BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİPROPİLEN KÖPÜKLERDE PROSES PARAMETRELERİNİN MEKANİK, MİKROYAPI VE YÜZEY KALİTE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim BADEM

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

HAZİRAN 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİPROPİLEN KÖPÜKLERDE PROSES PARAMETRELERİNİN MEKANİK, MİKROYAPI VE YÜZEY KALİTE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim BADEM
(172080901)

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Meral AKKOYUN

HAZİRAN 2019

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 172080901 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi İbrahim BADEM, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "POLİPROPİLEN KÖPÜKLERDE PROSES PARAMETRELERİNİN MEKANİK, MİKROYAPI VE YÜZEY KALİTE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Dr. Öğr. Üyesi Meral AKKOYUN** Bursa Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Doç. Dr. Ayşe ÇELİK BEDELOĞLU** Bursa Teknik Üniversitesi	.....
	Dr. Öğr. Üyesi Şebnem DÜZYER Uludağ Üniversitesi	.....

Savunma Tarihi : 24 Haziran 2019

FBE Müdürü :	**Doç. Dr. Murat ERTAŞ** Bursa Teknik Üniversitesi	..... **……/……./…….**

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: İbrahim Badem

İmzası :

Aileme,

ÖNSÖZ

Bu çalışmada enjeksiyon kalıplama yöntemiyle kimyasal köpürme ajanı kullanılarak üretilen polipropilen köpüklerde, proses parametrelerinin mekanik, mikroyapı ve yüzey kalite özelliklerine etkileri araştırılmıştır.

Tez çalışması boyunca desteğini ve birikimini benden esirgemeyen, vakit ayıran, yol gösteren danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Meral AKKOYUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP 172L09 proje numarası ile desteklenmiştir.

Ayrıca TÜBİTAK'a "Otomotiv Sektöründe 3171025 Proje Koduyla Kimyasal Mikro Hücresel Köpükleme Yöntemi Kullanarak Kalıp, Parça Tasarımı ve Plastik Enjeksiyon İşlem Optimizasyonu" projesi kapsamında verdiği dolaylı desteklerden ötürü teşekkür ederim.

Tez döneminde çalıştığım firma Tofaş başta olmak üzere Tubitak projesinde birlikte çalıştığımız Farplas ve Karel Kalıp firmalarına teşekkür ederim.

Haziran 2019 İbrahim BADEM

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ……v
İÇİNDEKİLER vi
KISALTMALAR viii
SEMBOLLER ix
ÇİZELGE LİSTESİ x
ŞEKİL LİSTESİ xi
ÖZET ……xiii
SUMMARY xv
1. GİRİŞ ……1
2. KURAMSAL TEMELLER 4
2.1 Polimer Köpükler 4
2.2 Polimer Köpük Üretim Yöntemleri 4
2.2.1 Fiziksel köpürme yöntemi 4
2.2.2 Cam kürecik yöntemi 6
2.2.3 Kimyasal köpürme yöntemi 7
2.3 Kimyasal Köpürme Ajanı Türleri 9
2.3.1 Ekzotermik ajanlar 9
2.3.2 Endotermik ajanlar 10
2.3.3 Yeni nesil karışım ajanlar 11
3. LİTERATÜR ÖZETİ 12
3.1 Köpürmeye Etki Eden Proses Parametreleri 12
3.1.1 Köpürme ajanı miktarı 12
3.1.2 Kalıp açma (core back) mesafesi ve gecikme zamