayısıyla çıkan egzost gazının ve maliyet kalemlerinin daha aşağıya çekilmesi sağlanmaktadır [10]. Ancak, gelişen teknoloji, tasarım ve artan ihtiyaçlara paralel olarak konfor ve güvenliği öne çıkaran yeni sistemler otomobillere eklenmiş böylece otomobillerin ağırlığında zamanla bir artış olmuştur. Şekil 1.5'de, yıllar itibariyle çeşitli modellerdeki otomobillerin ağırlıklarındaki artış grafik olarak verilmiştir [10].



Şekil 1.5. Çeşitli modellerdeki otomobillerin yıllara göre ağırlıklarındaki artış [10]

Yukarıdaki grafikten, artan otomobil ağırlığına bağlı olarak otomobil üretiminde hafif malzeme kullanmanın gerekliliği anlaşılmaktadır. 1970'lerde başlayan enerji krizi ile birlikte araçların hafifleştirilmesi yönünde bir eğilim oluşmuştur. 1980'lerde ise daha yüksek performans, daha fazla sürüş konforu, daha fazla emniyet ve kolay bakım imkanı sağlayan otomobillere doğru bir trend izlenmiştir. Sonuç olarak artan çevre bilinci ve otomobillerin ağırlığı bir çatışmaya girmiş ve otomotiv endüstrisi, otomobillerin ağırlığının azaltılması gerekliliğini öncelikler listesinde ilk sıraya almıştır [10].

Otomobilde kullanılan polimer ve kompozit oranlarının artırılması ile ağırlığın azalacağı görülmektedir. Talk, mika ve kalsiyum karbonat gibi katkılar, yüksek elastiklik modülü sağlarken polimerin ağırlığını ve ergiyik viskozitesini artırmaktadır. Aynı zamanda bu katkılar tokluğu ve yüzey kalitesini de azaltmaktadır. Cam fiber katkıları ise yüksek rijitlik sağlarken sünekliği ve maliyeti artırmaktadır. Bu geleneksel katkıları yüksek seviyelerde kullanıldığı için ağırlığı önemli oranda artırır. Geleneksel katkıları karşılık, nanokatıların ağırlıkça %5'in altında ilave edilmeleri ile polimerin elastiklik modülünü, termal kararlılığını, ölçü kararlılığını, yüzey sertliğini ve bariyer özelliğini geliştirmektedirler [11].

Son yıllarda ise, şu anda otomobil parçalarında kullanılan katkısız, katkılı polimer ve nanokompozit polimerler yerine, yaklaşık olarak %75 oranında daha düşük ağırlıktaki (yoğunluktaki) polimer köpük malzemelerin kullanılması ile otomobil ağırlığının daha da azaltılması amaçlanmaktadır. Polimer köpükler, genellikle katı polimer matris ve köpük ajanı tarafından üretilen gazlı faz olmak üzere en az iki faz içeren, hücresel veya genişmiş plastikler olarak tanımlanmaktadır [12,13]. Düşük yoğunluk, üstün dayanım/ağırlık oranı, mükemmel yalıtım kabiliyeti, enerji absorplama performansı, üstün darbe dayanımı gibi eşsiz özellikleri nedeniyle polimer köpüklere olan ilgi ise her geçen gün artmaktadır [12].

Polimerik köpüklerin bilim ve teknoloji geçmişi ise 1900'lü yıllara dayanmaktadır. Dr. Baekeland, sentetik köpükler ile ilgili ilk çalışmayı yapmıştır. 1920'lerin sonlarında, doğal lateks köpük üretilmeye başlanmış ve Londra otobüslerinde uygulanmaya başlanmıştır. Üretan ve vinil köpükler, 1930'lu yılların ortasında Almanya'da geliştirilmiştir. 2. Dünya Savaşının sonuna kadar, vinil köpükler, Almanya'da farklı uygulamalarda yaygın hale gelmiştir. Üretan ve vinil köpüklerin üretimini, Polistren (PS) takip etmiştir. 40 ve 50'li yıllarda ise, araştırmalar fenol ve silikon reçineler üzerine yoğunlaşmıştır. 1960 ve 1970'li yıllarda, yeni plastikler geliştirilmiş ve farklı köpüklenme ve kalıplama teknikleri sistemlere eklenmiştir. Polimerik matriste, mikrohücreli yapı oluşturma konsepti ise, 1980'lerin başında, Massachusetts Institute of Technology'de (MIT), Suh ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [14-16].

Fiziksel veya kimyasal köpük ajanları kullanılarak, batch prosesi, enjeksiyon kalıplama ve döner kalıplama gibi süreksiz prosesler ve ekstrüzyon köpüklenme gibi sürekli prosesler ile üretilen polimer köpüklerde, poliüretan (PU), polistiren (PS), polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC) ve polikarbonat (PC) en çok tercih edilen polimer türleridir [12]. Toplam polimer köpük üretiminin yaklaşık %70–80'i poliüretan, polistiren ve poli-vinil-klorür esaslıdır. Bu pay içerisinde toplam poliüretan köpük tüketimi ise %50'den fazladır [17]. Ön ve arka tamponlar, akü kutusu, hava yastığı ve yan bariyer parçaları polimer köpük malzemelerin otomobilde kullanımına örnek olarak verilebilir. Köpüklerin otomobildeki en yaygın uygulama alanı ise poliüretan köpükten yapılan koltuklardır. Otomobilde en fazla kullanılan polipropilen polimerinin fiziksel veya kimyasal köpük ajanları kullanılarak köpüklendirilmesi ile elde edilen PP köpükler, PE köpüklere göre daha yüksek dayanım, PS köpüklere göre ise daha iyi darbe dayanımı, yüksek kullanım sıcaklık aralığı ve iyi kimyasal direnç sağlamaktadır [18, 19]. Bu özellikler, PP köpüklerin otomobilde kullanım alanını gün geçtikçe artırmaktadır.

Polimer köpükler ile ilgili son yıllarda araştırmacılar birçok çalışma yapmıştır [20-23]. Yapılan bu çalışmalarda, PE, PP, PS, PC, PA, ABS ve PMMA gibi farklı polimer matris malzemeleri, fiziksel veya kimyasal köpük ajanları kullanılarak, batch, sıkıştırma kalıplama, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri kullanılarak üretilmiştir [20, 21, 24- 26]. Matris malzemesinin, köpük ajanı türü ve miktarının etkisinin incelenmesinin yanında proses şartlarının köpük hücre yapısına etkileri de incelenmiştir. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Polipropilen/yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) karışımları ve nanokompozitleri çift vidalı ekstruder kullanarak üretilmiş ve ekstrude edilen parçalar süper kritik karbondioksit ($scCO_2$) kullanılarak batch prosesi ile köpüklendirilmiştir [20]. Çalışmada, 0.35g/10dak. ve 7.2g/10dak. ergime akış indeksine sahip yüksek yoğunluklu polietilen ve 2.7g/10dak. ergime akış indeksine sahip polipropilen polimerleri, çekirdekleyici ajan olarak ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranlarında Cloisite 20A, montmorillonite esaslı clay ve nano- $CaCO_3$ ve köpük ajanı olarak ise %99.5 saflıkta CO_2 kullanılmıştır. PP/YYPE/ $CaCO_3$ karışımında, sterik asit (ağırlıkça %1.5) bağlayıcı ajan olarak kullanılmıştır. Batch prosesinde, kalıba CO_2 gazı enjekte

edildikten sonra kalıp, 30 dakika içinde 120°C'ye ve 15MPa ayarlanmıştır. Numuneler bu basınç altında kalıp içerisinde 10saat boyunca doymuş hale getirilmiştir. Daha sonrasında kalıp 20dak. içerisinde 170 veya 179°C'ye ısıtılmıştır (bu sıcaklıklar, köpüklenme sıcaklığı olarak adlandırılmıştır), basınç 16MPa'a sabitlenmiştir (köpüklenme basıncı olarak adlandırılmıştır). Yaklaşık 2saat sonra, kalıp atmosferik basınca, < 1s gibi kısa bir sürede azaltılmıştır. Köpüklenen numuneler kalıptan çıkarılarak açık havada soğutulmuştur.

Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE)-kil nanokompozitlerin mekaniksel özellikleri ve köpük morfoloji üzerine nano-kil ve köpüklenme şartlarının etkileri incelenmiştir. CO₂ kullanılarak batch prosesinde hazırlanan YYPE-kil nanokompozitlerde, kil içeriği ağırlıkça %0.5, 1.0 ve 2.0 olarak kullanılmıştır. Bağlayıcı ajan olarak ise maleik anhidrit-aşılı YYPE (PE-g-MA) kullanılmıştır. Farklı köpük yoğunlukları elde etmek için köpüklenme sıcaklığı 130°C ve köpüklenme zamanı 15, 30, 45 ve 60s olarak belirlenmiştir [27].

Chen ve arkadaşları [28], köpüklenme prosesi süresince katkı boyutunun hücre çekirdeklenmesi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, yüksek yoğunluklu polietilen köpük malzemesi, CaCO₃ Hi-flex (3,5 µm), CaCO₃ ultra-flex (0,07 µm), talk (5,0 µm) ve TiO₂ (0,3 µm) katkı malzemeleri, CO₂ ise köpük ajanı olarak kullanılmıştır. Katkılar ve YYPE polimeri çift vidalı ekstruder kullanılarak birleştirilmiştir. Katkı içeriği ağırlıkça %5 olarak belirlenmiştir. Köpükendirme işlemi için kalıp basıncı 34.4MPa ve ergiyik sıcaklığı 232°C'ye ayarlanmıştır. Numuneler kalıba yerleştirilerek test sıcaklığı 132°C'ye ayarlanmıştır. CO₂ gazı sisteme enjekte edilerek numunelerin doyması sağlanmıştır. İstenilen basınç azalım oranında gaz basıncı aniden serbest bırakılmış ve kalıp açılarak köpüklü numuneler soğumaya bırakılmıştır. Aynı zamanda, 0,15GPa/s yüksek basınç azalım oranı ve 0,02GPa/s düşük basınç azalım oranı olmak üzere iki farklı basınç azalım oranı kullanılmıştır.

Fu ve arkadaşları [21], PMMA/clay nanokompozit köpüklerin mekaniksel özelliklerine nano-kilin etkisi incelemişlerdir. PMMA/kil nanokompozitleri iki aşamalı batch prosesi ile üretilmiştir. 5.8MPa basınç ve 21-23°C sıcaklıkta polimer

numuneler CO₂ ile doymuş hale getirilmiştir. İkinci aşamada ise doymuş numune 60°C sıcaklıktaki su banyosuna konulmuştur. Genleşme oranını kontrol etmek için farklı köpüklenme zamanları (5-20s) seçilmiştir. Daha sonrasında köpük morfolojisini kararlı hale getirmek için numuneler soğuk suda bekletilmiştir.

Mikrohüresel köpük prosesinde, yarı-kristal polimerlerin morfolojisi ve kristalliğin köpüklenebilirlik üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada, YYPE (MFI: 13.5dg/10dak., yoğunluk: 960kg/m³), PB (MFI:1.8 dg/10dak., yoğunluk: 915kg/m³) ve PP (MFI:105dg/10dak., yoğunluk: 902kg/m³) polimerleri kullanılmıştır. Numuneler ilk önce sıkıştırma-kalıplama yöntemi ile 0.7mm kalınlığa getirilmiştir. Sıkıştırma-kalıplama sıcaklıkları, YYPE, PB ve PP için sırasıyla 190, 190 ve 210°C, PET için ise 280°C seçilmiştir. Çalışmada, üç farklı soğuma şekli belirlenmiştir. Soğuk suda soğutma, kalıpta, sırasıyla 60, 70, 85 ve 145°C/dak. olacak şekilde soğutma ve numunelerde yüksek kristallik elde etmek için oldukça yavaş soğutma (0,37-0,32-0,75 ve 0,75°C/dak.) yapılmıştır. Köpükendirme işlemleri, batch prosesi kullanılarak CO₂ köpük ajanı ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler ilk önce, basınç kabında, oda sıcaklığında (23-25°C) ve 5.51MPa altında doymuş hale getirilmiştir. Basınç serbest bırakıldığında, numuneler sıcak gliserin banyosuna konulmuş ve daha sonra soğuk suda soğutulmuştur [24].

Xu ve arkadaşları [29], süper kritik karbondioksit (skCO₂) köpük ajanını kullanarak PP'nin köpüklenme davranışını incelemiştir. Doyma zamanı, doyma basıncı ve köpüklenme sıcaklığının köpük yapısı ve hacimsel genleşme oranına etkileri incelenmiştir. PP pelletler, yüksek basınçlı kaba yerleştirilmiş ve yeterli miktarda CO₂ şarj edilmiştir. Yüksek-basınçlı kap, yağ banyosunun içerisine daldırılarak istenilen doyma sıcaklığına hızlıca ısıtılmıştır. PP pellet içinde CO₂'nin emilimi dengeye ulaştıktan sonra, yüksek-basınç kabındaki CO₂, köpüklenme basıncından ortam basıncına getirilmiştir.

Tandem ekstrüzyon sistemi ile yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) polimeri N₂ fiziksel köpük ajanı kullanılarak köpükendirilmiştir [30]. Çekirdekleyici ajan olarak 1,7µm partikül boyutlarındaki talk minerali kullanılmıştır. Köpük ajanı, YYPE için % 0.05, 0.10 ve 0.15; PP için % 0.1, 0.2 ve 0.3 oranlarında kullanılmıştır. YYPE ve

PP, 95:5, 75:25 ve 50:50 oranlarında karıştırılarak, bu oranlara ağırlıkça % 1.5 ile 10 oranlarında talk ilave edilmiştir. Kalıp sıcaklığı, YYPE için 130-230°C arasında, PP için ise 150-230°C arasında seçilmiştir.

Kaewmesri ve arkadaşları [22] ise tandem ekstrüzyon sistemini kullanarak, yüksek ergime dayanımlı dallanmış PP (MFR=2.4 g/s) polimerini CO₂ köpük ajanı (ağırlıkça % 1, 3 ve 5) kullanarak üretmişlerdir. Çekirdekleyici ajan olarak ise % 0-2.4 oranlarında talk kullanılmıştır. Kalıp sıcaklığı 140-180°C arasındadır. CO₂ ve çekirdekleyici ajan miktarının PP köpük yapısı üzerine etkileri incelenmiştir.

Uzun zincirli dallanmış PP (LCB-PP) ve lineer PP (L-PP) karıştırılarak, uzun zincirli dallanmış yapının köpüklenme davranışı incelenmiştir [31]. Çift vidalı ekstrüzyon ile L-PP'ye, %2, 5, 10, 25, 50 ve 75 oranlarında LCB-PP ilave ederek karışım hazırlanmıştır. Köpük ajanı olarak, 200°C bozunma sıcaklığına ve bozunma sonucu 220cm³/g nitrojen gazı üreten azodikarbonamid kullanılmıştır. Azodikarbonamid miktarı ağırlıkça %2 olarak sabitlenmiştir. Ekstrüzyon sıcaklığı 220°C ve vida hızı 30rpm olacak şekilde ayarlanmıştır. Karışımların hazırlanması sırasında moleküllerin bozunmasını önlemek için stabilizer eklenmiştir. Vida içerisindeki basınç 150 bar, başlangıç sıcaklığı 200°C ve köpüklenme sıcaklığı (ergiyik sıcaklığı) 180 ve 160°C olarak belirlenmiştir. Soğuma zamanı olarak 5 dak. ve besleme aşamasından köpüklenmeye kadar ise 15 dakika beklenilmiştir.

Naguib ve arkadaşları [32], tandem ekstrüzyon yöntemi ile üretilen köpüklerin hücre yapılarının genişleme oranı üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada yüksek ergime dayanımlı dallanmış PP kullanılmıştır. Köpük ajanı olarak n-bütan (ağırlıkça %10) ve çekirdekleyici ajan olarak ortalama 7µm boyutlarındaki talk kullanılmıştır. Talk içeriği ise ağırlıkça % 0.8, 1.6 ve 2.4 olarak belirlenmiştir.

Jeong [33] ise farklı bir malzeme kullanarak Polibütilenteraftalat (PBT) reçinenin ekstrüzyon yöntemi ile köpüklenme davranışını incelemişlerdir. PBT polimeri, yüksek sıcaklık kimyasal köpük ajanı ile ekstrude edilerek köpük ajanı miktarı, vida dönme hızı gibi proses şartlarının ürün karakteristikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Üretilen ürünlerin yoğunluk, morfoloji ve kristallenme analizleri yapılmıştır.

Ekstrüzyon yöntemi ile üretilmiş yüksek moleküler ağırlıklı PBT (MFI:12g/10dak.) ve enjeksiyon yöntemi ile üretilmiş düşük moleküler ağırlıklı PBT (MFI:40g/10dak.) matris malzemeleri olarak kullanılmıştır. Kimyasal köpük ajanı olarak bozunma sıcaklığı 215°C ve bozunma ürünü N₂ gazı olan Expandex 5-PT (Crompton) kullanılmıştır. Ekstruder sıcaklıkları 190-240-235°C olarak belirlenmiştir. Kalıp sıcaklığı, 230-250°C ve vida dönme hızı 30-50dev/dak.'dır. 30rpm'de ekstrüzyonda kalma süresi ortalama 2dak. 20s iken 50dev/dak.'da ekstrüzyonda kalma süresi 1dak. 10s'dir.

Ekstrüzyon yöntemi ile YYPE ve PP karışımını, azodikarbonamid kimyasal köpük ajanı kullanılarak üretilmiş ve mekanik ve morfolojik özelliklere karıştırma oranlarının etkileri incelenmiştir [34]. Ağırlıkça %0.5 oranında kimyasal köpük ajanı ve ağırlıkça %0.1 oranında ZnO (köpük ajanını aktivite etmek ve bozunma sıcaklığını düşürmek amacıyla oranlarında) kullanılmıştır. Vida dönme hızı 23dev/dak. olarak ayarlanmıştır. Malzemenin ekstruder içerisinde kalma zamanı 3.1 dak.'dır. Her bir karışım için (0, 10, 30, 50, 70, 90, 100% YYPE), besleyiciden kalıba doğru sıcaklık profili 169, 174, 175, 161°C olarak ayarlanmıştır.

Nam ve arkadaşları [35], uzun zincirli dalların eklenmesi ile modifiye edilen PP'nin reolojik özellikleri ve köpük ekstrüzyon performansını çalışmışlardır. İki uzun-zincirli-dallanmış PP ve lineer PP karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Homopolipropilen (MFI:3,0 g/10dak.) (PP1 olarak adlandırılmıştır), peroksit (dialkil peroksit-2,5-dimetil-2,5-bis-t-butilperoksit) ve çok fonksiyonlu ajanlar (trimetilolpropan triakrilat) kullanılarak reaktif-ekstrüzyon prosesi ile modifiye edilmiştir. Reaktif-ekstrüzyon prosesinde çift vidalı ekstruder kullanılmış ve sıcaklık profili 160°C (besleme zonu), 190°C (ergime zonu) ve 210°C (ölçme zonu ve kalıp) olarak ayarlanmıştır. Çok fonksiyonlu monomer ve peroksit konsantrasyonları, PP2 için 1.5kısım ve 200ppm; PP3 için 2.5kısım ve 300ppm olarak belirlenmiştir. Organik azodikarbonamid (Unicell-D2500) ve inorganik sodyum bikarbonat (Unicell-C114) kimyasal köpük ajanları olarak kullanılmıştır. Köpük ajanlarının oranı, 0.2, 0.6 ve 1.0 kısım'dır. Köpüklendirme işlemleri için sıcaklık profili 160°C (besleme zonu), 190°C (ergime zonu) ve 230°C (ölçme zonu ve kalıp)'dir. Kalıp

sıcaklığı 170, 190 ve 210°C arasındadır. Vida hızı, 20, 40 ve 60dev/dak., kalıp L/D oranı ise 10, 20 ve 30 olarak seçilmiştir.

Sahnoune [23], fiziksel köpük ajanı olarak su kullanılması ile termoplastik elastomer (TPE) numunenin köpüklenebilme özelliklerini incelemiştir. TPE, polipropilen ve dinamik vulkanizasyon prosesi ile tamamen çapraz-bağlı EPDM karıştırılarak elde edilmiştir. Köpük ajanı konsantrasyonu ve proses şartlarının, köpük yoğunluğuna, hücre çekirdeklenmesine ve köpük yapısına etkileri incelenmiştir. Deneyleerde tek vidalı ekstruder kullanılmıştır. PP ve EPDM içerisine, karbon siyahı ve diğer katkıları ilave edilmiştir. D_1 : 3.0mm, D_2 : 1.78mm ve D_3 : 1.35mm olmak üzere üç farklı kalıp çıkışı kullanılmıştır. Vida hızı (84dev/dak.) ve ergiyik sıcaklığı (175°C) sabit tutulmuştur. Ekstrüzyon sıcaklık dağılımı 170-190°C arasındadır.

Lineer ve dallanmış-yüksek-ergime-dayanımlı PP'lerin hücre çekirdeklenmesi ve çekirdek büyüme davranışları incelenmiştir. PP malzemeler, CO₂ ve isopentan köpük ajanları kullanılarak tek vidalı ekstrüzyon yöntemi ile köpüklendirilmiştir. Ekstrüzyon sıcaklığı, 193-221-221°C, statik mikser sıcaklığı 210°C ve kalıp sıcaklığı 200°C olarak kullanılmıştır. Vida hızı ise 50dev/dak.'dır [18].

Naguib ve arkadaşları [36], ekstrüzyon yöntemi ile üretilen düşük yoğunluklu polipropilen köpüklerin genleşme davranışlarını incelemişlerdir. Ağırlıkça % 0.8 talk ilaveli lineer ve dallanmış polipropilen malzemeler tek vidalı tandem köpük ekstrüzyon sistemi kullanılarak farklı proses sıcaklıklarında ve farklı köpük ajanı miktarlarında üretilmiştir.

Han ve arkadaşları [37], sürekli mikrohücrel ekstrüzyon köpük prosesinde köpüklenme sıcaklığının, hücre boyutuna, hücre yoğunluğuna ve hücre morfolojisine etkilerini incelemişlerdir. İki aşamalı tek vidalı ekstruder sistemi ile CO₂ fiziksel köpük ajanı kullanılarak polistrien farklı şartlar altında köpüklendirilmiştir. Kalıptaki basınç azalmasını artırmak için, vida dönme hızı artırılmış veya kalıp sıcaklığı azaltılmıştır. Vida dönme hızı 10-15-20-25-30dev/dak., kalıp sıcaklığı ise 140-240°C arasında seçilmiştir. Kalıptan önceki ergiyik sıcaklığı 235°C'ye sabitlenmiş ve CO₂ konsantrasyonu ağırlıkça %1, 2.5, 4, 6 ve 8 olacak şekilde köpükler üretilmiştir.

Sıcaklığın azalması ile gazın difüzyonu azalacağından, kalıp sıcaklığının azaltılması ile polimerden gazın kaçış oranı önemli oranda azaltılabilmektedir. Park ve Behravesht [36, 38], köpük ekstrüzyonda büyük hacimsel genişleme elde etmek için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde, köpük kabuğu dondurularak gaz kaçışı engellenmiştir.

Behravesht ve arkadaşları [38] ise yaptıkları çalışmada, köpük ekstrüzyon yönteminde sıcaklığın kontrol edilmesi ile polimer ergiyiğinin dayanımı artırılarak hücre birleşmesinin önlenmesi için yeni bir yöntem önermişlerdir. Statik mikser ve ısı değiştiricileri kullanarak, ergiyiğinin kalıba ulaşmadan önce, üniform bir şekilde soğuması için ergiyik sıcaklığı bağımsız olarak kontrol edilmiştir. Bu tasarım ile 10^{10} hücre/cm³ hücre yoğunluğu ve 20 kat hacimsel genişleme oranı ile düşük yoğunluklu mikrohüresel yüksek darbe dayanımlı polistiren (HIPS), 10^8 hücre/cm³ hücre yoğunluğu, 50µm civarında ortalama hücre boyutu ve 1.5-20 kat arasında hacimsel genişleme oranı ile düşük yoğunluklu ince hücreli yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) köpükler üretilmiştir.

Hücre birleşmesini engellemenin diğer bir yöntemi ise, yüksek ergime dayanımlı (HMS) malzemeler kullanılmasıdır. Naguib ve arkadaşları [36], yüksek ergiyik dayanımı ve ergiyik elastikiyetine sahip dallanmış PP malzemenin, %90'a kadar yüksek hacimsel genişleme oranına sahip köpükler elde etmişlerdir. Lineer PP malzeme köpüğünün genişleme oranı, şiddetli hücre birleşmesi nedeniyle, dallanmış PP malzeme köpüğünün genişleme oranına göre çok düşüktür.

Guo ve arkadaşları [26] yüksek ergiyik dayanımlı dallanmış homopolimer PP ve yüksek darbe dayanımlı lineer kopolimer PP reçineleri kullanarak enjeksiyon köpük kalıplama yöntemi ile PP ve PP-nanokompozit köpükler üretilmiştir. Çekirdekleyici ajan olarak Nano-kil (Cloisite 15A), uyumlaştırıcı ajan olarak maleik anhidrid aşıllı polipropilenin (MAPP) iki farklı türü ve köpük ajanı olarak ise azodikarbonamid kullanılmıştır. 124x31x3mm ebatlarında tek ve çift girişli iki farklı kalıp tasarlanmıştır. Yapılan çalışmada, kimyasal köpük ajanı konsantrasyonu, vida adımı, geri besleme basıncı, enjeksiyon hızı, ergiyik sıcaklığı ve farklı enjeksiyon

yöntemleri gibi enjeksiyon parametrelerinin köpüklenebilirlik ve köpüğün hücre morfolojisi üzerine etkileri çalışılmıştır.

112°C ergime derecesine sahip alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ve 99°C ergime derecesine sahip metalize-catalyzed polyethylene (mPE) polimerleri enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılarak köpükendirilmiş ve enjeksiyon şartlarının hücre yapısına etkileri incelemiştir. Celogen AZ (azodikarbonamid, $H_2NCON=NCONH_2$) köpük ajanı olarak kullanılmıştır. Köpük ajanının bozunma davranışı termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile belirlenmiştir. Polimer ve köpük ajanı (%1.5 ağırlıkça) çok az miktarda mineral yağ eklenerek kuru karıştırılmıştır. Polimer içinde CFA dağılımını artırmak için çift vidalı ekstruder kullanılmıştır. 124x31x3mm ölçülerinde kalıp kullanılmış ve numune kalıp içinde oda sıcaklığında soğutulmuştur [25].

Guo ve arkadaşları [39], 25g/10dak. ergiyik akış indeksine sahip TPO ve 192°C bozunma sıcaklığına sahip ekzotermik azodikarbonamid ve Hydrocerol HK-40-E endotermik köpük ajanları kullanılmıştır. Dallenmiş PP, TPO ile TPO/PP=90/10 ağırlıkça olacak şekilde karıştırılmıştır. Reolojik özelliklerin ve ergime sıcaklığı, kalıp sıcaklığı ve enjeksiyon hızı gibi enjeksiyon parametrelerinin yüzey hataları üzerine etkilerini incelemiştir. Yapılan bu çalışmada, aşağıda verilen enjeksiyon parametreleri kullanılmıştır.

CFA konsantrasyonu: % 0.2, 0.4, 0.6

Enjeksiyon hızı: 1.0, 10, 100 ve 200mm/s

Vida adımı: 27, 28, 30, 32 ve 33 mm

Ergiyik sıcaklığı: 180, 190, 200 ve 210°C

Geri besleme basıncı: 2, 4, 6, 8 ve 10 MPa

Kalıp sıcaklığı: 10 ve 25°C

Soğuma zamanı: 10 ve 30 s.

Carlos ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada [40], 124°C ergime sıcaklığına, 12g/10dak. ergime akış indeksine ve 961kg/m³ yoğunluğa sahip YYPE polimeri ve yaklaşık 167°C bozunma sıcaklığına sahip azodikarbonamid kimyasal köpük ajanı

kullanılmıştır. Hücre boyutu, hücre yoğunluğu ve kabuk tabaka kalınlık oranları üzerine farklı kalıp sıcaklıklarının etkileri incelenmiştir. Enjeksiyon kalıplama işleminden önce ağırlıkça %1 oranında köpük ajanı ve YYPE polimeri kuru olarak karıştırılmıştır. Kimyasal köpük ajanının tam olarak bozunmasını sağlamak için kovan sıcaklıkları 175, 190, 210 ve 230°C olarak ayarlanmıştır. Kalıp sıcaklığı 30, 40, 50, 60, 70 ve 80°C olarak belirlenmiştir. Üst kabuk (*es*), çekirdek (*en*) ve alt kabuk (*ei*) kalınlıkları ölçülmüştür. Sonuçlar, toplam numune kalınlığı $es+en+ei=100\%$ olacak şekilde verilmiştir. Üst ve alt tabaka kalınlığı arasındaki simetrik oran (es/ei), hücre çapı (*D*) ve köpüğün 1cm³'ündeki hücrelerin sayısı olarak tanımlanan hücre yoğunluğu tanımlanmıştır.

Chien ve arkadaşları [41] tarafından, yüksek kristalli PP ve Vinyfor (AC6) köpük ajanı kullanılarak enjeksiyon kalıplama ile köpüklendirilen parçaların, kalıplama karakteristiklerini ve mekaniksel özellikleri incelenmiştir. Enjeksiyon hızı, ergiyik sıcaklığı, kalıp sıcaklığı ve geri besleme basıncı gibi parametrelerin parça ağırlığı ve parçaların çekme dayanımı, eğme dayanımı ve rijitlik gibi mekaniksel özellikleri üzerine etkilerini ve ayrıca parça kalınlığı ve köpük ajanı miktarının köpüklenme üzerine etkilerini de incelemişlerdir. Köpük ajanı miktarı %0.8-1.6, PP reçinenin ergiyik sıcaklığı 220°C (215-225), kalıp sıcaklığı 55°C (45-65), enjeksiyon hızı %50 (30-70) ve geri besleme basıncı 0 bar (10 bar) olarak seçilmiştir.

Yuan [42], enjeksiyon yöntemi ile saf PA6 ve ağırlıkça %5 ve %7.5 nano-kil katkılı PA6 polimerlerini süper kritik N₂ fiziksel köpük ajanı kullanarak üretmişlerdir. Çalışmada, ergiyik sıcaklığı (232, 243, 254°C), N₂ içeriği (%0.2, 0.4, 0.6 ağırlıkça), vida adımı (16.5, 18.4, 20.5 mm) ve enjeksiyon hızı (%20, 40, 60) gibi enjeksiyon parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

Gosselin ve arkadaşları [43], poliolefin köpükler üzerine çalışma yapmış, hücre yoğunluğunu ve hücre morfolojilerini analiz etmek için enjeksiyon ve ekstrüzyon yöntemi ile köpük üretmişlerdir. Köpük ajanı olarak azodikarbonamid kullanılmıştır. Enjeksiyon yönteminde, köpük ajanı miktarı 1.5kısım ve ekstrüzyon yönteminde 0.25kısım olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada, köpük ajan miktarı, hücre çökmelerini ve hücre birleşmelerini minimize etmek için düşük seviyelerde kullanılmıştır.

Çevrim zamanı 40sn, kalıp sıcaklığı 60°C ve besleyiciden-kalıp sıcaklık dağılımı 177-205-210-230°C olarak belirlenmiştir. Polietilen/polipropilen oranı 5:1 olarak belirlenmiş ve matris malzemesi olarak kullanılmıştır. Toplam çevrim zamanını ve erken çekirdeklenmeyi minimize etmek için malzemeler, yüksek hızda (max. 99%) enjekte edilmiştir. Ekstrüzyon yönteminde ise 40dev/dak. hıza sahip çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır. Besleyiciden kalıba sıcaklık dağılımı 165-175-185-172°C olarak belirlenmiş ve köpüklenen numuneler su banyosunda soğutulmuştur.

Bledzki ve Faruk [44] yaptıkları çalışmada, enjeksiyon kalıplama yöntemi ile sert-odun fiber içeren PP köpük üretmişlerdir. PP/odun-fiber kompozitlerde, endotermik, ekzotermik ve her ikisinin karışımı olan endo/ekzo kimyasal köpük ajanlarının, kalıp sıcaklığı ve doldurma miktarı gibi enjeksiyon parametrelerinin ve farklı MFI oranlarına sahip PP türlerinin, elde edilen köpüklerin yoğunluk, mikroboşluk içeriği, fizikomekaniksel özellikler (çekme ve eğme dayanımları), yüzey pürüzlülüğü ve mikrohücrelerin sınıflandırılması üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada, 10.5 g/10dak. ve 90 g/10dak. MFI değerlerine sahip iki farklı PP polimerleri, 150-500 µm partikül boyutuna sahip sert-odun fiber ve bağlayıcı ajan olarak MAH-PP (odun fiberin içeriğinin ağırlıkça %5'i kadar) kullanılmıştır. Kimyasal köpük ajanlarının miktarı ağırlıkça %4 olarak sabitlenmiştir. Enjeksiyon parametreleri; ergiyik sıcaklığı (150-180°C), kalıp sıcaklığı (80-110°C) ve enjeksiyon basıncı 20kN/mm² olarak seçilmiştir. Maleik anhidrid/PP kopolimer (MAH-PP) bağlayıcı, mikroköpüklendirilen kompozitlerin mekaniksel özelliklerin artırmak için kullanılmıştır.

Farklı viskozitelere sahip, %20 talk katkılı yarı-kristalin polipropilen polimeri ve azot gazı (polimer ağırlığının %0.4) fiziksel köpük ajanı olarak kullanılmıştır. 8g/10dak, 15g/10dak. ve 30g/10dak. MFI değerlerine sahip üç farklı PP+%20talk polimeri farklı enjeksiyon kalıplama parametreleri kullanılarak köpüklendirilmiştir. Besleyici-nozul sıcaklık dağılımı, 190-200-210-210°C, enjeksiyon hızı, 15, 30 ve 60mm/s, enjeksiyon basıncı ise 150MPa olarak ayarlanmıştır. Enjeksiyon parametrelerinin elde edilen köpüğün kabuk tabakası kalınlığına etkileri incelenmiştir [45].

Ahmedi ve Hornsby [46, 47], enjeksiyon kalıplı PP köpüklerde proses parametrelerinden yapının nasıl etkilendiğini geniş bir şekilde araştırmışlardır. Enjeksiyon hızı, kalıp sıcaklığı ve ergiyik sıcaklığının PP köpük yapısı üzerine etkilerini incelemişlerdir. Kalıp içerisindeki polimer ergiyiminin yüksek enjeksiyon oranı ile oldukça üniform ve ince hücre yapısına sahip PP köpükler üretilmiştir. Buna karşılık, düşük enjeksiyon oranı ile üretilen köpükler büyük hücre boyutu ve üniform olmayan hücre yapısı göstermiştir. Yüksek ergiyik basıncı ve düşük ergiyik sıcaklığı ile hücre boyutunun düşürülebileceğini göstermişlerdir. En düşük ortalama hücre boyutu yaklaşık 120µm olarak bulunmuştur. Üniform ve daha ince hücresel yapı için, yüksek enjeksiyon oranı ile düşük ergiyik sıcaklığı ve yüksek ergiyik basıncı tercih edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Kharbas [48] ve Turng and Kharbas [49], mikrohüresel enjeksiyon kalıplanmış parçaların mikroyapı ve mekaniksel özellikleri üzerine proses şartlarının etkisini analiz etmek için istatistiksel bir tasarım uygulamışlardır. Vida adımı, ergiyik sıcaklığı, enjeksiyon hızı, geri besleme basıncı ve köpük ajanı miktarı ile çekme dayanımının optimize edilebileceğini belirtmişlerdir.

Son yıllarda ise, geleneksel dolgu malzemelerine (ağırlıkça % 20-40) göre çok daha az oranda (ağırlıkça %3-5) kullanılarak benzer, hatta daha yüksek mekaniksel ve fiziksel özelliklerin elde edildiği kil takviyeli polimer nanokompozitlerin kullanımı ön plana çıkmıştır. Farklı sektörlerde, polimer üretim yöntemleri ile kolaylıkla şekillendirilebilir olmaları ve genellikle yüksek yoğunluğa sahip dolgu malzemelerinden çok az miktarlarda kullanılması sebebiyle geleneksel kompozitlere göre çok daha hafif malzemeler üretilmesi, polimer nanokompozitlerin kullanımını artırmaktadır. Polimer nanokompozit köpük malzemeler ise hafiflik, yakıt tasarrufu sağlanması ve daha mukavemetli malzemelerin üretilmesi nedeniyle otomotiv sektöründe kullanılmaya başlanmıştır. Literatürde farklı matris malzemeleri ve üretim yöntemleri kullanılarak polimer nanokompozit ve köpük malzemelerin üretimleri mevcuttur [50-52]. Bu çalışmalarda genellikle kullanılan kil miktarı ve uyumlaştırıcının hücre yapısı ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir.

Gaidukov ve arkadaşları [53], ergiyik karıştırma yöntemi ile ürettikleri, PP/PP-g-MA/OMMT nanokompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada, uyumlaştırıcı oranı ağırlıkça %3 olarak sabitlenmiş, OMMT oranı ise %0-10 aralığında kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan OMMT, dimetil dihydrogenated tallow amonyum ile modifiye edilmiş, 2.9nm basal spacing ve 500nm partikül boyutuna sahiptir. Mekanik özellikleri incelemek için sıkıştırma kalıplama ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri kullanılarak numuneler üretilmiştir. Kil tabakaları arasına PP polimerinin yerleştiği X-Ray analizleri ile belirlenmiştir.

Qing ve arkadaşları [54], PP, nano-CaCO₃ ve uyumlaştırıcı olarak polioksietilen nony-fenol (PN) kullanarak çift vidalı ekstruder ile ürettikleri polimer nanokompozitlerde, CaCO₃ ve uyumlaştırıcının mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir. Nano-CaCO₃ oranı ağırlıkça %0-20 arasında kullanılırken, uyumlaştırıcının etkisini görmek için %0.75-2.25 oranlarında PN katılmıştır. Çekme ve darbe numuneleri enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmiştir. Nanokompozitlerin kristallenme davranışları polarize optik mikroskop kullanılarak analiz edilmiştir. Çekme numuneleri kullanılarak X-Ray analizleri gerçekleştirilmiştir.

Bao ve arkadaşları [55], PP, SEBS-g-MA ve org-MMT kullanarak çift vidalı ekstruder yöntemi ile ikili ve üçlü polimer nanokompozit numuneleri üretmişlerdir. Çalışmada, Na⁺ iyonları ile yüzeyi modifiye edilmiş MMT kullanılmıştır. SEBS-g-MA uyumlaştırıcı katkılı PP/org-MMT nanokompozitler, çift vidalı ekstruderde üretilmiştir. Çalışmada, karşılaştırma amaçlı olarak saf PP ve PP/%0-20SEBS-g-MA polimerleri de üretilmiştir. MMT miktarı %2 ve 4, SEBS-g-MA miktarı ise %5-20 olacak şekilde ayarlanmıştır. Darbe numuneleri enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmiştir. Nanokompozitlerde, MMT'nin dağılımı ve tabakalar arası mesafesi SEM ve XRD analizleri ile belirlenmiştir.

Gonzales ve arkadaşları [56], PA polimeri ve farklı oranlarda SEBS uyumlaştırıcı ve OMMT kil'i kullanarak ürettikleri polimer nanokompozitlerde, kil ve SEBS miktarının mekanik özelliklere olan etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada, SEBS miktarı ağırlıkça %0-40 ve OMMT miktarı ise %0-4.5 arasında değiştirilmiştir.

OMMT, oktadeklamin ile modifiye edilmiştir. Çekme ve darbe numunelerinin üretiminde enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılmıştır. Ergiyik viskozitesi ölçümleri, $100s^{-1}$ deformasyon oranında ve $240^{\circ}C$ sıcaklıkta yapılmıştır. Nanokompozitlerin ergiyik sıcaklıkları ve ergiyik entalpileri DSC analizi ile belirlenmiştir. Mikroyapı incelemeleri SEM analizi, OMMT dağılımı ise XRD analizi ile yapılmıştır.

Yuanxin ve arkadaşları [57], katkısız PP homopolimer, %40 talk katkılı PP homopolimer ve %5 modifiyeli montmorillonite silika-kil katkılı PP polimerlerinin termal ve mekaniksel özelliklerini incelemiştir. Talk ve nanopartiküller, ayrı ayrı enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmiştir. Termal özelliklerin belirlenmesi için TGA ve DSC analizleri uygulanmıştır. Elastiklik modülü, akma dayanımı ve akma noktasındaki uzama miktarları uygulanan çekme testleri ile belirlenmiştir.

Wang ve arkadaşları [58], PPT/EPDM-g-MA/kil (PEC) polimer nanokompozitin viskozite ve mekanik özelliklerini incelemiştir. EPDM-g-MA oranı ağırlıkça %20 olarak sabit tutulurken kil oranı %0-6 olarak değiştirilmiştir. Nanokompozitler 120dev/dak. dönme hızı ile $235^{\circ}C$ sıcaklıkta ergiyik karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Ergiyik karıştırma işleminden önce, polimer ve organo-kil, vakumlu bir fırında kurutulmuştur. Organokil'in tabakalar arası mesafesi, XRD analizi ile belirlenmiş ve bu numuneler sıkıştırma kalıplama yöntemi ile üretilmiştir. ASTM standartlarına uygun olarak çekme ve darbe deneyleri yapılmıştır. Mikroyapı incelemeleri ise SEM ve TEM analizleri ile yapılmıştır.

Kawasumi ve Hasegawa [59, 60], PP/PP-g-MA/kil (PPCH) ve PP/kil (PPCC) polimerlerinde, farklı kil miktarlarının mekanik özelliklere etkisini incelemiştir. Kil, sodyum iyonu ile modifiye edilmiştir. PP-g-MA ve kil, çift vidalı ekstruderde ve $200^{\circ}C$ 'de ergiyik olarak karıştırılmıştır. PPCH polimerinde kil miktarı, ağırlıkça %2.1-5.3 olarak kullanılırken, PPCC polimerinde kil miktarı ağırlıkça %4.4 olarak sabit tutulmuştur. Çekme ve darbe numuneleri elde edilen PP-g-MA/kil pelletleri kullanılarak enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmiştir. Tabakalar arası mesafe ise XRD analizi ile belirlenmiştir.

Svoboda [61], tarafından PP polimeri, üç farklı maleik anhidrit oranı ve moleküler ağırlığa sahip PP-g-MA uyumlaştırıcı ajan ve modifiye edilmiş MMT kullanılarak polimer nanokompozitler çift vidalı ekstruder ile üretilmiştir. Kovan sıcaklığı 165-185°C arasında sabitlenmiştir. Çalışmada, MA/MMT oranı 1:1 olarak kullanılmıştır. Çekme ve darbe numuneleri ise enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmiştir. Clay dağılımı XRD analizi ile belirlenirken kristallenme davranışları DSC analizi ile belirlenmiştir. Sferulit yapısı ise polarize optik mikroskop kullanılarak incelenmiştir.

Liu ve arkadaşları [62], PP-g-MA katkılı iPP/clay polimer nanokompozit ve PP/clay polimer nanokompozitleri ekstrüzyon yöntemi ile üretmişlerdir. Üçlü sistemde PP-g-MA/clay oranı 1:1 olarak belirlenmiştir. Clay oranı ise %1, 3, 5, 7.5 ve 10 olarak kullanılmıştır. Çekme ve darbe numuneleri, 50°C kalıp sıcaklığı, 200°C ergiyik sıcaklığı ve 800bar enjeksiyon basıncı kullanılarak enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmiştir. Nanokompozitlerin termal özellikleri DSC analizi, MMT dağılımı ise XRD analizi ile belirlenmiştir.

Ataefard ve Moradian [63], PP-MA uyumlaştırıcı ajan ile birlikte 1:1 oranında olacak şekilde farklı oranlarda (ağırlıkça %1, 3, 5, 7 ve 10) kil katkılı PP polimer nanokompozit numuneleri üretmişlerdir. Nanokompozitler mikser yardımıyla ergiyik karıştırma yöntemi ile üretilmiştir. Standartlara uygun olarak çekme deneyleri yapılmıştır. Sferulit boyutları polarize optik mikroskop ile belirlenmiştir. 190°C ve 0.01–1000 rad/s' de reolojik ölçümler yapılmıştır. SEM ve TEM analizleri ile kırık yüzeyler incelenmiştir.

Peter ve arkadaşları [64], PP polimeri, PP-g-MA uyumlaştırıcı ve üç tabakalı silika kil'i kullanarak çift vidalı ekstruder de polimer nanokompozitleri üretmişlerdir. Kil'in tabakalar arası mesafesi 0.95nm'dir ve ağırlıkça %5-10 oranında kullanılmıştır. PP ve organo-kil, ön karıştırma işlemine tabi tutulduktan sonra ağırlıkça %20 oranında PP-g-MA uyumlaştırıcı eklenerek çift vidalı ekstruderde üretilmiştir. Sıcaklık profili 190-230°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen pelletlerden, enjeksiyon kalıplama yöntemi ile çekme ve darbe numuneleri üretilmiştir.

Tabuani ve arkadaşları [65], PP polimeri, PP-g-MA uyumlaştırıcı ve farklı türdeki nano katkıları kullanarak çift vidalı ekstrüzyon yöntemi ile nanokompozit üretmişlerdir. PP-g-MA oranı ağırlıkça %5, nano katkıların oranı ise %7.7 olarak belirlenmiştir. Nanokompozitlerin üretiminde, organik olarak modifiyeli veya modifiyesiz montmorillonite, hydrotalcite, sepiolite ve boehmite nano katkıları kullanılmıştır. TGA analizleri ile inorganik katkı miktarı belirlenirken SEM ve TEM ile mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Nanokompozitlerin kristallenme ve ergiyik sıcaklıkları DSC analizleri ile belirlenirken çekme testleri standartlara uygun olarak hazırlanan numuneler kullanılarak yapılmıştır.

Villaluenga ve arkadaşları [66], doğal MMT ve amonyum tuzu ile modifiye edilen MMT kullanılarak iPP polimer nanokompozitleri üretmişlerdir. Nano katkı oranı ağırlıkça %5 olarak sabitlenmiştir. Nanokompozitler, 190°C sıcaklıkta 20 dak süre ile mikserde karıştırılarak üretilmiştir. Termal özellikler, DSC ve TGA analizleri ile belirlenmiştir. Çekme testleri standarda uygun olarak yapılmıştır.

Chiu ve arkadaşları [67], PP/PP-g-MA/MMT polimer nanokompozitleri çift vidalı ekstruder ile üretmişlerdir. MMT içeriği ağırlıkça %5 olarak sabit tutulmuş, PP-g-MA ise ağırlıkça %5 ve 10 olarak ilave edilmiştir. Tabakalar arası mesafe XRD analizi ile belirlenirken kristallenme davranışları DSC analizi ile belirlenmiştir. Nanokompozitlerin termal kararlılık sıcaklıkları ise TGA analizi ile belirlenmiştir.

Marchant ve Jayaraman [68], PP polimeri ve modifiye edilmiş kil ile birlikte farklı maleik anhidrit oranına sahip PP-g-MA uyumlaştırıcıyı kullanarak nanokompozit üretmişlerdir. Kil oranı ağırlıkça %5 olarak sabit tutulmuş, PP-g-MA oranı ise farklı oranlarda kullanılmıştır. Karışımdan önce kil tabakalarının basal genişliği 2.3nm olarak belirlenmiştir. Nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu XRD analizi ile belirlenmiştir. Uyumlaştırıcı miktarına bağlı olarak reolojik özellikler karşılaştırılmıştır.

Zhang ve arkadaşları [69], modifiye edilmiş montmorillonite kullanılarak PP/PP-g-MA/kil nanokompozitleri üretmişlerdir. Nanokompozitlerin üretimi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. 1. aşamada, OMMT ve PP-g-MA, 180°C'de 15 dak.

karıştırılmıştır. 2. aşamada ise elde edilen karışıma PP ilave edilerek 200°C'de karıştırma işlemi uygulanmıştır. Kil miktarının termal özelliklere etkisini incelemek için DSC analizi yapılmış, SEM ve XRD analizleri ile mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

Yang ve arkadaşları [70], PP polimeri, EPDM elastomeri ve hidrofilik ve hidrofobik nano-SiO₂ kullanarak ürettikleri nanokompozitlerin mekanik özelliklerini incelemiştir. PP/SiO₂ nanokompozitlerinde, SiO₂ oranı ağırlıkça %1-5 arasında, PP/EPDM karışımında ise EPDM oranı ağırlıkça %10-50 oranında kullanılmıştır. Karşılaştırma amacıyla PP/EPDM/SiO₂ nanokompozitleri de üretilmiştir. Mekanik özellikleri incelemek için çekme ve darbe deneyleri yapılmıştır.

Frounchi ve arkadaşları [71], %50/50PP/EPDM karışımına ilave ettikleri ağırlıkça %3-7 oranındaki kil'in termal özelliklere etkisini incelemiştir. Çalışmada kullanılan kil, alkali amonyum ile modifiye edilmiştir. Nanokompozitlerin, ergiyik ve kristallenme sıcaklıkları DSC analizi ile belirlenmiştir. Mikroyapı analizlerinde XRD ve SEM analizlerinden yararlanılmıştır.

Naderi ve arkadaşları [72], TPV nanokompozitlerin termal ve mekanik özelliklerini incelemiştir. İlk aşamada, kil tozları ve PPMA uyumlaştırıcı kuru ortamda karıştırılmıştır. PPMA/kil oranı 3:1 olarak belirlenmiştir. Bu karışım, PP polimeri ile farklı oranlarda karıştırılmıştır. Son aşamada ise, PP nanokompozitlere EPDM elastomeri ilave edilmiştir. EPDM/PP oranı ise 60:40 olarak sabitlenmiştir.

Lourenço ve arkadaşları [73], iPP polimeri, %1 MA içeren PP-g-MA uyumlaştırıcı, modifiye edilmiş kil (OMMT) ve EPDM elastomerini kullanarak ikili ve üçlü polimer kompozit numuneler üretmişlerdir. EPDM katkılı ve katkısız PP/PP-g-MA/OMMT nanokompozitler çift vidalı ekstruder ile üretilmiştir. Kovan sıcaklığı 180-200°C olarak ayarlanmıştır. Ekstrüzyon işlemi öncesinde malzemeler vakum altında 12 saat kurutulmuştur. İlk aşamada, %5 OMMT ve %5 PP-g-MA içeren PP/PP-g-MA/OMMT nanokompozitler üretilmiş, sonrasında bu karışıma %30EPDM ilave edilmiştir. Çekme ve darbe numuneleri 40°C kalıp sıcaklığına sahip enjeksiyon

kalıplama yöntemi ile üretilmiştir. Nanokompozitlerin karakterizasyon işlemleri XRD ve SEM analizleri ile yapılmıştır.

Hwang ve arkadaşları [74], tabakalar arası mesafesi 2nm ve yoğunluğu 0.2-0.6g/cm³ arasında olan montmorillonite (MMT) kullanarak maleik anhidrit aşılı düşük yoğunluklu polietilen (DYPE-g-MA) nanokompozit polimerini üretmişlerdir. Çalışmada, iki farklı sistem kullanılmıştır. Birincisi sistemde, ağırlıkça %1-5 arasında MA içeren DYPE-g-MA ve ağırlıkça %1 MMT karıştırılmıştır. İkinci sistemde ise MA ve MMT oranı 2:1 olarak ayarlanmış ve aşılı-DYPE polimeri MMT ile karıştırılmıştır. Bu sistemde MMT oranı %0-5 arasında değiştirilmiştir. Köpüklendirme işlemi, N₂ fiziksel köpük ajanı kullanarak enjeksiyon kalıplama yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Kil galerileri arasındaki mesafeler XRD ile belirlenmiştir. Kalıplanan numunelere çekme ve darbe testleri uygulanmış, hücre morfolojisi ise SEM ile belirlenmiştir. Nanokompozitlerin bozunma sıcaklıklarını belirlemek için DSC ve TGA analizleri yapılmıştır.

Hwang ve arkadaşları [75] başka bir çalışmada, stearylbenzyldime-amonyum klorür (STAC) ile modifiye edilmiş MMT ve PS polimerini çift vidalı ekstruder kullanarak üretmişlerdir. MMT içeriği ağırlıkça %0.5, 1, 2 ve 3 olarak kullanılmıştır. Köpüklendirme işlemi N₂ fiziksel köpük ajanı kullanarak enjeksiyon kalıplama yöntemi ile yapılmıştır. Nano-kil'in mekanik ve termal özelliklere etkisini incelemek için proses şartları sabit tutulmuştur. Çekme ve darbe numuneleri standartlara uygun olarak hazırlanmıştır. Hücre morfolojisi incelemeleri SEM ile gerçekleştirilirken camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve bozunma sıcaklıkları (T_d) DSC ile belirlenmiştir.

Hwang ve arkadaşları [76], stearylbenzyldime-amonyum klorür (STAC) ile modifiye edilmiş MMT ve PBT polimerini çift vidalı ekstruder kullanarak üretmişlerdir. Kil boyutunun mekanik ve termal özelliklere etkisini incelemek için 8 ve 35µm boyutlarında iki farklı MMT kullanılmış ve MMT içeriği ağırlıkça %0.5, 1, 2 ve 3 olarak belirlenmiştir. Köpüklendirme işlemleri N₂ fiziksel köpük ajanı kullanılarak enjeksiyon kalıplama yöntemi ile yapılmıştır. Mekanik özellikleri incelemek için standartlara uygun olarak çekme ve darbe numuneleri üretilmiştir. Nanokompozit ve köpüklerin termal özellikleri DSC ve TGA analizleri ile belirlenmiştir.

VanHouten ve Baird [77], poli(arylene eter sülfon) (PAES) polimeri ve 150nm çapında ve 50-200µm uzunluğundaki fiberler kullanılarak ekstrüzyon yöntemi ile nanokompozit üretmişlerdir. Köpük üretimleri, CO₂ fiziksel köpük ajanı kullanarak batch köpük prosesi ile gerçekleştirilmiştir. Köpüklenme sıcaklığı 165-227°C arasında kullanılmıştır. PAES pelletleri ve karbon nano-fiberler kuru ortamda karıştırılmıştır. Karışım, 100°C altında 18-24 saat vakum altında kurutulmuştur. Sıcaklık profili 310-330-350°C ve kalıp sıcaklığı 350°C olan ekstruder ile nanokompozit üretimleri yapılmıştır. Üretilen nanokompozit ve köpüklere, DSC ve TGA analizleri ile çekme ve darbe testleri uygulanmıştır.

Jiang ve arkadaşları [78], iki farklı yüzey modifikasyonuna sahip MMT'ler ile PP polimeri ve PP-g-MA uyumlaştırıcı ajan kullanılarak nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Köpüklendirme işlemi ise CO₂ fiziksel köpük ajanı kullanılarak batch köpük üretim yöntemi ile yapılmıştır. Nanokompozit üretimlerinde PP-g-MA oranı ağırlıkça %15 olarak sabit tutulmuş, MMT oranı ise ağırlıkça %0.5, 1, 3 ve 5 olarak değiştirilmiştir. Nanokompozitlerin ergiyik ve kristallenme sıcaklıkları DSC analizi, kil tabakaları arası mesafe ise XRD ile belirlenmiştir. Hücre morfolojisi SEM ile incelenmiş ve kil miktarının hücre morfolojine etkisi belirlenmiştir.

Fujimoto ve arkadaşları [79], iki farklı alkali amonyum katyonu ile modifiye edilen tabakalı silika ile PLA polimerini kullanarak nanokompozit üretimini gerçekleştirmişlerdir. CO₂ fiziksel köpük ajanı kullanarak batch prosesi ile köpük nanokompozitleri üretmişlerdir. Nanokompozitler ekstrüzyon yöntemi ile üretilmiştir. Öncelikle, OMLS ve PLA pelletleri kuru ortamda karıştırılmıştır. Bu karışım çift vidalı ekstruder ile ekstrude edilmiştir. Elde edilen ürünler vakum altında kurutulmuştur. Nanokompozit ve köpüklerin karakterizasyonunda XRD ve SEM analizleri kullanılmıştır.

Lee ve arkadaşları [80], yüksek yoğunluklu polietilen, modifiyeli kil (Cloisite 20A), PE-g-MA uyumlaştırıcı ve CO₂ fiziksel köpük ajanı kullanarak batch prosesi ile polimer nanokompozit köpük üretmişlerdir. Polimer nanokompozitler çift vidalı ekstruder kullanılarak üretilmiştir. PE-g-MA miktarı ağırlıkça %15, kil miktarı ise ağırlıkça %1 ve 3 olarak belirlenmiştir. Nanokompozitlerin karakterizasyonu için

XRD ve SEM çalışmaları yapılmıştır. Kristallenme sıcaklığı ve kristallenme oranı, DSC analizleri ile belirlenirken, reolojik özellikler dinamik mekanik analiz (DMA) yöntemi ile belirlenmiştir.

Günümüzde üretilen herhangi bir otomobilin ağırlığı ortalama olarak 1.400kg ve toplam araç ağırlığının %10'unu polimer ve polimer kompozitlerinin oluşturduğu kabul edilirse, araç üzerinde kullanılan polimer ve kompozitlerinin miktarı ortalama 140kg olacaktır. Literatürde belirtilen polimer köpük üretim yöntemleri ve köpük ajanları kullanılarak polimer esaslı malzemelerin köpüklendirilmesi ile ağırlıkta %10'luk azalma dahi toplam ağırlıkta 14kg'lık bir azalma sağlayacaktır. Bu örnek ile otomobilde ağırlık azalımı için en etkili yöntemin polimerlerin köpüklendirilmesi olduğu açıkça görülmektedir.

Tez çalışması kapsamında, otomotiv sektöründe oldukça geniş bir kullanım alanı olan PP esaslı polimer malzemeler, endotermik kimyasal köpük ajanı kullanılarak enjeksiyon kalıplama yöntemi ile köpüklendirilmiştir. Çalışma kapsamında iki farklı malzeme grubu oluşturulmuştur. 1. grupta, saf polipropilen (PP) polimeri, %20 talk katkılı PP (PP-T) ve %20talk/EPDM katkılı PP (PP-T-EPDM) polimer kompozit numuneleri, farklı enjeksiyon parametreleri ve köpük ajanı miktarları kullanılarak köpüklendirilmiştir. Köpük üretiminde aşağıdaki enjeksiyon parametreleri kullanılmış ve bu parametrelerin üretilen köpüklerin hücre morfolojisi ve mekaniksel özelliklerine olan etkileri incelenmiştir.

Köpük ajanı miktarı:	%1-2 (ağırlıkça)
Enjeksiyon basıncı:	60-80-100 bar
Enjeksiyon hızı:	60-80-100 mm/s
Ütüleme basıncı:	20-60-100 bar
Ergiyik sıcaklığı:	160-170-180°C
Ütüleme hızı:	20mm/s (sbt.)
Soğuma zamanı:	10sn (sbt.) (Kalıpta kalma zamanı)
Mal alma hızı:	70mm/s (sbt.)
Mal alma basıncı:	100 bar (sbt.)

Taramalı elektron mikroskopu, optik mikroskop ve buna bağılı olarak çalışan bir yazılım programı kullanılarak makroyapı ve mikroyapı karakterizasyonları ile köpüklerin hücre morfolojileri belirlenmiştir. Hücre morfolojisi incelemelerinde hücre çapı (maksimum, minimum ve ortalama çaplar), hücreler arası mesafe (iki komşu hücre arasındaki uzaklık), hücre sayısı (adet olarak), toplam kabuk tabakası kalınlığı, hücre yoğunluğu (birim hacimde elde edilen hücre sayısı) ve köpük yoğunluğu belirlenmiştir. Mekaniksel özellikleri incelemek için ise sertlik, çekme ve darbe deneyleri uygulanmıştır. Ayrıca PP esaslı polimerlere ve üretilen PP köpüklere, Arşimet prensibine göre yoğunluk testleri, ergiyik akış indeksi (MFI), farklı sıcaklıklarda viskozite testleri, kül testleri, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri yapılmıştır. Talk ve talk/EPDM katkılı PP kompozit numunelerde, yapı içerisindeki katkının talk mineraline ait olup olmadığı X-Ray Kırınım Difraktometresi (XRD) analizi belirlenmiştir.

Analizler sonucunda, bu malzeme grubunda, en yüksek mekanik (çekme-darbe) özelliklerin ve yoğunluk azalımının hangi enjeksiyon parametrelerinde elde edildiği belirlenmiştir. Belirlenen bu parametreler optimum enjeksiyon şartları olarak kabul edilmiştir.

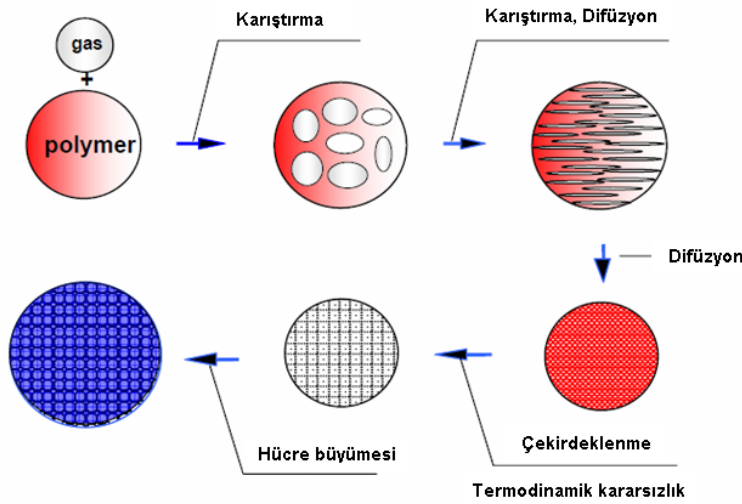
2. grupta ise optimum enjeksiyon şartları kullanılarak (100bar enjeksiyon basıncı, 100mm/s enjeksiyon hızı, 100 bar ütüleme basıncı ve 160°C ergiyik sıcaklığı), onyum iyonu ile modifiye edilmiş organo-kil katkılı PP ve PP+EPDM esaslı polimer nanokompozit numuneler üretilmiştir. Maleik anhidrit aşılı PP (PP-g-MA) uyumlaştırıcı, PP polimeri ve nano-kil arasındaki uyumu artırmak için bu gruptaki tüm numunelere uygulanmıştır. Her iki malzeme grubu için, köpüklendirme işlemleri %1 ve %2 köpük ajanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen köpüklü ve köpüksüz nanokompozit numunelere, yoğunluk testleri ve kül testleri yapılmıştır. Ayrıca, mekanik özelliklerin belirlenmesi için sertlik, çekme ve darbe testleri de uygulanmıştır. PP matris içerisindeki organo-kil dağılımı, X-Işınları difraksiyon (XRD) analizi ile incelenmiştir. Çalışma sonucunda, organo-kil ve uyumlaştırıcı miktarının, polimer nanokompozit ve köpüklerin mekanik özelliklerine ve hücre morfolojisine etkisi belirlenmiştir.

Bu çalışmada, zayıf ergiyik dayanımına sahip olan ve bu yüzden köpükendirilme işlemlerinde zorluklar yaşanan polipropilen matris malzemesine herhangi bir modifiye işlem uygulanmadan, farklı enjeksiyon parametreleri kullanılarak köpükendirilebilirliği araştırılmıştır. Ayrıca, otomotiv sektöründe özellikle darbe direncinin arandığı yerlerde kullanılan polimer malzemelere alternatif olarak, düşük yoğunluğa sahip PP esaslı köpüklerin kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Farklı katkı türü ve oranları kullanılarak üretilen PP esaslı kompozitlerin köpükendirilerek ağırlıklarının azaltılması çalışmanın diğer bir amacıdır. Günümüzde otomobil parçalarında kullanılan polimerlerin yerine, yaklaşık olarak %10-50 oranında daha hafif olabilecek polimer köpük malzemelerin kullanılması ile otomobilin ağırlığı azalacaktır. Bununla birlikte, otomobilin yakıt tüketimi azalacak, küresel ısınmaya sebep olan karbondioksit (CO₂) gazının çevreye salınımı azaltılacaktır. Bu da hem günümüzde yaşayan insanların hem de gelecek kuşakların daha temiz bir çevre ve atmosferde yaşamalarını sağlayacaktır.

BÖLÜM 2. POLİMER KÖPÜK OLUŞUMUNUN TEMEL PRENSİPLERİ

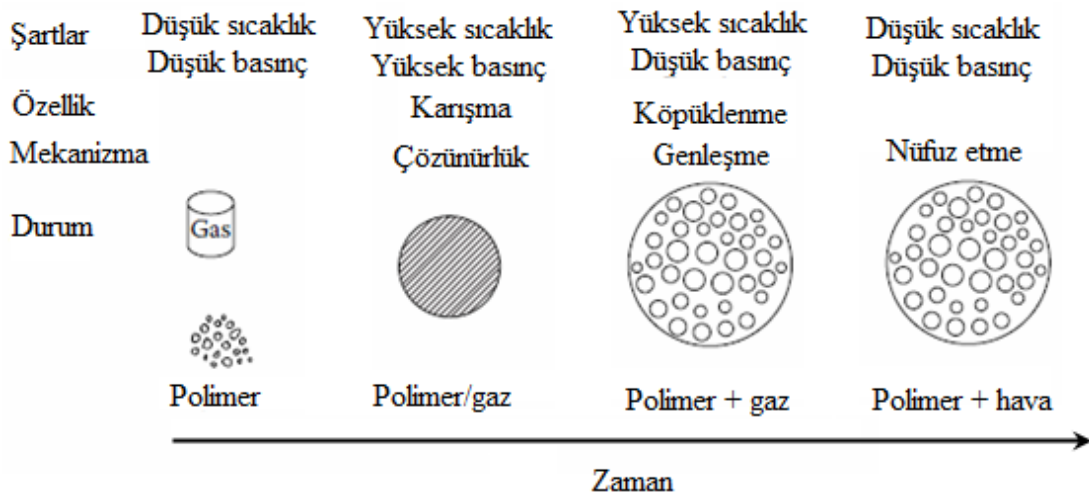
Polimer esaslı köpük malzemelerin üretimi için kullanılan batch köpüklenme, enjeksiyonla köpük kalıplama, döner kalıplama ve ekstrüzyon gibi üretim yöntemlerinde Şekil 2.1’de görüldüğü gibi basit dört adım mevcuttur. Bunlar, i) polimer matris ve köpük ajanının homojen çözelti oluşturduğu karıştırma/doyma (polimer/gaz çözeltisinin oluşumu), ii) sıcaklık veya basıncın değişmesi sebebiyle meydana gelen termodinamik kararsızlığın oluşturduğu faz ayrılması, hücre çekirdeklenmesi, iii) iç ve dış basınçların sebep olduğu hücre büyümesi ve iv) hücre kararlılığıdır [15, 51, 81-83]. Bu aşamalar süreksiz prosesler için geçerli olduğu gibi sürekli prosesler için de geçerlidir [51].



Şekil 2.1. Polimer köpük oluşum diyagramı [84, 85]

Şekil 2.2’de ise zamana bağlı olarak termoplastik köpük oluşumunun aşamaları verilmektedir. Düşük sıcaklık ve basınç altında, fiziksel veya kimyasal köpük ajanı ile karıştırılan polimer matris malzemesi, yüksek sıcaklık ve basınç altında homojen

polimer/gaz çözeltisi oluşturmaktadır. Basıncın aniden azaltılması, çözeltideki gazın buharlaşmasına neden olarak çekirdeklenme ve kabarcık büyümesini meydana getirmektedir. Basınç azalımı, enjeksiyon kalıplama yönteminde, kovan içerisindeki yüksek basıncın kalıp içerisinde azalması ile elde edilmektedir. Ekstrüzyon yönteminde ise kovan içerisindeki basıncın, kalıp çıkışında atmosfer basıncına azalması ile elde edilmektedir. Köpük şekillendiğinde veya atmosfer ortamına çıkartıldığında, yapı içerisinde bulunan köpük ajanı zamanla hava ile yer değiştirmektedir [86].



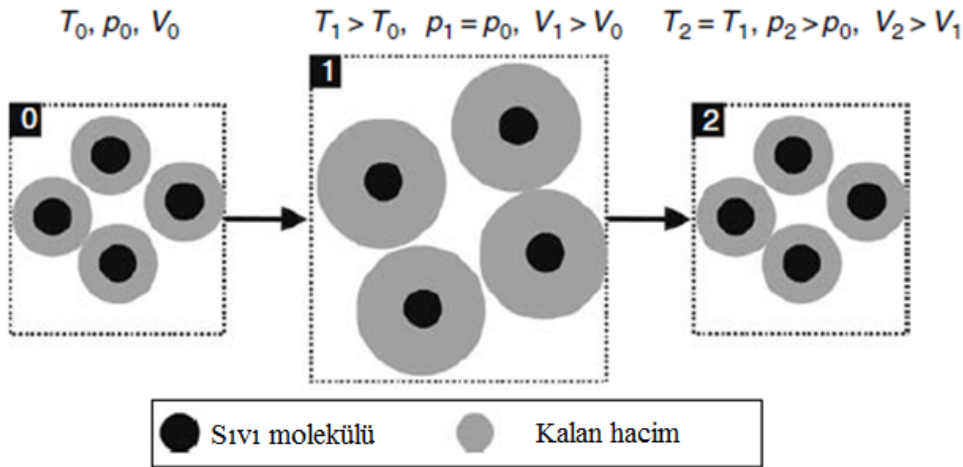
Şekil 2.2. Termoplastik köpük oluşum aşamaları [86]

2.1. Polimer/Gaz Çözeltisinin Oluşumu

Polimer köpük üretim yöntemlerinde, homojen köpük yapısının elde edilebilmesi için polimer ve köpük ajanının üniform karışım oluşturması önemli bir aşamadır. Çekirdeklenen kabarcıkların sayısı, oluşturulan çözeltinin kalitesine bağlıdır. Ekstrüzyon ve enjeksiyon köpük kalıplama proseslerinde, kovan içerisine karıştırılmak için ilave edilen köpük ajanı miktarı doğru oranlarda olmalı ve polimer içerisinde tamamıyla çözünmelidir. Polimer ergiyik içerisinde çözünmeyen fazla gaz, büyük boşluklar oluşturmaktadır. Bu durum özellikle büyük boşlukların oluşmasının istenmediği mikrohücreli köpük üretiminde kritik bir aşamadır. Bu yüzden, ergiyik polimerin köpük ajanını absorbe etme miktarı ile köpük ajanının ergiyik polimere

difüzyonu dikkate alınması gerekir. Bu iki mekanizma çekirdeklenme alanlarının oluşumu ve sonrasında kabarcıkların büyümesi olaylarını etkilemektedir [87, 88].

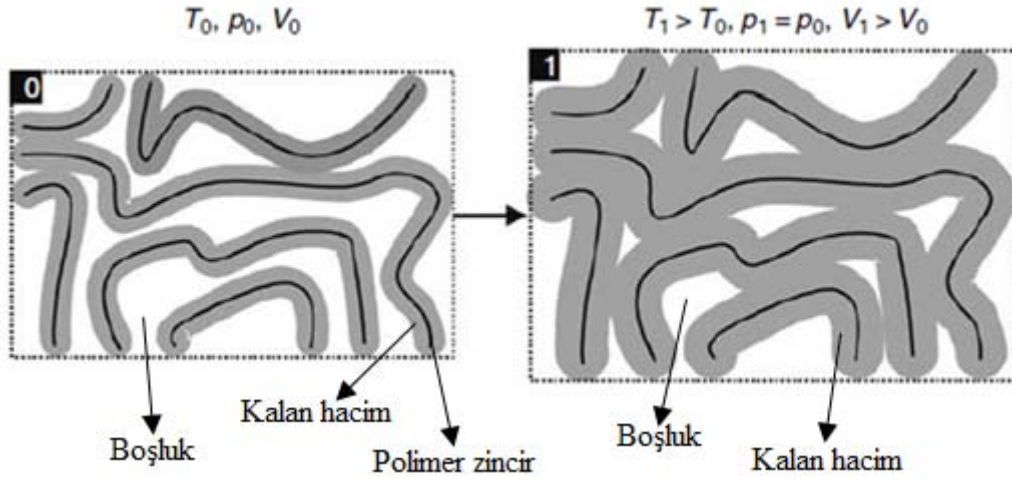
Polimer-köpük ajanı sisteminde köpüklenme davranışını anlayabilmek için ergiyik polimer ve köpük ajanı fazlarının sıcaklığa bağlı davranışları incelenmelidir. Şekil 2.3’de, farklı basınç ve sıcaklık değerlerinde köpük ajanının davranışı verilmektedir. Başlangıçta, T_0 sıcaklığına, p_0 basıncına ve V_0 hacmine sahip olan polimer-gaz karışımında, eğer sistemdeki sıcaklık artırılırsa, molekül hareketlerin hızı ve kinetik enerji artacaktır. Bu enerji artışının sonucu olarak, moleküller arasındaki çarpışmanın sıklığı ve sayısı artacak, bunun sonucu olarak moleküllerin kalan hacimlerinde artış ile sonuçlanacaktır (1 nolu durum). Diğer yandan, eğer sıvı fazda sıcaklık sabit kalıp basınç artırılırsa, sıvı fazın sıkıştırılabilirliği nedeniyle sistemin hacmi azalacaktır (2 nolu durum). Şekilde verilen, T_1 ve V_1 noktaları, basıncın sabit kaldığı durumda elde edilen sıcaklık ve hacim değerlerini tanımlamaktadır. P_2 ve V_2 noktaları ise sıcaklığın sabit kalması durumunda elde edilen basınç ve hacim değerleridir [89].



Şekil 2.3. Farklı basınç ve sıcaklık altında köpük ajanının davranışı [89]

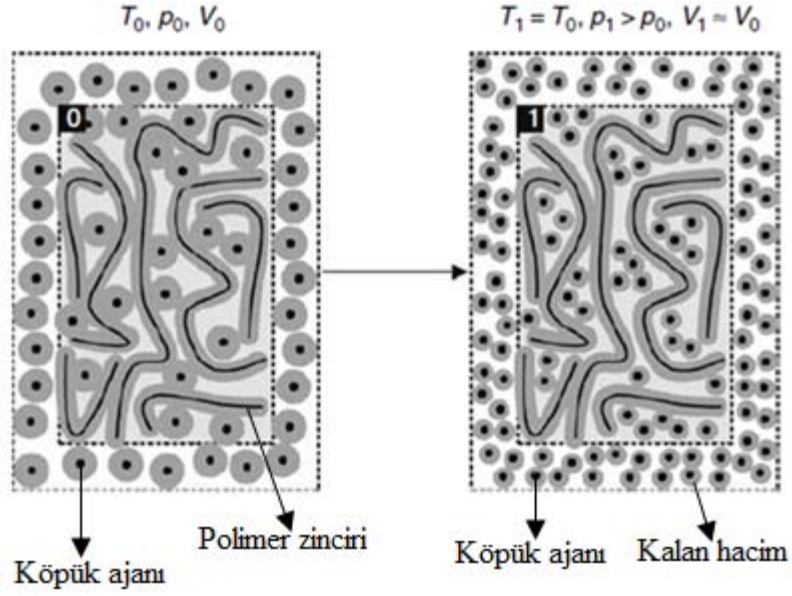
Şekil 2.4’de ise polimerin farklı sıcaklıklardaki davranışı verilmektedir. Gaz haldeki köpük ajanları ile karşılaştırıldığında, polimer özellikle düşük sıcaklıklarda yarı-sıkıştırılmazlık davranışı göstermektedir. Belirli bir V_0 hacmi içerisinde, molekül hareketleri sebebiyle meydana gelen salınım, kalan hacim olarak adlandırılmaktadır. Sıcaklık arttığında ($T_1 > T_0$), hacmin artması sebebiyle ($V_1 > V_0$), polimer

makromolekülleri geniş bir aralıkta salınım yapmakta ve bu salınım kalan hacmin artmasıyla oluşmaktadır [89].



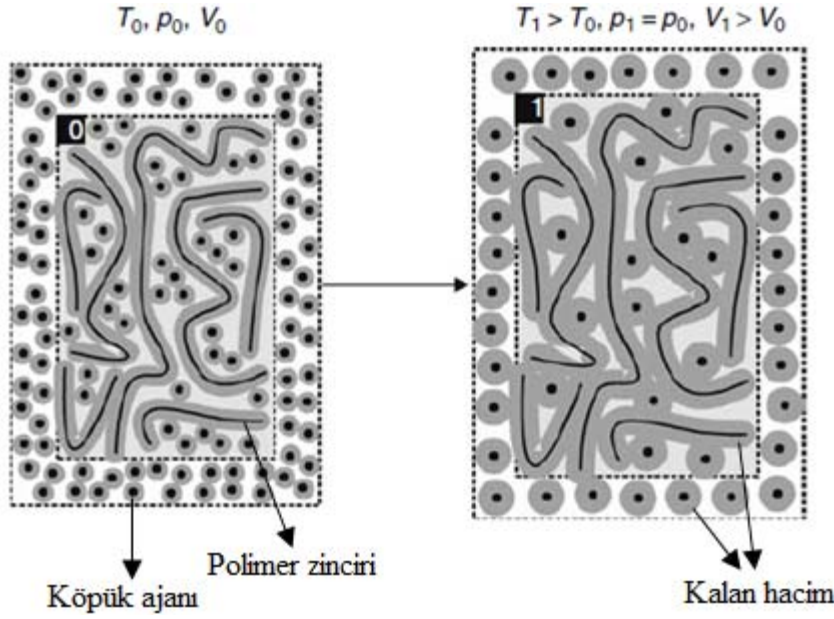
Şekil 2.4. Sıcaklığın polimer faza etkisi [89]

Şekil 2.5'de köpük ajanı moleküllerinin sayısı üzerine basıncın etkisi verilmektedir. Eğer sıcaklık sabit tutulup, sistemin basıncı artarsa, ergiyik polimer içerisinde çözünen köpük ajanı miktarı daha da artacaktır. Polimer zincirleri arasına yerleşen köpük ajanı molekülleri, polimer matrisin moleküller arası kuvvetlerini azaltmaktadır. Bu yüzden, sıcaklıktan bağımsız olarak, polimer zincirleri arasındaki mesafe artmaktadır. Böylelikle daha fazla köpük ajanı moleküllerinin, polimer zincirlerinin arasına yerleşmesine sebep olmaktadır [89].



Şekil 2.5. Köpük ajanı moleküllerinin sayısı üzerine basıncın etkisi [89]

Şekil 2.6'da ise ergiyik polimer içerisindeki köpük ajanının çözünürlük miktarına sıcaklığın etkisi verilmiştir. Görüldüğü gibi, köpük ajanı molekülleri daha küçük çapa sahiptir. Polimer tarafından absorbe edilen köpük ajanı, polimer zincirleri arasındaki serbest alanlarda tutunmaktadır. Her bir polimer zincirinin kalan hacmi, köpük ajanı molekülleri için daha az boşluk bırakarak, sıcaklık artışı ile artmaktadır. Bu yüzden, polimerdeki köpük ajanının çözünürlüğü azalmaktadır. Burada, absorbe terimi, polimerdeki köpük ajanının çözünürlüğünü, difüzyon terimi ise bir malzemenin daha yoğun olan bölgeden daha az yoğun olana bölgeye taşınımı olarak tanımlanmaktadır [89].



Şekil 2.6. Sıcaklığın köpük ajanının çözünürlüğüne etkisi

2.1.1. Çözünürlük

Çözünürlük veya çözünürlük limiti, ergiyik polimer içerisindeki gazın maksimum miktarda çözünebildiği oran olarak tanımlanmaktadır. Çözünürlük, sınırlı sıcaklık aralığında, levha halindeki polimer numune kullanılarak batch prosesi ile belirlenebilmektedir. Bu süreçte levha halindeki polimer numunesi, yüksek-basınç kabına yerleştirilerek, polimerin köpük ajanını maksimum oranda absorbe etmesi için köpük ajanı ile doymuş hale getirilmektedir. Daha sonrasında bu yüksek basınç altında, köpük ajanı çözünürlük limitine ulaşmaya kadar polimer matris içerisine sürekli difüze olmaktadır. Polimer içerisindeki köpük ajanının anlık konsantrasyonu ise Eşitlik 2.1 kullanılarak bulunabilmektedir. [88, 90, 91].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \times \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \times \exp \left[-\frac{D \cdot (2m+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{h^2} \right] \quad (2.1)$$

Burada,

D : Difüzyon katsayısı, (cm^2/s)

M_t : t zamanda kütle alımı, (g)

h : Levha kalınlığı, (cm)

M_{∞} : Sonsuz zamanda kütle alımının dengesi, (g)

t : Geçen süre, (s)

Polimer içerisinde çözünen gazın maksimum miktarı (çözünürlük), sistem sıcaklığına ve basıncına bağlıdır ve Eşitlik 2.2'de verilen Henry kanunu kullanılarak da hesaplanabilmektedir [14, 87, 90-92].

$$C_s = H \times P_s \quad (2.2)$$

Burada,

C_s : polimerdeki gazın çözünürlüğü, cm^3/g veya $\text{g}(\text{gaz}) / \text{g}(\text{polimer})$

H : Henry kanunu sabiti, $\text{cm}^3 [\text{STP}] / \text{g-Pa}$

P_s : doyma basıncı, Pa

Henry Kanunu sabiti, " H " ise sıcaklığın bir fonksiyonudur ve Eşitlik 2.3'teki gibi tanımlanmaktadır [66, 88, 90].

$$H = H_0 \times \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{R \cdot T}\right) \quad (2.3)$$

R : gaz sabiti, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

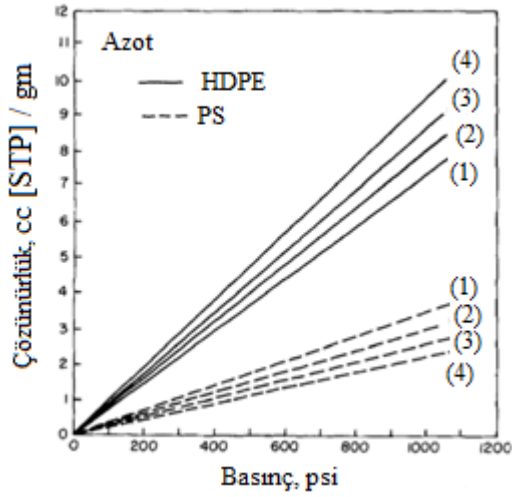
T : sıcaklık, K

H_0 : çözünürlük katsayısı sabiti (Henry kanunu sabiti), $\text{cm}^3 [\text{STP}] / \text{g-Pa}$

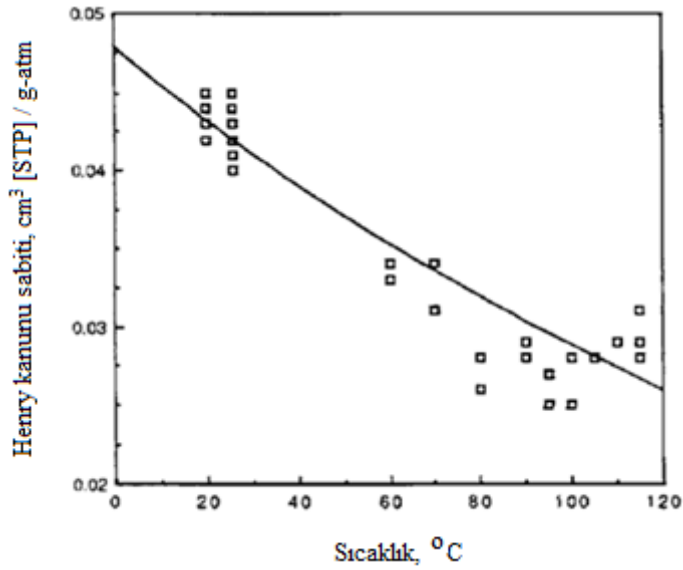
ΔH_s : bozulmanın molar ısısı, J mol^{-1}

Burada, ΔH_s , polimer-gaz sistemine bağlı olarak negatif veya pozitif değerde olabilmektedir. Örneğin, yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE)- CO_2 sistemi için, ΔH_s : -5.3 kJ/mol 'dür. Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE)- CO_2 sistemi için ise ΔH_s : 0.4 kJ/mol 'dür. Bunun anlamı, artan sıcaklık, YYPE polimeri içerisinde CO_2 'nin çözünürlüğünü azaltırken, AYPE içerisinde artırmaktadır. CO_2 penetre edilen birçok polimerde ΔH_s 'in negatif olduğu belirtilmiştir [88].

Şekil 2.7'de ise sıcaklığa ve basınca bağlı olarak azot köpük ajanının YYPE ve PS polimerlerindeki çözünürlük oranları verilmiştir. Aynı sıcaklık ve basınç altında, YYPE ve PS polimerlerinin farklı çözünürlük değerlerine sahip olduğu görülmektedir [93]. Şekil 2.8'de ise sıcaklığın fonksiyonu olarak Henry kanunu sabitindeki değişim gösterilmektedir. Sıcaklık, oda sıcaklığından camsı geçiş sıcaklığına çıktığında, çözünürlük yaklaşık %40 oranında azalmıştır [94].



Şekil 2.7. Basınca ve sıcaklığa bağlı olarak YYPE ve PS polimerlerindeki çözünürlük değişimi, 1) 180°C, 2) 220°C, 3) 260°C ve 4) 320°C [93]



Şekil 2.8. Sıcaklığa bağlı olarak PS içerisindeki nitrojen gazının çözünürlüğü [94]

Eşitlik 2.2 ve 2.3, herhangi bir sıcaklık ve basınç altında, polimer ergiyikte çözünebilecek gazın maksimum miktarını hesaplamada yardımcı olmaktadır. Ancak, Henry Kanunu'nun yüksek sıcaklık ve basınçlarda kullanımı sınırlıdır. Bu yüzden, istatistiksel termodinamik teorilere dayalı olan bazı teorik modeller, ergiyik polimer içerisindeki gazın çözünürlüğünü belirlemek için önerilmiştir. Kafes-Akışkan (Lattice-Fluid) ve Lattice-Hole, en çok kullanılan modellerdir. Sanchez-Lacombe (SL) Equation of State (EOS), Lattice-Fluid teorisinin örnek modelidir. Bu teoride, sıvıdaki kafesteki mevcut boşluklar nedeniyle hacimsel değişikliğin çoğunluğu yüksek sıcaklık ve basınç altında meydana gelmektedir. Simha-Somcynsky (SS) Equation of State (EOS) ise, Lattice-Hole teorisinin örnek modelidir. Hem SL-EOS hem de SS-EOS, yüksek sıcaklık ve basınç altında veri elde edilebilmesi nedeniyle, polimerdeki gazın çözünürlüğünü önceden tahmin edilebilen modeller olarak geniş bir şekilde kullanılmaktadır [95-97]. Sanchez ve Rodgers [98], sıvı polimer içerisindeki gazın çözünürlüğünü önceden bildiren bir metot önermişlerdir. SL-EOS esaslı, gaz ve polimerin non-polar kombinasyonu için, çözünürlüğün, moleküler boyut ile artacağını ve gaz çözünürlüğünün belirlenmesinde polimer-gaz etkileşim enerjisinin ikinci rolü oynarken saf bileşen özelliklerinin baskın faktör olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte, Henry's kanunları, pratikte 30MPa'dan daha düşük proses basınçlarında, plastik köpüklenme proseslerinde hala kullanılmaktadır [95-97]. Çözünürlük, gravimetrik teknikler, buhar basıncı metodu, stereo optik veya ultrasonik görüntüleme ve reolojik ölçümler ile belirlenebilmektedir [99].

2.1.2. Difüzyon

Polimer/gaz çözeltisinin oluşumu için uygun polimer/gaz oranının uygulanması daima doğru sonuç vermemektedir. Bu yüzden, polimer içerisindeki gazın çözünürlüğünün yanında difüzyonu da göz önünde tutulmalıdır [87]. Difüzyon, gazın polimere ne kadar hızlı girebildiğini veya polimerden dışarı yayıldığını belirtmektedir [91]. Eşitlik 2.4 kullanılarak polimer içerisindeki gazın difüzyonu hesaplanabilmektedir [88, 90].

$$D \cong \frac{0.04919}{\left(\frac{t}{h^2}\right)^{1/2}} \quad (2.4)$$

Burada;

D : Difüzite,

h : numune kalınlığı

t : zaman

$(t/h^2)^{1/2} = M_t / M_\infty = 1/2$ 'de (t/h^2) 'nin değeri

Polimerin köpük ajanı ile tamamen doyurulması için gereken zaman, Eşitlik 2.4'ün yeniden düzenlenmesi ile Eşitlik 2.5 kullanılarak yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir [91].

$$t_D \cong \frac{\pi}{16} \times \frac{h^2}{D} \quad (2.5)$$

Yukarıdaki eşitlik, doyma zamanının (t_D), difüziteye (D) ve difüzyon mesafesine (h^2) (h =numune kalınlığı) bağlı olduğunu göstermektedir. Doyma zamanı, difüzite (D) ile ters orantılı ve difüzyon mesafesinin (h^2) karesi ile orantılıdır.

Köpük ajanı moleküllerinin polimere difüzyonu, moleküllerin hareket kabiliyetine dayanır ve sıcaklığa bağlıdır. Polimer/gaz çözeltisinde homojen dağılım elde etmek için, köpük ajanı moleküllerinin polimer zincir bağlarına penetre olması gerekmektedir. Sistemin sıcaklığı arttığında, hem polimer makromolekül zincirlerin bağımsız hareketi hem de köpük ajanı moleküllerinin hareketi artmaktadır. Polimer zincirlerinin daha kuvvetli salınımı, kalan hacimde bir artış sağlayarak polimer molekülleri arasında daha fazla ayrışmaya sebep olmaktadır. Buna bağlı olarak, köpük ajanı konsantrasyonu arttığında, polimer zincirlere köpük ajanının difüzyon hızı da artacaktır.

Difüzite (D), sıcaklığa bağlı olarak Eşitlik 2.6'da verilen Arrhenius eşitliği ile de tanımlanabilmektedir [66, 91].

$$D = D_0 \times \exp \left(-\frac{\Delta E_D}{R \cdot T} \right) \quad (2.6)$$

D : Difüzyon katsayısı, cm^2/s

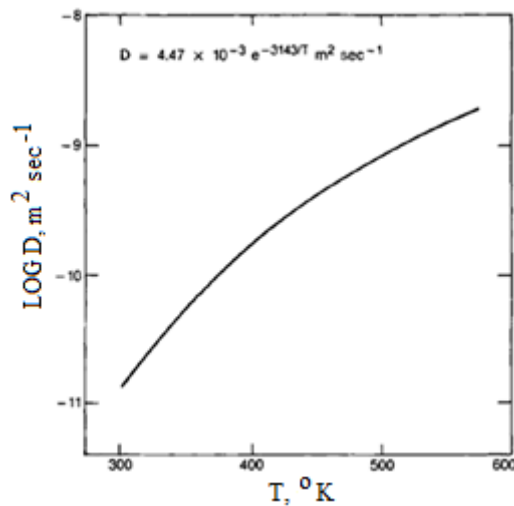
D_0 : Difüzyon katsayısı sabiti, cm^2/s

E_d : Polimerdeki gazın difüzyonu için aktivasyon enerjisi, J/mol

R : Genel gaz sabiti, (8.314 J/mol K)

T : Sıcaklık, K

Eşitlikte görüldüğü gibi, difüzyon katsayısı, sıcaklığın artmasıyla artmaktadır. Örneğin, PS-CO₂ sisteminde [88], D_0 ve E_d / R sırasıyla $0.128 \text{ cm}^2/\text{s}$ ve $4.35 \times 10^3 \text{ K}$ 'dir. 25 ve 200°C sıcaklıklardaki difüzyon katsayısı ise sırasıyla $6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 'dir. Kabarcıkların küresel olduğu, yapı içerisinde üniform olarak dağıldığı ve kabarcıklar arası etkinin önemsiz olduğu kabul edilerek yapılan bir çalışmada sıcaklığın artması ile difüzyon katsayısının arttığı belirlenmiştir (Şekil 2.9) [100].



Şekil 2.9. Sıcaklığa bağlı olarak difüzyon katsayısındaki değişim [100]

Genel olarak, polimerdeki gazın yüksek çözünürlüğü köpüklenme prosesi için idealdir. Çünkü hücre çekirdeklenmesi ve büyümesi için daha fazla gaz elde edilecektir. Bu aşamada, kısalan doyma zamanı ve daha iyi verimlilik nedenleriyle

yüksek difüzyon gerekmektedir. Bununla birlikte, bu durum, hücre büyümesi için iyi olmayabilir. Yukarıdaki eşitliklere dayanarak, hem çözünürlüğün hem de difüzyonun, basınca ve sıcaklığa bağlı olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklık, genellikle istenilen yüksek çözünürlük ile sonuçlanmaktadır. Ancak, sıcaklığın azalması polimerdeki gazın difüzyonunu azaltmakta, dolayısıyla verimlilik azalmaktadır. Verimliliği geliştirmek için, daha yüksek gaz basıncına sahip gazların kullanılabilmesi belirtilmiştir [91].

2.2. Hücre Çekirdeklenmesi (Kabarcık oluşumu)

Oluşturulan üniform polimer/köpük ajanı çözeltisinden birçok kabarcığın (hücrenin) çekirdeklenmesi, polimer köpük üretiminde üniform hücre yapısı elde etmek için önemli bir adımdır. Hücre çekirdeklenmesi, küçük gaz molekül kümelerinin, enerjik olarak kararlı gruplara veya boşluklara dönüşümü olarak tanımlanmaktadır. Yapılan diğer bir tanımlama ise yarı kararlı polimer ergiyik fazda gaz kabarcıklarının oluşumu olarak tanımlanmış ve bu aşamada kabarcıkların makro boyutta büyüebilmeleri için serbest enerji bariyerini aşmaları gerektiği belirtilmiştir [101]. Çekirdeklenme kavramı ilk olarak Volmer ve Weber [102] tarafından 1926 yılında önerilmiş ve daha sonrasında geniş bir şekilde diğer araştırmacılar tarafından çalışılmıştır.

Ergiyik polimer içerisinde kabarcıklarının oluşumu, çözelti içerisindeki gazın miktarı, dengedeki doyma miktarını aştığı zaman meydana gelmektedir. Bu yüzden, sıvı içerisinde hücrelerin şekillenmesi için sistemin serbest enerjisinin azalması gerekmektedir [82, 103].

Sistemin serbest enerjisi, ΔF (J), Eşitlik 2.7 ile tanımlanabilmektedir;

$$\Delta F = \gamma * A \quad (2.7)$$

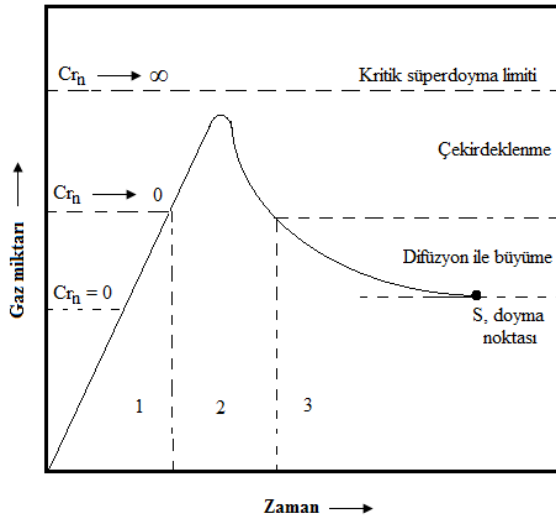
Burada,

γ : yüzey gerilimi,

A : toplam ara yüzey alanı.

Eşitlik 2.7'de görüldüğü gibi kabarcık oluşum alanlarında, azalan yüzey gerilimi, kabarcıkların daha kolay şekillenmesini sağlamaktadır [82]. Yüzey geriliminin azalması, düşük yüzey gerilimine sahip katkıların eklenmesi veya sıvı ile köpük ajanı arayüzeyinde faz ayrılmasına yol açarak yüzey gerilimini azaltacak çekirdekleyici ajanların eklenmesi ile elde edilmektedir [104]. Ancak, çekirdekleyici ajan içermeyen birçok proseste, ergiyik fazda mevcut olan hava boşluğundan dolayı mikrokabarcık içerdiği ve bu mikrokabarcıkların, kabarcık büyümesi için çekirdeklenme alanlarını oluşturduğu ve dolayısıyla yeni kabarcıkların oluşumunun gerekli olmadığı belirtilmiştir [103].

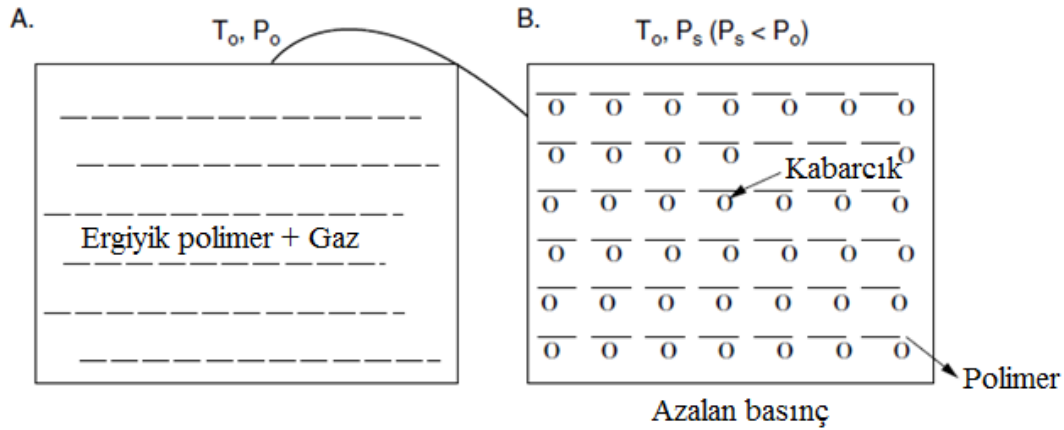
La Mer [105], Şekil 2.10'da gösterildiği gibi zamana bağlı olarak çözeltideki gaz miktarının değişimi ve hücrelerin çekirdeklenmesi/büyümesi arasındaki mekanizmayı 3 farklı bölgeye ayırarak açıklamaya çalışmıştır. 1. bölgede, polimer/gaz çözeltisindeki gazın miktarı, dengedeki doyma miktarını (S) (süperdoymuş hale gelir) aşana kadar artmakta ve daha fazla gaz üretilerek çekirdeklenmenin (çekirdeklenme bölgesi) başladığı konsantrasyona ulaşmaktadır. Gaz konsantrasyonu kritik bölgede (Bölge II) tutulduğunda, çekirdeklenme meydana gelmektedir. Çözeltideki gaz miktarını çekirdeklenmenin meydana geldiği seviyenin altına düşürmek için yeterli oranda kabarcık oluştuğunda daha fazla kabarcık şekillenmeyecektir, fakat gaz, çözeltide mevcut olan kabarcıklara, kabarcıkların boyutunu artırarak difüze olacaktır (Bölge 3-difüzyon ile büyüme bölgesi). Çözeltideki gaz konsantrasyonu doyma seviyesine (S) azalana kadar ise kabarcık büyümesi devam etmektedir. Başlangıçta ergiyik içerisinde çok sayıda mikroboşluk bulunması, yeni kabarcık oluşumunu gerektirmeyebilir, fakat gaz konsantrasyonu doyma noktasını aştığında (Bölge 1'in sonuna doğru), gaz çözeltiden mikroboşluklara difüze olmakta ve mikroboşlukların boyutunu artırmaktadır. Bu durumda, Bölge 2 meydana gelmemekte (polimer/gaz çözeltisindeki gaz konsantrasyonu hiçbir zaman yeteri kadar yüksek olmayacaktır) fakat difüzyon ile hücre büyümesi (Bölge 3) süperdoyma azalana kadar devam etmektedir.



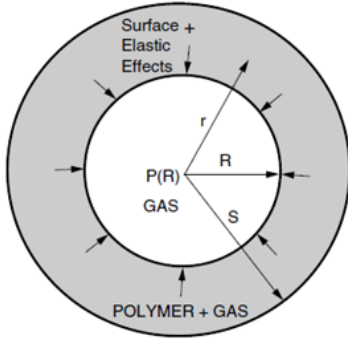
Şekil 2.10. Zamana bağlı olarak gaz miktarının değişimi ve hücrelerin çekirdeklenmesi/büyümesi arasındaki mekanizma, (C_{r_n} : çekirdeklenme oranı) [105]

Şekil 2.11 a'da ise belirli bir basınçta gaz ile doyurulmuş tek fazlı ergiyik polimer sistemi şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 2.11 b'de ise, sistem basıncının, başlangıç basıncı olan P_0 'dan final basıncı P_s 'ye azalması nedeniyle ikinci faz olan gaz fazının oluşumu gösterilmektedir. Başlangıç basıncı, kabarcığı çevreleyen basınçtan daha yüksektir. Termodinamik kararsızlık, küçük kabarcıkların çekirdeklenmesini sağlamakta ve oluşan kabarcıklar, belirli hacimlerde yeni yüzeyler oluşturmaktadır [106].

Şekil 2.12'de ise, Şekil 2.11 b'de oluşan tek bir kabarcık (çekirdek) modelinin şematik resmi verilmektedir. Bu şekil, sınırlı miktardaki ergiyik polimer ile çevrili çekirdeği göstermektedir. Köpük ajanı tarafından üretilen çekirdek içerisindeki gaz basıncı, hücre içerisinde büyüme eğiliminde iken karşısındaki yüzey ve elastik kuvvetler çekirdeğin büyümesini engelleme, diğer bir ifade ile çökertme eğilimindedirler [106].



Şekil 2.11. Tipik çekirdeklenme prosesi: T_o : sıcaklık, P_o : başlangıç basıncı, P_s : final basıncı veya çevreleyen atmosfer basıncı [106]



Şekil 2.12. Tek bir çekirdeğin şematik resmi [106]

Ergiyik sıvı (polimer) içerisinde küresel bir kabarcığın oluşumunun tanımlanması için klasik çekirdeklenme teorisi kullanılmaktadır [51, 83, 107-109]. Klasik çekirdeklenme teorisi, süper doyma aşamasında, köpük ajanının buharlaşması ile ikinci fazın oluştuğu, tek bileşenli sistem için geliştirilmiştir. Bu teori, homojen çekirdeklenme, heterojen çekirdeklenme, homojen ve heterojen çekirdeklenmenin karışımı olarak üç kısımda incelenebilmektedir [94, 110]. Köpük oluşum mekanizmasını açıklamak için ise genellikle homojen çekirdeklenme teorisi kullanılmaktadır [51]. Homojen çekirdeklenme, polimer/gaz çözeltisinde çekirdeklenmeye sebep olacak başka bir malzemenin (çekirdekleyici ajan gibi) bulunmadığı ve hücrelerin polimer matris boyunca rastgele çekirdeklendiği sistem olarak tanımlanmaktadır. Homojen çekirdeklenme sistemi, kabarcık oluşturmak için

kullanılan gazın doyma basıncından ve çözünebilir ikinci bileşenin (köpük ajanı) bulunması nedeniyle değişen polimer serbest hacmi ve yüzey geriliminden etkilenmektedir. Doyma basıncındaki artış ve çözünebilir katkıların bulunması sebebiyle polimerin serbest hacmi artmakta ve sonuçta polimer sisteminde çok sayıda çekirdeklenme meydana gelmektedir. Bunun sebebi, moleküller arası mesafenin artması sonucu moleküller arası potansiyelin azalması ve sonuçta aktivasyon enerjisinin azalmasından dolayıdır. Eğer polimer ve ikinci bileşen karışımı, katkısız polimerden daha düşük yüzey gerilimine sahip ise aktivasyon enerjisi azalmakta ve çekirdeklenme oranı artmaktadır [110, 111].

Colton ve Suh [110,112], klasik çekirdeklenme teorisini kullanılarak çekirdeklenme davranışını incelemişlerdir. Bu teoriye göre, polimer ergiyik ile çevrili, mekaniksel ve termodinamik olarak dengede olan, V_b hacmine sahip sıvı içerisinde “r” radyüslü tek bir kabarcık üretmek için Eşitlik 2.8'i kullanmışlardır.

$$\Delta G_{\text{hom}} = \gamma_{pb} \cdot A_b - \Delta P \cdot V_b \quad (2.8)$$

Burada; ΔG_{hom} : kabarcık devamı için gerekli iş'tir. Birinci terim olan $\gamma_{pb} \cdot A_b$: yüzey gerilimi (γ_{pb}) ve yüzey alanı (A_b) ile kabarcık oluşturmak için gerekli iş'tir. İkinci terim olan $\Delta P \cdot V_b$: V_b hacmindeki kabarcığın içerisindeki gazın genişmesi ile yapılan iş'tir. Kabarcık içerisindeki gaz basıncı ve matris çevresindeki gaz basıncı arasındaki fark ise (ΔP : $P_G - P_L$), yaklaşık olarak doyma basıncı gibi kabul edilmektedir [112].

Hücrelerin küresel olarak çekirdeklendiği kabul edilerek,

Kürenin alanı: $\pi \cdot r^2$ ve kürenin hacmi: $(4/3) \cdot \pi \cdot r^3$, Eşitlik 2.8'de verilen alan (A_b) ve hacmin (V_b) yerine konması ile Eşitlik 2.9 elde edilmektedir.

$$\Delta G_{\text{hom}} = 4 \pi r^2 \gamma_{pb} - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta P \quad (2.9)$$

Burada; r : kabarcık radyüsü'dür [113].

Başlangıçtaki kabarcık boyutu ise Eşitlik 2.10'da verilen Rayleigh Denklemi ile belirlenebilmektedir [114].

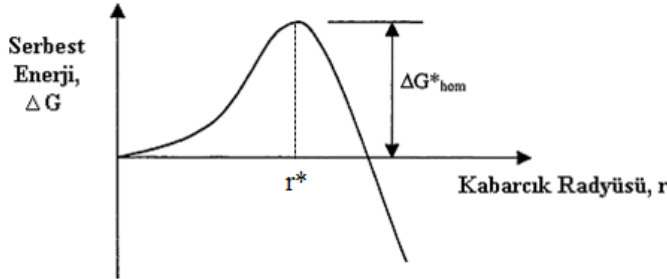
$$r = \frac{2 \cdot \gamma_{pb}}{p_1 - p_2} \quad (2.10)$$

Burada, r: kabarcıkların radyüsü, γ : polimer/gaz arayüzeyindeki yüzey gerilimi, p_1 : çekirdek içerisindeki gaz basıncı, p_2 : kabarcığı çevreleyen polimer ergiyik basıncı'dır.

Kabarcıkların çekirdeklenme oranı, gazın özelliklerinden, sistem sıcaklığından ve çekirdek içerisindeki ve dışarısındaki basınç farkından etkilenmektedir [115]. Rayleigh denklemine göre iç gaz basıncının, gaz yüklü ergiyikteki basınçtan yüksek olduğunda kabarcıkların çekirdekleneyeceği görülmektedir. İç gaz basıncı ise sıcaklık ile orantılıdır ve ergiyik sıcaklığı arttığında kritik kabarcık çapı azalmaktadır. Yüksek ergiyik sıcaklığında daha küçük kabarcıklar oluşmakta ve büyümektedir. Bununla birlikte, yüksek ergiyik sıcaklığı kabarcık oluşumunda yararlı olan ergiyik viskozitesini de azaltmaktadır.

Şekil 2.13'de, homojen çekirdeklenme teorisinde, "r" kabarcık radyüsü ile " ΔG_{hom} " enerjinin değişimi gösterilmiştir. r^2 ile arayüzey şartları ve r^3 ile hacimsel serbest enerji arttığında, çekirdeklenen kabarcıkların radyüsü, kritik boyuttan daha büyük olana kadar, küçük kabarcıkların oluşumu serbest enerjinin artışına sebep olmaktadır. ΔG^* olarak gösterilen ΔG 'nin maksimum değeri, kabarcık boyutu kritik boyuta (r^*) ulaştığında veya kabarcık içerisindeki gaz moleküllerinin kritik sayısı elde edildiğinde meydana gelmektedir. Elde edilen bu değer, kritik çekirdeğin oluşması için gereken serbest enerjisini göstermektedir. " r^* "de, $(dG/dr)=0$ ve $(d^2G/dr^2)<0$ olduğundan dolayı kabarcık çekirdeklenmesi kararsız dengededir. Mevcut olan maksimum enerji, eşzamanlı büyümenin devam etmesi için çekirdek formunun oluşum enerjisinden fazla olması gerekmektedir. Eğer, sistemdeki enerji, bu maksimum enerjiden daha az olursa, (yani $r < r^*$ olduğunda) kabarcıklar çökecektir. Homojen hücre çekirdeklenmesi için aktivasyon enerjisi (Gibbs serbest enerji

miktarı) (ΔG^*_{hom}), daha önceki eşitliklerin düzenlenmesi sonucunda Eşitlik 2.11'deki gibi hesaplanmaktadır [101, 110, 112].



Şekil 2.13. Homojen çekirdeklenme için kritik kabarcık radyüsü ve Gibbs serbest enerjisiindeki değişim

$$\Delta G^*_{\text{hom}} = \frac{16 \cdot \pi \cdot \gamma^3_{bp}}{3 (\Delta P)^2} \quad (2.11)$$

ΔG^*_{hom} : şekillenen kritik bir çekirdeğin Gibbs serbest enerjisi,

γ_{bp} : polimerin yüzey enerjisi,

ΔP : kabarcık içerisindeki ve matris çevresindeki gaz basıncı arasındaki fark (gaz doyma basıncı) [104, 108, 116].

ΔP , çekirdeklenen fazın ve yarı-kararlı fazın arasındaki basınç farkıdır. Eğer polimer, tamamen CO₂ gazı ile doyurulmuş ve polimerdeki CO₂ gazının kısmi molar hacmi sıfır ise, ΔP , kabarcık içerisindeki ve dışarısındaki basınç farkı veya çekirdeklenme için gerekli olan basınç azalımı ($P_{\text{başlangıç}} - P_{\text{son}}$) olarak kabul edilmektedir [108].

Homojen çekirdeklenme oranı (birim hacimde ve birim zamanda oluşan çekirdekler) ise Eşitlik 2.12 kullanılarak hesaplanabilmektedir [101, 108, 109].

$$N_{\text{hom}} = f_0 \cdot C_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{\text{hom}}}{k \cdot T}\right) \quad (2.12)$$

f_0 : homojen çekirdeklenme için birleşen çekirdeklerin gaz moleküllerinin frekans faktörü (1/s),

C_0 : solüsyondaki gaz moleküllerinin konsantrasyonu ($\#/m^3$),

ΔG_{hom}^* : homojen çekirdeklenme için gerekli Gibbs serbest enerji,

k : Boltzmann's sabiti (J/K),

T : sıcaklık (K).

Eşitlik 2.12'de belirtilen frekans faktörü ise Eşitlik 2.13'de gösterildiği gibi hesaplanılabilmektedir [81].

$$f_0 = \left(\frac{2 \gamma_{bp}}{\pi m} \right)^{0.5} \quad (2.13)$$

m : gaz molekülünün kütlesi.

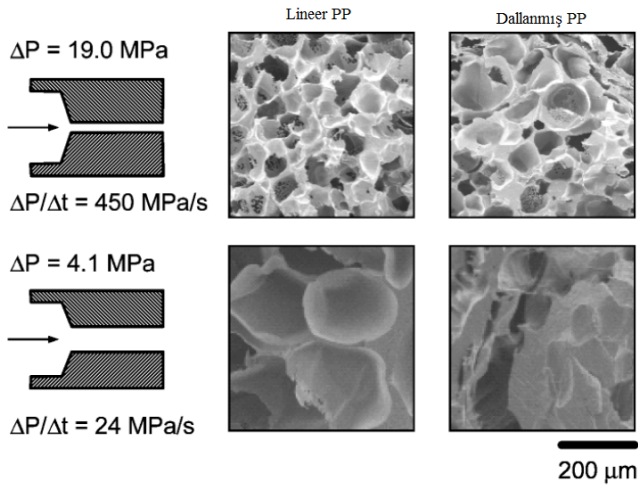
Eşitlik 2.11 ve 2.12'den de görüldüğü gibi, süperdoymanın derecesi arttığında, hem kritik radyüs hem de kritik serbest enerji azalmaktadır. Fiziksel olarak bunun anlamı, polimer içerisindeki gazın miktarının artması ile kabarcık oluşumunun kolaylaşmasıdır. Benzer şekilde, yüksek basınç azalımı da, kabarcıkların çekirdeklenme oranını artırmaktadır.

Aktivasyon enerjisinin (Eşitlik 2.11) ve frekans faktörünün (Eşitlik 2.13), homojen çekirdeklenme oranı eşitliğinde (Eşitlik 2.12) yerine konulması ile homojen çekirdeklenme oranı Eşitlik 2.14'de görüldüğü gibi düzenlenmiş olur.

$$N_{hom} = C_0 \cdot \left(\frac{2 \cdot \gamma_{bp}}{\pi \cdot m} \right)^{0.5} \cdot \exp \left(- \frac{16 \cdot \pi \cdot \gamma_{bp}^3}{3 \cdot k \cdot T \cdot (P_b - P_\infty)^2} \right) \quad (2.14)$$

γ_{bp} , P_b , P_1 ve m , sırasıyla, yüzey gerilimi, kabarcık içerisindeki basınç, ergiyikteki basınç ve gaz molekülünün kütlesi, P_∞ ise atmosferik basınca eşit sayılmaktadır [81].

Polimerin süper doyması ile oluşan çekirdeklenme, daha önce bahsedildiği gibi ya basıncın aniden azalması ya da sıcaklığın artması ile meydana gelmektedir. Enjeksiyon ve ekstrüzyon gibi endüstriyel uygulamalarda, köpüğün genişmesi ani basınç azalımı ile gerçekleşir. Enjeksiyon kalıplamada bu basınç azalımı, gaz yüklü ergiyik, kalıba ulaştığında meydana gelmektedir. Köpük ekstrüzyonda ise ekstrüzyon çıkışındaki basınç azalımı, basınç kontrol sistemleri ve dişli pompalar ile sağlanmaktadır. Basınç azalımının hızı, uygun kalıp geometrileri kullanılarak da kontrol edilebilmektedir. Örneğin, Spitael [117], 10 mm uzunluğunda, 1 ve 2 mm çapa sahip iki farklı ekstrüzyon kalıbı kullanarak, basınç azalımı ve basınç azalım oranının hücre çekirdeklenmesi üzerine etkisini incelemiştir. Bu amaçla, lineer PP ve dallanmış PP polimerlerini köpüklenmişlerdir. Şekil 2.14'de çalışmada kullanılan kalıp geometrileri ve elde edilen hücre morfolojileri verilmiştir. 1mm çapa sahip kalıpta 450MPa/s basınç azalımı elde edilirken, 2mm çapa sahip kalıpta 24MPa/s basınç azalımı elde edilmiştir. Basınç azalım oranının artması, hücre boyutunu azaltmış ve birim hacimde elde edilen hücre yoğunluğunu artırmıştır.



Şekil 2.14. Farklı kalıp geometrilerine bağlı olarak çekirdeklenme davranışı [117]

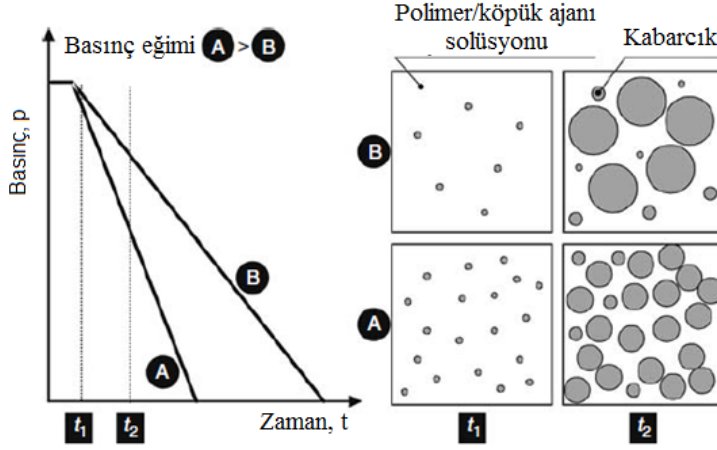
Basınç azalımı, kalıp geometrisinin değiştirilerek elde edilmesinin yanında proses şartlarının değiştirilmesi sonucunda da elde edilebileceği, Han ve arkadaşlarının [118] yaptığı çalışmada açıklanmıştır. Aynı kalıpta farklı basınç azalım oranları elde etmek için vida dönme hızı değiştirilmiştir. Çalışma sonucunda yüksek basınç azalım oranı ile çekirdeklenen hücrelerin sayısının arttığı belirlenmiştir. Köpüklenme

sıcaklığının basınç azalım oranına göre hücre yoğunluğu üzerine etkisi daha az bulunmuş [119], fakat köpüklenme sıcaklığı, hücre morfolojisini önemli oranda etkilemiştir [37].

Basınç azalım hızının etkisini anlamak için benzer zamanlarda oluşan hücre çekirdeklenmesi ve hücre büyümesi mekanizmaları birlikte hesaba katılmalıdır. Basınç azalımı süresince ve termodinamik kararsızlık sonucu, kararlı çekirdek alanları, ilk büyüyen hücreleri oluşturmaktadır. Çözünen köpük ajanı ise sistemin serbest enerjisini azaltmak için bu hücrelere doğru difüze olmaktadır. Doyma basıncındaki azalmanın artması, mevcut hücrelerin genişmesine ve bir sonraki hücrenin çekirdeklenmesine sebep olmaktadır. Bir sonraki hücrenin oluşması ise köpük ajanının düşük miktarda olduğu bölgelere bağlıdır. Köpük ajanı miktarının daha düşük olduğu bölgeler, çekirdeklenme alanlarının oluşma ihtimalinin daha az olduğu yerlerdir. Çünkü köpük ajanı daha önce şekillenmiş hücrelere doğru difüze olma eğilimindedir.

Çekirdek alanlarının oluşumuna basınç azalım hızının etkisi ise Şekil 2.15’de verilmektedir. Burada, iki farklı sistem için zamana karşı basınç değişimi verilmiştir. Sistem A’nın yüksek basınç eğimi nedeniyle çekirdeklenme hızı, sistem B’den daha yüksektir. “ t_1 ” zamanında, sistem A’nın basınç azalımı, sistem B’nin basınç azalımından daha büyüktür. “ t_2 ” zamanında kabarcığın daha fazla büyümesi çözültide mevcut olan köpük ajanı miktarının azalmasına sebep olmaktadır. Köpük ajanının kullanılmadığı bölgelerde, çekirdeklenme alanlarının oluşum hızı her iki sistem içinde üssel olarak artmaktadır. Fakat yüksek basınç farkı nedeni ile bu artış, sistem A için daha hızlıdır. Daha yüksek basınç azalım oranında (sistem A), köpük ajanı, kısa sürelerde kullanıldığından dolayı mevcut çekirdeklenen hücrelerin büyüme olasılığı yoktur. Bununla birlikte, yeni hücrelerin çekirdeklenmesi için daha fazla gaz kullanılırken hücre büyümesi için ise daha az miktarda gaz kullanılmaktadır. Sistem B ise hücrelerin büyümesi için daha uzun zamana sahiptir. Köpük ajanı konsantrasyonu yeni oluşan hücrelerin yerine mevcut hücrelere difüze olarak hücre boyutlarını artırmaktadır. Bu olaydan sonra, basınç azalım hızının artması çekirdeklenen hücrelerin sayısının artmasına sebep olmaktadır. Diğer

tarafından, daha yavaş basınç azalımı ile ilk oluşan hücrelerin sayısı değil hücre çapları artacaktır (B sisteminde, t_2 zamanı) [37].

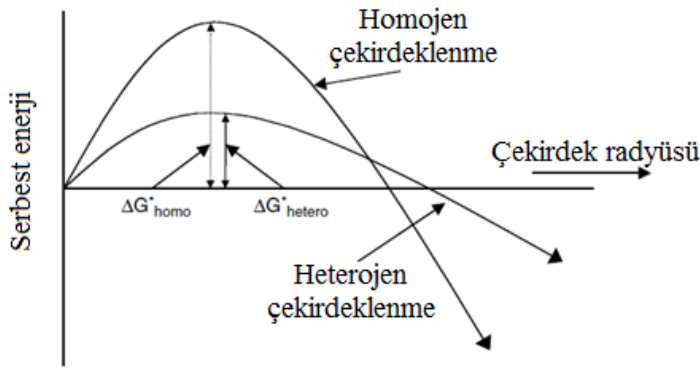


Şekil 2.15. Basınç azalımının çekirdek alanlarının oluşumuna etkisi [37]

Hücre çekirdeklenmesi, polimer/gaz çözeltisi ve katı katkıları gibi diğer üçüncü fazlar arasındaki arayüzeylerde meydana geldiğinde heterojen çekirdeklenme olarak adlandırılmaktadır [51]. Chen ve arkadaşları [120], katılı polimerler ile heterojen çekirdeklenme mekanizmasını çalışmışlardır. Köpüklenme prosesi süresince sistem basıncı azaldığında, çekirdeklenmenin homojen çekirdeklenme teorisinde olduğu gibi polimer matris boyunca meydana gelmediğini, çözülmemiş durumdaki gazın, katkı ile matris arasındaki arayüzeyde hücreler oluşturduğunu belirtmişlerdir. Üretilen kabarcıkların miktarı, çekirdekleyici partiküllerin tipi ve şekline, katı ve katı-gaz arayüzey gerilimine bağlıdır. Katkı miktarının kontrol edilmesi ile istenilen sayıda kabarcık üretilebilmektedir [87]. Bununla birlikte, genel olarak, kullanılan katkıların zayıf dağılımı [121] ve topaklanması [122] nedeniyle mikron boyutlu çok sayıda hücre üretmek oldukça zordur. Topaklanma oluşmadan, polimer matris içerisinde iyi dağılım, çok küçük partiküller içeren uygun çekirdekleyici ajanların kullanılması ile küçük hücreler ile çok sayıda hücre üretilebilmektedir [121].

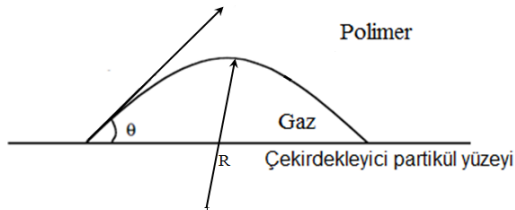
Heterojen çekirdeklenme için gerekli olan serbest enerji, genellikle homojen çekirdeklenme için gerekli olan serbest enerjiden daha düşüktür. Küçük partiküllerin veya boşlukların bulunması ile kararlı çekirdekler elde etmek için gerekli olan

aktivasyon enerjisinin azaldığını belirtilmiştir [51, 104, 116]. Şekil 2.16'da heterojen çekirdeklenme prosesi ile ilgili Gibbs serbest enerjinin azalımı gösterilmektedir. Matris ve katkının arayüzeyinde, çekirdeklenme için gerekli serbest enerji, homojen çekirdeklenmeden daha düşüktür. Talk veya nano-kil gibi katkılar kabarcıkların oluşması için gerekli olan enerjiyi azaltmaktadırlar. Bu yüzden, hücre çekirdeklenmesi, homojen çekirdeklenmeye göre çok daha fazla elde edilmektedir [87, 91, 104].



Şekil 2.16. Homojen ve heterojen çekirdeklenme için gerekli olan enerji miktarları [87]

Heterojen çekirdeklenme oranı belirlenirken, Şekil 2.17'de gösterildiği gibi polimer ve katı partikül arasındaki gaz kabarcığının çekirdeklenme davranışı hesaba katılmalıdır. Partikül, polimer matris ve oluşan kabarcık arasındaki arayüzey gerilimi ise Eşitlik 2.15'de verilmiştir.



Şekil 2.17. Polimer ve katkı arasındaki arayüzey mekanizması [104, 106, 112].

$$\gamma_{ap} = \gamma_{bp} + \gamma_{ab} \cdot \cos\theta \quad (2.15)$$

γ_{ap} , γ_{bp} , γ_{ab} , sırasıyla katı partikül-polimer, kabarcık-polimer ve katı partikül-kabarcık arayüzeylerin yüzey gerilimi, θ : arayüzeyin ıslatma açısı'dır.

Heterojen çekirdeklenme sisteminde kabarcık oluşumu için gerekli iş, Eşitlik 2.16 ile hesaplanabilmektedir.

$$\Delta G_{het} = -V_b \cdot \Delta P + A_{bp} \cdot \gamma_{bp} + A_{ab} \cdot \gamma_{ab} - A_{ap} \cdot \gamma_{ap} \quad (2.16)$$

V_b : kabarcık hacmi, A_{bp} , A_{ab} ve A_{ap} , sırasıyla kabarcık-polimer, partikül-kabarcık ve partikül-polimer arayüzey alanlarıdır. Gerekli işlemler uygulandıktan sonra Eşitlik 2.16 yeniden düzenlenerek Eşitlik 2.17 elde edilmektedir.

$$\Delta G_{het} = \left[4 \pi r^2 \gamma_{pb} - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta P \right] \cdot S(\theta) \quad (2.17)$$

Eşitlik 2.17, kritik çekirdek radyüsü (r^*) (Eşitlik 2.18) için tekrar düzenlenirse, çekirdeklenme alanlarında kritik çekirdeklerin şekillenmesi için gerekli olan kritik Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG_{het}^*) Eşitlik 2.19'daki gibi elde edilmektedir [52, 104, 108, 109, 116].

$$r^* = \frac{2 \cdot \gamma_{pb}}{\Delta P} \quad (2.18)$$

$$\Delta G_{het}^* = \left(\frac{16 \cdot \pi}{3 \cdot \Delta P^2} \right) \cdot \lambda_{bp}^3 \cdot S(\theta) \quad (2.19)$$

$S(\theta)$, Eşitlik 2.20'deki gibi tanımlanabilmekte ve sayısal değeri 0-1 arasındadır [52, 108, 110].

$$S(\theta) = \left(\frac{1}{4} \right) \cdot (2 + \cos \theta) \cdot (1 - \cos \theta)^2 \quad (2.20)$$

θ : polimer-katkı-gaz arayüzeyindeki ıslatma (temas) açısıdır.

Tipik ıslatma açısı 20° olduğunda, $f(\theta) = 10^{-3}$ civarında olduğu belirtilmiştir [106]. Islatma açısının, sıvı-gaz, katı-gaz ve katı-sıvı arasındaki arayüzey özelliklerine ve çekirdekleyici ajanın yüzey geometrisine bağlı olduğu belirtilmiştir [104].

Islatma faktörü $S(\theta)$, Eşitlik 2.19'da, yerine konulup eşitlik yeniden düzenlendikten sonra elde edilen serbest enerji denklemi Eşitlik 2.21'de verilmiştir.

$$\Delta G^*_{het} = \left(\frac{16 \cdot \pi}{3 \cdot \Delta P^2} \right) \cdot \lambda^3_{bp} \cdot \left(\frac{1}{4} \right) \cdot (2 + \cos \theta) \cdot (1 - \cos \theta)^2 \quad (2.21)$$

λ : yüzey enerjisi,

ΔP : gaz doyma basıncı.

Kritik serbest enerjide, temas açısına ek olarak partikülün yüzey eğimi de önemli rol oynamaktadır. ΔG^*_{het} , hem yüzey eğimi hem de temas açısına bağlı olarak Eşitlik 2.22'deki gibi tanımlanmaktadır.

$$\Delta G^*_{het\ krit} = \left(\frac{16 \cdot \pi \cdot \lambda^3}{3 \cdot (P_g - P_l)^2} \right) \cdot \frac{f(m, w)}{2} \quad (2.22)$$

Enerji azalım faktörü $f(m, w)$, " θ "nın ve çekirdekleyici yüzeyin (radyüs, R) eğiminin (w) çekirdeklenen fazın kritik radyüse (r^*) oranının bir fonksiyonudur (Eşitlik 2.23).

$$f(m, w) = 1 + \left(\frac{1 - mw}{g} \right)^3 + w^3 \left[2 - 3 \left(\frac{w - m}{g} \right) + \left(\frac{w - m}{g} \right)^3 \right] + 3mw^2 \left(\frac{w - m}{g} - 1 \right)$$

$$m = \cos \theta, \quad w = \frac{R}{C_{krit}}, \quad r_{krit} = \frac{2\sigma}{P_g - P_l}, \quad g = (1 + w^2 - 2mw)^{1/2} \quad (2.23)$$

Heterojen çekirdeklenme oranı, N_{het} ise homojen çekirdeklenme oranına benzer şekilde Eşitlik 2.24'de gösterildiği gibi hesaplanabilmektedir [52, 108, 109].

$$N_{het} = f_1 \cdot C_1 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{het}^*}{k \cdot T}\right) \quad (2.24)$$

ΔG_{het}^* : kritik heterojen çekirdeklenmeyi oluşturmak için gerekli serbest enerjideki değişim,

f_1 : homojen çekirdeklenme için frekans faktörü,

C_1 : heterojen çekirdeklenme alanlarının konsantrasyonu,

k : Boltzmann's sabiti,

T : sıcaklık (K).

f_1, f_0' a benzer şekilde frekans faktörüdür. Atomların titreşimsel frekansına, polimerdeki difüzyon için aktivasyon enerjisine ve kritik çekirdeğin yüzey alanına bağlıdır [112].

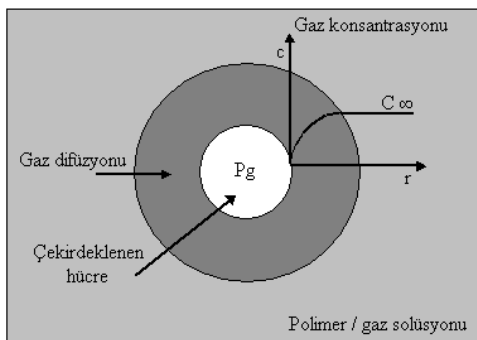
2.3. Hücre Büyümesi

Hücre büyüme prosesi, kabarcıklar arasındaki kısa süreli etkileşimi ve kabarcıkların şekil değişimini açıklamaktadır. Polimer matristen çekirdeklenen hücrelere gaz difüzyonunun devam etmesi nedeniyle, basınç azalımı ile polimerdeki gazın çözünürlüğü azalana kadar hücre büyümesi devam etmektedir (Henry's kanunları) [88, 123]. Çekirdeklenmenin aksine, kütle, momentum ve ısı transferi proseslerini kapsayan kabarcık büyüme prosesi oldukça karmaşık bir aşamadır [85]. Hemen hemen hücre büyümesini tanımlayan tüm modeller "hücre model"inden geliştirilmiştir. Hücre modeli, gazın sonsuz miktarı ile sonsuz ergiyik polimer ile çevrilen tek bir kabarcıktan hücre büyümesini tanımlamak için kullanılmaktadır. Her bir hücre, küresel yapıda, eşit ve sabit kütleli olarak kabul edilmiştir [85].

Başlangıç kabarcıkları, esasen küreseldir ve hücre içi ve dışı arasındaki basınç farkı (ΔP) ve arayüzey yüzey gerilimi (γ) arasındaki etkileşimin sonucu olarak büyümektedirler [82, 124]. Denge durumunda, küresel kabarcıklardaki gaz basıncı, sıvı (polimer) basıncından daha büyüktür. Azalan yüzey gerilimi, kabarcıkların mevcut boyutunu korumak için farklı boyutlara sahip iki kabarcık arasındaki basınç farkını azaltmaktadır [103].

Basınç azalımının başlangıç aşaması boyunca, termodinamik kararsızlık nedeniyle, bazı kararlı hücreler kalıp içerisinde erkenden çekirdeklenmektedir. Polimer-gaz çözeltisindeki gaz, sistemin serbest enerjisini düşürmek için mevcut hücelere difüze olmaktadır [125]. Gaz, çekirdeklenmiş hücelere difüze olduğunda, düşük gaz konsantrasyon bölgeleri veya tükenen gaz bölgeleri, bu hücrelerin çevresinde oluşmaktadır. Bu durum, hücre büyümesi için hücre etrafındaki gaz konsantrasyonunun kademeli olarak azalmasına sebep olmaktadır. Bu düşük gaz konsantrasyon bölgelerinde, ilave hücrelerin çekirdeklenmesi mümkün değildir. Şekil 2.18'de köpük ajanı ile doyurulmuş, polimer matris içerisinde çekirdeklenen hücre modeli verilmiştir.

Basınç azalımı daha da devam ettiğinde, ya daha fazla hücre çekirdeklenecek ve gaz difüzyonu ile mevcut hücreler genleşecek ya da sadece mevcut hücreler büyüyecektir [125]. Hücre çekirdeklenmesi ve hücre büyümesi, polimer matris içerisinde çözülmüş olan gazın bir miktarını tüketmekte, kalan gaz ise atmosfere doğru difüze olma eğilimindedir. Eğer, bitişik hücrelerin tükenen gaz bölgeleri üst üste bindiyse, daha fazla hücre çekirdeklenmesi meydana gelmemektedir. Çünkü bu bölgedeki gaz konsantrasyonu, daha fazla hücre çekirdeklenmesini başlatmak için gerekli olan kritik seviyenin altında kalmaktadır. Ancak, tükenen gaz bölgelerinin boyutu mevcut hücreler arasındaki boyuttan daha küçük ise, ilave hücreler, mevcut hücreler arasında çekirdeklenecektir [125]. Sonuç olarak, final köpük yoğunluğu, daha fazla hücre sayısı, her bir hücre için daha az miktarda gazın tüketildiği daha küçük hücreler içerecektir.



Şekil 2.18. Hücre çekirdeklenmesi ve hücre büyümesi arasındaki ilişki [85, 88]

Sabitlenmiş yüzey geriliminde ise basınç farkı, küçük kabarcıklar için daha fazladır. Büyük kabarcıklar daha düşük iç basınca ve daha büyük difüzyon eğilimine sahiptir. Bundan dolayı, daha küçük kabarcıklar, daha hızlı büyüyerek hücreleri ayırmakta ve sonrasında hücre duvarlarını kırarak veya küçük hücrelerden büyük hücrelere köpük ajanının difüzyonu ile bu basınç farkını dengeleme eğilimindedirler. İki kabarcık arasındaki basınç farklılığının sonucu olarak küçük kabarcıklardan büyük kabarcıklara gaz difüzyonu meydana gelmektedir. Bitişik kabarcıklar arasındaki basınç farklılığı Eşitlik 2.25'de verilmiştir [82, 112, 113].

$$\Delta P_1^2 = 2 \cdot \gamma \cdot \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.25)$$

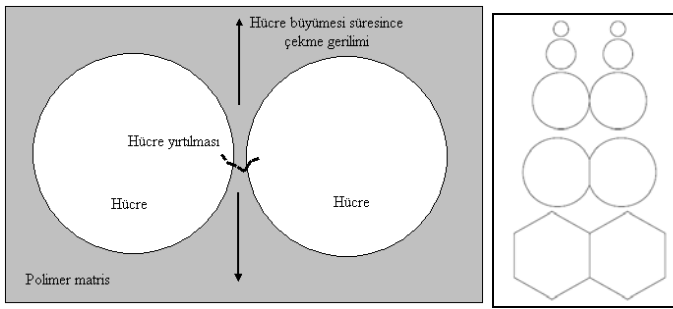
ΔP_1^2 : r_1 ve r_2 radyüsleri ile verilen iki kabarcık arasındaki basınç farkı.

Hücre büyüme oranı, hücrelerin büyümesi için izin verilen zamandan, viskoziteden, difüzyon katsayısından, polimer ergiyiğin basıncından, ergimiş polimerde çözünen köpük ajanı konsantrasyonundan, köpük ajanının polimer faza doğru nüfuz etme oranından (çözünürlük ve difüzite), ergimiş polimerin ergime dayanımından ve çekirdeklenen hücrelerin sayısından etkilenmektedir [103, 123, 126]. Büyümenin miktarı, difüzite ve ergiyik viskozitesi gibi iki önemli parametreyi etkileyen sıcaklık ile kontrol edilebilmektedir. Sıcaklık azaldığında, gazın difüzitesi azalmakta ve matrisin ergiyik viskozitesi artmakta, böylelikle hücre büyüme oranı azalmaktadır [88, 123].

2.3.1. Hücre birleşmesi

Yüksek sıcaklıklarda çok sayıda hücre çekirdeklendiğinde, matristen hücrelere gazın yüksek difüzyonu nedeniyle mevcut hücreler çok hızlı büyümeye başlayacaklardır. Ayrıca, polimer matris yüksek sıcaklıkta yumuşamakta ve hücre büyümesine karşı daha az dirençli hale gelmektedir. Hücreler büyümeye devam ettikçe, yaklaşık aynı boyutta olan iki veya daha fazla hücrenin birbiri ile temas etme olasılığı artmaktadır. İki bitişik hücre arasında ise katı bir polimer olan "hücre duvarı (membran)"

şekillenmektedir. Hücreler daha da büyümeye devam ederse, hücre duvarları daha ince ve daha az kararlı hale gelmektedir. Uzayan ince hücre duvarı, hücre büyümesi süresince kabarcık içerisindeki basıncı korumak için yeteri kadar kuvvetli olmadığına hücre yırtılması meydana gelmektedir. Hücre duvarlarının yırtılması sonucunda bitişik kabarcıklar daha büyük olan tek bir kabarcığa dönüşmektedir. Bu dönüşüm “hücre birleşmesi” olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.19’da, polimer ergiyik içinde büyüyen iki bitişik hücrenin şematik resmi verilmiştir [81, 87, 91]. Daha önce yapılan çalışmalarda, şekillenme prosesi süresince üretilen kayma alanının çekirdeklenen kabarcıkları uzatma eğiliminde olduğu ve bu durumun hücre birleşmesini hızlandırdığı bildirilmiştir [87].



Şekil 2.19. Hücre duvarının yırtılması sonucu meydana gelen hücre birleşmesi olayı [87, 88]

Daha iyi mekaniksel ve termal yalıtım özellikleri için daha küçük hücre yapısı istenilmektedir. Bu yüzden hücre birleşmeleri engellenmelidir. Hücre birleşmesini engellemenin bir yolu, soğutma ile polimerin esnekliğini azaltmaktır. Sıcaklık, cam geçiş sıcaklığının (T_g) veya kristallenme sıcaklığının (T_c) altına düşürüldüğünde köpük morfolojisi sabitlenecektir. Henry’s kanunlarına göre, düşük sıcaklıktaki gaz çözünürlüğü, yüksek sıcaklıktakine göre oldukça yüksektir. Polimer/gaz sistemi, termodinamik olarak kararlı hale geri döner. Sıcaklığın aniden azalması polimerin viskozitesini artırır ve hücre büyümesi durur. Numune, ortam basıncına ve sıcaklığına maruz kaldıktan sonra kararlı köpük yapısı elde edilir [91].

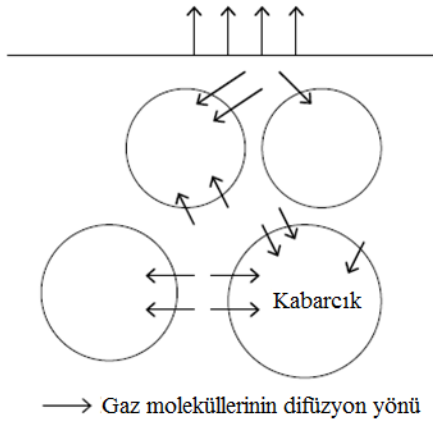
Hücre birleşmesi, çoğunlukla ergimiş polimerin zayıf ergiyik dayanımı nedeniyle de meydana gelebilmektedir. Bu yüzden, hücre duvarlarının kararlılığı, ergiyik dayanımının artması ile artacaktır [127]. Sıcaklığın azalması ile ergiyik dayanımı

arttığından dolayı hücre birleşmesinin derecesini azaltmak için köpüklenme prosesi süresince proses sıcaklığı mümkün olduğunca düşük seviyelerde tutulmalıdır. Kalıp çıkışında hücre birleşmesini engellemek için sıcaklığın azaltılması düşüncesi, geleneksel köpük ekstrüzyon sisteminde geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, kalıp sıcaklığının tek başına kontrol edilmesi üniform olmayan yapı ile sonuçlanmıştır. Bu problemi çözmek için, Park ve arkadaşları [38], köpük ekstrüzyonda sıcaklığın kontrolü ile polimer ergiyigin dayanımı artırılarak hücre birleşmesinin önlenmesi için yeni bir yöntem önermişlerdir. Statik mikserler ile ısı değiştiricileri kullanarak, ergiyik polimer kalıba ulaşmadan önce, üniform soğuma elde etmek için ergiyik sıcaklığını bağımsız olarak kontrol etmişlerdir. Bu tasarım ile mikrohüresel HIPS (yüksek dayanımlı polistiren) köpük ve 10^8 hücre/cm³ hücre yoğunluğuna sahip ince hücreli yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) köpükler, CO₂ köpük ajanı kullanarak üretilmiştir.

Hücre birleşmesini engellemenin diğer bir yöntemi ise, yüksek ergime dayanımlı (HMS) malzemeler kullanılmasıdır [36, 128]. Naguib ve arkadaşları [36], yüksek ergiyik dayanımı ve ergiyik elastikiyetine sahip dallanmış PP malzemenin yüksek hacimsel genişleme oranına sahip köpükler elde etmişlerdir. Şiddetli hücre birleşmesi nedeniyle lineer PP köpüğün genişleme oranı, dallanmış PP köpüğün genişleme oranına göre çok düşük elde edilmiştir. Benzer olarak, Park ve arkadaşları [128], dallanmış malzemeler kullanarak 10^8 hücre/cm³ hücre yoğunluğu ile ince hücreli biodegradable polyester köpükler üretmişlerdir.

2.3.2. Hücre çökmesi

Düşük yoğunluklu, mikrohüresel köpüklerin üretimindeki diğer bir kritik durum ise, köpük ürününde düşük genişleme oranı ile sonuçlanan “hücre çökmesi” olayıdır [88]. Hücre çökmesi, polimer ergiyik yüksek sıcaklıkta iken köpük ajanının (özellikle gazlı köpük ajanı) atmosfere kaçması ile meydana gelmektedir. Şekil 2.20'de gösterildiği gibi yüzeye yakın bölgelerde çözünen gazın yoğunluğu çekirdeklenen hücrelere difüze olmak yerine atmosfere difüze olma eğilimindedir. Ancak, hücrelere difüze olan gaz da sonunda atmosfere difüze olacaktır [87, 88].



Şekil 2.20. Gaz moleküllerinin difüzyon yönü ve sistemden kaçıışı [86]

Matris ve hücrelerde kalan az miktardaki gaz ise çekirdeklerin büyümesi için yeterli oranda olmamakta ve hücreler çökmektedir. Köpüğün final genişmesi ise çok düşük oranlarda olmaktadır. Final genişmesinin düşük olmasının diğer bir sebebi ise kabarcığı çevreleyen polimer ergiyik basıncının, gaz basıncından büyük olması nedeniyle, gaz moleküllerinin polimer matris içerisinde bastırılması olabilir [106].

Sıcaklığın azalması ile gazın difüzitesi azalacağından, gazın atmosfere kaçış oranı kalıp sıcaklığının azaltılması ile önemli oranda azaltılabilmektedir. Park ve öğrencileri [36, 38], köpük ekstrüzyonda geniş hacimsel genişme elde etmek için etkili bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde, köpük kabuğu dondurularak gaz kaçıışı engellenmiştir. Bu strateji ile Naguib [36], uygun proses şartları kullanarak %90'a kadar yüksek hacimsel genişme oranı ile düşük yoğunluklu PP köpükler üretmiştir.

Köpük ajanının kaybolması veya gaz kaçıışı, batch prosesinde önemli olmasına rağmen kolaylıkla anlaşılammıştır. Batch prosesinde, numune kabuğu çok yüksek sıcaklığa sahiptir ve bu çevreye gaz kaçışını kolaylaştırmaktadır. Bu yöntemde, köpük ajanının kaybı, köpüklenme sıcaklığı ve gazın difüzyonu azaltılarak minimize edilebilmektedir. Eğer köpüklenme sıcaklığı çok artırılırsa, kaçan gazın miktarı önemli hale gelmekte ve final köpük genişmesi önemli oranda azalmaktadır [129].

2.4. Hücre Kararlılığı

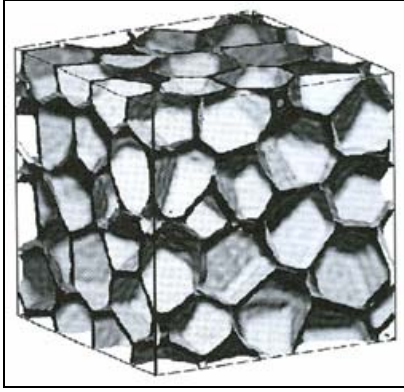
Polimer matris içerisinde çözünen gaz tamamen tükendiğinde veya matris daha fazla büyümeye izin vermemek için çok sertleŖtiđinde hücre büyümesi sona ermektedir [88]. Genel olarak, büyüme süresince kabarcık kararlılığı, köpük ajanı konsantrasyonun ve tipinin, kabarcık büyüme oranının, polimer ergiyik dayanımının ve viskozitesinin ve basınç farkının bir fonksiyonudur [124].

BÖLÜM 3. POLİMER ESASLI KÖPÜK MALZEMELERİN SINIFLANDIRILMASI

Bir plastik ürünün toplam maliyetinin %50-60'a kadar olan kısmını malzeme tüketimi oluşturmaktadır. Plastik matris içerisinde kabarcık (hücre) oluşturarak polimer köpüklerin üretilmesi ile daha az malzeme kullanılması düşüncesi son yıllarda ön plana çıkmıştır [88]. Polimer içerisindeki boşluklar (hücreler) malzemenin yoğunluğunu azaltırken daha az hammadde kullanımı sağlamaktadır. Bu durum ürünün fiyatını da önemli oranda düşürmektedir. Ayrıca polimer malzeme içerisindeki boşluk oranı kontrol edilerek polimerin yoğunluğu ayarlanabilmekte ve değişik özelliklerde ve farklı yerlerde kullanılacak polimer köpükler üretilmektedir. Bu avantajlarından dolayı, polimer köpüklerinin kullanım yerleri ve tüketim miktarları ilk ticari üretimlerinin başladığı 1940 yılından bu yana hızla artmıştır [12, 13, 17, 18].

Polimer köpükler Türk Standartları Enstitüsüne göre, “Bir gazın esas malzeme içerisine mekanik usullerle dağıtılmasıyla veya esas malzemeye katılan bir kimyasal maddenin ısıtılması esnasında gazlaşmasıyla açık, kapalı veya yarı-kapalı hücrelerden oluşmuş gözenekli bir yapıdır” şeklinde tanımlanmaktadır [130].

Polimer köpükler, ayrıca, uçucu gaza dönüşebilen gaz veya sıvı haldeki köpük ajanlarının genleşmesiyle üretilen, yoğun polimer matris ile çevrilmiş, gaz boşlukları içeren malzemeler olarak da tanımlanabilmektedir. Polimer köpükler genellikle, minimum iki fazdan oluşmaktadır. Bunlardan birincisi katı polimerik matris, diğeri ise köpük ajanı ile elde edilen gaz fazıdır. Şekil 3.1'de tipik bir polimer köpük yapısı verilmiştir [131].



Şekil 3.1. Polimer köpük yapısı [131]

3.1. Polimer Esaslı Köpüklerin Sınıflandırılması

Polimer köpükler;

- Polimer matris malzemesine,
- Camsı geçiş sıcaklığına,
- Hücre morfolojisine,
- Genleşme oranına
- Hücre boyutu ile hücre yoğunluğuna

bağlı olarak 5 farklı grup altında sınıflandırılmaktadır [87, 123, 132].

3.1.1. Polimer matris malzemesine göre sınıflandırma

Polimer köpükler, polimer matris malzemesine göre, termoplastik ve termoset esaslı köpükler olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Polistiren (PS), poli(vinil klorür) (PVC), polietilen (PE), polipropilen (PP), akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) kopolimeri, poliamid (PA), asetal (POM), polikarbonat (PC) termoplastik köpük yapımında kullanılacak bazı termoplastik esaslı polimerlerdir [20, 24-26, 29, 37, 42]. Poliüretan, fenolformaldehit, üre-formaldehit ve epoksi ise termoset köpük yapımında kullanılacak termoset esaslı polimerlerdir [132]. Tablo 3.1’de kapalı

hücreli köpük oluşturmak için ticari olarak yaygın bir şekilde kullanılan termoplastik polimer türleri verilmiştir [133].

Tablo 3.1. Kapalı hücreli köpük oluşturmak için yaygın olarak kullanılan termoplastikler [133]

Polimer ismi	Gösterim	Tipi
Polietilen	PE	Yarı-kristal
Etilen-vinil-asetat kopolimeri	EVA	Yarı-kristal
Polipropilen	PP	Yarı-kristal
Polistren	PS	Amorf
Polivinilklorür	PVC	Amorf + %10 kristalin
PS ile karışmış polifenilenoksit	PPO/PS	Amorf

Termoplastik köpük üretiminde en yaygın kullanılan termoplastikler ise PS ve PE'dir. PE ve PS köpüklü ürünler ticari olarak uzun zamandan beri mevcuttur. Ancak PS ve PE sınırlı fiziksel özelliklere sahiptir ve köpüklenmiş ürünlerinin de faydaları sınırlıdır. PS köpük, düşük ısı sapma sıcaklığı nedeniyle, yüksek kullanım sıcaklıklarında sınırlı performansa sahiptir. PS köpükler, PS'nin camsı geçiş sıcaklığına (105°C) ısıtıldığında, yumuşamaya ve deforme olmaya başlamaktadırlar. Bu yüzden, PS köpükler yüksek kullanım sıcaklığı istenmeyen uygulamalarda tercih edilmektedir. Ayrıca, PS için malzeme fiyatı diğer plastiklere göre (PE'e göre) oldukça yüksektir [134].

PE polimeri, iyi ergiyik dayanımı ve kullanışlı özellikleri ile malzeme türünün geniş olması (AYPE, YYPE, LDYPE) ve kolay üretilmesi nedeniyle köpük üretiminde çoğunlukla tercih edilmektedir. PE köpük, oldukça ekonomik bir malzemedir. Ayrıca, iyi sıcaklık kararlılığı ve yüksek kimyasal dirence sahiptir. YYPE'nin ergime sıcaklığı 130°C'dir ve PE ürünler yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilir. Ancak PE'nin düşük elastiklik modülüne sahip olması köpüğün zayıf yük taşıma kapasitesine sebep olmaktadır. PE'nin eğme modülü yaklaşık 207MPa'dır [135]. Polietilen köpükler genellikle hassas parçaların paketlenmesinde, inşaat alanında, tel ve kablo yalıtımında ve otomobil panellerinde kullanım alanına sahiptir.

Son yıllarda, plastik endüstrisi, polipropilen (PP) köpük üretimine ilgi duymaya başlamıştır. Birçok endüstri, maliyeti azaltmak için pahalı olmayan ve geleneksel malzemelerden daha iyi fonksiyonel özellikler sağlayan malzeme arayışı içerisine girmiştir. PP köpük, bu hedef için aday malzemelerden birisidir. PP, PE gibi pahalı olmayan bir malzemedir ve yük taşıma kapasitesi daha yüksektir. PP'nin eğme modülü 1.52 GPa (220.000psi)'dir ve PE'den çok daha yüksektir. PP, PS'den daha iyi darbe özelliklerine sahiptir. PP'nin camsı geçiş sıcaklığı -18°C ve ergime sıcaklığı 165°C 'dir. PP, oda sıcaklığında PS'den daha iyi darbe direnci göstermektedir. PP yüksek ergime sıcaklığına sahip olması nedeniyle PE ve PS'den daha iyi termal kararlılık gösterir. Ayrıca, PS, PP ve PE gibi yüksek kimyasal dirence sahiptir [136].

Ancak, köpüklenme prosesi süresince şekillenen kabarcıkların birleşmesini ve çökmesini önlemek için PP polimeri zayıf ergiyik dayanımı ve ergiyik elastikiyetine sahiptir. Bu durum, PP köpük yapısında açık hücreye sahip ve hücre dağılımının üniform olmadığı hücre morfolojisine sebep olmaktadır. Literatürde, PP polimerinin ergiyik dayanımını artırmaya ve köpük yoğunluğunu azaltmaya yönelik çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunların arasında en çok tercih edilenler ise uzun-zincirli dallanma, kimyasal veya radyasyon çapraz bağlanma ve polimer karışımlarıdır [19, 137].

Her bir polimer için, farklı köpük ajanları, çekirdekleyici ajanlar ve proses şartlarının kullanılması ile farklı yapılarda ve özelliklerde köpük malzemeler üretilebilmektedir.

3.1.2. Camsı geçiş sıcaklığına göre sınıflandırma

Polimer köpüklerin oda sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklığı arasındaki ilişkisi de sınıflandırma kriteri olarak kullanılmaktadır. Köpükler, kimyasal bileşim, kristallenme derecesi ve çapraz bağ derecesine bağlı olan camsı geçiş sıcaklığının, oda sıcaklığının altında veya üstünde olmasına bağlı olarak esnek veya rijit olabilmektedir [81, 103]. Esnek köpüklerde polimerin camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının altındadır. Rijit köpüklerde ise camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının üzerindedir [138]. Hem yoğunluk hem de fonksiyonellik açısından bu iki sınıf

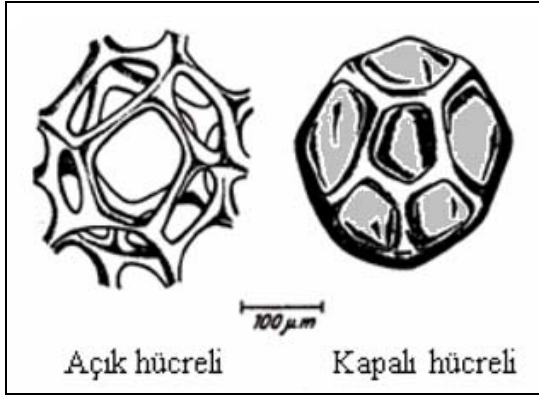
arasında yer alan köpükler ise yarı-rijit veya yarı-esnek köpükler olarak tanımlanmaktadır [138].

Rijit köpükler oldukça yüksek mekaniksel dayanımın gerekli olduğu yapısal uygulamalarda, paketlenme, kalıplama ve yiyecek/içecek kapları gibi alanlarda kullanılmaktadır. Diğer yandan esnek köpükler, kullanım açısından mekaniksel dayanımın ön plana çıkmadığı durumlarda tercih edilmektedir. Özellikle termal ve ses yalıtımı, mobilya, paketlenme, araç koltukları, kasket ve spor ekipmanlarında kullanılmaktadır [85, 88].

3.1.3. Hücre morfolojisine göre sınıflandırma

Polimer köpükleri sınıflandırmanın diğer bir yolu da hücre geometrisini ve hücre şeklini kapsayan köpük hücre morfolojisidir [138]. Polimer köpükler hücre morfolojisine göre açık hücreli veya kapalı hücreli olabilmektedir [85]. Şekil 3.2’de açık ve kapalı hücrelerin şematik resmi verilmiştir [139]. Şekilde görüldüğü gibi kapalı hücreli köpüklerde, her bir hücresel yapı tamamıyla hücre duvarları ile çevrilmiştir ve tüm hücreler birbirinden bağımsızdır [85, 91]. Hücreler, kullanılan köpük ajanının ürettiği gaza bağlı olarak hidrojen, karbondioksit veya uçucu gaz dönüşebilen sıvılardan oluşmaktadır [139]. Açık hücreli köpüklerde ise, hemen hemen tüm hücreler birbirleri ile temas halindedir. Yani hücreleri birbirinden ayıran hücre duvarları bulunmamaktadır [85, 91].

Açık hücreli köpükler, her bir küresel veya çok köşeli hücre, en az iki gözenek veya iki kırılmış yüzeye ve en az üç hücreye ait olan hücre iskeletine sahip olduğu zaman elde edilmektedir [123]. Açık hücreli köpükler, yumuşak ve esnek olabilmektedir [140]. Köpüklenme uygulamalarında kullanılan polimer malzeme (hücre duvarı), çökme veya kırılma olmaksızın matris içerisindeki gazı hapsetmek için yeterince güçlü olduğunda ise kapalı hücreler şekillenmektedir. Kapalı hücreli köpükler ise rijittirler [139]. Kapalı hücreli köpükler ile karşılaştırıldığında, açık hücreli köpükler; genellikle su ve nem için yüksek absorplama kapasitesine, gaz ve buhar için yüksek geçirgenliğe ve daha iyi ses yalıtımına sahiptirler. Ancak, açık kanal yapısı yalıtım özelliklerinin azalmasına sebep olmaktadır [85, 139].



Şekil 3.2. Açık ve kapalı hücre yapıları [139]

Köpüğün hücre yapısı, açık ve kapalı hücrelerin karışımından oluşur ve açık ve kapalı hücrelerin yüzdesine göre karakterize edilir [81]. Açık hücreli köpük elde etmek için köpüklenme sıcaklığı, kapalı hücreli olanlarıkinden daha yüksektir. Köpüklenme sıcaklığı, hücre duvarlarının yırtılmasından önce, hücre yapısının donmasını önlemek için yeteri kadar yüksek olmalıdır. Aşırı derecede yüksek köpüklenme sıcaklığı ise, köpük ajanının hızlı kaybı ve hücre duvarlarının basınca dayanma güçlerinin azalması nedeniyle hücre çökmesine sebep olabilmektedir. Ayrıca, yüksek köpüklenme sıcaklığı, hücre çekirdeklenmesi için önemli olan kalıp basıncını azaltmaktadır. Açık hücreli köpük üretiminde kullanılabilir bir diğer yöntem ise köpük ajanı miktarının yüksek oranlarda seçilmesidir [141].

Yukarıda tanımlanan tekniklerin yanında, diğer metotlarda açık hücreli köpük elde etmek için etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Örneğin, ekstrude edilmiş köpüklerin mekaniksel olarak uzaması, açık gözeneklerin miktarını artırabilmektedir. Mekaniksel uzama, var olan açık gözeneklerin ortalama boyutunu artırmakta ve uzama yönünde daha ince hücre duvarları oluşturmaktadır [141]. İki polimerin karıştırılması ile de ara yüzeyde açık gözeneklerin oluşumu sağlanabilmektedir. Örneğin, PS köpük üretiminde, az miktarda PE veya etilen/vinil asetat kopolimeri kullanılabilir [141]. Poliolefinler için çapraz bağlanma, esnek açık gözenekler oluşturmak için diğer bir etkili yöntemdir [142, 143]. Poliolefinler genellikle yarı-kristal polimerlerdir ve ergime noktasının altında ve üstünde viskoziteleri değişmektedir. Bu nedenle, poliolefinlerin köpüklendirilmesinde sıcaklık aralığı çok dardır. Çapraz bağlanma bu sıcaklığı yükseltmek için kullanılmaktadır [141].

Tablo 3.2’de çeşitli termoplastik ve termoset polimer köpüklerin hücre yapıları, türleri, yoğunluk değerleri ve maksimum kullanım sıcaklıkları verilmiştir [139].

Tablo 3.2. Çeşitli polimer köpük malzemeler ve bazı özellikleri [139]

Polimer köpük türü	Hücre yapısı	Türü	Yoğunluk (kg/m ³)	Maksimum kullanım sıcaklığı (°C)	
Termoplastik reçineler	PE	K	YR	21-800	82
	PS	K	R	16-160	79
	PVC	A veya K	E	64-960	62-101
	PC	K	R	800-1120	132
	PET	K	R	800-1120	149
	ABS	K	R	160-896	92
	POM	K	R	800-1120	104
	PSU	K	R	720-1040	171
Termoset reçineler	PA	K	R	640-960	149
	PU	A	E	15-320	66-93
	PU	K	E	24-640	93-121
	Isocyanurate	K	R	24-320	149
	Fenolik	A	R	51-352	149
	Üre	K	YR	13-19	49
	Epoksi	K	R	32-320	177
	Silikon	A veya K	R (E)	154-544	204-343
Poliimid	K	R	32-640	260	

K: kapalı hücre, A: açık hücre, R: rijit, E: esnek, YR: yarı rijit

3.1.4. Genleşme oranına göre sınıflandırma

Polimerik köpükler, genleşme oranı esas alınarak ta dört farklı şekilde sınıflandırılabilir;

- Yüksek yoğunluklu köpükler,
- Orta yoğunluklu köpükler,
- Düşük yoğunluklu köpükler,
- Çok düşük yoğunluklu köpükler.

Yüksek yoğunluklu köpüklerde genleşme oranı 4 kattan daha azdır. Orta yoğunluklu köpüklerde ise genleşme oranı 4–10 kat arasında, düşük yoğunluklu köpüklerde ise 10–40 kat arasındadır. Eğer genleşme oranı 40 kattan daha fazla ise çok düşük yoğunluklu köpükler olarak adlandırılmaktadır [84, 123]. Köpüklendirilen polimerlerin köpüklendirilmemiş polimerlere göre, yoğunluklarının düşük olmasının sebebi polimer matris içerisinde çok sayıda gaz kabarcığının oluşturulmasıdır [134].

Polimer köpüklerin yoğunlukları, köpüklenme yöntemine, kullanılan polimer malzemeye, köpük ajanının türüne ve miktarına bağlı olarak yaklaşık 1.6kg/m^3 'den 833kg/m^3 'e kadar geniş bir aralıkta değişebilmektedir [87, 144]. Yüksek yoğunluklu köpük malzemelerde yoğunluk 240kg/m^3 civarında kabul edilirken, düşük yoğunluklu köpük malzemelerde ise yoğunluk 240kg/m^3 'den daha düşük olarak kabul edilmektedir [145].

Yüksek yoğunluklu köpük malzemeler, orijinal köpüklendirilmemiş polimerlere göre yaklaşık %75-90 yoğunluğa sahip köpükler olarak da tanımlanmaktadır. Yani köpüklendirilmemiş polimer malzemenin ağırlığını %10 ile %25 oranında azaltmaktadır. Düşük yoğunluklu köpük malzemeler ise, köpüklendirilmemiş polimerlere göre yaklaşık olarak %10-%20 oranında yoğunluğa sahip köpüklerdir. Yani düşük yoğunluklu polimer köpükler, orijinal malzemenin ağırlığını %80 ile %90 oranında azaltmaktadır [146].

Yüksek yoğunluklu polimer köpükler tipik olarak köpüklenmemiş yüksek yoğunluklu kabuk tabakası ile düşük yoğunluklu köpüklenmiş çekirdek bölgelerinden oluşmaktadır. Yüksek yoğunluklu polimer köpükler iyi rijitliğe ve köpüksüz polimerler ile karşılaştırıldığında daha düşük ağırlığa sahiptirler [146].

Mekanik özelliklerin genellikle köpük yoğunluğuyla orantılı olması sebebiyle, köpüklerin uygulama alanlarını köpüğün yoğunluk dağılımı belirlemektedir. Polimer köpükler yoğunlukları dikkate alınarak farklı endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Tablo 3.3'de yüksek yoğunluklu köpükler ve Tablo 3.4'de ise düşük yoğunluklu polimer köpüklerin farklı alanlardaki uygulamaları verilmiştir [146]. Genel olarak yüksek yoğunluklu polimer köpükler mobilya, taşımacılık ve inşaat ürünlerinde,

otomotiv ve yapısal uygulamalarda kullanılırken, düşük yoğunluklu polimer köpükler ısı, ses yalıtımda ve paketleme amaçlı kullanılmaktadırlar [87, 103].

Tablo 3.3. Yüksek yoğunluklu köpüklerin uygulama alanları [146]

Sektör	Uygulama
Mobilya	Paneller, çerçeveler, tablo, koltuk
Malzeme taşıma ekipmanları	Süt ve soda kasaları
Endüstriyel	Akü kutuları,
Tüketim	Oyuncaklar, soğutucular, ayna ve resim çerçeveleri
Otomotiv	Paneller, kapı kolu, koltuk gövdesi

Tablo 3.4. Düşük yoğunluklu köpüklerin uygulama alanları [146]

Sektör	Uygulama
Konfor ekipmanları	Otomotiv, taşıma ve mobilya koltukları
Yalıtım	Yumurta, meyve, elektronik, mobilya ve makine elamanlarının korunması için paketleme
Termal Bariyer	Duvar yalıtımı, sıcak su yalıtımı

3.1.5. Hücre boyutu ve yoğunluğuna göre sınıflandırma

Polimer köpük yapısında tamamen büyüyen hücrelerin boyutu ve birim hacimdeki hücrelerin yoğunlukları dikkate alınarak sınıflandırma yapılabilmektedir. Bu kriter dikkate alınarak polimer köpükler 4 farklı kategoride incelenebilir:

- Makro-hücreli (yapısal veya geleneksel) köpükler,
- İnce-hücreli köpükler,
- Mikro-hücreli köpükler,
- Nano-hücreli köpükler [108, 141].

Tablo 3.5’ de polimer köpüklerin genleşme oranı, hücre boyutu ve hücre yoğunluğuna göre sınıflandırılması verilmiştir [87, 123].

Tablo 3.5. Genleşme oranı, hücre boyutu ve hücre yoğunluğuna göre polimer köpüklerin sınıflandırılması [87, 123]

Kategori	Genleşme Oranı	Kategori	Hücre Boyutu	Hücre yoğunluğu (hücre/cm ³)
Yüksek yoğunluk	<4kat	Geleneksel	> 100 µm	< 10 ⁶
Orta yoğunluk	4kat< Genleşme oranı<10kat	İnce-Hücreli	10-100 µm	10 ⁶ -10 ⁹
Düşük yoğunluk	10kat<Genleşme oranı< 40kat	Mikro-hücreli	1-10 µm	10 ⁹ -10 ¹²
Çok düşük yoğunluk	Genleşme oranı>40kat	Nano-köpük	0.1-100 nm	> 10 ¹²

– Geleneksel köpükler

Hücre boyutu > 100 µm ve hücre yoğunluğu < 10⁶ hücre/cm³ olan polimer köpüklerdir [108, 123].

Farklı köpük üretim yöntemleri ile üretilen geleneksel köpükler, ortalama 100 µm'den büyük hücre boyutuna, 10⁶ hücre/cm³'den daha düşük hücre yoğunluğuna ve üniform olmayan hücre boyutu dağılımına sahiptirler [15, 103]. Geniş hücre boyutu ve üniform olmayan hücre yapısı nedeniyle geleneksel polimer köpükler oldukça zayıf mekaniksel özelliklere sahiptirler [15]. Ancak, geleneksel köpüklerin bir avantajı, 50 kata kadar genleşme oranı elde edilebilmesidir [103].

– İnce-hücreli Köpükler

10 µm < Hücre boyutu < 100µm ve 10⁶ hücre/cm³ < hücre yoğunluğu < 10⁹ hücre/cm³ aralığındadır [123, 145, 146].

– Mikro-hücreli Köpükler

Daha küçük ve üniform olarak dağılmış hücrelerin üretim gerekliliği yeni bir polimer köpük kategorisini oluşturmuştur. Mikrohüresel köpükler olarak adlandırılan bu köpük türü, 1980'lerin başında Massachusetts Institute of Technology'de Nam P. Suh tarafından geliştirilmiştir [15, 50]. Martini ve Suh [16], nitrojen fiziksel köpük ajanını kullanarak polistren polimerini üretmiştir.

Mikrohücrel köpükler, 10 μ m'den düşük ortalama hücre boyutu, 10⁹ hücre/cm³'den daha yüksek hücre yoğunluğu ve eşit hücre boyutu dağılımı ile karakterize edilmektedirler [77, 108, 147].

Mikrohücrel yapıların üretimindeki temel yaklaşım, CO₂ ve N₂ gibi fiziksel köpük ajanları kullanılarak, plastik/gaz çözeltisinin tam olarak oluşması, hızlı basınç azalmasını kullanarak çok sayıda kabarcığın çekirdeklenmesi, basınç altında çekirdeklenen plastik/gaz çözeltisinin şekillenmesi ve istenilen genleşme oranı için hacimsel genişlemenin sağlanmasıdır. Yüksek hücre yoğunluğu ile mikrohücrel köpüklenmiş polimerler, batch prosesi, ekstrüzyon ve enjeksiyon köpük kalıplama yöntemleri ile üretilmektedir [148].

Mikrohücrel köpüklerin temelinde, malzemenin yoğunluğu azalırken mekaniksel özellikler korunmaktadır. Bilindiği gibi küçük hücre boyutlu ve daha üniform hücre boyutu dağılımına sahip polimer köpükler daha iyi mekaniksel özellikler göstermektedirler [88]. Köpüklendirilmemiş polimerler ve geleneksel köpükler ile karşılaştırıldığında, mikrohücrel köpükler, yüksek darbe dayanımı (köpüksüz plastiğe göre 5 kata kadar artış), yüksek tokluk (köpüksüz plastiğe göre 5 kata kadar artış), yüksek dayanım-ağırlık oranı (köpüksüz plastiğe göre 3-5 kat artış), yüksek yorulma ömrü (köpüksüz plastiğe göre 5 kata kadar artış), yüksek termal kararlılık, düşük dielektrik sabiti ve düşük termal iletkenlik gösterirler [148, 149].

Üstün mekaniksel özellikler ile azalan malzeme maliyeti, mikrohücrel köpükleri birçok uygulama için uygun malzemeler haline getirmiştir [148]. Yiyecek paketlenme, yüksek dayanım-ağırlık oranı ile uçak ve otomotiv parçalarında, akustik yalıtım, azalan ağırlık ile spor ekipmanlarında, yüksek enerji absorplama, düşük sürtünme için yüzey modifiyesi ve biomedikal malzemelerde geniş bir kullanım alanına sahiptirler [147, 148]. Şişe, levha, boru ve film gibi ince-duvarlı ürün uygulanmalarında da mikrohücreli köpükler kullanılabilir [141].

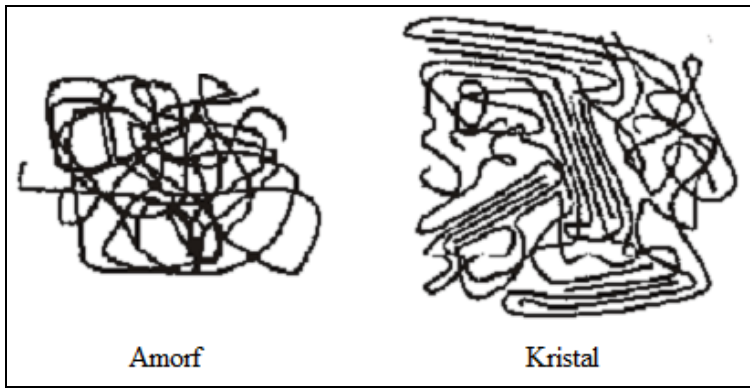
– Nano Partikül Katkılı Köpükler

Köpük sistemine ilave edilen katkıları, polimer-partikül arayüzeyinde gazın toplanmasına ve çekirdeklenme alanlarının oluşumuna katkı sağlamaktadır. Geleneksel mikron boyutlu partiküller ile karşılaştırıldığında, nano boyutlu partiküller köpüklenme prosesinde eşsiz özellikler sağlamaktadır. Küçük boyutları ve geniş yüzey alanı ile nanopartiküller, polimer matris ve partikül arasındaki temas alanını artırarak hücre çekirdeklenmesini ve büyümesini önemli oranda değiştirmektedir. Polimere ilave edilen nano partiküller sonucunda elde edilen köpüklerin hücre boyutu 0.1 nm ile 100 nm arasında ve hücre yoğunluğu ise 10^{12} hücre/cm³ den büyüktür [12, 124, 150].

BÖLÜM 4. POLİMER ESASLI KÖPÜK MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ

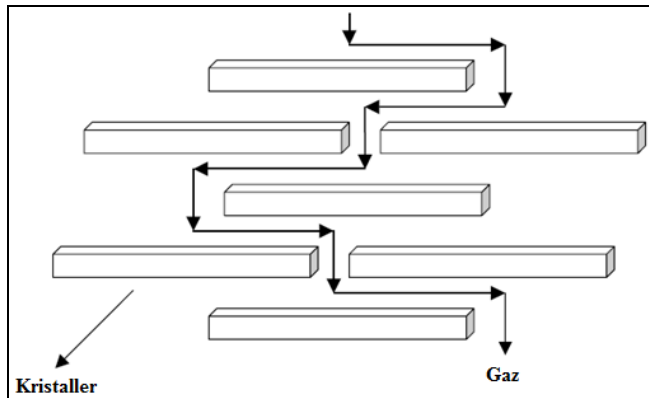
4.1. Amorf ve Kristalin Fazın Köpük Oluşumuna Etkisi

Polimerlerin amorf ve kristal yapıda olmaları, kimyasal yapılarına ve üretim şartlarına bağlıdır. Kristal morfoloji, lineer ve düzenli yapıda olan çoğu polimerde gözlenmektedir. Düzensizlik veya moleküler zincirdeki dallanma ise amorf yapıya neden olmaktadır. Amorf polimerlerin morfolojisi, polimer zincirlerinin rastgele düzen içerisinde bulunması sebebiyle polimerin özelliklerini belirlemektedir. Yarı-kristal polimerler ise üretim şartlarına bağlı olarak çok karmaşık özelliklere sahiptirler. Yarı-kristal polimerler, gelişigüzel düzenlenmiş polimer zincirleri içerisinde düzenli bir zincir yapısının olduğu iki fazlı sistem olarak varsayılmaktadır (Şekil 4.1). Polimerlerin tam kristallik oranı, kristalinite (veya kristallik derecesi) olarak bilinmektedir. Kristaller, belirli bir sıcaklık aralığında ergiyikten çekirdeklenmekte ve büyümektedirler [24].



Şekil 4.1. Amorf ve kristal yapı [151]

Polimerin kristal yapısı, köpüklenme davranışına ve köpük yapısına önemli oranda etki etmektedir [20, 152]. Köpüklenme aşaması, lokal sıcaklığın polimerin kristalizasyon sıcaklığından daha düşük olduğu noktaya kadar devam etmektedir [153]. Genel olarak, amorf polimerler ile karşılaştırıldıklarında, yarı-kristal polimerlerin köpükendirilmesi, yarı-kristal polimerlerin kristalin yapıları nedeniyle daha zordur [24, 80, 154, 155]. Kristalin bölgeler sıkıca paketlenmiştir ve amorf bölgelere göre köpük ajanını daha az absorbe etmektedirler [117]. Bu yüzden yarı-kristal polimerlerde, çözünürlük ve difüzyon katsayısı polimerin amorf bölümüne bağlıdır [156]. Köpük ajanı molekülleri, yarı-kristal polimerlerde, polimer boyunca kısmen difüze olurken, amorf polimerlerde polimer matrisin tamamında difüze olmaktadır. Kristalin bölgelerin bulunması prosesi zorlaştırmakta ve artan kristallik ile gaz molekülleri difüze olmak için uygun yolu bulamadığından difüzyonu azalmaktadır. Bu durum, Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Kristalin fazlar gazın difüzyonu için bariyer gibi davranmaktadır [24, 156].



Şekil 4.2. Kristalin bölgelerde gazın difüzyonu [156]

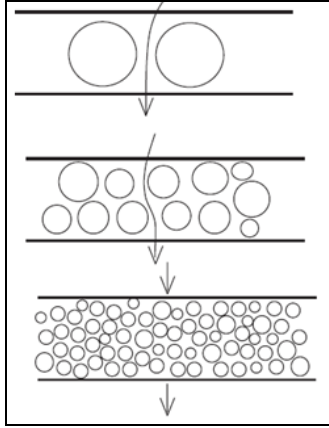
Ayrıca, köpük ajanının çözünürlüğü de kristallığe bağlıdır [157]. Polimerin yüksek kristallığı, polimerdeki CO₂'nin çözünürlüğünü azaltacaktır [20]. Shieh ve arkadaşları [158-159], farklı 9 kristalin ve 11 amorf polimer kullanarak skCO₂'nin etkisini incelemiştirler. 21MPa ve 40°C'de, PMMA, %12.96 oranında CO₂ absorbe ederken PS %4.48 oranında CO₂ absorbe etmiştir. Aynı şartlar altında yarı-kristal polimerler, YYPE %1.22, AYPE %1.36, PP %1.98 ve PTFE %0.51 oranında CO₂ absorbe etmiştir. Sonuç olarak, yarı-kristalin polimerler, kristal yapıları nedeniyle amorf polimerlere göre daha az CO₂ absorbe etmiştir.

Amorf ve yarı-kristal polimerler arasında köpüklenme prosesleri açısından da önemli farklar mevcuttur. Amorf polimerlerin mikrohüresel proseslerinde, hücrelerin çekirdeklenmesi, homojen olarak meydana gelmekte ve polimer üniform olarak genişlemektedir. Fakat yüksek kristalli polimerlerde, absorpsiyon ve difüzyon sadece amorf bölgelerde meydana gelmektedir [160]. Hücre çekirdeklenmesi ise sadece amorf bölgelerde oluşmaktadır [152]. Bu yüzden, köpüklenen polimer-gaz çözeltisi, üniform değildir ve köpük yapısı, polimerin kristal morfolojisi nedeniyle etkilenecektir [24, 101, 160]. Doroudiani ve arkadaşları [24], farklı polimerlerde karbondioksit gazının çözünürlüğü üzerine kristalliğin ve morfolojinin etkisini çalışmışlardır. Numuneler, oda sıcaklığında basınçlı kapta karbon dioksit ile doymuş hale getirilmiştir. Daha sonra, doymuş numuneler, sıcak gliserin banyosunda köpüklendirilmiştir. PP, YYPE, polibütadien ve PET numunelerde, artan kristallik ile polimer içerisindeki gaz çözünürlüğünün ve polimer matris içerisine gaz difüzyonunun azalması nedeniyle hücre boyutunun ve hücre yoğunluğunun kontrolü zorlaşmıştır. İlk durumda, kristal yapı içerisinde gaz yeteri oranda çözünmemiş, ikinci durumda ise gaz sadece amorf bölgelere doğru difüze olmuştur. Daha fazla kristallığe sahip polimerlerden üretilen köpüklerde, daha az kristallığe sahip olanlara göre daha düşük hücre yoğunluğu elde edilmiştir. Bunun sebebini kristal bölgelerde gazın çözünmemesi ve polimer-gaz çözeltisinin proses süresince üniform olarak dağılmaması olarak belirtmişlerdir [24, 117]. Baldwin ve arkadaşları [161] ise köpüklenme prosesi süresince kristalin ve amorf bölgeler arasındaki arayüzeyin çekirdeklenme alanları oluşturarak köpüklenmeye yardımcı olduğunu belirtmişlerdir. CO₂ bozduktan sonra polimer soğutulduğunda, çekirdeklenme kristalin ve amorf bölgeler arasındaki arayüzeyde heterojen çekirdeklenme ve amorf fazda homojen çekirdeklenme olarak meydana gelmiştir. Sonuç olarak, gözenekli yapı elde edildiğinde bu yapı non-üniform olarak elde edilmiştir.

4.2 Polimer Köpük Malzemelerin Termal Özellikleri

Polimer köpüklerin termal özellikleri, polimer boyunca dağılan hücrelerden ve hücre boyutundan etkilenmektedir. Belirli bir hacimsel genişleme oranında, hücre boyutu ve dağılımı, hücre duvar kalınlığına bağlı olarak kütle ve ısı transferini etkilemektedir. Bu durum, Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Orta ve düşük genişleme oranlarında, küresel

hücreler ve üniform hücre boyutu dağılımı mevcutken, yüksek genişleme oranlarında homojen olmayan çekirdeklenme ve hücre çökmeleri sebebiyle hücre boyutu dağılımı üniform değildir. Bu durum polimer köpüğün termal özelliklerini etkileyecektir [86]. Daha küçük hücreler daha iyi enerji absorbu sağlamakta ve ısı transferine karşı artan direnç nedeniyle yalıtım özellikleri daha iyi olmaktadır.

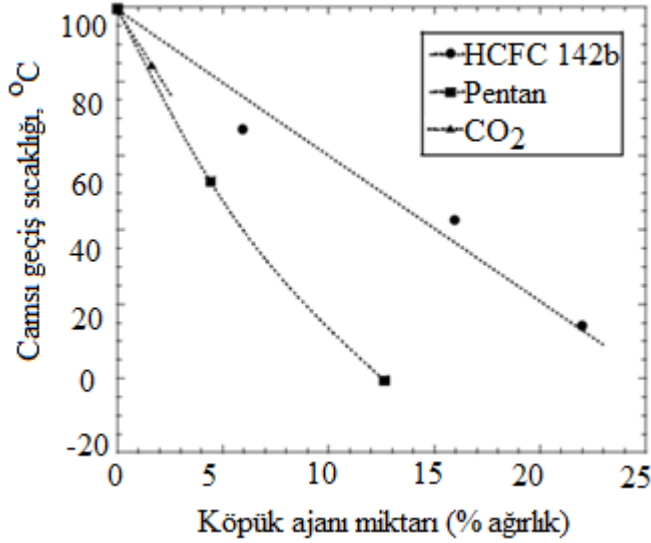


Şekil 4.3. Farklı hücre boyutlarında meydana gelen ısı akışı [86]

Polimer ergiyik içerisinde köpük ajanının bozunması, polimerin camsı geçiş sıcaklığını, ergime sıcaklığını ve viskozitesini azaltmaktadır [19, 101]. Aynı zamanda, sistemde köpük ajanının bulunması kristalizasyon sıcaklığını değiştirdiği gibi kristallenme oranını da etkilemektedir [19]. Köpük ajanı, polimer zincirleri arasına gömülerek serbest hacmi artırmakta ve plastiğin camsı geçiş sıcaklığını azaltarak daha esnek hale getirmektedir. Viskozitedeki ve T_g 'deki bu azalma, polimerin plastikleşmesi olarak adlandırılmaktadır. Plastikleşmenin derecesi, polimerin azalan camsı geçiş sıcaklığı ile belirlenebilmektedir. Örneğin, saf PS polimerinin ekstrüzyonda üretim sıcaklığı 180-190°C arasında iken PS/HCFC-142b karışımının köpüklenme sıcaklığı 110-120°C arasındadır [81, 156]. Chiou ve arkadaşları [162], PMMA, PS, PVC, PC ve PET polimerlerinde camsı geçiş sıcaklığı üzerine karbondioksitin etkisini çalışmışlardır. 2MPa basınç altında, PMMA'nın T_g 'si 45°C, PS'nin T_g 'si ise 22°C azalmıştır.

Plastikleşme etkisi kullanılan köpük ajanının moleküler ağırlığına (moleküler boyutu) göre değişiklik gösterebilmektedir. Genel olarak, küçük köpük ajanı

molekülleri, büyük moleküllü olanlara göre polimer ergiyiği daha fazla plastikleştirme eğilimindedir. Şekil 4.4’de, PS polimeri için farklı köpük ajanları kullanılarak elde edilen camsı geçiş sıcaklığındaki değişim verilmiştir. Görüldüğü gibi CO₂ köpük ajanı, HCF-142b’ye göre daha iyi plastikleştirme etkisine sahiptir. HCF-142b'nin neden olduğu plastikleşme etkisine benzer etkiyi CO₂'nin düşük miktarlarında elde etmek mümkündür [156].



Şekil 4.4. Köpük ajanı türüne bağlı olarak PS köpüğün camsı geçiş sıcaklığındaki değişim [156]

Yarı kristal polimerler de ise plastikleşme, kristalizasyon prosesini geciktirmektedir. Bu etki, ergiyik durumda meydana gelen kabarcık büyümesi için yararlıdır. PE ve PP gibi bazı polimerlerin kristalizasyonu çok hızlı meydana gelmekte ve hücrelerin genişmesini kolaylıkla durdurabilmektedir [156]. Ayrıca, CO₂'nin bulunması ile kristalizasyon başlangıç sıcaklığının ($T_{c, onset}$) azaldığını ve bu azalma ile çok daha düşük sıcaklıklarda köpüklenmenin yapılabileceğini belirtilmiştir [19]. Proses sıcaklığının azalması ile yüksek genişleme oranlarında, iPP köpük üretiminde, köpüklenme süresince şekillenen kabarcıkların kırılmasını engelleyecek yüksek ergiyik dayanımına sahip olacağı belirtilmiştir.

4.3. Polimer Köpük Malzemelerin Reolojik Özellikleri

Reoloji, cisimlerin gerilim altında zamana bağlı olarak şekil değişimlerini (deformasyon) inceleyen bilim dalıdır. Genel olarak katıların, deformasyon ve sıvıların, akış özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Viskozite ise cismin akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Su, ortam sıcaklığında ve basıncında ince akışkandır ve düşük viskoziteye (kolay akar) sahiptir. Motor yağı, yüksek akış direnci (yüksek viskozite) nedeniyle kalın akışkandır. Polimer malzemeler ise elastik ve viskoz özellikleri bir arada bulundurlar ve viskoelastik davranış gösterirler. Polimer ergiyiğin reolojik davranışı, özellikle proses sıcaklığındaki viskozite ve uzama akışın baskın olduğu şişirme kalıplama, termoforming ve köpüklenme gibi uygulamalarda önemli rol oynamaktadır [163].

Polimer içerisine eklenen köpük ajanı nedeniyle polimer matrisin reolojik özellikleri birçok faktörden etkilenmektedir. Köpük ajanı polimer içerisine eklendiğinde, serbest hacmi artırmakta ve polimer zincir konsantrasyonunu seyrelterek viskozitenin azalmasına sebep olmaktadır [22, 164, 165]. Köpük ajanı miktarının artmasıyla viskozitenin azalım oranı artmaktadır. Polimer-köpük ajanı çözeltisinin viskozite eğrileri (kayma viskozitesi-kayma oranı), katkısız polimerin eğrisine benzemekte ve bu yüzden sıcaklık artışı veya basıncın azalması polimer-köpük ajanı sisteminde de benzer etkiyi yapmaktadır [141].

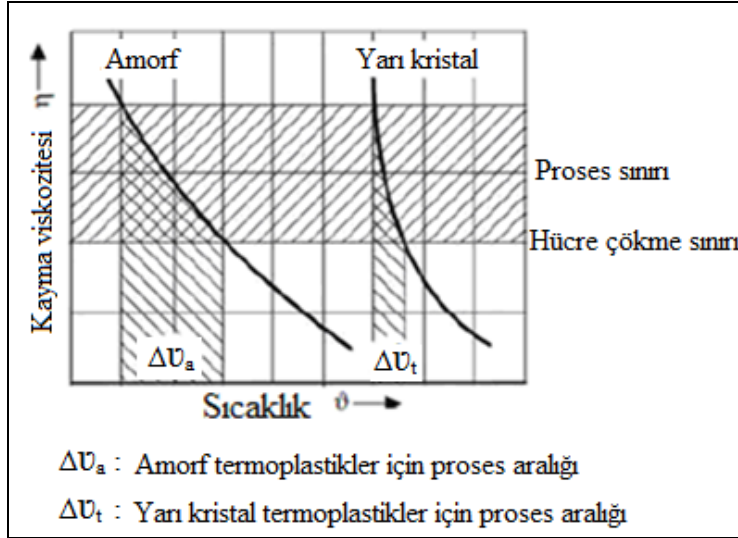
Son yıllarda, köpüklenme prosesini daha iyi anlamak ve çözünmüş gaz içeren polimer-gaz çözeltisinin viskozite azalımını ölçmek için çalışmalar yapılmıştır. Polimer-gaz çözeltisinin viskozitesi standart metotlarla tam olarak ölçülememektedir. Off-line ölçüm yönteminde, polimer-gaz çözeltisi, denge kabından rehometre içerisine şarj edilmektedir. Off-line cihazlara karşılık, in-line rehometreler, polimer ergiyiğinin reolojik özellikleri tam olarak elde etmek için daha uygundur [166]. In-line rehometre kullanarak kimyasal köpük ajanı (KKA) ilaveli polimer ergiyiğin reolojik özellikleri belirlenirken çözeltideki gazın dönüşümü korunmaktadır. In-line rehometre cihazlarının en önemli dezavantajı ise proses değişkenleri nedeniyle düşük kayma oranlarındaki ölçümlerinin çok zor olmasıdır [167].

Viskozite azalımı, köpüklenme prosesi süresince polimer ergiyikten kabarcık büyüme kinetiğinin kontrol edilmesinde önemli rol oynamaktadır. Kararlı kabarcık büyümesi, malzemenin uygun ergiyik dayanımı ve ergiyik viskozitesi ile gerçekleştirilebilir. Köpüklenme aşamasının başlangıcında kabarcık büyümesinin hızlı bir şekilde oluşması için polimer ergiyik, oldukça düşük kayma ve uzama viskozitesine sahip olmalıdır. Bununla birlikte, daha sonraki aşamalar süresince kabarcığın kararlılığı için ergiyik viskozitesi artmalıdır [168]. Ergiyik viskozitesi düşük olduğunda, matris boyunca gazın difüzyonu daha kolay olacaktır. Böylelikle, hücreler daha kolay büyüyecek ve yoğunluk azalımı artacaktır. Buna karşılık, yüksek ergiyik viskozitesi polimer matriste hücre büyümesi için yüksek direnç oluşturacaktır. Bu nedenle, köpüklenme süresince hücre büyümesinin oranı azalacak ve daha düşük yoğunluk azalımı elde edilecektir [169].

Köpüklenme süresince, kabarcıklar şekillendiğinde ve büyüdüğünde, polimer matris deforme olmakta ve yer değiştirmektedir. Kabarcık büyümesinin kolay meydana gelmesi ve büyüme hızı, polimer matrisin ergiyik özellikleri ile belirlenmektedir. Kabarcıklar genişlediği zaman, kabarcığı saran polimer uzama eğilimindedir ve ergiyik çevresinde uzama şeklinde kuvvetler oluşmaktadır. Daha önceki çalışmalarda, ergiyik elastikiyeti ve ergiyik viskozitesinin, viskoelastik özelliğe sahip polimer ergiyiklerin kabarcık büyüme mekanizmasını etkilediği belirtilmiştir [170]. Polimer viskozitesinin azalması ile polimer ergiyik daha az dirençli hale gelmekte ve kabarcık oluşumu daha kolay gerçekleşmektedir.

Proses şartları altında amorf ve yarı-kristalin polimerlerin işleme sıcaklıkları viskoziteye bağlıdır. Şekil 4.5'de hem amorf hem de kristalin polimerler için sıcaklığa bağlı olarak kayma viskozitelerindeki değişim verilmiştir [89]. AYPE gibi dallanmış poliolefinler, uzama viskozitelerinde gerilim sertleşmesi gösterirler ve bu özellik kristalizasyon meydana gelmeden önce daha geniş sıcaklık aralıklarında hücrelerin kararlı hale geçmesini sağlamaktadır. Azalan sıcaklık ile viskozite, geniş bir işlem aralığı vermektedir. Bu yüzden, amorf polimerler, T_g sıcaklığına yakın sıcaklıklarda işlem görürler. Fiziksel köpük ajanı, plastikleştirmeye neden olmakta ve amorf polimerlerin prosesi üzerinde önemli etkiye sahip olmaktadır. Düşük viskoziteleri nedeniyle yarı kristal polimerler ise çökme meydana gelmeden önce

köpük yapısını stabil hale getirmek için kristalizasyon sıcaklığının yakınında işleme tabi tutulurlar. Ancak, PS, AYPE, PP, YYPE ve PET gibi polimerler, artan proses sıcaklıklarında zayıf reolojik özelliklere sahiptir ve bunun sonucu olarak düşük yoğunluklu köpük üretimi oldukça zordur [168].



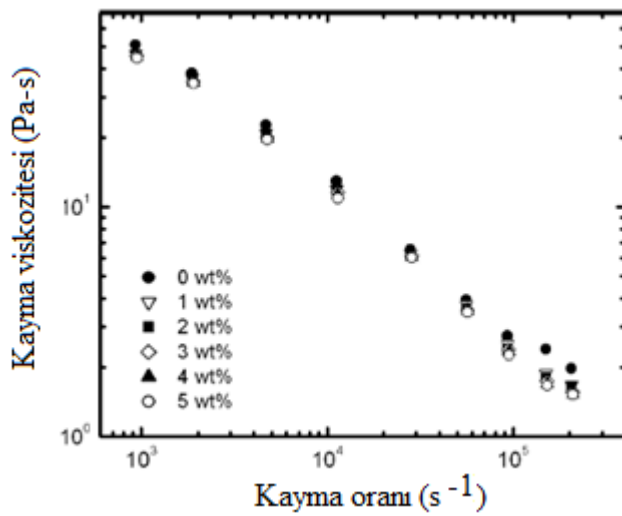
Şekil 4.5. Amorf ve yarı-kristal polimerler için sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimi [89]

Srinivas ve arkadaşları [171] skCO₂ fiziksel köpük ajanı kullanarak saf PVDF, saf PMMA ve PVDF/PMMA karışımlarının viskozite özelliklerini incelemişlerdir. Polimer ergiyikte bulunan skCO₂ karışımının ve difüzyonunun, polimer ergiyiğin viskozitesine bağlı olduğunu ve azalan viskozite ile daha üniform köpük yapısının oluştuğunu belirtmişlerdir. PVDF/PMMA karışımlarına skCO₂ eklendiğinde, saf PVDF ve saf PMMA polimerlerine göre ergiyik viskozitesinin daha da azaldığını belirlemişlerdir. Gendron ve arkadaşları [172] ise HCFC 142-b, n-pentan ve CO₂ gibi fiziksel köpük ajanları ile PP, YYPE ve AYPE polimerlerini kullanarak ürettikleri poliolenin köpüklerin çift vidalı ekstrudere bağlı in-line proses kontrollü rehometre ile viskozite özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca, 200°C sıcaklıkta PP polimerinde çözünen n-pentan gazının farklı miktarlarına bağlı olarak viskozite sonuçları incelenmiştir. Karışım içerisindeki n-pentan içeriğinin artması viskozite eğrisini (kayma oranına göre kayma gerilimi açısından verilmiştir) sağa doğru kaydırarak viskoziteyi azaltmıştır. Bu azalma genellikle plastikleşme etkisine bağlanmıştır. Çalışmada, farklı fiziksel köpük ajanlarının (HCFC 142-b, n-pentan ve CO₂) ve

miktarlarının PP polimerindeki viskozite davranışları ve HCFC 142-b köpük ajanı ile PP, AYPE ve YYPE polimerlerinin viskozite davranışları da incelenmiştir. Uygulanan köpük ajanı miktarı aralıklarında, artan köpük ajanı miktarları ile viskozite değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Reçinenin tekrar eden birimlerinin moleküler ağırlığı ve fiziksel köpük ajanının moleküler ağırlığı arasındaki oran arttığında, viskozite azalmıştır. Küçük moleküler ağırlıklı fiziksel köpük ajanı daha fazla plastikleşmeye sebep olmuştur. PP içerisinde %10 oranında HCFC 142-b kullanıldığında aynı plastikleşme etkisi PP içerisinde %3 CO₂ kullanılması ile elde edilmiştir. HCFC 142-b köpük ajanı ile PP, YYPE ve AYPE polimerlerinin viskozite incelemelerinde ise, polimer matris içerisindeki polar özelliğe sahip HCFC molekülleri çözünürlüğü artırarak plastikleşmeye sebep olmuştur.

Qin ve arkadaşları [173] enjeksiyon kalıplama makinesine adapte ettikleri in-line kapiler rehometre nozulu ile hem kimyasal hem de fiziksel köpük ajanı ilaveli termoplastik poliolefin (TPO) polimerinin viskozite özelliklerini incelemiştir. Endotermik ve ekzotermik kimyasal köpük ajanları TPO'ya ağırlıkça %0-5 oranlarında ilave edilmiştir. Fiziksel köpük ajanı esaslı çözeltilerde, CO₂ sisteme ağırlıkça %3.1 oranında, N₂ gazı ise ağırlıkça %2.2 oranında eklenmiştir. Tüm deneylerde nozul sıcaklığı 230 ve 250°C seçilmiştir. Endotermik köpük ajanı ilaveli TPO numunelerde, N₂' ye göre daha fazla basınç azalımı elde edilmiştir. Benzer proses şartları altında PP polimeri içerisinde, azotun çözünürlük limiti karbon dioksitin çözünürlük limitinden daha düşüktür. Şekil 4.6'da gösterildiği gibi tüm TPO/kimyasal köpük ajanı çözeltilerinde, ergiyik içerisinde artan köpük ajanı miktarı ile TPO'nun viskozitesi azalmıştır. TPO içerisinde dağılan elastomer fazının TPO'nun viskozite özelliklerini etkilediği belirtilmiştir. İki kimyasal köpük ajanı karşılaştırıldığında, ekzotermik köpük ajanı için kayma viskozitesindeki azalma endotermik köpük ajanına göre daha büyük bulunmuştur. Bilindiği gibi, yüksek sıcaklıklarda çözeltiler için viskozite azalımı daha yüksektir. Bu sonuç, gaz çözünürlüğünün, taşıyıcı malzemenin ve bozunma süresince elde edilen gaz ürünün tipi ve miktarının etkisi ile ilgili olabilir. Polimer zincirlerinin yüksek hareket kabiliyeti ve matris içerisinde düşük moleküllü uçucu gaza dönüşebilenlerin yüksek çözünürlüğü, bu şartlar altında daha büyük serbest hacim ile uyumaktadır ve böylece kayma viskozitesi azalmaktadır. Fiziksel köpük ajanı içeren TPO

numunelerinde ise ergiyik içerisinde çözünen köpük ajanı miktarının artması ile TPO'nun kayma viskozitesi azalmıştır. Aynı molar konsantrasyonda ve aynı sıcaklıkta, CO₂ ilaveli çözeltiler için viskozite azalımı N₂'li çözeltilere göre daha yüksek bulunmuştur. Artan serbest hacim ve polimer ergiyikte CO₂'nin artan çözünürlüğü (azot gazına göre) bu durumu açıklamaktadır. CO₂ gazı, N₂ gazına göre daha büyük moleküler boyuta ve sıkıştırılmaz hacme sahiptir. Bunun sonucunda polimer molekülleri arasında daha büyük serbest hacim oluşmakta ve kayma viskozitesi azalmaktadır.



Şekil 4.6. Endotermik köpük ajanı ilaveli TPO köpüğün viskozite-kayma oranı değişimi [173]

Genel olarak, polimer köpüklerin üretiminde, eğer viskozite çok yüksek ise, malzemenin proses kolaylığı ve verimi zorlaşmaktadır. Hücre oluşumu ve büyümesi engellenmektedir. Lokal katılaşma nedeniyle heterojen hücre boyutu elde edilmektedir. Eğer viskozite çok düşük ise, ergiyikte hücre duvarlarının kırılması ve birleşmesi olayları meydana gelebilmektedir. Bu durum, gazın sistemden kolaylıkla kaçmasına ve köpüğün çökmesine neden olmaktadır [38, 81].

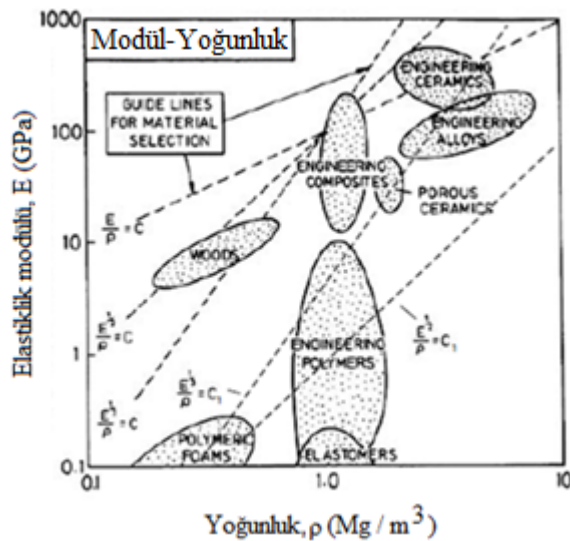
Polimer ergiyiginde köpük ajanı çözündüğünde azalan viskozite nedeniyle yüksek moleküler ağırlıklı polimerler, daha düşük kovan sıcaklığı kullanılarak üretilebilmektedir. Sıcaklığa hassas olan polimerlerin düşük sıcaklıkta termal

bozunmalarını engelleyerek proses kolaylaşmakta ve hem maliyet açısından hem de köpük oluşumunda faydalı olabilmektedir.

4.4. Polimer Köpük Malzemelerin Mekaniksel Özellikleri

Polimer köpüklerin mekaniksel özellikleri genellikle farklı test metotları ile karakterize edilmektedir. Bu mekaniksel karakterizasyon teknikleri belirli fonksiyonel ihtiyaçlara göre köpük üretiminde yardımcı olurken aynı zamanda köpük performansını anlamak için de kullanılmaktadır [156]. Köpüklerin mekanik özelliklerini anlamak için yoğunluk, kabuk tabakası kalınlığı ve çekirdek oranı gibi morfolojik parametrelerin etkilerinin iyi bilinmesi gerekmektedir.

Morfoloji ve performans ilişkisi üzerine standart referans, Ashby [174]'nin köpük özellikleri ve köpük yoğunluğu arasındaki ilişkiyi kapsayan kübik hücre modeli çalışmalarıdır. Bu yaklaşım, köpük özelliklerinin anlaşılması ve karşılaştırılması için "tasarımda malzeme seçimi için optimizasyon teorisini" kullanmaktadır. Bu yaklaşım Şekil 4.7'de verilmiştir. E/ρ , $E^{1/2}/\rho$ ve $E^{1/3}/\rho$, benzer elastiklik modülünde farklı malzeme gruplarını göstermektedir. Örneğin, $E^{1/3}/\rho = C_1$ çizgisinde yer alan polimer köpükler, mühendislik polimerleri, gözenekli seramikler, mühendislik alaşımları ve mühendislik seramikleri gibi malzemeler benzer rijitliğe sahiptir.



Şekil 4.7. Yoğunluğa bağlı olarak elastiklik modülündeki değişim [174]

Ashby [174], yoğunluğa bağılı olarak köpük özelliklerini açıklamak için bu yaklaşımı geliştirmişlerdir. Açık hücreli polimer köpükler için elastiklik modülünü ve çekme dayanımı Eşitlik 4.1 ve 4.2 kullanılarak açıklanmıştır [34, 175, 176].

$$\frac{E_f}{E_m} = \left(\frac{\rho_f}{\rho_m} \right)^n \quad (4.1)$$

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_m} = \left(\frac{\rho_f}{\rho_m} \right)^n \quad (4.2)$$

Burada,

E_f : köpüğün elastiklik modülü,

E_m : köpüksüz polimerin elastiklik modülü,

σ_f : köpüğün çekme dayanımı,

σ_m : köpüksüz polimerin çekme dayanımı,

ρ_f : köpüğün yoğunluğu,

ρ_m : köpüksüz polimerin yoğunluğudur [176].

Köpük hücreleri etrafındaki gerilim yığılmaları, uygulanan yük ve mekaniksel özelliklere bağılı olarak $n=1-4$ arasındadır. Küresel hücreli köpükler için ise $n= 2$ kabul edilmiştir [34].

Bu model hem hücre duvarının bükülmesine hem de hücre duvarının uzamasına bağılı olarak Eşitlik 4.3. ve 4.4. kullanılarak kapalı hücreli köpükler için de uygulanabilmektedir [176, 177].

$$\frac{E_f}{E_m} = c_1 \left(\phi \frac{\rho_f}{\rho_m} \right)^2 + c_1' (1-\phi) \left(\frac{\rho_f}{\rho_m} \right) \quad (4.3)$$

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_m} = c_5 \left(\phi \frac{\rho_f}{\rho_m} \right)^{3/2} + c_5' (1-\phi) \left(\frac{\rho_f}{\rho_m} \right) \quad (4.4)$$

E_f : köpüğün elastiklik modülü,

E_p : köpüksüz polimerin elastiklik modülü,

σ_f : köpüğün çekme dayanımı,

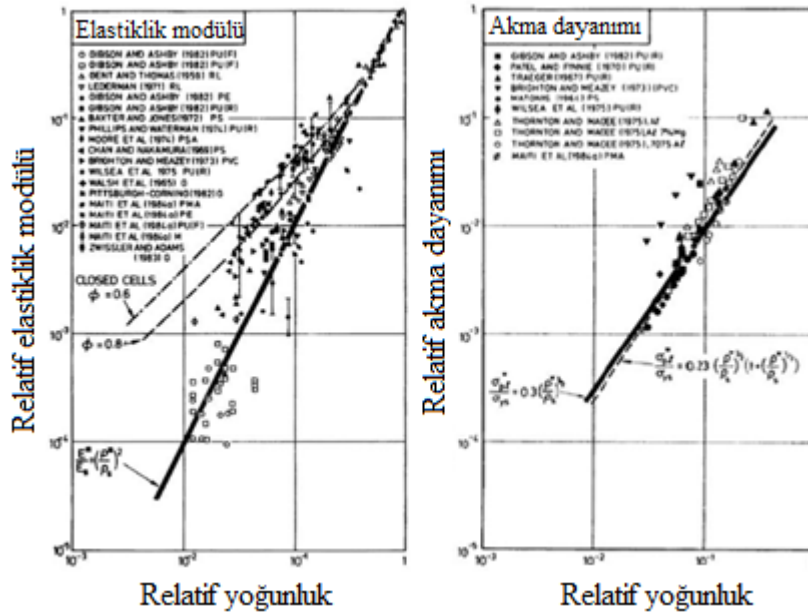
σ_p : köpüksüz polimerin çekme dayanımı,

ρ_f : köpüğün yoğunluğu,

ρ_p : köpüksüz polimerin yoğunluğu,

C_1, C'_1, C_5 ve C'_5 köpüğün mikroyapısına bağlı sabitlerdir [176].

Eşitlik 4.3 ve 4.4 kullanılarak relatif elastiklik modülü ve relatif basma dayanımı, relatif yoğunluğa bağlı olarak hesaplanabilmektedir. 1997 yılından günümüze kadar birçok çalışmada, köpük morfolojisi ve mekaniksel özellikler arasındaki ilişki yayınlanmış ve sonuçlar Şekil 4.8'de gösterilmiştir [174].



Şekil 4.8. Polimer köpüklerde relatif yoğunluğa bağlı olarak relatif elastiklik modülü ve akma dayanımı [174]

Polimer köpüklerin darbe özellikleri de köpüklendirilmiş ve köpüklendirilmemiş polimerlerin davranışı arasındaki ilişkiye bağlıdır. Köpüğün kırılma enerjisi (I_f) ve köpüklendirilmemiş matrisin kırılma enerjisi (I_m), Eşitlik 4.5'de verildiği gibi birbirleriyle ilişkilidir [34].

$$\frac{I_f}{I_m} = (\rho_r)^{m_1} \left(\frac{h_f}{h_m} \right)^{m_2} \quad (4.5)$$

Burada,

h_f ve h_m : köpük ve matrisin numune kalınlıkları,

m_1 ve m_2 : malzeme fonksiyonuna bağı olarak deneysel sabitler.

Birçok polimer için $m_1=2$ ve $m_2=3$ 'tür. Bazı çalışmalarda ise, PP için $m_1= 3$ ve $m_2=1$, YYPE için $m_1=3-4$, $m_2=2-3$ arasında alınmıştır [34].

Yapısal köpükler köpüklendirilmemiş durumlarına göre oldukça düşük mekaniksel özelliklere sahipken, mikrohüresel köpükler katı hallerine göre üstün darbe dayanımı, tokluk ve yorulma ömrü gösterirler. Ancak, aynı polimer-gaz sisteminde bile farklı araştırma gruplarının sonuçlarına göre uyumsuzluk mevcuttur [85]. Bunun sebebi, polimer köpük yapısında elde edilen hücrelerin sayısı ve bu hücrelerin yapı içerisindeki dağılımlarının farklı olmasıdır.

4.4.1. Yorulma ömrü

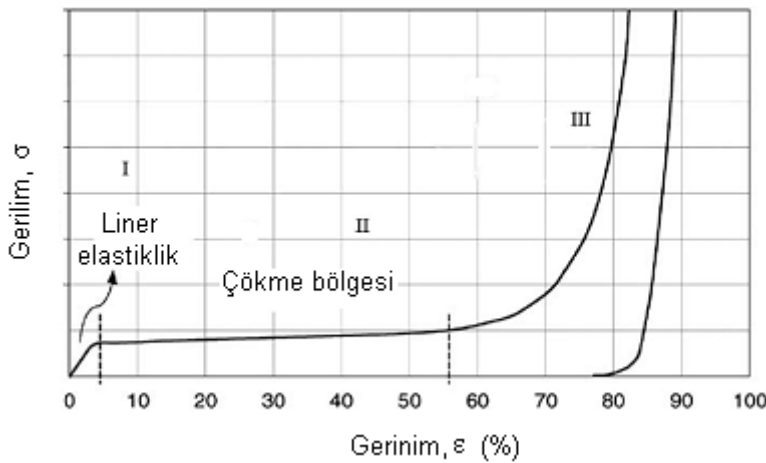
Yorulma ömrü, tekrarlı dış kuvvetler altında malzemenin davranışını karakterize etmektedir. Relatif köpük yoğunluğu 0.9g/cm^3 (%10 ağırlık azalımı) olan PC köpükler, katı PC'a göre benzer yorulma ömrü göstermiştir [85].

4.4.2. Sıkıştırma özellikleri

Polimer köpükler, mekaniksel enerji absorplayıcı olarak kullanılırlar. Gelen enerji, hücre duvarlarının plastik olarak bükülmesine, yamulmasına veya kırılmasına bağı olarak absorbe edilmektedir. Polimer köpüklerin sıkıştırma davranışları, yükleme tipine, köpük yoğunluğuna, uzama oranına ve sıcaklığa bağıdır [178]. Sıcaklık, katı polimer matris ile ilgili iken uzama oranı hem polimerin viskoelastik özellikleri hem de hücreleri dolduran akışkan ile ilgilidir. Deformasyon süresince, hücre içerisindeki

akışkan (gaz veya sıvı olabilir) sıkıştırılır ve dışarı atılır veya katı polimer içerisinde kalır [179].

Polimer köpüklerin sıkıştırma altındaki gerilim-uzama eğrisi Şekil 4.9'da gösterildiği gibi 3 bölgeden oluşmaktadır. Sıkıştırma gerilim-uzama eğrisi, düşük gerilimlerde lineer elastikliği takip eden uzun çökme bölgesi (2. bölge) ve gerilimin adım adım arttığı bölgelerden oluşmaktadır. Lineer elastik bölge, hücre duvarının eğilmesi veya bükülmesi ve hücre yüzeyinin uzaması ile karakterize edilmektedir. Uzun çökme bölgesi ise elastik bükülme sonucu hücrelerin çökmesi ile ilişkilidir. Bu bölgede plastik akma nedeni ile gerilim neredeyse sabit kalacak şekildedir. Köpük büyük oranda şekil değiştirmeye maruz kalmakta ve enerjinin önemli miktarını absorbe etmektedir. Hücre kenarları, elastik veya plastik bükülme ile çökerken, kapalı hücrelerin yüzeyleri bükülür/eğilir, hücre duvarları ise eğilme/yamulma ile çökmektedir. Hücreler tamamen çöktüğünde ve hücre duvarları temas ettiğinde daha fazla sıkıştırma nedeni ile final bölgesinde gerilim artmaktadır. Bu bölge üçüncü bölgedir ve eğer hücreler kapalı ise akışkanın sıkışması köpüğün rijitliğine ilave katkı sağlamaktadır. Ancak bu sıkıştırma çoğu zaman ihmal edilmiştir. Plastik çökme bölgesi, sabit gerilim altında mekaniksel enerjinin dağılımına izin vermektedir. Bu nedenle, elastik ve plastik bölgeler polimer köpüklerin sıkıştırma davranışlarında daha önemlidir [178, 179].

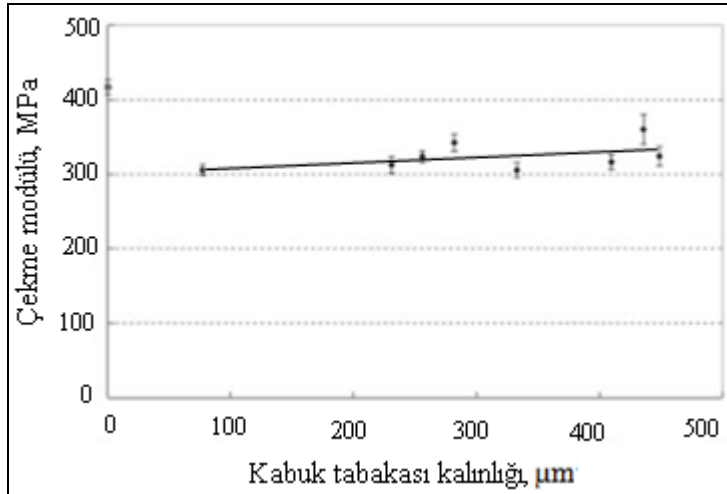


Şekil 4.9. Polimer köpüklerde sıkıştırma altında elde edilen gerilim-uzama eğrisi [178, 179].

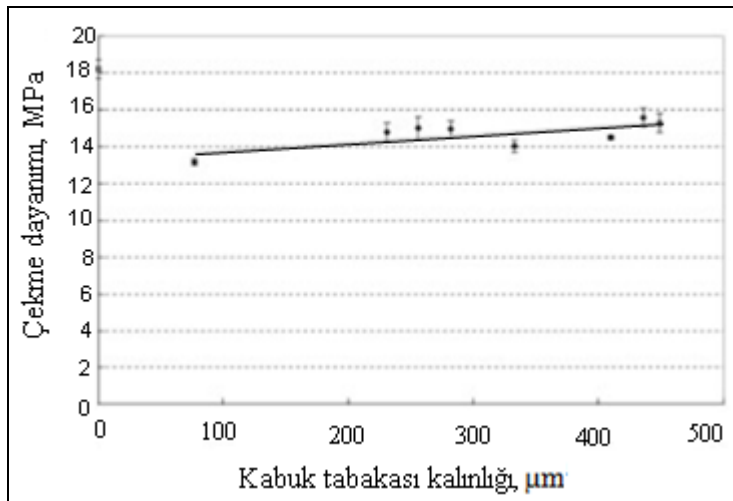
4.4.3 Çekme özellikleri

Wong ve arkadaşları [176], TPO polimerinin köpüklendirilmesi sonucunda relatif yoğunluğa bağlı olarak çekme dayanımı ve elastiklik modülünün azaldığını belirlemişlerdir. Relatif yoğunluk 1'den 0.7'ye azaldığında çekme modülü 420'den 320MPa'a azalmıştır. Çekme dayanımı ise 18MPa'dan 15MPa'a azalmıştır. Bu durum, köpüğün birim hacmindeki malzeme miktarının azalmasına (köpük miktarının artmasına) bağlanmıştır. Elastiklik modülü ise rijitliğin bir göstergesidir ve köpük yoğunluğundaki azalma rijitlikte azalmaya sebep olmaktadır [170].

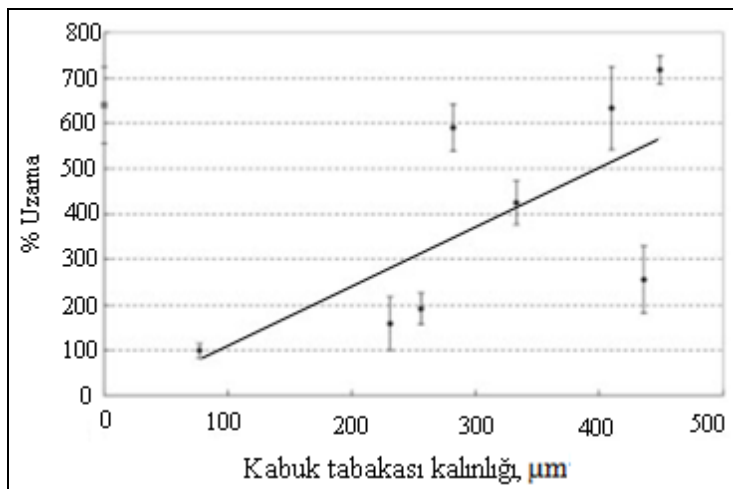
Mikrohüresel kalıplı parçaların mekaniksel özellikleri, vida adımı, ergiyik ve kalıp sıcaklığı, enjeksiyon basıncı, enjeksiyon hızı ve köpük ajanı miktarı gibi proses şartlarına bağlı olan hücre boyutu ve hücre yoğunluğundan önemli oranda etkilenmektedir [180]. Polimer köpüklerde ağırlık azalmasını ve çevrim zamanını düşürmeden çekme dayanımını artırmanın ekonomik yolu daha küçük hücreler oluşturmak ve hücre yoğunluğunu artırmaktır [175]. Mikrohüresel enjeksiyon kalıplı parçaların hücre boyutu ve hücre yoğunluğu üzerine proses şartlarının ve katkıların etkisi geniş bir şekilde çalışılmıştır [180]. Yüksek köpüklenme oranlarında düşük mekaniksel dayanımlar elde edilmiştir. Enjeksiyon kalıplı köpük numunelerde, artan kalıp sıcaklığı ile eğme dayanımı, çekme dayanımı ve rijitlik azalırken, geri besleme basıncının artmasıyla artmıştır. Köpük ajanı miktarının %0.8'den %1.6'ya çıkmasıyla mekaniksel özellikler önemli oranda azalmıştır [41]. Polimer köpüklerin çekme dayanımını etkileyen diğer bir faktör ise polimer köpüğün kabuk tabakası kalınlığıdır. Şekil 4.10-12'de TPO köpük numunesinde kabuk tabakası kalınlığına bağlı olarak çekme modülü, çekme dayanımı ve kopma uzamasındaki değişimler verilmiştir. Artan kabuk tabakası kalınlığı ile çekme modülü, çekme dayanımı ve %uzama artmıştır. Çekme modülü ve çekme dayanımının yaklaşık olarak %10 oranında arttığı bulunmuştur. Kabuk tabakası kalınlığı 100µm'den 500µm'ye çıktığında, %uzama miktarı %100'den %600'e çıkmıştır. Köpüklenmemiş bölge (kabuk tabakası) arttığında, birim alandaki malzeme miktarının artması anlamına gelir ve bu durum köpüğün çekme özelliklerini artırmıştır. Kopma uzamasındaki artış ise küçük kabarcıkların keskin olmayan çatlak tipi ile çatlak yayılımı için gerekli olan enerji miktarını artırmasından kaynaklandığı belirtilmiştir [176].



Şekil 4.10. Kabuk tabakası kalınlığına göre çekme modülündeki değişim [176]



Şekil 4.11. Kabuk tabakası kalınlığına göre çekme dayanımındaki değişim [176]



Şekil 4.12. Kabuk tabakası kalınlığına göre kopma uzamasındaki değişim [176]

Köpüğün mekaniksel özellikleri hücre şeklinden ve hücre boyutunun dağılımından etkilenmektedir. Yapılan bir çalışmada, AYPE köpüklerin mekaniksel özellikleri üzerine hücre boyutunun etkisi incelenmiştir. 24-42kg/cm³ yoğunluk aralıklarında ve farklı hücre boyutu ve hücre duvarı kalınlıklarına sahip köpükler analiz edilmiştir. Yapılan çalışmada, hücre boyutu 315-965µm ve hücre duvar kalınlıkları 1,6-7.0µm aralıklarındadır. Tüm köpükler incelendiğinde, elastiklik modülü ve basma dayanımı değerleri, hücre boyutları dikkate alınmadığında verilen yoğunluk aralıklarında birbirine benzer elde edilmiştir. Köpük yoğunluğu sabitlendiğinde ise, hücre boyutunun, köpüklerin mekaniksel özellikleri üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır [156]. Kumar ve Weller [181], tarafından PC köpük yapısında hücre boyutunun çekme dayanımı üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, 2.8-37µm arasında hücre boyutuna sahip köpüklerin çekme dayanımının değişmediği belirtilmiştir. Miller ve Kumar [50] tarafından yapılan çalışmada ise, PEI köpük numunelerinde, relatif yoğunluk %75 olduğunda ve hücre boyutu 3µm'den 30nm'ye azaldığında, sünekliğin %150 oranında arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın devamında, mikrohüresel ve nanohüresel köpüklerin çekme dayanımları incelenmiş ve köpüklerin çekme dayanımı üzerine hücre boyutunun önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir. Relatif yoğunluğa bağlı olarak, nanohüresel köpüklerin kopma uzaması değerleri fazla değişmez iken mikrohüresel köpüklerde artış gözlenmiştir. Hem nano hem de mikrohüresel köpükler için yoğunluğun azalması ile birlikte çekme özellikleri azalmıştır. Lee ve arkadaşları [80], hücre boyutunun azalması ve üniformluğun artması ile köpüğün mekaniksel özelliklerinin arttığını belirtmişlerdir. Elastiklik modülünün ise nadiren hücre şekli ve hücre duvarı hataları arasındaki etkileşime bağlı olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda, köpük rijitliğinin hücre duvar kalınlığına ve hücre şekline bakılmaksızın relatif yoğunluğa bağlı olduğu da belirtilmiştir [182].

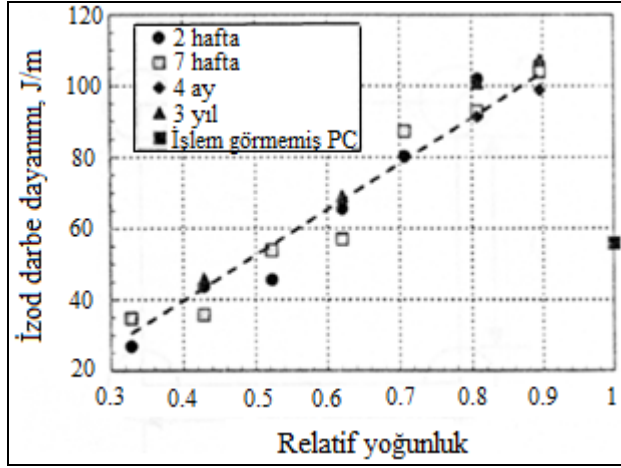
Polimer malzemelere ilave edilen katkı maddeleri köpük yapısını ve mekaniksel özellikleri etkilemektedir. PP+%20talk, PBT+30%cam fiber, PC ve PP gibi farklı malzemelerin mekaniksel özelliklerinin belirlendiği çalışmada, katkılı polimer köpüklerde daha az dayanım kaybı gözlenmiştir. Bunun sebebi, katkılı malzemelerin, katkısız malzemelere göre daha iyi hücre yapısına sahip olmasıdır. Kullanılan dört farklı polimerin çekme dayanımlarının hücre yapısına bağlı olduğu belirlenmiştir

[175]. Yuan [42], enjeksiyon yöntemi ile saf PA6 ve ağırlıkça %5 ve %7.5 oranlarında nano-kil katkılı PA6 polimerlerini, süper kritik N₂ fiziksel köpük ajanı kullanılarak köpüklendirmiştir. Çalışmada, ergiyik sıcaklığı (232, 243, 254°C), N₂ miktarı (ağırlıkça %0.2, 0.4, 0.6), vida adımı (16.5, 18.4, 20.5 mm) ve enjeksiyon hızı (%20, 40, 60) gibi parametrelerin mekaniksel ve hücre morfolojisine olan etkilerini incelemiştir. Mikrohüresel parçaların çekme davranışlarının kalıplama şartlarına kuvvetli oranda bağlı olduğu bulunmuştur. PA6 katkısız reçine sünek özellik gösterirken, katkısız PA6 mikrohüresel reçine ve nanokompozit PA6 mikrohüresel reçine gevrek özellik göstermiştir. Mikrohüresel kalıplama prosesinde şekillenen hücreler boşluk gibi davranmıştır. PA6'ya kil ilave edildiğinde rijitlik ve dayanımda gözlenen artış, katkının eklenmesi ile ilgilidir. Nano-kil, çekirdekleyici ajan gibi davranmış ve azalan hücre boyutu ve artan hücre yoğunluğu ile daha iyi mekaniksel özellikler elde edilmiştir. Mikrohüresel enjeksiyon kalıplamada, nano-kil eklenmesi aynı zamanda PA6'nın kristal yapısını ve mikrohüresel yapısını değiştirmiştir. Ariffin [183] tarafından yapılan kaolin katkılı PP kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerin belirlendiği çalışmada da çekme dayanımının kristallik ile ilişkili olduğunu ve azalan kristallik ile çekme dayanımının azaldığını belirlemiştir.

4.4.4 Darbe özellikleri

Polimer köpüklerin darbe dayanımı, hücre morfolojisi, % ağırlık azalımı ve kabuk tabakası kalınlığı ile yakından ilişkilidir. Üniorm dağılmış ve küçük hücreler yüksek darbe dayanımı elde etmek için kritik bir faktördür [175].

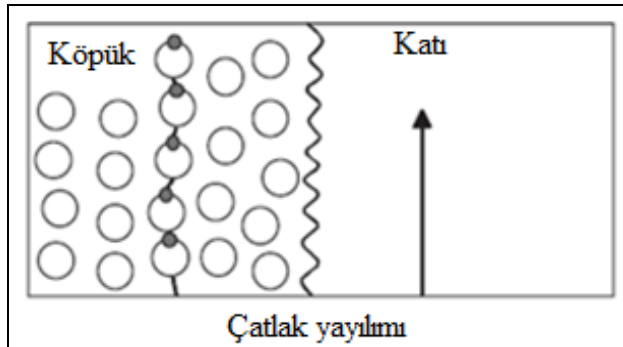
Barlow ve arkadaşları [184], yüksek yoğunluklu mikrohüresel PC köpüklerin darbe dayanımını çalışmışlardır. Izod darbe dayanımının, hem köpük yoğunluğuna hem de hücre boyutuna bağlı olduğu tespit edilmiştir. Artan hücre boyutu ile birlikte darbe dayanımının geliştiğini belirlemişlerdir. Şekil 4.13'de, PC köpük numuneye farklı zamanlarda uygulanan izod darbe dayanımındaki değişim verilmiştir. 0,62 ve yukarısında relatif yoğunluğa sahip köpükler, köpüksüz PC numuneler ile karşılaştırıldığında darbe dayanımının geliştiği belirlenmiştir. Darbe dayanımı, yoğunluğun azalması ile lineer olarak azalmıştır.



Şekil 4.13. Relatif yoğunluğa bağlı olarak PC köpüklerde izod darbe dayanımındaki değişim [141]

Köpüklenen polimerlerin darbe dayanımı, hücre boyutunun kontrolü ile geliştirilebilmektedir. Hücre boyutu azaldığında ve hücrelerin yüzey alanı arttığında hücre yoğunluğu artmakta ve yüzey alanının artması ile moleküler yönlenme gelişmektedir. Aynı köpük yoğunluğunda, CPET, PP ve PC gibi amorf ve yarı-kristalin polimerler için farklı hücre boyutları elde edilmiştir. Köpükendirilen kristalin reçinelerin dayanımı, azalan hücre boyutu ile artmıştır. Amorf polimerler için dayanımda herhangi bir gelişme gözlenmemiştir. Köpüklenen CPET, hücre boyutu $3\mu\text{m}$ veya daha az olduğunda, çekme dayanımı köpüksüz polimerinkine eşit çıkmıştır. Köpük ajanının dağılımına bağlı olarak kristalizasyondaki artış köpüklenen plastiklerin dayanımının gelişmesindeki faktör olarak göz önünde tutulmalıdır [185]. Kabuk tabakasının kalınlığı polimer köpüklerin darbe dayanımını etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Kabuk tabakası kalınlığının artması ile TPO köpüklerin darbe direnci artmıştır. Kabuk tabakası kalınlığı $90\mu\text{m}$ 'den $450\mu\text{m}$ 'ye çıkmasıyla köpüğün darbe direnci yaklaşık olarak üç kat artmıştır. Köpüğün relatif yoğunluğunun azalması ile darbe enerjisi azalmıştır. Köpüksüz TPO malzemesi için, kauçuk, PP matriste ikinci faz gibi işlem görmüş ve darbe yükünün absorbe edilmesinde katkı sağlamıştır. Kauçuk partiküllerinin ilave edilmesi köpüksüz PP polimerini toklaştırmıştır. Ancak, PP ve kauçuk fazı arasındaki arayüzey bağı oldukça zayıftır. TPO köpükler için, hücreler ikinci fazın iki bölgesi arasındaki çatlak uzunluğunu azaltmaktadır. Darbe yükü ile hücrelerin çatlağı başladığında, çatlağın yayılması için daha az enerji gereklidir. Bu yüzden, TPO köpüklerin darbe direnci, köpüksüz TPO malzemelere göre önemli oranda azalmıştır [176].

Köpüklü numunelerin kırılma enerjisi, köpüksüz numunelerden daha düşüktür. Köpük numunelerde, çatlak başlangıcının, polimer-polimer ve polimer-hücre arayüzeylerinde oluşma ihtimali vardır. Köpüklenen numuneleri kırmak için daha düşük enerji gerekliliğini iki faktör açıklayabilir. Birincisi, numune kalınlığına göre ortalama hücre boyutunun önemsiz olmasıdır. İkincisi, büyük hücre boyutu dağılımı ve açık hücrelerin bulunması nedeniyle köpükte düzensiz bir morfolojinin ve buna bağlı olarak gerilim yığılmalarının oluşmasıdır [18]. Ancak, daha küçük ve homojen olarak dağılmış küçük hücreler, keskin olmayan çatlak tipi ile çatlak durdurucu gibi davranarak malzemenin darbe enerjisini artırmaktadır. Hücrelerin çatlak durdurucu etkisi Şekil 4.14'de gösterilmiştir [185]. Mikrohüresel köpüklerin hücre boyutu küçük olduğunda, polimer içerisinde mevcut olan kritik çatlak boyutu, hücre boyutundan büyük olabilmektedir. Kabarcıkların boyutu azaldığında, kabarcık çevresindeki gerilim konsantrasyonu da azalmaktadır. Bu yüzden, köpük içerisindeki hücre boyutu çok küçük olduğunda, polimer matrisin mekaniksel özellikleri korunmakta ve hatta darbe tokluğu artmaktadır [21, 77].



Şekil 4.14. Hücrelerin çatlak durdurucu etkisi [185]

Nano-kil eklenmesi ise mikrohüresel nanokompozitlerin çekme dayanımını ve modülünü geliştirmekte, fakat kalıplanmış parçanın darbe dayanımını ve tokluğunu azaltmaktadır. Enjeksiyon kalıplama prosesinde mikrohüresel parçaların hem çekme hem de darbe dayanımını geliştirmek önemli bir problemdir. Ağırlıkça %5 nano-kil ve küçük darbe modifiye edici partiküllerin eklenmesi daha küçük hücrelerin oluşmasına sebep olmakta ve bu hücreler çatlak yayılımını engelleyici gibi görev yaparak darbe dayanımını ve tokluğu geliştirmektedir [186].

BÖLÜM 5. POLİPROPİLEN (PP) POLİMERİ VE ÖZELLİKLERİ

Polipropilen (PP) polimeri, Ziegler-Natta katalizörleri kullanılarak propilen monomerinin polimerleşmesiyle elde edilen yarı-kristal bir termoplastiktir [61]. Yarı şeffaf, beyaz renkli ve oda sıcaklığında katı halde bulunur. Ergime sıcaklığı yaklaşık 165°C civarındadır. Katkısız polipropilenin yoğunluğu 0.90–0.91gr/cm³ arasında iken bu oran matrisin takviye maddesi içerip içermemesine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Örneğin, %30 cam fiber içeren polipropilenin yoğunluğu 1.125gr/cm³'tür [187]. PP, genel amaçlı ticari termoplastiklerin en popüler olanıdır ve bazı durumlarda düşük maliyetli mühendislik polimeri olarak da adlandırılır. Polipropilenin özelliklerinin diğer termoplastikler ile karşılaştırılması Tablo 5.1'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi polipropilen, spesifik modül (modülün yoğunluğa oranı), HDT, maksimum şartlarda kullanım sıcaklığı ve modül/maliyet oranı gibi avantajlar sunmaktadır.

Tablo 5.1. Polipropilen polimerinin özellikleri ve diğer termoplastikler ile karşılaştırılması [188]

Özellikler	PP	YYPE	AYPE	HIPS	PVC	ABS
Eğme modülü (GPa)	1.5	0.3	1.3	2.1	3.0	2.7
Çekme dayanımı (MPa)	33	10	32	42	51	47
Yoğunluk	0.905	0.92	0.96	1.08	1.4	1.05
Elastik modül (GPa)	1.66	0.33	1.35	1.94	2.14	2.57
HDT (45°C'de)	105	50	75	85	70	98
Maksimum kullanım sıcaklığı (°C)	100	50	55	50	50	70
Modül/maliyet oranı	2.27	0.41	1.97	2.4	3.31	1.74

Polipropilen polimerinin temel özellikleri aşağıdaki gibidir [189].

- Düşük yoğunluk,
- Kimyasallara karşı yüksek mukavemet,
- İyi elektriksel yalıtım,

- Yüksek mekanik mukavemet,
- Düşük nem alma,
- Uygun fiyat,
- İşleme kolaylığı'dır.

Polipropilen polimerinin bazı dezavantajları ise aşağıda verilmiştir [189].

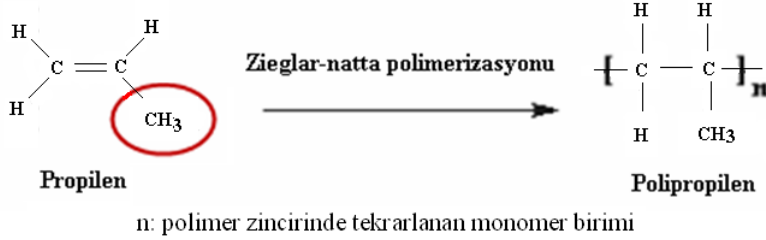
- Yanmaya eğilim,
- Düşük sıcaklık kırılabilirliği,
- Orta düzeyde rijitlik,
- Düşük ultraviyole dayanımı,
- Kötü optik özellikler,
- Düşük ergiyik dayanımı'dır.

5.1. Polipropilen Polimerinin Kimyasal Yapısı

Polipropilen (PP) polimerinin ilk ticari uygulaması 1958 yılında Giulio Natta tarafından geliştirilmiştir. Polipropilen, propilen (C_3H_6) monomerlerinin katılma polimerizasyonu yöntemiyle birbirleri ile birleşip uzun doğrusal zincirler oluşturması ile elde edilmektedir. Ziegler-Natta yöntemine göre yüksek saflıktaki monomer, sıvı halde ve düşük basınçta çözücü eleman olarak %90 nafta ve kataliz elemanı olarak %10 titanyum tetraklorid ($TiCl_4$) ve trietilalüminyum içeren süspansiyon içerisine katılır. Bu iki kataliz elemanı nafta içerisinde reaksiyona girer. Gerek duyulduğu takdirde hidrojen molekül ağırlığını kontrol etmek amacıyla üçüncü bir kataliz elemanı süspansiyona eklenebilir. Polimerizasyon tepkimeleri 30-100°C sıcaklık ve 0.5-1.5MPa arasındaki basınçlarda gerçekleştirilebilir. Polimerizasyonun 60°C ve 8 saatte gerçekleştirilmesi sonucunda %80-85 polimer dönüşümü sağlanır ve daha sonra elde edilen polimerden çözücü uzaklaştırılıp yıkandıktan sonra 80°C'de kurutulur [189].

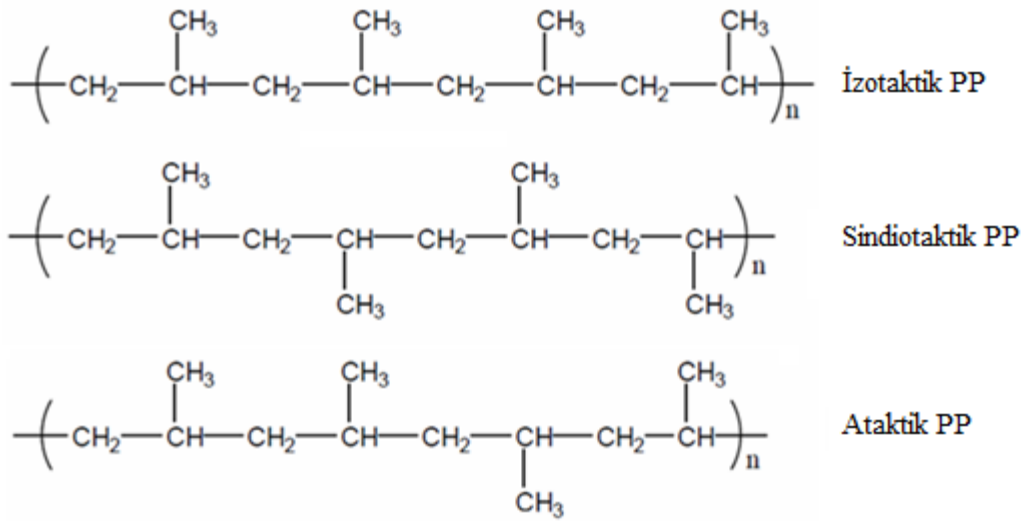
Propilen monomerinin polimerleştirilmesi ile elde edilen polipropilen polimerinin yapısı Şekil 5.1'de gösterildiği gibi $CH_2=CH-CH_3$ şeklindedir. Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen $TiCl_3$ katalizörü etkisinde aradaki çift bağ açılarak açık

kalan uçlara “– CH₃” ve “– H” radikallerinin bağlanması sonucu polipropilen polimeri oluşur. Oluşan zincirin sonuna “– H” radikali bağlandığında zincir oluşumu sona erer. PP makromolekülleri, 10.000-20.000 arasında monomer ünitesi içerir [190].



Şekil 5.1. Propilen monomeri ve elde edilen polipropilen polimeri [190]

Polimerler, polimer zincirlerindeki atom veya atom gruplarının uzaysal konumlarının dağılımını gösteren stereo düzenlerine göre üçe ayrılırlar. Bu zincir yapıları polimerin hem kristalin ünitelerin oluşumunu hem de camsı geçiş sıcaklığını (T_g) etkilerler. Şekil 5.2’de izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik düzendeki polipropilen molekülleri verilmiştir. Eğer metil gruplarının tümü zincir moleküllerinin aynı tarafında yer alıyor ise izotaktik PP olarak adlandırılır. İzotaktik polipropilen, soğuma esnasında soğuma aralığının uzun tutulmasından, atomların dizilme meydana getirecek formda olmasından ve atomlar arası bağ mukavemetlerinin kuvvetli olmasından dolayı kristalin bir yapıya sahiptir. Polipropilenin yönlenmesi (çekme doğrultusunda), molekül ağırlığı ve kristallik miktarı arttıkça moleküler hareketlilik azalırken yapı sert ve daha mukavemetli olur. Ancak, % uzama miktarı azalır. PP yapısında, metil grupları ana zincirin altında ve üstünde sırası ile yer alıyorsa sindiyotaktik PP olarak adlandırılır. Bu simetriden dolayı sindiyotaktik yapılar kolayca kristallenebilir. Ataktik polipropilene göre daha kullanışlı olup, 175°C civarında erir. Ataktik PP’de ise metil grupları zincir üzerinde gelişmiş güzel dizilmiş olup moleküller arasında bir simetri yoktur. Hava şartlarına ve yorulmaya dayanıklıdır. 74°C’de yumuşar ve erir [188, 189].



Şekil 5.2. İzotaktik, sindiotaktik ve ataktik formdaki PP polimer molekülleri [188]

Moleküler ağırlık (zincirdeki propilen ünitelerinin ortalama sayısı), moleküler ağırlık dağılımı (zincir uzunluğundaki değişim) ve kopolimerizasyon monomerin miktarı ve tipi, polipropilen polimerinin proses karakteristiklerini ve fiziksel özelliklerini belirler [188]. Polipropilen, yarı-kristalin formda sadece propilen monomerini içeriyorsa homopolimer PP (HPP), polipropilen zincirlerinde %1-8 oranında etilen komonomeri içeriyor ise random kopolimer (RCP) olarak adlandırılır. Eğer, HPP, %45-65 oranında etilen içeren RCP fazı ile karıştırılırsa darbe dayanımlı kopolimer (ICP) elde edilir [191].

– Homopolimer PP (HPP): Homopolimer PP, RCP ve ICP polimer malzemeleri arasında en fazla kullanılan polipropilen türüdür. Homopolimer PP, hem kristalin hem de amorf bölgeler içeren iki-fazlı sistemdir. Amorf bölge hem izotaktik PP (i-PP) hem de ataktik PP'den (a-PP) oluşur. Amorf bölgedeki izotaktik PP kristallenebilir [191]. Homopolimerler, kopolimerlere göre daha rijittir ve yüksek sıcaklıklarda daha fazla dirençlidir. Fakat 0°C'nin altındaki sıcaklıklarda darbe dayanımları sınırlıdır [188].

– Kopolimer: Random kopolimer ve blok kopolimer olmak üzere iki türü mevcuttur. Random kopolimer, ağırlıkça %1-8 oranlarında etilen içerir. Random ve

blok kopolimer arasındaki fark, blok kopolimerin komonomerinde dağılmış kauçuk fazının bulunmasıdır. PP kopolimer, homopolimere göre daha pahalıdır [188, 191].

– Random Kopolimer (RCP): Random kopolimerler, genellikle %7 ve aşağısındaki etilen miktarı ve propilenin kopolimerizasyonu ile üretilen etilen/propilen kopolimeridir. Kopolorize etilen, polimer zincirlerinin özelliklerini önemli oranda değiştirir. Elde edilen termoplastik ürünler, daha iyi darbe özellikleri, gelişen şeffaflık, azalan ergime noktası veya gelişmiş esneklik özelliklerine sahip olur. PP zincirlerindeki etilen monomeri zincir düzeninde hataya sebep olur ve zincirlerin kristallenebilirliğini engeller. Etilen içeriği arttığında, kristalinite eş zamanlı olarak azalır ve bu durum ergime noktasının azalmasına sebep olur. Random kopolimer, yiyecek paketleme uygulamalarında PVC, PS ve PET polimerlerinin yerine kullanılabilir [188, 191]. Blok kopolimer: Blok kopolimerde, etilen içeriği random kopolimere göre çok daha fazladır. Blok kopolimer, homopolimer PP' ye göre daha toktur ve düşük sıcaklıklarda daha yüksek darbelere dayanmaktadır [188].

– Darbe Dayanımlı Kopolimer (ICP): Darbe dayanımlı kopolimer, HPP ve RCP'nin fiziksel karışımıdır ve genellikle ağırlıkça % 6-15 arasında etilen içerir. Karışımın RCP kısmı, %40-65 arasında etilen içerecek şekilde tasarlanır ve kauçuk (rubber) faz olarak adlandırılır. HPP içerisine karıştırılan kauçuk fazının miktarı, darbe dayanımının seviyesini belirler. ICP ürünlerin darbe dayanımı, kauçuk miktarı ile belirlenebildiği gibi kauçuk partiküllerinin boyutu, şekli ve ICP içerisinde dağılımı ile de belirlenir [191].

Polipropilen polimerinin termal ve mekaniksel özellikleri, taktisiteye, moleküler ağırlığa ve dağılımına, kristaliniteye ve komonomerin tipine ve miktarına bağlıdır. Polipropilen diğer termoplastikler gibi viskoelastik bir malzemedir. Mekanik özellikler, zamana, sıcaklığa ve gerilime bağlıdır. Tablo 5.2'de homopolimer, random ve blok kopolimerin özellikleri verilmiştir [188].

Tablo 5.2. Homopolimer, random ve blok kopolimerlerin özellikleri [188]

	Homopolimer			Random	Blok
MFI, cm ³ /10dak.	4.1	14	33	4.4	4.1
Kalıpta çekme, %	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Elastiklik modülü, MPa	1450	1500	1550	1100	900
Akma dayanımı, MPa	35	35	35	24	35
Charpy darbe dayanımı, 23°C, kJ/m ²	---	140	10	---	---
Charpy darbe dayanımı, -30°C, kJ/m ²	17	15	15	---	20
Charpy çentikli darbe dayanımı, 23°C, kJ/m ²	5	3	3	60	9
Charpy çentikli darbe dayanımı, -30°C, kJ/m ²	1.5	1.5	1.5	7	1.8
Ergime sıcaklığı, °C	163	163	163	163	142
Vicat yumuşama sıcaklığı, °C	92	92	92	60	65
Yoğunluk, kg/m ³	907	908	908	898	900

5.2. Polipropilen Polimerinin Morfolojisi

Homopolimer PP, kristallenebilir izotaktik kısım ve kristallenemeyen ataktik kısımlardan oluşan amorf ve kristalin fazlardan oluşur. Ekstrude edilmiş PP'de kristallenme seviyesi yaklaşık olarak %60-70 arasındadır. İzotaktik polipropilen 4 farklı kristal yapıya sahiptir: monoklinik (α), hekzagonal (β), triklinik (γ) ve smectic [67, 192]. Bu fazların oluşumu kristalizasyon şartlarına ve eklenen katkılara bağlıdır. Kristalin fazda, alfa veya monoklinik faz, yaklaşık 160°C ergime noktası ile baskın olan kristal formdur [67]. Beta veya hekzagonal fazın kararlılığı daha düşüktür. Bu faza sahip PP'nin ergime noktası 145°C'dir. Enjeksiyon kalıplı parçalarda β kristallerinin seviyesi %5'ten daha azdır [191]. Triklinik (γ) fazı ise metil ve metilen gibi küçük zincirli grupların hareketi nedeniyle oluşur [193].

5.3. Polipropilen Polimerinin Fiziksel Özellikleri

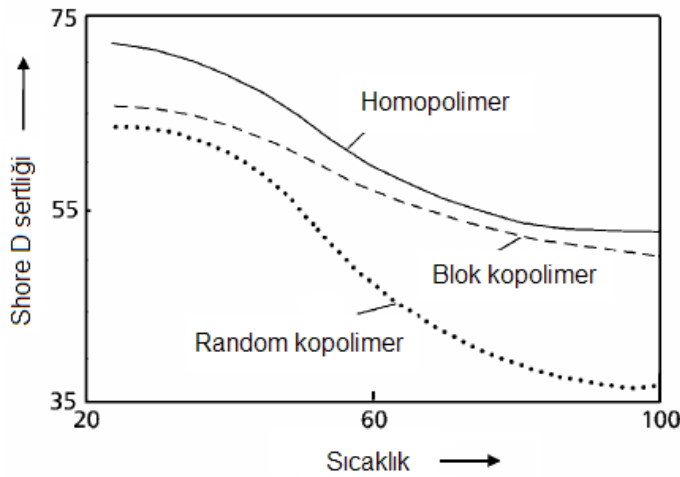
5.3.1. Polipropilen polimerinin yoğunluğu

Polipropilenin yoğunluğu 0.9g/cm³'tür ve termoplastikler arasında en düşük yoğunluğa sahiptir. PP'nin yoğunluğu homopolimer ve kopolimer olmasına bağlı olarak çok az değişir. Random polimerin yoğunluğu homopolimerden daha düşüktür.

Diğer yandan, elastomer-modifiyeli veya katkılı PP'nin yoğunluğu önemli oranda artar. %40 talk katkılı polipropilenin yoğunluğu 1.2g/cm^3 'tür [188].

5.3.2. Polipropilen polimerinin sertliği

Şekil 5.3'de sıcaklığa bağlı olarak polipropilen türlerindeki sertlik değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi sıcaklık ile polipropilenin sertliği azalmaktadır. PP'nin sertliği kristallenmeye bağlı olarak da değişiklik göstermektedir. Azalan moleküler ağırlık ile kristallenme oranı azalır ve buna bağlı olarak sertlik de azalır [188]. Sertlik değerleri, takviye malzemesinin tipine ve yükleme miktarına bağlı olarak değişmektedir. Cam fiber takviyeli PP'nin yüzey sertliği takviyesiz polipropilene göre daha yüksektir.



Şekil 5.3. Sıcaklığa ve polipropilen türlerine bağlı olarak sertlik değişimi [188]

5.3.3. Polipropilen polimerinin optik özellikleri

PP granülleri natürel ve yarı-saydamdır. Malzemenin optik özellikleri, kırıcı indeksi, berraklık veya saydamlık, pusluluk ve parlaklık açısından incelenebilir [188].

5.4. Polipropilen Polimerinin Termal Özellikleri

Plastikler metallere farklı olarak sıcaklıktaki değişime daha hassastırlar. Polimerlerin termal özellikleri, düşük ve yüksek sıcaklıktaki uygulama alanlarını, darbe özelliklerini ve proses karakteristiklerini belirler [188]. Polipropilenin karakterizasyonu için en fazla kullanılan yöntem diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)'dir. DSC testinde, ısıtma ve soğutma oranlarında artan veya azalan sıcaklığın fonksiyonu olarak termal geçişler ölçülür [191].

PP homopolimerin ergime sıcaklığı yaklaşık 165°C iken random kopolimer PP'nin ergime sıcaklığı yaklaşık 145°C'dir. DSC ile saptanabilecek diğer önemli bir geçiş ise camsı geçiş sıcaklığıdır. Bu sıcaklık, sıvıdan kauçuğumsu faza değişimde amorf malzemedeki geçiş sıcaklığıdır. i-PP'de, amorf PP'nin konsantrasyonunun çok düşük olması sebebiyle bu sıcaklığın DSC ile belirlenmesi çok zordur [191]. Amorf, ataktik ve izotaktik polipropilenin camsı geçiş sıcaklığı -6°C/-18°C arasında değişmektedir [183].

Polipropilenin ergiyikten soğutma aşamasında ise kristalizasyon meydana gelir ve kristalizasyon sıcaklığı 115-135°C arasındadır. Düşük kristallik nedeniyle PP kopolimerler, homopolimer PP ile karşılaştırıldığında daha düşük ergime sıcaklığına sahiptirler [188].

– Kullanım sıcaklığı: Polipropilen polimerinin kullanım sıcaklığının diğer termoplastikler ile karşılaştırılması Tablo 5.3'de verilmiştir. Polipropilen genel amaçlı ticari termoplastikler ve bazı mühendislik plastiklerinden önemli oranda daha yüksek kullanım sıcaklığına sahiptir. Polipropilenin kullanım sıcaklığındaki 10°C'lik artış veya azalış kullanım zamanını önemli oranda etkilemektedir. 100°C'de 100.000 saat kullanım ömrü varken, 110°C'de 10.000 saat, 90°C'de ise 1.000.000 saat kullanım zamanı elde edilir. Polipropilenin çok kısa süreli uygulamalarda teorik olarak kullanım sıcaklığı ise 140°C'dir [188].

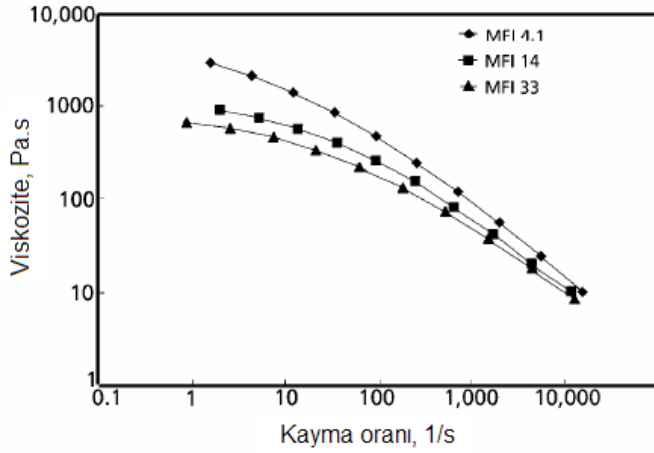
Tablo 5.3. Farklı polimer türlerinin kullanım sıcaklıkları [188]

Polimer	Kullanım sıcaklığı, °C
PP	100
YYPE	55
AYPE	50
PVC	50
ABS	70
HIPS	50
PA 6	80
PA 66	80

5.4.1. Polipropilen polimerinin reolojik özellikleri

PP'nin ergiyik akış indeksi 0.5g/10dak. ile 1000g/10dak. arasında değişmektedir. Yüksek ergiyik akış indeksi, ince duvarlı enjeksiyon kalıplama için gerekli olan akış kolaylığını sağlamaktadır. Borular ve levhalar için MFR: 0.5-25g/10dak., film ve fiber uygulamalarında MFR: 2-85g/10dak. ve ekstrüzyon kaplama ve enjeksiyon kalıplama için MFR: 85g/10dak. ve üzeri değerlerde seçilmelidir [188].

Malzeme üzerinde kayma gerilimi ve kayma oranı arttığında, ergiyik viskozitesi azalmaktadır. Bu durum moleküler ağırlık dağılımı ile değişiklik göstermektedir [188, 191]. Şekil 5.4'de farklı ergiyik akış indeksine sahip homopolimer PP için kayma oranı-viskozite ilişkisi verilmiştir. Polipropilenin viskozitesi kayma oranının artması ile azalmaktadır. MFI miktarındaki artış viskozite de azalmaya sebep olur. Kayma incelmesinin (thinning) miktarı polimerin moleküler ağırlık ve moleküler ağırlığın dağılımına bağlıdır [188].



Şekil 5.4. Farklı ergiyik akış indeksine sahip homopolimer PP için kayma oranı-viskozite ilişkisi [188]

5.5. Polipropilen Polimerinin Kimyasal Özellikleri

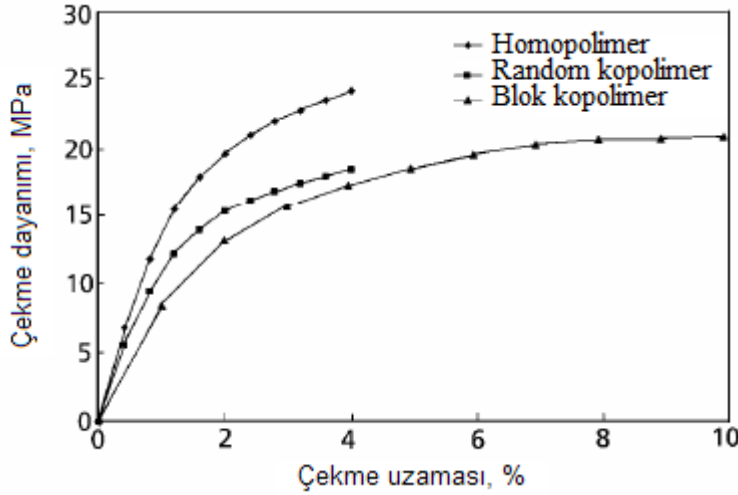
Polar olmayan yapısından dolayı polipropilen çoğu çözücüye ve kimyasallara karşı yüksek dirence sahiptir. Organik kimyasallara karşı en iyi termoplastiktir. PP, inorganik çevre şartlarına da aşırı derecede dirençlidir. 60°C'ye kadar, birçok çözücüye karşı dirençlidir fakat aromatik ve halojenleştirilmiş hidrokarbonlar yapıda şişmeye neden olabilir [188]. Asitlere, bazlara, tuz solüsyonlarına, alkollere, petrole, meyve sularına ve yağlara karşı dirençlidir.

PP polimerinde yüksek kristallenme kimyasal direnci artırır. Homopolimer PP, random kopolimere göre daha fazla kimyasal dirence sahiptir [188].

5.6. Polipropilen Polimerinin Mekanik Özellikleri

Polipropilen polimerinin mekaniksel özellikleri moleküler ağırlıktan oldukça fazla etkilenmektedir. Artan moleküler ağırlık, çekme dayanımında ve sertlikte azalmaya sebep olurken darbe dayanımını artırır.

Şekil 5.5'de polipropilen türlerinin çekme dayanımı-uzama grafiği verilmiştir. Aynı ergiyik akışı veya moleküler ağırlığa sahip polipropilen türleri arasında, random ve blok kopolimerlerin mekaniksel özellikleri homopolimerden daha düşüktür [188].

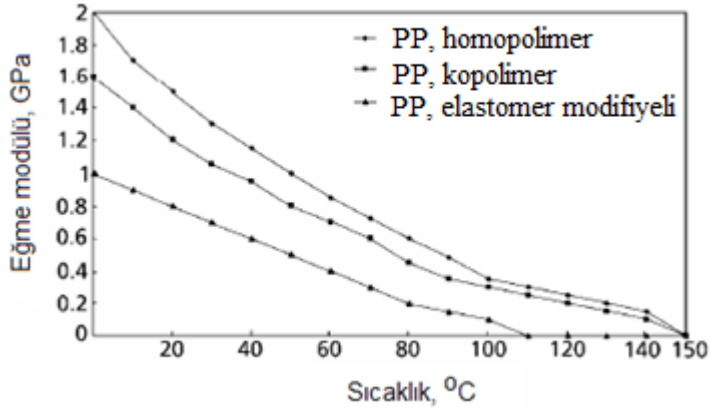


Şekil 5.5. Polipropilen türlerinin çekme dayanımı-uzama grafiği [188]

PP'nin eğme modülü ve çekme dayanımı AYPE ve YYPE dışındaki polimer malzemelerinden daha düşüktür (Bkz. Tablo 5.1). Polipropilenin yüksek eğme modülü/maliyet oranına sahip olması, maliyet azalımı açısından birçok mühendislik polimerinin yerine ideal adaylardan birisidir.

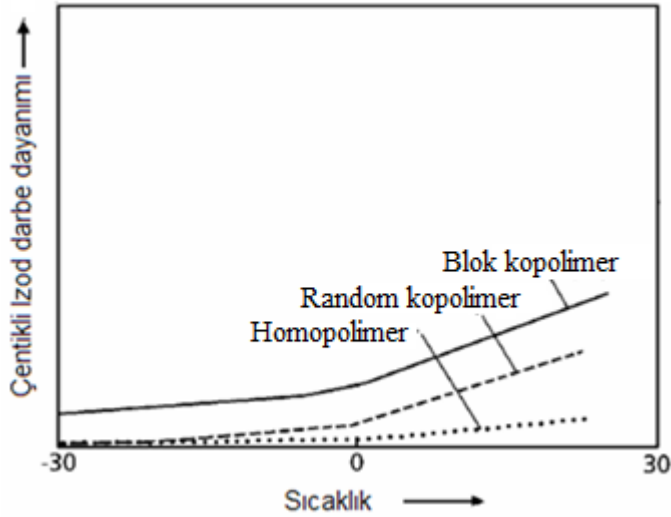
Şekil 5.6'da ise PP polimerinin farklı türleri için sıcaklığa bağlı olarak eğme modülündeki değişim verilmiştir. PP viskoelastik bir malzemedir ve mekaniksel özellikleri, zamana, sıcaklığa, uygulanan gerilimin seviyesine ve tipine ve test hızına bağlıdır. Kullanım sıcaklığı arttığında PP daha sünek hale gelir. Dayanım ve elastiklik modülü, uygulanan yük altında zamanla azalır. Artan sıcaklık ile modüller azalmaktadır [188].

PP polimerinin darbe dayanımı ise moleküler yapıya ve proses şartları sonucunda oluşan yapıya bağlıdır. Farklı sıcaklıklarda polipropilen türlerinin darbe dayanımı Tablo 5.2'de verilmiştir. Darbe dayanımı, moleküler ağırlık ve komonomer içeriği ile önemli oranda artar. Polipropilenin darbe dayanımını geliştirmenin en önemli yollarından birisi de kauçuk fazının sisteme eklenmesidir. Kauçuk içeriğinin artmasıyla tokluk artar ve azalan sıcaklıkta sünek kırılma yerine gevrek kırılma meydana gelir [188].



Şekil 5.6. PP' nin farklı türleri için sıcaklığa bağlı olarak eğme modülündeki değişim [188]

Şekil 5.7'de sıcaklığa bağlı olarak PP polimer türlerinin çentikli izod darbe dayanımı grafiği verilmiştir. PP kopolimer, düşük sıcaklıklarda dahi homopolimere göre daha yüksek darbe dayanımı gösterir. Elastomer modifiyeli PP, 0°C'nin altında yüksek çentikli darbe dayanımı gösterir [188].



Şekil 5.7. Sıcaklığa bağlı olarak PP polimerlerinin çentikli darbe dayanımı [188]

5.7. Polipropilen Polimerinin Kullanım Alanları

Polipropilen polimeri paketlenme filmi, otomobil parçası, çeşitli ev aletleri, ev eşyası, tel ve kablo kaplamalarında, gıda maddesi ambalajında, kaplama ve laminasyon

malzemesi olarak halı ve yer döşemesi yapımında, ütü ve su ısıtıcısı gövdelerinde, pencere ve kapı kollarında, bulaşık makinesi deterjan çekmecelerinde, akü kabı üretiminde, radyatör ızgaralarında, meşrubat şişesi kasalarında, oyuncak yapımında, keçeli kalem kaplarında, elektrik düğme ve prizlerinde, televizyon kasasında, sentetik çim yapımında, plastik boru üretiminde ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır [194]. Yoğunluğu düşük olduğu için tekstil alanında diğer ürünlere yarışacak derecede çuval ve perde üretiminde de kullanılmaktadır.

Üreticiler birçok parçada araç ağırlığını azaltmak için metal gibi ağır malzemeleri kullanmak yerine daha hafif olan plastik malzemeleri kullanmayı tercih etmektedirler. Şu anda mevcut olan otomobillerdeki plastiklerin birçoğu polipropilen polimeridir. Otomobilin iç kısımları ve birçok dış bileşen ya tamamıyla PP'den ya da PP karışımlardan yapılmaktadır. İç kısımda, kapılar, paneller ve konsollar PP'den yapılmaktadır. PP, otomobil dış parçalarında da en önemli malzeme haline gelmiştir. Yeni tasarlanan araba tamponları, termoplastik olefinden (TPO) kalıplanmaktadır. Kaput altı olarak adlandırılan kısımlarda, akü kutuları, ısıtma ve klima boruları da PP polimerinden yapılmaktadır. Vantilatör pervaneleri ise genellikle talk katkılı PP' den üretilmektedir.

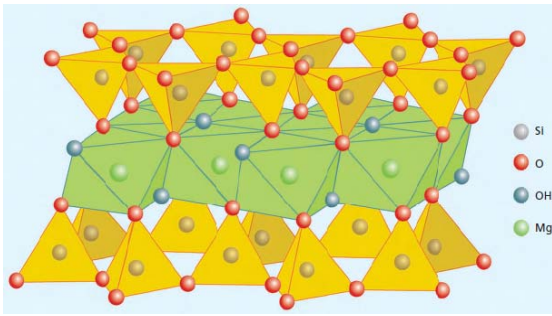
5.8. Mineral Dolguların Polipropilen Polimerinde Kullanılması

Plastik ürünün gerek maliyetini azaltmak gerekse de mekanik özellikler (çekme, darbe), görünüm vb. özelliklerini iyileştirmek için şekillendirme esnasında ana plastiğe mikro veya nano boyutlu katkı ve dolgu (filler) maddeleri ilave edilmektedir. Dolgu malzemeleri genellikle maliyeti düşürmek için polimer içerisine ilave edilirken katkı maddeleri ise polimerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerini geliştirmek için kullanılır. Bu özellikler, katkının türü, partikül boyutu ve şekli, katkının miktarı ve katkı ile polimer matris arasındaki etkileşimi geliştirmek için uygulanan yüzey işlemleri ile değişiklik göstermektedir [195]. Cam küreler, karbon siyahı ve fiberler gibi katkılar polimere ilave edilen katkı maddeleri grubuna girmektedir [196]. Dolgu maddeleri ise kendi aralarında inorganik ve organik olmak üzere iki grupta toplanır [197]. Polimer içerisine ilave edilen inorganik dolgu maddeleri talk, mika, wollastonit, kaolin ve kalsit (CaCO_3)'tir [64, 197, 198]. Bunlar

içerisinde talk (magnezyum silikat) ve kalsiyum karbonat (kalsit veya CaCO_3), polipropilen polimeri içerisinde en çok kullanılan katkılarıdır [197-199].

5.8.1. Talk minerali

Talk, 1 Mohs sertliği ile tüm mineraller arasında en yumuşak olanıdır. Talk minerali suya karşı direnç gösterir ve kimyasal olarak inert (durağan) haldedir. $2.7\text{-}2.8\text{g/cm}^3$ yoğunluğa sahiptir. Şekil 5.8’de görüldüğü gibi talk, iki silis (SiO_2) tabaka arasındaki bir brüst (Mg(OH)₂) tabakasından oluşur. Kimyasal formülü, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ’dir. Birbirine yapışık talk tabakaları zayıf Van der Waal’s kuvvetleri ile bağlıdır. Minerale kayma gerilmesi etki ettiğinde bu tabakalar birbiri üzerinde kayar ve kolaylıkla ayrılır [189, 200, 201].



Şekil 5.8. Talk mineralinin kristal yapısı [201]

Talk dolgulu polipropilenin en önemli kullanım alanları otomotiv ve beyaz eşya sektörleridir. Beyaz eşya sektöründe tipik uygulamalara örnek olarak buzdolabı iç parçaları, ısıtıcı ve vakum pompa gövdeleri, çamaşır makinesi karıştırıcısı ve kazanı verilebilir [189]. Kullanım alanları içerisindeki en büyük payı ise %25’lik kısmı ile otomotiv sektörü oluşturmaktadır. Otomotiv sektörü incelendiğinde hacimsel olarak %20 oranlarında talk kullanımı ile parçalarının rijitlikleri artmakta, çalışma sıcaklık aralığı yükselmekte ve çizilmeye karşı dirençleri artmaktadır. Otomobil ağırlığının azaltılması yönünde yapılan çalışmalarda, kırılğan polimerlerin yerine PP/talk kompozitlerinin kullanımı sürekli artmaktadır. Özellikle otomobillerin ön tamponlarında ve iç panellerinde talk ilaveli polipropilen kullanımı ön plana

çıkılmaktadır. Ayrıca, PP/talk kompozitleri fan gövdesi, ısıtıcı gövdesi ve kanalları, akü ısı kalkanı ve yakıt pompası gibi kaput altı parçalarda da kullanılmaktadır [189].

Polipropilen polimerine ilave edilen talk dolgusunun etkileri aşağıda verilmiştir [202].

- Rijitliği (yüksek elastisite modülü) arttırması,
- Isıl iletiminin yükselmesi,
- Kristalleşme oranını arttırması,
- Darbe dayanımını yükseltmesi ve düşürmesi
- Sünme dayanımını arttırması,
- Gıda ambalajlarında su bharı ve oksijen geçişini azaltması,
- Kimyasallara karşı direnci arttırması.

Son yıllarda ise özellikle polipropilen gibi termoplastik malzemelere elastomerlerin ilave edilmesi ile termoplastik elastomerler (TPE) adı verilen yeni bir malzeme grubu oluşturulmuştur. TPE içerisindeki kauçuğun oranı değiştirilerek farklı özelliklere sahip termoplastik elastomerler elde edilebilir [203]. Yüksek oranda EPDM miktarına sahip karışımlar termoplastik elastomer (TPE) olarak kullanılırken polipropilenin yüksek oranda kullanılması ile yüksek darbe dayanımlı PP (HIPP) elde edilir [204]. Ekstrüzyon, enjeksiyon ve şişirme kalıplama yöntemleri ile üretilebilen TPE'lerde [203], elastomerik faz, elastikiyet, yumuşaklık, esneklik, kalıcı deformasyon ve minimum kullanım sıcaklığı gibi malzemenin kauçuk malzemelere benzer özelliklerini belirler. Geri dönüşüm, rijitlik, işlenebilirlik ve maksimum kullanım sıcaklığı gibi termoplastik malzemelere ait özellikler ise termoplastik faz tarafından belirlenir.

Poliolenin esaslı TPE'leri üretmek için termoplastik ve kauçuğun benzer polariteye ve çözünürlük parametresine sahip olması gerekir. Farklı polariteye ve çözünürlük parametresine sahip plastik ve elastomerleri üretmek oldukça zordur. Bunun sebebi iki polimer arasında yüksek arayüzey geriliminin bulunmasıdır. İki faz arasındaki arayüzey gerilimini geliştirmek için ise uyumlaştırıcılar kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda, termoplastik polimer içerisinde eklenen elastomerik bileşenlerin oranı

ağırlık olarak %5-15 arasında değişmektedir. Kullanılan elastomerik fazın oranına bağlı olarak malzemenin elastiklik (süneklik ve darbe direnci) özellikleri gelişir [203].

Termoplastik elastomerlerin genel özellikleri aşağıda özetlenmiştir:

- Elastomerik özelliklerin geniş bir sıcaklık aralığında korunması
- Geniş sertlik aralığında ürünler
- Yorulma direnci
- Kimyasal dayanım
- Aşınma dayanımı
- Dış koşullara ve ozona dayanım
- İşletme kolaylığı
- Geri dönüşüm imkanı/Ekolojik uyum
- Ekonomik parça maliyeti.

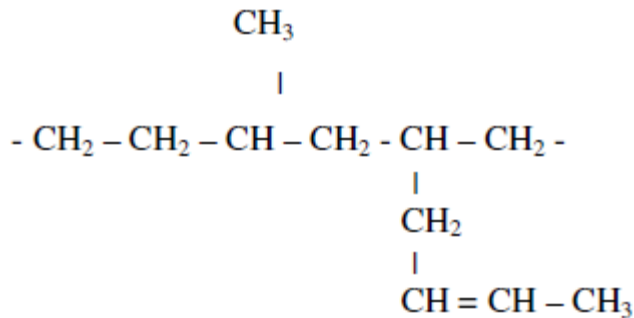
Polipropilen polimeri, düşük maliyetli ve çok fonksiyonlu bir termoplastik olmasına rağmen belirli yükler altında ve oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda gevrek kırılma özelliği gösterir. PP'nin düşük olan darbe dayanımı, stiren bütadien kauçuğu (SBR), etilen-propilen-kauçuğu (EPM), stiren-etilen-bütadien-stiren kauçuğu (SEBS) ve etilen-propilen-dien monomeri (EPDM) gibi farklı elastomerler kullanılarak geliştirilebilir [192, 205]. PP karışımlarında en fazla kullanılan elastomerler ise EPR ve EPDM'dir [192, 205] ve bu karışımlar termoplastik olefin (TPO) olarak adlandırılır [206]. Ancak, TPO'lar, dağılan kauçuk fazının topaklanması ve termoplastik matris ve kauçuk faz arasındaki zayıf uyum nedeni ile kararsız bir morfolojiye sahiptirler [206]. EPDM kauçuğu dinamik olarak peroksit ve sülfür ile vulkanize (çapraz bağlanma) edildiğinde termoplastik vulkanize (TPV) olarak adlandırılır [204, 207]. Dinamik vulkanizasyon prosesi, kauçuğun kimyasal değişikliğe uğrayarak (çapraz bağlanma reaksiyonu), geri dönüşümsüz olarak elastik özelliğe sahip duruma gelmesi işlemidir. Yüksek kayma ve artan sıcaklık altında, termoplastik bileşen ile elastomerik bileşen ergiyik olarak karıştırma süresince vulkanize edilir. Sonuçta, matris içerisinde küçük, üniform olarak dağılmış, çapraz bağlı kauçuk partikülleri elde edilir [192]. Vulkanizasyon işlemi öncesinde, yüksek

oranda plastik özellikler hakimken vulkanizasyon işlemi sonrası yüksek elastik özellikler daha baskındır. Eğer elastomerik faz tamamen vulkanize edilirse, daha iyi mekaniksel özellikler ve daha yüksek kullanım sıcaklığı elde edilebilir [206].

EPM sentetik kauçukları ilk olarak 1961 yılının sonlarına doğru üretilmeye başlanmıştır. Etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ile üretilen bir polimerdir. Reaksiyonda çift bağ olmadığından dolayı tamamen doymuş bir yapıdadır. Peroksit ve radyasyon dışında vulkanize edilemezler. EPM polimerlerinin değişik moleküler ağırlıkça (MW) ve değişik etilen/propilen (E/P) oranlarında olanları mevcuttur.

5.8.2. Etilen–propilen–dien terpolimer (EPDM) elastomeri

Etilen–propilen–dien terpolimer (EPDM), kauçuğu ise ilk kez 1963 yılında üretilmeye başlanmıştır. Etilen ve propilene üçüncü bir monomer olarak dien eklenmesiyle EPDM elde edilir. Bu durum diğer polimerlerle karıştırılabilme, peroksit ve radyasyon dışında kükürt ve kükürt verici sistemlerle de vulkanizasyon imkanı sağlar. Ayrıca, üçüncü monomer, çift bağa sahip olduğu için sülfür ile vulkanizasyon işlemi de gerçekleştirilebilir [208, 209]. Üçüncü monomer olarak en çok kullanılan üç farklı dien vardır. Bunlar, 1,4 Hexadien (HD), 5-Etildien-2-Norbornen (ENB) ve Disiklopentadien (DCPD) dien'leridir. Dien tipi yanında dien miktarı da EPDM'in özelliklerini belirleyen bir unsurdur. Dien miktarı ağırlıkça % 0,5-12 arasında değişmektedir. Etkin bir sülfür vulkanizasyonu için minimum %2 dien miktarı ön görülmektedir. Şekil 5.9'da EPDM kauçuğunun kimyasal yapısı verilmiştir [209].



Şekil 5.9. EPDM sentetik kauçuğun kimyasal yapısı [209]

EPDM kimyasal yapısı gereği sıcaklığa (+150 °C), havaya, ozona, ışığa, oksidasyona ve suya mükemmel direnç gösterir. EPDM, kimyasallara karşı dirençli iken hidrokarbon ve yağlara karşı dirençli değildir [210]. Metallerle yapışabilme özelliği çok iyi olmamakla birlikte mükemmel elektrik yalıtım özelliğine sahiptir. EPM ve EPDM kauçuğunun elektrik yalıtımı uygulamalarında karbon siyahı katkı maddesinin katılma yüzdesine dikkat edilmelidir. Düşük karbon siyahı oranlarında mükemmel yalıtım vazifesi görürken, yüksek miktarda karbon siyahı katılmasıyla malzemenin yalıtım özelliği kötüleşmekte ve iletkenliği artmaktadır. Düşük yoğunluklu oldukları için hafif malzemeler üretmek mümkündür. Ayrıca iyi sayılabilecek kopma mukavemeti, aşınma direnci ve yırtılma direnci vardır.

EPDM, kapı ve cam fitili, sünger fitili, radyatör ve ısıtma hortumları, beyaz eşya körük ve contaları, konveyör kayışları, tank kaplama vb. alanlarda kullanılmaktadır.

Elastomerlerin viskozitesinin ölçümü için genellikle Mooney viskozimetresi kullanılmaktadır. 20 ile 80 Mooney arasındaki EPDM kauçukları ML (1+4) 125°C’de ölçülürken, 80 Mooney üzerindeki veya dallı EPDM kauçukları için ML (1+8) 150°C test koşulları önerilmektedir. Buradaki ML (1+4) 125°C ifadesi, “125°C kalıp sıcaklığında 1dk bekletilip, 4dk boyunca 1,5 1/s kayma (shear) hızı ile test edilir” anlamına gelmektedir [209].

EPDM kauçuğunun polimer zincirlerinde hem etilen hem de propilen monomerleri bulunmaktadır. EPDM kauçukları tipik olarak yarı kristalin veya amorf olarak nitelendirilirler. Etilen monomerinin oranı arttıkça polimerlerin kristallliği artmaktadır. Ağırlıkça % 62 veya daha fazla oranda etilen içerenler yarı-kristalin, %62’den daha düşük etilen içerenler ise amorf sayılmaktadır [209].

5.9. Dolgu Maddelerinin Polipropilen Polimerinin Fiziksel, Mekanik ve Termal Özelliklerine Etkisi

Katkılı polipropilen polimerinin mekaniksel, fiziksel ve termal özellikleri, katkıların türü, miktarı, şekli ve arayüzey dayanımından önemli oranda etkilenmektedir. Kalsiyum karbonat, talk, mika gibi dolgu maddeleri veya cam elyaf gibi

güçlendiricilerin polipropilene eklenmesi PP'nin özelliklerini iyileştirmektedir. Tablo 5.4'de katkılı ve katkısız polipropilene ait mekaniksel ve termal özellikler verilmiştir [188].

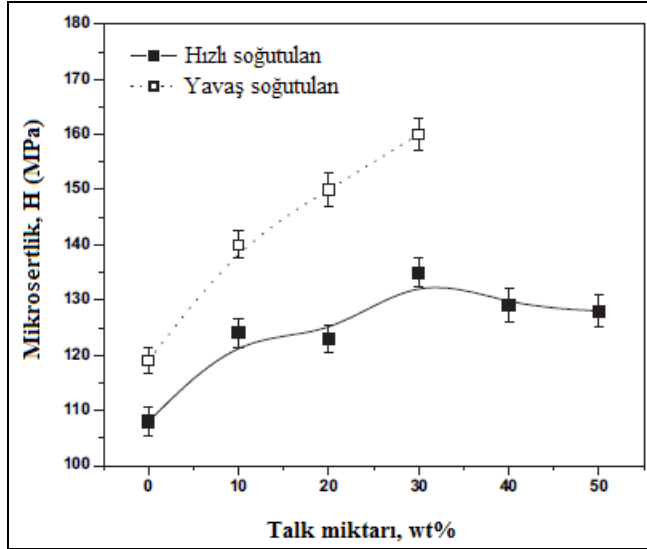
Tablo 5.4. Katkılı ve katkısız polipropilene ait mekanik ve termal özellikler [188]

Özellik	Homo polimer	Kopolimer	%20 CaCO ₃	%40 CaCO ₃	%20 talk	%40 talk	%20 cam fiber
Mak. işlem sıcaklığı, °C	100	90	100	100	100	100	100
Çekme dayanımı, MPa	33	25	26	24	32	30	35
Eğme modülü, GPa	1.5	1.2	2	2.8	2.3	3.2	3.8
Kopma uzaması, %	150	300	8	60	15	8	2
Çentikli izod, kJ/m	0.07	0.1	0.05	0.04	0.03	0.03	0.08

Polipropilen içerisine talk minerali katılmasının ana nedeni elastiklik modülünü (rijitliğini) artırmaktır. İzotaktik PP'ye, ağırlıkça %10-50 oranlarında talk ilavesi ile elde edilen PP/talk kompozitin elastiklik modülünün arttığı belirtilmiştir [211]. Bu durumun iki sebebi olabilir. Birincisi, yapı içerisinde homojen olarak dağılmış talk ilavesi ile polimer matrisin deformasyonunun ve moleküler zincir hareketinin engellenmesidir [212, 213]. İkincisi ise, yaklaşık olarak 170GPa rijitliğe sahip olan talk mineralinin 1.7GPa rijitliğe sahip olan polipropilenin yerini almasıdır [213, 214]. Bununla birlikte, talk ilavesi ile elastiklik modülü artarken, tokluk ve süneklik azalmaktadır [199]. Uygulamada ve literatürde talk mineralinin polipropilen içerisine ağırlıkça %40-50'ye kadar ilave edildiği görülmektedir. Ancak, %30 talk ilaveli polipropilen kompozitinin çekme ve eğme dayanımlarının azaldığı belirlenmiştir [183]. Ağırlıkça %3 oranında nano boyutta talk ilavesi ise saf polipropilene göre çekme dayanımında %13 oranında artış meydana getirmiştir [202]. Düşük talk miktarlarında, akma gerilimi artarken yüksek talk içeriğinde akma geriliminde azalma olduğu belirlenmiştir. Talk miktarının artması kırılmadaki % uzama miktarını azaltmıştır. Saf PP için uzama %400 iken, %40 talk ilaveli PP'de uzama yaklaşık olarak %10 oranında azalmıştır [212].

Şekil 5.10'da ise talk ilavesinin polipropilen polimerinin kristallenme oranını arttırması sonucu sertliği arttığı görülmektedir [211]. Otomobil endüstrisinde iç panellerin tasarımında kullanılan PP-talk kompozitlerden istenilen özelliklerden

birisi de çizilmeye karşı dirençli olmalarıdır. Çizilmeye karşı direnç, yüzeyin kaba (pürüzlü) bir formda elde edilmesiyle bir noktaya kadar sağlanabilmektedir. Talk katkısı ile PP-talk kompozitin çizilme direnci ve çizilme sertliği gibi özellikleri iyileştirilebilmektedir [202].

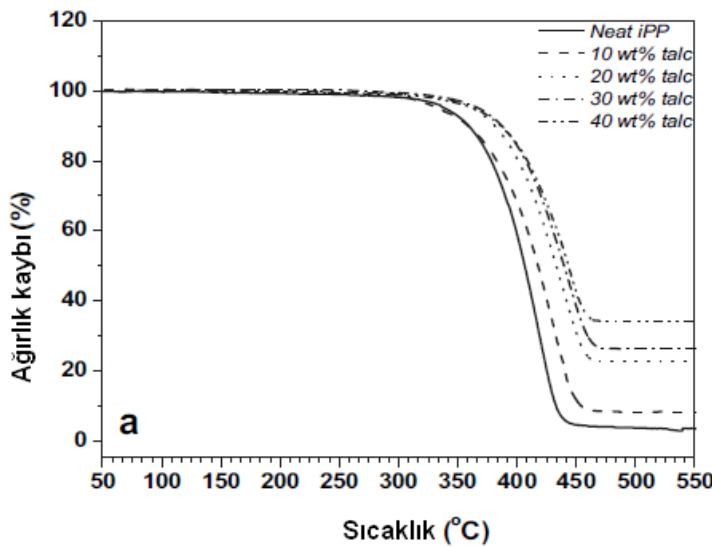


Şekil 5.10. Talk miktarına bağlı olarak sertlikteki değişim [211]

Yarı kristalin polimerlerde darbe dayanımı, matris içerisine katkıların eklenmesi, kauçuk fazı ilave edilmesi veya kontrollü ısıtma sonucu azalan kristallik oranı ile geliştirilebilir. Polimerin özellikleri, kristalizasyon ve yapısı ile belirlenir [205]. Polimer matris içerisine ilave edilen talk, PP'nin kristallikliğini etkiler [212]. PP'ye talk mineralinin eklenmesi ile PP'nin kristalizasyon hızı (pik sıcaklığı) azalırken, kristallikliğı %10-12 oranında azalmıştır. Bu durum polipropilen içerisine eklenen talk mineralinin polimer zincirlerin hareketliliğini engellediğinin bir göstergesidir. PP polimerinin kristallik oranı soğuma hızı ile de yakından ilişkilidir. Soğuma hızının artması ile de polimer zincirlerinin kristalize olması için yeterli zamanın olmamasından dolayı kristallik oranı azalmıştır [215].

PP/talk kompozitlerde, talk mineralinin darbe dayanımına etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Talk mineralinin PP'ye ağırlıkça %6'dan fazla takviye edilmesiyle beraber darbe dayanımının düştüğü belirtilmiştir [202]. Polipropilen non-polardır ve birçok inorganik katkı ile etkileşmez. Sonuçta zayıf polimer/katkı

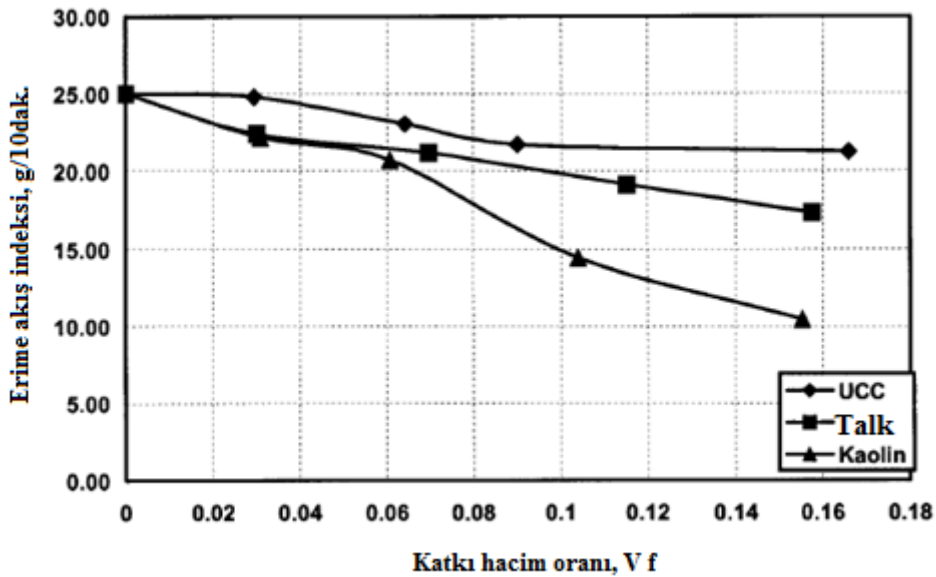
arayüzey adhezyonu oluşur [183]. Polimer matris ve katkı arasındaki arayüzeydeki zayıf bağ mikro-boşluklara neden olur. Bu mikro-boşluklar, darbe meydana geldiğinde mikro-çatlakları oluşturur. Oluşan çatlak zayıf arayüzey bölgelerine doğru yayılır ve PP/talc kompozitin darbe dayanımı azalır [197, 213]. Katkı oranının artması ile darbe dayanımının azalmasının bir başka sebebi ise, yapı içerisine ilave edilen katkıların homojen olarak dağılmayıp topaklanması olabilir [196]. Her bir partikül ve partiküllerin topaklanması gerilim alanları oluşturur ve bu alanlar mikro-çatlakların başlamasına neden olur [216]. Kalsiyum karbonat ve talc katkılı PP kullanılarak yapılan bir başka çalışmada, katkıların eklenmesi ile kırılma ve darbe dayanımlarının azaldığı belirtilmiştir. Bu azalma ise gerilim konsantrasyonuna ve matris-dağılan faz arasındaki gerilim transferinin süresizleşmesine bağlanmıştır. Bileşenler arasındaki zayıf etkileşim polimer matris içerisinde katkı yığılmalarına (topaklanmalarına) neden olmuş ve mekaniksel özellikler etkilenmiştir [195]. Talc katkılı polipropilen kompozitlerin termal özellikleri, talc miktarı ve proses şartlarından etkilenir. Talc miktarının artması ile kompozitlerin ergime sıcaklığı artmıştır. Talc mineralinin PP'ye göre yüksek termal iletkenliğe sahip olması numunenin sıcaklığını artırmıştır [211]. Şekil 5.11'de görüldüğü gibi, talc katkılı polipropilen kompozitlerin termal gravimetrik analizlerinde (TGA), kütle kayıplarının yaklaşık olarak 150°C civarında başladığı ve talc içeriğinin artmasıyla oldukça yüksek sıcaklıklarda bozulmaların meydana geldiği belirtilmiştir [211].



Şekil 5.11. Farklı talc miktarına bağlı olarak TGA analizi sonuçları [211]

Talk katkılı polipropilen kompozitlerinde, artan talk miktarı ile ergiyik akış indeksinin (MFI) azaldığı belirtilmiştir [212]. %30 ve %40 talk takviyeli polipropilen kompozitleri kullanılarak yapılan MFI testleri sonucunda, artan talk oranı ile birlikte MFI değeri azalmıştır. Talk mineralinin eklenmesi ile polipropilen matriste polimer zincirleri arasındaki moleküler hareket sınırlanmış ve bu durum akışa karşı direnç oluşturmuştur [217]. Farklı oranlarda kalsiyum karbonat, talk ve mika ilaveli PP'lerin MFI sonuçları Şekil 5.12'de verilmiştir. Katkıların eklenmesi ile plastik akış engellenmiş ve polimer ergiyiğin viskozitesi artmıştır. Katkıların eklenmesi ile MFI değeri azalmıştır. CaCO₃ katkılı PP, diğer kompozitlere göre daha yüksek MFI değerine sahiptir. CaCO₃, polimerin işlenebilirliğini ve plastikliğini artırmıştır [218].

Polipropilenin rijitlik, sertlik ve aşınma direnci gibi özelliklerini artırmak için ilave edilen inorganik partiküller PP'nin darbe dayanımını azaltır [214, 219]. Birçok plastikte olduğu gibi polipropilenin düşük sıcaklıklarda darbe mukavemetini yükseltmek için elastomerler kullanılarak uygun karışımlar yapılmaktadır. Kolay üretimi, polipropilen ile kimyasal-yapısal uygunluğu ve darbe mukavemetindeki artış yönünden bakıldığında etilen-propilen-dien monomer (EPDM) en fazla tercih edilen termoplastik elastomerdır.



Şekil 5.12. Katkı miktarına bağlı olarak MFI değişimi [218]

Etilen-propilen-dien monomer, özellikle darbe mukavemetlerinde çok ciddi bir artışa neden olurken çekme ve modül özelliklerinde azalmaya neden olmaktadır [220]. Çekme gerilimi altında, PP polimeri gevrek davranış gösterirken, elastomer fazlar büyük oranlarda çekme uzaması gösterirler [204]. EPDM oranının artması PP'nin çekme dayanımını ve elastiklik modülünü azaltırken [221], kopmadaki % uzama değerleri artmıştır [222]. PP polimerine ilave edilen EPDM elastomeri, 30MPa olan PP'nin akma dayanımını 12MPa'a kadar azaltmıştır [223].

Polimer-elastomer karışımlarının özellikleri, etilen-propilen-dien monomer oranına, işleme şartlarına ve morfolojilerine bağlı olarak değişmektedir. Elastomer ile tokluğu artırılmış polimerler için, dağılan elastomer fazı partiküllerinin şekli, miktarı, boyutu ve boyut dağılımı, karışımının mekaniksel ve reolojik özelliklerini önemli oranda etkiler [224]. EPDM partiküllerinin boyutları azaltılarak darbe dayanımı artırılabilir [223].

Polimer matris içerisinde, toklaştırıcı malzemenin üniform boyut ve boyut dağılımı toklaşma mekanizmasının temelini oluşturur [225]. Kauçuk ile tokluğu artırılmış termoplastik karışımlarda, termoplastik matriste dağılan kauçuk partikülleri yeni yüzey alanlarının artmasına sebep olur ve sonuçta karışımın kırılma enerjisi artar. EPDM katkılı PP polimerinde darbe kırılması süresince, dağılan EPDM partiküllerinin gerilim azaltıcı gibi davrandığını belirtilmiştir [226].

Aynı moleküler ağırlığa sahip EPDM ve PP polimerleri için yapılan viskozite deneylerinde EPDM'in ergiyik viskozitesinin PP'ye göre daha yüksek olduğu bulunmuştur [208, 227]. Düşük frekanslarda, karışımın viskozitesi, kauçuğun elastik özelliklerinden etkilenir. Yüksek frekanslarda ise kauçuk davranış kaybolur ve PP polimeri viskozitenin değişiminde önemli rol oynar [206]. PP/EPDM karışımında, EPDM oranının artması ise, EPDM elastomerinin yüksek viskoziteye sahip olması nedeni ile karışımın viskozitesini artırmıştır [223]. EPDM elastomerinin uzun zincirli dallar içermemesi, zincir segmentleri ve dallar arasında herhangi bir karışıklığa neden olmaz. Bu yüzden EPDM elastomeri daha yüksek viskozite değerlerine sahiptir [223].

Polimer malzemelerin birbirleri ile karışabilirliği, bileşenin camsı geçiş sıcaklığındaki (T_g) değişim ile anlaşılabilir. Karışım tek bir T_g piki veriyor ise her iki bileşende birbiri ile karışıyor. Vulkanize edilmiş EPDM/PP karışımında, iki polimerin birbiri ile karışabilirliği DSC analizi ile belirlenmiştir. EPDM ve PP karışımlarında iki farklı T_g piki elde edilmiştir. Düşük sıcaklıktaki pik elastomer fazın camsı geçiş sıcaklığını gösterirken, yüksek sıcaklıktaki pik polipropilen polimerine ait camsı geçiş sıcaklığını göstermektedir [228]. Karışıma eklenen EPDM, karışımın, kristallenme oranını azaltırken, kristallenme sıcaklığını ve ergiyik sıcaklığını artırmıştır. EPDM elastomerinin eklenmesi, PP kristallerin boyutunu azaltmış ve amorf bölgelerin yoğunluğunu artırmıştır. Böylece, PP kristalizasyonu engellenmiştir [229].

EPDM, tek başına sert termoplastiklerde toklaştırıcı bir etki yaparken, farklı yapıdaki termoplastik alaşımlarda uyumlaştırıcı maddesi olarak ta kullanılmaktadır. Bu sayede çok değişik özelliklerde yeni plastik malzemeler elde edilmektedir. D’Orazio [230]; PP/YYPE karışımı içerisine EPDM ekleyerek mekaniksel özelliklerdeki değişimleri incelemiştir. EPDM ilavesinin, PP matris ve dağılan YYPE partikülleri arasındaki arayüzey bağımlı artırmak için arayüzey ajanı gibi davrandığını belirtmiştir.

Polipropilen polimerinin özelliklerini geliştirmek için yüksek oranda ilave edilen katkı ve takviye elemanları polimerin ağırlığını/yoğunluğunu artırır. Bu durum otomobil uygulamalarında önemli bir sorundur [207, 219]. Son yıllarda ise bu sorunun üstesinden gelmek için, kimyasal veya fiziksel köpük ajanları kullanılarak polimerik matriste, mikrohüresel yapı oluşturma düşüncesi ön plana çıkmıştır. Katkılı polimerlerin artan yoğunlukları mikro boyutta oluşturulacak gözenekler sayesinde önemli oranda azaltılabilmektedir.

5.10. Köpük Ajanları

Köpük ajanları, köpük yapısını oluşturmak için polimerik malzeme içerisinde kullanılan inorganik veya organik malzemeler olarak tanımlanabilir [231]. Köpük ajanlarının ortaya çıkması ve yeni köpük ajanlarının geliştirilmesi 1970’li yıllara dayanmaktadır. Köpük ajanları, maliyeti ve malzemeyi korumak, ağırlık azalımı ve

yeni özellikler elde etmek gibi birçok nedenden dolayı polimer içerisinde kullanılır. Köpük ajanlarının polimer içerisinde kullanılması ile ısı veya sese karşı yalıtım, rijitliğin gelişmesi, enjeksiyon kalıplı parçalarda yüzey hatalarının oluşmaması ve/veya elektriksel özelliklerin geliştirilmesi gibi yenilikler elde edilebilir [232].

Genelde, polimer köpükleri üretmek için üç farklı yöntem kullanılır. Bu yöntemler kimyasal köpüklenme, fiziksel köpüklenme ve syntactic köpüklenmedir [233, 234]. Fiziksel köpük ajanları (FKA), hücresel yapı oluşturmak için proses süresince artan sıcaklık ve/veya azalan basınç altında, desorption veya buharlaşma gibi fiziksel proseslerin sonucu olarak durumunu değiştiren, uçucu gaza dönüşebilen sıvılar veya sıkıştırılmış gazlardır [82]. Fiziksel köpük ajanları, polimer matris içerisinde hücresel yapının şekillendirilmesi amacı ile proses süresince, gazın veya sıvının direk olarak ergiyik haldeki polimer içerisine gönderildiği sistemdir [87]. Kimyasal köpük ajanları (KKA), belirli proses sıcaklığının üzerinde termal olarak bozunmaya başlayan ve köpük yapısını oluşturmak için en az bir gaz ürünü (CO_2 veya N_2) üreterek plastik malzemeyi genleştiren organik veya inorganik katılardır [164, 235]. Syntactic köpük ajanları ise, içi boş cam, karbon, seramik, metal küreler veya farklı malzemelerin kullanılması ile polimer köpük üretim yöntemidir [82].

İlk iki metot olan kimyasal ve fiziksel köpüklenme, benzer kabarcık genleşme prosesine sahiptirler. Bu iki metot arasındaki temel fark gazın kaynağıdır [82]. KKA'lar ile karşılaştırıldığında, FKA'lar, daha yüksek hacimsel genleşme oranı ile daha iyi hücre morfolojisine sahip ürünler elde edilmesi ve ayrıca proses sıcaklığı limitinin olmaması gibi avantajlara sahiptir. Ancak, FKA'ların prosesi süresince gazın enjekte edilebilmesi için yüksek-basınçlı şarj ekipmanları gerekmesi ve ekipman maliyetinin FKA'ların maliyetini artırması dezavantajdır [236].

Kullanılacak köpük ajanı türü ne olursa olsun, köpük ajanları aşağıda belirtilen özelliklere sahip olmalıdır [82].

- Standart şartlar altında uzun süre depolanabilmeli,
- Gaz kaçıışı, zaman ve sıcaklık kontrolü aracılığıyla yapılmalı,

- Hem köpük ajanları hem de ürünler düşük zehirlilik, düşük koku ve düşük renk içermeli,
- Üniform hücre boyutu sağlayabilmeli,
- Hücre birleşmesini engellemek için hücre yapısından dışarı düşük gaz difüzyonu olmalı,
- İyi maliyet-performans ilişkisi olmalı,
- Yanıcı olmamalı .

Polimer içerisine enjekte edilen köpük ajanı türü ve miktarı, bitmiş ürünün yani köpüğün hücre boyutunu, hücre dağılımını, ürünün yoğunluğunu, hücresel yapıyı (açık-kapalı gözenek) ve malzemenin final özelliklerini etkilemektedir [148].

5.10.1. Fiziksel köpük ajanları

Fiziksel köpük ajanları, sıkıştırılmış-inert gazlar ve uçucu gaza dönüşebilen düşük kaynama noktalı sıvılar olmak üzere iki ana gruba ayrılır [12, 168]. Uçucu gaza dönüşebilen sıvılar, köpük yapıcı gazı üretmek için polimerin proses şartlarında buharlaştırılan sıvılardır [146]. Uçucu gaza dönüşebilen sıvılar hem doğal olarak meydana gelebilir hem de insan yapımı olabilir. Köpük yapımında, doğal olarak meydana gelen uçucu gaza dönüşebilen sıvılar arasında en yaygını kullanılanı su'dur. İnsan yapımı olanlarda ise sınıflandırmanın birkaç yolu vardır. En yaygın olanı hidrokarbon'ların var olmasıdır. Alifatik veya lineer zincirli hidrokarbonlar, klor-karbonlar ve klor-flor-hidrokarbonlar olmak üzere üç genel sınıflandırma yapılabilir [171]. Alifatik hidrokarbonlar, bütan ve pentan gibi malzemelerdir fakat hekzan ve heptan gibi daha yüksek kaynama noktalı hidrokarbonları da içerir. Bu malzemeler oda sıcaklığında sıvı haldedirler. Bu yüzden kolaylıkla taşınabilir. Çok fazla çevreye etkileri mevcut değildir, pahalı değildirler ve kolaylıkla elde edilebilirler [103].

Diğer uçucu gaza dönüşebilen sıvı türü metil klorür ve metilen klorür gibi klorlu hidrokarbonlardır. Mevcut klorlu hidrokarbon çeşitlerinin birçoğu zararlı, sinir sistemini etkilediği ve zehirli oldukları için köpüklendirme işleminde fazla tercih edilmezler.

Diğer bir uçucu gaza dönüşebilen sıvı türü ise, CFCs olarak bilinen Triklorflormetan ve diklorflormetan gibi klor-flor-karbonlar'dır. CFC'ler ilk olarak 1928 yılında Thomas Midgley tarafından, zehirli soğutkanların yerine kullanmıştır. 1950'lerden sonra, CFC-11, poliüretan köpüklerin üretiminde geniş bir şekilde uygulanmıştır [138]. Klorflorkarbonlar, kimyasal olarak kararlıdır ve düşük yanmazlık, düşük zehirlilik, düşük difüzyon katsayısı ve kokusuz olmaları gibi özelliklere sahiptir [237]. CFC'lerin düşük difüzitesi, yüksek genleşme oranı elde etmek için hücre büyümesinin kontrol edilebilmesinde olağanüstü avantajlar sağlar ve gaz kaçımasını engellemek daha kolaydır.

CFC'lerin bu avantajlarının yanında çevresel olarak zararlı malzemelerdir. Tamamıyla-halojenleştirilmiş CFC'ler atmosferde kararlıdır (stratosfere göç ederek parçalayabilirler) ve ozon tabakasını tüketen klor radikallerini serbest bırakırlar. CFC'lerin atmosfer ortamına serbest kalması, küresel ısınmayı artırdığı ve ozon tabakasına zarar verdiği bulunmuştur [12, 237, 238]. Bu yüzden, CFC'lerin kullanımı, 1987 yılında "Montreal Protokolü" ve 1992 yılında "Kopenhag Değişiklikleri" gereği yasaklanmıştır [12, 238].

Nitrojen, hava ve karbon dioksit, en fazla kullanılan inert gazlardır. Bu gazlar, polimer içerisinde, basınç altında çözünürler ve basıncın serbest kalması ile köpük malzeme üretilir. Enjeksiyon kalıplama ile köpük üretiminde nitrojen kullanımı daha yaygındır. Nitrojen yüksek basınç altında sisteme enjekte edilir. Basınç azaldığı zaman, gaz, polimer içerisinde daha az çözünmeye başlar ve hücreler şekillenir [138, 232]. Diğer mevcut inert gazlar ise hava, oksijen, argon, helyum, amonyak ve hidrojenidir. Amonyak (NH_3) yüksek korozyon ve zehirlilik özellikleri nedeniyle tercih edilmez. Hidrojen yüksek yanıcılığa sahiptir ve kullanımı için özel güvenlik tedbirleri gerekir [238]. Ayrıca, hidrojen çok tehlikelidir ve patlayabilir. Havada bulunan oksijen birçok polimerin ergime sıcaklığında zararlıdır ve proses ekipmanlarında oksidasyona sebep olur [146, 238].

Klor ve flor esaslı fiziksel köpük ajanları günümüzde belirli çevresel düzenlemelere bağlıdır ve birçoğunun kullanımı ya kısıtlanmıştır ya da yasaklanmıştır. İnert gazlar ise oldukça ucuz, zehirsiz, yanmaz ve sıfır ozon boşaltma potansiyeline sahiptirler.

İnert gaz köpük ajanları, uzun-zincirli (hidrokarbonlar) köpük ajanlarından daha düşük çözünürlüğe, daha yüksek uçuculuğa ve difüzyona sahiptirler. Ancak, gazın sisteme eklenmesi için özel yüksek-basınç aparatları kullanmak ve proses makinesini modifiye etmek gerekir. Karbon dioksit (CO_2) ve Nitrojen (N_2) gibi alternatif inert gaz fiziksel köpük ajanları, ozon tabakasını tüketmedikleri için çevre dostudur ve ekstürüzyon-enjeksiyon gibi köpük kalıplama proseslerinde kullanılmaktadır [231, 235].

– Nitrojen (N_2):

Polimer köpük üretiminde geniş bir şekilde kullanılan nitrojen, ucuz, çok kolay elde edilebilir, zehirsiz, yanmaz, polimerden katı artı bırakmadan ayrılır, sıcaklık sınırlaması yoktur ve çevre dostudur. Nitrojen, non-polardır ve polimer ergiyiği içerisinde kolaylıkla etkisiz hale getirilir. Ayrıca düşük moleküler ağırlığı ile düşük molekülüdür. Ancak, nitrojen, düşük kritik sıcaklığa ve basınca sahip olmasına rağmen birçok polimerde, çözünen karbon dioksitin yaklaşık %25 i kadar çözülebilir [146, 238].

– Karbon dioksit (CO_2):

Karbon dioksit (CO_2), zehirsiz, çevresel olarak tehlikesiz, yanmaz, kimyasal olarak kararlı ve ekonomik açıdan düşük maliyetlidir [37, 132]. Sistemde, çekirdekleyici ajan kullanılmadan, çok sayıda kabarcığın oluşmasına yardımcı olur [166]. CO_2 , diğer inert gazlar ile karşılaştırıldığında polimer ergiyik içerisinde oldukça düşük çözünürlük, yüksek difüzyon ve yüksek çekirdeklenme kabiliyeti gösterir [37, 141, 146, 238].

Karbon dioksit ve nitrojen gazları karşılaştırıldığında, karbon dioksit, nitrojene göre, birçok polimer içerisinde daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu durum, polimer köpüklerin üretiminde CO_2 'ye büyük avantaj sağlar. CO_2 'nin difüzyonu, CO_2 moleküllerinin daha küçük moleküler boyutta olması sebebiyle, N_2 'den daha düşüktür [81]. Ancak, diğer fiziksel köpük ajanlarına (CFC, HCFC, izopentan ve bütan gibi uzun-zincirli köpük ajanları) göre daha yüksek-hızlı olan difüzyon,

genleşme süresince hücre duvarlarının kalınlığını azaltarak köpük malzemeden gazın hızlı bir şekilde kaçmasına sebep olur [32] ve elde edilebilecek maksimum genleşme oranı azalır [22]. Tablo 5.5’de karbon dioksit ve nitrojen gazlarının özellikleri verilmiştir [81, 89].

Tablo 5.5. Karbon dioksit ve nitrojen gazlarının özellikleri [81, 89]

Gösterim	Formül	Moleküler Ağırlık (g/mol)	Kaynama Noktası, °C	Sıvı Özgül Ağırlık (20°C’de su: 1.0)
Nitrojen	N ₂	28.01	195.81	0.807
Karbondioksit	CO ₂	44.01	-78.4	1.52

CO₂ gazının taşınması önemli bir sorundur çünkü CO₂ düşük kritik noktaya sahiptir. 31.0°C ve 7.38MPa’ın yukarısında sıvı gibi yoğun ve gaz gibi difüzyon özellikleri ile kolaylıkla süper kritik duruma ulaşır [171, 239]. 1990’dan beri, skCO₂ olarak gösterilen süper kritik CO₂ gazı ile polimer malzeme arasındaki etkileşim, polimer içinde çözünen gazın çözünürlüğüne ve difüzyonuna bağlıdır. Gazın çözünürlüğü, hücrelerin çekirdeklenmesinde ve köpüğün final hücre karakterizasyonunda etkilidir. Gazın difüzyonu ise polimer malzemede meydana gelen hücre büyümesini kontrol eder [240]. skCO₂, diğer inert gazlar ile karşılaştırıldığında polimer ergiyik içerisinde oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu durum yüksek çekirdeklenme kabiliyetine sebep olur. Ayrıca, birçok amorf polimer içerisinde plastize olduğu ve genleştiği bilinmektedir. Polimer matrisin yüzey gerilimini ve camsı geçiş sıcaklığını azaltır. Gaz bozunma adımını tamamlamak için gerekli zaman daha kısa olacaktır. Tüm bu avantajlar, skCO₂’nin polimer köpük üretiminde fiziksel köpük ajanı olarak kullanılmasını sağlamaktadır [29, 85]. Bu avantajları ile skCO₂, PMMA, PP, PS, PC, YYPE, PET ve PEI gibi polimerlerin köpüklendirilmesinde kullanılmıştır [80, 107, 118, 132].

5.10.2. Kimyasal köpük ajanları

Kimyasal köpük ajanları (KKA), termal bozunma reaksiyonları ile gazın değişerek, bir veya daha fazla gaz ürünü oluşması ile köpüklenmeyi sağlayan, toz veya

masterbatch formunda olması sebebiyle besleyiciye direkt olarak beslenebilen özel bileşenler veya bileşenlerin karışımıdır [68, 115, 144].

Tüm KKA'ların termal bozunması, sıcaklığın artması ile başlar. Köpük ajanının bozunması için gerekli olan sıcaklık, ekstrüzyon veya enjeksiyon kalıplama prosesinde ısıtıcılar vasıtasıyla elde edilir [82]. Köpük ajanının termal olarak bozunması sonucu, gazlı kimyasal ürünler ve katı artıklar serbest kalır. Bu gazlı ürünler, köpük kabarcıklarını oluşturan nitrojen ve karbondioksittir. Katı artıklar ise çekirdekleyici ajan olarak görev yapar ve polimer ergiyik içerisinde gazın daha iyi çözünmesini sağlayarak küçük hücreli yapıların oluşmasına sebep olur [44, 82, 164, 241].

KKA'ların en büyük dezavantajı birçoğunun pahalı olmasıdır. Ancak, kimyasal köpük ajanları, kullanılacak makinede her hangi bir modifiye işleme gerek duyulmaması ve kullanımı için özel depolama ve koruma ekipmanları gerektirmemesi nedeniyle üretim maliyetlerini azaltır [68, 145].

Her bir KKA'nın bozunma aralığı, polimer ergiyik sıcaklığına uygun olmalıdır. KKA'lar genellikle bozunma sıcaklık aralığının yukarısındaki sıcaklıklarda kullanılır [140]. Kimyasal köpük ajanının bozunma sıcaklığının, ergiyigin proses sıcaklığı arasında olmasına dikkat etmek gerekir. Eğer polimer proses sıcaklığı, köpük ajanının bozunma sıcaklığından daha düşük olursa köpüklenme meydana gelmeyecektir. Proses sıcaklığı köpük ajanının bozunma sıcaklığından çok yüksek olduğunda ise köpük ajanı yanacaktır. Üretilen köpükte zayıf hücre yapısı ve yüzey/kabuk kalitesi ile sonuçlanacaktır [237]. YYPE, HIPS, PP, PVC ve ABS gibi genel amaçlı polimerler için proses sıcaklığı ve köpük ajanının bozunma sıcaklığı uyumlu olmalıdır. Polikarbonat ve termoplastik polyester (PET, PBT) gibi mühendislik polimerleri, NH₃, su, diğer alkanlar veya asidik gazlar üreten KKA'lar ile köpüklendirilmemelidir. Bu malzemeler, polimerde kimyasal bozunmaya sebep olacaktır ve fiziksel özelliklerde önemli kayıplar ile sonuçlanacaktır. Endotermik ürünlerin bazıları ve pre-aktive edilmiş azodikarbonamit (ADC) tipleri, TPU, TPO, TPE, esnek viniller, EVA ve AYPE türlerinde, 150-190°C aralığında başarılı bir şekilde kullanılırlar [68].

Kimyasal köpük ajanları, molekül yapısının organik veya inorganik olmasına göre, köpük ajanının bozunması süresince ısının absorbe edilmesine (endotermik) veya ısının bırakılmasına göre (ekzotermik) ve köpük ajanının bozunma sıcaklığına bağlı olarak düşük, orta ve yüksek sıcaklık köpük ajanları olarak sınıflandırılabilir [144, 164].

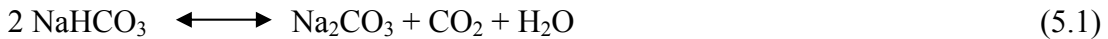
Kimyasal köpük ajanları, bozunma davranışlarına bağlı olarak, endotermik veya ekzotermik köpük ajanları olarak sınıflandırılabilir. Ekzotermik köpük ajanları bozunma süresince ısıyı serbest bırakırken, endotermik köpük ajanları bozunma süresince ısıya ihtiyaç duyarlar. Son yıllarda ise endotermik ve ekzotermik KKA'ların karışımları da kullanılmaktadır [44, 68, 241]. Kimyasal köpük ajanlarında, termal bozunma davranışlarının farklı olması, matrisin viskoelastik özelliklerini ve köpüklenmiş plastiğin hücre morfolojisini etkiler. Bozunma süresince ısıyı absorbe eden endotermik köpük ajanı, hücre duvarlarının katılaşmasına yardım eder ve iç gaz basıncını azaltır, polimeri soğutur, ergiyiğin viskozitesini artırır, hücresel yapıyı kararlı hale getirir ve hücre birleşmelerini azaltır. Buna karşılık, bozunma süresince ısı üreten ekzotermik kimyasal köpük ajanları, üretilen ısı nedeniyle polimer matrisin daha fazla yumuşamasına sebep olabilir ve köpük ajanındaki gaz basıncı artarak köpüklenme prosesi süresince hücre birleşmesi olayını destekleyebilir. Sonuçta büyük kabarcıkların olduğu zayıf hücresel yapı meydana gelebilir [241].

Ekzotermik köpük ajanlarının bozunması başladığında, malzeme tükenene kadar bozunma kendiliğinden devam eder [232]. Daha dar bir sıcaklık aralığında daha hızlı bozunma oranı ile sonuçlanır. Buna karşılık, endotermik KKA'larda bozunmanın devam etmesi için ilave ısı gerekir. Bu nedenle, endotermik köpük ajanları daha uzun bozunma zamanına ve daha geniş bozunma sıcaklık aralığına sahiptirler. Örneğin sodyum bikarbonat 100-140°C arasında bozunur ve gaz ürünü yaklaşık 135cm³/g'dır [146]. Köpük uygulamaları için ekzotermik KKA'ların kullanım miktarı ağırlıkça %0.3-0.5'dir. Endotermik ürünlerin kullanım miktarları ise, ekzotermik ürünlerin iki katıdır [68].

– İnorganik kimyasal köpük ajanları

Amonyum karbonat ve alkali metallerin karbonatları, inorganik KKA çeşitleri arasında en önemlileridir. Alkali metallerin karbonatları arasında, sodyum karbonatlar ve bikarbonatlar ise en çok kullanılanlardır [115, 144]. Amonyum karbonat, genellikle $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4HCO_3 ve amonyum karbamate'in karışımıdır ve ticari olarak yemek tuzudur [103]. Suyun bulunması veya sıcaklığın $30\text{-}40^\circ\text{C}$ 'ye kadar çıkmasıyla, amonyum karbonat yaklaşık 60°C 'de bozunmaya başlar ve NH_3 ve CO_2 gibi ürünleri oluşturur [144]. Bozunma süresince amonyak ve karbon dioksit yüksek miktarlarda şekillenir ve bu durum basıncın artmasına sebep olur. Basıncın artması, amonyum karbonatın depolanmasını zorlaştırır ve köpük ajanı olarak kullanımında büyük dikkat gerektirir [103].

Alkali metallerin karbonatları arasında en yaygın köpük ajanı, ucuz, yanmaz ve düşük sıcaklıkta bozunmaya başlayan sodyum bikarbonat (NaHCO_3)'tır. NaHCO_3 , pasta mayası olarak bilinen beyaz bir tozdur. $130\text{-}180^\circ\text{C}$ arasında bozunma sıcaklığına ve 125ml/g CO_2 gaz ürününe sahiptir. Su ve sodyum karbonat oluşan diğer yan ürünlerdir [68]. Sodyum bikarbonat geniş sıcaklık dağılımında bozunur ve açık hücreli köpük yapısı meydana gelir. Eşitlik 5.1'de sodyum bikarbonatın termal bozunma reaksiyonu verilmiştir. Bozunma sonucu açığa karbon dioksit (CO_2) ve su (H_2O) açığa çıkmıştır.



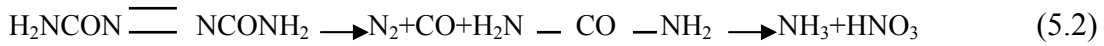
İnorganik köpük ajanlarının en büyük dezavantajı polimer matris içerisinde zayıf dağılım göstermeleri ve bazı poliolefin malzemelerin ergime sıcaklıklarının çok aşağısındaki sıcaklıklarda bozunmalarıdır. Bu dezavantajlar, inorganik kimyasal köpük ajanlarının kullanımını sınırlamaktadır [103].

– Organik kimyasal köpük ajanları

İnorganik köpük ajanları ile karşılaştırıldığında, organik köpük ajanları birçok avantaja sahiptir. Organik köpük ajanları, polimerin ergime sıcaklığına çok yakın

sıcaklıklarda bozunmaya başlar [103] ve çoğunlukla nitrojen gazı üretilir. Bozunma sonucunda karbon monoksit (CO), CO₂ ve amonyak (NH₃) gibi diğer gazlar daha az miktarda üretilir [68]. Ancak, bu tip köpük ajanlarının dezavantajlarından birisi oldukça yüksek maliyetli olmaları ve bozunmaları esnasında gazlı olmayan (katı) ürünler bırakmalarındır. Azo ve diazo bileşenleri, N-Nitrozo bileşenleri, sülfonil hidrazidler, azidler, triazinler, triazololler ve tetrazoller, sülfonil semikarbazidler, üre türevleri ve ester en önemli ekzotermik kimyasal köpük ajanı türleridir [144].

Azodikarbonamid (AZDN, ADC) ve modifiye azodikarbonamid en çok kullanılan kimyasal köpük ajanlarıdır ve köpük ajanı satışlarının %90'lık kısmını oluşturur [68, 234, 235]. Alternatif isimleri, 1,1' azobisformamid, azodikarboksamid, Diazen-dikarboksilik asit diamit'tir. Genellikle turuncu renkten sönük sarı renge sahip kristalin tozdur. Yoğunluğu 1.65g/cm³, spesifik ısısı 0.26cal/g/K ve bozunma sıcaklığı 205-215°C arasındadır [82]. Azodikarbonamid'in bozunma reaksiyonu Eşitlik 5.2'de gösterildiği gibidir; [140]



Azodikarbonamid, bozduğunda elde edilen 220-240ml/g gaz ürünü ile en verimli kimyasal köpük ajanlarından birisidir. Azodikarbonamid'in kuru bozunmasından meydana gelen bozunma ürünlerinin oranları aşağıda verilmiştir: [68, 231, 232].

- Gazlı ürünler: % 32wt.
- Katı artıklar: % 41wt. (%39 ürazol, %2 biüre)
- Sublimleşme: % 27wt. (%26 cynuric asit, %1 cyamelide)

Gazlı ürünlerin içeriği:

- Hacimsel olarak % 62 nitrojen (N₂)
- Hacimsel olarak % 35 karbon monoksit (CO)
- Hacimsel olarak % 3 karbondioksit (CO₂)

Azodikarbonamit'in bozunma sıcaklığı aktivatörler ve inhibitörler ile modifiye edilerek aşağıya doğru çekilebilir. ADC için tipik aktivatörler, geçiş metal tuzları (Pb, Cd, ve Zn), polyols, üre, alkol aminler ve sitrik asit gibi bazı organik asitlerdir. Bu aktivatörlerin kullanılmasıyla, ADC'nin bozunma sıcaklığı 130°C gibi sıcaklıklarda başlar [82].

Diğer organik ekzotermik kimyasal köpük ajanları, OBSH (4,4-bisoksi (benzesülfhidrazid)), p-toluensülfonil semikarbazid ve 5-PT (5-fenil tetrazol)'dir [146; 237]. 4, 4'- bisoksi (benzesülfhidrazid), düşük sıcaklık uygulamaları için en çok tercih edilen tipik sülfonil hidrazid kimyasal köpük ajanıdır [68]. 1,53g/cm³ yoğunluğa sahip beyaz kristalin toz halinde olan OBSH, 150-160°C arasında bozunma sıcaklık aralığı ve düşük miktarda su ve nitrojen içeren 125ml/g gaz ürünü ile LDPE, EVA, PVC, epoksiler, fenoller ve özellikle kauçukların köpüklendirilmesinde geniş bir şekilde kullanılır [68, 243, 244].

Tetrazole sınıfında, sadece 5-fenil tetrazol mevcut üründür. 1,42g/cm³ yoğunluğa sahip beyaz kristalin bir tozdur. 240-250°C bozunma sıcaklığı ile yüksek sıcaklık köpük ajanıdır [68. 244]. 260-265°C sıcaklıkta serbest kalan gaz miktarı 210ml/g'dır. Üretilen gazların büyük çoğunluğu nitrojendir [243]. ABS, naylon, PC, termoplastik polyester ve diğer yüksek-sıcaklığa dirençli plastikler ile kullanılır [244]. 5- fenil tetrazol, etanol ve diğer yaygın solventler içerisinde kolaylıkla çözülebilir [243].

5.10.3. Syntactic köpük ajanları

Syntactic köpükler ilk defa 1960 yılında geliştirilmiştir. Düşük yoğunluk, yüksek sıkıştırma dayanımı, düşük termal genleşme katsayısı ve düşük nem absorpsiyonu gibi özellikleri ile uzay yapıları gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Syntactic köpükler, polimer matris içerisinde dağılmış içi boş mikrobalonlardan veya mikrokürelerden oluşmaktadır. Polimerik, seramik veya metalik partiküllerden oluşan bu mikrobalonlar düşük yoğunluklu ve kapalı hücreli malzemelerdir. Cam mikrobalonlar, polimerler ile iyi kimyasal uygunluk, düşük maliyet ve yüksek

dayanım nedeniyle en yaygın kullanılanıdır. Ancak, cam mikrobalonların kırılabilirliği nedeniyle, syntactic köpüklerin darbe toleransı sınırlıdır.

Ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri ile üretilebilen termoplastik polimer syntactic köpükler otomotiv uygulamalarında birçok avantaja sahiptir [245, 246].

5.11. Çekirdekleyici Ajanlar

Polimer köpük üretiminde kullanılan mikron boyutlu inorganik partiküller, heterojen çekirdeklenmeye sebep olarak çok sayıda çekirdeklenme alanı oluşturan çekirdekleyici ajanlar olarak adlandırılır [116]. Çekirdekleyici ajanlar, kontrollü hücre yapısı ve üniform hücre boyutu dağılımı elde etmek için polimer köpüklere eklenir. Yaygın kullanılan çekirdekleyici ajanlar, talk, çinko sterat, kalsiyum karbonat ve kalsiyum sterat'tır [110, 111, 120, 140, 184, 186].

Çekirdekleyici ajanların homojen dağılımı, gazlı faz için çekirdekleyici merkezinin oluşumunu kolaylaştırır. Çekirdeklenme mekanizması hala araştırıldığı halde, partiküllerin boyutu, şekli ve dağılımı çekirdeklenme verimini etkilemektedir [85, 108].

PS mikrohücrel köpüklenmede çinko sterat katkıları kullanılarak çekirdeklenme mekanizması araştırılmıştır [110, 111, 112]. Çinko steratın çözünürlük limitinin üzerinde, heterojen çekirdeklenmenin baskın olduğu ve çekirdeklenme oranının artan sterat konsantrasyonu ile arttığı bulunmuştur. Katkıların bulunması polimer-partikül arayüzeyinde gazın toplanmasına ve çekirdeklenme alanlarının oluşmasına yardımcı olmuştur [108]. Bununla birlikte, daha küçük partikül boyutuna sahip katkıları ile yapılan köpükendirme işlemi sonucunda, yüksek doyma basıncında daha yüksek hücre yoğunluğu elde edilmiştir [85].

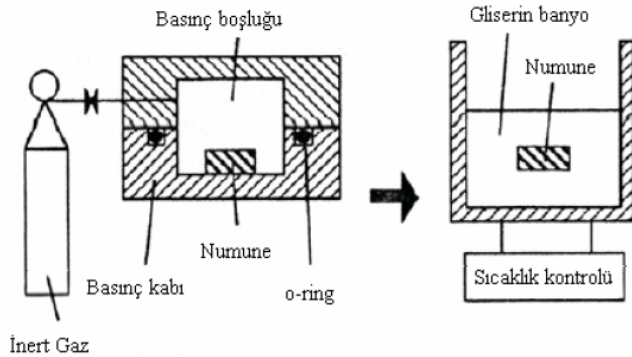
BÖLÜM 6. POLİMER ESASLI KÖPÜK MALZEMELERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Polimer köpükler polimer matris ve kullanılan köpük ajanı türüne bağlı olarak farklı yöntemler kullanılarak üretilmektedir. Polimer köpük üretimi için farklı yöntemler kullanılmakla birlikte en çok tercih edilen yöntemler, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, sıkıştırma kalıplama ve batch prosesleridir [108]. Bu yöntemlerdeki temel yaklaşım, sıcaklığın artırılması veya basıncın azaltılması ile yapıda meydana gelen termodinamik kararsızlık sonucu köpük ajanının çözünürlüğünün azalarak çekirdeklenme ve hücre büyümesinin meydana gelmesidir [19].

6.1. Batch Prosesi İle Mikrohüresel Köpük Üretimi

Mikrohüresel polimer köpükler ilk defa 1981 yılında batch prosesi kullanılarak üretilmiştir [16]. Bu proseste, köpüklendirilecek olan polimer numune, Şekil 6.1'de gösterildiği gibi, gaz kaynağı ile bağlantılı olan basınçlı bir kap içerisine yerleştirilmekte ve belirli doyma sıcaklığı ve doyma basıncı altında nitrojen veya karbondioksit gibi köpük ajanları ile doymuş hale getirilmektedir [85]. Basınçlı kap içerisindeki polimer numune gazı absorbe eder. Absorbe prosesi için yeterli zaman verildiğinde, numune doymuş hale gelmektedir. Bu aşamadaki sıcaklık ve basınç, doyma sıcaklığı ve doyma basıncı olarak adlandırılmaktadır. Polimer, köpük ajanı ile tamamen doymuş hale geldiğinde polimerin ısıtılması veya basıncın serbest bırakılması ile polimerde doymuş olan gazın çözünürlüğünün hızlı bir şekilde azaltılması sağlanır. Bu aşamada çekirdeklenmenin başlamasını sağlayan termodinamik kararsızlık meydana gelmekte ve milyarlarca hücre çekirdeklenmektedir. Polimer numunenin köpük ajanı ile doyurulmasından sonra, hücre çekirdeklenmesi için farklı iki yöntem seçilebilmektedir. Birinci yöntemde, eğer doyma sıcaklığı numunenin camsı geçiş sıcaklığından (T_g) daha yüksek ise

numune bu sıcaklıkta köpükleneyecektir. Yani doyma sıcaklığı, köpüklenme sıcaklığı gibi davranacaktır. Numune, bu sıcaklıkta basıncın hızlı bir şekilde serbest bırakılması ile köpüklenmektedir. Çekirdeklenme, basınç azalımı (ΔP) ve basınç azalım oranı ($\Delta P/\Delta t$) sebebiyle oluşmaktadır. İkinci yöntemde ise, eğer doyma sıcaklığı numunenin T_g 'sinden daha düşük ise, numunenin genleşmesi camsı yapının rijitliği ile engellenecektir. Numune sadece yüksek sıcaklıklar altında ($>T_g$) köpükleneyecektir. Bu yüzden doymuş numune, yüksek banyo (yağ veya gliserin) sıcaklığında, camsı geçiş sıcaklığının üstündeki bir sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Bu yüksek sıcaklık, köpüklenme sıcaklığı olarak adlandırılmaktadır. Sıcaklığın artması (ΔT) ve sıcaklık artış oranı ($\Delta T/\Delta t$) sebebiyle çekirdeklenme meydana gelmektedir. Hangi çekirdeklenme tipi olursa olsun, çekirdeklerin büyümesi, polimerin camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulması ile durdurulmaktadır. İkinci yöntemin avantajı, düşük doyma sıcaklığında, kabarcıkların çekirdeklenmesi için yararlı olan gaz çözünürlüğünün yüksek olmasıdır. Numunelerin çekirdeklenmesi için iki yöntemin kombinasyonu da kullanılabilir [50, 147, 247].



Şekil 6.1. Batch köpük prosesinin şematik resmi [85, 88, 141]

Mikrohüresel köpüklenme teknolojisi kullanılmaya başlandıktan itibaren, PS, PMMA, PC gibi amorf polimerler kullanılarak mikrohüresel köpükler üretilmiştir. Son yıllarda, PET, PP, PB, ABS, PLA ve PE gibi bazı yarı-kristal polimerler ile de mikrohüresel köpük üretimleri gerçekleştirilmiştir [50, 147, 247].

Ancak, amorf polimerler ile karşılaştırıldıklarında, yarı-kristal polimerlerin köpüklenmesi, yarı-kristal polimerlerin kristalin yapıları nedeniyle daha zordur

[24, 80, 155, 157]. Bunun sebebi, kristalin bölgelerin sıkıca paketlenmiş olması ve amorf bölgelere göre köpük ajanını daha az absorbe etmeleridir. Daha önce belirtildiği gibi, amorf ve kristalin polimerler karşılaştırıldığında köpüklenme proseslerinde de önemli farklılıklar mevcuttur. Amorf polimerlerin mikrohüresel proseslerinde, hücrelerin çekirdeklenmesi, homojen olarak meydana gelmekte ve polimer üniform olarak genişlemektedir. Fakat yarı kristalin polimerlerde, absorpsiyon ve difüzyon sadece amorf bölgelerde meydana gelmektedir. Bu yüzden, köpüklenen polimer-gaz çözeltisi, üniform değildir ve köpük yapısı polimerin kristal morfolojisinden etkilenmektedir [24, 160].

Batch prosesi ile üretilen köpüklerin, hücre büyümesi süresince numune yüzeyinden büyük miktarda gaz kaybı nedeniyle hacimsel genişleme oranları düşüktür. Elde edilen köpüğün kabuk tabakası sıcaklığı, köpüklenme prosesi süresince çok yüksektir. Gaz, sıcak kabuktan atmosfere kolaylıkla kaçabilmektedir. Bu yüzden, numune içerisinde kalan gazın miktarına ve hücre büyümesi için kullanımına bağlı olarak, numune daha düşük oranlarda genişlemektedir. Köpük ürünler, polimer matriste üretilen çok sayıda çekirdeğin bulunmasına bağlı olarak 10µm civarında hücre boyutuna sahip olabilmektedir.

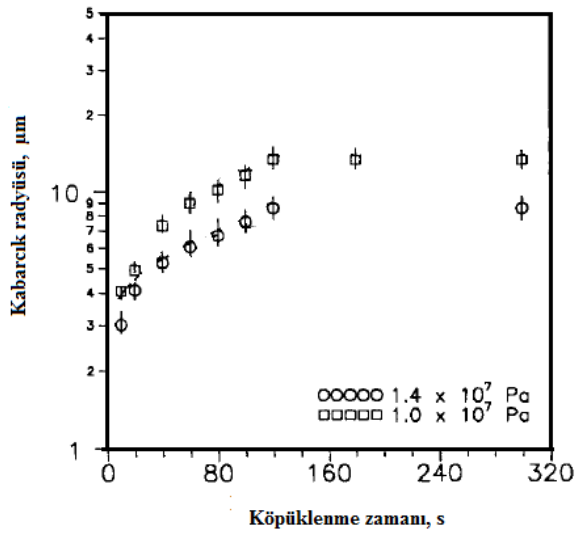
Batch köpüklenme prosesinin avantajı, çekirdeklenen hücrelerin sayısı ve genişleme miktarının bağımsız olarak kontrol edilebilmesidir. Hücre çekirdeklenmesi doyma basıncından (veya basınç azalımından), hücre büyümesi ise sıcaklık ve zamandan etkilenmektedir. Batch prosesinin en büyük dezavantajı ise köpük ajanı ile polimeri doyurmak için gerekli zamanın çok uzun olmasıdır. Bunun sebebi, nitrojen ve karbon dioksit gibi köpük ajanlarının oda sıcaklığında düşük difüzyon hızına sahip olmalarıdır. Örneğin, oda sıcaklığında polistren içerisinde CO₂'nin difüzyon hızı (D), 6.10^{-8} cm²/s'dir. Numunenin boyutlarına bağlı olarak doyma zamanı birkaç saatten birkaç güne kadar sürebilmektedir. 1mm kalınlığındaki numunenin, difüzyon zamanı yaklaşık 12 saattir. Yapılan bir başka çalışmada ise, enjeksiyon kalıplama ile üretilen PS diskler, oda sıcaklığında, seçilen doyma basıncı altında basınçlı kaptaki nitrojen gazı ile doyurulmuştur. 1.6mm kalınlığındaki disk için doyma zamanı, doyma limitinin %98'si için 3 gün sürmüştür [94]. Sonuç olarak, bu yöntemde toplam proses

zamanı çok uzundur ve köpüklenmenin verimliliğini sınırlamaktadır. Bu yüzden batch prosesi yüksek maliyetlidir.

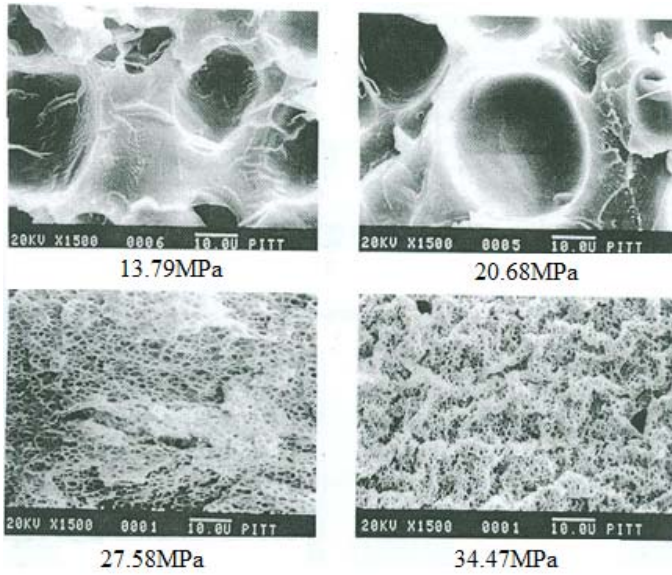
Hücresel yapının kontrolünde en önemli durum, çekirdeklenme ve polimer içerisinde dağılan hücrelerin büyümesidir. Köpük yapısı, birçok mekanizma arasındaki etkileşime bağlıdır [248]. Batch köpük prosesinde, köpük ajanı miktarına bağlı olarak gazın çözünürlük oranı, doyma zamanı (polimer içerisinde köpük ajanının yayılma-dağılma zamanı), doyma basıncı, köpüklenme sıcaklığı, basınç azalımı ve basınç azalım oranı, polimerin molekül ağırlığı, çekirdekleyici ajan ve boyutu gibi proses şartları üretilecek olan polimer köpüğün hücre boyutu ve hücre yoğunluğunu etkilemektedir [12, 177].

Basınç altında polimer içerisinde çözünen köpük ajanı miktarı (çözünürlük), Henry Kanunu ile hesaplanabilmektedir. Henry Kanununa göre çözünürlük direkt olarak doyma basıncı ile orantılıdır. Yüksek doyma basıncı altında, polimer içerisinde daha fazla gaz absorbe edilmekte ve köpük ajanı polimer içerisinde daha fazla çözünmektedir. Köpük ajanı miktarının artması ise çözünürlüğü artırmaktadır. Çözünürlüğün, hücre yoğunluğu ve hücre boyutunun kontrolünde önemli rol oynadığı Handa ve arkadaşları [249] tarafından PMMA'nın mikrohüresel köpük üretiminde gözlenmiştir. Artan CO₂ çözünürlüğü ile hücre yoğunluğu artmış ve hücre boyutu azalmıştır. 3.4MPa sabit basınç altında, CO₂'nin çözünürlüğü, -0,2°C'de %22,5wt'den 24°C'de %7,9wt'ye azalmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak, karbondioksit ve nitrojen gazlarının çözünürlüğü üzerine yapılan çalışmalarda ise farklı sonuçlar elde edilmiştir. Sıcaklık ile karbon dioksitin çözünürlüğü artarken, nitrojenin çözünürlüğü azalmıştır [90]. Ramesh ve arkadaşları [250], 2mm kalınlığında ve 18mm çapında PMMA diskleri, karbondioksit gazı kullanarak üretmişler ve doyma basıncına bağlı olarak kabarcık radyüsündeki değişimi incelemişlerdir. Mikrohüresel köpüklenmenin ilk aşamasında farklı doyma basınçları altında PMMA polimeri CO₂ ile doyurulmuş ve sonrasında 115°C'de köpüklendirilmiştir. Şekil 6.2'de görüldüğü gibi final kabarcık boyutu artan doyma basıncı ile azalmıştır. Doyma basıncı arttığında, polimerin birim hacminde çekirdeklenen hücrelerin sayısı üssel olarak artmaktadır. Sonuç olarak, her bir kabarcığın büyümesi için mevcut olan gazın miktarı önemli oranda azalmaktadır. Bu durum, hücrelerin hem yavaş büyümesine

hem de daha küçük hücre boyutu oluşuma sebep olmaktadır. Goel [251], PMMA polimerini kullanarak yaptığı çalışmada da benzer sonuçlar elde etmiştir. Şekil 6.3'de, 40°C köpüklenme sıcaklığı ve 24 saat doyma zamanında, farklı doyma basınçları kullanılarak CO₂ köpük ajanı ile doyurulan numunelere ait hücresel yapı resimleri verilmiştir. Doyma basıncının artması ile hücre boyutu önemli oranda azalmış, hücre yoğunluğu ise artmıştır.

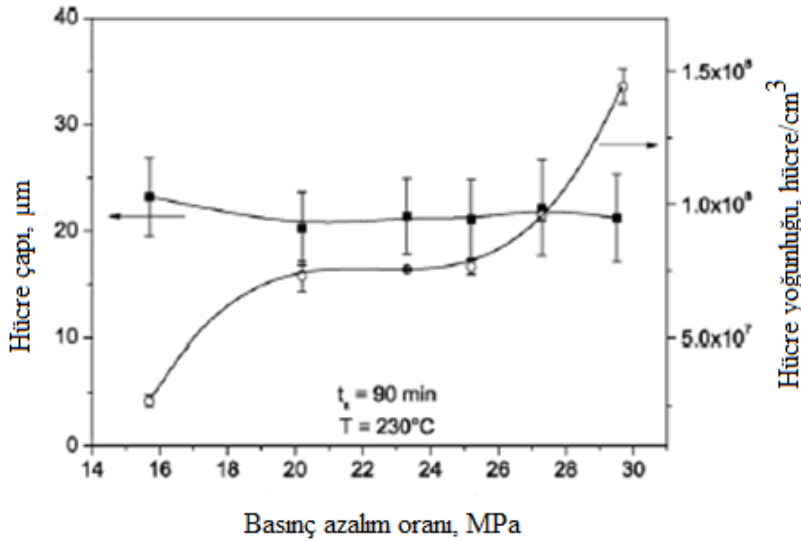


Şekil 6.2. Doyma basıncına bağlı olarak kabarcık radyüsündeki değişim [250]



Şekil 6.3. Doyma basıncının hücre morfolojisine etkisi: 13.79MPa, 20.68MPa, 27.58MPa ve 34.47MPa [251]

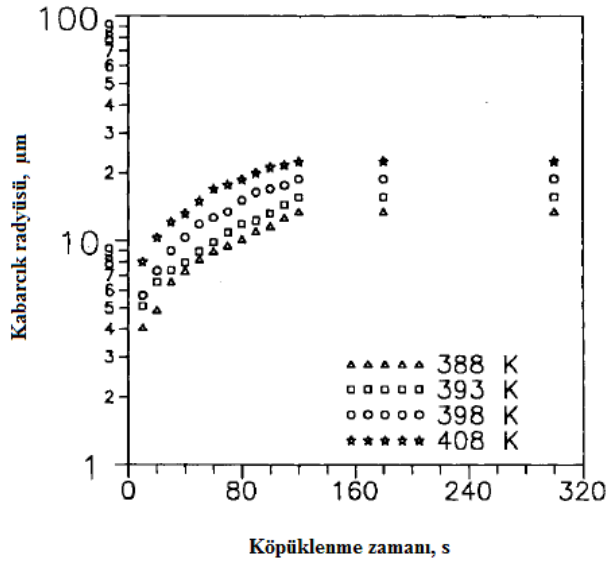
Polimerlerin köpüklenmesindeki diğer önemli faktör, köpüklenme süresince basınç azalım oranıdır [252]. Farklı amorf polimerler [161, 251] için artan basınç azalımı ile hücre yoğunluğunun sürekli arttığı, yarı-kristal PET [161] için ise sabit değerlerde kaldığı belirtilmektedir. Amorf ve yarı-kristalin malzemeler arasındaki farklı davranış, köpüklenme prosesi süresince farklı çekirdeklenme mekanizmalarının meydana gelmesi ile ilişkilendirilmiştir [252]. Şekil 6.4'de, 230°C köpüklenme sıcaklığında ve 90 dakika doyma zamanında üretilen FEP köpüğünün basınç azalım oranına bağlı olarak hücre çapı ve hücre yoğunluğundaki değişim gösterilmiştir. Köpüklenme süresince basınç azalım oranının artması, hücre çapının azalması ve eş zamanlı olarak hücre yoğunluğunun artması ile sonuçlanmıştır [252].



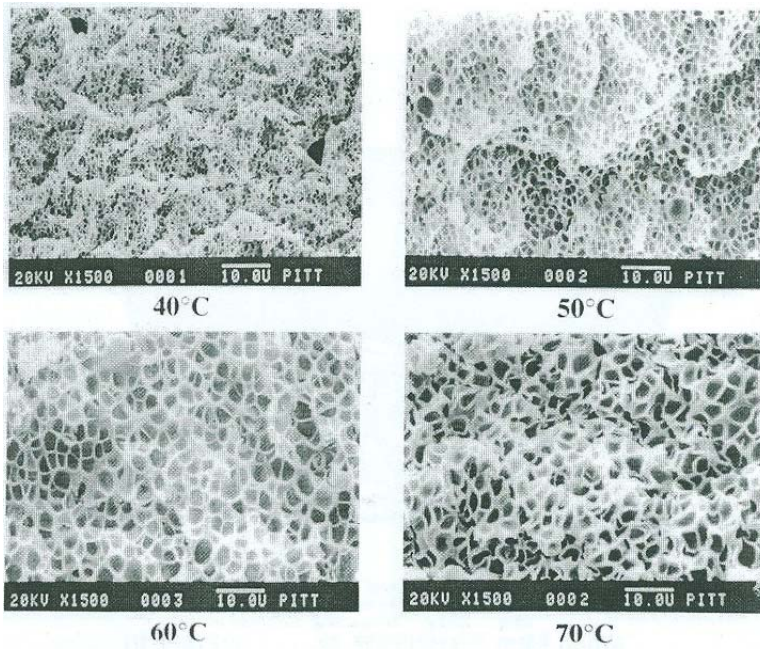
Şekil 6.4. Basınç azalım oranına bağlı olarak hücre çapı ve yoğunluğundaki değişim [252]

Batch köpüklenme yönteminde köpüklenme sıcaklığı, viskozite, çözünürlük ve difüzyon gibi fiziksel özelliklere bağlı olduğu için oldukça karmaşıktır [37]. Şekil 6.5'de görüldüğü gibi kabarcık radyüsü, köpüklenme sıcaklığının artması ile artmaktadır. Artan köpüklenme sıcaklığı ile ergiyik viskozitesinde önemli oranda azalma, gazın difüzyon katsayısında artış ve polimer içerisindeki gazın çözünürlüğünde ise azalma meydana gelmektedir. Viskozite ve difüzyon şartları baskın olduğunda, köpüklenme prosesi süresince kabarcık radyüsü büyüyerek daha büyük hücrelere sebep olmaktadır. Ancak, kabarcığın büyümesi için gazın sınırlı miktarda sağlanması nedeniyle kabarcıklar sonsuz olarak büyüyemezler. Belirli bir

köpüklenme zamanından sonra kabarcıklar, polimer içerisindeki gazın tükenmesi ile denge boyutunda kalmaktadırlar [250]. Şekil 6.6'da, 40-70°C sıcaklık aralıklarında elde edilen hücreSEL yapı resimleri verilmektedir. Sıcaklığın artması ile hücre çapı artmakta, hücre yoğunluğu ise azalmaktadır [251].



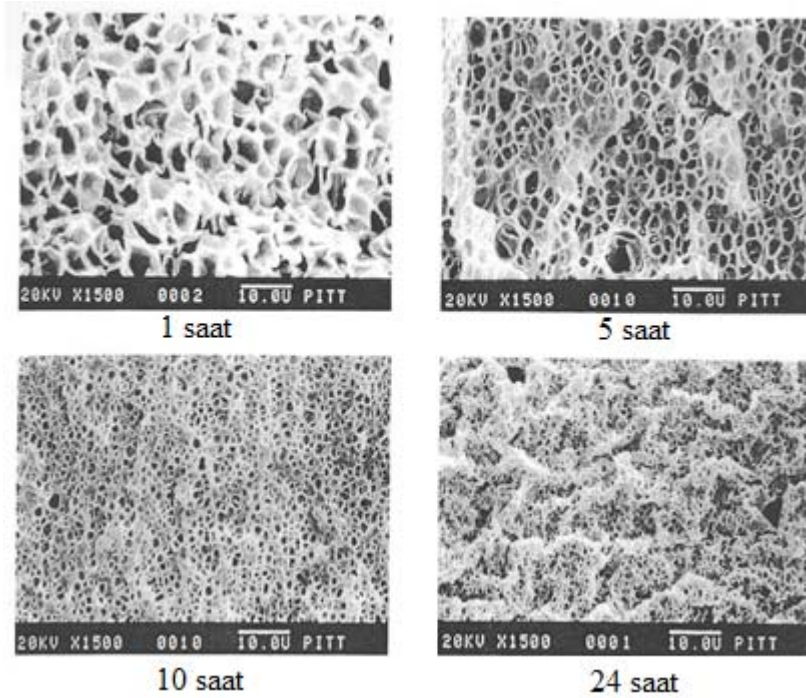
Şekil 6.5. Köpüklenme sıcaklığı ve kabarcık radyüsü arasındaki ilişki



Şekil 6.6. Farklı köpüklenme sıcaklıklarında elde edilen hücreSEL yapı resimleri [251]

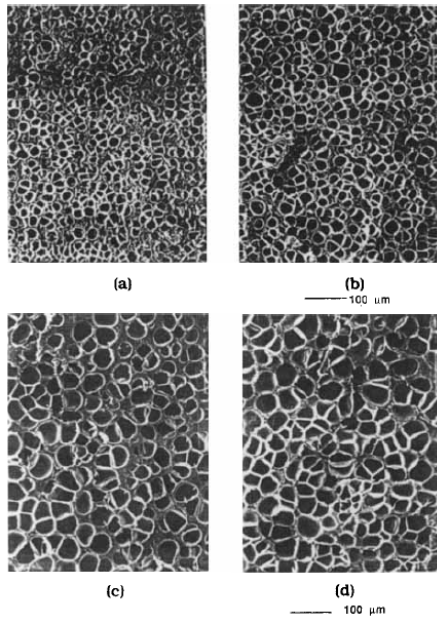
Sıcaklığa bağlı olarak hücre boyutu ve hücre yoğunluğundaki değişim PES ve PPS polimerleri içinde elde edilmiştir. Köpüklenme sıcaklığı aralığında her iki polimer içinde ortalama hücre boyutu artmıştır. Yüksek köpüklenme sıcaklığında, polimerin viskozitesi ve polimer zincirlerinin rijitliği azalmıştır. Deformasyona karşı hücre duvarlarının direnci azaldığından kırılan hücre duvarlarının sayısı artmıştır. Hücrelerin büyümesi ile hücre birleşmelerinin meydana geldiği ve dolayısıyla köpük yoğunluğunun arttığı belirtilmiştir [177, 252].

Goel [251], PMMA polimerini kullanarak doyma zamanının hücre morfolojisi üzerine etkisini incelemiştir. Şekil 6.7'de görüldüğü gibi, düşük doyma zamanında, birim hacimde elde edilen hücre yoğunluğunun azaldığı belirlenmiştir. Azalan doyma zamanı ile polimer tarafından absorbe edilen köpük ajanı miktarı azalmakta ve buna bağlı olarak çekirdeklenme alanlarının sayısı da azalmaktadır. Doyma zamanının artması ile hücre boyutu önemli oranda azalmakta, hücre yoğunluğu ise artmaktadır.



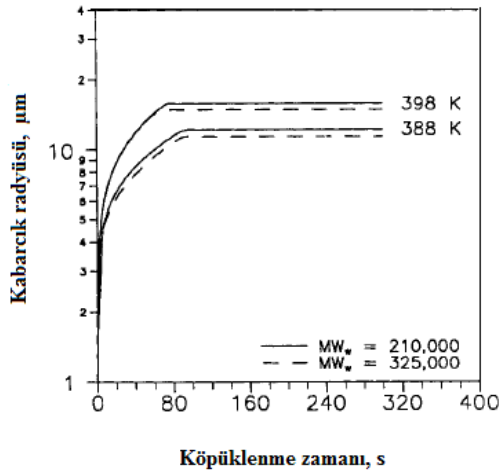
Şekil 6.7. Doyma zamanına bağlı olarak hücre morfolojisindeki değişim [251]

Köpüklenme zamanı ise hücre çekirdeklenmesi ve büyümesini etkileyen diğer bir faktördür. Köpüklenme zamanına bağlı olarak polimer köpüklerin hücre özellikleri ve morfoloji değişebilmektedir [177]. Şekil 6.2 ve 6.5'de görüldüğü gibi artan köpüklenme zamanı ile ortalama hücre boyutu artmakta, ancak belirli bir süreden sonra hücre boyutu sabit kalmaktadır. Hücre büyüme prosesi, hücre içerisine difüze olan gaz oranından etkilenmektedir. Köpüklenme zamanı arttığında, daha fazla CO₂ molekülü hücre içerisine difüze olduğundan dolayı artan köpüklenme zamanı ile birlikte hücreler daha büyük hale gelmektedir. Hücre yoğunluğu ise köpüklenme zamanının artması ile azalmaktadır. Şekil 6.8'de, 114°C sıcaklıkta, etilen glikol banyosunda, artan köpüklenme zamanına bağlı olarak PS polimer köpüğün hücre morfolojisindeki değişim verilmektedir. 20s'ye kadar hücrelerin küresel olduğu ve birbirleri ile temas etmedikleri görülmektedir. Büyüme prosesi devam ettiğinde, hücreler birbirleri ile temas etmekte ve küresel form bozulmaktadır. Hücreler, 120s sonunda final boyutuna ulaşmaktadır. 120s sonrasında, hücre şekillerinde ve boyutlarında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 6.8 c-d). Bunun sebebi ise polimerdeki gazın tükenmesi nedeniyle difüzyon prosesinin durmasıdır [250].



Şekil 6.8. Köpüklenme zamanına bağlı olarak hücre morfolojisindeki değişim: a) 30s, b) 90s, c) 120s, d) 5 dak. [250]

Yüksek moleküler ağırlıklı polimer, yüksek kabarcık yoğunluğuna sahiptir. Şekil 6.9'da görüldüğü gibi yüksek kabarcık yoğunluğuna sahip yüksek moleküler ağırlıklı reçine kullanıldığında büyüme oranı ve kabarcık radyüsü, moleküler ağırlığın artması ile hafif bir şekilde azalmaktadır. Bu durum açıkça göstermektedir ki, çekirdeklenen hücrelerin sayısı (hücre yoğunluğu), hücre büyümesini önemli oranda etkilemektedir [250].



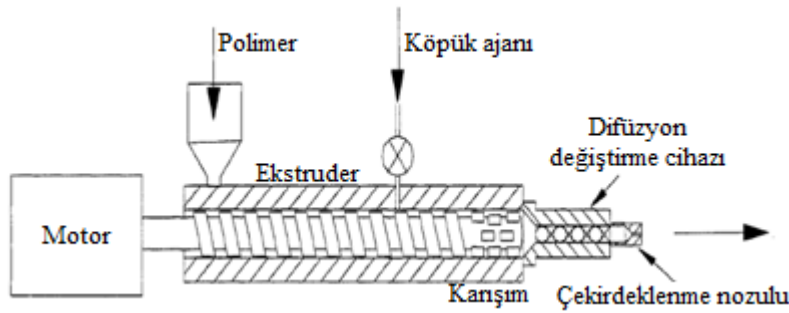
Şekil 6.9. Moleküler ağırlığın kabarcık radyüsüne etkisi [250]

6.2. Ekstrüzyon Yöntemi İle Köpük Üretimi

Batch prosesindeki uzun doyma zamanının üstesinden gelebilmek için ekstrüzyon köpük prosesi geliştirilmiştir. Sürekli ekstrüzyon köpük prosesi ile batch prosesi arasında 3 temel fark mevcuttur. Bunlar; 1) gazın doymuş miktarı yerine polimer ile karıştırılan gazın miktarının ölçülmesi, 2) doyma basıncı yerine, çekirdeklenmeyi sağlayan basınç değişimlerinin (azalımlarının) kullanılması ve 3) köpüklenme sıcaklığının genellikle ekstrüzyon kalıp sıcaklığı olarak kullanılmasıdır [37, 141].

Köpük ekstrüzyon prosesi ile köpük ürünler elde edebilmek için, geleneksel ekstrüzyon prosesinden farklı olarak sistemde bazı değişiklikler yapılmaktadır. Polimer ve köpük ajanının homojen bir şekilde solüsyon oluşturması için sisteme özel karıştırıcı ekipmanların eklenmesi ve özel kalıplarının tasarlanması gerekmektedir [141].

Sürekli ekstrüzyon köpüklenme prosesinde, kovan etrafına monte edilmiş ısıtıcı bantlardan gelen ısı ve vidanın dönmesi ile üretilen kayma ısı polimer reçineyi ergitmektedir. Polimer köpüğü oluşturmak için kimyasal köpük ajanı kullanılıyorsa, köpük ajanı ve polimer dışarıda mekanik olarak karıştırıldıktan sonra kovan içerisine alınmaktadır. Eğer, polimer köpüğü oluşturmak için fiziksel köpük ajanları kullanılıyorsa, köpük ajanı polimer ergidiği zaman enjekte edilmektedir. Vidanın dönmesi ve diğer özel karıştırma ekipmanları (statik karıştırıcı gibi) ile üretilen kayma kuvvetine bağlı olarak polimer ergiyiği ile gaz homojen olarak karışmaktadır. Hangi tür köpük ajanı kullanılırsa kullanılsın üretilen gaz, polimer/gaz karışımını oluşturmak için polimer ergiyiğinde çözünmektedir. Polimer ve köpük ajanı karışımı, köpüklenme ve şekillendirme için kalıp boyunca ekstrude edilmektedir. Kalıp çıkışındaki basınç azalımı, polimer ergiyikteki gazın çözünürlüğünün azalmasına sebep olmaktadır. Hızlı basınç azalımı nedeniyle, çözünen gaz, polimerden kabarcık formunda ayrılmaktadır. Bu aşamada polimer matraste çok sayıda çekirdek alanları oluşmakta ve hücreler çekirdeklenmektedir. Mevcut gaz tükenene kadar şekillenen çekirdekler büyümeye devam etmektedir [37, 149, 253]. Şekil 6.10'da fiziksel köpük ajanı kullanılarak köpük ürünler elde etmek için tasarlanan köpük ekstrüzyon sistemi verilmektedir.



Şekil 6.10. Sürekli ekstrüzyon köpük prosesi [88]

Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken noktalardan birisi, besleme hunisinden ekstruder kafasına kadar azalan sıcaklık profilinin uygulanmasıdır. Polimer reçinenin ergimesini tamamlaması için ise besleme hunisinden gaz enjeksiyon portuna kadar yüksek sıcaklık uygulanmalıdır. Köpük ajanı kovana enjekte edildiğinde, viskozitenin azalmasından dolayı, bu noktadan itibaren düşük kovan sıcaklığı tercih

edilmelidir. Statik karıştırıcı gibi özel karıştırıcı elementler, ekstrudere bağlanmakta ve karıştırma etkisini daha fazla geliştirmek ve ergiyik sıcaklığını kontrol etmek için kullanılmaktadır [141].

Sürekli mikrohüresel ekstrüzyon prosesinde 3 önemli adım mevcuttur. Bunlar, 1) polimer-gaz çözeltisinin oluşumu, 2) hücre çekirdeklenmesi ve 3) hücre büyümesi'dir [235]. Polimer ve gaz çözeltisinin üniform oluşumu, istenmeyen büyük boşlukların oluşumuna neden olan çözünmemiş gaz boşluklarının üretilmesini engellemektedir. Üniform çözelti, çözünürlük limitine kadar gazın enjeksiyonu ile ve/veya difüzyon artırıcı cihazlar kullanılarak gazın çözünürlüğünün tamamlanması ile elde edilebilmektedir [38, 88]. Köpük ekstrüzyon yönteminde, çekirdeklenme hızlı-basınç-azalım nozulunda meydana gelmektedir. Basıncıdaki hızlı azalma, polimer ergiyikteki gazın çözünürlüğünde hızlı azalmaya sebep olmaktadır. Bu durum termodinamik kararsızlığa neden olmakta ve milyarlarca mikrohücre çekirdeklenmektedir. Çekirdeklenen kabarcıklar, kalıp çıkışında şekillenmeleri süresince istenilen final boyutları elde edilinceye kadar büyümelerine devam etmektedirler [35, 88]. Hücre büyümesinin miktarı ise polimer-köpük ajanı sisteminin sıcaklığından, çekirdeklenmiş hücrelerin büyümesine izin verilen zamandan, sisteme uygulanan dış basınçtan, sistemdeki mevcut gazın miktarından ve polimer-gaz çözeltisinin viskoelastik özelliklerinden etkilenmektedir [32]. Final köpük yapısı ise proses şartlarına bağlı olarak belirlenmektedir [35, 88].

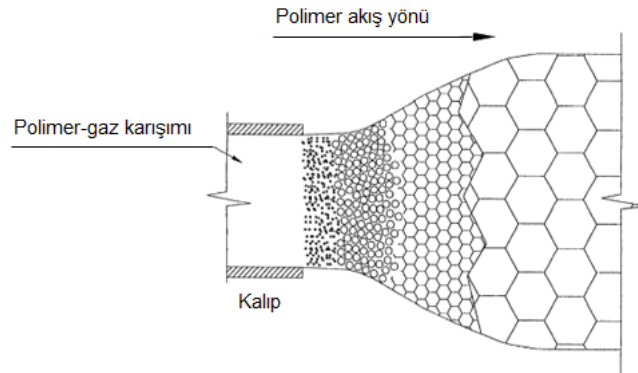
Köpük ajanının besleme hunisinde polimer malzeme ile beslenmesi veya köpük ajanının kovan içerisine enjekte edilmesine bağlı olarak farklı vida tasarımları gerekmektedir [146]. Ekstrüzyon köpüklenme yönteminde, tek vidalı ekstruder, çift vidalı ekstruder ve iki ekstruderin birbirine bağlı olduğu, her ekstruder de karıştırma ve soğutmanın bağımsız olduğu tandem ekstruderler kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan ekstrüzyon köpüklenme proseslerinin karşılaştırılması Tablo 6.1'de verilmiştir [12, 254]. Köpük ekstrüzyon yöntemi ile üretilen ürünler, termal yalıtım, paketleme, et tablaları, yumurta kartonları, fast-food tabakları gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Tablo 6.1. Ekstrüzyon köpük proseslerinin karşılaştırılması [254]

Tür	Avantaj	Dezavantaj
Uzun vidalı ekstruder L/D: 38-42	Düşük yatırım maliyeti	Dar erime/soğuma aralığı Uygun vida tasarımı Uzun vida uzunluğu
Tandem ekstruder L/D: 24-32 ve 28-30	Erime/soğuma kontrolünden bağımsız Yüksek erime sıcaklığına sahip polimer işlenebilmesi	Yüksek yatırım
Çift vidalı ekstruder L/D: 25	Kolay kontrol İyi karışım İyi ısı transferi	Sınırlı soğutma Dar erime/soğuma aralığı

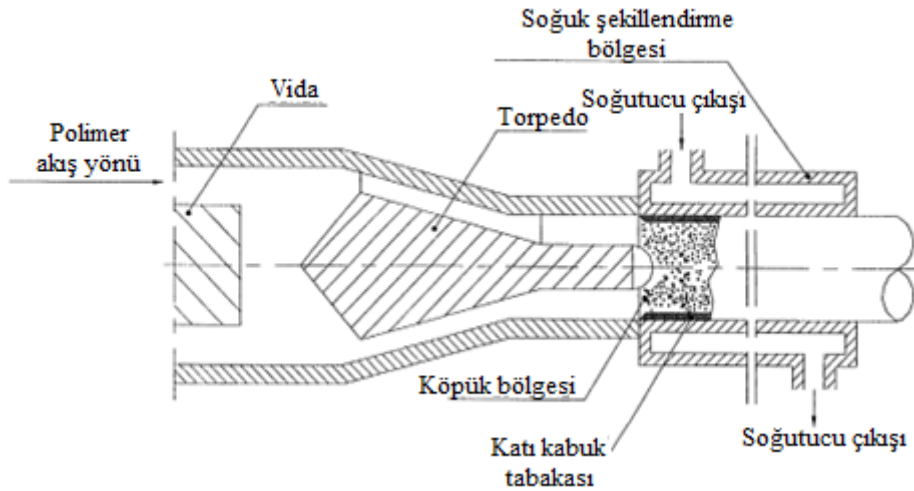
L/D: Vida uzunluğu/vida çapı

Endüstride serbest ekstrüzyon köpüklenme ve kontrollü ekstrüzyon köpüklenme olmak üzere iki farklı köpüklenme prosesi kullanılmaktadır. Serbest ekstrüzyon köpüklenme yöntemi, levha ve boru gibi geometrik olarak basit kesitli parçaların üretimi için daha uygundur. Kontrollü ekstrüzyon köpüklenme prosesi ise katı sert kabuk tabakası ile yarı bitmiş parçaların üretimi için uygundur [255]. Şekil 6.11'de gösterildiği gibi, serbest köpüklenme prosesinde, köpük numune kalıptan çıktıktan sonra herhangi bir sınırlama olmadan serbest olarak genişlemektedir. Kalıp çıkışındaki ergiyik sıcaklığı, final özelliklerinin ve genişleme oranının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Bu proses, 2-6 mm kalınlıktaki parçaların üretimi için uygundur [88, 103].

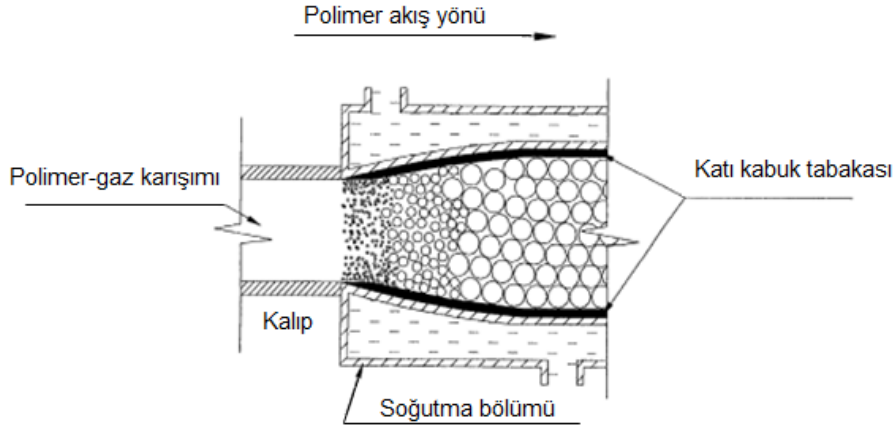


Şekil 6.11. Serbest ekstrüzyon köpüklenme prosesi [256]

Kontrollü köpüklenme prosesinin örneği ise “Celuka Prosesi”dir [103]. Bu prosesin şematik resmi Şekil 6.12’de verilmiştir. Bu proseste, polimer/gaz karışımı, “torpedo” olarak adlandırılan kısmen kapalı olan ekstruder kafasına doğru hareket ettirilmektedir. Ekstruder kafasında basınç azalımı, kabarcık çekirdeklenmesine neden olmaktadır. Köpük, ekstruder kafasından sonra yerleştirilmiş olan soğutma bölümü ile mekaniksel olarak sınırlandırılmaktadır. Soğuma sebebiyle, köpük yüzeyinde polimerin katı kabuk tabakası şekillenecektir. Köpüklenme ise köpüğün merkezinde meydana gelmektedir. Kabuk kalınlığı ise ekstrüzyon şartlarının değişimi ile kontrol edilebilmektedir. Oluşan bu kabuk tabakası ile köpük ajanının difüzyonu (gaz kaçıışı) engellenebilir. Celuka prosesinde üretilen köpüğün yoğunluğu, ekstrüzyon oranı, torpedo kesit alanı, yüzey kabuğunun kalınlığı, ergiyik sıcaklığı ve vida dönme hızı ile belirlenmektedir. Bu proses, genellikle yaklaşık 6 mm kalınlığa sahip parçaların, levhaların veya boruların üretiminde kullanılmaktadır [88, 103, 256]. Şekil 6.13’de ise, Celuka prosesi ile üretilen köpük numunelerde oluşan kabuk tabakası ve hücrelerin büyüme şekilleri verilmiştir [256].

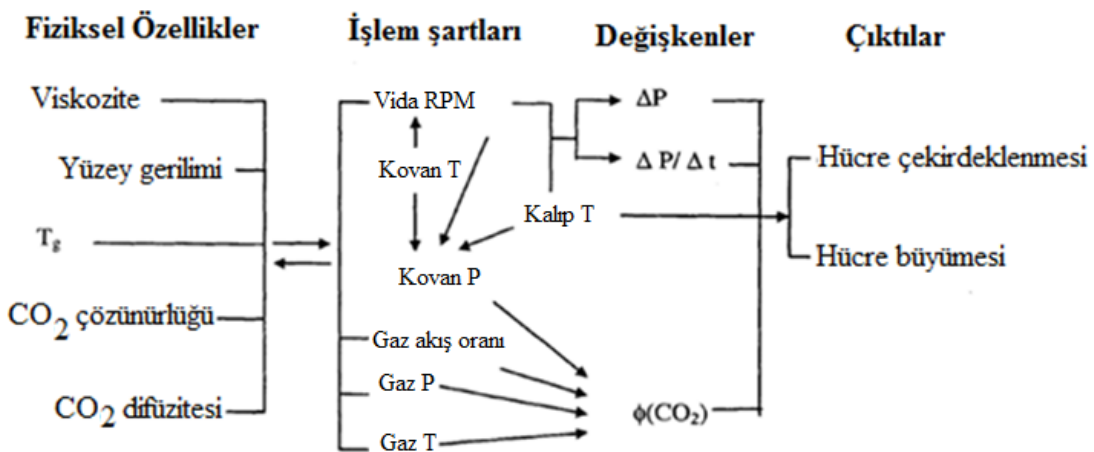


Şekil 6.12. Kontrollü ekstrüzyon köpüklenme prosesi [88]



Şekil 6.13. Celuka prosesinde kabuk tabakası ve hücre büyümesi [256]

İstenilen hücre yapısına sahip köpüklerin tasarlanması ve üretilmesi, uygun proses parametrelerinin seçimine bağlıdır. Şekil 6.14'de, sürekli ekstrüzyon köpüklenme prosesi ile ilgili en önemli parametreler verilmiştir. Bu parametreler arasında, köpüklenme sıcaklığı, basınç azalımı veya basınç azalım oranı ve köpük ajanı (CO_2 veya N_2) konsantrasyonu en önemli 3 değişkendir. Bu üç değişken, viskozite değişimini, çözünürlüğü, yüzey gerilimini, difüzyon hızını ve diğer fiziksel özellikleri belirlediği gibi hücre çekirdeklenmesi ve hücre büyümesi mekanizmalarında da önemli rol oynamaktadır [37].



Şekil 6.14. Sürekli ekstrüzyon köpük prosesinde parametreler arasındaki ilişki [37]

6.2.1. Düşük yoğunluklu mikrohüresel köpük elde etmenin yolları

Köpük ekstrüzyonda, kaliteli, üniform hücre boyutu ve hücre dağılımı elde etmek için gaz kabarcıklarının büyümesi ve oluşumunun kontrolü son derecede önemlidir. Ekstrüzyon köpük prosesinde, birçok faktör kabarcığın büyüme veya çökme mekanizmalarını etkilemektedir. Bunlar; 1) köpük ajanının tipi ve miktarı, 2) ergiyik sıcaklığı, 3) ergiyik dayanımı, 4) kalıp geometrisidir [171].

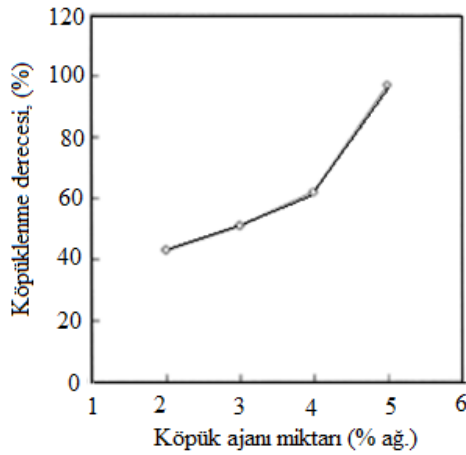
6.2.1.1. Köpük ajanının tipi ve miktarı

Ekstrude edilen köpüklerin kalitesi köpük ajanın dağılımına ve miktarına bağlıdır. Köpük ajanının üniform olmayan dağılımı, genellikle non-üniform hücre yapısı ile sonuçlanmaktadır. Bu yüzden, ekstrude edilmiş köpüklerde üniform hücre yapısı üretmek için köpük ajanının polimer matris içerisinde iyi karışıma sahip olması önemli bir aşamadır [134]. Köpük ekstrüzyon yönteminde, en çok kullanılan köpük ajanları flor-karbonlar (FCs), klor-flor-karbonlar (CFCs), hidro-klor-flor-karbonlar (HCFCs), n-pentan ve n-bütan'dır. Bu köpük ajanları, yüksek çözünürlük nedeniyle, polimer reçine içerisinde yüksek oranlarda çözünmektedirler. Örneğin, polistren içerisinde en çok kullanılan FC-114'ün çözünürlüğü, 200°C sıcaklık ve 6.89MPa basınç altında, polimer ağırlığının %20'sinden daha yukarıdadır. Bu durum, köpüklenme sisteminde oldukça düşük basınçta yüksek yoğunluk azalmasına sahip köpük ürünler üretilebileceğini göstermektedir. Bu ajanların büyük moleküler boyutları nedeniyle difüzyonları düşük olduğundan, genleşme süresince köpük ajanının kaybı daha az olmaktadır. Bu durum köpüğün önemli oranda genleşmesine izin vermekte ve sonuç olarak, final ürünü düşük yoğunluğa sahip olmaktadır. Ancak, CFC'ler, ozona zarar verdikleri için Montreal Protokolü gereği kullanımları durdurulmuştur. Diğer uzun zincirli köpük ajanları (n-pentan ve n-bütan) ise yüksek yanıcılıkları sebebiyle zararlıdır [257].

Geleneksel köpük ajanlarının çevresel zararları, köpük üretiminde inert gazların kullanımını ön plana çıkartmıştır [38]. Jacob and Dey [258]; 2.4 mm çapında çubuk kalıp kullanarak düşük yoğunluklu PS köpükleri, ekstrüzyon yöntemi ile CO₂, N₂ ve Ar gibi inert gazlar olan köpük ajanları kullanılarak üretmişlerdir. CO₂ kullanılarak

düşük yoğunluklu (50kg/m^3) ve 20 kat hacimsel genişlemeye sahip köpükler üretilmiştir. N_2 ve Ar kullanıldığında ise daha yüksek köpük yoğunluğu elde edilmiştir. Düşük yoğunluklu köpükler için, hücre boyutu $300\mu\text{m}$ civarında elde edilmiştir.

Polimer köpüklerin üretiminde kullanılan köpük ajanının miktarı da hücre morfolojisi üzerinde önemli etkiye sahiptir. Farklı tipte ve oranlarda kimyasal köpük ajanı kullanılarak ekstrüzyon köpük yöntemi ile PP polimerinin köpüklendirilmesi sonucunda, düşük köpük ajanı miktarlarında (0.2phr) köpük yapısının tamamen oluşmadığı ve kalın hücre duvarlarının oluştuğu gözlenmiştir. Köpük ajanı miktarının artması, köpük yapısını homojen hale getirmiştir. Köpük ajanı miktarının artması ile köpük yoğunluğunun azaldığı bildirilmiştir. Proses şartlarına bağlı olarak köpük yoğunluğu $0.2\text{-}0.8\text{g/cm}^3$ arasında elde edilmiştir. Köpük ürünün yoğunluğunu etkileyen diğer bir faktörün ise köpük ajanı tipi olduğu belirtilmiş ve organik köpük ajanı türünün yüksek bozunma ürünü üretmesine bağlı olarak daha etkili olduğu belirtilmiştir [35]. Köpük ajanı miktarının, köpüklenmeye olan etkisinin incelendiği bir başka çalışmada da, Şekil 6.15'de görüldüğü gibi köpük ajanı miktarının artmasıyla köpüklenme veriminin arttığı belirlenmiştir. Tek vidalı ekstruder kullanılarak üretilen PP köpüklerde, köpük ajanı miktarının artması, daha fazla gaz üretmiş ve daha fazla çekirdeklenme alanları oluşturarak gaz kabarcıklarının sayısını artırmıştır [253].



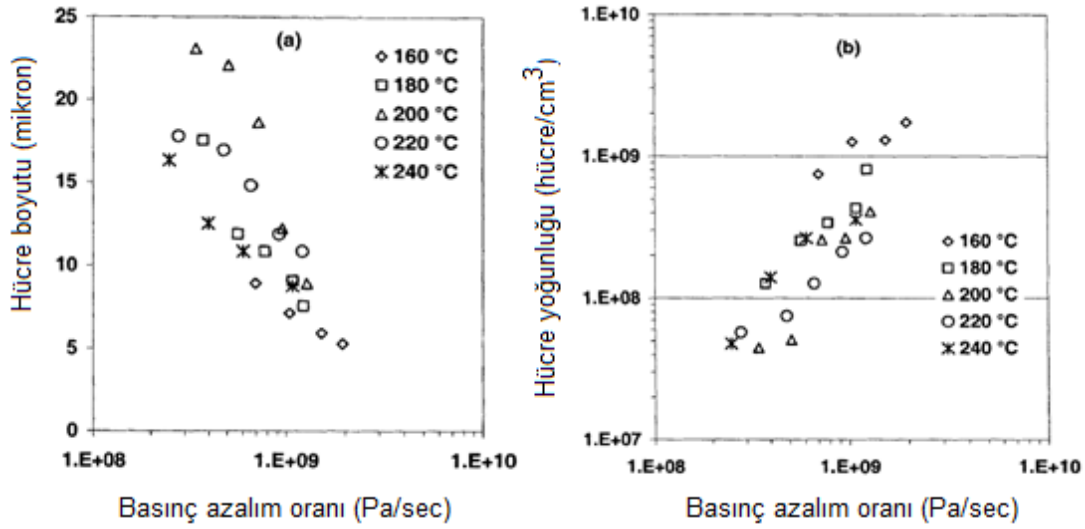
Şekil 6.15. Köpük ajanı miktarına bağlı olarak köpüklenme verimindeki değişim (Vida hızı: 50rpm, ergiyik sıcaklığı: 200°C) [253]

6.2.1.2. Hücre çekirdeklenmesinin kontrolü

Düşük yoğunluklu mikrohücre sel ekstrüzyon prosesinde en kritik aşama, ekstrude edilmiş köpüğün birim hacimdeki hücre yoğunluğunun artırılmasıdır. Polimer/gaz çözeltisinde hızlı basınç azalımı nedeniyle oluşan termodinamik kararsızlığın meydana geldiği çekirdeklenme nozulu kullanılarak çekirdeklenme oranı başarılı bir şekilde geliştirilebilmektedir. Çekirdeklenme nozulunun kullanılması kabarcıkların çekirdeklenmesine yardımcı olan polimer içerisindeki gazın çözünürlüğünün hızlı bir şekilde azalmasına sebep olmaktadır. Çekirdeklenme oranı, basınç azalımının, basınç azalım oranının ve polimer içerisinde çözünen gaz miktarının fonksiyonudur [38].

Park ve arkadaşları [259], aynı kalıp basıncına fakat farklı basınç azalım oranlarına sahip 3 farklı kalıp kullanılarak, CO₂ ile HIPS'in köpük prosesinde, hücre çekirdeklenmesi üzerine basınç azalım oranının etkilerini incelemiştir. Basınç azalım oranının, termodinamik kararsızlığa neden olarak hücre çekirdeklenmesini önemli oranda etkilediğini belirtmişlerdir. Farklı basınç azalım oranları, farklı termodinamik kararsızlık değerlerine neden olmuş ve buna bağlı olarak farklı hücre yoğunlukları elde edilmiştir. En yüksek termodinamik kararsızlık, basınç azalımı en hızlı olduğunda meydana gelmiş ve yüksek hücre yoğunluğu elde edilmiştir.

Han [37]; PS-CO₂ sisteminde, basınç azalım oranına bağlı olarak hücre çapı ve hücre yoğunluğundaki değişimleri incelemiştir. Kalıptaki basınç azalımını artırmak için, ya vida dönme hızı artırılmış ya da kalıp sıcaklığı azaltılmıştır. Basınç azalım oranının artırılmasıyla hücre boyutu azalırken hücre yoğunluğu artmıştır (Şekil 6.16). Kalıp sıcaklığı 160°C, kalıba doğru basınç azalımı 16MPa'dan daha büyük ve basınç azalım oranı 10⁹Pa/sec olduğunda, hücre boyutu 10 mikronun altında ve köpük yoğunluğu ise 10⁹cells/cm³'den daha yüksek bulunmuştur. Hücrelerin çekirdeklenmesi, kalıp sonundaki basınç azalımından ve oranından etkilenmiştir. Köpük ekstrüzyon süresince yüksek proses basıncı, hücre çapının azalmasına ve birim hacimdeki hücre sayısının artmasına sebep olmuştur [260].



Şekil 6.16. Basınç azalım oranına bağlı olarak farklı köpüklenme sıcaklıklarında hücre boyutu ve hücre yoğunluğundaki değişim [37]

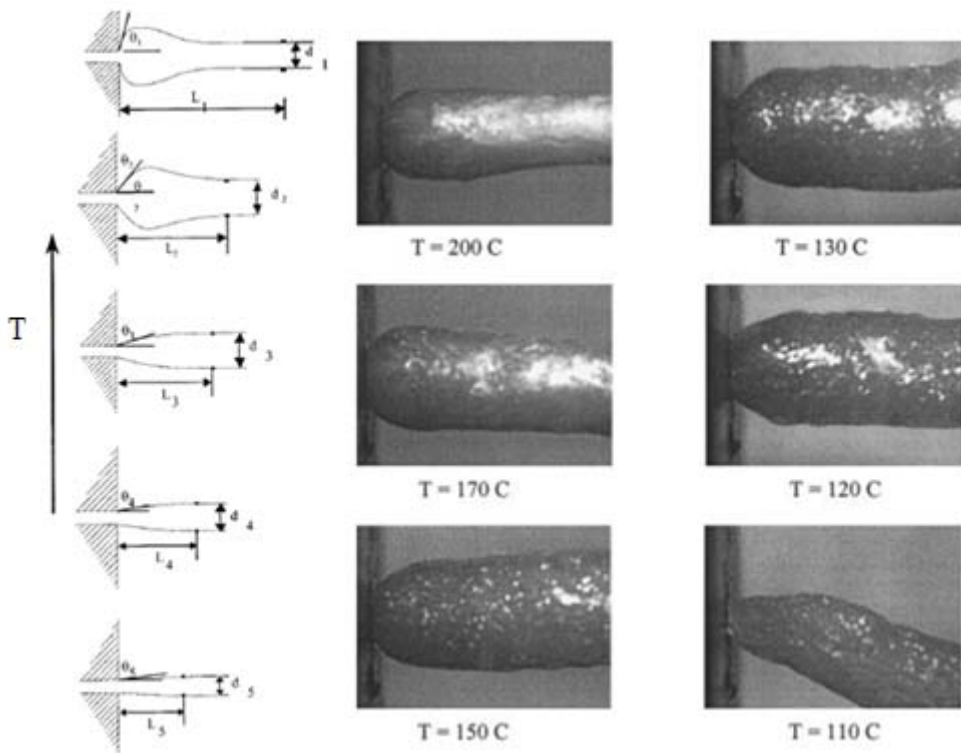
6.2.1.3. Ergiyik (köpük) sıcaklığı

Ergiyik sıcaklığı, hem ergiyik viskozitesini hem de köpük ajanının termal olarak bozunması sonucu açığa çıkan gazın miktarını etkilediği için ekstrüzyon köpüklenme prosesinde en önemli değişkenlerden birisidir.

Ergiyik sıcaklığı çok düşük olduğunda, ergiyik viskozitesi artmakta ve polimer ile köpük ajanının tam olarak karışımı ve dağılımı zorlaşmaktadır. Aynı zamanda, düşük ergiyik sıcaklığında ergiyiğin yüksek rijitliği, başlangıçtaki hücre büyüme oranını yavaşlatmakta ve ergiyiğin çok hızlı kristallenmesi sonucu köpük prosesi süresince hücre büyümesini durdurmaktadır. Bu durum ise genleşme oranının yeteri kadar yüksek olmasını engellemektedir. Eğer, ergiyik sıcaklığı çok yüksek ise polimer kalıptan çıkmadan önce gaz yüklü ergiyiğin kararlı hale gelmesi için sıcaklık azaltılmalıdır. Çözünmüş köpük ajanı içeren polimer ergiyik kalıba gönderilmeden önce soğutma cihazları kullanılarak düşük sıcaklıklar elde edilebilmekte ve ergiyik üniform bir şekilde soğutulabilmektedir. Soğutma işlemi hem sistem içerisine hem de sistem dışarısına yerleştirilen cihazlar vasıtasıyla kontrol altına alınabilmektedir. Sistem içerisindeki soğutma işlemi homojenleştirici statik mikserden oluşan ısı

değiştiricileri kullanılarak yapılabilirken sistem dışındaki soğutma işlemleri yüksek basınçlı gaz veya soğuk su kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir [36].

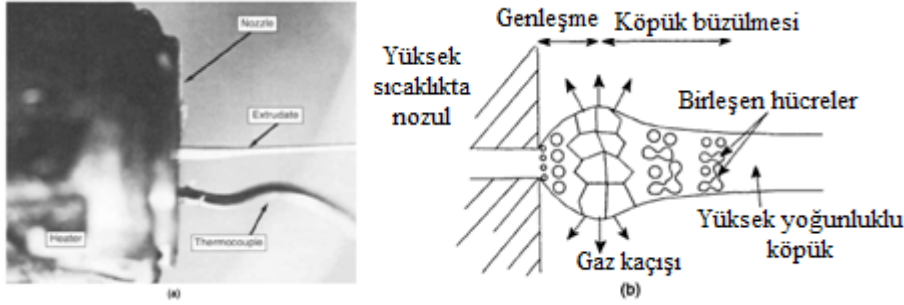
Şekil 6.17'de köpüklenme sıcaklığına bağlı olarak kalıp çıkışındaki köpük morfolojisi verilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda, köpüğün kesiti aniden genişmekte ve daha yüksek başlangıç açısına (θ) sahip olmaktadır. Bu açı, proses sıcaklığının azalması ile azalmaktadır. Optimum proses sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda ise köpüklenme engellenmekte ve (θ) aşırı derecede azalmaktadır [261].



Şekil 6.17. Köpüklenme sıcaklığına bağlı olarak köpük morfolojisi [261]

Düşük yoğunluklu mikrohücreli köpüklerin üretiminde meydana gelen ve köpükte düşük genişleme oranı ile sonuçlanan hücre çökmesi (büzülmesi) engellenmelidir. Bu durum, polimer ergiyik yüksek sıcaklıkta iken köpük ajanının (CO_2 gazı) atmosfere kaçması ile meydana gelmektedir. Yüksek ergiyik sıcaklığında, hücre büyümesi adımı süresince meydana gelen gaz kaçıışı ve sonuçta köpüğün büzülmesi Şekil 6.18'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi ekstrude edilen köpük, çekirdeklenen

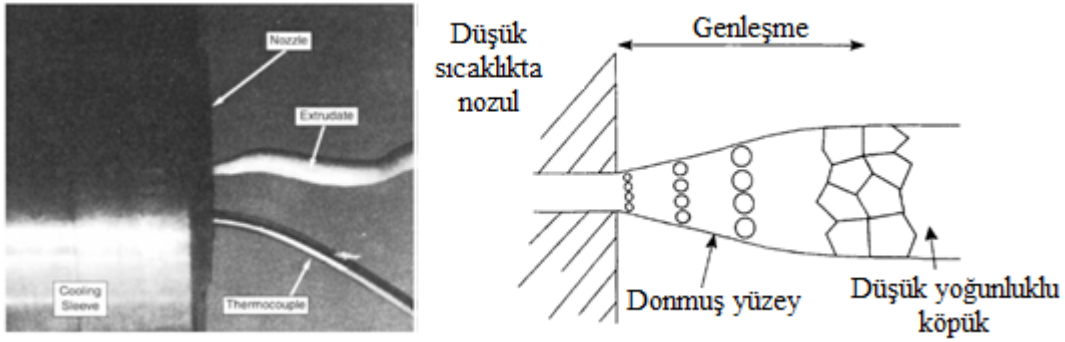
hücrelerin büyümesinin çok hızlı olması ile ilk önce genişmekte daha sonra ise büzülmeindedir. Maksimum genişleme, nozul çıkışının çok yakında meydana gelmektedir. Başlangıçta genişleyen köpüğün hücre çapı final köpüğünkenden daha büyüktür. Başlangıçta meydana gelen hacimsel genişleme oranı çok yüksektir ve bu aşamada genişleyen hücrelerin şekli ince hücre duvarları ile polyhedral (çok yüzlü)'dür.



Şekil 6.18. Gaz kaçıışı ve köpüğün büzülme mekanizması [36]

Artan sıcaklıkta köpük ajanının difüzyon oranı yükselmekte ve dolayısıyla köpükten kolaylıkla kaçmaktadır. Köpük ajanının yoğunluğu çekirdeklenen hücrelere difüze olmak yerine atmosfere difüze olma eğilimindedir. Yüksek sıcaklıkta bir hücreden diğer hücreye gaz difüzyon oranı da çok yüksektir. Ancak, hücrelere difüze olan gaz da, sonunda atmosfere difüze olmaktadır. Bu sebeple polimer içerisinde çözünmüş köpük ajanının yoğunluğu kaybolmaktadır. Sonuçta meydana gelen hücre çökmesi, hücre yoğunluğu ve genişlemenin çok düşük olmasına sebep olmaktadır [36, 38, 257, 261]. Yüksek hacimsel genişleme oranı elde etmek için gaz kaçıışı mutlaka engellenmelidir [36].

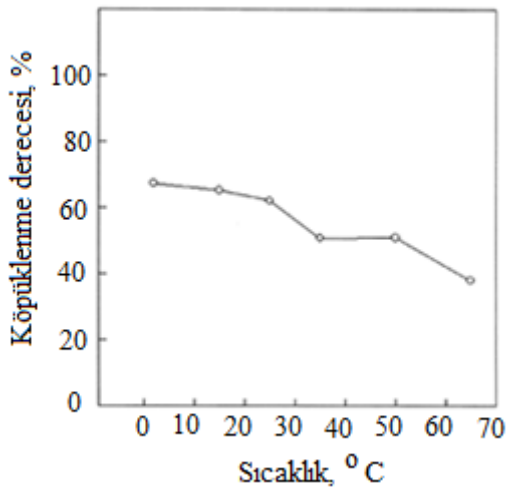
Ergiyik sıcaklığının azaltılması ile gaz difüzyon oranı azaltılabilmekte ve donmuş kabuk tabakası [101] gazın kaçışını engelleyebilmektedir. Böylelikle, kabarcık büyümesi yavaşlamakta ve genişleme, Şekil 6.19'da görüldüğü gibi nozul çıkışından uzakta elde edilebilmektedir. Bu sayede, köpükte genişleme sonrası büzülme görülmeyecektir [36].



Şekil 6.19. Düşük sıcaklıkta köpüğün genişleme mekanizması [38, 101]

Ekstrüzyon köpük prosesinde hücre büyümesi süresince, hücreler çok yüksek oranda genişledikleri zaman, bitişik hücrelerin birleşme eğilimi vardır (Bkz. Şekil 6.18). Genleşme meydana geldiğinde, hücre duvarları bitişik hücreleri bölerek hücreleri ince hale getirmekte ve bu hücreler kırılarak birbirine bağlanmaktadır. Hücre birleşmesi nedeniyle hücrelerin yüzey alanı azalacağından toplam serbest enerji azalacaktır. Hücrelerin şekillenmesi süresince oluşan kayma alanı çekirdeklenen kabarcıkları uzatma eğilimindedir ve bu durum hücre birleşmesini daha da hızlandırmaktadır [127]. Hücre birleşmesini önlemek için yazarlar tarafından çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Behraves ve Park [262] ergiyik sıcaklığının azaltılması ile polimerin ergiyik dayanımı artırılarak hücre birleşmesinin önlenebileceğini belirtmişlerdir. Ergiyik dayanımını artırmak için plastik/gaz çözeltisi homojen olarak soğutularak hücre birleşmesi engellenmiştir. Gaz kaçışı ise köpüğün yüzeyi soğutularak oluşturulan katı kabuk tabakası ile kontrol edilmiştir. Bu metot ile üretilen PS köpük ürünlerde 40 kat genişleme ve 5×10^9 hücre/cm³ hücre yoğunluğu elde edilmiştir [257].

Tüm hacim boyunca hücre birleşmesini engellemek ve yüksek hücre yoğunluğu elde etmek için polimer ergiyiğin üniform soğutulması gerekmektedir [101]. Şekil 6.20'de soğutma suyu sıcaklığına bağlı olarak PP köpüklerde köpüklenme derecesinin değişimi gösterilmektedir. Soğutma suyu sıcaklığının artmasıyla köpüklenme verimi azalmıştır. Extrude edilmiş köpüğün yüzeyinde etkili olan soğuma nedeniyle gaz kabarcıkların köpük yüzeyinden dışarı çıkması engellenerek, köpüklenme derecesinin artmasında soğuma suyunun düşük sıcaklığı önemli rol oynamıştır [253].

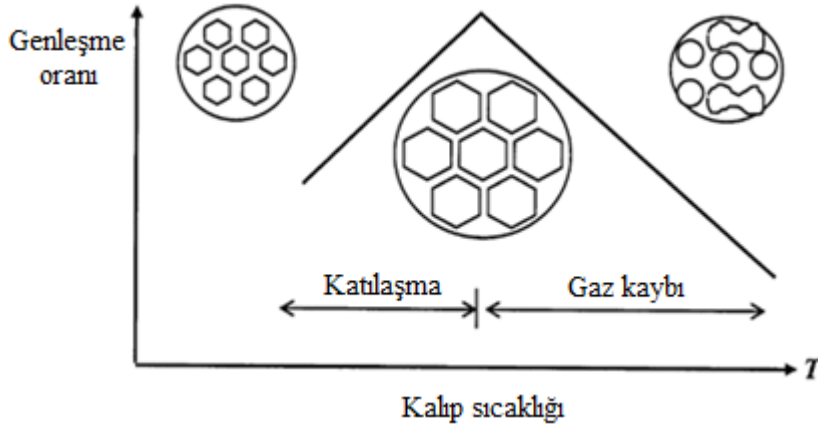


Şekil 6.20. Soğutma suyu sıcaklığına bağlı olarak ekstrude PP'nin köpüklenme verimi (Vida hızı: 50rpm, Ergiyik sıcaklığı: 200°C) [253]

Ekstrüzyon köpük yönteminde, kalıp çıkışında hücre birleşmelerini önlemek için ergiyik sıcaklığının yanında kalıp sıcaklığının da dikkate alınması gerekliliği geniş bir şekilde araştırılmıştır [37]. Köpüklenme prosesinde özellikle kalıp sıcaklığının kontrol edilmesi oldukça önemlidir. Bunun sebebi, köpük ajanı kaybının kalıp sıcaklığı ile ilişkili olmasından kaynaklanmaktadır. Kalıp sıcaklığının yüksek olması genleşme süresince köpük ajanının sıcak kabuk tabakasından kaçışını etkilemektedir [38]. Köpükten gaz kaçışını engellemek için, kalıp sıcaklığının azaltılması ve köpük kabuğunun soğutulması gerekmektedir [36, 38]. Ancak, kalıp sıcaklığı aşırı derece düşük olmamalıdır. Ergiyik dayanımı çok yüksek olursa, kabarcıkların büyüme oranı engellenebilir. Aynı zamanda, çok düşük kalıp sıcaklığı köpüklenme prosesine zarar verebilmekte ve akıcılık zayıflayarak ergiyik kırılmaları meydana gelebilmektedir [160]. Park ve arkadaşları [38], CO₂ köpük ajanı ile yüksek darbe dayanımlı polistirenin köpük morfolojisi üzerine hem ergiyik sıcaklığı hem de kalıp sıcaklığının etkilerini incelemişlerdir. Köpüklenme sıcaklığı yüksek olduğunda (170°C), kalıp sıcaklığı ne olursa olsun hücre birleşmesi artmış ve hücre boyutu üniform olmayan hale gelmiştir. Orta köpüklenme sıcaklığı (150°C) kullanıldığında, yüksek kalıp sıcaklığında (175°C) hücre morfolojisi kısmen açık yapıda iken; orta kalıp sıcaklığında (135°C) oldukça yüksek oranda açık hücre yapısı ve düşük kalıp sıcaklığında (110°C) üniform kapalı hücre yapısı elde edilmiştir. Benzer sonuçlar YYPE/CO₂ sisteminde de elde edilmiştir. Hücre birleşmesinin, hem köpüklenme

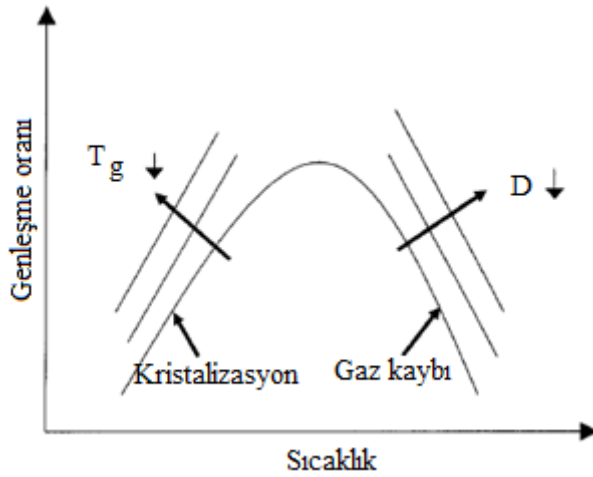
sıcaklığına hem de kalıp sıcaklığına bağlı olduğu bildirilmiştir. Hücre birleşmesini azaltmak için köpüklenme sıcaklığının yeteri kadar düşürülmesi gerektiği belirtilmiştir. Yazarlar, hücre birleşmesini azaltmak ve yüksek hücre yoğunluğunu korumak için köpüklenme sıcaklığının azaltılarak ergime dayanımının gelişeceğini tartışmışlardır.

Naguib [261] ise farklı proses şartlarında ekstrude edilmiş köpüğün genleşme olayını incelemiştir. Çalışmada, PP köpüklerin hacimsel genleşmesindeki temel mekanizmaları tanımlanmıştır. Fiziksel köpük ajanı ile ekstrude edilen köpüğün hacimsel genleşmesinin, Şekil 6.21'de gösterildiği gibi ya gaz kaybından ya da polimerin kristalizasyonundan etkilendiği belirtilmiştir. Proses sıcaklığının çok yüksek olması durumunda, polimerin katılma zamanının çok uzun olacağını ve diğer yazarların da belirttiği gibi çekirdeklenen hücrelere difüze olan gazın köpükten kaçabileceğini belirtmiştir. Naguib [261], yarı kristalin polimerlerde, genleşme oranını etkileyen kristallenme davranışını da detaylı olarak açıklamıştır. Yarı-kristal polimerler için, soğuma süresince polimer ergiyiğin kristalizasyon momentinde katıldığını belirtmiştir. Bu yüzden, PP'nin köpüklenme prosesinde, köpük yapısının kristalizasyon sıcaklığında donacağını bildirmiştir. Polimer matriste çözünen köpük ajanı, çekirdeklenen hücrelere tamamıyla difüze olmadan önce kristalizasyon (veya katılma) meydana gelirse köpüğün tamamen genleşmeyeceğini belirtmiştir. Bu yüzden, PP köpüklerde maksimum hacimsel genleşme oranı elde etmek için kristalizasyon, çözünen gazın tamamı çekirdeklenen hücrelerden dışarıya difüze olmadan önce meydana gelmemelidir. Proses sıcaklığı kristallenme sıcaklığına yakın olduğunda ise ergiyik haldeki polimerin, köpüğün tamamıyla genleşmeden çok hızlı bir şekilde soğuyacağını ve sonuçta hacimsel genleşmenin azalacağını belirtmiştir [87, 261].



Şekil 6.21. Gaz kaybı ve kristalizasyona bağlı olarak hacimsel genişleme oranındaki değişim [261]

Şekil 6.21'in orta kısmı, maksimum genişleme elde etmek için optimum proses sıcaklığını göstermektedir. Proses parametrelerinin kristallenme üzerine etkisine ek olarak, katkılar ve malzeme parametreleri de kristalizasyon sıcaklığının değişmesine neden olmaktadır. Şekil 6.22'de hacimsel genişleme oranı üzerine bu parametrelerin etkileri verilmektedir [261].



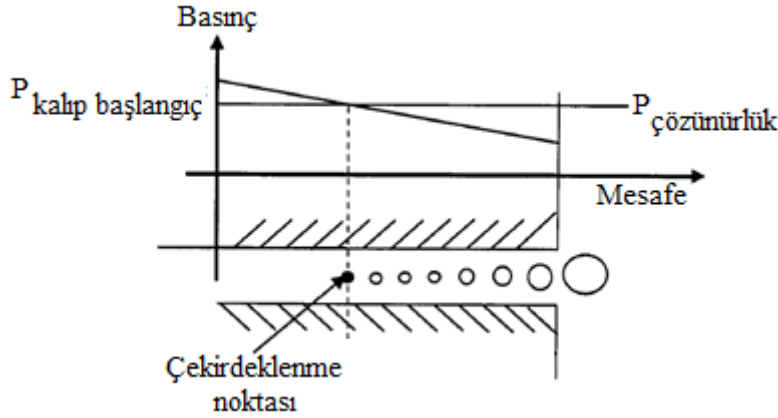
Şekil 6.22. Hacimsel genişleme oranı üzerine farklı parametrelerin etkileri (T_c : kristallenme sıcaklığı, D: Difüzyon) [261]

Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak ergiyik dayanımındaki değişim de hücre birleşmesini ve hücre çökmesini etkilemektedir. Ergiyik dayanımı, köpükte hacimsel genişleme meydana geldiğinde, hücre duvarlarının akışa karşı gösterdiği direnç olarak

tanımlanmaktadır [38]. Bir hücreden diğer hücreye difüzyon yoluyla köpükten gaz kaçıışı meydana geldiğinde, hücreleri bölen hücre duvarının sıcaklığı ve kalınlığı, gaz kaçış oranının belirlenmesinde önemlidir. Hücreler büyüdüğünde, hücre duvar kalınlığı azalmaktadır. Aynı zamanda, gazın genişmesi ve kalıp çıkışında konveksiyon yoluyla soğuma nedeniyle hücre duvarının sıcaklığı da azalmaktadır. Eğer hücre büyümesi çok hızlı ise ince hücre duvarları meydana gelmekte ve hücre duvarlarının sıcaklığı hala yüksekken, gaz, sıcak ince hücre duvarları sayesinde çok hızlı bir şekilde kaçmaktadır [38]. Bunun sonucunda, hücrelerin büyümesi için mevcut gazın miktarı azalmaktadır. Eğer hücreler dondurulmazsa, hücreler çökme eğilimine girmekte ve köpük büzülmesi meydana gelmektedir [32]. Gazın kaçışını engellemek için gerekli olan hücre duvarının sağlamlığı (kalınlığı), ergiyik dayanımının artırılması ile artırılabilir [36, 38, 87].

6.2.1.4 Kalıp geometrisinin önemi

Köpük ürünler için kalıp geometrisinin tasarımı final parçanın kalitesi açısından çok önemlidir. Kalıp geometrisi, köpüğün hücre yoğunluğunun, morfolojisinin ve hacimsel genişleme oranının kontrolünde önemli rol oynamaktadır [87]. Kalıp geometrisi, basınç-azalım oranını etkilediği için hücre çekirdeklenmesini etkilemektedir. Yüksek basınç azalım oranı, yüksek hücre yoğunluğu ile sonuçlanacaktır. Hücre çekirdeklenmesi meydana geldiğinde, gaz çekirdeklenen hücrelere difüze olmakta ve hücreler kalıp içerisinde büyümeye başlamaktadır. Bu durum, kaçınılmaz ve istenilmeyen hücre büyümesidir ve “premature hücre büyümesi” olarak adlandırılmaktadır. Şekil 6.23’de kalıp içerisinde premature hücre büyümesi gösterilmiştir. Eğer bu premature hücre büyüme zamanı çok uzun veya hücre büyüme oranı çok hızlı ise, hücreler kalıp çıkışında büyüyecektir. Büyük hücre boyutu, kalıp çıkışında ani genişlemeye neden olmakta ve gaz kaçışını hızlandırmaktadır. Köpük ekstrüzyonunda kullanılan uygun kalıp tasarımı ile malzemenin kalıptan çıkmadan önce premature hücre büyümesi engellemelidir [87].



Şekil 6.23. Kalıp içerisinde premature hücre büyümesi [87]

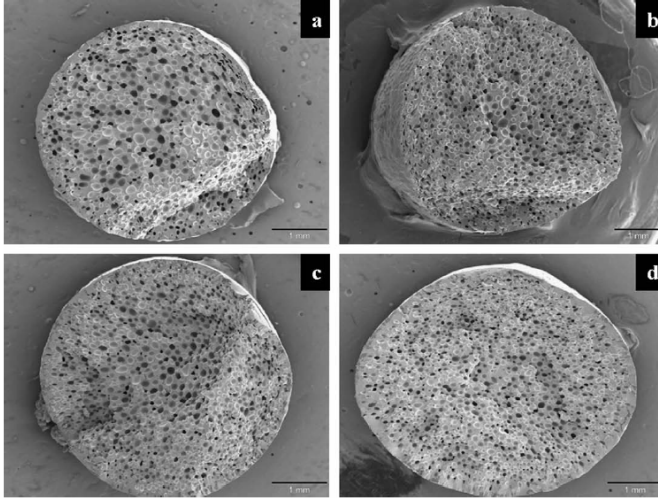
Xu ve arkadaşları [263], üç farklı kalıp çıkışı kullanarak üretilen ekstrude köpükler üzerinde kalıp geometrisinin hacimsel genleşme davranışına etkisini incelemişlerdir. Ekstrude PS köpüklerin genleşme oranı ve kalıp geometrisi arasında kuvvetli bir ilişki olduğunu ve kalıp geometrisinin, basınç azalım oranını, kalıp basıncını, premature hücre büyüme zamanını ve köpüğün başlangıç şeklini etkilediğini belirtmişlerdir. Yüksek basınç azalım oranı sağlayan kalıpların yüksek genleşme oranı elde etmek için daha uygun olduğunu ve premature hücre büyüme miktarının ekstrude köpüklerin genleşme oranının belirlenmesinde kritik rol oynadığını açıklamışlardır. Premature hücre büyümesinin miktarı kritik değerleri aştığında ise ekstrude köpüğün hacimsel genleşme oranının azalacağını belirtmişlerdir. Sonuç olarak, istenilen hücre yoğunluğu ve hacimsel genleşme oranı elde etmek için kalıp tasarımının düzgün bir şekilde yapılması gerektiği açıklanmıştır. Baldwin ve arkadaşları [127] ise şekillendirme kalıbında premature büyümeyi ve şekillendirme yönünde kabarcıkların gerilmesini önlemek için kalıpta yüksek basınç kullanımını önermişlerdir.

Ekstrüzyon prosesi süresince, köpük yoğunluğu ve hücresel yapı, kalıp basıncından ve kalıpta kalma zamanından da etkilenmektedir. Kalıp basıncı, her bir kabarcığın büyümesine sebep olan termodinamik kararsızlığı belirlemektedir. Artan kalıp basıncı ile kalıp şekillenmesi süresince büyümenin oranını artmaktadır. Kalıp içerisinde kalma zamanı, her bir kabarcığın genleşme zamanını belirlemektedir.

Köpük yoğunluğunun, artan kalıp basıncı ve kalma zamanı ile azalması beklenmektedir [264].

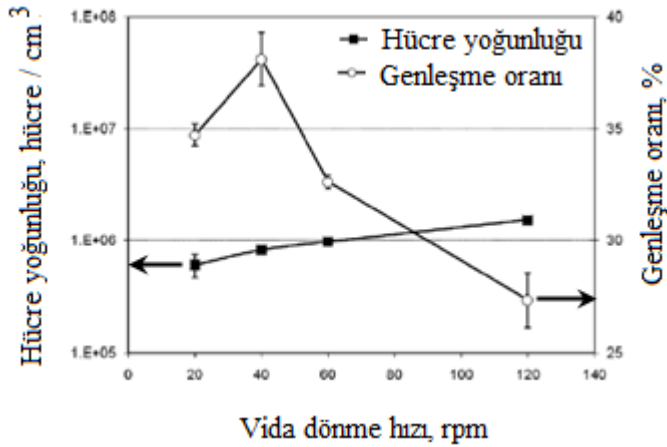
Köpük ekstrüzyon yönteminde yukarıda bahsedilenler dışında, köpüğün hücre morfolojisini ve özelliklerini etkileyen proses şartları da mevcuttur. Bunlardan bir tanesi, vidanın dönme hızıdır. Farklı dönme hızları kullanılarak elde edilen köpük hücre yapıları farklıdır. Yüksek vida hızlarında köpüklenen numunelerdeki hücrelerin daha küçük olduğu belirtilmiştir. Bunun sebebi, vida hızının artması ile yüksek kalıp basıncı elde edilmesidir. Ancak, vida hızı çok yüksek seçilirse, yüksek köpüklenme oranına sahip köpüklerin üretilmeyeceği belirtilmiştir. Bunun nedeni ise karışımın kovan içerisinde kalma zamanının çok az olması ve köpük ajanı, çapraz bağlayıcı ajan ve diğer katkıların reaksiyonlarını/bozunmalarını tamamlayacak zaman bulamamalarıdır. Bu durum, serbest kalan gazın miktarının daha az olmasına ve ergiyik dayanımının yeteri kadar yüksek olmamasına sebep olabilmektedir. Aynı zamanda, vida hızı çok yüksek olursa, kayma oranı kalıp duvarlarında ergiyik kırılmalarına sebep olabilmektedir [160].

Matuana ve arkadaşları [265], farklı vida dönme hızına bağlı olarak ekstrüzyon köpük yöntemi ile polilaktasit (PLA) polimerinin köpüklendirilmesini incelemişlerdir. Şekil 6.24'de görüldüğü gibi ekstrüzyon vida dönme hızı 20'den 60rpm'e çıkartıldığında, hücreler incelmış ve kabuk tabakası oluşmamıştır. Buna karşın, en yüksek vida dönme hızında (120rpm), hücreler daha da incelmış ve çok ince kabuk tabakası oluşmuştur. En büyük hücre boyutu, en düşük vida dönme hızında (20rpm) elde edilmiştir. Azalan vida dönme hızına bağlı olarak, polimerin kovan içerisinde kalma zamanı ve aynı zamanda köpük ajanının bozunma derecesi artmıştır. Sonuçta tamamıyla büyüyen hücreler elde edilmiştir.



Şekil 6.24. Farklı vida hızlarına bağlı olarak PLA polimerinin hücre morfolojisi, a) 20rpm, b) 40rpm, c) 60rpm, d) 120rpm [265]

Yine aynı çalışmada, vida dönme hızına bağlı olarak hücre yoğunluğu ve yoğunlukta azalma oranları incelenmiştir (Şekil 6.25). 40rpm'e kadar köpük numunelerin yoğunlukta azalma oranı artmıştır. Bu hızın üzerinde ise azalmıştır. Yoğunlukta azalma, ergiyik polimer içerisinde çözünen gaz miktarına bağlıdır. Ekstruder kovanında ergiyik polimer matris için kalma zamanı çok uzun olduğunda (düşük vida dönme hızı), üretilen gazın yoğunluğu, ya çevreye kaçmış ya da hücre birleşmesi meydana gelmiştir. Sonuçta, yoğunlukta azalma oranı azalmıştır. Orta hızda (40rpm) proses süresince üretilen gaz, kabarcık çekirdeklenmesi ve büyümesi için daha uygundur ve daha yüksek yoğunlukta azalmaya sebep olmuştur. Artan proses hızı (40rpm'in üstü), köpük ajanının bozunmasını tamamlamamasına sebep olmuştur. Sonuç olarak, gazın daha az miktarı kabarcık büyümesi için daha uygundur ve yoğunlukta azalma oranının azalmasına sebep olmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi, artan vida dönme hızı ile hücre yoğunluğu artmıştır [265].



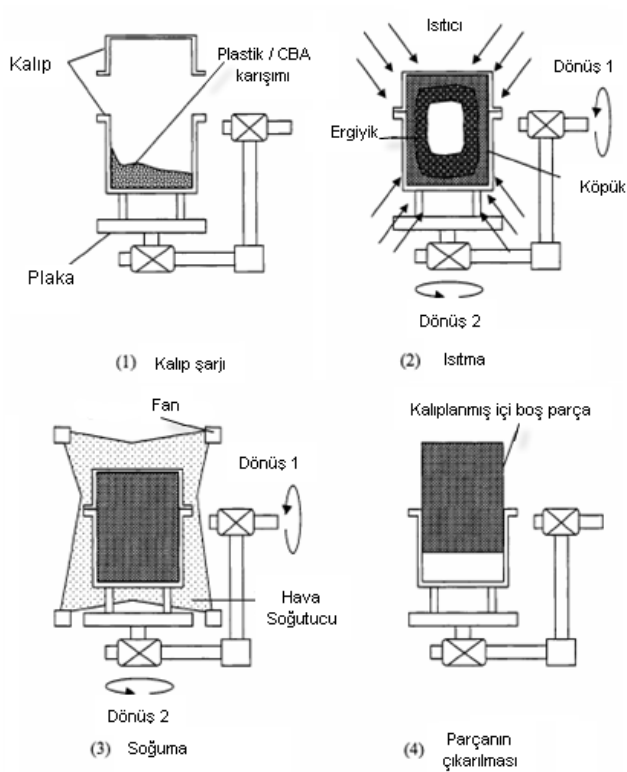
Şekil 6.25. Vida dönme hızına bağlı olarak hücre yoğunluğu ve yoğunlukta azalma oranları [265]

6.3. Döner Kalıplama Yöntemi İle Köpük Üretimi

Döner kalıplama, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama ile karşılaştırıldığında daha önemsiz bir üretim tekniği olmasına rağmen, günümüzde en hızlı gelişen polimer proseslerinden bir tanesidir. Bunun sebebi, düşük makine maliyeti, basit soğutma sistemi, daha az atık ve tek parçalı içi boş parçaların kolaylıkla üretilebilmesidir. Bu yöntemin tek dezavantajı ise, üretilen parçaların boşluklu olması sebebiyle zayıf mekaniksel özelliklere sahip olmasıdır [266]. Günümüzde ise üretilen parçaların mekaniksel özelliklerini geliştirmek için geleneksel döner kalıplama prosesi modifiye edilerek iç bölgenin (çekirdek bölgesi) köpüklendirilebildiği döner köpük kalıplama yöntemi geliştirilmiştir. Döner köpük kalıplama yönteminin temel prensibi, diğer köpük üretim yöntemlerine benzer şekilde hücre çekirdeklenmesi, hücre büyümesi ve hücre kararlılığı aşamalarını içermektedir. Ancak, döner köpük kalıplama prosesinde, köpük yapısı nedeniyle yavaşlayan ısı transferi, köpüklenmenin tamamlanması için toplam çevrim zamanının artmasına (%25'den %100'e kadar) sebep olmaktadır.

Döner köpük kalıplama prosesi, Şekil 6.26'da gösterildiği gibi döner kalıplamaya benzer şekilde 4 aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada, istenilen hacimsel genişleme için formüle edilen kimyasal köpük ajanı (KKA) ve köpüklenebilir polimer matris, boş kalıp içerisine yerleştirilmektedir. İkinci aşamada, iki eksenli dönme altında,

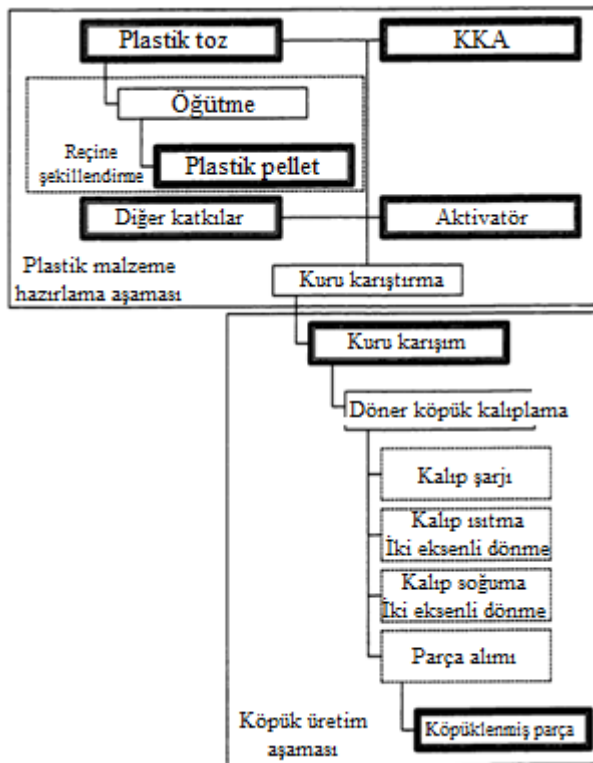
kalıp ve malzeme ısıtılır, ergimiş polimer matris ve KKA karışımı yavaş yavaş kalıp iç yüzeyine yapışır. Ergiyik karışımı, KKA'nın bozunma sıcaklığına ulaştığında, KKA'dan bozulan gaz ürünleri köpüğü oluşturmakta ve boşlukları kısmen veya tamamen doldurmaktadır. Üçüncü aşamada ise, köpüklenmiş parça katılaşıncaya kadar soğutulmaktadır. En son aşamada ise kalıp açılarak ve köpüklenmiş parça oluşturulmaktadır [267]. Döner köpük kalıplama ile elde edilen köpük yapısı, ince-hücreli yapıdır (hücre boyutu $<100\mu\text{m}$) ve hücre yoğunluğu $>10^6$ hücre/cm³'tür.



Şekil 6.26. Döner köpük kalıplama prosesinin şematik gösterimi [267]

Döner köpük prosesinde köpüklenme işlemi atmosfer basıncı altında gerçekleştirilmektedir. Polimer içerisindeki köpük ajanının çözünürlüğü basınca hassastır. Kullanılan fiziksel köpük ajanlarının gaz ürününü üretmeleri için yüksek basınç oranı gerekmektedir, bu yüzden fiziksel köpük ajanları döner köpük kalıplama yöntemi ile kullanılamamaktadır. Sadece kimyasal köpük ajanları, düşük üretim maliyeti ile birlikte döner köpük kalıplama yönteminde köpük yapısını geliştirmek için uygulanabilmektedir [170].

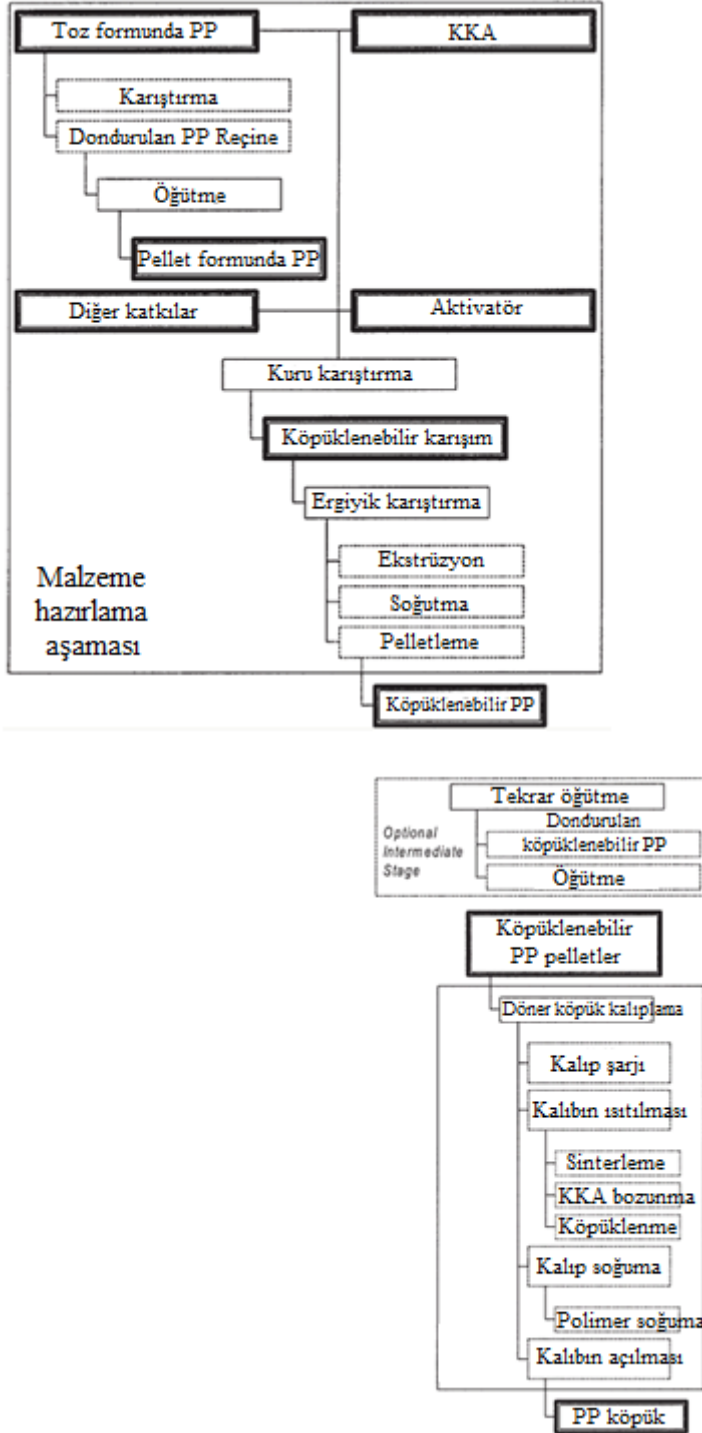
Döner köpük kalıplama yönteminde, kuru karıştırma (dry blending) ve ergiyik karıştırma (melt compounding) gibi iki farklı yöntem kullanılabilir. Şekil 6.27’de kuru karıştırma esaslı döner köpük kalıplama yönteminin aşamaları verilmiştir. Kuru karıştırma esaslı döner köpük kalıplama ve geleneksel döner kalıplama yöntemleri benzer prosesler olmasına rağmen, malzeme hazırlama prosesinde ve proses çevrim zamanında farklılıklar mevcuttur. Polimer matris, eğer kuru karıştırma esaslı döner köpük kalıplama yönteminde kullanılacaksa toz formunda olmalıdır. Elde edilen polimer tozlar, KKA ve diğer katkıları ile köpüklenebilir karışım elde etmek için iyi bir şekilde karıştırılmalıdır. Boş kalıp, bu karışım ile belirli bir miktarda yüklenir. Daha sonra kalıp ısıtılmakta ve KKA'nın bozunmasına neden olan ve tozların ergimesi için yeterli ısı elde edilinceye kadar döndürme işlemine iki eksende devam edilmektedir. Bu arada polimer köpüklenmeye başlamaktadır. Köpüklenme işlemi tamamlandıktan sonra kalıp soğutulmuş olarak açılmakta ve parça çıkartılmaktadır [145].



Şekil 6.27. Kuru karıştırma esaslı döner köpük kalıplama yöntemi ile polimer köpük üretim şeması [145]

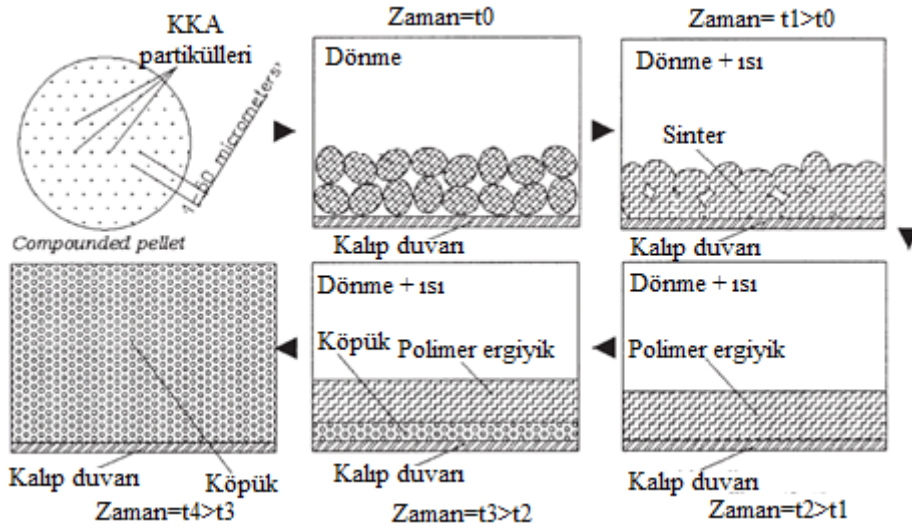
Geleneksel döner kalıplama ve kuru karıştırma esaslı döner köpük kalıplamada kullanılan malzeme toz formunda iken, ergiyik birleştirme esaslı döner köpük kalıplama yöntemi, kabuksuz parçalarının üretimi için tasarlanmakta ve sadece ön-birleştirilmiş pelletler kalıba yüklenmektedir [145]. Ergiyik karıştırma esaslı döner köpük kalıplama prosesinde, ince hücreli PP köpük üretimi için önerilen üretim aşamaları Şekil 6.28’de verilmiştir. Bu sistem, malzemenin hazırlanması ve köpük üretim aşamasını kapsayan iki adımdan oluşmaktadır. Malzeme hazırlama adımının önemi, bir sonraki aşama olan köpük üretim aşamasında kullanılmak üzere köpüklenebilir PP bileşenini hazırlamaktır. Malzeme hazırlama aşaması, öğütme, kuru karıştırma ve ergiyik karıştırma adımlarından oluşmaktadır. Öğütme adımında, PP reçine toz haline getirildikten sonra, kuru karıştırma adımında köpük ajanı ile önkarişim yapılmakta ve elde edilen PP/köpük ajanı karışımı ergiyik karıştırma adımına transfer edilmektedir. Eğer gerekli ise, kuru karıştırma adımı süresince PP tozları, genelde toz halinde uygulanan diğer katkı maddeleri (antioksidant, aktivatör vb.) ile de önkarişim yapılabilmektedir. Ergiyik karıştırma adımının temel prensibi, köpük ajanı partiküllerini PP matris içerisinde dağıtmak ve aynı zamanda köpük ajanı partiküllerini aktive olmadan (bozunmadan) tutmaktır. Elde edilen köpüklenebilir PP numune, soğuma banyosundan geçirilmekte ve daha sonra pellet formunda kesilmektedir. Pellet’te bozunmamış köpük ajanı partikülleri bulunması başarılı köpüklenme için kritik bir durumdur. Bu yüzden PP/köpük ajanı karışım pellet’lerin üretiminde, köpük ajanının bozunmasının minimize edilmesi, malzeme hazırlama aşamasını ilgilendiren önemli bir sorundur. Köpüklenebilir PP pellet’lerin, döner köpük kalıplama aşamasından önce yeniden öğütme (regrinding) aşamasında kullanılması ise isteğe bağlıdır. Prosesin son adımı ise köpük üretim aşamasından oluşmaktadır. Köpüklenebilir PP bileşimi, açık metal kalıba önceden belirlenen miktarda yerleştirildikten sonra kalıp kapatılarak sıcak fırın içine yerleştirilmekte ve döndürülmektedir. Sıcaklık nedeniyle döner kalıp, köpüklenebilir bileşen ve kalıptaki hava yavaş yavaş ısınmaya başlamaktadır. Kalıp duvarına yakın köpüklenebilir bileşen ilk önce sinterlenmeye başlamakta, sonrasında ise sinterlenme kalıp merkezine doğru genişlemektedir. Polimer içerisinde dağılan KKA bozunmakta ve kalıpta bütün malzemelerin sinterlenmesi tamamlanmaktadır. KKA’nın bozunmasıyla ergiyik içerisinde serbest kalan gazlar, PP malzemenin köpüklenmesini sağlamaktadır. Polimer köpüklenme ilk önce kalıp duvarlarında

meydana gelmekte ve sonrasında merkeze doğru yayılmaktadır. En son aşamada ise kalıp soğutulur ve köpüklenen PP ürün dışarı alınmaktadır [268, 269].



Şekil 6.28. İnce hücreli PP köpüklerin ergiyik karıştırma esaslı döner köpük kalıplama yöntemi ile üretim şeması [268, 269]

Şekil 6.29'da döner köpük kalıplama yönteminde ön-karıştırılmış köpüklenebilir PP pelletler kullanılarak ideal hücreli PP yapı elde etmek için proses adımları detaylandırılmıştır. Kalıbın doldurulması: Çevrim zamanı $t_0=0$ 'da, köpük ajanı partikülleri ve önceden belirlenen miktardaki köpüklenebilir PP pelletler, kalıp içerisine doldurulmaktadır. Kalıp kapatılır ve karışım, fırında ısıtılırken döndürülmektedir. Burada en önemli kriter, pellet içerisinde gömülü olan köpük ajanı partiküllerinin dağılımının üniform olarak elde edilmesidir. Sinterleme: Çevrim zamanı t_1 ($t_1>t_0$)'de, sıcaklık nedeniyle ilk önce kalıp duvarlarına yakın yerlerdeki pelletler kademeli olarak sinterlenmeye başlayacaktır. Daha sonra sinterlenme kalıp merkezine doğru genişlemektedir. Çevrim zamanı t_2 ($t_2 > t_1$)'de, köpük ajanı bozunmaya başlamadan önce polimer matris şekillenmektedir. Köpük ajanının Bozunması: Çevrim zamanı t_3 ($t_3>t_2$)'de, ergiyik sıcaklığı daha da artmakta ve köpük ajanının bozunma sıcaklığına ulaşmaktadır. Bu noktada, ergimiş polimer matris içerisinde dağılan köpük ajanı partikülleri bozunmaya başlayacak ve köpükleyici gaz üretilecektir. Köpüklenme: Hücre Çekirdeklenmesi: Çevrim zamanı t_3 'de, köpük ajanı partiküllerinin bozunması sonucu üretilen gazlar nedeniyle eş zamanlı olarak kabarcıklar oluşmaya başlamakta ve hücre çekirdeklenme alanları oluşmaktadır. Hücre çekirdeklenme alanlarının dağılımını, köpük ajanı partiküllerinin dağılımı takip etmektedir. Bu aşamada, ince hücreli PP köpük için köpük ajanı partiküllerinin üniform dağılması istenilmektedir. Sıcaklık kalıbın iç duvar yüzeyleri yakınlarında yüksektir ve köpüklenme ilk önce kalıp duvarlarında meydana gelmekte ve daha sonra kalıbın merkezine doğru yayılmaktadır. Hücre Büyümesi: çevrim zamanı t_4 ($t_4>t_3$)'de (hücre çekirdeklenmesinin başladığı zaman), köpük ajanının gaz üretme kabiliyeti tükenene kadar hücreler büyümeye devam etmektedir. Hücre Kararlılığı: genelde, hücre duvarlarının sağlamlığı ve hücreleri ayıran duvarlardan malzemenin akışına bağlıdır. Soğuma: Soğuma aşaması, ısıtma aşaması tamamlandıktan sonra başlamaktadır. Çünkü soğuma etkisi nedeniyle, polimer kademeli olarak hücre duvarlarından katılaşmaya başlamakta ve sonunda donarak katılaşmaktadır. Parçanın Çıkarılması: Kalıp açılarak parça çıkartılmaktadır [268, 269].



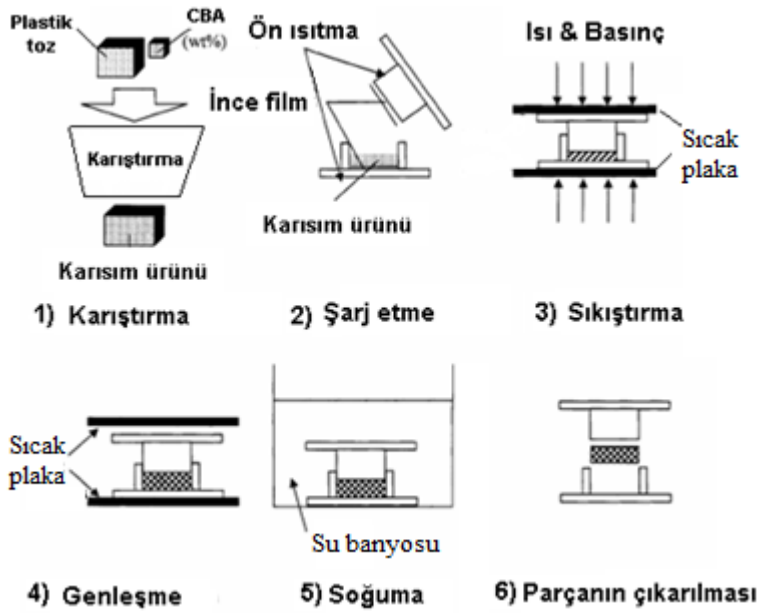
Şekil 6.29. İnce hücreli PP köpüklerin döner köpük kalıplama ile üretim şeması [268, 269]

PP'nin ergime sıcaklığı ve KKA'nın bozunma sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkı ve yüksek sıcaklıklarda PP'nin düşük ergime dayanımı, PP polimerinin köpükendirilmesindeki en büyük problemlerden bir tanesidir [268, 269].

6.4. Basınçlı Kalıplama Yöntemi İle Köpük Üretimi

Polimer köpük üretim yöntemlerinden birisi olan basınçlı köpük kalıplama yöntemi ile genellikle termoplastik esaslı köpüklerin üretimi gerçekleştirilmektedir. Şekil 6.30'da görüldüğü gibi basınçlı köpük kalıplama yöntemi, köpük ajanı ve polimer tozlarının karıştırılması, kalıba şarj edilmesi, kalıpta sıkıştırılması, genleşme, soğuma ve köpük parçanın çıkarılması aşamalarından oluşmaktadır. Birinci aşamada, karıştırıcılar vasıtasıyla polimer toz ve kimyasal köpük ajanının önceden belirlenen miktarı kuru olarak karıştırılmaktadır. İkinci aşamada, malzeme ön ısıtma işlemine tabi tutulmuş kalıp içerisine şarj edilmektedir. Bu aşamada, kalıplanmış parçanın kalıptan daha kolay çıkması için kalıp içerisine ince bir plastik film yerleştirilmektedir. Üçüncü aşamada ise, malzemenin ergimesi için ısı ve basınç uygulanarak kalıp sıkıştırılmaktadır. Plastik tozun sinterlenmesini artırmak için bir süre beklenilmektedir. Düşük bozunma sıcaklığına sahip kimyasal köpük ajanları bu aşamada bozunmaya başlamaktadır. Dördüncü aşamada kalıba uygulanan basınç

azaltılarak ve hacimsel genişlemenin sağlanması için alttaki plaka serbest bırakılmaktadır. Karışım genişlemeye başladığında üstteki kalıbı yukarı doğru itmektedir. Bu aşamada hücreler yavaş yavaş büyümeye başlamaktadır. Beşinci aşamada ise, istenilen hacimsel genişleme elde edildikten sonra, kalıp ile birlikte parça su banyosuna alınarak soğutulmaktadır. Son aşamada kalıp açılarak köpüklenen parça kalıptan alınarak ve köpüklendirilmiş ürün elde edilmiş olur [270].



Şekil 6.30. Sıkıştırma köpük kalıplama yönteminin şematik gösterimi [270]

6.5. Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi İle Köpük Üretimi

Bu yöntemde, standart enjeksiyon kalıplamanın aksine, hacimsel olarak kalıp hacmi tam doldurulmamaktadır. Bunun yerine enjekte edilen gaz-yüklü polimerin miktarı azaltılmaktadır. Genleşen polimer, kalıp hacminin dolmasına sebep olmakta ve düşük yoğunluklu yapısal köpük parçalar elde edilmektedir [41, 271, 272].

Köpük enjeksiyon kalıplama yönteminde, kimyasal ve fiziksel köpük ajanlarının kullanımına bağlı olarak enjeksiyon makinesinde ilave ekipmanlar kullanılması gereklidir. Kimyasal köpük ajanları (KKA) (endotermik, ekzotermik ve endo/ekzotermik) kullanılarak polimer köpük üretimi yapılacaksa geleneksel

enjeksiyon kalıplama makineleri kullanılabilir. Ancak, köpük ajanı olarak fiziksel köpük ajanları kullanılacaksa, köpük ajanının ergiyik polimer içerisine yüksek basınçta enjekte edilebilmesi için geleneksel enjeksiyon kalıplama makinelerine ilave sistemler eklenmesi gerekmektedir. Hangi tür köpük ajanı ilave edilirse edilsin, sonuçta köpüklenmiş merkez bölge ve yoğun dış kabuk tabakası içeren şekillenmiş parçalar (sandviç yapı) elde edilmektedir [272].

Köpük enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon köpüklenme prosesi ile karşılaştırıldığında, karmaşık geometri parçaların üretiminde avantaj sağlamaktadır [12]. Genel olarak, köpük enjeksiyon kalıplama ile artan ergiyik akış yeteneği, hızlı çevrim zamanı, model parçalarda ağırlık tasarrufu ve daha iyi ölçü kararlılığı elde edilmektedir [12, 273, 274]. Tutma ve paketleme zamanının eliminasyonu sebebiyle çevrim zamanı ortalama %80 ve aynı zamanda soğuma zamanı da yaklaşık %25 oranında azalmaktadır [275].

Köpük enjeksiyon kalıplama prosesi, geleneksel enjeksiyon kalıplamaya göre bağımsız olmayan fakat birbirleri ile ilişkili daha fazla parametre içermekte ve bu parametrelerin sayısı ergiyik içerisine köpük ajanı eklendiğinde daha da artmaktadır. Bu yüzden, uygun proses şartlarını belirlemek daha karışık ve daha önemli hale gelmektedir. Gaz-polimer karışımının özellikleri, basınç azalım oranını belirleyen kalıptaki kısıtlamalar, hücre çekirdeklenmesi, köpüğün genişmesi ve kararlılığı gibi bazı parametreler enjeksiyon köpük kalıplama yönteminde dikkate alınması gerekmektedir [272].

Genel olarak, köpük enjeksiyon kalıplı parçalar, yiyecek paketleme, havacılık ve otomotiv parçalarında, spor ekipmanlarında ve yalıtımda uygulama alanı bulmuştur [21]. Polimer köpükler, yüksek dayanım-ağırlık oranı ile otomotiv parçalarında, azalan ağırlık ve yüksek enerji absorbu nedeniyle spor ekipmanlarında, azalan malzeme maliyeti nedeniyle yiyecek paketleme ve yalıtımda, düşük dielektrik yalıtım nedeniyle mikroelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır [235]. Kontrol tablosu ve kapı kolları gibi birçok otomotiv ürünü yapısal köpüklerden yapılmaktadır [90]. Ayrıca, kimyasal köpük ajanı kullanılarak mobilya ve televizyon kasası gibi kalın-duvarlı köpük parçalar da üretilebilmektedir [272].

6.5.1. Yapısal köpük enjeksiyon kalıplama

Yapısal köpükler, geleneksel enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılarak üretilen polimer esaslı köpüklerdir. Kimyasal köpük ajanları (KKA) veya fiziksel köpük ajanları (FKA), proses süresince hücresel (köpük) yapıyı üretmek için sisteme ilave edilmektedir [90].

Yapısal köpük enjeksiyon kalıplama teknolojisi bazı dezavantajlara ve sınırlamalara sahiptir. Düşük hücre yoğunluğu, üniform olmayan hücre yapısı, uzun soğuma zamanı ve zayıf yüzey kalitesi, yapısal köpük enjeksiyon kalıplamanın en önemli problemleri arasında yer almaktadır. Genellikle, yapısal köpük parçalar, 10^3 hücre/cm³'ten düşük hücre yoğunluğuna ve 1mm'den daha büyük hücre boyutlarına sahiptir. Çekirdek bölgesinde daha düşük hücre yoğunluğu ve homojen olmayan köpük yapısı ise mekaniksel özellikleri kötüleştirmektedir [90, 276].

Geleneksel enjeksiyon kalıplama prosesi ile elde edilemeyen parçaları üretmek veya problemleri çözmek için birçok enjeksiyon kalıplama prosesi geliştirilmiştir. Bunlar 5 grupta toplanabilir: düşük basınç köpük kalıplama, yüksek basınç köpük kalıplama, co-enjeksiyon köpük kalıplama, gaz karşı-basınç köpük kalıplama ve mikrohücrel enjeksiyon köpük kalıplamadır.

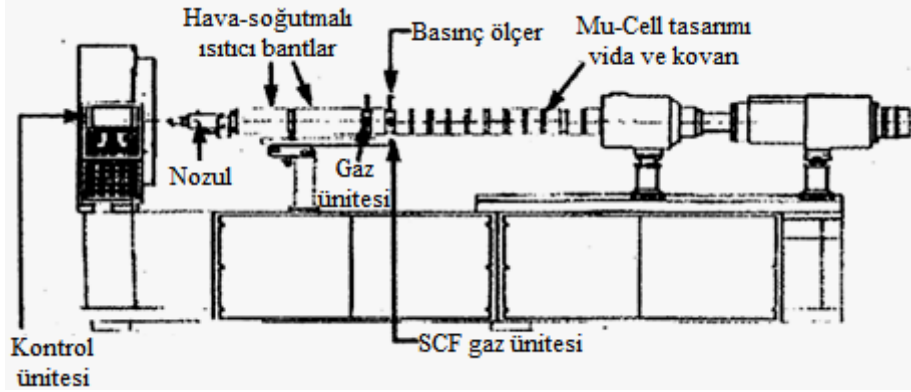
6.5.2. Mikrohücrel enjeksiyon kalıplama

Mikrohücrel enjeksiyon kalıplama yöntemi ile köpük üretiminde köpük ajanı olarak kullanılan gazların veya uçucu gaza dönüşebilen sıvıların sisteme ilave edilebilmeleri için özel ekipmanların eklenmesi gerekmektedir. Bu yöntemle, 0.1-10µm çapında hücre boyutu ve 10^9 - 10^{15} hücre/cm³ arasında hücre yoğunluğu elde edilebilmektedir [21, 37, 90, 239, 274].

Yapısal köpük ürünler ile karşılaştırıldığında, mikrohücrel plastikler daha üstün özelliklere sahiptir. Oluşturulan mikrohücrelerin daha önceden mevcut olan çatlaklardan küçük olması, keskin olmayan çatlak tipi ile çatlak yayılımını önleyerek

tokluğu önemli oranda artırmaktadır [277]. Mikrohücresele parçalar, köpüksüz durumlarına göre 5 kat daha fazla darbe dayanımına sahiptir [48, 277]. Yorulma ömrü ise katı parçalarına göre 14 kat daha fazladır [21, 29, 37, 239, 277]. Gazın polimer molekülleri arasındaki boşlukları doldurmasından dolayı polimer ergiyiğin viskozitesi ve camsı geçiş sıcaklığı azalmaktadır [277]. Tutma ve paketleme aşamalarının elimine edilmesi sebebiyle, çevrim zamanı kısaltmakta ve viskozitenin azalması nedeniyle, sıkıştırma tonajı %50'ye kadar azaltılabilmektedir [90]. Mikrohücresele prosesin diğer bir avantajı da %10-30 arasında malzeme tasarrufu sağlamasıdır [165, 275]. Tipik enjeksiyon kalıplama uygulamalarında, 1.0 ile 3.0mm arasında kalınlığa sahip parçalarda, ağırlık azalımı %10 ile %20 arasında elde edilmektedir. Daha kalın uygulamalarda ise ağırlık azalımı %60'lara kadar çıkmaktadır [89]. Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise kalıp yüzeyinde kabarcıkların kayması nedeni ile kalıplanmış parçaların yüzey kalitesinin bozulmasıdır [41, 275].

Mikrohücresele enjeksiyon köpük kalıplama yöntemi Trexel Inc. MA tarafından "MuCell" mikrohücresele köpük kalıplama teknolojisi olarak geliştirilmiştir [278]. MuCell teknolojisinin şematik resmi Şekil 6.31'de verilmiştir. Bu yöntem, köpüklenme prosesinin ve hücresele yapının kontrolünde avantajlar sağlamaktadır. Bu proseste, plastikleşmenin ve gaz karışımli tek fazlı çözeltinin meydana geldiği kovan içerisine köpük ajanı enjekte edilmektedir. Yüksek basınçta köpük ajanı ile polimer doymuş hale getirilmektedir (köpük ajanı polimer içerisinde çözelti haline getirilir). Elde edilen tek fazlı çözelti kalıp içerisine enjekte edilmekte, çözünen gaz genişerek üniform mikrohücresele köpük yapısını oluşturmaktadır [24, 165, 277, 278]. Geleneksel köpük kalıplamaya göre, bu yöntemde iki önemli değişken mevcuttur. Bunlar; 1) plastikleştirme aşaması süresince kovan içerisindeki tek fazlı polimer-gaz çözeltisinin oluşturulması ve korunması, 2) çok sayıda küçük hücrelerin oluşması için kalıplama fazı süresince sıcaklık ve basınçtaki değişimin ve parça boyunca üniform mikrohücrelerin kontrol edilmesidir [279].



Şekil 6.31. Trexel tarafından geliştirilen MuCell mikrohücresele enjeksiyon kalıplama prosesi [278]

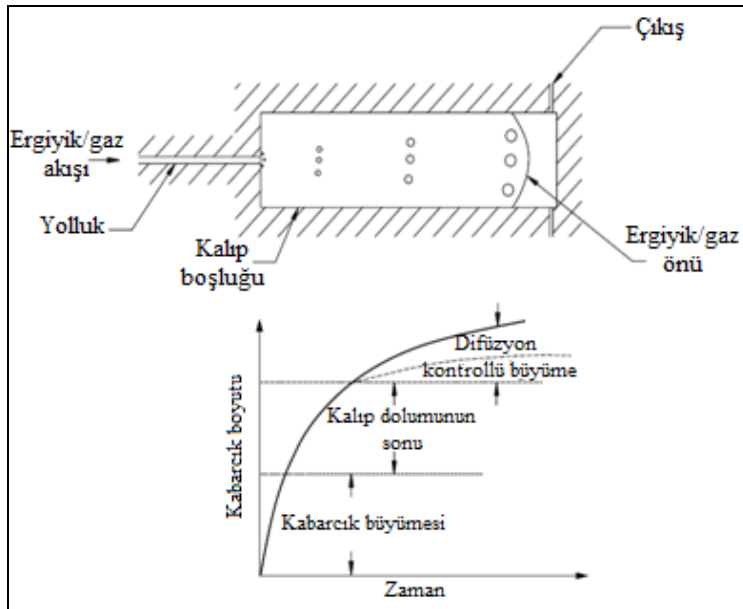
Mikrohücresele enjeksiyon yönteminde, polimer-gaz çözeltisindeki termodinamik kararsızlık, hızlı basınç azalımı nedeniyle (basınç faz ayrımına neden olur) kalıp içerisinde meydana gelmekte ve çözeltinin çözünürlüğünün azalması nedeniyle çok sayıda çekirdek alanları oluşmaktadır. Bu aşamayı çekirdeklenen hücrelere gazın difüzyonu takip etmekte ve hücre büyümesi meydana gelmektedir. Köpük ajanı türüne bakılmaksızın köpüklenme prosesi ise üç aşamada meydana gelmektedir: polimer-gaz çözeltisinin oluşumu, hücre çekirdeklenmesi ve hücre büyümesidir [280]. Çekirdeklenme veya genişleyen kabarcıkların oluşumu, numunenin köpük ajanı tarafından tam olarak doyurulmasından sonra meydana gelmektedir. Kabarcık kritik boyuta ulaştığında, köpük ajanının kabarcık içerisine hızlı difüzyonu ile hücreler büyümelerine devam etmektedirler. Bu büyüme kabarcık kararlı hale gelene kadar veya kırılana kadar devam edecektir [277, 278].

Köpüklenme prosesinin aşamaları detaylı olarak aşağıda verilmiştir [180, 279]:

1. Gazın bozulması: Süperkritik akışkan (skCF) (CO_2 veya N_2), yüksek basınç altında tek fazlı solüsyon oluşturmak için kovan içerisine enjekte edilmektedir.
2. Çekirdeklenme: Geleneksel köpüklenme prosesine göre oldukça çok sayıda çekirdeklenme alanlarının oluştuğu ve hücrelerin büyüdüğü aşamadır. Büyük ve hızlı basınç azalımı, çok sayıda üniform çekirdeklenme alanları oluşturmak için gerekmektedir.
3. Hücre büyümesi: Hücreler, kabarcık içerisine gazın difüzyonu ile genişmekte, basınç ve sıcaklık ile hücre büyümesi kontrol edilebilmektedir.
4. Şekillenme: Kalıp içerisine ergiyik enjekte edilmektedir.

6.5.3. Kalıp dolumu süresince gaz kabarcığının büyümesi

Kalıp dolumu süresince kabarcık dinamiğinin tanımlanması oldukça zordur. Bu zorluk, akış geometrisinin zorluğu, birden fazla büyüyen kabarcığın etkileşimi (farklı boyuttaki iki veya daha fazla kabarcığın birleşerek büyük kabarcık oluşturması), büyüyen kabarcıkların küresel olmayışı ve ergiyik polimerin reolojik özelliklerinin karmaşık olmasından kaynaklanmaktadır [281]. Şekil 6.32, izotermal şartlar altında (kalıp sıcaklığı ve enjekte edilen ergiyik sıcaklığı aynıdır), kalıp dolum aşaması süresince gaz yüklü ergiyik polimerden kabarcık büyümesini tanımlamaktadır. Şekilde görüldüğü gibi zamana bağlı olarak kalıp dolumu süresince kabarcıkların büyümesinde, ergiyik (dış) basıncında ani azalma ve polimer ergiyikten gazın difüzyonu olmak üzere iki farklı mekanizma mevcuttur. Kabarcık büyümesinin ilk aşamalarında küresel olmayan şekilleri ile kabarcıklar hızlı bir şekilde büyümektedir. Kalıp dolumunun sonlarına doğru ise kabarcıkların büyüme hızı yavaşlamaktadır. Hücrelerin çekirdeklenmesinden sonra, polimer içerisindeki fazla gazın difüzyonu nedeniyle kabarcıkların büyümesi difüzyon kontrollüdür [282].

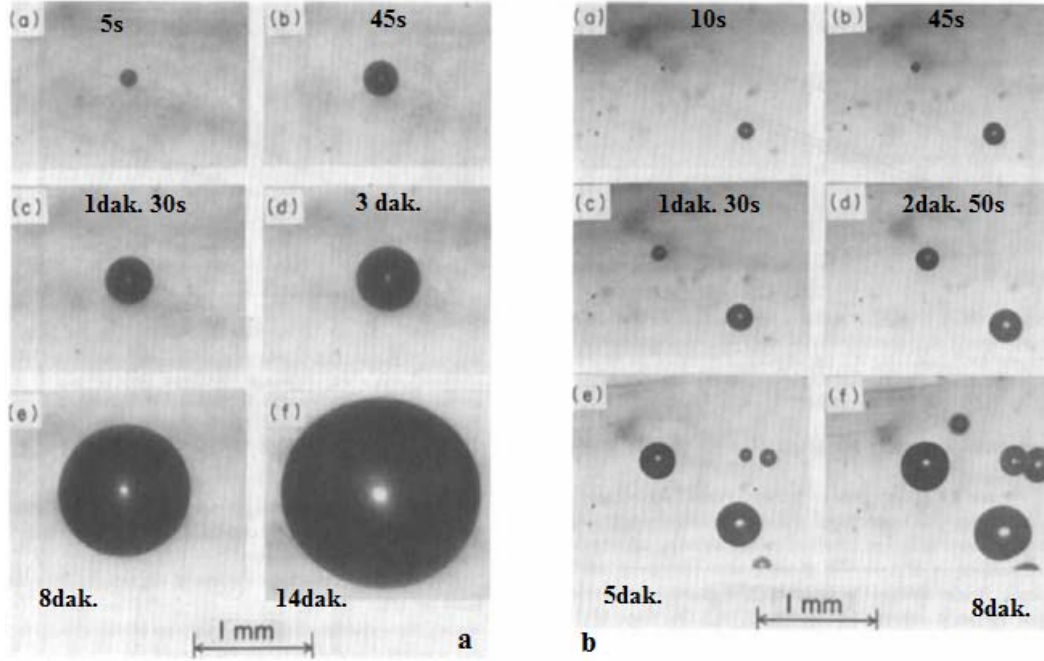


Şekil 6.32. İzotermal şartlar altında kalıp dolum aşaması süresince kabarcık büyümesi [86, 282]

Birçok araştırmacı teorik ve deneysel olarak kabarcık büyümesini çalışmıştır. Tek bir kabarcığın büyüme modelini oluşturan ilk modeller, büyüme için mevcut gazın sonsuz miktarı ile sonsuz sıvıda çevrili olan tek bir kabarcığın büyümesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu modeller, kabarcık büyüme olayında farklı bakış açıları getirirse de, çok sayıda kabarcığın büyümesini içeren köpüklenme prosesi ve sınırlı miktarda gazın bulunması nedenleriyle endüstrideki uygulamalarda sınırlıdır. Bu durum ise “hücre modeli” adı verilen yeni bir modelin gelişmesini sağlamıştır [106]. Hücre modeli, 1984 yılında Amon ve Denson [283] tarafından bulunmuştur. Enjeksiyon kalıplama prosesi süresince çözünen gaz ve polimerden ayrılan bir grup gaz kabarcığının büyümesi çalışılmıştır. Bu modelde, köpük, eşit ve sabit kütleli küresel mikroskopik birim hücrelere bölünmüş ve her biri sıvı (ergiyik) ile çevrili tek bir kabarcık içermektedir. Bu yüzden, büyüme için mevcut gaz sınırlıdır. Hücre modelinde final radyüsü mevcut iken tek bir kabarcığın büyüme modellerinde ise kabarcık radyüsünün büyümesi sonsuzdur. Bununla birlikte, Amon ve Denson tarafından yapılan çalışmalarda, polimer Newtonian olarak modellenmiştir. Ancak, termoplastiklerin birçoğu enjeksiyon kalıplama esnasında viskoelastik davranış göstermektedir. Ergiyik polimerin gerilim gevşemesi oranı, kalıp dolununun başlangıç aşamalarında kabarcık büyümesi üzerine önemli bir etkiye sahiptir. Ergiyik polimer içerisinde çözünen gazlı bileşen aynı zamanda reolojik özellikleri de etkilemektedir. Kalıp dolumu süresince gaz yüklü ergiyik polimerde kabarcık büyümesini tanımlamak için kalıp boşluğuna enjekte edilen ergiyik polimerin viskoelastik davranışı mutlaka hesaba katılmalıdır [281].

Şekil 6.33-a'da ergiyik polimerde difüzyon kontrollü tek bir kabarcığın büyümesi, Şekil 6.33-b'de ise birçok kabarcığın difüzyon kontrollü olarak büyümesi gösterilmiştir. Yapılan çalışmada, kabarcık büyümesi, büyüyen kabarcıklar içerisine ergiyik polimerdeki mevcut gazın difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Görüldüğü gibi bazı kabarcıkların diğerlerine göre daha önce çekirdeklendiği, homojen olmayan kabarcık boyutu dağılımına sebep olduğu ve iki veya daha fazla kabarcığın birbiri ile temas ederek büyük kabarcıklar oluşturduğu görülmektedir. Gaz kabarcıklarının aynı zamanda çekirdeklenmemesi, ergiyik polimerde köpük ajanının üniform olarak dağılmaması ve polimerin kendisinden gelen pislik-artık veya köpük ajanının

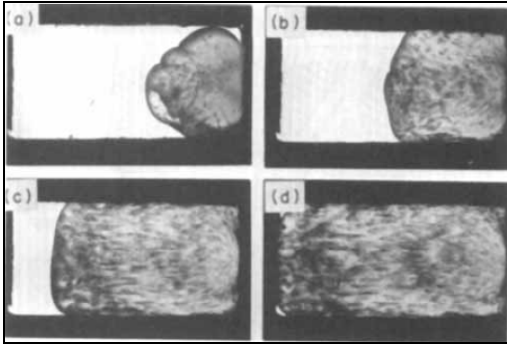
bozunması sonucu üretilen inorganik artıklardan gelen çekirdekleyici ajanların üniform olarak dağılmamasından kaynaklanmaktadır [282].



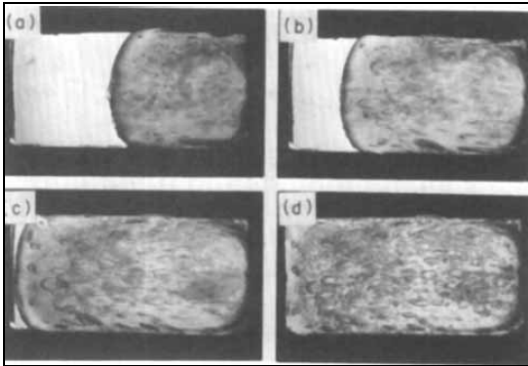
Şekil 6.33. Difüzyon kontrollü kabarcık büyümesi. a) Tek bir kabarcık büyümesi, b) birden fazla kabarcığın büyümesi [282]

Villamizar ve Han [282], hem ısıtma hem de soğutma sistemine sahip olan kalıp ile izotermal ve izotermal olmayan şartlar altında farklı kimyasal köpük ajanları ve polimer matrisleri kullanarak difüzyon kontrollü kabarcık büyümesini çalışmışlardır. PS için sodyum bikarbonat (CO_2 üretir) ve hidrazin (nitrojen üretir), YYPE için hidrazin, PC için ise 5-fenilen tetrazol (5PT) (nitrojen üretir) köpük ajanlarını kullanmışlardır. İzotermal kalıp dolumu süresince, gaz yüklü ergiyik polimerdeki gaz kabarcıklarının büyümesi ve şekillenmesi Şekil 6. 34-36'da verilmektedir. Şekil 6.34'de PS-%1 NaHCO_3 sistemi, Şekil 6.35'de YYPE-%0.2 Hidrazin sistemi, Şekil 6.36'da ise PC-5-fenilen tetrazol (5PT) sistemi için farklı kalıp dolum zamanlarında elde edilen kabarcık büyüme mekanizmaları verilmiştir. Çalışma sonucunda, kabarcıklar farklı boyutlarda elde edilmiş ve bunun iki nedeni olduğunu belirtmişlerdir. Birinci neden olarak, kalıp boşluğunda büyümeye başlayan kabarcıkların büyümeye devam etmelerini ve bu yüzden kalıp girişinden uzaktaki kabarcıkların kalıp girişine göre daha geniş olması olarak açıklamışlardır. İkincisi ise

ergiyik polimer içerisinde çözünen gaz bileşenlerinin üniform olmayan dağılımı nedeniyle, köpük ajanının daha fazla bulunduğu bölümlerde gaz kabarcıklarının daha yoğun çekirdeklenmesi olarak açıklamışlardır. Kabarcıkların şekli küresel formda elde edilememiştir.



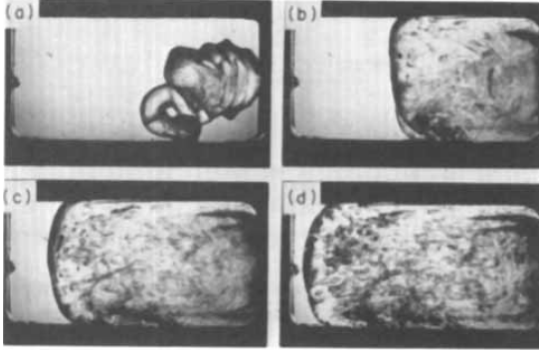
Şekil 6.34. PS-%1NaHCO₃ sisteminde izotermal şartlar altında kalıp dolumu süresince gaz kabarcıklarının büyümesi. T:200°C, Enjeksiyon basıncı: 200psi, Enjeksiyon başladıktan sonraki zaman: a) 20s, b) 30s, c) 45s, d) 1dak. 35s. [282]



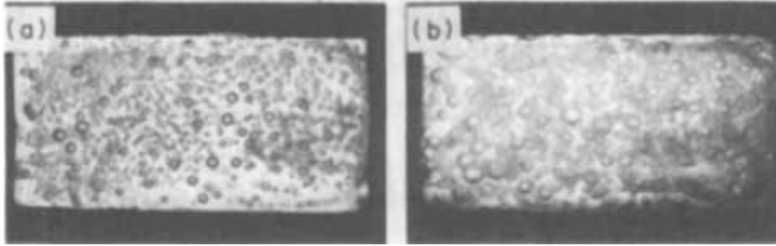
Şekil 6.35. YYPE-%0.2 Hidrazin sisteminde izotermal şartlar altında kalıp dolumu süresince gaz kabarcıklarının büyümesi. T:180°C, Enjeksiyon basıncı: 600psi, Enjeksiyon başladıktan sonraki zaman: a) 10s, b) 23s, c) 45s, d) 1dak. 10s. [282]

Kalıp boşluğu dolduktan sonra, izotermal şartlar altında yeterli zaman geçtiğinde (3-4dak.) kabarcıklar küresel hale gelmiştir (Şekil 6.37). Kalıp dolumu süresince kabarcık büyümesinin, kontrol edilebilen değişkenlere bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Bu değişkenlerin, 1) enjeksiyon hızı, ergiyik sıcaklığı, kalıp sıcaklığı, kalıp basıncı ve köpük ajanı miktarı gibi proses değişkenleri ve 2) ergimiş polimerdeki gazın çözünürlüğü, gaz ve polimer ergiyik arasındaki difüzyon katsayısı, ergiyik polimerin

viskozite ve elastikiyeti, gaz ve polimer ergiyik arasındaki arayüzey gerilimi gibi kullanılan malzemenin fiziksel ve reolojik özellikleri olduğu belirtilmiştir [282].



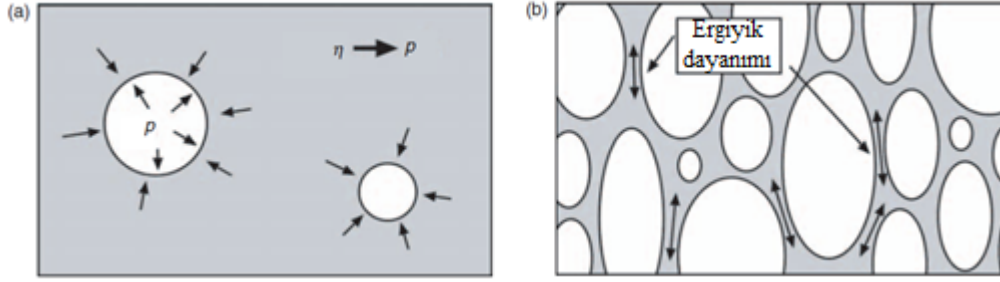
Şekil 6.36. PC-%0.05 fenilen tetrazol sisteminde izotermal şartlar altında kalıp dolumu süresince gaz kabarcıklarının büyümesi. T:260°C, Enjeksiyon basıncı: 600psi, Enjeksiyon başladıktan sonraki zaman: a) 5s, b) 30s, c) 35s, d) 55s. [282]



Şekil 6.37. YYPE polimeri içerisinde N₂ gaz kabarcıklarının dağılımı. a) T:220°C, b) T: 260°C [282]

Köpük enjeksiyon yönteminde çekirdeklenen hücrelerin büyümesi ve hücre kararlılığı ise Şekil 6.38'de gösterilmektedir. Kuvvet dengesi hücrelerin büyüme prosesini etkilemektedir. Hücre içerisindeki basınç (köpük ajanının hücre içerisine difüze olması nedeniyle oluşan basınç), hücrelerin büyümesi için itici gücü sağlamaktadır. Hücre içerisindeki basınç, hücreyi saran ergiyigin basıncı ile dengelenmektedir. Ergiyik basıncı, polimerin kayma viskozitesinden dolayı meydana geldiğinde, kayma viskozitesi üzerine sıcaklığın etkisi hücre büyümesini etkilemektedir. Hücrenin bütünlüğünü korumak ve sonrasında köpüğün hücresel yapısını kararlı hale getirmek için yeterli oranda ergiyik dayanımı gerekmektedir (Şekil 6.38-b). Kayma viskozitesi gibi, polimer ergiyik dayanımı da sıcaklık ve uzama oranı (strain-rate) gibi faktörlerden önemli oranda etkilenmektedir. Köpüklenme süresince proses sıcaklığı,

hücre büyümesinin kontrolünde ve hücre birleşmesini engelleyerek hücresel yapıyı kararlı hale getirmek için kritik parametredir [38]. Ergiyik dayanımı, köpüklenme süresince ergiyiğin uzamasını etkileyen diğer bir malzeme özelliğidir. Ergiyik dayanımı da hücre büyümesini ve hücresel bütünlüğü etkilemektedir [284].



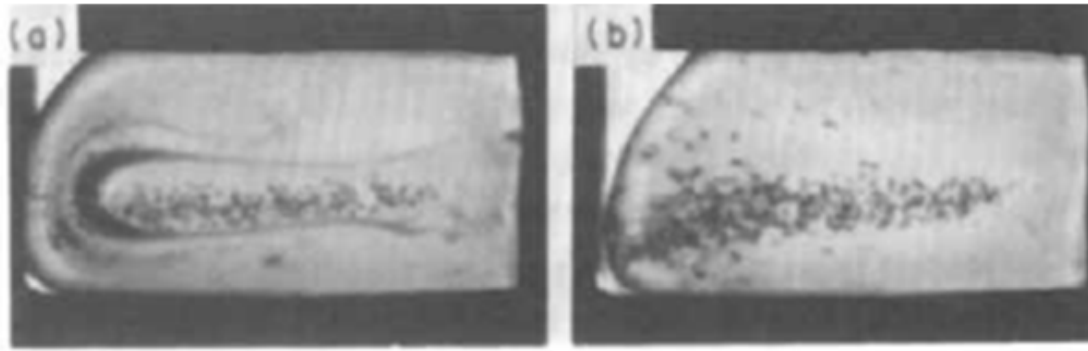
Şekil 6.38. Çekirdeklenen hücrelerin büyümesi ve hücre kararlılığı [284]

6.5.4. Enjeksiyon kalıplı köpük parçalarda kabuk tabakasının oluşumu

Enjeksiyon kalıplama prosesi ile üretilen köpük ürünler, Şekil 6.39'da görüldüğü gibi gözeneklerin oluştuğu çekirdek bölge ve gözeneklerin oluşmadığı kabuk tabakası bölgelerinden oluşmaktadır [45, 234, 285]. Bu malzemeler genellikle hücresel bölgeyi çevreleyen köpüklenmemiş iki kabuk tabakası içeren sandviç yapılar olarak da adlandırılmaktadır [40, 286]. Köpüklenmemiş kabuk tabakası, sıcak ergiyik polimerin soğuk kalıp duvarlarına temas ederek hızlı bir şekilde soğumasından dolayı meydana gelmektedir [284, 287]. Hızlı soğuma çekirdeklerin yeteri kadar büyümesine izin vermemektedir [45]. Kalıp duvarlarından uzaklaştıkça, daha yüksek sıcaklık nedeniyle gaz hücrelerinin çekirdeklenme ve büyüme ihtimali artmaktadır [153]. Bu durum Şekil 6.40'da gösterilmektedir [175]. Gaz yüklü ergiyik polimer soğuk kalıp boşluğuna enjekte edildiğinde, kabarcık oluşumu kalıp boşluğunun merkez alanlarında meydana gelirken duvar kenarlarında çok az kabarcık oluşmaktadır. Bunun sebebi, sıcak ergiyik, soğuk kalıp duvarı ile temas ettiğinde ergiyiğin viskozitesinin çok hızlı bir şekilde artması ve kalıp duvarı kenarındaki kabarcık oluşumu önemli oranda engellenmesidir. Kalıp boşluğunun merkezinde ise gaz kabarcığının oluşumu ve büyümesi polimer katılaşana kadar yavaş bir şekilde devam etmektedir [282].



Şekil 6.39. Enjeksiyon kalıplama ile mikrohüresel köpüklü parçalarda sandviç modeli [175]

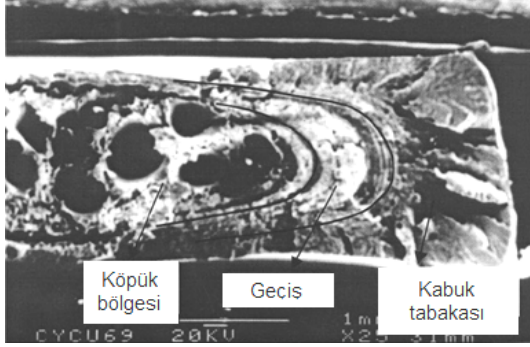


Şekil 6.40. PS-%0.1NaHCO₃ sisteminde soğuk kalıba enjekte edilen ergiyik polimer. a) Ergiyik sıcaklığı: 200°C, b) Ergiyik sıcaklığı: 240°C. Enjeksiyon basıncı: 750psi, Kalıp sıcaklığı: 70°C [282]

Kabuk tabakasının oluşumundaki diğer bir yaklaşım ise ergiyik polimer/gaz karışımı kalıba enjekte edildiğinde, kalıpta basıncın ani azalması nedeniyle yüzeye yakın olan gaz moleküllerinin malzemeden çok kolay difüze olması ve numunenin yüzeyinde hiçbir hücrenin çekirdeklenmemesidir [234]. Goel ve Beckman [288]'a göre kalıp yüzeyine yakın bölgelerde bulunan köpük ajanı molekülleri, çekirdeklenme yerine numuneden dışarıya difüze olma eğilimindedir.

Diğer yapılan çalışmalardan farklı olarak, Xu [175] kabuk tabakası ve köpüklenmiş bölge arasında bir geçiş bölgesinin olabileceğini belirtmiştir. PC gibi amorf polimerlerin köpüklenmesi sonucu kristalin polimerlere göre daha büyük geçiş bölgesi elde edilmiştir. Chien ve arkadaşları [41], PP polimerini kullanarak co-enjeksiyon köpük kalıplama yöntemi ile ürettikleri PP köpüklerde, enjeksiyon

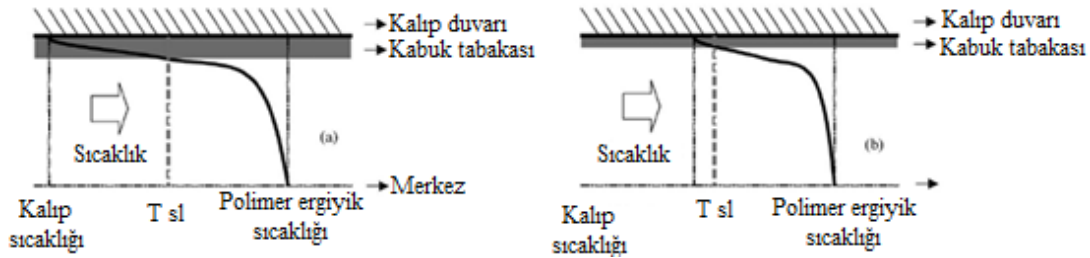
parametrelerine bağılı olarak Şekil 6.41'de gösterildiği gibi 3 bölgele bir yapı elde etmişlerdir. Bledzki [44]'de yaptığı çalışmada köpüklenen bölge ve yüzey tabakaları arasında, mikrohücrelerin sınır alanlarına doğru kaydığı geçiş bölgesini belirlemiştir. Bu çalışmalardaki geçiş bölgesinin oluşması, köpükendirme işleminin başarılı bir şekilde yapılamamasından kaynaklandığı belirtilmiştir.



Şekil 6.41. 3 bölgele PP köpük yapısı [44]

Kabuk tabakası kalınlığı ise köpükendirilen numunede, köpüklenmemiş kabuk tabakasının kalınlığı olarak tanımlanmaktadır [176, 234]. Enjeksiyon kalıplı parçaların kabuk tabakası kalınlıkları, kristalin termoplastikler için toplam kalınlığın yaklaşık %10'u, amorf termoplastikler için %15-20 arasındadır [175]. Oluşan kabuk tabakasının kalınlığı enjeksiyon şartlarına bağılı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Kabuk tabakası kalınlığı, akış oranı, viskozite, enjeksiyon kalıbının dolma zamanı, kalıp sıcaklığı, polimerin ergiyik sıcaklığı, kalıp boşluğunun derinliği ve kalıp geometrisi gibi bir çok faktörden etkilenmektedir [45, 285]. Lee [285], farklı enjeksiyon parametrelerine bağılı olarak N₂ fiziksel köpük ajanı ile %20 oranında talk minerali katkılı PP polimerinde, kabuk tabakasındaki değişimi detaylı olarak incelemiştir. Kalıp sıcaklığına bağılı olarak kabuk tabakası kalınlığının değiştiğini ve bu değişikliğin kalıp yüzeyi kenarındaki polimerin sıcaklık eğimi ile ilgili olduğunu belirlemiştir. Şekil 6.42a-b'de düşük ve yüksek kalıp sıcaklıklarında kabuk tabakasındaki değişim verilmektedir. Burada, T_{SL}, çekirdeklerin büyümesinden önce polimer ergiyiğin katılaştığı sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Kabuk tabakası kalınlığının, kalıp yakınındaki T_{SL} ve polimer ergiyik arasındaki ilişki ile belirlendiği varsayılmıştır. Düşük kalıp sıcaklığında, kalıp yakınındaki eğim, Şekil 6.42a'da

gösterilmektedir. Kalın siyah çizgi, x-ekseni (x-ekseni sıcaklığı göstermektedir) boyunca artan polimer ergiyik sıcaklığını göstermektedir. Koyu noktalı çizgi (T_{SL}), kabuk tabakasının oluştuğu sıcaklıktır. Koyu gri bölge ise kabuk bölgesini göstermektedir. Kabuk tabakasının T_{SL} 'den daha düşük sıcaklıkta oluştuğu, T_{SL} 'den daha yüksek sıcaklıklarda ise kabuk tabakasının oluşmadığı varsayılmaktadır. Yarı-kristalin polimer kullanılması durumunda, hücreler ergime noktasının yakınındaki sıcaklıkta büyüyecektir. Bu yüzden, T_{SL} 'nin, polimer ergiyik noktasına yakın olması beklenilmektedir. Amorf polimer olması durumunda ise gözenekler, camsı geçiş sıcaklığının yukarısındaki sıcaklıklarda büyüyecektir [285]. T_{SL} 'nin ise camsı geçiş sıcaklığına yakın olması beklenilmektedir [45]. Şekil 6.42b, kalıp sıcaklığı çok yüksek olduğunda, kalıp boşluğu boyunca sıcaklık dağılımını göstermektedir. Daha yüksek kalıp sıcaklığı, daha ince kabuk tabakası oluşumuna sebep olmaktadır [285].

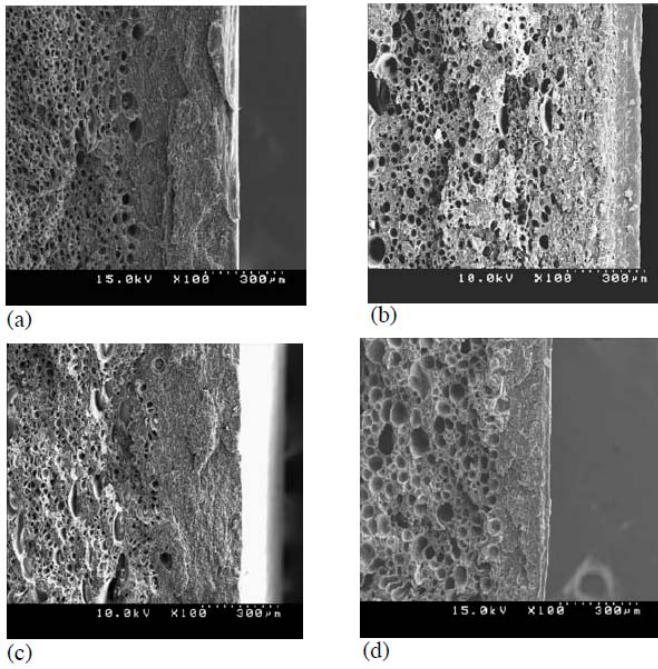


Şekil 6.42. Kabuk tabakasının oluşumu, a) düşük kalıp sıcaklığı, b) yüksek kalıp sıcaklığı [285]

Kalıp sıcaklığına bağlı olarak kabuk tabakasındaki değişim, kalıp yüzeyi ve polimer ergiyik arasındaki ısı transferi açısından kolaylıkla açıklanabilmektedir. Polimer ergiyik içerisinde genleşen gaz kabarcıkları kalıbı doldurmakta ve hücreyel yapıyı oluşturmaktadır. Polimer ergiyik, soğuk kalıp yüzeyi ile temas ettiğinde, lokal olarak soğumalar meydana gelmekte ve dış kabuk tabakası şekillenmektedir. Kalıp sıcaklığının azalması ile kalıp ve polimer ergiyik arasındaki sıcaklık farkı artarak daha büyük ısı akışı ile sonuçlanmaktadır. Kabuk tabakası kalınlığı, polimerin katılaşması ile artmaktadır. Bu yüzden, soğuma nedeniyle polimer viskozitesindeki hızlı artış, bu bölgede gaz hücrelerinin büyümesine izin vermemektedir [40].

Şekil 6.43'de farklı kalıp sıcaklıklarında elde edilen hücre morfolojisi verilmektedir. Kalıp sıcaklığı 70°C olduğunda, $320\mu\text{m}$ kabuk tabakası kalınlığı elde edilmiştir.

Kabuk tabakası kalınlığı, 3.2mm olan toplam numune kalınlığının %10'luk kısmını oluşturmuştur. Kabuk tabakası, her iki yüzeyde de oluştuğundan, kabuk tabakası kalınlığı numune kalınlığının yaklaşık %20'sini oluşturmuştur. Kalıp sıcaklığı 80°C olduğunda, kabuk tabakası kalınlığı oranı %17.5'e azalmış, 90°C ve 100°C'de ise %15.5 ve %14.5 oranında elde edilmiştir. 110°C kalıp sıcaklığında, numunenin yüzeyi tamamen katılaştığından kalıp açılmıştır [285]. Shimbo [289], 20 ve 70°C kalıp sıcaklıklarını kullanarak yaptığı çalışmada, düşük kalıp sıcaklığında kabuk tabakasının daha kalın hale geldiğini (20°C için 420µm, 70°C için 250µm) belirlemiştir. Düşük kalıp sıcaklığında, sıcak haldeki ergiyik reçine, hücre çekirdeklenmesi ve büyümesi meydana gelmeden hızlı bir şekilde soğumuştur. Kalıp sıcaklığı azaldığında oluşan yüksek sıcaklık farkı nedeniyle, ısı transfer oranı artmakta ve daha kalın kabuk tabakası oluşmaktadır [153].



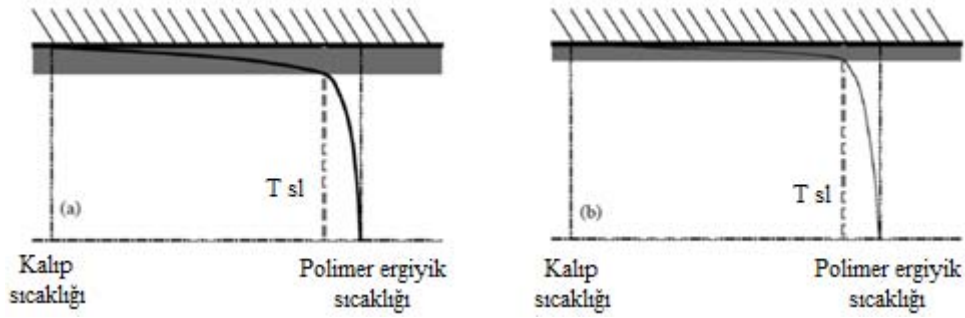
Şekil 6.43. Kalıp sıcaklığına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığının değişimi, a) 70 °C, b) 80 °C, c) 90 °C, d) 100 °C [285]

Kalıp sıcaklığının, kabuk tabakası kalınlığına ve hücre morfolojisine etkisinin incelendiği bir başka çalışmada, kalıp sıcaklığının 20°C'den 80°C'ye çıkarılmasıyla köpüklendirilen parçanın yüzey kalitesi artmıştır. Kabuk tabakası kalınlığı ise

azalmıştır. Kalıbın ısıtılması işlemi sonrasında polimer köpüklerin hücre morfolojisi, hücrelerin birleşerek büyümesi sonucunda kötüleşmiştir [272]. Carlos [40], kimyasal köpük ajanı kullanarak YYPE polimerinin köpüklendirilmesi sonucunda azalan kalıp sıcaklığı ile ortalama hücre çapının arttığını, hücre yoğunluğunun ise azaldığını belirlemiştir. 30°C kalıp sıcaklığında hücre boyutu 101µm ve hücre yoğunluğu $8,7 \times 10^4$ hücre/cm³ iken 80°C kalıp sıcaklığında hücre boyutu 30µm, hücre yoğunluğu $85,47 \times 10^4$ hücre/cm³ elde edilmiştir. Köpük ajanı tarafından üretilen gazın yüksek miktarı çekirdek bölgesindeki hücrelerin büyümesi için kullanılmış ve daha büyük hücre boyutu elde edilmiştir. Ayrıca, daha kalın kabuk tabakası, ısı transfer oranını azaltarak çekirdek bölgesinde daha yüksek sıcaklığa sebep olmuştur. Polimerin katılaşmasından önce daha çok zaman kalmış ve azalan polimer viskozitesi nedeniyle hücre büyüme direnci azalmıştır. Büyük hücrelerin gazı tüketmesinin sonucunda çekirdeklenme için sistemdeki gaz miktarı azalmış ve düşük hücre yoğunluğu elde edilmiştir. Benzer sonuçlar Rodrigue ve Leduc [290] tarafından da bulunmuştur.

Yüksek kalıp sıcaklığında köpüklenmiş parçaların yoğunlukları artmıştır. Kalıp sıcaklığının artması polimer ergiyiğin daha yavaş soğumasına sebep olmuş ve makromoleküler zincirlerin yeniden düzenlenmesi için daha fazla zaman ile sonuçlanmıştır. Böylece kristallik ve köpük yoğunluğunda artış elde edilmiştir [280].

Kabuk tabakası kalınlığına enjeksiyon oranının (enjeksiyon hızının) etkisinin incelendiği çalışmada ise enjeksiyon akış oranının azalması ile daha kalın kabuk tabakası görülmüştür. Artan akış oranı nedeniyle, polimerin kalıba dolun zamanı azalmış ve buna bağlı olarak enjeksiyon süresince konveksiyonel ısı transferi azalmıştır. Kalıp boşluğu içerisinde daha üniform hücre dağılımı sağlanmıştır [45, 285]. Bu durum, Şekil 6.44'de görülmektedir. Kabuk tabaka bölgesi enjeksiyon hızından etkilenmiştir. Tablo 6.1'de, kalıp sıcaklığındaki değişime bağlı olarak farklı enjeksiyon hızlarında elde edilen kabuk tabakası kalınlıkları verilmektedir.

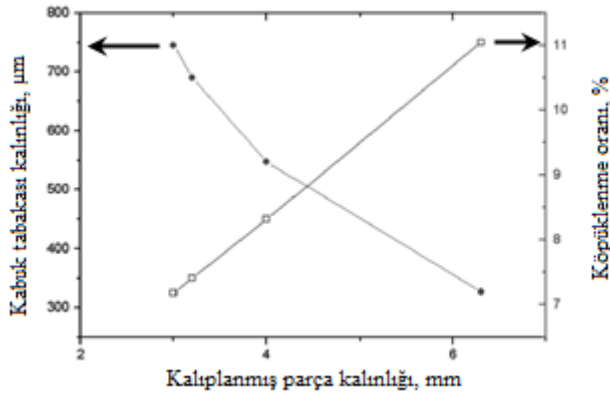


Şekil 6.44. Enjeksiyon akış oranına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığının değişimi, a) 15.3cm³/s, b) 61.2 cm³/s [45, 285]

Tablo 6.2. Farklı akış oranı ve kalıp sıcaklıklarındaki kabuk tabakası kalınlıkları [285]

Akış oranı	Kalıp Sıcaklığı, °C				
	20°C	40°C	60°C	80°C	1000°C
15.3 cm ³ /s	380 µm	375 µm	365 µm	310 µm	280 µm
61.2 cm ³ /s	325 µm	325 µm	310 µm	280 µm	240 µm

Polimer köpüklerde oluşan kabuk tabakasının kalınlığı, aynı zamanda, Şekil 6.45'de görüldüğü gibi parça kalınlığına da bağlıdır. Parça kalınlığının artması ile kabuk tabakası kalınlığının arttığı, gözenek oluşumunun ise azaldığı belirlenmiştir. Büyük enjeksiyon kalıplı parçaların köpük oluşum oranı düşüktür. Bunun sebebi, artan enjeksiyon zamanına bağlı olarak kalıp boşluğundaki sıcaklık dağılımının azalmasıdır. Bu sorun enjeksiyon oranının ve kalıp sıcaklığının artırılarak ve düşük ergiyik viskozitesine sahip polimerler kullanılarak önlenmektedir [45]. Başka bir çalışmada ise parça kalınlığına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığındaki değişimin köpükteki ağırlık azalmasını etkilediği belirlenmiştir. Daha kalın parçalar köpüklenme için yeterli alan sağlamış ve daha büyük ağırlık azalımı ile sonuçlanmıştır. İnce parçalar için ağırlık azalımı yaklaşık %4-9 arasında iken kalın parçalar için ağırlık azalımı yaklaşık %43-50 arasında elde edilmiştir [41].

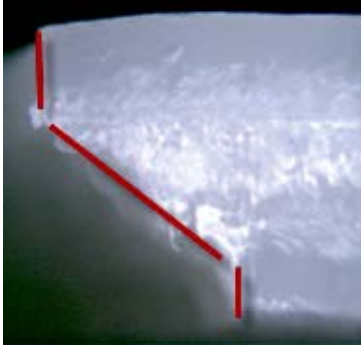


Şekil 6.45. Parça kalınlığı-kabuk tabakası kalınlığı ve köpüklenme oranı arasındaki ilişki [45]

Kabuk tabakası kalınlığını, kalıp sıcaklığı ve enjeksiyon oranı dışında polimerin ergiyik viskozitesi ve kalıp boşluğunun derinliği de etkilemektedir. Kalıp boşluğunun derinliğindeki değişim, ergiyigin birim alanda ve birim zamanda akış oranının değişmesi ile sonuçlanmaktadır. Aynı zamanda kalıp derinliği, kalıp içerisindeki sıcaklık dağılımını etkileyen kritik bir faktördür. Lee ve arkadaşları [45], farklı ergiyik akış indeksi değerlerindeki %20 talk katkılı PP polimerlerini, 3, 4 ve 6mm kalıp derinliğine sahip kalıplar kullanarak köpüklenmişlerdir. Kabuk tabakası kalınlığı, düşük viskoziteye göre yüksek viskoziteden daha fazla etkilenmiştir (kabuk tabakasının kalınlığı artmıştır). Düşük viskozitede (yüksek MFI), viskozitenin kabuk tabaka kalınlığına etkisi önemsiz bulunmuştur. Kalıp derinliğinin kabuk tabakası kalınlığına etkisi ise viskoziteden daha önemli bulunmuştur. Kalıp boşluğunun derinliğinin artması ile kabuk tabakası kalınlığının arttığı belirlenmiştir. Kalıp derinliğinin azalması (ergiyik akış oranı artar), konveksiyonel ısı transferi ile kalıptaki sıcaklık değerlerini artırmış ve böylece kabuk tabakası kalınlığı azalmıştır.

Mikrohüresel enjeksiyon kalıplama prosesi ile üretilen parçaların fiziksel ve mekaniksel özellikleri, hücre boyutuna bağlı olduğu gibi, yoğunluğa ve kabuk tabakası kalınlığına da bağlıdır [45]. Polimer köpüklerin mekaniksel özelliklerini etkileyen en önemli parametre kabuk tabakası kalınlığıdır. Kabuk tabakası kalınlığının azalması ile polimer köpüklerin darbe direnci azalmıştır [45, 285]. Numune darbeye maruz kaldığında, her bir tabaka (kabuk ve çekirdek bölgesi), özelliğine bağlı olarak (köpüklü veya köpüksüz) farklı darbe direnci özelliği göstermektedir. Darbe gerçekleştirildiğinde, ilk tabaka (üst kabuk) gevrek malzeme

gibi kırılmaktadır ve meydana gelen kırılma yüzeye diktir. Sonrasında, enerji köpüklenen ikinci bölgeye ulaşmakta ve kırılma dikey olan yüzeye 45°'lik açı ile meydana gelmektedir. Son tabaka olan alt kabuk tabakası ise neredeyse numune yüzeyine dik olarak kırılmaktadır (Şekil 6.46). Daha kalın kabuk tabakası gelen darbeyi daha fazla absorbe etmekte ve kırılmayı zorlaştırmaktadır. Literatürde, polimerler ve seramikler için, köpüksüz ve köpüklü malzemeler arasında kırılma şekillerinin farklı olduğu belirtilmiştir [40].



Şekil 6.46. Darbe sonrası polimer köpük numunenin kırılma şekli [40]

Çekme dayanımı ise kabuk tabakası kalınlığının artmasıyla artmıştır. Bu durum köpüklenmemiş bölgenin artmasıyla beklenen bir sonuçtur. Birim alandaki malzemenin miktarı arttığında, köpüğün çekme özelliklerinin artmasına sebep olmaktadır. Benzer sonuçlar, Wong ve arkadaşları [176] tarafından, enjeksiyon kalıplı termoplastik hücresel köpüklerde de elde edilmiştir.

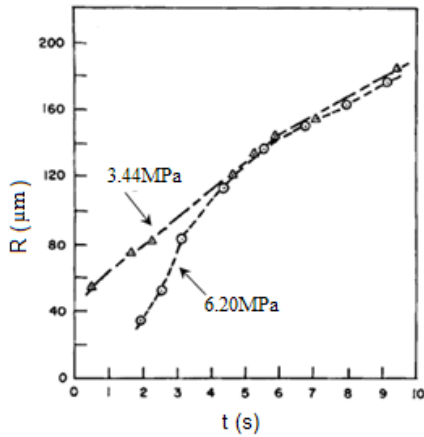
6.5.5. Proses değişkenlerinin hücre morfolojisine etkisi

Farklı polimer türlerinin enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılarak köpükendirilmesi ile ilgili birçok çalışma yayınlanmıştır. Bu yöntem ile PE, PP, PA, PS ve PC, gibi polimerler köpükendirilmiştir [25, 26, 42, 75]. Batch prosesi veya sürekli mikrohücrel ekstrüzyon prosesi ile karşılaştırıldığında, enjeksiyon kalıplama yöntemi karışık ve dinamik bir yöntemdir. Malzeme özellikleri, ergiyik sıcaklığı, kalıp sıcaklığı, soğuma zamanı, köpük ajanı miktarı, enjeksiyon hızı ve basıncı ve vida adımı gibi proses parametrelerindeki değişiklik köpüğün

mikroyapısını ve enjeksiyon kalıplı parçaların dayanımını önemli oranda etkilemektedir [48, 164, 186, 278]. Ayrıca proses parametrelerine ve ağırlık azalmasına ek olarak, katkıların bulunması da mikrohüresel plastiklerin mikroyapısını ve mekaniksel dayanımını etkileyebilmektedir [48]. Kaliteli bir polimer köpük üretimi için gerekli olan önemli proses değişkenleri aşağıda incelenmiştir.

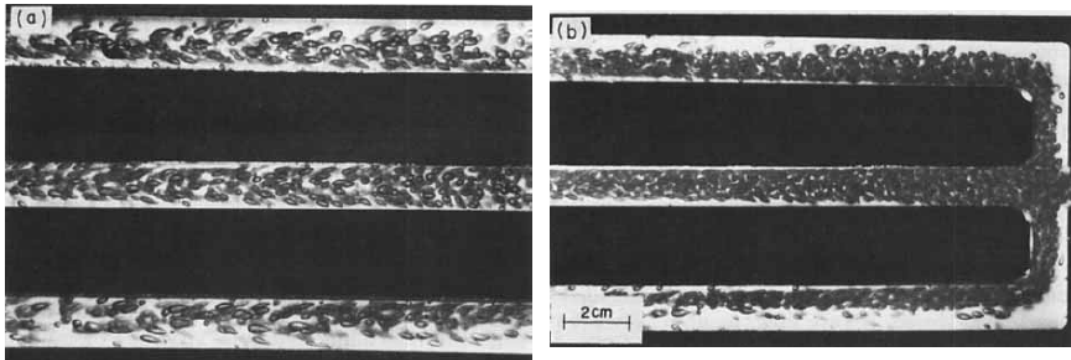
6.5.5.1. Enjeksiyon basıncı ve basınç azalım oranı

Gaz yüklü ergiyik polimer yüksek basınç altında boş kalıba enjekte edildiğinde, ergiyik önu dışında, ergiyikte gaz kabarcığının oluşmadığı gözlenmiştir. Gaz yüklü ergiyik polimer kalıp boşluğunu doldurmak için yavaşça genleştiğinde ise birçok kabarcık oluşmaya başlamış ve sürekli olarak büyümüşür. Polimer ergiyiğin kalıp içerisinde genleşme hareketi çok yavaştır ve gaz kabarcıklarının başlangıçtaki boyutu çok küçük (30mikron), şekilleri ise küreseldir. Şekil 6.47’de iki farklı enjeksiyon basıncında kalıp dolumu süresince enjeksiyon basıncına bağlı olarak kabarcık radyüsü ve zaman arasındaki ilişki verilmektedir. Özellikle yüksek enjeksiyon basıncında kalıp boşluğu dolmaya başladığında, kalıp boşluğunda sıkışmış olan gaz, kalıp hava kanalı vasıtasıyla dışarı atılmadığında kalıp içerisindeki basınç artabilmektedir. Bu durum, kalıp dolumu süresince gaz kabarcıklarının oluşumunu ve büyümesini yavaşlatacaktır [281].



Şekil 6.47. PS-%1NaHCO₃ sisteminde enjeksiyon basıncına bağlı olarak kabarcık radyüsündeki değişim. a) 3.44MPa, b) 6.20MPa [281]

Enjeksiyon basıncı, hem kabarcık oluşumu hem de büyümesinde önemli etkiye sahiptir. Kalıp boşluğuna girişte gaz yüklü ergiyik polimerin basıncındaki ani azalma kabarcık oluşumuna ve büyümesine sebep olmaktadır. Enjeksiyon basıncı arttığında, yolluk içerisinde kabarcık oluşma olasılığı daha az olmaktadır. Bu yüzden enjeksiyon basıncı kalıp boşluğunda kabarcık oluşumu ve büyümesinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır [281, 282]. Şekil 6.48'de, 3.44MPa ve 6.20MPa enjeksiyon basıncı kullanılarak üretilen PS köpüğün hücre morfolojileri verilmektedir. Yüksek enjeksiyon basıncında düşük enjeksiyon basıncına göre, kabarcıkların ortalama boyutu daha küçüktür. İlk aşamalarda kabarcık büyüme oranı, düşük enjeksiyon basıncı ile karşılaştırıldığında, yüksek enjeksiyon basıncında oldukça düşüktür. Yüksek enjeksiyon basıncında kabarcıkların başlangıçtaki yavaş büyüme oranı, ergiyik içerisinde çözünen gazlı bileşenlerin difüzyonunu yavaşlatmakta ve yeni kabarcıkların oluşumu için ergiyikteki köpük ajanı daha fazla serbest kalmaktadır. Bu yüzden, yüksek enjeksiyon basıncında ergiyikte daha fazla kabarcık görülmektedir (Şekil 6.48b) [281]. Ayrıca, yüksek enjeksiyon basıncında, düşük enjeksiyon basıncına göre kalıbın tamamen dolması daha hızlıdır ve bu yüzden yüksek enjeksiyon basıncında kalıp boşlukları dolarken kabarcıkların büyümesi için daha az zaman kalmaktadır. Böylelikle, yüksek enjeksiyon basıncı, düşük enjeksiyon basıncına göre daha küçük boyutlu kabarcık oluşumu ve daha fazla üniform kabarcık dağılımı sağlamaktadır [281, 282].



Şekil 6.48. Enjeksiyon basıncının etkisi. a) 3.44MPa, b) 6.20MPa (Ergiyik sıcaklığı: 200°C, NaHCO₃ miktarı: %0.1, Sitrik asit miktarı: %0.03) [281]

Bir başka çalışmada da yüksek enjeksiyon basıncı kullanıldığında, az fakat daha üniform kabarcıklar elde edilmiştir. Yüksek enjeksiyon basıncında, yollukta akarken ergiyiğin ön kısmında oluşan gerilimin kalıp boşluklarının içerisinde serbest kalmasıyla kabarcıklar oluşmaya başlayacaktır. Bununla birlikte, düşük enjeksiyon basınçlarında ergiyik, kalıp girişine enjekte edilmeden önce gaz kabarcıkları zaten yolluk içinde oluşmaya başlayacaktır. Yolluk içerisinde kabarcıklar oluştuğunda, kabarcıklar kalıp boşluklarını doldurmak için ergiyiğin ön kısmının ileriye doğru hareket etmesi sebebiyle büyümeyi sürdürmektedir. Bu yüzden, düşük enjeksiyon basıncı, yüksek enjeksiyon basıncı ile karşılaştırıldığında, üniform olmayan kabarcık dağılımına ve kabarcık boyutlarında artışa sebep olmaktadır [282].

Basıncın artması ile hücre çapındaki azalma ve hücre yoğunluğundaki artış, polimer matris içerisinde daha fazla köpük ajanının çözünmesine, plastikleşme etkisindeki artışa ve viskoziteki azalmaya da bağlanmıştır. Viskozitenin azalması gözeneklerin büyümesini kolaylaştırmaktadır. Hücreler katılaşmadan önce büyüme için daha uzun zamana sahip olmakta ve viskozite azalımı nedeniyle daha kolay büyüyerek birleşmekte ve daha büyük boşluklar oluşturmaktadırlar. Yüksek basınç uygulanması, gözeneklerin çekirdeklenmesi ve büyümesi için yararlı olan köpük ajanının çözünmesini ve aynı zamanda çok sayıda çekirdek alanlarının oluşmasını da sağlamaktadır. Sonuç olarak, küçük hücre boyutu ile daha fazla hücre üretilmekte ve böylelikle köpük yoğunluğu azalmaktadır [107].

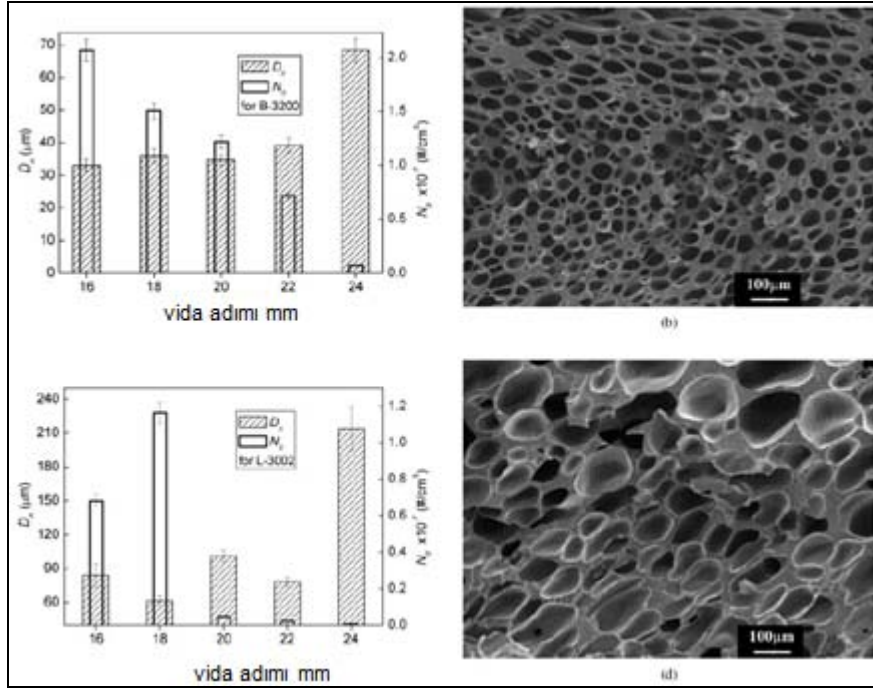
Vida adımı, ergiyik sıcaklığı ve enjeksiyon hızı gibi kalıplama şartları da enjeksiyon basıncını ve basınç azalım oranını etkileyerek hücre çekirdeklenmesini, hücre büyümesini ve sonuçta hücre yapısını etkilemektedir. İnce hücreli yapı ve daha üniform hücre boyutu dağılımı, polimer kalıptan çıkarken yüksek basınç azalım oranının uygulanması ile elde edilebilmektedir. Yüksek basınç azalım oranı elde etmek için ise yüksek enjeksiyon hızına sahip enjeksiyon ünitesi gerekmektedir [12, 94].

6.5.5.2. Vida adımı (enjeksiyon hacmi)

Kalıp içerisine enjekte edilen polimer-gaz çözeltilisinin miktarı vida adımı olarak adlandırılır. Bu parametre enjeksiyon ünitesinin ve kalıp ölçülerinin bir fonksiyonudur ve kullanılan makineye göre değişiklik gösterebilmektedir. Vida adımı, köpükte bulunan katı polimerin miktarını belirlediği için önemli proses değişkenlerinden birisidir [49]. Köpük ajanının sebep olduğu hücre büyümesi ve genişmesi nedeniyle, sabit numune hacminde, köpük ergiyiğinin vida adımı saf polimer ergiyiğinden daha düşük olmalıdır [291].

Düşük enjeksiyon hacminde, kabarcıklar, çekirdeklenme, büyüme ve birleşme için daha büyük alana sahip olmakta ve daha büyük kabarcık boyutu elde edilmektedir [26]. Aynı zamanda, düşük vida adımı hücre yoğunluğunun azalmasına sebep olmaktadır. Bu durumu, Yuan ve arkadaşları [291], azalan termal etki nedeniyle soğuma oranının artmasına bağlamışlardır. Vida adımı arttığında, yüksek kalıplama basıncına sebep olmakta ve ilave polimer daha fazla sıkıştırılarak kalıp boşluğunu doldurmaktadır. Kabarcıkların çekirdeklenmesi ve büyümesi için mevcut alan azalmaktadır. Sıkıştırma işlemi sonucunda hücre çekirdeklenmesi sınırlandırılmakta ve daha küçük hücre boyutu elde edilmektedir [278, 291].

Guo [26] tarafından enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilen nano-kil ve maleik anhidrit aşılı polipropilen (PPMA) içeren dallanmış ve lineer PP köpüklerin hücre yapısı üzerine vida adımının etkisinin incelendiği çalışmada ise tam tersi sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 6.49'da kullanılan vida adımlarına bağlı olarak elde edilen hücre çapı ve hücre yoğunlukları verilmiştir. Şekilde gösterilen mikroyapılar ise 16mm vida adımında (kalıbın %64'ü dolu) elde edilen hücre morfolojileridir. En yüksek vida adımında (24mm) her iki PP numunesi içinde hücre yoğunluğu azalmıştır. Dallanmış PP köpükte, 16mm vida adımında $33\mu\text{m}$ ile en küçük hücre boyutu elde edilirken $2,1 \times 10^7$ hücre/ cm^{-3} değeri ile en yüksek hücre yoğunluğu elde edilmiştir. Dallanmış PP'de hiç hücre birleşmesi meydana gelmemiştir. Lineer PP için ise ideal vida adımı 18mm olarak bulunmuş ve zayıf ergiyik uzama özellikleri nedeniyle açık hücrelerin bulunduğunu, bu durumun ise hücre birleşmelerinin sonucunda meydana geldiğini belirtmişlerdir.

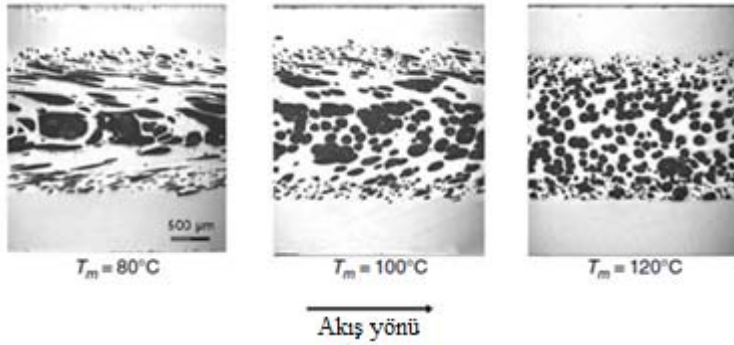


Şekil 6.49. Vida adımına bağlı olarak elde edilen hücre çapı ve yoğunlukları [26]

6.5.5.3. Kalıp sıcaklığı

Kalıp sıcaklığının değişmesi ile köpüklenen numunenin hücre morfolojisi önemli oranda etkilenmektedir. Bunun sebebi, viskozitenin sıcaklığa bağlı olması ve ısı iletim kanunlarıdır. Ergiyik polimer kalıba enjekte edildiğinde, basınçtaki azalma, hem hücrelerin çekirdeklenmesine hem de ergiyiğin mevcut hacme yayılmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda, kalıp ile temasta olan ergiyik, iletim yoluyla ısını kaybetmeye başlamaktadır. Kalıp sıcaklığı, ergiyiğin soğumasını kontrol etmektedir. Eğer kalıp sıcak ise polimer daha kolay akmakta ve daha yavaş soğumaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta ergiyik viskozitesi düşük olduğundan serbest kabarcık büyümesine ve genişlemesine izin verilmekte ve kabarcıklar küresel şekilde kalabilmektedir [26]. Kabarcıkların genişmesi, ince kabuk tabakasına sahip yüksek çekirdek bölgelerinin oluşmasına sebep olmaktadır [273]. Düşük kalıp sıcaklığı kullanıldığında ise tersi durum meydana gelmektedir. Büyük sıcaklık farkı, kalıp yüzeyi ile temas eden polimerin hızlı bir şekilde katılaşmasına sebep olmaktadır. Bu durum ise kabarcık büyümesini sınırlandırmaktadır. Kabarcıklar çekirdek bölgesinde sıkışmakta ve daha kalın kabuk tabakası şekillenmektedir.

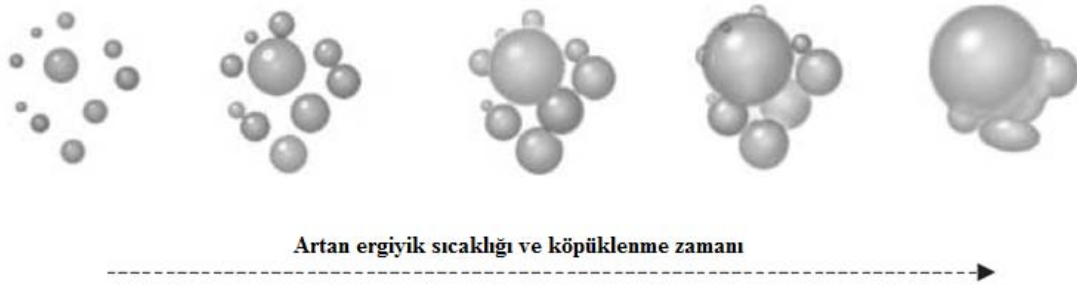
Düşük kalıp sıcaklığında, köpük yapısı, yönlendirilmiş ve büyük hücrelerden meydana gelmiştir. Kalıp ve ergiyik arasındaki sıcaklık farkı arttığında, viskozite ve ergiyik yüzey gerilimi artmaktadır. Viskozite ve kayma kuvvetlerindeki artış nedeniyle, küresel ve homojen dağılmış kabarcıklar yerine uzamış ve düzensiz kabarcık formu elde edilmektedir. İki morfoloji arasındaki fark Şekil 6.50'de verilmektedir [89].



Şekil 6.50. Kalıp sıcaklığının hücre morfolojisine etkisi [89]

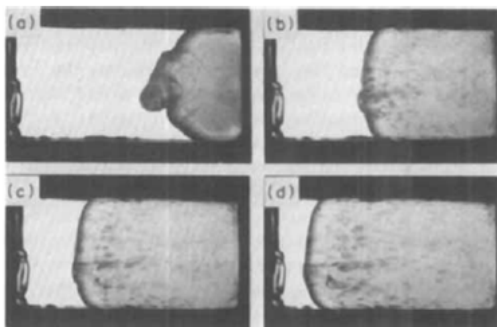
6.5.5.4. Ergiyik sıcaklığı

Polimer köpük üretiminde ergiyik sıcaklığı, kabarcıkların çekirdeklenmesi ve büyümesi üzerine etki eden diğer önemli değişkenlerden birisidir. Şekil 6.51'de artan ergiyik sıcaklığına ve köpüklenme zamanına bağlı olarak hücre yapısındaki değişim verilmektedir. Hücreler çekirdeklenmeye başladığında eş zamanlı olarak genişlemeye devam etmektedirler. Hücrelerin boyutu belirli bir değere ulaştığında, hücreler birbirleri ile temas etmektedir. Hücreler daha da büyüdüğünde ise hücre kenarları temas ederek küresel şekil yerine polyhedron şeklini almaktadır. Son aşamada ise birçok hücre birleşerek büyümekte ve düzensiz bir şekil oluşmaktadır. Köpüklenme zamanı ve ergiyik sıcaklığı da köpük yapısı üzerinde aynı etkiyi göstermektedir [292]. Ergiyik sıcaklığı, optimum ergiyik viskozitesi ve köpük ajanının tamamen bozunması için yeteri kadar yüksek olmalıdır.

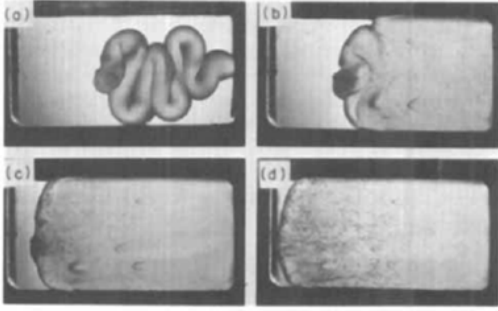


Şekil 6.51. Artan ergiyik sıcaklığına ve köpüklenme zamanına bağlı olarak hücre yapısındaki değişim [292]

Şekil 6.52 ve 53’de görüldüğü gibi ergiyik sıcaklığı kalıp dolumu süresince kabarcık dinamiğinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Ergiyik sıcaklığının 200’den 180°C’ye azalması ile kabarcık oluşumu daha az ve kabarcık büyümesi daha yavaştır. Bu durum, sıcaklığın azalması sonucu ergiyik viskozitesinin artması ile açıklanmaktadır [282]. Kalıp dolumu için geçen zaman, düşük ergiyik sıcaklığına göre yüksek ergiyik sıcaklığında daha kısadır. Düşük ergiyik sıcaklığında yavaş kalıp dolumu, ergiyik viskozitesi değerinin yüksek olmasına bağlanmaktadır. Ergiyik sıcaklığı, Şekil 6.32’de verilen kabarcık büyüme mekanizmalarının ikisini de etkilemektedir. Düşük ergiyik sıcaklığı, ergiyiğin gerilim gevşemesinin yavaşlamasına sebep olmakta ve gaz yüklü ergiyikten gazın gelişimi yavaşlamaktadır. Düşük ergiyik sıcaklığında, ergiyiğin viskozitesi artmakta ve ergiyik polimer içerisine gazın difüzyonu yavaşlamaktadır [282].

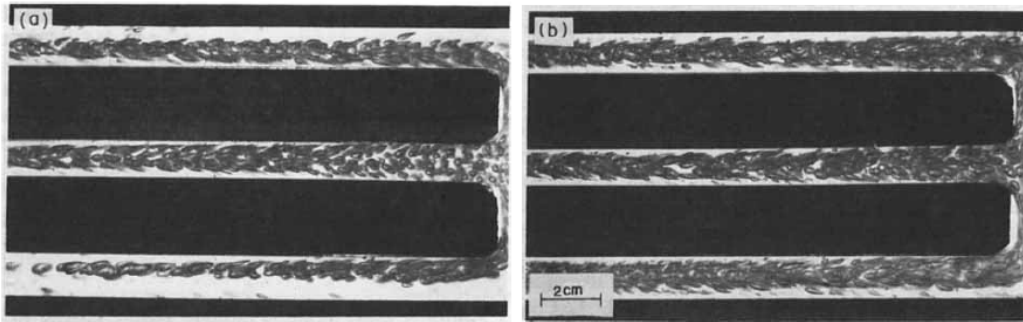


Şekil 6.52. PS-%0.1NaHCO₃ sisteminde 200°C ergiyik sıcaklığındaki kabarcık büyümesi. a) 15s, b) 30s, c) 50s, d) 1dak. 10s. [282]



Şekil 6.53. PS-%0.1NaHCO₃ sisteminde 180°C ergiyik sıcaklığındaki kabarcık büyümesi. a) 30s, b) 40s, c) 55s, d) 1dak. 25s. [282]

Han ve Yoo [281], 180°C ve 220°C ergiyik sıcaklıklarını kullanarak yaptıkları çalışmada, 220°C’de kalıplanmış numunede, 180°C’ye göre daha fazla kabarcık ve daha büyük hücre boyutu elde etmişlerdir (Şekil 6.54). Bunun sebebini, ergiyik sıcaklığı arttığında, hem kabarcık oluşumu hem de büyümesi için uygun olan ergiyik viskozitesindeki azalmaya bağlamışlardır. Artan ergiyik viskozitesi ise polimer köpüğün yoğunluğunu azaltmıştır. Bu durum, köpüklenme prosesi süresince hücrelerin kararlılığı nedeni ile köpük yapısındaki hücrelerin sayısının arttığını göstermektedir.

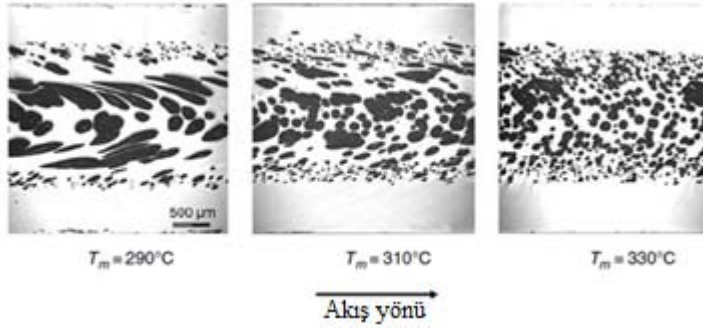


Şekil 6.54. Ergiyik sıcaklığının etkisi. a) 180°C, b) 220°C. (Enjeksiyon basıncı: 500psi, NaHCO₃ miktarı: %0.3wt., Sitrik asit miktarı: %0.03wt.) [281]

Hücrelerin kararlılığı, köpükleyici gaz nedeniyle hücre duvarlarının çökmesini engelleyen polimerin ergiyik dayanımının yüksek olmasının sonucudur [163]. Diğer yandan, ergiyik dayanımı çok yüksek olmamalıdır. Aksi takdirde, polimerdeki köpük ajanının çözünürlüğü ve difüzitesi çok düşük oranlarda kalmakta ve polimer çok zor

deforme olmaktadır. Ergiyik dayanımı çok düşük olduğunda ise polimerde çözünen gaz, polimer içerisinde uzun süre kalamamakta ve hızlıca kaçmaktadır. Böylelikle hücresel yapı üretilmemektedir [29].

Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak viskozitedeki azalmanın hücre oluşumuna karşı direnci azalttığı ve akış yönü boyunca homojen hücre yapısının oluştuğu, bu yapının enjeksiyon girişinden uzak mesafelerde de elde edildiği bildirilmiştir. Çekirdeklenme alanlarının sayısı yüksek sıcaklıkta artmış ve ergiyiğin yüzey gerilimi azalmıştır. Bu durum çekirdeklenmenin gelişimine katkı sağlamıştır. Şekil 6.55'de ergiyik sıcaklığına bağlı olarak elde edilen köpük yapısı verilmiştir [89].



Şekil 6.55. Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak köpük yapısındaki değişim [89]

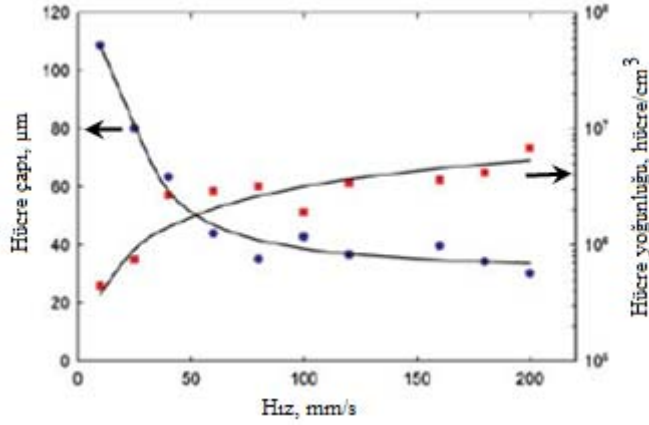
Guo ve arkadaşları da [26] yaptıkları çalışmada hücre çekirdeklenmesinin ergiyik viskozitesine bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Azalan ergiyik sıcaklığı (yüksek viskozite), kalıbın dolması için gerekli olan zamanı uzatmaktadır. Doldurma aşaması süresince çekirdeklenmeye başlayan kabarcıklar, akış alanı ile kaymaktadır. Hücre deformasyonu ve kayma, köpük bölgesi boyunca yapının heterojen hale gelmesine sebep olmaktadır. Bu yüzden köpüklendirilen numunenin üniformluğu açısından ergiyik sıcaklığının artırılması tercih edilmektedir. aynı zamanda, ergiyik sıcaklığı, köpüklendirilmiş polimerin mekaniksel özelliklerini ve morfolojisini de etkilemektedir. Kimyasal köpük ajanının bozunma reaksiyonu da yüksek sıcaklıktan etkilenmektedir. Örneğin Hydrocerol CT-1480 ve 1603 gibi köpük ajanları 180° C ve 140° C bozunma sıcaklıklarına sahiptir. Sıcaklık arttığında, reaksiyon oranı artmakta

ve ilave gaz ergiyik içerisinde dönüşüme uğramaktadır. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda, kimyasal köpük ajanının daha az tüketilmesini sağlamaktadır.

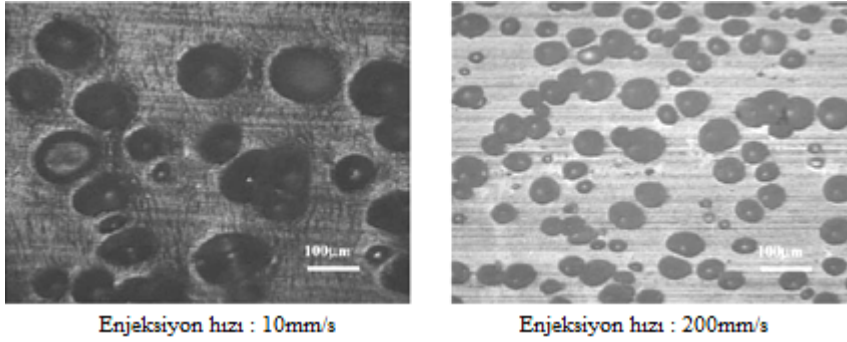
6.5.5.5. Enjeksiyon hızı

Enjeksiyon hızı, ergiyik polimer çözeltisinin kalıbı hangi hızla dolduracağını belirlediği parametredir. Enjeksiyon süresince basınçtaki ani azalma, ergiyikte termodinamik kararsızlığa neden olduğundan hücreler çekirdeklenmekte ve büyümektedir. Bu bakımdan hücre çekirdeklenme oranı enjeksiyon hızı ile kontrol edilebilmektedir.

Chen ve arkadaşları [25], düşük yoğunluklu polietilen ve Celogen AZ köpük ajanını kullanarak enjeksiyon yöntemi ile üretilen köpüklerin, hücre yapıları üzerine enjeksiyon parametrelerinin etkilerini incelenmişlerdir. Kovan sıcaklıkları 160-180-215-220°C ve kalıp sıcaklığı 23°C olarak kullanılmıştır. Vida hızı 100dev/dak. (sbt.), maksimum enjeksiyon basıncı 130MPa, enjeksiyon hızı 10 ve 200mm/s ve soğuma zamanı 20sn olarak belirlenmiştir. Enjeksiyon hızı hem hücre boyutu hem de hücre yoğunluğu üzerine önemli rol oynamıştır. Şekil 6.56'da görüldüğü gibi, hücre boyutu, enjeksiyon hızınının 10mm/s'den 50mm/s'ye çıkmasıyla keskin bir şekilde azalmıştır. 50mm/s'den sonra ise hücre boyutu sabit değerde kalmıştır. Enjeksiyon hızının artmasıyla hücre yoğunluğu artmıştır. 200mm/s enjeksiyon hızı kullanıldığında, 30µm hücre boyutu ile en iyi hücre yapısı elde edilmiştir. Hücre yoğunluğu ise bu şartlar altında 7×10^6 hücre/cm³ elde edilmiştir. Enjeksiyon basıncı, enjeksiyon hızına bağlıdır ve en büyük enjeksiyon basıncı 200mm/s enjeksiyon hızında elde edilmiştir. Bu durum artan enjeksiyon hızı ile çekirdeklenme alanlarının arttığını göstermektedir. Geniş hücre yoğunluğu ve daha küçük hücreler geniş basınç azalımında elde edilmiştir. Düşük hızda (10mm/s) hücre çapları daha geniş ve hücre yoğunluğu daha azdır (Şekil 6.57). Artan enjeksiyon hızında, kalıp boşluğunda ve özellikle yolluk sistemi içerisinde daha yüksek basınç azalımı elde edilmiştir. Enjeksiyon süresince yüksek enjeksiyon hızı ise yüksek basınç azalımı ile sonuçlanmıştır.



Şekil 6.56. Enjeksiyon hızına bağlı olarak hücre çapı ve hücre yoğunluğundaki değişim [25]



Şekil 6.57. Enjeksiyon hızına bağlı olarak hücre morfolojisindeki değişim [25]

Enjeksiyon hızının incelendiği bir başka çalışmada, üniform hücre dağılımı ile küçük hücreler elde etmek için enjeksiyon hızının artırılması gerektiği belirtilmiştir. Artan enjeksiyon hızı ile ortalama hücre boyutu azalmıştır. Daha hızlı enjeksiyon hızı, polimer-gaz çözeltisinin süperdoymasına sebep olan hızlı basınç azalımı ile ilgilidir. Bu durum, daha fazla çekirdeklenme alanlarının oluşmasına sebep olmaktadır [165]. Ayrıca, yüksek enjeksiyon hızı erken çekirdeklenmeyi (premature çekirdeklenme) önlemekte ve çevrim zamanını azaltmaktadır. Erken üretilen hücreler, enjeksiyon süresince kayma gerilimi nedeniyle uzamakta ve köpük özelliklerinin anizotropik olmasına sebep olmaktadır. Enjeksiyon kalıplama veya ekstrüzyon gibi yöntemlerde, kayma ve uzama gerilmeleri nedeniyle kayma yönünde deformasyon meydana geldiği için küresel hücreler elde edilememektedir. Ayrıca yüksek enjeksiyon hızı, hücre çökmesini minimize etmeye yardımcı olmaktadır [39].

Shimbo [289] yaptığı çalışmada, dikdörtgen kalıp ile 50mm/s ve 200mm/s enjeksiyon hızlarını kullanarak ürettikleri PS köpüklerde, düşük enjeksiyon hızlarında hücre boyutu ve dağılımının homojen olmadığını fakat artan enjeksiyon hızı ile hücre morfolojisinin daha düzenli hale geldiğini belirtmiştir. Her iki numunede de köşelerde büyük boşluklar meydana gelmiştir. Enjeksiyon hızı arttığında, sıcak reçine kalıbı yüksek hızda doldurmakta, bu yüzden ilk enjeksiyon ve son enjeksiyon arasında reçinenin soğuma farkı oluşmamakta ve basınç homojen olarak serbest kalmaktadır. Enjeksiyon hızı düşük olduğunda ise ilk enjekte edilen reçine köpüklenecektir. Bu yüzden, en son enjekte edilen reçine daha yüksek basınçta enjekte edilmelidir. Bu yüksek basınç iyi bir köpüklenme için gerekli olan basınç azalımını oluşturmaktadır. Köpük yapısının kenarlarında meydana gelen büyük boşluklar ise enjeksiyon hızının artmasıyla reçine akışının hızlanmasından kaynaklanmış olabileceği belirtilmiştir.

6.5.5.6. Köpük ajanı miktarı

Kimyasal köpük ajanının bozunarak gazı serbest bırakması hücresel yapının oluşmasına sebep olmaktadır. Kimyasal köpük ajanı miktarının kontrol edilmesi ile hücresel morfoloji kontrol edilebilmektedir. Köpüklenme tekniklerine uygun hale getirilmiş birçok köpük ajanı türü mevcuttur. Her birinin, gaz ürünü, bozunma sıcaklığı ve reaksiyon tipi farklıdır. Bu yüzden, ideal köpük ajanı mevcut değildir. Enjeksiyon kalıplama prosesinde köpük ajanı miktarının etkisi hakkında kesin bir sonuç bulunmamaktadır.

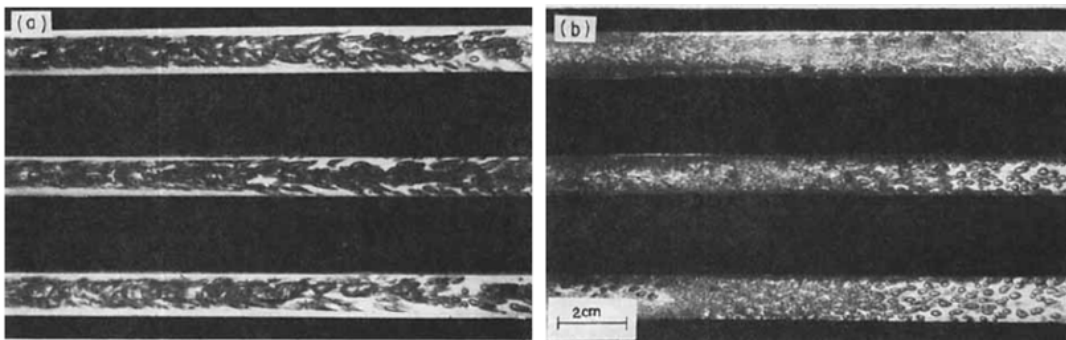
Köpüklenme prosesinde, ilk hücre çekirdeklendiğinde ve çekirdeklenen bu hücrelere yeteri kadar gazın difüze olması ile hücreler büyümeye devam etmektedirler. Köpük ajanı miktarı daha da arttığında ve çekirdeklenen hücreler tamamen büyüdüğünde ise hücre birleşmeleri ve/veya hücre çökmeleri meydana gelmektedir [241]. Bledzki, köpük ajanı miktarı arttığında yoğunluğun azaldığını hücre boyutunun ise arttığını bildirmiştir [286]. Bu teori, ergiyikteki çözünen gazın, viskoziteyi önemli oranda düşürmesinden kaynaklanmaktadır [26]. Köpük ajanı, polimeri plastikleştirmekte ve polimer moleküllerini yumuşatmaktadır. Küçük köpük ajanı molekülleri, polimer molekülleri arasına girmekte ve düzenli kristalin yapıyı etkileyerek karmaşık hale

getirmektedir. Köpük ajanı, arayüzey geriliminde olduğu gibi aynı zamanda polimer ergiyiğin camsı geçiş sıcaklığını ve viskozitesini de azaltmaktadır [42].

Köpük ajanı miktarı, kalıp dolumu süresince şekillenen kabarcıkların sayısını, kabarcık boyutunu ve dağılımını etkilemektedir. Yüksek köpük ajanı miktarında üretilen gazın miktarı fazlalaşmış ve gerekli çözünürlük noktasından daha fazla gaz elde edilmiştir. Köpük ajanının fazla miktarı, küçük kabarcıkların birleşmesini meydana getirebilmekte ve daha az sayıda fakat büyük kabarcık oluşumuna sebep olabilmektedir [281].

Düşük viskoziteli ergiyik, yüksek viskoziteli ergiyige göre daha hızlı kabarcık büyümesine sebep olmaktadır. Bu yüzden, hem kabarcıkların sayısının hem de kabarcıkların boyutunun artması, ergiyik viskozitesinin azalması ile ilgilidir. İstenilen mekaniksel özelliklere sahip köpük ürünler elde etmek için köpük ajanı miktarı dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir [282].

Çekirdekleyici ajan içermeden, iki farklı köpük ajanı miktarı kullanılarak yapılan çalışmada köpük ajanı miktarının azalması (%0.5' den %0.1'e) ile şekillenen kabarcıkların sayısı artmış ve kabarcık boyutu ise azalmıştır (Şekil 6.58). %0.5 köpük ajanı miktarında kabarcık birleşmesi gözlenmiştir. Köpük ajanı miktarının fazla kullanılması, kalıplanmış köpük ürünlerinde hücre morfolojisinin kontrolünü zorlaştırmıştır.



Şekil 6.58. Köpük ajanı miktarının etkisi. a) % 0.5, b) % 0.1. (Enjeksiyon basıncı: 500psi, Ergiyik sıcaklığı: 200°C) [281]

Ancak, köpük ajanı miktarının kabuk tabakası kalınlığına ve hücre morfolojisine etkisinin incelendiği bir başka çalışmada farklı sonuçlar elde edilmiştir. İlave edilen köpük ajanı miktarı, kabuk tabakası kalınlığının şekillenmesinde önemli rol oynamıştır. Köpük ajanı miktarının artması kabuk tabakası kalınlığının azalması ile sonuçlanmıştır. Ancak kalıp yüzeyi yakınındaki hücrelerin merkezdekilere göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Köpük ajanı miktarı, hücre boyutu ve hücre yoğunluğunu da etkilemiştir. %01-0.4 oranlarında köpük ajanı kullanılarak üretilen köpüklerde, yüksek miktardaki köpük ajanının hücre boyutunu önemli oranda azalttığı, hücre yoğunluğunu ise artırdığı belirlenmiştir [48]. Kimyasal köpük ajanının daha yüksek oranlarda kullanıldığı durumda, köpük ajanı miktarının %1'den %2'ye çıkmasıyla hücre yoğunluğu iki katına çıkmış ($2,3 \times 10^7$ hücre/cm³'den $4,6 \times 10^7$ hücre/cm³'e), ortalama hücre çapı ise 37µm'den 31µm'ye azalmıştır. Köpük ajanı miktarı %2'den daha yüksek olması durumunda ise hücre morfoloji heterojen hale gelmiş, kabuk ve merkez arasında büyük farklılıklar gözlenmiştir. Merkezler küresel hücrelerden oluşurken kabuk bölgesi uzamış hücrelerden oluşmuştur. %2.5'dan yüksek köpük ajanı miktarı kullanıldığında hücre birleşmesi oldukça fazlalaşmış ve hücre yoğunluğu önemli derecede azalmıştır. Hücre boyutları ve hücre deformasyonu ise artmıştır [26].

6.5.5.7. Köpük ajanı türü

Köpük ajanının köpük oluşturma verimi, bozunma oranına, bozunma sonucu çıkan gazın türüne, ortalama gaz ürününe, aktif bileşenlere ve köpük ajanının taşıyıcı polimerine bağlıdır. Mikrohüresel kompozitlerin hücre morfolojisi, köpük ajanı türünden etkilenmektedir [241].

Faruk [164], farklı bozunma sıcaklıklarına ve farklı gaz ürünü oranlarına sahip endotermik ve ekzotermik köpük ajanlarını kullanarak odun fiber katkılı PP köpükler üretmiştir. Endotermik köpük ajanı katkılı numunelerde hücre sayısının daha az olduğu belirlenmiştir. Bunun nedenini ise köpük ajanının yavaş bozunmasına bağlamışlardır. Diğer bir neden ise gazın genişmesinde büyük öneme sahip olan köpük ajanının taşıyıcı polimeridir. Polimer taşıyıcıya sahip köpük ajanları ile köpüklenen numunelerde ince hücreleri morfoloji elde edilebilmektedir. Polimer

taşıyıcı, polimer matris içerisinde köpük ajanının dağılımını kolaylaştırmaktadır. En düşük kabuk tabakası kalınlığı ise ekzotermik köpük ajanı kullanıldığında elde edilmiştir. Bu durum köpük ajanının bozunması sonucu üretilen gazın genleşme özelliği ile ilgilidir. Ekzotermik köpük ajanı kullanıldığında küçük hücreler elde edilmiştir. Endotermik köpük ajanı daha düşük termal bozunma oranına sahiptir ve endotermik reaksiyon su açığa çıkarmaktadır. Hidrofobik polimer matriste suyun çözünürlüğü çok düşüktür ve su molekülleri polimer matris içerisinde dağılmak yerine birbirlerine yaklaşma eğilimindedir. Bu durum büyük hücrelerin oluşmasına sebep olmaktadır.

Li [242] ise yaptığı çalışmada, Faruk [164] tarafından yapılan çalışmanın tam tersi sonuçlar elde etmiştir. Ekzotermik ve endotermik köpük ajanları kullanılarak farklı hücre morfolojisi elde edilmesinin sebebini köpük ajanının reaksiyon tiplerine bağlamıştır. Endotermik köpük ajanları, bozunma süresince polimeri soğutan ısıyı absorbe ederken ergiyiğin viskozitesini artırmakta ve böylelikle hücresel yapıyı kararlı hale getirerek hücre birleşmesini azaltmaktadır. Buna karşılık, ekzotermik KKA'lar, bozunmaları süresince ısı üretmektedir. Bu ısı polimer matrisi yumuşatabilmekte ve köpüklenme prosesi süresince hücre birleşmesi olayını desteklemektedir. Büyük kabarcıkların bulunması ile zayıf hücresel yapı elde edilmektedir.

Endotermik ve ekzotermik köpük ajanlarının farklı hücresel yapılar oluşturmasında bozunma sonucu çıkan gazın türü de önemli olabilmektedir. Ekzotermik köpük ajanları N_2 gazını üretirken endotermik köpük ajanları CO_2 gazı üretmektedir. Ekzotermik köpük ajanı kullanıldığında kabarcık oluşumu daha hızlıdır ve kabarcık boyutu dağılımı da daha üniformdur. Bunun sebebi, yapılan bir çalışmada çözünürlük mekanizmasına bağlanmıştır. PS içerisinde N_2 'nin çözünürlüğünün, CO_2 çözünürlüğüne göre çok yavaş olması sebebiyle köpük oluşumunda etkili olduğu belirtilmiştir [282].

Masterbatch veya toz formunda kullanılan köpük ajanları ise sadece kabuk tabakası kalınlığını etkilemiştir. Bu sonuç, taşıyıcı reçinenin (sadece masterbatch tipinde mevcut), polimerin kayma viskozitesini etkilediğine bağlanmıştır. Çekirdeklenme ve

kabarcık büyüme mekanizmaları kullanılan köpük ajanı formundan etkilenmemiştir [167].

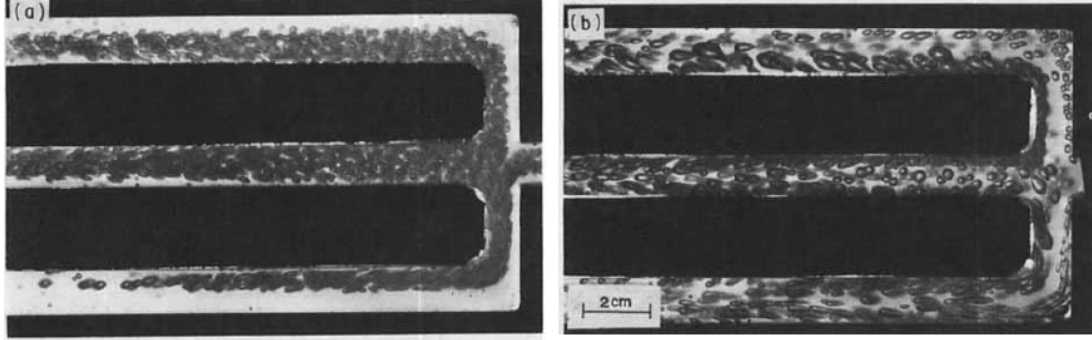
6.5.5.8. Çekirdekleyici ajanlar

Köpüklendirilecek polimere uygun çekirdekleyici ajan eklendiğinde, katkılar çekirdeklenmeyi geliştirerek, polimer ve katkı arasındaki arayüzeyde düşük enerji bariyer alanlarına sebep olmaktadır. Termodinamik duruma bağlı olarak, üretilen gaz polimer matris içerisinde farklı noktalarda çekirdeklenmektedir [48]. Çekirdekleyici ajanlar, polimer köpüğün hücresel yapısının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. PP köpük prosesinde, iyi bir hücre yapısı elde etmenin temeli çekirdekleyici ajan eklenmesidir [22]. Chen ve arkadaşları [120], katkılı polimer sisteminde gaz absorbe davranışını çalışmışlar ve polimer-katkı arayüzeyinde belirli miktarda çözünmemiş gaz bulunması ile sistemde mikroboşlukların oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu mikroboşluklar hücre embriyosu gibi davranmakta ve hızlı çekirdeklenme sağlamaktadırlar. Aynı zamanda, polimer reçine içerisinde mevcut olan doğal boşluklar ve/veya nem de, çekirdekleyici ajan gibi davranmaktadır. Ancak, nem nedeniyle çekirdeklenen hücreler, büyük hacimleri nedeniyle büyük kabarcıklar oluşturmaktadırlar [186].

PS-NaHCO₃ sisteminde, çekirdekleyici ajanın (sitrik asit) bulunup bulunmamasına göre elde edilen hücre morfolojisi Şekil 6.59'da verilmiştir. Köpük ajanı ile birlikte çekirdekleyici ajan kullanılması daha üniform hücre boyutu elde edilmesine sebep olmuştur. Çekirdekleyici ajan kullanıldığında, kabarcıklar kalıp boşluğunun girişinde üniform olarak şekillenirken sadece köpük ajanı kullanıldığında kabarcıklar kalıp yüzeyinde şekillenmiştir. Köpük ajanı içeren polimer ergiyikte, çekirdekleyici ajanın rolü çekirdeklenme alanları oluşturmaktır. Sitrik asit kullanımı, kabarcıklarının oluşumu için çekirdeklenme alanlarının sayısının artmasını sağlamıştır [281].

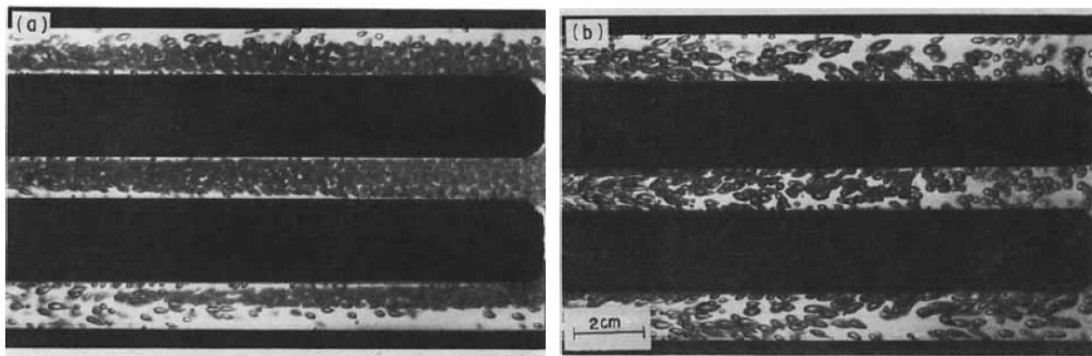
Kimyasal köpük ajanları da birer çekirdekleyici ajan gibi davranmaktadır. Proses sıcaklığında bozulan, CO₂ ve N₂ gibi gazları serbest bırakan kimyasal köpük ajanlarının, ürettikleri katı artıklar çekirdeklenme alanları gibi davranmaktadır. Bu

durum daha ince hücreli yapı ve polimer ergiyik içerisinde gazın daha iyi çözünmesine sebep olmaktadır [44].



Şekil 6.59. Çekirdekleyici ajan miktarının etkisi. a) % 0.03, b) % 0. (Enjeksiyon basıncı: 900psi, Ergiyik sıcaklığı: 200°C, NaHCO₃ miktarı: %0.3wt.) [281]

Çekirdekleyici ajanın yapısı, tipi ve içeriği hücrelerin morfolojisini etkileyen diğer önemli yapısal parametrelerdir [286]. Şekil 6.60, çekirdekleyici ajanın iki farklı miktarında elde edilen hücre morfolojisini göstermektedir. Çekirdekleyici ajan miktarı arttığında, şekillenen kabarcıkların sayısı artmakta ve kabarcık boyutu azalmaktadır. Ayrıca, yapılan çalışmada, çekirdekleyici ajanın çok yüksek konsantrasyonunda, kalıp dolumu süresince ergiyikte küçük gaz kabarcıklarının birleşerek büyük kabarcık boyutu oluşturduğu görülmüştür [281].



Şekil 6.60. Çekirdekleyici ajan miktarının etkisi. a) % 0.03, b) % 0.01 (Enjeksiyon basıncı: 500psi, Ergiyik sıcaklığı: 200°C, NaHCO₃ miktarı: %0.1wt.) [281]

Aynı kalıplama şartları altında PP/atık kauçuk lastik (WGRT) karışımında, mikrohüresel PP numuneye göre, daha küçük hücre boyutu ve daha yüksek hücre yoğunluğu elde edilmiştir. Atık kauçuk lastik, çekirdekleyici ajan gibi davranmış ve heterojen hücre çekirdeklenmesinin oluşumuna yardımcı olmuştur. Sonuçta, daha yüksek hücre yoğunluğu elde edilmiştir. Ayrıca, PP/WGRT karışımının viskozitesinin artması, hücre büyümesini engelleyerek daha küçük hücre boyutuna sebep olmuştur [234]. Tejada [34], birbirine karışmayan PP polimerine farklı oranlarda ilave ettiği YYPE polimerinin ikinci faz olarak kabul edildiğini ve bu fazın miktarının artmasıyla heterojen çekirdeklenme için faydalı olan toplam yüzey alanını artırdığını belirtmiştir. Kullanılan köpük ajanı miktarı sabit kaldığında, oluşan daha fazla hücre, gazın daha hızlı tüketilmesini sağlamış ve kabarcıkların büyümesi için daha az zaman kalmıştır. Sonuç olarak, köpük hücre yoğunluğu artmış ve ortalama hücre boyutu azalmıştır. Demir ve arkadaşları [293] ise PVC polimerine ilave ettikleri CaCO_3 katkısının köpük yapısını kötüleştirdiğini belirtmişlerdir. Hücre boyutu $418.4\mu\text{m}$ elde edilmiş ve hücrelerin boyutu ve şekli düzensiz hale gelmiştir. Bunun sebebini ise CaCO_3 katkının yapı içerisinde topaklanmasına bağlamışlardır. Katkı miktarının artması ile yapı, hücre boyutu ve hücre şekli daha da düzensiz hale gelmiştir. Yine aynı çalışmada, selüloz ve zeolit katkılarında PVC köpüğün hücre morfolojisini olumsuz yönde etkilediklerini belirtmişlerdir. Polimer matris içerisinde çekirdekleyici ajanın topaklanması veya üniform olmayan karışımı, erken çekirdeklenmeye sebep olmuş ve polimer matris ile çevrili olan çözünmüş gazı tüketen lokal bölgelerde mikrohücreler büyümüştür. Bu da üniform çekirdeklenmeyi engellemiştir [48].

BÖLÜM 7. POLİMER NANOKOMPOZİT KÖPÜKLER

Polimer nanokompozitler, polimer matris içerisinde dağıtılmış en az bir boyutu nanometre (10^{-9} m) seviyesinde olan organik yada inorganik ikinci bir faz veya katkı/dolgu (tanecik, elyaf, tabaka vs.) maddesi gibi yapılar içeren kompozit malzemeler olarak tanımlanmaktadır [108, 294].

Polimer nanokompozitler konusunda ilk çalışmalara 1987 yılında Toyota Araştırma Laboratuvarlarında (Toyota Central Research and Development Laboratories, JAPAN) başlanmıştır. Bu çalışmada, otomotiv sektöründe, hafif metaller veya alaşımlardan daha hafif olan kaput altı ısı dirençli otomotiv parçasının üretimi amaçlanmıştır. Geliştirilen PA6/doğal kil (montmorillonit) nanokompozitin, poliamide (PA) ve konvansiyonel dolgularla hazırlanan PA kompozitlere göre birçok fiziksel ve mekaniksel üstünlükleri olduğu saptanmıştır. Malzemenin çekme mukavemetinde %40, eğilme mukavemetinde %60, çekme modülünde %68 ve eğilme modülü değerinde ise %126 artış gözlemlendiği belirtilmiştir [295]. 1989 yılında bu çalışmanın sonuçlarının yayınlanmasından sonra tüm dünyada polimer nanokompozit çalışmaları hızla yaygınlaşmıştır.

Genel olarak, polimer nanokompozitlerin elastiklik modülü ve çekme dayanımı gibi mekaniksel özellikleri, fiziksel özellikleri, yanma direnci, ısı sapma sıcaklığı ve bariyer özellikleri katkısız polimerlere göre daha yüksektir [62, 68, 75, 76, 101, 194]. Polimer nanokompozitlerin üstün mekanik ve fiziksel özellikleri yanında polimer işleme yöntemleri ile kolaylıkla şekillendirilebilir olmaları ve genellikle yüksek yoğunluğa sahip dolgu malzemelerinden çok az miktarlarda kullanılması sebebiyle geleneksel kompozitlere göre çok daha hafif malzemeler üretilebilmesi nanokompozit malzemelerin diğer önemli üstünlüklerindedir. Ayrıca, termal iletkenlik, termal kararlılık ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gibi özellikler yönünden çoğunlukla hazırlandıkları malzemelerden daha üstün özellikler göstermektedirler.

Hafiflik, özellikle polimer nanokompozitlerin endüstriyel kullanım hedeflerinden biri olan otomotiv sektöründe potansiyel oluşturmaktadır [296]. Otomobil parçalarında nanokompozitlerin kullanılması, üretim hızını artırmakta, çevresel ve termal kararlılığı geliştirmekte, geri dönüşüme katkı sağlamakta ve ağırlığı azaltmaktadır. Polimer nanokompozit parçalar, yüksek miktardaki katkılara göre %25 oranında ve çelik malzemelere göre ise %80 oranında ağırlık tasarrufu sağlamaktadır [11]. Otomotiv endüstrisinin yanında, nanokompozitler kaplama, bina yapımı, havacılık ve uzay sanayinde de kullanılmaktadır. Aynı zamanda, iyi bir saydamlık ile bariyer özelliği kombine edildiğinde paketlenme malzemesi olarak ta kullanılmaktadır [62].

Genel olarak, polimer nanokompozitlerin endüstride kullanım alanları aşağıda verilmiştir [297]:

Otomotiv: gaz tankı, tampon, iç ve dış paneller,

İnşaat: yapısal paneller,

Uzay: yanmaya dirençli paneller, yüksek performanslı bileşenler,

Elektrik ve elektronik: elektriksel bileşenler, baskı devre levhası,

Yiyecek paketlenme: konteyner, ambalaj filmleri.

7.1. Polimer Nanokompozitlerin Bileşenleri

Termoplastik yada termoset polimerlerin nano boyutlu dolgu maddeleri ile harmanlanarak hazırlanan nanokompozitler başlıca üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; polimer matris, nano boyutlu dolgu/katkı maddesi ve bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasında arayüzey etkileşimleri sağlamak yada bu etkileşimleri arttırmak amacıyla kullanılan uyumlaştırıcılardır [296].

Polimer nanokompozitlerin bileşenleri arasındaki etkileşimler ve uyumluluk, nanokompozit ürünlerin şekillendirilmesi ve bu malzemelerin fiziksel performansları üzerinde de doğrudan etkilidir. Bu anlamda, polimer nanokompozitlerde, farklı yapıdaki bileşenler için, “polimer-dolgu”, “polimer-uyumlaştırıcı” ve “uyumlaştırıcı-dolgu” arasındaki etkileşimlerin bilinmesi, malzemenin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde oldukça önemlidir. Bunların yanında dolgu olarak kullanılan malzemenin tanecikleri arasında da fiziksel etkileşimler (dolgu-dolgu

etkileşimi) mevcuttur ve tüm bu etkileşimlerin toplamı, polimer nanokompozitin mikro yapısının oluşumunu belirlemektedir [296].

7.1.1. Polimer dolgu

Polimer nanokompozitlerin üretiminde termoplastik ve termoset sınıfı polimerlerden birçoğu kullanılmaktadır. Literatürde bu alanda yapılan çalışmalarda birçok polimer kullanılmış olup, bunların çeşitli nano dolgular kullanılarak nanokompozitleri hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir.

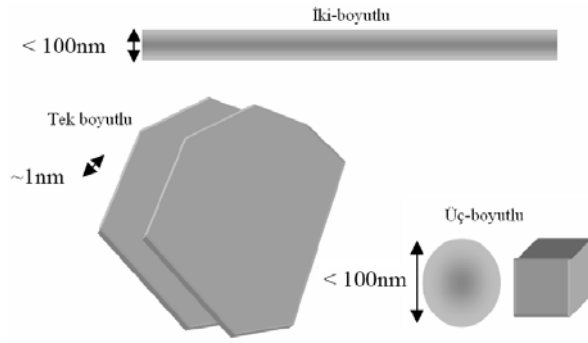
Özellikle ana yada yan zincirler üzerinde polar gruplar taşıyan polimerlerin çeşitli tipteki killer ile karıştırılarak nanokompozitlerinin hazırlanması ve bu malzemelerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin incelenmesi konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır [52, 61, 74, 75, 76, 294].

Poliolenin nanokompozitlerin hazırlanmasındaki zorluklara rağmen, poliolefinlerin toplam plastik tüketimi içindeki oranı (yaklaşık % 45-50) ve üstün fiziksel özelliklere sahip yeni poliolefin kompozit malzemelere duyulan ihtiyaç, polimer nanokompozitlerin geliştirilmesi yönündeki itici gücü oluşturmaktadır. Polipropilen (PP)'in otomotiv sektöründe geniş bir kullanım alanına sahip olması nedeniyle, poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması alanındaki çalışmaların önemli bir kısmını polipropilen/kil nanokompozitler oluşturmaktadır [61,62, 294].

7.1.2. Nano dolgu

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan nano boyutlu dolgu maddeleri farklı türde, yapıda ve geometride olabilmektedir. Bunlardan en çok kullanılanlar, doğal ve sentetik killer, karbon malzemeler (nano boyutlu karbon siyahı, tek yada çok cidarlı karbon nanotüpler, exfoliate grafit tabakaları vs.), nano boyutlu çeşitli metaller, metal tuzları ve metal oksitler, amorf silika, polihedral silisyum bileşikleri (silsesquioxane vs.) ve selüloz lifleridir [296].

Nanokompozitler partikül boyutlarının büyüklüğüne göre sınıflandırılmaktadır. Partikül boyutlarının tümünün nanometrik ölçekte olduğu duruma küresel silika nanopartikülleri örnek olarak verilebilir. İki boyutun nanometrik diğer boyutun ise daha büyük olduğu duruma en iyi örnek ise ince uzun silindirik yapıya ve mükemmel özelliklere sahip olan nanotüplerdir (Örn. karbon nanotüpleri). Üçüncü tip nanokompozit yapıda ise dolgu partiküllerinin bir boyutu nanometrik ölçekteyken diğer boyutları daha büyüktür. Bu durumda dolgu parçacıkları, nanometrik kalınlıkta ve uzunluğu ile genişliği 100-1000nm arasında değişen tabaka formunda bulunmaktadır. Bu kompozit sınıfı, polimer/tabakalı silikat nanokompozitleri olarak adlandırılmaktadır [108]. Şekil 7.1'de nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi verilmiştir.

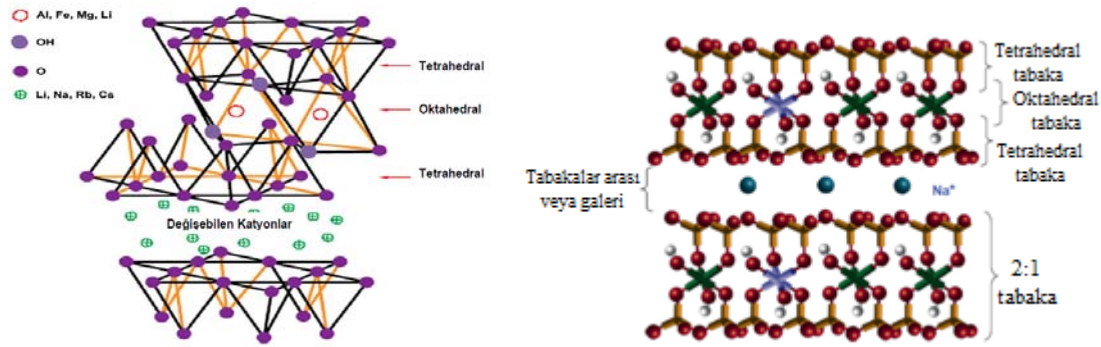


Şekil 7.1. Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik resimleri [108]

Nano boyutlu dolgu maddelerinin en karakteristik özelliği, yüksek yüzey alanları nedeniyle (örneğin; kil için 750-800 m²/g) kompozit malzemede, polimer ve dolgu arasındaki arayüzey etkileşimlerini artırmalarıdır. Böylelikle, çok daha fazla geleneksel dolgu maddesi (ağırlıkça % 20-40) kullanılarak dahi ulaşılamayan üstün fiziksel özellikler az miktarda (ağırlıkça % 3-5) nano dolgu ile [297] sağlanmaktadır [296, 297].

Özellikle simektit (smectite) grubu tabakalı killer, nano boyutlu tabaka yapısı ve bazı fiziksel özelliklerinin uygunluğu nedeniyle polimer nanokompozit üretiminde en fazla kullanıma sahip malzeme grubudur [296]. Doğal killer içerisinde kullanımı en yaygın olan, simektit grubu killerden olan montmorillonit (MMT)'dir [52, 66, 298]. $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ [298, 299] kapalı formülü ile ifade edilen MMT'in tabaka

yapısı iki tetrahedral silika katmanı arasında bir oktahedral alümina katmanından oluşmaktadır [66, 67] ve simektit grubu killere “2:1 yapı (ya da phyllosilicates) killeri” olarak sınıflandırılmaktadır. MMT'nin tabaka kalınlığı 0.96nm ve yanal ölçüsü ise 100-200nm'dir. Basal spacing (d_{001}) veya d-spacing olarak adlandırılan tabakalar arası mesafe, X-Ray difraksiyon paterninin (001) harmoniğinden hesaplanmaktadır [298]. Şekil 7.2’de simektit grubu killerin atomik yapısı ve kristal tabaka yapıları görülmektedir. Tabakanın merkezinde oktahedral boşluğun bulunduğu kısımda alümina, dış tetrahedral boşluklarda ise silikalar bulunmaktadır. Oktahedral kısımda bulunan oksijen iyonları aynı zamanda tetrahedral kısma da aittir. MMT’de bulunan tetrahedral birim, geometrik şekli düzgün dört yüzlü, merkezinde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen ya da hidroksil iyonlarının yer alması ile oluşan birimdir. Tetrahedral oksijenlerinin diğer tetrahedral birimler tarafından paylaşılmasıyla silikat yapıları oluşmaktadır. Oktahedral birim, geometrik şekli düzgün sekiz yüzlü, merkezde alüminyum iyonları, köşelerde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan yapı birimidir. Oktahedrallerin, oktahedral birimler tarafından paylaşılması sonucu alümina tabakaları oluşmaktadır. İki silisyum tetrahedralinin arasına bir alüminyum oktahedralinin girmesi sonucu simektit kil minerali tabakası oluşur [296].



Şekil 7.2. Simektit grubu, 2:1 yapıli killerin a) atomik yapısı, b) kristal yapısı [108, 296]

Silikatların en temel kimyasal birimi -4 yüklü anyonik tetrahedral yapıli SiO_4 tür. Tetrahedral yapının merkezinde bulunan silisyum $(+2)$ yüklü olup, çevresindeki oksijenlerin yükleri (-2) ’dir. Böylece, silikat-oksijen bağı enerjisi, oksijen toplam bağı enerjisinin yarısına eşit olmakta ve silikat çevresindeki oksijenlerin diğer moleküllerdeki silikatlar ile bağı yapması olanaklı hale gelmektedir.

Kilin jeolojik oluşum/kristallenme süreçlerinde oktahedral tabadaki bazı Al^{3+} iyonlarının Mg^{2+} iyonları ile yer değiştirmesi sonucu tabaka yüzeyleri negatif yük yoğunluğuna sahiptir ve bu yükler tabakalar arasında bulunan ve kolaylıkla iyon değişimi yapabilen serbest hidrate katyonlar (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} vb.) ile dengelenmiştir [67, 296]. Her bir kilin, 1 gr yada 100 gr kil için “mek (miliekivalen) iyon” olarak ifade edilen spesifik bir iyon değiştirme kapasitesi (CEC, cation exchange capacity) bulunmaktadır. Bu değer MMT için genelde; 80-120 mek/100 g arasındadır [296]. Doğal halde, 1 nm kalınlığa sahip kil tabakaları arasında yaklaşık 0.9-1.0 nm'lik mesafe bulunmaktadır [15, 68]. Bu tabakalar arasında bulunan boşluklara "galeri" adı verilmekte ve bu galerilerde Vander Walls kuvvetleri etkili olmaktadır [296, 298].

MMT tabakalarının şişebilme özelliği nedeniyle, uygun hazırlama koşullarında tabaka yığılımlarının (agregat) başka bir faz içinde tek tabakalar halinde dağılmaları yada daha küçük tabaka yığılımlarına (tactoid) bölünmeleri mümkündür. Simektit grubu killerin bu karakteri nedeniyle farklı yapısal özelliklerdeki polimer/kil nanokompozitlerin üretimi sağlanmaktadır [296].

MMT dışında vermikülit, hektorit, attapulgit, saponit gibi killer ve şişme özelliği göstermeyen 1:1 yapılı kaolinit'de nanokompozit hazırlama amaçlı kullanılmışlardır. Doğal kilin yapısına benzer olarak sentezlenen tabakalı alümino-silikatlar, hidroksiapatit, mika ve tabakalı çift hidroksit (LDH, layered double hydroxide) gibi sentetik killer de nanokompozitlerin üretiminde kullanılan diğer nano boyutlu dolgu maddeleridir [55, 295]. Tablo 7.1'de yaygın olarak kullanılan montmorillonit, hektorit ve saponit silikatların bazı özellikleri verilmiştir [299, 300].

Tablo 7.1. Yaygın olarak kullanılan bazı tabakalı silikatların kimyasal özellikleri ve bazı parametreleri [299, 300]

Silikat	Kimyasal Formül	K.D.K meq/100g	Tabaka genişliği, (nm)	Basal Spacing, (Å)
Montmorillonit	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100-150	12.4-17
Hektorit	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200-300	
Saponit	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86.6	50-60	
Vermiculite	$(Mg,Fe,Al)_3[(Al,Si)_4O_{10}](OH)_2M_x.nH_2O$	150	-	

M: Monovalent katyon, x: Süstitisyon derecesi (0.5-1.3)

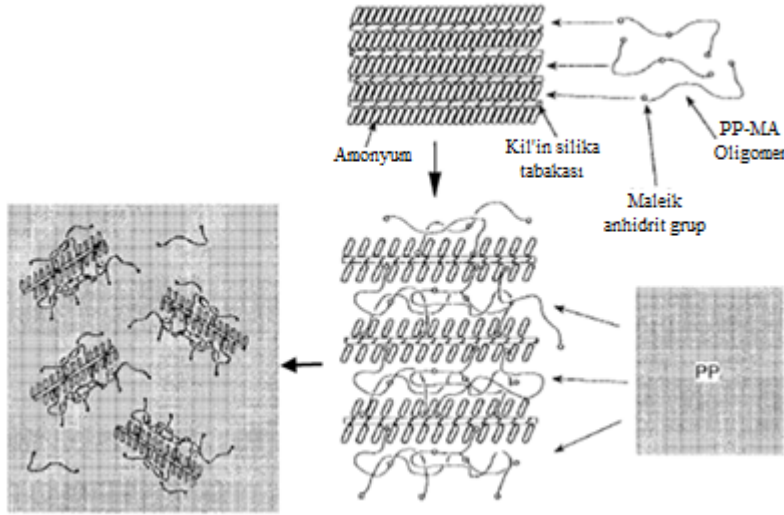
7.1.3. Uyumlaştırıcı

Polimer/kil karışımının özellikleri, polimer matris içerisindeki kil tabakalarının dağılımına veya tabakalar halinde dizilimine bağlıdır. Polimer matris ve kil tabakalarının karışımı, polimer matris ve kil arasındaki uyumsuzluk ve kil tabakalarının sıkıca paketlenmiş olması nedeniyle oldukça zordur [62].

Polimer nanokompozitlerin üretiminde, hidrofilik kil tabakaları ile organik polimer zincirleri arasındaki uyumsuzluğu giderebilmek ve dolgu (kil)-polimer arayüzey etkileşimlerini arttırmak amacıyla, bileşenler arası arayüzeyde uyumluluk sağlayacak katkıların kullanımı gerekebilmektedir. Özellikle poliolefinler gibi apolar yapılı ve ana zincir üzerinde herhangi bir reaktif grup içermeyen polimer nanokompozitlerin üretiminde, ana matrisin yapısına benzeyen ve uyumlaştırıcı (compatibilizer) olarak tanımlanan bu polar/reaktif polimer yada bileşiklerin kullanımı zorunludur [296].

Uyumlaştırıcı olarak oligo(PP-*g*-MA)'nın kullanıldığı bir çalışmada, oligomer zincirlerinin organik silikat tabakalarına nüfuz ettiği ve ayrılmış tabakalı PP/silikat nanokompozit yapısı elde edildiği rapor edilmiştir [300]. Çalışmada nanokompozit numuneler, PP-*g*-MA granülleri ile toz haldeki organo-MMT, 200°C'de çift vidalı ekstrüderde eriyik fazda karıştırılarak elde edilmiştir. Nanokompozit yapının varlığı X-ışını difraktometresi ve TEM analizi ile belirlenmiştir. Şekil 7.3'de, PP-*g*-MA matrisi içerisinde organik silikat tabakalarının birbirinden ayrılma prosesinin şematik gösterimi verilmiştir. Karıştırma prosesinin ilk aşamasında, sadece PP-*g*-MA, silika tabakaları arasına girmektedir. Maleik anhidrit grup (veya maleik anhidrit grubun hidrolizinden üretilen COOH grup) ve silika tabakalarının oksijen grubu arasında şekillenen kuvvetli hidrojen bağı, araya ilave edilme (intercalation) için itici bir kuvvet uygulamaktadır. Böylelikle, kil'in tabakalar arası mesafesi artmakta ve tabakaların etkileşimi zayıflamaktadır. PP ve kil arasında temas sağlanması için kuvvetli kayma alanı gerekmektedir [63, 302]. Yapılan diğer çalışmalarda da, maleik anhidrit graftlı poliolefin uyumlaştırıcıların, poliolefin-kil nanokompozitlerinde, kil-polimer arayüzey etkileşimlerini artırdıkları ve arayüzey etkileşimini zorlayıcı kuvvetlerin, maleik anhidrit grupları ve kil yüzeylerindeki oksijen grupları arasındaki güçlü hidrojen bağları olduğu belirtilmiştir [63, 303]. Bu durum, kil tabakalarının

hidrofobik PP içerisinde dağılarak intercalated veya exfoliated yapı elde edilmesini sağlamaktadır.

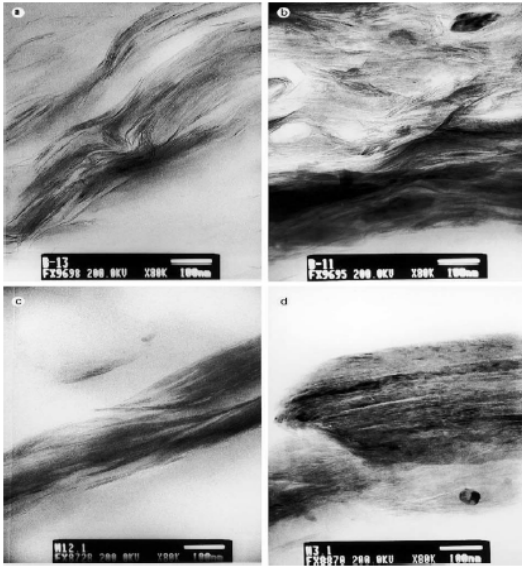


Şekil 7.3. PP matrisi içerisinde PP-g-MA eklenmesi ile organik silikat tabakalarının birbirinden ayrılma prosesinin şematik gösterimi [304]

Poliolenfin nanokompozitlerin üretiminde, en çok kullanılan uyumlaştırıcılar maleik anhidrit graft edilmiş poliolefinlerdir (PE-g-MA ve PP-g-MA) [194]. Genellikle, maleik anhidritin, eriyik fazında ve radikal başlatıcılar (peroksit bileşikleri, dikünil peroksit-DCP ve hidrojen peroksit-H₂O₂ gibi) ile poliolefin zincirine graft edilmesi ile elde edilmektedirler. Uygulanan proses şartları ve kullanılan kimyasallara bağlı olarak maleik anhidritin poliolefin zincirine graft yüzdesi, ağırlıkça 0.5 ile 4.0-4.5 arasında değişmektedir [296].

Polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanmasında uyumlaştırıcı olarak kullanılan bileşiklerin kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri ve nanokompozit bileşimindeki oranları elde edilen nanokompozitlerin özellikleri üzerinde doğrudan etkilidir. Lopez ve arkadaşları [305], polipropilen-kil nanokompozitler için iki farklı uyumlaştırıcı ve iki farklı kil kullanılarak uyumlaştırıcı ajanların kil dağılımı üzerine etkisini araştırmışlardır. Uyumlaştırıcı olarak dietil maleat (DEM) ve maleik anhidrid (MAH), ticari ürün olan organofilik montmorilonit (130 TC) ve oktadekilamonyum iyonları ile modifiye edilerek elde edilen montmorilonit (BC18) olmak üzere iki farklı kil kullanılarak polipropilen-kil nanokompozitler oluşturulmuştur. Şekil 7.4

incelendiğinde, MAH'ın uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı iki farklı kil ile hazırlanan nanokompozit yapılarının (a,b) sırasız ve dağılmış yapı sergilediği buna karşılık DEM kullanılarak hazırlanan nanokompozitlerin (c,d) sıralı ve taktoid yapıya daha yakın bir yapı oluşturduğu belirlenmiştir. Yapılan testlerde DEM'in MAH'a göre sahip olduğu düşük polariteden dolayı daha az etki gösterdiği ve maleik anhidritin daha etkin bir uyumlaştırıcı olduğu belirtilmiştir.



Şekil 7. 4. PP/PPg/kil TEM görüntüleri, (a) MAH/130 TC, (b) MAH/BC18, (c) DEM/130 TC ve (d) DEM/BC18 [305]

Lertwimolnun ve arkadaşları [298], maleik anhidrid aşıllı polipropilenin (PP-g-MA) uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı polipropilen/organokil nanokompozitler üzerinde yaptıkları çalışmada kil dağılımının etkisini incelemişlerdir. Ağırlıkça %1 maleik anhidrit içeren PP-g-MA konsantrasyonu ağırlıkça %0–40 arasında değişecek şekilde ve kil konsantrasyonu %5 olacak şekilde ayarlanarak kil tabakaları arasındaki uzaklıklar belirlenmiş ve kil tabakaları arasındaki boşluk 2.51 nm iken uyumlaştırıcı kullanılmadan oluşturulan polipropilen nanokompozitlerde kil tabakaları arasındaki boşluk 2,56nm olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %5 uyumlaştırıcı eklendiğinde ise kil tabakaları arasındaki mesafenin 2.83 nm, ağırlıkça %15 uyumlaştırıcı kullanıldığında basal mesafenin 3.11 nm'ye ulaştığı gözlenirken, %25 üzeri uyumlaştırıcı miktarı kullanıldığında kil tabakaları daha sırasız ve dağılmış bir yapıya kavuştuğundan dolayı boşluklar kararlaştırılamamıştır (Tablo 7.2).

Tablo 7.2. PP/PP-g-MA/Cloisite 20A nanokompozitin hesaplanan basal boşluk değerleri [298]

Formülasyon (PP/PP-g-MA/Cloisite 20A)	Basal Boşluk (nm)
Cloisite 20A	2.51
95/0/5	2.56
95/5/5	2.83
95/10/5	3.04
95/15/5	3.11
95/20/5	3.18
95/25/5	3.11
95/30/5	NA*
95/40/5	NA*

NA*: Pik sınırlarından dolayı pik tespit edilememiştir.

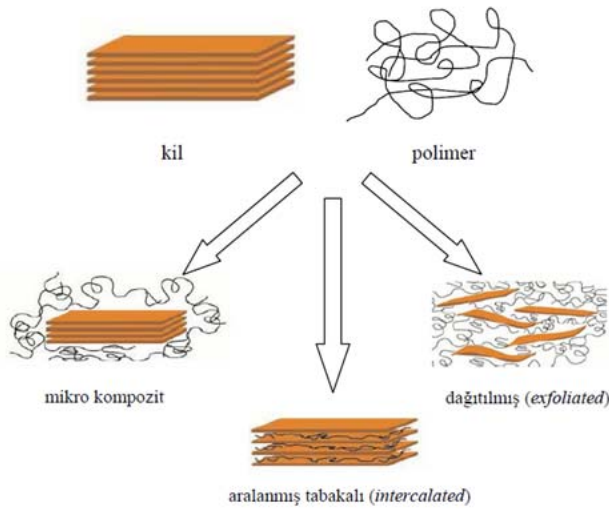
Polimer ve kil tabakaları arasındaki etkileşimi artırmanın diğer bir yolu da kil'in kimyasal olarak modifiye edilmesidir [62]. Kil, hidrofilik olduğu için birçok polimer ile uyumlu değildir. Bu yüzden kil yüzeylerini hidrofobik hale getirmek için kimyasal olarak modifiye etmek gereklidir. En yaygın kullanılan yüzey işlemi, kısa zincirli organik amonyum katyonlar kullanılarak yapılan iyon değişimidir. En fazla tercih edilen katyonlar ise, alkali amonyum veya alkali fosfat'tır. Organik katyonlar, iyon değişimiyle kil yüzeylerini negatif şarj ederek ıslatmanın gelişmesine ve polimer-kil arasındaki ara yüzey geriliminin azalmasına sebep olmaktadır. Bu durum, tabakalar arası boşlukları (basal spacing) artırmakta ve yapı içerisinde kil dağılımının daha kolay gerçekleşmesine katkı sağlamaktadır [52, 55, 62, 68, 69, 77]. Polipropilen, poliolefin polimerler içerisinde en fazla kullanılan polimer türüdür. Ancak, hidrofobik PP, zincir yapısında herhangi bir polar grup içermemesi kil ile kullanımını ve PP matraste silika tabakalarının dağılımını zorlaştırmaktadır. Polar grup içeren uyumlaştırıcılar, kuvvetli hidrojen bağları ile kil tabakaları arasına yerleşebilir. Bu proses, kil'in tabakalar arası mesafesini artırmakta ve tabakalar arasındaki etkileşimi zayıflatmaktadır [302].

7.2. Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri

7.2.1. Mikroyapı (morfoloji)

Polimer/kil nanokompozitlerinde, polimer ile kil tabakaları arasındaki etkileşimlere ve arayüzey ilişkilerine, dolayısıyla kil tabakalarının polimer fazı içindeki dağılımlarına bağlı olarak temelde 3 tip mikro yapı tanımlanmaktadır. Bunlar;

mikrokompozit yapı, tabakalar arası yada aralanmış tabakalı nanokompozit yapı (intercalated) ve dağılmış yada dağıtılmış nanokompozit (exfoliated) yapılarıdır [67, 101, 298]. Bu yapıları ait şematik gösterim Şekil 7.5’de verilmiştir. Bir diğer nanokompozit yapı da, genellikle eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan polimer-kil nanokompozitlerinde gözlenen dağılmış-aralanmış tabakalı karma yapı olarak tanımlanmaktadır [68, 295].



Şekil 7.5. Kil dağılımına bağlı olarak polimer/kil nanokompozitlerde gözlenen mikroyapı farklılıkları [108, 297, 299, 307]

Polimer-kil nanokompozitlerin mekaniksel özellikleri, polimer matris içerisinde kil tabakalarının dağılımına bağlıdır. Ergiyik polimer içerisinde kil tabakalarının dağılımı ise galerilerdeki polimer moleküllerinin termal difüzyonuna ve mekaniksel kayma olayına bağlıdır. Termal difüzyon, kil yüzeylerinin uygun organik modifiyerler tarafından modifiye edilmesi sebebiyle tercih edilmektedir. Polimer matris içerisinde kil plakalarının iyi dağılımı genellikle elastiklik modülünü, depolama modülünü ve çekme dayanımını artırmakta fakat saf polimer ile karşılaştırıldığında çekme sünekliğini ve darbe dayanımını azaltmaktadır. MA katkılı PE-organo MMT nanokompozitlerde, kil miktarının artması ile çekme dayanımı ve elastiklik modülü artmıştır. Düşük kil miktarlarında çekme dayanımındaki artış daha yüksek iken bu durum exfoliate yapı oluştuğunu göstermektedir. Yüksek kil miktarlarında ise katkının verimi azalmakta ve kil kısmen exfoliate veya stacked yapıya dönüşmektedir. Ayrıca, artan kil miktarı ile kopma uzaması azalmaktadır [306].

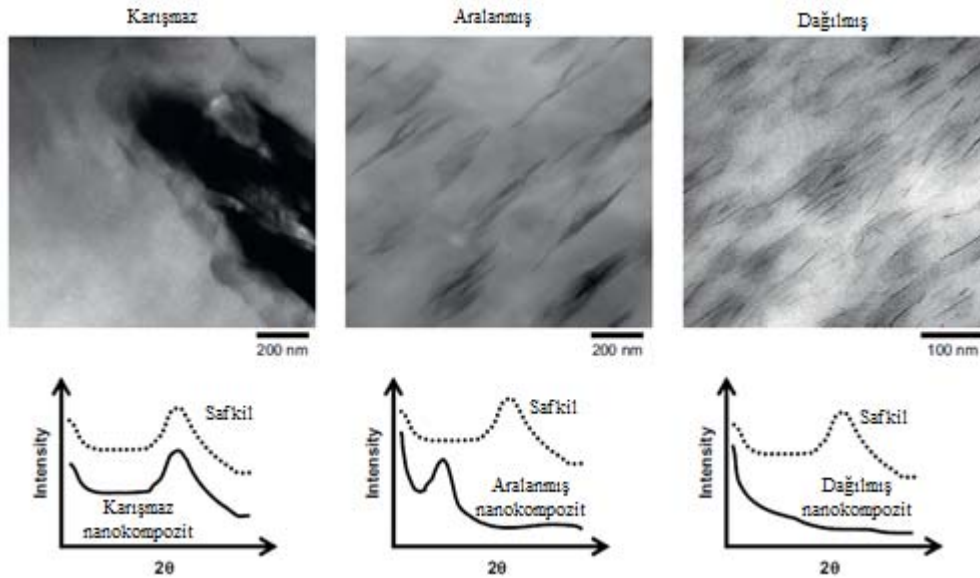
– Mikrokompozit yapısı: Bu tip mikro yapı oluşumu, polimer ve kil arasındaki yüzey etkileşimlerinin en zayıf olduğu ve kil tabakalarının polimer içerisinde dağılımının en düşük oranda gerçekleştiği kompozit tipi için kullanılmaktadır. Genellikle, gerektiği halde uyumlaştırıcının kullanılmadığı yada gereğinden daha az kullanıldığı durumlarda karşılaşılan morfolojik yapı bu türüdür ve bu malzemelerden gerçek bir nanokompozit olarak bahsetmek mümkün değildir. Kompozitin yapısı, tek bir kil tabakasının boyutlarıyla karşılaştırıldığında, çok daha büyük mikro ölçekli dolgu maddelerine yakın boyutlarda kil yığılımları (agregat) içerdiğinden ve düşük oranlarda dolgu kullanımıyla (ağırlıkça %3-5) birlikte polimer-dolgu arayüzey etkileşimleri zayıf olduğundan, kompozitin fiziksel özelliklerinde herhangi bir iyileşme sağlanamamaktadır [296, 298].

– Tabakalar arası yada aralanmış tabakalı nanokompozit yapı (intercalated): Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapıdır. Bu tür nanokompozitlerin XRD, SAXS, WAXS, SAXESS gibi cihazlarla gerçekleştirilen yapısal analizlerinde, düşük açılarda (2θ) kil tabakalarını belirten pikler gözlenmekte ve kil tabakaları arasındaki mesafelerin (d_{001}) kantitatif olarak 2.5–4.0 nm arasında olduğu belirlenebilmektedir. Ayrıca elektron mikroskobu (TEM) incelemelerinde, genişlemiş kil tabakaları birbirlerine paralel siyah bantlar şeklinde görülmektedir [296]. Aralanmış nanokompozit yapı gösteren polimer/kil nanokompozitlerinde, kil tabakalarının genişlemesi yanında, kilin başlangıçtaki çoklu tabaka yığılımının, proses şartları ve bileşim etkilerine bağlı olarak genellikle daha küçük yığılımlar (tactoid) halinde parçalandığı gözlenmektedir [52, 296]. Genel olarak, daha az istenilen fakat daha fazla oluşan yapı intercalated partikül dağılımıdır [52].

– Dağılmış yada dağıtılmış nanokompozit yapı (exfoliated): Dağılmış (eksfolise) nanokompozit yapı, polimer-kil arayüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığılım yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur [296]. Exfoliated yapı, bazı çalışmalarda, kil'in çoğunlukta tek tabaka halinde veya birkaç tabakanın yığını halinde bulunduğu yapı olarak da belirtilmiştir [52]. Aynı oranda kil içeren polimer/kil nanokompozit

bileşimleri için, dağılmış polimer/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler tabakalar arası nanokompozit yapılı olanlara göre daha fazladır. Bu sebeple dağılmış yapılı nanokompozitlerin elde edilmesi genellikle çoğu polimer/kil nanokompoziti için hedeflenen bir durumdur. X-ray analiz yöntemlerinde, kil tabakalarının düzenli yapısını belirten herhangi bir pik gözlenmemekte ve TEM fotoğraflarında kil tabakalarının boyutları ve dağılımı açıkça görülebilmektedir.

Şekil 7.6'da polimer nanokompozitlerde elde edilen morfolojiye göre XRD çalışmalarında gözlenebilecek 2θ -şiddet grafikleri verilmiştir. Buna göre eğer karışmaz sistem ise yani kil galerisi hiç açılmamış ve plakalar arasına polimer matris girmemiş ise XRD analizinde sadece bir tane ve dik bir pik gözlenmektedir. Nanokompozit aralanmış tabakalı yapıya (intercalated) sahip ise iki farklı grafik görülme olasılığı vardır. Tabakalar aralanmış ancak, tabakalar arasındaki sıralı diziliş düzeni bozulmamış ise iki farklı yerde pik görülmektedir. Eğer tabakaların sıralı diziliş düzeni bozulmuş yani, dağılmış tabakalı yapıya (exfoliated) daha yakın bir tabaka düzeni mevcut ise dik olmayan bir pik görülmektedir. Eğer tabakalar polimer matris içerisinde dağılmış ise hiç pik gözlenmemektedir [307].



Şekil 7. 6. Nanokompozitlerde oluşabilecek yapılara göre XRD grafikleri [307]

XRD sonuçları ile PP matris içerisinde nano-kil tabakalarının dağılım derecesi de belirlenebilmektedir. Düşük açılı pik gözlenmesi, nano-kil galerileri veya tabakalar arası mesafenin arttığını göstermekte ve bu yapı intercalation olarak adlandırılmaktadır. Nano-kil pikinin ortadan kaybolması, muhtemelen nano-kil tabakalarının exfoliate olduğunu, nano-kil pikinin kabalaşması ise kısmen exfoliation meydana geldiğini göstermektedir [63]. Kompozitteki kilin d_{001} 'i, saf kil'den daha düşük veya eşit ise geleneksel kompozit elde edilmektedir. Eğer d_{001} , saf kil'den daha yüksek ise polimer molekülleri kil tabakaları arasına yerleşmiş demektir ve intercalated nanokompozit üretilmiştir. Eğer, d_{001} 'a bağlı olarak pik gözlenmez ise yeteri kadar polimer zinciri silika galerileri içerisine girdiğini ve exfoliated yapı oluştuğunu göstermektedir [66].

7.3. Polimer Nanokompozit Üretim Yöntemleri

Nanokompozit yaklaşımında ana prensip yığın halde birbirlerine tutunup kalmaya meyilli olan silika tabakalarını polimer faz içerisine homojen dağıtmakla kalmayıp, aynı zamanda tekli tabakalara da ayrıştırmaktır. Polimer-kil nanokompozitleri üretebilmek için temelde dört farklı yöntem uygulanmaktadır [75, 76, 298].

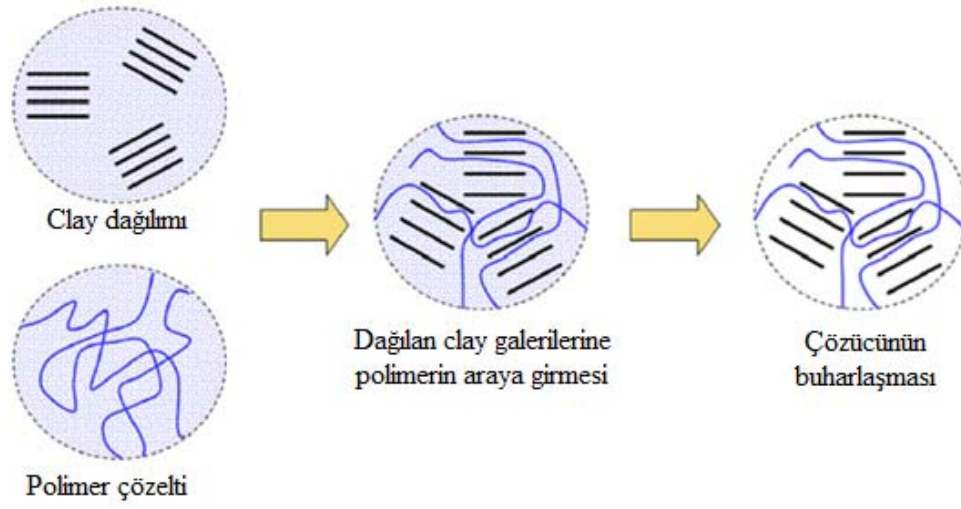
- Çözelti Yaklaşımı (Solution Intercalation)
- In-situ (Yerinde) Polimerizasyonu
- Eriyikten Hazırlama Yaklaşımı (Melt Intercalation)
- Sol-Jel Tekniği

Genel olarak, in-situ polimerizasyonu, en iyi dağılımın elde edildiği ve exfoliated tabaka yapısının olduğu yöntem olarak rapor edilmiştir [75, 76]. Bazı çalışmalarda ise ergiyik harmanlama yönteminin, in-situ yöntemine göre daha avantajlı olduğu belirtilmiştir [62].

7.3.1. Çözelti yaklaşımı

Çözeltiden nanokompozit hazırlama yönteminde, kil, polimerin çözülebileceği bir çözücü içerisinde dağıtılmaktadır. Kil tabakaları arasındaki etkileşimler zayıf olduğu

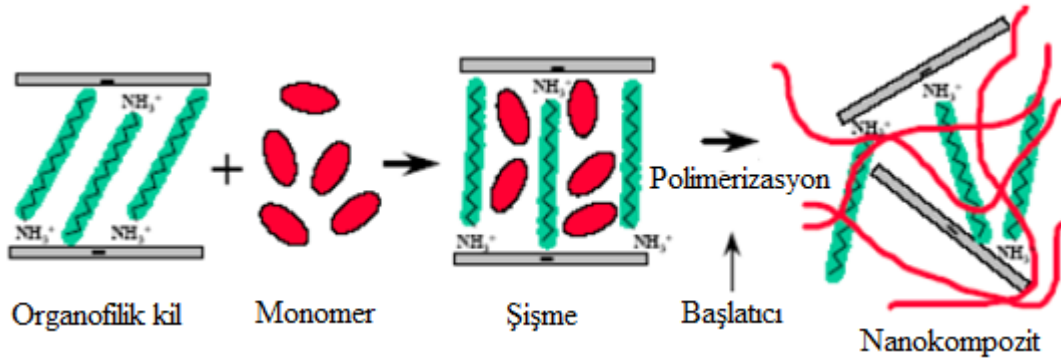
için dağılım kolay gerçekleşir. Daha sonra polimerin bu tabakalar arasına adsorplanması sağlanmakta ve çözücünün buharlaştırılması ile polimer nanokompozit elde edilmektedir. Bu yöntem genelde epoksi-kil nanokompozitleri sentezlenirken kullanılan bir yöntemdir [295]. Bu proses şematik olarak Şekil 7.7’de gösterilmektedir. Endüstriyel uygulamalar için ekonomik bir yöntem değildir. Çünkü bu uygulamada çok fazla miktarda çözücü kullanılmaktadır [300].



Şekil 7.7. Çözelti yaklaşımı yönteminin şematik görünümü [300]

7.3.2. In-Situ polimerizasyonu

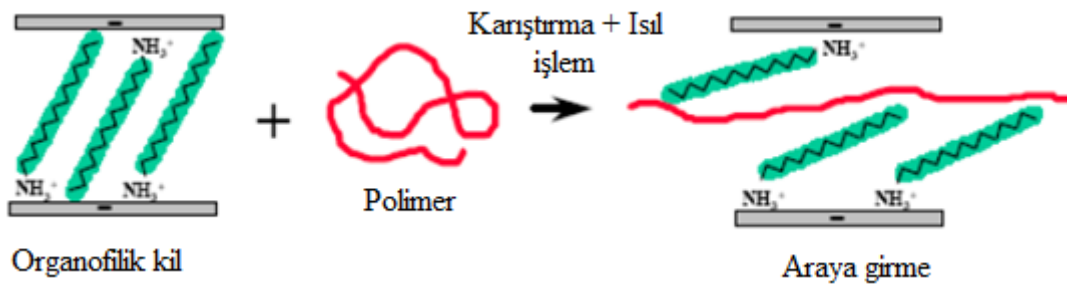
Monomer moleküllerinin şişmiş olan plakaların arasına girerek polimerleşmesi sonucunda oluşan yapıdır. Bu yöntem çözültide harmanlama yöntemine benzemekle beraber çözücünün rolünün polar haldeki monomere geçmesi farklıdır. In-situ polimerizasyonunda monomer moleküllerinin polaritesi etkisiyle kil tabakaları arasına yerleşmekte ve polimerizasyon meydana gelmektedir. Polimerizasyon reaksiyon ısısı yada radyasyonla, uygun bir sertleştirici veya katalizör yardımıyla başlatılmaktadır. Monomerlerin silika tabakaları içerisinde absorpsiyonu sırasında polar monomer molekülleri yüksek yüzey enerjisi nedeniyle çekilmekte ve böylece polar monomer moleküller kil tabakaları arasında difüzyona uğramaktadır. Monomerin başlatıcı madde ile reaksiyona başladığı zaman polimerizasyon başlamaktadır. Bu proses şematik olarak Şekil 7.8’de gösterilmektedir [296].



Şekil 7.8. In-situ polimerizasyonunun sematik olarak görünümü [296]

7.3.3. Eriyikten hazırlama yaklaşımı

Tabakalı silika eriyik fazdaki termoplastik matrisle mekanik olarak karıştırılmaktadır. Nanokompozit hazırlamak için karışıma camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde işlem yapılmalıdır. Bu proses Şekil 7.9’da şematik olarak gösterilmektedir. Bu yöntemde, çözücüye gerek duyulmamaktadır. Eğer tabakaların yüzeyleri polimer ile yeterince uyuşabilir bir yapıdaysa tabakalar arasındaki bölgeye polimer zincirleri yerleşmekte ve nanokompozit elde edilmektedir. Bu yöntem hem yerinde polimerizasyon hem de çözeltide harmanlama yönteminden avantajlıdır. Bu yöntemde organik çözücü kullanılmadığı için çevreye zararlı atıklar ortaya çıkmamaktadır. Ayrıca ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi endüstriyel prosesler için de uygun bir metottur.



Şekil 7.9. Eriyikten hazırlama yaklaşımının şematik gösterimi [300]

7.3.4. Sol-Jel yöntemi

Başlangıç malzemesi olarak genellikle metal alkoksitlerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıkta (90°C civarında) karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirine izleyen hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda jelin meydana gelmesidir.

Burada sol sözcüğü bir sıvı faz (sürekli faz) içerisinde dağılmış katı tanecikleri, jel ise katı faz ile sıvı faz arasındaki bir yapıyı (sürekli faz katı fazıdır) ifade etmektedir. Sol-jel prosesinde kullanılacak metal alkoksitler, su / metal alkoksit molar oranı ayarlanarak sıcak su içerisine konulmakta ve sürekli bir şekilde karıştırılmaktadır. Bu sırada ilk adım olarak hidroliz reaksiyonu başlamaktadır [308].

7.4. Polimer Nanokompozitlerinin Kullanım Alanları

Nanokompozitlerin, katkısız polimerlere ve konvansiyonel kompozit polimerlere göre sahip olduğu önemli avantajlar aşağıdaki gibidir [309]:

- Dayanım ve modül gibi fiziksel ve mekanik özelliklerde gelişme,
- Isıl kararlılık,
- Yapısal kararlılık,
- Sıvı ve gaz geçirmezliklerinde (bariyer özelliklerinde) artış,
- Elektriksel iletkenlik,
- Kimyasal direnç,
- Optik şeffaflık,
- Yanmazlık özellikleri.

PP ve TPO (termoplastik olefinler) nanokompozitleri otomotiv ve bariyer şişe sektörlerinde, PE esaslı nanokompozitler tel-kablo kaplama ve boru sektörlerinde, PA esaslı nanokompozitleri de bariyer ambalaj sektörlerinde uygulama alanı bulmaktadır [309].

Otomotiv endüstrisinde plastik madde kullanımı oldukça fazladır. Ortalama bir otomobil yaklaşık 700 kg plastik malzeme içermektedir. Bu plastik malzemelerin çoğu o malzemeye, kimyasal direnç, yanma direnci, ısı direnci..vb, sağlayan dolgu maddeleri içermektedir. Bu dolgu maddelerinin fazla oranda kullanılması malzemelerin ağırlaşmasına ve dolayısıyla aracın ağırlaşmasına ve daha çok yakıt tüketmesine neden olmaktadır. Otomotiv sektöründe kullanılabilecek yeni malzemelerin belirlenmesinde iki kriter mevcuttur. Birincisi olabildiğince hafif malzemelerin kullanılmasıdır. Bunun altında yatan neden öncelikli olarak yakıt tasarrufu sağlanmasıdır. İkincisi ise olabildiğince mukavemetli malzemelerin kullanılmasıdır. Bu da güvenlik açısından değerlendirildiğinde önem kazanmaktadır. Otomotiv endüstrisinde, nanokompozitlerin kullanılması, oldukça düşük dolgu maddesi içerdiğinden dolayı (% 5–6) ağırlık bakımından oldukça avantaj sağlamaktadır. TPO nanokompozitleri ise bu iki amaca ulaşmada maliyet açısından en avantajlı malzemelerdendir. Bir otomobilde, TPO nanokompozit malzeme kullanılan yerler ve bu yerlerde kullanılmasının avantajları Tablo 7.3’de verilmiştir [309].

Tablo 7.3. TPO nanokompozitlerin bir otomobil içerisindeki kullanım yerleri ve avantajları [309]

	Ağırlık düşüşü	Isıl kararlılık	Yanma direnci	Kimyasal direnç	Buhar geçirgenliği
Kapı çerçevesi	+	+			
Elektrik bağlantısı		+		+	
Elektrik kaplama				+	
Yakıt deposu					+
Yakıt vanaları			+	+	
Yakıt rayları					+
Ayna yatağı	+	+			
Radyatör yatağı	+	+			
Tampon	+				
Koltuk köpüğü			+		
Koltuk yatakları	+	+			
Ayıklık	+				
Alış monifoldu	+	+			

7.5 Polimer Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri

Mikro boyutlu geleneksel dolgularla hazırlanan polimer kompozitlerin mekanik özelliklerindeki iyileşmeler, kompozit malzemenin bazı makroskopik özelliklerinde kayıpları da beraberinde getirmektedir. Örneğin geleneksel dolgulu plastik kompozitlerde, mekanik özelliklerde iyileşme sağlayabilmek için fazla miktarda (ağırlıkça % 20-40) dolgu maddesi kullanımı gerekirken, bu durum nanokompozitlerde çok daha az (ağırlıkça % 3-5) nano boyutlu dolgu maddesi kullanımı ile sağlanmaktadır. Konvansiyonel kompozitlerde, dolgu maddesi miktarındaki artış kompozit malzemenin esneklik ve işlenebilirlik özelliklerinde oldukça önemli kayıplara sebep olmakta, malzeme sertleşmekte, kırılma dayanımında, darbe dayanımı düşmektedir. Ancak, nanokompozitlerde malzemelerin işlenebilirlik özelliklerinde, esneklik ve darbe dayanımında belirgin kayıplar meydana gelmemektedir [296].

Polimer/kil nanokompozitlerinin elastik modül değerlerindeki artış, kullanılan kilin polimer ile etkileşimi, tabaka uzunluğu ve dolayısıyla dağılım oranı ile doğrudan ilişkilidir. Kil tabakaları ile polimer arasındaki etkileşimlerin ve kil dağılımının iyi olduğu nanokompozitlerde malzemeye uygulanan gerilim, polimer zincirlerinden tabakalar üzerine çok daha etkin olarak aktarılabilmektedir [296].

Yüksek oranda kil içeren polimer nanokompozitlerin elastik modül ve akma gerilimindeki artmaya rağmen, bazen akma ve kopma uzaması değerlerinde azalmalar görülebilmektedir. Fakat bu düşüşler konvansiyonel dolgularla hazırlanan polimer kompozitlerindeki kayıplara oranla daha azdır [296].

Yapılan çalışmalarda, PP/kil nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin, kil tipi ve miktarına, uyumlaştırıcı miktarına, matrisin viskozitesine, kil ve matris arasındaki etkileşime, PP fazı ve PP-g-MA fazının uyumuna bağlı olarak oluşan intercalation/exfoliation morfolojisine kuvvetli oranda bağlı olduğu belirlenmiştir [63, 301]. Aynı zamanda, PP/kil nanokompozitlerin mekanik özellikleri, PP polimerinin değişen kristallenme davranışına bağlı olarak da değişmektedir. Düşük miktardaki kil'in iyi dağılması, PP matrisin kristalizasyonunu hızlandırarak etkili bir

çekirdekleyici ajan gibi davranmaktadır. Bu durum, mekaniksel özelliklerin gelişmesine yardımcı olmaktadır. Yapılan çalışmada, kil miktarı, darbe özellikleri dışında, mekanik özellikleri etkileyen ikinci faktör olarak bulunmuştur. Artan kil miktarı ile çekme ve eğme modülleri artarken yüksek kil miktarlarında, kil partiküllerinin topaklanması nedeniyle darbe dayanımı azalmıştır. Yüksek miktarlarda, kil partiküllerinin topaklanması, büyük kil tactoids'leri etrafında çatlak başlangıcına sebep olmuş ve darbe dayanımı azalmıştır [302].

7.6. Polimer Nanokompozit Köpük

Daha önce belirtildiği gibi, saf polimerler ile karşılaştırıldığında, köpüklendirilen polimerler azalan mekanik dayanım, düşük ölçü ve termal kararlılığa sahiptirler. Son yıllarda ise gelişen mikrohüresel köpükler, geleneksel köpüklere göre artan mekaniksel özellikler sağlamaktadır. Ancak, mikrohüresel köpükler yüksek basınç ve basınç azalım oranı gerektirmektedir [52]. Polimer köpüklerin üretiminde nano boyutlu kil partiküllerinin kullanılması ile geleneksel mikron boyutlu partiküllere (talk vb.) göre daha üstün özellikler elde edilmektedir [310]. Plakalı yapısı ile kil partiküllerinin düşük miktarları polimere eklendiğinde, kil'in yüksek aspect oranı ve geniş yüzey alanı, yüksek takviye verim oranı, iyi bariyer özellikleri, gelişen ölçü ve termal kararlılık sağlamaktadır [52].

Nanohüresel köpükler veya nanoköpükler, nano boyutta gözeneklere sahip polimer köpükleri tanımlamak için kullanılmaktadır. Nanohüresel köpükler, ilk öncelikle polimid (PI) polimeri kullanılarak üretilmiş ve daha sonrasında YYPE polimeri ile çalışmalar devam etmiştir [50].

Son yıllarda, nanokompozit köpükler, hem akademik hem de endüstriyel uygulamalarda büyük ilgi çekmektedir. Geleneksel mikron boyutlu katkılar ile karşılaştırıldığında, nanopartiküller hem hücre yapısı hem de fiziksel ve mekaniksel özelliklerin kontrol edilmesinde avantaj sağlamaktadır. Nanokompozit köpüklenme süresince, nano-boyutlu partiküller hücre çekirdeklenmesini geliştirmek için heterojen çekirdeklenme alanları gibi davranmaktadır. Zheng ve arkadaşları [311] tarafından yapılan çalışmada, termoplastik nano kompozitte nano-kil'in etkili bir

çekirdekleyici ajan olduğu ve artan nano-kil dağılımı ile köpük çekirdeklenme veriminin arttığı belirlenmiştir. Nano-kil, karbon nanofiberler ve tek-duvarlı karbon nanotüpler gibi nanopartiküller kullanılarak polimer köpükte yüksek hücre yoğunluğu elde edilmiştir. Bu çalışmalarda, çekirdekleyici ajanın geniş yüzey alanı ve küçük ölçüsü nedeniyle heterojen hücre çekirdeklenmesini geliştirdiği belirtilmiştir [104, 310]. Nano katkıları, çekirdeklenme için çekirdekleyici yüzeyin temas açısındaki azalma ile homojen çekirdeklenmeye göre kritik serbest enerjiyi azaltarak ilave çekirdeklenme yüzeyi sağlamıştır [83, 108].

Nanokompozit köpük sisteminde, hücre çekirdeklenmesi, polimer matris ve dağılan silika partikülleri arasındaki sınırdaki meydana gelmektedir [79]. Birçok kil tabakası, polimer matris ve CO₂ ile direk temas halindedir ve bu durum CO₂ adsorption'u ve hücre çekirdeklenmesi için daha fazla arayüzey alanı oluşmasını sağlamaktadır. Böylelikle, partikül miktarının verimi artmakta, yüksek çekirdeklenme oranı ve yüksek hücre yoğunluğu elde edilmektedir. Daha fazla hücre çekirdeklendiğinde, gazın sabit miktarı kabarcık büyümesi için kullanılmakta ve hücre boyutu azalmaktadır [15, 52, 77, 83, 108]. Bu durum, ses ve ısı yalıtım uygulamalarında kullanım imkanı sağlamaktadır [76]. Aynı zamanda, kabarcık oluşumu için çekirdekleyici ajan gibi görev yapan kil partiküllerinin polimer zincirlerinin uzama yönünde dikey olarak hizalanması, kabarcık büyümesi süresince meydana gelen uzama kuvvetine karşı gerekli olan dayanımı geliştirmektedir [51, 77].

Köpüklenme süresince, hücre boyutunun kontrolünde, kil tabakalarının dağılımı da önemli rol oynamaktadır. Yapılan çalışmalarda, partiküllerin iyi dağılmasıyla, en düşük yüklemde (%0.5) dahi heterojen çekirdekleyici ajan gibi davranarak çok sayıda küçük hücrelerin oluşmasına sebep oldukları belirtilmiştir. Polimer içerisinde homojen bir şekilde dağılan kil partikülleri, daha fazla yüzey alanı oluşturarak küçük hücre boyutu ve yüksek hücre yoğunluğu elde edilmesinde en önemli etkidir [77]. Siripurapu ve arkadaşları [312], PMMA polimerinde iyi dağılmış nanosilika partiküllerin artan miktarı ile hücre boyutunun azaldığını belirlemişlerdir. Wentao ve arkadaşları [116] ise eklenen nano silika ile üniform hücre boyutunun oluştuğunu ve polimer ergiyiğin kayma viskozitesini artıran katının hücre büyümesini engellediğini belirtmişlerdir. Basma modülü ve elektrik iletkenliği gibi polimer nanokompozit

köpüklerin özellikleri, hücre boyutu, katkı boyutu, aspect oranı ve yüzey kimyasına bağlıdır. Saha ve arkadaşları [313], küçük hücre boyutuna sahip PVC köpüklerin daha yüksek basma dayanımına sahip olduğunu ve bunun sebebini küçük hücrelerin bükülmeye daha az eğimli olmasına bağlamışlardır.

BÖLÜM 8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar iki farklı malzeme grubu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1. grupta, saf polipropilen (PP) polimeri, %20 talk katkılı PP (PP-T) ve %20talk/EPDM katkılı PP (PP-T-EPDM) polimer kompozit numuneleri ve köpükleri farklı enjeksiyon parametreleri kullanılarak üretilmiştir. Bu malzeme grubunda, en iyi mekaniksel özelliklerin ve en yüksek yoğunluk azalımının hangi enjeksiyon parametrelerinde elde edildiği belirlenmiş ve belirlenen parametreler optimum enjeksiyon şartları olarak kabul edilmiştir.

2. grupta ise optimum enjeksiyon şartları kullanılarak, onyüm iyonu ile modifiye edilmiş organo-kil katkılı PP ve PP+EPDM esaslı polimer nanokompozit numuneler üretilmiştir. Maleik anhidrit aşılı PP (PP-g-MA) uyumlaştırıcı, PP polimeri ve nano-kil arasındaki uyumu artırmak için tüm numunelere uygulanmıştır. Her iki malzeme grubu için, köpüklendirme işlemleri %1 ve %2 köpük ajanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

1. grupta üretilen köpüklendirilmemiş (köpük ajanı ilave edilmemiş) ve köpüklendirilmiş numunelere uygulanan mekanik ve termal testler aşağıda belirtilmiştir. İlk olarak, köpüklendirilmemiş numuneler belirli enjeksiyon şartları altında üretilmiştir. Köpük üretimi için ilk aşamada katkısız polipropilen polimeri kullanılmış ve köpüğün oluştuğu enjeksiyon parametrelerini belirlemek amacı ile denemeler yapılmıştır. Farklı enjeksiyon basınçları, enjeksiyon hızları ve ütleme basınçları gibi parametreler kullanılarak yapı içerisinde köpüğün oluşması sağlanmıştır. Köpük numunelerin oluştuğu parametrelerin bir alt ve bir üst değerleri alınarak köpük üretime devam edilmiştir. Talk ve talk/EPDM ilaveli polipropilen kompozit numunelerin köpüklendirilmesi işlemlerinde de polipropilen köpük üretiminde kullanılan parametrelerin aynısı kullanılmıştır. Böylelikle, enjeksiyon

parametrelerinin üretilen köpüklerin hücre morfolojisi ve mekanik özelliklere etkileri karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın devamında ise, üretilen köpüklerin hücre morfolojileri incelenmiş, kül testi ile yapı içerisindeki inorganik madde miktarları, ergime akış indeksleri, farklı sıcaklıklarda viskoziteleri, termal analizler (TGA ve DSC) ile ergime, kristalizasyon ve kütle kayıpları, polimer ve köpüklerin yoğunlukları belirlenmiştir. Üretilen polimer köpüklere çekme testleri uygulanarak çekme mukavemeti ve % uzama miktarları, çentiksiz charpy darbe deneyi uygulanarak da darbe mukavemetleri belirlenmiştir.

Optimum enjeksiyon parametreleri kullanılarak üretilen 2. gruptaki nanokompozit ve köpük numunelere de çekme ve darbe testleri uygulanarak mekanik özellikleri belirlenmiştir. Nano-kil'in termal özelliklere etkisi ise DSC analizi ile belirlenmiştir. PP ve PP+EPDM esaslı nanokompozitlerin morfolojisini karakterize etmek için ise X-Işını kırınımı (XRD) tekniği kullanılmıştır.

8.1. Köpük Üretiminde Kullanılan Malzemeler

8.1.1. Polimer malzemeler

Çalışmanın ilk aşamasında, enjeksiyon köpük kalıplama yöntemi kullanılarak polimer esaslı köpüklerin üretimi için katkısız polipropilen, %20 talk katkılı polipropilen ve %20 talk/EPDM katkılı polipropilen kompozitleri kullanılmıştır.

Polipropilen köpüklerin üretiminde, enjeksiyon ve basınçlı kalıplamaya uygun, otomotiv ve ambalaj endüstrisinde kullanılan PP3374E3 kodlu homopolimer polipropilen kullanılmıştır. Talk katkılı polipropilen köpüklerin üretiminde ise Vapolen 220 TPP kodlu homopolimer polipropilen kullanılmıştır. %20talk/EPDM katkılı polipropilen köpüklerin üretimi için TRC 103P kodlu malzeme kullanılmıştır. Tablo 8.1'de deneylerde kullanılan polimer malzemeler ile bu malzemelerin tedarikçi firmaları, fiziksel ve termal özellikleri verilmiştir.

2. grupta yer alan polimer nanokompozit numuneleri üretmek için Petoplen EH 241 kodlu polipropilen polimeri, AG384H kodlu PP+%15EPDM ve AG384H-1 kodlu PP+%20EPDM polimer kompozitleri matris malzemeleri olarak kullanılmıştır. EPDM katkıli PP polimer kompozitlerin hazırlanmasında, Petoplen EH 241 kodlu polipropilen kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı olarak, Polybond firmasından temin edilen HKMA03 (PP3200) kodlu maleik anhidrit ile modifiye edilmiş polipropilen (PP-g-MA) kullanılmıştır. PP-g-MA içerisindeki maleik anhidrit oranı %1'dir. Nanokompozitlerin üretiminde, Aksoy Plastik firmasından temin edilen %50 PP-g-MA / %50 nano-kil içerikli N-12335-A kodlu masterbatch kullanılmıştır. Bu masterbatch içerisine %2.5 ve %5 oranlarında nano-kil ilave edilerek PP esaslı nanokompozitler üretilmiştir. Bu çalışmada kullanılan nano-kil, Gökkurt ve arkadaşlarının [315], LYYPE/nano-kil üretiminde kullandıkları nano-kil'in aynısıdır. PP polimerinin, PP+EPDM polimer kompozitin, PP-g-MA uyumlaştırıcı ajanın ve PP/nano-kilin fiziksel ve termal özellikleri Tablo 8.2'de verilmiştir. Tablo 8.3'de ise 2. grupta kullanılan malzemeler ve tez kapsamında kullanılan kısaltmaları verilmiştir.

Tablo 8.1. Deneyleerde kullanılan 1. grup polimer malzemelerin fiziksel ve termal özellikleri

Malzeme	Kısaltma	MFI (g/10dak.) (ISO 1133)	Yoğunluk (g/cm ³) (ISO 1183)	Tedarikçi firma
Polipropilen	PP	25	0.91	ExxonMobil
Talk katkıli PP	PP-T	4	1.07	Vatan Plastik San.
Talk/EPDM katkıli PP	PP-T-EPDM	23	1.00	LyondellBasell

Tablo 8.2. 2. grupta kullanılan PP polimerinin, PP+EPDM polimer kompozitin, PP-g-MA uyumlaştırıcı ajanın ve nano-kilin fiziksel ve termal özellikleri

Malzeme	Kısaltma	MFI (g/10dak.) (ISO 1133)	Yoğunluk (g/cm ³) (ISO 1183)	Tedarikçi firma
Polipropilen	PP	20-28	0.9101	Petkim
PP+%15EPDM	PP-15E	----	0.8937	Enplast Plastik ve Kimya San. Tic. A.Ş.
PP+%20EPDM	PP-20E	----	0.8913	
PP-g-MA	U	----	0.8741	Polybond
PP/Nano-kil	nk	----	0.7869	Aksoy Plastik San. ve Tic. A.Ş.

Tablo 8.3. Deneylerde kullanılan 2. grup malzemeler ve kısaltmaları

Malzeme	Kısaltma
Polipropilen	PP
PP+%2.5nanokil	PP-2.5nk
PP+%5nanokil	PP-5nk
PP+%10PP-g-MA+%2.5nanokil	PP-U-2.5nk
PP+%10PP-g-MA+%5nanokil	PP-U-5nk
PP+%15EPDM	PP-15E
PP+%15EPDM+%10PP-g-MA+%2.5nanokil	PP-15E-U-2.5nk
PP+%15EPDM+%10PP-g-MA+%5nanokil	PP-15E-U-5nk
PP+%20EPDM	PP-20E
PP+%20EPDM+%10PP-g-MA+%2.5nanokil	PP-20E-U-2.5nk
PP+%20EPDM+%10PP-g-MA+%5nanokil	PP-20E-U-5nk

Köpüklendirilen numunelerin kodlaması ise köpük ajanı miktarına bağlı olarak numune kodunun sonuna 1 ve 2 rakamları eklenerek yapılmıştır. Örneğin, PP-20E-U-5nk polimer nanokompozit numunesi %1 köpük ajanı kullanılarak köpüklendirildiğinde bu numunenin kodlaması PP-20E-U-5nk-1 şeklinde, %2 köpük ajanı kullanıldığında ise PP-20E-U-5nk-2 şeklinde yapılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm köpük numuneler için %1 ve %2 köpük ajanı miktarına bağlı olarak bu şekilde kodlamalar yapılmıştır.

8.1.2. Köpük ajanı

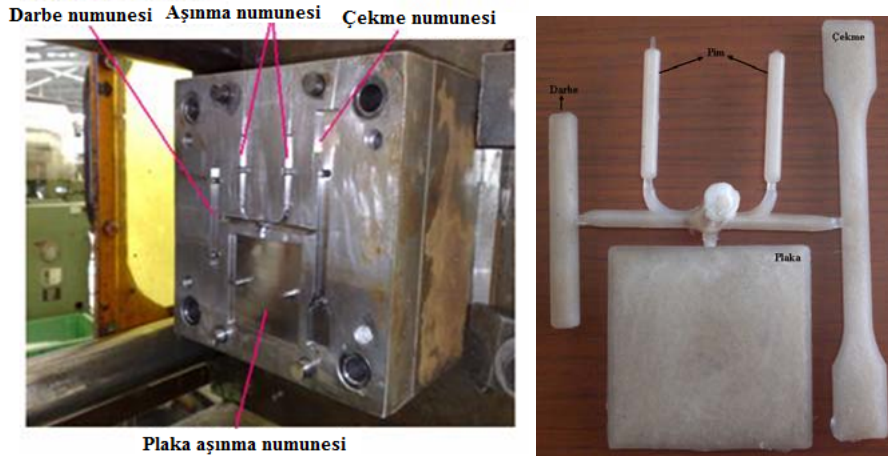
Polimer ve polimer nanokompozit köpüklerin üretimlerinde, Tosaf Plastik Sanayi ve Ticaret firmasından temin edilen FA2984PE kodlu, sodyum bikarbonat esaslı endotermik kimyasal köpük ajanı kullanılmıştır. Kullanılan köpük ajanı, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplamaya uygun, özellikle polietilen (PE), polipropilen (PP) ve akrilonitril bütadien stiren (ABS) polimerlerinin köpüklendirilmesinde tercih edilen bir köpük ajanı türüdür. Termal bozunma sonucu çoğunlukla karbondioksit (CO₂) gazı oluşurken, düşük miktarlarda karbon monoksit ve amonyak ürünleri de elde edilir. Köpük ajanının bozunmaya başladığı sıcaklık yaklaşık olarak 140°C'dir. Tablo 8.4'de üretici firmadan temin edilen köpük ajanının özellikleri verilmiştir. Saf PP, PP-T ve PP-T-EPDM kompozit malzemelerin ve 2. grupta üretilen PP esaslı nanokompozitlerin bünyelerine ağırlıkça %1 ve %2 oranında köpük ajanı ilave edilmiştir.

Tablo 8.4. FA2984PE kodlu kimyasal köpük ajanının özellikleri

Özellik	Değerleri
Kimyasal Bileşim	Endotermik-Taşıyıcı PE (%30)
Fiziksel görünüş	Beyaz taneler
Bozunma sıcaklığı (başlangıç)	140°C
Gaz bileşenleri	CO ₂ , CO, NH ₃
Yoğunluk	1,33 g/cm ³

8.2. Polimer Köpük Üretiminde Kullanılan Kalıp

Hücre morfolojisi ve mekanik özelliklerin belirlenebilmesi için standartlara uygun olarak çekme test numunesi, darbe test numunesi ve triboloji (pim-disk) numunelerinin üretilebileceği bir kalıp tasarlanmıştır. Şekil 8.1.a'da köpüklendirilmemiş ve farklı enjeksiyon parametreleri kullanılarak köpüklendirilen polimer ve kompozit malzemelerin üretildiği kalıbın resmi verilmiştir. Şekil 8.1.b'de ise üretilen bir köpük numune örneği verilmiştir.



Şekil 8.1. Katkısız ve polimer köpüklerin üretimi için kullanılan kalıp

8.3. Enjeksiyon Köpük Kalıplama Makinesi

1. ve 2. grupta yer alan köpüklendirilmemiş ve köpüklendirilmiş malzemelerin üretiminde Şekil 8.2'de resmi verilen Yonca Makine marka, 1250 gr kapasiteli enjeksiyon kalıplama makinesi kullanılmıştır. Enjeksiyon kalıplama makinesi 65 mm

vida çapına ve 24 vida uzunluk/çap (L/D) oranına sahiptir. Köpüklerin üretimi esnasında enjeksiyon makinesine herhangi bir modifiye işlem uygulanmamıştır.



Şekil 8.2. Polimer köpüklerin üretiminde kullanılan enjeksiyon kalıplama makinesi

8.4. Polimer Köpük Numunelerin Üretilmesi

Çalışmanın ilk aşamasında, köpüklenendirilmemiş PP polimeri ile %20talk ve %20talk/EPDM katkılı polipropilen polimer kompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Köpüklenendirilmemiş polimerlerin üretiminde Tablo 8.5’de verilen enjeksiyon kalıplama parametreleri kullanılmıştır. Üretimlerde, enjeksiyon basıncı, enjeksiyon hızı, ütüleme basıncı ve ergiyik sıcaklığı gibi parametrelerin aynı olmasına özen gösterilmiştir. PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin üretimi için ise ilk önce masterbatch formundaki polimer ve köpük ajanı, homojen bir karışım sağlanması için ısı uygulanmadan mekanik olarak karıştırılmıştır. Kullanılan köpük ajanı miktarı PP polimeri ile PP-T ve PP-T-EPDM kompozitlerin bünyesine ağırlıkça %1 ve %2 olarak katılmıştır. Karıştırma işlemi öncesi ve sonrası numunelere herhangi bir kurutma işlemi yapılmamıştır.

Polimer ve köpük ajanı karışımı, enjeksiyon makinesinin besleme hunisine birlikte doldurulmuştur. Besleme, sıkıştırma ve ölçme bölgelerinin sıcaklık ayarları sırasıyla, 155, 160 ve 160°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Köpük üretim parametrelerinin belirlenebilmesi için ilk aşamada farklı enjeksiyon parametreleri kullanılarak yapıda köpük oluşup oluşmadığı belirlenmiştir. Köpüğün oluştuğu parametrelerin alt ve üst değerleri alınarak Tablo 8.6’da verilen enjeksiyon köpük parametreleri elde edilmiş

ve bu parametreler kullanılarak PP köpük üretimleri gerçekleştirilmiştir. PP köpükler ile karşılaştırılması amacı ile PP-T ve PP-T-EPDM polimerlerin köpükendirilme işlemleri de aynı parametreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen polimer köpük malzeme numuneleri kalıptan çıkar çıkmaz su içerisine atılarak soğumaları sağlanmıştır.

Tablo 8.5. Köpükendirilmemiş polimerlerin üretim parametreleri

Parametre	Birimi	PP	PP-T	PP-T-EPDM
Enjeksiyon basıncı	Bar	110	100	100
Enjeksiyon hızı	mm/s	100	100	100
Ütüleme basıncı	Bar	100	100	100
Sıcaklık dağılımı	°C	158-160-165	160-160-160	163-160-160
Meme sıcaklığı	°C	22	25	40
Mal alma süresi	s	27	15	17
Soğuma zamanı	s	10	10	10
Çevrim zamanı	s	37	25	27

Tablo 8.6. Köpük üretiminde kullanılan enjeksiyon kalıplama parametreleri

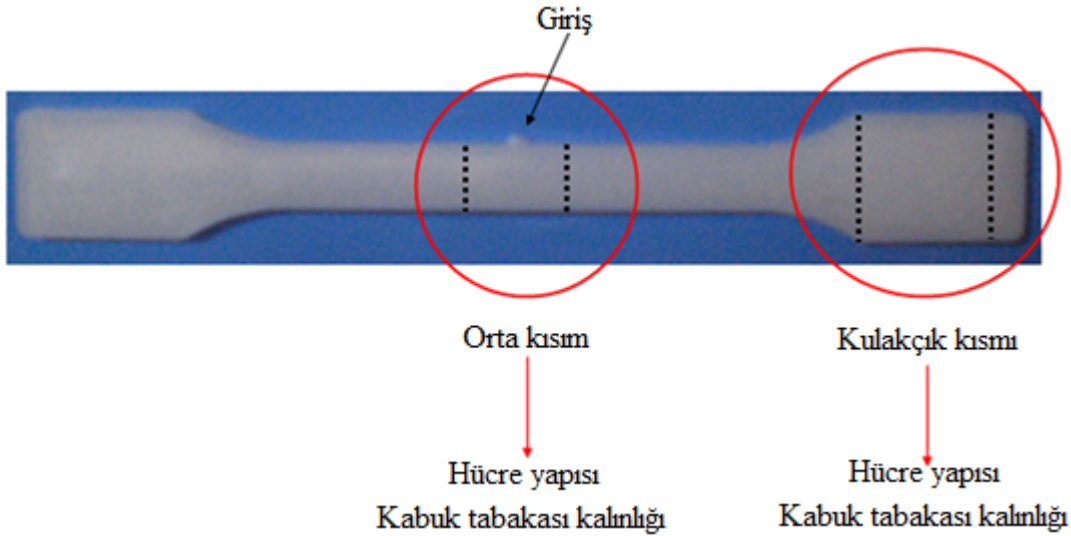
Enjeksiyon Parametreleri	Birimi	Değerler
Sıcaklık	°C	160, 170, 180
Enjeksiyon basıncı	Bar	60, 80, 100
Enjeksiyon hızı	mm/s	60, 80, 100
Ütüleme basıncı	Bar	20, 60, 100
Soğuma zamanı	s	10, 20, 30
Mal alma basıncı	Bar	100 (sbt)
Ütüleme hızı	mm/s	20 (sbt)
Köpük ajanı miktarı	% (ağırlıkça)	1-2

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, belirlenen optimum enjeksiyon parametreleri kullanılarak PP ve PP+EPDM esaslı polimer nanokompozitlerin ve köpüklerin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Üretimlerde, 100bar enjeksiyon basıncı, 100mm/s enjeksiyon hızı, 100 bar ütüleme basıncı ve 160°C ergiyik sıcaklığı ve %1 köpük ajanı kullanılmıştır. Üretilen polimer nanokompozit köpük malzeme numuneleri 1. grupta olduğu gibi kalıptan çıkar çıkmaz su içerisine atılarak soğumaları sağlanmıştır.

8.5. Mikroyapı Karakterizasyonu

Farklı enjeksiyon parametreleri kullanılarak polimer köpüklerin üretilmesinden sonra hücresel yapıda meydana gelen değişimleri incelemek için Şekil 8.3’de gösterildiği gibi TS-ISO 1926 (ASTM D 638) [315] standardına uygun olarak hazırlanan çekme numuneleri kullanılmıştır. Polimer köpüğün giriş ve kulakçık kısımlarında oluşan köpük yapısındaki değişimleri görmek için hücre morfolojisi incelemeleri bu iki bölgede gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda, numunelerin hem giriş kısmında hem de kulakçık kısmında kabuk tabakası kalınlığı incelemeleri yapılmıştır.

Şekilde görüldüğü gibi orta ve kulakçık kısmı, kesikli çizgi ile gösterilen yerlerden kesilmiştir. Kesilen kısımların kesiti alınarak bu bölgelerde hücre morfolojisi incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Polimer köpüklerin hücre morfolojisi incelemelerinde, maksimum-minimum ve ortalama hücre çapı (boyutu), birim alandaki hücre sayısı, hücreler arası mesafe ve kabuk tabakası kalınlığı belirlenmiştir.



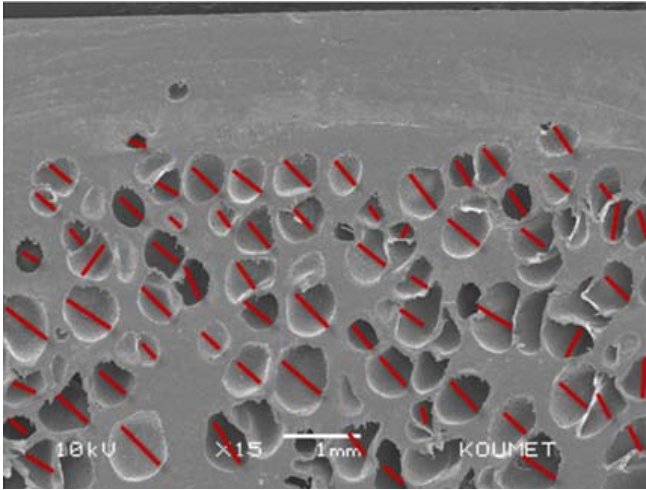
Şekil 8.3. Mikroyapı incelemelerinde kullanılan çekme deney numunesi ve inceleme yapılan kısımlar

8.5.1. Hücre boyutu ve birim alandaki hücre sayısının belirlenmesi

Farklı enjeksiyon parametreleri kullanılarak üretilen PP polimeri, PP-T ve PP-T-EPDM polimer kompozit köpüklerin ve çalışmanın ikinci aşamasında üretilen PP ve

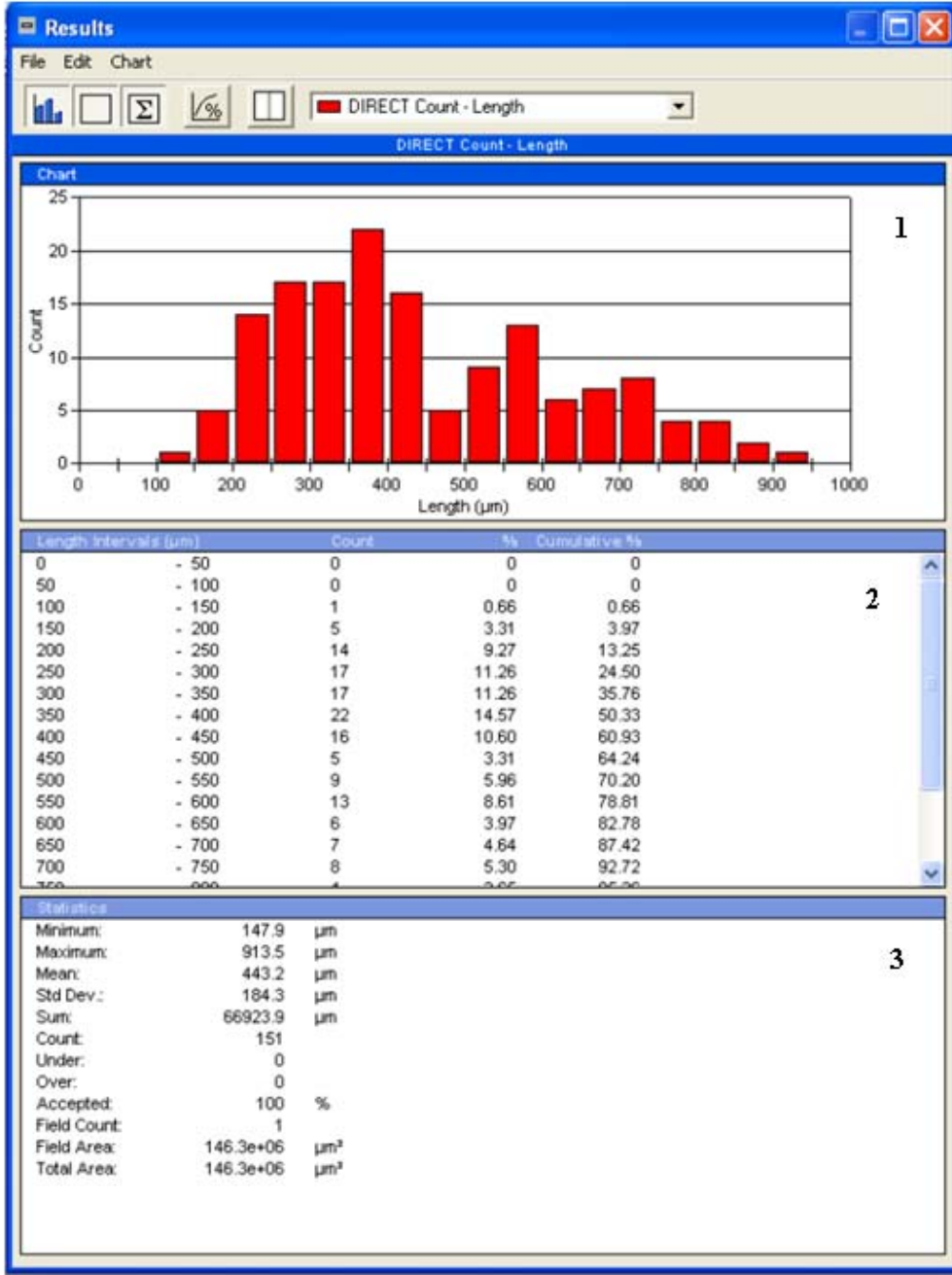
PP+EPDM esaslı polimer nanokompozit köpüklerin ortalama hücre boyutu, maksimum-minimum hücre boyutu, birim alandaki hücre sayısı ve köpük alanını kapsayan hücre morfolojisi incelemeleri, stereo ve optik mikroskoba bağlı görüntü analiz programı ile belirlenmiştir.

Şekil 8.4’de hücre boyutunun analiz programı yardımıyla belirlenmesi gösterilmiştir. Optik resim üzerinde belirgin olan bütün hücrelerin boyut ölçümleri yapılmıştır. Küresel olan hücrelerin boyutları merkezinden geçen tek bir doğru ile belirlenirken elips şeklinde olan hücrelerin boyutlarının ölçümünde büyük ve küçük çaptan geçen iki doğru çizilerek ortalaması alınmıştır.



Şekil 8.4. Hücre boyutunun analiz programı kullanılarak ölçülmesi

Şekil 8.5’de ise, Şekil 8.4’deki ölçümlerin sonucunda elde edilen ve üç kısımdan oluşan sonuç sayfası verilmiştir. Birinci kısımda yer alan grafikte, örneğin hücre boyutu inceleniyorsa, x eksenini hücre boyutu dağılımını, y eksenini ise ölçümü yapılan hücre boyutu sayısını göstermektedir. İkinci kısımda ise ölçüm yapılan hücre boyutlarının hangi aralıkta kaç adet olduğunu gösteren Excel program çıktısı bulunmaktadır. Son kısımda ise minimum, maksimum, ortalama, standart sapma, ölçüm sayısı ve yüzey alanının bulunduğu, analiz sonuçlarının temelini oluşturan kısım bulunmaktadır.



Şekil 8.5. Hücre boyutu ölçümü sonrasında elde edilen program çıktısı

Hücre boyutu ölçümlerinin sonucunda elde edilen grafiğin üçüncü kısmı incelendiğinde, “maximum” yazan kısım, maksimum hücre boyutunu, “minimum” yazan kısım minimum hücre boyutunu, “mean” yazan kısım ortalama hücre boyutunu, “Std. Dev.” yazan kısım standart sapma miktarını, “Count” yazan kısım birim alanda kaç adet hücre boyutunun ölçüldüğünü, “Field Area” yazan kısım ise incelenen mikroyapının alanını ifade etmektedir. Bu kısımda yer alan, mikro yapının

alanı (Field Area) ve mikroyapıda ölçülen hücre boyutu adedi (Count), birim hacimdeki hücre yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan tüm köpüklendirilmiş numunelerin her biri için ortalama hücre boyutunun ve birim alandaki hücre sayısının belirlenmesinde bu işlemler yapılmıştır.

8.5.2. Kabuk tabakası kalınlığının belirlenmesi

Polimer köpük yapısı içerisinde bulunan köpüklenmemiş bölge kabuk tabakası olarak adlandırılırken hücrelerin olduğu bölge ise çekirdek bölgesi olarak adlandırılmaktadır [45, 234, 285]. Polimer köpüklerin kabuk tabakası kalınlığı ölçümleri mikroyapı resimleri kullanılarak analiz programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.6'da gösterildiği gibi alt ve üst kabuk tabakası kalınlıkları, numunenin bittiği (referans çizgisi) noktadan ilk hücrenin görüldüğü noktaya olan mesafenin ölçülmesi ile belirlenmiştir. Ölçümler sonucunda Şekil 7.5'de verilen program çıktısı bu kez üst ve alt kabuk tabakası kalınlıkları için ayrı ayrı elde edilmiştir. Kumar [92] yaptığı çalışmada kabuk tabakası kalınlığını yaklaşık 1cm aralıklar ile kabuğun ilk kabarcığın görüldüğü noktaya olan mesafenin ölçülmesi ile elde etmiştir.



Şekil 8.6. Alt ve üst tabaka kalınlıklarının ölçülmesi

Şekil 8.7'de ise polimer köpük yapısında elde edilen üst kabuk tabakası ($e_{üst}$), çekirdek bölgesi ($e_{çek}$) ve alt kabuk tabakası (e_{alt}) kalınlıklarının gösterimi verilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen tüm sonuçlar, $e_{üst} + e_{çek} + e_{alt} = \% 100$

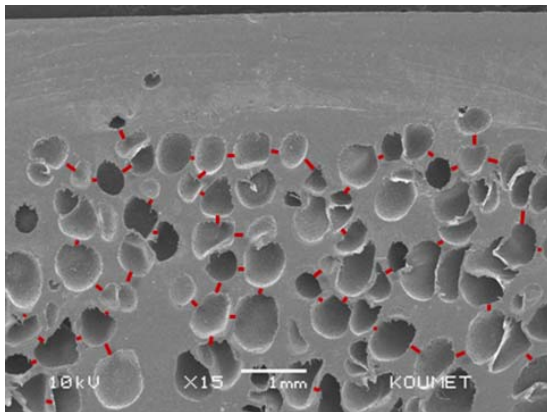
olacak şekilde verilmiştir. Toplam kabuk tabakası kalınlığı ise üst kabuk tabakası kalınlığı ve alt kabuk tabakası kalınlığının toplamı olarak verilmiştir. Çalışmada ayrıca, alt ve üst tabaka kalınlıklarının ve çekirdek bölgesinin toplam numune kalınlığına göre oranları da verilmiştir.



Şekil 8.7. Üst, alt ve çekirdek bölgesi kalınlıklarının gösterilmesi

8.5.3. Hücreler arası mesafenin ölçülmesi

Hücreler arası mesafe, iki bitişik hücre arasındaki mesafe olarak tanımlanabileceği gibi iki hücrenin duvarları arasındaki mesafe olarak da tanımlanabilmektedir. Şekil 8.8'de hücreler arası mesafenin analiz programı kullanılarak belirlenmesi gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi hücreler arası mesafe ölçülürken sadece birbirine komşu olan iki hücre arasındaki mesafe ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda Şekil 5'deki gibi program çıktısı alınmış ve ortalama hücreler arası mesafe belirlenmiştir.



Şekil 8.8. Hücreler arası mesafenin analiz programı kullanılarak ölçülmesi

8.5.4. Hacimsel genişleme oranı

Polimer köpükler, hacimsel genişleme oranlarına bağlı olarak, yüksek yoğunluklu köpükler, orta yoğunluklu köpükler, düşük yoğunluklu köpükler ve ultra-düşük yoğunluklu köpükler olarak sınıflandırılırlar. Yüksek yoğunluklu köpükler, hacimsel genişleme oranı 3'den daha düşük olan köpükler olarak tanımlanmaktadır. Orta yoğunluklu köpükler hacimsel genişleme oranı 3 ile 20 arasında, düşük yoğunluklu köpükler ise 20'den daha fazla genişleme oranına sahiptirler. Ultra-düşük yoğunluklu köpüklerde ise hacimsel genişleme oranı 80'den fazladır.

Hacimsel genişleme oranı (Φ), Eşitlik 8.1'de gösterildiği gibi köpüksüz polimer yoğunluğunun (ρ_p), ölçülen köpük yoğunluğuna (ρ_f) oranı ile belirlenmektedir.

$$\text{Hacimsel Genişleme Oranı} = \Phi = \frac{\rho_p}{\rho_f} \quad (8.1)$$

8.5.5. Hücre yoğunluğunun belirlenmesi

Hücre yoğunluğu, hücre sayısı ile aynı ifade gibi gözükmesine karşılık farklılıklar içermektedir. Çalışmada, "hücre sayısı" terimi, birim alanda ölçülen hücrelerin kaç adet olduğunu belirtmektedir (Bkz. Şekil 8.5, "count" yazan kısım). Hücre yoğunluğu terimi ise Kumar ve Suh [94] tarafından geliştirilen ve Eşitlik 8.2'de verilen formül ile hesaplanan birim hacimdeki hücre sayısıdır.

Birim alandaki hücre yoğunluğu: $n / (A/M^2)$ 'dir. Bir birim uzunluktaki hücre yoğunluğunu hesaplamak için karekök alınır. Birim hacimdeki hücre yoğunluğu (N_f) ise aşağıdaki gibi elde edilmiş olur.

$$N_f = \left(\frac{n \times M^2}{A} \right)^{3/2} \quad (8.2)$$

Burada,

N_f : Birim hacimdeki hücre yoğunluğu, hücre/cm³

n : Optik mikroskopta elde edilen hücre sayısı'dır (Bkz. Şekil 8.5'de, "Count" olarak elde edilen sayıdır),

A : Optik mikroskopta elde edilen görüntünün alanı, μm , (Bkz. Şekil 8.5'de, "Field Area" olarak elde edilen sayıdır),

M : Büyütme faktörüdür.

Köpüksüz numunenin 1 cm³'ündeki hücre sayısı (N_0) ise Eşitlik 8.3 ile hesaplanır.

$$N_0 = \frac{N_f}{1 - Vf} \quad (8.3)$$

Burada,

N_f : Birim hacimdeki hücre yoğunluğu, hücre/cm³

V_f : Polimer köpük malzemedeki yoğunlukta azalma miktarını ifade etmektedir.

Polimer köpük malzemelerindeki yoğunlukta azalma miktarı, köpüklendirilmemiş ve köpüklendirilmiş polimerlerin yoğunluklarına bağlı olarak Eşitlik 8.4' deki gibi hesaplanmıştır [116].

$$\text{Köpükteki yoğunlukta azalma miktarı} = Vf = 1 - \frac{\rho_{köpük}}{\rho_{polimer}} \quad (8.4)$$

Eşitlik 8.4, Eşitlik 8.3'de yerine konulduğunda, birim hacimdeki hücre yoğunluğu, hacimsel genleşme oranına bağlı olarak Eşitlik 8.5 ile hesaplanabilmektedir [25].

$$N_0 = N_f \times \Phi \quad (8.5)$$

8.6. Termal Testler

8.6.1. Erime akış indeksi (MFI) testi

MFI testi, polimer malzemelerin kendine özgü sıcaklık şartları altında, belirli yük ve sıcaklık uygulanarak bir silindir içerisindeki granül malzemenin piston yardımıyla çapı belli olan bir kalıptan geçirilmesi esasına dayanmaktadır. Bu kalıptan 10dak. zaman içerisinde geçen malzemenin kütle olarak ifadesi (gram) erime akış hızı olarak adlandırılmaktadır.

Polimer numunelerin akışkanlık davranışlarını belirlemek amacıyla TS EN ISO 1133'e [316] uygun olarak erime akış hızı (MFI) deneyleri yapılmıştır. 1. ve 2. grupta yer alan polimer ve nanokompozitlerin MFI testlerinde üretici firmadan temin edilen mastebatch formundaki granüller kullanılmıştır.

Silindir ve pistonlar temizlendikten sonra, cihaz sıcaklığı 230°C'ye getirilmiş ve silindir içerisine 5-6g test numunesi yerleştirilmiştir. Malzeme bir çubuk vasıtasıyla pistonun içerisine sıkıştırılmış ve test başlatılmıştır. ISO 1133 standardında belirtildiği gibi polipropilen ve kompozitleri için belirlenen 2.16kg yük uygulanmaya başlanmıştır. Eriyen malzeme kalıp ucundan çıkmaya başlamış ve bu parçalar 10s aralıklarla kesilmiştir. Deneylerde çıkan ilk üç parça değerlendirilmemiştir. Daha sonra çıkan parçalar hassas terazide tartılmış ve ortalama ağırlıkları alınmıştır. Deneyler sonucunda, erime akış hızı aşağıda verilen Eşitlik 8.6 ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda numunelerin birim zamanda ağırlıkça akıcılık değerleri "g/10dak." cinsinden belirtilmiştir.

$$MFI = \frac{600 \times m}{t} \quad (8.6)$$

m: kesilen parçaların ortalama ağırlıkları, gr

t: kesme zaman aralığı, s

Erime akış hızı testleri, Aksoy Plastik San. ve Tic. A.Ş. laboratuvarında bulunan ve Şekil 8.9’da resmi verilen dijital sıcaklık göstergeli Zwick 4100 marka MFI cihazı ile standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.9. MFI test cihazı

8.6.2. Kül testi

Kül testi, dolgu malzemesi içeren polimer matris malzemesi içerisindeki inorganik dolgu miktarının belirlenmesi amacı ile yapılmaktadır. %20talk katkılı PP ve %20talk/EPDM katkılı PP polimer kompozit numunelerindeki talk oranının ve çalışmanın ikinci aşamasında üretilen PP ve PP+EPDM esaslı polimer nanokompozit numunelerindeki nano-kil miktarının belirlenmesi amacıyla TS EN ISO 3451-1 standardı [317] kullanılarak kül testleri gerçekleştirilmiştir. PP-T ve PP-T-EPDM polimer numunelerinin kül testlerinde üretici firmadan temin edilen mastebatch formundaki granüller kullanılmıştır. Polimer nanokompozitlerin kül testlerinde ise üretilen çekme numuneleri granül haline getirilip kullanılmıştır.

Test numuneleri ve seramik krozeler, hava dolaşımı olan bir fırın içerisinde nem etkisinden kurtulmak için 90°C’ye kadar ısıtılmıştır. Hassas bir terazi ile boş olan seramik kroze ve test numunelerinin ağırlıkları ölçülmüştür. Test numuneleri ile dolu krozeler kül fırınının içerisine yerleştirilmiştir. Kül fırını, dolgu malzemelerinin bozulmalarını önlemek amacı ile ISO standartlarındaki tanıma göre 600±25°C’ye

kadar ısıtılmıştır. Kül fırınının ısıtılmasına oda sıcaklığından başlanmış ve $600\pm 25^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşıldığında 30dak. süreyle bu sıcaklıkta beklenilmiştir. Kül fırınından çıkarılan krozeler desikatör içerisine yerleştirilip soğuması için bir saat bekletildikten sonra hassas terazi ile ağırlıkları alınmıştır. Polimerlerin içerisindeki kül miktarı veya inorganik dolgu miktarı ise aşağıda verilen Eşitlik 8.7 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Kül yüzdesi} = \frac{M_2 - M_1}{M_0} \times 100 \quad (8.7)$$

Burada,

M_0 =Test öncesi numune ağırlığı, g

M_1 =Test öncesi kroze ağırlığı, g

M_2 =Test sonrası kroze + numune ağırlığı, g.

Kül testlerinde, Aksoy Plastik San. ve Tic. A.Ş. laboratuvarında bulunan ve Şekil 8.10'da resmi verilen Phonix firmasına ait fırın kullanılmıştır.



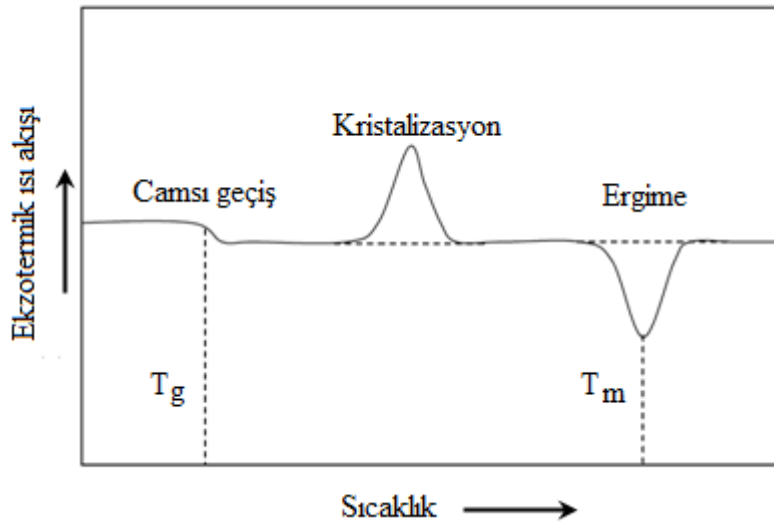
Şekil 8.10. Kül testlerinde kullanılan fırın

8.6.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) testi

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz yöntemi, polimer malzemelerin camsı geçiş (T_g), kristallenme (T_c) ve ergime (T_e) sıcaklıkları gibi değerlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. DSC analizi, absorplanan veya açığa çıkan ısının, sıcaklığın fonksiyonu olarak tanımlanması temeline dayanmaktadır.

Bir DSC hücresi esas olarak iki adet kalorimetreden oluşmaktadır. Bunlardan bir tanesine numune içeren kroze, diğerine ise referans içeren kroze yerleştirilmektedir. Kullanılan krozeler genellikle alüminyumdur. İstenilen sıcaklığa kadar sabit bir hızla, inert atmosferde (azot) ısıtma veya soğutma işlemi uygulanmaktadır. Değişen sıcaklıkla birlikte her iki krozeye aktarılan ısı farkı milivolt olarak algılanarak, numunenin yerleştirildiği krodadaki numunenin aldığı veya verdiği ısı kayıt altına alınmaktadır. Bu ısı farkı, faz geçişi veya reaksiyon bölgelerinde endotermik veya ekzotermik tepeler olarak gözlenmektedir. DSC analizinde, ısıtma ve soğutma işlemleri genellikle $10^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ tarama hızı ile gerçekleştirilmektedir.

Şekil 8.11’de ise polimer numunelere ait geçiş bölgelerinin gösterildiği ideal DSC eğrisi verilmiştir. Polimerin sahip olduğu morfolojiye bağlı olarak farklı geçişlere sahip DSC eğrileri elde edilmektedir. Polimer amorf ise, zincirler gelişi güzel bulduklarından dolayı zincirlerin segment hareketleri kısıtlıdır. Bu tür malzemelerde sadece camsı geçiş sıcaklığı bulunur ve camsı geçiş sıcaklığı endotermiktir. Polimer yarı-kristalin ise hem amorf hem de kristal faz bulunduğundan dolayı hem camsı geçiş sıcaklığı hem de ergime sıcaklığı görülür. Soğutma işlemi sırasında elde edilen pik ise polimerin kristalizasyon sıcaklığını verir ve ekzotermiktir [318].



Şekil 8.11. Polimerler için ideal DSC eğrisi [318]

Üretilen köpükendirilmemiş ve köpükendirilmiş PP esaslı polimer ve nanokompozitlerin ergiyik ve kristallenme sıcaklıkları gibi bazı faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri, Thermo Scientific EK90C/SII marka Exstar 6000 model diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı ile TS-EN-ISO-11357-1 (ASTM D 3417) [320] standardına uygun olarak belirlenmiştir. Ölçümlerde, köpükendirilmemiş ve köpükendirilmiş numunelerden 10mg kullanılmıştır. Numuneler, azot atmosferi altında 10°C/dak. tarama hızı ile 30°C'den 200°C'ye kadar ısıtılmıştır. Kristallenme sıcaklığının belirlenmesi için aynı şartlarda numunelere soğutma işlemi uygulanmıştır. Tüm ısıtma ve soğutma işlemleri, 20 ml/dak. akış hızıyla ortamdan geçen azot (N₂) akımı altında gerçekleştirilmiştir. Katkısız PP ve PP köpüklerin % kristallenme oranları (X_c), Eşitlik 8.8'de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$X_c (\%) = (\Delta H_m / \Delta H_m^0) \times 100 \quad (8.8)$$

ΔH_m = ergiyik entalpisi,

ΔH_m^0 = %100 kristalin PP polimeri için ergiyik entalpidir. $\Delta H_m^0 = 207.1$ J/s olarak kullanılmıştır [320, 321].

Eşitlik 8.8, numunenin toplam ağırlığına bağlı olarak kristalin olmayan bölümleri içeren polimerin genel kristalliğini vermektedir. Doğal olarak, bu sonuç PP fazının kristalliğini yansıtmamaktadır. Bu yüzden, talk ve EPDM katkılı polipropilen polimer ve köpüklerin ve ayrıca nano-kil katkılı PP ve PP+EPDM polimer nanokompozit ve köpüklerin, % kristallenme oranlarını (X_c) bulmak için Eşitlik 8.9'da verilen formül kullanılmıştır [216, 322].

$$X_c (\%) = (\Delta H_m / \Delta H_m^0 \times W_{polimer}) \times 100 \quad (8.9)$$

$W_{polimer}$ = polimer matrisin ağırlık oranıdır [216, 322].

DSC analizleri, Şekil 8.12'de gösterilen, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi laboratuvarında bulunan Thermo Scientific EK90C/SII marka Exstar 6000 DSC 6200 model test cihazında yapılmıştır.



Şekil 8.12. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı

8.6.4. Termal gravimetrik analiz (TGA) testi

Termal gravimetrik analizi (TGA), numunelerin ağırlık değişimi ve referans ile arasındaki sıcaklık farkının kontrollü bir sıcaklık programı kullanılarak belirlenmesi esasına dayanmaktadır. Sonuçta, elde edilen sıcaklık-kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilmektedir. 5-10 mg arasında tartılan deney numuneleri, platin krozeler içerisine yerleştirilmiş ve uygulanan sıcaklığa bağlı olarak kütle kayıpları incelenmiştir. Analizler 20 ml/dak. akış hızında azot gazı ortamında ve ısıtma hızı 10.0 °C/dak olacak şekilde 30–800°C arasında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda polimerlerin bozunma sıcaklığı °C olarak ve bozunma sıcaklığındaki kütle kaybı yüzde (%) olarak verilmiştir. Polimerlerin kütle kayıpları, ASTM E 1131 [323] standardına göre aşağıda verilen Eşitlik 8.10 ile hesaplanmıştır.

$$A = \frac{\Delta m}{W} \times 100 \quad (8.10)$$

Burada;

A : kütle miktarı, %

T : Belirlenen sıcaklıkta ölçülen kütle miktarı, mg

W : Orijinal numune miktarı, mg.

TGA analizleri, Şekil 8.13’de gösterilen, Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarında bulunan SII Exstar 6000-TGA/DTA6300 model test cihazında yapılmıştır.



Şekil 8.13. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) cihazı

8.7. Reolojik Özellikler

8.7.1. Viskozite testi

1. ve 2. grupta yer alan polimer ve köpüklerin viskozite ölçümleri Akplas Laboratuvarında, Şekil 8.14’de verilen ergiyik akış indeksi ölçümleri için kullanılan Ceast 6841 marka MFI cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Viskozite çalışmalarında kullanılan cihazın, kalıp uzunluğu 8mm ve kalıp çapı 2.096mm’dir. Silindir boyunca çalışan pistonun boyu ise 25.4 mm’dir. Deneylede 190, 210 ve 230°C olacak şekilde üç farklı sıcaklık kullanılmıştır. Deneylede başlamadan önce silindir ve piston sıcaklığı 10dak. süre ile 190 ± 0.5 °C’de tutulmuş ve deney sırasında da bu sıcaklığın değişmezliği sağlanmıştır. 210 ve 230 °C sıcaklık kullanılarak gerçekleştirilen deneylede de bu hassasiyet sağlanmıştır. Yapılan her deney sonrası kalıp içi temizlenmiştir. Silindir, ölçülerek ağırlığı belirlenen polimer malzeme ile doldurulmuş ve üzerinde yük bulunmayan bir piston, silindir üzerinden içeriye doğru sokulmuştur. Piston üzerine ise sabit 2.16kg’lık yük uygulanmıştır. Uygulanan yükün ergimiş haldeki polimeri aşağıya doğru itirmesi sonucu pistonu bağlı olan ve "tarak" olarak adlandırılan parça vasıtasıyla değişen kayma gerilmeleri altında viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Deneylede tamamlanmasından sonra sisteme bağlı

olan bilgisayar yazılımı ile viskozite sonuçları Pa.s cinsinden elde edilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak viskozite grafikleri çizdirilmiştir.



Şekil 8.14. Viskozite ölçümlerinin yapıldığı MFI cihazı

8.8. Mekanik Testler

Enjeksiyon köpük kalıplama yöntemi ile üretilen köpükendirilmemiş ve köpükendirilmiş tüm numunelerin mekaniksel özelliklerinin ve uygulanan enjeksiyon köpük parametrelerinin bu özelliklere olan etkilerinin belirlenmesi için çekme, darbe ve sertlik deneyleri gerçekleştirilmiştir.

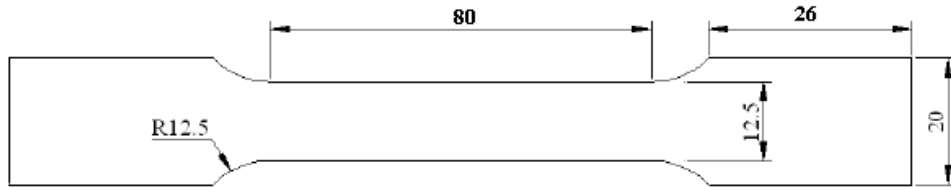
8.8.1. Çekme deneyi

Tez çalışması kapsamında üretilen köpükendirilmemiş ve köpükendirilmiş numunelerin mekanik özelliklerini incelemek amacıyla Şekil 8.15’de gösterilen 5 ton kapasiteli MIRC 350 Tensometre cihazı kullanılarak, Sakarya Federal Elektrik Yatırım ve Ticaret A. Ş. laboratuvarında çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde TS ISO 1926 (ASTM D 638) standardına uygun olarak hazırlanmış ve Şekil 8.16’da ölçüleri verilen numuneler kullanılmıştır [324]. Çekme deneyleri, toplam 550 adet numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Köpükendirilmemiş polimer numunelerinden beşer adet, köpükendirilmiş numunelerden ise üçer adet kullanılarak çekme testleri yapılmış ve sonuçların ortalamaları alınmıştır. Tüm numunelerin çekme testlerinde çekme hızı 50mm/dak. olarak sabitlenmiş ve deneyler

oda sıcaklığında (23°C) yapılmıştır. Çekme deneylerinin sonucunda elde edilen çekme mukavemeti, kopmadaki % uzama miktarı ve elastiklik modülü değerleri, çekme cihazına bağlı bir bilgisayar aracılığı ile hesaplanmıştır. Bu bilgisayarda deney esnasında elde edilen verileri değerlendiren ve gerekli hesaplamaları yapan yazılım programı mevcuttur. Çekme deneyi ile eş zamanlı olarak cihaza entegre edilmiş ekstansometre cihazı ile elastiklik modülü değerleri tespit edilmiştir.



Şekil 8.15. Deneylerde kullanılan MIRC 350 Tensometre marka çekme cihazı



Şekil 8.16. TS ISO 1926 standardına uygun çekme deneyi numune ölçüleri (ölçüler mm) [324]

Çekme mukavemetlerinin hesaplanmasında Eşitlik 8.11 [324] kullanılmıştır.

$$\sigma_{\zeta} = \frac{F}{A_o}, \quad A_o = D \times H \quad (8.11)$$

σ_{ζ} : Çekme mukavemeti, MPa,

F : Maksimum yük, N,

A_o : Numune kesit alanı, mm²,

D : Numune genişliği, mm,

H : Numune kalınlığı, mm olarak ifade edilmektedir.

Elastiklik modülü, malzemenin elastik şekil değiştirmeye karşı gösterdiği direnç veya rijitlik anlamına gelmektedir. Elastiklik modülün hesaplanmasında ise Eşitlik 8.12 kullanılmıştır.

$$E = \tan \alpha = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (8.12)$$

Burada;

E : Elastiklik modülü, N/mm²,

σ : Gerilme, N/mm²

ε : Birim şekil değiştirme oranı, olarak ifade edilmektedir.

Süneklik (% uzama) değerinin hesaplanmasında ise Eşitlik 8.13 kullanılmıştır.

$$\%uzama = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100 \quad (8.13)$$

Burada;

Δl : numunedeki uzama miktarı, ($l_s - l_0$) mm,

l_0 : numunenin ilk ölçü boyu, mm,

l_s : numunenin son boyu, mm, olarak ifade edilmektedir.

8.8.2. Darbe deneyi

Üretilen polimer ve köpüklerin birim kesit alanında absorbe ettikleri kırılma enerjilerinin belirlenmesi için TS 1005 standardına [325] uygun olarak Charpy darbe deneyleri yapılmıştır. Charpy darbe deneyleri, enjeksiyon kalıplama ile üretilen 4x10x80mm ebatlarındaki numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen köpüklere hücre yapısında herhangi bir değişikliğe sebep olmaması açısından çentik açılmamıştır.

Darbe deneyleri, Şekil 8.17’de resmi verilen ve maksimum 50J çekiç kapasiteli, dijital göstergeli Zwick B5113 marka darbe test cihazı kullanılarak Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Laboratuvarında yapılmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında ve 15J’ lük çekiç kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin boyutu cihaza girilerek deney sonucunda ortaya çıkan darbe enerjisi cihazdan direkt olarak kJ/m^2 cinsinden alınmıştır. Deneysel çalışmalar kapsamında toplam 750 adet numuneye darbe testi uygulanmıştır. Köpüklendirilmemiş polimer numunelerinden 10’ar adet, köpüklendirilmiş numunelerden ise 4’er adet darbe testi yapılmış ve sonuçların ortalamaları alınmıştır.



Şekil 8.17. Charpy darbe deneyi cihazı

8.8.3. Sertlik deneyi

Polimer malzemelerin sertlik değerleri A ve D tipi olmak üzere iki farklı durometre kullanılarak belirlenebilmektedir. A tipi durometre (Shore A) yumuşak plastikler için, D tipi durometre (Shore D) ise sert plastikler için kullanılmaktadır. A tipi durometre ile elde edilen değerler 90'ın üstünde ise ölçümler D tipi durometre ile yapılmaktadır. D tipi durometre ile elde edilen değerler 20'nin altında ise ölçümler A tipi durometre ile yapılmaktadır. Shore A sertliği için 1 kg yük uygulanırken Shore D sertliği için 5 kg yük uygulanmaktadır. Shore A ve D sertlik ölçme durometresi için batıcı uç şekilleri Şekil 7.19'da gösterilmiştir. Shore A tipi durometre ile sertlik

köpük numunelerin yoğunluk ölçümleri ise darbe numuneleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yoğunluk deneylerinde, Şekil 8.20’de gösterilen 0,1 mg hassasiyetli ve 220g kapasiteli PRECISA XB 220A marka dijital bir teraziden yararlanılmıştır. Kullanılan polimerlerin yoğunlukları, suyun yoğunluğu olan 1.0 g/cm^3 ’den daha düşük olduğu için ölçümler %99.7 saflığa ve 0.77 g/cm^3 yoğunluğa sahip isopropil alkol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin ilk önce havadaki ağırlıkları ve sonrasında isopropil alkol içerisindeki ağırlıkları belirlenerek Eşitlik 8.14’de verilen formül yardımıyla numunelerin yoğunlukları bulunmuştur.

$$d = d_{\text{alkol}} * [A / (A - B)] \quad (8.14)$$

d: Yoğunluk, g/cm^3

d_{alkol} : İsopropil alkolün yoğunluğu, g/cm^3

A : Numunenin havadaki ağırlığı, gr

B : Numunenin sudaki ağırlığı, gr



Şekil 8.20. Numunelerin yoğunluklarının ölçüldüğü yoğunluk kitleriyle birlikte 0,1 mg hassasiyetli terazi

8.10. Mikroyapı İncelemeleri

1. ve 2 grupta yer alan köpük numunelerin optik mikroskop incelemeleri, yüksek çalışma mesafesi ile 50 kereden 1000 kereye kadar kuru objektif ile büyütme, 22 mm

geniş görüş alanı, ince odaklamada, 0.1mm ile 1µm hassasiyet özelliklerine sahip Nikon marka Eclipse L 150 A tip mikroskopda gerçekleştirilmiştir. Stereo mikroskop incelemeleri, çeşitli aydınlatma ve flaryo seçeneği, 63 kereye kadar (1X - 6.3 X) büyütme opsiyonu ve kamera takılabilirlik özelliklerine sahip Nikon marka SMZ 800 tip cihazda yapılmıştır. Mikroyapıların karakterizasyonunda optik mikroskoba bağlı olarak çalışan Clemex Vision Lite görüntü analiz programı kullanılmıştır. Bu program yardımıyla optik resmi alınan numunelerde hücre boyutu, hücreler arası mesafe, kabuk tabakası kalınlığı ve birim alandaki hücre sayısı analizleri yapılmıştır.

Çekme deneyi sonrasında elde edilen kırık yüzeylerin mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Topografik, kompozisyon ve gölgeleme görüntüleme sistemine sahip, 8X ile 300.000X arası 146 adımlı büyütme yapabilen JEOL JSM marka 6060LV tip cihaz kullanılmıştır. Polimer köpük numunelerin kırık yüzeyleri Baltec SCD005 Sputter Coater marka altın kaplama cihazında 30 mA'lık altın tabakası ile kaplanmıştır.

8.11. X-ray Kırınım Difraktometresi (XRD)

PP ve PP+EPDM nanokompozitlerin morfolojisini karakterize etmek için X-Işını kırınımı tekniği kullanılmıştır. Kırınım çalışmaları 40 kV ve 40 mA' de çalışabilen Bruker D8 Advance Model X ışını difraktometre cihazı ile $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip $\text{CuK}\alpha$ ışınları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kil katmanları arasındaki mesafe (λ , d_{001}), kırınım değerlerinden yararlanılarak Eşitlik 8.15'de verilen Bragg denkleminde hesaplanmıştır.

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (8.15)$$

Bragg denkleminde λ , kullanılan x ışınının dalga boyunu (0.154 nm), θ kristal faza ait ve XRD analizi ile elde edilen pik değerinin (2θ) yarısını göstermektedir. Denklemden kil tabakaları arasındaki mesafeler (d_{001} , d_{002} vs.) nm olarak hesaplanmaktadır.

BÖLÜM 9. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

9.1. Erime Akış İndeksi (MFI) Testi Sonuçları

Üretilen köpüksüz polimer numunelerin akıcılık özelliklerini belirlemek amacıyla yapılmış olan erime akış endeksi (MFI) deney sonuçları Tablo 9.1'de verilmiştir. PP polimerinde 21 g/10dak. MFI değeri elde edilirken, PP polimerine eklenen talk minerali ve EPDM elastomeri ergiyik akış endeksi değerlerini düşürmüştür. %20 talk katkılı PP polimerinde 5 g/10dak., %20Talk/EPDM katkılı PP polimerinde 17 g/10dak. ergiyik akış endeksi değerleri elde edilmiştir. Elde edilen MFI değerleri üretici firma tarafından verilen datalar ile uyushmaktadır.

Tablo 9.1. PP ve kompozitlerin MFI testi sonuçları

Numune	PP	PP-T	PP-TEPDM
MFI (g/10dak.)	21.018	5.051	16.902

Polimerlerin MFI özelliği, polimer köpük üretiminde, hücre morfolojisini ve dolayısıyla köpük yoğunluğunu etkilediği için dikkate alınması gereken malzeme özelliklerinden birisidir. PP'nin azalan ergiyik akış oranı polimerin ergiyik dayanımını artırmaktadır. Düşük ergiyik akış oranına sahip polimerler uzun moleküler zincirlere sahip olma eğilimindedir ve bu uzun zincir molekülleri polimer yapısında daha fazla karmaşıklığa sebep olmaktadır. Sonuçta, polimerin ergiyik dayanımı artmaktadır. Aynı zamanda, yüksek ergiyik dayanımına sahip bir PP polimeri, köpüklenme süresince uzama deformasyonuna karşı daha fazla dirençlidir [160]. Xu ve arkadaşları [160], farklı ergiyik akış oranlarına sahip PP polimerleri ile kimyasal köpük ajanı kullanarak ürettikleri PP köpüklerde, PP'nin azalan ergiyik akış oranı ile hücre yoğunluğunun arttığını, köpük yoğunluğu ve hücre boyutunun ise azaldığını belirlemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda, en düşük ergiyik akış oranına

sahip polipropilen polimeri en iyi köpüklenme özellikleri göstermiştir. Yapılan bir başka çalışmada ise ergiyik akış indeksinin, hücre oluşumu ve büyümesi için yeteri kadar düşük ve hücre birleşmelerini önlemek için ise yeteri kadar yüksek olması gerektiği belirtilmiştir [265].

9.2. Kül Testi Sonuçları

Katkısız PP polimeri ve aynı zamanda talk ve talk/EPDM katkılı polimer kompozit numunelerindeki talk ve EPDM oranlarının belirlenmesi amacıyla TS EN ISO 3451-1 standardı kullanılarak yapılan kül testleri sonucunda Tablo 9.2'de verilen değerler elde edilmiştir. Kül testleri sonucunda, PP polimerinde %0.2 gibi düşük oranda katkıların olduğu belirlenmiştir. Bu katkıların, PP polimer üretimini kolaylaştırmak için yapıya katılan kaydırıcı veya yağlayıcı gibi katkıları olduğu düşünülmektedir. %20talk katkılı PP polimerinde ise ortalama %18.56 oranında talk minerali elde edilirken, %20talk/EPDM katkılı PP polimerinde ortalama %19.0 oranında elde edilmiştir. PP-T-EPDM polimerinde bulunan EPDM elastomerinin ergime sıcaklığı yaklaşık 52.7°C (DSC analizleri sonucu elde edilen değer) olduğundan, uygulanan sıcaklık aralıklarında kalan inorganik katkı miktarının tamamı talk mineraline aittir.

Talk ve talk/EPDM katkıların miktarı üretici firma tarafından %20 olarak belirtilmiştir. Yapılan deneylerde elde edilen %18.5 ve %19.0 oranlarındaki katkı miktarının, polimer ve katkıların üretim sırasında homojen olarak karışmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

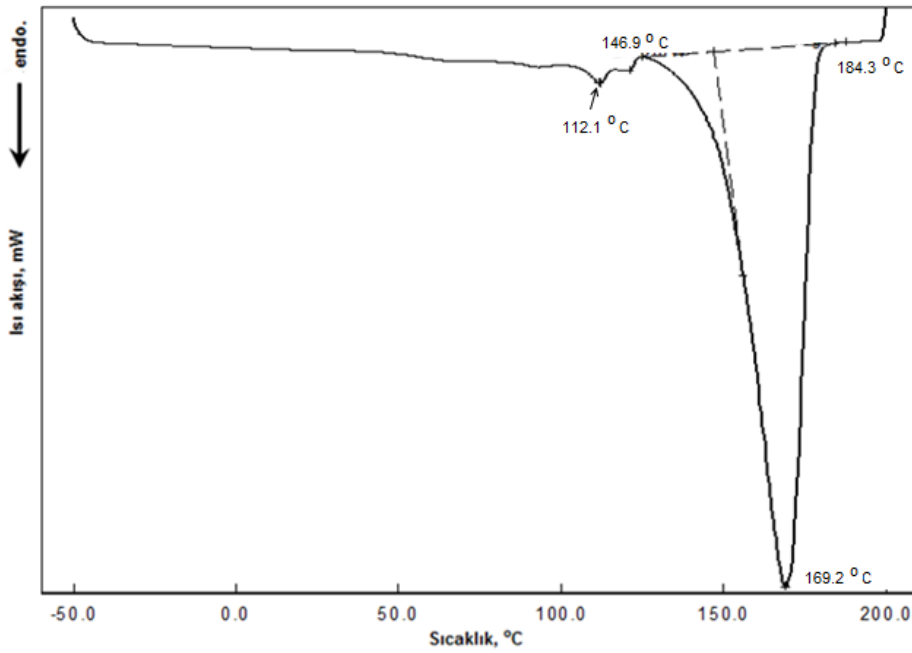
Tablo 9.2. PP polimeri, PP-T ve PP-T-EPDM polimer kompozitleri için kül testi sonuçları

Malzeme	PP	PP-T	PP-T-EPDM
Kül (%)- 1. Ölçüm	0.2	18.2	18.9
2. Ölçüm		19.1	19.2
3. Ölçüm		18.4	18,9
Ortalama		18.5	19.0

9.3. DSC Analizi Sonuçları

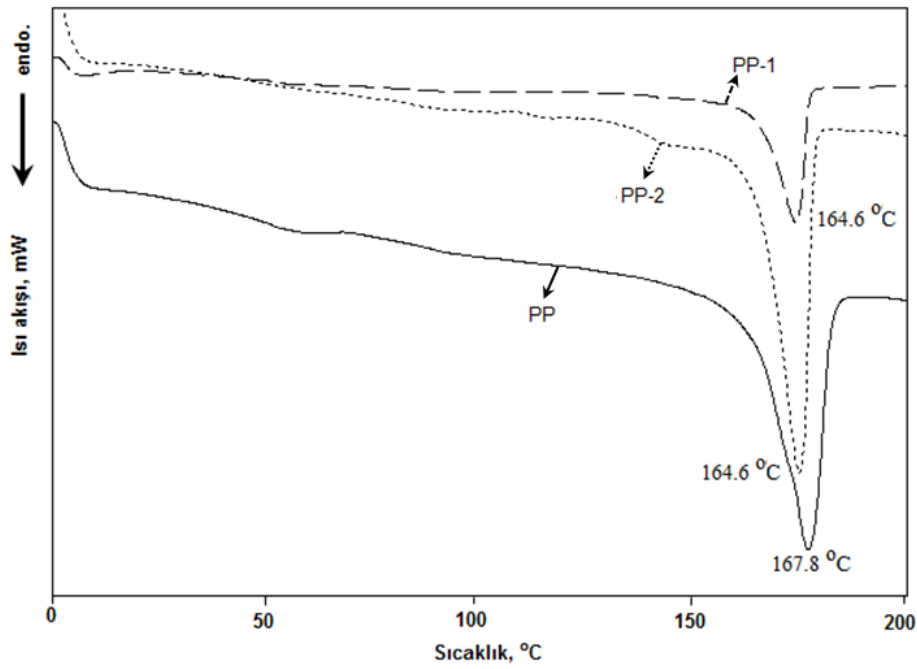
Şekil 9.1'de kimyasal köpük ajanına ait ergime termogramı verilmiştir. Kimyasal köpük ajanı iki farklı ergime piki göstermiştir. Küçük olan pik, köpük ajanının

taşıyıcı polimeri olan PE polimerine ait ergime pikidir. Büyük olan pik ise köpük ajanına aittir. Taşıyıcı PE polimerinin ergime sıcaklığı 112.1°C olarak belirlenmiştir. Köpük ajanının bozunmaya başladığı sıcaklık ise 146.9°C 'dir ve bozunmanın meydana geldiği noktadaki maksimum sıcaklık 169.2°C 'dir. Kimyasal köpük ajanı endotermik reaksiyon göstermiş ve bozunma reaksiyonu süresince ısıyı absorbe etmiştir. Bozunma reaksiyonu, ekzotermik kimyasal köpük ajanlarına göre oldukça yavaş meydana gelmiş ve bozunma $146.9-184.3^{\circ}\text{C}$ arasında tamamlanmıştır. Köpük ajanının yavaş bozunması, başarılı bir köpük prosesi için daha uygundur [292].



Şekil 9.1. Köpük ajanının ergime (endotermik) termogramı

Şekil 9.2'de katkısız PP polimeri ve %1-2 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunelere ait endotermik termogram sonucu verilmiştir. Tablo 9.3'de ise bu termogram kullanılarak elde edilen ergime sıcaklığı, ergime entalpisi ve %kristallik değerleri verilmiştir. Ergime entalpisi değerleri endotermik termogramlar üzerinden alınmıştır. %100 kristalin polipropilen fazının ergime entalpisi 207.1 J/s [320, 321] olarak kabul edilmiş ve kristallenme oranları Bölüm 8.6'da belirtilen Eşitlik 8.8 ve 8.9 kullanılarak ile hesaplanmıştır.



Şekil 9.2. Katkısız PP ve PP köpük numunelerin ergime (endotermik) termogramları

Tablo 9.3. Endotermik DSC sonuçlarına göre numunelerin ergime değerleri

Numune	Ergime Sıcaklığı (°C)	Ergime Entalpisi, (J/g)	% Kristallik
	T_m	ΔH_m	X_c
PP	167.8	79.6	38.4
PP-1	164.6	77.4	37.3
PP-2	164.6	75.9	36.6
PP-T	166.0	87.4	52.7
PP-T-1	164.9	86.4	52.1
PP-T-2	164.9	85.9	51.8
PP-T-EPDM	165.0	54.5	42.4
PP-T-EPDM-1	165.1	49.6	38.6
PP-T-EPDM-2	164.6	46.6	36.2
Köpük Ajanı	169.0*	492.0	----

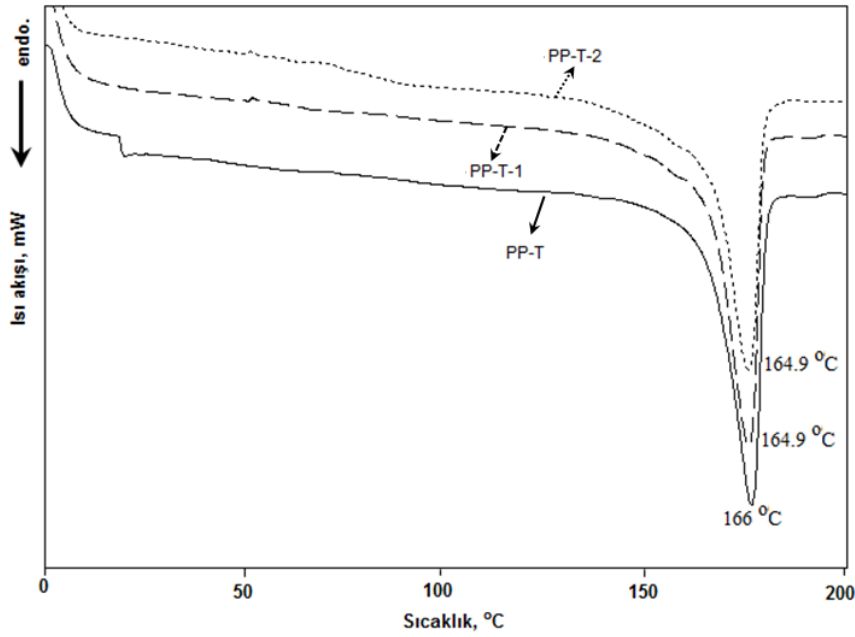
* Bozunmanın meydana geldiği noktadaki maksimum sıcaklık

Katkısız PP ve PP köpüklerin ergime sıcaklıklarında belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Katkısız PP polimeri için ergime sıcaklığı 167.8°C elde edilirken %1 ve %2 köpük ajanı katkılı numunelerde 164.6 °C elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması ile ergime entalpisi ve % kristalliğin azaldığı gözlenmiştir. Katkısız polipropilen polimerinin kristalliği %38.4 iken köpük ajanının ilave edilmesi ile kristallik %37.3 ve %36.6'ya düşmüştür. Kristallikteki azalma %2.9 ve

%4.9 oranlarındadır. Yuan ve arkadaşları [42] tarafından PA polimeri ve azot gazı kullanarak yapılan çalışmada da köpük ajanının parça kristallliği ve kristalin yapısı üzerine önemsiz bir etkiye sahip olduğu ancak mikrohücresele enjeksiyon kalıplama prosesinde nano-kil eklenmesinin ise kristalin yapıya ve kristallliğe büyük etkisi olduğu belirtilmiştir.

Şekil 9.3'de ise PP-T polimer kompozit ve köpük numunelere ait ergime termogramı verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi PP-T ve köpük numunelerin ergime sıcaklığı 165-166°C arasında elde edilmiştir. PP polimerine ilave edilen talk minerali ergime sıcaklığını 1.8°C azaltmıştır. Ergime sıcaklığındaki bu azalma talk mineralinin bulunması sebebiyle kristallerin boyutlarının azalması olabilir [203]. Benzer sonuçlar Brostow [328] tarafından yapılan PP polimeri, PP+seramik ve PP+EPDM+seramik polimer kompozit numunelerinde de elde edilmiştir. Lapcik ve arkadaşları da [200], PP-EPDM polimerine farklı oranlarda ilave edilen talk mineralinin ergime sıcaklığını azalttığını ve bu azalmanın talk miktarının artması ile arttığını belirtmişlerdir. Katkıların eklenmesi ile ergime sıcaklıklarının yaklaşık 3°C azaldığı belirtilmiştir. Ancak, Yuanxin [57] tarafından yapılan çalışmada ise PP polimerine ilave edilen hem talk hem de nano-kil partiküllerinin camsı geçiş ve ergime sıcaklıklarını etkilemediği belirtilmiştir.

PP-T polimer kompozit numunesinin köpüklendirilmesi de PP polimer köpük numunelerinde olduğu gibi benzer etki yapmış ve ergime sıcaklığını azaltmıştır. Jiang [152] scCO₂ gibi küçük moleküllü köpük ajanlarının, yarı-kristal polimerlerin ergiyik sıcaklığında azalmaya neden olduğunu belirlemiştir. Yapılan bir başka çalışmada da CO₂'nin, PP'nin ergime sıcaklığını daralttığı belirlenmiştir [29]. PP polimerinin ergiyik sıcaklığının azalması PP/bentonit, PP/SiO₂ nanokompozit ve PP/PET/OMMT nanokompozitlerinde de elde edilmiştir [203].



Şekil 9.3. PP-T ve PP-T köpüklerin ergime (endotermik) termogramları

Kristallenme oranları incelendiğinde, talk katkılı PP polimerinin kristallenme oranı, katkısız PP polimerine göre arttığı belirlenmiştir. Katkısız PP'de %38.4 olan kristallenme oranı talk ilavesi ile %52.7 oranında elde edilmiştir. Talk katkısı PP polimerinin kristallenme oranını %37.2 oranında artırmıştır. Benzer sonuçlar Su ve arkadaşlarının [329] yaptığı çalışmada da elde edilmiştir. Polimer matris içerisine ilave edilen mineraller sferulitlerin sayısını artırarak boyutlarını azaltmakta ve ilave çekirdeklenme alanları sağlamaktadır [330]. Talk katkılı PP polimer kompozit numunesinde çekirdeklenen alanların sayısı, katkısız PP polimerine göre daha yüksektir. Bu durum, çok sayıda daha küçük kristal ünitelerin gelişmesine sebep olmaktadır [198]. Hornsby [331] PP polimeri, etilen/propilen kauçuk (EPR) elastomeri ve cam küre kullanarak yaptığı çalışmada, PP-%30EPR ikili sisteminde, EPR'nin eklenmesi ile kristallenme sıcaklığı (T_c), kristallenme başlangıç sıcaklığı ($T_{c\text{onset}}$) ve T_m değerlerinin azaldığını belirtmiştir. Kristalliğin ise katkısız PP polimerine göre daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Maleik-anhidrit modifiyeli EPR kullanıldığında ise $T_{c\text{onset}}$ ve T_c değerleri değişmemiş, ancak T_1 ve T_2 sıcaklıkları ($T_1: T_{c\text{onset}} - T_c$; $T_2: T_m - T_c$) katkısız PP polimerine göre daha düşük bulunmuştur. Bunun sebebini ise küçük sferulitlerin gelişerek kristalizasyon oranını artırmasına bağlamışlardır. Sferulitlerin azalan ısı kapasitesi ergiyik sıcaklığını azaltarak

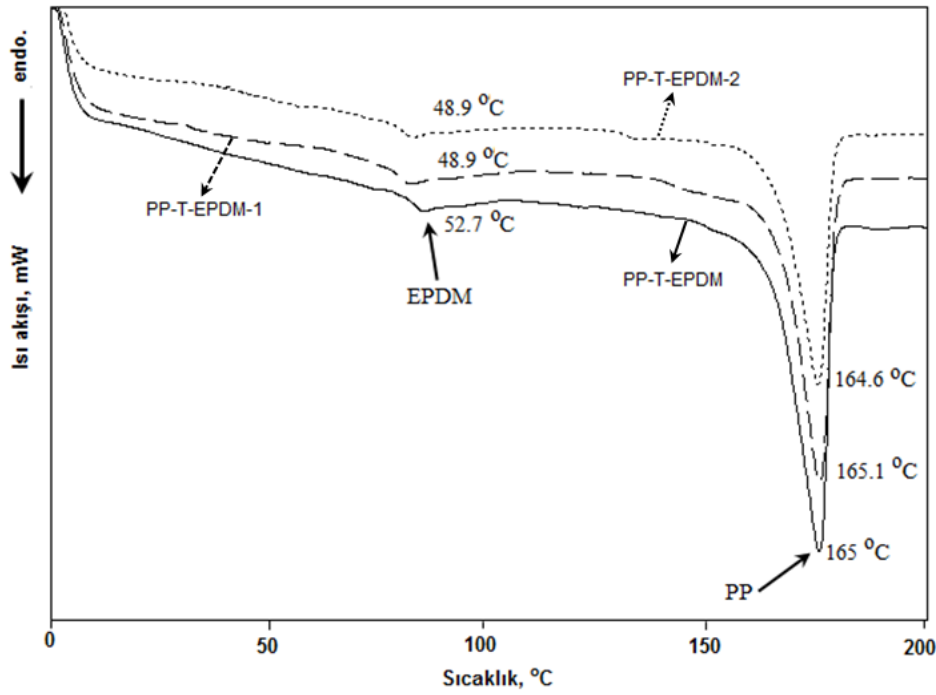
değiştirmiştir. Premphet [332], %40CaCO₃ ilaveli PP kompozitinde, CaCO₃'ün çekirdekleyici ajan gibi davranarak PP'nin kristalliğinin gelişmesine yardımcı olduğunu ve PP polimerinin kristallenme davranışını etkilediğini belirtmiştir. Tara [333] tarafından yapılan talk ilaveli TPO polimerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Talk mineralinin çekirdekleyici ajan gibi davranıp PP sferulitlerin kristalizasyonunu ve kristallenme sıcaklığını etkilediğini belirtmişlerdir.

Talk katkılı PP polimer kompozitin köpüklendirilmesi ile %52.1 ve %51.8 oranlarında kristallenme elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması ile kristallenme oranı azalmasına rağmen %1-2 köpük ajanı ilaveli PP polimer numuneleri ile karşılaştırıldığında, talk katkılı %1-2 köpük ajanı ilaveli polimer köpüklerin kristallenme oranlarının arttığı belirlenmiştir. Bu artış, köpük ajanı miktarına göre değişiklik göstermekle birlikte, %1 köpük ajanı için %39.6, %2 köpük ajanı için %41.5 oranında elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda, yarı kristal polimerlerde kristalliğin azalmasının köpüklenme davranışı için olumlu olduğu belirtilmiştir [20].

Polimer içerisine ilave edilen katkıları, matrisin deformasyonunu ve hareketini engellemektedir. Bu etki, talk mineralinin PP matriste çekirdeklenme prosesini etkileyen kuvvetli bir çekirdekleyici ajan olmasına bağlıdır. Talk minerali, PP matrisin kristal yapısının zayıf β formundan kuvvetli α formuna değişmesine sebep olabilmektedir. β formu için ergime sıcaklığı yaklaşık 152°C'dir [200, 218]. Deneysel sonucunda, ergime sıcaklığı 165-167°C aralığında elde edilmiştir. Bu durum α formunun oluştuğunu göstermektedir. Sarrionandia [334], yaptığı çalışmada PP/EPDM/talk kompozitinin 167°C'de tek bir pik gösterdiğini ve tüm numunelerin α form yapısına sahip olduğunu belirtmiştir. Lapcik ve arkadaşları [200] tarafından yapılan çalışmada da ergiyik sıcaklığı 170°C olarak elde edilmiştir ve bu sıcaklıkta tipik α formunun oluştuğunu belirtilmiştir.

Şekil 9.4'de görüldüğü gibi, PP-T-EPDM polimer kompozit ve köpükleri iki farklı ergiyik piki göstermiştir. Küçük olan ergiyik piki EPDM elastomerinin ergiyik piki iken büyük olan pik PP polimerine aittir. PP-T-EPDM polimer kompozit numunesindeki EPDM elastomerinin ergime sıcaklığı 52.7°C olarak belirlenmiştir.

PP polimerinin ergime sıcaklığı ise 165°C civarında elde edilmiştir. PP-T-EPDM polimer kompozit ve köpükleri katkısız PP ve köpükleri ile karşılaştırıldığında ergime sıcaklığı 2.8°C azalmıştır. PP-T-EPDM polimer kompozit numunesine köpük ajanı ilave edilmesi ise ergime sıcaklığını değiştirmemiştir. PP-T-EPDM kompozit numunesinin köpüklendirilmesi ile EPDM elastomerinin ergime sıcaklığı 48.9°C olarak elde edilmiştir.



Şekil 9.4. PP-T-EPDM ve köpüklerin ergime (endotermik) termogramları

Talk mineralinin kristallenmeyi artırıcı etkisi EPDM elastomerinin eklenmesi ile önemli oranda azalmıştır. PP-T polimer kompozit numunesinin %52.7 olan kristallliği %20 oranındaki EPDM elastomerinin eklenmesi ile %42.4 elde edilmiştir. EPDM elastomerinin eklenmesi PP-T polimerine göre kristallenme oranını %19.5 oranında azaltmıştır. PP ve PP-T polimerlerine benzer şekilde PP-T-EPDM polimerinde de köpük ajanı ilave edilmesi kristallenme oranı azalmıştır. PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde kristallenme oranları %38.6 ve %36.2 olarak elde edilmiştir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur. Velasco [335]'da yaptığı çalışmada, köpüklenme prosesi ile AYPE polimerinin kristallüğünün azaldığını belirlemiştir. Literatürde PP polimerine ilave edilen katkı türü ve oranına bağlı olarak kristallenme oranının

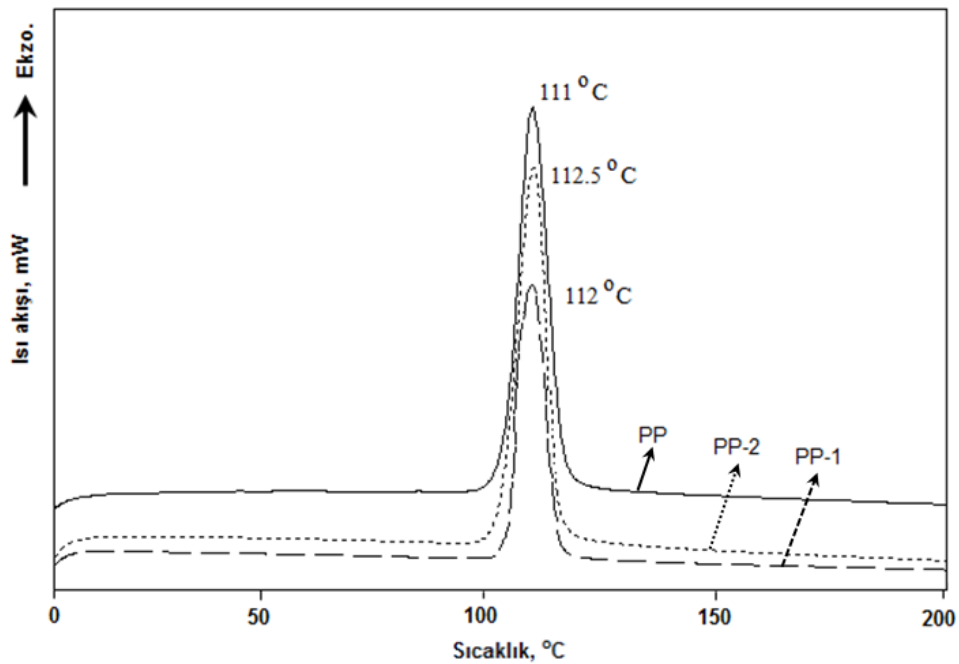
değiştğine dair çeşitli çalışmalar mevcuttur. Su ve arkadaşları [329], PP polimerine ilave ettikleri %3.6CaCO₃ ve %3.6CaCO₃+%6.4DB-50ENP (stiren-bütadien elastomerik nanopartikül) katkıları ile yaptıkları çalışmada, nano-CaCO₃'ın kısmen veya tamamen elastomer içerisinde gömülmesi nedeniyle PP'nin termal özellikleri üzerine etkisinin bastırıldığını belirtmiştir. Bu açıklamaya dayanarak, EPDM elastomerinin talk mineralini sararak, talk mineralinin çekirdekleyici etkisini azalttığı düşünülmektedir. Tara [333] ise %10talk minerali katkılı TPO polimerinde, talk mineralinin hem PP hem de POE fazında gömülmüş olabileceğini, ayrıca matris fazı içerisinde katkının elastomer fazı tarafından sarılmadan tek başına kalmasının daha yararlı olacağını belirtmiştir. Bunun sebebi, çekirdeklenme üzerine talk mineralinin etkisinin, EPDM elastomerine göre daha kuvvetli olmasıdır. Premphet ve arkadaşları ise [332], PP/EOR/CaCO₃ sisteminde, CaCO₃ miktarının artması ile T_c ve T_{c,onset} değerlerinin arttığını, bunun sebebini ise CaCO₃'ın PP polimeri ile direk temas etmesi veya sistemde bağımsız olarak dağılmasına bağlamışlardır. Ancak PP/EVA/CaCO₃ sisteminde ise CaCO₃ miktarının T_c ve T_{c,onset} değerleri üzerine etkisinin önemsiz olduğunu bunun sebebini ise katkı partiküllerinin EVA ile çevrilmesinin sonucu olarak katkıların çekirdeklenme veriminin azalmasına bağlamışlardır. Yukarıdaki açıklamalara dayanılarak, katkıların matris içerisindeki dağılımın PP polimerinin termal özelliklerini etkilediği ve kristallenme özelliği olmayan EPDM elastomerinin ve katı talk mineralinin PP polimerinin kristallerinin büyümesini engellediği ve küçük ve düzenli olmayan PP kristal yapısının oluştuğu söylenebilir. Polimer numunelere köpük ajanı ilave edildiğinde kristalliğin azalması polimer moleküllerinin davranışı ile de ilgili olabilir. Köpük ajanı molekülleri, polimerin yüzeyinde yayılarak polimer matrisin molekül zincirleri arasındaki boşlukları doldurmaktadır. Polimer zincirleri arasına yerleşen köpük ajanı molekülleri, moleküller arası kuvvetleri azaltmaktadır. Bu yüzden, polimer zincirleri arasındaki mesafe artmaktadır. Böylelikle köpük ajanı moleküllerinin daha fazla yerleşmesine sebep olmaktadır. Moleküller arası mesafenin artması, polimer hacminin artmasında olduğu gibi plastikleştirme etkisinin de artmasına sebep olacaktır.

Tablo 9.4 ve Şekil 9.5'de, PP ve PP köpüklerin ekzotermik termogram analiz sonuçlarına göre belirlenmiş kristallenme sıcaklığı (T_c), kristallenme başlangıç sıcaklığı (T_{c,onset}) ve kristallenme entalpisi (ΔH_c) değerleri verilmiştir. Katkisız PP

polimer numunesinin kristallenme sıcaklığı 111°C iken, köpük ajanı ilave edilmesi ile kristalizasyon sıcaklıkları 1-1.5°C artarak, 112 ve 112.5°C elde edilmiştir. Kristalizasyon entalpisi (ΔH_c) ise numunenin kristalizasyon ısısı ile orantılıdır ve kristalliğin derecesidir. ΔH_c 'deki değişim, kristallikteki değişimi göstermektedir [183]. PP polimerinin köpüklendirilmesi ile kristallenme oranına paralel olarak kristallenme entalpisinin azaldığı belirlenmiştir.

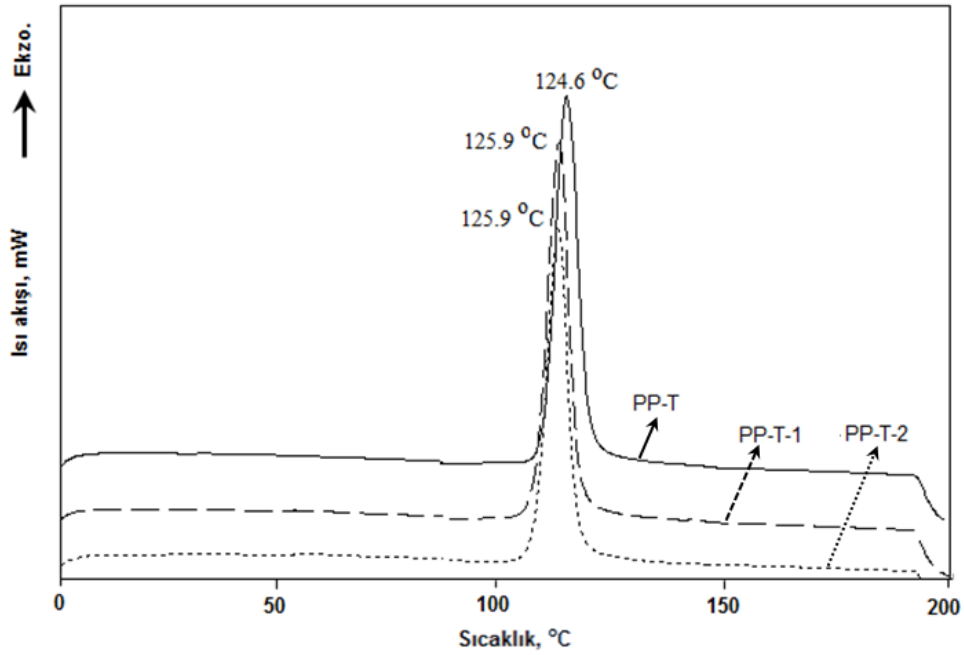
Tablo 9.4. Ekzotermik DSC analiz sonuçlarına göre numunelerin kristalizasyon değerleri

Numune	Kristalizasyon Sıcaklığı (°C)	Krist. Başlama Sıcaklığı (°C)	Kristallenme Hızı (°C)	Krist. Entalpisi, (J/g)
	T_c	$T_{c \text{ onset}}$	$T_{c \text{ onset}} - T_c$	ΔH_c
PP	111.0	113.7	2.7	94.0
PP-1	112.0	115.2	3.2	93.2
PP-2	112.5	116.3	3.8	92.7
PP-T	124.6	127.3	2.7	96.8
PP-T-1	125.9	129.0	3.1	89.6
PP-T-2	125.9	129.1	3.2	79.4
PP-T-EPDM	128.3	130.8	2.5	59.2
PP-T-EPDM-1	127.3	130.2	2.9	49.7
PP-T-EPDM-2	127.7	130.7	3.0	40.9



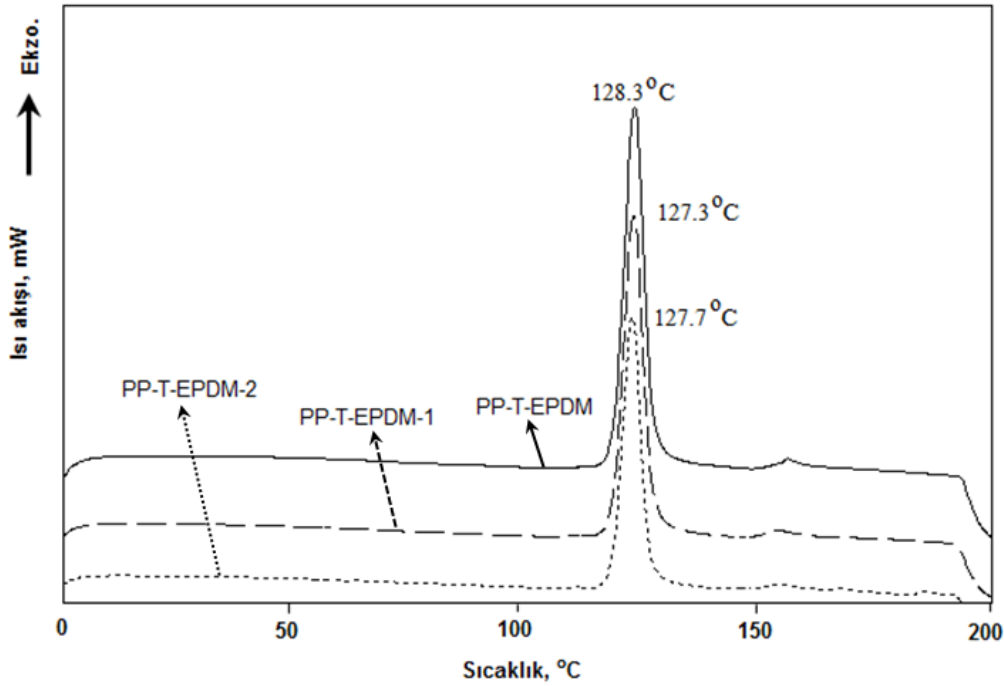
Şekil 9.5. PP ve PP köpüklerin kristalizasyon (ekzotermik) termogramları

PP polimerine ilave edilen %20 oranındaki talk minerali, PP polimerin kristallenme sıcaklığını önemli oranda artırmıştır. PP polimerinin 111°C olan kristallenme sıcaklığı, talk mineralinin eklenmesi ile 13-14°C artarak 124-126°C arasında elde edilmiştir (Şekil 9.6). Çekirdekleyici ajanın çekirdeklenme kabiliyetini gösteren kristallenme başlangıç sıcaklığı ($T_{c,onset}$) da benzer etkiyi göstererek PP polimerine göre yaklaşık 14°C artarak 127°C civarında elde edilmiştir. Bu iki sıcaklıktaki artış, ilk aşamadaki çekirdek oluşumuna bağlanmıştır. $T_{c,onset}$, çekirdek oluşumunun başladığı sıcaklıktır ve T_c 'de maksimum noktaya ulaşmaya kadar proses devam ettiğinde ısıyı serbest bırakmaktadır. Aynı zamanda, kuvvetli çekirdekleyici ajanlar $T_{c,onset}$ değerinin artmasına sebep olmaktadır [218]. Diğer bir ifade ile PP matris içerisine ilave edilen talk minerali, çekirdekleyici ajan gibi davranmış ve hem kristalizasyon hem de kristalizasyon başlangıç sıcaklığının artmasına sebep olmuştur. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur. YYPE polimeri ve talk minerali kullanılarak yapılan çalışmada da talk mineralinin ilave edilmesi ile kristalizasyon sıcaklığının ve kristalizasyon entalpisinin (ısısının) arttığı belirlenmiştir [198]. Bir başka çalışmada da, PP polimerine ilave edilen nano-CaCO₃, PP matrisin kristalizasyon sıcaklığını artırmıştır. CaCO₃ katkının PP matris içerisinde çekirdekleyici ajan gibi davrandığı belirtilmiştir [329]. Brostow [328] tarafından, PP polimerine seramik tozu ilave edilerek yapılan çalışmada da 83.6°C olan PP polimerinin kristalizasyon sıcaklığı yaklaşık 6°C artarak 89.3°C elde edilmiştir.



Şekil 9.6. PP-T ve köpüklerin kristalizasyon (ekzotermik) termogramları

Şekil 9.7'de ise PP polimerine talk/EPDM katkının eklenmesi sonucu elde edilen termogram verilmiştir. PP-T-EPDM polimer kompozit numunesinin kristallenme sıcaklığı 128°C civarında elde edilmiştir. PP-T polimerine eklenen EPDM elastomeri hem kristallenme sıcaklığını hem de kristallenmenin başladığı sıcaklığı artırmıştır. PP polimeri ile karşılaştırıldığında kristallenme sıcaklığındaki artış %12.4 oranındadır. Daha önce belirtildiği gibi, talk mineralinin EPDM elastomeri içerisinde hapsolması ve PP polimeri ile temas edememesi sonucunda çekirdekleyici etkisinin azalması ile kristalizasyon sıcaklığında değişim görülmemiştir. Benzer sonuçlar Brostow [328] tarafından da elde edilmiştir. PP-EPDM (TPV) karışımına ilave edilen seramik tozunun kristallenme sıcaklığını sadece 2°C artırdığını belirtmiştir. TPV malzemelerinde, seramik katkıların, PP matrise göre çekirdekleyici ajan gibi davranmadığı belirtilmiştir. PP polimeri içerisinde dağılan kauçuk partiküllerinin kristallenmeyi önemli oranda etkilemediği ancak kauçuk partiküllerinin matrisin çekirdekleyici ajanı gibi davrandığı ve sferulitlerin boyutunu azalttığı belirtilmiştir. Belirtilen açıklamalara dayanarak, çalışma kapsamında elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 9.7. PP-T-EPDM ve köpüklerin kristalizasyon (ekzotermik) termogramları

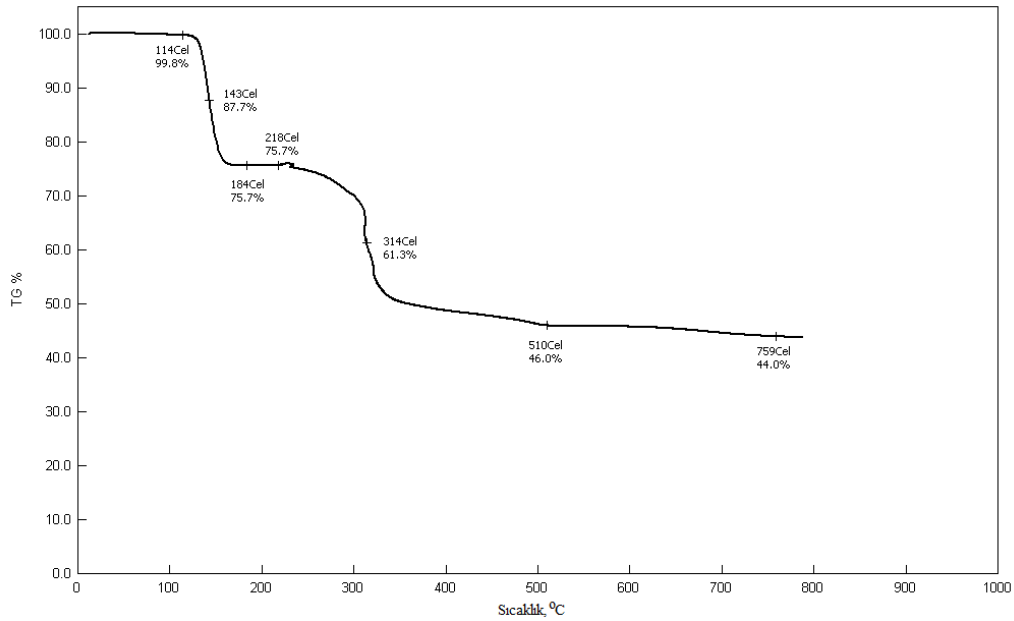
Hücrelerin ve hücre duvarlarının kararlı hale geldiği sıcaklık olan kristallenme sıcaklığı polimer köpük oluşumunda önemli bir sıcaklıktır. Kristallenme sıcaklığının yüksek olması, polimer köpük yapısındaki hücrelerin daha geç katılması anlamına gelmektedir. Bu yüzden köpük oluşumunda yüksek kristallenme sıcaklığı hücrelerin büyümesinde avantaj sağlamaktadır.

9.4. TGA Analizi Sonuçları

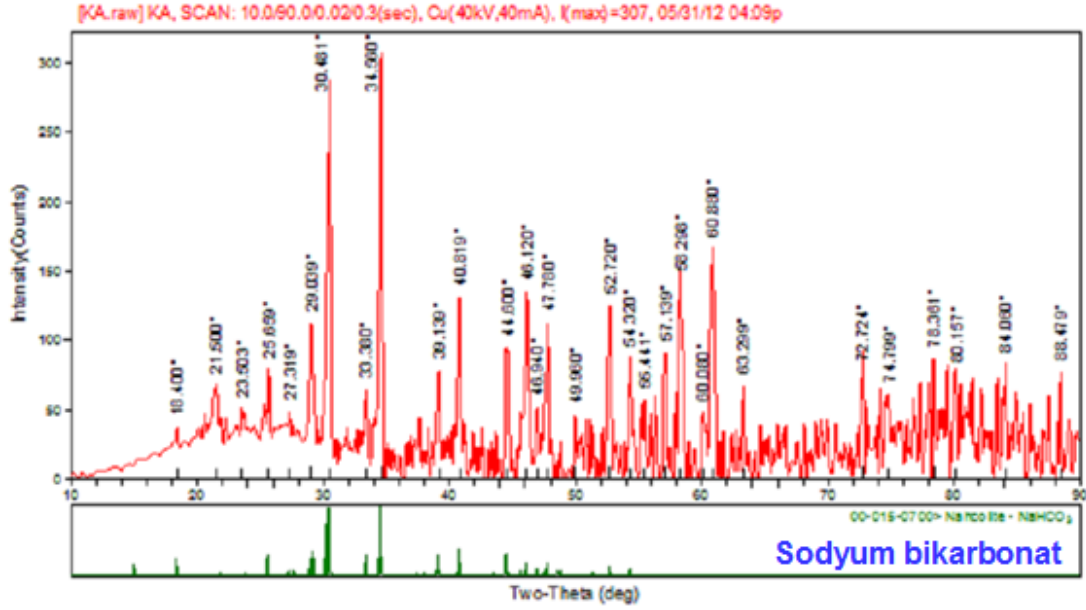
Köpük ajanının bozunma sıcaklıklarının bilinmesi üretim şartlarının belirlenmesinde önemlidir. Genel olarak, etkili bir köpüklenme prosesi için, polimerin ergiyik sıcaklığı, köpük ajanının bozunma sıcaklığı, proses sıcaklığı ve polimerin bozunma sıcaklığı iyi ayarlanmalıdır [264]. Köpük ajanının bozunma sıcaklığı, polimerin ergime sıcaklığından daha düşük olduğunda köpüklenme gerçekleşmeyecektir ve köpüklenme verimi azalacaktır. Köpük ajanının bozunma sıcaklığı polimerin ergime sıcaklığından daha yüksek olduğunda ise köpük ajanı kovan içerisinde bozunmaya başlayacak ve daha önce belirtildiği gibi premature adı verilen hücreler oluşacaktır.

Bu yüzden köpük ajanı ve polimer ergiyiğın kullanım sıcaklıklarının birbirine yakın seçilmesi iyi bir köpüklenme prosesi için oldukça önemlidir.

Şekil 9.8'de termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı ile kontrollü bir atmosferde sıcaklık değışimlerine maruz bırakılan kimyasal köpük ajanının ağırlık değışimi verilmiştir. Köpük ajanının taşıyıcı polimeri gazın genleşmesinde büyük öneme sahiptir. Bu çalışmada kullanılan endotermik kimyasal köpük ajanı, PE taşıyıcıya sahiptir. Köpük ajanının bozunması iki kademedede gerçekleşmiştir. Birinci kısım köpük ajanının bozunması ile ilgilidir ve bozunmaya başladığı sıcaklık 114°C'dir. Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık ise 184°C olarak belirlenmiştir. Bu noktada sistemden uzaklaşan kütle miktarı %24.3 oranındadır. İkinci kısım olan taşıyıcı polietilenin bozunmaya başladığı sıcaklık 218°C'dir ve bozunmasını 510°C'de tamamlamıştır. Sistemden uzaklaşan kütle miktarı ise yaklaşık %25 oranındadır. XRD analizi sonucunda, köpük ajanın bozunması sonucu yapıda kalan %45'lik artık oranın ise sodyum bikarbonat olduğu belirlenmiştir (Şekil 9.9).

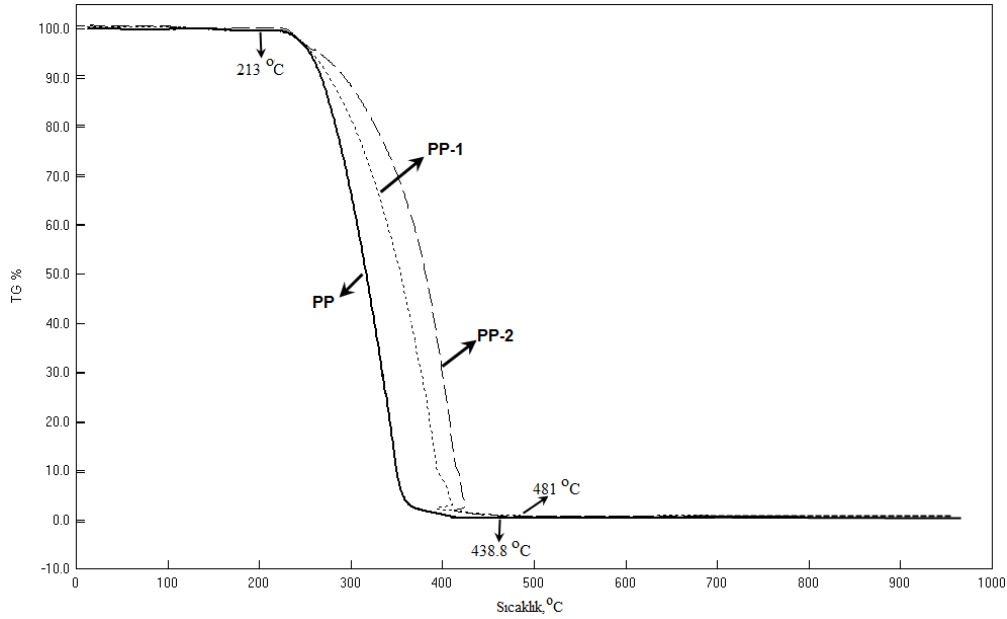


Şekil 9.8. Kimyasal köpük ajanının sıcaklığa bağılı olarak ağırlık değışimi



Şekil 9. 9. Köpük ajanına ait XRD spektrumu

Şekil 9.10'da ise PP polimeri ve %1-2 köpük ajanı ilaveli PP köpük numuneler için sıcaklığa bağlı olarak % kütle kayıplarının belirlendiği termogram (termal bozunma eğrileri) verilmiştir. Tablo 9.5'de ise PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer ve köpüklerinin TGA analizi sonucunda elde edilen termogramlardan yararlanılarak belirlenen bozunma başlangıç sıcaklığı, %50 kütle kaybındaki sıcaklık, bozunmanın tamamlandığı sıcaklık ve toplam kütle kayıpları verilmiştir. Şekil 9.10'da görüldüğü gibi PP ve PP köpüklerin kütle kayıpları 213°C civarında başlamıştır. PP polimerini köpük haline getirmek için ilave edilen %1 ve 2 oranındaki köpük ajanı, bozunmanın başlangıç sıcaklığını etkilememiştir.



Şekil 9.10. PP ve köpüklerinin TGA analizi termogramı

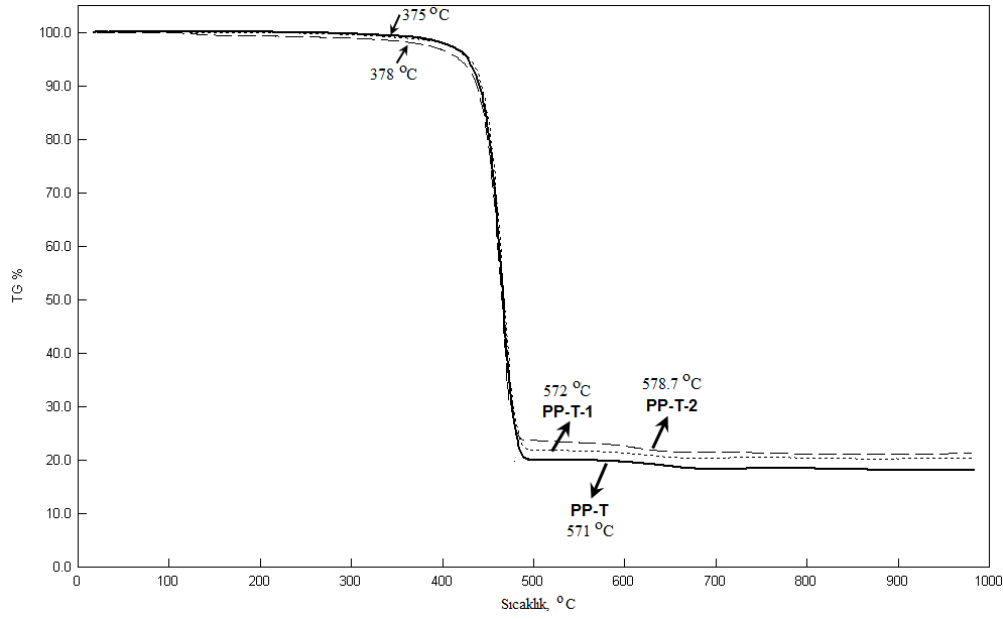
Tablo 9.5. PP, PP-T, PP-T-EPDM ve köpükleri için TGA analizi sonuçları

Malzeme	Bozunma başlangıç sıcaklığı, °C	%50 Bozunmadaki sıcaklık, °C	Bozunma sonu sıcaklığı, °C	Kütle kaybı (%)
PP	213.2	316.6	438.8	99.7
PP-1	213.6	358.2	481.0	98.9
PP-2	213.2	376.6	480.4	98.8
PP-T	375.0	466.0	571.0	80.0
PP-T-1	376.0	467.0	572.0	78.4
PP-T-2	378.0	466.5	578.7	77.8
PP-T-EPDM	386.0	469.4	530.8	79.6
PP- T-EPDM-1	397.8	475.9	532.6	79.2
PP-T-EPDM -2	402.5	474.6	534.2	78.8
Köpük Ajanı	114.0	143.0	184.0	24.3
PE (Taşıyıcı)	218.0	314,0	510.0	29.7

Pratikte, yapısal kararsızlığın bir göstergesi olan numunelerin %50 ağırlık kayıplarındaki bozunma sıcaklığı hesaplanmalıdır [211]. PP polimerinin %50 ağırlık kaybındaki sıcaklığı 316.6°C iken, %1 oranında ilave edilen köpük ajanı ile bu sıcaklık 42°C artarak 358.2°C'ye, %2 köpük ajanı ilave edilmesi ile de 60°C artarak 376.6°C'ye yükselmiştir. Bu sonuç, %2 köpük ajanı katkılı PP polimer köpük numunesinin daha kararlı olduğunu göstermektedir. Bozunmanın tamamlandığı sıcaklıklar ise PP polimeri için 438°C iken köpük numunelerinde 481 ve 480°C elde

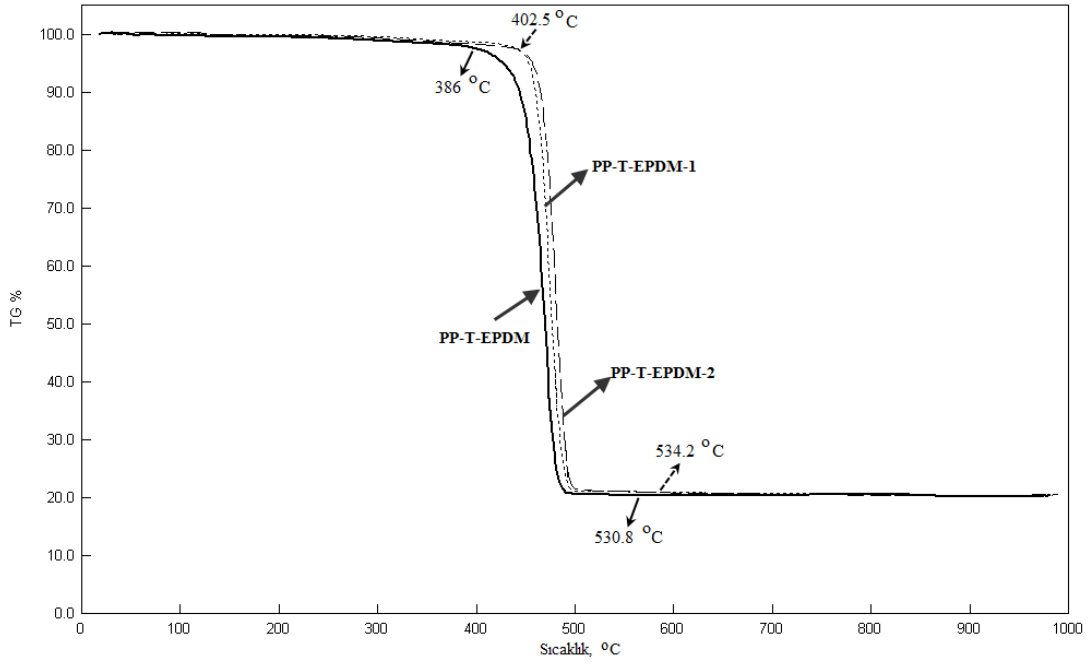
edilmiştir. PP polimerine ilave edilen köpük ajanı ile bozunma sıcaklığının artması PP köpüklerin daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilceğini göstermiştir. Bozunma sonucunda, PP polimerinde %99.7 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP köpüğün kütle kaybı %98.9, %2 köpük ajanı ilaveli PP köpüğün kütle kaybı ise %98.8 olarak elde edilmiştir. PP köpüklerde yapıda kalan %1.1 ve %1.2 oranlarındaki bozunmamış ürünün (artık), endotermik köpük ajanının termal olarak bozunması sonucu açığa çıkan amonyak olduğu düşünülmektedir.

Şekil 9.11'de ise PP-T polimer kompozit ve köpüklerinin % kütle kayıplarının belirlendiği termal bozunma eğrisi verilmiştir. PP-T kompozit ve köpükleri 375-378°C sıcaklık aralığında bozunmaya başlamıştır. PP-T polimer kompozit ve köpüklerinin %50 oranındaki ağırlık kaybı sıcaklıkları ise 466°C elde edilmiştir. Bozunmanın tamamlandığı sıcaklıklar ise 570°C olarak belirlenmiştir. PP polimerine eklenen %20 oranındaki talk minerali hem bozunma başlangıç sıcaklığını hem de bozunma sonu sıcaklığını artırmıştır. Köpük ajanı miktarının artması da benzer etkiyi göstererek bozunma sonu sıcaklığını artırmıştır. Bu sonuç, PP-T polimer kompozit köpük numunesinin yaklaşık 8°C daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilceğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur. Talk katkılı PP polimerinin TGA analizi incelemesinde, talk miktarı ile saf PP polimerine göre daha yüksek sıcaklıklarda bozunma meydana gelmiştir. Bunun sebebi ise, talk mineralinin termal iletkenliğinin PP polimerine göre daha yüksek olmasına bağlanmıştır [211]. Bozunma sonucunda ise, PP-T polimer kompozit numunesinde %80 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinin kütle kaybı %78.4, %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinin kütle kaybı ise %77.8 olarak elde edilmiştir.



Şekil 9.11. PP-T ve köpüklerinin TGA analizi termogramı

Şekil 9.12'de ise PP-T-EPDM polimer kompozit ve köpüklerinin termal bozunma eğrisi verilmiştir. PP-T-EPDM polimer kompozit numunesi 386°C'de bozunmaya başlarken, köpük ajanı ilave edilmesi bozunma başlangıç sıcaklığını geliştirmiş ve PP-T-EPDM polimer numunesi yaklaşık 15°C daha yüksek sıcaklıkta bozunmaya başlamıştır. Aynı zamanda, köpük ajanı ilave edilmesi ile hem %50 oranındaki bozunma sıcaklığı hem de bozunma sonu sıcaklığı artmıştır. PP-T-EPDM polimer kompozit ve köpüklerinin bozunması sonucu %79.6, %79.2 ve %78.8 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir. PP-T polimer kompozit numunesine göre daha fazla oranda kütle kaybı elde edilmesi, PP-T-EPDM polimer numunesinin yapısında bulunan karbon siyahı katkı maddesi olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, PP polimerine ilave edilen %20talk/EPDM katkısı, polimerin termal özelliklerini geliştirmiş ve daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilme imkanı sağlamıştır.



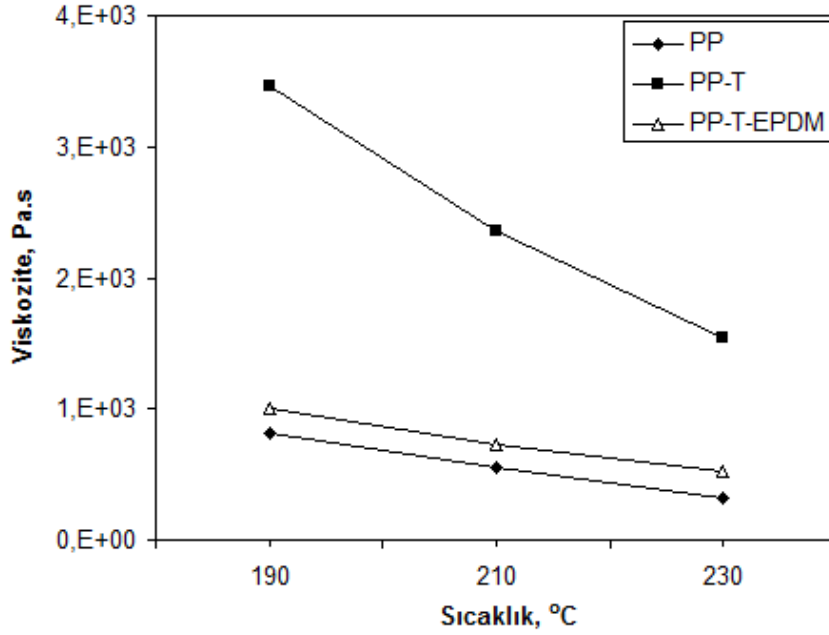
Şekil 9.12. PP-T-EPDM ve köpüklerinin TGA analizi termogramı

9.5. Viskozite Deneyi Sonuçları

Ergiyik haldeki polimerin reolojik özellikleri hem hücre büyümesi hem de hücrelerin kararlılığı açısından önemli bir parametredir. İki fazlı polimer-gaz çözeltisinin reolojik özellikleri, kayma oranına, köpük ajanı miktarına, ergiyik ve kalıp sıcaklığına bağlıdır [153]. Örneğin, ekstrüzyon köpük prosesinde, viskozite basınç azalmasını ve kalıptaki basınç azalım oranını belirler. Aynı akış oranı ve aynı ekstrüzyon kalıbı ölçülerinde, yüksek kayma viskozitesi, büyük basınç azalımı oluşturur ve daha fazla çekirdeklenme alanlarının oluşumuna katkı sağlar [239]. Aynı zamanda, artan viskozite büyüyen hücrelerden gaz kaybı meydana geldiğinde, hücrelerin birleşmesini ve/veya çökmesini engeller [117].

Şekil 9.13'de, PP polimeri ve PP-T ve PP-T-EPDM polimer kompozitlerinin sıcaklığa bağlı olarak ergiyik kayma viskozitelerindeki değişim verilmiştir. Beklenildiği gibi sıcaklık değerinin artması ile polimerlerin viskozite değerleri azalmıştır [278]. PP polimerinin 190°C sıcaklık altında viskozitesi 813.86 Pa.s, 210°C sıcaklıkta 556.48 Pa.s olarak elde edilirken 230°C sıcaklıkta 326.99 Pa.s elde

edilmiştir. Sıcaklığın 190°C'den 230°C'ye artırılmasıyla, PP polimerinin viskozite değeri ortalama %59.8 oranında azalmıştır. Xu [160] tarafından PP polimerini kullanılarak 175-210°C sıcaklık aralıklarında yapılan çalışmada da sıcaklığın artmasıyla ergiyik viskozitesinin azaldığı belirtilmiştir. Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 9.13. Köpüklendirilmemiş polimerlerin sıcaklığa bağlı olarak viskozite değerleri

PP polimerine ilave edilen talk mineralinin viskozite değerini önemli oranda artırdığı belirlenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak PP-T polimerinin viskozite değerleri 1540 ile 3560 Pa.s arasında elde edilmiştir. PP polimerine ilave edilen %20 oranındaki talk minerali, kompozitin viskozite değerini yaklaşık olarak %76 oranında artırmıştır. Talk, mika ve CaCO₃ mineralleri kullanarak üretilen PP esaslı kompozitlerde, mineral katkıların eklenmesi ile plastik akışın engellendiği ve polimer ergiyiğın viskozitesinin arttığı belirtilmiştir [218]. %20 doğal fiber katkılı PP kompozitin ergiyik viskozitesi, katkısız PP'den daha yüksek değerlerde elde edilmiştir. Karışımda fiberin bulunması nedeniyle polimerin akışı bozulmuş ve polimerin zincir segmentlerinin hareketi engellenmiştir [336]. Sıcaklığın artması ise PP polimerine benzer şekilde, PP-T polimerinin de viskozitesini azaltmıştır. Bu azalma %55.4 oranında meydana gelmiştir.

PP-T-EPDM polimerinin viskozite değerleri ise 1009 ile 518 Pa.s arasında değişmektedir. %20talk/EPDM katkılı PP kompozitin viskozitesi, katkısız PP'ye yakın olmakla birlikte, katkısız PP ve talk katkılı PP arasında elde edilmiştir. PP-T kompozitine eklenen EPDM elastomeri, kompozitin viskozitesini ortalama %68.8 oranında azaltmıştır. Viskoziteki bu azalma, EPDM elastomerinin PP polimerinde dağılan talk partiküllerini sararak talk mineralinin etkinliğini azaltmasına bağlanmıştır.

Yapılan literatür araştırması sonucunda, EPDM elastomerinin viskozite değerlerinin PP polimerinden daha yüksek olduğu ve PP polimerine ilave edilen EPDM oranının artması ile birlikte viskozitenin yükseldiği belirlenmiştir [208]. Benzer sonuçlar Helson [229] tarafından lineer alçak yoğunluklu polietilen (LAYPE)/EPDM ve LAYPE/EPDM/atık kauçuk lastik kompozitlerinde de elde edilmiştir. EPDM elastomerinin ergiyik viskozitesi, katkısız LAYPE ve LAYPE/EPDM karışımından daha yüksek bulunmuştur. LAYPE/EPDM karışımında EPDM miktarının artması ise ergiyik viskozitesini artırmıştır. LAYPE/EPDM karışımına ilave edilen atık kauçuk lastiğinin ergiyik viskozitesi katkısız LAYPE viskozitesine yakın elde edilmiştir. PP polimeri içerisinde dağılan EPDM elastomerinin PP moleküllerinin zincir hareketliliğini engelleyerek PP polimerine göre viskozitenin artmasını sağladığı düşünülmektedir. PP ve PP-T polimerlerinde olduğu gibi PP-T-EPDM polimerinde de sıcaklığın artması ile ergiyik viskozitesi %48.5 oranında azalmıştır.

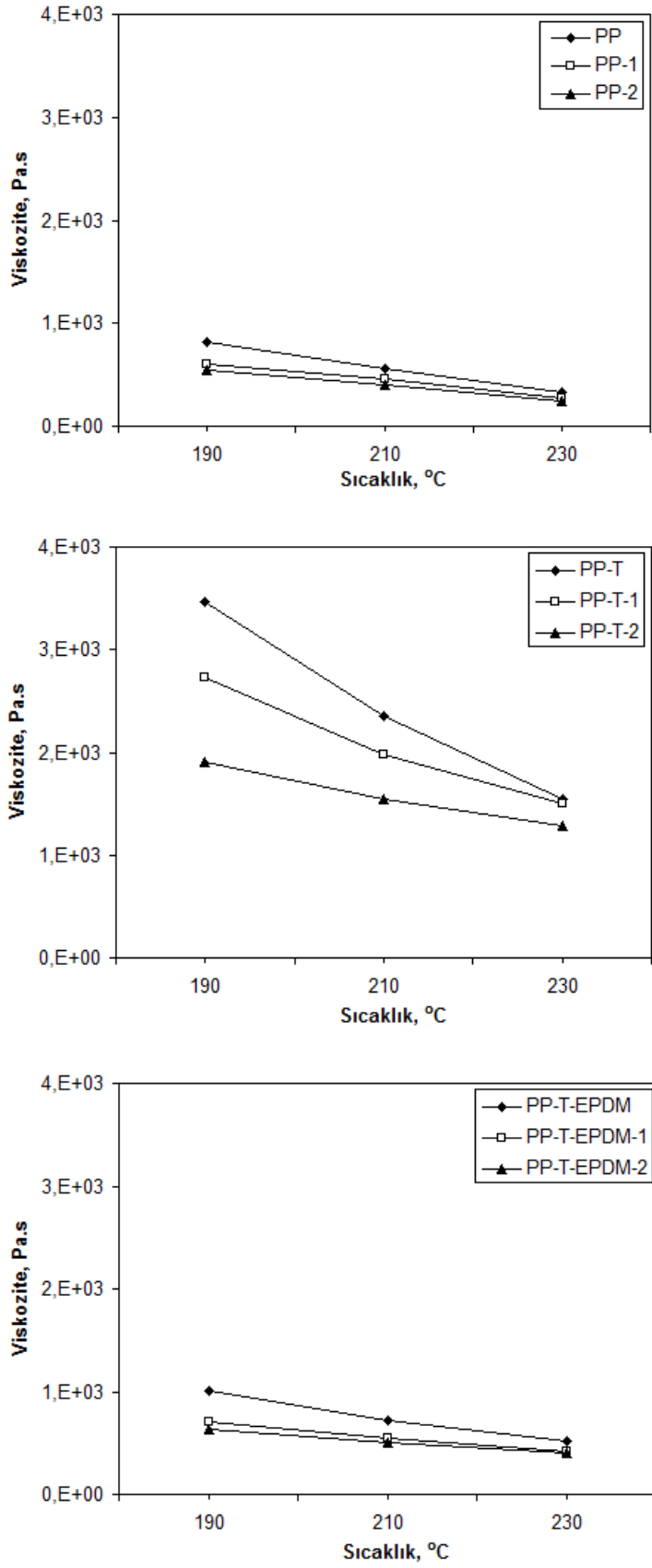
Sonuç olarak, PP polimerine ilave edilen katkılar polimerin viskozite değerlerini artırmıştır. En yüksek viskozite değeri 190°C sıcaklıkta, %20talk katkılı PP polimerinde elde edilirken en düşük viskozite 230°C sıcaklıkta katkısız PP polimerinde elde edilmiştir. Yukarıdaki açıklamalara dayanılarak, PP polimer ve köpük numunelerinde sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimlerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Şekil 9.14a-c'de, %1 ve %2 oranında köpük ajanı ilave edilmesi ile üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin viskozite sonuçları verilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi köpük ajanı ilave edilmesi ile birlikte polimerlerin viskozite değerlerinin önemli oranda azaldığı belirlenmiştir. Yeterli oranda köpük ajanı içeren

ergiyik polimerin, köpük ajanı içermeyen polimere göre daha düşük viskoziteye sahip olduğu daha önce yapılan çalışmalarda da belirlenmiştir [282]. PP polimer köpük numunesinde sıcaklığa bağlı olarak 250-605Pa.s arasında viskozite değerleri elde edilirken, PP-T polimer köpük numunesinde 1285-2720Pa.s arasında, PP-T-EPDM polimer köpük numunesinde ise 400-705Pa.s arasında elde edilmiştir. Köpük ajanı katkılı PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimerlerinin viskozite değerleri köpüklendirilmemiş polimerlerin viskozitelerine göre sırasıyla %29, %33.1 ve %33.7 oranlarında azaldığı belirlenmiştir.

Chen [25], alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) polimerini kullanarak yaptığı çalışmada da gaz hacim oranının artmasıyla AYPE köpüklerin viskozitesinin azaldığını belirtmiştir. Genel olarak, literatürde çözünen gaz içeren polimer ergiyikteki viskozite azalımının %50 ve daha fazla oranda gerçekleştiği belirtilmiştir [166]. Bu çalışmada, daha az oranda viskozite azalımı elde edilmesi, fiziksel köpük ajanı yerine kimyasal köpük ajanı kullanılmasına bağlanmıştır. Kimyasal köpük ajanının bozunma reaksiyonları sonucunda kalan artıklar nedeniyle konsantrasyonları sınırlanmış ve reolojik özellikleri etkilemiştir. Ancak, viskozitedeki azalımın daha düşük oranlarda gerçekleştiğine dair çalışmalarda mevcuttur. Thompson ve arkadaşları [167], %1 ve %5wt. oranlarında kimyasal köpük ajanı kullanılarak üretilen %20 kısa cam fiber katkılı PP köpük numunelerin viskozitelerindeki azalım oranını %10 ve %12 olarak bulmuşlardır. Bu sonuç, elde edilen viskozite değerlerinin literatür ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Köpük ajanı miktarının artması gaz yüklü ergiyik polimerlerin reolojik özelliklerini etkilemiştir. PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde köpük ajanı miktarının %1'den %2'ye çıkması polimer köpüklerin viskozite değerlerini azaltmıştır. Köpük ajanı miktarının artması nedeniyle, 190°C ergiyik sıcaklığında, katkısız PP ile karşılaştırıldığında, PP köpük numunenin viskozitesinde %10.7 oranında azalma meydana gelmiştir. Bu azalma PP-T polimeri için %22.3, PP-T-EPDM polimeri için ise %7.2 oranında elde edilmiştir.



Şekil 9.14. Farklı oranlardaki köpük ajanı ilavesinin sıcaklığa bağlı olarak viskoziteye etkisi: a) PP, b) PP-T, c) PP-T-EPDM

Polimer zincirlerinin artan sıcaklıkta yüksek hareket kabiliyeti ve polimer-gaz solüsyonu içerisinde düşük moleküllü uçucu gaza dönüşebilen köpük ajanının yüksek çözünürlüğü, bu şartlar altında polimer moleküllerinin serbest hacmini artırmış, polimer makromoleküllerin zincir segmentlerinin çok daha kolay hareket etmesini sağlamış ve sistemin viskozitesi azalmıştır [24, 173, 280]. Burada belirtilen serbest hacimdeki değişim, polimer zincirleri arasındaki boşluk değişimini gösterir. Diğer bir ifade ile birbirine karışma eğilimi olan polimer zincirleri arasındaki boşluk arttığında gaz içeren polimer reçinenin viskozitesi azalabilir. Eğer gaz, polimer zincirleri ile kimyasal olarak birleşmezse, polimer reçinenin viskozitesi azalacaktır [337].

Enjeksiyon kalıplama prosesinde, polimer/köpük ajanı çözeltisinde mevcut olan köpük ajanının bozulması, ergiyik polimeri plastikleştirme eğilimindedir ve bu durum da polimerin viskozitesini azaltmaktadır [94, 271]. Qin [166] yaptığı çalışmada, endotermik ve ekzotermik kimyasal köpük ajanı içeren lineer düşük yoğunluklu polietilen polimerinin viskozite ölçümlerini gerçekleştirmiştir. %wt.0-5 arasında değişen köpük ajanı miktarına bağlı olarak 210 ve 230°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda, düşük kayma oranlarında, ergiyik içerisindeki çözünen gaz miktarının artması ile ergiyikteki gazın plastikleştirici etkisi nedeniyle kayma viskozitesi önemli oranda azalmıştır. Yüksek kayma oranlarında da LAYPE/köpük ajanı çözeltilerinin kayma viskozitesi benzer elde edilmiştir. Hakee kapiler reometre ile %5, 8, 12, 15 ve 20 oranlarında bütan gazı kullanılarak AYPE polimerinin reolojik özelliklerinin incelendiği diğer bir çalışmada da köpük ajanının bozulması sonucu ergiyik haldeki polimerin plastikleştiği ve bu durumun polimerin viskozitesini azalttığı belirtilmiştir. Ayrıca bütan gazı ve uygulanan sıcaklık, AYPE polimeri içerisindeki bütan gazının difüzyonunu etkilemiş ve köpük ajanı miktarının ve sıcaklığın artması ile difüzyon katsayısının arttığı belirlenmiştir [126].

Ergiyik viskozitesi, ergiyik akış indeksi ile ters orantılıdır. Bu ilişki Eşitlik 9.1'de verilmiştir [45]. Şekil 9.13-14 ve Tablo 9.1 karşılaştırıldığında artan ergiyik akış indeksine bağlı olarak ergiyik viskozitesinin azaldığı görülmektedir. Benzer sonuçlar, Lee [45] tarafından 8, 15 ve 30 g/10dak. MFI değerine sahip üç farklı PP polimerinde elde edilmiştir. MFI oranı arttıkça ergiyik viskozitesi azalmıştır.

$$\text{MFI} = 1 / \eta \quad (9.1)$$

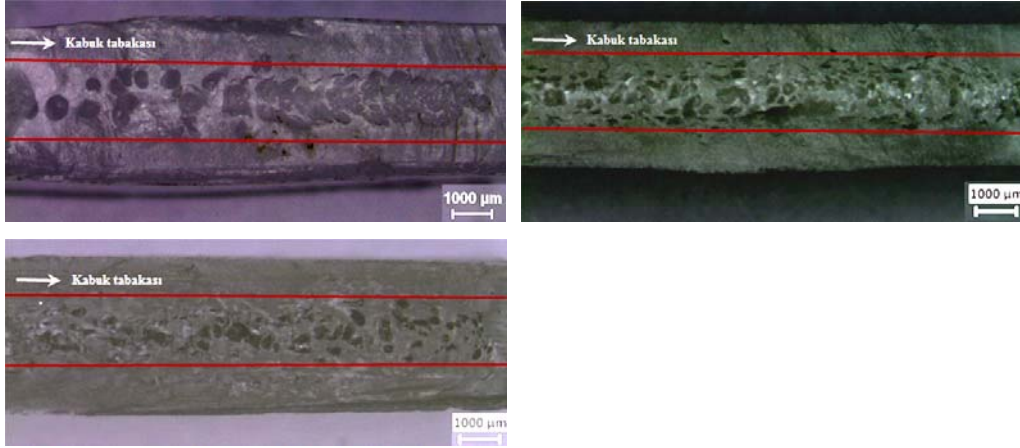
MFI: Ergiyik akış indeksi ve η : ergiyik viskozitesi'dir

9.6. Hücre Morfolojisinin İncelenmesi

Bu bölümde, farklı enjeksiyon parametreleri kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin hücre morfolojileri incelenmiştir. Daha önce belirtildiği gibi hücre morfolojisinin incelenmesinde çekme numuneleri kullanılmıştır. Hücre morfolojisi incelemelerinde, kullanılan PP türlerine bağlı olarak kabuk tabakasının oluşumu ve bu tabakanın değişimi, ortalama hücre boyutu ve hücre boyutu dağılımı incelenmiştir. Ayrıca, çekme numunelerinin giriş kısmı da (bkz: Bölüm 8, Şekil 8.3) incelenerek, kalıp girişinin hücre morfolojisine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

9.6.1. Kabuk tabakasının oluşumu ve değişimi

Şekil 9.15 a-c'de, 100bar enjeksiyon basıncı, 100mm/s enjeksiyon hızı, 100bar ütüleme basıncı ve 160°C ergiyik sıcaklığı kullanılarak elde edilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin, kulakçık kısmında elde edilen kabuk tabakasının oluşumu verilmiştir. Kullanılan köpük ajanı miktarı ise %1'dir. Kabuk tabakasının oluşumu enjeksiyon köpük kalıplama yönteminde beklenen bir durumdur. Kalıplanan parçalarda, merkez gözenekli iken kabuk ise katı (köpüksüz) malzemedendir oluşmaktadır. Oluşan bu katı kabuk tabakası, gaz difüzyonu, ergiyik polimerin kalıp duvarı ile teması sonucu hızlı soğuması ve yüzeye yakın yerlerde gaz hücrelerin kırılması sonucu şekillenmektedir [287]. PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde farklı kalınlıklara sahip kabuk tabakaları oluşmuştur. PP polimer köpük numunesinde elde edilen toplam kabuk tabakası ($e_{alt}+e_{üst}$) kalınlığı 2412 μm , PP-T polimer köpük numunesinde 1770 μm ve PP-T-EPDM köpük numunesinde ise 1470 μm 'dir. Talk minerali ve EPDM elastomerinin PP polimerine eklenmesi, köpük numunelerde toplam kabuk tabakası kalınlığının azalmasına sebep olmuştur. Bu azalma sırasıyla, %26 ve %39 oranlarındadır.



Şekil 9.15. %1 köpük ajanı ilaveli numunelerde kulakçık kısmına ait kabuk tabakasının değişimi, a) PP, b) PP-T, c) PP-T-EPDM

Talk ve EPDM katkılarına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığının değişimi, merkez bölgede yani çekirdeklenmiş bölgede oluşan hücrelerin yoğunluğuna bağlıdır. Şekil 9.15 a'da görüldüğü gibi katkısız PP polimer köpüğünde çok az sayıda hücre oluşmuş ve dolayısıyla kabuk tabakası kalınlığı artmıştır. Talk ve talk/EPDM katkılı PP köpüklerde ise oluşan hücrelerin sayısının fazla olması kabuk tabaka kalınlığının azalmasında etkili olmuştur (Şekil 9.15 b-c).

Tez çalışması kapsamında, elde edilen kabuk tabakasının tüm yüzeylerde homojen olarak oluşup oluşmadığını belirlemek amacıyla kabuk tabakası kalınlığı, alt (e_{alt}) ve üst ($e_{üst}$) kabuk tabakası olarak iki kısımda incelenmiştir. Bu amaçla, Şekil 8.7'de belirtildiği gibi PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin alt ve üst kabuk tabakası kalınlıklarının ayrı ayrı ölçümü yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ise Tablo 9.6'da verilmiştir. Tabloda verilen $e_{üst}$ (%), e_{alt} (%) ve $e_{çek}$ (%) oranları, toplam numune kalınlığına göre belirlenmiştir. $e_{üst}/e_{alt}$ oranı ise üst kabuk tabakası kalınlığının alt kabuk tabakası kalınlığına oranını vermektedir. Tablo 8.6 incelendiğinde, üst ve alt kabuk tabakası kalınlıklarının birbirleri ile yakın değerler içerisinde olduğu görülmektedir. PP polimer köpük için üst ve alt kabuk tabakası arasındaki oran 1.03 iken talk ve talk/EPDM katkılı köpük numunelerde 0.992 ve 0.990'dır. Bu sonuçla, üst ve alt kabuk tabakalarının yapıda homojen şekilde oluştuğu söylenebilir. Üst ve alt kabuk tabakalarının, toplam numune kalınlığına oranı üretilen

polimer türleri için farklılık göstermiştir. PP polimer köpük numunesi için bu oran %30 civarında iken talk/EPDM katkılı köpük numunede bu oran %18'dir.

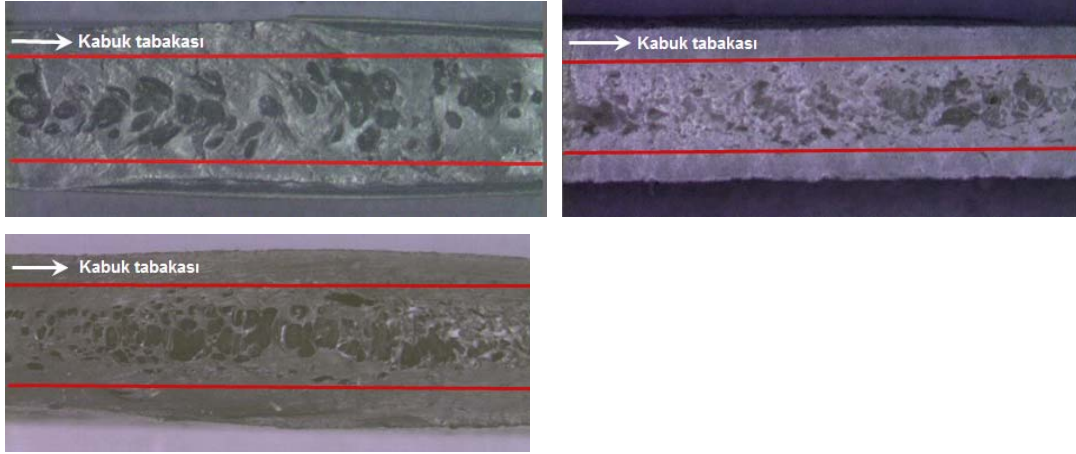
Tablo 9.6. %1 köpük ajanı ilaveli numunelerde kulakçık kısmına ait kabuk tabakası kalınlıkları ve çekirdek bölgesi oranları

	$e_{üst}$ (μm)	e_{alt} (μm)	$e_{çek}$ (μm)	$e_{üst} / e_{alt}$ (μm)	$e_{üst} + e_{alt}$ (μm)	$e_{üst}$ (%)	e_{alt} (%)	$e_{çek}$ (%)
PP-1	1228	1184	1588	1,037	2412	30,71	29,60	39,68
PP-T-1	881	888	2230	0,992	1770	22,04	22,21	55,74
PP-T-EPDM-1	731	738	2530	0,990	1470	18,29	18,46	63,23

Elde edilen kabuk tabakası kalınlıklarına bağlı olarak çekirdek bölgesinin kalınlığı da değişmektedir. En düşük çekirdek bölgesi kalınlığı %39.68 ile PP polimer köpük numunesinde elde edilirken talk minerali katkılı numunede %55.74, talk/EPDM katkılı numunede ise %63.23 oranında elde edilmiştir. Katkı türüne bağlı olarak çekirdek bölgesindeki artış %28.8 ve % 37.2'dir. Katkının eklenmesi ile kabuk tabakasının azalıp çekirdek bölgesi kalınlığının artması, Şekil 9.15'de görüldüğü gibi oluşan hücrelerin sayısının artmasına bağlı olduğu düşünülmektedir.

Şekil 9.16 a-c'de ise, Şekil 9.15'den farklı olarak, %2 köpük ajanı kullanıldığında PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde oluşan kabuk tabakaları verilmiştir. Şekil 8.15 ile karşılaştırıldığında, köpük ajanı miktarının artırılması, PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde oluşan kabuk tabakasını ve bu tabakanın kalınlığını etkilemiştir. Artan köpük ajanı miktarı ile köpük numunelerin kabuk tabakası kalınlıkları azalmıştır. Bu azalmanın sebebi ise oluşan hücrelerin sayılarının artmasıdır. PP köpük numunesinde 1092 μm kalınlığında kabuk tabakası elde edilirken, %20talk katkılı PP-T köpük numunesinde 910 μm kabuk tabakası elde edilmiştir. %20talk/EPDM katkılı köpük numunesinde ise 900 μm kabuk tabakasının olduğu gözlenmiştir. Tablo 9.7 ise elde edilen alt ve üst kabuk tabakası kalınlıklarının ve çekirdek bölgesinin oranları verilmiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunesi için 1588 μm kalınlığında çekirdek bölgesi elde edilirken köpük ajanı miktarının iki katına çıkarılması ile 2908 μm kalınlığında çekirdek bölgesi elde edilmiştir. Elde edilen çekirdek bölgesinin toplam numune kalınlığına oranı ise %72.7 oranındadır. Köpük ajanı miktarının artması çekirdeklenen bölgenin alanını

iki katına çıkarmıştır. Benzer sonuçlar PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde de elde edilmiştir. %55 ve %63 olan çekirdek bölgesinin oranı, köpük ajanı miktarının artması ile %77 civarında elde edilmiştir.



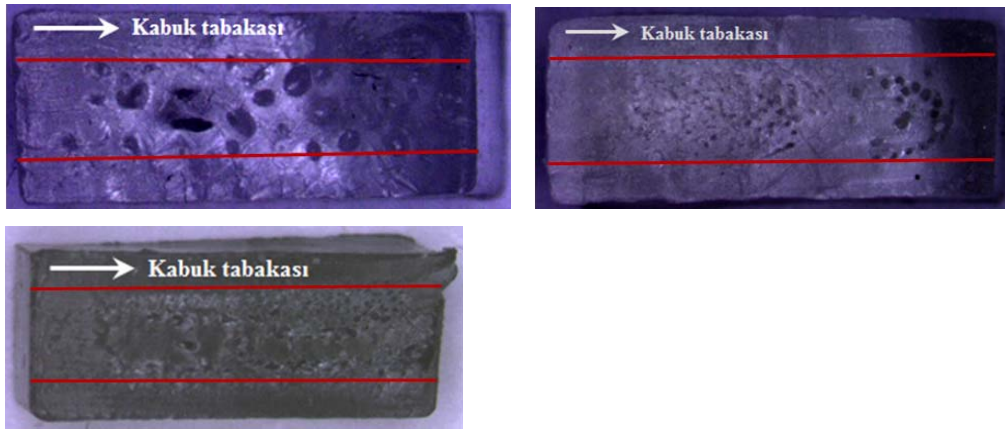
Şekil 9.16. %2 köpük ajanı ilaveli numunelerde kulakçık kısmına ait kabuk tabakasının değişimi, a) PP, b) PP-T, c) PP-T-EPDM

Tablo 9.7. %2 köpük ajanı ilaveli numunelerde kulakçık kısmına ait kabuk tabakası kalınlıkları ve çekirdek bölgesi oranları

	$e_{üst}$ (μm)	e_{alt} (μm)	$e_{çek}$ (μm)	$e_{üst} / e_{alt}$ (μm)	$e_{üst} + e_{alt}$ (μm)	$e_{üst}$ (%)	e_{alt} (%)	$e_{çek}$ (%)
PP-2	538	554	2908	0.97	1092	13.45	13.8	72.7
PP-T-2	445	465	3090	0.95	910	11.12	11,6	77.2
PP-T-EPDM-2	466	434	3100	1.07	900	11.65	10.8	77.5

Daha önce belirtildiği gibi, kabuk tabakası ölçümleri kulakçık ve kalıp girişi kısımlarından yapılmıştır. Şekil 9.17a-c'de, 100bar enjeksiyon basıncı, 100mm/s enjeksiyon hızı, 100bar ütüleme basıncı ve 160°C ergiyik sıcaklığı kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin, kalıp girişi kısmından elde edilen kabuk tabakası kalınlıkları verilmiştir. Köpük ajanı miktarı %1 olarak kullanılmıştır. Tablo 8.8'de ise kabuk tabakası kalınlıkları ve çekirdek bölgesindeki değişimlerin sonuçları verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Tablo 9.6'da verilen kulakçık kısmı kabuk tabakası kalınlıkları ile karşılaştırıldığında PP polimeri, PP-T ve PP-T-EPDM polimer kompozit köpüklerin üst ve alt kabuk tabakası kalınlıklarının birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. PP polimer köpük numunesinde 2400 μm kabuk

tabakası elde edilirken, PP-T köpük numunesinde 1819 μ m ve PP-T-EPDM numunesinde 1509 μ m kabuk tabakası elde edilmiştir. Çekirdek bölgesinin genişliğinde ise herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Kulakçık kısmı ve kalıp giriş kısmında oluşan kabuk tabakası kalınlıkları, farklı enjeksiyon parametrelerine bağlı olarak tek tek incelenmiş ve genel olarak hem giriş hem de kulakçık kısmında oluşan kabuk tabakası kalınlıkları ve çekirdeklenen bölgenin genişliği yaklaşık olarak aynı bulunmuştur. Çalışmanın bundan sonraki kısımlarında belirtilen kabuk tabakası kalınlık değerleri, kulakçık kısmından elde edilen değerler olup giriş kısmından elde edilen sonuçlar verilmemiştir.



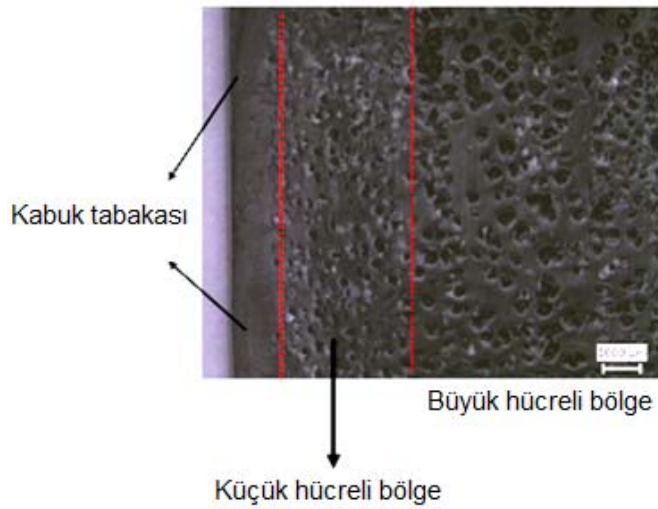
Şekil 9.17. Kalıp giriş kısmına ait kabuk tabakasının değişimi, a) PP, b) PP-T, c) PP-T-EPDM

Tablo 9.8. Kalıp giriş kısmına ait kabuk tabakası kalınlıkları ve çekirdek bölgesi oranları

	$e_{üst}$ (μ m)	e_{alt} (μ m)	$e_{çek}$ (μ m)	$e_{üst} / e_{alt}$ (μ m)	$e_{üst} + e_{alt}$ (μ m)	$e_{üst}$ (%)	e_{alt} (%)	$e_{çek}$ (%)
PP-1	1168.2	1243.5	1588.3	0.939	2411.7	29.20	31.08	39.72
PP-T-1	872.3	946.8	2180.9	0.921	1819.1	21.80	23.67	54.53
PP-T-EPDM-1	775.2	734.2	2490.6	1.055	1509.4	19.38	18.35	62.27

Şekil 9.18'de ise kalıp duvarına yakın olan bölgeden elde edilen hücre morfolojisi resmi verilmiştir. Köpük yapısı, kabuk tabakası, küçük hücreli ve büyük hücreli bölge olmak üzere üç farklı bölgeden oluşmuştur. Bu bölgelerin morfolojik yapıları birbirlerine göre oldukça farklıdır. Kalıp duvarı yakınındaki bölgede küçük hücreler oluşurken kalıp duvarından uzaklaştıkça hücre boyutunun arttığı belirlenmiştir. Bunun sebebi, kalıp duvarlarından uzaklaştıkça gaz hücrelerinin çekirdeklenmesi

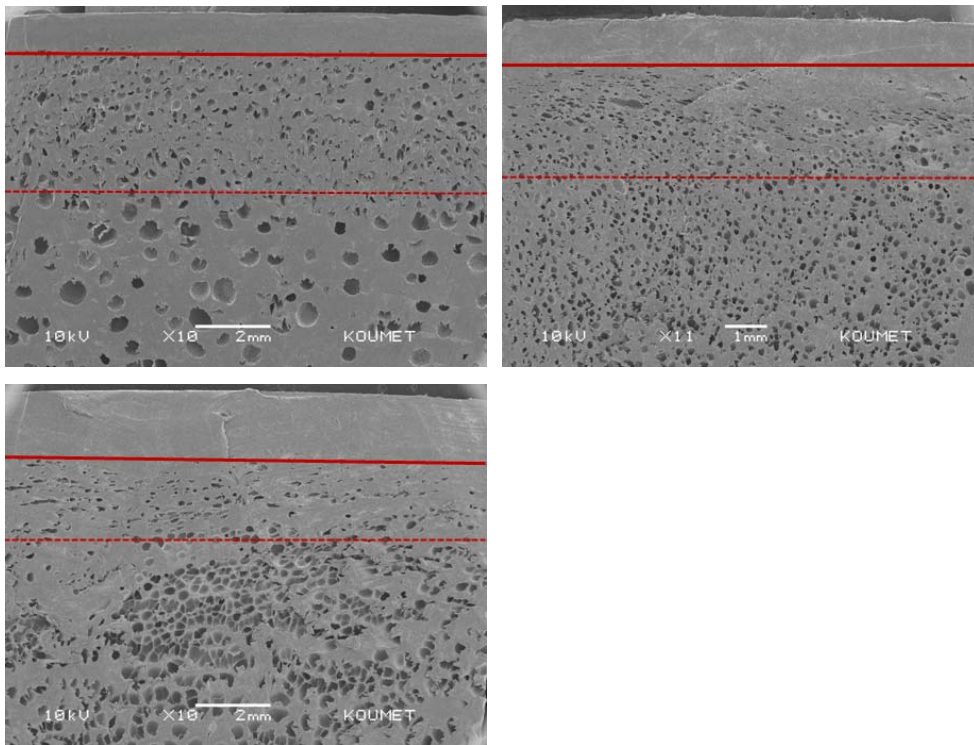
ve büyümesi için gerekli olan sıcaklığın daha yüksek olmasıdır. Oluşan hücre morfolojisi literatür ile uyumludur [48, 186]. Rodriguez-Perez ve arkadaşlarının [338] yaptığı çalışmada da benzer hücre morfolojisi elde edilmiştir. Düşük yoğunluklu polietilen ve azodikarbonamit kimyasal köpük ajanı kullanarak üretilen köpük numunelerinde küçük ve büyük hücreli bölgelerin oluştuğu belirtilmiştir. Kalıp duvarına yakın olan bölgelerde (küçük hücreli bölge), ergiyik haldeki polimer soğuk kalıba temas ettiği için hızlı bir şekilde katılaşmıştır. Bu bölgelerde kabarcıkların boyutu, polimerin artan viskozitesi ve hızlı katılaşması nedeniyle küçüktür [100]. Artan ergiyik viskozitesi daha yüksek hücre büyüme direnci oluşturmakta ve ayrıca polimerin katılaşmadan önce hücrelerin büyümesi için daha az zaman kalmaktadır [153]. Dış bölgelere göre daha yavaş soğuyan iç kısımda ise gaz kabarcıklarının büyümeye devam etmesi nedeniyle daha büyük kabarcık boyutuna sahip hücresel yapı elde edilmiştir. Büyük hücreli bölgede, oluşan kabarcıkların büyümesi ergiyik polimer soğuyana kadar devam edecektir [41, 100, 282].



Şekil 9.18. Kalıp duvarına yakın olan bölgedeki hücre morfolojisi

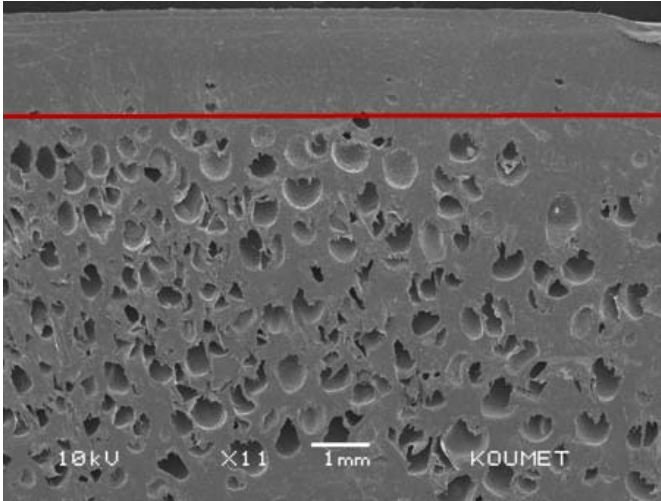
Şekil 9.19 a-c'de ise PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinin kalıp duvarına yakın olan bölgelerinden alınmış taramalı elektron (SEM) mikroskop görüntüleri verilmiştir. Şekil 9.19 a'da, kullanılan parametreler: 80bar enjeksiyon basıncı, 100mm/s enjeksiyon hızı, 20bar ütüleme basıncı ve 160°C ergiyik

sıcaklığıdır. Şekil 9.19 b-c'de kullanılan parametreler ise 100bar enjeksiyon basıncı, 100mm/s enjeksiyon hızı, 20bar ütüleme basıncı ve 160°C ergiyik sıcaklığıdır. PP polimer köpük numunesinde, küçük hücreli bölgede ortalama hücre boyutu 104.4 μm iken büyük hücreli bölgede hücre boyutu yaklaşık 3 kat artarak 342.1 μm elde edilmiştir. Talk katkılı PP köpük numunesinde ise hem kalıp duvarı hem de iç bölgede elde edilen hücre boyutları azalmıştır. Küçük hücreli bölgede ortalama hücre boyutu 96.8 μm iken büyük hücreli bölgede hücre boyutu 214.4 μm 'dir. Talk ve EPDM katkılı köpük numunesinde de benzer hücre morfolojisi elde edilmiştir. Küçük hücreli bölgede ortalama hücre boyutu 141.8 μm , büyük hücreli bölgede ise hücre boyutu 269.7 μm elde edilmiştir. PP köpük numunesine göre talk katkılı PP köpüğün ve talk/EPDM katkılı PP köpüğün hücre boyutlarında azalma meydana gelmiştir. Bu azalmanın sebebi, talk minerali ve EPDM elastomerinin PP polimerinde çekirdekleyici ajan gibi davranarak çekirdeklenme alanlarının sayısını artırması ve buna bağlı olarak oluşan hücre sayısının artmasıdır. Hücre sayısının artması, köpük ajanının bozunması sonucu elde edilen sınırlı miktardaki gazı tüketmiş ve hücre boyutu daha küçük elde edilmiştir [52, 250].



Şekil 9.19. Kalıp duvarına yakın olan bölgelerden alınmış SEM görüntüleri, a) PP, b) PP-T ve c) PP-T-EPDM

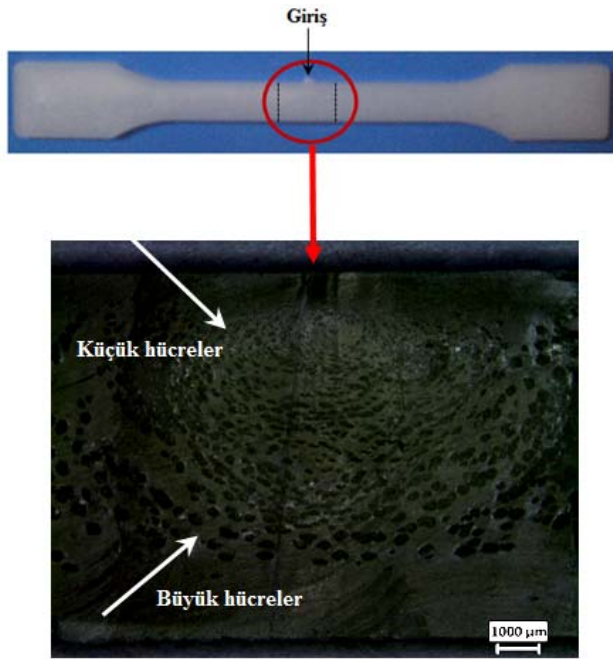
Şekil 9.20'de ise 60bar enjeksiyon basıncı, 100mm/s enjeksiyon hızı, 20bar ütüleme basıncı ve 160°C ergiyik sıcaklığı kullanılarak üretilen PP polimer köpük numunesine ait SEM resmi verilmiştir. Şekil 9.19a ile karşılaştırıldığında küçük hücreli bölgenin oluşmadığı, hücre morfolojisinin sadece kabuk tabakası ve büyük hücreli bölgelerden oluştuğu belirlenmiştir. Enjeksiyon basıncının 80 bar'dan 60 bar'a azalması hem kabarcık oluşumunu hem de büyümesini etkilemiştir. Çalışma sonucunda, enjeksiyon parametrelerine ve üretilen polimer köpük türlerine bağlı olarak büyük ve küçük hücreli bölgeler farklılık göstermekle birlikte köpük numunelerinin tümünde elde edilememiştir.



Şekil 9.20. PP polimer köpüğe ait SEM görüntüsü

Şekil 9.21'de ise %1 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesi için kalıp girişi ve numune boyunca elde edilen hücre morfolojisi verilmiştir. Kalıp girişinde ve numune boyunca farklı hücre boyutuna sahip hücreler elde edilmiştir. Kalıp girişinde daha küçük hücreler elde edilirken girişten uzaklaştıkça hücre boyutunun arttığı belirlenmiştir. Bunun sebebi, kalıbın dolmaya başlaması ile şekillenen kabarcıkların, kalıbın tamamı dolana kadar büyümelerine devam etmeleridir [176]. Diğer bir sebep ise ergiyik polimer içerisinde çözünen gaz bileşenlerinin homojen olarak dağılmaması nedeniyle, ergiyik polimerde köpük ajanı miktarının daha fazla olduğu bölgelerde, gaz kabarcıklarının daha önce çekirdeklenecek hücre boyutunu artırması olabilir [176, 282]. Elde edilen bu hücre morfolojisi daha önce yapılan bazı çalışmalar ile benzerlik göstermektedir. Arefmanesh [339] kabarcık boyutunun

ergiyik önüne yakın olan yerlerde daha büyük olduğunu, buna karşılık kalıp girişine yakın olan bölgelerde ise kabarcık boyutunun daha küçük olduğunu belirlemiştir. Ancak, Hobbs [113] yaptığı çalışmada ise, basıncın yüksek olduğu kalıp girişine yakın bölgelerde, basıncın düşük olduğu plaka kenarlarına göre, kabarcık çekirdeklenme yoğunluğunu daha düşük elde etmiştir. Hücrelerin boyutunun üniform olmadığını, soğuma esnasında artan viskozite nedeniyle plaka kenarlarında kabarcık oluşumunun daha hızlı meydana geldiğini belirlemiştir.



Şekil 9.21. Kalıp girişi ve numune boyunca elde edilen hücre morfolojisi

9.7. Enjeksiyon Parametrelerinin Hücre Morfolojisi Ve Mekanik Özelliklere Etkisi

Bu bölümde enjeksiyon basıncı, enjeksiyon hızı, ütüleme basıncı ve ergiyik sıcaklığı gibi enjeksiyon parametrelerinin köpük malzemelerin hücre çapına, hücre sayısına, hücreler arası mesafeye, kabuk tabakası kalınlığına, hücre yoğunluğuna ve köpük yoğunluğuna olan etkileri açıklanacaktır. Ayrıca, taramalı elektron mikroskop görüntüleri kullanılarak enjeksiyon parametreleri ve hücre yapıları arasındaki ilişki açıklanmaya çalışılacaktır.

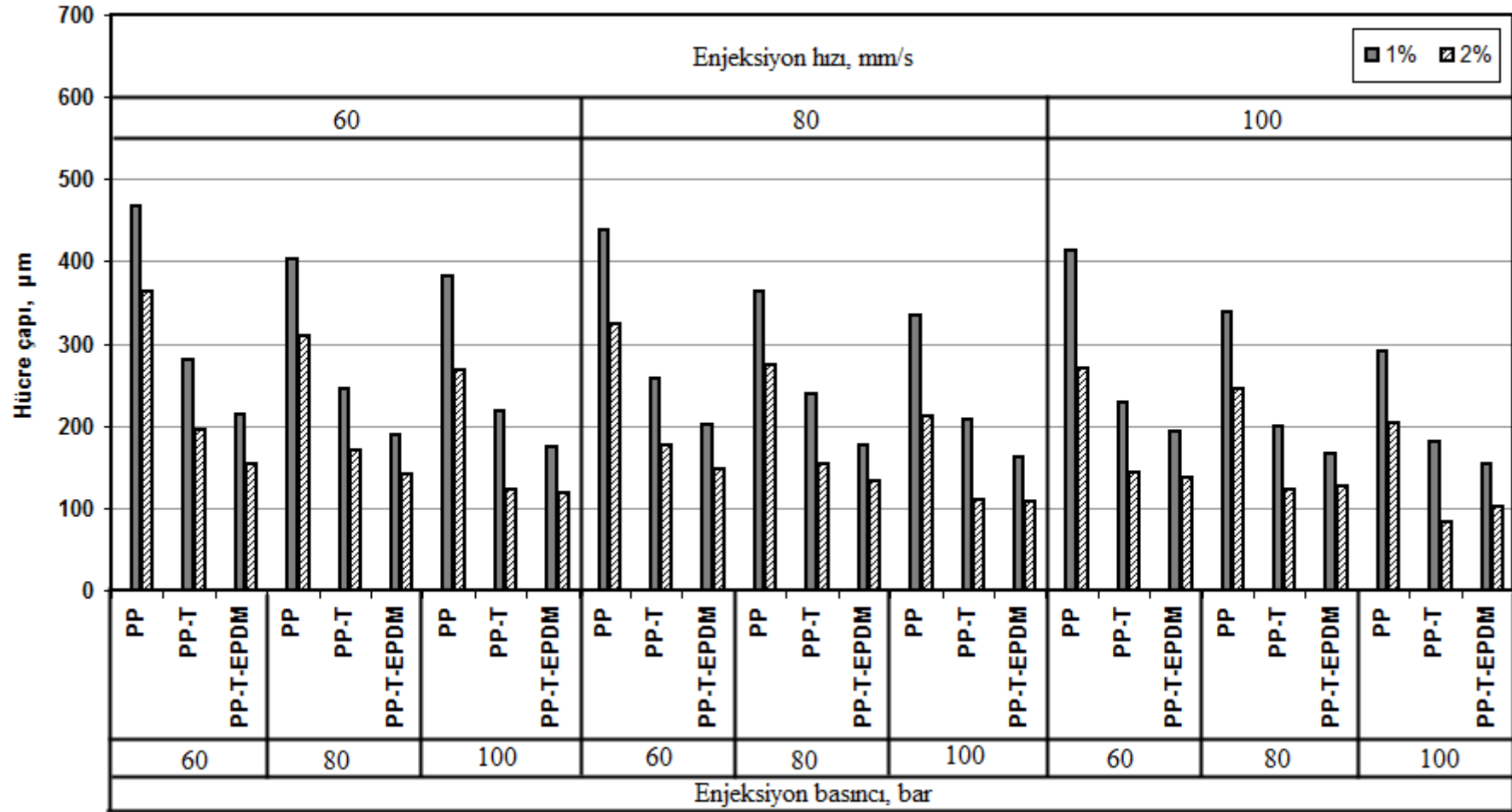
9.7.1. Enjeksiyon basıncının hücre morfolojisine etkisi

Şekil 9.22'de, %1 ve %2 köpük ajanı katkılı, 60, 80 ve 100 bar enjeksiyon basıncı ve 60, 80 ve 100mm/s enjeksiyon hızları kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinin hücre çapları verilmiştir. Köpük numunelerin üretiminde kullanılan diğer parametreler ise 160°C ergiyik sıcaklığı, 20 bar ütleme basıncı ve 10 saniye soğuma zamanıdır. Hücreler eş zamanlı olarak çekirdeklendiğinde ve büyüdüğünde, hücre boyutları birbirine yakın olacaktır. Ancak, kullanılan köpük ajanı miktarı, enjeksiyon basıncı ve enjeksiyon hızına bağlı olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde 83-468µm arasında değişen hücre çapları elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının %1'den %2'ye artırılması ile polimer köpüklerin hücre çapları azalmıştır. PP köpük numunesinde 291-468µm arasında değişen hücre çapları, köpük ajanı miktarının artırılmasıyla ortalama %28.3 oranında azalarak 204-363µm arasında elde edilmiştir. PP polimerine ilave edilen %20 oranındaki talk minerali de hücre çapını azaltıcı yönde etki etmiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunelerde 180-280µm arasında değişen hücre çapları, köpük ajanı miktarının artması ile 83-196µm arasında elde edilmiştir. PP-T polimer köpük numunesinde, PP polimerine göre daha küçük hücre boyutu elde edilmesi polimerlerin viskoziteleri ile ilişkili olabilir. PP-T polimerinin yüksek olan viskozitesinin hücre büyümesini engellediği ve dolayısıyla hücre boyutunu küçülttüğü düşünülmektedir. Benzer sonuçlar Yuan ve arkadaşları [291] tarafından yapılan PA6/nano-kil polimer köpüklerinde de elde edilmiştir.

%20talk/EPDM katkılı PP köpük numunesinde ise köpük ajanı miktarına bağlı olarak 101-213µm arasında değişen hücre çapları elde edilmiştir. PP-T-EPDM numunesinde köpük ajanı, ortalama hücre çapını %28.4 oranında azaltmıştır. En büyük hücre çapı, 468µm değeri ile %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunesinde elde edilirken en küçük hücre çapı 83µm değeri ile %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir. Polimerlerin köpüklenabilirliği, polimer içerisinde çözünen gazın miktarı ve gaz difüzyon oranından etkilenmektedir. Bu iki mekanizma hücre çekirdeklenmesi ve hücre büyümesi aşamalarını etkilemektedir. Klasik çekirdeklenme teorisine göre, artan köpük ajanı miktarı, ergiyik polimerde

çözünen gaz miktarını ve aynı zamanda polimer köpüklenme prosesi süresince ergiyik polimerde çekirdeklenme alanlarının sayısını artırmıştır. Sonuçta, ergiyik polimerde şekillenen hücrelerin sayısı artmıştır. Hücrelerin artan sayısı, sistemdeki mevcut gazı hızlı bir şekilde tüketmiş ve hücre boyutu azalmıştır [153]. Upadhyay [100] yaptığı çalışmada köpük ajanı konsantrasyonunun kabarcık boyutunu etkileyen en önemli parametre olduğunu, ergiyik ve kalıp sıcaklığının ise daha az etkili olduğunu belirtmiştir.

Kalıp boşluğuna girişte gaz yüklü ergiyik polimerin basıncındaki ani azalma kabarcık oluşumunu ve büyümesini etkilemektedir. Enjeksiyon basıncı arttığında, yolluk içerisinde kabarcıkların oluşma ihtimali daha azdır. Bu yüzden enjeksiyon basıncı kalıp boşluğunda kabarcık oluşumu ve büyümesinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Yüksek enjeksiyon basıncında, ergiyiğin ön kısmında oluşan gerilimin kalıp boşluğunun içerisinde serbest kalmasıyla kabarcıkların çoğu oluşmaya başlayacaktır. Bununla birlikte, düşük enjeksiyon basınçlarında ise ergiyik kalıp girişine enjekte edilmeden önce gaz kabarcıkları yolluk içerisinde oluşmaya başlamaktadır. Kabarcıklar yolluk içerisinde oluştuğunda, kalıp boşluklarını doldurmak için büyümelerini sürdürecektir. Aynı zamanda, yüksek enjeksiyon basıncı, düşük enjeksiyon basıncına göre daha kısa kalıp dolma zamanı gerektirmektedir. Azalan kalıp dolma zamanı, kalıp boşlukları dolarken kabarcık büyüme zamanının daha az olduğu anlamına gelmektedir. Böylelikle, yüksek enjeksiyon basıncı, düşük enjeksiyon basıncına göre daha küçük boyutlu kabarcık oluşumu ve daha fazla uniform kabarcık dağılımı sağlamaktadır. Ayrıca, yüksek enjeksiyon basıncı kalıp boşluğunda, yolluk içerisinde eriyik hareket ederken oluşan ergiyik geriliminin gevşemesi için daha uzun zaman gerektirir. Bu sonuç, viskoelastik polimer ergiyiğinde ne kadar büyük enjeksiyon basıncı uygulanırsa, o kadar fazla enerji depolandığı gerçeğini ortaya koymaktadır. Bu yüzden enjeksiyon basıncı viskoelastik polimer ergiyiğinde gaz kabarcıklarının büyüme oranını etkilemektedir [282].

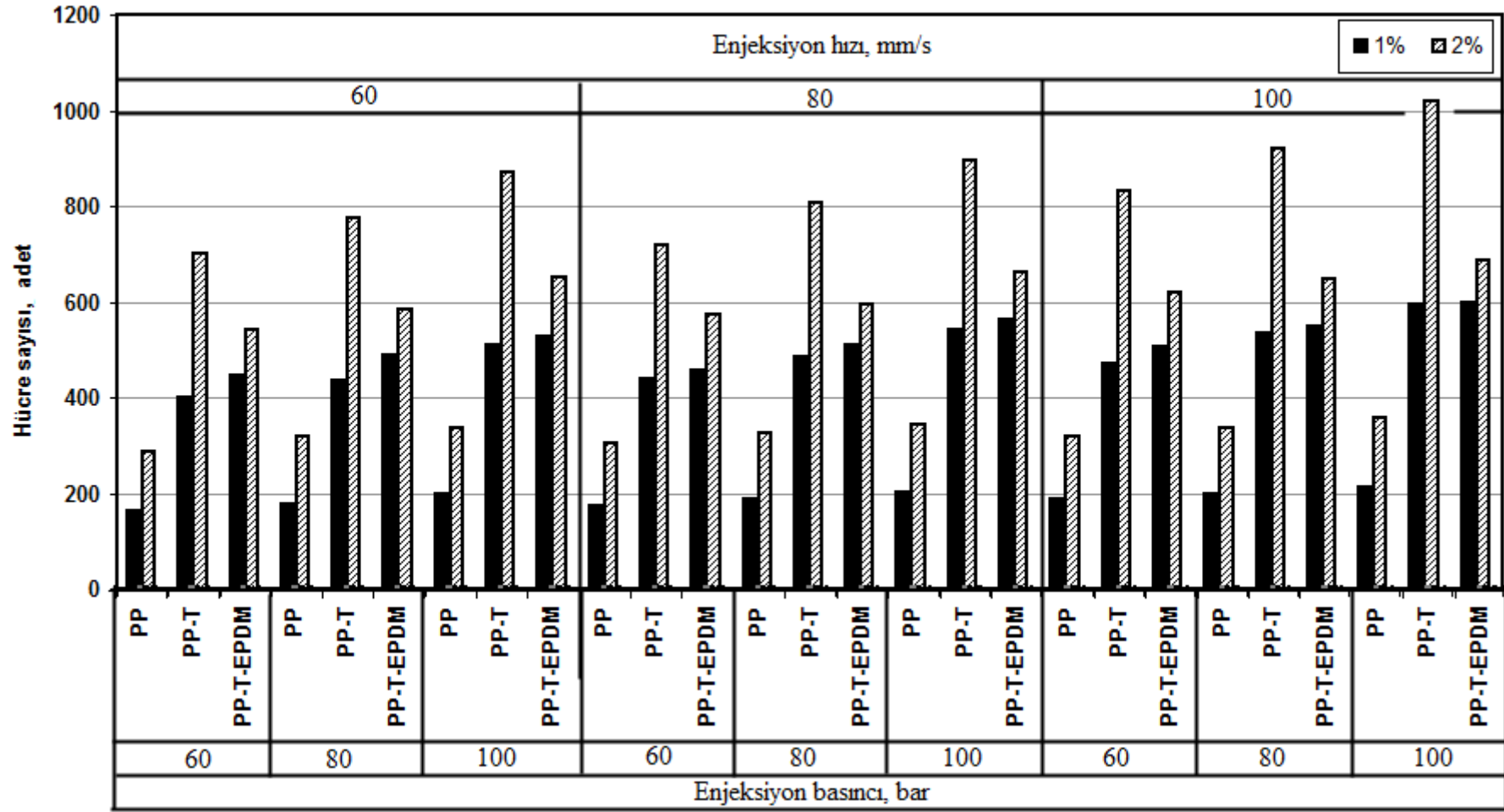


Şekil 9.22. Enjeksiyon basıncına bağlı olarak hücre çapındaki değişim

Enjeksiyon parametrelerinin hücre boyutuna etkisi incelendiğinde, enjeksiyon basıncının ve enjeksiyon hızının artması hücre çapını azaltmıştır. Enjeksiyon basıncının 60bar'dan 100bar'a çıkarılmasıyla PP polimer köpük numunesinin hücre çapı %23.7, PP-T köpük numunesinin hücre çapı %20.9 ve PP-T-EPDM numunesinin %19.4 oranında azalmıştır. PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinin 80mm/s sabit enjeksiyon hızında hücre çapları incelendiğinde, %1 köpük ajanı ilaveli numunelerde, enjeksiyon basıncının artmasıyla %23.5, %19.3 ve %19.4 oranında, %2 köpük ajanı ilaveli numunelerde ise %34.5, %36.9 ve %27.7 oranında hücre çaplarında azalma meydana gelmiştir. Elde edilen sonuçlar enjeksiyon basıncının hücre çapını önemli oranda azalttığını göstermektedir. Benzer sonuçlar Han ve Yoo [281], tarafından yapılan çalışmada da elde edilmiştir. Farklı enjeksiyon basınçlarının (3.5×10^6 ve 6.3×10^6 N/m²) hücre morfolojisine etkisini incelemek için sodyum bikarbonat (NaHCO₃) kimyasal köpük ajanı kullanarak üretilen PS köpük numunelerde, yüksek basınçta daha düşük hücre boyu elde edilmiştir. Upadhyay [100] tarafından yapılan çalışmada ise artan enjeksiyon basıncının yanında, ütüleme basıncının sistemde var olmasıyla kabarcıkların büyümesinin önemli oranda engellendiği belirtilmiştir. Yüksek enjeksiyon basıncı kullanıldığında hücre boyutunun azalmasının diğer bir nedeni ise yüksek enjeksiyon basıncında, düşük enjeksiyon basıncına göre kalıbın tamamen dolması daha hızlıdır. Bu yüzden, yüksek enjeksiyon basıncında, kalıpta oluşan kabarcıkların büyümesi için daha kısa zaman kalacaktır. Yüksek enjeksiyon basıncının, küçük hücreli ve üniform hücre boyutu dağılımı için daha uygun olduğu belirtilmiştir [281]. Enjeksiyon basıncına bağlı olarak hücre çaplarında meydana gelen azalmanın literatür sonuçları ile karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görülmektedir.

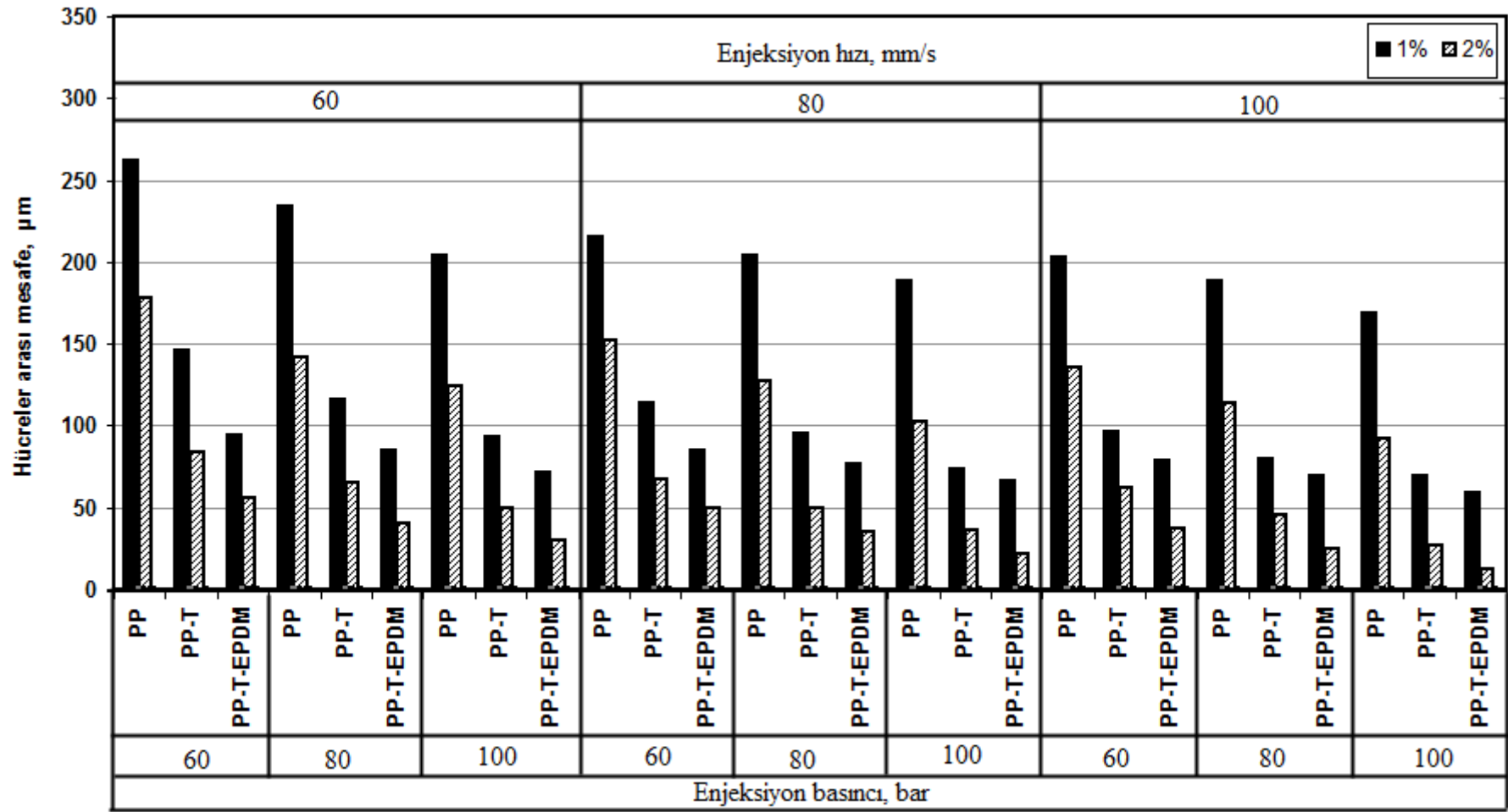
Şekil 9.23'de, PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinin enjeksiyon basıncı ve enjeksiyon hızına bağlı olarak birim alanda elde edilen hücre sayıları verilmiştir. Köpük numunelerin üretiminde kullanılan diğer parametreler ise 160°C ergiyik sıcaklığı, 20 bar ütüleme basıncı ve 10s soğuma zamanıdır. %1 ve %2 oranında köpük ajanı kullanılarak üretilen polimer köpük numunelerde, enjeksiyon parametrelerine bağlı olarak elde edilen hücre sayılarının polimer matris malzemesine göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir. %1 köpük ajanı ilaveli polimer köpük numunelerde genel olarak birim alanda 192-599 adet hücre elde edilirken,

köpük ajanı miktarının artırılması ile 288-1020 adet hücre elde edilmiştir. PP ve PP-T köpük numunelerinde köpük ajanının artması hücre sayısını %42 oranında artırırken PP-T-EPDM köpük numunesinde bu artış %16 oranında kalmıştır. Bunun sebebi, PP polimerinde dağılan talk partiküllerinin hücre oluşumu için kuvvetli bir çekirdekleyici ajan gibi davranmasıdır. Genellikle, katkılı polimer köpüklerin üretiminde, katkı maddesi polimer içerisinde çekirdekleyici ajan gibi davranmaktadır. Köpük ajanı içeren polimer ergiyikte, çekirdekleyici ajan, hücre yoğunluğunun ve hücrelerin boyut dağılımının kontrolünde veya heterojen çekirdeklenme alanlarının oluşmasında önemli bir etkiye sahiptir. Talk katkılı köpük sistemlerinde, hücre çekirdeklenmesi ise polimer matris ve dağılan talk mineralleri arasındaki arayüzeyde meydana gelmektedir [340]. Köpük üretiminde, köpük ajanı ile birlikte çekirdekleyici ajan kullanılması, daha üniform hücre boyutu elde edilmesine sebep olmuştur. Çekirdekleyici ajanın bulunması, oluşan hücrelerin sayısını artırmış ve hücre boyutu azalmıştır. PP-T-EPDM köpük numunesinde daha düşük hücre sayısı elde edilmesinin sebebi ise talk mineralinin EPDM elastomeri tarafından sarılması nedeniyle talk mineralinin verimliliğinin azalması olabileceği düşünülmektedir. Farklı enjeksiyon hızları ve enjeksiyon basınçları kullanılarak üretilen polimer köpük numunelerinde, enjeksiyon basıncının artması ile hücre sayısının arttığı belirlenmiştir. 60mm/s enjeksiyon hızında, enjeksiyon basınçlarındaki değişime bağlı olarak birim alanda en fazla hücre PP-T polimerinde elde edilmiştir. En düşük hücre sayısı ise 60 bar enjeksiyon basıncı kullanılarak üretilen PP polimer köpük numunesinde elde edilmiştir. Benzer şekilde 80 ve 100mm/s enjeksiyon hızlarında da en fazla hücre PP-T polimerinde elde edilmiştir. Enjeksiyon basıncının artması ile PP köpük numunesindeki hücre sayısı %14.7 oranında artarken PP-T numunesinde %20.2 ve PP-T-EPDM numunesinde %16.6 oranında artmıştır. Hem enjeksiyon basıncının hem de köpük ajanı miktarının artması ile polimer köpük numunelerinde elde edilen hücre sayıları önemli oranda artmıştır. Yüksek enjeksiyon basıncında, düşük enjeksiyon basıncına göre kalıpta meydana gelen kabarcık büyüme oranı oldukça düşüktür. Yüksek basınç altında, kabarcıkların başlangıçtaki yavaş büyüme oranı, polimer ergiyik içerisinde çözünen köpük ajanının difüzyonunu yavaşlatmış ve yeni kabarcıkların oluşumu için ergiyik içerisindeki mevcut köpük ajanı daha fazla serbest kalmıştır [281]. Bu nedenle, yüksek enjeksiyon basıncında, polimer ergiyikte daha fazla hücre elde edilmiştir.



Şekil 9.23. Enjeksiyon basıncına bağlı olarak hücre sayısındaki değişim

Şekil 9.24'de ise birbirine komşu olan iki hücre arasındaki mesafenin ölçülmesi ile elde edilen hücreler arası mesafe sonuçları verilmiştir. 160°C ergiyik sıcaklığı, 20bar ütüleme basıncı ve 10sn soğuma zamanı kullanılarak üretilen polimer köpük numunelerinin enjeksiyon basıncı ve enjeksiyon hızlarındaki değişime bağlı olarak hücreler arası mesafenin önemli oranda değiştiği belirlenmiştir. PP, PP-T, PP-T-EPDM köpük numunelerinde elde edilen hücre çapları (Bkz. Şekil 9.22) ve hücre sayısı (Bkz. Şekil 9.23), hücreler arası mesafeyi etkilemiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunesinde 169-262µm arasında değişen değerler elde edilirken, PP polimerine ilave edilen talk ve talk/EPDM katkıları hücreler arası mesafenin azalmasında etkili olmuştur. PP-T köpük numunesinde 69-145µm arasında hücreler arası mesafe elde edilmiştir. Talk minerali iki hücre arasındaki mesafeyi ortalama %53.2 oranında azaltmıştır. Talk/EPDM katkılı PP köpük numunesinde ise hücreler arası mesafe ortalama %63.4 oranında azalmıştır. Köpük ajanı miktarının artırılması ise hücreler arası mesafeyi önemli oranda azaltmıştır. Bu azalma PP numunesinde %37.9, PP-T numunesinde %45.8 ve PP-T-EPDM numunesinde %56.4 oranındadır. Köpük ajanı miktarına bağlı olarak artan hücre sayısı, hücreler arası mesafenin azalmasını sağlamıştır. Enjeksiyon basıncının iki hücre arasındaki mesafeye etkisi ise polimer türü ve köpük ajanı miktarı kadar etkili olmamıştır. Enjeksiyon basıncının artması ile PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde elde edilen hücreler arası mesafenin değişimi sırasıyla, %17.1, %33.1 ve %23.6 oranlarında elde edilmiştir. En düşük hücreler arası mesafe, 12.5µm değeri ile 100bar enjeksiyon basıncı kullanılarak üretilen %2 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM köpük numunesinde elde edilmiştir. En büyük hücreler arası mesafe ise %1 köpük ajanı ilaveli, 60bar enjeksiyon basıncı kullanılarak üretilen PP köpük numunesinde elde edilmiştir. Bu noktada ölçülen hücreler arası mesafe 262µm'dir.

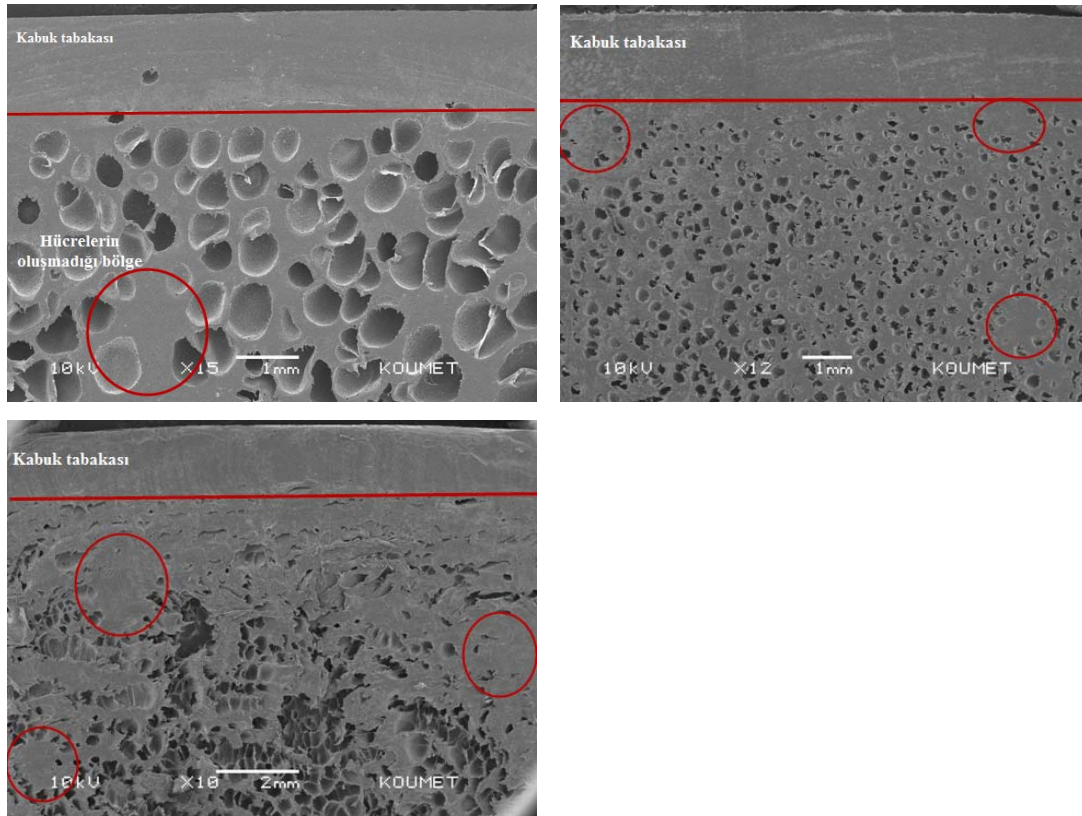


Şekil 9.24. Enjeksiyon basıncına bağlı olarak hücreler arası mesafenin değişimi

Şekil 9.25 a-c'de 60 bar enjeksiyon basıncı, 60mm/s enjeksiyon hızı, 20bar ütüleme basıncı, 160°C ergiyik sıcaklığı ve %1 köpük ajanı kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelere ait SEM resimleri verilmiştir. SEM resimlerinden polimer köpüklerin, hücre morfolojisini kapsayan, kabuk tabakası kalınlığı, hücre çapı, hücre sayısı ve hücreler arası mesafe incelemeleri yapılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde kabuk tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. Daha önce belirtildiği gibi bu beklenen bir durumdur. Enjeksiyon köpük kalıplama yönteminde ergiyik polimerin soğuk kalıba teması kabuk tabakasının oluşmasına neden olmuştur. Genel olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde elde edilen hücrelerin kapalı hücre tipinde olduğu belirlenmiştir. Düşük enjeksiyon basıncı ve enjeksiyon hızında, PP polimer köpük numunesinde hücrelerin dağılımının homojen olmadığı ve bazı bölgelerde hücrelerin oluşmadığı gözlenmiştir. Bunun sebebi, gaz kabarcıklarının aynı zamanda çekirdeklenmemesi, ergiyik polimerde köpük ajanının üniform olarak dağılmaması ve polimerin kendisinden gelen pislik-artık veya köpük ajanının bozunması sonucu üretilen inorganik artıklardan gelen çekirdekleyici ajanların üniform olarak dağılmamasından dolayı olabilir [282].

Şekil 9.25-b'de verilen PP-T polimer köpük numunesinde ise oluşan hücre çaplarının önemli oranda azaldığı ve hücre dağılımının daha homojen hale geldiği belirlenmiştir. Ancak, PP numunesinde olduğu gibi köpüklenmemiş alanların oluştuğu da gözlenmiştir. PP polimerine ilave edilen talk minerali ve köpük ajanının bozunması sonucu oluşan katı artıklar çekirdeklenme alanları gibi davranmıştır. Bu durum daha küçük hücre oluşumuna ve polimer ergiyik içerisinde gazın daha iyi çözünmesini sağlamıştır [44]. Buna bağlı olarak sistemdeki gazın hızlı bir şekilde tüketilmesi hücre çapının azalmasında etkili olmuştur. Bu durum Şekil 9.22'de de açıkça görülmektedir. Kabarcık büyümesi, PP-T ve PP-T-EPDM polimerlerine göre daha düşük viskoziteye sahip olan PP polimer köpük numunesinde daha hızlı meydana gelmiştir. Hücre boyutunun diğerlerine göre daha yüksek olması, köpük ajanının bulunması ile birlikte azalan ergiyik viskozitesi ile ilgilidir [282]. PP-T-EPDM polimer köpük numunesinde ise PP-T polimer köpüğüne göre hücre morfolojisinin kötüleştiği belirlenmiştir (Şekil 9.25-c). Oluşan hücrelerin bölgesel olarak toplandığı, PP ve PP-T köpük numunelerinde olduğu gibi bazı alanlarda ise

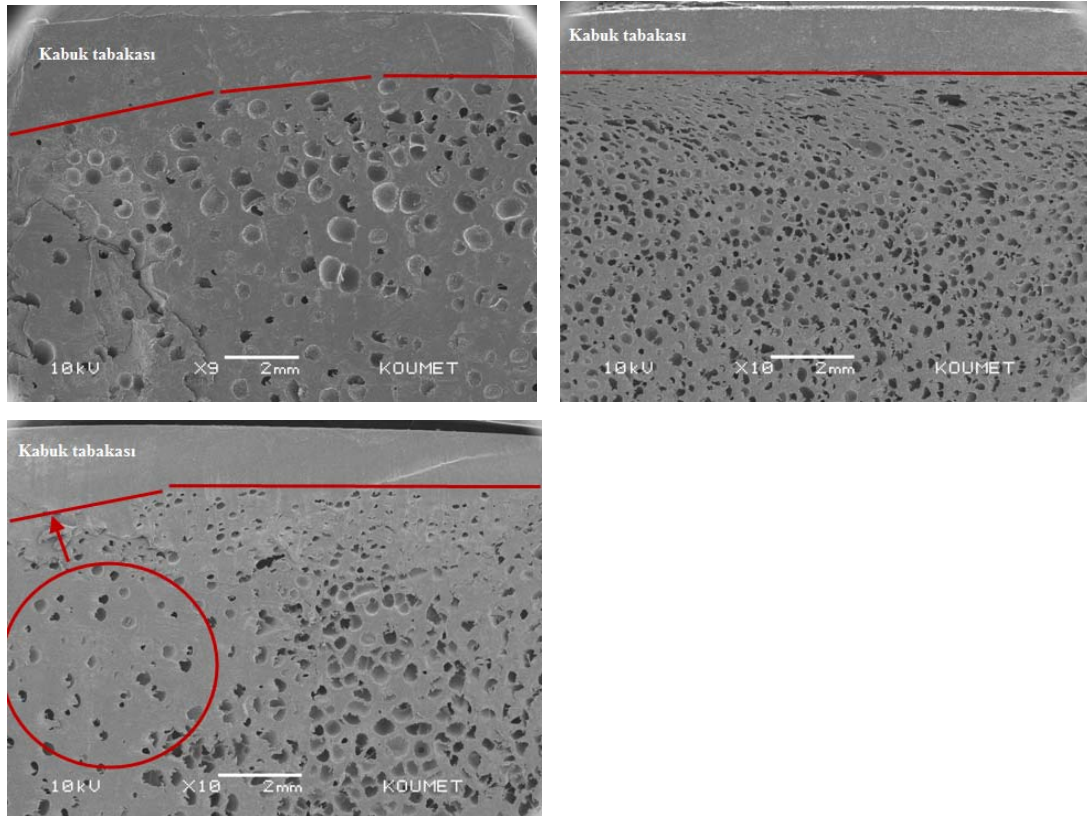
hücrelerin oluşmadığı belirlenmiştir. Bunun sebebinin polimer ve köpük ajanının homojen olarak karışmaması ve bu bölgelere köpük ajanının dağılmaması olduğu düşünülmektedir. Şekil 9.22 ve Şekil 9.24'de verilen grafiklerde de görüldüğü gibi PP-T-EPDM köpük numunesinin en küçük hücre çapına ve hücreler arası mesafeye sahip olması oluşan hücrelerin bölgesel olarak toplanmasına bağlı olabilir. SEM resimleri polimer köpük numunelerinde oluşan hücre sayıları açısından incelendiğinde, PP-T köpük numunesinin en fazla hücre sayısına sahip olduğu, PP-T-EPDM numunesinde ise köpüklenmemiş bölgelerin sayısının ve genişliğinin artmasının hücre sayısını etkilediği görülmektedir.



Şekil 9.25. Düşük enjeksiyon basıncında üretilen polimer köpüklerin hücre morfolojisi, a) PP, b) PP-T ve c) PP-T-EPDM

Şekil 9.26a-c'de ise enjeksiyon hızı ve enjeksiyon basıncının polimer köpüklerde elde edilen hücre morfolojisine etkisini gösteren SEM resimleri verilmiştir. Şekil 9.25'den farklı olarak köpük üretiminde 100bar enjeksiyon basıncı kullanılmıştır. Diğer parametreler sabit tutulmuştur. Genel olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer

köpüklerin hücre yapısı enjeksiyon basıncı ve enjeksiyon hızının değişmesinden etkilenmemiştir. Düşük enjeksiyon basıncı ve hızında elde edilen kapalı hücre yapısı, artan basınca bağlı olarak yine kapalı hücre şeklinde elde edilmiştir. Ancak, Şekil 9.26a'da görüldüğü gibi enjeksiyon basıncının artması PP köpüğün hücre morfolojisini etkilemiştir. Oluşan hücrelerin çaplarının azaldığı ve hücrelerin yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. PP-T polimer köpük numunesinde ise artan enjeksiyon basıncına bağlı olarak hücre sayısının önemli oranda arttığı ve hücre çaplarının azaldığı belirlenmiştir. Oluşan hücrelerin yapı içerisindeki dağılımının homojen olduğu ve Şekil 9.25-b'de görülen köpüklenmemiş bölgelerin oluşmadığı gözlenmiştir.

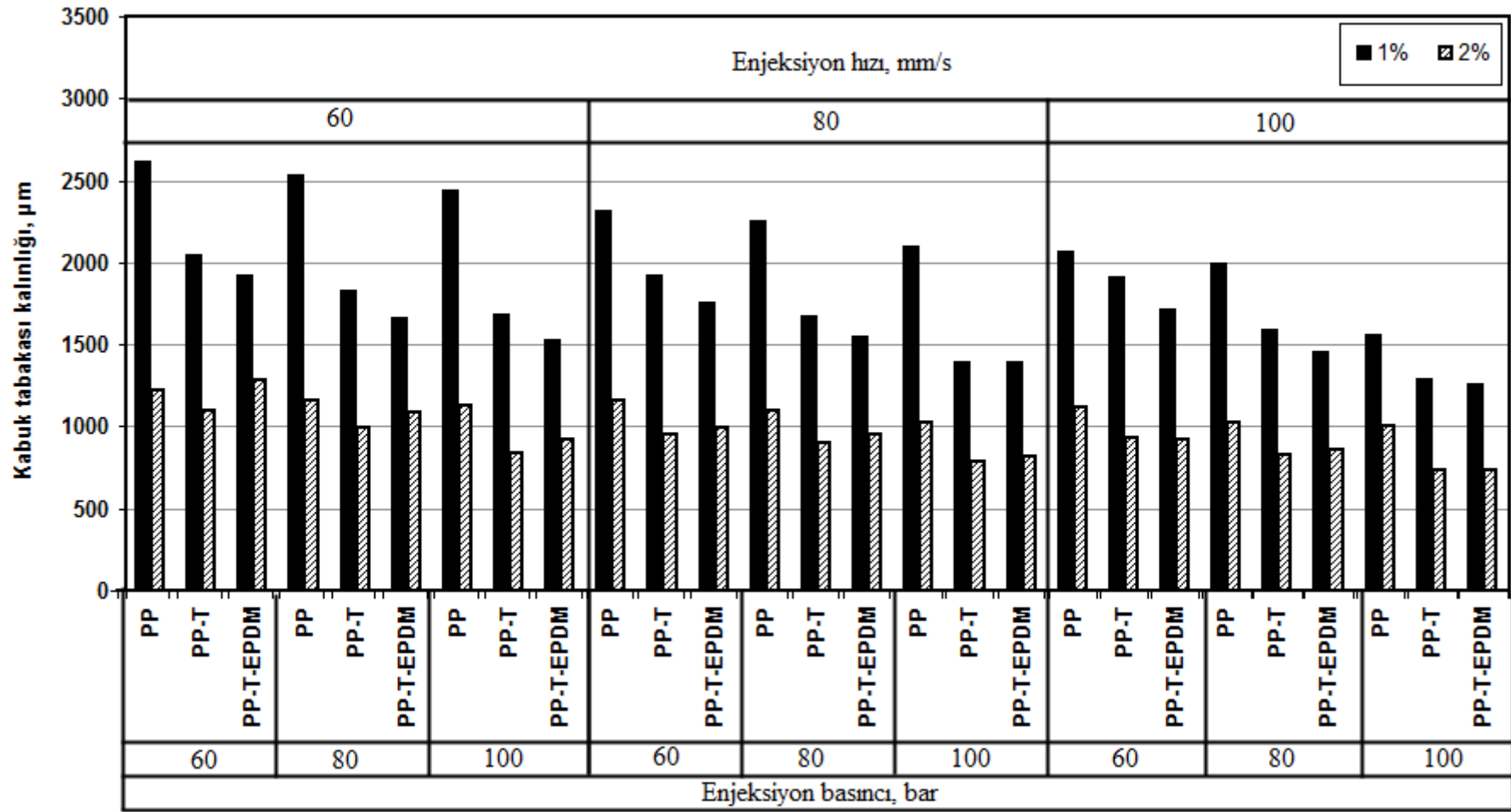


Şekil 9.26. Yüksek enjeksiyon basıncında üretilen polimer köpüklerin hücre morfolojisi, a) PP, b) PP-T ve c) PP-T-EPDM

PP-T-EPDM köpük numunesinde artan enjeksiyon basıncı özellikle hücrelerin yapı içerisindeki dağılımını olumlu yönde etkilemiştir. Düşük enjeksiyon basıncında meydana gelen bölgesel hücre oluşumu ortadan kalkmış ve hücrelerin dağılımı daha

düzenli hale gelmiştir. Ancak bazı bölgelerde hücrelerin yeteri kadar oluşmadığı belirlenmiştir. Kabuk tabakasına yakın olan bölgelerde daha küçük hücre çapları oluşurken merkez bölgelerde hücre çaplarının arttığı belirlenmiştir. Genel olarak, Şekil 9.25 ve 9.26 karşılaştırıldığında, aynı malzeme kullanılarak farklı kalıplama şartlarında üretilen köpük numunelerinin hücre boyutu ve hücre dağılımının farklı olduğu belirlenmiştir. Düşük enjeksiyon basıncı ile karşılaştırıldığında artan enjeksiyon basıncı hücre çaplarını azaltmıştır.

Şekil 9.27'de, %1 ve %2 köpük ajanı miktarına bağlı olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde, enjeksiyon basıncı ve enjeksiyon hızlarındaki değişim ile elde edilen kabuk tabakası kalınlıkları verilmiştir. Şekil 9.25 ve 9.26'da verilen SEM resimlerinde de görüldüğü gibi enjeksiyon kalıplama parametreleri kabuk tabakasının oluşumunu etkilemiştir. Enjeksiyon basıncına ve enjeksiyon hızına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlıkları 735-2613µm arasında bulunmuştur. En yüksek kabuk tabakası kalınlığı 2613µm değeri ile 60bar enjeksiyon basıncı kullanılarak üretilen PP köpük numunesinde elde edilirken en düşük kabuk tabakası kalınlığı 735µm değeri ile 100bar enjeksiyon basıncı kullanılarak üretilen PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir. Enjeksiyon basıncına bağlı olarak polimer köpüklerin kabuk tabakası kalınlıklarının azaldığı belirlenmiştir. Bu azalma PP köpük numunesinde %13.7, PP-T numunesinde %26.0 ve PP-T-EPDM numunesinde %23.8 oranlarında elde edilmiştir. Kabuk tabakası kalınlıklarının azalması köpük yapısında oluşan hücre sayısı ile ilişkili olabilir. Şekil 9.26c'de verilen SEM resmi, oluşan hücre sayısının kabuk tabakasını etkilediğinin bir göstergesidir. Hücre sayısının daha fazla olduğu bölgelerde kabuk tabakası kalınlığının daha az, hücre sayısının sınırlı olduğu alanlarda ise kabuk tabakası kalınlığının daha fazla olduğu görülmektedir. Enjeksiyon basıncına bağlı olarak kabuk tabakasının azalması, yüksek kayma oranında hücre büyüme direncini etkileyen viskoziteyi ve soğuk kalıp duvarı ile temas eden ergiyik polimerin temas süresini azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı zamanda, artan enjeksiyon basıncı, hücre çekirdeklenmesini artıran basınç azalım oranını (kovan içi ve kalıp girişi arasındaki basınç) artırmakta ve sonuçta daha küçük kabuk tabakası kalınlığı oluşmaktadır [153].



Şekil 9.27. Enjeksiyon basıncına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığının değişimi

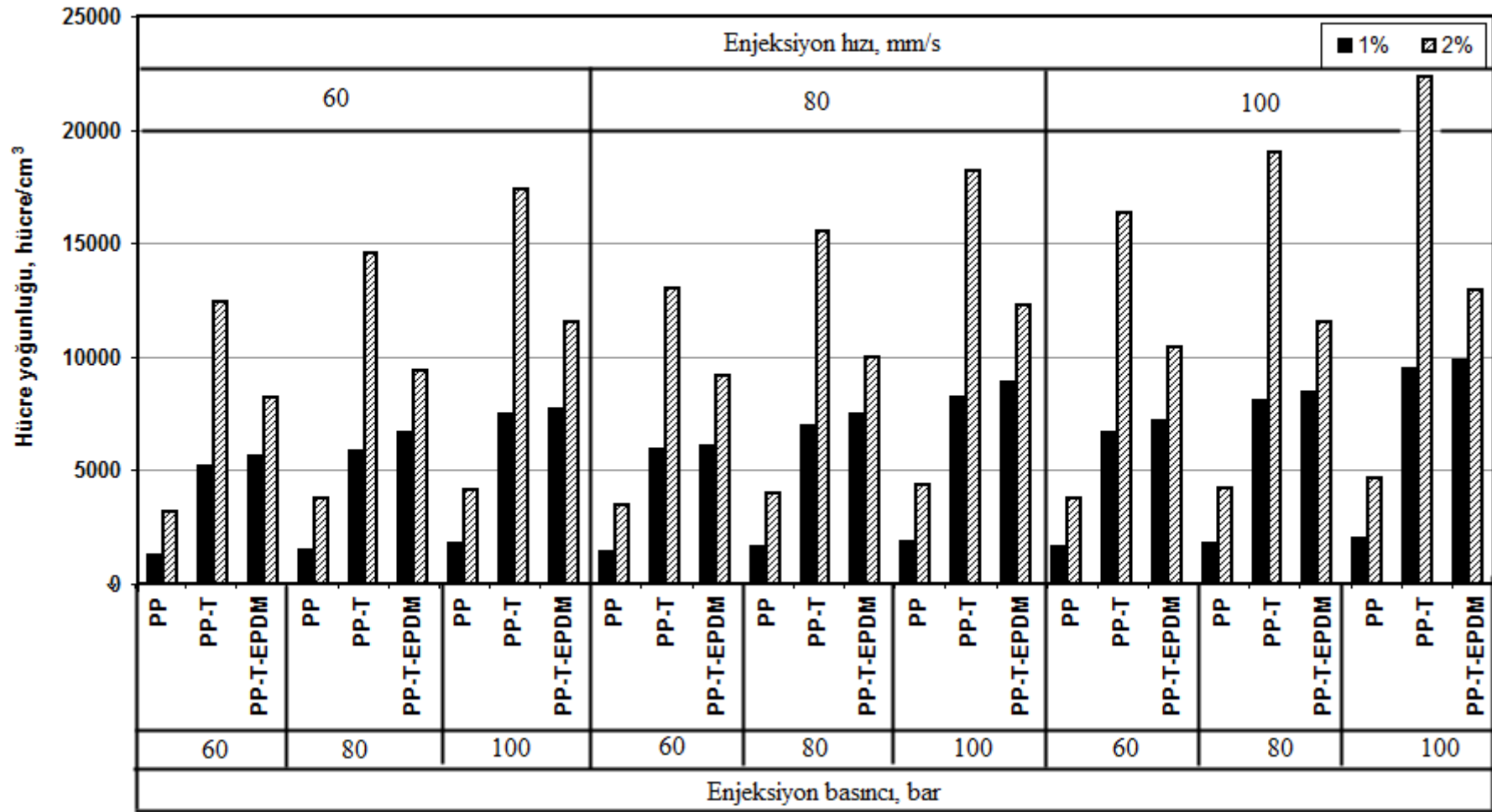
Köpük ajanı miktarı, kabuk tabakasının şekillenmesinde etkili olan diğer bir parametredir. Şekilde görüldüğü gibi köpük ajanı miktarının %1'den %2'ye çıkmasıyla kabuk tabakası kalınlıkları PP köpük numunesinde %49.1, PP-T numunesinde %46.9 ve PP-T-EPDM numunesinde %39.7 oranında azalmıştır. 80mm/s enjeksiyon hızı ve enjeksiyon basıncında, köpük ajanı miktarının etkisi incelendiğinde, PP köpük numunesinde 2248 μ m olan kabuk tabakası kalınlığı 1100 μ m'ye, PP-T köpük numunesinde 1670 μ m'den 900 μ m'ye azalmıştır. %1 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM köpük numunesinde ise 1540 μ m olan kabuk tabakası kalınlığı %2 köpük ajanı kullanıldığında 950 μ m'ye azalmıştır. Polimer-köpük sisteminde çözünen gaz molekülleri, polimer matrisin serbest hacmi artırarak matrisin plastikleşmesine ve viskozitesinin azalmasına sebep olmaktadır [166]. Köpük ajanı miktarı arttığında plastikleşme etkisinin artması ve dolayısıyla artan viskozite azalımı kabuk tabakası kalınlığının azalmasında önemli rol oynamıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda, ergiyik viskozitesinin kabuk tabakası kalınlığını önemli oranda etkilediği belirtilmiştir [45]. Bununla birlikte köpük ajanı miktarının artması çekirdekleyici ajan partiküllerinin (kimyasal köpük ajanı bozunma ürünleri) sayısını artırmaktadır. Ergiyik polimerin daha kolay hücre çekirdeklenmesine sebep olmaktadır. Hücreler daha hızlı çekirdeklendiğinde, bu çekirdeklenme polimerin katılaşmasından daha hızlı meydana gelmekte ve böylece daha kalın köpüklenmiş bölge ve azalan kabuk tabakası oluşmaktadır [153].

Şekil 9.28'de, Eşitlik 8.5'deki formül kullanılarak polimer köpük numunelerinde elde edilen hücre yoğunluğu değerleri verilmiştir. Hücre yoğunluğu köpük numunenin 1cm³'ünde oluşan hücrelerin sayısını ifade etmektedir. Hücre yoğunluğu, polimer ergiyikteki hücre çekirdeklenme oranı ile ilişkilidir. Hücre çekirdeklenmesi, polimer-gaz çözeltisine ait basıncın, çözünebilirlik basıncının altına düşmesi ile meydana gelmektedir [153]. Şekilde görüldüğü gibi köpük ajanı miktarına bağlı olarak, 160°C ergiyik sıcaklığı, 20bar ütüleme basıncı ve 10sn soğuma zamanı kullanılarak üretilen köpük numunelerdeki hücre yoğunluğu değerleri değişiklik göstermiştir. Genel olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerde 10³hücre/cm³ civarında hücre yoğunluğu elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artırılması ile polimer köpüklerin hücre yoğunlukları %58.3, %57.0 ve %29.0 oranlarında artmıştır. %1 köpük ajanı ilaveli numunelerde hücre yoğunluğunun düşük olmasının sebebi köpük yapısında

oluşan hücre sayısının %2'ye göre daha düşük oranlarda kalmasıdır (Bkz. Şekil 9.23). PP köpük numunesinde birim hacimde 1288-2006 arasında hücre elde edilirken, talk mineralinin eklenmesi hücre yoğunluğunu %76.4 oranında artırmıştır. PP-T köpük numunesinde birim hacimde 5174-9493 hücre elde edilmiştir. Benzer etki talk/EPDM katkının eklenmesi sonucunda da oluşmuştur. PP-T-EPDM polimer köpüğün hücre yoğunluğu, katkısız PP köpük numunesine göre %77.9 oranında gelişmiştir.

Enjeksiyon parametreleri hücre yoğunluğunu etkilemiş fakat bu etki köpük ajanı miktarı kadar elde edilememiştir. Enjeksiyon basıncının artması PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük türü içinde hücre yoğunluğunu artırmıştır. Düşük enjeksiyon basıncına göre yüksek enjeksiyon basıncının kullanılması polimer köpük numunelerinde elde edilen hücre yoğunluğu değerlerini %23.2, %29.4 ve %28.3 oranlarında artırmıştır. Görüldüğü gibi enjeksiyon basıncındaki değişimden en fazla etkilenen %29.4 oranı ile PP-T polimer köpük numunesi olmuştur. Bu sonuç, Şekil 9.22'de verilen hücre sayıları ile açıklanabilir.

En düşük hücre yoğunluğu 60bar enjeksiyon basıncında, PP köpük numunesinde elde edilmiştir. En yüksek hücre yoğunluğu ise 100bar enjeksiyon basıncının kullanıldığı %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir. Hücre çekirdeklenmesi meydana geldiğinde, gaz molekülleri, polimer ergiyikten çekirdeklenen hücrelerin içerisine difüze olmaktadır. Her bir hücrenin büyüme oranı ise, gazın miktarı ve ergiyik dayanımı ile ilişkilidir. Örneğin, düşük enjeksiyon basıncı, ergiyik halde bulunan polimerdeki gazı tamamen çözememekte ve polimer köpük daha düşük genleşme oranına sebep olmaktadır. Artan enjeksiyon basıncı ise ergiyik polimerdeki köpük ajanının bozunmasını geliştirmekte ve sonuçta hücre çekirdeklenmesi ve hücre yoğunluğu artmaktadır [153]. Daha önce belirtildiği gibi yüksek enjeksiyon basıncına bağlı olarak elde edilen yüksek basınç azalım oranı (ΔP), hücrelerin çekirdeklenmesi için gerekli olan serbest entalpiyi (ΔG^*) azaltır. Çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için gerekli olan enerjideki bu azalma, çekirdeklenme oranının artması ile sonuçlanır. Basınç azalım oranının artmasıyla hücrelerin sayısı önemli oranda artmıştır [252].



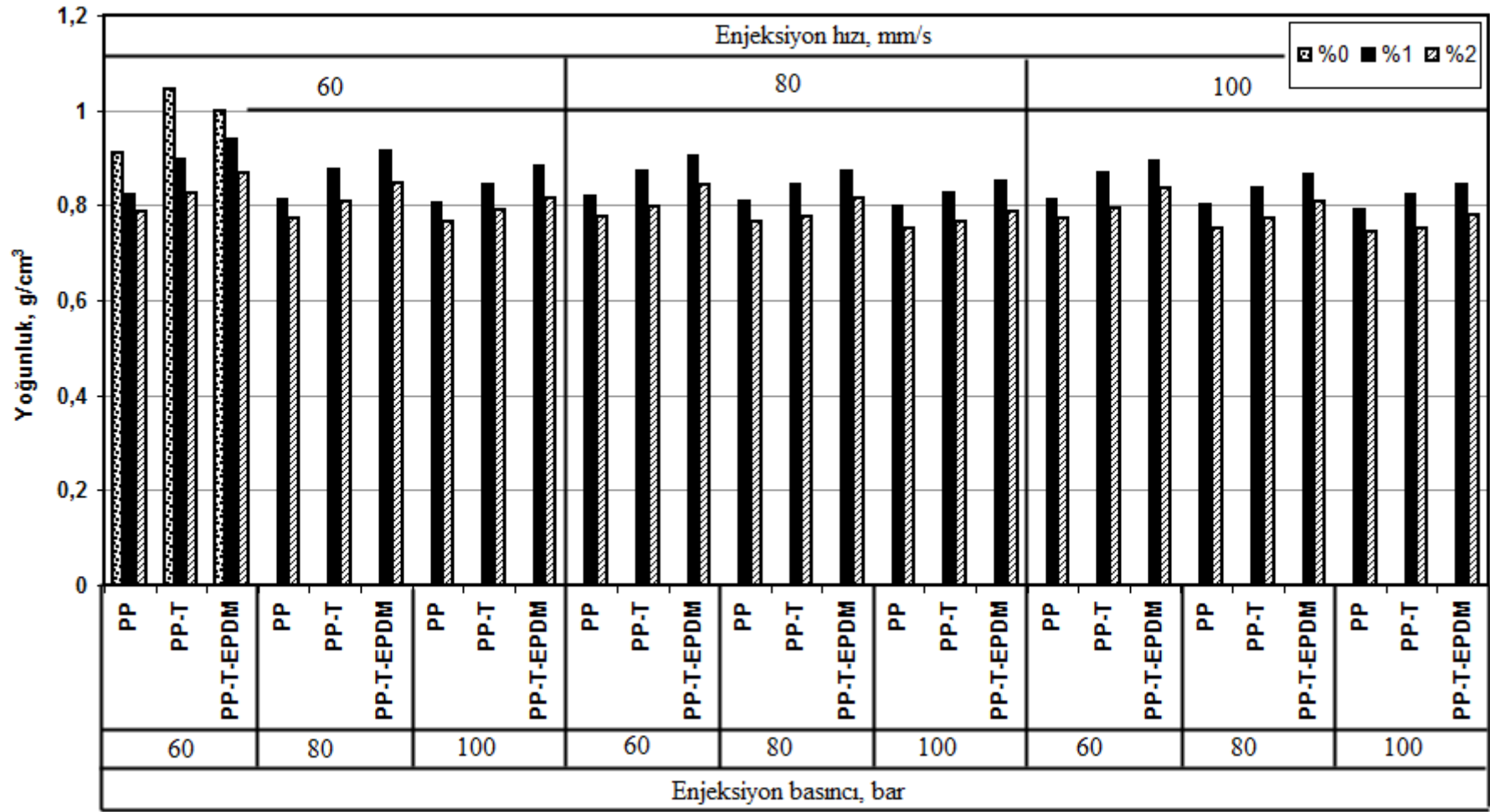
Şekil 9.28. Enjeksiyon basıncına bağlı olarak hücre yoğunluğunun değişimi

Şekil 9.29'da köpükendirilmemiş ve köpükendirilmiş polimer numunelerin yoğunlukları verilmiştir. Farklı enjeksiyon basınçları ve enjeksiyon hızları altında, 160°C ergiyik sıcaklığı, 20bar ütüleme basıncı ve 10sn soğuma zamanı kullanılarak üretilen köpük numunelerin yoğunlukları, köpükendirilmemiş durumlarına göre daha düşük bulunmuştur. Katkısız PP polimerinin yoğunluğu 0.91g/cm^3 elde edilirken, talk mineralinin eklenmesi yoğunluğu artırmıştır. İnorganik katkı olan talkın yoğunluğu $2,60\text{ g/cm}^3$ olup saf PP yoğunluğundan daha yüksek yoğunluğa sahiptir ve katkılı polimerin yoğunluğunu artırır. %20 talk katkılı PP-T numunesinin yoğunluğu 1.04g/m^3 elde edilmiştir. PP ve talk mineraline göre daha düşük yoğunluğa sahip olan EPDM elastomeri, PP-T polimerine eklendiğinde yoğunlukta azalmaya neden olmuştur. Köpükendirilmemiş PP-T-EPDM polimerinin yoğunluğu 1.00g/cm^3 elde edilmiştir. Polimerlerin köpükendirilmesi ile köpük yoğunluklarında önemli oranda azalmalar meydana gelmiştir. PP köpük numuneler, köpüksüz durumları ile karşılaştırıldığında %11.2 oranında azalmıştır. PP-T köpük numunesinde ise bu azalma oranı %18.3 olarak elde edilmiştir. Köpükendirilmemiş PP-T polimerinin yoğunluğu PP polimerine göre daha yüksek elde edilmesine rağmen köpükendirme işlemi sonrasında yoğunluktaki değişim, PP polimerine göre daha fazla elde edilmiştir. PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde ise yoğunluktaki azalma %11.6 oranındadır. Kullanılan polimer türüne göre köpük yoğunluklarındaki değişiklikler polimer köpük yapısında oluşan hücre sayısı, hücre çapı ve kabuk tabakası kalınlıkları ile ilişkili olabilir. Talk ve talk/EPDM katkıların eklenmesi ile artan çekirdeklenme oranı polimer ergiyik içerisindeki çözünmüş durumdaki mevcut gazın daha hızlı tüketilmesini sağlar ve daha yüksek köpüklenme verimi elde edilir [341].

PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimerlerinin köpük ajanı miktarına bağlı olarak köpükendirilmesi ile yoğunluk değerleri değişiklik göstermiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunelerde $0.791\text{-}0.823\text{g/cm}^3$ arasında yoğunluk elde edilirken, köpük ajanı miktarının artması ile yoğunluk değerleri azalmış ve $0,744\text{-}0.786\text{g/cm}^3$ arasında elde edilmiştir. Genel olarak köpük ajanı miktarına bağlı olarak PP köpüklerin yoğunluğu %5.7 oranında azalmıştır. %20 talk minerali katkılı PP polimerinin yoğunluk değerleri ise $0.75\text{-}0.895\text{g/cm}^3$ arasında elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması ile yoğunlukta azalma %7.86 oranında gerçekleşmiştir.

Talk/EPDM katkılı PP polimerinde en düşük köpük yoğunluğu %2 köpük ajanı ilave edildiğinde elde edilmiştir. $0.843-0.938\text{g/cm}^3$ arasında değişen yoğunluklar köpük ajanı miktarının artması ile $0.781-0.867\text{g/cm}^3$ arasında elde edilmiştir. %2 köpük ajanı kullanıldığında köpük yoğunluğunda %6.9 oranında azalma meydana gelmiştir. Köpüklenme prosesinde, ilk hücre çekirdeklendiğinde ve çekirdeklenen bu hücrelere yeterli miktarda gaz difüze olduğunda büyümeye devam ederler ve polimer genişir. Gazın difüzyonu sonucunda, artan köpük ajanı miktarı ile birlikte hücre büyümesi sebebiyle köpük yoğunluğu azalır. Bununla birlikte, köpük ajanı miktarı daha da arttığında, çekirdeklenen hücreler daha fazla oranda büyür ve sonuçta hücre birleşmeleri ve/veya hücre çökmeleri meydana gelir [241]. Qin [280] LDPE ve TPO polimerlerini kullanarak yaptığı çalışmada da köpüklenen parçalardaki farklı yoğunluk değerleri elde edilmesini farklı proses şartlarına bağlı olarak mevcut gazın miktarına bağlamışlardır. Artan kimyasal köpük ajanı miktarına bağlı olarak daha fazla gaz serbest kaldığı için köpüklerin yoğunlukları azalmıştır.

Enjeksiyon basıncı ve enjeksiyon hızına bağlı olarak polimer köpük yoğunlukları azalmıştır. Enjeksiyon basıncının 60bar'dan 100bar'a çıkmasıyla köpük yoğunlukları ortalama %2.4, %5.4 ve %5.7 oranında azalmıştır. En düşük köpük yoğunluğu 100bar enjeksiyon basıncı ve 100mm/s enjeksiyon hızı kullanıldığında elde edilmiştir. Enjeksiyon basıncı ve enjeksiyon hızlarındaki değişime bağlı olarak PP polimer köpük numunesinde en düşük yoğunluk değeri 0.744g/cm^3 elde edilirken, PP-T numunesinde 0.750g/cm^3 , PP-T-EPDM numunesinde 0.781g/cm^3 elde edilmiştir. Tsivintzelis [107], yüksek basınç uygulanmasının gözeneklerin çekirdeklenmesi ve büyümesi için gerekli olan köpük ajanının daha fazla çözünmesinin yanında çok sayıda çekirdek alanlarının oluşmasına da katkı sağladığını belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda, küçük hücre boyutu ile daha fazla hücre üretildiğini ve köpük yoğunluğunun azaldığını belirtmişlerdir. Barzegari ve Rodrigue [153], yaptıkları çalışma sonucunda da köpük yoğunluğuna en fazla etki eden proses şartının enjeksiyon basıncı olduğunu belirtmişlerdir. Bu durumun, çekirdeklenme oranının, basınca daha fazla bağlı olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar, Barzegari ve Rodrigue [153] tarafından yapılan çalışma ile uyum göstermektedir.



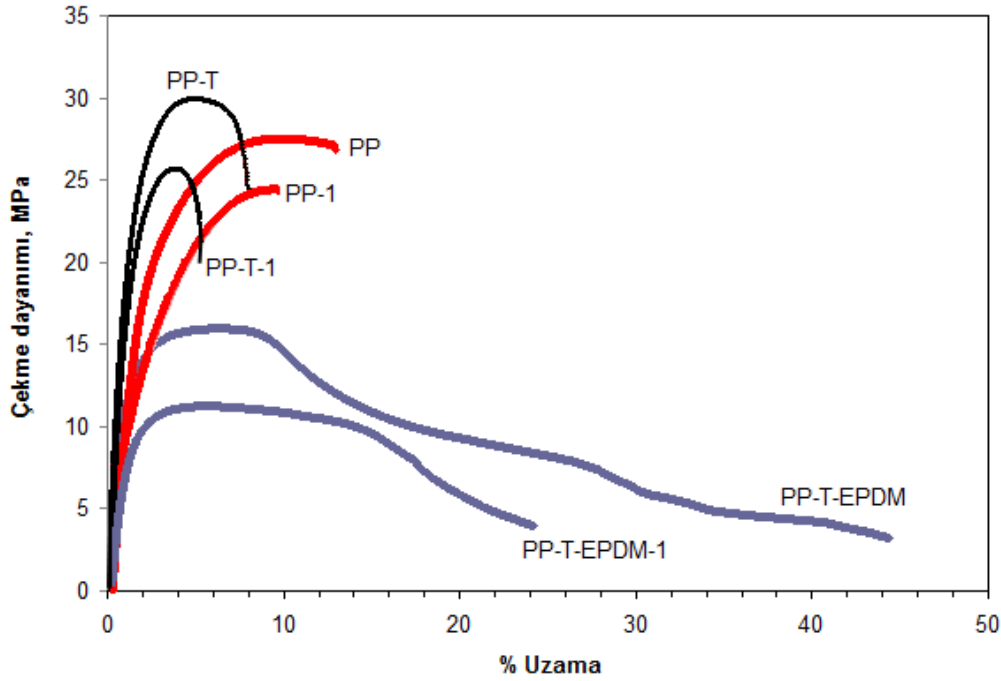
Şekil 9.29. Enjeksiyon basıncına bağlı olarak yoğunluk değişimi

9.7.2. Enjeksiyon basıncının mekanik özelliklere etkisi

Farklı enjeksiyon basıncı ve enjeksiyon hızları kullanılarak üretilen PP esaslı polimer ve köpüklerinin mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla çekme ve darbe deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonrası elde edilen değerler hem köpüksüz hem de köpüklü malzemeler ile karşılaştırılmış ve en uygun enjeksiyon parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır.

100bar enjeksiyon basıncı, 100mm/s enjeksiyon hızı, 20bar ütüleme basıncı ve 160°C ergiyik sıcaklığı kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerine ait gerilme-%uzama (σ - e) eğrileri Şekil 9.30'da verilmiştir. Ayrıca, köpüklendirilmemiş PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer ve kompozitlerin gerilme-%uzama eğrileri de aynı grafik üzerinde gösterilerek sonuçların karşılaştırılması imkanı sağlanmıştır. Şekil 9.3'0daki eğrilerden görülebileceği gibi, PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimerlerinin köpüklendirilmesi ile çekme dayanımlarının azaldığı belirlenmiştir. Benzer şekilde, köpüklendirme işlemi sonrasında numunelerin %uzama miktarları da azalmıştır. Köpüksüz PP polimeri %13 oranında uzama gösterirken, PP polimerine ilave edilen %20talk katkısı ile kompozitin % uzama değeri yaklaşık olarak %7.5 oranında elde edilmiştir. Yani talk katkılı PP, kırılma mekanizmasını sünekten gevrek davranışa doğru dönüştürdüğü gözlenmiştir.

PP-T kompozitine ilave edilen EPDM elastomeri ise malzemenin sünekliğini önemli oranda artırmıştır. Bu durum elastomer takviyelerinde beklenen bir sonuçtur. Malzemelerin tokluğu, gerilme-%uzama eğrisinin altında kalan alan ölçülerek hesaplanmaktadır. Gerilme-%uzama eğrisinin altında kalan en büyük alan PP-T-EPDM polimerinde görülmüştür ve bu malzeme katkısız PP ve PP-T polimerlerinden daha toktur. Bu durum ise kompozit malzemeye ilave edilen EPDM elastomerinin etkisi olarak açıklanabilir. Yuan [42], PA6 ve nano-kil katkılı PA6 numunelerini kullanarak yaptıkları çalışmada, mikrohüresel parçaların çekme davranışının kalıplama şartlarına kuvvetli oranda bağlı olduğunu ve PA6 katkısız reçinenin sünek özellik gösterirken, katkısız PA6 mikrohüresel reçine ve nanokompozit PA6 mikrohüresel reçinenin gevrek özellik gösterdiğini belirtmişlerdir.

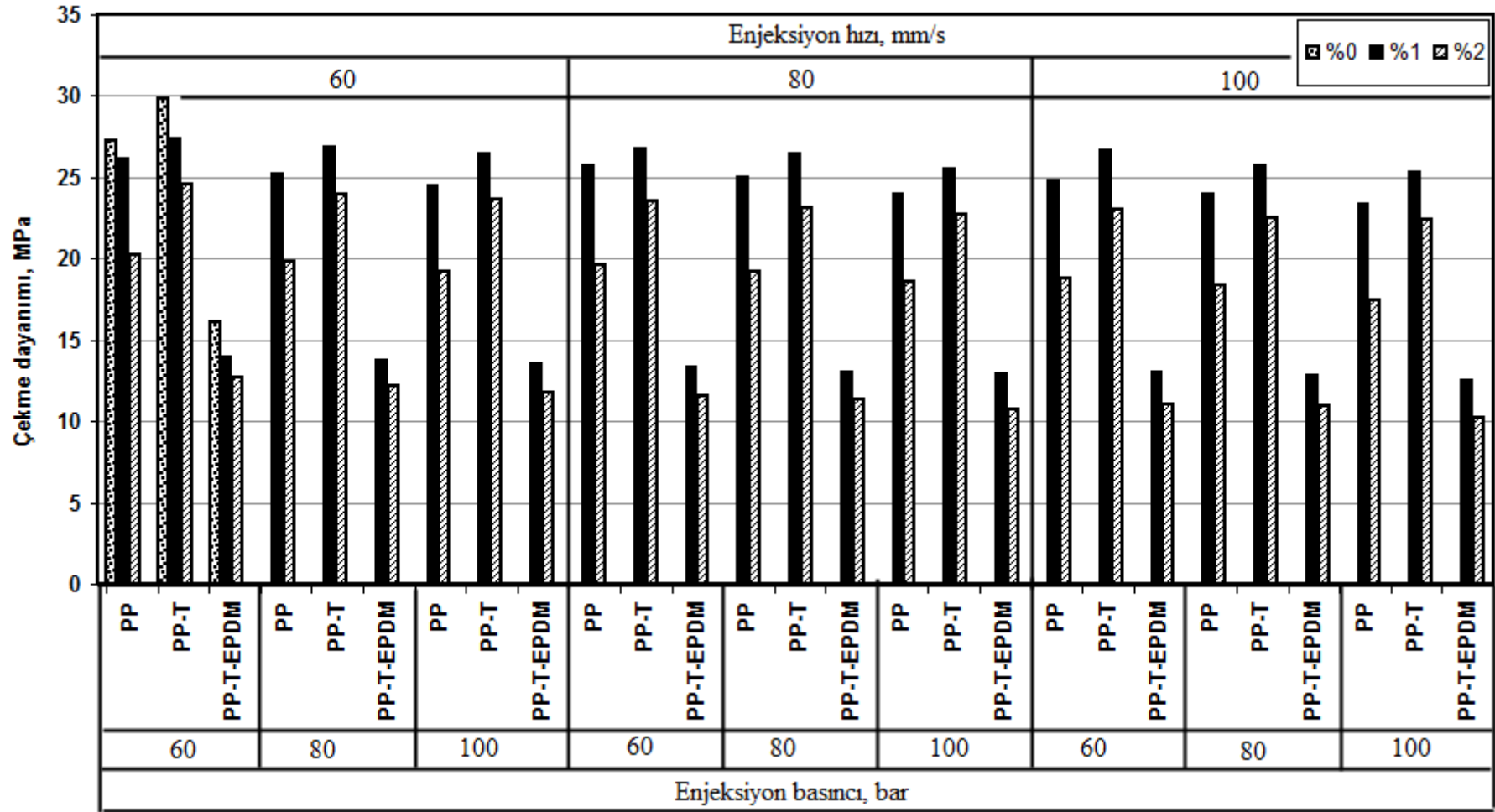


Şekil 9.30. PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer ve köpüklerin gerilme-%uzama eğrileri

Şekil 9.31'de farklı enjeksiyon hızları ve enjeksiyon basınçları kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin köpük ajanı miktarına bağlı olarak çekme deneyi sonrası elde edilen çekme dayanımları verilmiştir. PP polimerinin çekme dayanımı 27.29MPa olarak elde edilirken, PP polimerine ilave edilen %20 oranındaki talk minerali çekme dayanımını %8.46 oranında artırmış ve çekme dayanımı 29.81MPa elde edilmiştir. PP-T polimerine ilave edilen EPDM elastomeri ise çekme dayanımını azaltmıştır. PP-T-EPDM polimerinin çekme dayanımı, PP polimerine göre %41, PP-T polimerine göre %46 oranında azalmıştır. PP-T kompozitindeki talk tabakaları enjeksiyon kalıplama süresince akış yönünde hizalanmaktadır. Bu durum, PP makromoleküler zincirlerin yönlenmesine sebep olmaktadır. Talk katkılı PP kompozitinin dayanımdaki artış, talk mineralinin yassı özelliğe sahip olması nedeniyle katkı-matris etkileşiminin iyi olmasından kaynaklanabilir. Yassı katkılar yüksek en-boy oranına sahiptir ve katkı-matris arasında daha az mikroboşluk oluşturarak matris ve katkının ıslatılabilirliğini geliştirmektedir. Artan katkı-matris etkileşimi dış kuvvet uygulandığında, matristen katkıya daha fazla gerilimin taşınmasına yardımcı olmaktadır [200, 218]. Talk katkılı PP kompozitlerde dayanımdaki artış, polimer matrisin artan kristalliği ile de ilgili

olabilir. Kristallığın mekaniksel özelliklerine etkisinin incelendiği talk ve CaCO_3 katkılı PP kompozitlerde, CaCO_3 katkısının zayıf çekirdeklenme kabiliyeti nedeniyle mekaniksel özellikleri daha düşük bulunmuştur [218]. Talk/EPDM katkılı PP numunesinde çekme dayanımının azalmasının sebebi, talk mineralinin EPDM elastomeri tarafından sarılıp talk mineralinin verimliliğini azaltması olabilir. Öksüz [342] yaptığı çalışmada, PP polimerine talk mineralinin %6'ya kadar eklenmesi ile akma ve çekme dayanımının arttığını, EPDM elastomerinin eklenmesi ile azaldığını belirtmiştir. EPDM elastomerinin akma ve çekme dayanımının azalmasında baskın katkı elemanı olduğunu belirtmiştir. PP polimerine ilave edilen talk minerali ve EPDM elastomerine bağlı olarak değişen çekme dayanımı değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Polimer köpüklerin çekme dayanımları köpük ajanı miktarına göre farklılık göstermiştir (Şekil 9.31). %1 köpük ajanı ilaveli PP numunelerde 23.36-26.15MPa arasında değişen çekme dayanımı değerleri köpük ajanı miktarının artması ile 17.4-20.2MPa arasında elde edilmiştir. Köpük ajanı çekme dayanımını %23.1 oranında azaltmıştır. Aynı etki PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde de gözlenmiştir. PP-T köpük numunelerindeki azalma %11.6 oranında, PP-T-EPDM köpük numunesinde %13.6 oranında gerçekleşmiştir. Sun [177], PES ve PPS polimerlerini kullanarak yaptığı çalışmada da köpüklerin mekanik özelliklerinin köpüksüz olanlara göre daha düşük olduğunu belirtmiştir. Çekme dayanımındaki farklılıklar elde edilen hücre çapı ve hücre sayısına bağlı olabilir. Şekil 9.22 ve 23 incelendiğinde, enjeksiyon parametrelerine ve kullanılan matris malzemesine bağlı olarak değişen hücre çapı ve hücre sayılarının çekme dayanımını etkilediği düşünülmektedir. Talk minerali katkılı PP köpük numunelerinde, artan hücre sayısının ve azalan hücre çapının çekme dayanımının artmasında etkili olmuştur.



Şekil 9.31. Enjeksiyon basıncına bağlı olarak çekme dayanımı değişimi

Enjeksiyon basıncına bağılı olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinin çekme dayanımı değerleri azalmıştır. Düşük enjeksiyon basıncında yüksek çekme dayanımı elde edilirken artan enjeksiyon basıncı çekme dayanımını azaltmıştır. PP polimer köpük numunesinde en düşük çekme dayanımı 100bar enjeksiyon basıncında elde edilmiştir. En yüksek çekme dayanımı ise enjeksiyon basıncının düşük olduğu 60bar'da elde edilmiştir. Benzer sonuçlar PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde de gözlenmiştir. 60 bar enjeksiyon basıncı kullanılarak üretilen PP-T köpük numunesinde 27.3MPa çekme dayanımı elde edilirken 100bar enjeksiyon basıncında %3.4 oranında azalma meydana gelmiş ve 26.4MPa çekme dayanımı elde edilmiştir. PP-T-EPDM köpük numunelerinde ise enjeksiyon basıncının artması çekme dayanımını ortalama %3.2 oranında azaltmıştır. Köpüklendirme işlemi sonrası elde edilen hücre morfolojisi (hücre sayısı ve kabuk tabaka kalınlıkları) ve köpük ajanı miktarının artması ile şekillenen hücresel yapı, çekme dayanımında etkili olmuştur. Artan hücre sayısı ve buna bağılı olarak azalan kabuk tabakası kalınlığı, PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin çekme dayanımlarının azalmasına sebep olmuştur. Yapılan çalışmalarda, azalan kabuk tabakası kalınlığı ile polimer matris miktarının azaldığı belirtilmiştir [176]. Minoru [185] genel olarak, köpüklenen polimerlerin dayanımının, köpük oluşumuna bağılı olarak kesitteki (kabuk tabakası) azalma ve hücrelerin oluşturduğu gerilim konsantrasyonları nedeni ile azaldığını belirtmiştir. Yapılan bir başka çalışmada ise, kabuk tabakasının mekaniksel özellikleri domine ettiği, aynı zamanda köpüklendirilen polimerlerin mekaniksel performanslarının hücre boyutu ve hücre boyut dağılımını kapsayan köpük yoğunluğuna da bağılı olduğu belirtilmiştir [272].

şekil 9.32'de farklı enjeksiyon basınçları ve enjeksiyon hızları kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer ve köpüklerin çekme testi sonrasında elde edilen elastiklik modülü değerleri verilmiştir. Köpük üretiminde kullanılan diğer parametreler, 160°C ergiyik sıcaklığı, 20bar ütüleme basıncı ve 10sn soğuma zamanıdır. PP polimerine ilave edilen %20 oranındaki talk minerali kompozitin elastiklik modülünün önemli oranda artmasına neden olmuştur. 1468MPa olan PP polimerinin elastiklik modülü, %104'lük bir artış ile 3002MPa değerine ulaşmıştır. Yapılan alışmalarda, PP'nin elastiklik modülündeki artışın, PP yerine daha fazla rijit olan katkıının eklenmesi sonucu katkıının polimer matrisin deformasyonunu ve

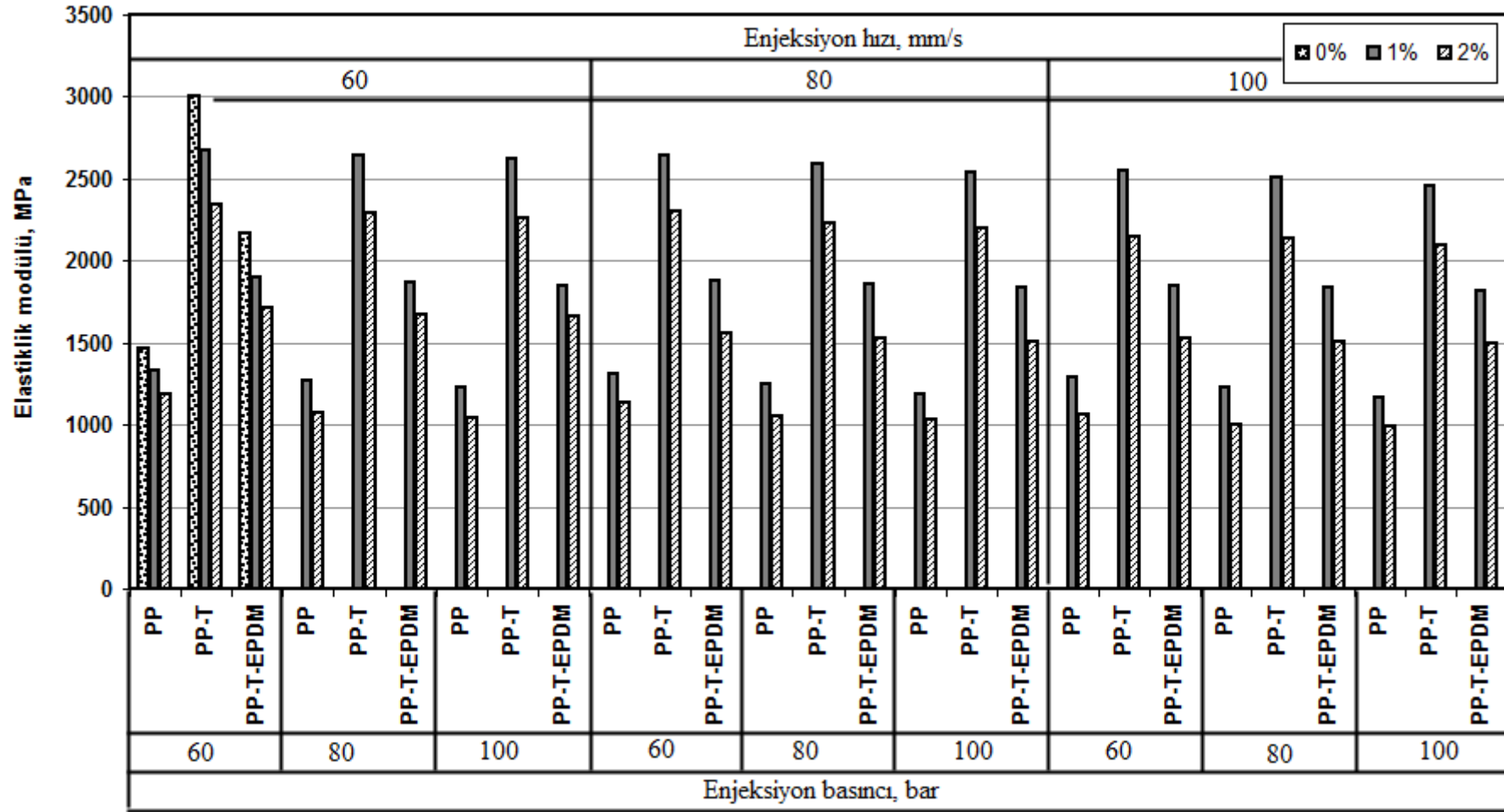
hareketini engellemesi olabileceği belirtilmiştir [218]. Rijitlikteki artışın diğer bir sebebi ise, daha önce belirtildiği gibi talk mineralinin bulunması ile artan kristallik olabilir (Tablo 9.3). Talk minerali PP sferulitlerin kristalizasyonu için çekirdekleyici ajan gibi davranmakta ve aynı zamanda kristalizasyon sıcaklığını artırabilmektedir [333].

PP-T polimerine ilave edilen EPDM elastomeri ise elastiklik modülünün azalmasına sebep olmuş ve elastiklik modülü 2172MPa olarak tespit edilmiştir. PP-T-EPDM polimer kompozitin elastiklik modülü, PP polimeri ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak %48 oranında bir artış sağlanmıştır. Ancak PP-T kompozitinin elastiklik modülü 3002MPa iken EPDM katkı ile elastiklik modülü 2172MPa değerine düşmüştür. Elastiklik modülündeki azalma yaklaşık olarak %27 oranındadır. PP-T-EPDM üçlü kompozitin, PP-T ikili kompozite göre elastiklik modülünün düşük olması EPDM rijitliğinin (4MPa), PP matrisin rijitliğinden (1700-2400MPa) oldukça düşük olmasıdır [343]. Literatürde daha önce yapılan benzer bir çalışmada da, PP polimerinin elastiklik modülü 1900MPa iken, PP'ye doğal ahşap fiber eklenmesi ile elastiklik modülü 2400MPa olarak elde edilmiştir. Darbe dayanımının geliştirilmesi için PP/ahşap fiber kompozitine eklenen EPDM ve SEBS elastomerleri ise kompozitin elastiklik modülünü 1900MPa değerine düşürdüğü tespit edilmiştir [225]. Chandra [274] tarafından yapılan çalışmada katkısız reçineye nano-kil eklenmesi ile nanokompozit ve mikrohüresel enjeksiyon kalıplı parçaların elastik modülü gibi mekaniksel özelliklerinin geliştiği belirtilmiştir. Malzemenin fiziksel ve mekaniksel özellikleri üzerine sistemdeki bileşenlerin kristal yapısının ve morfolojisinin de çok önemli olduğunu belirtmiştir.

Polimerlerin köpüklendirilmesi ile elastiklik modüllerinin azaldığı belirlenmiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunelerinde belirlenen azalma %14.6 oranında iken %2 köpük ajanı ilaveli numunelerde bu azalma miktarı artmış ve %27.5 elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması elastiklik modülünü iki kat azaltmıştır. PP-T polimer köpük numunelerinde ise elastiklik modülündeki azalma %13.9 ve %25.9 oranlarında elde edilmiştir. Köpüksüz PP-T polimerinin 3002MPa olan elastiklik modülü köpük ajanının eklenmesi ile birlikte 2100-2675MPa arasında değiştiği belirlenmiştir. PP polimerine eklenen talk/EPDM katkısı, köpük ajanı

miktarına bağılı olarak elastiklik modülünde %14.6 ve %27.4 oranında azaltmıştır. Mengeloğlu [344], PVC ve PVC-odun tozu kompozit numunelerin elastiklik modüllerinin köpüklendirme işlemi ile azaldığını, bunun sebebinin ise köpük numunelerin zayıf hücre morfolojisi olduğunu belirtmiştir. Köpük numunesindeki büyük hücre boyutunun, çatlak veya hata gibi davrandığını ve hata başlangıcına sebep olduğunu ve sonuçta numunenin rijitliğinin azaldığı belirtilmiştir. Ancak, Rodriguez-Perez [345] tarafından yapılan çalışmada ise elastik bölgede çalışan malzemelerin hücre boyutundaki değişim ile rijitliğin değişmediği belirtilmiştir.

Enjeksiyon basıncının elastiklik modülü üzerine etkisi incelendiğinde, artan enjeksiyon basıncı ile elastiklik modülünün azaldığı belirlenmiştir. Enjeksiyon basıncındaki değişime bağılı olarak PP polimer köpüğünde %9.14, PP-T köpük numunesinde %3.15 ve PP-T-EPDM numunesinde ise %2.14 oranında azalma meydana gelmiştir. Görüldüğü gibi elastiklik modülündeki değişim en fazla PP polimerinde olmuştur. En yüksek elastiklik modülü, 60mm/s enjeksiyon hızı ve 60bar enjeksiyon basıncı kullanılarak üretilen %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunesinde 1334MPa değeri ile elde edilmiştir. En düşük elastiklik modülü ise 100mm/s enjeksiyon hızı ve 100bar enjeksiyon basıncı kullanılarak üretilen %2 köpük ajanı ilaveli PP polimer köpük numunesinde elde edilmiştir. Bu parametrelerdeki elastiklik modülü 987MPa'dır. Enjeksiyon basıncına ve köpük ajanı miktarına bağılı olarak elastiklik modülündeki değerlerin değişmesi, polimer köpük yapısında oluşan kabuk tabakası kalınlıkları ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Kabir [346] yaptığı çalışmada köpükte oluşan tabakalar (kabuk ve çekirdek) arasında, çekirdek bölgesinin elastiklik modülünün artmasında ve kırılma mekanizmasının kontrolünde önemli rol oynadığını belirtmiştir. Polimer köpüğün yapısal olarak karşı koyması, köpük yoğunluğuna, hücre boyutu, şekli, tipi (açık veya kapalı) gibi hücre morfolojisine ve katı polimer özelliklerine bağılı olduğu belirtilmiştir. Goods ve arkadaşları [347] ise elastiklik modülünün köpük yoğunluğu ile ilişkili olduğunu ve azalan köpük yoğunluğu ile elastiklik modülünün azaldığını belirtmişlerdir. Enjeksiyon parametrelerine bağılı olarak azalan köpük yoğunluğu (Şekil 9.29) ile elastiklik modülünün azaldığı belirlenmiştir.



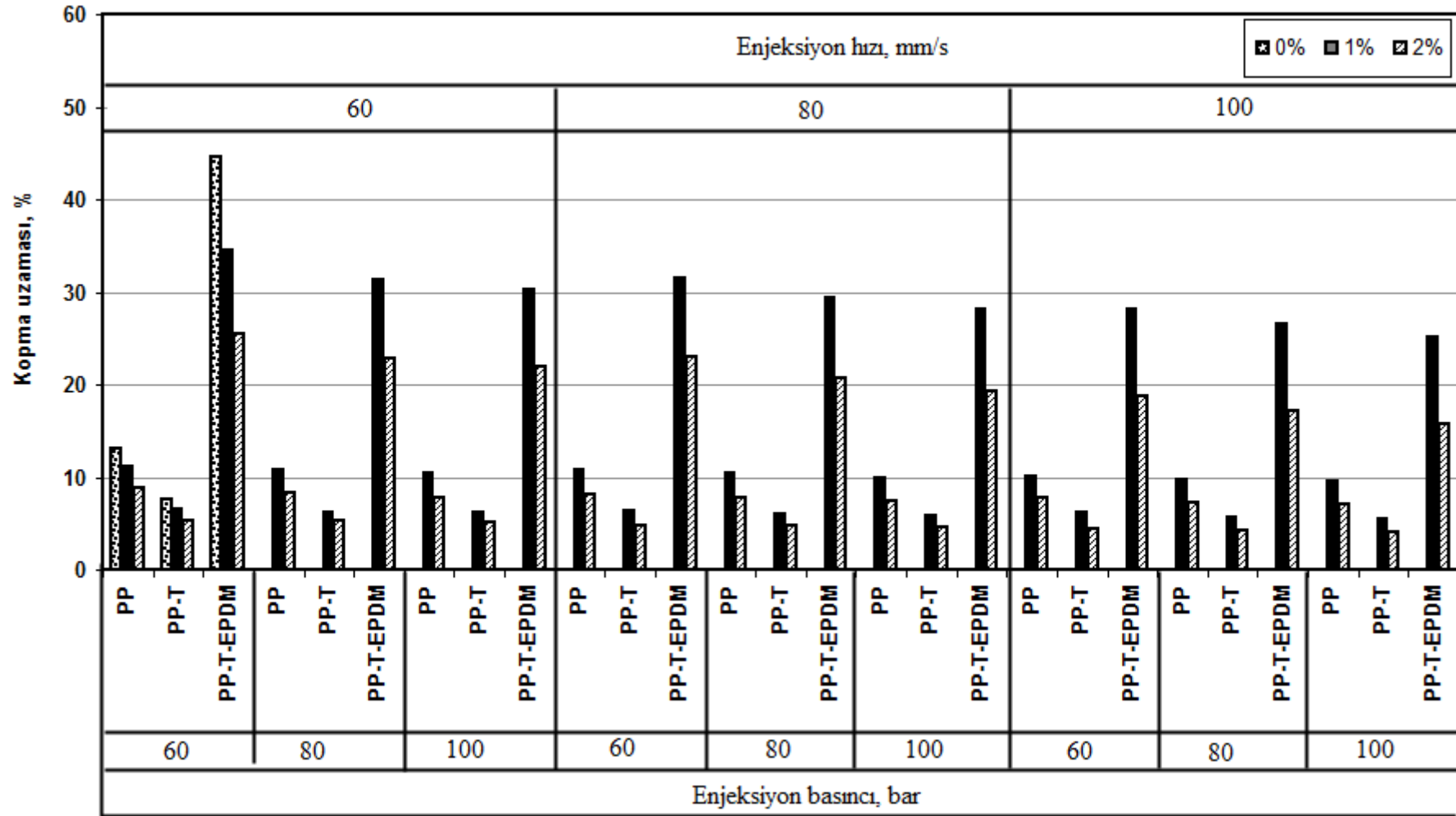
Şekil 9.32. Enjeksiyon basıncına bağlı olarak elastiklik modülü değişimi

Şekil 9.33'de, %1 ve %2 köpük ajanı miktarına bağlı olarak farklı enjeksiyon hızları ve basınçları altında üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinin çekme deneyleri sonucunda elde edilen % kopma uzaması değerleri verilmiştir. PP polimerine ilave edilen %20 oranındaki talk minerali, % kopma uzamasını azaltırken, EPDM ilavesi ise kopma uzaması değerini önemli oranda artırmıştır. PP polimerinin kopma uzaması %13.04 iken, PP-T polimerinde %42 oranında bir azalma meydana gelmiş ve kopma uzaması %7.54 olarak elde edilmiştir. PP polimerine talk mineralinin eklenmesi ile sünek özellik gösteren PP polimeri gevrek davranışa dönüşme eğilimine girmiştir. PP'nin % kopma uzamasının azalmasının sebebi, talk mineralinin PP polimerine göre daha rijit olmasıdır [218]. PP-T ikili kompozitine eklenen EPDM elastomeri ise % kopma uzamasını önemli oranda artırmıştır. Hornsby [331] yaptığı çalışmada, üç fazlı kompozitlerde % kopma uzamasının artmasını, rijit özellik göstermeyen kauçuk katkısına bağlamıştır. %20talk/EPDM ilaveli PP kompozitinin kopmadaki % uzama değeri, katkısız PP ile karşılaştırıldığında, kompozitin kopma uzaması yaklaşık olarak %71 oranında artmış ve %44.55 olarak elde edilmiştir. PP-T-EPDM polimerinin kopma uzamasındaki bu artış, EPDM partiküllerinin yüksek sünekliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimerlerinin köpüklendirilmesi %uzama değerlerini azaltmıştır. Bu azalma PP polimer köpük numunesinde %20.9 oranında meydana gelirken PP-T köpük numunesinde %19.7, PP-T-EPDM numunesinde ise %33.9 oranında elde edilmiştir. Benzer sonuçlar, Yuan [291], tarafından yapılan nano-kil katkılı PA6 nanokompozit ve köpüklerinde de elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması köpüklerin gevrek davranış göstermesine sebep olmuştur. PP polimer köpüğünde %9.52-11.17 arasında değişen kopma uzaması değerleri köpük ajanı ile birlikte ortalama %24.1 arasında azalarak %7.33-8.81 arasında elde edilmiştir.

PP polimerine eklenen %20 oranındaki talk minerali köpüksüz polimerlerin %uzama değerlerini azalttığı gibi köpüklendirilen polimerlerin %uzama değerlerini de azaltmıştır. %1 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numuneleri %5.48-6.51 arasında kopma uzaması gösterirken, %2 köpük ajanı numuneler %4.3-5.36 arasında kopma uzaması göstermiştir. Yapılan bir çalışmada, PP polimerine eklenen talk mineralinin

hücre duvarlarının gevrekleşmesine neden olduğu ve hücre duvarlarının deformasyonu yerine kırılmalarını daha kolay hale getirdiği belirtilmiştir [348]. PP-T-EPDM köpük numunelerinde ise köpük ajanı miktarına bağlı olarak % uzama değerleri %30.5 oranında azalmıştır. Ancak, köpüklendirilen PP-T-EPDM polimerinin kopma uzaması değerleri, hem köpüksüz PP ve PP-T polimerlerinden hem de köpüklendirilen PP ve PP-T numunelerinden daha yüksek elde edilmiştir. Kopma uzamasındaki artış, küçük kabarcıkların, keskin olmayan köşeli çatlakların yayılması için gerekli olan enerjinin artmasını sağlamıştır [291]. Hücreler keskin olmayan çatlak tipleri ile çatlak durdurucu gibi davranabilmektedir. Böylelikle parça tokluğu önemli oranda artmaktadır [169, 273]. Enjeksiyon basıncına ve enjeksiyon hızına bağlı olarak kopma uzamasındaki değerler incelendiğinde, enjeksiyon basıncının artması ile %uzama değerleri azalmıştır. Bu azalma kullanılan polimer türüne ve köpük ajanı miktarına bağlı olarak farklılık göstermiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunesinde enjeksiyon basıncı, %uzama değerlerini %6.9, PP-T köpük numunesinde %7.86 ve PP-T-EPDM numunesinde %11.2 oranlarında azaltmıştır. Enjeksiyon basıncı, %2 köpük ajanı ilaveli numunelerde ise %uzama değerlerini %9.2, %6.0 ve %15.4 oranlarında azaltmıştır. En yüksek % uzama değeri 60bar enjeksiyon basıncında elde edilirken en düşük %uzama değeri 100bar enjeksiyon basıncında elde edilmiştir.



Şekil 9.33. Enjeksiyon basıncına bağlı olarak % kopma uzaması değişimi

Şekil 9.34'de PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer ve köpüklerine ait charpy darbe deneyi sonucunda elde edilen değerler verilmiştir. Köpüklendirilmemiş polimer grubu içerisinde en yüksek darbe dayanımı 146.5kJ/m^2 değeri ile PP-T-EPDM polimerinde olarak elde edilirken, en düşük darbe dayanımı %20talk katkılı PP kompozitinde 12.36kJ/m^2 olarak elde edilmiştir. PP polimerine ilave edilen EPDM elastomeri darbe dayanımını PP polimerine göre yaklaşık olarak %89 oranında, PP-T polimerine göre ise %91 oranında artırmıştır. PP polimerine eklenen %20 talk katkılı kompozit malzemenin darbe mukavemeti, katkısız PP polimerinin darbe dayanımını ile karşılaştırıldığında ise yaklaşık olarak %20 oranında azalmıştır. Darbe dayanımındaki bu azalma, talk mineralinin, polimerin makromoleküler zincirlerinin hareketini kısıtlaması, polimer deformasyonun sınırlanması ve dolayısıyla malzemenin daha gevrek hale gelmesinden kaynaklanmaktadır. Her bir partikül ve bu partiküllerin bir araya toplanması, gerilim alanları oluşturmakta ve mikroçatlak başlatıcı gibi davranmaktadır. Darbe nedeniyle çatlak oluştuğunda, çatlak zayıf arayüzey bölgelerine doğru yayılmaktadır. Bu yüzden katkı oranının artması ile darbe dayanımı azalmaktadır [216]. EPDM gibi darbe modifiyerleri ise katkılı PP kompozitin morfolojisini üç farklı yolla etkilemektedir: a) PP matris içerisinde elastomer fazı üçüncü faz olarak bulunur, b) elastomer kısmen veya tamamen katkıyı sarabilir, c) a ve b'nin karışımı olabilir. Elastomerin partikül şeklindeki katkıyı sararak, partikül-polimer arayüzeyinde gerilim konsantrasyonunu azaltması darbe dayanımının artmasına sebep olmaktadır [225].

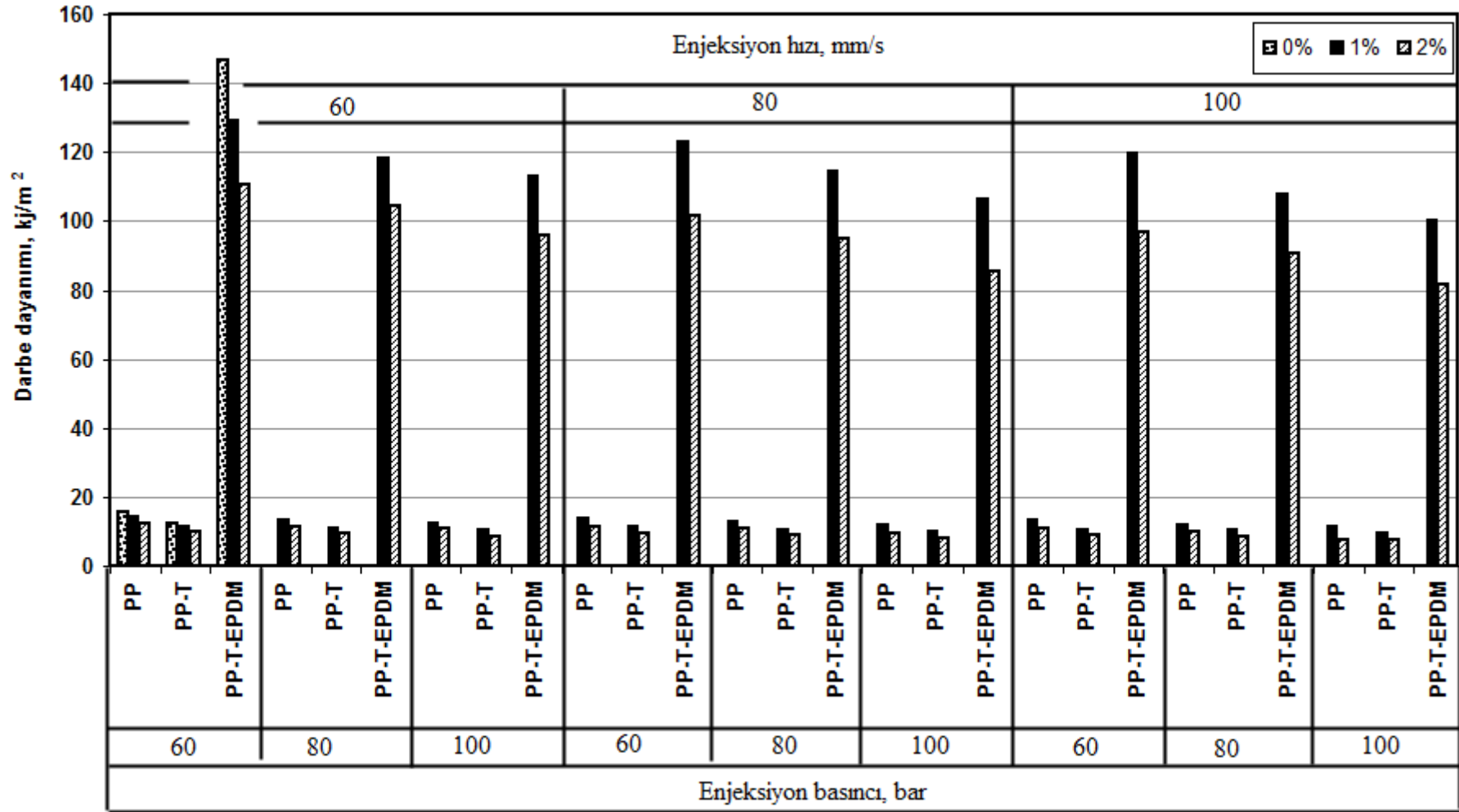
Polimerlerin farklı oranlarda köpük ajanı kullanılarak köpüklendirilmesi ise darbe dayanımında azalmaya sebep olmuştur. Tejada [34], YYPE ve PP karışımını, ekstrüzyon yöntemi ile azodikarbonamit kimyasal köpük ajanı kullanarak üretmiştir. Kimyasal köpük ajanı ağırlıkça %0.5 ve ZnO (köpük ajanını aktivite etmek ve bozunma sıcaklığını düşürmek amacıyla) %0,1 oranlarında kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda, YYPE ve PP polimerleri arasındaki arayüzeyin, çatlak başlatıcı gibi davrandığı ve köpüksüz numunelerin kırılması için gerekli olan enerjinin azalmasına sebep olduğunu belirtmiştir. Köpüklü numunelerde ise kırılma enerjisi köpüksüz numunelerden daha düşük elde edilmiştir. Köpüklü numunelerde, çatlak başlangıcının, polimer-polimer veya polimer-hücre arayüzeylerinde oluşabileceği belirtilmiştir. Köpüklü numuneleri kırmak için daha düşük enerji gerektiğini ise iki

şekilde açıklamıştır. Birincisi, numune kalınlığına göre ortalama hücre boyutunun önemsiz olmasıdır. İkincisi ise büyük hücre boyutu dağılımı ve açık hücrelerin bulunmasının köpükte düzensiz bir morfoloji oluşturduğunu ve bu düzensiz yapının gerilim yığılmaları oluşturduğunu belirtmiştir [18]. Çalışma sonucunda, köpüklenen numuneleri kırmak için gerekli olan enerjinin, hücre boyutu ve hücre yoğunluğu ile orantılı olduğunu belirlemiştir.

Köpük ajanı miktarının artması ile darbe dayanımı PP polimer köpük numunesinde %17.8 oranında azalmıştır. 11.4-14.2 kJ/m² arasında değişen darbe dayanımı, köpük ajanı ile birlikte 7.6-12.2 kJ/m² arasında elde edilmiştir. %20talk katkılı PP köpük numunesinde ise 9.46-11.47 kJ/m² olan darbe dayanımı %15.3 oranında azalarak 7.55-9.91 kJ/m² arasında elde edilmiştir. EPDM elastomerinin eklenmesi ile artan darbe dayanımı, köpüklendirme işlemi sonrasında azalmıştır. Köpük ajanı miktarının artması PP-T-EPDM numunesinin darbe dayanımını %16.4 oranında azaltmıştır. Andreas [272] çentiksiz charpy darbe tokluğu değerinin köpüksüz malzeme ile karşılaştırıldığında, yaklaşık %10-30 arasında azaldığını belirtmiştir. Kabuk tabakası kalınlığı ve tokluk özellikleri arasında ilişki olduğu ve daha kalın kabuk tabakası ile tokluk kaybının azaldığı belirlenmiştir. Köpüksüz numunelerin, kırılmadan önce yüksek oranda deformasyonunu korurken, köpük morfolojisinin gerilim yığılması gibi davrandığı ve köpüğün kırılma dayanımını artırdığını belirtmişlerdir. Yapılan bu çalışmada da köpük ajanı miktarına bağlı olarak elde edilen kabuk tabakası kalınlığının darbe dayanımının belirlenmesinde etkili bir faktör olduğu düşünülmektedir. Wong [176] kabuk tabakası kalınlığının artması ile TPO köpüklerin darbe direncinin arttığını belirlemiştir. Kabuk tabakası kalınlığı 90µm'den 450µm'ye çıkmasıyla köpüğün darbe direnci yaklaşık olarak üç kat artmıştır. Kabuk tabakasının yüzeyine darbe geldiğinde, bu katı kabuk tabakası, ilk bölgede enerji sönmüleyici gibi davranmaktadır. Numunenin merkezinde köpüklenen yapı, darbe enerjisini sönmüleyen ikinci bölgedir. Daha kalın kabuk tabakası daha fazla enerjiyi absorbe etmekte ve kırılmayı zorlaştırmaktadır. Bu yüzden, köpüğün artan kabuk tabakası kalınlığı ile darbe özellikleri artmaktadır [40, 45, 176].

Enjeksiyon parametrelerinin darbe dayanımı üzerine etkisi incelendiğinde, artan enjeksiyon basıncı darbe dayanımını azaltmıştır. Bu azalma PP polimer köpük

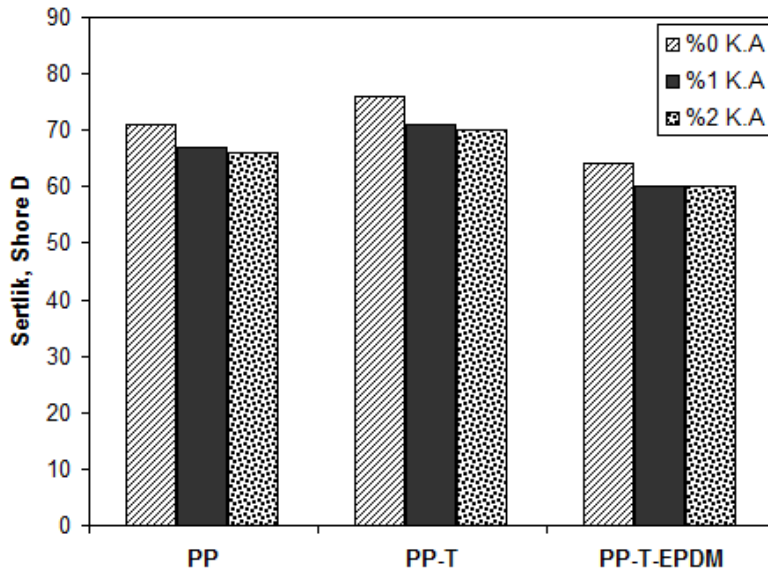
numunesinde %13.3 oranında gerçekleşmiştir. PP-T köpük numunesinde ise darbe dayanımındaki azalma %11.2 iken talk/EPDM katkılı PP köpük numunesinde %14.0 oranında elde edilmiştir. Farklı enjeksiyon hızları ve basınçları kullanılarak üretilen polimer köpük numuneleri arasında en yüksek darbe dayanımı enjeksiyon basıncının en düşük olduğu 60 bar'da, %1 köpük ajanı ile PP-T-EPDM köpük numunesinde elde edilmiştir. En düşük darbe dayanımı ise 100bar enjeksiyon basıncında 7.55kJ/m^2 değeri ile %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir. Kullanılan enjeksiyon basıncına ve enjeksiyon hızına bağlı olarak darbe dayanımlarının farklı oranlarda elde edilmesi, Şekil 8.24 ve 8.25'de de gösterilen kabuk tabakasındaki değişime bağlı olabilir. PP-T-EPDM köpük numunelerin darbe dayanımlarının PP polimer köpük numunelere göre yüksek olması EPDM elastomerinin özelliğinden kaynaklandığı gibi köpüğün hücre morfolojisinden de kaynaklanabilir. Çatlak yayılımı için gerekli olan enerji miktarını artıran ve keskin olmayan çatlak tipi ile çatlak yayılımını engelleyen tamamen büyümüş haldeki küçük hücrelerin bulunması darbe dayanımını artırabilir. Ayrıca köpük yapısında mevcut olan hücre iskeleti ve hücre duvarları, deformasyon süresince gelen enerjiyi absorbe eder ve darbe dayanımını artırır [349]. Yuan [291], yaptığı çalışmada küçük ve yoğun mikrohücrelerin oluşması ile yüksek darbe dayanımı elde edildiğini ve aynı zamanda köpüksüz polimer ile karşılaştırıldığında çekme dayanımındaki azalma oranının azaldığını belirtmişlerdir. Mikrohücreli köpüklerin hücre boyutu küçük olduğunda, polimer içerisinde mevcut olan kritik çatlak boyutu hücre boyutundan büyük olabilir. Griffith'in çatlak hipotezine [350] göre kabarcıkların boyutu azaldığında, kabarcık çevresindeki gerilim konsantrasyonu da azalır. Bu yüzden, köpük içindeki hücre boyutu çok küçük olduğunda, köpüklenen malzemelerin dayanımı azalmayacaktır. Ancak, Doroudiani ve Kortschot [351] ise PS köpüklerde hücre morfolojisinin darbe direncine etkisini inceledikleri çalışmada, hücre boyutunun, köpüğün darbe dayanımını etkilemediğini, köpüğün darbe dayanımı üzerine relatif yoğunluğunun daha fazla etki ettiğini belirtmişlerdir.



Şekil 9.34. Enjeksiyon basıncına bağlı olarak darbe dayanımı değişimi

8.7.3. Shore D sertlik sonuçları

Enjeksiyonla kalıplanmış PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer ve köpüklerin sertlik testleri ISO 868 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümlerinde çekme numuneleri kullanılmış ve Shore D ve Shore A sertlik yöntemi uygulanmıştır. Tablo 9.9 ve Şekil 9.35'de köpüklenmemiş PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimerleri ile %1 ve %2 köpük ajanı ilaveli köpük numunelere ait Shore D ve Shore A sertlik değerleri verilmiştir.



Şekil 9.35. Köpük ajanı miktarına bağlı olarak polimer ve köpüklerin sertlik değerlerindeki değişim

Tablo 9.9. PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimerleri ile %1-2 köpük ajanı ilaveli köpük numunelere ait Shore D ve Shore A sertlik değerleri

Malzeme	Shore D Sertliği	Shore A Sertliği
PP	71±4	93±3
PP-T	76±4	94±3
PP-T-EPDM	64±5	96±2
PP-1	68±3	95±3
PP-2	67±3	94±2
PP-T-1	73±4	95±3
PP-T-2	72±4	95±2
PP-T-EPDM-1	62±3	95±3
PP-T-EPDM-2	62±3	95±3

Köpüklendirilmemiş PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimerleri için elde edilen sertlik değerleri sırasıyla 71, 76 ve 64 Shore D'dir. PP Polimerine ilave edilen %20 oranındaki talk minerali sertliği %6.5 oranında artırmıştır. Polimer kompozitlerin sertlik değerleri, matris içerisine ilave edilen katkıların dağılımı ile yakından ilişkilidir. PP polimerine ilave edilen talk minerali matrisin esnekliğini azaltarak yapıyı daha rijit hale getirmiştir. Talk mineralinin matris içerisindeki homojen dağılımı ve matris-katkı arasındaki kuvvetli arayüzey bağının oluşması sertliğin artmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Sertlikteki artış, Suresha ve arkadaşları tarafından [196] ise şu şekilde açıklanmıştır. Sıkıştırma kuvveti altında termoplastik faz (PP fazı) ve katı katkı fazı birlikte baskı yerler ve iki faz birbirlerine temas ederek gelen kuvvete karşı koyarlar. Böylelikle, arayüzey bağı zayıf olsa dahi, arayüzey, yükü daha verimli şekilde transfer eder. Bu sonuçla katkılı kompozitlerin sertlik değeri artar. Gafur [211] tarafından yapılan çalışmada da PP içerisine farklı oranlarda ilave edilen talk mineralinin sertlik değerini 108MPa'dan 160MPa'a çıkardığı belirlenmiştir. PP-T polimerine ilave edilen EPDM elastomeri ise sertliği, PP polimerine göre %9.57 oranında, PP-T polimerine göre ise %15.5 oranında azaltmıştır. Bu azalmasının sebebi ise talk minerallerinin EPDM elastomeri tarafından sarılarak, talk mineralinin etkinliğini azaltması olabilir. Bilindiği gibi EPDM elastomeri talk mineraline göre oldukça sünek bir yapıya sahiptir.

PP polimeri, PP-T ve PP-T-EPDM polimer kompozitlerin köpüklendirilmesi sertlik değerlerini azaltmıştır. PP polimerinin köpüklendirilmesi ile 71 Shore D olan sertlik değeri, %1 köpük ajanı ilave edildiğinde ortalama 68 Shore D, %2 köpük ajanı ilave edildiğinde 67 Shore D olarak elde edilmiştir. PP polimerine ilave edilen köpük ajanı, PP polimerinin sertlik değerini önemli oranda etkilememiştir.

Talk ve EPDM katkılı polimer köpük numuneleri incelendiğinde, PP-T köpük numuneleri için ortalama 73 Shore D ve PP-T-EPDM köpük numuneleri için ise 62 Shore D sertlik değerleri elde edilmiştir. PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük kompozitlerinde köpük ajanı miktarının artması, köpük numunelerin sertlik değerlerini çok fazla etkilememiştir. Enjeksiyon kalıplama parametrelerinin polimer köpüklerin sertlik değerlerini de etkilemediği belirlenmiştir. PP köpük numunelerinde sertlik değerleri 66-69 Shore D, talk katkılı PP köpük numunelerinde

70-75 Shore D ve talk/EPDM katkılı PP köpüklerde ise 60-63 Shore D arasında değişmiştir. Talk katkılı köpüklerin sertlik değerleri katkısız PP köpüğe göre ortalama %6.8 oranında artarken, talk/EPDM katkılı köpüklerin sertliğinde PP köpüklere göre %8.8, talk katkılı PP köpüklere göre ise %15.2 oranında azalma meydana gelmiştir. Köpüklendirilen numunelerde en yüksek sertlik değeri, %1 ve %2 köpük ajanı ilaveli %20talk katkılı PP köpüklerde elde edilirken en düşük sertlik değeri %20talk/EPDM katkılı PP köpüklerde elde edilmiştir. Genel olarak, enjeksiyon parametrelerine göre sertlik değerlerinin 2-5 Shore D arasında değiştiği belirlenmiştir.

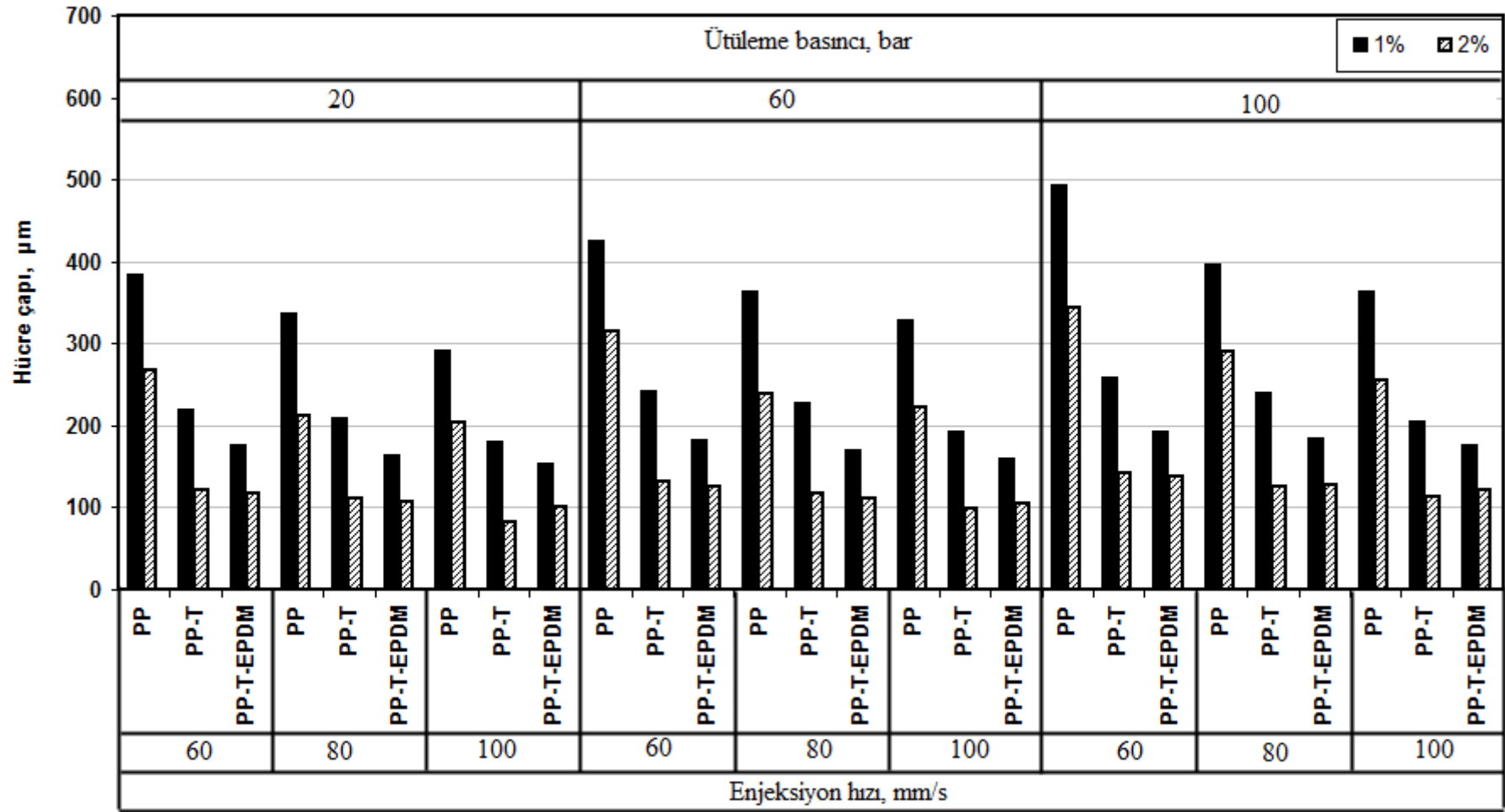
Köpüklendirilen polimerlerin köpüklendirilmemiş polimerlere göre daha düşük sertlik değerine sahip olması, polimer köpüğün kabuk tabakası ile ilgili olabilir. Köpüksüz polimere göre yapıda meydana gelen kabuk tabakaları ve bu tabakaların arasında yer alan ve daha yumuşak olan hücresel bölgenin bulunması sertliğin azalmasında etkili olmuştur.

Shore D yönteminde batıcı ucun sivri olması nedeniyle, polimer köpük yapısında oluşan kabuk tabakası yüzeyini geçip köpük yüzeyine temas ettiği düşünülerek numunelere Shore A yöntemi ile sertlik deneyi uygulanmıştır. Köpüklendirilmemiş ve köpüklendirilmiş polimer ve köpük numunelerine uygulanan Shore D sertlik sonuçları Tablo 8.9'da verilmiştir. PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer ve köpük numunelerinde Shore D sertlik değerleri arasında önemli bir fark gözlenmemiştir.

9.7.4. Enjeksiyon hızının hücre morfolojisine etkisi

Şekil 9.36'da, 60, 80 ve 100mm/s enjeksiyon hızları kullanılarak üretilen %1 ve %2 köpük ajanı ilaveli PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelere ait hücre çapları verilmiştir. Köpüklerin üretiminde kullanılan diğer parametreler ise, 100bar enjeksiyon basıncı, 160°C ergiyik sıcaklığı ve 10s soğuma zamanıdır. PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin enjeksiyon hızı ve ütüleme basınçlarındaki değişime bağlı olarak hücre çapları 83-493µm arasında elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının %1'den %2'ye artırılması ile hücre çapları PP polimer köpük numunesinde 291-493µm iken, %30.5 oranındaki azalma ile 204-344µm arasında elde edilmiştir.

Hücre çapında meydana gelen bu azalma PP-T polimer köpük numunesinde %46.9 olarak elde edilmiştir. 180-257µm olan hücre çapları 83-143µm arasında elde edilmiştir. PP polimerine eklenen talk/EPDM katkısı, köpükte oluşan hücre çaplarını 101µm'ye kadar azaltmıştır. Köpük ajanı miktarının artması ile hücre çaplarında %32.0 oranında bir azalma meydana gelmiştir. En düşük hücre çapı %20talk katkılı PP köpük numunesinde elde edilmiştir. Saucieu [233], yaptıkları çalışmada düşük CO₂ miktarında hücre boyutunun azaldığını, CO₂ içeriğinin artmasıyla hücre yoğunluğunun arttığını belirtmiştir. Ancak, %4 ve üzerindeki CO₂ içeriğinde hücre boyutunun köpük ajanı miktarından bağımsız olduğunu, bunun sebebinin ise fazla gazın çekirdeklenme için kullanılmadığını belirtmiştir. Bununla birlikte Han ve Yoo [281], %0.1 ve %0.5 köpük ajanı kullanarak ürettikleri PS köpüklerde de köpük ajanı miktarının azalması ile oluşan kabarcıkların sayısının arttığını ve kabarcık boyutunun azaldığını belirtmişlerdir. %0.5 köpük ajanı miktarında kabarcık birleşmelerinin meydana geldiğini ve köpük ajanı miktarının fazla kullanılmasının kalıplanmış köpük ürünlerinde hücre morfolojisinin kontrolünü zorlaştırdığını belirtmişlerdir. PP polimerine göre PP-T polimerinde elde edilen hücre çapları %41.4 oranında azalmıştır. Bu azalmanın sebebi, talk mineralinin PP polimerinde çekirdekleyici ajan gibi davranıp çok sayıda çekirdeklenme alanları oluşturması ve buna bağlı olarak çok sayıda hücrenin şekillenmesinden kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışmalarda, kauçuk partiküllerinin de hücre çekirdeklenmesinde etkin rol oynadığı belirlenmiştir. Elastomerik partiküller çekirdekleyici ajan olarak çekirdeklenme mekanizmasının kontrolünü kolaylaştırdığı belirtilmiştir. Hacimsel olarak %0.1-18 arasında değişen oranlarda akrilik veya di-olefenik elastomer lateks'lerin farklı polimer türlerine (PE, SAN, PC, PEI gibi) ilave edildiği çalışmalar mevcuttur [156]. Xin ve arkadaşları [234], PP polimeri içerisine ilave ettikleri atık kauçuk lastiklerin köpüklenme davranışını inceledikleri çalışmada, aynı kalıplama şartları altında, PP/atık kauçuk lastik karışımı mikrohüresel numunenin, katkısız mikrohüresel PP numuneye göre, daha küçük hücre boyutuna ve daha yüksek hücre yoğunluğuna sahip olduğunu belirlemişlerdir. Atık kauçuk lastik tozu, sistemde çekirdekleyici ajan gibi davranmış ve heterojen hücre çekirdeklenmesinin oluşumuna yardımcı olmuştur. Sonuçta, daha yüksek hücre yoğunluğu elde edilmiştir. Ayrıca, PP/atık kauçuk lastik karışımının viskozitesinin artması, hücre büyümesini engelleyerek daha küçük hücre boyutuna sebep olmuştur.

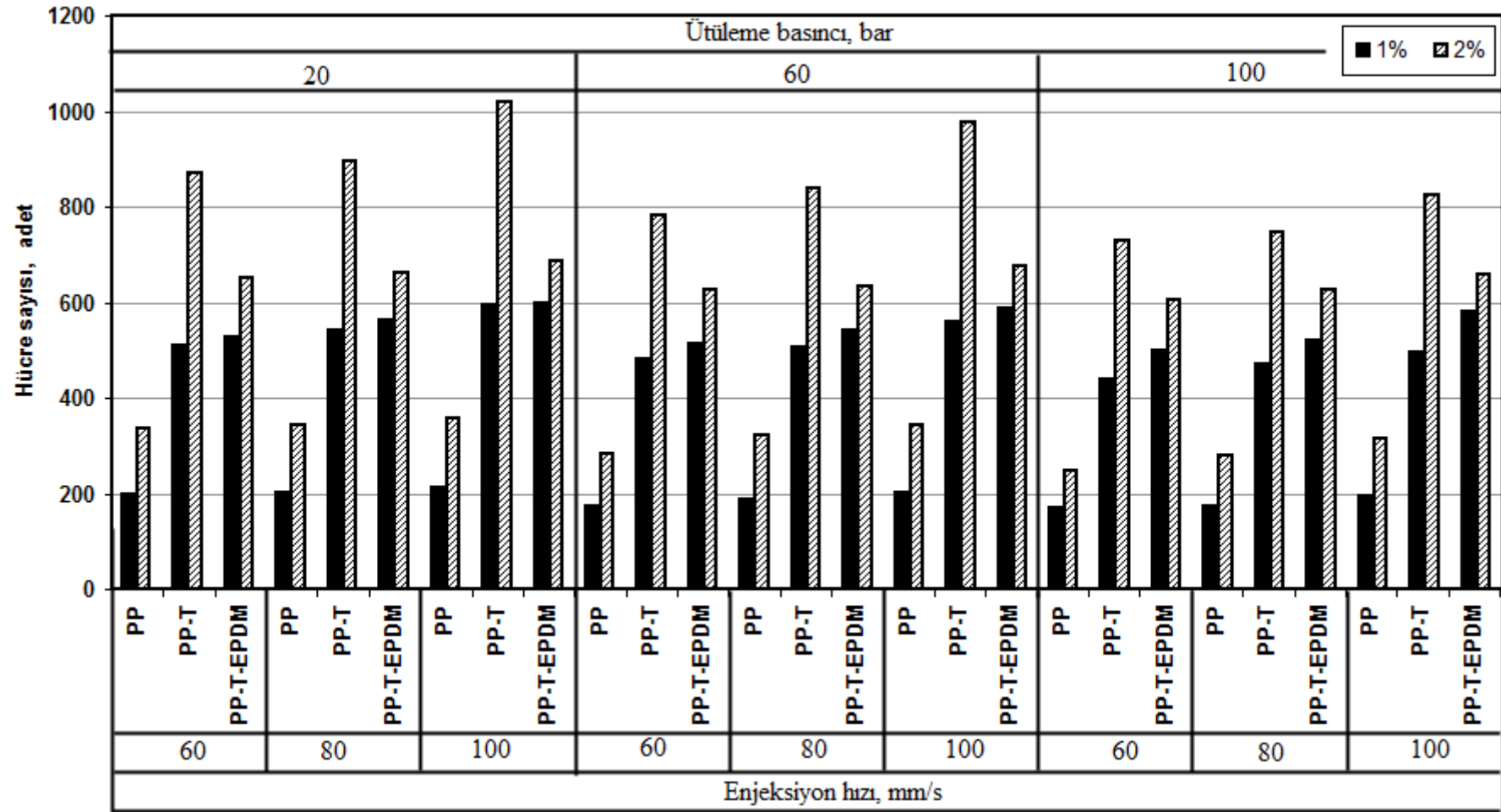


Şekil 9.36. Enjeksiyon hızına bağlı olarak hücre çapındaki değişim

Farklı enjeksiyon hızları ve ütleme basınçları kullanılarak üretilen köpük numunelerin hücre çaplarına, enjeksiyon parametreleri farklı oranlarda etki etmiştir. Enjeksiyon hızı hücre çapını azaltırken ütleme basıncı hücre çapını artırmıştır. Enjeksiyon hızının 60bar'dan 100bar'a çıkarılmasıyla PP polimer köpük numunesinin hücre çapı %24.4, PP-T köpük numunesinin hücre çapı %19.6 ve PP-T-EPDM numunesinin %11.1 oranında azalmıştır. %1 köpük ajanı ilaveli PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerin 60bar sabit ütleme basıncında, enjeksiyon hızının hücre çapına etkisi incelendiğinde, hücre çaplarının %23.0, %20.4 ve %12.6 oranlarında azaldığı belirlenmiştir. En küçük hücre çapı %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinde, 100mm/s enjeksiyon hızı ve 20bar ütleme basıncı kullanıldığında elde edilmiştir. En büyük hücre çapı ise PP polimer köpük numunesinde düşük enjeksiyon hızı ve yüksek ütleme basıncı kullanıldığında elde edilmiştir. Benzer çalışmalarda da üniform hücre dağılımı ile küçük hücreler elde etmek için enjeksiyon hızının artırılması gerektiği belirtilmiştir. Daha hızlı enjeksiyon hızı, polimer-gaz çözeltisinin süperdoymasına sebep olan hızlı basınç azalımı ile ilgili olduğu ve bu durumun daha fazla çekirdeklenme alanlarının oluşmasına sebep olduğu belirtilmiştir [165]. Basınç azalımı ve enjeksiyon hızı arasındaki ilişki farklı çalışmalarda da belirtilmiştir. Artan enjeksiyon hızı ile kalıp boşluğunda (özellikle yolluk sistemi içerisinde) daha dik basınç eğimi elde edilmiş ve çekirdeklenme oranı artmıştır [89]. Shimbo ve arkadaşları [289], CO₂ fiziksel köpük ajanı kullanılarak enjeksiyon kalıplama yöntemi ile PS polimerinin köpüklendirme işleminde de benzer sonuçlar elde etmişlerdir. 50mm/s enjeksiyon hızında, hücre boyutu ve hücre dağılımı homojen elde edilememiştir. Enjeksiyon hızının 200mm/s'ye artırılmasıyla hücre yapısı, hücre boyutu ve dağılımı açısından daha düzenli hale gelmiştir. Enjeksiyon hızının artması ile sıcak haldeki ergimiş polimerin yüksek hızda kalıba dolduğu, bu nedenle, ilk enjeksiyon ve son enjeksiyon arasında ergimiş polimerde soğuma farkı oluşmadığı ve sistemdeki basıncın homojen olarak serbest kaldığı belirtilmiştir. Enjeksiyon hızının düşük seçilmesi ile ilk enjekte edilen polimerin köpüklenme ihtimalinin olabileceği yani premature adı verilen köpük yapısının oluşabileceği belirtilmiştir. Erken üretilen hücreler (premature hücreler) enjeksiyon süresince kayma gerilimine maruz kalacaktır ve sonuçta hücreler uzayacaktır. Bu durum köpük yapısının bozulmasına sebep olmaktadır. Enjeksiyon kalıplama veya ekstrüzyon

yöntemlerinde kayma gerilmeleri nedeniyle kayma yönünde deformasyon meydana geldiği için hücreler küresel olarak oluşmayacaktır [43, 291].

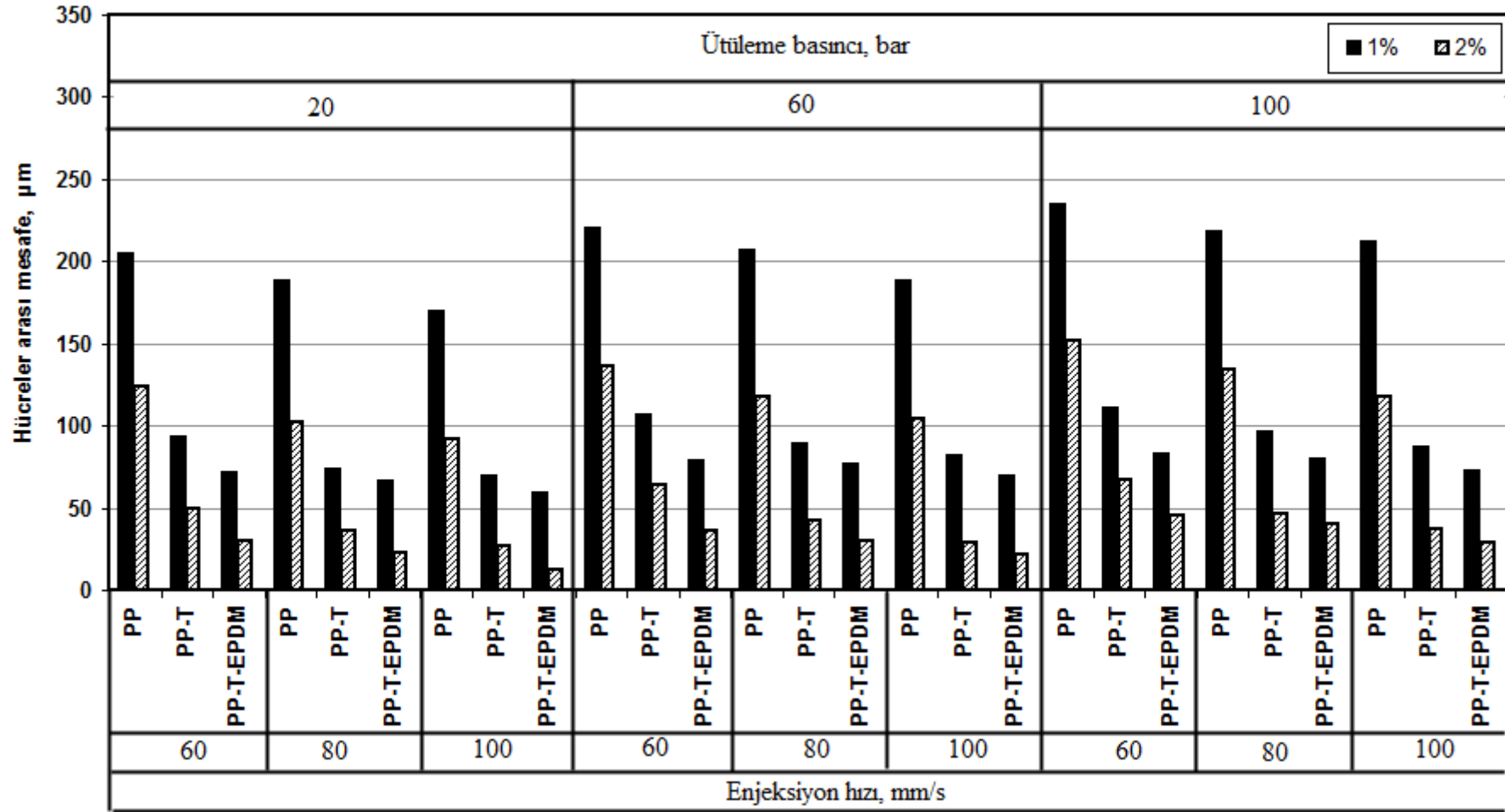
Şekil 9.37'de, PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinin enjeksiyon hızı ve ütüleme basıncına bağlı olarak birim alanda elde edilen hücre sayıları verilmiştir. Köpük numunelerin üretiminde kullanılan diğer parametreler ise 160°C ergiyik sıcaklığı, 100 bar enjeksiyon basıncı ve 10s soğuma zamanıdır. PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde, farklı oranlarda kullanılan köpük ajanı miktarı hücre sayılarının oluşumunda etkili olmuştur. %1 köpük ajanı ilaveli polimer köpük numunelerde genel olarak birim alanda 170-599 adet hücre elde edilirken, köpük ajanı miktarının artırılması ile 247-1020 adet hücre elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması PP numunesinde hücre sayısını %38.9 oranında artırırken PP-T köpük numunesinde %40.0 oranında artırmıştır. PP-T-EPDM numunesinde ise hücre sayısındaki değişim %15.5 olarak belirlenmiştir. PP polimerine ilave edilen %20 oranındaki talk minerali ve talk/EPDM katkısı, hücre sayısının artmasında, köpük ajanının etkisinden daha etkili olduğu belirlenmiştir. %20talk minerali ilaveli PP-T köpük numunesinin hücre sayısı, PP köpük numunesine göre %62.5 oranında artmıştır. Bu oran %20talk/EPDM katkı kullanıldığında daha da artmış ve %65.1 olarak elde edilmiştir. PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde farklı hücre sayılarının elde edilmesi kristallik ile ilgili olabilir. Kristal bölgeler, faz arayüzeyinde çekirdeklenme enerji bariyerinin azalması nedeniyle hücre çekirdeklenmesini artırmak için heterojen çekirdeklenme alanları gibi görev yapmıştır. Bu durum hücre sayısının kristallik ile ilişkili olduğunu göstermektedir [174]. Enjeksiyon hızının artması ile hücre sayılarının arttığı gözlenmiştir. En fazla hücre sayısı, enjeksiyon hızının en yüksek olduğu 100mm/s enjeksiyon parametresi kullanılarak üretilen PP-T numunesinde elde edilmiştir. Birim alanda oluşan hücre sayısı 1020 adettir. Aynı şartlar altında PP köpük numunesinde 356 adet, PP-T-EPDM köpük numunesinde ise 685 adet hücre oluşmuştur. Enjeksiyon hızının artması PP köpük numunesinde hücre sayısını %11.0, PP-T numunesinde %13.1 ve PP-T-EPDM numunesinde %12.9 oranında artırmıştır.



Şekil 9.37. Enjeksiyon hızına bağlı olarak hücre sayısındaki değişim

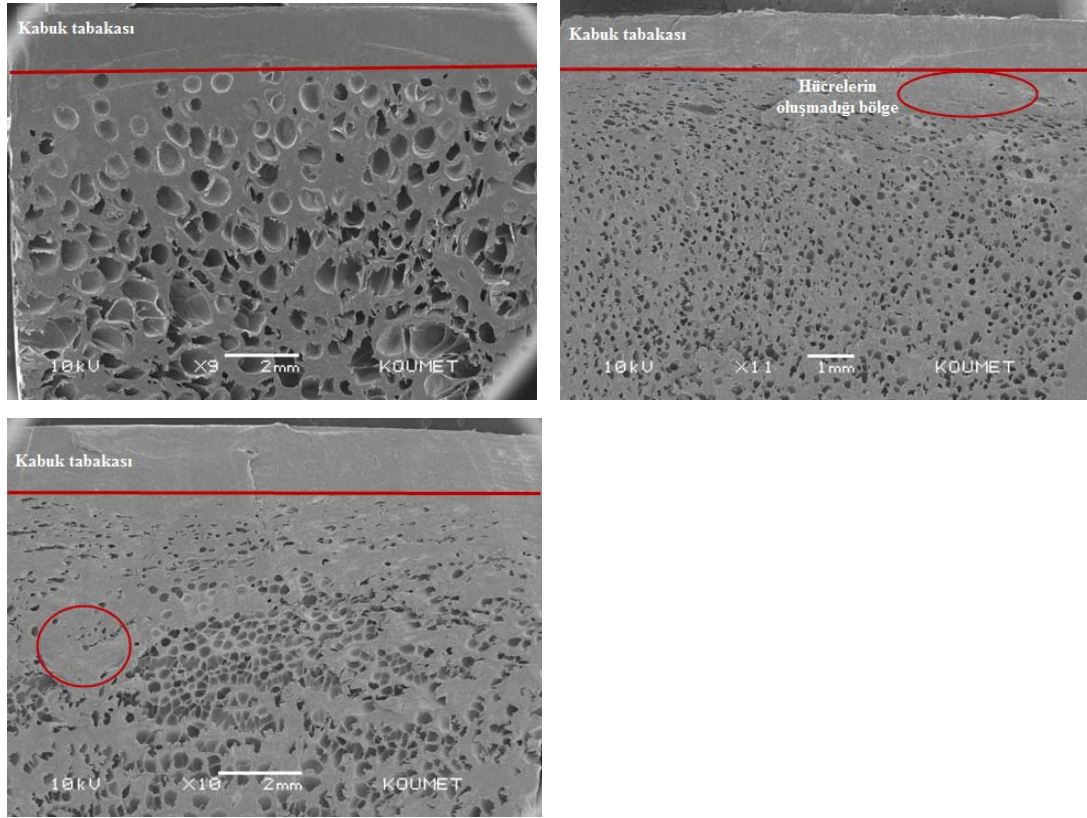
Şekil 9.38'de enjeksiyon hızı, ütüleme basıncı ve köpük ajanı miktarına bağlı olarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde iki hücre arasındaki mesafenin ölçülmesi ile elde edilen hücreler arası mesafe sonuçları verilmiştir. Hücreler arası mesafenin hem köpük ajanı miktarından hem de kullanılan polimer türünden etkilendiği gözlenmiştir. Polimer türüne bağlı olarak hücreler arası mesafenin 12 ile 234µm arasında değiştiği belirlenmiştir. PP köpük numunelerde 169-234µm arasında olan hücreler arası mesafe değerleri, köpük ajanı miktarının %1'den %2'ye çıkarılması ile 92-152µm arasında elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarındaki değişim iki hücre arasındaki mesafeyi %41.5 oranında azaltmıştır. Benzer etki PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde de gözlenmiştir. PP-T numunesinde hücreler arası mesafe %51.6 oranında azalırken, PP-T-EPDM numunesinde %60.1 oranında azalmıştır. PP-T köpük numunesinde en küçük hücreler arası mesafe 27.1µm elde edilirken PP-T-EPDM numunesinde 12.5µm elde edilmiştir. PP polimerine eklenen talk minerali hücre çapı ve hücre sayısında olduğu gibi hücreler arası mesafenin şekillenmesinde de önemli rol oynamıştır. Talk mineralinin eklenmesi, iki hücre arasındaki mesafeyi ortalama %56.3 oranında azaltmıştır. Talk/EPDM katkılı numunelerde ise bu azalma miktarı artmış ve %64.4 olarak elde edilmiştir.

Enjeksiyon parametrelerinin hücre morfolojisine etkisini incelemek için farklı enjeksiyon hızları kullanılarak üretilen polimer köpük numunelerinde, enjeksiyon hızının artması ile hücreler arası mesafe azalmıştır. Bu azalma %1 köpük ajanı miktarında, PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numuneleri için sırasıyla %13.7, %23.5 ve %13.4 oranlarında elde edilmiştir. %2 oranında köpük ajanı ilave edildiğinde ise enjeksiyon hızına bağlı olarak hücreler arası mesafe %23.9, %48.1 ve %44.7 oranlarında azalmıştır. Hücreler arası mesafenin en küçük olduğu değer, 100mm/s enjeksiyon hızında PP-T-EPDM numunesinde elde edilirken, 60mm/s enjeksiyon hızı kullanılarak üretilen PP polimer köpük numunesinde yüksek hücreler arası mesafe elde edilmiştir.



Şekil 9.38. Enjeksiyon hızına bağlı olarak hücreler arası mesafenin değişimi

Şekil 9.39a-c'de enjeksiyon hızının PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinin hücre morfolojisine etkisini gösteren SEM resimleri verilmiştir. Köpük üretiminde 100bar enjeksiyon basıncı, 100mm/s enjeksiyon hızı, 20bar ütüleme basıncı ve 160°C ergiyik sıcaklığı kullanılmıştır. Karşılaştırma amacı ile Şekil 9.26'da verilen SEM resimlerden farklı olarak sadece enjeksiyon hızı 60mm/s'den 100mm/s'ye çıkarılmıştır. Diğer köpük üretim parametreleri sabit tutulmuştur. Şekil 8.38a'da verilen PP polimer köpük numunesine ait SEM resminden oluşan hücrelerin kapalı yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 9.26'daki SEM resmi ile karşılaştırıldığında, artan enjeksiyon hızı ile oluşan hücre sayısının arttığı ve hücre çaplarının azaldığı belirlenmiştir. Ancak, kabuk tabakasına yakın bölgelerde, yani soğuk kalıba temas eden bölgelerde hücrelerin küresel şekilde olduğu, iç bölgelerde ise küresel şeklin bozularak düzensiz hücre şekillerinin olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebinin soğuk kalıp duvarına yakın olan hücrelerin deformasyon göstermeden katılaşması olduğu düşünülmektedir. İç bölgelerdeki düzensiz hücre morfolojisinin ise artan hücre sayısına bağlı olduğu düşünülmektedir. PP polimerine ilave edilen talk minerali ise köpük morfolojisinin değişmesinde etkili olmuştur. Oluşan hücrelerin çapları azalmış, sayısı ise artmıştır. Elde edilen hücreler kapalı hücre tipindedir ve bu hücrelerin yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı belirlenmiştir. Bazı bölgelerde ise hücrelerin oluşmadığı gözlenmiştir. Bunun sebebi ise polimer köpük yapısında oluşan çok sayıda hücrenin sistemdeki mevcut gazı hızlı bir şekilde tüketmesi ve dolayısıyla yeni çekirdek oluşumu için sistemde yeteri kadar gazın bulunmamasıdır. Şekil 9.39b'deki PP-T polimer kompozit köpük numunesi incelendiğinde hücre çaplarının azaldığı ve hücresel bölgenin daha düzenli hale geldiği belirlenmiştir. Şekil 9.39c'de verilen PP-T-EPDM köpük numunesinde de enjeksiyon hızının artması ile hücre morfolojisinin daha düzenli hale geldiği görülmektedir. Düşük enjeksiyon hızı ile karşılaştırıldığında köpüklenmemiş bölgenin azaldığı, hücre sayısının ise arttığı belirlenmiştir. Birim alanda oluşan hücrelerin çapları azalmış ve hücre dağılımı daha homojen hale gelmiştir.

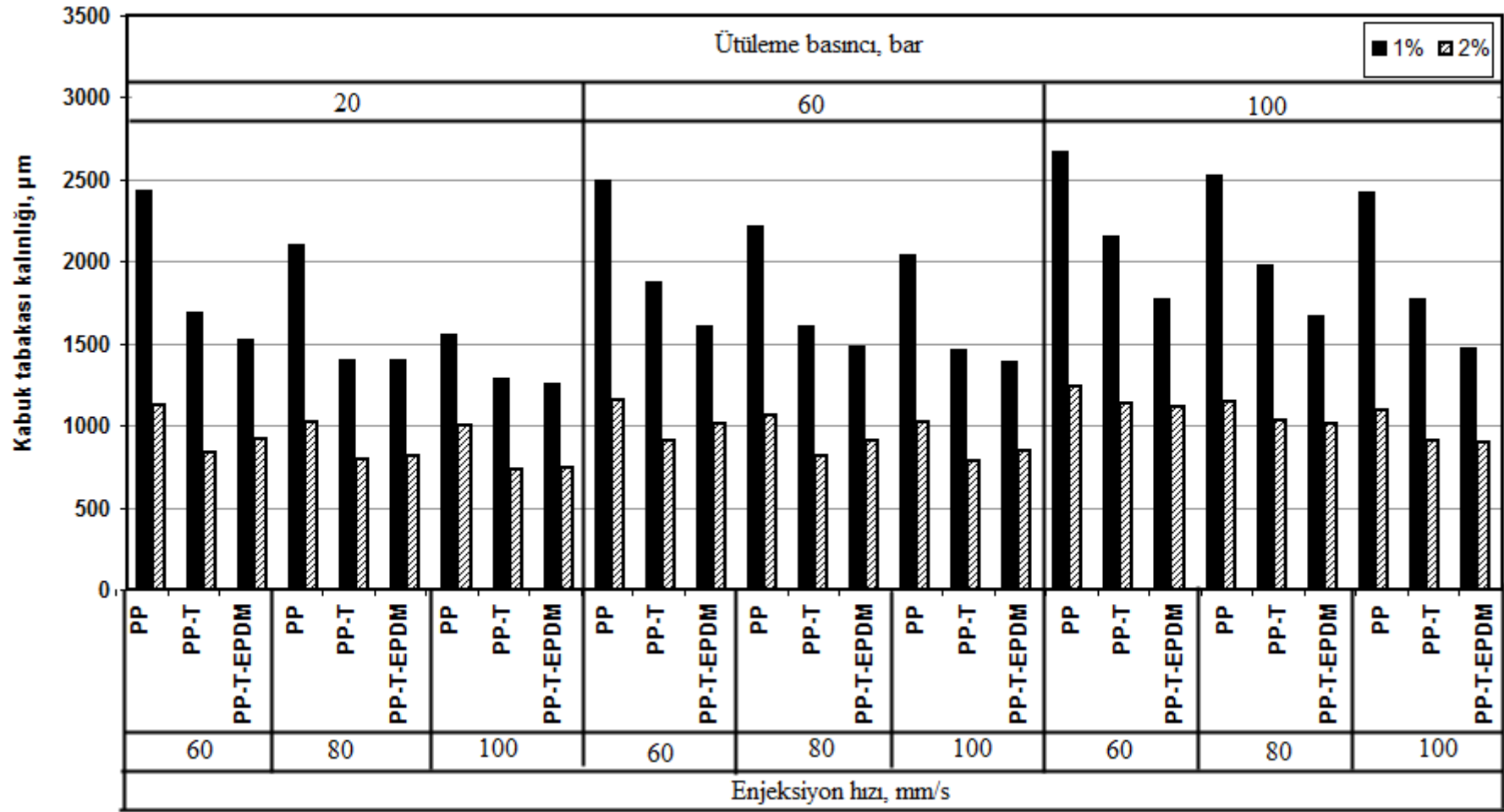


Şekil 9.39. Yüksek enjeksiyon hızında üretilen polimer köpüklerin hücre morfolojisi, a) PP, b) PP-T ve c) PP-T-EPDM

Şekil 9.40'da, %1 ve %2 köpük ajanı miktarına bağlı olarak farklı enjeksiyon hızları ve ütüleme basınçları altında üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin kabuk tabakası kalınlıkları verilmiştir. Kabuk tabakasının oluşmasının sebebi, köpük ajanı tarafından üretilen gazın çekirdeklenme ve büyüme için yetersiz oranda kalması ve kalıp kenarındaki hızlı soğumadır [48]. Enjeksiyon hızı ve ütüleme basınçlarındaki değişime bağlı olarak kabuk tabakası kalınlıkları 735-2664 μm arasında değişmektedir. %1 köpük ajanı katkılı numunelerde daha kalın kabuk tabakası şekillenirken %2 köpük ajanı kullanıldığında kabuk tabakasının azaldığı belirlenmiştir. Üretilen polimer türüne bağlı olarak kabuk tabakası kalınlıkları değişiklik göstermiştir. PP köpük numunelerinde %1 köpük ajanı kullanıldığında elde edilen kabuk tabakası 1548-2664 μm arasında iken, köpük ajanı miktarının artması ile 1000-1242 μm arasında elde edilmiştir. Benzer azalma PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde de gözlenmiştir. PP-T köpük numunesi için 1280-2150 μm olan kabuk tabakası, %47.3 oranında azalarak 735-1140 μm aralığında elde

edilmiştir. PP-T-EPDM köpük numunesinde ise köpük ajanı miktarına bağlı olarak kabuk tabakasının değişimi daha az oranda meydana gelmiştir. %1 köpük ajanı kullanıldığında 1250-1770 μ m olan kabuk tabakası kalınlığı %38.8 oranında azalma ile 740-1120 μ m arasında elde edilmiştir. Elde edilen kabuk tabakası kalınlıklarındaki değişim birim alanda oluşan hücre sayıları ile ilişkili olabilir. Şekil 8.38'deki SEM resimlerinde görüldüğü gibi artan hücre sayısı, kabuk tabakası kalınlığını azaltıcı yönde etki etmiştir. Kharbas [48] yaptığı çalışmada oluşan kabuk tabakası kalınlığının sistemdeki köpük ajanı miktarının az olması sebebiyle meydana geldiğini belirtmiştir. Yüksek köpük ajanı miktarında kabuk tabakası kalınlığı azalmış ve kalıp duvarı kenarında oluşan hücreler, merkezdekilere göre daha düşük boyutta elde edilmiştir.

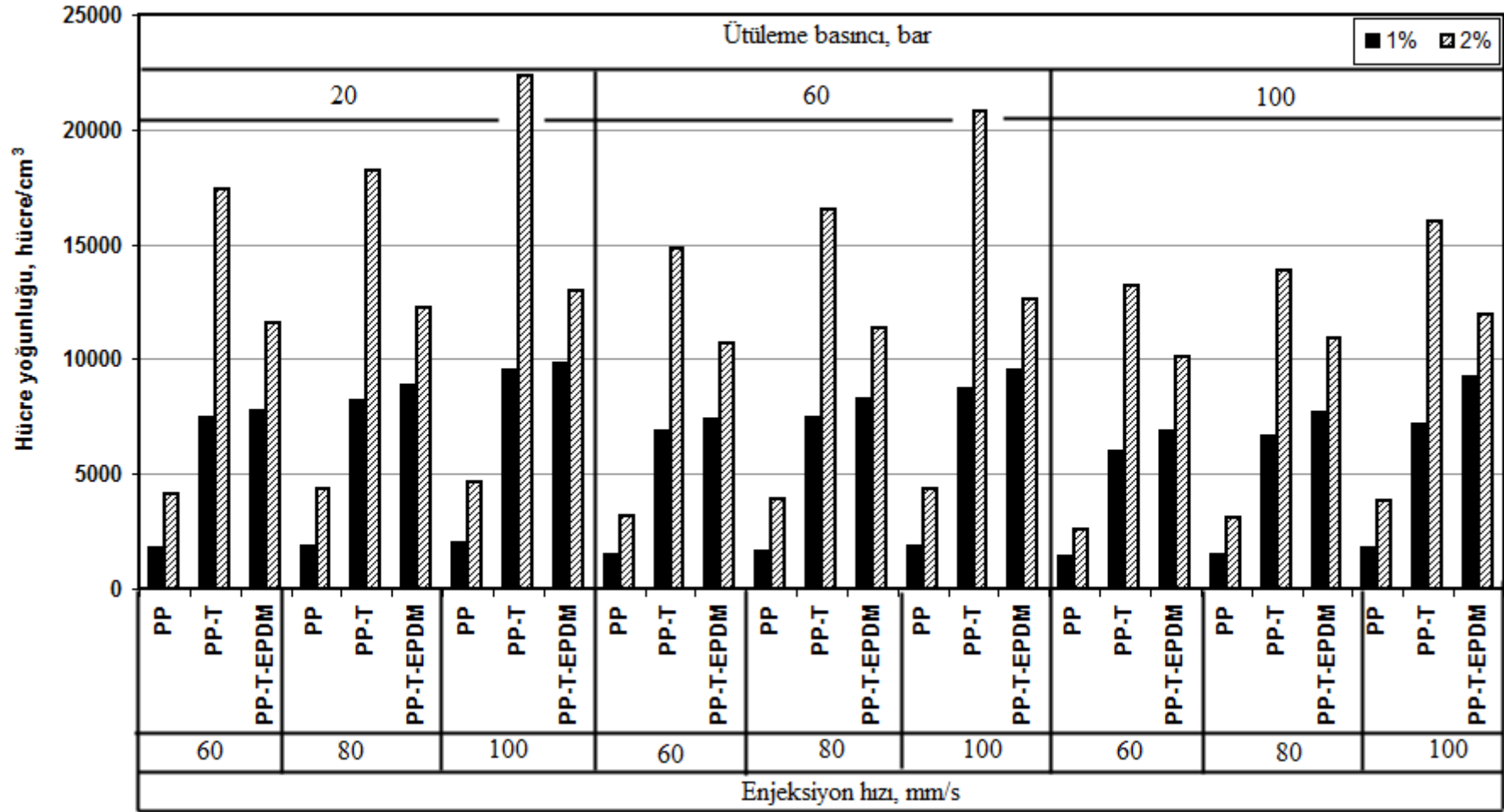
Kabuk tabakasının şekillenmesinde etkili olan diğer parametre ise enjeksiyon hızıdır. Enjeksiyon hızının artması kabuk tabakası kalınlığını azaltmıştır. Bu azalma köpük türüne bağlı olarak farklılık göstermiştir. PP ve PP-T köpük numunelerinde enjeksiyon hızının 60mm/s'den 100mm/s'ye çıkarılması ile kabuk tabakası %21.3 oranında azalmıştır. PP-T-EPDM numunesinde ise bu azalma %16.1 oranında elde edilmiştir. En yüksek kabuk tabakası kalınlığı %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunesinde, 60mm/s enjeksiyon hızı ve 100bar ütüleme basıncı kullanıldığında elde edilmiştir. Bu parametreler altında oluşan kabuk tabakası kalınlığı 2664 μ m'dir. En düşük kabuk tabakası ise PP-T ve PP-T-EPDM numunelerinde elde edilmiştir. 100mm/s enjeksiyon hızı ve 20 bar ütüleme basıncı kullanılarak %2 köpük ajanı katkılı numunelerde oluşan kabuk tabakası kalınlıkları sırasıyla 735 ve 740 μ m'dir. Lee [285] tarafından yapılan çalışmada artan enjeksiyon hızı nedeniyle, polimerin kalıba dolma zamanının azaldığı ve dolayısıyla enjeksiyon süresince konveksiyonel ısı transferinin azaldığı, bunun sonucunda ise kalıp içerisinde hücrelerin dağılımının daha homojen hale geldiği belirtilmiştir. Farklı enjeksiyon parametreleri kullanılarak üretilen polimer köpüklerde, köpük ajanı miktarındaki değişim kabuk tabakası kalınlığının şekillenmesinde enjeksiyon parametrelerine göre daha etkili olmuştur.



Şekil 9.40. Enjeksiyon hızına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığı değişimi

Şekil 9.41'de PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin birim hacimdeki hücre yoğunluğu değerleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi köpük ajanı miktarına bağlı olarak, 160°C ergiyik sıcaklığı, 100bar enjeksiyon basıncı ve 10sn soğuma zamanı kullanılarak üretilen köpük numunelerdeki hücre yoğunluğu değerleri, farklı enjeksiyon hızları ve ütleme basınçları altında değişiklik göstermiştir. Genel olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerde 10^3 hücre/cm³ civarında hücre yoğunluğu elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarı sabit kaldığında, oluşan daha fazla sayıdaki hücre (özellikle PP-T ve PP-T-EPDM numunelerinde), gazın daha hızlı tüketilmesini sağlamak ve kabarcıkların büyümesi için daha az zaman kalmaktadır. Sonuç olarak, ortalama hücre boyutu azalırken hücre yoğunluğu artmaktadır [34]. Köpük ajanı miktarının %1'den %2'ye artırılması ise polimer köpüklerin hücre yoğunluklarını %54.9, %55.3 ve %28.0 oranlarında artırmıştır. PP köpük numunesinde birim hacimde 1389-4642 arasında hücre elde edilirken, talk mineralinin eklenmesi hücre yoğunluğunu %77.5 oranında artırmıştır. PP-T köpük numunesinde birim hacimde 5963-22.341 hücre elde edilmiştir. Benzer etki talk/EPDM katkının eklenmesi sonucunda da oluşmuştur. PP-T-EPDM polimer köpüğün hücre yoğunluğu, katkısız PP köpük numunesine göre %79.7 oranında gelişmiştir. En düşük hücre yoğunluğu %1 köpük ajanı kullanılarak üretilen katkısız PP polimerinde elde edilirken en yüksek hücre yoğunluğu %2 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM köpük numunesinde elde edilmiştir. Görüldüğü gibi maksimum hücre yoğunluğu, kimyasal köpük ajanının en yüksek içeriğinde elde edilmiştir. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü polimer matris içerisinde artan köpük ajanı miktarı, kabarcıkların çekirdeklenme oranını artırmaktadır [234]. Kharbas ve arkadaşları [48], artan köpük ajanı ile birlikte, hücre yoğunluğunun arttığını buna karşılık hücre çapının azaldığını belirlemişlerdir. Barzegari ve Rodrigue [153] ise ağırlıkça %0.4-1.6 oranlarında kullandıkları köpük ajanı ile ürettikleri polimer köpüklerde, ağırlıkça %1.2'ye kadar artan köpük ajanı miktarı ile hücre yoğunluğunun arttığını, ancak köpük ajanı miktarı %1.6 olduğunda hücre yoğunluğunun, gaz kaybı ve/veya hücre birleşmeleri nedeniyle azaldığını belirtmişlerdir. Köpük ajanı miktarına bağlı olarak hücre yoğunluğunda gözlenen %50 oranındaki değişimler polimer köpük yapısında oluşan hücre sayıları ile de ilişkilidir. Artan hücre sayısı, birim hacimde elde edilen hücre yoğunluklarını artırmıştır.

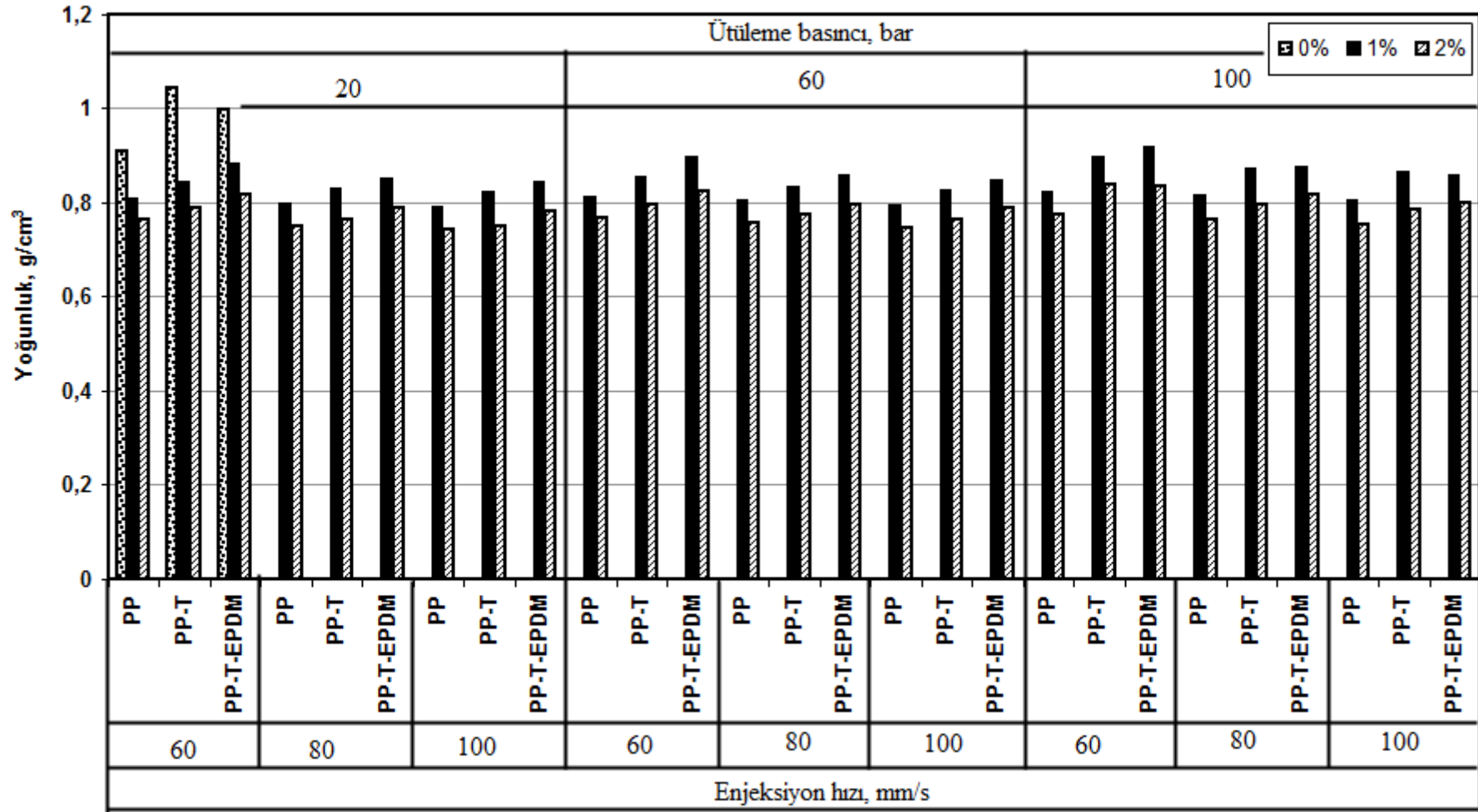
Enjeksiyon hızının artması hücre yoğunluğunu artırırken ütüleme basıncının artması hücre yoğunluğunu azaltmıştır. Enjeksiyon hızının artırılması ile PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde birim hacimde oluşan hücre yoğunluğu değerleri %17.7, %19.8 ve %23.2 oranlarında artmıştır. En düşük hücre yoğunluğu 60mm/s enjeksiyon hızında PP köpük numunesinde elde edilmiştir. En yüksek hücre yoğunluğu ise 100mm/s enjeksiyon hızının kullanıldığı %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir. Enjeksiyon parametreleri hücre yoğunluğunu etkilemiş fakat bu etki köpük ajanı miktarı kadar elde edilememiştir. Kharbas [48] yüksek enjeksiyon hızının yüksek basınç azalım oranı ile sonuçlandığını ve sonuçta, çekirdeklenen hücrelerin sayısının ve hücre yoğunluğunun arttığını belirtmiştir. Lee ve Cha [45] ise %20 talk katkılı PP polimerinin köpüklendirilmesinde, yüksek oranda hücre oluşumu için, düşük ergiyik viskozitesinin yanında enjeksiyon hızının yüksek olması gerektiğini belirtmişlerdir. Chen [25], enjeksiyon hızının artmasıyla birlikte hücre yoğunluğunun arttığını belirtmiştir. Deneyler sonucunda, hücre yoğunluğu 7×10^6 hücre/cm³ elde edilmiştir. Enjeksiyon basıncının, enjeksiyon hızına bağlı olduğu ve en büyük enjeksiyon basıncının 200mm/s enjeksiyon hızında elde edildiği belirlenmiştir. Bu durum artan enjeksiyon hızı ile çekirdeklenme alanlarının arttığını göstermektedir. Büyük hücre yoğunluğu ve daha küçük hücreler büyük basınç azalımında elde edilmiştir. Düşük hızda (10mm/s) hücre çapları daha büyük ve hücre yoğunluğu daha az elde edilmiştir. Enjeksiyon süresince yüksek enjeksiyon hızı yüksek basınç azalımı ile sonuçlanmıştır. Guo [26] ise dallanmış PP polimerini kullanarak yaptığı çalışmada enjeksiyon hızının artması ile hücre boyutunun 39µm'den 33µm'ye azaldığını, hücre yoğunluğunun ise $1,6 \times 10^7$ 'den $2,3 \times 10^7$ hücre/cm³'e çıktığını belirtmiştir. Yaptığı çalışmada hücre çekirdekleyici ajan olarak kullandığı nano-kil'in köpüklenmeyi geliştirdiğini belirtmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen hücre yoğunluğu sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 9.41. Enjeksiyon hızına bağlı olarak hücre yoğunluğunun değişimi

Şekil 9.42'de enjeksiyon hızı ve ütleme basıncına bağlı olarak üretilen polimer köpüklerin, köpükendirilmemiş yoğunlukları ile karşılaştırılması verilmiştir. Köpükendirme işleminde kullanılan diğer parametreler 160°C ergiyik sıcaklığı, 100bar enjeksiyon basıncı ve 10sn soğuma zamanıdır. Şekilde görüldüğü gibi polimerlerin köpükendirilmesi ile yoğunluklarının azaldığı belirlenmiştir. Katkısız PP polimerinin 0.91g/cm³ olan yoğunluğu, farklı enjeksiyon hızları kullanılarak köpükendirildikten sonra ortalama %11.5 azalarak 0.79-0.82g/cm³ arasında elde edilmiştir. Benzer sonuçlar PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde de elde edilmiştir. PP-T köpük numunesinin yoğunluğu %18.9 oranında azalırken, PP-T-EPDM köpük numunesinin %13.1 oranında azalmıştır. Köpük ajanı miktarının artması ise yoğunluktaki azalma miktarını artırmıştır. Köpükendirilmemiş polimerler ile karşılaştırıldığında, %2 köpük ajanı kullanılarak üretilen polimer köpüklerin yoğunlukları sırasıyla, %16.6, %25.0 ve %19.4 oranlarında azalmıştır.

Yapılan çalışmalarda, artan köpük ajanı miktarının polimerde çözünen gazın miktarını artırdığı belirtilmiştir [153]. Qin ve arkadaşları [280] endotermik ve ekzotermik kimyasal köpük ajanı kullanarak, farklı köpük ajanı miktarı ve kalıp sıcaklıkları altında ürettikleri AYPE ve TPO polimer köpüklerinde, artan köpük ajanı miktarı ile daha fazla gazın serbest kaldığını ve köpük yoğunluğunun azaldığını bildirmişlerdir. Yüksek kalıp sıcaklığında, yüksek köpük yoğunluğu elde edilmiştir. Yüksek kalıp sıcaklığında yavaş soğuma nedeniyle, makromoleküler zincirlerin yeniden yönelmesi için yeterli zaman kaldığı ve bunun sonucunda yüksek kristallik ve yüksek yoğunluk elde edildiği belirlenmiştir. Aynı köpük ajanı miktarında, ekzotermik köpük ajanı kullanılan TPO polimerindeki yoğunluk aynı malzemenin endotermik köpük ajanı kullanıldığı duruma göre daha düşük elde edilmiştir. Bunun sebebi ise ekzotermik köpük ajanının çok daha fazla gaz üretmesidir. PP polimerine eklenen %20 oranındaki talk minerali köpüksüz polimerin yoğunluğunu artırdığı gibi köpükendirilen numunelerinde yoğunluklarını artırmıştır. Ancak köpük yoğunluklarındaki değişim oranları incelendiğinde aynı kalıplama şartları altında PP-T polimer köpük numunelerinin daha düşük yoğunluğa sahip olduğu belirlenmiştir.

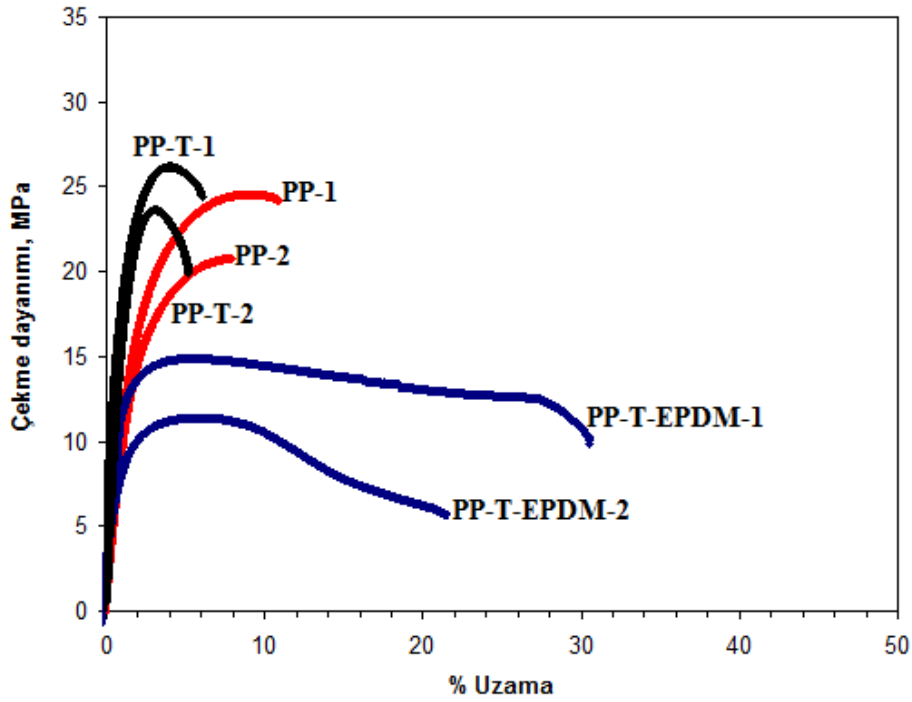


Şekil 9.42. Enjeksiyon hızına bağlı olarak köpük yoğunluğunun değişimi

Enjeksiyon hızının artması ile polimer köpüklerin yoğunlukları azalmıştır. 60bar sabit ütüleme basıncında, enjeksiyon hızının artması ile PP numunesinde 0.810g/cm^3 olan köpük yoğunluğu 0.748g/cm^3 elde edilmiştir. PP-T numunesinde ise 0.852g/cm^3 olan yoğunluk 0.765g/cm^3 'e kadar azalmıştır. PP-T-EPDM köpüğünde ise bu azalma %11.9 oranında gerçekleşmiş ve 0.788g/cm^3 köpük yoğunluğu elde edilmiştir. En düşük köpük yoğunluğu 100mm/s enjeksiyon hızında ve 20bar ütüleme basıncı kullanıldığında elde edilmiştir. Bledzki [44] yaptığı çalışmada da artan enjeksiyon hızı ile hücre sayısının arttığını, köpük yoğunluğunun ise azaldığını belirtmiştir. Enjeksiyon hızı ve köpük ajanı miktarının köpük yoğunluğuna olan etkileri Qin [280] ve Bledzki [44] tarafından yapılan çalışmalar ile uyum göstermiştir.

9.7.5. Enjeksiyon hızının mekanik özelliklere etkisi

100bar enjeksiyon basıncı, 60mm/s enjeksiyon hızı, 20bar ütüleme basıncı ve 160°C ergiyik sıcaklığı kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerine ait gerilme-%uzama (σ - ϵ) eğrileri Şekil 9.43'de verilmiştir. Karşılaştırma amacı ile Şekil 9.30'da verilen gerilme-%uzama eğrisinden farklı olarak sadece enjeksiyon hızı değiştirilmiştir. Şekil 9.43'deki eğrilerden görülebileceği gibi, PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimerlerinin köpük ajanı miktarının artması ile çekme dayanımlarının azaldığı belirlenmiştir. Benzer şekilde, köpük ajanı miktarına bağlı olarak polimer numunelerin %uzama miktarları da azalmıştır. PP polimerine eklenen talk minerali polimerin çekme dayanımını artırırken %uzama miktarını azaltmıştır. EPDM elastomeri ise çekme dayanımını azaltırken uzama miktarını artırmıştır. Talk minerali ile uzama miktarının azalması gevrek olan talk mineralinin PP polimerini de gevrekletmesidir. EPDM elastomerinin elastik özelliği ise polimer köpüğün kopma uzamasında belirleyici rol oynamış ve hem %1 hem de %2 köpük ajanı katkılı numunelerde kopma uzamasının artmasını sağlamıştır. Fu [21] tarafından yapılan çalışmada, polimer-kil arayüzeyinin köpüklenme süreci süresince çekirdekleyici alanlar gibi davrandığını belirtmişlerdir. Gaz kabarcığı bu noktalarda çekirdeklenmeye başladığında, polimer zincirleri ve takviye nano-kil arasındaki bağlanma zayıflamakta ve köpüğün mekaniksel özellikleri azalmaktadır. Benzer etkinin PP polimeri ve talk minerali arasında gerçekleştiği ve bu etkinin köpük ajanı miktarının artmasıyla arttığı düşünülmektedir.

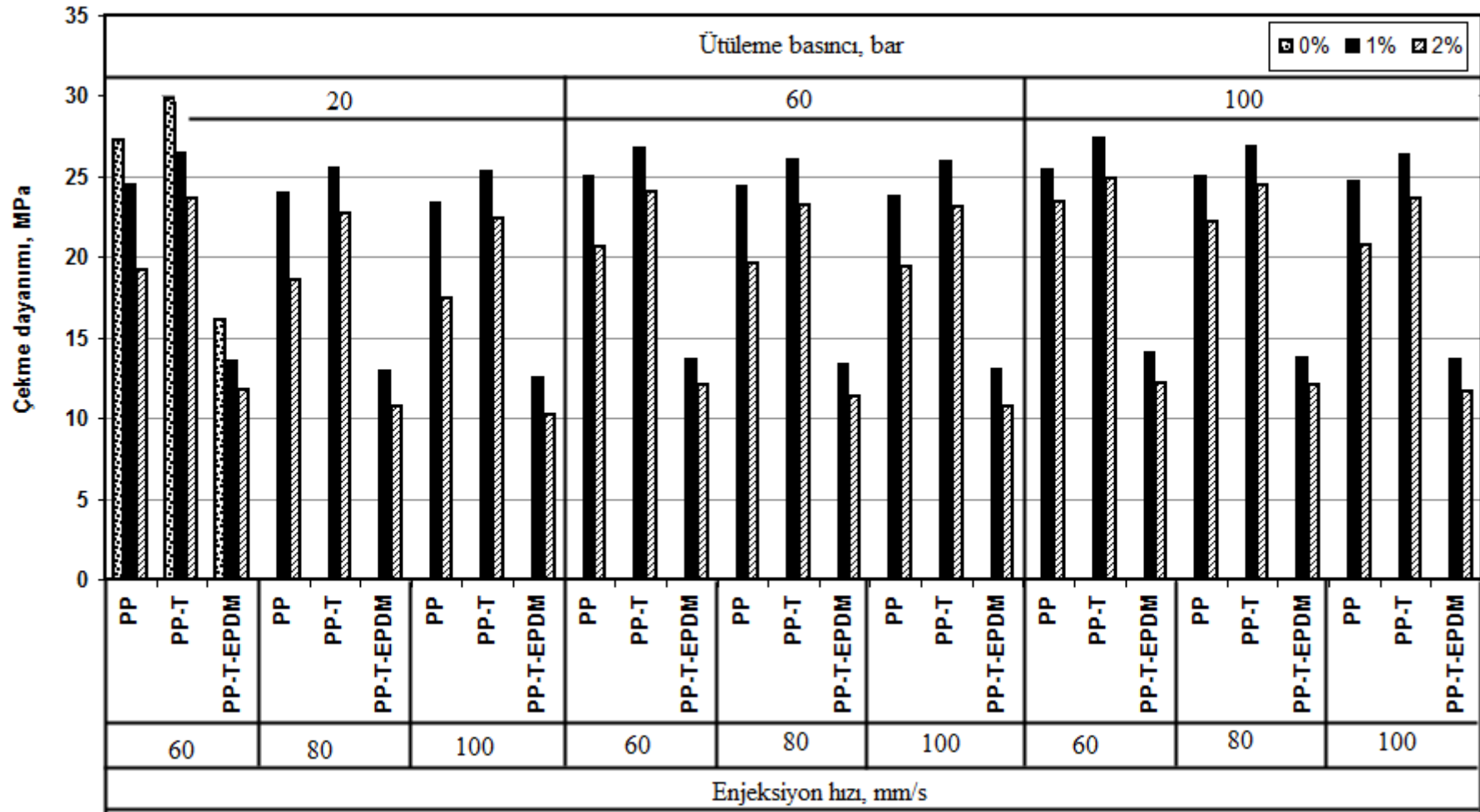


Şekil 9.43. %1 ve %2 köpük ajanı ilaveli PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerine ait gerilme-%uzama eğrileri

Şekil 9.44'de farklı enjeksiyon hızları ve ütleme basınçları kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin köpük ajanı miktarına bağlı olarak çekme deneyi sonrası elde edilen çekme dayanımları verilmiştir. Karşılaştırma amacı ile köpüklenmemiş polimerlerin çekme dayanımları da grafikte gösterilmiştir. Enjeksiyon parametrelerine ve köpük ajanı miktarına bağlı olarak polimer köpüklerin çekme dayanımları farklılık göstermiştir. Köpüklenmemiş PP polimerinin çekme dayanımı 27.29MPa iken %1 köpük ajanı ilave edilmesi ile elde edilen çekme dayanımı değerleri azalmış ve 23.36-25.35MPa arasında elde edilmiştir. PP polimeri için %2 köpük ajanı kullanıldığında ise çekme dayanımları 17.4-23.4MPa arasında elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması çekme dayanımını %17.7 oranında azaltmıştır. PP-T köpük numunesinde ise köpük ajanı miktarının %1'den %2'ye artırılması ile çekme dayanımı %10.3 oranında azalmıştır. 25.32-27.39MPa arasında değişen çekme dayanımları 22.38-24.86MPa arasında elde edilmiştir. PP-T-EPDM köpük numunesinde ise köpükendirme işlemi sonrasında %14.5 oranında azalma meydana gelmiştir. Xin [234] yaptığı çalışmada mikrohüresel PP/atık kauçuk lastik karışımında, çekme dayanımını en fazla etkileyen parametrenin köpük ajanı

konsantrasyonu olduğunu belirtmiştir. % ağırlık azalımının artmasıyla (köpük ajanı miktarının artmasıyla) çekme dayanımı azalmıştır. PP-T-EPDM polimeri için en yüksek çekme dayanımı 14.0MPa değeri ile %1 köpük ajanı ilaveli numunede elde edilmiştir. Kullanılan polimer türlerine göre çekme dayanımlarındaki azalma Şekil 9.39'de verilen SEM resimlerinde de görüldüğü gibi azalan kabuk tabakası kalınlıkları ile ilişkili olabilir. Polimer köpük yapısında oluşan kabuk tabakası ve bu tabakasının kalınlığı çekme dayanımının şekillenmesinde en önemli faktörlerden birisidir. Azalan kabuk tabakası çekme dayanımlarının azalmasına sebep olmuştur. Xin [234] yaptığı çalışmada kabuk tabakası kalınlığının artması ile çekme dayanımının arttığını belirtmiştir. Bu durum köpüklenmemiş bölgenin artmasıyla ilişkilidir. Birim alandaki malzemenin miktarı arttığında, köpüğün çekme özelliklerinin artmasına sebep olmaktadır.

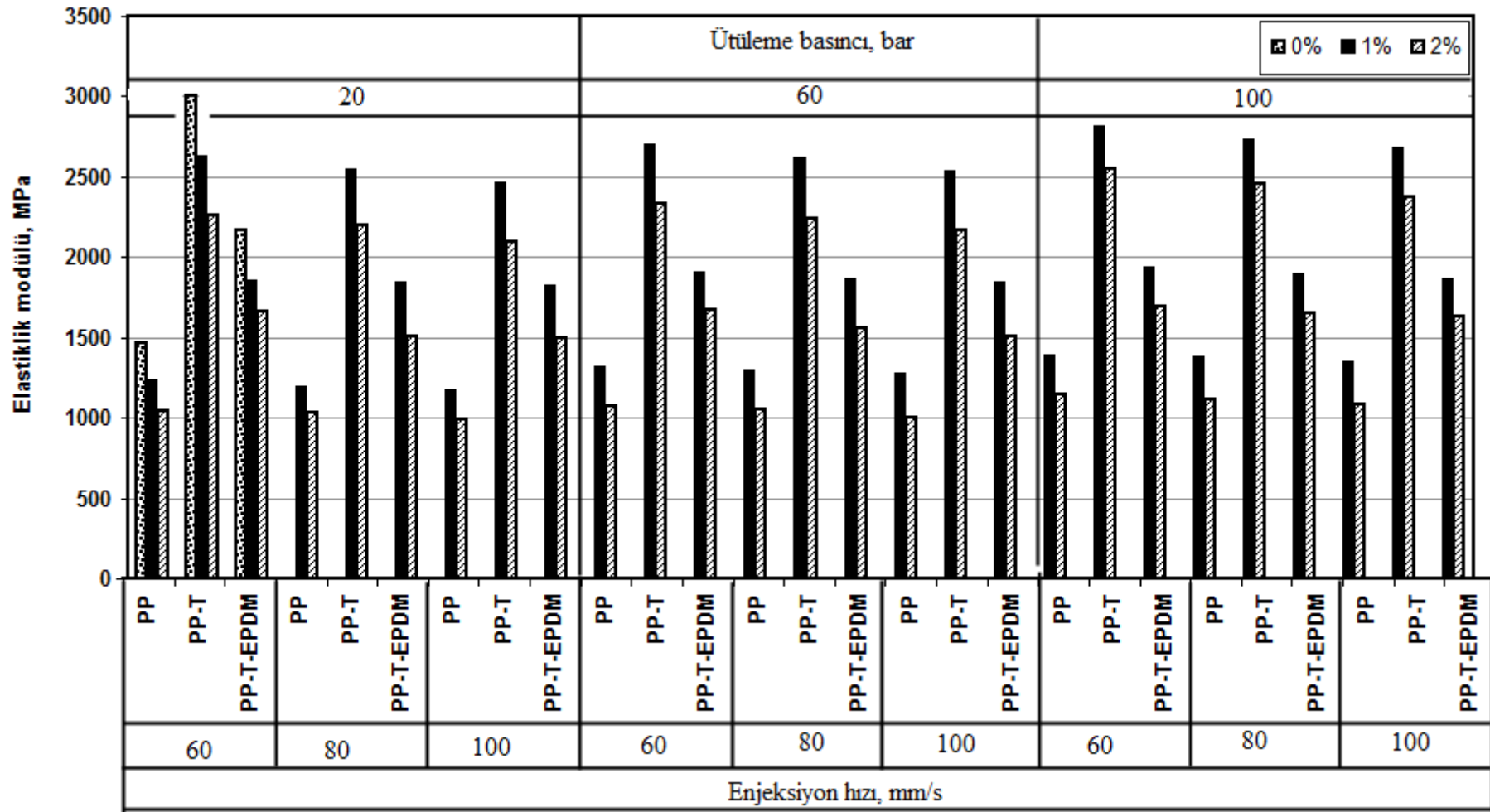
Enjeksiyon hızına bağlı olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinin çekme dayanımı değerleri azalmıştır. Düşük enjeksiyon hızında yüksek çekme dayanımı elde edilirken artan enjeksiyon hızı çekme dayanımını azaltmıştır. PP polimer köpük numunesinde en düşük çekme dayanımı 100mm/s enjeksiyon hızında elde edilmiştir. En yüksek çekme dayanımı ise enjeksiyon hızının düşük olduğu 60mm/s'de elde edilmiştir. Benzer sonuçlar PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde de gözlenmiştir. 60mm/s enjeksiyon hızı kullanılarak üretilen PP-T köpük numunesinde 24.03MPa çekme dayanımı elde edilirken 100mm/s enjeksiyon hızında %3.8 oranında azalma meydana gelmiş ve 23.11MPa çekme dayanımı elde edilmiştir. PP-T-EPDM köpük numunelerinde ise enjeksiyon hızının artması çekme dayanımını ortalama %4.8 oranında azaltmıştır. PP-T-EPDM köpük numunesinde en yüksek çekme dayanımı 14.0MPa değeri ile en düşük enjeksiyon basıncının kullanıldığı durumda elde edilmiştir. Yuan [291] köpüksüz saf PA6 ile karşılaştırıldığında, PA6 nanokompozitin daha yüksek çekme dayanımına sahipken daha düşük izod darbe dayanıma sahip olduğunu belirtmiştir. Aynı davranış mikrohüresel nanokompozit ve mikrohüresel ana reçinede de elde edilmiştir. Nano-kil eklenmesi, mikrohüresel nanokompozitlerin çekme dayanımını ve modülünü geliştirmiş, fakat kalıplanmış parçanın darbe dayanımını ve tokluğunu azaltmıştır [186].



Şekil 9.44. Enjeksiyon hızına bağlı olarak çekme dayanımı değişimi

Şekil 9.45'de farklı enjeksiyon hızları ve ütleme basınçları kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer ve köpüklerin çekme testi sonrasında elde edilen elastiklik modülü değerleri verilmiştir. Köpük üretiminde kullanılan diğer parametreler ise 160°C ergiyik sıcaklığı, 100bar enjeksiyon basıncı ve 10sn soğuma zamanıdır. Polimerlerin köpüklendirilmesi ile elastiklik modüllerinin azaldığı belirlenmiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunelerinde belirlenen azalma %12.5 oranında iken %2 köpük ajanı ilaveli numunelerde bu azalma miktarı artmış ve %27.9 elde edilmiştir. PP-T polimer köpük numunelerinde ise elastiklik modülündeki azalma %12.4 ve %23.4 oranlarında elde edilmiştir. Köpüksüz PP-T polimerinin 3002MPa olan elastiklik modülü köpük ajanının eklenmesi ile birlikte 2460-2810MPa arasında değiştiği belirlenmiştir. PP-T-EPDM köpük numunesinde ise %1 köpük ajanı ilaveli numunelerde 1815-1931MPa arasında çekme dayanımları elde edilirken %2 köpük ajanı ilaveli numunelerde 1492-1694MPa arasında elde edilmiştir. PP polimerine eklenen talk/EPDM katkısı, köpük ajanı miktarına bağlı olarak elastiklik modülünü %14.1 ve %26.4 oranında azaltmıştır.

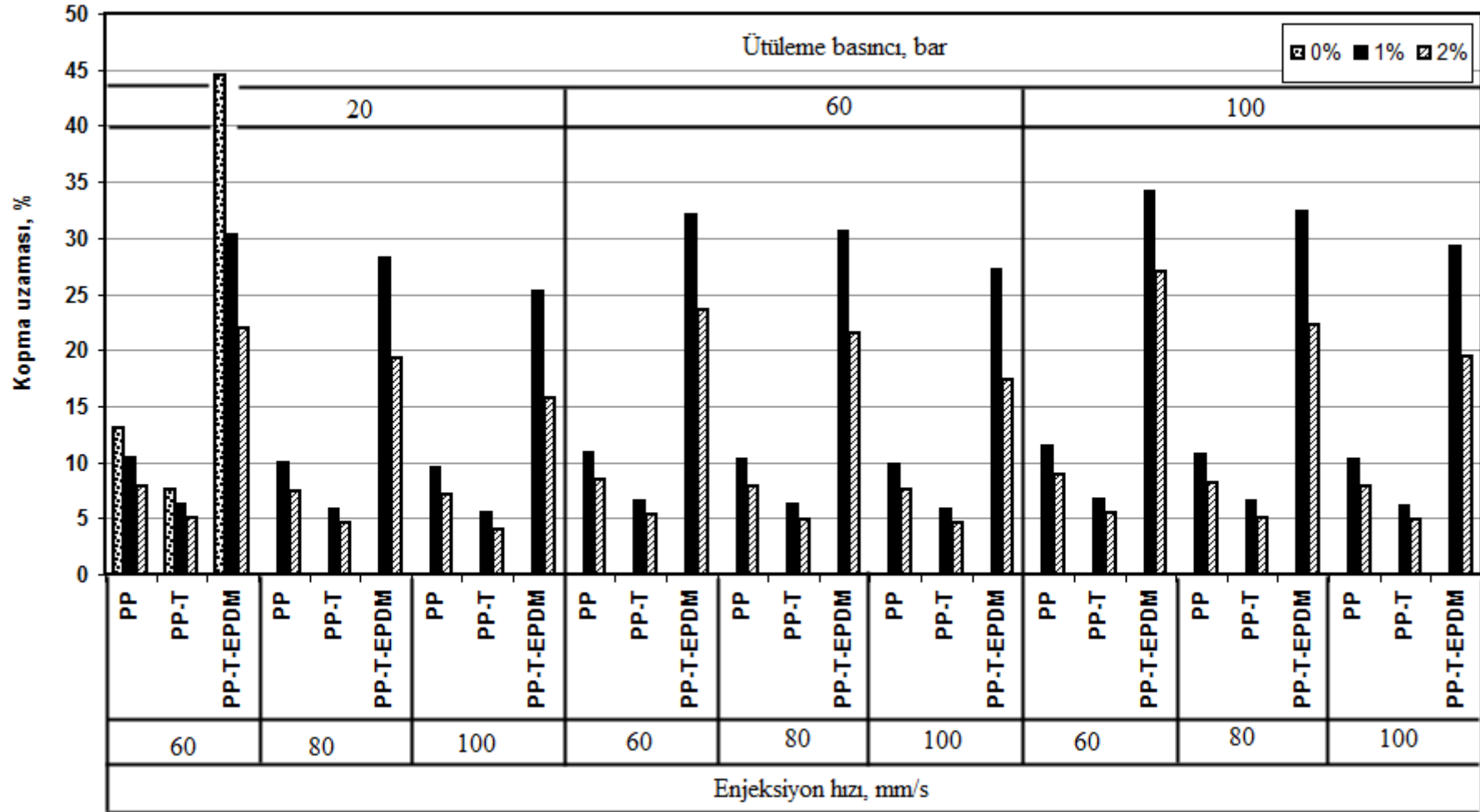
PP polimerine ilave edilen %20 oranındaki talk minerali hem köpüksüz PP polimerinin hem de köpüklendirilen PP polimerinin elastiklik modülünü önemli oranda artırmıştır. Bu artış %51.1 oranında elde edilmiştir. PP-T polimerine ilave edilen EPDM elastomeri ise PP-T köpük numunelerin elastiklik modülünü %29.0 oranında azaltmıştır. Enjeksiyon hızının elastiklik modülü üzerine etkisi incelendiğinde, artan enjeksiyon hızı ile elastiklik modülünün azaldığı belirlenmiştir. Enjeksiyon hızındaki değişime bağlı olarak PP polimer köpüğünde %3.87, PP-T köpük numunesinde %5.68 ve PP-T-EPDM numunesinde ise %3.04 oranında azalma meydana gelmiştir. Görüldüğü gibi elastiklik modülündeki değişim en fazla PP-T polimerinde olmuştur. En yüksek elastiklik modülü, 60mm/s enjeksiyon hızı ve 100bar ütleme basıncı kullanılarak üretilen %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunesinde 1384MPa değeri ile elde edilmiştir. En düşük elastiklik modülü ise 100mm/s enjeksiyon hızı ve 100bar ütleme basıncı kullanılarak üretilen %2 köpük ajanı ilaveli PP polimer köpük numunesinde elde edilmiştir. Bu parametrelerdeki elastiklik modülü 987MPa'dır.



Şekil 9.45. Enjeksiyon hızına bağlı olarak elastiklik modülü değişimi

Şekil 9.46'da %1 ve %2 köpük ajanı miktarına bağlı olarak farklı enjeksiyon hızları ve ütüleme basınçları altında üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinin çekme deneyleri sonucunda elde edilen % kopma uzaması değerleri verilmiştir. PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimerlerinin köpüklendirilmesi % uzama değerlerini azaltmıştır. Bu azalma köpük ajanı miktarına bağlı olarak farklılık göstermiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP numunesinde %kopma uzaması değerleri %20.7 oranında meydana gelirken, köpük ajanı miktarının artması ile %39.3 oranında azalmıştır. PP-T köpük numunesinde ise köpük ajanı miktarının artması, % kopma uzaması değerlerini %18.3 ve %35.2 oranlarında azalmıştır. Benzer sonuçlar talk/EPDM katkılı PP köpük numunesinde de elde edilmiştir. Köpüklendirilmemiş polimerin %44.55 olan % kopma uzaması köpüklendirme işlemi sonrasında %32.8 ve %53.0 oranlarında azalmıştır.

PP polimerine eklenen talk minerali, hem köpüksüz hem de köpüklü numunelerin kopma uzaması değerlerini azaltmıştır. Bunun sebebi, daha yumuşak olan PP polimerine rijit olan talk mineralinin eklenmesidir. EPDM elastomeri ise kopma uzamasının artmasında etkili olmuştur. Talk minerali ile azalan PP polimerinin kopma uzaması, EPDM elastomerinin eklenmesi ile %70.7 oranında artmıştır. EPDM elastomeri aynı etkiyi köpük numunelerde de göstermiştir. Köpüklendirme işlemi sonrası kopma uzaması %65.3 oranında artmıştır. Bu beklenen bir sonuçtur. EPDM elastomerinin sünek özelliği hem köpüksüz hem de köpüklü numunelerin kopma uzaması değerlerinin artmasını sağlamıştır.



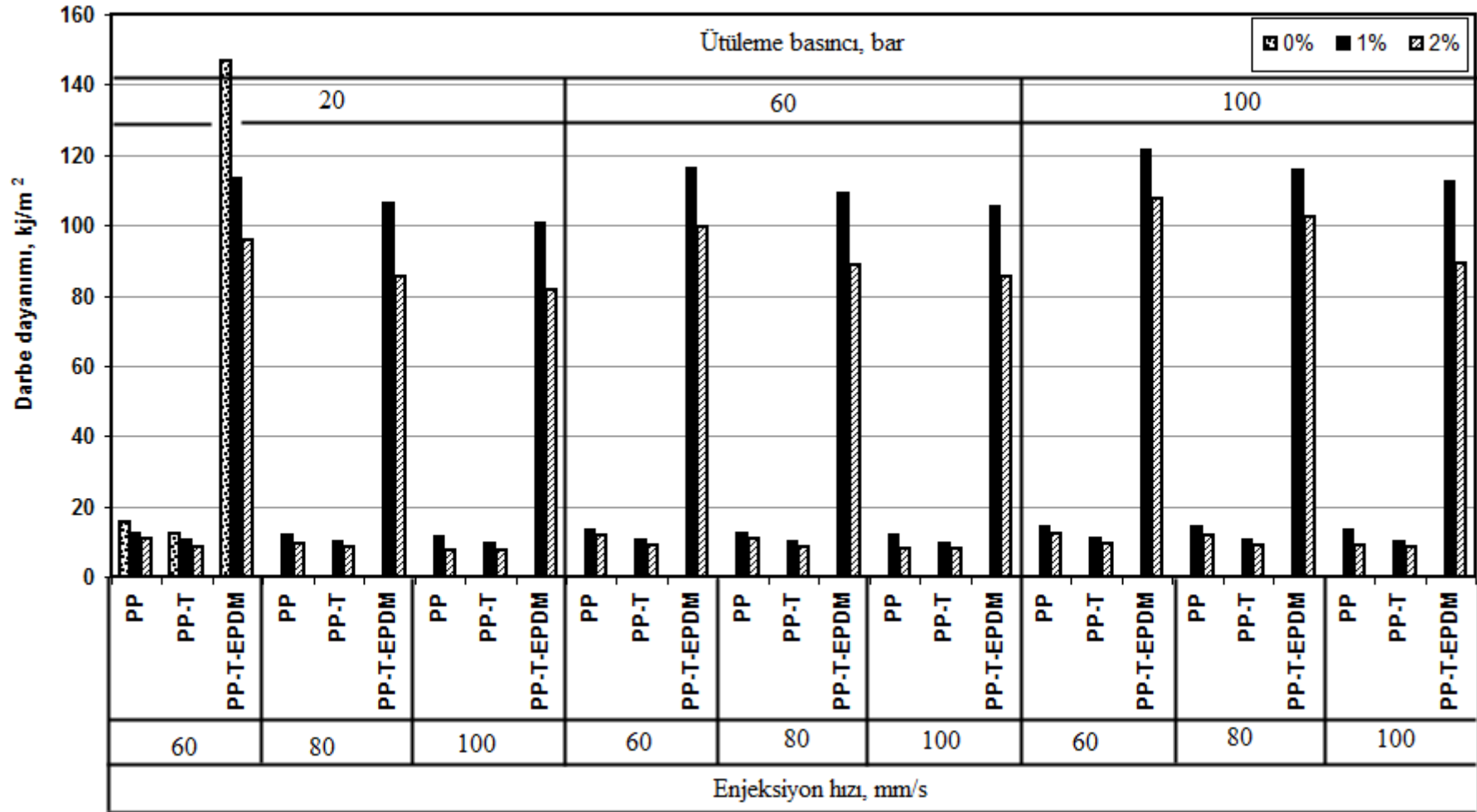
Şekil 9.46. Enjeksiyon hızına bağlı olarak % kopma uzamasındaki değişim

Farklı enjeksiyon hızları ve ütüleme basınçları kullanılarak üretilen köpük numunelerde %4.07 ile %34.1 arasında değişen kopma uzaması elde edilmiştir. PP polimer köpük numunesinde enjeksiyon hızının artması kopma uzaması değerlerini azaltmıştır. Farklı enjeksiyon hızları kullanılarak üretilen PP köpük numunelerde %7.11-%11.36 arasında kopma uzaması elde edilmiştir. Enjeksiyon hızının 60mm/s'den 100mm/s'ye çıkarılması ile kopma uzaması %9.2 oranında azalmıştır. Benzer sonuçlar PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde de gözlenmiştir. Enjeksiyon hızı, PP-T köpük numunesinde %6.72 olan kopma uzaması değerini %4.07'ye kadar azaltmıştır. EPDM elastomerinin kopma uzamasını artırdığı PP-T-EPDM köpük numunelerinde ise enjeksiyon hızı kopma uzamasının %15.3 oranında azalmasına neden olmuştur. En yüksek kopma uzaması, 60mm/s enjeksiyon hızında %1 köpük ajanı katkılı PP-T-EPDM köpük numunesinde elde edilmiştir. En düşük değer ise 100mm/s enjeksiyon hızında %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir. EPDM katkılı köpük numunede kopma uzaması değerlerinin diğer polimer türlerine göre yüksek olmasının sebebinin hücrelerin ve hücre duvarında oluşan hücrelerin aşırı derece deformasyon göstermesi olduğu düşünülmektedir.

Şekil 9.47'de PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer ve köpüklerine ait charpy darbe deneyi sonucunda elde edilen değerler verilmiştir. Polimerlerin farklı oranlarda köpük ajanı kullanılarak köpüklendirilmesi ise darbe dayanımında azalmaya sebep olmuştur. Köpük ajanı miktarının artması ile darbe dayanımı PP polimer köpük numunesinde %20.2 oranında azalmıştır. 11.4-14.3kJ/m² arasında değişen darbe dayanımı, köpük ajanı miktarının artması ile 7.6-12.2kJ/m² arasında elde edilmiştir. Talk minerali katkılı PP köpük numunesinde ise 9.46-10.87kJ/m² olan darbe dayanımı %15.8 oranında azalarak 7.55-9.41kJ/m² arasında elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması PP-T-EPDM numunesinin darbe dayanımını %16.4 oranında azaltmıştır.

Enjeksiyon parametrelerinin etkisi incelendiğinde, artan enjeksiyon hızı darbe dayanımını azaltmıştır. Bu azalma PP polimer köpük numunesinde %8.5 oranında gerçekleşmiştir. PP-T köpük numunesinde ise darbe dayanımındaki azalma %8.4 iken talk/EPDM katkılı PP köpük numunesinde %9.3 oranında elde edilmiştir. Farklı

enjeksiyon hızları ve ütüleme basınçları kullanılarak üretilen polimer köpük numuneleri arasında en yüksek darbe dayanımı enjeksiyon hızının en düşük olduğu 60 mm/s'de, %1 köpük ajanı ile PP-T-EPDM köpük numunesinde elde edilmiştir. En düşük darbe dayanımı ise 100mm/s enjeksiyon hızında 7.55kJ/m^2 değeri ile %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir. Kullanılan ütüleme basıncına ve enjeksiyon hızına bağlı olarak darbe dayanımlarının farklı oranlarda elde edilmesi kabuk tabakasındaki değişime bağlı olabilir. Numune kırılmalarında, her bir tabaka (kabuk ve çekirdek-iç), köpüklü veya köpüksüz olma özelliklerine bağlı olarak farklı darbe direnci gösterir. Darbe gerçekleştirildiğinde, ilk tabaka (üst kabuk) gevrek malzeme gibi kırılır ve kırılma yüzeye dik meydana gelir. Sonrasında, enerji, neredeyse dikeyle 45° açı yaparak kırılmanın meydana geldiği ikinci bölgeye (köpüklenmiş bölge) ulaşır. Son tabaka olan alt kabuk ise numune yüzeyine dik kırılır [40]. Lee [285] tarafından yapılan çalışmada da kabuk tabakası kalınlığının azalması ile enjeksiyon kalıplı parçaların darbe dayanımlarının azaldığını belirtmişlerdir. Elde edilen sonuçlar Lee [285] tarafından yapılan çalışma ile uyum sağlamaktadır.



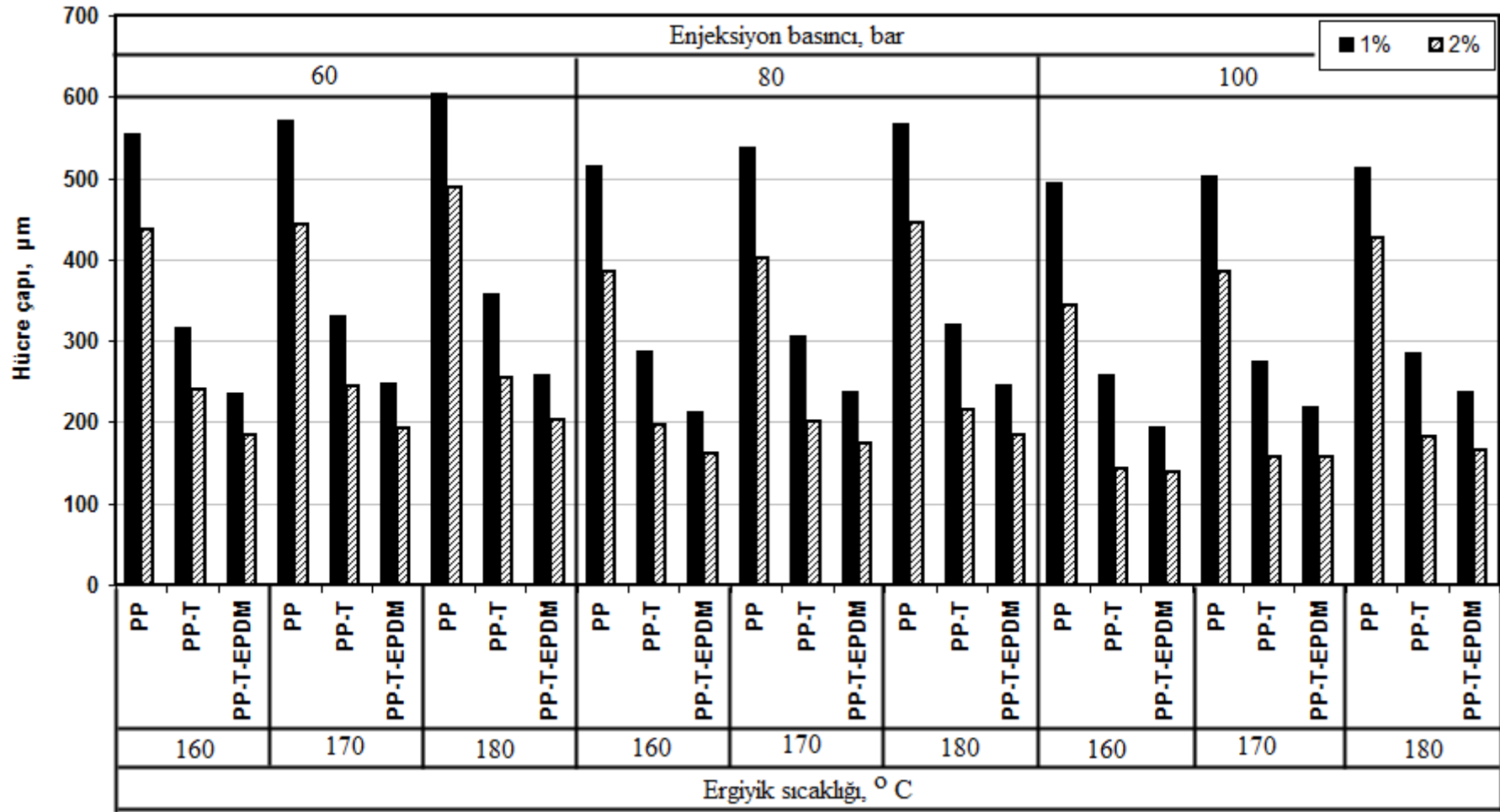
Şekil 9.47. Enjeksiyon hızına bağlı olarak darbe dayanımı değişimi

9.7.6. Ergiyik sıcaklığının hücre morfolojisine etkisi

Şekil 9.48'de PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerinin köpük ajanı miktarına bağlı olarak ergiyik sıcaklığı ve enjeksiyon basıncındaki değişim ile oluşan hücre çapları verilmiştir. Köpük üretiminde kullanılan diğer parametreler ise 60mm/s enjeksiyon hızı, 100bar ütüleme basıncı ve 10sn soğuma zamanıdır. %1 oranında köpük ajanı kullanılarak üretilen polimer köpüklerde 212-602 μ m arasında hücre çapı elde edilirken, %2 köpük ajanı miktarında hücre çapları azalmış ve 162-488 μ m arasında elde edilmiştir. PP köpük numunesinde 493-602 μ m olan hücre çapları, köpük ajanı miktarının artması ile ortalama %22.5 oranında azalarak 344-446 μ m arasında elde edilmiştir. Hücre çaplarındaki değişim en fazla PP-T köpük numunesinde gözlenmiştir. Köpük ajanı miktarının artması ile %33.1 oranında azalma meydana gelmiştir. PP-T-EPDM köpük numunesinde ise 192-257 μ m arasında değişen hücre çapları köpük ajanı miktarının artması ile 138-202 μ m arasında elde edilmiştir. PP-T-EPDM köpük numunesindeki azalma oranı ise %24.8 oranındadır. PP polimerine eklenen talk ve EPDM katkıları ise hücre çaplarının şekillenmesinde önemli rol oynamıştır. Büyük hücre çapına sahip olan PP polimerinde talk mineralinin eklenmesi hücre çaplarını %43.8, talk/EPDM katkı ise %57.2 oranında azaltmıştır. Hücre çaplarında oluşan azalmanın sebebi, artan çekirdek alanlarının sayısı ile ilişkili olabilir.

Enjeksiyon parametrelerinden ergiyik sıcaklığı ve enjeksiyon basıncına bağlı olarak hücre çapları farklılık göstermiştir. Ergiyik sıcaklığının artması ile hücre çapları artarken, enjeksiyon basıncının artması ile hücre çapları azalmıştır. Düşük ergiyik sıcaklığında düşük hücre çapları elde edilirken yüksek ergiyik sıcaklığında hücre çapları artmıştır. 160, 170 ve 180°C ergiyik sıcaklığı kullanılarak üretilen PP köpük numunelerde, ergiyik sıcaklığının artması hücre çapını %7.1 oranında artırmıştır. Örneğin, 160°C ergiyik sıcaklığında ortalama 493 μ m hücre çapı oluşurken 180°C ergiyik sıcaklığında ortalama 602 μ m hücre çapına sahip köpük numuneler elde edilmiştir. PP-T köpük numunesinde ise artan ergiyik sıcaklığı ortalama hücre çapını %10.5 oranında artırmıştır. PP-T-EPDM köpük numunesinde ise düşük sıcaklıklarda 192 μ m olan hücre çapı, yüksek ergiyik sıcaklığında 235 μ m olarak elde edilmiştir. Hücre çapında meydana gelen artış oranı ise %13.5'dir. Kullanılan enjeksiyon

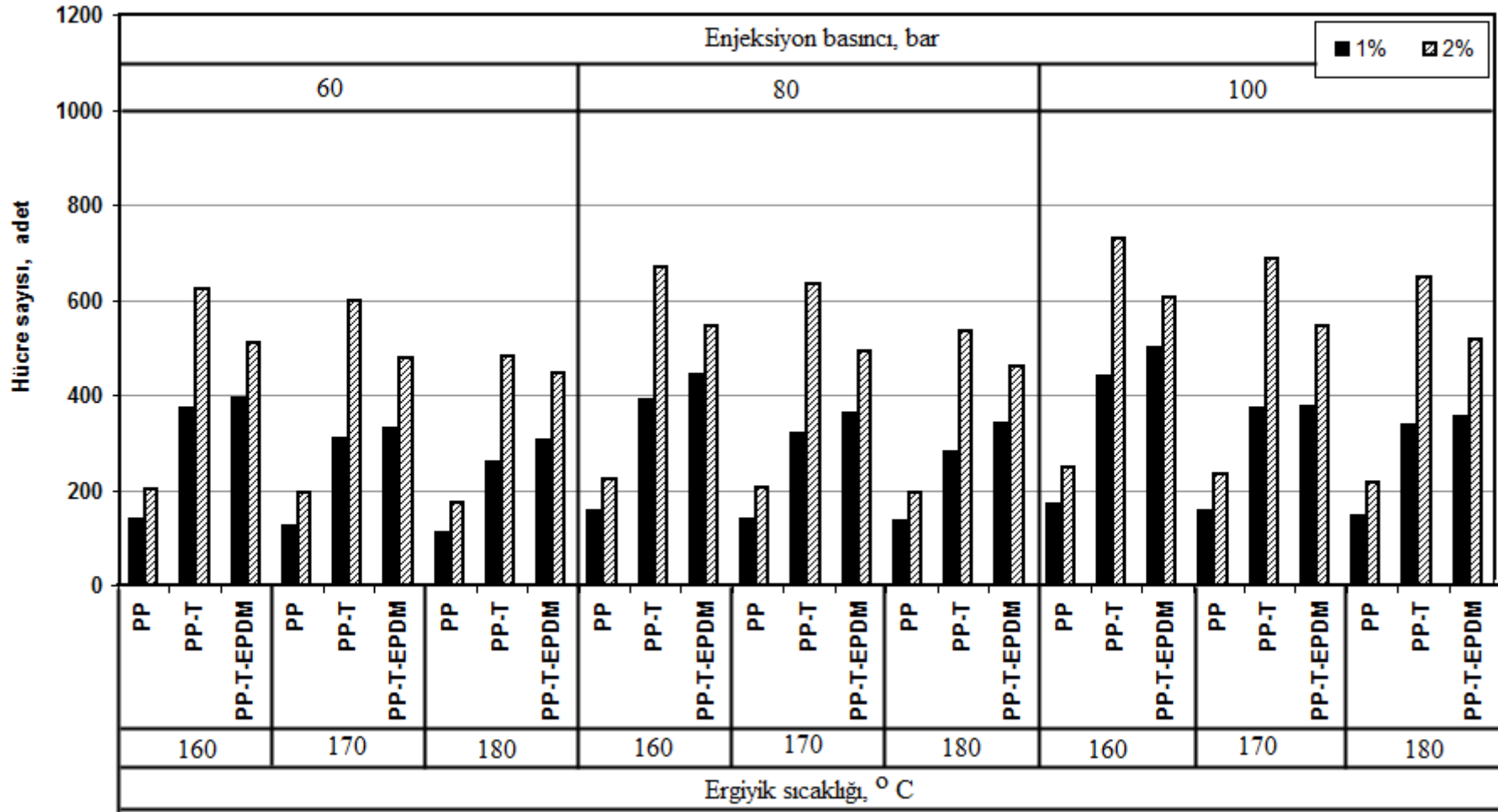
parametrelerine bağı olarak en düşük hücre çapı %2 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM köpük numunesinde, 100bar enjeksiyon basıncı ve 160°C ergiyik sıcaklığı kullanıldığında elde edilmiştir. En büyük hücre çapı ise %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunesinde, 60bar enjeksiyon basıncı ve 180°C ergiyik sıcaklığı kullanıldığında elde edilmiştir. Villamizar ve Han [282] yaptıkları çalışmada da benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Farklı ergiyik sıcaklıkları kullanarak ürettikleri PS köpüklerde, ergiyik sıcaklığının azalması ile kabarcık oluşumunun daha az ve kabarcık büyümesinin daha yavaş olduğunu belirtmişlerdir. Bu durumu sıcaklığın azalması ile ergiyik viskozitesinin artmasına bağlamışlardır. Yüksek ergiyik sıcaklığında, kalıbın dolması için geçen süre daha kısadır. Düşük ergiyik sıcaklığında ise kalıbın yavaş dolması, ergiyik viskozitesinin yüksek olmasına bağlıdır. Düşük ergiyik sıcaklığında, gaz yüklü ergiyikten gazın elde edilmesi daha yavaştır. Ergiyik viskozitesinin yüksek olması ergimiş haldeki polimerin içerisine gazın difüzyonunu yavaşlatacaktır. Artan ergiyik sıcaklığı ile birlikte hücrelerin içerisine gaz difüzyonunun artması nedeniyle hücre boyutu artacaktır. Yüksek ergiyik sıcaklığı aynı zamanda hücre büyümesine yardımcı olan polimerin yüzey gerilimini ve ergiyik dayanımını azaltmıştır. Ergiyik dayanımının azalması ise hücre duvarlarının kırılmasına ve sonuçta büyük hücrelerin oluşmasına sebep olmuştur [153]. Benzer sonuçlar, Huang ve arkadaşlarının [20], batch prosesi kullanarak ürettikleri PP/YYPE karışımının köpükendirme işleminde de elde edilmiştir. Sıcaklığın 179°C'den 170°C'ye azalması ile hücre boyutu azalmış, hücre boyutunun ve dağılımının üniformluğu artmıştır. Bunun sebebini ise köpüklenme sıcaklığının azalması ile karışımın ergiyik viskozitesi ve ergiyik dayanımının artmasına bağlamışlardır. Ergiyik viskozitesi ve dayanımının artması kabarcık büyümesi için direncin artması ile sonuçlanmıştır [20]. Ancak, Yuan ve arkadaşlarının [291] yaptıkları çalışmada ise, düşük vida adımı ile birlikte ergiyik sıcaklığının artmasıyla daha küçük hücreler elde edilmiştir.



Şekil 9.48. Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak hücre çapı değişimi

Şekil 9.49'da ergiyik sıcaklığı ve enjeksiyon basıncına bağlı olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük yapılarında oluşan hücre sayıları verilmiştir. Birim alanda oluşan hücrelerin sayısı PP polimerine eklenen talk ve EPDM katkıları ile önemli oranda artmıştır. %1 köpük ajanı ilaveli PP numunesinde 109-170 adet hücre şekillenirken, aynı köpük ajanı miktarında oluşan hücre sayısı %58.3 oranında artarak 174-247 arasında elde edilmiştir. Aynı etki talk/EPDM katkılı köpük numunelerinde de gözlenmiştir. %1 köpük ajanı ilave edildiğinde PP-T-EPDM numunesinde 306-498 adet hücre oluşmuştur. Talk/EPDM katkı PP polimerinde oluşan hücre sayısını %62.4 oranında artırmıştır. Hücre sayılarının farklı oranlarda şekillenmesine, kullanılan polimer türü yanında köpük ajanı miktarı da etki etmiştir. Genel olarak, köpük ajanı miktarının artması birim alandaki hücre sayılarını %32.9, %45.3 ve %26.3 oranlarında artırmıştır.

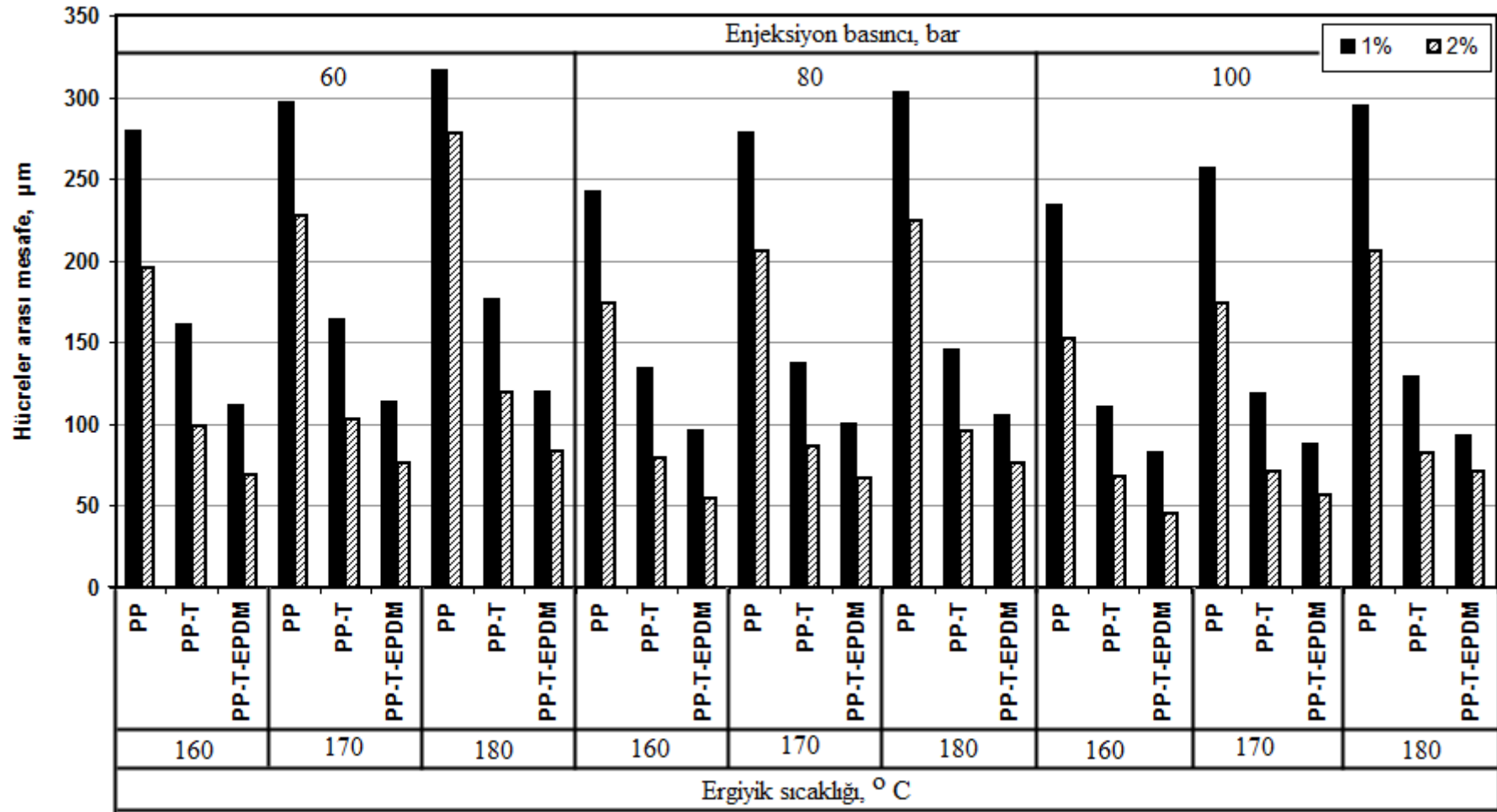
Ergiyik sıcaklığının artması ise hücre sayısını azaltmıştır. Bu azalmadan en fazla etkilenen PP-T polimer köpük numunesi olmuştur. Düşük ergiyik sıcaklığında 371 adet hücre oluşurken ergiyik sıcaklığının artması ile 258 adet hücre oluşmuştur. Ergiyik sıcaklığındaki değişim PP ve PP-T-EPDM köpük numunelerini de etkilemiştir. PP köpük numunesinde artan ergiyik sıcaklığı oluşan hücre sayısını %15.9 oranında azaltırken, bu azalma PP-T-EPDM numune için %24.7 oranında gerçekleşmiştir. Birim alanda oluşan en fazla hücre %2 köpük ajanı katkılı PP-T köpük numunesinde, 100bar enjeksiyon basıncı ve 160°C ergiyik sıcaklığı kullanıldığında elde edilmiştir. Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak hücre çapı ve hücre sayısındaki değişim kullanılan köpük ajanının difüzyon hızına ve çözünürlüğüne de bağlı olabilir. Yüksek sıcaklıklarda köpüklenme olayı meydana geldiğinde, köpük ajanının oluşan hücrelere difüzyon hızı artarak hücrelerin hızlı büyümesine neden olmaktadır. Aynı zamanda artan sıcaklık ile birlikte polimer matris içerisinde köpük ajanının çözünürlüğü azalmaktadır. Dolayısıyla, hücrelerin çekirdeklenmesi ve büyümesi için polimer matris içerisinde daha az oranda çözünmüş köpük ajanı olacaktır. Bu durum polimer matriste daha az çekirdek alanlarının oluşmasına sebep olacak ve sonuçta elde edilen hücre sayısı azalacaktır [107].



Şekil 9.49. Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak hücre sayısı değişimi

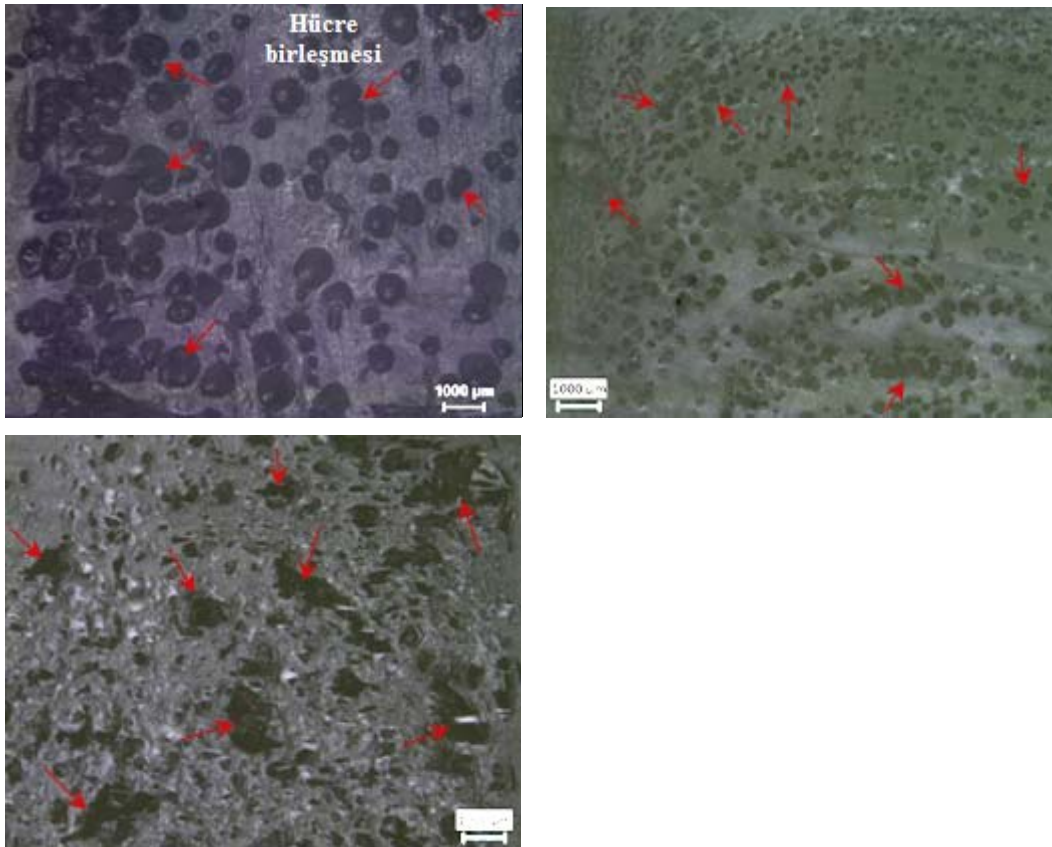
Şekil 9.50'de polimer köpük numunelerinde oluşan hücrelerin sayısına ve hücre çaplarına bağlı olarak değişen hücreler arası mesafe sonuçları verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi artan köpük ajanı miktarı ile hücreler arası mesafenin azaldığı belirlenmiştir. Bunun sebebi köpük ajanı miktarının artmasına bağlı olarak birim alanda elde edilen hücre sayısının artmasıdır (Bkz. Şekil 9.49). Artan hücre sayısı, hücrelerin birbirine yakınlaşarak iki hücre arasındaki mesafenin azalması neden olmuştur. %1 köpük ajanı ilaveli PP polimerinde 234-316 μ m arasında elde edilen hücreler arası mesafe köpük ajanı miktarının artması ile %26.8 oranında azalarak 152-278 μ m arasında elde edilmiştir. PP-T köpük numunesinde ise bu azalma %37.2 oranında meydana gelmiştir. İki hücre arasındaki mesafe 71 μ m'ye kadar düşmüştür. PP-T-EPDM köpük numunesinde ise bu azalma oranı %33.9 olarak belirlenmiştir. PP-T-EPDM köpük numunesinde %1 köpük ajanı kullanıldığında oluşan iki hücre arasındaki mesafe 82-119 μ m iken köpük ajanı miktarının artması ile 45-83 μ m arasında elde edilmiştir. PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde hücreler arası mesafenin azalması, Şekil 9.48 ve Şekil 9.49'da verilen hücre çapları ve hücre sayıları ile ilişkilidir. Hücreler arasındaki mesafenin azalmasında, PP polimerine ilave edilen talk/EPDM katkının da etkili olduğu düşünülmektedir. Talk ve EPDM daha önce belirtildiği gibi kuvvetli bir çekirdekleyici ajan gibi davranmış ve sistemde oluşan çekirdeklenme alanlarının sayısını ve buna bağlı olarak oluşan hücrelerin sayısını artırmıştır.

Ergiyik sıcaklığındaki değişim ise hücreler arası mesafenin artmasına sebep olmuştur. Düşük ergiyik sıcaklığında hücreler birbirine daha yakın konumda iken artan ergiyik sıcaklığı ile hücreler arası mesafe artmıştır. PP polimer köpük numunesinde ergiyik sıcaklığı hücreler arası mesafeyi %17.4 oranında artırmıştır. PP-T köpük numunesinde ise bu artış %10.2 oranında meydana gelirken PP-T-EPDM köpük numunesinde %8.7 oranında meydana gelmiştir. 80bar sabit enjeksiyon basıncında, ergiyik sıcaklığındaki değişimden en fazla etkilenen PP köpük numunesi olmuştur. Düşük enjeksiyon basıncı ve yüksek ergiyik sıcaklığı kullanılarak üretilen köpük numunelerinde hücreler arası mesafenin fazla olduğu belirlenmiştir. Artan enjeksiyon basıncı ve azalan ergiyik sıcaklığı koşullarında iki hücre arasındaki mesafe ise azalmıştır.



Şekil 9.50. Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak hücreler arası mesafe değişimi

Şekil 9.51a-c'de 180°C ergiyik sıcaklığı, 100bar ütüleme basıncı, 100bar enjeksiyon basıncı ve 60mm/s enjeksiyon hızları kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin optik mikroskop resimleri verilmiştir. Şekil 9.26a-c'den farklı olarak, 180°C ergiyik sıcaklığı kullanılmıştır. Belirtilen şartlar altında üretilen köpüklerin hücre yapısının kapalı olduğu görülmektedir. PP polimerinde homojen olmayan hücre çapları ve hücre dağılımı elde edilmiştir. Şekil 9.51b'de görüldüğü gibi PP polimerine ilave edilen talk minerali ise hücre morfolojisinin daha düzenli hale gelmesini sağlamıştır. PP polimerine ilave edilen EPDM elastomeri ise hücre çapını azaltmasına rağmen homojen olmayan hücre dağılımı elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda, orjinal hacmine göre 4 kattan daha fazla genleşen köpük yapılarında iki komşu hücre arasında fiziksel temasların meydana geldiği ve küresel şekilli ve eşit boyutlu hücrelerin oluşmadığı belirtilmiştir [86].



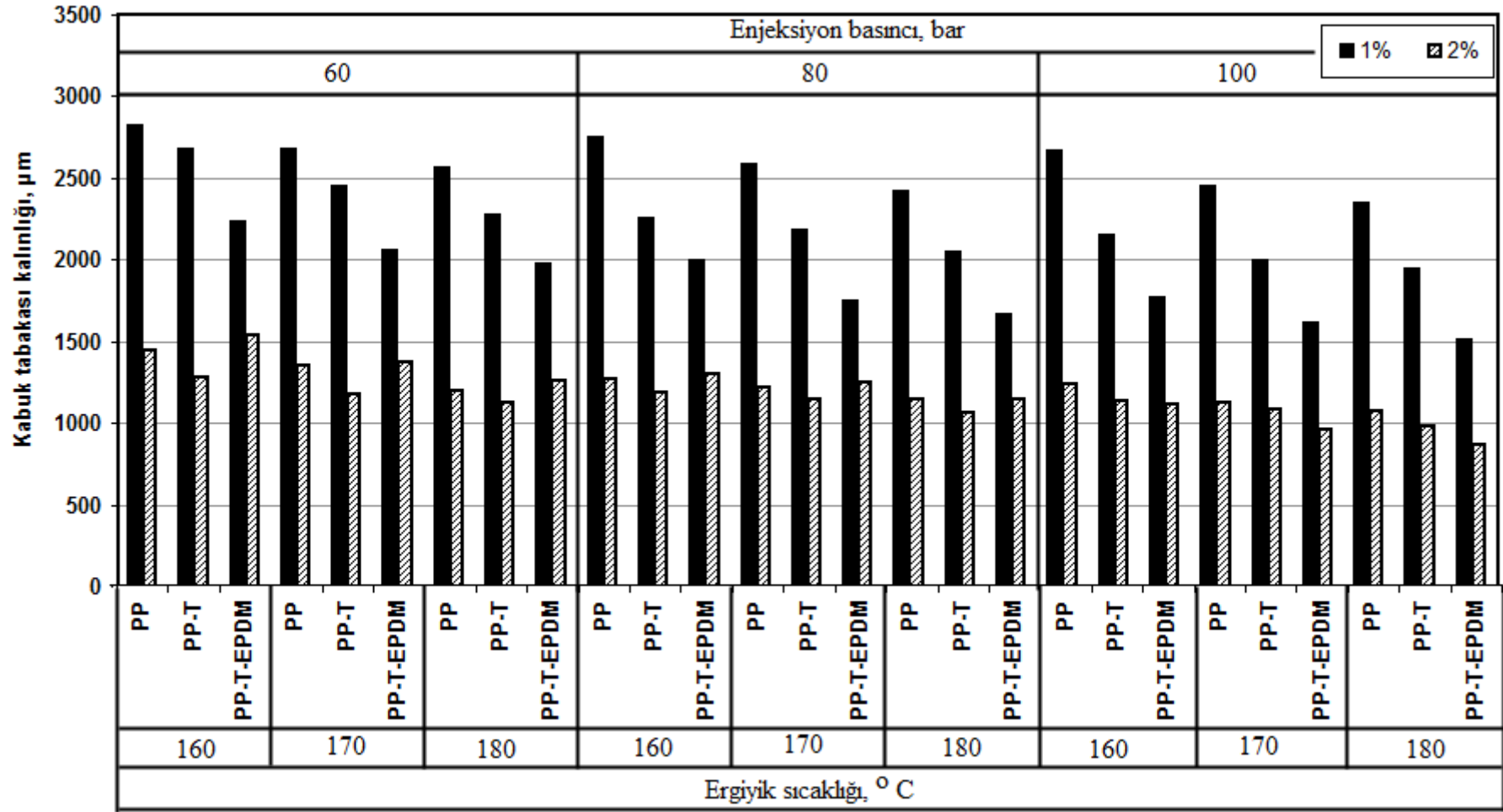
Şekil 9.51. Yüksek ergiyik sıcaklığında üretilen polimer köpüklerin hücre morfolojisi, a) PP, b) PP-T ve c) PP-T-EPDM

Optik resimler üzerinde gösterilen ok işaretleri hücre birleşmelerinin meydana geldiği noktaları göstermektedir. Optik resimlerde de görüldüğü gibi köpük numunelerde hücre birleşmeleri meydana gelmiştir. Bunun sebebi, artan ergiyik sıcaklığı nedeniyle kabarcık oluşumu için daha uygun olan ergiyik viskozitesinin azalmasıdır. Yüksek sıcaklıklarda ergiyik viskozitesinin azalması, polimer matrisin rijitliğini azaltmış ve kabarcık büyümesi aşamasında hücre duvarlarının dış kuvvetlere karşı direnci (ergiyik dayanımı) azalarak hücre duvarlarının kırılmasına sebep olmuştur. Hücre duvarlarının kırılması ile hücrelerin deformasyona karşı direnci azalmıştır. Sonuçta, birbirine komşu olan iki hücre birleşerek büyük hücreler oluşturmuştur [252, 260]. Artan sıcaklık nedeniyle hücrelerin sayısı önemli oranda azalmış ve hücre çapı artmıştır [252]. Park ve arkadaşları [38], homojen ve küçük hücreli köpük yapısı elde etmek için ergiyik dayanımı ve ergiyik viskozitesinin optimum aralığını belirlemeye çalışmışlardır. Azalan proses sıcaklığının hücre oluşumunda çok daha uygun olduğunu belirtmişlerdir. Benzer bir çalışmada, %0.3 sodyum bikarbonat (NaHCO_3) kimyasal köpük ajanı ve %0.03 sitrik asit (çekirdekleyici ajan olarak kullanılmıştır) ile üretilen PS köpüklerde, sıcaklığın artmasıyla birlikte hücre çapının hücre birleşmeleri nedeniyle arttığı bildirilmiştir [281]. Villamizar ve Han [282] ise köpük ajanı miktarının hücre birleşmesinde etkili olduğunu yaptığı çalışma ile kanıtlamıştır. Ağırlıkça %0.1 köpük ajanı miktarına göre, %0.5 köpük ajanı kullanıldığında köpük ajanı tarafından üretilen gaz miktarının arttığını ancak, köpük ajanı miktarının artması ile küçük kabarcıkların birleşerek büyük kabarcıkları oluşturduğunu gözlemlemişlerdir. Literatür taramasına dayanarak, çalışma kapsamında oluşan hücre morfolojisinin literatür ile uyumu olduğu belirlenmiştir.

Şekil 9.52'de, %1 ve %2 köpük ajanı miktarına bağlı olarak farklı ergiyik sıcaklıkları ve enjeksiyon basınçları altında üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin kabuk tabakası kalınlıkları verilmiştir. Ergiyik sıcaklığı ve enjeksiyon basınçlarındaki değişime bağlı olarak kabuk tabakası kalınlıkları 870-2815 μm arasında değişmektedir. %1 köpük ajanı katkılı numunelerde daha kalın kabuk tabakası şekillenirken %2 köpük ajanı kullanıldığında kabuk tabakasının azaldığı belirlenmiştir. PP köpük numunelerde %1 köpük ajanı kullanıldığında elde edilen kabuk tabakası 2342-2815 μm arasında iken, köpük ajanı miktarının artması ile 1076-

1450 μ m arasında elde edilmiştir. Benzer azalma PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde de gözlenmiştir. PP-T köpük numunesi için 1940-2670 μ m olan kabuk tabakası, %48.7 oranında azalarak 984-1280 μ m aralığında elde edilmiştir. PP-T-EPDM köpük numunesinde ise %1 köpük ajanı kullanıldığında 1510-2230 μ m olan kabuk tabakası kalınlığı %34.8 oranında azalma ile 870-1540 μ m arasında elde edilmiştir. Carlos ve arkadaşları [40], hücre çapı ve kabuk tabakası arasında bir ilişki olduğunu ve artan ergiyik sıcaklığı ile ortalama hücre çapının arttığını ve bunun sebebinin kabuk tabakasının oluşması olduğunu belirtmişlerdir. Kabuk tabakası bölgesinde hiç bir hücrenin çekirdeklenmediğini, köpük ajanının çekirdek (iç) bölgedeki hücrelerin büyümesinde kullanıldığını ve dolayısıyla daha büyük hücre boyutu elde edildiğini belirtmişlerdir. Oluşan kabuk tabakasının, iç ve dış bölgeler arasında ısı transferini azaltarak iç bölgede daha yüksek sıcaklığın oluştuğunu bildirmişlerdir. Böylelikle, polimerin tamamen katılma zamanının arttığını ve azalan viskozite nedeniyle hücre büyüme direncinin azaldığını belirtmişlerdir.

Kabuk tabakasının şekillenmesinde etkili olan diğer parametre ise ergiyik sıcaklığıdır. Ergiyik sıcaklığının artması kabuk tabakası kalınlığını azaltmıştır. Bu azalma PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük türlerine bağlı olarak farklılık göstermiştir. PP ve PP-T köpük numunelerinde ergiyik sıcaklığının 160°C'den 180°C'ye çıkarılması ile kabuk tabakası %10.9 ve %11.3 oranlarında azalmıştır. PP-T-EPDM numunesinde ise bu azalma %14.3 oranında elde edilmiştir. En yüksek kabuk tabakası kalınlığı %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunesinde, 60bar enjeksiyon basıncı ve 160°C ergiyik sıcaklığı kullanıldığında elde edilmiştir. Bu parametreler altında oluşan kabuk tabakası kalınlığı 2815 μ m'dir. En düşük kabuk tabakası kalınlığı ise PP-T ve PP-T-EPDM numunelerinde, 100bar enjeksiyon basıncı ve 180°C ergiyik sıcaklığı kullanılarak elde edilmiştir. %2 köpük ajanı katkılı numunelerde oluşan kabuk tabakası kalınlıkları sırasıyla 984 ve 870 μ m'dir. Artan ergiyik sıcaklığı, ergiyik polimerin kalıp duvarı yakınındaki ve merkezindeki bölgeler arasındaki sıcaklık dağılımının artmasına sebep olmaktadır (ergiyik polimerdeki düşük ısı transfer oranı nedeniyle). Ayrıca, kalıp duvarı yakınındaki donmuş tabakanın düşük termal iletkenliği, ısı transferini azaltarak (iç bölge daha geç soğur) daha fazla hücre çekirdeklenmesine ve büyümesine sebep olmakta ve sonuçta kabuk tabakasının kalınlığı azalmaktadır [153].



Şekil 9.52. Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak kabuk tabakası değişimi

Şekil 9.53'de ergiyik sıcaklığı ve enjeksiyon basıncındaki değişime bağlı olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin birim hacminde elde edilen hücre yoğunluğu değerleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi köpük ajanı miktarına bağlı olarak üretilen köpük numunelerdeki hücre yoğunluğu değerleri değişiklik göstermiştir. Genel olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerde 10^2 - 10^3 hücre/cm³ civarında hücre yoğunluğu elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının %1'den %2'ye artırılması ile polimer köpüklerin hücre yoğunlukları %46.3, %61.0 ve %42.2 oranlarında artmıştır. PP köpük numunesinde birim hacimde 850-2579 arasında hücre elde edilirken, talk mineralinin eklenmesi hücre yoğunluğunu %72.7 oranında artırmıştır. PP-T köpük numunesinde birim hacimde 2666-13.225 hücre elde edilmiştir. Benzer etki talk/EPDM katkının eklenmesi sonucunda da oluşmuştur. PP-T-EPDM polimer köpüğün hücre yoğunluğu, katkısız PP köpük numunesine göre %75.5 oranında gelişmiştir.

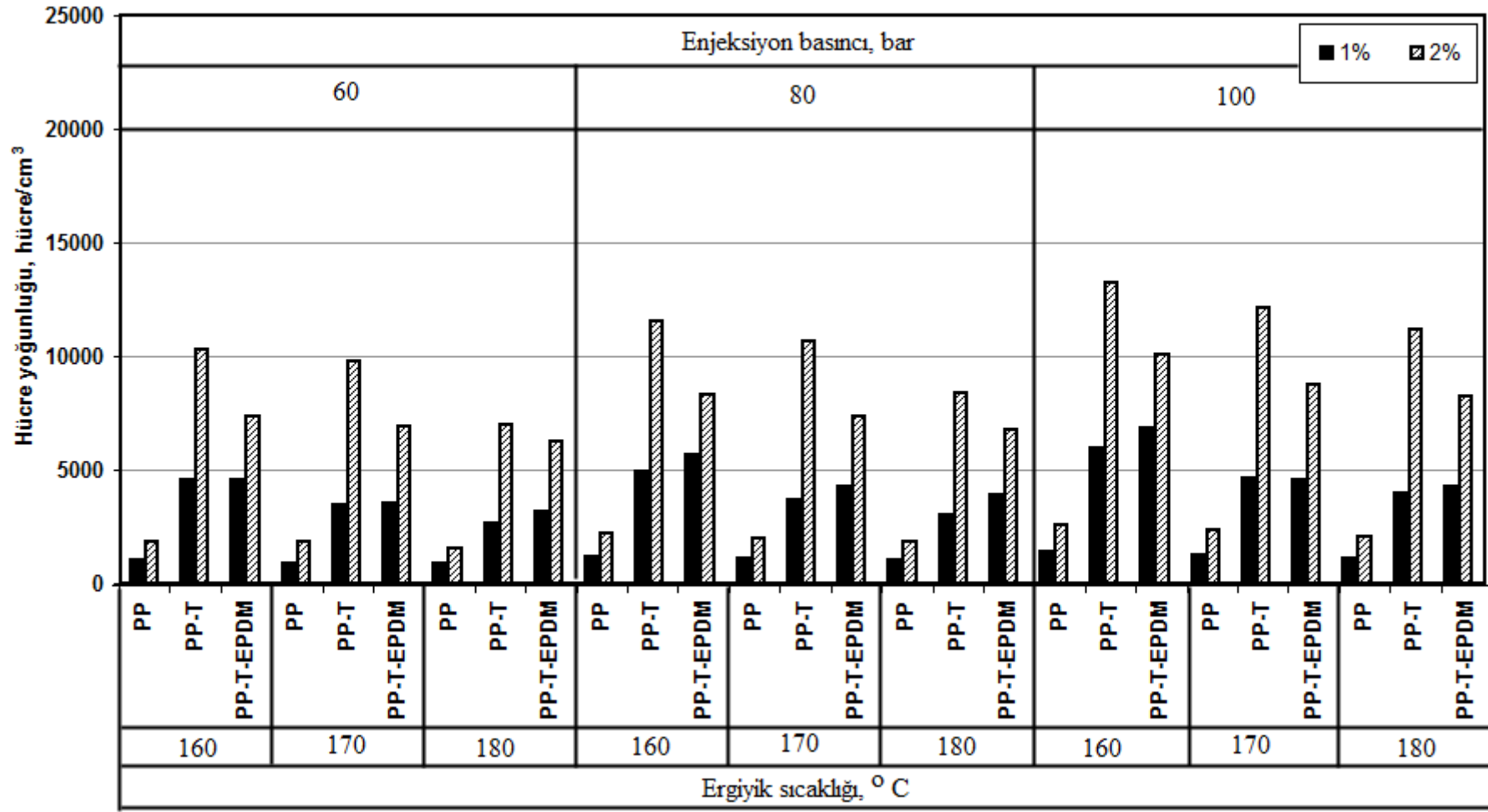
PP polimerine ilave edilen talk mineralinin çekirdekleyici etkisi Şekil 9.49'da gösterildiği gibi birim alanda oluşan hücre sayısının önemli oranda artmasını sağlamıştır. Artan hücre sayısı polimer köpükte oluşan birim hacimdeki hücre yoğunluğunu artırmıştır. Kharbas [48] çekirdekleyici ajan olarak nano-kil eklenmesi ile yüksek hücre yoğunluğu elde edilmesini iki sebebe bağlamıştır. Bunlardan birincisi, daha fazla sayıda çekirdek alanlarının oluşması diğeri ise matrisin daha yüksek viskozitesine ve rijitliğine bağlamıştır. Matrisin yüksek rijitliğinin hücre birleşmelerini engellediğini belirtmiştir. Sistemde nano-kil bulunması ile kompozit içerisindeki gaz çözünürlüğünün yüksek seviyede olmasının maksimum düzeyde ağırlık azalımı sağladığını belirtmiştir. En düşük hücre yoğunluğu %1 köpük ajanı kullanılarak üretilen katkısız PP polimerinde elde edilirken, hücre yoğunluğu en fazla %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir. Görüldüğü gibi maksimum hücre yoğunluğu, kimyasal köpük ajanının en yüksek içeriğinde elde edilmiştir.

Ergiyik sıcaklığının artması ise hücre yoğunluğunu azaltırken ütüleme basıncının artması hücre yoğunluğunu artırmıştır. Ergiyik sıcaklığının artması ile PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde birim hacimde oluşan hücre yoğunluğu değerleri %15.8, %38.0 ve %33.1 oranlarında artmıştır. En düşük hücre yoğunluğu 180°C

ergiyik sıcaklığında üretilen PP köpük numunesinde elde edilmiştir. Bu noktadaki hücre yoğunluğu 850 hücre/cm³'tür. En yüksek hücre yoğunluğu ise 160°C ergiyik sıcaklığında, %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir. Bu noktada elde edilen hücre yoğunluğu ise 13.225 hücre/cm³'tür.

Ergiyik sıcaklığının artması köpük ajanının çözünürlüğünü azaltmaktadır. Azalan çözünürlük, köpüklenme için gerekli olan gazın miktarını azaltır. Bu yüzden, yüksek sıcaklıklarda polimer ergiyikte daha az gaz absorbe edilmekte ve daha az çekirdeklenme alanları oluşarak birim hacimdeki hücre yoğunluğu azalmaktadır. Daha az sayıda çekirdek, malzemenin nispeten daha geniş bir alanında gelişmekte ve sonuç olarak daha büyük hücreler oluşmaktadır [252].

Aynı zamanda, ergiyik sıcaklığı, kalıp içerisindeki ergimiş haldeki polimerin viskozitesini etkilemektedir. Artan sıcaklık ile birlikte, birleşen hücreler kabarcık çekirdeklenmesindeki artışı engellemiş olabilir. Daha önceden çekirdeklenen büyük hücrelerin büyümeye devam etmesi nedeniyle küçük olan hücrelerin büyümesi engellenmiş olabilir. Büyük hücrelerin içerisindeki basınç daha az olduğundan, bu hücrelerin çevresindeki gaz miktarı dağılımı yüksektir. Böylelikle, küçük olan hücrelere göre büyük hücrelere mevcut gazın difüzyonu daha uygundur [352]. Benzer çalışmalarda da, artan ergiyik sıcaklığı ile hücre boyutu artmış, buna karşılık hücre yoğunluğu azalmıştır [48]. Enjeksiyon parametreleri hücre yoğunluğunu etkilemiş fakat bu etki kullanılan polimer türü ve köpük ajanı miktarı kadar elde edilememiştir.



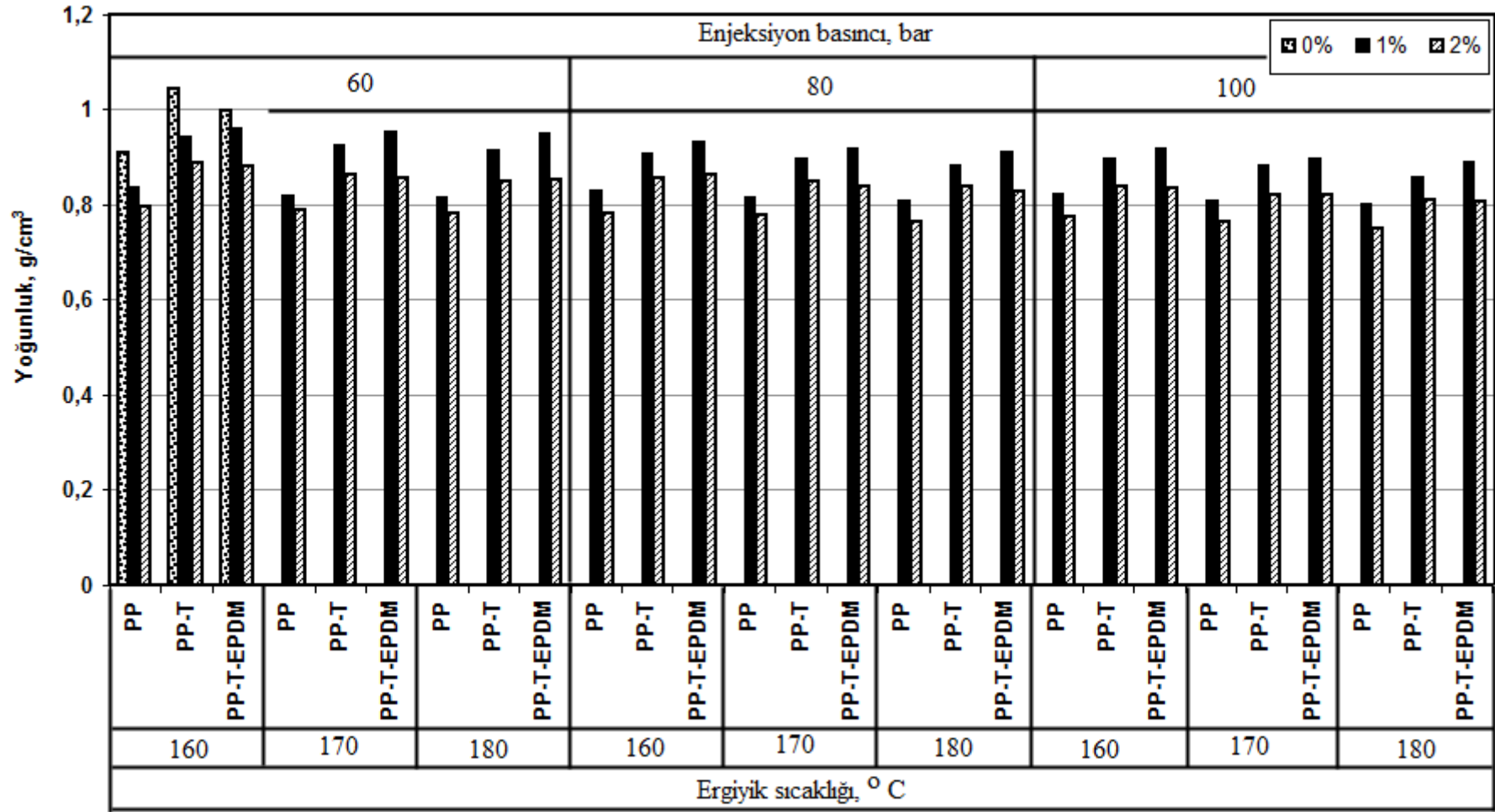
Şekil 9.53. Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak hücre yoğunluğu değişimi

Şekil 9.54'de ergiyik sıcaklığı ve enjeksiyon basıncına bağlı olarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin yoğunlukları verilmiştir. Köpüklendirme işleminde kullanılan diğer parametreler 60mm/s enjeksiyon hızı, 20bar ütüleme basıncı ve 10sn soğuma zamanıdır. Şekilde görüldüğü gibi polimerlerin köpüklendirilmesi ile yoğunluklarının azaldığı belirlenmiştir. 0.91g/cm^3 yoğunluğa sahip olan katkısız PP polimerinin yoğunluğu farklı ergiyik sıcaklıkları kullanılarak köpüklendirildikten sonra ortalama %10.2 azalarak $0.752\text{-}0.833\text{g/cm}^3$ arasında elde edilmiştir. Benzer sonuçlar PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde de elde edilmiştir. PP-T köpük numunesinin yoğunluğu %13.9 oranında azalırken, PP-T-EPDM köpük numunesinin %7.5 oranında azalmıştır.

Köpük ajanı miktarının artması ise yoğunluktaki azalma miktarını artırmıştır. %2 köpük ajanı kullanılarak üretilen polimer köpüklerin yoğunlukları köpüklendirilememiş polimerler ile karşılaştırıldığında, sırasıyla, %14.7, %19.0 ve %15.7 oranlarında azalmıştır. PP polimerine eklenen talk ve talk/EPDM katkıları köpüksüz polimerin yoğunluğunu artırdığı gibi köpüklendirilen numunelerinde yoğunluklarını da artırmıştır. Ergiyik sıcaklığının ve enjeksiyon basıncının artması ile polimer köpüklerin yoğunlukları azalmıştır. 100bar enjeksiyon basıncında, ergiyik sıcaklığının artması ile PP numunesinde 0.820g/cm^3 olan köpük yoğunluğu 0.750g/cm^3 elde edilmiştir. PP-T köpük numunesinde ise 0.896g/cm^3 olan yoğunluk 0.811g/cm^3 'e kadar azalmıştır. PP-T-EPDM köpüğünde ise bu azalma %6.98 oranında gerçekleşmiş ve 0.807g/cm^3 köpük yoğunluğu elde edilmiştir.

En düşük köpük yoğunluğu 180°C ergiyik sıcaklığında ve 100bar enjeksiyon basıncı kullanıldığında elde edilmiştir. Düşük ergiyik sıcaklığında kullanılan polimer, yüksek ergiyik dayanımına sahip olur ve hücrelerin büyümesi için dirençli hale gelir ve sonuçta köpük yoğunluğu artar [165]. PP polimerini köpüklendirmek için $175\text{-}190^\circ\text{C}$ ergiyik sıcaklığı aralıklarında gerçekleştirilen çalışmalarda, 180°C sıcaklıktan sonra azalan viskozite nedeniyle hücre duvarlarının genişleme için yeteri kadar kuvvetli olmadığı ve dolayısıyla polimer içerisinde hücre çökmelerinin meydana gelerek hücrelerin sayısını azalttığı ve dolayısıyla köpük yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir [163].

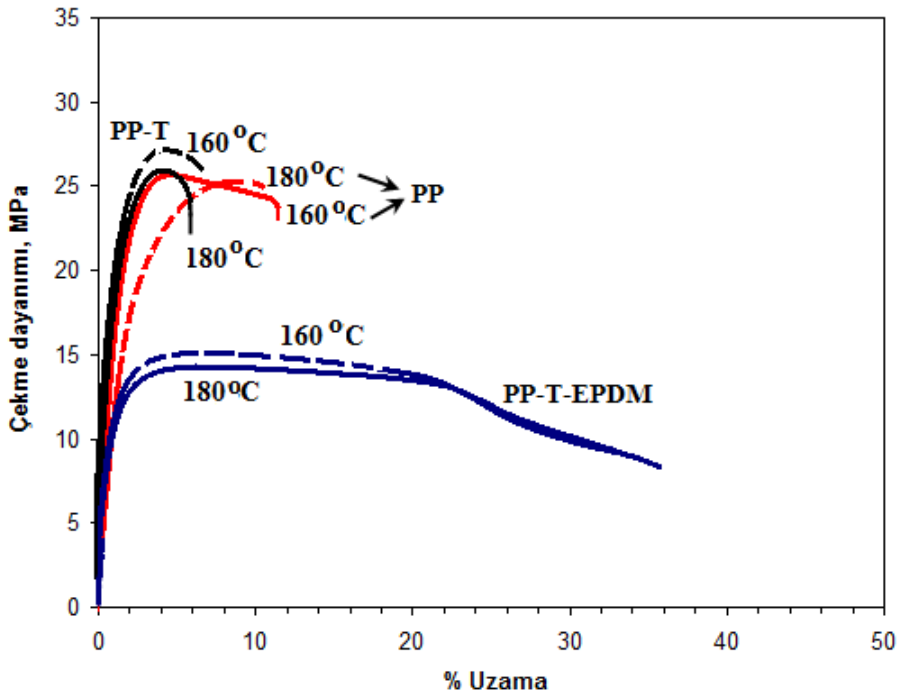
Kumar ve Weller [352] ise Batch prosesi ile PVC köpük üretiminde, köpüklenme sıcaklığının 56°C'den 90°C'ye artmasıyla, köpük yoğunluğunun azaldığını belirlemişlerdir. Bunun sebebinin, artan hücre yoğunluğu ve bu sıcaklık aralığında sabit kalan hücre çapına bağlamışlardır. Sıcaklık 105°C'ye artırıldığında, sistemdeki mevcut gazın hücre çekirdeklenmesini ve büyümesini desteklemek yerine numuneden dışarı kaçtığını belirlemişlerdir.



Şekil 9.54. Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak köpük yoğunluğu değişimi

9.7.7. Ergiyik sıcaklığının mekanik özelliklere etkisi

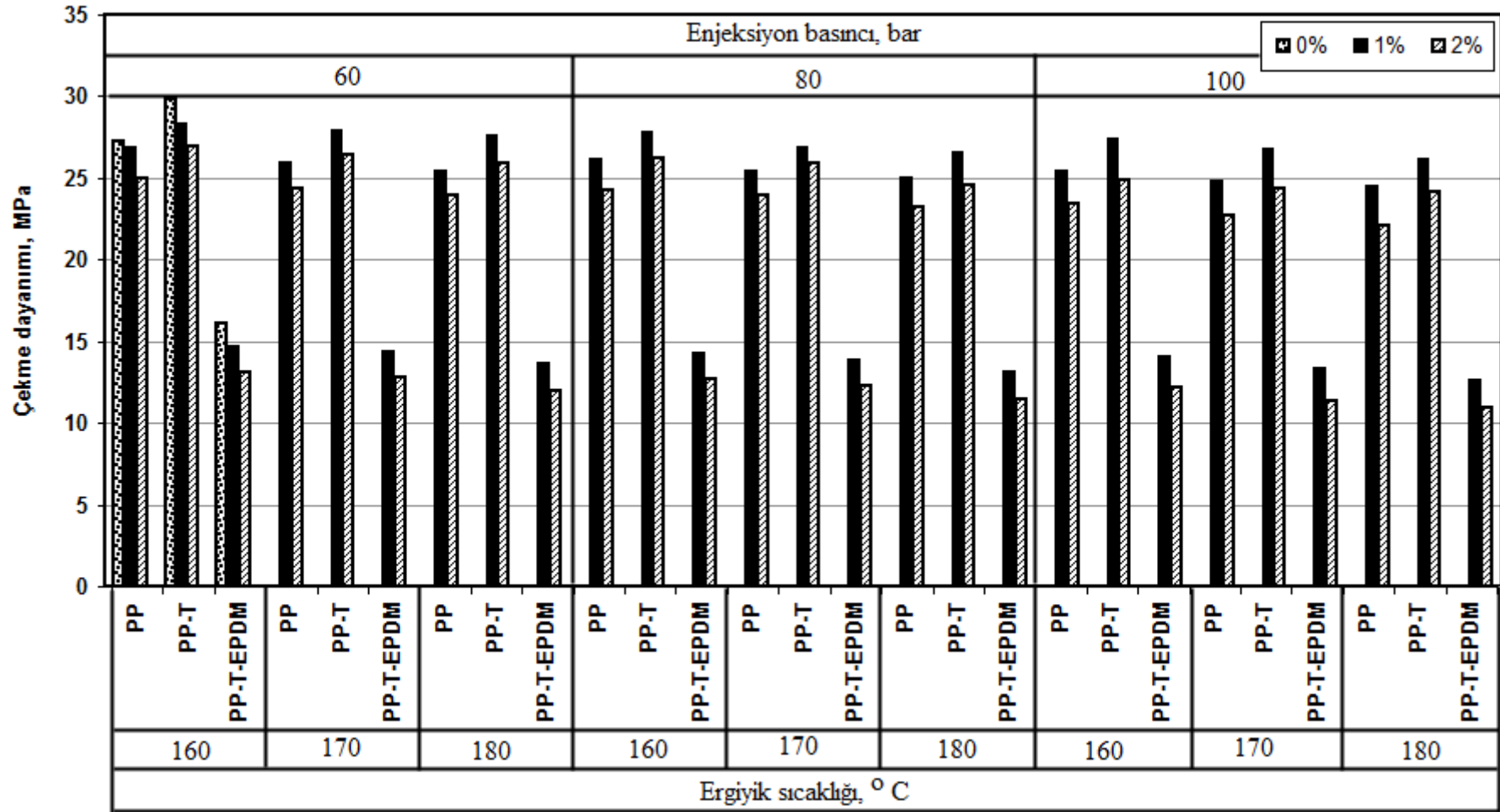
Şekil 9.55'de, 160 ve 180°C ergiyik sıcaklığı kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerine ait gerilme-%uzama (σ - e) eğrileri verilmiştir. Köpük üretiminde kullanılan diğer parametreler ise 80bar enjeksiyon basıncı, 60mm/s enjeksiyon hızı ve 100bar ütüleme basıncıdır. Şekilde görüldüğü gibi ergiyik sıcaklığının artması ile köpük numunelerin çekme dayanımları ve %kopma uzama değerleri azalmıştır. Hem 160 hem de 180°C ergiyik sıcaklığında, PP polimerine eklenen talk minerali polimerin çekme dayanımını artırırken %uzama miktarını azaltmıştır. PP-T polimerine eklenen EPDM elastomeri ise çekme dayanımını önemli oranda azaltırken %kopma uzamasını artırmıştır. Talk minerali ve EPDM elastomerinin gevrek ve sünek özellikleri polimerlerin çekme ve uzama davranışlarını etkilemiştir.



Şekil 9.55. 160 ve 180°C ergiyik sıcaklığında polimer köpüklerin gerilme-%uzama eğrileri

Şekil 9.56'da farklı ergiyik sıcaklıkları ve enjeksiyon basınçları kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin köpük ajanı miktarına bağlı olarak çekme deneyi sonrası elde edilen çekme dayanımları verilmiştir. Karşılaştırma amacı ile köpüklendirilmemiş polimerlerin çekme dayanımları da grafikte gösterilmiştir. Köpüklendirilmemiş PP polimerinin çekme dayanımı 27.29MPa iken %1 köpük ajanı ilave edilmesi ile elde edilen çekme dayanımı değerleri azalmış ve 24.45-26.85MPa arasında elde edilmiştir. PP polimeri için %2 köpük ajanı kullanıldığında ise çekme dayanımları 22.11-25.0MPa arasında elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması çekme dayanımını %7.0 oranında azaltmıştır. PP-T köpük numunesinde ise köpük ajanı miktarının %1'den %2'ye artırılması ile çekme dayanımı %6.4 oranında azalmıştır. 26.17-28.31MPa arasında değişen çekme dayanımları 24.20-26.90MPa arasında elde edilmiştir. PP-T-EPDM köpük numunesinde köpüklendirme işlemi sonrasında %12.12 oranında azalma meydana gelmiştir. PP-T-EPDM polimeri için en yüksek çekme dayanımı 14.62MPa değeri ile %1 köpük ajanı ilaveli numunede elde edilmiştir. PP polimerine ilave edilen talk minerali çekme dayanımını artırırken, EPDM elastomeri ise azaltmıştır. Benzer etki köpük numunelerinde de gözlenmiştir. Talk minerali köpüklendirilen numunelerin çekme dayanımlarını %6.5 oranında geliştirirken, EPDM elastomeri %46.0 oranında azaltmıştır. Polimer köpük yapısında oluşan kabuk tabakası ve bu tabakasının kalınlığı çekme dayanımının şekillenmesinde en önemli faktörlerden birisidir. Azalan kabuk tabakası çekme dayanımlarının azalmasına sebep olmuştur.

Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinin çekme dayanımı değerleri azalmıştır. Düşük ergiyik sıcaklığında yüksek çekme dayanımı elde edilirken artan ergiyik sıcaklığı çekme dayanımını azaltmıştır. PP polimer köpük numunesinde en düşük çekme dayanımı 180°C ergiyik sıcaklığında elde edilmiştir. En yüksek çekme dayanımı ise ergiyik sıcaklığının düşük olduğu 160°C'de elde edilmiştir. Benzer sonuçlar PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde de gözlenmiştir.



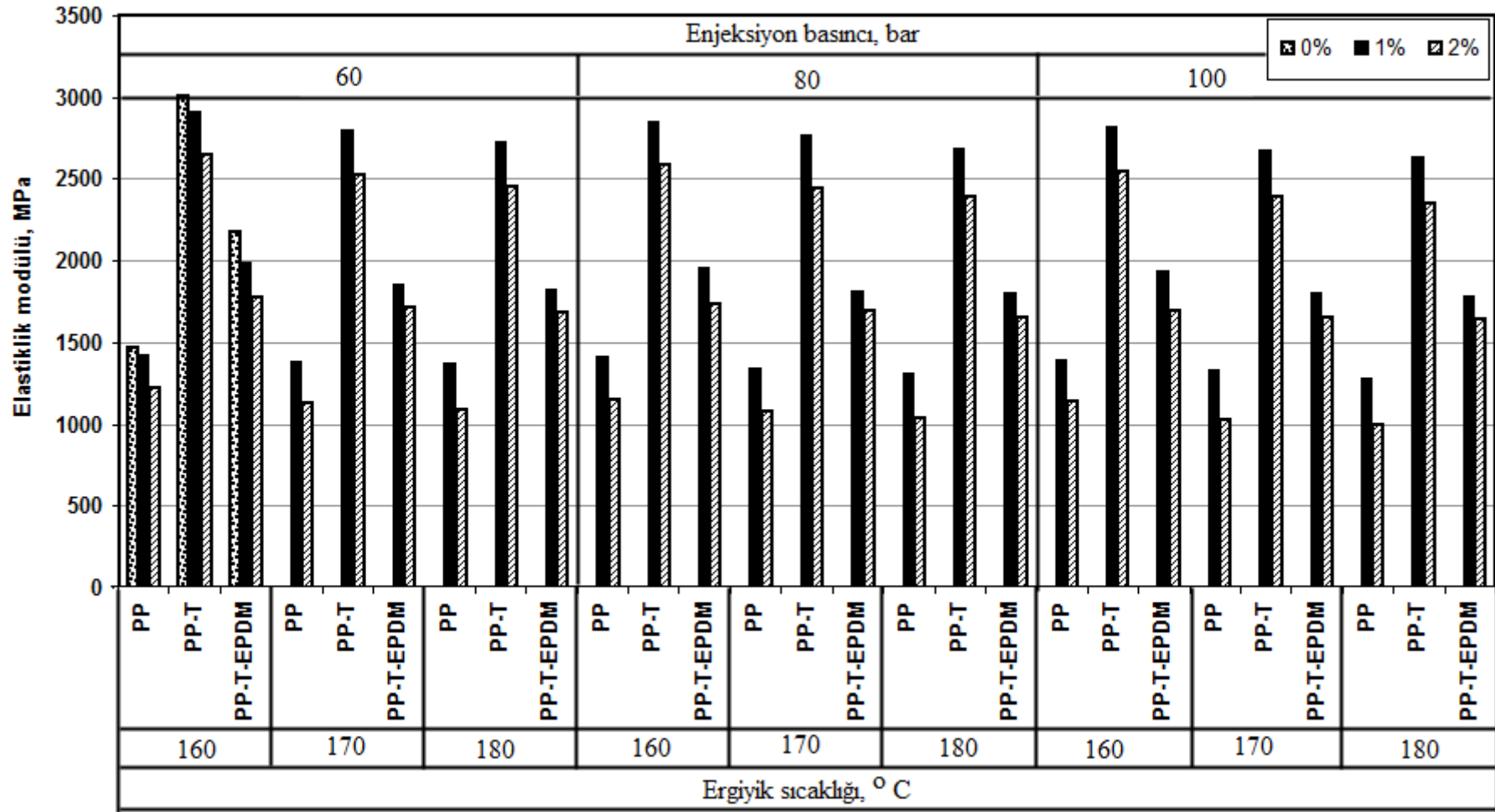
Şekil 9.56. Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak çekme dayanımı değişimi

160°C ergiyik sıcaklığı kullanılarak üretilen PP-T köpük numunesinde 27.39MPa çekme dayanımı elde edilirken 180°C ergiyik sıcaklığında %4.4 oranında azalma meydana gelmiş ve 26.17MPa çekme dayanımı elde edilmiştir. PP-T-EPDM köpük numunelerinde ise enjeksiyon hızının artması çekme dayanımını ortalama %8.1 oranında azaltmıştır. PP-T-EPDM köpük numunesinde en yüksek çekme dayanımı 14.62MPa değeri ile en düşük ergiyik sıcaklığı kullanıldığı durumda elde edilmiştir. Yüksek köpüklenme sıcaklığı numunenin deforme olmasına neden olmakta ve sonuçta mekaniksel dayanım azalmaktadır [27]. Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak çekme dayanımlarının azalmasının sebebi polimer köpük yapısında oluşan hücre morfolojisi ile ilişkili olabilir. Şekil 8.50'de verilen hücre morfolojisi resimlerinde de görüldüğü gibi iki bitişik hücrenin birleşmesi sonrasında oluşan tek ve büyük hücre/hücreler polimer köpüklerin çekme dayanımını zayıflatmış olabilir.

Şekil 9.57'de çekme deneyi sonrasında elde edilen elastiklik modülleri verilmiştir. Rijitliğin bir göstergesi olan elastiklik modülü değerleri, kullanılan köpük ajanı miktarı, ergiyik sıcaklığı ve enjeksiyon basıncına bağlı olarak farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Köpük ajanı miktarının artması polimer köpüklerin elastiklik modülünü azaltmıştır. PP polimer köpük numunesinde bu azalma %19.0 oranında elde edilmiştir. Köpüklendirilememiş PP polimerinin 1468MPa olan elastiklik modülü, %1 köpük ajanı kullanıldığında 1269-1417MPa, %2 köpük ajanı kullanıldığında ise 995-1219MPa arasında elde edilmiştir. Talk minerali, hem köpüklendirilmemiş hem de köpüklendirilmiş numunelerin elastiklik modülünü artırmıştır. Katkısız PP polimerine göre PP-T polimerinin elastiklik modülündeki değişim %51.0 oranındadır. Ancak PP-T polimerinin köpüklendirilmesi ile elastiklik modülü azalmıştır. Bu azalma %8.2 oranında meydana gelmiştir. Kullanılan köpük ajanı miktarının %1'den %2'ye çıkarılması ile elastiklik modülü ortalama %10 azalmıştır. EPDM elastomerinin eklenmesi ise PP polimerine göre elastiklik modülünü artırırken PP-T polimerine göre azaltmıştır. PP-T-EPDM köpük numunesinde köpük ajanı miktarının değişmesi elastiklik modülünü %8.7 oranında azaltmıştır.

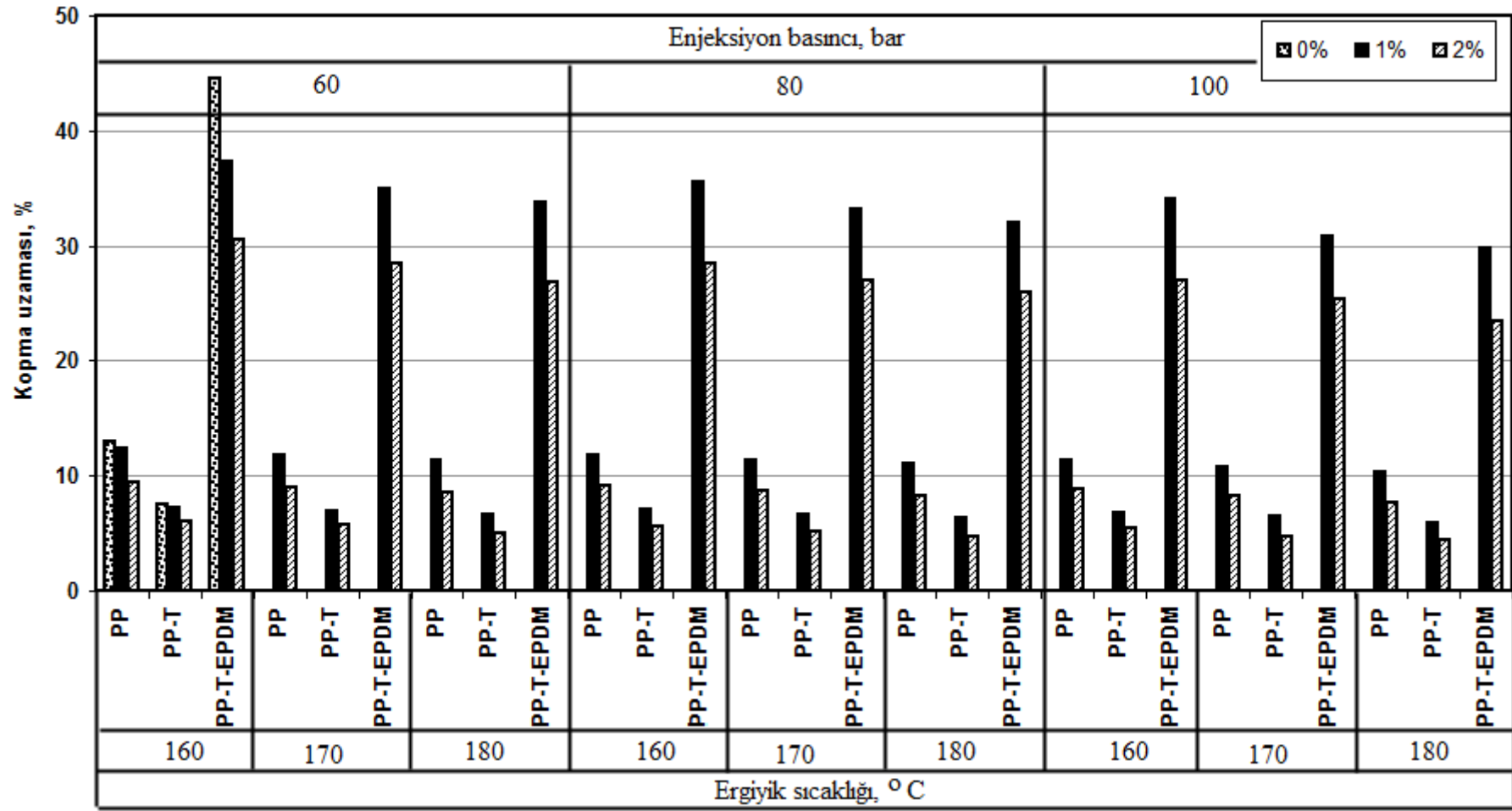
Kullanılan ergiyik sıcaklığı ve enjeksiyon basıncına bağlı olarak üretilen köpük numunelerinde ergiyik sıcaklığı elastiklik modülü azaltmıştır. Artan ergiyik sıcaklığı

ile polimer köpüklerin elastiklik modülleri %6.4, %6.1 ve %8.0 oranlarında azalmıştır. En yüksek elastiklik modülü 2900MPa değeri ile düşük enjeksiyon basıncı ve ergiyik sıcaklığı kullanılarak üretilen %1 köpük ajanı katkı PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir. En düşük elastiklik modülü ise 100bar enjeksiyon basıncı ve 180oC ergiyik sıcaklığı şartlarında üretilen %2 köpük ajanı katkı PP köpük numunesinde elde edilmiştir. Polimer köpük numunelerin elastiklik modülünde meydana gelen bu azalma, köpüklendirme işlemi ile polimerlerin daha gevrek hale geldiğinin bir göstergesidir.



Şekil 9.57. Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak elastiklik modülü değişimi

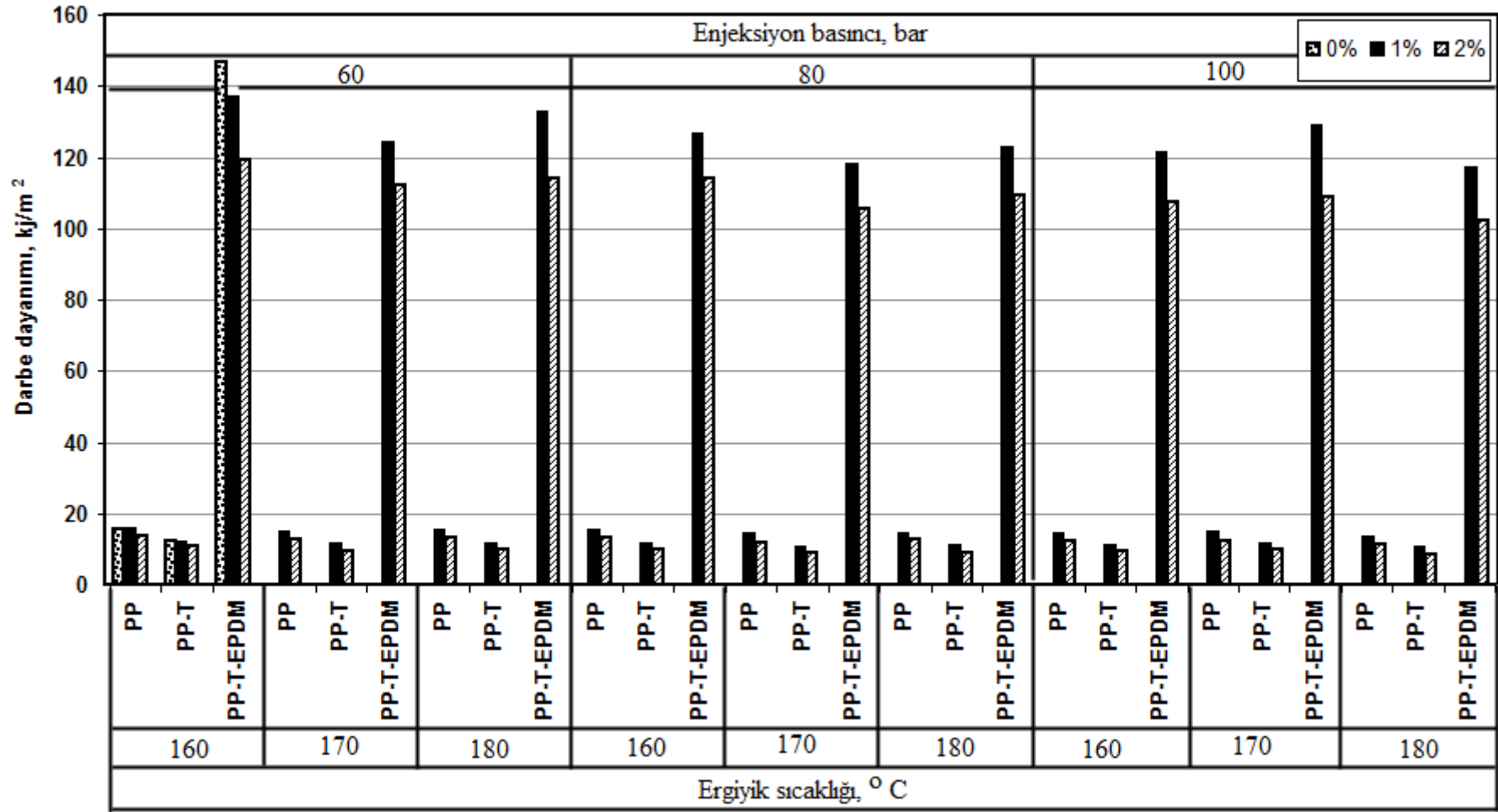
Şekil 9.58'de, %1 ve %2 köpük ajanı miktarına bağlı olarak farklı ergiyik sıcaklıkları ve enjeksiyon basınçları altında üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinin çekme deneyleri sonucunda elde edilen % kopma uzaması değerleri verilmiştir. PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimerlerinin köpüklendirilmesi %uzama değerlerini azaltmıştır. Bu azalma köpük ajanı miktarına bağlı olarak farklılık göstermiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP numunesinde %12.9 oranında meydana gelirken, köpük ajanı miktarının artması ile %kopma uzaması değerleri %33.6 oranında azalmıştır. PP-T köpük numunesinde ise köpük ajanı miktarının artması % kopma uzaması değerlerini %11.8 ve %31.0 oranlarında azalmıştır. Benzer sonuçlar talk/EPDM katkılı PP köpük numunesinde de elde edilmiştir. Köpüklendirilememiş polimerin %44.55 olan % kopma uzaması köpüklendirme işlemi sonrasında %24.7 ve %39.3 oranlarında azalmıştır. PP polimerine eklenen talk minerali, hem köpüksüz hem de köpüklü numunelerin kopma uzaması değerlerini azaltmıştır. Bunun sebebi, daha yumuşak olan PP polimerine rijit olan talk mineralinin eklenmesidir. EPDM elastomeri ise kopma uzamasının artmasında etkili olmuştur. Talk minerali ile azalan PP polimerinin kopma uzaması, EPDM elastomerinin eklenmesi ile %70.7 oranında artmıştır. EPDM elastomeri aynı etkiyi köpük numunelerde de göstermiştir. Köpüklendirme işlemi sonrası kopma uzaması %66.0 oranında artmıştır. Bu beklenen bir sonuçtur. EPDM elastomerinin sünek özelliği hem köpüksüz hem de köpüklü numunelerin kopma uzaması değerlerinin artmasını sağlamıştır. Farklı ergiyik sıcaklığı ve enjeksiyon basınçları kullanılarak üretilen köpük numunelerde %4.38 ile %30.5 arasında değişen kopma uzaması elde edilmiştir. PP polimer köpük numunesinde ergiyik sıcaklığının artması kopma uzaması değerlerini azaltmıştır. Farklı ergiyik sıcaklıkları kullanılarak üretilen PP köpük numunelerde %7.61- %12.34 arasında kopma uzaması elde edilmiştir. Ergiyik sıcaklığının 160°C'den 180°C'ye çıkarılması ile kopma uzaması %7.5 oranında azalmıştır. Benzer sonuçlar PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde de gözlenmiştir. Ergiyik sıcaklığı, PP-T köpük numunesinde %7.05 olan kopma uzaması değerini %4.38'e kadar azaltmıştır. EPDM elastomerinin kopma uzamasını artırdığı PP-T-EPDM köpük numunelerinde ise ergiyik sıcaklığı kopma uzamasının %10.67 oranında azalmasına neden olmuştur. En yüksek kopma uzaması, 160°C ergiyik sıcaklığında %1 köpük ajanı katkılı PP-T-EPDM köpük numunesinde elde edilmiştir. En düşük değer ise 180°C ergiyik sıcaklığında %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir.



Şekil 9.58. Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak % kopma uzaması değişimi

Şekil 9.59'da farklı ergiyik sıcaklıkları ve enjeksiyon basınçları kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer ve köpüklerine ait charpy darbe deneyi sonucunda elde edilen darbe dayanımı değerleri verilmiştir. Polimerlerin farklı oranlarda köpük ajanı kullanılarak köpüklendirilmesi darbe dayanımında azalmaya sebep olmuştur. Köpük ajanı miktarının artması ile darbe dayanımı PP polimer köpük numunesinde %14.0 oranında azalmıştır. $13.47-15.63\text{kJ/m}^2$ arasında değişen darbe dayanımı, köpük ajanı miktarının artması ile $11.56-13.79\text{kJ/m}^2$ arasında elde edilmiştir. Talk minerali katkılı PP köpük numunesinde ise $10.37-12.00\text{kJ/m}^2$ olan darbe dayanımı %14.1 oranında azalarak $8.57-10.69\text{kJ/m}^2$ arasında elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması PP-T-EPDM numunesinin darbe dayanımını %11.87 oranında azaltmıştır.

Enjeksiyon parametrelerinin etkisi incelendiğinde, artan ergiyik sıcaklığı darbe dayanımını azaltmıştır. Bu azalma PP polimer köpük numunesinde %4.5 oranında gerçekleşmiştir. PP-T köpük numunesinde ise darbe dayanımındaki azalma %4.4 iken talk/EPDM katkılı PP köpük numunesinde %3.2 oranında elde edilmiştir. Farklı ergiyik sıcaklıkları ve enjeksiyon basınçları kullanılarak üretilen polimer köpük numuneleri arasında en yüksek darbe dayanımı ergiyik sıcaklığının en düşük olduğu 160°C 'de, %1 köpük ajanı ile PP-T-EPDM köpük numunesinde elde edilmiştir. En düşük darbe dayanımı ise 180°C ergiyik sıcaklığında 8.57kJ/m^2 değeri ile %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir. Kullanılan enjeksiyon basıncına ve ergiyik sıcaklığına bağlı olarak darbe dayanımlarının farklı oranlarda elde edilmesi, hücre morfolojisi ve kabuk kalınlığı ile ilişkili olabilir. Üniorm dağılmış ve küçük hücreler darbe dayanımının artmasında kritik faktördür [175]. Ancak yapılan çalışmada PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde meydana gelen hücre birleşmelerinin darbe dayanımının azalmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

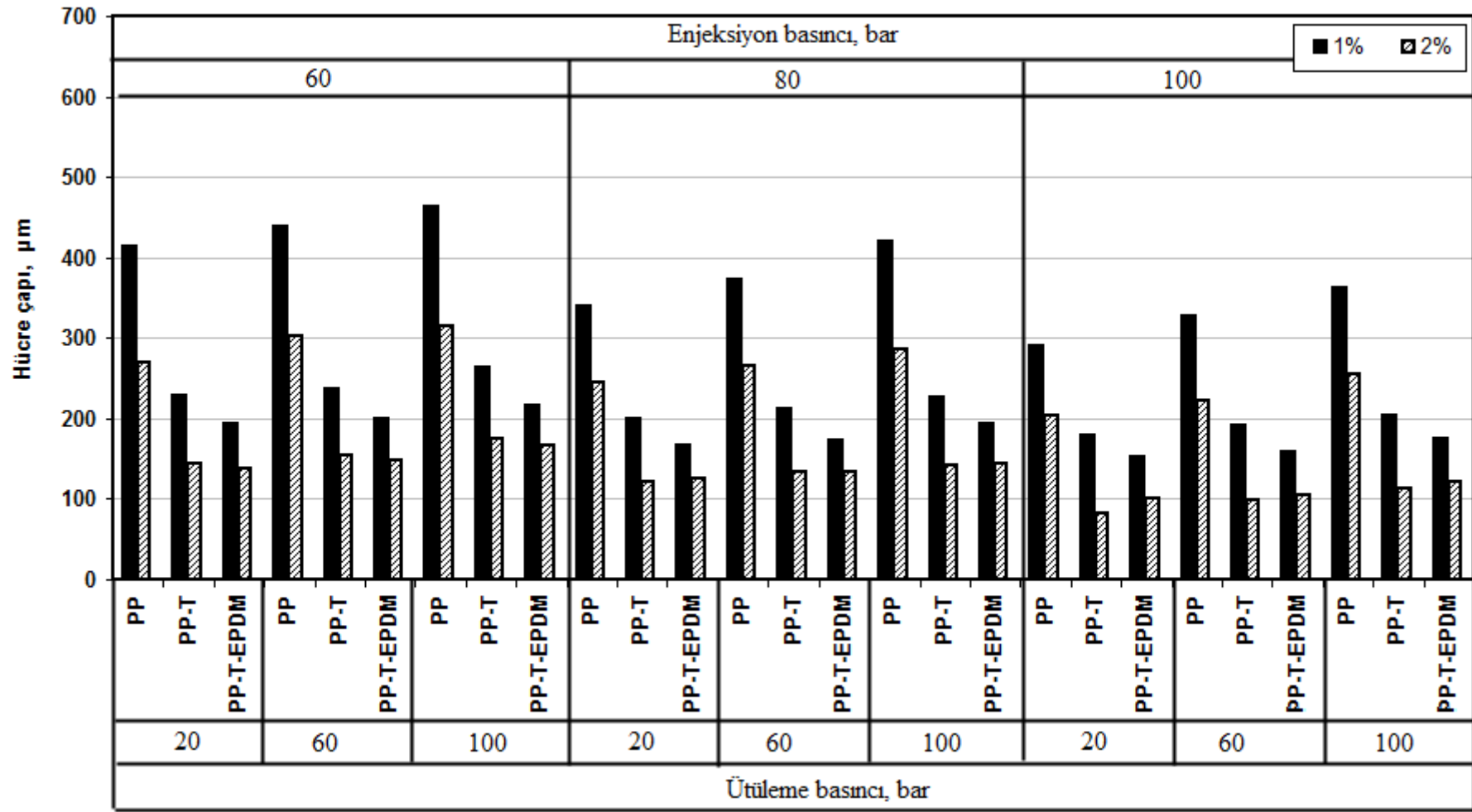


Şekil 9.59. Ergiyik sıcaklığına bağlı olarak darbe dayanımı değişimi

9.7.8. Ütöleme basıncının hücre morfolojisine etkisi

Şekil 9.60'da, %1 ve %2 köpük ajanı miktarına bağılı olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde, ütöleme ve enjeksiyon basınçlarındaki değışim ile elde edilen hücre çapları verilmiştir. Köpük numunelerin üretiminde kullanılan diğıer parametreler ise 160°C ergiyik sıcaklığı, 100mm/s enjeksiyon hızı ve 10s soğuma zamanıdır. Kullanılan köpük ajanı miktarı, ütöleme ve enjeksiyon basınçlarına bağılı olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde 83-464µm arasında değışen hücre çapları elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının %1'den %2'ye artırılması ile polimer köpüklerin hücre çapları azalmıştır. PP köpük numunesinde 291-464µm arasında değışen hücre çapları, köpük ajanı miktarının artırılmasıyla ortalama %30.8 oranında azalarak 204-314µm arasında elde edilmiştir. PP polimerine ilave edilen %20 oranındaki talk minerali de hücre çapını azaltıcı yönde etki etmiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunelerde 180-263µm arasında değışen hücre çapları, köpük ajanı miktarının artması ile 83-174µm arasında elde edilmiştir. %20talk/EPDM katkılı PP köpük numunesinde ise köpük ajanı miktarına bağılı olarak 101-217µm arasında değışen hücre çapları elde edilmiştir. PP-T-EPDM numunesinde köpük ajanı ortalama hücre çapını %27.4 oranında azaltmıştır. En büyük hücre çapı, 464µm değıeri ile %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunesinde elde edilirken en küçük hücre çapı 83µm değıeri ile %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir.

Enjeksiyon parametrelerinin etkisi incelendiğinde, ütöleme basıncının artması hücre çapını artırırken enjeksiyon basıncındaki değışim hücre çapını azaltmıştır. Ütöleme basıncının 20bar'dan 100bar'a çıkarılmasıyla PP polimer köpük numunesinin hücre çapı %16.6, PP-T köpük numunesinin hücre çapı %12.0 ve PP-T-EPDM numunesinin %12.5 oranında artmıştır.

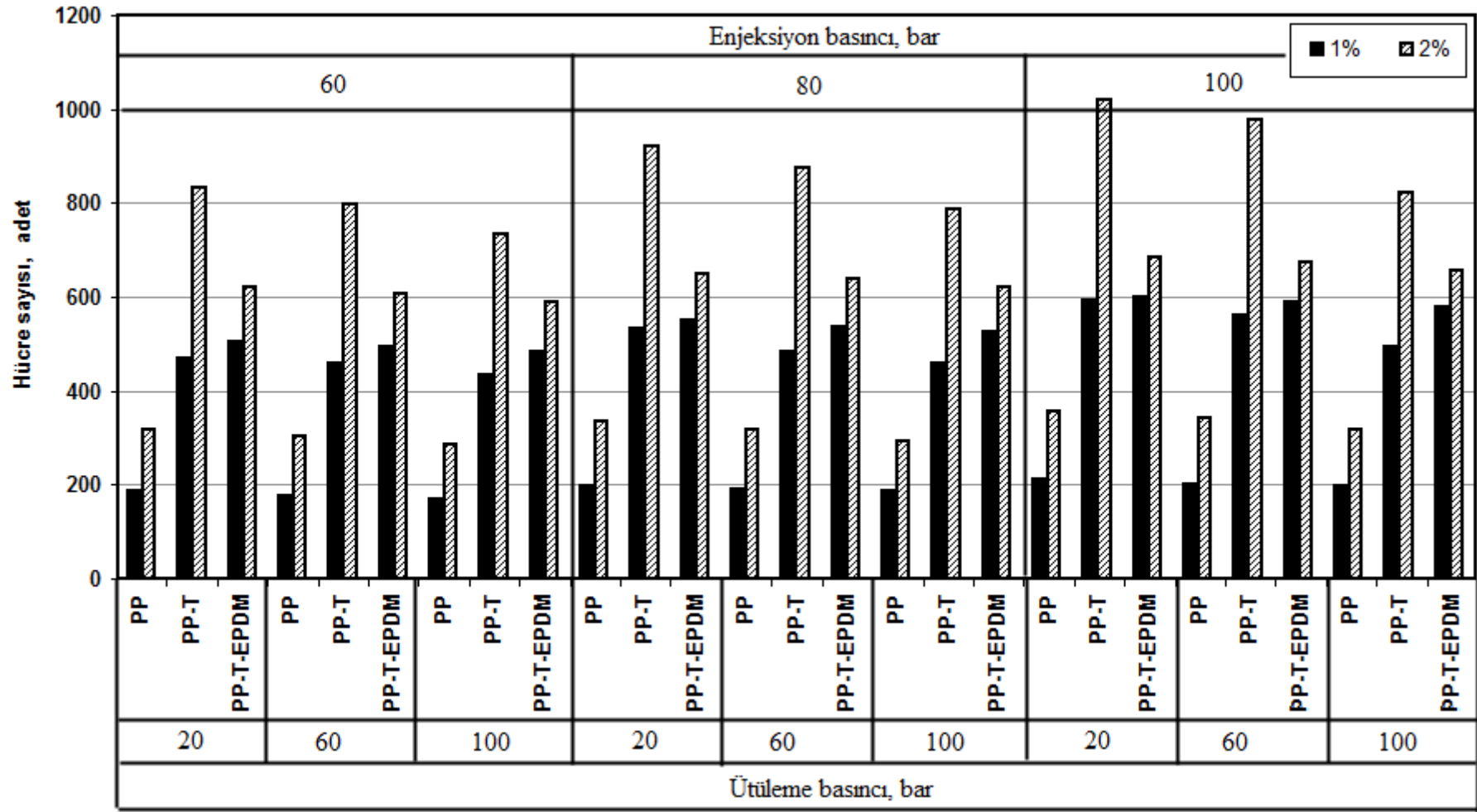


Şekil 9.60. Ütuleme basıncına bağlı olarak hücre çapı değişimi

PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinin 80bar sabit enjeksiyon basıncında hücre çapları incelendiğinde, %1 köpük ajanı ilaveli numunelerde, ütüleme basıncının artmasıyla %19.2, %11.9 ve %13.9 oranında, %2 köpük ajanı ilaveli numunelerde ise %13.9, %14.6 ve %12.5 oranında hücre çaplarında artış meydana gelmiştir. Ütüleme basıncı arttığında, kayma ısısının artması nedeniyle polimer ergiyiğin viskozitesi azalmış ve hücre boyutu artmıştır [153]. Guo [26], PP polimerini kullanarak yaptığı çalışmada da ütüleme basıncı ile birlikte ortalama hücre çapının $40\mu\text{m}$ 'den $55\mu\text{m}$ 'ye çıktığını, hücre yoğunluğunun ise $0,7 \times 10^7$ 'den $0,1 \times 10^7$ hücre/ cm^3 'e azaldığını belirtmiştir. En yüksek hücre yoğunluğu ütüleme basıncının bulunmadığı durumda elde edilmiştir.

Şekil 9.61'de ise PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinin ütüleme ve enjeksiyon basınçlarına bağlı olarak birim alanda elde edilen hücre sayıları verilmiştir. %1 ve %2 oranında köpük ajanı ilave edilerek üretilen polimer köpük numunelerde, enjeksiyon parametrelerine bağlı olarak elde edilen hücre sayılarının polimer türüne göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir. %1 köpük ajanı ilaveli polimer köpük numunelerde genel olarak birim alanda 168-599 adet hücre elde edilirken, köpük ajanı miktarının artırılması ile 286-1020 adet hücre elde edilmiştir. PP ve PP-T köpük numunelerinde köpük ajanının artması hücre sayısını %40 ve %42 oranında artırırken PP-T-EPDM köpük numunesinde bu artış %15.4 oranında elde edilmiştir. Bunun sebebinin talk mineralinin kuvvetli çekirdekleyici ajan olmasıdır.

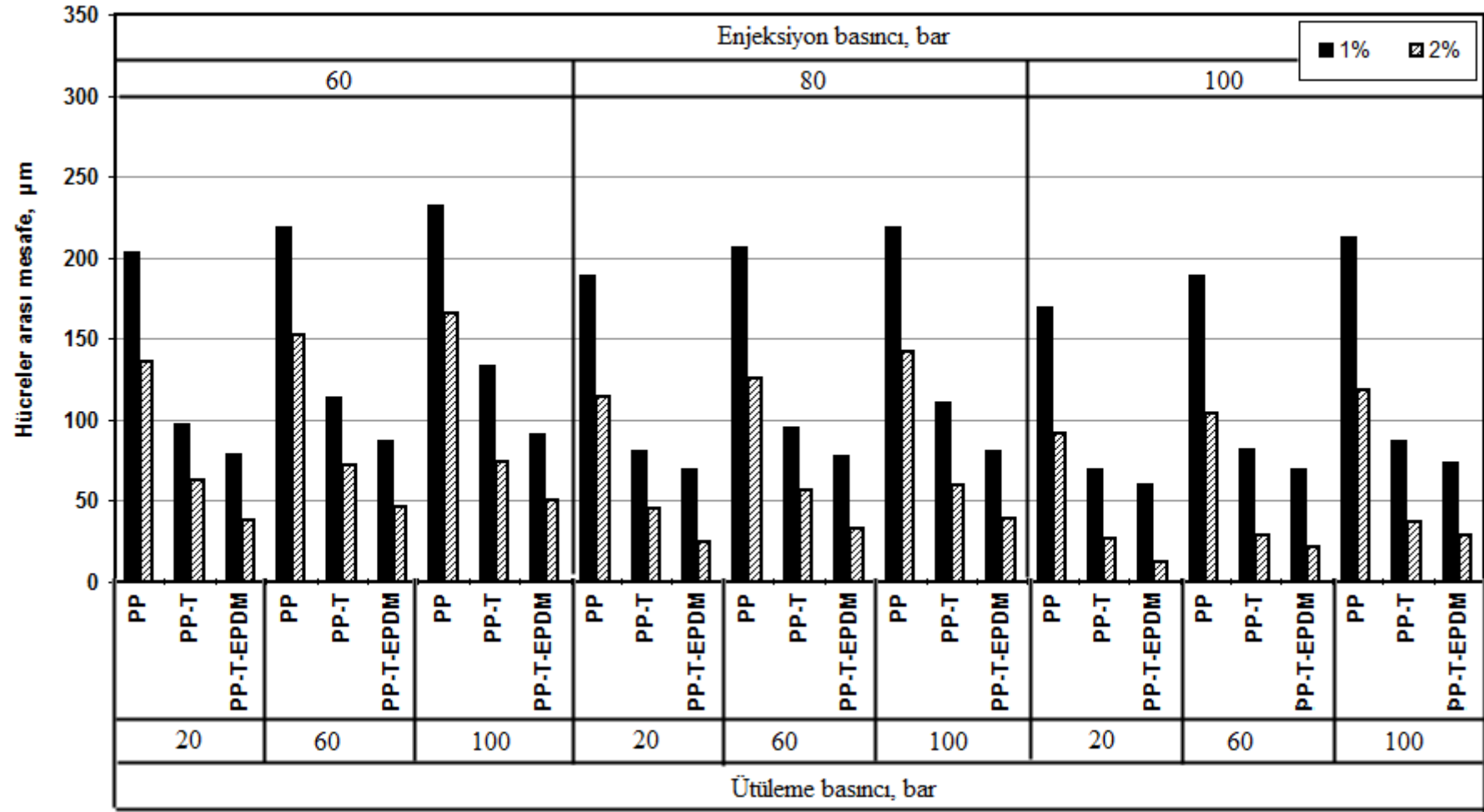
Farklı enjeksiyon ve ütüleme basınçları kullanılarak üretilen polimer köpük numunelerinde, ütüleme basıncının artması ile hücre sayısının azaldığı belirlenmiştir. En düşük hücre sayısı 100 bar ütüleme basıncı kullanılarak üretilen PP polimer köpük numunesinde elde edilmiştir. Ütüleme basıncındaki değişime bağlı olarak birim alandaki en fazla hücre sayısı ise 20bar ütüleme basıncı kullanılarak üretilen PP-T polimerinde elde edilmiştir. Benzer şekilde 60 ve 100bar ütüleme basınçlarında da en fazla hücre PP-T polimerinde elde edilmiştir. Ütüleme basıncının artması ile PP köpük numunesindeki hücre sayısı %7.7 oranında azalırken PP-T numunesinde %12.8 ve PP-T-EPDM numunesinde %4.0 oranında azalmıştır. Ancak enjeksiyon basıncının ve köpük ajanı miktarının artması ile polimer köpük numunelerinde elde edilen hücre sayıları önemli oranda artmıştır.



Şekil 9.61. Ütüleme basıncına bağlı olarak hücre sayısı değişimi

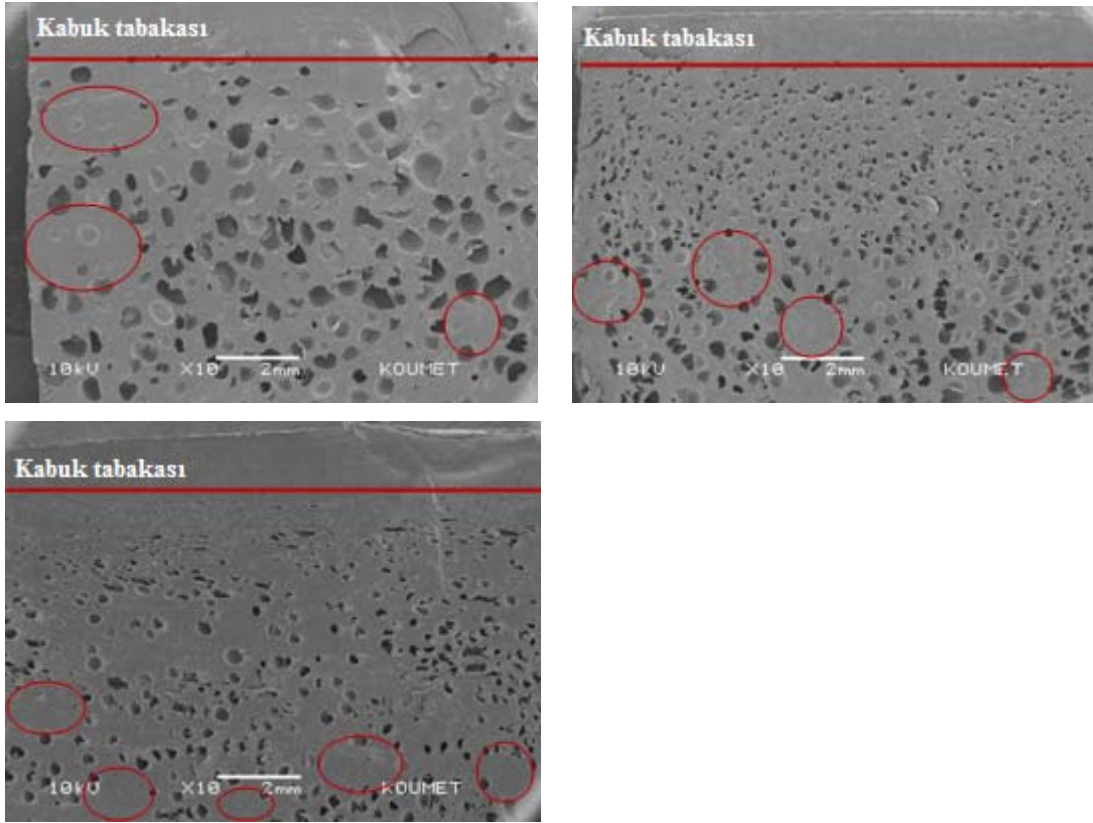
Şekil 9.62'de birbirine komşu olan iki hücre arasındaki mesafelerin ölçülmesi ile elde edilen hücreler arası mesafe sonuçları verilmiştir. 160°C ergiyik sıcaklığı, 100mm/s enjeksiyon hızı ve 10sn soğuma zamanı kullanılarak üretilen polimer köpük numunelerinin enjeksiyon ve ütleme basınçlarındaki değişime bağlı olarak hücreler arası mesafenin önemli oranda değiştiği belirlenmiştir. PP, PP-T, PP-T-EPDM köpük numunelerinde elde edilen hücre çapları ve hücre sayıları iki hücre arasındaki mesafenin şekillenmesinde önemli rol oynamıştır. %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunesinde 169-232µm arasında değişen değerler elde edilirken, PP polimerine ilave edilen talk ve talk/EPDM katkıları hücreler arası mesafenin azalmasında etkili olmuştur. PP-T köpük numunesinde 69-132µm arasında hücreler arası mesafe elde edilmiştir. Talk minerali iki hücre arasındaki mesafeyi ortalama %53.2 oranında azaltmıştır. Talk/EPDM katkılı PP köpük numunesinde ise hücreler arası mesafe ortalama %62.8 oranında azalmıştır. Köpük ajanı miktarının artırılması ise her üç polimer türü içinde hücreler arası mesafeyi önemli oranda azaltmıştır. Bu azalma PP numunesinde %37.7, PP-T numunesinde %47.4 ve PP-T-EPDM numunesinde %58.2 oranındadır.

Ütleme basıncının iki hücre arasındaki mesafeye etkisi ise polimer türü ve köpük ajanı miktarı kadar etkili olmamıştır. Ütleme basıncının artması ile PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde elde edilen hücreler arası mesafenin değişimi sırasıyla, %15.5, %25.0 ve %15.3 oranlarında elde edilmiştir. En düşük hücreler arası mesafe, 12.5µm değeri ile 20bar ütleme basıncı kullanılarak üretilen %2 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM köpük numunesinde elde edilmiştir. En büyük hücreler arası mesafe ise %1 köpük ajanı ilaveli, 100bar ütleme basıncı kullanılarak üretilen PP köpük numunesinde elde edilmiştir. Bu noktada ölçülen hücreler arası mesafe 232µm'dir.



Şekil 9.62. Ütüleme basıncına bağlı olarak hücreler arası mesafenin değişimi

Şekil 9.63a-c'de ütüleme basıncının polimer köpüklerde elde edilen hücre morfolojisine etkisini gösteren SEM resimleri verilmiştir. Köpük üretiminde 100bar enjeksiyon basıncı, 100mm/s enjeksiyon hızı, 100bar ütüleme basıncı ve 160°C ergiyük sıcaklığı kullanılmıştır. Karşılaştırma amacı ile Şekil 9.40'da verilen SEM resimlerden farklı olarak sadece ütüleme basıncı 20bar'dan 100bar'a çıkarılmıştır. Diğer köpük üretim parametreleri sabit tutulmuştur. Şekil 9.63'de görüldüğü gibi polimer köpük numunelerinde oluşan hücreler kapalı hücre yapısına sahiptir. Şekil 9.40'daki SEM resmi ile karşılaştırıldığında, artan ütüleme basıncı ile oluşan hücre sayısının azaldığı ve hücre çaplarının arttığı belirlenmiştir.



Şekil 9.63. Yüksek ütüleme basıncında üretilen polimer köpüklerin hücre morfolojisi, a) PP, b) PP-T ve c) PP-T-EPDM

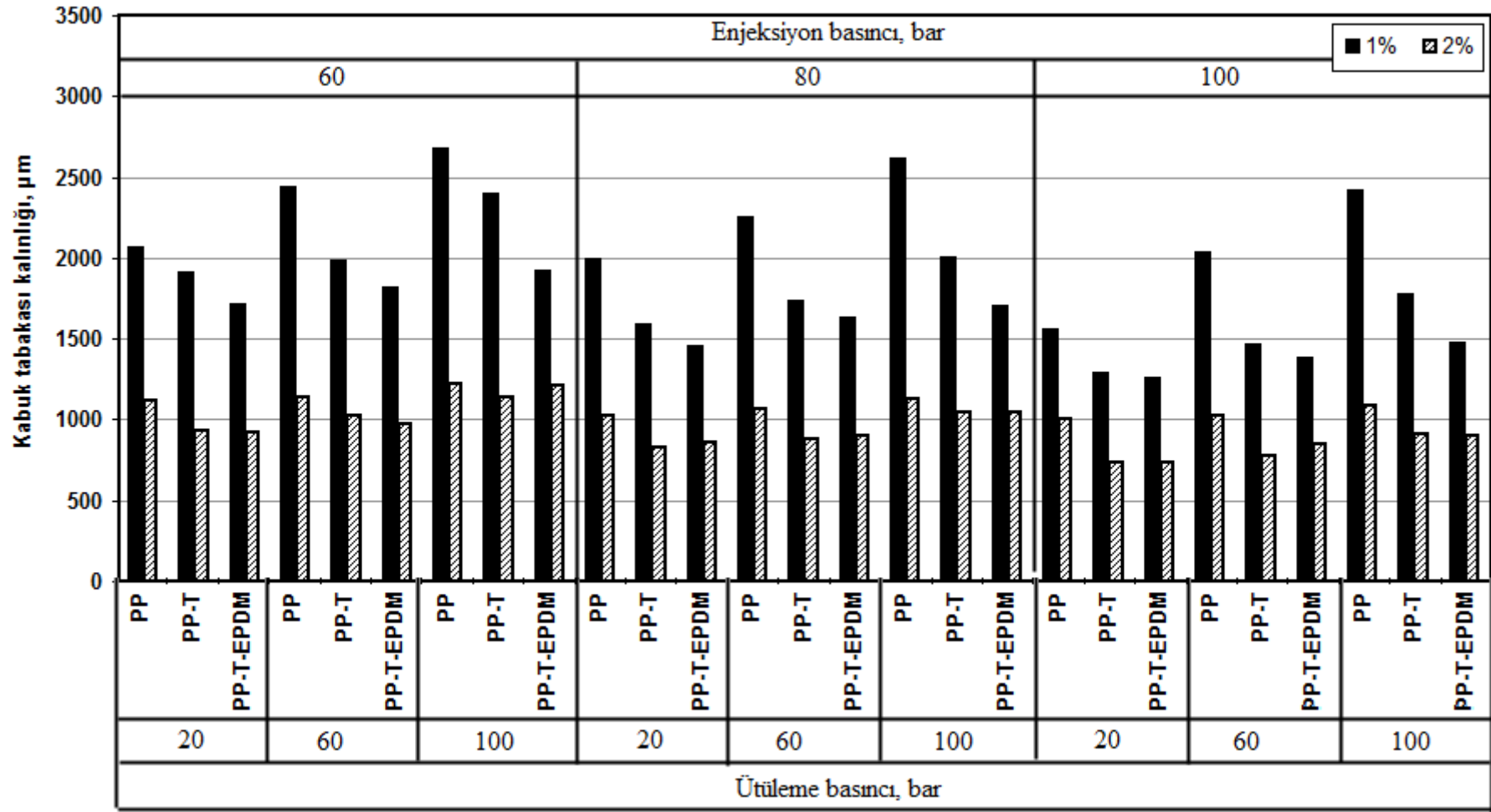
PP ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde kabuk tabakasına yakın olan bölgelerde çok az sayıda hücrenin oluştuğu belirlenmiştir. PP polimerine ilave edilen %20 oranındaki talk minerali PP köpüğün hücre morfolojisini önemli oranda etkilemiştir. Talk katkısı, oluşan hücre sayısını önemli oranda artırırken hücre çapları azalmıştır.

Talk/EPDM katkı da hücre çaplarının azalmasında etkili olmuştur. Ancak, PP-T-EPDM köpük numunesinde hücrelerin oluşmadığı bölgeler görülmüştür. Bu bölgeler köpük ajanının homojen olarak dağılmadığının bir göstergesidir. Aynı etki PP ve PP-T köpük numunelerinde de gözlenmiştir. Şekil 9.39 ile karşılaştırıldığında, artan ütüleme basıncı hücre morfolojisini kötüleştirmiştir. Hücre sayısının azalması ve hücre çaplarının artması, köpük ajanının homojen olarak dağılmaması sonucu, mevcut hücrelere daha fazla oranda gaz difüze olmuş ve hücrelerin çapını artırmış olabilir.

Şekil 9.64'de, %1 ve %2 köpük ajanı miktarına bağlı olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde, enjeksiyon basıncı ve ütüleme basıncındaki değişim ile elde edilen kabuk tabakası kalınlıkları verilmiştir. Şekil 9.63'de verilen SEM resimlerinde de görüldüğü gibi enjeksiyon kalıplama parametreleri polimer köpüklerin kabuk tabakası oluşumunu etkilemiştir. Ütüleme ve enjeksiyon basıncına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlıkları 735-2669 μ m arasında bulunmuştur. En yüksek kabuk tabakası kalınlığı 2669 μ m değeri ile 100bar ütüleme basıncı kullanılarak üretilen PP köpük numunesinde elde edilirken en düşük kabuk tabakası kalınlığı 735 μ m değeri ile 20bar ütüleme basıncı kullanılarak üretilen PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir. Ütüleme basıncına bağlı olarak polimer köpüklerin kabuk tabakası kalınlıklarının arttığı belirlenmiştir. Bu artış PP köpük numunesinde %27.4, PP-T numunesinde %22.9 ve PP-T-EPDM numunesinde %13.5 oranlarında elde edilmiştir. Kabuk tabakası kalınlıklarının artması köpük yapısında oluşan hücre sayısı ile de ilişkili olabilir. Yüksek ütüleme basıncı artan kayma oranı nedeniyle viskoziteyi azaltsa dahi ergiyik elastikiyetini artırır. Artan ergiyik elastikiyetinin hücre şekillenmesi ve hücre büyümesi aşamalarını engellediği düşünülmektedir [153]. Şekil 9.63'de verilen SEM resimlerinde, kabuk tabakası kalınlığının oluşan hücre sayısına bağlı olduğunu göstermektedir. Hücre sayısının daha fazla olduğu PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde kabuk tabakası kalınlığının daha az olduğu görülmektedir. Enjeksiyon basıncı ise kabuk tabakası kalınlığını azaltmıştır. Kabuk tabakası kalınlığının azalmasının sebebi ise ergiyik polimer-gaz karışımı kalıba enjekte edildiğinde kalıp içerisindeki basıncın azalması olabilir. Azalan kalıp içi basınç, doldurma aşamasında hücrelerin çekirdeklenmesine neden olmuş ve

çekirdeklenen hücreler kalıp yüzeyine daha fazla yaklaşmış ve kabuk tabakası kalınlığını azalmıştır [281].

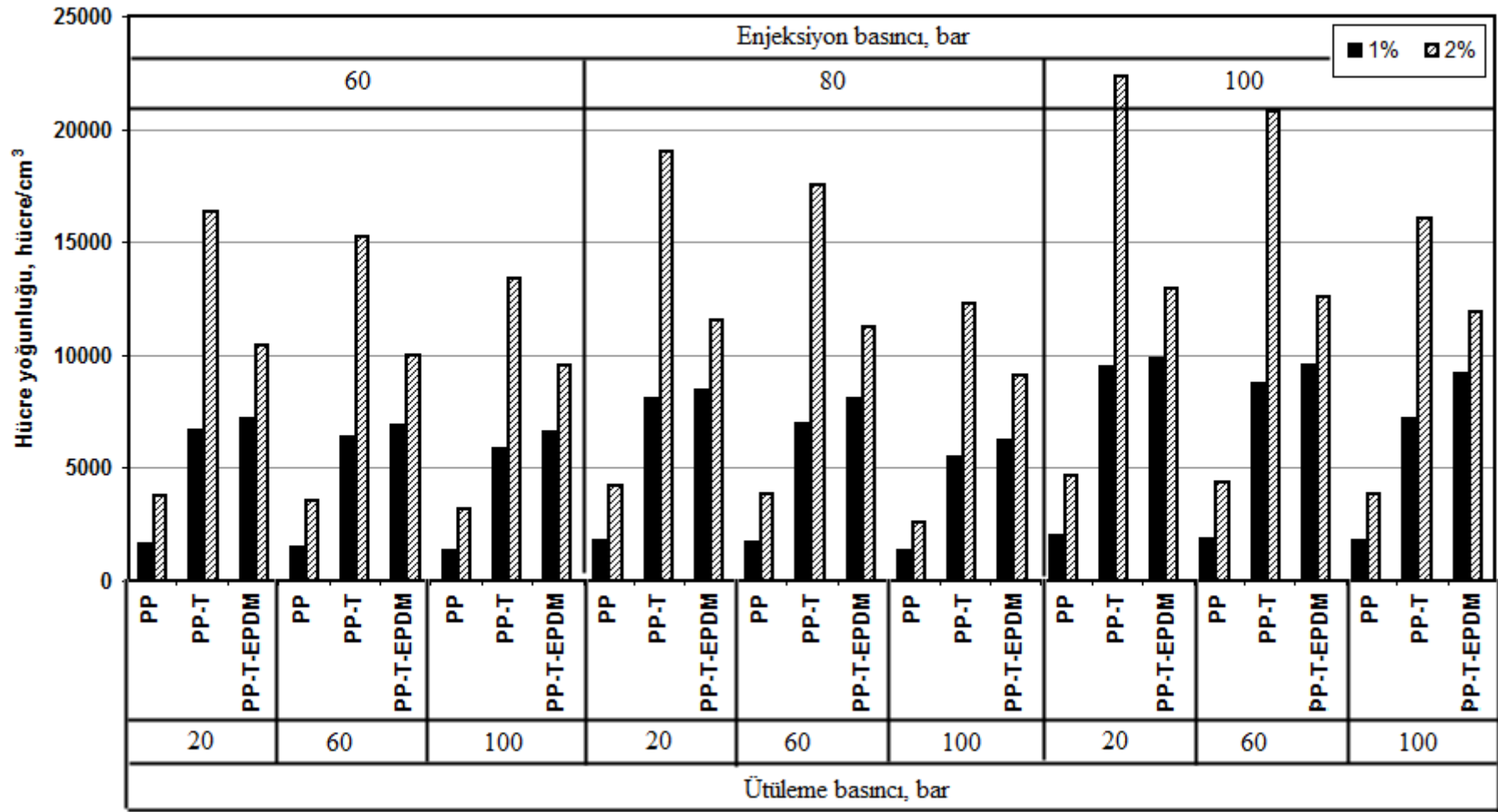
Kabuk tabakasının şekillenmesinde etkili olan diğer bir parametre köpük ajanı miktarıdır. Şekil 9.64'de görüldüğü gibi köpük ajanı miktarının %1'den %2'ye çıkmasıyla kabuk tabakası kalınlıkları PP köpük numunesinde %49.9, PP-T numunesinde %48.2 ve PP-T-EPDM numunesinde %41.2 oranında azalmıştır. 60bar ütüleme basıncı ve enjeksiyon basıncında, köpük ajanı miktarının etkisi incelendiğinde, PP köpük numunesinde 2437 μ m olan kabuk tabakası kalınlığı 1139 μ m'ye, PP-T köpük numunesinde 1980 μ m'den 1020 μ m'ye azalmıştır. %1 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM köpük numunesinde ise 1810 μ m olan kabuk tabakası kalınlığı %2 köpük ajanı kullanıldığında 970 μ m'ye azalmıştır. Görüldüğü gibi köpük ajanı miktarı, kabuk tabakası kalınlığı üzerine enjeksiyon parametrelerinden daha etkili olduğu bulunmuştur.



Şekil 9.64. Ütuleme basıncına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığı değişimi

Şekil 9.65'de, polimer köpük numunelerinin birim hacminde elde edilen hücre yoğunluğu değerleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi köpük ajanı miktarına bağlı olarak, 160°C ergiyik sıcaklığı, 100mm/s enjeksiyon hızı ve 10sn soğuma zamanı kullanılarak üretilen köpük numunelerdeki hücre yoğunluğu değerleri değişiklik göstermiştir. Köpük ajanı miktarının artırılması ile polimer köpüklerin hücre yoğunlukları %55.8, %57.5 ve %27.9 oranlarında artmıştır. Daha önce belirtildiği gibi hücre yoğunluğunun %1 köpük ajanı ilaveli numunelerde düşük olmasının sebebi köpük yapısında oluşan hücre sayısının %2'ye göre daha düşük oranlarda kalmasıdır. Bu durum Şekil 9.61'de de açıkça görülmektedir. PP köpük numunesinde birim hacimde 1360-2006 arasında hücre elde edilirken, talk mineralinin eklenmesi hücre yoğunluğunu %76.7 oranında artırmıştır. PP-T köpük numunesinde birim hacimde 5481-9493 hücre elde edilmiştir. Benzer etki talk/EPDM katkının eklenmesi sonucunda da oluşmuştur. PP-T-EPDM polimer köpüğün hücre yoğunluğu, katkısız PP köpük numunesine göre %79.1 oranında gelişmiştir.

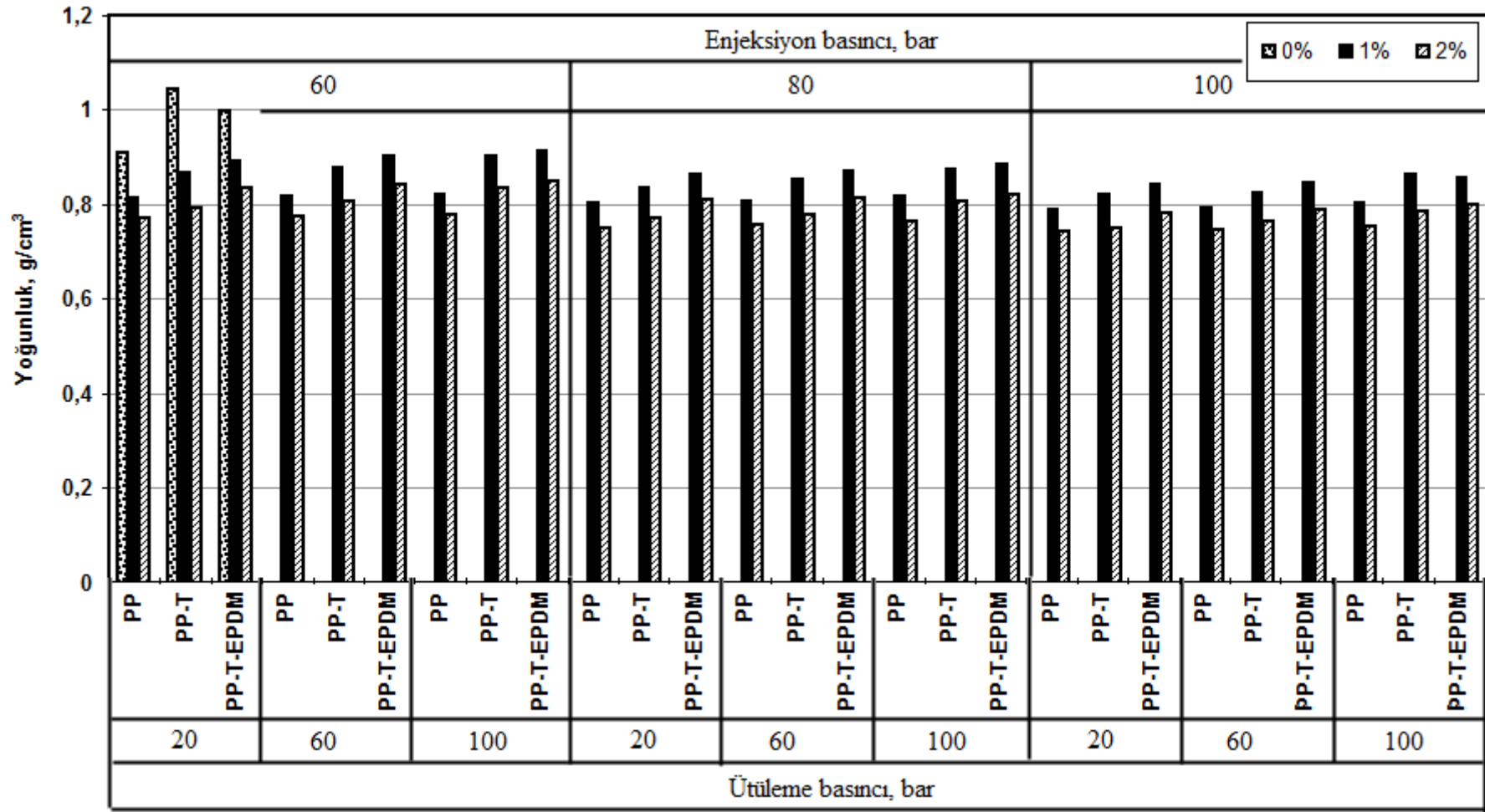
Ütüleme basıncının artması hücre yoğunluğunu azaltmıştır. Düşük ütüleme basıncına göre yüksek ütüleme basıncının (100bar) kullanılması polimer köpük numunelerinde elde edilen hücre yoğunluğu değerlerini %17.6, %23.0 ve %13.6 oranlarında azaltmıştır. Görüldüğü gibi enjeksiyon basıncındaki değişimden en fazla etkilenen %23.0 oranı ile PP-T polimer köpük numunesi olmuştur. En düşük hücre yoğunluğu 100bar ütüleme basıncında PP köpük numunesinde elde edilmiştir. En yüksek hücre yoğunluğu ise 20bar ütüleme basıncının kullanıldığı %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir.



Şekil 9.65. Ütüleme basıncına bağlı olarak hücre yoğunluğu değişimi

Şekil 9.66'da köpükendirilmemiş ve köpükendirilmiş polimer numunelerin yoğunlukları verilmiştir. Farklı ütüleme ve enjeksiyon basınçları altında, 160°C ergiyik sıcaklığı, 100mm/s enjeksiyon hızında ve 10sn soğuma zamanı kullanılarak üretilen köpük numunelerin yoğunlukları, köpükendirilmemiş durumlarına göre daha düşük bulunmuştur. PP köpük numuneler, köpüksüz durumları ile karşılaştırıldığında %11.2 oranında azalmıştır. PP-T köpük numunesinde ise bu azalma oranı %17.9 olarak elde edilmiştir. PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde ise yoğunluktaki azalma %12.5 oranında elde edilmiştir. Köpük yoğunluklarındaki değişiklikler polimer köpük yapısında oluşan hücre sayısı, hücre çapı ve kabuk tabakası kalınlıkları ile ilişkili olabilir [153]. Köpük ajanı miktarına bağlı olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimerlerinin köpükendirilmesi ile yoğunluk değerleri değişiklik göstermiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunelerde 0.791-0.822g/cm³ arasında yoğunluk elde edilirken, köpük ajanı miktarının artması ile yoğunluk değerleri azalmış ve 0,744-0.780g/cm³ arasında elde edilmiştir. Genel olarak köpük ajanı miktarına bağlı olarak PP köpüklerin yoğunluğu %5.8 oranında azalmıştır. %20 talk minerali katkılı PP polimerinin yoğunluk değerleri ise 0.75-0.902g/cm³ arasında elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması ile yoğunlukta azalma %8.09 oranında gerçekleşmiştir. Talk/EPDM katkılı PP polimerinde en düşük köpük yoğunluğu %2 köpük ajanı ilave edildiğinde elde edilmiştir. 0.843-0.914g/cm³ arasında değişen yoğunluklar köpük ajanı miktarının artması ile 0.781-0.849g/cm³ arasında elde edilmiştir. %2 köpük ajanı kullanıldığında köpük yoğunluğunda %6.7 oranında azalma meydana gelmiştir.

Ütüleme ve enjeksiyon basınçlarındaki değişime bağlı olarak polimer köpük yoğunlukları farklılık göstermiştir. Ütüleme basıncı ile köpük yoğunlukları artarken, enjeksiyon basıncı ile yoğunluk değerleri azalmıştır. Ütüleme basıncının 20bar'dan 100bar'a çıkmasıyla köpük yoğunlukları ortalama %1.5, %4.3 ve %2.0 oranında azalmıştır. En düşük köpük yoğunluğu 20bar ütüleme basıncı ve 100bar enjeksiyon basıncı kullanıldığında elde edilmiştir. Ütüleme ve enjeksiyon basınçlarındaki değişime bağlı olarak en düşük köpük yoğunlukları %2 köpük ajanı ilaveli numunelerde elde edilmiştir. PP polimer köpük numunesinde en düşük yoğunluk değeri 0.744g/cm³, PP-T numunesinde 0.750g/cm³, PP-T-EPDM numunesinde ise 0.781g/cm³ olarak elde edilmiştir.

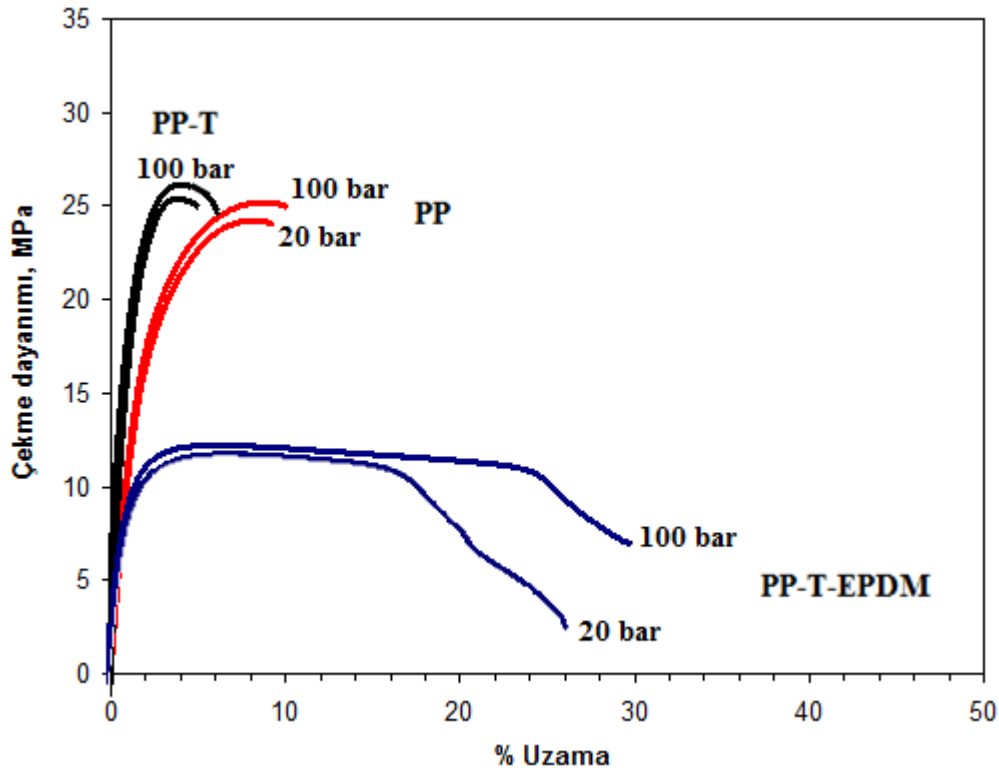


Şekil 9.66. Ütuleme basıncına bağlı olarak köpük yoğunluğu değişimi

9.7.9. Ütuleme basıncının mekanik özelliklere etkisi

Şekil 9.67'de, 80bar sabit enjeksiyon basıncında, 20 ve 100bar ütuleme basınçları kullanılarak üretilen %1 köpük ajanı ilaveli polimer köpük numunelere ait çekme deneyi sonrası elde edilen gerilme-%uzama (σ - e) eğrisi verilmiştir.

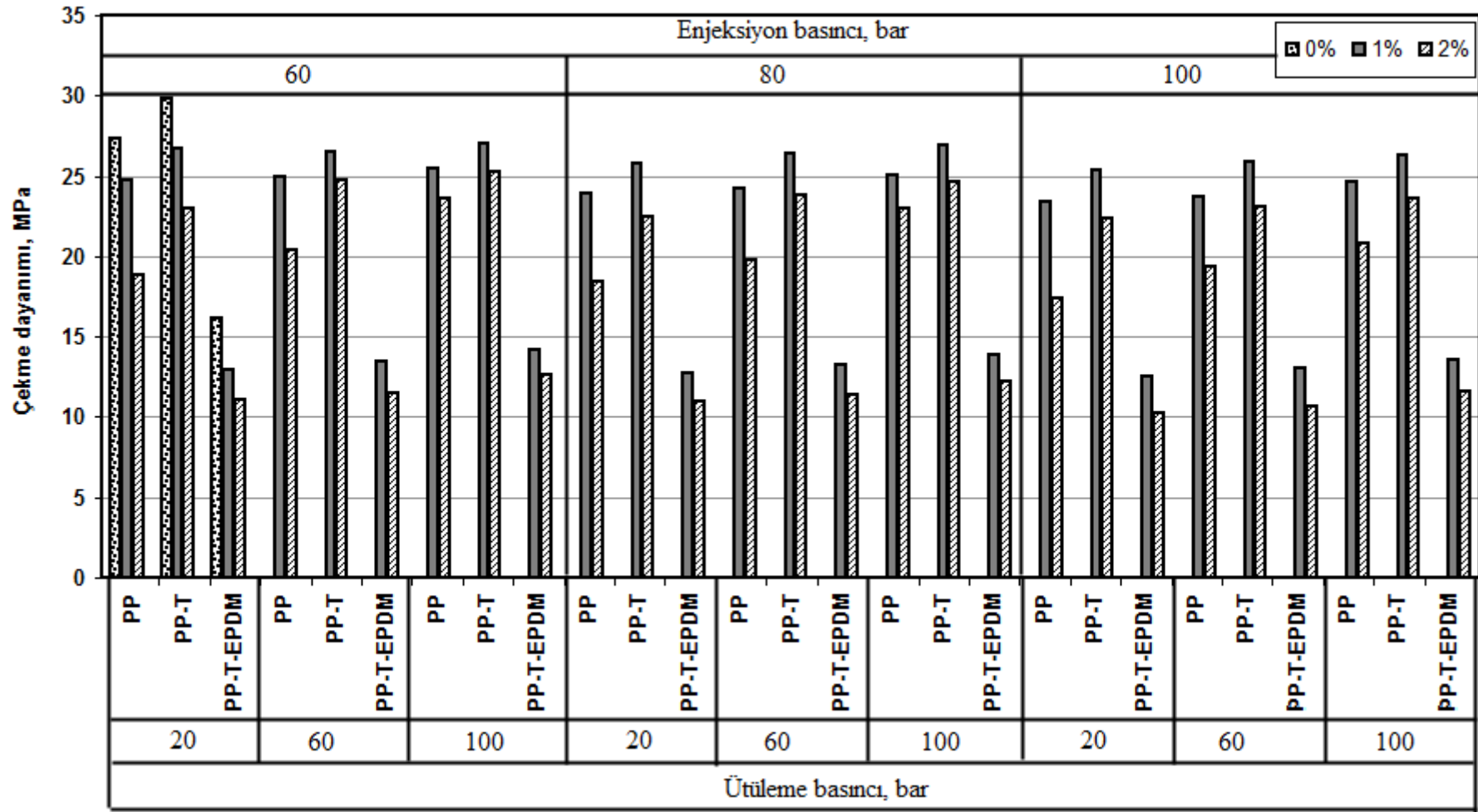
Şekildeki eğrilerden görülebileceği gibi, ütuleme basıncındaki değişim PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimerlerin çekme ve %uzama değerlerini etkilemiştir. Ütuleme basıncının 20 bar'dan 100bar'a çıkarılması ile çekme dayanımı ve kopma uzaması artmıştır. Ütuleme basıncındaki değişim polimer köpüklerin çekme dayanımını %5.5 oranında artırmıştır. Ütuleme basıncının artması %uzama değerlerini artırmıştır. Bu artış ile polimerlerin hücre morfolojisine bağlı olarak sünek davranış gösterdiği söylenebilir. PP polimerine ilave edilen %20 oranındaki talk minerali köpüklerin çekme dayanımını artırırken %uzama değerini azaltmıştır. Elastik özelliğe sahip olan EPDM elastomeri ise çekme dayanımını azaltırken %uzama miktarını önemli oranda artırmıştır.



Şekil 9.67. 20 ve 100bar ütuleme basınçlarında üretilen polimer köpüklerinin gerilme-%uzama eğrileri

Şekil 9.68'de farklı ütüleme basınçları ve enjeksiyon basınçları kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpüklerin köpük ajanı miktarına bağlı olarak çekme deneyi sonrası elde edilen çekme dayanımları verilmiştir. Karşılaştırma amacı ile köpüklenmemiş polimerlerin çekme dayanımları da grafikte gösterilmiştir. Köpüklenmemiş PP polimerinin çekme dayanımı 27.29MPa iken %1 köpük ajanı ilave edilmesi ile elde edilen çekme dayanımı değerleri azalmış ve 23.36-25.46MPa arasında elde edilmiştir. PP polimeri için %2 köpük ajanı kullanıldığında ise çekme dayanımları 17.4-23.6MPa arasında elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması çekme dayanımını %17.6 oranında azaltmıştır. PP-T köpük numunesinde ise köpük ajanı miktarının %1'den %2'ye artırılması ile çekme dayanımı %10.0 oranında azalmıştır. 25.32-27.07MPa arasında değişen çekme dayanımları 22.38-25.28MPa arasında elde edilmiştir. PP-T-EPDM köpük numunesinde ise köpükendirme işlemi sonrasında %14.5 oranında azalma meydana gelmiştir. PP-T-EPDM polimeri için en yüksek çekme dayanımı 14.19MPa değeri ile %1 köpük ajanı ilaveli numunede elde edilmiştir. Polimer köpük yapısında oluşan kabuk tabakası ve bu tabakasının kalınlığı çekme dayanımının şekillenmesinde en önemli faktörlerden birisidir. Kabuk tabakası kalınlığının farklı oranlarda şekillenmesi çekme dayanımını azaltmıştır.

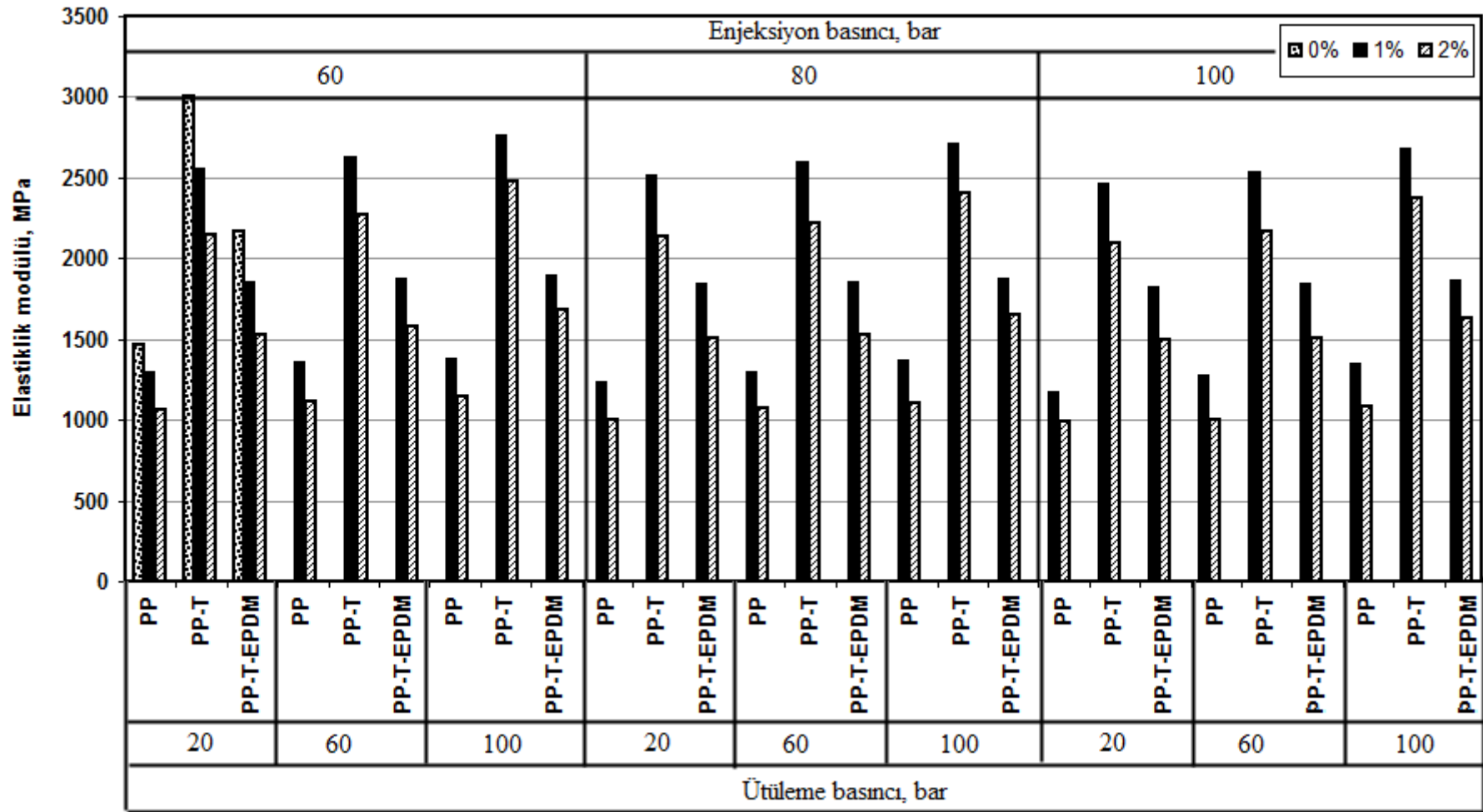
Ütüleme basıncına bağlı olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinin çekme dayanımı değerleri artmıştır. Artan ütüleme basıncı çekme dayanımını artırmıştır. PP polimer köpük numunesinde en düşük çekme dayanımı 100mm/s enjeksiyon hızında elde edilmiştir. En yüksek çekme dayanımı ise ütüleme basıncının yüksek olduğu 100bar'da elde edilmiştir. Benzer sonuçlar PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde de gözlenmiştir. 20bar ütüleme basıncı kullanılarak üretilen PP-T köpük numunesinde 25.75MPa çekme dayanımı elde edilirken 100bar ütüleme basıncında %4.3 oranında artış meydana gelmiş ve 26.91MPa çekme dayanımı elde edilmiştir. PP-T-EPDM köpük numunelerinde ise ütüleme basıncının artması çekme dayanımını ortalama %8.1 oranında artırmıştır.



Şekil 9.68. Ütüleme basıncına bağlı olarak çekme dayanımı değişimi

Şekil 9.69'da farklı enjeksiyon ve ütüleme basınçları kullanılarak üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer ve köpüklerin çekme testi sonrasında elde edilen elastiklik modülü değerleri verilmiştir. Köpük üretiminde kullanılan diğer parametreler ise 160°C ergiyik sıcaklığı, 100mm/s enjeksiyon hızı ve 10sn soğuma zamanıdır. Polimerlerin köpüklendirilmesi ile elastiklik modüllerinin azaldığı belirlenmiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunelerinde belirlenen azalma %11.6 oranında iken %2 köpük ajanı ilaveli numunelerde bu azalma miktarı artmış ve %27.4 elde edilmiştir. PP-T polimer köpük numunelerinde ise elastiklik modülündeki azalma %13.4 ve %24.8 oranlarında elde edilmiştir. Köpüksüz PP-T polimerinin 3002MPa olan elastiklik modülü köpük ajanının eklenmesi ile birlikte 2460-2755MPa arasında değiştiği belirlenmiştir. PP-T-EPDM köpük numunesinde ise %1 köpük ajanı ilaveli numunelerde 1815-1890MPa arasında çekme dayanımları elde edilirken %2 köpük ajanı ilaveli numunelerde 1492-1680MPa arasında elde edilmiştir. PP polimerine eklenen talk/EPDM katkısı, köpük numunelerin elastiklik modülünü %50.0 ve %29.9 oranlarında artırmıştır.

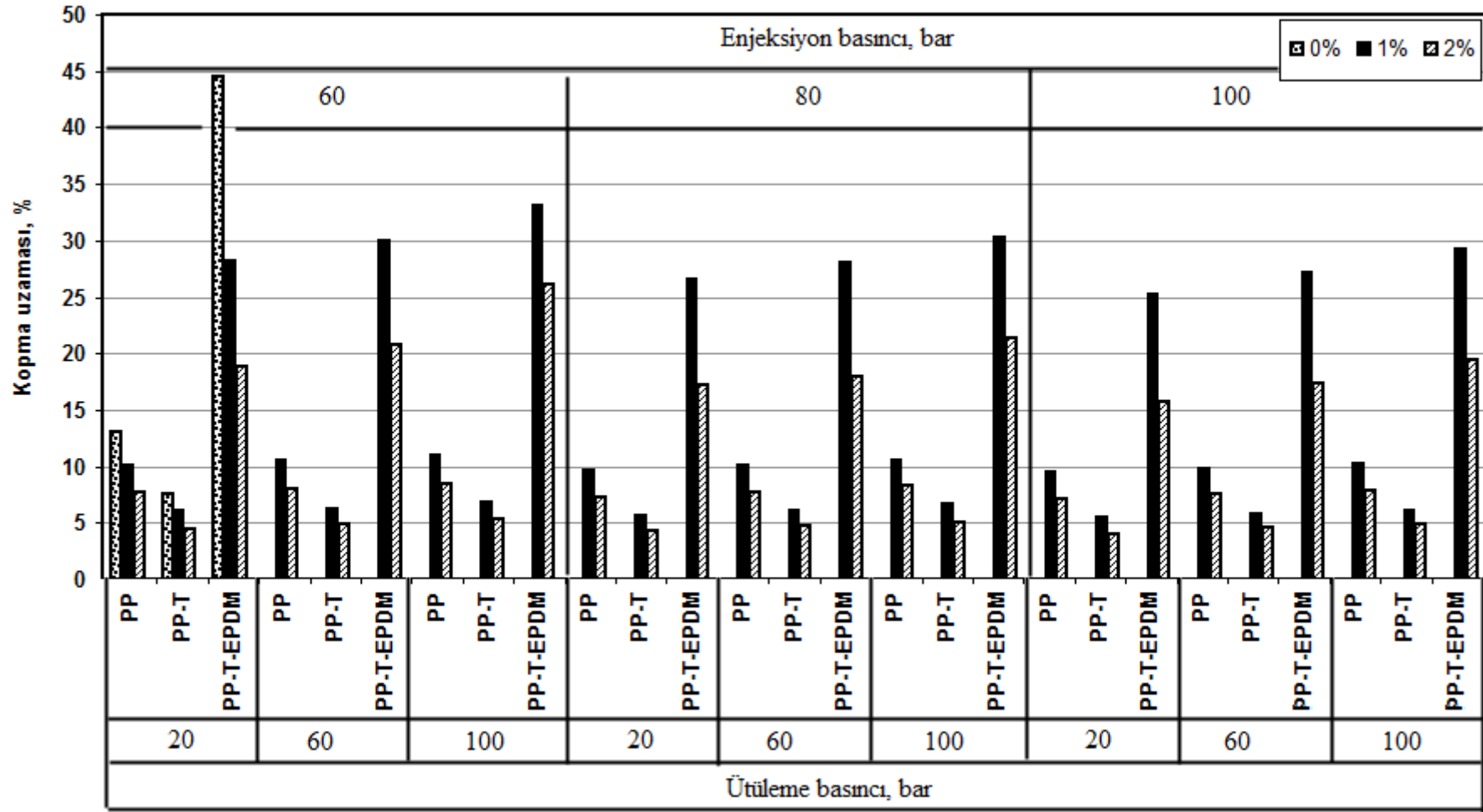
%20 oranındaki talk minerali hem köpüksüz hem de köpüklendirilen PP polimerinin elastiklik modülünü önemli oranda artırmıştır. PP-T polimerine ilave edilen EPDM elastomeri, PP-T köpük numunelerin elastiklik modülünü %28.6 oranında azaltmıştır. Ütüleme basıncının elastiklik modülü üzerine etkisi incelendiğinde, artan ütüleme basıncı ile elastiklik modülünün arttığı belirlenmiştir. Ütüleme basıncındaki değişime bağlı olarak PP polimer köpüğünde %9.68, PP-T köpük numunesinde %7.62 ve PP-T-EPDM numunesinde ise %2.11 oranında artış meydana gelmiştir. En yüksek elastiklik modülü, 60bar enjeksiyon basıncı ve 100bar ütüleme basıncı kullanılarak üretilen %1 köpük ajanı ilaveli PP köpük numunesinde 1370MPa değeri ile elde edilmiştir. En düşük elastiklik modülü ise 100bar enjeksiyon basıncı ve 20bar ütüleme basıncı kullanılarak üretilen %2 köpük ajanı ilaveli PP polimer köpük numunesinde elde edilmiştir. Bu parametrelerdeki elastiklik modülü 987MPa'dır.



Şekil 9.69. Ütüleme basıncına bağlı olarak elastiklik modülündeki değişim

Şekil 9.70'de ise %1 ve %2 köpük ajanı miktarına bağlı olarak farklı enjeksiyon ve ütüleme basınçları altında üretilen PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinin çekme deneyleri sonucunda elde edilen % kopma uzaması değerleri verilmiştir. PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimerlerinin köpüklendirilmesi %uzama değerlerini azaltmıştır. Bu azalma köpük ajanı miktarına bağlı olarak farklılık göstermiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP numunesinde %21.8 oranında meydana gelirken, köpük ajanı miktarının artması ile %kopma uzaması değerleri %40.1 oranında azalmıştır. PP-T köpük numunesinde ise köpük ajanı miktarının artması % kopma uzaması değerlerini %19.1 ve %37.3 oranlarında azalmıştır. Benzer sonuçlar talk/EPDM katkılı PP köpük numunesinde de elde edilmiştir. Köpüklendirilmemiş polimerin %44.55 olan % kopma uzaması köpüklendirme işlemi sonrasında %35.6 ve %56.3 oranlarında azalmıştır. PP polimerine eklenen talk minerali, hem köpüksüz hem de köpüklü numunelerin kopma uzaması değerlerini azaltmıştır. Bunun sebebi, daha yumuşak olan PP polimerine rijit olan talk mineralinin eklenmesidir. EPDM elastomeri ise kopma uzamasının artmasında etkili olmuştur. Talk minerali ile azalan PP polimerinin kopma uzaması, EPDM elastomerinin eklenmesi ile %64.3 oranında artmıştır. EPDM elastomerinin sünek özelliği hem köpüksüz hem de köpüklü numunelerin kopma uzaması değerlerinin artmasını sağlamıştır.

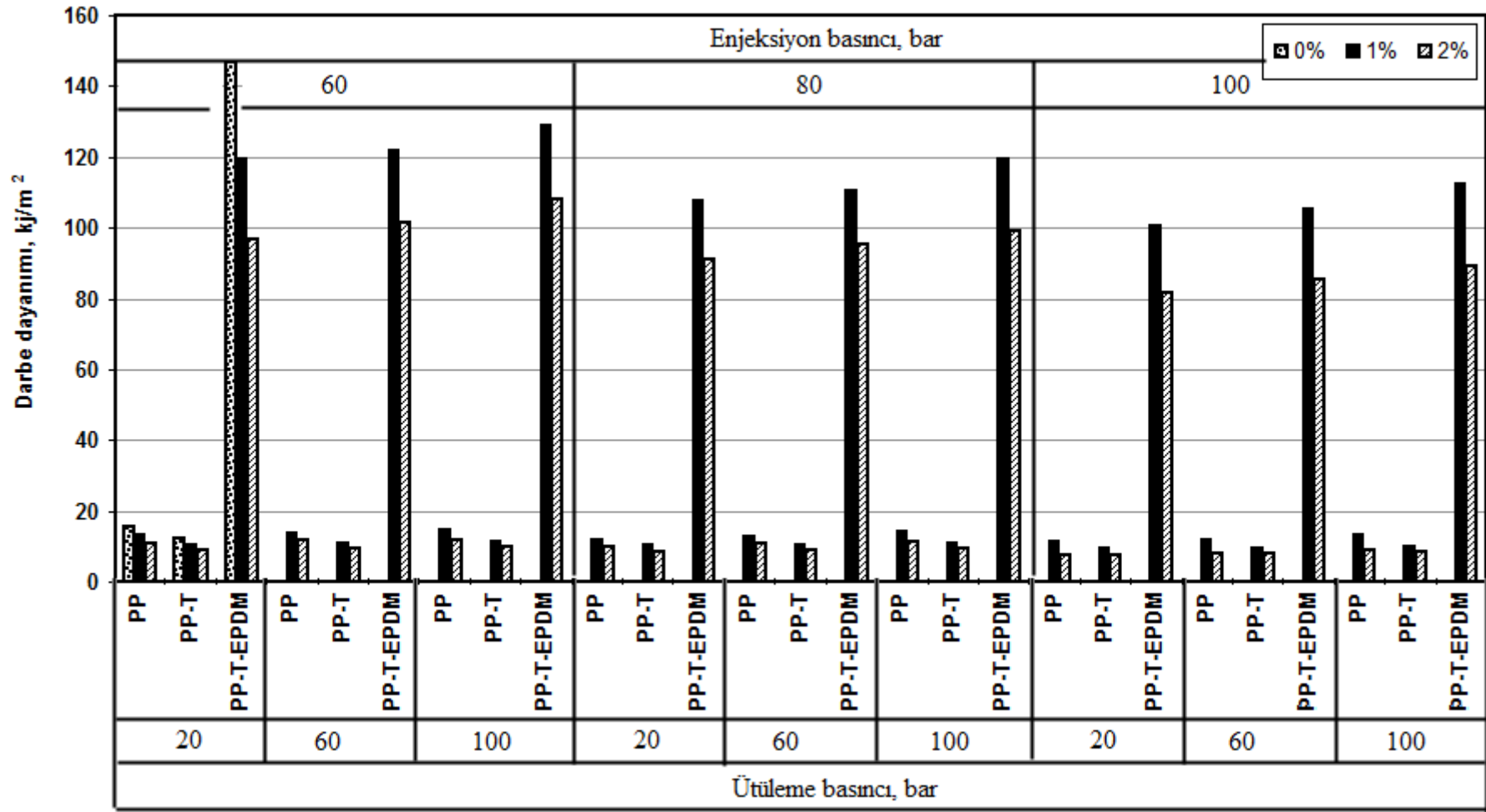
Farklı ütüleme ve enjeksiyon basınçları kullanılarak üretilen köpük numunelerde %4.0 ile %33.1 arasında değişen kopma uzaması elde edilmiştir. PP polimer köpük numunesinde ütüleme basıncının artması kopma uzaması değerlerini artırmıştır. Farklı ütüleme basınçları kullanılarak üretilen PP köpük numunelerde %9.52-%11.01 arasında kopma uzaması elde edilmiştir. Ütüleme basıncının 20bar'dan 100bar'a çıkarılması ile kopma uzaması %7.63 oranında artmıştır. Benzer sonuçlar PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde de gözlenmiştir. Ütüleme basıncı, PP-T köpük numunesinde %6.83 olan kopma uzaması değerini %4.07'ye kadar azaltmıştır. EPDM elastomerinin kopma uzamasını artırdığı PP-T-EPDM köpük numunelerinde ise ütüleme basıncı kopma uzamasının %13.6 oranında artmasına neden olmuştur. En yüksek kopma uzaması, 100bar ütüleme basıncında %1 köpük ajanı katkılı PP-T-EPDM köpük numunesinde elde edilmiştir. En düşük değer ise 20bar ütüleme basıncında %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir.



Şekil 9.70. Ütuleme basıncına bağlı olarak % kopma uzaması değişimi

Şekil 9.71'de charpy darbe deneyi sonucunda PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer ve köpüklerine ait darbe dayanımı sonuçları verilmiştir. Polimerlerin farklı oranlarda köpük ajanı kullanılarak köpüklendirilmesi darbe dayanımında azalmaya sebep olmuştur. Köpük ajanı miktarının artması ile darbe dayanımı PP polimer köpük numunesinde %21.8 oranında azalmıştır. 11.44-14.69kJ/m² arasında değişen darbe dayanımı, köpük ajanı miktarının artması ile 7.6-11.93kJ/m² arasında elde edilmiştir. Talk minerali katkılı PP köpük numunesinde ise 9.46-11.49kJ/m² olan darbe dayanımı %16.0 oranında azalarak 7.55-9.85kJ/m² arasında elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması PP-T-EPDM numunesinin darbe dayanımını %17.3 oranında azaltmıştır. Ancak, PP polimerine eklenen EPDM elastomeri hem köpüksüz hem de köpüklü numunelerde darbe dayanımlarını önemli oranda artırmıştır.

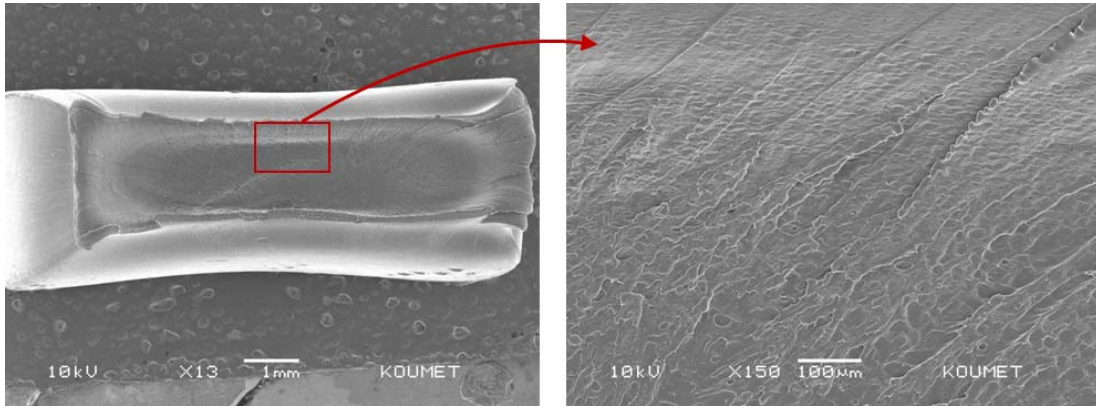
Enjeksiyon parametrelerinin etkisi incelendiğinde, artan ütüleme basıncı darbe dayanımını artırmıştır. Bu artış PP polimer köpük numunesinde %12.0 oranında gerçekleşmiştir. PP-T köpük numunesinde ise darbe dayanımındaki artış %6.5 iken talk/EPDM katkılı PP köpük numunesinde %9.2 oranında elde edilmiştir. Farklı enjeksiyon ve ütüleme basınçları kullanılarak üretilen polimer köpük numuneleri arasında en yüksek darbe dayanımı ütüleme basıncının yüksek olduğu 100bar'da, %1 köpük ajanı ile PP-T-EPDM köpük numunesinde elde edilmiştir. En düşük darbe dayanımı ise 20bar ütüleme basıncında 7.55kJ/m² değeri ile %2 köpük ajanı ilaveli PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir. Uygulanan enjeksiyon parametrelerine bağlı olarak darbe dayanımındaki değişim oluşan hücre sayıları ile ilişkili olabilir. Pierre ve arkadaşlarının [39] yaptığı çalışmada, ütüleme basıncının artmasıyla hücre çekirdeklenmesi ve dolayısıyla hücre yoğunluğunun azaldığını belirtmişlerdir. Çalışma sonucunda ütüleme basıncının köpük üretiminde istenilen bir durum olmadığını belirtmişlerdir.



Şekil 9.71. Ütüleme basıncına bağlı olarak darbe dayanımı değişimi

9.8. Polimer ve Köpüklerin Kırık Yüzey Analizi

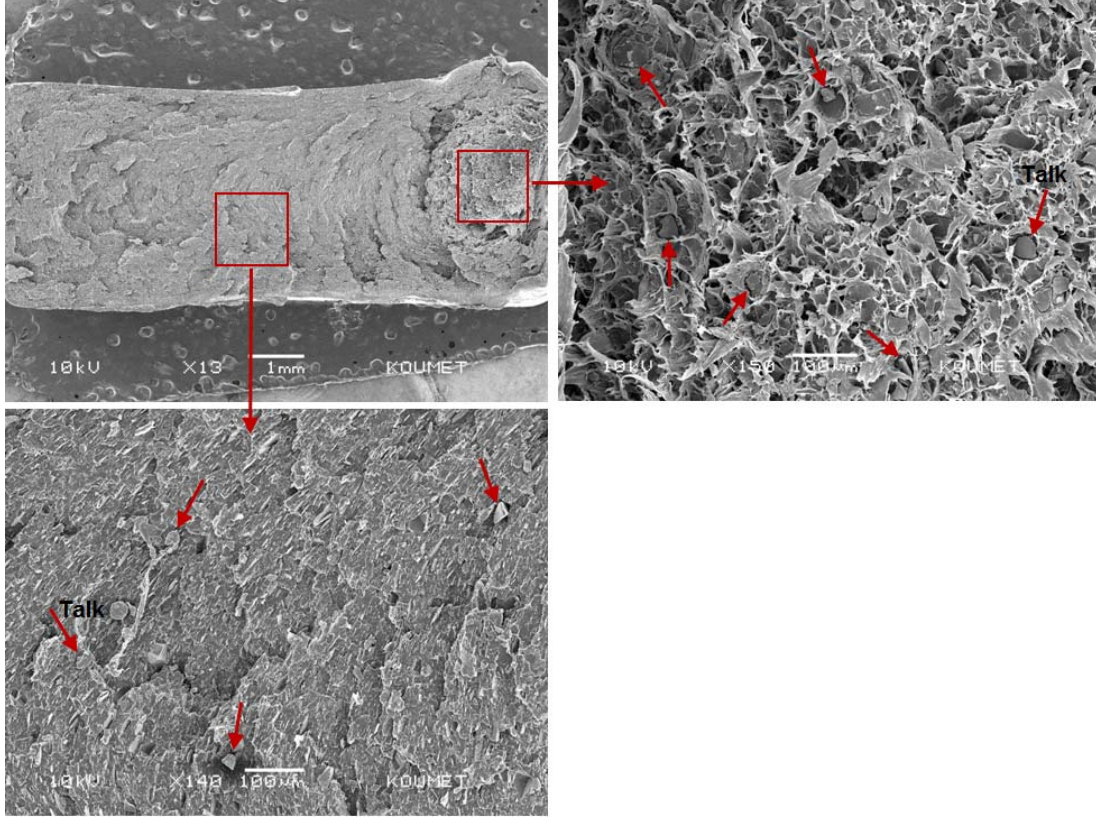
Köpüklendirilmemiş PP ve PP-T polimer numunelerinin çekme deneyi sırasında oluşan kırık yüzeylerin mikroyapı incelemeleri SEM analizi ile yapılmış ve elde edilen görüntüler Şekil 9.72 ve Şekil 9.73'de verilmiştir. Şekil 9.72'de görüldüğü gibi PP polimerinin orta kısımlarında düz bir yüzey elde edilirken gevrek kırılmanın olduğu, kenar bölgelerde ise az miktarda da olsa plastik deformasyonun meydana geldiği belirlenmiştir.



Şekil 9.72. PP polimerinin kırık yüzey görüntüleri

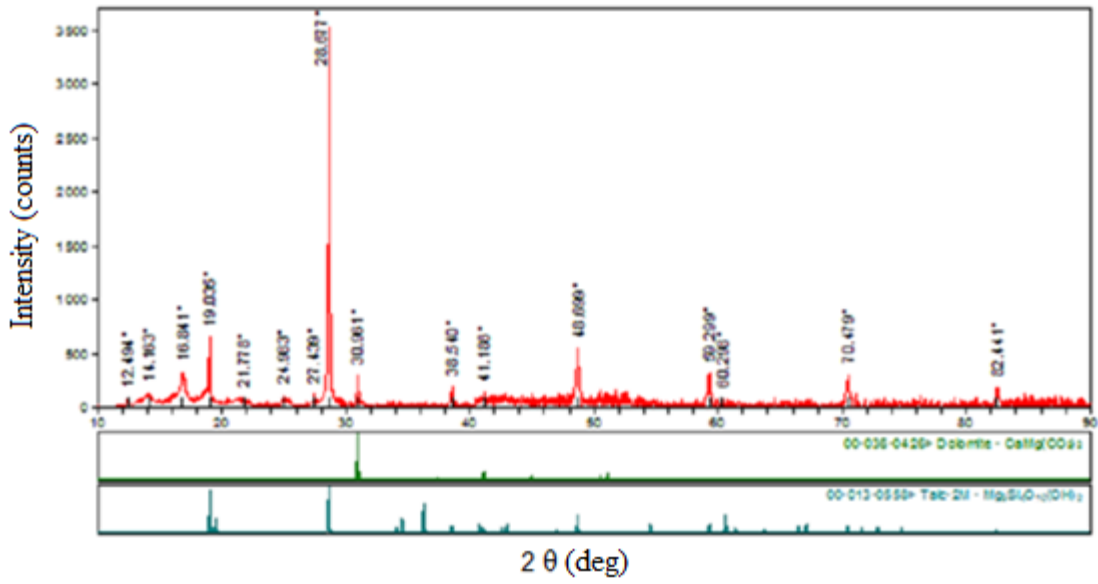
Şekil 9.73'de ise %20 talk katkılı PP polimerine ait kırık yüzey görüntüleri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi PP-T polimerinde iki farklı kırık yüzey belirlenmiştir. Kırılma mekanizmasının çoğunluğunu gevrek kırılma oluşturmuştur. Numune yüzeyindeki farklı büyüklüklere sahip çukurcuklar, bu kısımda plastik şekil değiştirme sonrası sünek bir kırılma olduğunun bir göstergesi olabilir. PP-T polimerinde hem gevrek hem de sünek davranış gözlenmesinin yapı içerisindeki talk mineralinin dağılımı ile ilgili olabileceği düşünülmektedir. PP polimeri içerisine eklenen talk mineralinin yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı ve polimer-katkı elemanı arasındaki bağın tam olarak gerçekleştiği gözlenmiştir. Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi talk mineralinin yassı özelliği ile geniş bir yüzey alanına sahip olması arayüzey bağlarını güçlendirmiştir. Ancak, sünek davranışın görüldüğü bölgelerde talk mineralinin polimer matris ile iyi bir bağ yapmaması ve sonucunda

polimer yüzeyinden çıkması, bu bölgede uygulanan çekme kuvvetinin daha yumuşak olan PP polimer matris tarafından karşılandığını gösterir.



Şekil 9.73. PP-T polimerinin kırık yüzey görüntüleri

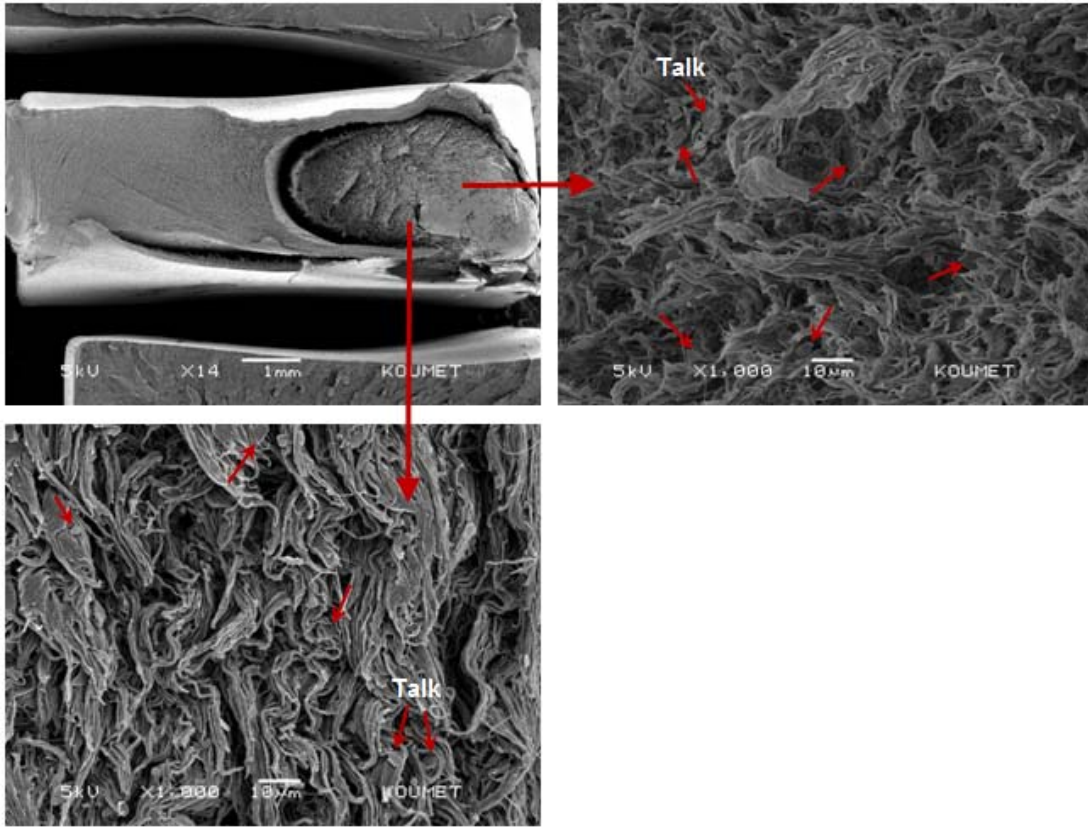
Şekil 9.74'de %20 talk katkılı PP polimerinin XRD analizi sonucunda elde edilen X-ışını kırınım diyagramı verilmiştir. 10-90^o açıları arasında yapılan analiz sonucunda, yapı içerisindeki mineralin, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ kimyasal formülü ile talk mineraline ait olduğu belirlenmiştir.



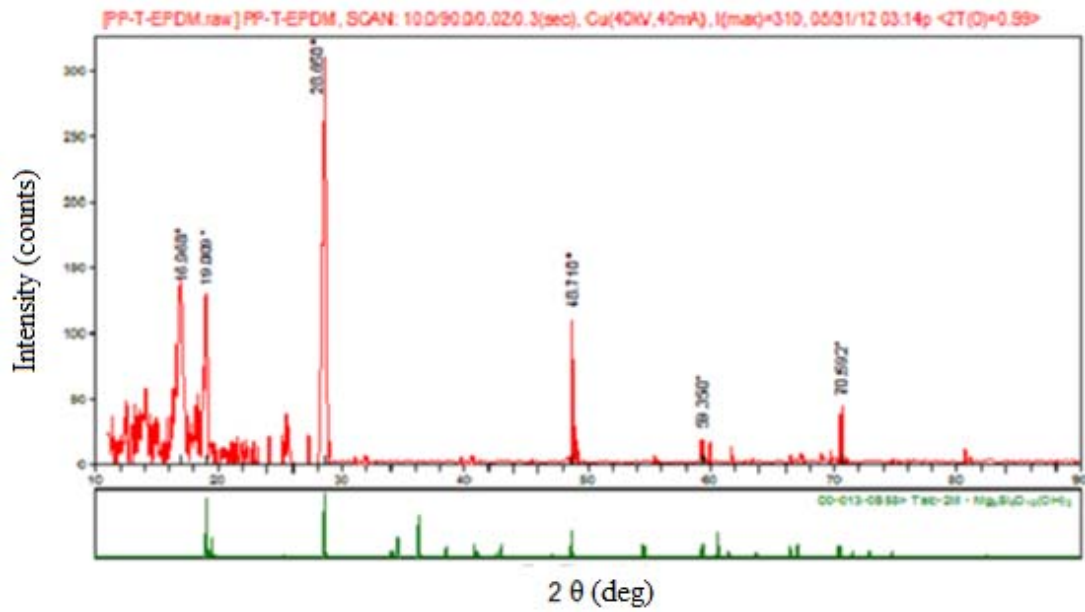
Şekil 9.74. PP-T polimer kompozit numunesine ait X-ışını kırınım diyagramı

Şekil 9.75'de ise hem talk hem de EPDM katkılı PP polimer numunesine ait kırık yüzey görüntüleri verilmiştir. Talk partiküllerinin yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı ve polimer ile iyi bir arayüzey bağı oluşturduğu görülmektedir. PP-T-EPDM polimer numunesinde, darbe dayanımının artması, şekilde de görüldüğü gibi talk mineralinin EPDM elastomeri ve PP polimeri tarafından sarılarak mikroboşlukların azalması ve/veya oluşmaması ile açıklanabilir. Aynı zamanda, EPDM elastomerinin, gevrek özelliğe sahip talk mineralini çevreleyerek, kopma uzamasının artmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

Şekil 9.76'da ise talk/EPDM katkılı PP polimerine ait X-ışını kırınım diyagramı verilmiştir. PP-T kompozitine benzer şekilde $2\theta=28^\circ$ 'de pik veren mineralin, talk mineraline ait olduğu belirlenmiştir.

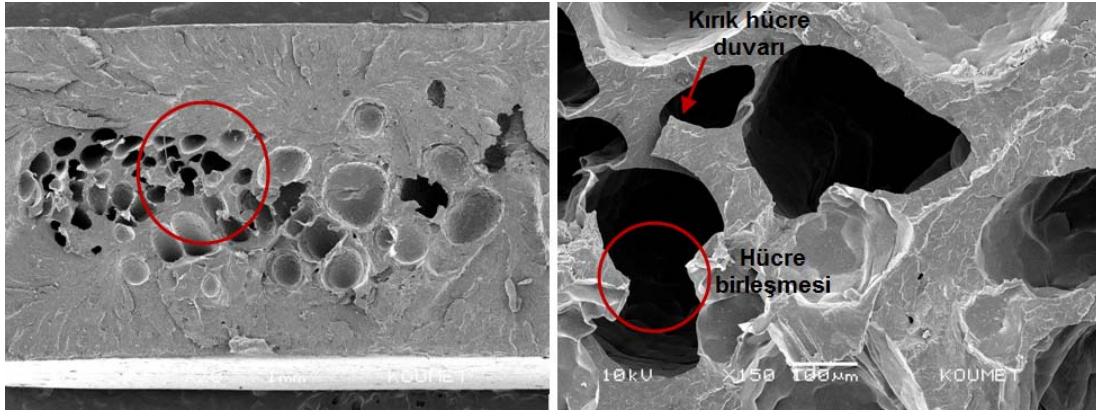


Şekil 9.75. PP-T-EPDM polimerinin kırık yüzey görüntüleri



Şekil 9.76. PP-T-EPDM polimer kompozit numunesine ait X-ışını kırınım diyagramı

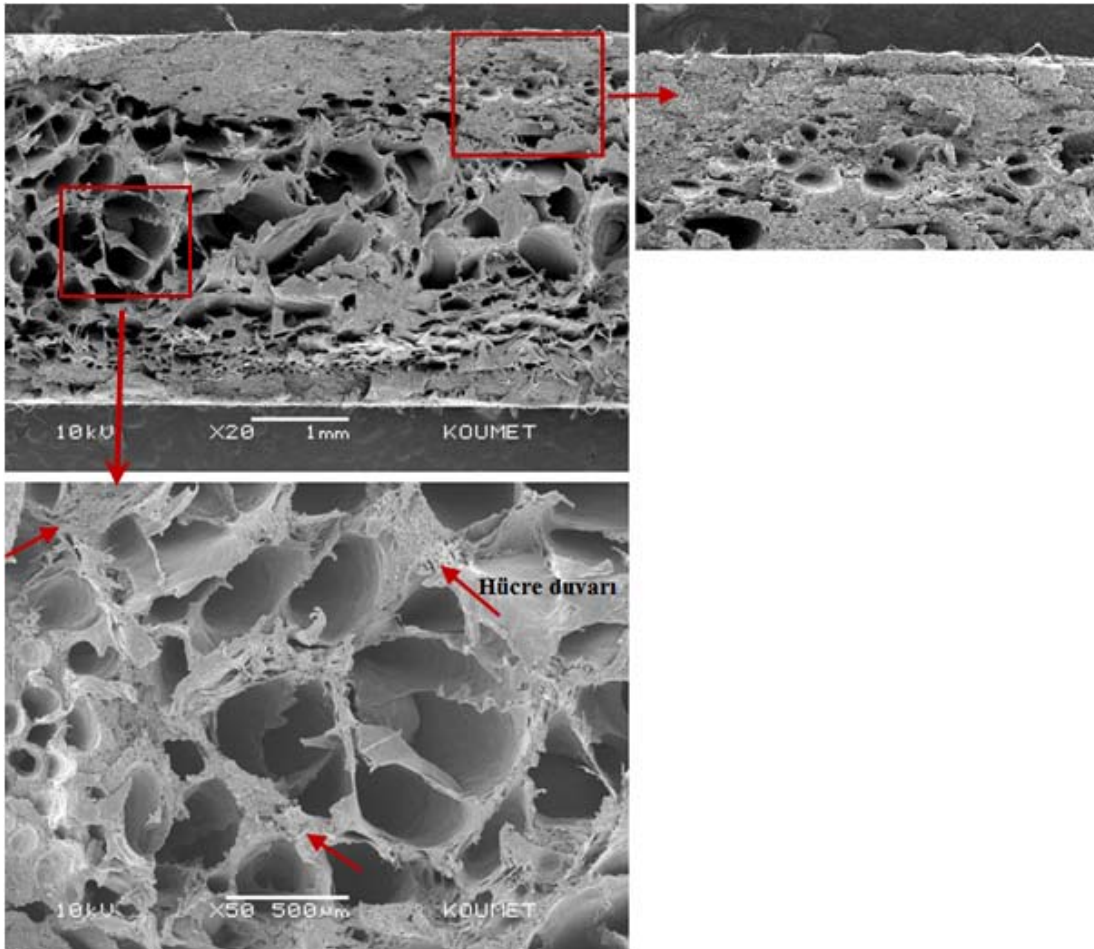
Polimer köpüklerde elde edilen hücre morfolojisi, kabarcık oluşumunun ve hücre birleşmesinin bir fonksiyonu olarak şekillenen hücrelere bağlıdır. Hücrelerin büyüme derecesi ve birbiri ile teması hücre birleşmesinin oranını etkileyecektir [131]. Şekil 9.77'de çekme deneyi sonrası %1 köpük ajanı ilaveli PP polimer köpük numunesine ait kırık yüzeyde oluşan ve farklı büyütme oranlarında elde edilen mikroyapı görüntüleri verilmiştir. PP polimerinin köpüklendirilmesi ile kırılma davranışının gevrek olarak gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi uygulanan kuvvet ile hücre duvarlarının hasar gördüğü ve kırıldığı gözlenmiştir. PP polimerinin en büyük dezavantajlarından birisi zayıf elyastik dayanımına sahip olmasıdır. Kuvvet uygulandığında oluşan hücre duvarları kuvvete karşı yeteri kadar direnç sağlayamaz ve kırılırlar. Kırılan hücre duvarları hücrelerin birbiri ile temas etmesine neden olur ve sonuçta şekilde görüldüğü gibi istenilmeyen büyük hücreler oluşur. PP polimerinde zayıf mekaniksel özelliklerin elde edilmesinde oluşan bu büyük ve düzensiz hücrelerin etkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 9.77. PP polimer köpük numunesinin kırık yüzey görüntüleri

Şekil 9.78'de %1 köpük ajanı ilaveli PP-T polimer köpük numunesine ait kırık yüzeyde oluşan ve farklı büyütme oranlarında elde edilen mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Köpüklenmemiş olan bölgelerde yani kabuk tabakasının şekillendiği bölgelerde düz kırılma şekli ile gevrek kırılma modu gerçekleşmiştir. Hücrelerin oluştuğu çekirdek bölgesinde ise hücre çapına bağlı olarak plastik deformasyonun meydana geldiği gözlenmiştir. Kabuk tabakasına yakın olan bölgelerde şekillenen hücrelerin çevresinde plastik deformasyon gözlenmezken, çekirdek bölgesindeki hücrelerin

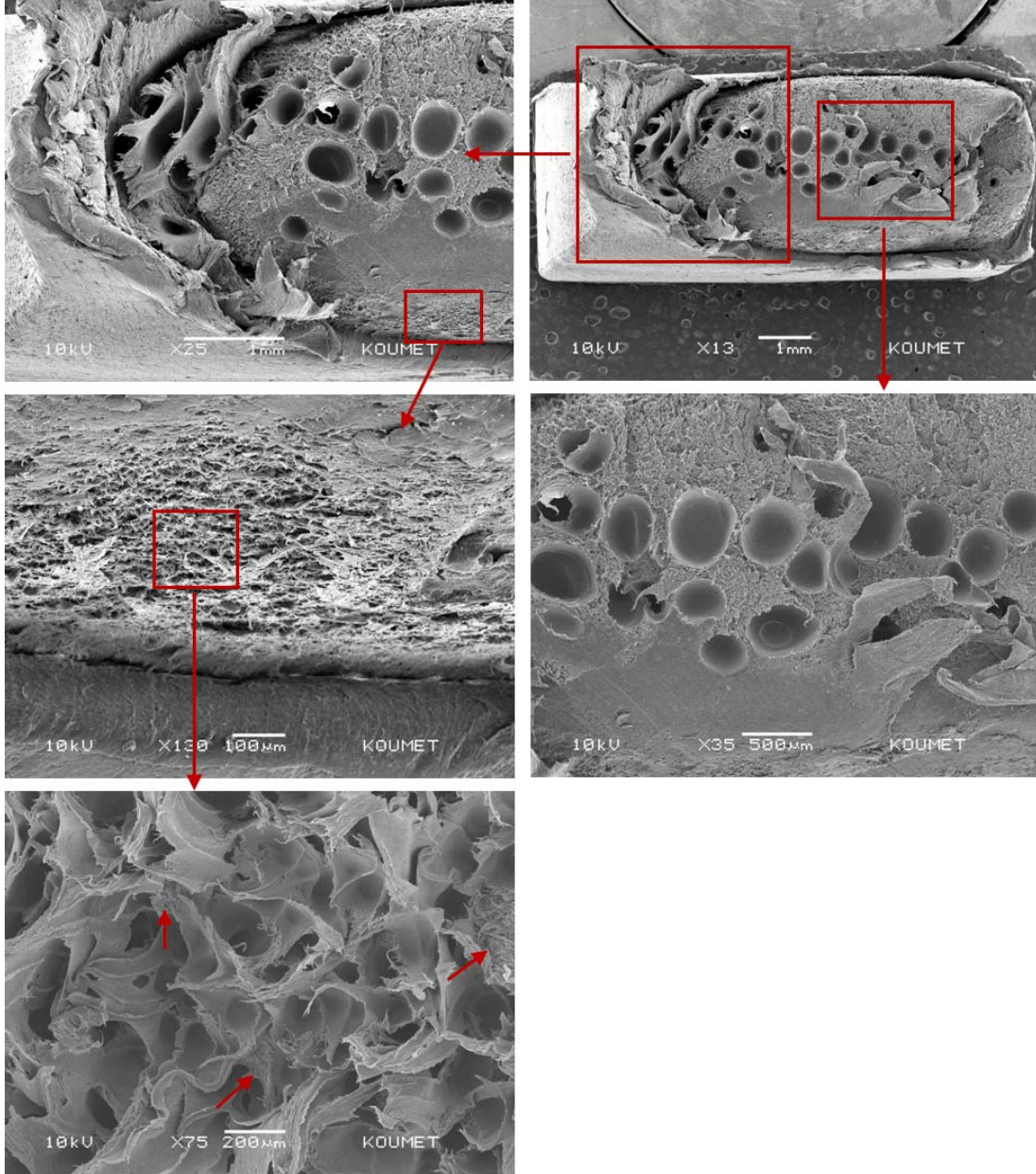
uygulanan kuvvet ile uzama gösterdiği belirlenmiştir. Bu davranışın çekme dayanımını artırdığı düşünülmektedir. Kırılma yüzeylerinde gözlenen diğer bir durum ise, iki hücreyi birleştiren hücre duvarlarında daha küçük hücre çapına sahip hücrelerin şekillenmesidir. Hücre duvarlarında şekillenen hücrelerin çekme kuvveti esnasında şekillendiği ve oluşan hücrelerin kuvvete karşı direnç sağlayarak çekme dayanımını artırdığı düşünülmektedir. Bu durum, katkısız PP polimer köpük numunesinde gözlenmemiştir.



Şekil 9.78. PP-T polimer köpük numunesinin kırık yüzey görüntüleri

Şekil 9.79'da ise PP-T-EPDM polimer köpüğüne ait kırık yüzey görüntüleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi hücresel yapının ve polimer matrisin olduğu bölgelerde farklı kırılma modları gözlenmiştir. Bazı bölgelerde aşırı derece plastik deformasyon meydana gelmiştir. Bu bölgenin köpüklenmemiş bölge olduğu

düşünülmektedir. PP polimeri içerisindeki EPDM elastomerinin plastik deformasyonun şekillenmesinde etkili olduğu söylenebilir. Büyük hücrelerin olduğu bölgelerde ise hücrelerin çevresinde ve hücre duvarlarında plastik deformasyon gözlenmemiştir. Bu bölgedeki hücrelerin uzama davranışı göstermemesi uygulanan çekme kuvvetinden etkilenmediğini göstermektedir. Kabuk tabakasına yakın olan bölgelerde ise oluşan küçük hücrelerin polimerin sünek davranış göstermesinde etkili olduğu düşünülmektedir. Çünkü bu bölgelerde şekillenen hücreler çekme kuvvetine karşı direnç göstermiş ve köpüğün kopma uzamasının artmasını sağlamıştır. Ayrıca hücre duvarlarında şekillenen daha küçük boyuta sahip hücreler polimer köpüğün yoğunluğunun azalmasında etkili olmuştur. Polimerik köpükler, mekaniksel enerjiyi absorplayici olarak kullanılırlar. Enerji, hücre duvarları plastik olarak büküldüğünde, yamulduğunda veya kırılmasına bağlı olarak (duvarın yapıldığı malzemeye bağlı olarak) absorbe edilir [179]. Bu durum Şekil 9.79'da açıkça görülmektedir.



Şekil 9.79. PP-T-EPDM polimer köpük numunesinin kırık yüzey görüntüleri

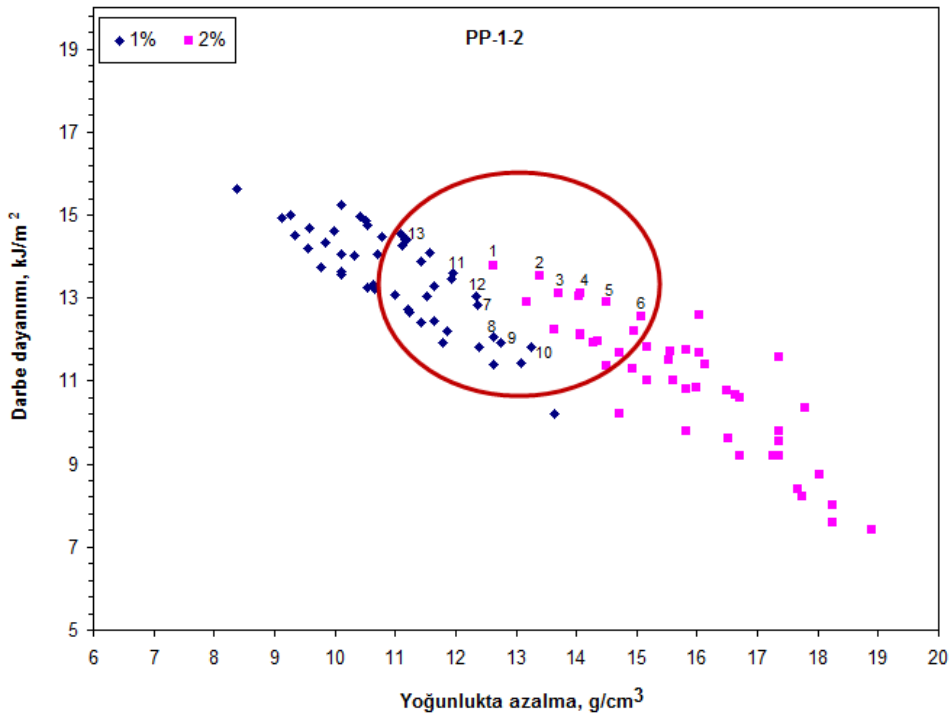
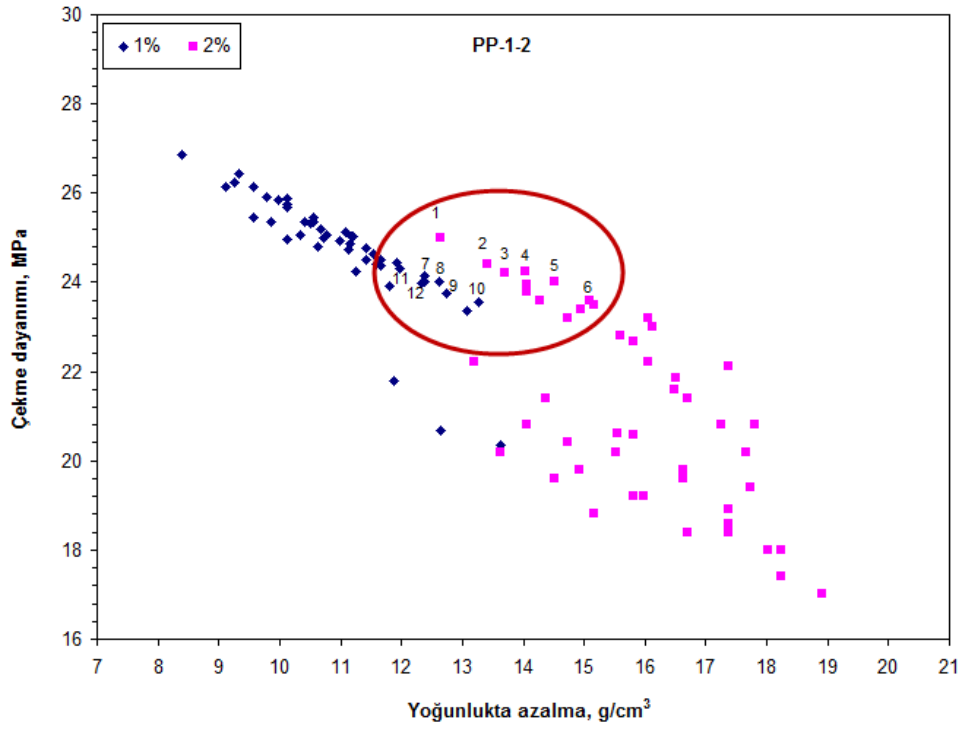
Farklı enjeksiyon basıncı, enjeksiyon hızı, ütleme basıncı ve ergiyik sıcaklığı gibi enjeksiyon parametrelerinin hücre morfolojisi ve mekanik özellikler üzerine etkileri EK A'daki tablolarda verilmiştir.

9.9. Optimum Enjeksiyon Parametrelerinin Belirlenmesi

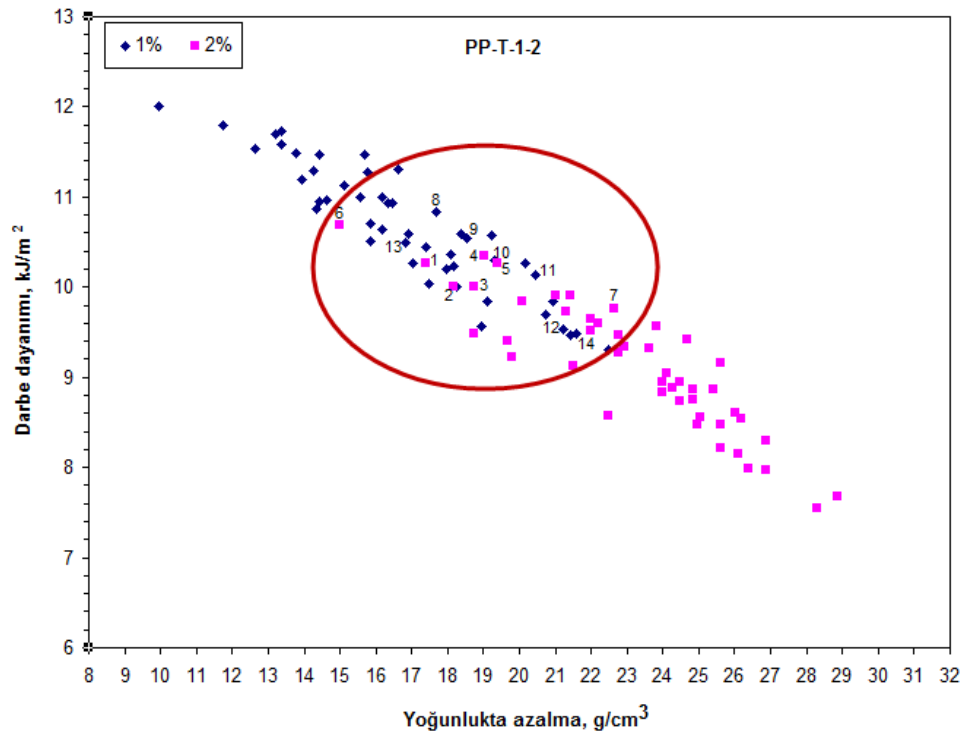
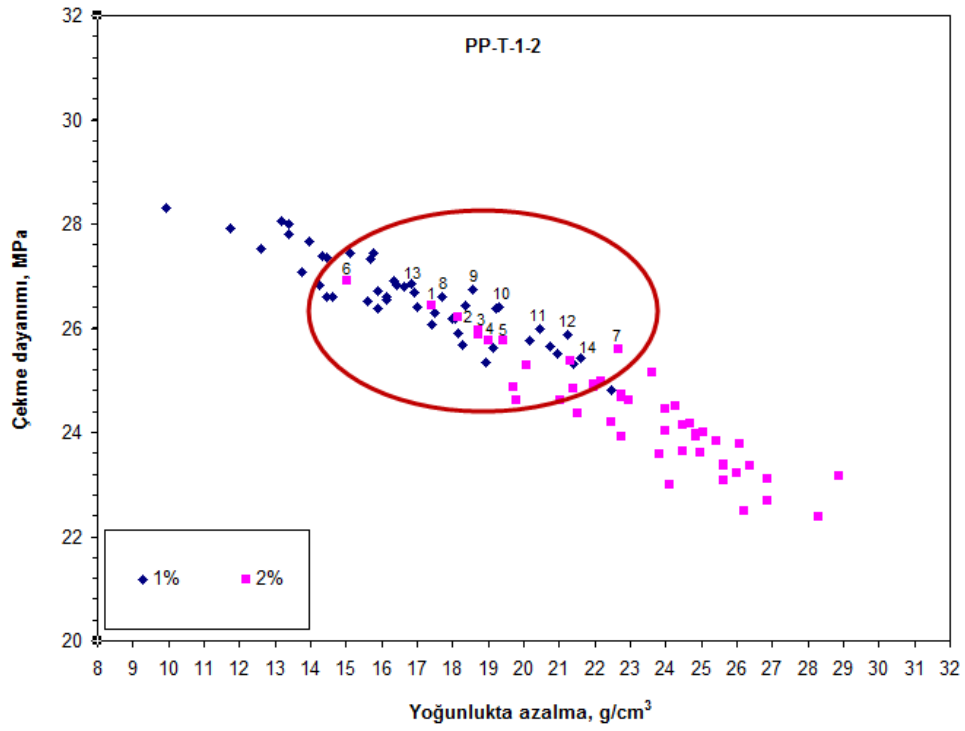
Optimum enjeksiyon parametrelerinin belirlenmesi üç aşamada gerçekleştirilmiştir. 1. aşamada, 1. grupta yer alan malzemeler ve enjeksiyon parametreleri kullanılarak üretilen köpük numuneler için mekaniksel özellikler ve yoğunlukta azalma miktarı baz alınmıştır. Yoğunlukta azalma oranının yüksek, mekanik özelliklerdeki azalmanın ise daha düşük olduğu noktalar, Şekil 9.80-82'de gösterildiği gibi belirlenmiştir. Grafik üzerinde gösterilen rakamların sayısal verileri ve köpükendirilmemiş matris malzemesine göre yüzdesel olarak değişimleri ise Tablo 9.10-12 arasında verilmiştir. Ayrıca, tablolarda, yoğunlukta azalma ve mekanik özellikleri etkileyen kabuk tabakası kalınlığı, hücre çapı ve hücre yoğunluğu gibi değerler ve üretim parametreleri de verilmiştir.

Şekil 9.80-82 ve Tablo 9.10-12 incelendiğinde, %1 köpük ajanı katkılı PP polimer köpük numunelerinde %11-12 arasında değişen oranlarda yoğunlukta azalma elde edilmiştir. %2 köpük ajanı katkılı numunelerde ise yoğunlukta azalma oranı %12-15 arasındadır. %1 ve %2 köpük ajanı katkılı PP-T köpük numunelerinde ise ortalama %19-20 oranlarında yoğunlukta azalma elde edilmiştir. Talk/EPDM katkılı PP köpük numunesinde azalma oranları %12-16 arasındadır.

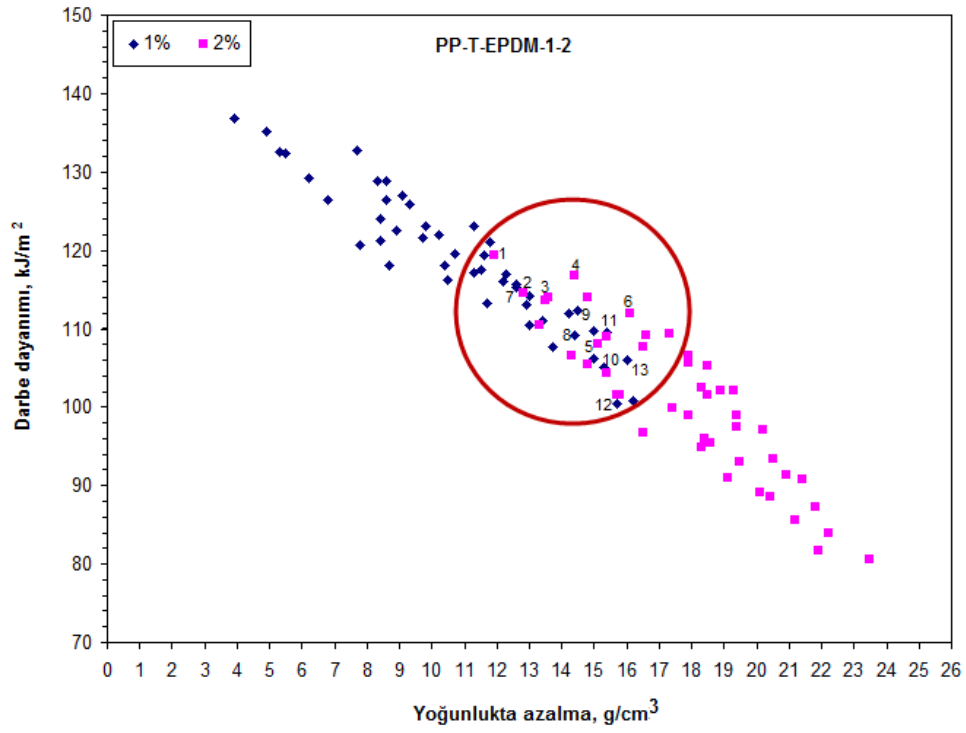
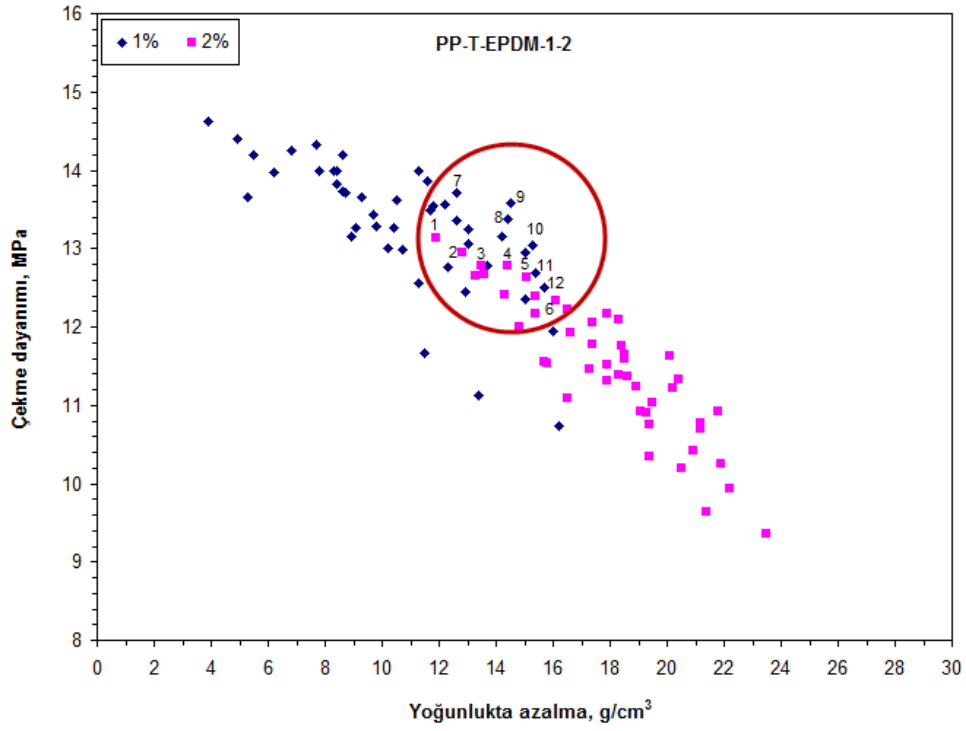
Çekme ve darbe dayanımı gibi mekaniksel özellikler açısından inceleme yapıldığında, PP polimer köpük numunesinde çekme dayanımı ortalama %8-14 arasında azalırken darbe dayanımındaki azalma, %1 köpük ajanı için %7-22 arasında iken %2 köpük ajanı için %12-16 arasındadır. Benzer sonuçlar %20talk katkılı PP-T köpük numunesinde de elde edilmiştir. Çekme dayanımındaki azalma ortalama %20 iken darbe dayanımındaki azalma ortalama %15 civarındadır. PP-T-EPDM köpük numunesinde ise çekme dayanımı ortalama %20, darbe dayanımı %23 oranında azalmıştır. Köpük ajanı miktarının mekanik özelliklere etkisi ise %1 ve %2 için benzer elde edilmiştir. Bu yüzden, polimer köpük üretiminde maliyeti artırmamak için optimum köpük ajanı miktarı %1 olarak belirlenmiştir.



Şekil 9.80. %1 ve %2 köpük ajanı ilaveli PP polimer köpük numunelerinde yoğunlukta azalma oranına bağlı olarak mekaniksel özelliklerdeki değişim



Şekil 9.81. %1 ve %2 köpük ajanı ilaveli PP-T polimer köpük numunelerinde yoğunlukta azalma oranına bağlı olarak mekaniksel özelliklerdeki değişim



Şekil 9.82. %1 ve %2 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde yoğunlukta azalma oranına bağlı olarak mekaniksel özelliklerdeki değişim

Tablo 9.10. PP polimer köpük numunesi için yoğunlukta azalma miktarına göre çekme, darbe dayanımı, kabuk tabakası kalınlığı, hücre çapı, hücre yoğunluğu değişimi ve üretim parametreleri

Köpük Ajanı Miktarı	Parça No	Yoğunluk, g/cm ³	Yoğunluk, % Azalma	σ_c , MPa	σ_c , % Azalma	Darbe, kJ/m ²	Darbe, % Azalma	K.T.K, μ m	Hücre Çapı, μ m	Hücre Yoğunluğu, hücre/cm ³	Parametre, EB, EH, ÜB, ES
%0		0.900	-	27.29	-	15.50	-	-	-	-	-
%2	1	0.795	12.63	25.00	8.00	13.79	12.00	1450	386	1861.782	100-60-100-160
	2	0.788	13.40	24.40	10.50	13.50	12.70	1350	444	1818.220	60-80-100-170
	3	0.785	13.70	24.20	11.30	13.10	15.48	1307	368	2166.051	60-80-100-160
	4	0.782	14.04	24.24	11.10	13.05	15.80	1269	386	2204.088	60-80-100-160
	5	0.778	14.50	24.00	12.00	12.89	16.83	1218	402	2010.016	80-80-100-170
	6	0.772	15.08	23.60	13.50	12.55	19.03	1231	328	2567.832	80-80-100-160
%1	7	0.797	12.37	24.15	11.50	12.82	16.83	2214	494	1232.480	100-80-100-180
	8	0.795	12.62	24.00	12.05	12.06	22.19	2244	442	1720.699	100-100-100-170
	9	0.794	12.74	23.75	12.97	11.94	22.96	2034	327	1859.437	100-100-60-160
	10	0.789	13.26	23.54	13.74	11.82	23.74	2047	453	1547.258	100-100-100-180
	11	0.801	11.96	24.31	10.40	13.60	12.25	2444	478	1576.142	80-100-100-170
	12	0.797	12.32	23.97	12.16	13.03	15.93	2274	492	1403.605	80-100-100-180
	13	0.808	11.18	25.02	8.31	14.42	6.96	2418	566	1040.018	80-60-100-180

EB: Enjeksiyon basıncı (bar), EH: Enjeksiyon hızı (mm/s), ÜB: Ütuleme basıncı (bar), ES: Ergiyik sıcaklığı (°C), KTK: Kabuk tabakası kalınlığı (μ m)

Tablo 9.11. PP-T polimer köpük numunesi için yoğunlukta azalma miktarına göre çekme, darbe dayanımı, kabuk tabakası kalınlığı, hücre çapı, hücre yoğunluğu değişimi ve üretim parametreleri

Köpük Ajanı Miktarı	Parça No	Yoğunluk, g/cm ³	Yoğunluk, % Azalma	σ_c , MPa	σ_c , % Azalma	Darbe, kJ/m ²	Darbe, % Azalma	K.T.K, μm	Hücre Çapı, μm	Hücre Yoğunluğu, hücre/cm ³	Parametre, EB, EH, ÜB, ES
%0		1.04	-	29.81	-	12.36	-	-	-	-	-
	1	0.864	17.39	26.43	11.33	10.26	16.99	1176	200	9769.713	60-80-100-170
	2	0.856	18.16	26.20	12.11	10.00	19.09	1187	196	11508.12	80-60-100-160
	3	0.850	18.73	25.95	12.94	10.00	19.09	1128	255	7016.853	60-100-100-180
%2	4	0.847	19.02	25.77	13.55	10.35	16.26	1170	228	11332.97	60-60-60-160
	5	0.843	19.40	25.76	13.58	10.26	16.99	1170	194	11802.10	60-80-100-160
	6	0.889	15.00	26.90	9.76	10.69	13.51	1280	240	10288.48	100-60-100-160
	7	0.809	22.65	25.60	14.12	9.76	21.03	1090	173	12256.91	80-80-100-160
	8	0.861	17.68	26.61	10.73	10.84	12.29	1830	258	6088.97	80-80-60-160
	9	0.852	18.54	26.74	10.29	10.54	14.72	1870	240	6840.794	100-60-60-160
	10	0.844	19.31	26.41	11.40	10.30	16.6	1680	218	7475.156	100-60-20-160
%1	11	0.832	20.45	25.98	12.84	10.13	18.04	1600	227	7440.767	100-80-60-160
	12	0.824	21.22	25.88	13.18	9.54	22.81	1460	191	8691.162	100-100-60-160
	13	0.870	16.82	26.85	9.92	10.50	15.04	1970	239	6644.167	100-80-100-160
	14	0.820	21.60	25.42	14.72	9.49	23.22	1620	263	5395.719	100-100-100-180

EB: Enjeksiyon basıncı (bar), EH: Enjeksiyon hızı (mm/s), ÜB: Ütuleme basıncı (bar), ES: Ergiyik sıcaklığı (°C), KTK: Kabuk tabakası kalınlığı (μm).

Tablo 9.12. PP-T-EPDM polimer köpük numunesi için yoğunlukta azalma miktarına göre çekme, darbe dayanımı, kabuk tabakası kalınlığı, hücre çapı, hücre yoğunluğu değişimi ve üretim parametreleri

Köpük Ajanı Miktarı	Parça No	Yoğunluk, g/cm ³	Yoğunluk, % Azalma	σ_c , MPa	σ_c , % Azalma	Darbe, kJ/m ²	Darbe, % Azalma	K.T.K, μm	Hücre Çapı, μm	Hücre Yoğunluğu, hücre/cm ³	Parametre, EB, EH, ÜB, ES
%0		1.00	-	16.11	-	146.59	-	-	-	-	-
%2	1	0.881	11.9	13.13	18.49	119.40	18.54	1540	185	8387.761	100-60-100-160
	2	0.872	12.8	12.95	19.61	114.50	21.89	1370	176	8817.999	60-60-60-160
	3	0.865	13.5	12.78	20.67	113.70	22.43	1410	175	9084.405	60-100-100-180
	4	0.856	14.4	12.78	20.67	116.80	20.32	1370	192	7899.245	60-80-100-170
	5	0.849	15.1	12.64	21.53	108.00	26.32	1210	167	10514.780	100-100-100-160
	6	0.839	16.1	12.33	23.46	112.00	23.59	1250	174	8350.539	80-80-100-170
%1	7	0.874	12.6	13.72	14.83	115.30	21.34	1660	184	7667.029	100-80-100-160
	8	0.856	14.4	13.37	17.00	109.10	25.57	1480	168	8284.196	100-80-60-160
	9	0.855	14.5	13.59	15.64	112.40	23.32	1470	175	9208.423	100-100-100-160
	10	0.847	15.3	13.04	19.05	105.10	28.30	1380	159	9512.969	100-100-60-160
	11	0.846	15.4	12.69	21.22	109.60	25.23	1370	194	7468.238	100-100-100-170
	12	0.843	15.7	12.50	22.40	100.40	31.50	1250	153	9827.571	100-100-20-160
	13	0.840	16.0	11.95	25.82	106.1	27.62	1300	200	6400.645	100-100-100-180

EB: Enjeksiyon basıncı (bar), EH: Enjeksiyon hızı (mm/s), ÜB: Ütuleme basıncı (bar), ES: Ergiyik sıcaklığı (°C), KTK: Kabuk tabakası kalınlığı (μm).

Mekanik özellikleri ve hücre morfolojisini etkileyen enjeksiyon parametrelerinin belirlenmesi, optimum şartların elde edilmesinde ikinci aşama olarak kabul edilmiştir. Daha önce verilen grafikler ve tablolar dikkate alınarak, polimer köpük üretiminde kullanılan enjeksiyon basıncı, enjeksiyon hızı, ütüleme basıncı ve ergiyik sıcaklığı gibi enjeksiyon parametreleri arasında enjeksiyon basıncının ve ergiyik sıcaklığının mekanik özellikleri etkileyen en önemli iki parametre olduğu belirlenmiştir. Genel olarak, enjeksiyon basıncı çekme dayanımını %3, darbe dayanımını ise %12 oranında etkilemiştir. Ergiyik sıcaklığı ise çekme ve darbe dayanımlarını sırasıyla %4.4 ve %4 oranlarında etkilemiştir. Tablo 9.10-12 arasında verilen parametreler incelendiğinde, enjeksiyon basıncının maksimum (100bar) ve ergiyik sıcaklığının minimum (160°C) olduğu parametrelerin, yoğunlukta azalma miktarını ve mekanik özellikleri önemli oranda etkilediği belirlenmiştir.

3. aşamada ise PP-T-EPDM köpük numunesi için, çekme dayanımının %15.6 oranında ve darbe dayanımının ise %23.32 oranında azaldığı 9'nolu numune (Şekil 9.82), optimum enjeksiyon parametresinin olduğu numune olarak belirlenmiştir. 9'nolu numune,

100bar enjeksiyon basıncı,
100mm/s enjeksiyon hızı,
100bar ütüleme basıncı ve
160°C ergiyik sıcaklığı kullanılarak üretilmiştir.

Çalışmanın devamında üretilen polimer nanokompozit ve köpükler (2 grup) ise optimum enjeksiyon parametreleri kullanılarak üretilmiştir.

9.10. Otomotiv Sektörüne Yönelik Uygulama Örneği

Otomotiv sektörüne yönelik polimer köpük uygulama örneği, Şekil 9.83'de gösterildiği gibi farklı kesit alanlarına sahip Mercedes firmasına ait bir parça kullanılarak Galsan Plastik ve Kalıp San. A.Ş.'de gerçekleştirilmiştir. Özellikle otomotiv sektöründe tampon malzemesi olarak kullanılan talk/EPDM katkılı PP polimer kompozit numunesi (PP-T-EPDM) köpüklendirilmiştir. Aynı zamanda,

ağırlık azalımının karşılaştırılabilmesi için köpükendirilmemiş PP-T-EPDM numune üretimleri de gerçekleştirilmiştir. PP-T-EPDM polimer kompozit numunesinin üretiminde enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılmıştır. Köpükendirme işlemleri %1 ve %2 olmak üzere iki farklı köpük ajanı miktarı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Köpükendirme işlemleri, Şekil 9.80-82 ve Tablo 9.10-12'deki veriler yardımıyla darbe dayanımının maksimum olduğu noktadaki parametre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu noktadaki enjeksiyon parametreleri ise aşağıdaki gibidir. Ergiyik sıcaklığı, enjeksiyon makinesinin 160°C sıcaklık altında çalışamaması nedeniyle 170°C olarak kullanılmıştır.

Enjeksiyon basıncı: 100bar

Enjeksiyon hızı: 100mm/s

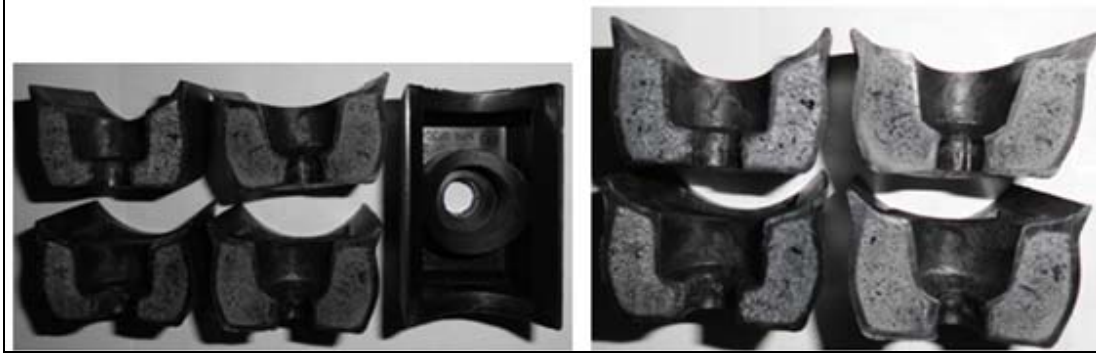
Ütüleme basıncı: 20bar



Şekil 9.83. Köpükendirilmemiş numune ve kesit görünüşü

Şekil 9.84'de, %1 ve %2 köpük ajanı kullanılarak üretilen PP-T-EPDM polimer kompozit köpük numunesinin kesit görünüşü verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi köpükendirme işlemi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon köpük kalıplama yönteminde elde edilen kabuk tabakası ve hücrelerin olduğu gözenekli bölge elde edilmiştir. %2 köpük ajanı katkılı numunede, kalıp sıcaklığının

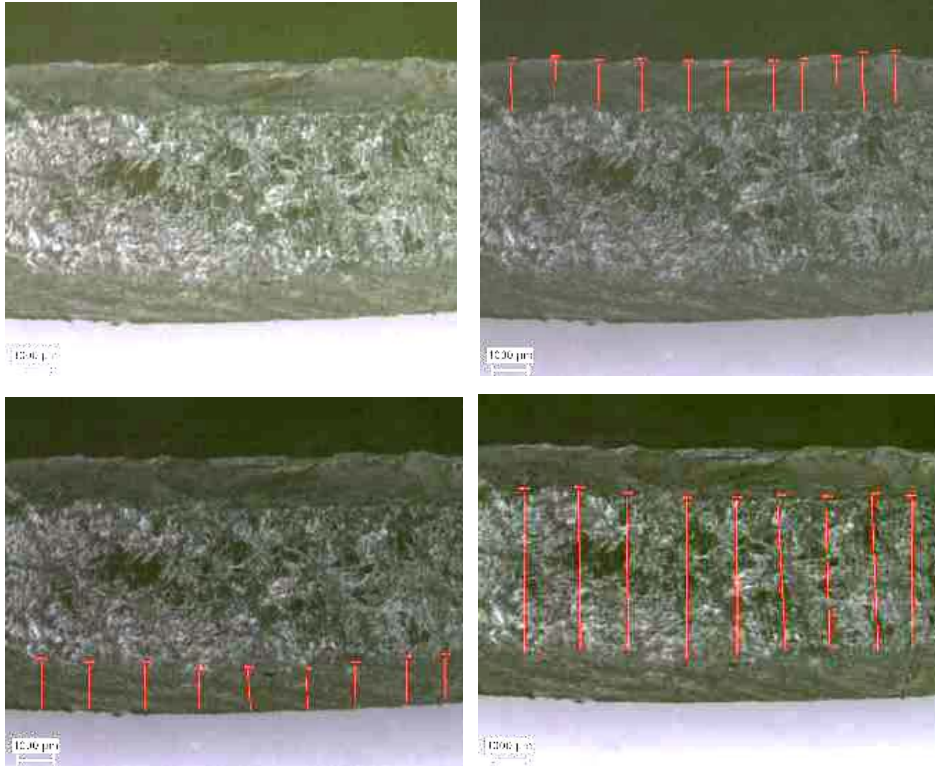
sağlanamaması nedeniyle şekilde gösterildiği gibi kenar bölgelerde şişmeler meydana gelmiştir.



Şekil 9.84. PP-T-EPDM polimer kompozit köpük numunesinin kesit görünüşü

9.10.1. %1 Köpük ajanı katkılı PP-T-EPDM polimer köpük numunesinin hücre morfolojisi

Şekil 9.85'de, %1 köpük ajanı kullanılarak üretilen PP-T-EPDM köpük numunesinin hücre morfolojisi verilmiştir. Köpük numunesinde, alt ve üst kabuk tabakası kalınlıklarının ölçümü, çekirdek bölgesi genişliğinin ölçümü, hücre sayısı ve hücre boyutu ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 9.13'de ise bu ölçümler sonucunda elde edilen sonuçlar verilmiştir. Tablo incelendiğinde, alt ve üst kabuk tabakası kalınlıklarının parça boyunca homojen olarak dağıldığı ve kabuk tabakası kalınlıklarının birbirine eşit olduğu görülmektedir. Köpüklendirme işlemi sonrasında parçanın %61.6'lık kısmı hücresel yapıdan oluşmuştur. Bu sonuç, optimum parametreleri belirlemek amacıyla üretilen PP-T-EPDM köpük numunesi ile karşılaştırıldığında, parça kalınlığının artması ile elde edilen hücresel bölgenin arttığını göstermektedir. Benzer yaklaşım kabuk tabakası kalınlıkları içinde söylenebilir. Parça kalınlığına bağlı olarak, 895-1050 μ m civarında olan kabuk tabakası kalınlıkları 1290-1420 μ m civarında elde edilmiştir. Parça kalınlığına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığı yaklaşık %26 oranında artmıştır. Oluşan çekirdek bölgesi ise ortalama %22.9 oranında artmıştır.



Şekil 9.85. %1 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM köpük numunesinin hücre morfolojisi

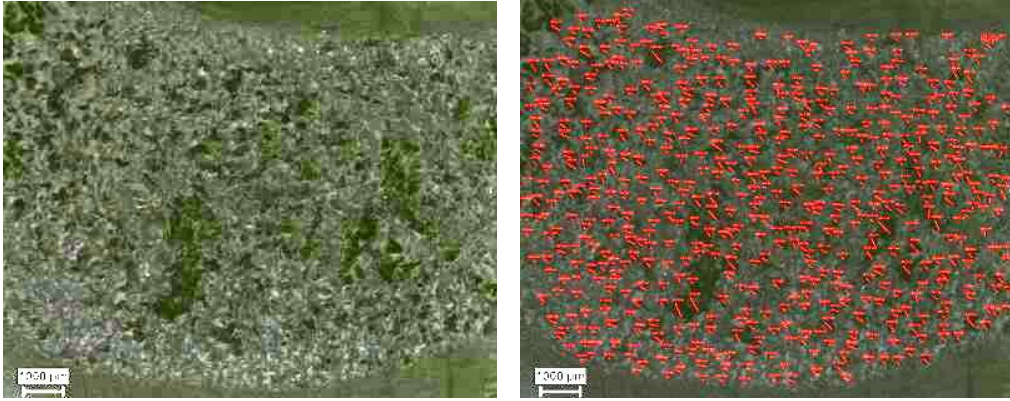
Tablo 9.13. Kabuk tabakası kalınlıkları ve çekirdek bölgesi oranları

	$e_{üst}$ (μm)	e_{alt} (μm)	$e_{çek}$ (μm)	$e_{üst} / e_{alt}$ (μm)	$e_{üst} + e_{alt}$ (μm)	$e_{üst}$ (%)	e_{alt} (%)	$e_{çek}$ (%)
PP-T-EPDM-1 (Uygulama)	1387.7	1420.7	4479.7	0.97	2808.4	19.0	19.4	61.6
PP-T-EPDM-2 (Uygulama)	1291.8	1349.2	5624.3	0.95	2641.0	15.6	16.3	68.1
PP-T-EPDM-1 (Optimum)	1013,7	1044,6	1936,3	0,970	2058,3	25,3	26,1	48,5
PP-T-EPDM-2 (Optimum)	895,9	1050,8	2053,3	0,852	1946,7	22,3	26,2	51,3

Parça kalınlığına bağlı olarak hem kabuk tabakası kalınlığı hem de hüresel bölgenin genişliği üzerine farklı yaklaşımlar mevcuttur. Yapılan bir çalışmada, parça kalınlığının artması ile kabuk tabakası kalınlığının arttığı, gözenek oluşumunun ise azaldığı belirlenmiştir. Büyük enjeksiyon kalıplı parçaların köpük oluşum oranının düşük olduğu, bunun sebebinin ise artan enjeksiyon zamanına bağlı olarak kalıp boşluğundaki sıcaklık dağılımının azalması olabileceği belirtilmiştir. Bu sorunun enjeksiyon oranının ve kalıp sıcaklığının artırılarak ve düşük ergiyik viskozitesine sahip polimerler kullanılarak önlenebileceği belirtilmiştir [45]. Başka bir çalışmada ise parça kalınlığına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığındaki değişimin köpükteki

ağırlık azalmasını etkilediği belirlenmiştir. Daha kalın parçalar köpüklenme için yeterli alan sağlamış ve daha büyük ağırlık azalımı ile sonuçlanmıştır. İnce parçalar için ağırlık azalımı yaklaşık %4-9 arasında iken kalın parçalar için ağırlık azalımı yaklaşık %43-50 arasında elde edilmiştir [41].

Şekil 9.86'da ise üretilen PP-T-EPDM köpük numunesinin farklı bir kesitinden alınan hücresel bölgenin resmi verilmiştir. Genel olarak küçük hücre boyutu elde edilmesine rağmen bazı bölgelerde büyük hücrelerin olduğu gözlenmiştir. Hücresel bölgede 543 adet hücre ölçümü yapılırken ortalama hücre boyutu $144\mu\text{m}$ olarak elde edilmiştir. Optimum şartları belirlemek amacı ile üretilen PP-T-EPDM köpük numunelerinde 445adet hücre çekirdeklenirken, ortalama $213\mu\text{m}$ hücre çapı elde edilmiştir. Hücre sayısının artması ve hücre çapının azalması, parça kalınlığına bağlı olarak artan hücresel bölgenin genişliği ile ilgili olabilir. Artan hücre sayısı sistemde mevcut olan köpük ajanı miktarını azaltarak hücre büyümesini engellemiş ve hücre çapları daha küçük elde edilmiştir.



Şekil 9.86. %1 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM köpük numunesinin farklı bir kesitinden alınan hücresel bölge

Tablo 9.14'de optimum şartlarda ve uygulama amacı ile üretilen PP-T-EPDM polimer köpüklerin yoğunluk değerleri ve birim hacimde elde edilen hücre yoğunluğu sonuçları verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi, %1 köpük ajanı katkıli uygulama numunesinde $0,808\text{g}/\text{cm}^3$ köpük yoğunluğu elde edilirken, %2 köpük ajanı katkıli numunelerde $0,772\text{g}/\text{cm}^3$ elde edilmiştir. Optimum şartlarda üretilen köpük

yoğunluğuna göre ortalama %2.65 oranında azalma sağlanmıştır. Bunun sebebi köpük yapısındaki hücresel bölgenin artması olabileceği düşünülmektedir.

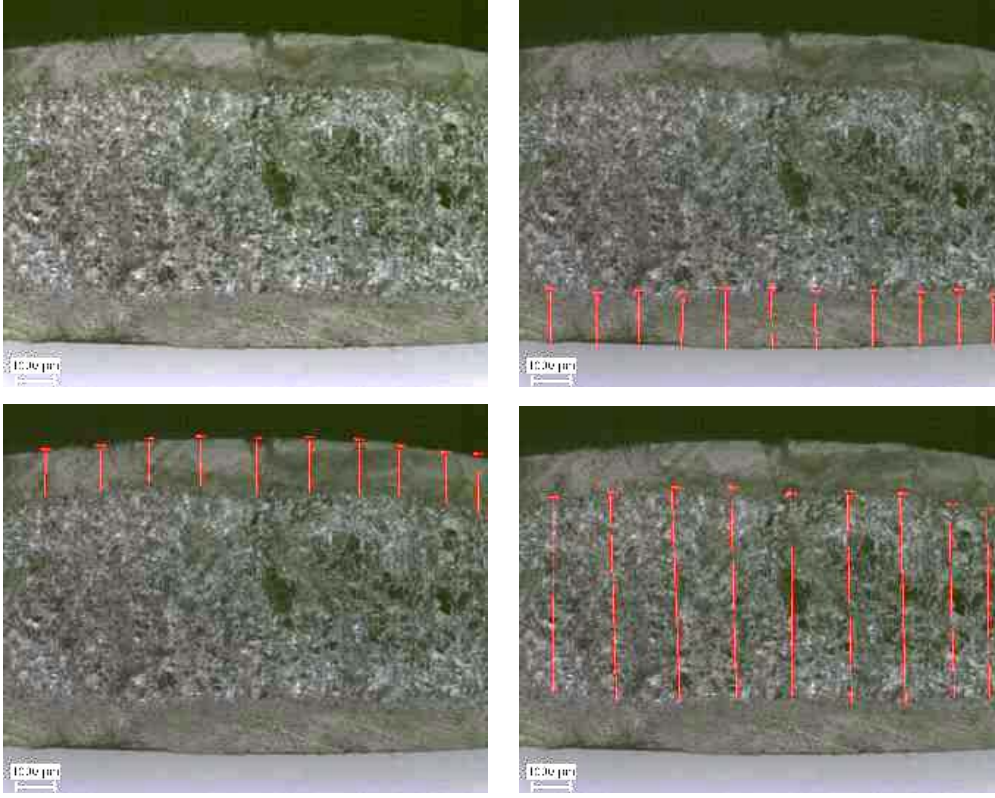
Köpük ajanı miktarına bağlı olarak artan hücre yoğunluğu, birim alanda oluşan hücre sayısı ile ilişkilidir. Optimum şartlarda üretilen numunede 9.800-13.000 hücre/cm³ hücre yoğunluğu elde edilirken, hem %1 hem de %2 köpük ajanı katkılı uygulama numunesinde 10.400-13.125 hücre/cm³ hücre yoğunluğu elde edilmiştir. Hücre yoğunluğunun artmasında birim alanda oluşan hücre sayısı önemli bir etkiye sahiptir. Artan hücre sayısı ve buna bağlı olarak azalan kabuk tabakası kalınlığı daha geniş hücresel bölgenin oluşmasını sağlamıştır. Daha geniş bir alanda çekirdeklenme imkanı bulan hücrelerin artan sayısı hücre yoğunluğunu artırmıştır.

Tablo 9.14. Optimum ve uygulama numunesinin karşılaştırılması

	Yoğunluk (g/cm ³)	Hücre Yoğunluğu (hücre/cm ³)
PP-T-EPDM-1 (optimum)	0,843	9827,571
PP-T-EPDM-2 (optimum)	0,781	12972,34
PP-T-EPDM-1 (uygulama)	0,808	10381,76
PP-T-EPDM-2 (uygulama)	0,772	13123,57

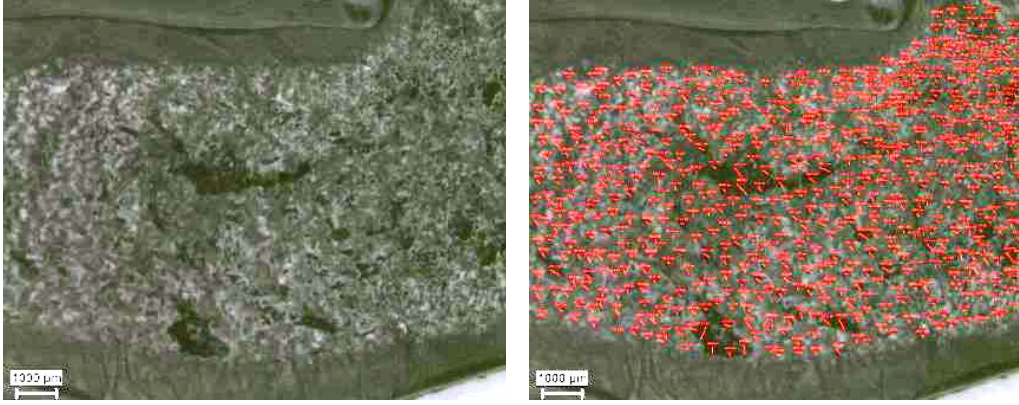
9.10.2. %2 Köpük ajanı katkılı PP-T-EPDM polimer köpük numunesinin hücre morfolojisi

Şekil 9.87'de, %2 köpük ajanı kullanılarak üretilen PP-T-EPDM köpük numunesinin hücre morfolojisi verilmiştir. Kabuk tabakası ve elde edilen hücresel bölgenin kalınlıkları Tablo 9.13'de verilmiştir. Köpüklendirme işlemi sonrasında parçanın %68.1'lik kısmı hücresel yapıdan oluşmuştur. %1 köpük ajanı katkılı numune ile karşılaştırıldığında, köpük ajanı miktarının artması hem kabuk tabakası kalınlığını hem de hücresel bölgenin kalınlığını etkilemiştir. Alt ve üst kabuk tabakası kalınlıkları ortalama %6 oranında azalmıştır. Hücresel bölge incelendiğinde ise artan köpük ajanı miktarı hücresel bölgenin kalınlığını %20 oranında artırmıştır. Sonuç olarak, hem köpük ajanı miktarı hem de parça kalınlığı, kabuk tabakası ve hücresel bölgenin şekillenmesinde etkili olmuştur.



Şekil 9.87. %2 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM köpük numunesinin hücre morfolojisi

Şekil 9.88'de ise farklı kesit alanından elde edilen hücre morfolojisi verilmiştir. %1 köpük ajanı katkılı polimer köpük numune ile karşılaştırıldığında elde edilen hücre sayısının artarak 641 adet'e ulaştığı ve hücre boyutunun ise $109\mu\text{m}$ 'ye azaldığı belirlenmiştir. Ancak, köpük morfolojisinde bazı bölgelerde büyük hücre morfolojisinin olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebinin hücre birleşmesi olduğu düşünülmektedir. Artan sıcaklık ile birlikte ergiyik dayanımının azalması hücre birleşmesinin meydana gelmesinde etkili olduğu düşünülmektedir. %2 köpük ajanı katkılı PP-T-EPDM köpük numunelerinin yoğunluk ve birim hacimde elde edilen hücre sayıları incelendiğinde, uygulama numunesinin köpük yoğunluğu $0,772\text{g}/\text{cm}^3$ 'e kadar azaldığı belirlenmiştir. Köpük ajanı miktarının artması köpük yoğunluğunu azaltırken hücre yoğunluğu değerlerini artırmıştır.



Şekil 9.88. %2 köpük ajanı ilaveli PP-T-EPDM köpük numunesinin farklı bir kesitinden alınan hücresel bölge

Sonuç olarak, tez çalışması kapsamında üretilen PP-T-EPDM polimer ve köpük numunelerinin ağırlıkları karşılaştırıldığında, %1 köpük ajanı katkılı numunede, %8.11 oranında, %2 köpük ajanı katkılı numunede ise %13.2 oranında ağırlık azalımı sağlanmıştır. Bu sonuç, polimerlerin köpüklendirilmesi ile aynı hacme ve özelliklere sahip parçaların daha az malzeme kullanılarak üretilebileceğini ortaya koymakta ve daha ucuza üretilebileceğini göstermektedir.

9.11. PP Esaslı Nanokompozit ve Köpükler

Optimum enjeksiyon parametreleri kullanılarak üretilen %2.5-5 nano-kil katkılı, PP ve PP+EPDM esaslı nanokompozit ve köpük numunelere uygulanan testler ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

9.11.1. Kül Testi Sonuçları

PP ve PP+EPDM esaslı nanokompozit numunelerindeki nano-kil miktarlarının belirlenmesi amacı ile yapılan kül testleri sonucunda Tablo 9.15'de verilen değerler elde edilmiştir. Kül testleri sonucunda, nano-kil katkıların yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı söylenebilir.

Tablo 9.15. PP ve PP+EPDM esaslı nanokompozitlerin kül testi sonuçları

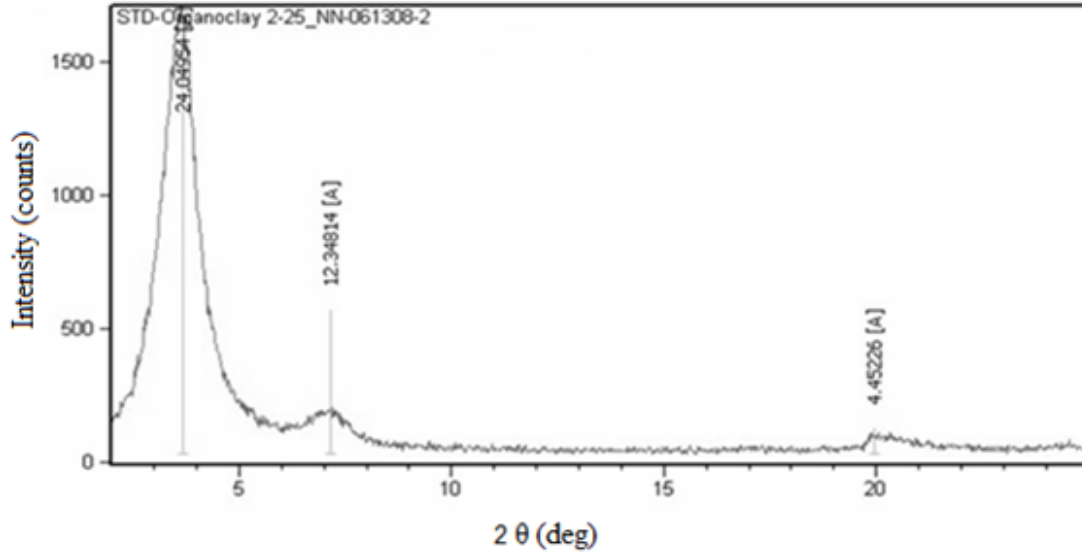
Numune	Kül (%)
PP	0.1
PP-2.5nk	2.2
PP-5K	3.6
PP-U-2.5nk	1.5
PP-U-5K	3.2
PP-15E	0.2
PP-15E-U-2.5nk	2.2
PP-15E-U-5nk	3.8
PP-20E	0.1
PP-20E-U-2.5nk	2.1
PP-20E-U-5nk	3.4

9.11.2. X-Ray Kırınım Difraktometresi (XRD) Sonuçları

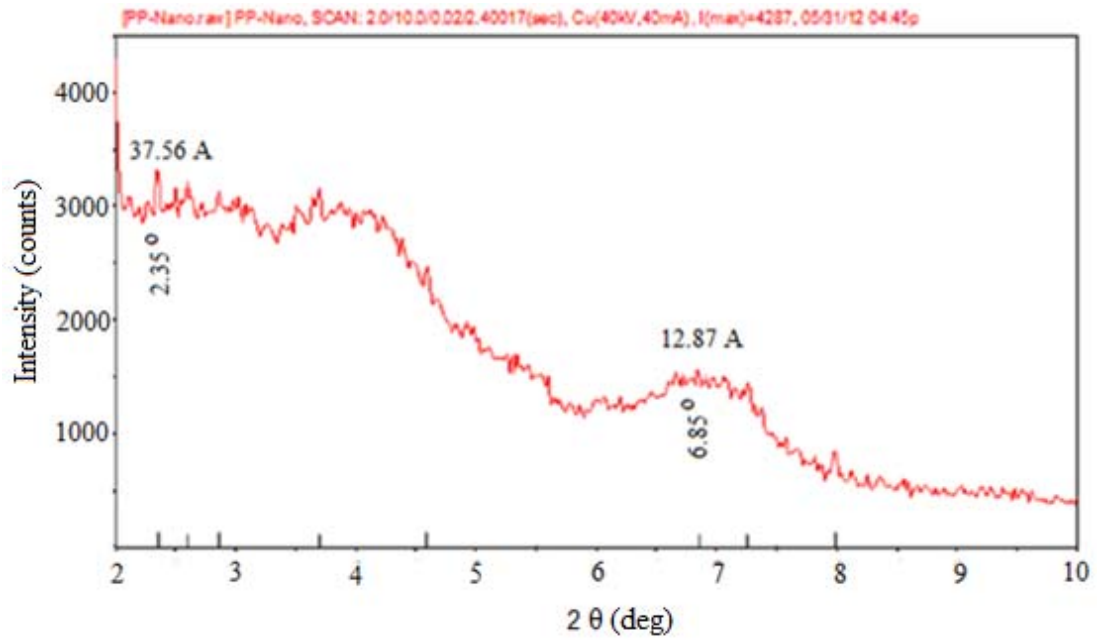
Şekil 9.99-105'de nano-kil ve PP esaslı nanokompozit numunelerine ait XRD spektrumları, Tablo 9.16'da ise kil tabakaları arasındaki mesafeler (d_{001}) ve saçılma açıları (2θ) verilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi, bu çalışmada, Gökkurt ve arkadaşlarının kullandıkları nano-kil katkı kullanılmıştır. Şekil 9.99'da, Gökkurt ve arkadaşlarının [314] LYYPE/nano-kil kompozit filmlerin üretiminde kullandıkları nano-kil katkıya ait XRD spektrumu verilmiştir. Spektrumda görüleceği gibi nano-kil'in karakteristik 3 piki gözlenmiştir. Nano-kil, 24.04nm tabakalar arası mesafesi ile $2\theta=3.60^\circ$ de pik göstermiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda da, nano-kil'in $2\theta=2-4^\circ$ aralığında pik gösterdiği belirlenmiştir [59, 62, 63].

PP polimerine ilave edilen %2.5 oranındaki nano-kil, tabakalar arası mesafeyi artırırken pik açısını azaltmıştır. PP polimeri, nano-kil'in 24.04nm olan tabakalar arası mesafesini 37.72nm'ye kadar artmıştır. Nano-kil'de belirlenen ikinci ve üçüncü piklerin şiddetleri de önemli oranda azalmıştır. Nano-kil miktarının artması pik şiddetini azaltırken tabakalar arası mesafeyi artırmıştır. Bu sonuç, PP makromoleküllerinin kil tabakaları arasına yerleştiğini göstermektedir. Ancak, exfoliate yapının tamamen elde edilemediği ve kil tabakalarının "stack" (yığın) formunda kaldığı söylenebilir. Benzer sonuçlar, Wang [58] ve Ataefard [63] tarafından yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir. Yapılan bir başka çalışmada, uyumlaştırıcı kullanılmadan tabakalar arası mesafenin artması, karıştırma prosesi

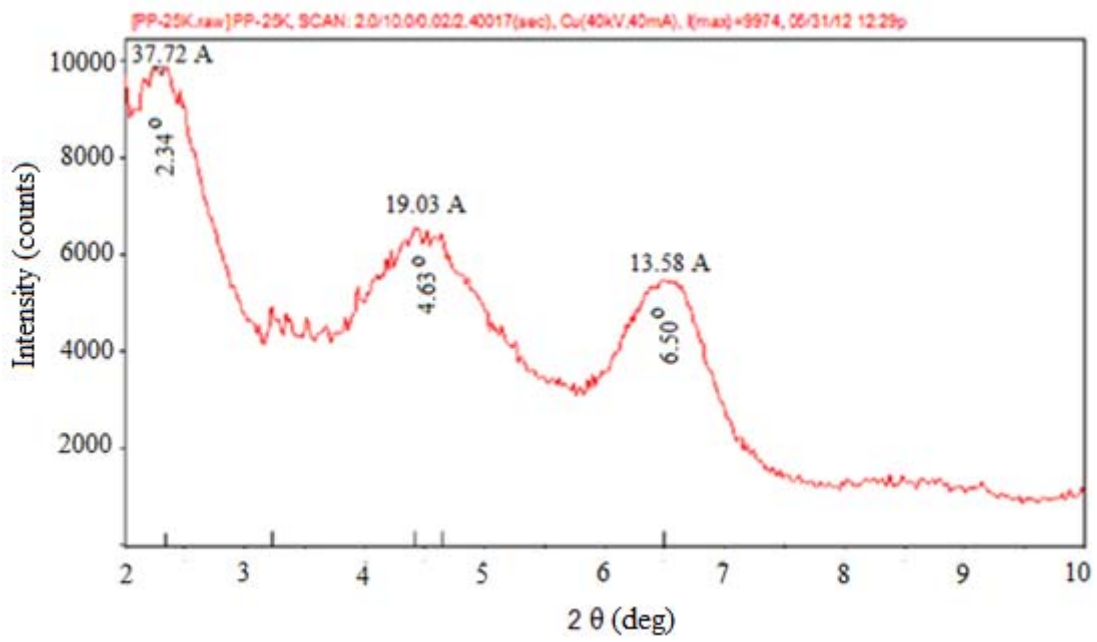
süresince yeterli oranda kaymanın meydana gelmesinden kaynaklanabileceği belirtilmiştir [68].



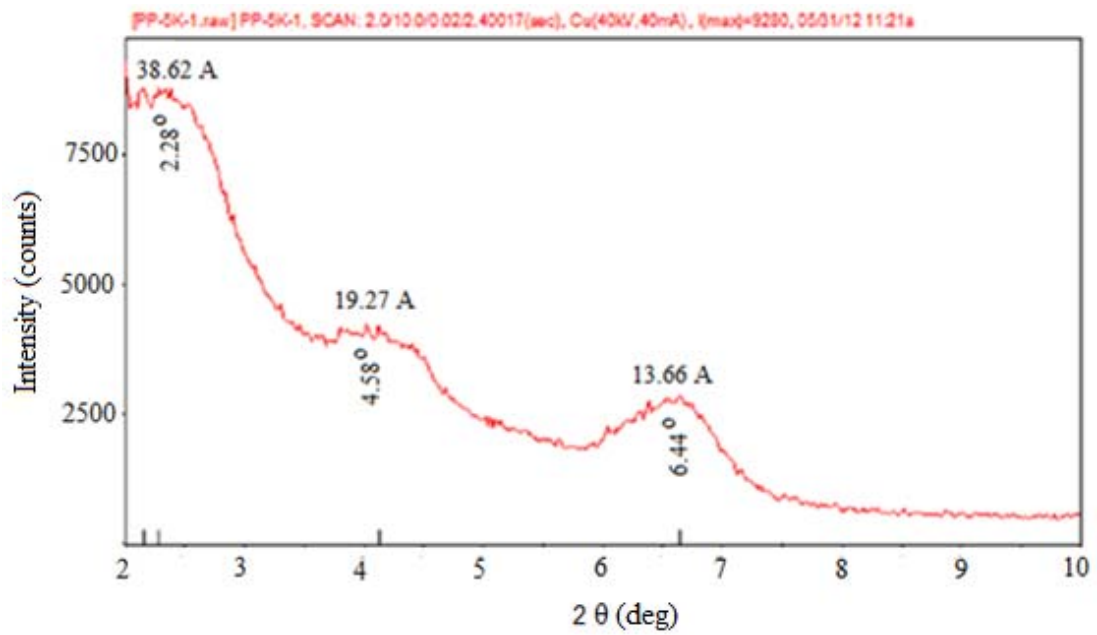
Şekil 9.99. Nano-kil katkının XRD spektrumu [314]



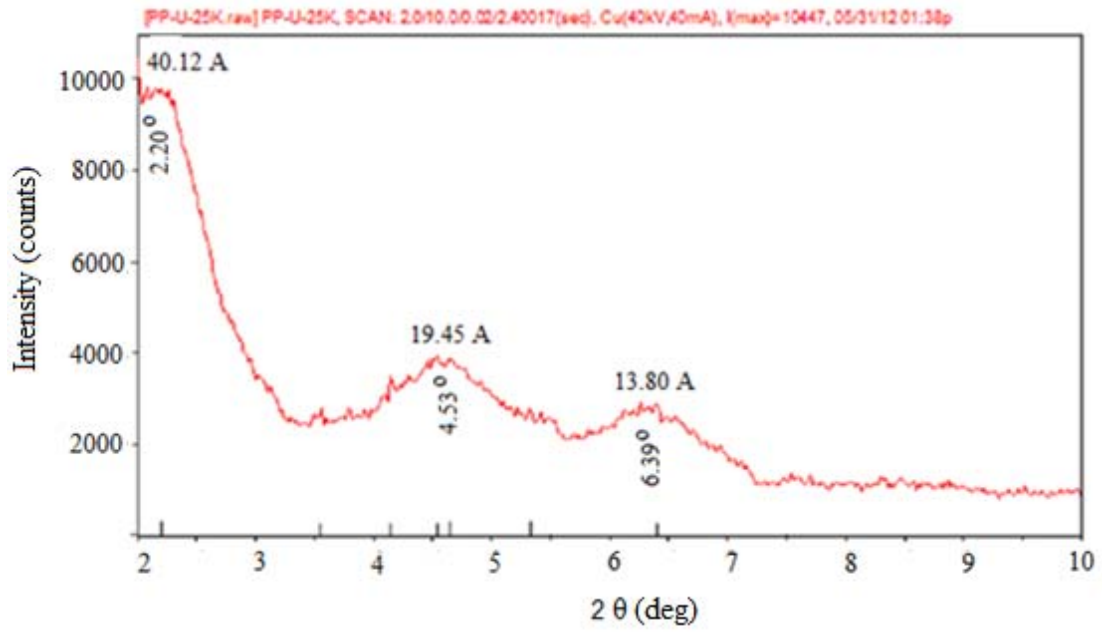
Şekil 9.100. PP/nano-kil masterbatch karışımına ait XRD spektrumu



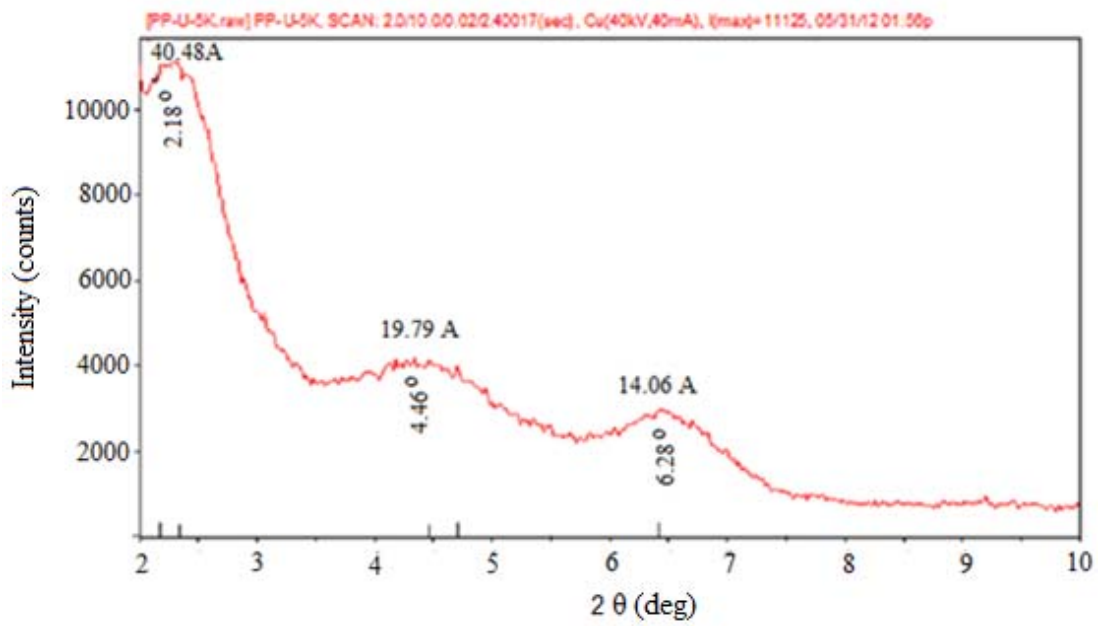
Şekil 9.101. PP-2.5nk nanokompozitin XRD spektrumu



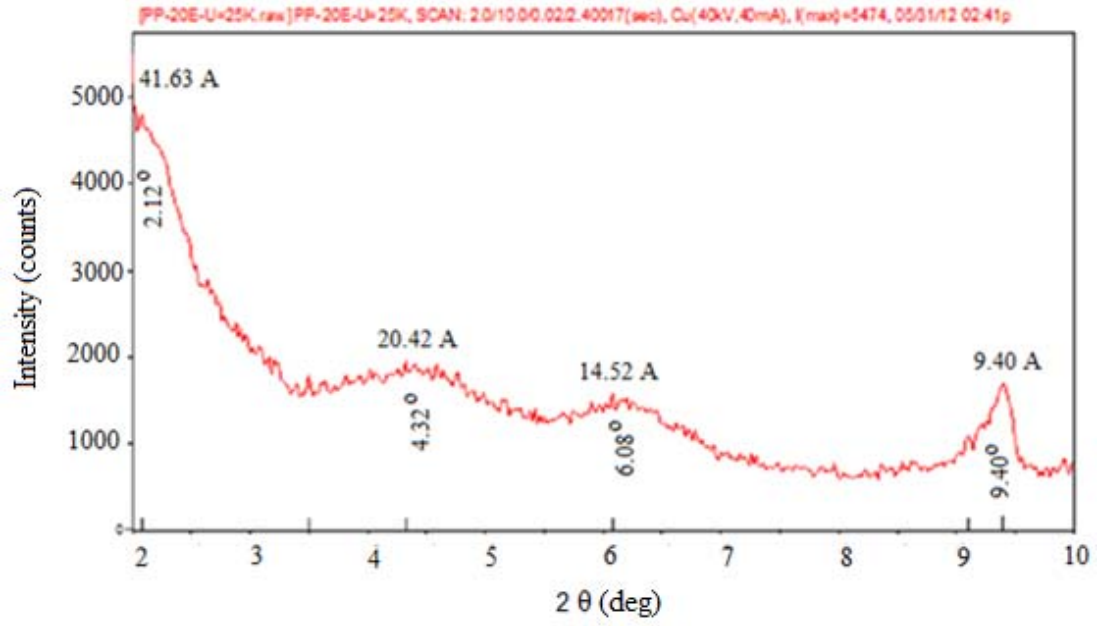
Şekil 9.102. PP-5nk nanokompozitin XRD spektrumu



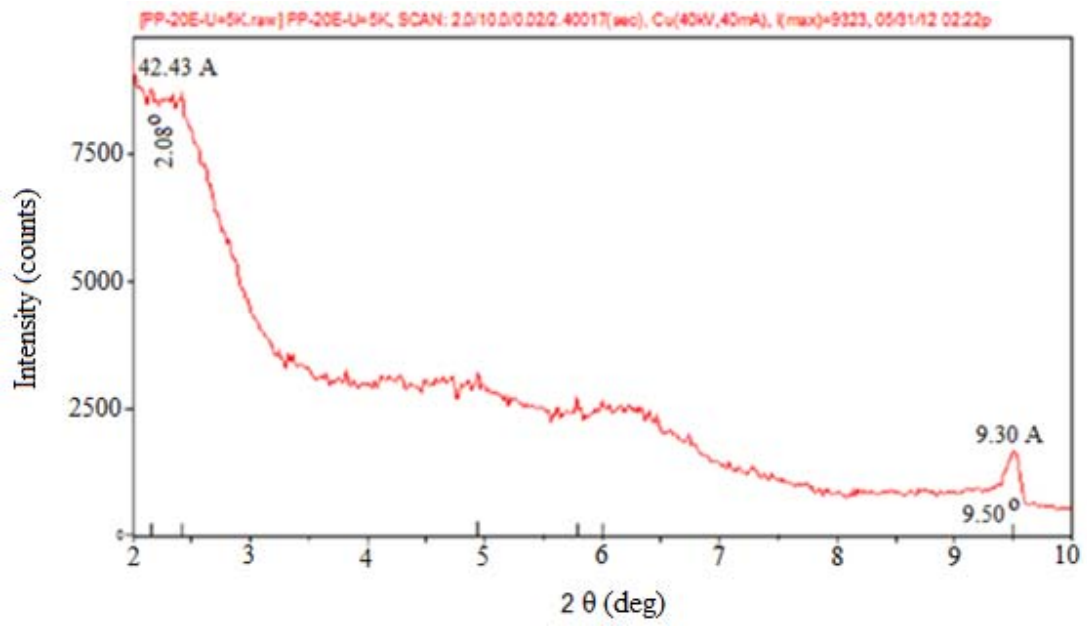
Şekil 9.103. PP-U-2.5nk nanokompozitin XRD spektrumu



Şekil 9.104. PP-U-5nk nanokompozitin XRD spektrumu



Şekil 9.105. PP-20E-U-2.5nk nanokompozitin XRD spektrumu



Şekil 9.106. PP-20E-U-5nk nanokompozitin XRD spektrumu

Tablo 9.16. Nano-kil ve nanokompozitlerin tabakalar arası mesafesi ve saçılma açıları

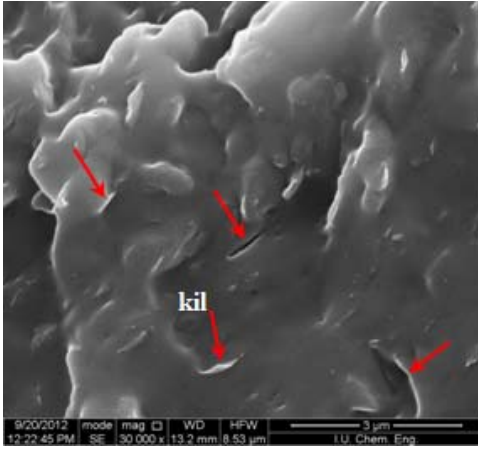
Numune	1. pik		2. pik		3. pik	
	2 θ	d ₀₀₁ (nm)	2 θ	d ₀₀₁ (nm)	2 θ	d ₀₀₁ (nm)
Nano-kil	3.60	24,04	7.00	12.34	20	4.45
PP/nano-kil (masterbatch)	2.35	37.56	6.85	12.87	-	-
PP-2.5nk	2.34	37.72	4.63	19.03	6.50	13.58
PP-5nk	2.28	38.62	4.58	19.27	6.44	13.66
PP-U-2.5nk	2.20	40.12	4.53	19.45	6.39	13.80
PP-U-5nk	2.18	40.48	4.46	19,79	6.28	14.06
PP-20E-U-2.5nk	2.12	41.63	4.32	20.42	6.08	14.52
PP-20E-U-5nk	2.08	42.43	-	-	-	-

PP-nk nanokompozitlerine ilave edilen %10 oranındaki PP-g-MA uyumlaştırıcı da benzer etkiyi göstermiş, pik açısının daha da azalmasına ve tabakalar arası mesafenin artmasına sebep olmuştur. PP-g-MA uyumlaştırıcı, kil tabakaları arasına girerek tabakaların dağılımını kolaylaştırmıştır. Bu durum, PP-g-MA'nın molekülündeki polar anhidrit grubundan kaynaklanmaktadır [62]. Polar fonksiyonel grup olan MA, polimer zincirlerinin kil tabakaları içerisine girmesi için etkili olmuştur. Kil'in hidroksil grubu ve PP polimerine aşılı olan MA grubu arasındaki hidrojen bağı yoluyla meydana gelen etkileşim, PP matris içerisinde kil'in dağılımına yardımcı olmuştur. Yapılan çalışmalarda da [59, 60], PP-g-MA'nın polimer zincirinin, kil yüzeyi ve MA grubu arasındaki etkileşim nedeniyle, kil'in tabakaları arasına girdiği belirtilmiştir. Özellikle, PP-20E-U-5nk nanokompozit numunesinde, difraksiyon pikinin şiddetindeki azalma ve piklerin genişlemesi, tabakalanmış durumdaki nano-kil kümelerinin (stack'larının) daha fazla oranda bozulduğunu gösterir. Bu sonuç, PP-20E-U-5nk nanokompozit numunesinin kısmen exfoliate olduğunu göstermektedir.

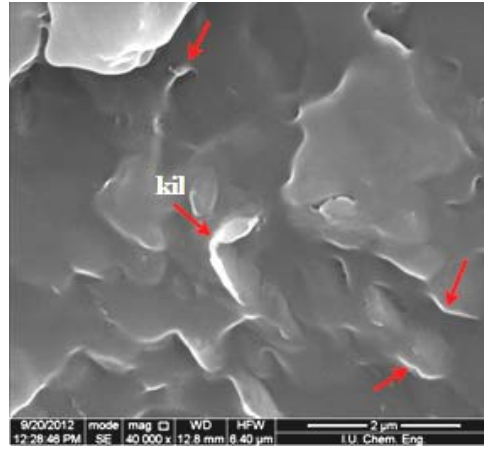
PP-U-2.5nk ve PP-20E-U-2.5nk nanokompozit numuneleri karşılaştırıldığında, EPDM elastomerinin 2 θ açısını azalttığı ve tabakalar arası mesafeyi artırdığı belirlenmiştir. EPDM elastomerinin, PP ve nano-kil arasında uyumlaştırıcı gibi davrandığı ve nanokompozit yapısının exfoliate yapıya dönüşmesine katkı sağladığı düşünülmektedir. Genel olarak, nano-kil galerilerine polimer zincirlerinin penetre derecesine bağlı olarak intercalated yapıdan exfoliated yapıya sahip nanokompozitler elde edilmiştir.

9.11.3. SEM ile nano-kil dağılımının belirlenmesi

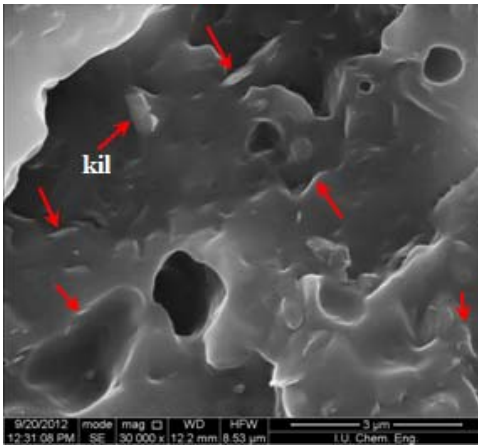
Şekil 9.107 a-c'de sırasıyla, PP-5nk, PP-U-5nk ve PP-20E-U-5nk nanokompozit numunelere ait SEM resimleri verilmiştir. Yapı içerisinde dağılan nano-kil katkı boyutlarının 700-800nm arasında, kalınlıklarının ise 20nm civarında olduğu görülmektedir. Uyumlaştırıcı ilaveli PP-U-5nk numunesinde kil ve polimer arasındaki arayüzeyde boşlukların oluşmadığı ve yapışmanın tam olarak sağlandığı görülmektedir. Genel olarak, şekilde verilen SEM resimleri ve XRD analizleri sonunda, nano-kil katkının PP polimer içerisinde yığılmış kil tabakaları şeklinde kaldığı söylenebilir.



a) PP-5nk



b) PP-U-5nk



c) PP-20E-U-5nk

Şekil 9.107. PP polimerine ilave edilen nano-kil katkının dağılımını gösteren SEM resimleri

9.11.4. Shore sertlik sonuçları

PP esaslı nanokompozit ve köpük numunelere uygulanan Shore D sertlik testi sonuçları Tablo 9.17'de verilmiştir. PP polimerinin 72 Shore D olan sertlik değeri, nano-kil eklenmesi ile 74 Shore D elde edilmiştir. Nano-kil miktarının artması ise Shore D sertlik değerini etkilememiştir. PP-nk nanokompozitlere eklenen %10PP-g-MA uyumlaştırıcı ise sertlik değerlerinin azalmasına sebep olmuştur. PP polimerine ilave edilen %15 ve %20 oranındaki EPDM elastomeri de sertlik değerlerinin azalmasına sebep olmuştur. Bu azalma, PP-15E için %5.8 iken PP-20E için %10.7olarak elde edilmiştir. Sertlik değerlerindeki azalmanın sebebi EPDM elastomerinin elastiklik özelliğinden kaynaklanmaktadır. PP+EPDM karışımına katılan uyumlaştırıcı ve nano-kil ise sertlik değerlerini önemli oranda değiştirmemiştir. PP-15E için 68 Shore D olan sertlik değeri, %2.5K ve %10PP-g-MA eklenmesi ile 66 Shore D elde edilmiştir. Uyumlaştırıcı ve nano-kil katkılı veya katkısız PP+EPDM numunelerinde artan EPDM oranı ise sertliğin azalmasına sebep olmuştur. Gaidukov [53] tarafından yapılan çalışmada da, 85Hv olan PP polimerinin sertlik değeri %10 OMMT eklenmesi ile 112Hv elde edilmiştir. OMMT miktarının artmasıyla nanokompozitlerin sertlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

PP ve PP+EPDM esaslı nanokompozitlerin köpüklendirilmesi, sertlik değerlerini önemli oranda etkilememiştir. %1 ve %2 köpük ajanı kullanılarak köpüklendirilen PP polimerlerinde, 70 ve 71 Shore D değerleri elde edilmiştir. Nano-kil miktarının artması köpük numunelerin sertlik değerlerini önemli oranda değiştirmemiştir. Nano-kil ve uyumlaştırıcı katkılı PP+EPDM nanokompozitlerin köpüklendirilmesi sertlik değerlerini çok az oranda azaltmıştır. PP-15E-U-2.5nk nanokompozit numunesinin 68 Shore D olan sertlik değeri, köpüklendirme işleminden sonra 65 Shore D olarak elde edilmiştir.

Tablo 9.17. PP ve PP+EPDM esaslı nanokompozitlerin ve köpüklerin Shore A ve D sertlik sonuçları

Numune	Shore D	Numune	Shore D
PP	72	PP-15E	68
PP-1	70	PP-15E-1	68
PP-2	71	PP-15E-2	67
PP-2.5nk	74	PP-15E-U-2.5nk	66
PP-2.5nk-1	73	PP-15E-U-2.5nk-1	66
PP-2.5nk-2	73	PP-15E-U-2.5nk-2	66
PP-5nk	74	PP-15E-U-5nk	68
PP-5nk-1	73	PP-15E-U-5nk-1	67
PP-5nk-2	74	PP-15E-U-5nk-2	65
PP-U-2.5nk	71	PP-20E	65
PP-U-2.5nk-1	72	PP-20E-1	64
PP-U-2.5nk-2	70	PP-20E-2	64
PP-U-5nk	72	PP-20E-U-2.5nk	65
PP-U-5nk-1	72	PP-20E-U-2.5nk-1	66
PP-U-5nk-2	72	PP-20E-U-2.5nk-2	64
		PP-20E-U-5nk	67
		PP-20E-U-5nk-1	66
		PP-20E-U-5nk-2	66

9.11.5. Hücre morfolojisinin incelenmesi

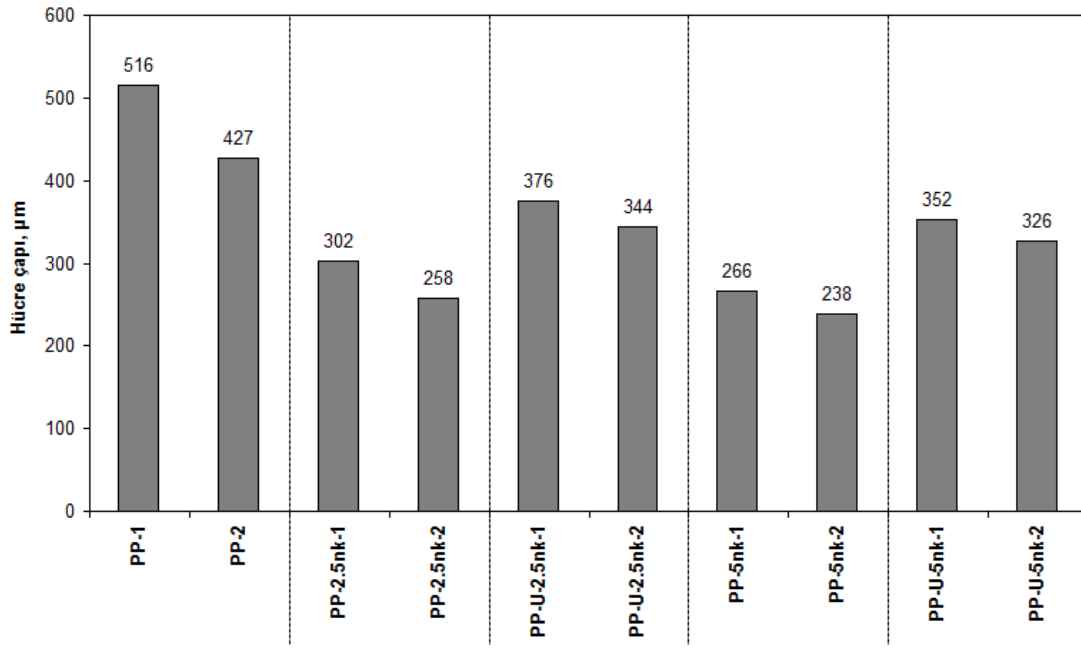
Polimer matris içerisinde iyi dağılmış düşük miktardaki nanopartiküller hücre çekirdeklenme prosesinde çekirdekleyici alan gibi görev yapmaktadır. Geleneksel mikron boyutlu çekirdekleyiciler ile karşılaştırıldığında, nanopartiküller hem hücre yapısı hem de özelliklerin kontrol edilmesinde avantajlıdır [108]. Bu amaçla, üretilen PP ve PP+EPDM esaslı nanokompozit köpük numunelerde, hücre çapı, hücre sayısı, kabuk tabakası kalınlığı, hücre yoğunluğu ve köpük yoğunluğu gibi hücre morfolojisi incelemeleri gerçekleştirilmiştir. PP polimerine katılan nano-kil ve uyumlaştırıcının hücre morfolojisine etkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

Nano boyutlu katkıların eklenmesi, homojen çekirdeklenmeye göre azalan aktivasyon enerji bariyeri nedeniyle polimer köpük yapısında heterojen çekirdeklenmeye sebep olmaktadır. Nanopartiküller, heterojen çekirdeklenme ajanı gibi davranmaktadır ve hücre boyutuna etkisi klasik çekirdeklenme teorisi ile açıklanmaktadır [52, 108]. Şekil 9.108'de PP esaslı nanokompozit köpüklere ait hücre çapı değerleri verilmiştir. En yüksek hücre çapı değerine sahip %1 köpük ajanı

katkılı PP polimerinde, köpük ajanı miktarının artması ile hücre çapı azalmıştır. 516µm olan hücre çapı, %20.8 oranında azalarak 427µm elde edilmiştir.

PP polimerine ilave edilen nano-kil katkının, hücre çapının azalmasında etkili olduğu belirlenmiştir. %2.5nk katkıli numunelerde köpük ajanı miktarına bağıli olarak 302 ve 208µm boyutlarında hücre çapı elde edilmiştir. Aynı zamanda, artan nano-kil miktarı da hücre çapını azaltmıştır. PP-2.5nk-1 ve PP-5nk-1 numuneleri karşılaştırıldığında, hücre çapının 302µm'den 266µm'ye azaldığı belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, küçük partiküllerin, gazlı fazın büyümesi için çekirdeklenme enerjisini azalttığı ve sonuçta daha homojen ve küçük hücre boyutlu köpüklerin üretilebildiği belirtilmiştir [108]. Artan nano-kil miktarına bağıli olarak hücre çapının azalması hücre morfolojisindeki artan hücre sayıları ile ilişkilidir. Daha çok sayıdaki hücre, eş zamanlı olarak çekirdeklenmeye başladığında, kabarcıkların büyümesi için mevcut olan gazın miktarı azalmaktadır. Azalan gaz miktarı nedeniyle mevcut hücrelere gazın difüzyonu azalarak hücrelerin büyümesi engellenmiştir. Bu durum daha küçük boyutta ve daha fazla sayıda hücre oluşumuna sebep olmuştur [51, 108]. Daha önceki çalışmalarda da, polimerlere eklenen nano-kil ve artan nano-kil miktarına bağıli olarak hücre çapının azaldığı yönünde sonuçlar mevcuttur [75, 108].

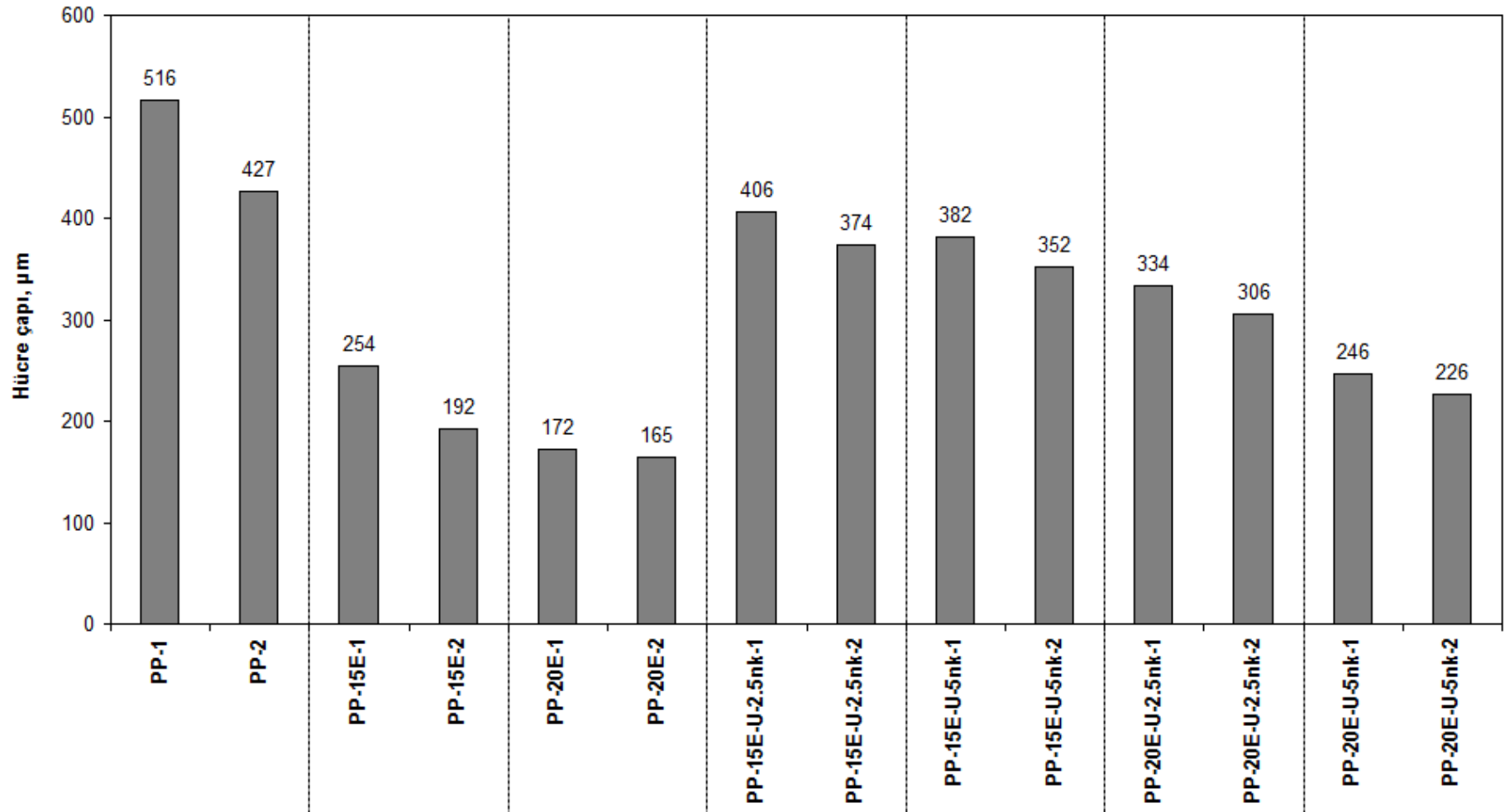
Nano-kil katkı hücre çapını azaltırken uyulaştırıcı ilavesi hücre çaplarının artmasına sebep olmuştur. PP-2.5nk-2 ve PP-U-2.5nk-2 köpük numuneleri karşılaştırıldığında, uyulaştırıcı ilave edilmesi hücre çapını %33.3 oranında artırmıştır. Benzer etki, %5nk katkıli köpük numunelerinde de elde edilmiştir. Hücre çapının artması, hücre birleşmesi olayının meydana geldiğinin bir göstergesidir. İki hücre büyüdüğünde veya hücreler birbirini etkilediğinde, hücre duvarları incelenerek kırılmakta ve hücre birleşmelerini meydana getirmektedir [77].



Şekil 9.108. PP ve PP nanokompozit köpüklere ait hücre çapı değişimi

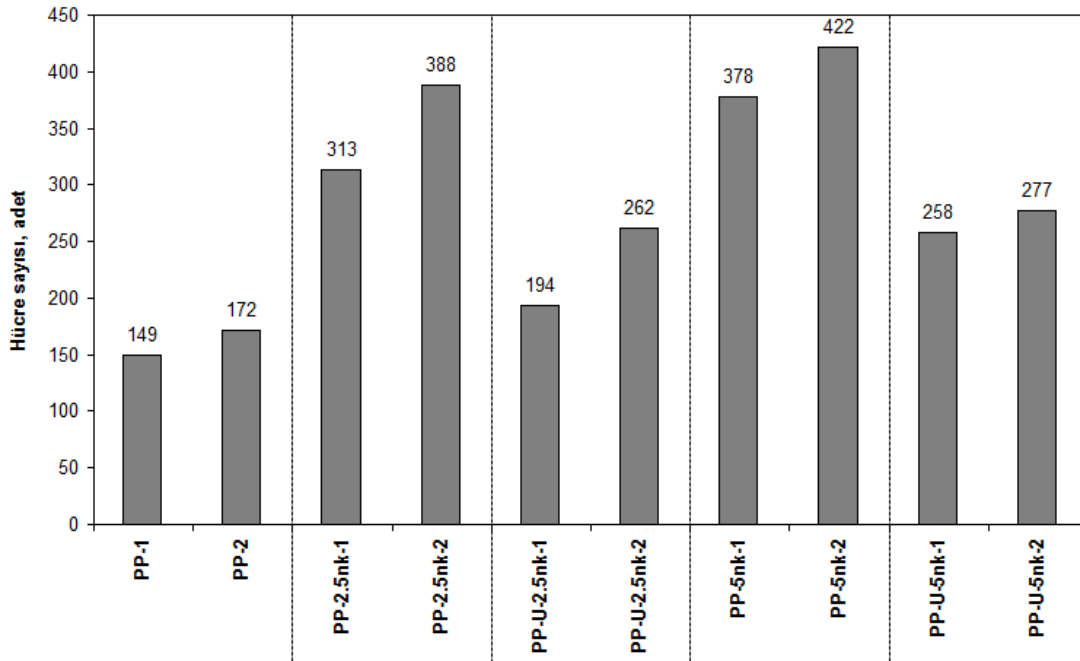
Şekil 9.109'da EPDM ve nano-kil katkılı PP polimer nanokompozit köpük numunelerine ait hücre çapları verilmiştir. PP polimerinin 516µm olan hücre çapı değeri EPDM elastomerinin eklenmesi ile %103 oranında azalarak 254µm elde edilmiştir. PP-15E-2 köpük numunesinde hücre çapı daha da azalmış ve 192µm olarak elde edilmiştir. PP polimerine %20 oranında EPDM ilave edildiğinde ise en düşük hücre çapı elde edilmiştir. PP-20E-2 köpük numunesi, PP-2 numunesine göre hücre çapını %158 oranında azaltmıştır.

PP-EPDM polimerine ilave edilen uyumlaştırıcı ve farklı oranlardaki nano-kil ise hücre çapının artmasına sebep olmuştur. Nano-kil ve uyumlaştırıcının çekirdeklenme mekanizmasını etkilediği düşünülmektedir. PP-15E-1 köpük numunesine ilave edilen nano-kil ve uyumlaştırıcı, hücre çapının %59.8 oranında artmasına sebep olmuştur. PP-20E-2.5nk-2 köpük numunesinde ise bu artış %85.4 oranında gerçekleşmiştir. En küçük hücre çapı PP-20E-2 köpük numunesinde elde edilirken, en yüksek hücre çapı ise PP-1 köpük numunesinde elde edilmiştir. Genel olarak artan köpük ajanı miktarına bağlı olarak hücre çapının %13 oranında azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 9.109. EPDM ve nano-kil katkılı PP polimer nanokompozit köpük numunelere ait hücre çapları

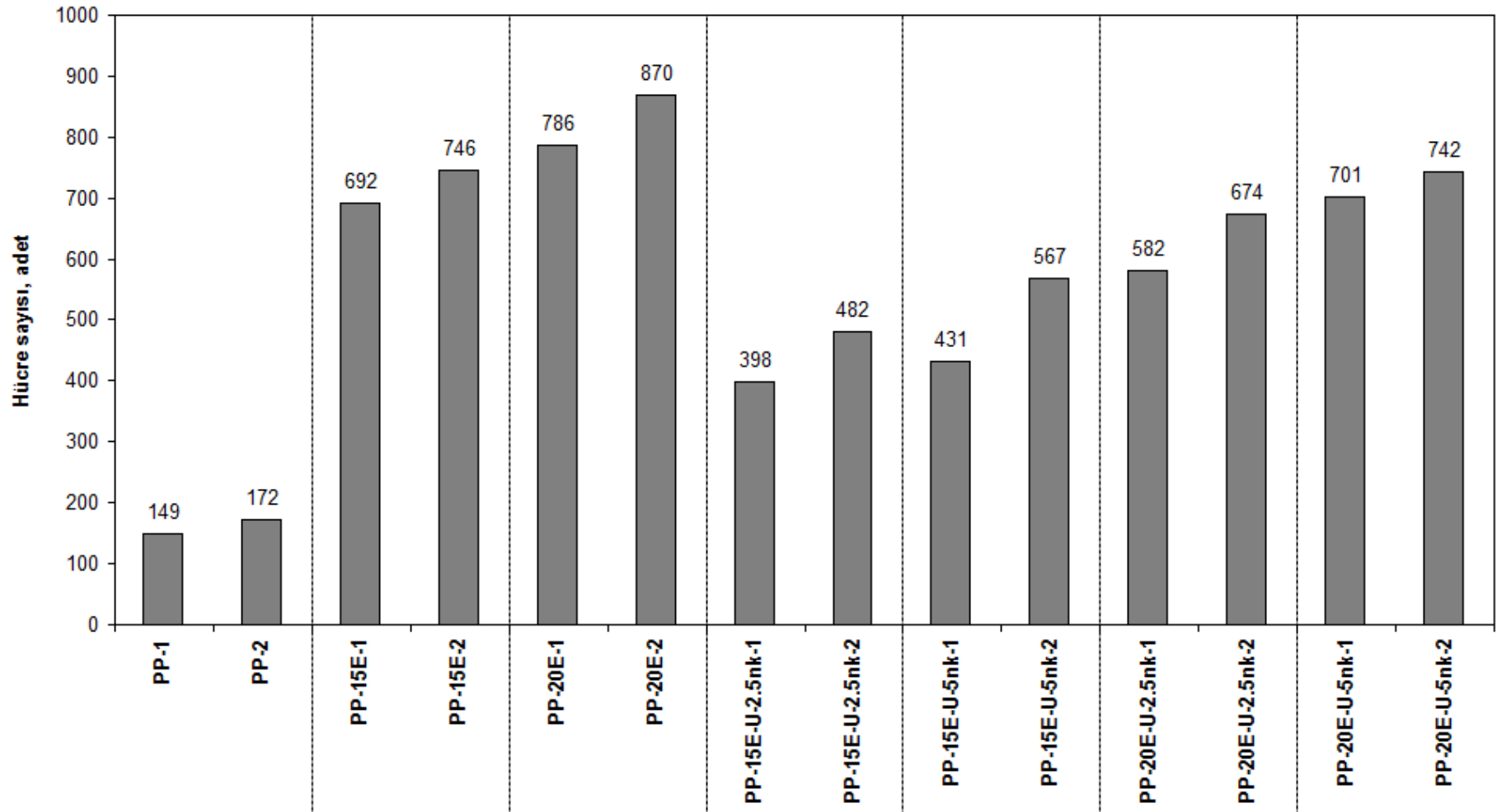
Kabarcıkların sayısı ve dağılımı köpük ajanı miktarı ile belirlenirken, hücre yapısının üniformluğu ve hücre yoğunluğu, polimer-köpük ajanının karışımı ile ilgilidir [108]. Şekil 9.110'da, PP ve PP nanokompozitlerin farklı köpük ajanı miktarına bağlı olarak köpüklendirilmesi sonrasında hücre morfolojisinde elde edilen hücre sayısı değerleri verilmiştir. PP polimer ve nanokompozit numunelerinde artan köpük ajanı miktarına bağlı olarak hücre sayılarının arttığı belirlenmiştir. PP-1 numunesinde 149adet hücre oluşurken PP-2 numunesinde 172 adet hücre oluşmuştur. PP polimerine ilave edilen %2.5 oranındaki nano-kil ise PP polimerine göre hücre sayısını %110 oranında artırmıştır. %5 nano-kil katkılı numunede ise hücre sayısının %153 oranında arttığı belirlenmiştir. Aynı köpük ajanı miktarında, PP-2.5nk-2 numunesinde 388 adet hücre çekirdeklenirken, PP-5nk-2 numunesinde 422 adet hücre meydana gelmiştir. Nanokompozitlere ilave edilen uyumlaştırıcı ise birim alanda elde edilen hücre sayısını azaltmıştır. PP-2.5nk-1 köpük numunesinde elde edilen 313 adet hücre uyumlaştırıcı ilave edilmesiyle %61 oranında azalarak 194 adet elde edilmiştir. Benzer etki %5nk katkılı köpük numunelerinde de elde edilmiştir. Nano-kil miktarına bağlı olarak artan hücre sayısı, nano-kil katkının heterojen çekirdeklenmeye sebep olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 9.110. PP ve PP nanokompozit köpüklere ait hücre sayısı değişimi

Şekil 9.111'de ise, PP-EPDM esaslı polimer nanokompozit ve köpüklere ait hücre sayıları verilmiştir. PP polimerine ilave edilen EPDM elastomeri hücre sayısının önemli oranda artmasına sebep olmuştur. PP-15E-1 ve PP-15E-2 köpük numuneleri katkısız PP-1 ve PP-2 ile karşılaştırıldığında, hücre sayıları %364 ve %333 oranlarında artmıştır. PP polimerine ilave edilen farklı oranlardaki EPDM elastomeri de hücre sayısının artmasında etkili olmuştur. PP-15E-2 köpük numunesinde 746 adet hücre elde edilirken, PP-20E-2 köpük numunesinde 870 adet hücre şekillenmiştir.

EPDM elastomerinin hücre sayısını artırıcı etkisi nanokompozit numunelerinde de elde edilmiştir. PP-EPDM karışımına ilave edilen nano-kil ve uyumlaştırıcı ise hücre sayısının azalmasına sebep olmuştur. PP-15E-2 köpük numunesi, uyumlaştırıcı ve nano-kil katkılı numuneler ile karşılaştırıldığında, hücre sayısı %54.7 oranında azalmıştır. Ancak, nanokompozit numunelerde, artan nano-kil miktarı hücre sayısını artırmıştır. Nanokompozit numunelerde en yüksek hücre sayısı PP-20E-5nk-2 köpük numunesinde elde edilmiştir. Nano-kil katkılı ve katkısız tüm köpük numunelerde, artan köpük ajanı miktarına bağlı olarak hücre sayısının arttığı belirlenmiştir.

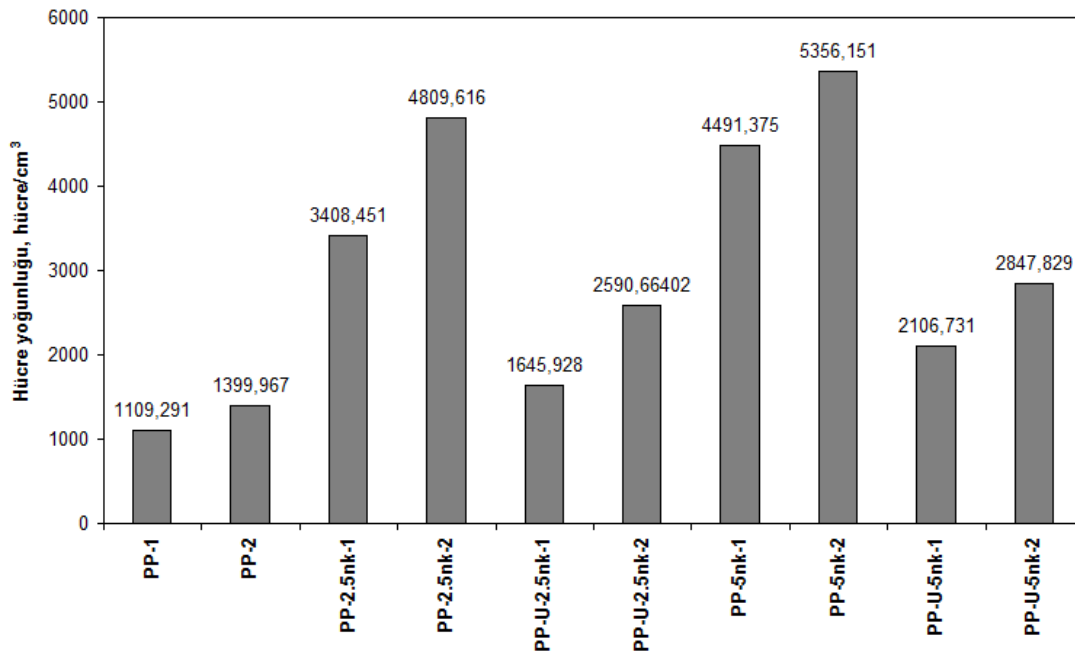


Şekil 9.111. EPDM ve nano-kil katkılı PP polimer nanokompozit köpük numunelere ait hücre sayısı değişimi

Şekil 9.112'de, PP polimeri ve nano-kil katkılı PP polimer nanokompozit köpüklerin hücre yoğunluğunda meydana gelen değişimler verilmiştir. %1 ve %2 köpük ajanı kullanılarak üretilen PP polimer ve nanokompozit numunelerinde farklı hücre yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Genel olarak, artan köpük ajanı miktarına bağlı olarak hücre yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir. PP polimerin %1 köpük ajanı kullanılarak köpüklendirilmesi ile 1.1×10^3 hücre/cm³ hücre yoğunluğu elde edilirken, %2 köpük ajanı kullanıldığında hücre yoğunluğu 1.3×10^3 hücre/cm³ olarak elde edilmiştir. PP polimerine ilave edilen farklı oranlarda nano-kil, hücre yoğunluğunun önemli oranda artmasına sebep olmuştur. %1 köpük ajanı katkılı PP-2.5nk numunesinin hücre yoğunluğu, PP polimerine göre %207 oranında arttığı belirlenmiştir. Bu oran %2 köpük ajanı kullanıldığında daha da artarak 4.8×10^3 hücre/cm³ elde edilmiştir. PP polimerine ilave edilen nano-kil, heterojen çekirdeklenme alanı gibi davranarak hücre sayısının ve dolayısıyla hücre yoğunluğunun artmasına sebep olmuştur. Benzer sonuçlar, diğer araştırmacılar tarafından da elde edilmiştir [15, 79, 116]. VanHouten ve Baird [77] tarafından yapılan çalışmada, nanokompozit köpüklerin hücre yoğunluğunun, saf polimere göre yaklaşık iki kat arttığı belirlenmiştir. Heterojen çekirdekleyici ajanlar mevcut olduğunda, çekirdeklenme aktivasyon enerjisinin azaldığı ve çekirdeklenmenin daha kolay meydana geldiği belirtilmiştir. Nano-kil miktarının artması ise birim hacimde elde edilen hücre yoğunluğu değerlerini artırmıştır. %2 köpük ajanı katkılı numuneler karşılaştırıldığında, artan nano-kil miktarı hücre yoğunluğunu %11.3 oranında artırmıştır. Zheng ve arkadaşları [311] tarafından yapılan çalışmada, termoplastik nano kompozitte nano-kil'in etkili bir çekirdekleyici ajan olduğu ve artan nano-kil dağılımı ile köpük çekirdeklenme veriminin arttığı belirlenmiştir. Artan çekirdeklenme veriminin, gazın, polimer-partikül arayüzeyinde toplanması ve çekirdeklenme alanlarının oluşması ile ilgili olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, çekirdekleyici ajanın miktarı ve dağılımının köpük kalitesinin belirlenmesinde önemli faktör olduğu bildirilmiştir. Zhang ve arkadaşları [359] benzer bir yaklaşım ile köpüklenme prosesinin nanokatıkların dağılımına kuvvetli oranda bağlı olduğunu belirtmişlerdir. İyi bir dağılımda, birçok nano-kil plakasının, polimer matris ve CO₂ ile direk temas halinde olacağı ve CO₂ adsorption'u için daha fazla arayüzey alanı sağlanacağı belirtilmiştir. Sonuçta, yüksek hücre çekirdeklenmesi ile yüksek hücre

yoğunluğu elde edilmiştir. Benzer bir açıklama da Van NGO ve arkadaşları [51] tarafından PS/nano-kil/CO₂ sistemi için yapılmıştır.

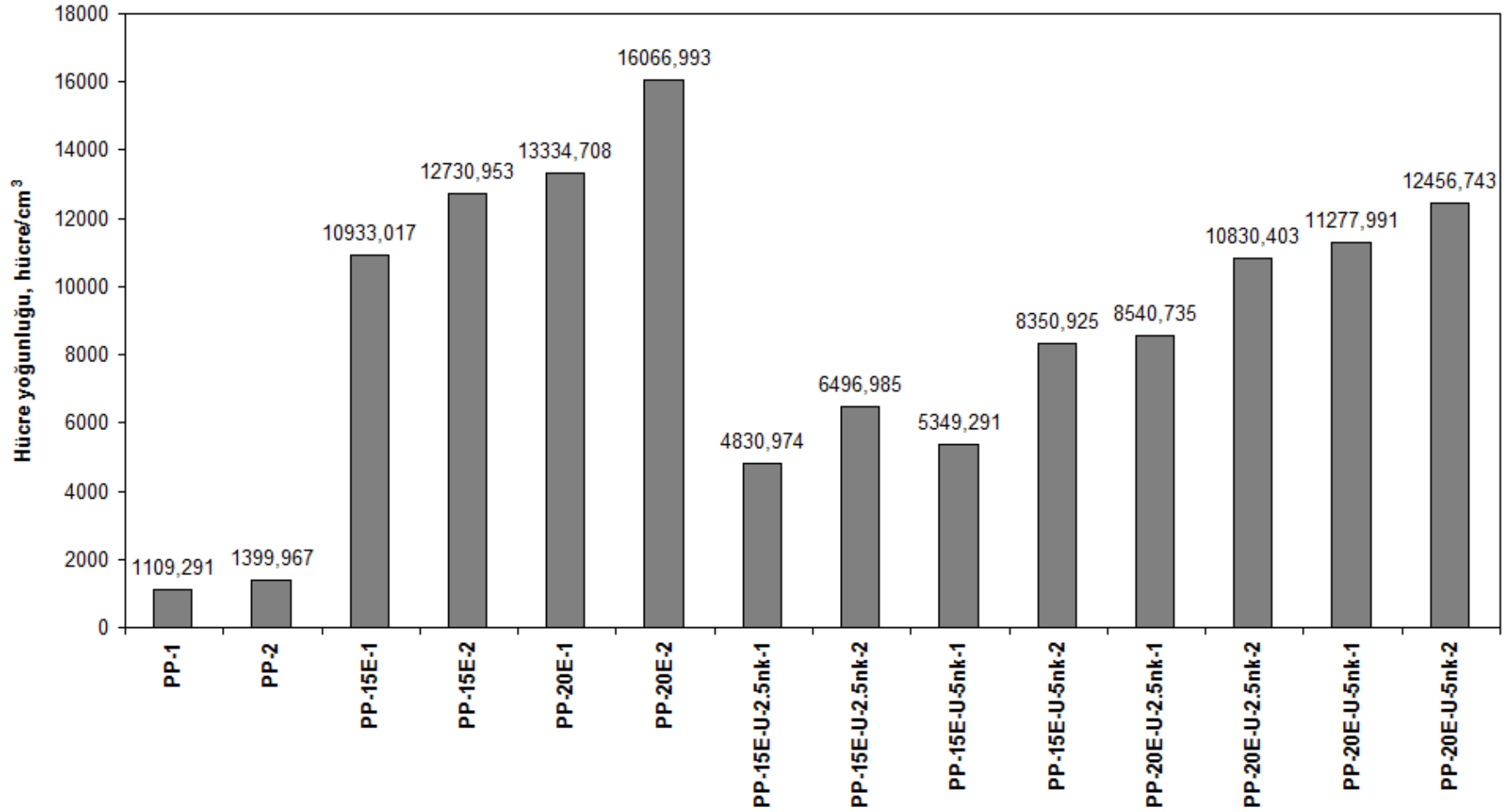
PP-nano-kil numunelerine ilave edilen uyumlaştırıcı ise hücre yoğunluğunun önemli oranda azalmasına sebep olmuştur. PP-U-2.5nk-1 numunesi, PP-2.5nk-1 ile karşılaştırıldığında, uyumlaştırıcı ilave edilmesi hücre yoğunluğu değerini %107 oranında azaltmıştır. Benzer etki %5nano-kil katkılı numunelerde de elde edilmiştir.



Şekil 9.112. PP ve PP nanokompozit köpüklere ait hücre yoğunluğu değişimi

Şekil 9.113'de ise PP-EPDM esaslı polimer ve nanokompozitlerin köpüklendirilmesi sonucunda elde edilen hücre yoğunluğu değerleri verilmiştir. PP polimerine ilave edilen EPDM elastomeri hücre yoğunluğunu önemli oranda artırmıştır. Aynı zamanda artan EPDM miktarı da hücre yoğunluğunun gelişmesine katkı sağlamıştır. %1 köpük ajanı katkılı PP polimerinin birim hacminde elde edilen hücre yoğunluğu 1.1×10^3 hücre/cm³ civarında iken PP-15E-1 köpük numunesinde 1.0×10^4 hücre/cm³ hücre yoğunluğu elde edilmiştir. Aynı köpük ajanı miktarında, %20 EPDM katkılı PP-20E köpük numunesinde ise hücre yoğunluğu 1.3×10^4 hücre/cm³ olarak elde edilmiştir. PP-15E köpük numunesinde artan köpük ajanı miktarı hücre yoğunluğunu %16.4 oranında etkilerken, EPDM oranının artması hücre yoğunluğunu %26.2

oranında artırmıştır. Ancak, PP-15E ve PP-20E polimerlerine ilave edilen uyumlaştırıcı ve farklı oranlardaki nano-kil hücre yoğunluğunun azalmasına sebep olmuştur. PP-15E-U-2.5nk-1 köpük numunesi, PP-15E-1 numunesi ile karşılaştırıldığında hücre yoğunluğu %126 oranında azalmıştır. Uyumlaştırıcı ve nano-kil katkılı numunelerde, köpük ajanı miktarının ve aynı zamanda nano-kil miktarının artması hücre yoğunluğunun gelişmesine katkı sağlamıştır. En düşük hücre yoğunluğu PP polimerinde elde edilirken en yüksek hücre yoğunluğu %2 köpük ajanı katkılı PP-20E numunesinde elde edilmiştir.

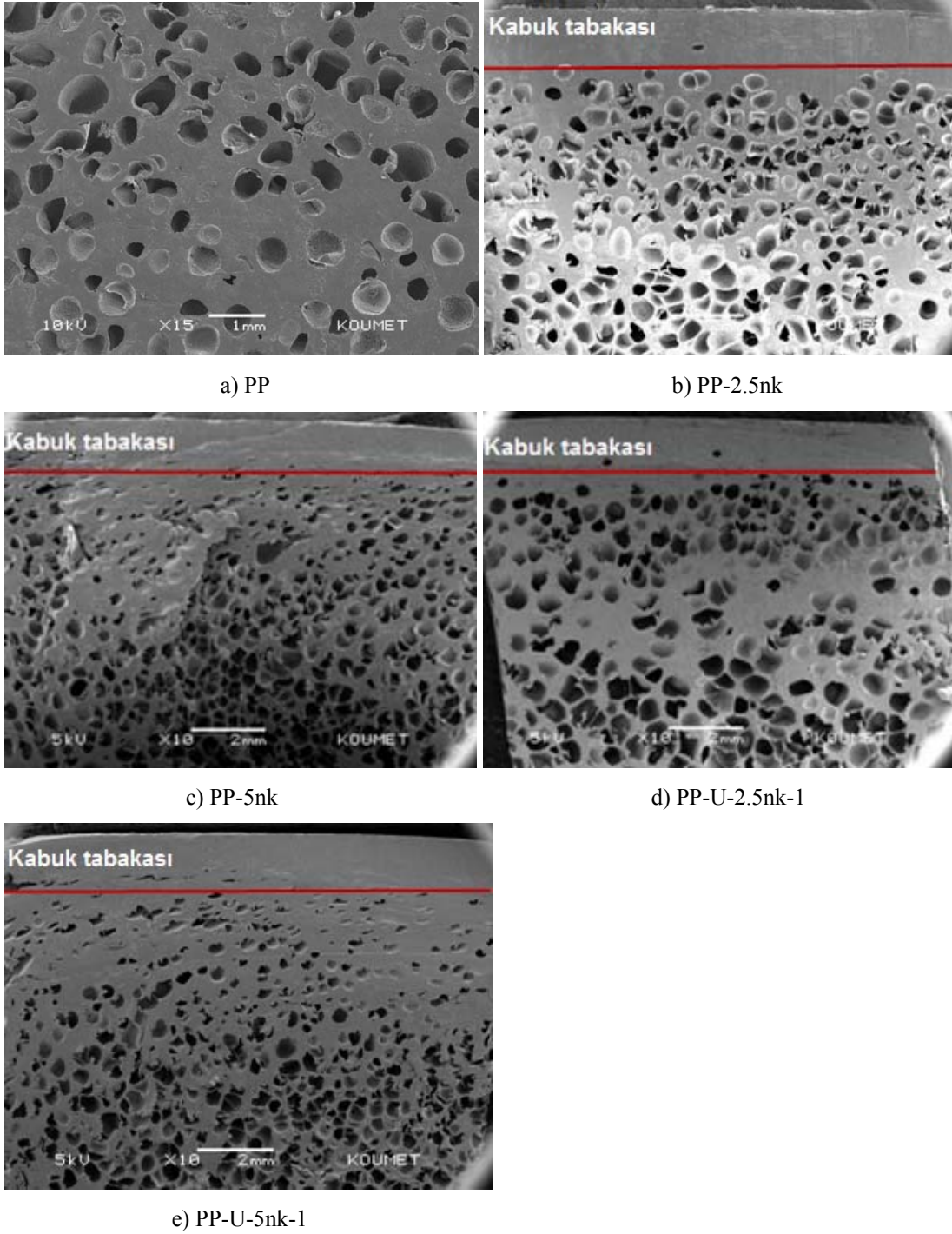


Şekil 9.113. EPDM ve nano-kil katkılı PP polimer nanokompozit köpük numunelere ait hücre yoğunluğu değişimi

Şekil 9.114'de, %1 köpük ajanı kullanılarak üretilen PP polimeri, %2.5 ve %5 nano-kil katkılı PP nanokompozit numunelere ait hücre morfolojisinin gösterildiği SEM resimleri verilmiştir. Genel olarak, numunelerde kapalı hücreye sahip hücreler elde edilmiştir. PP polimerine ilave edilen nano-kil, hem hücre sayısının artmasına hem de hücre çapının azalmasına sebep olmuştur. PP polimerinin 516µm olan ortalama hücre çapı, %2.5 ve %5 oranında nano-kil ilavesi ile azalmıştır. Nano-kil, PP polimerinde çekirdekleyici ajan gibi görev yaparak çok daha fazla oranda hücre çekirdeklenmesi sağlamış ve bu durum hücre sayısının önemli oranda artmasına sebep olmuştur (Şekil 9.110). Hwang [74] tarafından yapılan çalışmada da, kil miktarının hem hücre yoğunluğunu hem de hücre boyutunu etkilediğini belirtmiştir. Azalan hücre boyutu ile hücre yoğunluğu artarken polimer içerisindeki kil dağılımının hücre çekirdeklenmesini önemli oranda etkilediğini belirtmiştir.

Ancak, PP polimerine ilave edilen nano-kil katkı ile yapının homojenliği tam olarak sağlanamamıştır. Şekil 9. 114-b-c'de görüldüğü gibi hücrelerin boyut dağılımının homojen olmadığı, bunun sebebi ise köpük ajanı miktarının çekirdeklenen hücrelere farklı oranlarda difüze olması olarak düşünülmüştür. PP-nk nanokompozit numunelerine göre PP-U-nk numunelerin hücre çapının artmasının diğer bir sebebi ise şekilde görüldüğü gibi hücre birleşmeleridir.

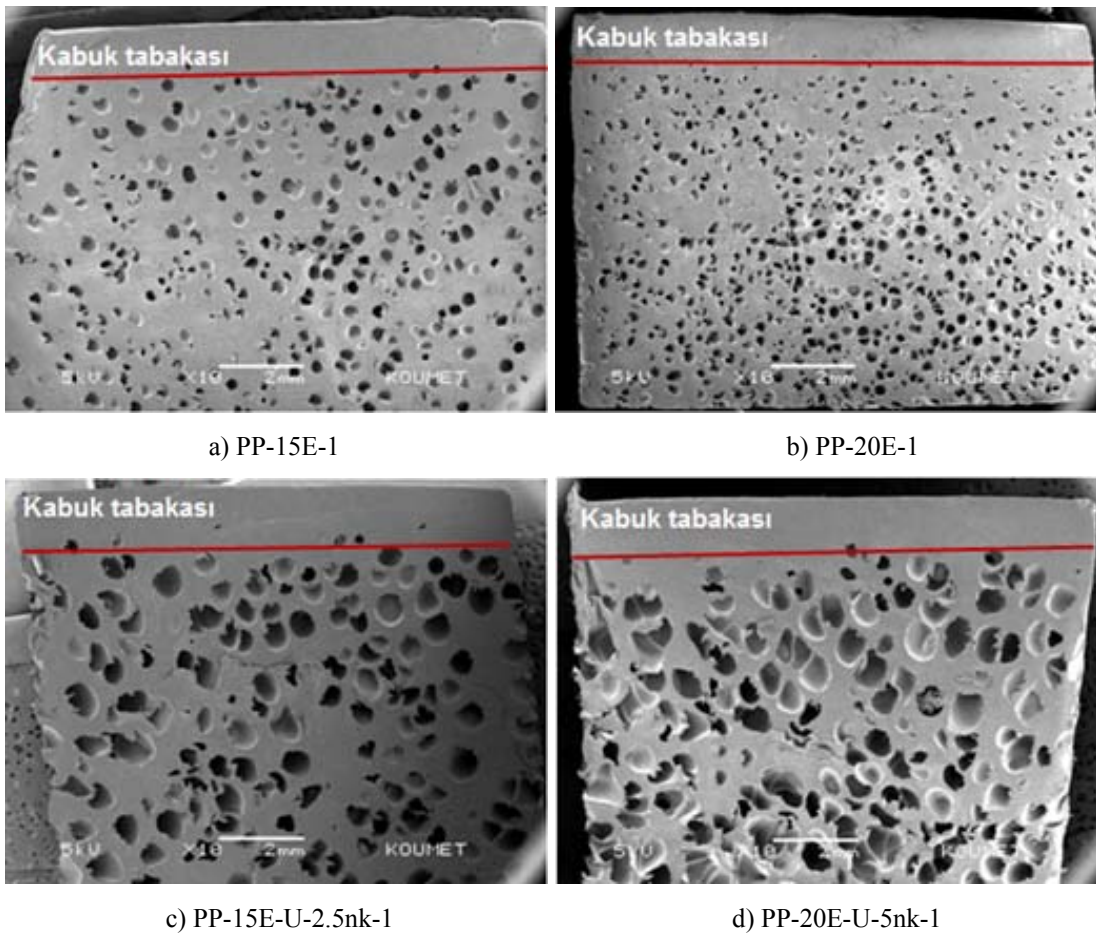
PP-g-MA ilaveli nanokompozit numunelerde ise bazı bölgelerde hücrelerin oluşmadığı gözlenmiştir. Bunun sebebinin köpük ajanının homojen olarak karışmaması olabileceği düşünülmektedir. Lokal olarak hücrelerin oluşmaması PP-U-nk nanokompozit numunelerinin, PP-nk nanokompozit numunelerine göre, hücre sayısı (Şekil 9.111) ve hücre yoğunluğu (Şekil 9.113) değerlerinin azalmasını açıklamaktadır.



Şekil 9. 114. %1 köpük ajanı katkılı PP nanokompozit numunelere ait hücre morfolojisi

Şekil 9.115de ise PP polimerine ilave edilen EPDM elastomeri ve nano-kil kullanılarak üretilen nanokompozit köpük numunelere ait hücre morfolojilerinin gösterildiği SEM resimleri verilmiştir. PP polimeri ile karşılaştırıldığında, EPDM elastomerinin ilave edilmesi hücre sayısını artırırken hücre çapını da azaltmıştır.

Şekil 9.115-b'de görüldüğü gibi EPDM miktarının %20 oranında kullanılması ile hücre sayısının daha da arttığı ve hücreler arası mesafenin azaldığı belirlenmiştir. Bunun sebebinin, EPDM elastomerinin PP polimerinde çekirdekleyici ajan gibi rol alması ve temas yüzeylerinde çekirdeklenme alanlarının sayısını artırması olabileceği düşünülmektedir. Şekil 9.115-c-d'de, PP-EPDM polimerine ilave edilen uyumlaştırıcı ve nano-kil katkının hücre morfolojisini kötüleştirdiği görülmektedir. Azalan hücre sayısı ve artan hücre çapının, hücre yoğunluğunun azalmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

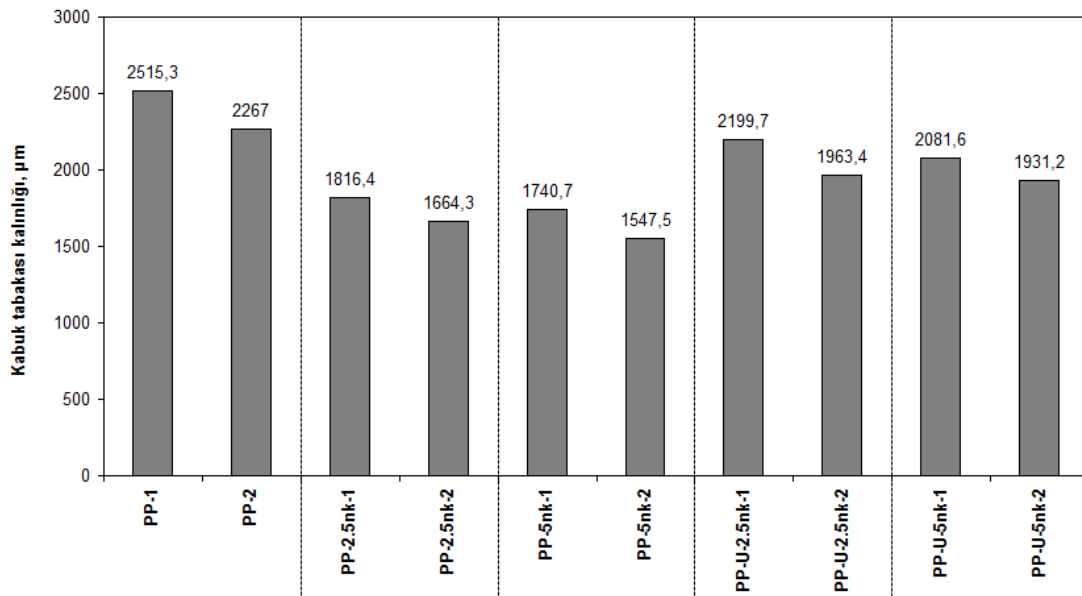


Şekil 9.115. %1 köpük ajanı katkıli PP+EPDM nanokompozit numunelere ait hücre morfolojisi

Şekil 9.116'da %1 ve %2 köpük ajanı kullanılarak üretilen PP esaslı nanokompozit köpüklerin kabuk tabakasında meydana gelen değişimler verilmiştir. Hem PP polimeri hem de PP nanokompozit köpük numunelerde artan köpük ajanı miktarına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığının azaldığı belirlenmiştir. %1 köpük ajanı

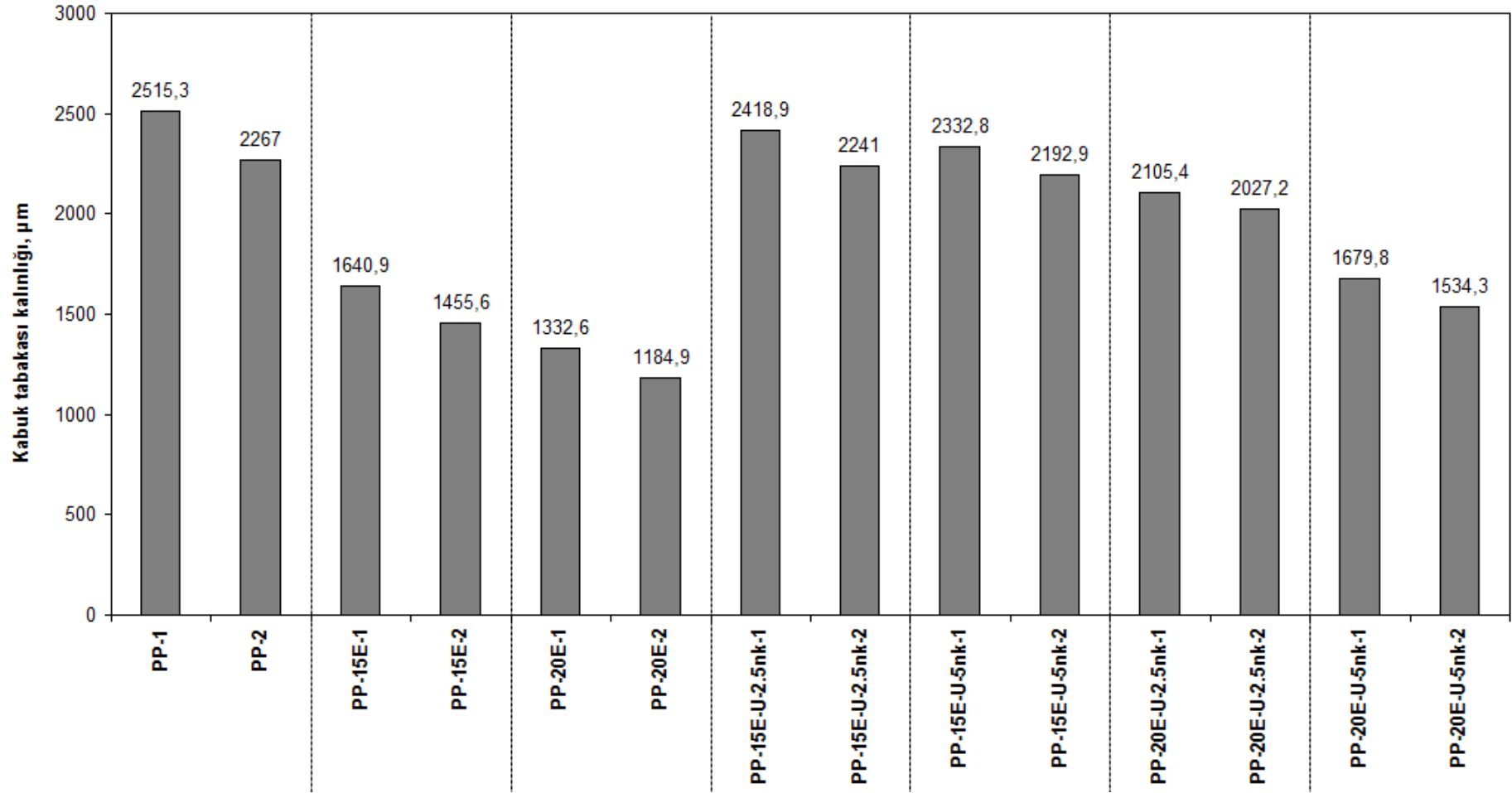
katkılı PP polimerinin 2515 μ m olan kabuk tabakası, köpük ajanı miktarının artırılması ile %11 oranında azalarak 2267 μ m elde edilmiştir. PP polimerine ilave edilen farklı oranlardaki nano-kil kabuk tabakası kalınlığını azaltmıştır. %2.5nk katkıli köpük numunelerde kabuk tabakası kalınlığı ortalama %36 oranında azalmıştır. Aynı zamanda, artan nano-kil miktarı da kabuk tabakası kalınlığını etkilemiştir. %5nk katkıli numuneler, %2.5nk katkıli numuneler ile karşılaştırıldığında kabuk tabakası kalınlığı ortalama %6 oranında azalmıştır. Bunun sebebinin, daha önce belirtildiği gibi elde edilen hücrelerin sayısının artması olarak düşünülmüştür. Daha önce yapılan çalışmalarda da, nano-kil eklenmesi ile kabuk tabakası kalınlığının azaldığı belirtilmiştir [51].

PP-nk nanokompozitlere ilave edilen uyumlaştırıcı ise kabuk tabakası kalınlığının artmasına sebep olmuştur. Aynı nano-kil ve köpük ajanı miktarında, uyumlaştırıcı ilave edilmesi kabuk tabakası kalınlıklarını ortalama %20 oranında artırmıştır. Artan kabuk tabakası kalınlığı Şekil 9.110 ve 9.112'de verilen hücre sayısı ve hücre yoğunluğu değerleri ile ilişkilidir. Azalan hücre yoğunluğu, uyumlaştırıcı katkıli PP nanokompozitlerin kabuk tabakası kalınlıklarını artırmıştır. Kabuk tabakası kalınlıklarındaki değişim Şekil 9.114'de verilen SEM resimlerinde de görülmektedir.



Şekil 9.116. PP ve PP nanokompozit köpüklere ait kabuk tabakası kalınlığı değişimi

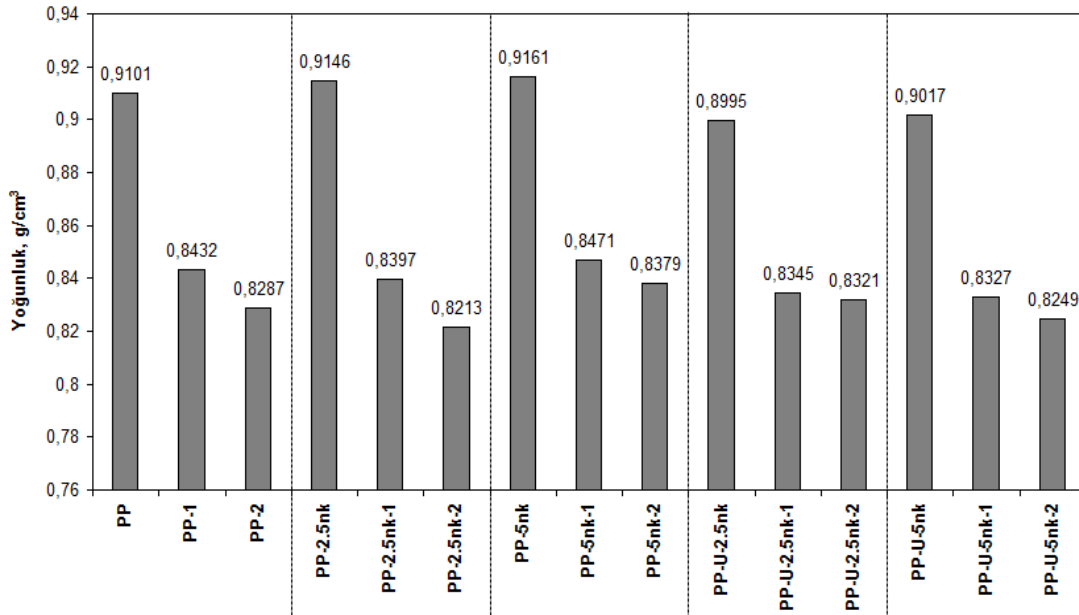
Şekil 9.117'de, EPDM elastomeri ve nano-kil katkılı PP polimer köpüklerin kabuk tabakası kalınlıklarındaki değişim verilmiştir. PP polimerine ilave edilen %15 oranındaki EPDM kabuk tabakası kalınlığını önemli oranda azaltmıştır. %1 köpük ajanı katkılı numunelerde bu azalma %53 oranında meydana gelirken %2 köpük ajanı katkılı numunelerde %55 oranında elde edilmiştir. Artan EPDM miktarı, kabuk tabakası kalınlığını 1185µm'ye kadar azaltmıştır. PP polimerine ilave edilen %10PP-g-MA uyumlaştırıcı ve nano-kil ise, katkısız PP polimerine göre kabuk tabakası kalınlıklarını azaltırken PP-EPDM ikili kompozitlerine göre kabuk tabakası kalınlıklarını artırmıştır. %2 köpük ajanı katkılı PP-15EPDM-2.5nk nanokompozitin kabuk tabakası kalınlığı 2241µm iken artan nano-kil miktarı ile kabuk tabakası kalınlığı 2192µm elde edilmiştir. %20EPDM katkılı polimer nanokompozit numunelerinde de artan nano-kil miktarına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlıklarının azaldığı belirlenmiştir. En düşük kabuk tabakası kalınlığı PP-20E-2 köpük numunesinde elde edilmiştir. Şekil 9.115'de verilen SEM resimlerinde görüldüğü gibi, polimer köpük yapısında oluşan hücre çapı, hücre sayısı ve hücrelerin homojen dağılması kabuk tabakasının şekillenmesinde önemli rol oynamıştır.



Şekil 9. 117.EPDM ve nano-kil katkı PP polimer nanokompozit köpük numunelere ait kabuk tabakası kalınlığı değişimi

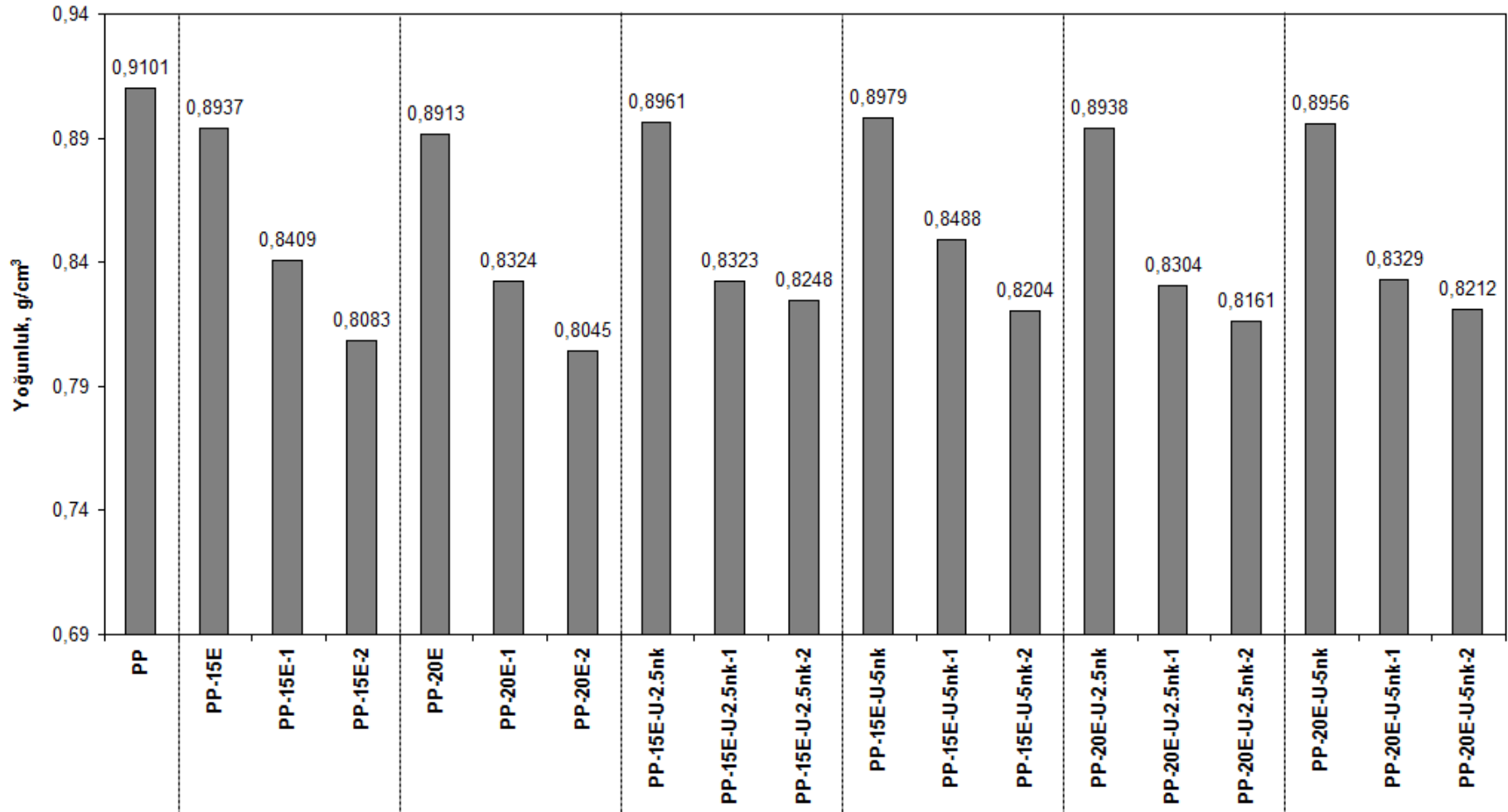
Şekil 9.118'de, PP polimeri ve nano-kil katkılı PP nanokompozitlerin köpük yoğunluklarındaki değişim verilmiştir. PP polimerinin $0.91\text{gr}/\text{cm}^3$ olan yoğunluğu, köpüklendirme işleminden sonra 0.84 ve $0.82\text{gr}/\text{cm}^3$ olarak elde edilmiştir. PP polimerine ilave edilen nano-kil ise polimerin yoğunluğunu önemli oranda değiştirmemiştir. %5nk katkılı PP nanokompozitin yoğunluğu $0.9161\text{gr}/\text{cm}^3$ elde edilirken köpük ajanı miktarına bağlı olarak $0.8379\text{gr}/\text{cm}^3$ elde edilmiştir. Artan nano-kil miktarı ile polimer ve köpük numunelerin yoğunluğu artarken, köpük ajanının miktarının artması ile azalmıştır. Van NGO ve arkadaşları [51] tarafından yapılan çalışmada da, PS polimerinin yoğunluğu $1.16\text{g}/\text{cm}^3$ iken köpüklendirme işlemi sonrasında yoğunluk $0.82\text{g}/\text{cm}^3$ elde edilmiştir. Nano-kil eklenmesi ile köpük yoğunluğu $0.59\text{g}/\text{cm}^3$ 'e kadar azalmıştır.

PP polimerine ilave edilen uyumlaştırıcı yoğunluk değerlerini çok az oranda azaltmıştır. PP polimer ve nanokompozitlerin köpüklendirilmesi ile en düşük köpük yoğunluğu %2 katkılı PP-2.5nk nanokompozit numunesinde elde edilmiştir. Genel olarak, köpüklendirme işlemi sonrasında köpüksüz polimerlere göre yoğunluk değerlerinin ortalama %10 civarında azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 9.118. PP ve PP nanokompozit köpüklere ait köpük yoğunluğu değişimi

Şekil 9.119'da ise PP polimerine ilave edilen EPDM ve nano-kil katkıli nanokompozit ve köpük numunelere ait yoğunluk değerleri verilmiştir. PP polimerine ilave edilen EPDM elastomeri ile yoğunluk değerleri azalmıştır. Artan EPDM miktarı da yoğunluk değerlerinin azalmasına sebep olmuştur. PP-15EPDM numunesinin yoğunluğu 0.8937gr/cm^3 iken artan EPDM oranı ile yoğunluk 0.8913gr/cm^3 olarak elde edilmiştir. PP-EPDM polimer numuneleri ilave edilen uyumlaştırıcı ve nano-kil ise yoğunluk değerlerini fazla etkilememiştir. Tüm numunelerin köpüklendirilmesi ise yoğunluğun azalmasına sebep olmuştur. PP-EPDM köpük numunelerinin yoğunlukları ortalama %10 oranında azalırken nano-kil ve uyumlaştırıcı katkıli numunelerin yoğunlukları ise %9 oranında azalmıştır.

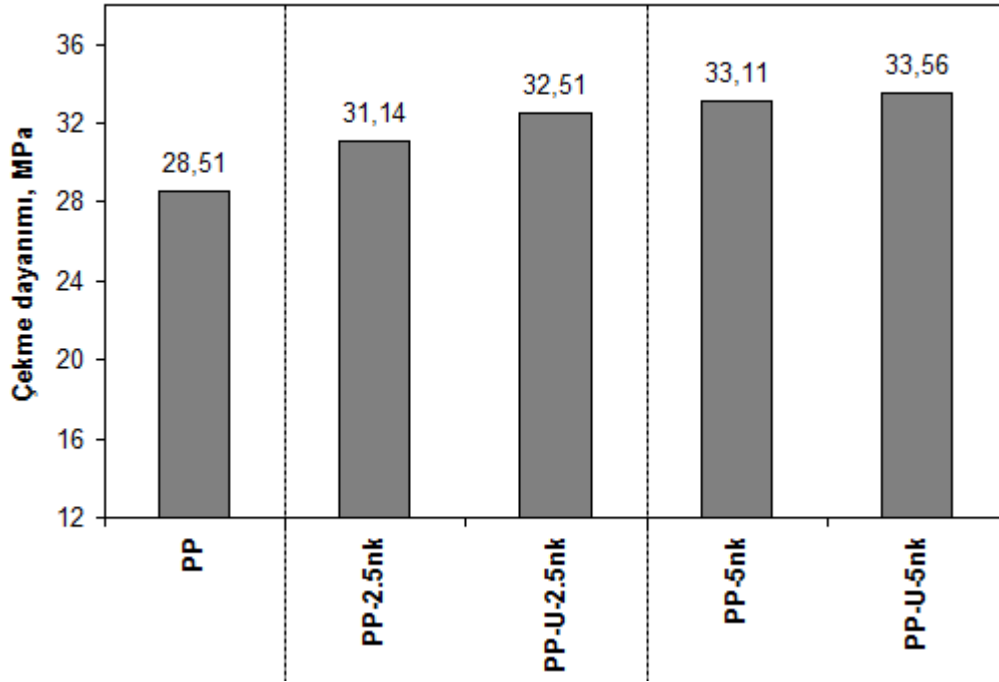


Şekil 9.119. EPDM ve nano-kil katkı PP polimer ve nanokompozit köpük numunelere ait köpük yoğunluğu değişimi

9.11.6. Mekanik özelliklerin incelenmesi

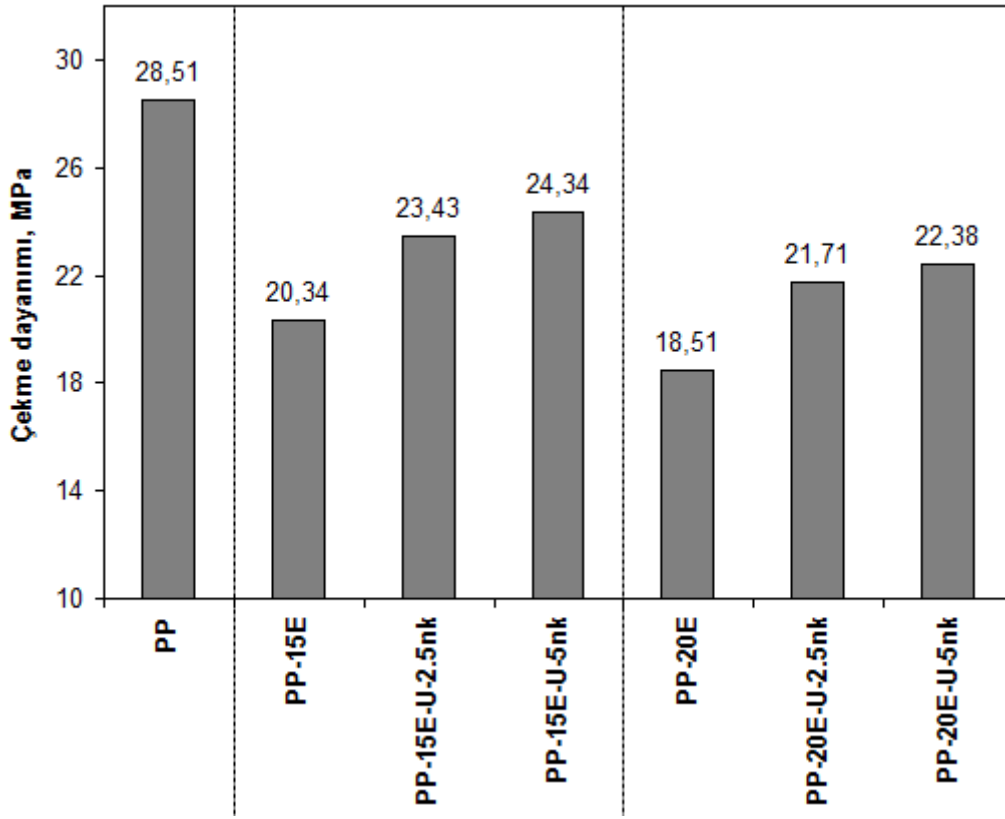
PP ve PP+EPDM esaslı nanokompozit ve köpüklerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacı ile çekme ve darbe testleri yapılmıştır. Şekil 9.120'de, katkısız PP ve nanokompozitlerin çekme testleri sonrası elde edilen çekme dayanımı değerleri verilmiştir. PP polimerinin 28.51MPa olan çekme dayanımı, nano-kil eklenmesi ile artmıştır. PP polimerine %2.5 nano-kil eklenmesi ile çekme dayanımı %9.2 oranında artmış ve 31.14MPa elde edilmiştir. Nano-kil miktarının artırılması ile çekme dayanımı daha da artmış ve 32.51MPa'ya ulaşmıştır. PP polimeri ile karşılaştırıldığında %5nano-kil çekme dayanımını %16.1 oranında artırmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda da polimer matris içerisinde kısmen exfolite olmuş ve üniform dağılmış nano-kil tabakalarının, polimerin mekanik ve termal özelliklerini artırdığı belirtilmiştir [78].

PP nanokompozitlere ilave edilen PP-g-MA uyumlaştırıcı da çekme dayanımlarını artırmıştır. PP-2.5nk nanokompozitine ilave edilen %10PP-g-MA, çekme dayanımını 33.11MPa'a, PP-5nk nanokompozitinde ise çekme dayanımını 33.56MPa'a kadar artırmıştır. Uyumlaştırıcı ilave edildikten sonra çekme dayanımlarındaki artışın sebebi, uyumlaştırıcının nano-kil tabakaları arasına girerek nano-kil dağılımı homojenleştirmesi olabileceği düşünülmektedir. Bu durum, XRD analizleri sonrası elde edilen d-spacing değerlerinde de açıkça görülmektedir.



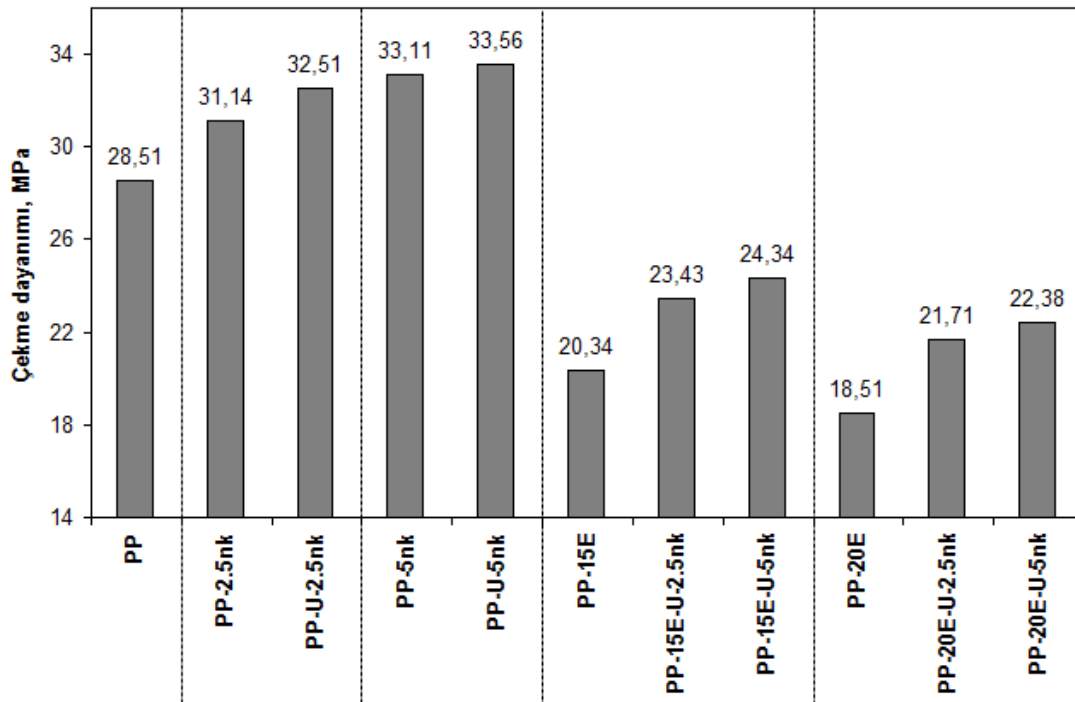
Şekil 9.120. PP polimer ve nanokompozitlerin çekme dayanımı sonuçları

Şekil 9.121'de, PP-15E ve PP-20E karışımlarına ilave edilen %10PP-g-MA uyumlaştırıcı ve farklı oranlardaki nano-kil'in çekme dayanımı üzerine etkisi verilmiştir. PP polimerine ilave edilen %15 ve %20 oranındaki EPDM elastomeri çekme dayanımının azalmasına sebep olmuştur. Bu azalma, artan EPDM miktarına bağlı olarak artmıştır. PP polimerinin 28.51MPa olan çekme dayanımı, %15 EPDM eklenince %28.6 oranında azalmış ve 20.34MPa olarak elde edilmiştir. EPDM miktarının artması ise çekme dayanımını %35 oranında azaltmıştır. PP-E polimer karışımlarına ilave edilen %10PP-g-MA uyumlaştırıcı ve farklı oranlardaki nano-kil, çekme dayanımını artırmıştır. PP-15E polimerine ilave edilen %5nk, çekme dayanımını %19.6 oranında artırmış ve çekme dayanımı 24.34MPa olarak elde edilmiştir. %2.5nk katkılı PP-20E-U nanokompoziti ise, PP-20E polimerine göre çekme dayanımını %15.1 oranında artırmıştır. Ayrıca, nano-kil miktarının artması da çekme dayanımını artırmıştır.



Şekil 9. 121. PP+EPDM polimer ve nanokompozitlerin çekme dayanımı sonuçları

Şekil 9.122'de ise çekme dayanımı üzerine EPDM elastomeri ve nano-kil katkının etkisi verilmiştir. PP polimerine ilave edilen nano-kil çekme dayanımını artırırken EPDM elastomeri çekme dayanımının azalmasına sebep olmuştur. PP-U-2.5nk nanokompoziti ve PP-15E-U-2.5nanokompoziti karşılaştırıldığında, EPDM elastomerinin ilave edilmesi 32.51MPa olan çekme dayanımını %38.7 oranında azaltarak 23.43MPa'a kadar azaltmıştır. Benzer sonuçlar %20 EPDM katkılı ve katkısız nanokompozit numunelerinde de elde edilmiştir. Bu sonuç, çekme dayanımı üzerine EPDM elastomerinin etkili bir katkı olduğunu göstermiştir.

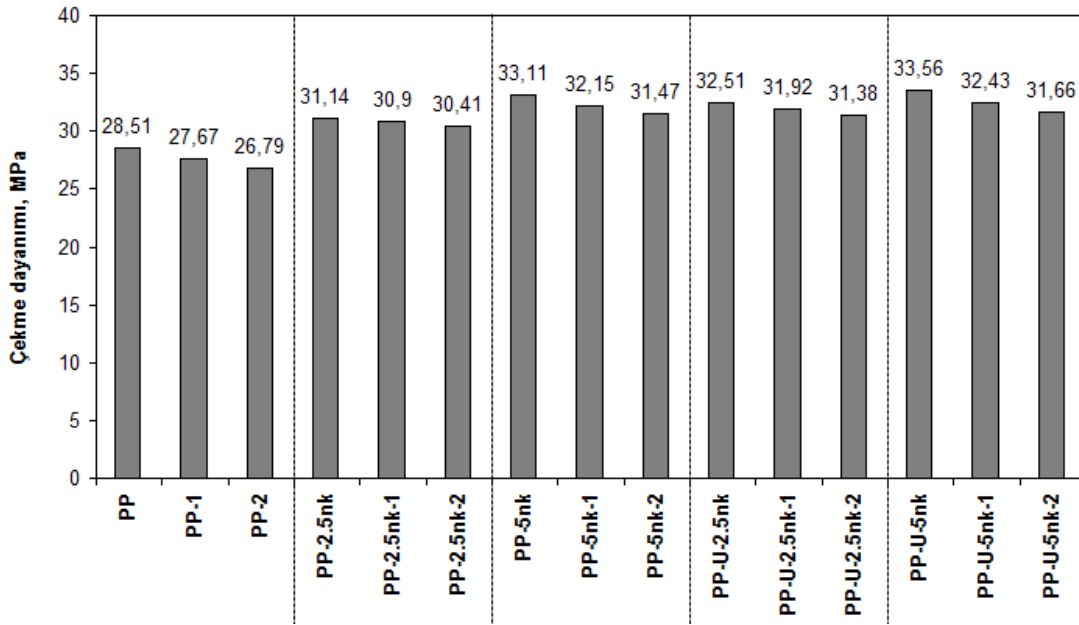


Şekil 9.122. EPDM ve nano-kil katkıların çekme dayanımına etkisi

Şekil 9.123'de, PP polimeri, uyumlaştırıcı ve nano-kil katkılı PP nanokompozit ve köpüklerinin çekme dayanımı sonuçlarının verildiği grafik gösterilmiştir. PP polimerin %1 ve %2 köpük ajanı kullanılarak köpüklendirilmesi çekme dayanımını azaltmıştır. Artan köpük ajanı miktarı ise çekme dayanımının daha fazla oranda azalmasına sebep olmuştur. PP polimerinin 28.51MPa olan çekme dayanımı, köpüklendirme işlemi sonrasında köpük ajanı miktarına bağlı olarak %3.0 ve %6.4 oranlarında azalmıştır. PP polimerine ilave edilen nano-kil çekme dayanımını artırmasına rağmen nanokompozitlerin köpüklendirilmesi çekme dayanımlarının azalmasına sebep olmuştur. PP-2.5nk nanokompozitin köpüklendirilmesi ile çekme dayanımı %2.4 oranında azalmıştır. PP-5nk nanokompozitinde ise bu azalma %4.9 oranında elde edilmiştir. Benzer sonuçlar, Hwang ve arkadaşları [75] tarafından yapılan PS/MMT nanokompozitlerinde de elde edilmiştir. Hem köpüklü hem de katı kalıplama şartlarında, nano-kil'in eklenmesi ile çekme dayanımının arttığı, %1 kil miktarından sonra ise azaldığı belirtilmiştir. Bunun sebebi ise kil tabakalarının topaklanması olarak açıklanmıştır. Hwang [74] tarafından yapılan bir başka çalışmada ise AYPEgMA/kil nanokompozitlerinde artan kil miktarına bağlı olarak

hücre boyutunun azalırken hücre yoğunluğunun arttığını ve bu durumun çekme dayanımının artmasına sebep olduğunu belirtmiştir.

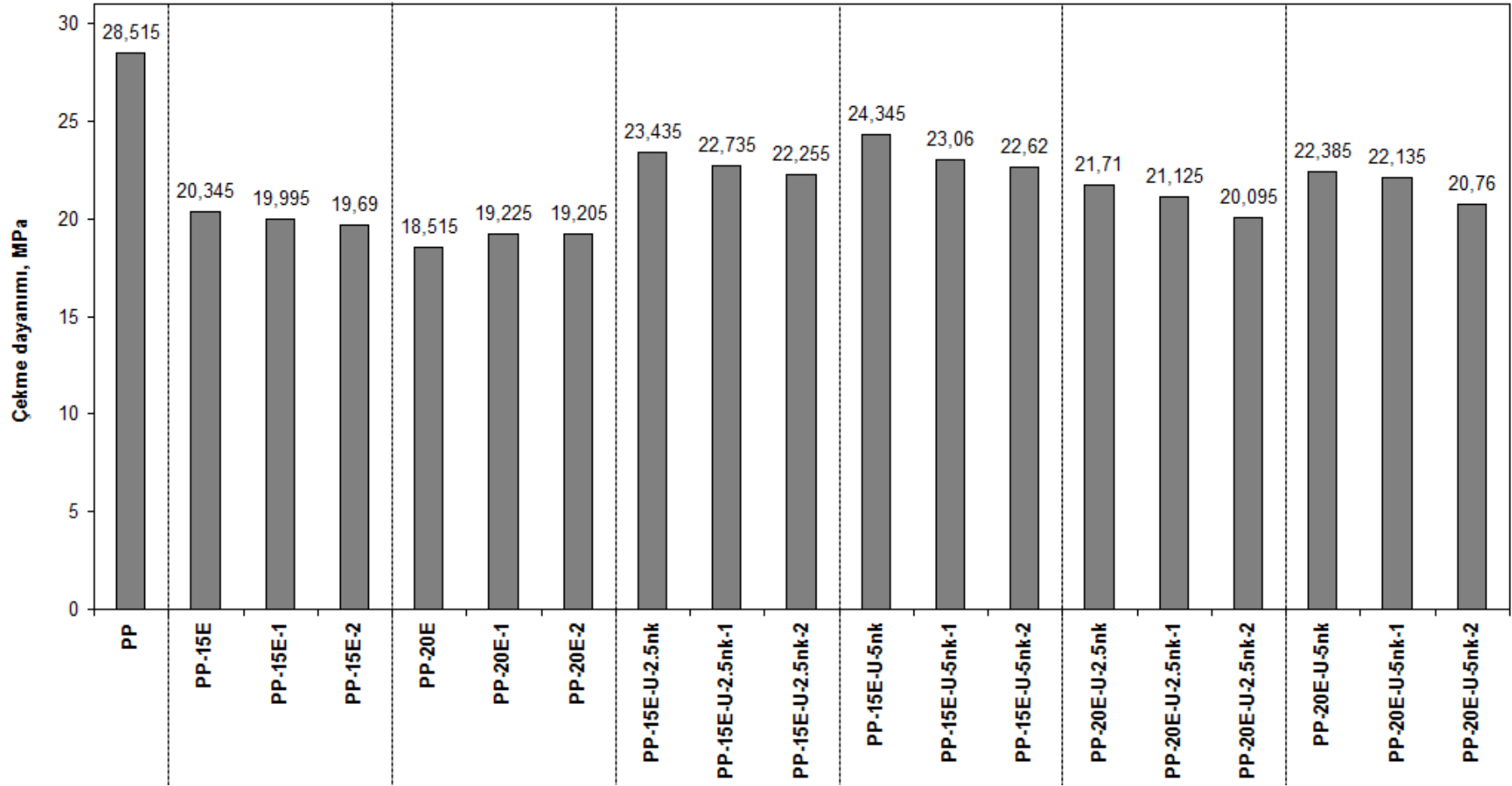
Uyumlaştırıcı katkı PP-2.5nk ve PP-5nk nanokompozit numunelerin köpüklendirilmesi sonucunda da çekme dayanımları azalmıştır. %1 köpük ajanı katkı PP-2.5nk ve PP-U-2.5nk nanokompozit köpükleri karşılaştırıldığında, uyumlaştırıcının eklenmesi çekme dayanımı %3.3 oranında artırmıştır.



Şekil 9.123. Köpük ajanı katkı PP polimer ve nanokompozit köpüklerin çekme dayanımı sonuçları

Şekil 9.124'de, PP-15E ve PP-20E polimer esaslı nanokompozitlerin köpüklendirilmesi sonrasında elde edilen çekme dayanımı sonuçları verilmiştir. PP-20E polimeri hariç diğer tüm numunelerde, köpüklendirme işlemi sonrasında çekme dayanımları azalmıştır. PP-15E polimerinin 20.34MPa olan çekme dayanımı %2 köpük ajanı kullanıldığında 19.69MPa'a azalmıştır. PP-20E polimerinde ise artan köpük ajanı miktarına bağlı olarak çekme dayanımı artmıştır. 18.51MPa olan çekme dayanımı %1 köpük ajanı kullanıldığında 19.25MPa olarak elde edilmiştir. Uyumlaştırıcı ve nano-kil katkı PP-15E ve PP-20E nanokompozitlerin köpük ajanı miktarına bağlı çekme dayanımları farklı oranlarda elde edilmiştir. PP-15E-U-2.5nk nanokompozitin 23.4MPa olan çekme dayanımı %1 köpük ajanı kullanıldığında %3.0, %2 köpük ajanı kullanıldığında ise %5.3 oranında azalmıştır. PP-20E-U-2.5nk

nanokompozitinde ise köpük ajanı miktarına bağlı olarak çekme dayanımları %2.7 ve %8.0 oranlarında azalmıştır. %5nano-kil katkılı polimer nanokompozit numunelerinde de benzer oranlarda azalma meydana gelmiştir.

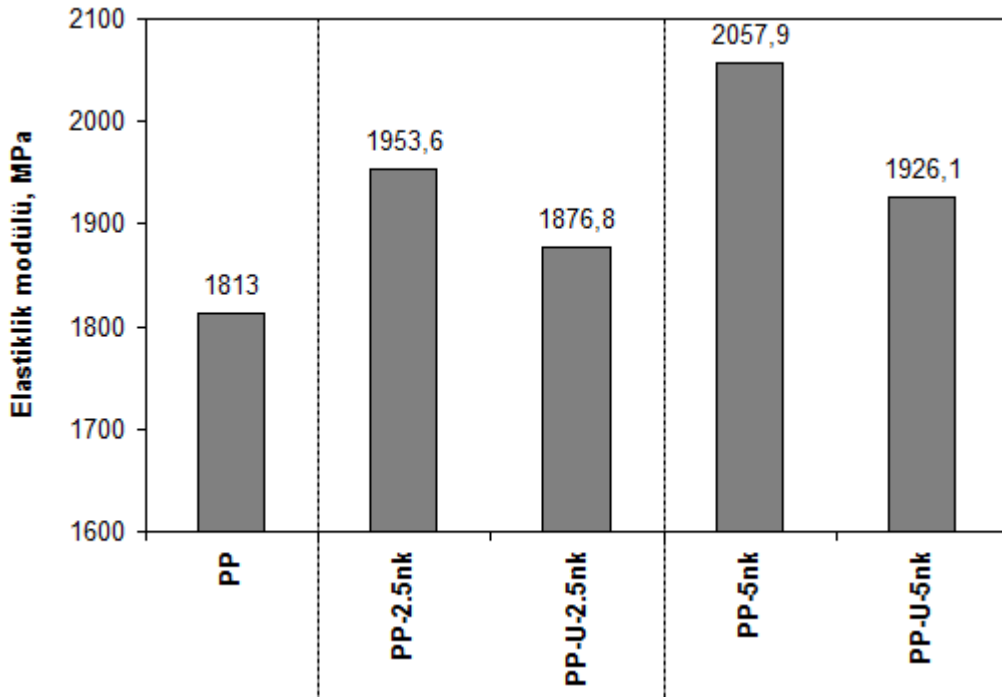


Şekil 9.124. EPDM ve nano-kil katkılı PP polimer ve nanokompozit köptüklerin çekme dayanımı sonuçları

Şekil 9.125'de PP ve PP nanokompozitlerin çekme deneyi sonrası elde edilen elastiklik modülü değerleri verilmiştir. PP polimerinin 1813MPa olan elastiklik modülü nano-kil ve uyumlaştırıcı ilave edilmesi ile artmıştır. %2.5nk katkılı PP nanokompozitin elastiklik modülü 1953MPa, %5nk katkılı PP nanokompozitin ise 2057MPa olarak elde edilmiştir. %5 oranında eklenen nano-kil, elastiklik modülünün %13.5 oranında artmasına sebep olmuştur. Kawasumi ve Hasegawa [59, 60], PP/PP-g-MA/nano-kil (PPCH) ve PP/kil (PPCC) polimerlerinde, farklı nano-kil miktarlarının mekanik özelliklere etkisini inceledikleri çalışmada, PP polimerinin 780MPa olan elastiklik modülünün, %4.4 nano-kil eklenmesi ile 830MPa elde edildiğini belirtmişlerdir. PP/PP-g-MA/nano-kil polimerinde ise elastiklik modülü daha düşük elde edilirken artan nano-kil miktarı ile elastiklik modülü artmıştır. Tanniru ve arkadaşları [353] tarafından yapılan çalışmada da, YYPE polimerine ilave edilen %4nano-kil katkının, elastiklik modülünü önemli oranda artırdığı belirtilmiştir. Cui ve arkadaşları [354], PP polimeri, PP-g-MA uyumlaştırıcı ve nano-kil kullanarak ürettikleri polimer nanokompozitlerde, PP polimerine nano-kil eklenmesi ile elastiklik modülünün arttığını buna karşılık süneklik (% kopma uzaması) ve izod darbe dayanımının azaldığını belirtmişlerdir. Aso ve arkadaşları [355] ise modifiyeli ve modifiyesiz SiO₂ nanopartikülleri kullanarak ürettikleri nanokompozitlerde, artan katkı miktarına bağlı olarak elastiklik modülünün arttığını ve bu artışın sebebinin matris-katkı sınırında, verimli bir gerilim taşınımının olduğunu belirtmişlerdir. Benzer bir çalışmada, Tabuani ve arkadaşları da [65], elastiklik modülündeki artışı, etkili gerilim transfer ajanı gibi davranan ve yüksek aspect oranı ile dağılan nanokatıkların takviye edici etkisine bağlamışlardır. Wang ve arkadaşları [58] tarafından yapılan çalışmada da, nano-kil miktarına bağlı olarak rijitliğin arttığı ve bunun sebebinin nano-kil katkının çok yüksek elastiklik modülü değerine (E:178GPa) [310] sahip olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.

PP nanokompozit numunelere eklenen %10PP-g-MA uyumlaştırıcı ise elastiklik modülünün azalmasına sebep olmuştur. %2.5 nano-kil katkılı PP nanokompozitin elastiklik modülü, PP polimerine göre %7.7 oranında artarken, uyumlaştırıcı ilave edilmesi elastiklik modülünü %4.0 oranında azalmıştır. Sheng-Peng ve arkadaşları [356], PP, SEBS-g-MA uyumlaştırıcı ve nano magnezyum hidroksit (MH) kullanarak ürettikleri ikili ve üçlü nanokompozitlerde, nano MH eklenmesi ile

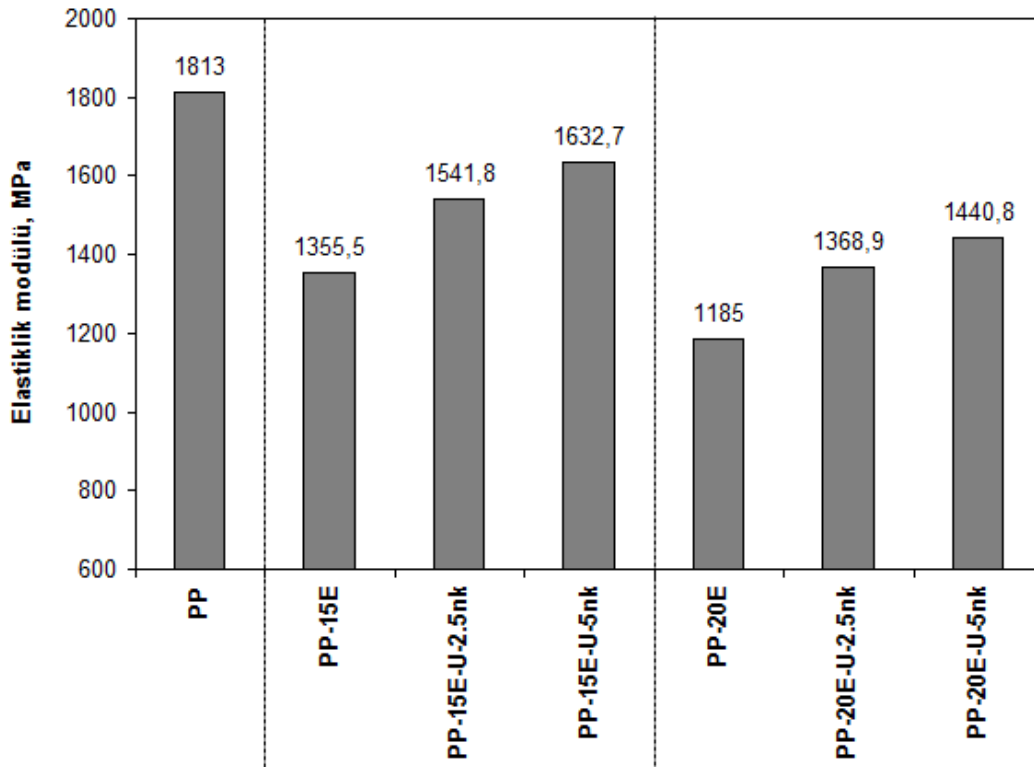
elastiklik modülünün arttığını belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda, PP/MH'ın elastiklik modülünün, PP/SEBS-g-MA/MH'a göre daha fazla oranda geliştiğini belirtmişlerdir. PP, nano-CaCO₃ ve polioksietilen nony-fenol (PN) uyumlaştırıcı kullanılarak yapılan bir başka çalışmada da, PP/CaCO₃ (85/15) nanokompozitine eklenen PN uyumlaştırıcının, hem akma dayanımında hem de elastiklik modülünde önemli oranda azalmaya sebep olduğu belirtilmiştir [54].



Şekil 9.125. PP polimer ve nanokompozitlerin elastiklik modülü sonuçları

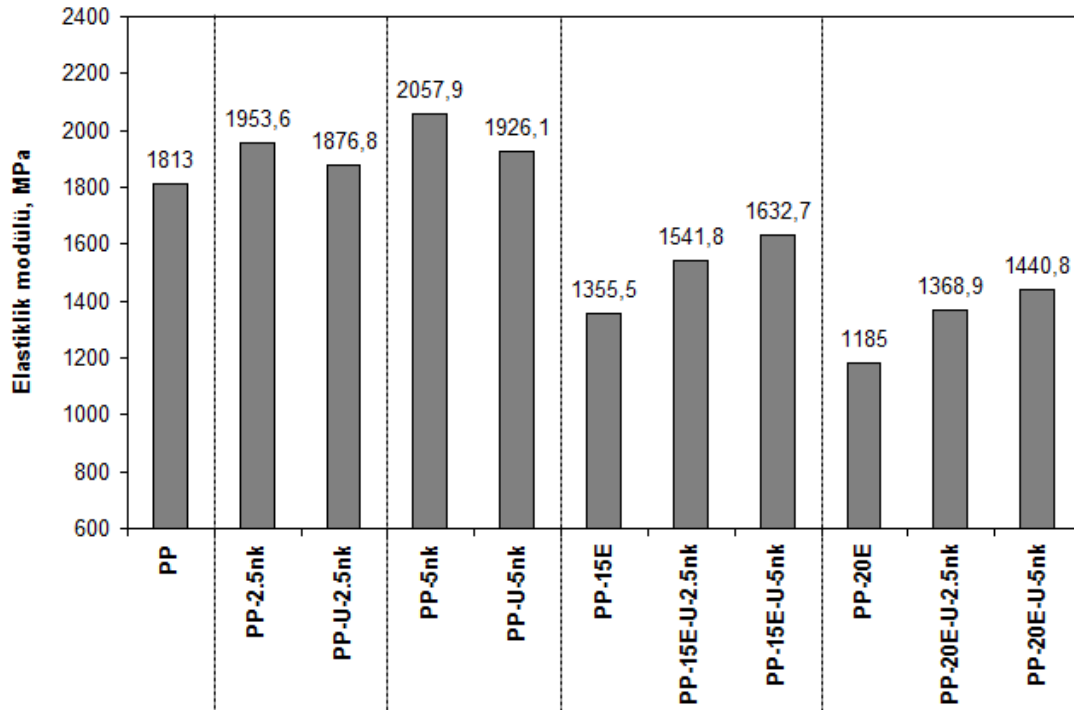
Şekil 9.126'da, EPDM elastomeri ve nano-kil katkılı PP polimer ve nanokompozitlerin çekme deneyi sonrası elde edilen elastiklik modülü değerleri verilmiştir. PP polimerine ilave edilen EPDM elastomeri elastiklik modülünü azaltmıştır. Aynı zamanda, artan EPDM oranı da elastiklik modülünde azalmaya sebep olmuştur. PP polimerinin 1813MPa olan elastiklik modülü, %15 oranında EPDM eklenmesi ile %33.7 oranında azalarak 1355MPa olarak elde edilmiştir. Artan EPDM oranı ise PP polimerine göre elastiklik modülünü %52.9 oranında azaltmıştır. Bendjaouahdou ve Bensaad [203] PP polimerine %10 oranında ilave edilen doğal kauçuğun (NR), kopma uzamasını artırdığını ancak rijitliği azalttığını belirtmişlerdir. Bu sebebini ise rijit olan PP fazına yumuşak olan NR fazının eklenmesi olarak açıklamışlardır. PP-E karışımına ilave edilen uyumlaştırıcı ve nano-kil ise elastiklik

modülünü artırmıştır. Elastiklik modülü, %2.5nk eklenmesi ile 1541MPa, %5nk eklenmesi ile 1632MPa elde edilmiştir. PP-15E karışımına eklenen uyumlaştırıcı ve nano-kil, elastiklik modülünü %20.4 oranında artırmıştır. PP-20E karışımına ilave edilen uyumlaştırıcı ve nano-kil ise elastiklik modülünü %21.5 oranında artırmıştır. Kang ve arkadaşları [357], EPDM elastomerine ilave ettikleri çift duvarlı karbon nano-tüp (MWCNT) ve nano-kil partiküllerinin mekanik özelliklere etkisini inceledikleri çalışmada, artan nanotüp miktarı ile hem elastiklik modülünün hem de çekme dayanımının arttığını, kopma uzamasının ise azaldığını belirtmişlerdir. EPDM/MWCNT kompozitine eklenen %6 oranındaki nano-kil ise çekme dayanımını, elastiklik modülünü ve kopma uzamasını artırmıştır. EPDM/MWCNT/nano-kil kompozitin mekanik özelliklerinin artması matris içerisinde MWCNT'nin daha iyi dağılımına ve nano-kil'in rijitliğinin fazla olmasına bağlanmıştır. Gonzales ve arkadaşları [56] ise sünek termoplastiklere kauçuk eklenmesi ile rijitlikteki azalmanın toklaşmanın karakteristik özelliği olduğunu ve bu özelliğin nano-kil eklenmesi ile geliştirilebileceğini belirtmişlerdir. Çalışmada, artan nano-kil miktarı ile artan elastiklik modülünün SEBS miktarına bağlı olarak azaldığı belirtilmiştir.



Şekil 9.126. PP+EPDM polimer ve nanokompozitlerin elastiklik modülü sonuçları

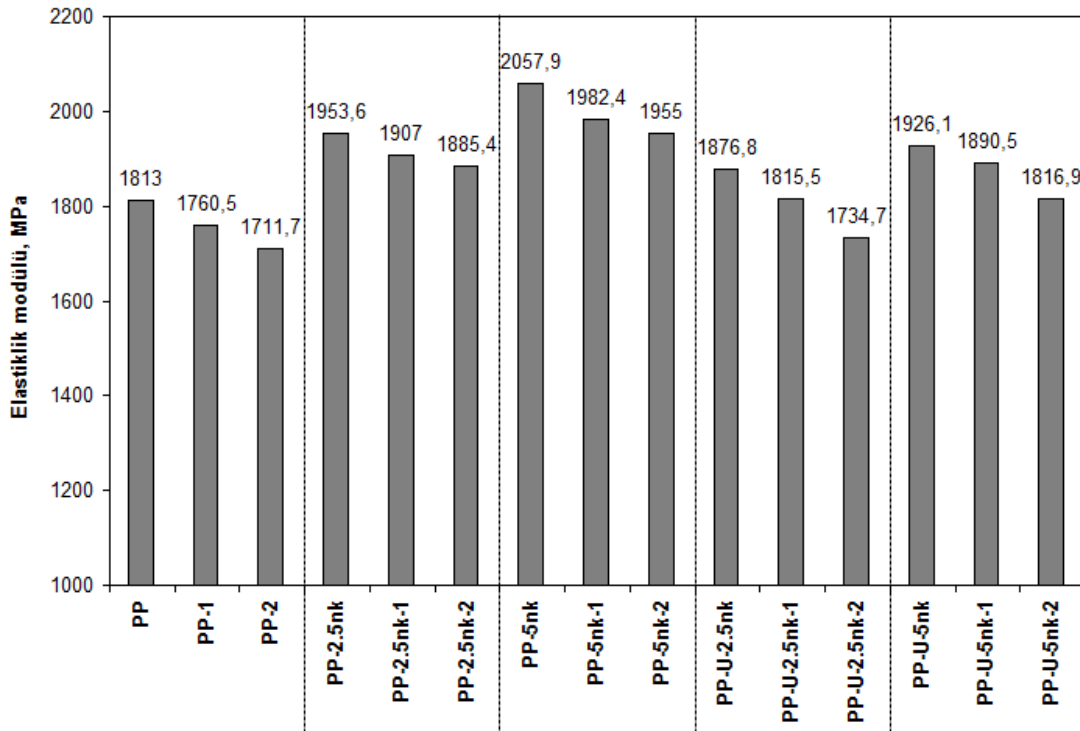
Şekil 9.127'de elastiklik modülü üzerine EPDM ve nano-kil katkıların etkisini gösteren grafik verilmiştir. PU-U-2.5nk ve PP-15E-U-2.5nk nanokompozitleri karşılaştırıldığında, EPDM elastomeri elastiklik modülünü %21 oranında, %5nk katkı içeren nanokompozitler karşılaştırıldığında ise EPDM elastomerinin elastiklik modülünü %25 oranında azalttığı belirlenmiştir. Lourenço ve arkadaşları [73], PP polimeri, PP-g-MA uyumlaştırıcı, modifiye edilmiş kil (OMMT) ve EPDM elastomerini kullanarak ikili ve üçlü polimer kompozit numunelerinde, hem PP hem de PP nanokompozitlere, %30 oranında EPDM eklenmesi ile elastiklik modülünün azaldığını belirtmişlerdir. PP polimerinin darbe dayanımı ise EPDM eklenmesi ile artmıştır.



Şekil 9.127. EPDM ve nano-kil katkıların elastiklik modülüne etkisi

Şekil 9.128'de, uyumlaştırıcı ve nano-kil içeren nanokompozitlerin %1 ve %2 köpük ajanı kullanılarak köpüklendirilmesi sonrasında elde edilen elastiklik modülü değerleri verilmiştir. Tüm numunelerde köpüklendirme işlemi sonrasında elastiklik modülünün azaldığı gözlenmiştir. PP polimerinin 1813MPa olan elastiklik modülü, %1 köpük ajanı kullanıldığında 1760MPa'a, %2 köpük ajanı kullanıldığında ise 1711MPa'a kadar azalmıştır. %5nk katkılı PP nanokompozitlerin köpüklendirilmesi

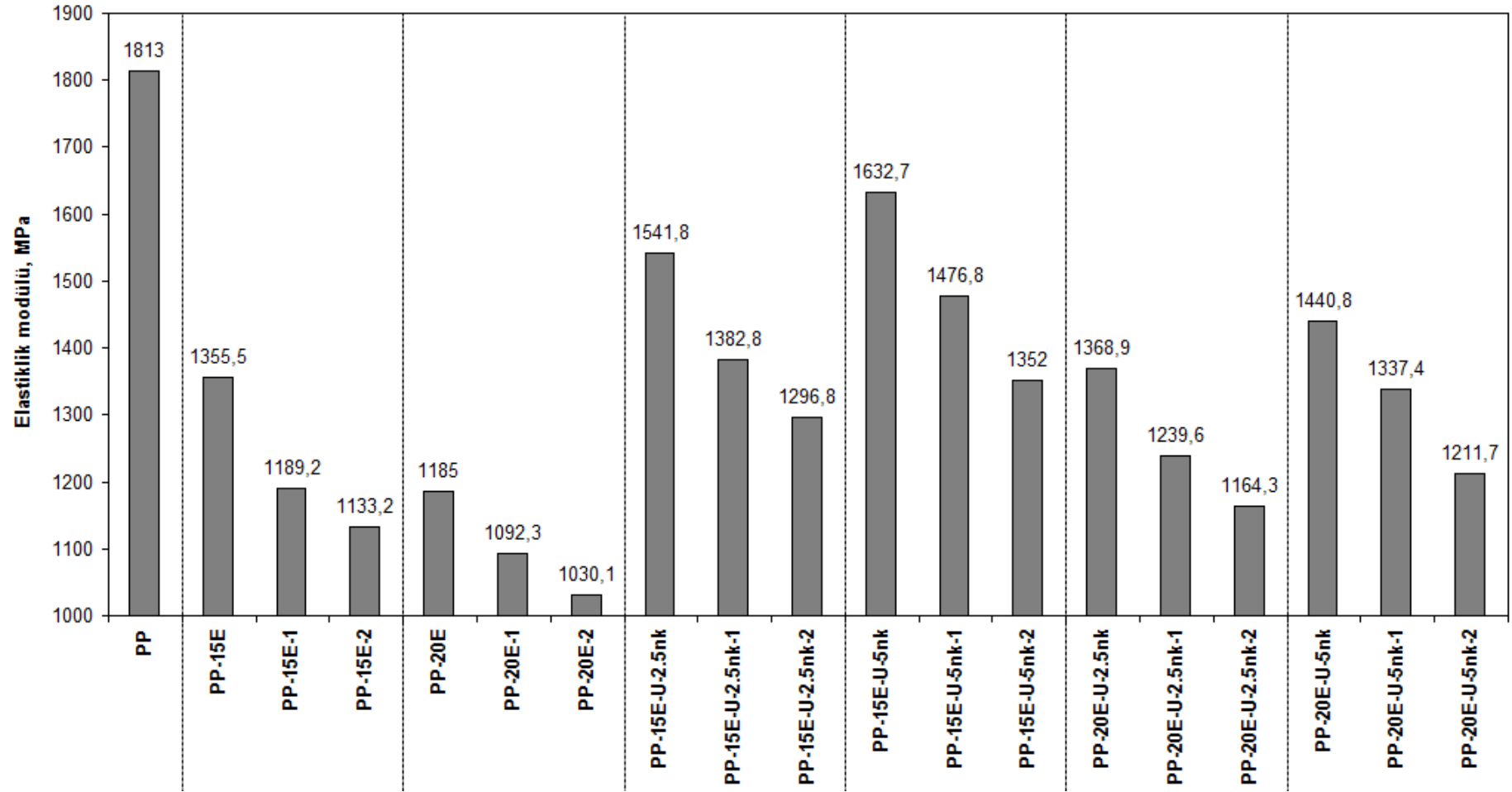
sonucunda, elastiklik modülü değerleri %3.8 ve %5.2 oranlarında azalmıştır. PP-U-2.5nk nanokompozitin köpüklendirilmesi ile birlikte elastiklik modülü değerleri %3.3 ve %8.1 oranlarında azalmıştır. Bu azalma PP-U-5nk nanokompozitinde %6.0 olarak elde edilmiştir. Uyumlaştırıcının etkisini görmek için, %2 köpük ajanı katkılı PP-5nk ve PP-U-5nk nanokompozitler karşılaştırılmış ve PP-5nk numunesine ilave edilen %10PP-g-MA uyumlaştırıcı elastiklik modülünü %7.6 oranında azaltmıştır.



Şekil 9.128. Köpük ajanı katkılı PP polimer ve nanokompozit köpüklerin elastiklik modülü sonuçları

Şekil 9.129'da PP-EPDM esaslı polimer nanokompozit ve köpüklerin elastiklik modülü değerleri verilmiştir. Hem %15 hem de %20 EPDM katkılı polimer ve nanokompozitlerin köpüklendirilmesi sonrasında elastiklik modüllerin azaldığı belirlenmiştir. 1355MPa olan PP-15E polimerinin elastiklik modülü, köpüklendirme işlemi sonrasında 1189MPa ve 1133MPa olarak elde edilmiştir. PP-20E polimerinin köpüklendirilmesi ise elastiklik modülü değerini %8.4 ve %15 oranlarında azaltmıştır. Uyumlaştırıcı ve nano-kil katkılı numunelerde de köpüklendirme işlemi sonrasında elastiklik modülü değerleri azalmıştır. PP-15E-U-5nk nanokompozitin 1632MPa olan elastiklik modülü, %1 köpük ajanı kullanıldığında 1476MPa, %2 köpük ajanı kullanıldığında ise 1352MPa olarak elde edilmiştir. Artan nano-kil

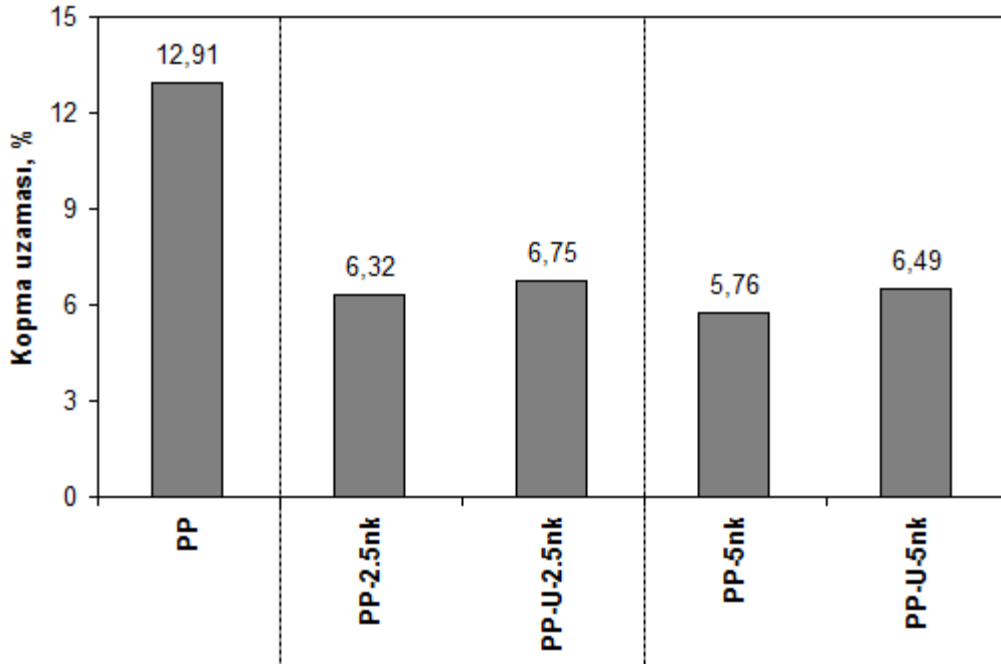
miktarı ise EPDM katkılı numunelerin elastiklik modülünü artırmıştır. PP-20E-U-2.5nk-2 ve PP-20E-U-5nk-2 nanokompozitleri karşılaştırıldığında, artan nano-kil miktarı elastiklik modülünü %4 oranında artırmıştır.



Şekil 9.129. PP-EPDM esaslı polimer nanokompozit ve köpüklerin elastiklik modülü sonuçları

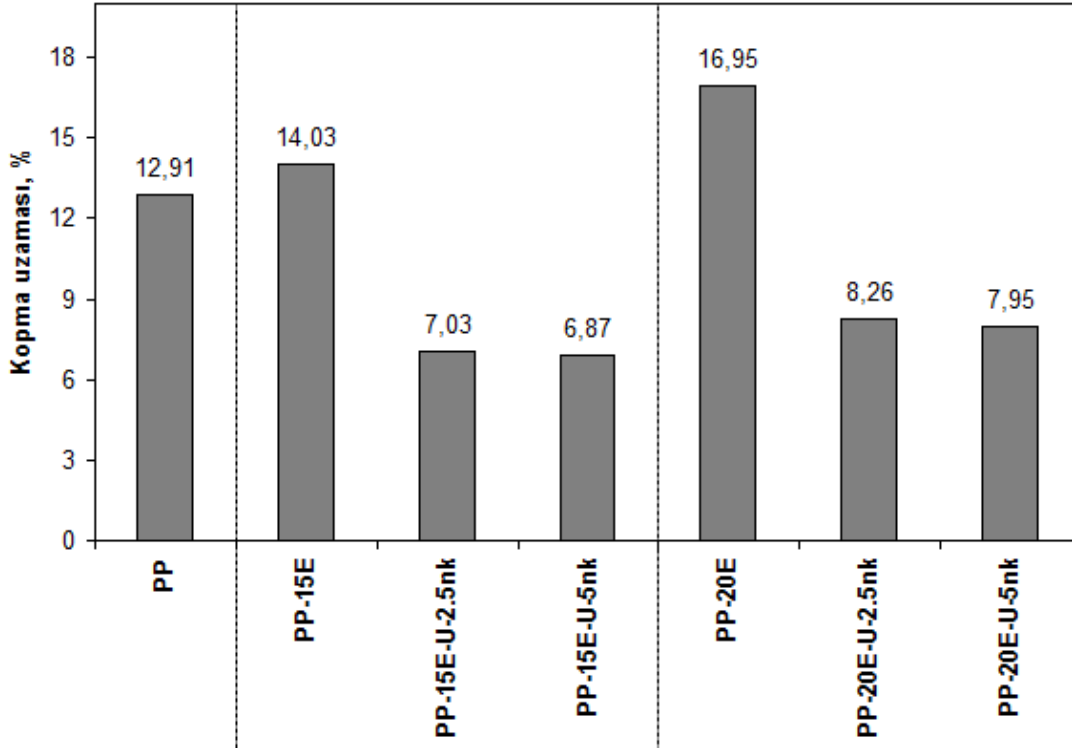
Şekil 9.130'da PP polimeri ve nanokompozitlerin çekme deneyi sonrasında elde edilen kopma uzaması değerleri verilmiştir. %13 oranında uzama gösteren PP polimeri, nano-kil katılması ile daha düşük oranlarda uzama göstermiştir. PP-2.5nk nanokompozit numunesinde kopma uzaması %104 oranında azalarak %6.32 olarak elde edilmiştir. Artan nano-kil miktarına bağlı olarak bu azalma miktarı artmış ve kopma uzaması %5.76 elde edilmiştir. Ataeefard ve Moradian [63]; PP polimerine nano-kil eklenmesinin polimer zincirinin hareketini kısıtladığını ve nanokompozitin kopma uzamasının azalmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Elastiklik modülünün ve çekme dayanımının artmasının ve % uzamanın azalmasının diğer bir nedeni olarak nano-kil'in artması ile birlikte nanokompozit viskozitesinin artması olabileceğini belirtmişlerdir.

Nanokompozitlere ilave edilen %10PP-g-MA uyumlaştırıcı ise kopma uzamasının artmasına sebep olmuştur. Bu artış, PP-2.5nk nanokompozit numunesinde %6.8 , PP-5nk nanokompozit numunesinde ise %12.6 olarak elde edilmiştir. Uyumlaştırıcı katkılı nanokompozitlerin kopma uzaması değerleri karşılaştırıldığında ise artan nano-kil miktarı ile birlikte kopma uzaması değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Gaidukov ve arkadaşları [53], tarafından ergiyik karıştırma yöntemi ile üretilen PP/PP-g-MA/OMMT nanokompozit numunelerde de, artan OMMT miktarına bağlı olarak uzamanın azaldığı belirtilmiştir. Kawasumi ve Hasegawa [59, 60] tarafından yapılan ikili ve üçlü PP/PP-g-MA/nano-kil nanokompozit numunelerinde, kopma uzaması değerlerinin nano-kil eklenmesi ile azalırken, PP-g-MA uyumlaştırıcı eklenmesi ile arttığı belirtilmiştir. Vargas ve arkadaşları [363] tarafından yapılan karbon nano-tüp (CNT) ve PP-g-MA uyumlaştırıcı katkılı PP nanokompozitlerin, kopma uzaması değerlerini $PP/PPgMA > PP > PP/PPgMA/CNT > PP/CNT$ olacak şekilde elde etmiştir. Genel olarak, grafikten de görüldüğü gibi, PP polimerine ilave edilen nano-kil, PP polimerinin gevrekleşmesine sebep olmuştur. Daha önce yapılan çalışmalarda da, nano-kil katkının bulunmasının gerilim yığılmasına neden olduğu ve bu gerilim yığılmasının nanokompozitte gevrek kırılmaya neden olduğu belirtilmiştir [63].



Şekil 9.130. PP polimer ve nanokompozitlerin kopma uzaması sonuçları

Şekil 9.131'de, PP polimerine ilave edilen EPDM elastomeri ve nano-kil katkının kopma uzamasına olan etkisi verilmiştir. PP polimerine ilave edilen EPDM elastomeri kopma uzamasının artmasına sebep olmuştur. Artan EPDM oranına bağlı olarak uzama miktarının arttığı belirlenmiştir. PP polimerinin %13 olan kopma uzaması, %15 EPDM ilave edildiğinde %14, %20 EPDM ilave edildiğinde ise %16.9 olarak elde edilmiştir. Polimer karışımlarına ilave edilen uyumlaştırıcı ve nano-kil ise kopma uzaması değerlerini azaltmıştır. PP-15E polimerine ilave edilen %2.5 ve %5 oranlarındaki nano-kil, kopma uzamasının %99.5 ve %104.2 oranlarında azalmasına sebep olmuştur. PP-20E polimer karışımının %16.9 olan kopma uzaması, %2.5nk eklendiğinde %8.2 ve %5nk eklendiğinde ise %7.9 olarak elde edilmiştir. Artan nano-kil miktarına bağlı olarak her iki polimer karışımında da kopma uzaması değerleri azalmıştır. Bu azalma PP-15E polimer nanokompozitinde %2.3, PP-20E nanokompozitinde %3.7 oranında meydana gelmiştir. En düşük kopma uzaması değeri, PP-15E-U-5nk nanokompozit numunesinde elde edilmiştir.

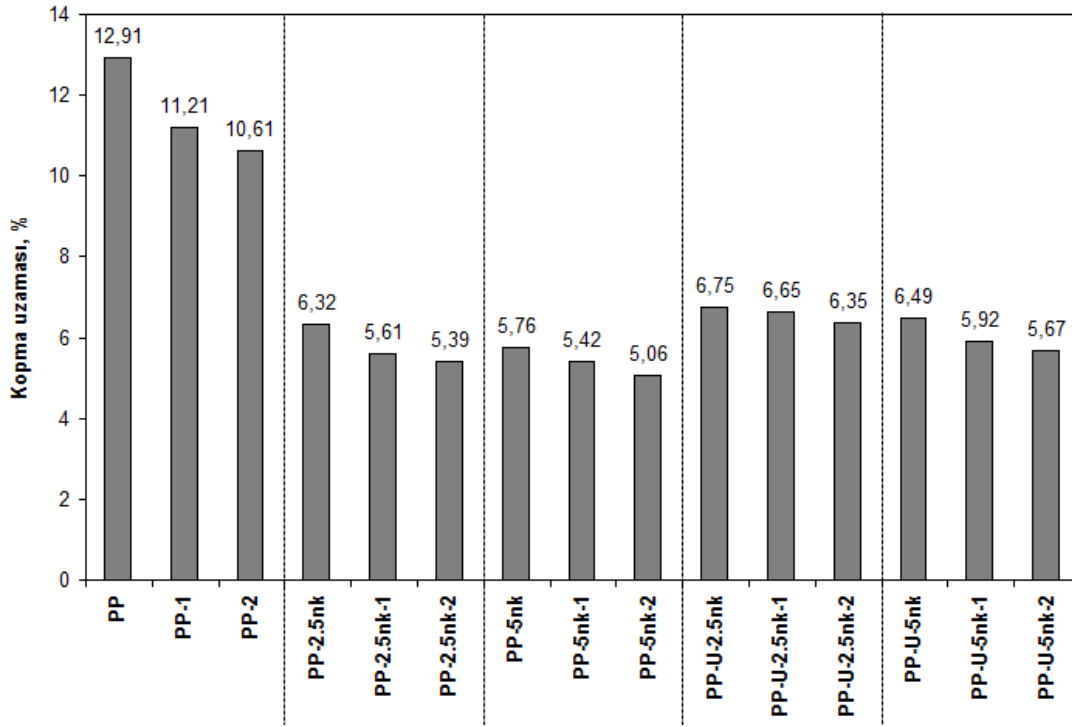


Şekil 9.131. EPDM ve nano-kil katkı PP polimer ve nanokompozitlerin kopma uzaması sonuçları

Şekil 9.132'de, PP polimeri ve PP nanokompozitlerin, %1 ve %2 köpük ajanı kullanılarak köpüklendirilmesi sonrasında elde edilen kopma uzaması değerleri verilmiştir. PP polimerinin %12.9 olan kopma uzaması, %1 köpük ajanı kullanıldığında %11.2 olarak elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması kopma uzamasının azalmasına sebep olmuş ve %2 köpük ajanı kullanıldığında kopma uzaması %10.6 olarak elde edilmiştir. Benzer etki, nanokompozit numunelerinde de elde edilmiştir. PP-2.5nk numunesinin köpüklendirilmesi ile kopma uzaması değerleri %12.6 ve %17.2 oranlarında azalmıştır. Artan nano-kil miktarına bağlı olarak azalan kopma uzaması değerleri köpüklendirme işlemi ile birlikte daha fazla azalmış ve PP-5nk-2 numunesinde %5.0 olarak elde edilmiştir. Hwang ve arkadaşları da [76] köpüklendirilen PBT/MMT'in kopma uzamasının katı PBT/MMT'ye göre daha düşük elde edildiğini belirtmişlerdir.

Uyumlaştırıcının ilave edilmesi ile birlikte artan kopma uzaması değerlerinin köpüklendirme işlemi sonrasında azaldığı belirlenmiştir. PP-U-2.5nk numunesinin %6.7 olan kopma uzaması değeri, %1.5 ve %6.2 oranlarında azalarak %6.6 ve %6.3

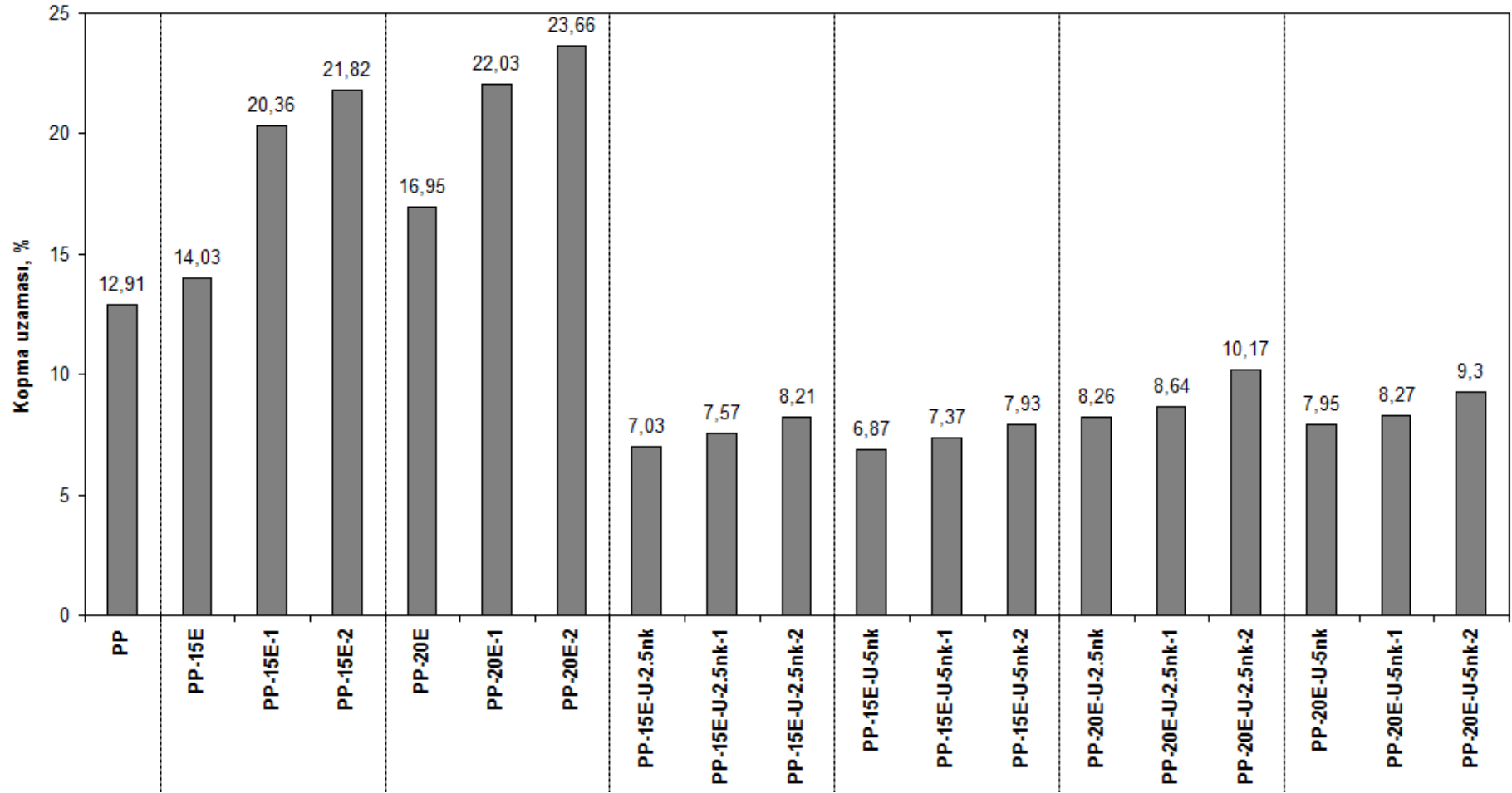
olarak elde edilmiştir. Benzer azalma oranları %5nk katkıli nanokompozit numunelerinde de elde edilmiş ve %2 köpük ajanı katkıli PP-U-5nk nanokompozit numunesinin kopma uzaması %5.6 olarak elde edilmiştir.



Şekil 9.132. Köpük ajanı katkıli PP polimer ve nanokompozit köpüklerin kopma uzaması sonuçları

Şekil 9.133'de PP-EPDM esaslı polimer ve nanokompozitlerin köpüklendirilme işlemi sonrasında elde edilen kopma uzaması değerleri verilmiştir. PP-EPDM polimerlerine ilave edilen farklı oranlardaki köpük ajanı, kopma uzaması değerlerinin artmasına sebep olmuştur. Köpüklendirme işlemi sonrasında, PP-15E polimerinin kopma uzaması değeri, %55.2 artarak %21.8 elde edilmiştir. PP-20E polimerinin %16.9 olan kopma uzaması değerinin köpük ajanı miktarının artması ile birlikte arttığı belirlenmiştir. %1 köpük ajanı kullanılarak üretilen numunenin %22.0 olan kopma uzaması değeri %2 köpük ajanı kullanıldığında %23.6 olarak elde edilmiştir. PP-EPDM polimer karışımlarına ilave edilen uyumlaştırıcı ve farklı oranlardaki nano-kil, kopma uzamasının önemli oranda azalmasına sebep olmuştur. Ancak, nanokompozitlerin köpüklendirilmesi kopma uzaması değerlerini artırmıştır. PP-15E-U-2.5nk nanokompozitin %7.0 olan kopma uzaması, köpüklendirme sonrasında %7.5 ve %8.2 olarak elde edilmiştir. %5nk katkıli PP-15E-U

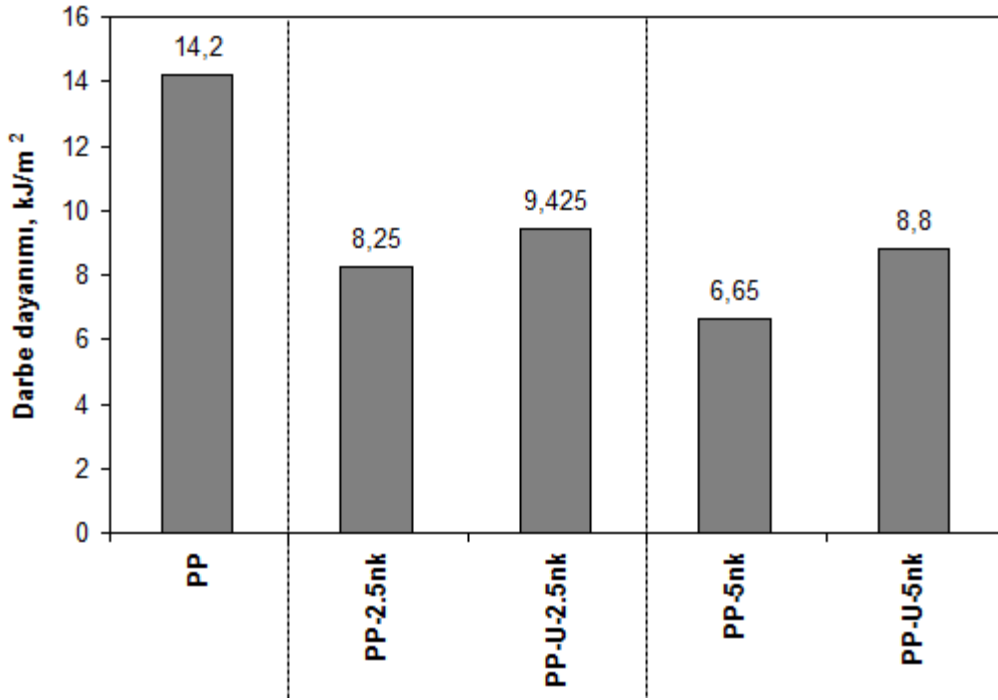
nanokompozit numunesinde de benzer bir artış gözlenmiştir. PP-20E-U-5nk-2 numunesi ile PP-15E-U-5nk-2 numunesi karşılaştırıldığında, EPDM miktarına bağlı olarak kopma uzaması değeri %17.2 oranında azalmıştır. En yüksek kopma uzaması PP-20E-2 köpük numunesinde elde edilirken en düşük kopma uzaması ise PP-15E-U-2.5nk nanokompozit numunesinde elde edilmiştir. EPDM katkılı PP nanokompozitlerin köpüklendirilmesi sonucunda kopma uzaması değerlerinin artması, EPDM elastomerinin elastik özellik göstermesinin yanında kabarcık büyümesinin iki eksenli genişmesi sonucunda nano-kil katkının yönlendirilmesi olabileceği düşünülmektedir. Nano-kil katkı, çekirdeklenen kabarcıkların etrafında hizalanarak hücre duvarının güçlenmesine yardımcı olmuştur [77]. Su ve arkadaşları [364], PP polimerine PEO eklenmesi ile kopma uzamasının ve darbe dayanımının geliştiğini ancak çekme ve eğme dayanımı ile modülün azaldığını belirtmişlerdir. PP/PEO karışımına eklenen nano-kil ise çekme ve eğme dayanımının ve ayrıca modülün artmasına sebep olduğu belirtilmiştir. Darbe dayanımı ise azalmıştır. Nano-kil tabakasının topaklanmasının darbe enerjisinin sönmelenmesine zarar verdiği ve arayüzeyde çatlak yayılımını desteklediği belirtilmiştir.



Şekil 9.133. PP-EPDM esaslı polimer nanokompozit ve köpüklerin kopma uzaması sonuçları

Şekil 9.134'de, katkısız PP polimeri, %2.5 ve 5 nano-kil ilaveli PP ve PP/PP-g-MA nanokompozitlerin darbe testleri sonrası elde edilen darbe dayanımı değerleri verilmiştir. PP polimerinin 14.2kJ/m^2 olan darbe dayanımı nano-kil ilavesi ile azalmıştır. %2.5 nano-kil katkılı PP polimerinde 8.25kJ/m^2 olan darbe dayanımı, nano-kil miktarının artırılması ile azalarak 6.65kJ/m^2 elde edilmiştir. Gaidukov ve arkadaşları [53] tarafından yapılan çalışmada da, PP polimerine ilave edilen OMMT ve artan OMMT miktarı ile darbe dayanımının azaldığı belirtilmiştir. Nano- CaCO_3 katkılı PP nanokompozit numunelerin darbe özelliklerinin incelendiği çalışmada, CaCO_3 partiküllerinin, PP polimeri ile karşılaştırıldığında farklı elastiklik özellikleri nedeniyle gerilim yığılması gibi davrandığı ve CaCO_3 partikülleri-PP matris arayüzeyinde kopmaların meydana geldiği belirtilmiştir. Uyumlaştırıcı ilaveli nanokompozitlerde ise CaCO_3 'ün daha iyi dağılması nedeniyle darbe dayanımının 3 kat arttığı belirlenmiştir. Aynı çalışmada, PP/15 CaCO_3 nanokompozitine eklenen farklı oranlardaki uyumlaştırıcının ise dayanım ve elastiklik modülü üzerine bir etki göstermediği, izod darbe dayanımını ise önemli oranda artırdığı belirtilmiştir [54].

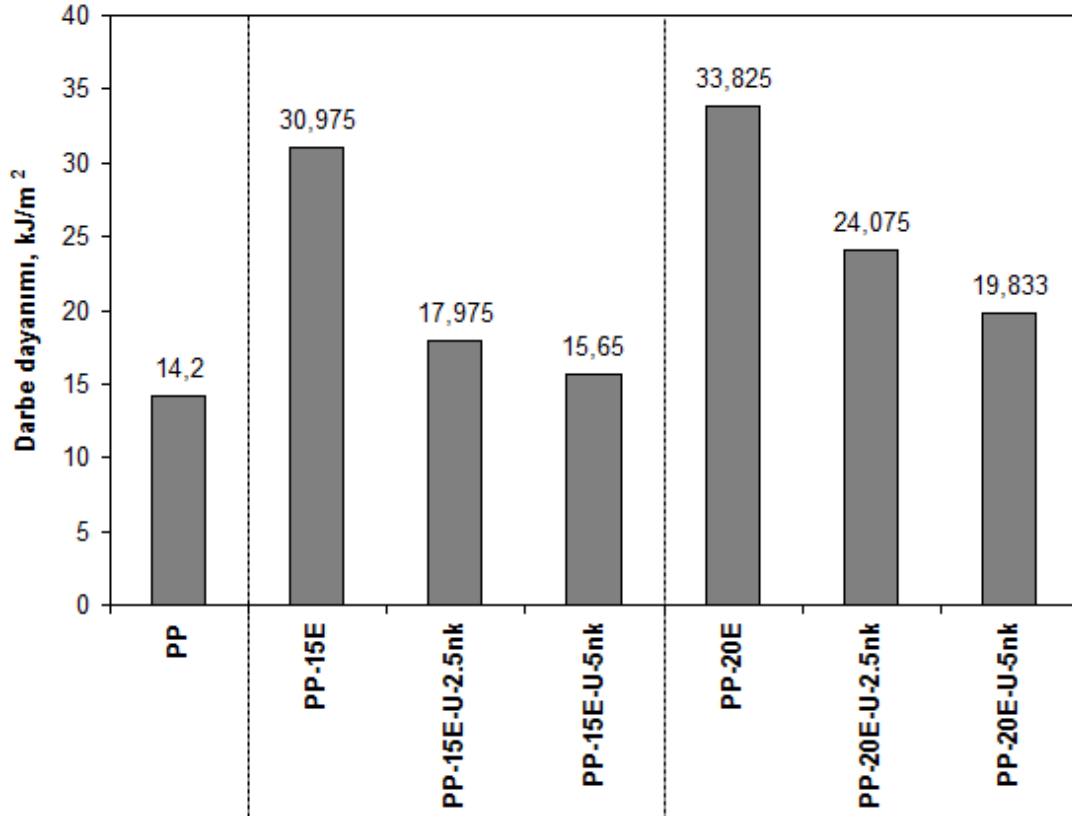
PP-K nanokompozitlere eklenen %10 oranındaki PP-g-MA uyumlaştırıcı ise darbe dayanımlarını artırmıştır. PP-U-2.5K ve PP-U-5K nanokompozitlerinde sırasıyla darbe dayanımları 9.4 ve 8.8kJ/m^2 elde edilmiştir. PP-2.5K ve PP-5K nanokompozitlerine ilave edilen uyumlaştırıcı, darbe dayanımlarını %14.2 ve %32.3 oranlarında artırmıştır. Ancak, hem nano-kil hem de uyumlaştırıcı ilave edilmesi PP polimerinin darbe dayanımının önemli oranda azalmasına sebep olmuştur. Tjong ve Meng [358], PP/SEBS-g-MA/vermiculite nanokompozitlerin darbe dayanımındaki değişimi incelemişlerdir. PP/vermiculite nanokompozitine eklenen SEBS ve artan SEBS miktarına bağlı olarak darbe dayanımının geliştiğini belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda, yarı-kristal termoplastik-nano-kil nanokompozitlerin darbe dayanımını ve çekme sünekliğini geliştirmek için darbe modifiyerlerin eklenmesi gerektiği belirtilmiştir. Dasari ve arkadaşları da [359] PA66/%15SEBS-g-MA/%5nano-kil nanokompozit numunesinde PA66 polimerine eklenen %5nano-kil'in çentikli darbe dayanımı azalttığını, SEBS uyumlaştırıcının ise dayanımı önemli oranda artırdığını belirlemişlerdir.



Şekil 9.134. PP polimer ve nanokompozitlerin darbe dayanımı sonuçları

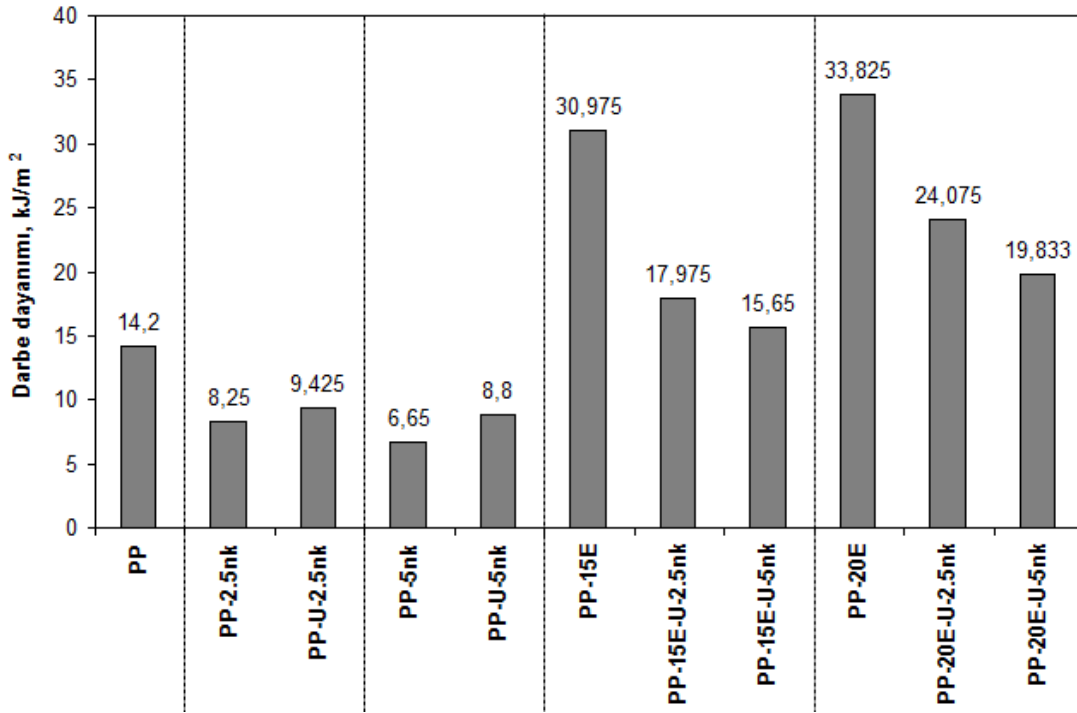
Şekil 9.135'de ise EPDM ilaveli PP polimer kompozitleri ile uyumlaştırıcı ve nano-kil katkılı PP-E nanokompozitlerin darbe dayanımı değerleri verilmiştir. PP polimerine ilave edilen EPDM elastomeri darbe dayanımının önemli oranda artmasına sebep olmuştur. PP polimerinin 14.2 kJ/m^2 olan darbe dayanımı PP-15E için 30.9 kJ/m^2 , PP-20E için ise 33.8 kJ/m^2 olarak elde edilmiştir. PP polimerine %15 ve 20 EPDM ilave edilmesi, darbe dayanımını %118 ve %138 oranlarında artırmıştır. Bununla birlikte, artan EPDM miktarına bağlı olarak darbe dayanımının geliştiği belirlenmiştir. PP-EPDM karışımına ilave edilen uyumlaştırıcı ve nano-kil ise PP polimerine göre dayanımı geliştirirken, katkısız durumlarına göre darbe dayanımının azalmasına sebep olmuştur. Sabit uyumlaştırıcı miktarında, PP-20E karışımının 33.8 kJ/m^2 olan darbe dayanımı, %2.5 nano-kil ilavesinde 24.0 kJ/m^2 , %5 nano-kil ilavesinde ise 19.8 kJ/m^2 olarak elde edilmiştir. Görüldüğü gibi hem PP-15E-U hem de PP-20E-U karışımına ilave edilen nano-kil darbe dayanımlarının azalmasına sebep olmuştur. Ayrıca, artan nano-kil miktarına bağlı olarak darbe dayanımlarının azaldığı belirlenmiştir. Bu azalma, PP-15E-U-K nanokompozitlerinde %12.9, PP-20E-U-K nanokompozitlerinde ise %17.6 oranlarında elde edilmiştir. Wang ve arkadaşları [58], Poly(trimethylene terephthalate) PTT/EPDM-g-MA/nano-kil polimer

nanokompozitin viskozite ve mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmada, PTT polimerinin 40J/m olan darbe dayanımı, EPDM eklenmesi ile 95J/m, %1 nano-kil eklenmesi ile de 60J/m olarak elde edilmiştir. Nano-kil miktarının artması ise darbe dayanımını azaltmıştır. Zhang ve arkadaşları [360] tarafından yapılan çalışmada, katkılı polimerlerin darbe enerjisini daha az absorbe ettiği belirtilmiştir. Bunun sebebi, matris sünekliğinin katkı tarafından bozulması olarak açıklanmıştır. Her bir partikülün, gerilim alanı gibi davrandığı ve mikroçatlak başlatıcı gibi hareket ettiği belirtilmiştir. Ma ve arkadaşları [361], PP polimerinin mekaniksel özelliklerini geliştirmek için elastomer ve nano-CaCO₃ katkılarını kullandıkları çalışmada, PP/elastomer/nano-CaCO₃ üçlü kompozitin çentikli izod darbe dayanımının PP/elastomer karışımına ve PP polimerine göre geliştiğini belirtmişlerdir. Darbe dayanımındaki artışın nanokompozitin bileşenleri ile birlikte kompozitin mikroyapısına da bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, PP-g-MA uyumlaştırıcının yüksek oranda kullanılmasının nanokompozitin mekaniksel özelliklerini kötüleştirdiği de belirtilmiştir.



Şekil 9.135. EPDM ve nano-kil katkılı PP polimer ve nanokompozitlerin darbe dayanımı sonuçları

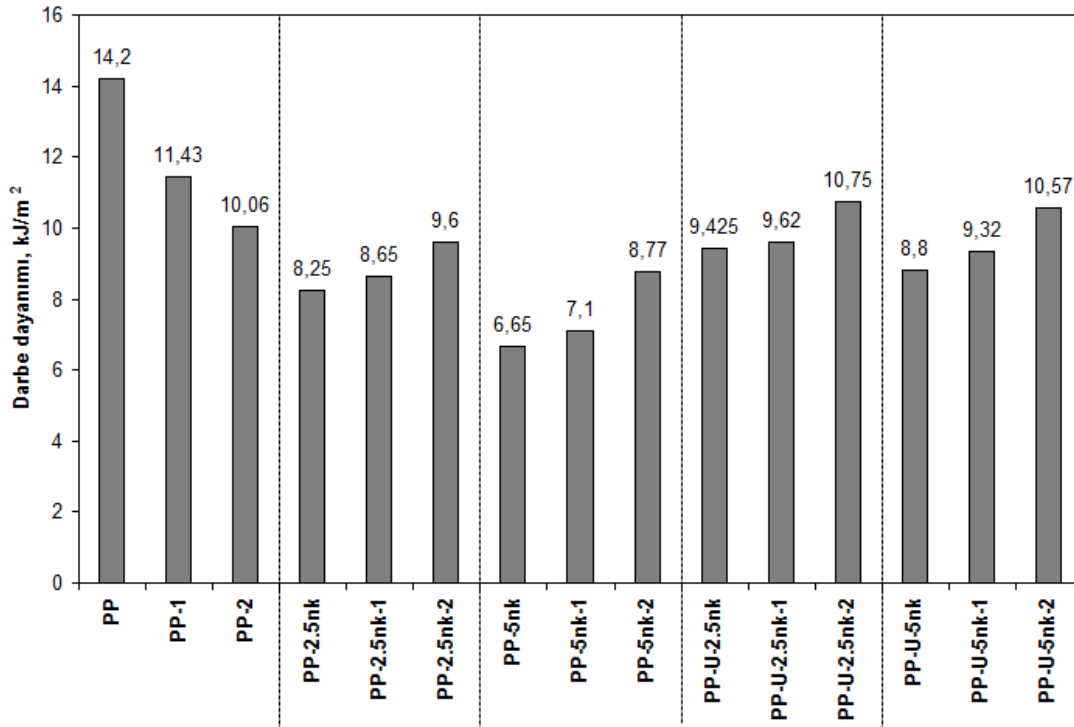
Şekil 9.136'da ise 2. grupta üretilen tüm numunelerin darbe dayanımı sonuçları verilmiştir. Yukarıdaki grafiklerde de belirtildiği gibi PP polimerine ilave edilen nano-kil darbe dayanımını azaltırken, EPDM elastomeri dayanımın artmasına sebep olmuştur. EPDM elastomerinin darbe dayanımı üzerine etkisini incelemek için PP-U-2.5K ve PP-E-U-2.5K nanokompozitlerinin darbe dayanımları karşılaştırılmıştır. PP-U-2.5K nanokompozitin darbe dayanımı 9.42kJ/m^2 iken %20 EPDM ilaveli nanokompozitin darbe dayanımı 24.0kJ/m^2 olarak elde edilmiştir. EPDM ilavesi nanokompozitin darbe dayanımını %154 oranında artırmıştır. Benzer sonuç, %15 EPDM katkılı nanokompozit numunelerinde de elde edilmiştir. Bu sonuçlar, hem uyumlaştırıcı hem de EPDM katkılı nanokompozit numunelerde darbe dayanımının artmasında EPDM elastomerinin baskın katkı olduğunu göstermektedir.



Şekil 9.136. PP ve PP-E polimer ve nanokompozitlerin darbe dayanımı sonuçları

Şekil 9.137'de, %1 ve %2 köpük ajanı kullanılarak üretilen uyumlaştırıcılı ve uyumlaştırıcısız PP esaslı nanokompozitlerin darbe dayanımı sonuçları verilmiştir. PP polimerinin farklı miktarlarda kimyasal ajanı kullanılarak köpüklendirilmesi, darbe dayanımının azalmasına sebep olmuştur. PP polimerinin 14.2kJ/m^2 olan darbe dayanımı, %1 köpük ajanı ilave edildiğinde 11.4kJ/m^2 'ye, %2 köpük ajanı ilave

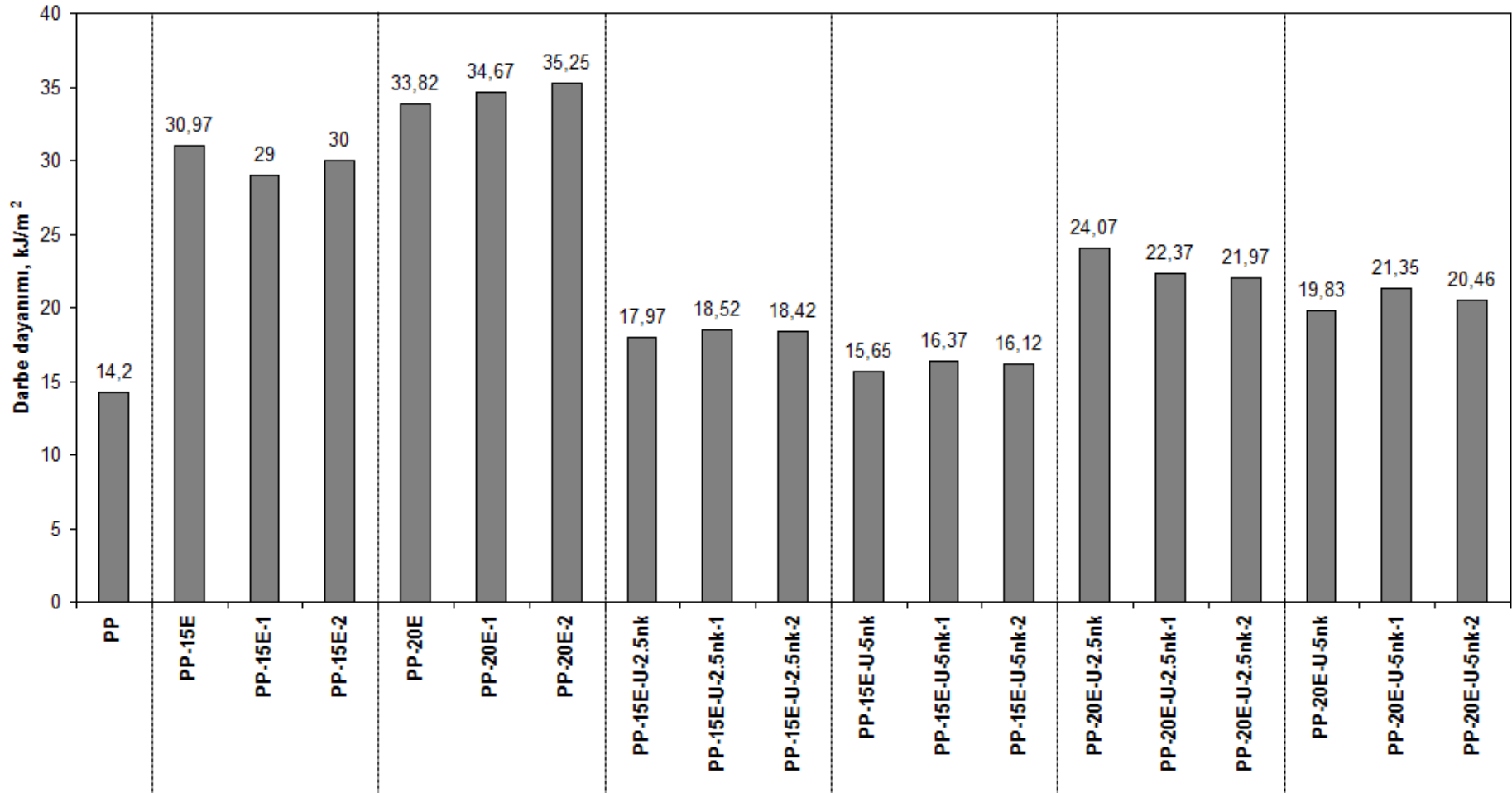
edildiğinde ise 10.0kJ/m^2 'ye kadar azalmıştır. PP polimerine ilave edilen %2.5 ve %5 oranlarındaki nano-kil, katkısız PP'ye göre darbe dayanımını azaltmasına rağmen, nanokompozitlerin köpüklendirilmesi darbe dayanımını artırmıştır. PP-2.5K nanokompoziti, %1 ve 2 köpük ajanı kullanılarak köpüklendirildiğinde darbe dayanımları 8.65 ve 9.6kJ/m^2 elde edilmiştir. Benzer etki, PP-5K nanokompozitinde de elde edilmiştir. PP-5K nanokompozitin 6.65kJ/m^2 olan darbe dayanımının köpüklendirme işleminden sonra 8.77kJ/m^2 'ye kadar arttığı belirlenmiştir. VanHouten ve Baird [77] tarafından Poly(arylene ether sulfone) (PAES) polimeri kullanılarak üretilen nanokompozit ve köpüklerin darbe dayanımlarının karşılaştırıldığı çalışmada, nanokompozit köpüklerin izod darbe dayanımının saf polimerinkine göre önemli oranda azaldığı belirtilmiştir. Miller ve Kumar [50] tarafından CO_2 fiziksel köpük ajanı kullanarak üretilen mikro ve nano polieterimid (PEI) polimer köpük numunelerde ise mikro köpük numunelerin darbe dayanımı azalırken nanoköpüklerin darbe dayanımının arttığı belirtilmiştir. %10PP-g-MA uyumlaştırıcı ilave edilen nanokompozit numunelerin köpüklendirilmesi sonucunda, artan köpük ajanı miktarına bağlı olarak darbe dayanımlarının arttığı belirlenmiştir. %2.5nano-kil katkılı PP-U nanokompozitlerde, köpüklendirme işlemi sonrasında elde edilen darbe dayanımları 9.6 ve 10.7kJ/m^2 'dir. %5 nano-kil katkılı nanokompozitlerde darbe dayanımı azalmasına rağmen köpük ajanı miktarının artması darbe dayanımlarını artırmıştır. Bu artış, %5.9 ve %20.1 oranlarında gerçekleşmiştir. Uyumlaştırıcı ve nano-kil katkılı PP polimer nanokompozit numunelerinde en düşük darbe dayanımı, %5nano-kil ilaveli numunede elde edilirken en yüksek darbe dayanımı katkısız PP polimerinde elde edilmiştir. Collias ve arkadaşları [362] tarafından yapılan çalışmada, darbe dayanımının artması, kırılma mekanizmasına bağlanmıştır. Hücresel yapının, kırılma mekanizmasını gevrekten sünek hale getirdiği belirtilmiştir.



Şekil 9.137. Köpük ajanı katkılı PP polimer ve nanokompozit köpüklerin darbe dayanımı sonuçları

Şekil 9.138'de, PP-EPDM esaslı nanokompozit ve köpüklerin darbe dayanımı sonuçları verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, PP-E polimer ve nanokompozitlerin köpüklendirilmesi farklı darbe dayanımlarının oluşmasına sebep olmuştur. PP-15E karışımına ilave edilen %1 oranındaki köpük ajanı darbe dayanımını azaltırken %2 köpük ajanı kullanıldığında darbe dayanımı artmıştır. PP-20E karışımında ise köpük ajanı miktarının artması ile darbe dayanımı artmıştır. PP-20E polimer karışımının PP-15E polimerine göre daha yüksek darbe dayanımı elde edilmesinin sebebi, hem EPDM miktarının artması hem de köpük yapısında oluşan hücrelerin sayısının artması olabileceği düşünülmektedir. PP-15E polimerine eklenen uyumlaştırıcı ve nano-kil darbe dayanımlarını azaltırken, köpüklendirme işlemi sonrası darbe dayanımlarının arttığı belirlenmiştir. PP-15E-U-2.5K nanokompozitin 17.9kJ/m² olan darbe dayanımı, %1 köpük ajanı ilave edildiğinde 18.5kJ/m², %2 köpük ajanı ilave edildiğinde ise 18.4kJ/m² olarak elde edilmiştir. Benzer sonuçlar, PP-20E-U-2.5K nanokompozit numunesinde de elde edilmiştir. Artan köpük ajanı miktarına bağlı olarak darbe dayanımının arttığı gözlenmiştir. %2.5 nano-kil katkılı PP-20E-U nanokompozit numunesinde artan köpük ajanı miktarına bağlı olarak darbe dayanımı azalmıştır. 24.0kJ/m² olan darbe dayanımı 21.9kJ/m²'ye kadar azalmıştır. PP-20E-U-

5K nanokompozit numunesinin köpüklendirilmesi, PP-20E-U-2.5K nanokompozit köpük numunelerine göre darbe dayanımının daha fazla oranda azalmasına sebep olmuştur. Ancak, artan köpük ajanı miktarına bağlı olarak darbe dayanımlarının arttığı belirlenmiştir.



Şekil 9.138. PP-EPDM esaslı polimer nanokompozit ve köpüklerin darbe dayanımı sonuçları

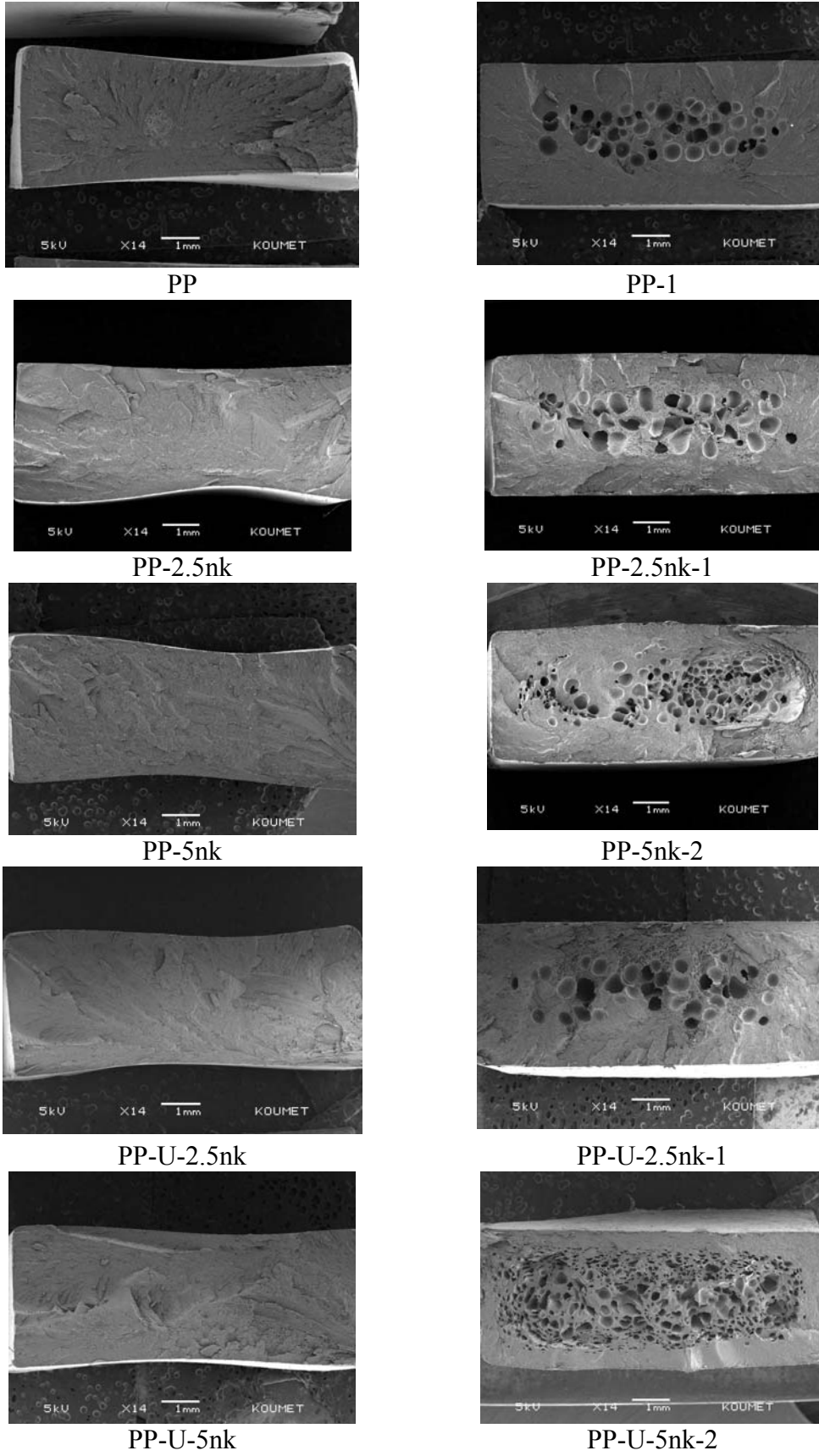
9.11.7. Polimer nanokompozit kırık yüzey analizleri

Şekil 9.139'da, çekme deneyi sonrası elde edilen, PP polimeri, %2.5 ve %5 nano-kil ve %10PP-g-MA uyumlaştırıcı katkılı polimer nanokompozit ve köpük numunelere ait kırık yüzey SEM resimleri verilmiştir. Köpüklendirilmemiş numunelerde, bazı bölgelerde plastik deformasyon gözlenmesine karşılık baskın kırılma modunun gevrek kırılma olduğu görülmektedir. Köpüklendirilen numunelerde oluşan hücre yapısının ise gevrek kırılma mekanizmasının şekillenmesinde etkili olduğu düşünülmektedir.

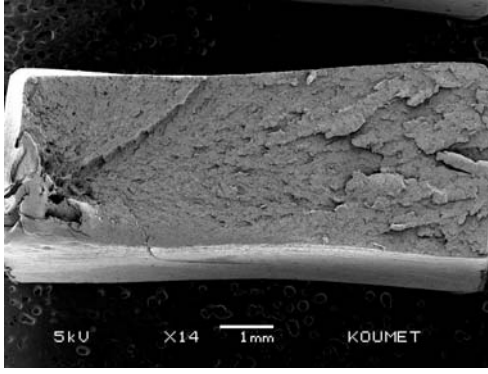
Şekil 9.139'da köpüklendirilen numunelerdeki kabuk tabakası kalınlığı ve hücre morfolojisindeki değişim de görülmektedir. PP polimerine ilave edilen nano-kil katkı, kabuk tabakası kalınlığının azalmasına ve hücre yoğunluğunun artmasına sebep olmuştur.

Şekil 9.140'da ise PP-E polimer, nano-kil ve uyumlaştırıcı katkılı nanokompozit ve köpük numunelere ait kırık yüzey SEM resimleri verilmiştir. Oluşan hücre morfolojisinin köpük numunenin kırılma modunu etkilediği düşünülmektedir. Özellikle EPDM katkılı numunelerde, hücre çapının küçük ve hücre sayısının fazla olması kırılma esnasında, çekme kuvvetinin uygulandığı durumda gelen kuvvete karşı direnç oluşturarak kopma uzamasının artmasına ve kırılma modunun sünek hale gelmesine sebep olduğu düşünülmektedir.

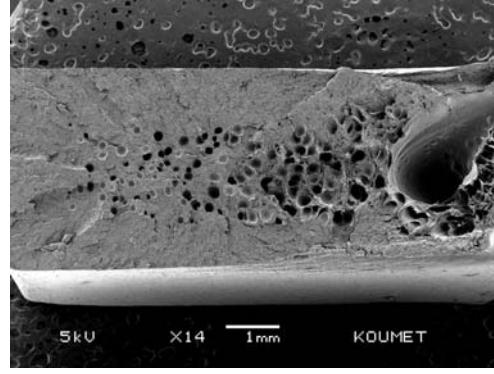
PP polimeri ile karşılaştırıldığında, ilave edilen EPDM elastomeri, hücre çapının azalmasına ve hücre yoğunluğunun artmasına sebep olmuştur. Ancak, %10PP-g-MA uyumlaştırıcı ilave edilmesi ise hücre morfolojisini kötüleştirdiği görülmektedir. Uyumlaştırıcı katkılı nanokompozit numunelerde, azalan hücre sayısı ve artan hücre çapı, şekilde de açıkça görülmektedir.



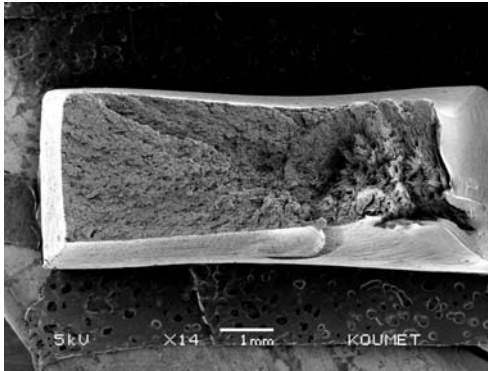
Şekil 9.139. PP esaslı nanokompozit ve köpük numunelere ait kırık yüzey SEM resimleri



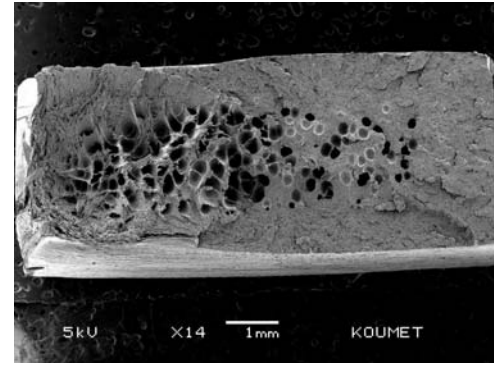
PP-15E



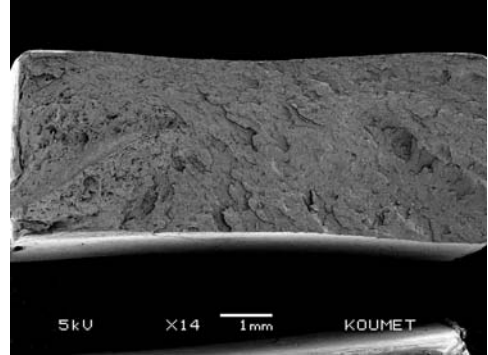
PP-15E-1



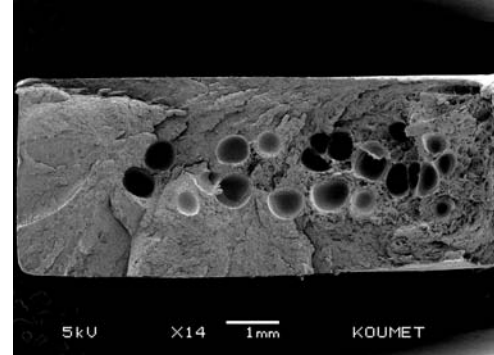
PP-20E



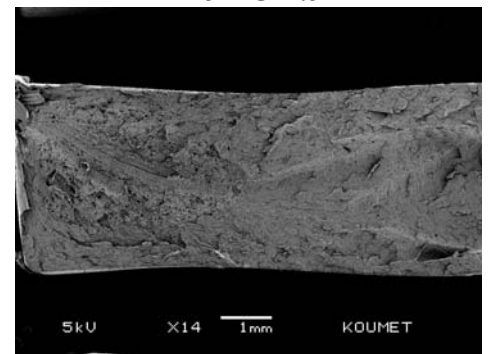
PP-20E-2



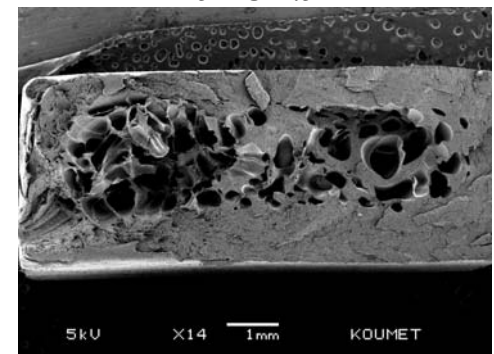
PP-15E-U-2.5nk



PP-15E-U-2.5nk-2



PP-20E-U-5nk



PP-20E-U-5nk-2

Şekil 9.140. PP-E esaslı nanokompozit ve köpük numunelere ait kırık yüzey SEM resimleri

BÖLÜM 10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

10.1. Sonuçlar

Tez çalışmasında, 2 farklı malzeme grubu kullanılarak köpüklendirilmemiş ve köpüklendirilmiş polimer numuneler üretilmiştir. 1. grupta, PP polimeri, %20talk katkılı PP ve %20talk/EPDM katkılı PP kompozit numuneleri kullanılarak farklı enjeksiyon parametrelerinde üretilmişlerdir. Enjeksiyon basıncı (60, 80 ve 100 bar), enjeksiyon hızı (60, 80 ve 100 mm/s), ütüleme basıncı (20, 60 ve 100 bar), ergiyik sıcaklığı (160, 170 ve 180°C), %1 ve %2 köpük ajanı gibi enjeksiyon parametreleri ile üretilen polimer köpük numunelere, hücre çapı, hücre sayısı, hücreler arası mesafe, kabuk tabakası kalınlığı ve hücre yoğunluğunu kapsayan hücre morfolojisi karakterizasyonu, sertlik dağılımı, çekme ve darbe dayanımı gibi mekanik özelliklerin ve ayrıca DSC ve TGA analizleri ile termal özelliklerin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. 2. grupta ise onyum iyonu ile modifiye edilmiş nano-kil ve PP-g-MA uyumlaştırıcı katkılı, PP ve PP+EPDM polimer numuneleri enjeksiyon kalıplama yöntemi ile köpüksüz ve köpüklendirilerek üretilmiştir.

Çalışmalar sonrasında 1. grup numunelerde elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde sıralanmıştır:

- Kül testleri sonucunda, PP polimerinde %0.2 gibi düşük oranda katkıların olduğu belirlenmiştir. %20talk katkılı PP polimerinde ise ortalama %18.56 oranında talk minerali elde edilirken, %20talk/EPDM katkılı PP polimerinde ortalama %19.0 oranında elde edilmiştir.
- DSC analizleri sonucunda, katkısız PP polimeri için ergime sıcaklığı 167.8°C elde edilirken %1 ve %2 köpük ajanı katkılı numunelerde 164.6°C elde edilmiştir. PP-T ve köpük numunelerin ergime sıcaklıkları ise 165-166°C

arasında elde edilmiştir. PP-T-EPDM polimer kompozit ve köpükleri iki farklı ergiyik piki göstermiştir. EPDM elastomerinin ergime sıcaklığı 52.7°C olarak belirlenmiştir. PP polimerinin ergime sıcaklığı ise 165°C civarında elde edilmiştir.

- Katkısız polipropilen polimerinin kristalliği %38.4 iken köpük ajanının ilave edilmesi ile kristallik %37.3 ve %36.6'ya düşmüştür. Talk katkılı PP polimerinin kristallenme oranı %52.7 oranında elde edilmiştir. Talk katkılı PP polimer kompozitin köpüklendirilmesi ile %52.1 ve %51.8 oranlarında kristallenme elde edilirken, PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde kristallenme oranları %38.6 ve %36.2 olarak elde edilmiştir. Polimere ilave edilen talk katkısının kristalliği artırıcı etki yaptığı tespit edilmiştir.
- Katkısız PP polimer numunesinin kristallenme sıcaklığı 110°C iken, köpük ajanı ilave edilmesi ile kristalizasyon sıcaklıkları 112 ve 112.5°C elde edilmiştir. %20 talk minerali ilaveli PP-T polimerinin kristallenme sıcaklığı ise 124-126°C arasında, PP-T-EPDM polimer kompozit numunesinin kristallenme sıcaklığı ise 128°C civarında elde edilmiştir.
- TGA analizleri sonucunda, PP polimerinde %99.7 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir. %1 köpük ajanı ilaveli PP köpüğün kütle kaybı %98.9, %2 köpük ajanı kullanıldığında ise %98.8 olarak elde edilmiştir. PP-T polimer kompozit numunesinde ise %80 oranında olan kütle kaybı köpüklendirme işlemi sonrasında sırasıyla % 78.4 ve %77.8 olarak elde edilmiştir. PP-T-EPDM polimer kompozit ve köpüklerinin bozunması sonucu %79.6, %79.2 ve %78.8 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir.
- PP ve PP köpüklerin kütle kayıpları 213°C civarında başlamıştır. PP polimerini köpük haline getirmek için ilave edilen %1 ve 2 oranındaki köpük ajanı, bozunmanın başlangıç sıcaklığını etkilememiştir. PP-T kompozit ve köpükleri ise 375-378°C sıcaklık aralığında bozunmaya başlamıştır.

- Viskozite deneyleri sonucunda, PP polimerinin 190 °C sıcaklık altında viskozitesi 813.86 Pa.s, 210 °C sıcaklıkta 556.48 Pa.s olarak elde edilirken 230 °C sıcaklıkta 326.99 Pa.s elde edilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak PP-T polimerinin viskozite değerleri 1540 ile 3560 Pa.s arasında elde edilmiştir. PP-T-EPDM polimerinin viskozite değerleri ise 1009 ile 518 Pa.s arasında değişmektedir.
- Köpük ajanı ilave edilmesi ile birlikte polimerlerin viskozite değerlerinin önemli oranda azaldığı belirlenmiştir. PP polimer köpük numunesinde sıcaklığa bağlı olarak 250-605 Pa.s arasında viskozite değerleri elde edilirken, PP-T polimer köpük numunesinde 1285-2720 Pa.s arasında, PP-T-EPDM polimer köpük numunesinde ise 400-705Pa.s arasında elde edilmiştir.
- Genel olarak, PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimerlerinin köpüklendirilmesi ile kapalı hücre morfolojisine sahip köpük numuneler elde edilmiştir. Enjeksiyon parametrelerine bağlı olarak hücre morfolojisinin değiştiği gözlenmiştir.
- Köpük ajanı miktarının hücre morfolojisine etkisi: Köpük ajanı miktarının ağırlıkça %1'den %2'ye artırılması ile polimer köpüklerin hücre çapları, kabuk tabakası kalınlıkları ve köpük yoğunlukları azalırken, hücre sayıları ve hücre yoğunlukları artmıştır. Kabuk tabakası kalınlıkları PP köpük numunesinde %49.1, PP-T numunesinde %46.9 ve PP-T-EPDM numunesinde %39.7 oranında azalmıştır. Genel olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM polimer köpük numunelerinde 10^3 hücre/cm³ civarında hücre yoğunluğu elde edilmiştir. Köpük ajanı miktarının artması ile hücre yoğunlukları sırasıyla %58.3, %57.0 ve %29.0 oranlarında artmıştır.
- Köpük ajanı miktarının mekanik özelliklere etkisi: Köpük ajanı miktarının artırılması ile polimer köpüklerin çekme dayanımı, elastiklik modülü, % kopma uzaması ve darbe dayanımları azalmıştır. Çekme dayanımındaki azalma, PP polimeri için %23.1, PP-T ve PP-T-EPDM kompozitleri için sırasıyla %11.6 ve %13.6 oranlarında gerçekleşmiştir. Darbe dayanımı ise PP polimer köpük numunesinde %20.2 oranında, PP-T numunesinde %15.8 ve PP-T-EPDM numunesinde %16.4 oranında azalmıştır.

- Polimer türünün etkisi: PP polimerine eklenen talk minerali hücre çapı ve hücre sayısında olduğu gibi hücreler arası mesafenin şekillenmesinde de önemli rol oynamıştır. PP polimerine ilave edilen talk minerali, çekme dayanımı ve elastiklik modülünü artırırken, kopma uzaması ve darbe dayanımını azaltmıştır. EPDM elastomeri ise çekme dayanımı ve elastiklik modülünü azaltırken, kopma uzaması ve darbe dayanımını önemli oranda artırmıştır.
- Enjeksiyon basıncının hücre morfolojisine etkisi: Enjeksiyon basıncının artması ile hücre çapı, kabuk tabakası kalınlığı ve köpük yoğunluğu azalırken, hücre sayısı ve hücre yoğunluğu artmıştır. Enjeksiyon basıncına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlıkları 735-2613µm arasında bulunmuştur. En yüksek kabuk tabakası kalınlığı 2613µm değeri ile 60bar enjeksiyon basıncı kullanılarak üretilen PP köpük numunesinde elde edilirken en düşük kabuk tabakası kalınlığı 735µm değeri ile 100bar enjeksiyon basıncı kullanılarak üretilen PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir. PP köpük numuneler, köpüksüz durumları ile karşılaştırıldığında yoğunlukları %11.2 oranında azalmıştır. PP-T köpük numunelerinde azalma oranı %18.3, PP-T-EPDM köpük numunelerinde ise %11.6 oranında elde edilmiştir.
- Enjeksiyon basıncının mekanik özelliklere etkisi: Enjeksiyon basıncına bağlı olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinin çekme dayanımı, elastiklik modülü, % kopma uzaması ve darbe dayanımları azalmıştır. Enjeksiyon basıncının artmasıyla, darbe dayanımları sırasıyla, %13.3, %11.2 ve %14.0 oranında elde edilmiştir. En yüksek darbe dayanımı enjeksiyon basıncının en düşük olduğu 60 bar'da, %1 köpük ajanı ile PP-T-EPDM köpük numunesinde elde edilmiştir. Enjeksiyon kalıplama parametrelerinin polimer köpüklerin sertlik değerlerini etkilemediği belirlenmiştir. PP köpük numunelerinde sertlik değerleri 66-69 Shore D, talk katkılı PP köpük numunelerinde 70-75 Shore D ve talk/EPDM katkılı PP köpüklerde ise 60-63 Shore D arasında değişmiştir. Genel olarak, enjeksiyon parametrelerine göre sertlik değerlerinin 2-5 Shore D arasında değiştiği belirlenmiştir.

- Enjeksiyon hızının hücre morfolojisine etkisi: Enjeksiyon hızı hücre çapını, hücreler arası mesafeyi, kabuk tabakası kalınlığını, köpük yoğunluğunu azaltırken, hücre sayısı ve hücre yoğunluğu artırmıştır. Enjeksiyon hızının artırılması ile PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinde birim hacimde oluşan hücre yoğunluğu değerleri %17.7, %19.8 ve %23.2 oranlarında artmıştır. PP polimerinin 0.91g/cm^3 olan yoğunluğu, farklı enjeksiyon hızları kullanılarak köpüklendirildikten sonra ortalama %11.5 azalarak $0.79\text{-}0.82\text{g/cm}^3$ arasında elde edilmiştir. PP-T köpük numunesinin yoğunluğu %18.9 oranında azalırken, PP-T-EPDM köpük numunesinin yoğunluğu %13.1 oranında azalmıştır.
- Enjeksiyon hızının mekanik özelliklere etkisi: Enjeksiyon hızına bağlı olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinin çekme dayanımı, elastiklik modülü, % kopma uzaması ve darbe dayanımı değerleri azalmıştır. Darbe dayanımındaki azalma, PP polimer köpük numunesinde %8.5 oranında gerçekleşmiştir. PP-T köpük numunesinde ise darbe dayanımındaki azalma %8.4 iken talk/EPDM katkılı PP köpük numunesinde %9.3 oranında elde edilmiştir.
- Ergiyik sıcaklığının hücre morfolojisine etkisi: Ergiyik sıcaklığının artması ile hücre çapı ve hücreler arası mesafe artarken, hücre sayısı, kabuk tabakası kalınlığı, hücre yoğunluğu ve köpük yoğunluğu azalmıştır. Ergiyik sıcaklığındaki değişime bağlı olarak kabuk tabakası kalınlıkları $870\text{-}2815\mu\text{m}$ arasında değişmektedir. 100bar enjeksiyon basıncında, ergiyik sıcaklığının artması ile PP numunesinde 0.820 g/cm^3 olan köpük yoğunluğu 0.750 g/cm^3 elde edilmiştir. PP-T köpük numunesinde ise 0.896g/cm^3 olan yoğunluk 0.811 g/cm^3 'e kadar azalmıştır. PP-T-EPDM köpüğünde ise bu azalma %6.98 oranında gerçekleşmiş ve 0.807 g/cm^3 köpük yoğunluğu elde edilmiştir.
- Ergiyik sıcaklığının mekanik özelliklere etkisi: Ergiyik sıcaklığının artması ile köpük numunelerin çekme dayanımı, elastiklik modülü, %kopma uzama ve darbe dayanımı değerleri azalmıştır. Artan ergiyik sıcaklığı ile polimer köpüklerin elastiklik modülleri %6.4, %6.1 ve %8.0 oranlarında azalmıştır. En yüksek elastiklik modülü 2900MPa değeri ile düşük enjeksiyon basıncı ve ergiyik sıcaklığı kullanılarak üretilen %1 köpük ajanı katkılı PP-T köpük numunesinde

elde edilmiştir. Darbe dayanımlarındaki azalma ise PP polimer köpük numunesinde %4.5, PP-T köpük numunesinde %4.4 iken talk/EPDM katkılı PP köpük numunesinde %3.2 oranında elde edilmiştir.

- Ütuleme basıncının hücre morfolojisine etkisi: Ütuleme basıncının artması hücre çapı, kabuk tabakası kalınlığı ve köpük yoğunluğu artarken, hücre sayısı ve hücre yoğunluğu azalmıştır. Ütuleme basıncının 20bar'dan 100bar'a çıkarılmasıyla hücre çapları sırasıyla %16.6, %12.0 ve %12.5 oranında artmıştır. En yüksek kabuk tabakası kalınlığı 2669 μ m değeri ile 100bar ütuleme basıncı kullanılarak üretilen PP köpük numunesinde elde edilirken en düşük kabuk tabakası kalınlığı 735 μ m değeri ile 20bar ütuleme basıncı kullanılarak üretilen PP-T köpük numunesinde elde edilmiştir. Ütuleme basıncının 20bar'dan 100bar'a çıkmasıyla köpük yoğunlukları ise sırasıyla ortalama %1.5, %4.3 ve %2.0 oranında azalmıştır.
- Ütuleme basıncının mekanik özelliklere etkisi: Ütuleme basıncına bağlı olarak PP, PP-T ve PP-T-EPDM köpük numunelerinin çekme dayanımı, elastiklik modülü, % kopma uzaması ve darbe dayanımını artırmıştır. Ütuleme basıncındaki değişime bağlı olarak elastiklik modülü, PP polimer köpük numunesinde %9.68, PP-T köpük numunesinde %7.62 ve PP-T-EPDM numunesinde ise %2.11 oranında artmıştır. Ütuleme basıncına bağlı olarak, darbe dayanımları ise sırasıyla, %12.0, %6.5 ve %9.2 oranında artmıştır.
- Farklı enjeksiyon parametreleri kullanılarak üretilen polimer köpük numunelerinde, yoğunluk azalımının ve mekaniksel özelliklerin en yüksek olduğu nokta optimum şartlar olarak kabul edilmiş ve optimum şartlar aşağıda verilmiştir.

100bar enjeksiyon basıncı;

100mm/s enjeksiyon hızı;

100bar ütuleme basıncı;

160°C ergiyik sıcaklığı;

- Optimum proses şartları kullanılarak üretilen PP ve PP+EPDM esaslı polimer nanokompozit ve köpük numunelerinin sonuçları ise aşağıda verilmiştir.
- XRD analizi: PP polimerine ilave edilen %2.5 oranındaki nano-kil, tabakalar arası mesafeyi artırırken pik açısını azaltmıştır. PP-nk nanokompozitlerine ilave edilen %10 oranındaki PP-g-MA uyumlaştırıcı da benzer etkiyi göstermiş, pik açısının daha da azalmasına ve tabakalar arası mesafenin artmasına sebep olmuştur.
- Shore sertlik sonuçları: Nano-kil miktarının artması ise Shore D sertlik değerini etkilememiştir. PP-nk nanokompozitlere eklenen %10PP-g-MA uyumlaştırıcı ise sertlik değerlerinin azalmasına sebep olmuştur. PP polimerine ilave edilen %15 ve %20 oranındaki EPDM elastomeri de sertlik değerlerinin azalmasına sebep olmuştur.
- Hücre morfolojisi: PP polimerine ilave edilen nano-kil, hücre çapını azaltırken hücre sayısı ve hücre yoğunluğunu artırmıştır. PP-nk nanokompozitlere ilave edilen uyumlaştırıcı da hücre çapını artırmıştır. PP polimerine ilave edilen EPDM elastomeri ise hücre sayısını önemli oranda artırırken kabuk tabakası kalınlığının azalmasına sebep olmuştur. Artan EPDM miktarı da hücre yoğunluğunun gelişmesine katkı sağlamıştır. PP-EPDM numunelerinde, uyumlaştırıcı ve farklı oranlardaki nano-kil hücre çapını artırmıştır.
- Hem PP polimeri hem de PP nanokompozit köpük numunelerde artan köpük ajanı ve nano-kil miktarına bağlı olarak kabuk tabakası kalınlığının azaldığı belirlenmiştir. PP-nk nanokompozitlere ilave edilen uyumlaştırıcı ise kabuk tabakası kalınlığının artmasına sebep olmuştur. PP polimerinin 0.91gr/cm^3 olan yoğunluğu, köpüklendirme işleminden sonra 0.84 ve 0.82gr/cm^3 olarak elde edilmiştir. PP polimerine ilave edilen nano-kil ise polimerin yoğunluğunu önemli oranda değiştirmemiştir. Artan nano-kil miktarı ile polimer ve köpük numunelerin yoğunluğu artarken, köpük ajanının miktarının artması ile azalmıştır. PP polimerine ilave edilen EPDM ve artan EPDM miktarı yoğunluk değerlerini azalmıştır.

- Mekanik özellikler: PP polimerinin 28.51MPa olan çekme dayanımı, %2.5 nano-kil eklenmesi ile %9.2 oranında artmış ve 31.14MPa elde edilmiştir. Nano-kil miktarının artırılması ile çekme dayanımı daha da artmış ve 32.51MPa'a ulaşmıştır. PP polimerinin elastiklik modülü artarken, % kopma uzaması ve darbe dayanımı azalmıştır. PP polimerinin 14.2kJ/m² olan darbe dayanımı, %2.5 nano-kil katkılı PP polimerinde 8.25kJ/m², %5 nano-ki katkılı PP polimerinde ise 6.65kJ/m² olarak elde edilmiştir.
- PP nanokompozitlere ilave edilen PP-g-MA uyumlaştırıcı çekme dayanımı ve darbe dayanımını artırırken elastiklik modülünü azaltmıştır. PP-U-2.5K ve PP-U-5K nanokompozitlerinde sırasıyla darbe dayanımları 9.4kJ/m² ve 8.8kJ/m² elde edilmiştir.
- PP polimerine ilave edilen %15 ve %20 oranındaki EPDM elastomeri çekme dayanımını ve elastiklik modülünü azaltırken % kopma uzaması ve darbe dayanımını artırmıştır. Artan EPDM oranına bağlı olarak % kopma uzaması miktarının arttığı belirlenmiştir. PP polimerinin 14.2kJ/m² olan darbe dayanımı PP-15E için 30.9kJ/m², PP-20E için ise 33.8kJ/m² olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte, artan EPDM miktarına bağlı olarak darbe dayanımının geliştiği belirlenmiştir.
- PP polimerine ilave edilen nano-kil çekme dayanımını artırmasına rağmen nanokompozitlerin köpüklenmesi çekme dayanımlarının azalmasına sebep olmuştur. Uyumlaştırıcı katkılı PP-2.5nk ve PP-5nk nanokompozit numunelerin köpüklenmesi sonucunda da çekme dayanımları azalmıştır. Nanokompozitlere ilave edilen %10PP-g-MA uyumlaştırıcı ise kopma uzamasının artmasına sebep olmuştur. Tüm numunelerde köpükendirme işlemi sonrasında elastiklik modülünün azaldığı gözlenmiştir. Hem %15 hem de %20 EPDM katkılı polimer ve nanokompozitlerin köpüklenmesi sonrasında elastiklik modüllerin azaldığı belirlenmiştir. Artan nano-kil miktarı ise EPDM katkılı numunelerin elastiklik modülünü artırmıştır. Uyumlaştırıcının ilave edilmesi ile birlikte artan kopma uzaması değerlerinin köpükendirme işlemi sonrasında azaldığı belirlenmiştir. PP-EPDM polimerlerine ilave edilen farklı

oranlardaki köpük ajanı, kopma uzaması değerlerinin artmasına sebep olmuştur. PP-E polimer ve nanokompozitlerin köpüklendirilmesi ise farklı oranlarda darbe dayanımlarının oluşmasına sebep olmuştur.

Tez çalışması kapsamında kullanılan farklı polimer ve nanokompozit köpük numunelerin hücre morfolojisi ve mekanik özelliklerinin incelenmesi sonucunda, farklı enjeksiyon parametrelerine bağlı olarak elde edilen %9-27 oranındaki yoğunluk azalımı, nanokompozitlerde %10 civarında elde edilmiştir. 1. grup numunelerde gözlenen ortalama %15-20 oranındaki mekanik özelliklerdeki kayıp, nano-kil katkılı numunelerde ise ortalama %10 civarında elde edilmiştir.

PP polimerine ilave edilen %20 oranındaki talk minerali yerine daha düşük oranda kullanılan nano-kil katkı ile daha iyi mekanik özelliklerin elde edilebileceği görülmektedir.

10.2. Öneriler

- Köpük ajanı miktarı artırılarak hücre morfolojisindeki ve mekanik özelliklerdeki değişimler incelenebilir.
- Sıcaklık kontrolünün yapılabildiği bir kalıp tasarlanarak, kalıp sıcaklığının hücre morfolojisine ve mekanik özelliklere etkisi incelenebilir.
- Ekzotermik kimyasal köpük ajanı kullanılarak enjeksiyon kalıplama yöntemi ile aynı parametrelerde köpük üretimleri gerçekleştirilip elde edilen sonuçlar, bu tez çalışmasındaki sonuçlar ile karşılaştırılabilir.
- Farklı tip köpük ajanı çeşitleri kullanılarak mekanik, termal, hücresel değişimler araştırılabilir.
- Numune kesit alanı artırılarak, kabuk tabakası kalınlığındaki değişim ve kabuk tabakası kalınlığının mekanik özelliklere etkisi incelenebilir.
- Nano-kil miktarı artırılarak hücre morfolojisi ve mekanik özelliklerdeki değişim incelenebilir.
- Farklı nano-kil çeşidi kullanılarak hücre morfolojisi ve mekanik özelliklerdeki değişimler araştırılabilir.

EKLER

EK A.1. Polimer köpük üretiminde kullanılan proses şartları ve numaralandırılması

	Enjeksiyon Basıncı, bar	Enjeksiyon Hızı, mm/s	Ütipleme Basıncı, bar	Sıcaklık, °C	Soğuma Zamanı, s
1	100	100	100	160	10
2	80	100	100	160	10
3	60	100	100	160	10
4	60	80	100	160	10
5	80	80	100	160	10
6	100	80	100	160	10
7	100	60	100	160	10
8	80	60	100	160	10
9	60	60	100	160	10
10	60	60	60	160	10
11	80	60	60	160	10
12	100	60	60	160	10
13	100	60	20	160	10
14	80	60	20	160	10
15	60	60	20	160	10
16	60	80	60	160	10
17	80	80	60	160	10
18	100	80	60	160	10
22	60	100	60	160	10
23	80	100	60	160	10
24	100	100	60	160	10
25	100	100	20	160	10
26	80	100	20	160	10
27	60	100	20	160	10
28	60	80	20	160	10
29	80	80	20	160	10
30	100	80	20	160	10
37	60	100	100	170	10
38	80	100	100	170	10
39	100	100	100	170	10
40	100	80	100	170	10
41	80	80	100	170	10
42	60	80	100	170	10
43	100	60	100	170	10
44	80	60	100	170	10
45	60	60	100	170	10
46	100	80	100	180	10
47	80	80	100	180	10
48	60	80	100	180	10
49	100	100	100	180	10
50	80	100	100	180	10
51	60	100	100	180	10
52	100	60	100	180	10
53	80	60	100	180	10
54	60	60	100	180	10
58	100	100	20	180	10
59	80	100	20	180	10
60	60	100	20	180	10

EK A.2. Enjeksiyon parametrelerine bağı olarak hücre çaplarındaki değişim

Şartlar	PP		PP-T		PP-T-EPDM	
	1%	2%	1%	2%	1%	2%
1	363	256	203	113	175	122
2	419	286	226	143	193	144
3	464	314	263	174	217	167
4	512	368	288	194	226	175
5	451	328	267	173	198	153
6	396	291	239	126	184	128
7	493	344	257	143	192	138
8	513	386	286	196	212	162
9	552	436	314	240	233	185
10	514	411	293	228	221	176
11	460	358	272	191	200	151
12	425	316	240	132	182	125
13	383	267	218	122	174	118
14	402	309	246	171	188	142
15	468	363	280	196	213	153
16	488	352	279	184	209	154
17	400	296	258	160	186	137
18	362	238	227	117	168	111
22	438	302	235	155	199	149
23	373	266	213	134	172	133
24	327	222	191	98	159	105
25	291	204	180	83	153	101
26	339	246	199	122	166	126
27	413	270	229	144	192	138
28	438	324	258	176	201	148
29	363	274	239	153	176	133
30	335	212	208	111	162	107
31	371	289	193	119	154	125
32	402	318	228	130	174	136
33	428	352	287	165	200	147
34	396	327	243	167	184	146
35	432	362	266	197	194	160
36	461	376	308	232	213	172
37	512	368	286	186	227	173
38	478	334	243	157	210	154
39	442	306	214	129	194	132
40	474	328	250	149	202	141
41	504	368	278	184	216	158
42	546	394	305	208	234	180
43	502	386	274	158	217	158
44	536	402	304	200	235	174
45	570	444	330	245	247	192
46	494	354	268	164	209	148
47	522	414	289	190	225	166
48	580	436	323	215	243	188
49	453	328	263	156	200	142
50	492	362	279	170	218	161
51	541	406	314	200	236	182
52	512	426	284	183	235	165
53	566	446	319	214	243	185
54	602	488	356	255	257	202
58	402	284	254	146	168	106
59	442	316	266	165	182	124
60	512	358	303	186	208	137

EK A.3. Enjeksiyon parametrelerine bağı olarak hücre sayılarındaki değişim

Şartlar	PP		PP-T		PP-T-EPDM	
	1%	2%	1%	2%	1%	2%
1	196	316	494	824	579	658
2	188	294	460	786	525	620
3	168	286	433	734	483	589
4	158	222	384	678	400	535
5	162	246	416	693	457	569
6	174	278	472	748	520	628
7	170	247	440	728	498	606
8	154	224	390	668	443	544
9	138	202	371	623	393	510
10	148	256	380	662	413	526
11	164	278	410	744	460	570
12	175	284	480	782	514	625
13	198	336	508	870	526	653
14	176	318	434	776	488	584
15	162	288	400	700	445	540
16	164	282	416	693	423	549
17	176	308	445	756	478	577
18	188	322	507	840	540	635
22	176	305	458	796	494	606
23	192	319	485	874	536	640
24	202	344	560	977	588	675
25	212	356	593	1020	599	685
26	198	337	534	920	549	649
27	188	318	471	833	505	620
28	172	304	438	720	456	572
29	188	327	484	808	511	593
30	202	344	540	894	563	663
31	198	334	458	778	518	619
32	186	314	393	615	496	597
33	176	294	353	598	474	566
34	187	318	378	670	484	546
35	166	306	316	590	469	530
36	145	276	290	564	443	498
37	159	256	399	692	431	550
38	182	262	445	722	459	596
39	192	274	473	780	500	627
40	163	238	426	713	406	611
41	154	232	388	660	384	547
42	147	216	342	620	360	497
43	156	232	371	685	375	545
44	138	205	318	633	361	492
45	124	196	308	599	328	478
46	154	222	386	670	384	601
47	150	206	311	558	368	525
48	140	190	274	530	325	480
49	178	230	406	688	449	616
50	168	214	328	645	434	577
51	148	198	303	612	423	540
52	144	215	335	648	354	518
53	136	194	278	536	340	460
54	109	174	258	480	306	445
58	206	268	438	727	511	620
59	182	254	387	674	498	595
60	164	238	320	631	489	567

EK A.4. Enjeksiyon parametrelerine bağı olarak hücreler arası mesafenin değişimi

Şartlar	PP		PP-T		PP-T-EPDM	
	1%	2%	1%	2%	1%	2%
1	212	118	86	36	72	29
2	218	142	110	59	80	39
3	232	166	132	74	90	50
4	238	182	141	87	99	63
5	226	156	117	69	88	49
6	218	134	95	46	79	40
7	234	152	110	67	82	45
8	242	174	133	79	96	54
9	279	196	160	98	111	69
10	272	188	153	94	102	61
11	239	158	124	73	89	46
12	220	136	106	63	78	35
13	204	124	93	49	71	30
14	234	142	116	64	84	40
15	262	178	145	83	94	56
16	228	164	125	76	94	55
17	212	144	100	59	84	40
18	206	118	89	42	76	29
22	218	152	113	71	86	46
23	206	126	94	57	77	32
24	188	104	81	29	69	21
25	169	92	69	27	59	12
26	188	114	80	45	68	24
27	203	136	96	62	78	37
28	215	152	113	67	84	49
29	204	127	95	49	76	34
30	188	102	73	36	65	22
31	228	108	89	40	71	54
32	236	166	102	57	74	59
33	248	208	113	67	86	64
34	236	156	104	60	76	60
35	248	188	116	67	81	64
36	262	226	134	88	93	72
37	268	184	134	78	97	62
38	253	169	120	64	84	51
39	232	156	104	39	75	42
40	246	168	109	51	82	48
41	266	186	122	76	91	57
42	276	206	144	93	104	67
43	256	174	118	71	87	57
44	278	206	136	86	99	67
45	296	228	163	103	113	76
46	272	202	118	62	88	57
47	284	216	134	84	96	63
48	304	248	157	105	108	75
49	263	182	115	60	82	53
50	269	196	131	72	88	58
51	283	222	152	84	101	71
52	294	206	129	82	92	71
53	303	224	145	95	104	76
54	316	278	175	119	119	83
58	215	136	87	55	75	48
59	228	158	99	62	81	50
60	246	187	106	72	90	56

EK A.5. Enjeksiyon parametrelerine bağı olarak kabuk tabakası kalınlığının değışimi

Şartlar	PP		PP-T		PP-T-EPDM	
	1%	2%	1%	2%	1%	2%
1	2412,2	1092	1770	910	1470	900
2	2604,4	1128	2000	1050	1700	1050
3	2669,8	1224	2390	1140	1920	1210
4	2710,3	1307	2450	1170	2020	1410
5	2676,6	1231	2180	1090	1840	1200
6	2518,8	1150	1970	1030	1660	1010
7	2664,4	1242	2150	1140	1770	1120
8	2743,3	1269	2250	1187	1990	1300
9	2815,3	1450	2670	1280	2230	1540
10	2715,6	1305	2280	1170	2100	1370
11	2570	1188	2040	1080	1860	1170
12	2490	1158	1870	910	1600	1010
13	2430	1125	1680	840	1520	920
14	2531,3	1155	1820	990	1660	1090
15	2613,1	1223	2040	1100	1920	1280
16	2500	1248	2090	1060	1960	1080
17	2326,2	1139	1830	950	1730	1030
18	2204,4	1067	1600	816	1480	910
22	2437	1139	1980	1020	1810	970
23	2246,4	1069	1730	880	1630	900
24	2034,6	1025	1460	780	1380	850
25	1548,6	1000	1280	735	1250	740
26	1984,2	1029	1580	830	1450	860
27	2061	1122	1910	930	1710	920
28	2311,8	1164	1920	950	1750	990
29	2248,4	1100	1670	900	1540	950
30	2096,2	1025	1390	790	1390	820
31	1812,5	1082	1468	900	1690	1180
32	1974,6	1124	1546	940	1750	1300
33	2152	1146	1640	1050	1990,3	1450
34	2016,2	1128	1816	1010	1877,5	1360
35	2044,6	1152	1947	1080	1950	1453,2
36	2231,1	1182	2078	1147	2230	1620
37	2469	1176	2010	1049	1780	1100
38	2444,2	1053	1860	1000	1580	960
39	2244,2	985	1720	870	1370	730
40	2328,7	1046	1912,1	980	1500	870
41	2512,6	1102	2100	1050	1650	1120
42	2588,4	1224	2320	1130	1880	1240
43	2442,4	1126	1990	1080	1610	960
44	2582,6	1218	2180	1146	1750	1250
45	2672,8	1350	2450	1176	2050	1370
46	2214,8	1005	1890	920	1370	770
47	2328,6	1084	2008	973	1560	1000
48	2441,3	1164	2190	1070	1800	1100
49	2047,1	970	1620	850	1300	600
50	2274,8	1012	1780	910	1500	820
51	2395,9	1052	1890	1030	1740	1000
52	2342,7	1076	1940	984	1510	870
53	2418,4	1142	2046	1068	1660	1150
54	2562,3	1196	2267	1128	1970	1260
58	1447,4	942	1263	720	1130	500
59	1812,3	974	1600	883	1310	670
60	1986,5	1006	1796	985	1480	880

EK A.6. Enjeksiyon parametrelerine bağı olarak hücre yoğunluğunun değişimi

Şartlar	PP		PP-T		PP-T-EPDM	
	1%	2%	1%	2%	1%	2%
1	1752,7064	3836,2822	7178,59	16039,431	9208,4226	17039,431
2	1624,5067	2567,8323	5481,30662	12256,913	7689,8913	13256,913
3	1360,7921	3188,8152	5806,7482	13366,658	6563,0847	14366,658
4	1236,9104	2166,0514	4822,17245	11802,098	4898,034	12802,098
5	1360	2567,8323	5481,30662	12256,913	6224,2093	13256,913
6	1452,6982	3119,9579	6644,16667	13831,112	7667,0288	14831,112
7	1389,3851	2579,4997	5963,07927	13225,656	6856,1775	14225,656
8	1188,3667	2204,089	4959,28908	11508,115	5653,5754	12508,115
9	999,96254	1861,7818	4566,5091	10288,482	4581,4078	11288,482
10	1122,3118	2666,2923	4761,99414	11332,967	5019,1108	12332,967
11	1320,3448	3058,7038	5373,72054	13583,595	6046,9912	14583,595
12	1469,7618	3202,6431	6840,79417	14786,471	7357,9216	15786,471
13	1777,6148	4142,3761	7475,15623	17385,158	7720,6066	18385,158
14	1477,0894	3766,712	5869,10857	14553,36	6672,5597	15553,36
15	1288,3907	3197,7248	5174,35838	12395,19	5655,4959	13395,19
16	1315,5202	3114,1664	5480,10879	12254,127	5378,9544	13254,127
17	1475,0933	3616,1305	6088,9701	14029,524	6726,3713	15029,524
18	1648,7531	3916,4143	7440,76747	16501,288	8284,1964	17501,288
22	1467,8802	3529,9044	6355,63716	15207,937	6871,2569	16207,937
23	1693,8567	3862,3185	6964,82157	17549,444	8060,49	18549,444
24	1859,4369	4382,9119	8691,16239	20820,346	9512,9692	21820,346
25	2006,7913	4642,7678	9493,78162	22341,307	9827,5705	23341,307
26	1784,9228	4230,5995	8083,10079	19025,139	8423,2799	20025,139
27	1629,8998	3777,4462	6650,76533	16329,155	7181,5654	17329,155
28	1418,1242	3503,5287	5944,55963	13011,215	6100,6237	14011,215
29	1640,591	3969,7921	6936,40532	15551,346	7503,1842	16551,346
30	1851,7408	4363,0956	8217,89345	18207,563	8881,313	19207,563
31	1775,632	4119,4538	6347,28181	14666,454	7469,0144	15666,454
32	1604,5519	3687,293	5025,38039	10208,642	6920,6915	11208,642
33	1460,7372	3289,8014	4242,82659	9639,8395	6297,817	10639,839
34	1618,5046	3696,8209	4697,37329	11622,748	6421,8767	12622,748
35	1347,8665	3530	3577,67632	9533,1605	6067,3862	10533,16
36	1087,0433	2969,7372	3118,45834	8811,8231	5496,6955	9811,8231
37	1240	2770	5169,67413	12286,251	5574,9648	13286,251
38	1576,1417	2880	6127,97179	13137,312	6358,3013	14137,312
39	1720,6993	2930	6764,65303	14831,577	7468,2381	15831,577
40	1370	2490,9851	5722,03197	12920,56	5388,0954	13920,56
41	1270	2366,1685	4947,59841	11447,877	4821,2734	12447,877
42	1110	2087,6072	4066,30411	10381,59	4209,378	11381,59
43	1238,8555	2372,3464	4632,6178	12101,681	4580,073	13101,681
44	1090	2010	3660,20354	10666,129	4231,5438	11666,129
45	868,06876	1818,2202	3466,58364	9769,7131	3529,911	10769,713
46	1232,4796	2300	4947,86629	11811,572	5002,7802	12811,572
47	1120	2000,6086	3562,57804	8940,2385	4548,8922	9940,2385
48	1060	1760	2922,35051	8251,2145	3642,459	9251,2145
49	1547,2582	2410,9806	5395,71877	12349,081	6400,6449	13349,081
50	1403,6046	2140,808	3887,26323	11138,715	5866,1066	12138,715
51	1148,7683	1870,4406	3429,39476	10260,682	5474,7933	11260,682
52	1108,7027	2070	3989,399	11185,635	4243,4079	12185,635
53	1040	1818,7966	3000,31247	8362,0692	3888,9603	9362,0692
54	850	1509,3572	2666,08363	7016,8525	3194,2262	8016,8525
58	1934,4308	3057,178	6067,71121	13484,101	7789,702	14484,101
59	1588,2353	2790,5297	4997,9989	11976,844	7252,0307	12976,844
60	1346,6859	2490,9851	3735,16596	10786,72	6904,8386	11786,72

EK A.7. Enjeksiyon parametrelerine bağı olarak çekme dayanımının değişimi

Şartlar	PP		PP-T		PP-T-EPDM	
	1%	2%	1%	2%	1%	2%
1	24,65	20,8	26,28	23,6	13,59	11,62
2	25,05	23	26,91	24,62	13,86	12,17
3	25,46	23,6	27,07	25,28	14,19	12,64
4	26,25	24,2	28,05	25,7675	14,33	12,78
5	25,83	23,6	27,4495	25,6	14	12,39
6	25	22,2	26,85	24,441	13,72	12,09
7	25,35	23,4	27,39	24,86	14	12,22
8	26,15	24,24	27,8	26,206	14,26	12,67
9	26,85	25	28,3125	26,9	14,62	13,13
10	26,45	22,2	27,991	25,77	14,2	12,95
11	25,75	21,4	27,44	24,86	14	12,41
12	24,94	20,6	26,7475	24,03	13,61	12,05
13	24,51	19,2	26,4125	23,65	13,49	11,75
14	25,2	19,8	26,8125	23,92	13,71	12,17
15	26,15	20,2	27,3685	24,62	13,97	12,65
16	25,92	20,8	27,325	24,84	13,73	12
17	25,45	20,2	26,61	24,17	13,56	11,78
18	24,39	19,6	25,9875	23,22	13,37	11,33
22	24,96	20,4	26,551	24,73	13,44	11,53
23	24,25	19,8	26,42	23,83	13,25	11,37
24	23,75	19,4	25,88	23,11	13,04	10,7
25	23,36	17,4	25,3225	22,38	12,5	10,26
26	23,91	18,4	25,75	22,48	12,78	10,93
27	24,8	18,8	26,6875	22,9885	12,98	11,09
28	25,67	19,6	26,7875	23,57	13,28	11,56
29	25,02	19,2	26,39	23,08	13,06	11,39
30	24	18,6	25,501	22,69	12,94	10,78
31	24,95	23,62	26,81	25,62	12,61	11,13
32	25,45	24,05	27,03	26,14	13	11,73
33	26,35	24,38	27,91	26,61	13,283	12
34	25,85	24,6	27,625	26,43	13,27	11,62
35	26,55	25,15	27,9875	26,65	13,65	12,036
36	26,85	25,53	28,5825	27,36	14,2	12,28
37	25,12	23,2	26,61	24,93	13,6545	11,65
38	24,31	21,87	26,19	24,15	13,35	11,21
39	24	20,2	25,65	23,39	12,69	10,93
40	24,52	21,4	25,91	24	13,15	11,04
41	24,87	22,8	26,59	25,15	13,55	11,59
42	25,32	23,8	27,66	25,3675	14	11,92
43	24,75	22,67	26,725	24,37	13,27	11,32
44	25,35	24	26,8375	25,87	13,82	12,33
45	25,87	24,4	27,9125	26,43	14,4	12,78
46	24,15	20,8	25,63	23,78	12,36	10,42
47	24,42	21,6	26,4	24,51	12,77	10,75
48	25,05	23,5	26,6	24,98	13,27	11,51
49	23,54	18	25,42	23,36	11,95	9,93
50	23,97	18,92	25,67	23,97	12,45	10,2
51	24,77	20,57	26,39	24,68	13	11,24
52	24,45	22,11	26,17	24,2	12,56	10,91
53	25,02	23,2	26,53	24,62	13,16	11,46
54	25,35	23,96	27,52	25,95	13,66	11,978
58	20,35	17	24,8	23,15	10,74	9,36
59	20,68	18	25,35	23,36	11,12	9,63
60	21,78	18,4	26,08	23,93	11,67	10,35

EK A.8. Enjeksiyon parametrelerine bağı olarak elastiklik modüllerinin değişimi

Şartlar	PP		PP-T		PP-T-EPDM	
	1%	2%	1%	2%	1%	2%
1	1346	1080	2673	2376	1855	1634
2	1367	1108	2707	2404	1872	1657
3	1370,5	1146	2755	2480	1890	1680
4	1404	1193	2807	2556	1920	1702
5	1383	1125	2760	2488	1901	1670
6	1368	1118	2724	2460	1889	1649
7	1384	1142	2810	2550	1931	1694
8	1405	1149	2846	2584	1955	1730
9	1417	1219	2900	2645	1976	1776
10	1384	1195	2730	2437	1944	1732
11	1350	1100	2714	2372	1914	1697
12	1314	1072	2690	2334	1900	1675
13	1230	1040	2619	2256	1853	1660
14	1270	1072	2643	2294	1871	1675
15	1334	1187	2675	2344	1898	1713
16	1362	1160	2707	2356	1897	1620
17	1320	1085	2648	2312	1882	1571
18	1291	1048	2611	2245	1859	1560
22	1354	1117	2622	2268	1867	1580
23	1287	1069	2588	2223	1849	1526
24	1269	1006	2526	2164	1840	1512
25	1163	987	2460	2100	1815	1492
26	1233	1006	2507	2135	1833	1507
27	1293	1065	2548	2149	1850	1533
28	1315	1140	2648	2300	1877	1564
29	1252	1052	2596	2233	1856	1529
30	1189	1030	2544	2196	1836	1510
31	1193	1029	2581	2250	1673	1597
32	1254	1125	2625	2279	1703	1609
33	1291,9	1179,3	2676	2397	1730	1629
34	1264	1085	2684	2373	1708	1633
35	1309	1221	2713	2416	1749,4	1644
36	1335,9	1251	2750	2458,9	1769	1668
37	1308	1098	2710	2260	1797	1651
38	1280	1054	2600	2200	1769	1631
39	1240	1008	2529	2164	1760	1607
40	1294	1021	2562	2216	1775	1632
41	1308	1064	2651	2268	1790	1649
42	1342	1109	2753	2300	1819	1680
43	1320	1031	2669	2390	1797	1650
44	1334	1079	2765	2441	1809	1688,5
45	1379	1124	2787	2522	1844	1712
46	1224	982	2511	2196	1763	1609
47	1254	1016	2592	2233	1771	1632
48	1303	1062	2687	2262	1794	1652
49	1122	968	2493	2132	1737	1588
50	1186,5	982	2536	2162	1760	1615
51	1269	1057	2600	2213	1777	1635
52	1269	995	2632	2346	1776	1638
53	1299	1031,6	2675	2390	1794	1656
54	1368	1088	2719	2456	1821	1688
58	1073	927	2400	2059	1691	1550
59	1100	959,4	2478	2096	1711	1582
60	1138	1038	2544	2155	1726	1606

EK A.9. Enjeksiyon parametrelerine bağı olarak % kopma uzaması değişimi

Şartlar	PP		PP-T		PP-T-EPDM	
	1%	2%	1%	2%	1%	2%
1	10,19	7,89	6,12	4,87	29,3	19,51
2	10,57	8,28	6,62	5,11	30,3	21,42
3	11,01	8,51	6,83	5,41	33,1	26,11
4	11,97	8,96	7	5,7	34,4	27,61
5	11,26	8,68	6,87	5,26	32,8	24,42
6	10,69	8,14	6,59	5,11	32,4	22,22
7	11,36	8,84	6,72	5,44	34,1	27,01
8	11,75	9,18	7,05	5,67	35,6	28,51
9	12,34	9,51	7,24	6,03	37,3	30,52
10	11,55	9,08	6,8	5,69	35,9	28,02
11	11,13	8,69	6,58	5,46	33,8	24,81
12	10,83	8,39	6,54	5,32	32,1	23,65
13	10,39	7,86	6,23	5,08	30,2	21,91
14	10,83	8,27	6,27	5,24	31,3	22,82
15	11,17	8,81	6,51	5,36	34,5	25,41
16	11,13	8,42	6,54	5,2	32,8	24,31
17	10,47	8,14	6,36	5,09	31,2	22,42
18	10,26	7,92	6,19	4,85	30,5	21,51
22	10,57	8,03	6,21	4,94	29,92	20,7
23	10,16	7,75	6,02	4,8	28,11	18,01
24	9,85	7,58	5,76	4,61	27,12	17,41
25	9,52	7,11	5,48	4,07	25,22	15,72
26	9,69	7,33	5,67	4,3	26,61	17,21
27	10,13	7,78	6,13	4,41	28,21	18,81
28	10,72	8,11	6,33	4,81	31,52	23,02
29	10,42	7,72	6,04	4,74	29,31	20,72
30	9,89	7,44	5,78	4,56	28,12	19,31
31	10,53	8,33	4,65	3,53	28,21	18,21
32	10,81	8,66	4,78	3,93	30,21	19,52
33	10,91	8,88	5,11	4,12	32,21	22,21
34	11,13	8,93	4,93	3,998	29,61	21,78
35	11,86	9,15	5,11	4,34	32,22	24,91
36	12,15	9,43	5,44	4,45	34,52	26,92
37	10,84	7,64	6,27	4,93	30,71	23,01
38	10,35	7,25	6,07	4,54	28,81	19,31
39	9,82	6,81	5,87	4,28	26,85	17,22
40	10,11	7,42	6,09	4,54	27,92	20,11
41	10,77	7,64	6,38	4,8	30,32	22,21
42	11,48	8,41	6,56	5,13	32,12	24,32
43	10,75	8,22	6,47	4,71	30,82	25,42
44	11,36	8,77	6,69	5,16	33,22	27,02
45	11,81	9,02	6,88	5,74	34,92	28,51
46	9,73	7,06	5,81	4,12	26,31	18,51
47	10,44	7,39	6,12	4,38	28,62	20,32
48	11,04	7,89	6,3	4,76	29,92	23,71
49	9,43	6,57	5,64	3,96	25,21	16,82
50	10,15	6,84	5,89	4,22	27,42	18,61
51	10,54	7,22	6,25	4,52	28,81	22,42
52	10,37	7,61	5,88	4,38	29,81	23,51
53	11,03	8,22	6,32	4,67	32,01	26,02
54	11,36	8,55	6,58	4,96	33,81	26,82
58	9,07	6,42	4,84	3,51	24,81	15,41
59	9,82	6,51	5,25	3,93	26,71	16,42
60	10,06	6,78	5,66	4,16	27,62	18,61

EK A.10. Enjeksiyon parametrelerine bağı olarak darbe dayanımlarının değişimi

Şartlar	PP		PP-T		PP-T-EPDM	
	1%	2%	1%	2%	1%	2%
1	13,03	9,2	10,04	8,47	112,4	89,2
2	14,02	11,4	10,93	9,33	119,3	98,9
3	14,69	11,93	11,49	9,85	128,9	108
4	15	13,1	11,69	10,26	132,7	113,7
5	14,62	12,55	11,13	9,76	123,1	109
6	14,05	11,67	10,5	8,94	115,6	102,4
7	14,34	12,22	10,87	9,41	121,2	107,6
8	14,92	13,05	11,58	10	126,5	113,9
9	15,63	13,79	12	10,69	136,8	119,4
10	14,52	12,89	11,73	10,35	132,3	114,5
11	14,06	11,97	11,28	9,65	120,7	106,5
12	13,06	11,73	10,54	8,83	116,3	99,8
13	12,41	10,85	10,3	8,73	113,2	96
14	13,21	11,28	10,93	9,46	118,1	104,4
15	14,2	12,25	11,47	9,91	129,2	110,5
16	13,75	12,09	11,47	9,91	126,5	105,5
17	13,24	11,5	10,84	9,42	116	99,8
18	12,44	10,67	10,13	8,61	109,1	88,6
22	13,58	11,68	11	9,28	121,6	101,5
23	12,65	10,65	10,59	8,87	110,5	95,4
24	11,94	8,2	9,54	7,97	105,1	85,6
25	11,44	7,6	9,46	7,55	100,4	81,7
26	11,94	9,8	10,26	8,54	107,6	90,9
27	13,33	11	10,59	9,04	119,6	96,7
28	13,62	11,38	11,3	9,57	123	101,6
29	12,74	10,82	10,58	9,16	114,2	94,9
30	11,83	9,55	9,85	8,3	106,2	85,5
31	12,24	10,4	10,11	9,36	113,7	93,4
32	13,13	10,87	10,29	9,6	117,8	104
33	13,83	11,6	10,63	9,85	124,3	112
34	14,33	11	10,8	9,71	118	99,1
35	14,71	12,8	11,17	9,89	122,1	109,3
36	16,5	13,45	11,95	10,37	128,7	114,9
37	14,56	10,2	10,95	9,51	125,9	105,3
38	13,6	9,6	10,2	8,94	115,3	97,1
39	12,06	8,4	9,69	8,21	109,6	87,3
40	13,27	10,61	10,24	8,55	112	93,1
41	14,4	11,03	10,64	9,32	121	101,5
42	14,85	12,14	11,2	9,72	128,8	109,1
43	14,25	11,76	10,51	9,12	118,1	105,7
44	14,74	12,89	11,29	9,49	124	112
45	15,24	13,53	11,8	10,26	135,2	116,8
46	12,82	10,36	9,84	8,15	109,7	91,4
47	14,1	10,77	10,26	8,88	116,9	98,9
48	14,48	11,81	10,97	9,6	126,9	106,6
49	11,82	8	9,49	7,98	106,1	84
50	13,03	9,2	10	8,75	113,1	93,4
51	13,87	9,8	10,7	9,27	121,9	102,2
52	13,47	11,56	10,37	8,57	117,1	102,2
53	14,42	12,6	11	9,23	122,5	109,3
54	14,97	13,11	11,54	10	132,6	114
58	10,2	7,4	9,3	7,68	100,9	80,6
59	11,4	8,75	9,56	8,46	111	90,7
60	12,2	9,2	10,44	8,86	117,6	97,5

KAYNAKLAR

- [1] BEDİR, A., Türkiye’de otomotiv sanayii gelişme perspektifi, Yayın No DPT:2660, Kasım 2002.
- [2] İcingür, Y., Türkiye’de otomotiv endüstrisinin sektörel analizi, Konya Selçuk Üniversitesi İnternet Online Dergisi, ,Sayı 3, Mayıs-2001-Ağustos-2001.
- [3] T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Otomotiv sektörü raporu, Sektörel Raporlar ve Analizler Serisi-3, 2010.
- [4] Otomotiv Sanayii Derneği, Otomotiv sanayii genel ve istatistik bülteni:2010-I, 2011.
- [5] Otomotiv Sanayii Derneği, Otomotiv sanayi 2010 Yılı Değerlendirme Raporu, Rapor No: 2011/05, 2011.
- [6] American Chemistry Council, Changing customer dynamics: chemistry and light vehicles, October 2009.
- [7] American Chemistry Council, Plastics in automotive markets technology roadmap: A new vision for the Road Ahead, March 2009.
- [8] SCHARFF, R., JOHN, A.C., KEITH, M., Complete automotive, Delmar Automotive Series, 1990.
- [9] DEMİRER, A., Otomotiv sektöründe Plastikler-1, Plastik&Ambalaj Teknolojisi, Sayı: 155, S. 86-90, Nisan 2010.
- [10] ÖZCÖMERT, M., Otomotiv endüstrisinde alüminyum, İstanbul Ticaret Odası, Aralık 2006.
- [11] JUAN, M.G., DAVID, J.M., JOZEF, B., RICHARD, F., DAVID, G.M., Polymeric nanocomposites for automotive applications, Advanced Materials. 12, No: 23, pp:1835-1839, 2000.
- [12] JAMES, L.L., CHANGCHUN, Z., XIA, C., XIANGMING, H., JIONG, S., GUOJUN, X., Polymer nanocomposite foams, Composites Science and Technology, 65, pp. 2344–2363, 2005.

- [13] DIAS, D.B., LEONARDO, G.A.S., Polyethylene foams cross-linked by electron beam, *Radiation Physics and Chemistry*, 76, pp: 1696–1697, 2007.
- [14] YU, E., MANABU I., MASAMI O., Foam processing and cellular structure of polylactide-based nanocomposites, *Polymer*, 47, pp: 5350–5359, 2006.
- [15] WENGE, Z., YOON, H.L., CHUL B.P., The Effects of exfoliated nanoclay on the extrusion microcellular foaming of amorphous and crystalline nylon, *Journal of cellular Plastics*, V: 42, pp: 271-288, July 2006.
- [16] MARTINI, J., SUH, N.P., WALDMAN, F.A., Microcellular closed cell foams and their method of manufacture. Pat. 4473665. USA: Massachusetts Institute of Technology, 1984.
- [17] SAÇAKLI, M., *Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi*, ISBN 975–8895–82–6, Ankara, Ağustos 2005.
- [18] PARK, C.B., CHEUNG, L.K., A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams, *Polym. Eng. Sci.*, 37-1, pp. 1-10, 1997.
- [19] DA-CHAO L., TAO L, LING Z., WEI-KANG Y., Foaming of linear isotactic polypropylene based on its non-isothermal crystallization behaviors under compressed CO₂, *J. of Supercritical Fluids*, 60, pp:, 89–97, 2011.
- [20] HUANG, H-X., WANG, J.K., SUN, X.H., Improving of cell structure of microcellular foams based on polypropylene/high-density polyethylene blends, *Journal of Cellular Plastics*, 44, pp. 69-85, 2008.
- [21] FU J., NAGUIB, H.E., Effect of nanoclay on the mechanical properties of PMMA/clay nanocomposite foams, *Journal of Cellular Plastics*, 42, pp. 325-342, July 2006.
- [22] KAEWMESRI, W., LEE, P.C., PARK, C.B., PUMCHUSAK, J., Effects of CO₂ and talc contents on foaming behavior of recyclable high-melt-strength PP, *Journal of Cellular Plastics*, 42, pp. 405-428, September 2006.
- [23] SAHNOUNE, A., Foaming of thermoplastic elastomers with water, *Journal of Cellular Plastics*, 37, pp.149-159, 2001.
- [24] DOROUDIANI, S., CHUL, B.P., MARK, T.K., Effect of the crystallinity and morphology on the microcellular foam structure of semicrystalline polymers, *Polymer Engineering and Science*, 36/21, pp. 2645-2662, Mid-November 1996.
- [26] GUO, M.C., MARIE-CLAUDE, H., PIERRE, J.C., Cell structure and dynamic properties of injection molded polypropylene foams, *Polymer Engineering and Science*, pp.1070-1081, 2007.

- [27] JO, C., NAGUIB, H.E., Effect of nanoclay and foaming conditions on the mechanical properties of HDPE–clay nanocomposite foams, *Journal of Cellular Plastics*, 43, pp.111-121, 2007.
- [28] CHEN, L., BLIZARD, K., STRAFF, R., WANG, X., Effect of filler size on cell nucleation during foaming process, *Journal of Cellular Plastics*, 38, pp.139-148, 2002.
- [29] XU, Z-M., JIANG, X-L., LIU, T., HU, G-H., ZHAO, L., ZHU, Z-N., YUAN, W-K., Foaming of polypropylene with supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 41, pp. 299–310, 2007.
- [30] JOHN, W.S.L., CHUL, B.P., SEONG, G.K., Reducing material costs with microcellular/fine-celled foaming, *Journal of Cellular Plastics*, 43, p: 297-312, July/September 2007.
- [31] STANGE, J., MUNSTEDT, H., Effect of long-chain branching on the foaming of polypropylene with azodicarbonamide, *Journal of Cellular Plastics*, 42, pp. 445-467, November 2006.
- [32] NAGUIB, H.E., PARK, C.B., LEE, P.C., Effect of talc content on the volume expansion ratio of extruded PP foams, *Journal of Cellular Plastics*, 39, pp. 499-511, November 2003.
- [33] JEONG, B., XANTHOS, M., SEO, Y., Extrusion foaming behavior of PBT resins, *Journal of Cellular Plastics*, 42, pp.165-176, 2006.
- [34] TEJEDA, E.H., SAHAGUN, C.Z., GONZALEZ-NUNEZ, R., RODRIGUE, D., Morphology and mechanical properties of foamed polyethylene–polypropylene blends, *Journal of Cellular Plastics*, 41, pp. 417-435, 2005.
- [35] NAM, G.J., YOO, J.H., LEE, J.W., Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, pp. 1793–1800, 2005.
- [36] NAGUIB, H.E., PARK, C.B., PANZER, U., NORBERT, R., Strategies for achieving ultra low-density polypropylene foams, *Polymer Engineering and Science*, 42/7, pp. 1481-1492, July 2002.
- [37] HAN, X., KURT, W.K., DAVID, L.T., LEE, L.J., Effect of die temperature on the morphology of microcellular foams, *Polymer Engineering and Science*, 43/6, pp. 1206-1220, June 2003.
- [38] PARK C.B., BEHRAVESH, A.H., RONALD, D.V., Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂, *Polymer Engineering and Science*, 38/11, pp. 1812-1823, November 1998.

- [39] GUO, M.C., SANTONI, A., HEUZEY, M.C., CARREAU, P.J., Occurrence of surface defects in TPO injected foam parts, *Journal of Cellular Plastics*, 43, pp. 273-, 296, July/September 2007.
- [40] CARLOS, T.C., GONZALEZ-NUNEZ, R., RODRIGUE, D., Effect of mold temperature on morphology and mechanical properties of injection molded HDPE structural foams, *Journal of Cellular Plastics*, 44, pp. 223-237, 2008.
- [41] CHIEN, R.D., CHEN, S.C., LEE, P.H., HUANG, J.S., Study on the molding characteristics and mechanical properties of injection-molded foaming polypropylene parts, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 23/4, pp. 429-444, 2004.
- [42] YUAN, M., LIH-SHENG, T., Microstructure and mechanical properties of microcellular injection molded Polyamide-6 nanocomposites, *Polymer*, 46, pp. 7273–7292, 2005.
- [43] GOSSELIN, R., DENIS, R., Cell morphology analysis of high density polymer foams, *Polymer Testing*, 24, pp. 1027–1035, 2005.
- [44] BLEDZKI, A.K., FARUK, O., 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, pp. 1090–1096, 2005.
- [45] LEE, J.J., CHA, S.W., Characteristics of the skin layers of microcellular injection molded parts, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45, pp. 871–877, 2006.
- [46] AHMEDI, A.A., HORNSBY, P.R., Moulding and characterization studies with polypropylene structural foam, Part 1: structure-property interrelationships, *Plas. Rubber Proc. Appl.*, 5, pp. 35, 1985.
- [47] AHMEDI, A.A., HORNSBY, P.R., Moulding and characterization studies with polypropylene structural foam, Part 2: The influence of processing conditions on structure and properties, *Plas. Rubber Proc. Appl.*, 5, pp. 51, 1985.
- [48] KHARBAS, H., NELSON, P., YUAN, M., GONG, S., TURNG, L.S., SPINDLER, R., Effects of nano-fillers and process conditions on the microstructure and mechanical properties of microcellular injection molded polyamide nanocomposite”, *Polymer Composites*, 24/6, pp. 655-671, December 2003.
- [49] TURNG, L., KHARBAS, H., Effect of Process conditions on the weld-line strength and microstructure of microcellular injection molded parts, *Polymer Engineering Science*, 43/1, pp. 157-168, 2003.

- [50] DUSTIN, M., VIPIN, K., Microcellular and nanocellular solid-state polyetherimide (PEI) foams using sub-critical carbon dioxide II. Tensile and impact properties, *Polymer*, 52, pp: 2910-2919, 2011.
- [51] VAN NGO, T.T., JANNICK, D.R., ANDREW, K.W., JEAN-FRANCOIS, G., Processing of nanocomposite foams in supercritical carbon dioxide. Part I: Effect of surfactant, *Polymer* 51, pp: 3436-3444, 2010.
- [52] CHANGCHUN Z., XIANGMIN H., LEE, L.J., KURT W.K., DAVID L.T., Polymer-clay nanocomposite foams prepared using carbon dioxide, *Adv. Mater.* 2003, 15, No:20, pp: 1743-1747, 16 October 2003.
- [53] GAIDUKOV, S., MAKSIMOV, R.D., KALNINS, M., ZICANS, J., Preparation and mechanical properties of intercalated PP/OMMT nanocomposites, *Functional Materials and Nanotechnologies*, pp: 1-6, 2007.
- [54] QING-XIN, Z., ZHONG, Z.Y., XIAO, L.X., YIU-WING, M., Crystallization and impact energy of Polypropylene/CaCO₃ nanocomposites with nonionic modifier, *Polymer* 45, pp: 5985–5994, 2004.
- [55] BAO, S.P., TJONG, S.C., Impact essential work of fracture of Polypropylene/montmorillonite nanocomposites toughened with SEBS-g-MA elastomer, *Composites: Part A* 38, pp: 378–387, 2007.
- [56] GONZALEZ, I., EGUIAZABAL, J.I., NAZABAL, J., Effects of the processing sequence and critical interparticle distance in PA6-clay/mSEBS nanocomposites, *European Polymer Journal* 44, pp: 287–299, 2008.
- [57] YUANXIN, Z., VIJAY, R., HASSAN, M., SHAIK, J., MALLICK, P.K., Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites, *Materials Science and Engineering A* 402, pp: 109–117, 2005.
- [58] WANG, K., YANMO, C., YU, Z., Effects of organoclay platelets on morphology and mechanical properties in PTT/EPDM-g-MA/organoclay ternary nanocomposites, *Polymer* 49, pp: 3301–3309, 2008.
- [59] KAWASUMI, M., HASEGAWA, N., MAKOTO, K., ARIMITSU, U., AKANE, O., Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids, *Macromolecules* 30, pp: 6333-6338, 1997.
- [60] HASEGAWA, N., OKAMOTO, H., KATO, M., ARIMISTU, U., Preparation and mechanical properties of polypropylene–clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, pp: 1918–1922, 2000.

- [61] SVOBODA, P., CHANGCHUN, Z., HUA, W., JAMES, L.L., DAVID, L.T., Morphology and mechanical properties of Polypropylene/organoclay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, pp: 1562–1570, 2002.
- [62] LIU, S.L., LU, X.H., LIEW, F.Y., LIM, S.H., Yong, M.S., Melt processing and properties of intercalated polypropylene/organoclay nanocomposites, *STR/04/004/FT*, 21-27.
- [63] ATAEEFARD, M., MORADIAN, S., Polypropylene/organoclay nanocomposites: Effects of clay content on properties, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50, pp: 732–739, 2011.
- [64] PETER, R., HANSJORG, N., STEFAN, K., RAINER, B., RALF, T., ROLF, M., Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification, *Macromol. Mater. Eng.* 275, pp: 8–17, 2000.
- [65] TABUANI, D., CECCIA, S., CAMINO, G., Polypropylene Nanocomposites, Study of the Influence of the nanofiller nature on morphology and material properties, *Macromol. Symp.* 301, pp: 114–127, 2011.
- [66] VILLALUENGA, J.P.G., KHAYET, M., LOPEZ-MANCHADO, M.A., VALENTIN, J.L., SEOANE, B., MENGUAL, J.I., Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes, *European Polymer Journal* 43, pp: 1132–1143, 2007.
- [67] CHIU, F.C., SUN-MOU, L., JONG-WU, C., PEI-HSIEN, C., Combined effects of clay modifications and compatibilizers on the formation and physical properties of melt-mixed polypropylene/clay nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, pp: 4139–4150, 2004.
- [68] MARCHANT, D., JAYARAMAN, K., Strategies for optimizing polypropylene-clay nanocomposite structure, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, pp: 6402-6408, 2002.
- [69] ZHANG, Y.Q., JOONG-HEE, L., HAN-JONG, J., CHANG-WOON, N., Preparing PP/clay nanocomposites using a swelling agent, *Composites: Part B* 35, pp: 133–138, 2004.
- [70] YANG, H., QIN, Z., MIN, G., CONG, W., RONGNI, D., FU, Q., Study on the phase structures and toughening mechanism in PP/EPDM/SiO₂ ternary composites, *Polymer* 47, pp: 2106–2115, 2006.
- [71] FROUNCHI, M., SUSAN, D., ZAHRA, S., MOHSEN, N., Gas barrier properties of PP/EPDM blend nanocomposites, *Journal of Membrane Science* 282, pp: 142–148, 2006.

- [72] NADERI, G., PIERRE, G. L., CHARLES, D., Microstructure-properties correlations in dynamically vulcanized nanocomposite thermoplastic elastomers based on PP/EPDM, *Polymer Engineering and Science*, pp: 207-217, 2007.
- [73] LOURENCO, E., FELISBERTI, M.I., GONCALVES, M.C., Morphology of polypropylene, EPDM rubber and organophilic clay nanocomposites, ICCM17, 27-31 July 2009, Edinburgh, UK.
- [74] HWANG, S.S., HSU, P.P., YEH, J.M., YANG, J.P., CHANG, K.C., LAI, Y.Z., Effect of clay and compatibilizer on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded low density polyethylene nanocomposites, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 36, pp: 471–479, 2009.
- [75] HWANG, S. S., HSU, P.P., YEH, J.M., HU, C.H., CHANG, K.C., Effect of organoclay on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded polystyrene–clay nanocomposites, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 36, pp: 799–805, 2009.
- [76] HWANG, S.S., SUNG, P.L., HSU, P.P., YEH, J.M., CHANG, K.C., LAI, Y.Z., Effect of organoclay on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded PBT–clay nanocomposites, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 37, pp: 1036–1043, 2010.
- [77] VANHOUTEN, D.J., BAIRD, D.G., Generation and characterization of carbon nano-fiber–poly(arylene ether sulfone) nanocomposite foams, *Polymer* 50, pp: 1868–1876, 2009.
- [78] JIANG, X.L., JIN-BIAO, B., TAO, L., LING, Z., ZHI-MEI, X., WEI-KANG, Y., Microcellular foaming of polypropylene/clay nanocomposites with supercritical carbon dioxide, *Journal of Cellular Plastics* 45, pp: 515-538, 2009.
- [79] FUJIMOTO, Y., SUPRAKAS, S.R., MASAMI, O., AKINOBU, O., KAZUNOBU, Y., Kazue, U., Well-controlled biodegradable nanocomposite foams: from microcellular to nanocellular, *Macromol. Rapid Commun.*, 24, pp: 457–461, 2003.
- [80] LEE, Y.H., CHUL, B.P., KI, H.W., MIN, H.L., HDPE–clay nanocomposite foams blown with supercritical CO₂, *Journal of Cellular Plastics*, Volume 41, pp: 487-502, September 2005.
- [81] MARK, E.H., Pitch Foam Production by Use of Physical Blowing agents, *Yüksek Lisans Tezi*, West Virginia University, SF. 1-119, 2006.
- [82] LAWRENCE, J.T., A Study of the Expansion of Thermoplastic Microballoons in an Extruded Syntactic Foam, *Doktora tezi*, University of Lowell, SF. 1-270, 1989.

- [83] LIMENG, C., BEHIC, K.G., RAHMI, O., LINDA, S.S., Controlling bubble density in MWNT/polymer nanocomposite foams by MWNT surface modification, *Composites Science and Technology* 72, pp: 190–196, 2012.
- [84] McCALLUM, T.J., Properties and Foaming Behaviour of Thermoplastic Olefin Blends Based on Linear and Branched Polypropylene, Yüksek Lisans Tezi, Queen's University, SF: 1-113, 2007.
- [85] JIONG S., Application of Nanoparticles in Polymeric Foams, Doktora Tezi, Ohio State University, SF: 1-286, 2006.
- [86] LEE, S.T., PARK, C.B., RAMESH, N.S., Polymeric foams: science and technology, CRC Press, 2007,
- [87] XU, D., The Role of Die Shape for Promoting Large Volume Expansion Ratios of the Extruded Foams, Doktora Tezi, University of Toronto, SF. 1-227, 2005.
- [88] BEHRAVESH, A.H., Extrusion processing of low-density microcellular foams, Doktora Tezi, University of Toronto, SF. 1-262, 1998.
- [89] LEE, S.T., DIETER, S., Polymeric foams technology and development in regulation, Process, and Products, CRC Press, 2009.
- [90] ZHU, X., Advanced Structural Foam Injection Molding Technology: Use of a Very Low BA Content for Fine-Celled HDPE Foams, Yüksek Lisans Tezi, University of Toronto, SF. 1-133, 2004.
- [91] FU, J., Development of Polymeric Foam Materials with Improved Mechanical and Acoustic Properties, Yüksek Lisans Tezi, University of Ottawa, SF. 1-199, 2005.
- [92] KUMAR, V., WELLER, J.E., A Model for the unfoamed skin on microcellular foams, *Polymer Engineering and Science*, 34/3, pp. 169-173, Mid-Feb 1994.
- [93] HAN, C.D., VILLAMIZAR, C.A., Studies on structural foam processing 1. The rheology of foam extrusion, *Polymer Engineering and Science*, 18/9, pp. 687-698, July 1978.
- [94] KUMAR, V., SUH, N.P., A process for making microcellular thermoplastic parts, *Polymer Eng. Sci.*, 30/20, pp. 1323–1329, 1990.
- [95] SATO, Y., TAKIKAWA, T., TAKISHIMA, S., MASUOKA, H., Solubility and diffusion coefficient of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene, *The Journal of Supercritical Fluids*, 19, pp: 187, 2001.

- [96] XIE, H., SIMHA, R., Theory of solubility of gas in polymers, *Polymer International*, 44-3, pp: 348, 1997.
- [97] LI, G., WANG, J., PARK, C.B., SIMHA, R., Investigation of the gas solubility in polycarbonate based on experiments and equation-of-state, PPS-20, Paper:109, Akron, Ohio, June 2004.
- [98] SANCHEZ, I.C., RODGERS, P.A., Solubility of gases in polymers, *Pure&Appl. Chem.*, 62/11, pp. 2107-2114, 1990.
- [99] MOULINIE, P., GENDRON, R., DAIGNEAULT, L.E., Gas solubility as a guide to physical blowing agent selection, *Cell. Polym.*, 17, pp. 383, 1998.
- [100] UPADHYAY, R.K., Study of bubble growth in foam injection molding, *Advances in Polymer Technology*, 5/1, pp. 55-64, 1985.
- [101] MARTIAL, S., JACQUES, F., AUDREY C., CLEMENCE, N., ELISABETH, R., New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide, *Progress in Polymer Science* 36, pp: 749–766, 2011.
- [102] VOLMER, M., WEBER, A., Nucleus formation in supersaturated systems, *Z. Phys. Chem.*, 119, pp. 277-289, 1926.
- [103] KLEMPNER, D., FRISCH, K.C., *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Hanser Publishers, New York, 1991.
- [104] LEUNG, S.N., ANSON, W., LILAC, C.W., PARK, C.B., Mechanism of extensional stress-induced cell formation in polymeric foaming processes with the presence of nucleating agents, *J. of Supercritical Fluids* 63, pp: 187– 198, 2012.
- [105] LA MER, V., Nucleation in phase transitions, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1270-1277, 1952.
- [106] RAMESH, N.S., Fundamentals of bubble nucleation and growth in polymers, in *Polymeric Foams Mechanisms and Materials*, Ed. Lee, S.T., CRC Press, 2004.
- [107] TSIVINTZELIS, I., ANASTASIA, G.A., COSTAS, P., Foaming of polymers with supercritical CO₂: An experimental and theoretical study, *Polymer*, 48, pp. 5928-5939, 2007.
- [108] CHRISTOPHER, C.I., MONIKA, B., Current trends in nanocomposite foams, *Journal of Cellular Plastics*, 44, pp:493-515, 2008.
- [109] LIMENG, C., RAHMI, O., LINDA, S.S., The influence of carbon nanotube aspect ratio on the foam morphology of MWNT/PMMA nanocomposite foams, *Polymer* 51, pp: 2368-2375, 2010.

- [110] COLTON, J.S., SUH, N.P., The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part II: experimental results and discussion, *Polymer Eng. Sci.*, 27, pp. 493-499, 1987.
- [111] COLTON, J.S., Nucleation of microcellular foam: Theory and practice, *Polymer Eng. Sci.*, 27/7, pp. 500-503, 1987.
- [112] COLTON, J.S., SUH, N.P., The nucleation of microcellular Thermoplastic foam with additives: Part I: theoretical consideration, *Polymer Eng. Sci.*, 27, pp. 485-492, 1987.
- [113] HOBBS, S.Y., Bubble growth in thermoplastic structural foams, *Polymer Engineering and Science*, 16/4, pp: 270-275, 1976.
- [114] FRANCOIS, G.G., HENRI, L.R., Interbubble gas diffusion and the stability of foams, *Journal of Colloid and Interface Science* 194, 31-36, 1997.
- [115] NING, D., Study of Fundamental Foaming Mechanisms in Chemical-Blowing-Agent Based Foaming Process, Yüksek Lisans Tezi, University of Toronto, SF. 1-114, 2003.
- [116] WENTAO, Z., JIAN, Y., LICHUAN, W., WEIMING, M., JIASONG, H., Heterogeneous nucleation uniformizing cell size distribution in microcellular nanocomposites foams, *Polymer* 47, pp: 7580-7589, 2006.
- [117] SPITAEI, P., CHRISTOPHER, W.M., Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming, *Polymer Engineering and Science*, 44/11, pp. 2090-2100, November 2004.
- [118] HAN, X., KIELLING, K.W., TOMASKO, D.L., LEE, L.J., Continuous microcellular polystyrene foams with supercritical CO₂, *Polym. Eng. Sci.* 42, pp: 2094, 2002.
- [119] XU, X., PARK, C.B., XU, D., POP-ILIEV, R., Effect of the die geometry on cell nucleation of PS foams blown with CO₂, *Polym. Eng. Sci.*, 43, pp: 1378, 2003.
- [120] CHEN, L., SHETH, H., KIM, R., Gas absorption with filled polymer system, *Polymer Engineering and Science*, 41/6, pp: 990-997, 2001.
- [121] COLTON, J.S., Making microcellular foams from crystalline polymers, *Plast. Eng.*, 44, pp. 53-55, 1988.
- [122] BEHRAVESH, A.H., PARK, C.B., CHEUNG, L.K., VENTER, R.D., Extrusion of polypropylene foams with hydrocerol and isopentane, *J. Vinyl and Add. Tech.*, 2, pp. 349-357, 1996.

- [123] LEE, C.D.P., Extrusion Processing of Low-Bulk Density, Microcellular, Open-Cell Thermoplastic Foams, Doktora Tezi, University of Toronto, SF. 1-249, 2006.
- [124] ZHANG, S., Preparation and Characterization of Polypropylene/Wood Composite Foams, Yüksek Lisans Tezi, University Laval, SF. 1-115, 2004.
- [125] PARK, C.B., Effect of pressure drop rate in cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers, *Polym. Eng. Sci.*, 35/5, pp. 432-440, 1995.
- [126] RAMESH, N. S., MALWITZ, N., A non-isothermal model to study the influence of blowing agent concentration on polymer viscosity and gas diffusivity in thermoplastic foam extrusion, *Journal of Cellular Plastics*, 35, pp. 199-209, 1999.
- [127] BALDWIN, D.F., PARK, C.B., SUH, N.P., An Extrusion system for the processing of microcellular polymer sheets: shaping and cell growth control, *Polymer Engineering and Science*, 36/10, pp. 1425-1435, 1996.
- [128] PARK, C.B., LIU, Y., NAGUIB, H.E., Challenge to forty-fold expansion of biodegradable polyester foams using CO₂, *Cellular Polymers*, 18, pp. 367, 1999.
- [129] MATUANA, M.L., PARK, C.B., BALATINECZ, J.J., Effect of cell morphology on the properties of microcellular foamed PVC/Wood-Fiber composites, *Cellular and Microcellular Materials*, Ed. Kumar, V., Sealer, K.A., ASME, pp. 1-16, 1996.
- [130] TS 10734 standardı, Plastikler: Esnek köpük levhalar, polivinil klorür (PVC)'den yapılan, Şubat 1993.
- [131] SRIRAM K.A., Mechanism of Foaming on Polymer-Paperboard Composites, Doktora Tezi, Georgia Institute of Technology, SF. 1-166, December, 2007.
- [132] JACOBS, L.J.M., DANEN, K.C.H., KEMMERE, M.F., KEURENTJES, J.T.F., A Parametric study into the morphology of polystyrene-co-methyl methacrylate foams using supercritical carbon dioxide as a blowing agent, *Polymer*, 48, pp. 3771-3780, 2007.
- [133] NIGEL, M., *Polymer Foams Handbook: Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide*, Elsevier, 2007.
- [134] Cheung, K.K., Processing of Fine-Cell Polypropylene Foam, in *Extrusion*, Yüksek Lisans Tezi, University of Toronto, pp: 1-31, 1996.
- [135] LEAVERSUCH, R.D., Polypropylene foam sheet now can be extruded on conventional equipment, *Modern Plastics*, pp. 16-18, July 1990.

- [136] COLTON, J.S., The nucleation of microcellular foams in semi-crystalline thermoplastics, *Materials&Manufacturing Processes*, 4/2, pp. 253-262, 1989.
- [137] SHUZHAO, L., MIAOMIAO, X., YONG, G., DAFU, W., HUINING, X., ANNA, Z., A novel strategy for the preparation of long chain branching polypropylene and the investigation on foamability and rheology, *European Polymer Journal* 48, pp: 362–371, 2012.
- [138] LANDROCK, A.H., *Handbook of Plastic Foams, Types, Properties, Manufacture and Applications*, Noyes Publications, USA, 1995.
- [139] ZHANG, Z., A Study of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene (UHMWPE) Foams, *Yüksek Lisans Tezi*, Laval University, SF. 1-151, April 2001.
- [140] SHAH, R., In-Mold Transient Measurement of Thermal Diffusivity for Foams and Filled Materials Using Injection Molded Cylinders, *Degree of Master of Science*, University of Massachusetts Lowell, SF. 1-125, 2000.
- [141] XIANGMIN H.M.E., Continuous Production of Microcellular Foams, *Doktora Tezi*, The Ohio State University, SF:1-357, 2003.
- [142] KIM, D.W., KIM, K.S. Investigation of the radiation crosslinked foams produced from metallocene polyolefin elastomers/polyethylene blend, *Journal of Cellular Plastics*, 37, pp. 333-352, 2001.
- [143] RAMESH, N.S., New products made from Ethylene-Styrene Interpolymer/LDPE blend foams for various applications, *Foams 2000, Second International Conference on Thermoplastic Foam*, Parsippany, New Jersey, pp. 102-107, 24-25 October 2000.
- [144] FANGYI L., Processing of Polyethylene and Polypropylene Foams in Rotational Molding, *Yüksek Lisans Tezi*, University of Toronto, SF. 1-165, 1998.
- [145] REMON-POP, I., Processing of Fine-Cell Polypropylene Foams in Compounding-Based Rotational Foam Molding, *Yüksek Lisans Tezi*, University of Toronto, SF. 1-242, 1999.
- [146] NADEAU, A., A Study of Direct Gas Injection Foam Extrusion of Polyolefins for a Wire Coating Application, *Yüksek Lisans Tezi*, University of Massachusetts Lowell, SF. 1-121, 2006.
- [147] DUSTIN, M., PAVEE, C., VIPIN K., Microcellular and nanocellular solid-state polyetherimide (PEI) foams using sub-critical carbon dioxide I. Processing and structure, *Polymer* 50 (2009) 5576–5584

- [148] HAIYOU, Z., Extrusion of Fine-Celled Plastic/Wood-Fiber Composite Foams Using CO₂ as a Blowing Agent, Yüksek Lisans Tezi, University of Toronto, SF. 1-193, 2000.
- [149] YEUNG, A.K.F., Development of Microcellular Foam Sheet Extrusion Systems, Yüksek Lisans Tezi, Engineering University of Toronto, SF. 1-149, 1998.
- [150] ZHIHUA, G.M.E., Experimental Analysis of Polymer Nanocomposite Foaming Using Carbon Dioxide, Doktora Tezi, The Ohio State University, SF. 1-314, 2008.
- [151] UNAL, H., Polimer malzemeler ders notu, Sakarya Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, 2009.
- [152] JIANG, X.L., TAO, L., ZHI-MEI, X., LING, Z., GUO-HUA, H., WEI-KANG, Y., Effects of crystal structure on the foaming of isotactic polypropylene using supercritical carbon dioxide as a foaming agent, *J. of Supercritical Fluids*, 48, pp. 167–175, 2009.
- [153] BARZEGARI, M. R., RODRIGUE, D., The effect of injection molding conditions on the morphology of polymer structural foams, *Polymer Engineering and Science*, pp. 949-959, 2009.
- [154] JO, C., FU, J., NAGUIB, H.E., Constitutive modeling for intercalated PMMA/Clay nanocomposite foams. *Polym Eng Sci.*, 46, pp. 1787-1796, 2006.
- [155] DOROUDIANI, S., PARK, C.B., KORTSCHOT, M.T., Processing and characterization of microcellular foamed high-density polyethylene/isotactic polypropylene blends, *Polymer Engineering and Science*, 38/7, pp. 1205–1215, 1998.
- [156] RICHARD, G., Thermoplastic foam processing: principles and development, Ed. Lee, S.T., CRC Press, 2005.
- [157] RACHTANAPUN, P., SELKE, S.E.M., MATUANA, L.M., Microcellular foam of polymer blends of HDPE/PP and their composites with wood fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, pp. 2842–2850, 2003.
- [158] SHIEH, Y.T., SU, J.H., MANIVANNAN, G., LEE, P.H.C., SAWAN, S.P., DALE SPALL, W., Interaction of supercritical carbon dioxide with polymers. II. Amorphous polymers. *J. of Appl. Polym. Sci.*, 59, pp. 707, 1996.
- [159] SHIEH, Y.T., SU, J.H., MANIVANNAN, G., LEE, P.H.C., SAWAN, S.P., DALE SPALL, W., Interaction of supercritical carbon dioxide with polymers. I. Crystalline polymers. *J. of Appl. Polym. Sci.*, 59, pp. 695, 1996.

- [160] XU, Z., XUE, P., ZHU, F., HE, J., Effects of formulations and processing parameters on foam morphologies in the direct extrusion foaming of polypropylene using a single-screw extruder, *Journal of Cellular Plastics*, 41, pp. 169-185, 2005.
- [161] BALDWIN, D.F., PARK, C.B., SUH, N.P., A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in amorphous and semicrystalline states. Part I: Microcell nucleation, *Polym. Eng. Sci.*, 36, pp. 1437–1445, 1996.
- [162] CHIOU, J.S., BARLOW, J.W., PAUL, D.R., Plasticization of glassy polymers by CO₂, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 30, pp. 2633, 1985.
- [163] FROUNCHI, M., ALI, S.P., MOUSAVI, S.A., DADBIN, S., Polypropylene foaming in a reactive process, *Journal of Cellular Plastics*, 43, pp. 445-458, November 2007.
- [164] BLEDZKI, A.K., FARUK, O., Injection moulded microcellular wood fibre/polypropylenecomposites, *Composites:PartA*, 37, pp:1358–1367, 2006.
- [165] RIZVI, S.J.A, BHATNAGAR, N., Optimization of microcellular injection molding parameters, *Intern. Polymer Processing*, 24/5, pp. 1-7, 2009.
- [166] QIN, X., THOMPSON, M.R., HRYMAK, A.N., TORRES, A., Rheology studies of polyethylene/chemical blowing agent solutions within an injection molding machine, *Polymer Engineering and Science*, 45, pp. 1108-1118, 2005.
- [167] THOMPSON, M.R., QIN, X., ZHANG, G., HRYMAK, A.N., Aspects of foaming a glass-reinforced polypropylene with chemical blowing agents, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, pp. 4696–4706, 2006.
- [168] XANTHOS, M., YILMAZER, U., DEY, S.K., QUINTANS, J., Melt viscoelasticity of polyethylene terephthalate resins for low density extrusion foaming, *Polymer Engineering and Science*, 40/3, pp. 554-566, March 2000.
- [169] MATUANA, L.M., PARK, C.B., BALATINECZ, J.J., Processing and cell morphology relationships for microcellular foamed PVC/wood-fiber composites, *Polym. Eng. Sci.*, 37/7, pp. 1137–1147, 1997.
- [170] D'AGOSTINO D., TAKACS, E., VLACHOPOULOS, J., Foaming with polymer microspheres in rotational molding: the effect of coupling agent, *Journal of Cellular Plastics*, 40, pp.61-75, 2004.
- [171] SRINIVAS, S., YVON, J.G., JOSEPH, R.R., JOSEPH, M.D., RICHARD, J.S., SAAD, A.K., Generation of microcellular foams of PVDF and its blends using supercritical carbon dioxide in a continuous process, *Polymer*, 43, pp. 5511–5520, 2002.

- [172] GENDRON, R., CHAMPAGNE, M.F., Effect of physical foaming agents on the viscosity of various polyolefin resins, *Journal of Cellular Plastics*, 40, pp. 131-143, 2004.
- [173] QIN, X., THOMPSON, M.R., HRYMAK, A.N., TORRES, A., Rheological comparison of chemical and physical blowing agents in a thermoplastic polyolefin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, pp. 2734-2740, 2006.
- [174] ASHBY, M.F., *Materials selection in mechanical design*, Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K., 1992.
- [175] XU, J., KISHBAUGH, L., Simple modeling of the mechanical properties with part weight reduction for microcellular foam plastic, *Journal of Cellular Plastics*, 39, pp. 29-47, 2003.
- [176] WONG, S., JOHN, W.S.L., HANI, E.N., PARK, C.B., Effect of processing parameters on the mechanical properties of injection molded thermoplastic polyolefin (TPO), *Cellular Foams, Macromol. Mater. Eng.*, 293, pp. 605–613, 2008.
- [177] SUN, H, GIL, S.S., JAMES, E.M., Microcellular foams from polyethersulfone and polyphenylsulfone preparation and mechanical properties, *European Polymer Journal*, 38, pp. 2373–2381, 2002.
- [178] VIOT, P., Hydrostatic compression on polypropylene foam, *International Journal of Impact Engineering*, 36, pp. 975–989, 2009.
- [179] IANNACE, F., IANNACE, S., CAPRINO, G., NICOLAIS, L., Prediction of impact properties of polyolefin foams, *Polymer Testing*, 20, pp. 643–647, 2001.
- [180] OSORIO, A., LIH-SHENG, T., Mathematical modeling and numerical simulation of cell growth in injection molding of microcellular plastics, *Polymer Engineering and Science*, 44/12, pp. 2274-2287, December 2004.
- [181] Kumar, V., Weller, J.E., The effect of cell size on the tensile behavior of microcellular polycarbonate, *Cell Microcell Mater ASME*, 76, pp:17-26, 1996.
- [182] HWANG, J.J., TADAHARU, A., TAKURO, K., WAKAKO, A., Laminate model expressing mechanical properties of polypropylene foams having non-uniform cell-shape distributions, *Materials Science and Engineering A*, 487, pp. 369–376, 2008.
- [183] ARIFFIN, A., MANSOR, A.S., JIKAN, S.S., MOHD, Z.A.I., Evaluation of hybridizing talc and surface-treated kaolin on the properties of PP hybrid composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29, pp. 3429-3441, 2010.

- [184] BARLOW, C., KUMAR, V., FLINN, B., BORDIA, R.K., WELLER, J., Impact strength of high density solid-state microcellular polycarbonate foams, *Journal of Engineering Materials and Technology*, 2001. 123(2): p. 229-233.
- [185] MINORU, S., IKU, H., YASUSHI, M., Mechanism of strength improvement of foamed plastics having fine cell, *Journal of Cellular Plastics*, 43, pp: 157-167, 2007.
- [186] YUAN, M., WINARDI, A., SHAOQIN, G., LIH-SHENG, T., Effects of nano- and micro-fillers and processing parameters on injection-molded microcellular composites, *Polymer Engineering and Science*, pp. 773-788, 2005.
- [187] KORKUT, E.N., Plastik Atıkların Değerlendirilmesi, Geri Kazanılması ve Sağlığa Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, SF. 11, 1993.
- [188] DEVESH, T., Practical Guide to Polypropylene, Rapra Technology Limited, SF. 1-65, UK, 2002.
- [189] KANSU, Y., Cam küre, CaCO₃ ve Talk Dolgulu Polipropilen Hibrit Kompozitlerin Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, SF. 17-18, 2005.
- [190] YEDİEVLİ, S., Bilgisayar Yardımıyla Plastik Malzeme Seçimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, SF. 31, 1992.
- [191] KARIAN, H., Handbook of polypropylene and polypropylene composites, SF. 1-547, USA, 1999.
- [192] XUE-GANG, T., WEI, Y., GUI-FANG, S., BIN, Y., BANG-HU, X., MING-BO, Y., MENG, H., Effect of temperature gradient on the development of β phase polypropylene in dynamically vulcanized PP/EPDM blends, *Colloid Polym Sci*, 287, pp. 1237–1242, 2009.
- [193] NINA, V., VESNA, R., Effect of EPDM on morphology, mechanical properties, crystallization behavior and viscoelastic properties of iPP+HDPE blends, *Macromol. Symp.*, 258, pp. 90-100, 2007.
- [194] ZITA, M., DIRK, K., RALF, T., ROLF, M., EBERHARD, B., ANTON, M., Syndiotactic Poly(propylene)/organoclay nanocomposite fibers: influence of the nano-filler and the compatibilizer on the fiber properties, *Polymers for Advanced Technologies*, 2005, 16: 362–369.

- [195] SALMAH, H., RUZAIDI, C.M., SUPRI, A.G., Compatibilisation of polypropylene/ethylene propylene diene terpolymer/kaolin composites: The effect of maleic anhydride-grafted-polypropylene, *Journal of Physical Science*, 20/1, pp. 99–107, 2009.
- [196] SURESHA, B., RAVI, B.N.K., VENKATARAMAREDDY, M., JAYARAJU, T., Role of micro/nano fillers on mechanical and tribological properties of Polyamide66/Polypropylene composites, *Materials and Design*, 31, pp. 1993–2000, 2010.
- [197] HATTOTUWA G.B.P., ISMAIL, H., BAHARIN, A., Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites, *Polymer Testing*, 21, pp. 833–839, 2002.
- [198] KARRAD, S., CUESTA, J.M.L., CRESPI, A., Influence of a fine talc on the properties of composites with high density polyethylene and polyethylene/polystyrene blends, *Journal of Materials Science*, 33, pp. 453–461, 1998.
- [199] WEON, J.I., SUE, H.J., Mechanical properties of talc and CaCO₃-reinforced high-crystallinity polypropylene Composites, *J. Mater. Sci.*, 41, pp. 2291–2300, 2006.
- [200] LUBOMIR, L.J., PAVLINA, J., BARBORA, L., RICHARD, T., RICHARD, G., NEIL, R., Effect of the talc filler content on the mechanical properties of polypropylene composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, pp. 2742–2747, 2008.
- [201] Mondo Minerals B.V., Talc in Plastics, Technical Bulletin 1301, 2009.
- [202] ERKUT, F., Talk Mineral Dolgu Maddesi ile Polipropilen Blok Kopolimer Boruların Kısa Süreli İç Basınç Performans Özelliklerinin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye, SF. 8, 2009.
- [203] BENDJAOUAHDOU, C., BENZAAD, S., Properties of polypropylene / (natural rubber) / organomontmorillonite nanocomposites prepared by melt blending, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, pp. 48–57, 2011.
- [204] RAKESH, K.S., HARJEET, S., KRISHNA, D., PRIYANKA, A., Effect of dynamic cross-linking on mixing torque behavior and tensile yield behavior of isotactic polypropylene (iPP) / ethylene-propylene diene rubber (EPDM)/nitrile rubber (NBR) elastomeric blends, *J. Polym Res*, 17, pp. 411–427, 2010.
- [205] REYHAN, K., SABIT, A., Improving toughness of polypropylene with thermoplastic elastomers in injection molding, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50, pp. 20–28, 2011.

- [206] PEYMAN, E., ISMAEIL, G., MOHAMMAD, K., HAMED, A., Rheological behaviour of PP/EPDM blend: The effect of compatibilization, *Iranian Polymer Journal*, 17/9, pp. 669-679, 2008.
- [207] JOY, K.M., KEUN-JOON, H., CHANG-SIK, H., Preparation, mechanical and rheological properties of a thermoplastic polyolefin (TPO)/organoclay nanocomposite with reference to the effect of maleic anhydride modified polypropylene as a compatibilizer, *Polymer*, 46, pp. 1995-2002, 2005.
- [208] HAN, S.J., LOHSE, D.J., RADOSZ, M., SPERLING, L.H., Thermoplastic vulcanizates from isotactic polypropylene and ethylene-propylene-diene terpolymer in supercritical propane: Synthesis and morphology, *Macromolecules*, 31, pp. 5407-5414, 1998.
- [209] ÜNLÜ, K., EPDM Atıklarının Otomotiv Endüstrisinde Değerlendirilmesi Üzerine Bir İnceleme, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, SF. 17-44, 2007.
- [210] HALIMATUDDAHLIANA, ISMAIL, H., Properties of thermoplastic elastomer based on PP/EPDM/ENR25 and PP/EPDM/NR blends, *Journal Teknologi*, 39/A, Keluaran Khas. Dis., pp. 97-106, 2003.
- [211] GAFUR, Md. A., RAHIMA, N., Md. FORHAD, M., Md. ABU, H.B., YUKIHIRO, T., TSUTOMU, A., Structures and properties of the compression-molded isotactic-polypropylene/talc composites: Effect of cooling and rolling, *Polymer Degradation and Stability*, 95, pp. 1818-1825, 2010.
- [212] GUERRICA-ECHEVARRIAA, G., EGUIAZAABAL, J.I., NAZAABAL, J., Influence of molding conditions and talc content on the properties of polypropylene composites, *Eur. Polym. J.*, 34/8, pp. 1213-1219, 1998.
- [213] Md. REZAUR, R., Md. MONIMUL, H., Md. NAZRUL, I., MAHBUB, H., Mechanical properties of polypropylene composites reinforced with chemically treated abaca, *Composites: Part A*, 40, pp. 511–517, 2009.
- [214] MATJAZ, D., VOJKO, M., IVAN, S., Polypropylene/Talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 2. Mechanical properties, *Composites: Part A*, 36, pp. 1282–1290, 2005.
- [215] RAO PATNAIK, K.S.K., DEVI, K.S., KUMAR, V.K., Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene (PP) and polypropylene (PP)/talc nanocomposite, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 1/4, pp. 346-353, December 2010.
- [216] MARERI, P., BASTIDE, S., BINDA, N., CRESPIY, A., Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: effect of filler surface treatment, *Composites Science and Technology*, 58, pp. 747-752, 1998.

- [217] CHUAH, A.W., LEONG, Y.C., GAN, S.N., Effects of titanate coupling agent on rheological behaviour, dispersion characteristics and mechanical properties of talc filled polypropylene, *European Polymer Journal*, 36, pp. 789-801, 2000.
- [218] LEONG, Y.W., BAKAR, A.M.B., ISHAK, Z.A.M., ARIFFIN, A., PUKANSZKY, B., Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, pp. 3315–3326, 2004.
- [219] MATJAZ, D., IVAN, S., VOJKO, M., Polypropylene/Talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 1. structure, composites: Part A, 36, pp. 1094–1101, 2005.
- [220] KIM, J.Y., BYOUNG, C.C., Effect of high density polyethylene addition and testing temperature on the mechanical and morphological properties of polypropylene/ethylene-propylene diene terpolymer binary blends, *Journal of Materials Science*, 35, pp. 4833-4840, 2000.
- [221] YONG W., QIN, Z., BING, N., RONGNI, D., QIANG, F., KAIZHI, S., Dependence of impact strength on the fracture propagation direction in dynamic packing injection molded PP/EPDM blends, *Polymer*, 44, pp. 4261–4271, 2003.
- [222] ARROYO, M., ZITZUMBO, R., AVALOS, F., Composites based on PP/EPDM blends and aramid short fibres: Morphology/behaviour Relationship, *Polymer*, 41, Pp. 6351–6359, 2000.
- [223] SILVA, A.L.N., MARISA, C.G.R., FERNANDA, M.B.C., Study of rheological behavior of elastomer/polypropylene blends, *Polymer Testing*, 21, pp. 289–293, 2002.
- [224] HEMMATI, M., NAZOKDAST, H., PANAHI, H.S., Study on morphology of ternary polymer blends. II. Effect of composition, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, pp. 1138–1146, 2001.
- [225] KRISTIINA, O., CRAIG, C., Mechanical properties polypropylene-wood and morphology of impact modified flour composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 67, pp. 1503-1513, 1998.
- [226] FU, Q., WANG, Y., LI, Q., ZHANG, G., Adding EPDM rubber makes Poly(propylene) brittle, *Macromolecular Materials and Engineering*, 287, pp. 391–394, 2002.
- [227] KHOSROKHAVAR, R., NADERI, G., BAKHSHANDEH, G.R., GHOREISHY, M.H.R., Effect of processing parameters on PP/EPDM/Organoclay nanocomposites using taguchi analysis method, *Iranian Polymer Journal*, 20/1, pp. 41-53, 2011.

- [228] WITOLD, B., TEA, D., KEN, P.H., Effect of different types of peroxides on properties of vulcanized EPDM+PP blends, *Polymer Composites*, pp:1678-1691, 2010.
- [229] HELSON, M.C., VALERIA, D.R., MARISA, C.G.R., Analysis of thermal properties and impact strength of PP/SRT, PP/EPDM and PP/SRT/EPDM mixtures in single screw extruder, *Polymer Testing*, 25, pp. 498–503, 2006.
- [230] D’ORAZIO, L.R., GRECO, E.M., RAGOSTA, G., *Polym. Eng. Sci.* 23, pp: 489, 1991.
- [231] JACOBS, M.A., MAARTJE, F.K., JOS, T.F.K., Foam processing of poly(ethylene-co-vinyl acetate) rubber using supercritical carbon dioxide, *Polymer*, 45, pp. 7539–7547, 2004.
- [232] KATTAS, L., GASTROCK, F., LEVIN, I., CACCIATORE, A., *Plastic Additives*, Chapter 4 in *Modern Plastics Handbook*, Ed. Harper, C.A., McGraw-Hill Publisher, 2000.
- [233] SAUCEAU, M., NIKITINE, C., RODIER, E., FAGES, J., Effect of supercritical carbon dioxide on polystyrene extrusion, *J. of Supercritical Fluids*, The Journal of Supercritical Fluids, 43/2, pp: 367–373, 2007.
- [234] XIN, Z.X., ZHANG, Z.X., KAUSHIK, P., JONG, U.B., SUNG, H.L., JIN, K.K., Study of microcellular injection-molded polypropylene/waste ground rubber tire powder blend, *Materials and Design*, 31, 589–593, 2010.
- [235] REVERCHON, E., CARDEA, S., Production of controlled polymeric foams by supercritical CO₂, *J. of Supercritical Fluids*, 40, pp. 144–152, 2007.
- [236] DIXON, D., MARTIN, P.J., HARKIN-JONES, E., Predicting the performance of chemical blowing agents using thermal analysis techniques, *Journal of Cellular Plastics*, 36, pp: 310-326, 2000.
- [237] SURYANARAYANAN, R., Development of Low Density Structural Foams of Nylon 6 for Injection Molding: Influence of Blowing Agents, Nucleating Agents & Processing Variables, *Yüksek Lisans Tezi*, University of Massachusetts Lowell, SF. 1-66, 1997.
- [238] HEE, E.P., Effects of Pressure and Dissolved Carbon Dioxide on the Rheological Properties of Molten Polymers, *Doktora Tezi*, McGill University, SF. 1-291, May 2005.
- [239] XIANGMIN, H., CHANGCHUN Z., LEE, L.J., KURT, W.K., DAVID, L.T., Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO₂, *Polymer Engineering and Science*, 43/6, pp. 1261-1275, June 2003.

- [240] VARMA-NAIR, M., HANDA, P.Y., MEHTA, A.K., AGARWAL, P., Effect of compressed CO₂ on crystallization and melting behavior of isotactic polypropylene, *Thermochimica Acta*, 396, pp. 57–65, 2003.
- [241] BLEDZKI, A.K., FARUK, O., 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, pp. 63-76, 2006.
- [242] LI, Q., LAURENT, M.M., Foam extrusion of high density polyethylene/wood-flour composites using chemical foaming agents, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, pp. 3139–3150, 2003.
- [243] KHARE, A.A., The Relationship Between Processing Conditions and Properties in Chemically Blown Injection Molded Nylon Foams, *Yüksek Lisans Tezi, University of Poona*, SF. 1-116, 1994.
- [244] LESSARD, D.R., Thin-Walled Structural Foam Injection Molding, *Yüksek Lisans Tezi, University of Lowell*, SF. 1-264, 1985.
- [245] MAE, H., MASAKI, O., KIKUO, K., Effects of strain rate and density on tensile behavior of polypropylene syntactic foam with polymer microballoons, *Materials Science and Engineering: A*, 477/1–2, Pages 168–178, 2008.
- [246] ADRIEN, J., MAIRE, E., GIMENEZ, N., SAUVANT, M.V., Experimental study of the compression behaviour of syntactic foams by in situ X-Ray tomography, *Acta Materialia*, 55, pp. 1667–1679, 2007.
- [247] JOSE, A.R.R., MATTHIEU, P., JEAN-MARC, T., MICHEL, D., Micro and nano cellular amorphous polymers (PMMA, PS) in supercritical CO₂ assisted by nanostructured CO₂-philic block copolymers – One step foaming process, *J. of Supercritical Fluids*, 58, pp: 168– 176, 2011.
- [248] JOSE, A.R.R., JEAN, M.T., MATTHIEU, P., MICHEL, D., Two-step micro cellular foaming of amorphous polymers in supercritical CO₂, *J. of Supercritical Fluids*, 57, pp: 87–94, 2011.
- [249] HANDA, Y.P., ZHANG, Z., A new technique for measuring retrograde vitrification in polymer-gas systems and for making ultramicrocellular foams from the retrograde phase, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38, pp. 716-725, 2000.
- [250] RAMESH, N.S., DON, H.R., GREGORY, A.C., Numerical and experimental studies of bubble growth during the microcellular foaming process, *Polymer Engineering and Science*, 31/23, pp: 1657-1664, 1991.

- [251] GOEL, S.T., ERIC, J.B., Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: Effect of pressure and temperature on nucleation, *Polymer Engineering and Science*, 34/14, pp: 1137-1147, 1994.
- [252] LARISSA, Z., MARTIN, J., MUNSTEDT, H., Foaming of thin films of a fluorinated ethylene propylene copolymer using supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 49, pp. 103–110, 2009.
- [253] LEE, C.H., LEE, K.J., JEONG, H.G., and KIM, S.W., Growth of gas bubbles in the foam extrusion process, *Advances in Polymer Technology*, 19/2, pp. 97–112, 2000.
- [254] LEE, S.T., *Foam Extrusion: Principles and Practice*, Lancaster, PA: Technomic Publishing Company, Inc., 2000.
- [255] U.S. Patent 4390332, Apparatus for extrusion moulding of parts from foam plastics materials and/or from solid plastics materials, 1983.
- [256] RIZVI, G.M., *Extrusion Foaming of Plastic Wood-Fiber Composites Using a Chemical Blowing Agent*, Yüksek Lisans Tezi, University of Toronto, SF. 1-116, 1998.
- [257] GANGJIAN, G., *Development of Fine-Celled Bio-fiber Composite Foams Using Physical Blowing Agents and Nano-Particles*, Doktora tezi, University of Toronto, SF. 1-263, 2006.
- [258] JACOB, C., DEY, S.K., Inert gases as alternative blowing agents for extruded low density polystyrene foam , *Journal of Cellular Plastics*, 31, 1, 38, 1995.
- [259] PARK, C.B., BALDWIN, D.F., SUH, N.P., Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers, *Polym. Eng. Sci.*, 35, pp. 432, 1995.
- [260] LARISSA, Z., HELMUT, M., Influence of different process and materials parameters on chemical foaming of fluorinated ethylene propylene copolymers, *Polymer Engineering and Science*, pp: 1740-1749, 2007.
- [261] NAGUIB, H.E., PARK, C.B., REICHEL, N., Fundamental foaming mechanisms governing the volume expansion of extruded polypropylene foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, pp. 2661–2668, 2004.
- [262] BEHRAVESH, A.H., PARK, C.B., PAN, M., VENTER, R.D., 12th National ACS Meeting, *Polymer Preprints*. 37, 767, 1996.
- [263] XU, X., PARK, C.B., Effect of the die geometry on the expansion ratio of polystyrene foams blown with carbon dioxide, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 49, pp: 1058, 2003.

- [264] GRECO, A., MAFFEZZOLI, A., MANI, O., Development of polymeric foams from recycled polyethylene and recycled gypsum, *Polymer Degradation and Stability*, 90, pp. 256-263, 2005.
- [265] MATUANA, L.M., OMAR, F., CARLOS A.D., Cell morphology of extrusion foamed poly(lactic acid) using endothermic chemical foaming agent, *Bioresource Technology*, 100, pp: pp: 5947–5954, 2009.
- [266] XU, D., POP-ILIEV, R., PARK, C.B. FENTON, R.G., Fundamental study of CBA-blown bubble growth and collapse under atmospheric pressure, *Journal of Cellular Plastics*, 41, pp. 519-538, 2005.
- [267] POP-ILIEV, R., LIU, F., LIU, G., PARK, C.B., Rotational foam molding of polypropylene with control of melt strength, *Advances in Polymer Technology*, 22/4, pp. 280–296, 2003.
- [268] POP-ILIEV, R., PARK, C.B., Melt compounding based rotational foam molding technology for manufacture of polypropylene foams, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 21, pp.101-120, 2002.
- [269] POP-ILIEV, R., LEE, K-H., PARK, C.B., Manufacture of integral skin pp foam composites in rotational molding, *Journal of Cellular Plastics*, 42, pp. 139-152, March 2006.
- [270] POP-ILIEV, R., LEE, K.H., CHEW, Y.C., PARK, C.B., Processing fine-celled recyclable CBA-based polyolefin foams in compression foam molding, *ANTEC*, pp: 1177-1181, 2007.
- [271] HAN, S., KENNEDY, P., ZHENG, R., XU, J., KISHBAUGH, L., Numerical analysis of microcellular injection molding, *Journal of Cellular Plastics*, 39, pp. 475-485, 2003.
- [272] ANDREAS N.J.S., ALTSTADT, V., Controlling morphology of injection molded structural foams by mold design and processing parameters, *Journal of Cellular Plastics*, 43, pp. 313-330, July/September 2007.
- [273] YUAN, M., TURNG, L.S., GONG, S., WINARDI, A.D.C., Crystallization behavior of Polyamide-6 microcellular nanocomposites, *Journal of Cellular Plastics*, 40, pp. 397-409, September 2004.
- [274] CHANDRA, A., GONG, S., MINGJUN, Y., LIH-SHENG, T., PAUL, G., HOLGER, C., Microstructure and crystallography in microcellular injection-molded Polyamide-6 nanocomposite and neat RESIN, *Polymer Engineering and Science*, pp. 52-61, 2005.
- [275] TOMASKO, D.L., ADAM, B., LU, F., SHU-KAI, Y., KOKI, M., SHARATH, N-K., ISAMU, K., KURT, K., Development of CO₂ for polymer foam applications, *J. of Supercritical Fluids*, 47, pp: 493–499, 2009.

- [276] XIANG, X., CHUL, B.P., JOHN, W.S.L., XINDONG, Z., Advanced structural foam molding using a continuous polymer/gas melt flow stream, *Journal of Applied Polymer Science*, 109, pp: 2855–2861, 2008.
- [277] XIANG, X., Design of an Injection-Molding System for Manufacture of Microcellular Foams, *Doktora Tezi*, University of Toronto, 1-254, 2002.
- [278] ZHAI, M., XIE, Y., Investigation of the effect of process conditions on cell size of microcellular injection molded part, *Rohstoffe und Anwendungen, Raw Materials And Applications*, pp: 85-88, 2010.
- [279] CHEN, S.C., YANG, J.P., JENG, S.H., MING, H.C., Effects of process conditions on the mechanical properties of microcellular injection molded polycarbonate parts, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 27/2, pp: 153-165, 2008.
- [280] QIN, X., THOMPSON, M.R., HRYMAK, A.N., Rheology studies of foam flow during injection mold filling, *Polymer Engineering and Science*, pp: 523-529, 2007.
- [281] HAN, C.D., YOO, H.J., Studies on structural foam processing. IV. Bubble growth during mold filling, *Polymer Engineering and Science*, 21/9, pp: 518-533, June 1981.
- [282] VILLAMIZAR, C.A., HAN, C.D., Studies on structural foam processing ii. bubble dynamics in foam injection molding, *Polymer Engineering and Science*, 1a/9, pp: 699-710, July, 1978.
- [283] AMON, M., DENSON, C.D., A study of the dynamics of foam growth analysis of the growth of closely spaced spherical bubbles, *Polym. Eng. Sci.*, 24/13, pp. 1026-1034, 1984.
- [284] GUNKEL, F., SPORRER, A.N.J., LIM, G.T., BANGARUSAMPATH D.S., ALTSTADT, V., Understanding melt rheology and foamability of polypropylene-based TPO blends, *Journal of Cellular Plastics*, 44, pp: 307-325, 2008.
- [285] LEE, J.J., CHA, S.W., Influence of mould temperature on the thickness of a skin layer and impact strength in the microcellular injection moulding process, *Cellular Polymers*, 24/5, pp: 279-297, 2005.
- [286] BLEDZKI, A.K., FARUK, O., Microcellular wood fiber reinforced PP composites: Cell morphology, surface roughness, impact, and odor properties, *Journal of Cellular Plastics*, 41, pp: 539-550, 2005.
- [287] NEVES, N.M., KOUYUMDZHIEV, A., REIS, R.L., The morphology, mechanical properties and ageing behavior of porous injection molded starch-based blends for tissue engineering scaffolding, *Materials Science and Engineering C*, 25, pp: 195–200, 2005.

- [288] GOEL, S.K., BECKMAN, E.J., Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. II: Cell growth and skin formation, *Polymer Eng. Science*, 34, pp. 1148-1156, 1994
- [289] SHIMBO, M., HIDETAKA, K., SHIGEKI, Y., Foam injection technology and influence factors of microcellular plastics, *Foams 2000*, 162-168, 2000.
- [290] RODRIGUE, D., LEDUC, S., The influence of injection molding conditions and polymer composition on skin thickness and flexural properties of HDPE structural foams, *Proceedings of the 19th Annual Meeting of the Polymer Processing Society: PPS-19*, Melbourne, Australia, pp: 41, 2003.
- [291] YUAN, M., TURNG, L.S., GONG, S., CAULFIELD, D., HUNT, C., SPINDLER, R., Study of injection molded microcellular polyamide-6 nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, 44, pp: 673-686, 2004.
- [292] ZHOU, Q., CHUAN-BO, C., Exo-endermic blowing agent and its foaming behavior, *Journal of Cellular Plastics*, 41, pp: 225-234, May 2005.
- [293] DEMİR, H., SİPAHİOĞLU, M., BALKOSE, D., ULKU, S., Effect of additives on flexible PVC foam formation, *Journal of Materials Processing Technology*, 195, pp: 144–153, 2008.
- [294] CHOW, W.S., ISHIAKU, U.S., MOHD ISHAK, Z.A., KARGER-KOCSIS, J., Polyamide6/Polypropylene/Organoclay nanocomposites: Influence of organoclay and compatibiliser on the morphological and tensile properties, *Jurnal Teknologi*, 39(A), Keluaran Khas. Dis., pp: 45–54, 2003.
- [295] USUKI, A., KOJIMA, Y., KAWASUMI, M., OKADA, A., FUKUSHIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., Synthesis of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.*, 8, pp. 1179–1184, 1993.
- [296] DURMUŞ, A., Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kasım 2006.
- [297] WILLIAM, G.E., ALDO, B.A., JINWEN, Z., Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review, *Maderas. Ciencia Tecnologia* 7/3, pp: 159-178, 2005.
- [298] LERTWIMOLNUN, W., VERGNES, B., Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, *Polymer* 46, pp: 3462–3471, 2005.
- [299] FARZANA, H., MEHDI, H., MASAMI, O., RUSSELL, E.G., Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview, *Journal of Composite Materials*, 40/17, pp: 1511-1574, 2006.

- [300] PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, C.D., A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science* 33, pp: 1119–1198, 2008.
- [301] HASEGAWA, N, OKAMOTO, H., KAWASUMI, M., KATO, M., TSUKIGASE, A., USUKI A., Polyolefin–clay hybrids based on modified polyolefins and organoclay. *Macromol. Mater. Eng.*, 280/281, pp:76–85, 2000.
- [302] YU, D., DEBES, B., Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites, *Composites: Part A* 39, pp: 1177–1191, 2008.
- [303] PERRIN-SARAZIN, F., TON-THAT, M.T., BUREAU, M.N., DENAULT, J., Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites, *Polymer*, 46, pp: 11624-11634. 2005.
- [304] HASEGAWA, N., KAWASUMI, M., KATO, M., USUKI, A., OKADA, A., Preparation and mechanical properties of polypropylene–clay hybrids using a maleic anhydridemodified polypropylene oligomer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, pp: 87–92, 1998.
- [305] LOPEZ, D., PICAZO, G., MERINO, J.C.O., PASTOR, J.M., Polypropylene–Clay nanocomposites: Effect of compatibilizing agents on clay dispersion, *European Polymer Journal*, *European Polymer Journal*,39/5, pp: 945–950, 2003.
- [306] TJONG, S.C., Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, *Materials Science and Engineering*, 53, pp: 73–197, 2006.
- [307] PAUL, D.R., ROBESON, L.M., *Polymer nanotechnology: nanocomposites*, *Polymer*, 49, pp: 3187–3204, 2008.
- [308] İDİL, B., Epoksi Reçinesi İle Nanokompozit Sentezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [309] AZİZ, Y., Maleik anhidritle graftlanmış oligomerlerin ve *i*-PP/silikat nanokompozitlerin tepkimeli ekstrüzyon yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu, Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [310] QUANG, T.N., DONALD G.B., An improved technique for exfoliating and dispersing nanoclay particles into polymer matrices using supercritical carbon dioxide, *Polymer*, 48, pp: 6923-6933, 2007.
- [311] ZENG, C., *Synthesis, Structure and Properties of Polymeric Nanocomposites*, Ph.D. Thesis, The Ohio University, 2004.

- [312] SIRIPURAPU, S., DESIMONE, J.M., KHAN, S.A., SPONTAK, R.J.. Controlled faming of polymer films through restricted surface diffusion and the addition of nanosilica particles or CO₂-philic surfactants. *Macromolecules*, 38, pp: 2271-2280, 2005.
- [313] SAHA, M.C., MAHFUZ, H., CHAKRAVARTY, U.K., UDDIN, M., KABIR, MdE., JEELANI, S., Effect of density, microstructure, and strain rate on compression behavior of polymeric foams. *Mater Sci Eng.*, 406, pp: 328-336, 2005.
- [314] GOKKURT, T., FEHİM F., UNAL, H., ABDULLAH, M., Extension in shelf life of fresh food using nanomaterials food packages, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51, pp: 701–706, 2012.
- [315] TS-ISO 1926 standardı, Rijit, gözenekli plâstikler - çekme özelliklerinin tayini, Ocak 2006.
- [316] TS-EN-ISO 1133, Plastikler - Erimiş termoplastiklerin kütleli akış hızının (MFR) ve hacimsel akış Hızının (MVR) tayini, Nisan 2007.
- [317] TS EN ISO 3451-1, Plastics - Determination of ash - Part 1: General methods (ISO 3451-1:2008), August 2008.
- [318] GÜRALP, Ö., ABS/POLYAMIDE-6 Blends, Their Short Glass Fiber Composites and Organoclay Based Nanocomposites: Processing and Characterization, The Degree of Doctor of Philosophy in Polymer Science and Technology, Middle East Technical University, February 2007.
- [319] TS EN ISO 11357-1, Plastikler - diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) - Bölüm 1: Genel prensipler, Mayıs 2001.
- [320] VELASCO, J.I., MORHAIN, C., MARTINEZ, A.B., RODRIGUEZ-Perez, M.A., De SAJA, J.A., The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of polypropylene filled with aluminium and magnesium hydroxides. Part 2. Thermal and dynamic mechanical properties, *Polymer*, 43, pp: 6813–6819, 2002.
- [321] WAL, A.V.D., MULDER, J.J., GAYMANS, R.J., Fracture of polypropylene: 2 The effect of crystallinity, *Polymer*, 39/22, pp: 5477-5481, 1998.
- [322] JIKAN, S.S., ARIFF, Z.M., ARIFFIN, A., Influence of filler content and processing parameter on the crystallization behaviour of PP/kaolin composites, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 102, pp: 1011–1017, 2010.
- [323] ASTM E 1131, Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, 2010.

- [324] TS ISO 1926, Rijit, Gözenekli Plastikler-Çekme Özelliklerinin Tayini, Ocak 2006.
- [325] TS 1005 EN ISO 180, Plastikler-Izod Darbe Mukavemetinin Tayini, 1999.
- [326] TS-EN-ISO 868, Plastics and ebonite - Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness) (ISO 868:2003), March 2003.
- [327] TS EN ISO 1183, Plastikler: Gözeneksiz plastikler-Yoğunluk tayin metotları-Bölüm 1: Daldırma metodu, sıvı piknometre metodu ve titrasyon metodu, 2006.
- [328] BROSTOW, W., TEA, D., JAMES, G., JESSE, L., Thermal and mechanical properties of EPDM/PP+thermal shock-resistant ceramic composites, *J. Mater. Sci.*, 46, pp: 2445–2455, 2011.
- [329] SU, X., YOUQING, H., JINLIANG, Q., YIQUN, L., XIAOHONG, Z., JIANMING, G., ZHIHAI, S., FAN, H., MANLI, Z., The Relationship between microstructure and properties in PP/Rubber powder/nano-CaCO₃ ternary blends, *Macromol. Mater. Eng.*, 289, pp. 275–280, 2004.
- [330] UPINDER, P.S., BIDYUT, K.B., BIDHAN, C.R., Evaluation of mechanical properties of polypropylene filled with wollastonite and silicon rubber, *Materials Science and Engineering A*, 501, pp: 94–98, 2009.
- [331] HORNSBY, P.R., PREMPHET, K., Influence of phase microstructure on the mechanical properties of ternary phase polypropylene composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 70, pp: 587–597, 1998.
- [332] PREMPHET, K., HORANONT, P., Phase structure and property relationships in ternary polypropylene/elastomer/filler composites: Effect of elastomer polarity, *Journal of Applied Polymer Science*, 76, pp: 1929–1939, 2000.
- [333] TARA, J.M., Properties and Foaming behaviour of thermoplastic olefin blends based on linear and branched polypropylene, Degree of Master of Science (Engineering), Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, September 2007
- [334] SARRIONANDIA, M., LOPEZ-ARRAIZA, A., AURREKOETXEA, J., AROSTEGUI, A., Structure and mechanical properties of a talc-filled polypropylene/ethylene-propylene-diene composite after reprocessing in the melt state, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 1195–1201, 2009.
- [335] VELASCO, J.I., ANTUNES, M., AYYAD, O., LOPEZ-CUESTA, J.M., GAUDON, P., SAIZ-ARROYO, C., RODRIGUEZ-PEREZ, M.A., De SAJA J.A., Foaming behaviour and cellular structure of LDPE/hectorite nanocomposites, *Polymer*, 48, pp: 2098-2108, 2007.

- [336] YUPAPORN, R., JATUPORN, S., NITINAT, S., WIMONLAK, S., Improvement of impact property of natural fiber–polypropylene composite by using natural rubber and EPDM rubber, *Composites: Part B* 40, pp: 619–622, 2009.
- [337] CHONG, T-H., YOUNG, W.H., DAE-JIN, J., Effect of dissolved gas on the viscosity of HIPS in the manufacture of microcellular plastics, *Polymer Engineering and Science*, 43/6, pp. 1337-1344, June 2003.
- [338] RODRIGUEZ-PEREZ, M.A., LOBOS, J., PEREZ-MUNOZ, C.A., De SAJA, J.A., GONZALEZ, L., Del CARPIO, M.A., Mechanical behavior at low strains ldpe foams with cell sizes in the microcellular range: advantages of using these materials in structural elements, *Cellular Polymers*, 27/6, pp: 347-362, 2008.
- [339] AREFMANESH, A., ADVANI, S.G., MLCHAELLES, E.E., A numerical study of bubble growth during low pressure structural foam molding process, *Polym. Eng. Sci.*, 30, pp. 1330-1137, 1990.
- [340] SUPRAKAS, S. R., MASAMI, O., New polylactide/layered silicate nanocomposites, 6a: Melt rheology and foam processing, *Macromol. Mater. Eng.*, 288, 936–944, 2003.
- [341] SAHAGUN, C.Z., GONZALEZ-NUNEZ, R., RODRIGUE, D., Morphology of extruded PP/HDPE foam blends, *Journal of Cellular Plastics*, 42, pp. 469-485, 2006.
- [342] ÖKSÜZ, M., EROGLU, M., YILDIRIM, H., Effect of talc on the properties of Polypropylene/Ethylene/Propylene/Diene terpolymer blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, pp. 3033–3039, 2006.
- [343] QIU, M., XUMING, S., PATRICIA, C.T., XINMIN L., ZHONGQIN, L., Mechanical properties of thermoplastic olefin composites: Effect of fillers content, strain rate and temperature, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49, pp. 121–127, 2010.
- [344] MENGELOGLU, F., LAURENT, M.M., Mechanical properties of extrusion-foamed rigid PVC/wood- flour composites, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 9/1, pp. 26-31, 2003.
- [345] RODRIGUEZ-PEREZ, M.A., LOBOS, J., Mechanical response of polyethylene foams with high densities and cell sizes in the microcellular RANGE, *Journal of Cellular Plastics*, 45, pp. 389-403, September 2009.
- [346] KABIR, Md. E., SAHA, M.C., JEELANI, S., Tensile and fracture behavior of polymer foams, *Materials Science and Engineering A*, 429, pp. 225–235, 2006.

- [347] GOODS, S.H., NEUSCHWANGER, C.L., WHINNERY, L.L., NIX, W.D., Mechanical properties of a particle-strengthened polyurethane foam, *J. Appl. Polymer Sci.*, 74, 2724-2736, 1999.
- [348] SAINT-MICHEL, F., CHAZEAU, L., JEAN-YVES, C., Mechanical properties of high density polyurethane foams: II Effect of the filler size, *Composites Science and Technology*, 66, pp. 2709–2718, 2006.
- [349] LAURENT, M.M., PARK, C.B., JOHN, J.B., Cell morphology and property relationships of microcellular foamed PVC/Wood-fiber composites, *Polymer Engineering and Science*, 38/11, pp. 1862-1872, NOVEMBER 1998.
- [350] GRIFFITH, A.A., Theory of Rupture, In: *Proceedings of the First International Conference of Applied Mechanics*, 1, pp. 55–63, 1924.
- [351] DOROUDIANI, S., KORTSCHOT, M.T., Polystyrene foams. II. Structure-impact properties relationships, *J. Ap. Polymer. Science*, 90/5, pp. 1421-1426, 2003.
- [352] KUMAR, V., WELLER, J.E., A Process to produce microcellular PVC, *Intern. Polymer Processing*, 8/1, pp. 73-80, 1993.
- [353] TANNIRU, M., YUAN, Q., MISRA, R.D.K, On significant retention of impact strength in clay–reinforced high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites, *Polymer*, 47, pp: 2133–2146, 2006.
- [354] CUI, L., HUNTER, D.L., YOON, P.J., PAUL, D.R., Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 2: Morphology and properties of nanocomposites, *Polymer*, 49, pp: 3762–3769, 2008.
- [355] ASO, O., EGUIAZABAL, J.I., NAZABAL, J., The influence of surface modification on the structure and properties of a nanosilica filled thermoplastic elastomer, *Composites Science and Technology*, 67, pp: 2854–2863, 2007.
- [356] SHENG-PENG L., JI-RU Y., XING-PING Z., XIAO-LIN X., YIU-WING, M., Dispersion, thermal and mechanical properties of polypropylene/magnesium hydroxide nanocomposites compatibilized by SEBS-g-MA, *Composites Science and Technology*, 69, pp: 1873–1879, 2009.
- [357] KANG, I., Md. ABDUL, K., YOUNGJAE, Y., PIL, J.Y., SANG-YONG, K., KWON, T.L., Preparation and properties of ethylene propylene diene rubber/multi walled carbon nanotube composites for strain sensitive materials, *Composites: Part A* 42, pp: 623–630, 2011.

- [358] TJONG, S.C., MENG, Y.Z., Impact-modified polypropylene-vermiculite nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B:Polym. Phys.*, 41, pp:2332-2341, 2003.
- [359] DASARI, A., YU, Z.Z., MAI, Y.W., Effect of blending sequence on microstructure of ternary nanocomposites, *Polymer*, 46/16, pp: 5986-5991, 2005.
- [360] ZHANG, Z.X., ZHANG, J., BING-XUE, L., ZHEN XIANG, X., CHANG KI, K., JIN KUK, K., Effect of flame retardants on mechanical properties, flammability and foamability of PP/wood–fiber composites, *Composites: Part B*, 43, pp: 150–158, 2012.
- [361] MA, C.G., MAI, Y.L., RONG, M.Z., RUAN, W.H., ZHANG, M.Q., Phase structure and mechanical properties of ternary polypropylene/elastomer/nano-CaCO₃ composites, *Composites Science and Technology.*, 67, pp: 2997–3005, 2007.
- [362] COLLIAS, D.I., BAIRD, D.G., BORGGREVE, R.J.M., Impact toughening of polycarbonate by microcellular foaming. *Polymer*, 35, pp: 3978-3983, 1994.
- [363] VARGAS, A.F., VICTOR, H.O., FRANCOIS, R., STEPHANE, G., ERIC, D., BETTY, L.L., Influence of fiber-like nanofillers on the rheological, mechanical, thermal and fire properties of polypropylene: An application to multifilament yarn, *Composites: Part A* 41, pp: 1797–1806, 2010.
- [364] SU, F.-H., HAN-XIONG, H., YANG, Z., Microstructure and mechanical properties of polypropylene/poly(ethylene-co-octene copolymer)/clay ternary nanocomposites prepared by melt blending using supercritical carbon dioxide as a processing aid, *Composites: Part B* 42, pp: 421–428, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Salih Hakan YETGİN, 22.07.1979 da Kütahya' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kütahya'da tamamladı. 1997 yılında başladığı Pamukkale Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümünü 2001 yılında bitirdi. 2002 yılında Dumlupınar Üniversitesi Makine Mühendisliği Ana Bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2005 yılında ise Sakarya Üniversitesi Metal Eğitimi Ana Bilim dalında doktora eğitimine başladı. 2001 yılından itibaren araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.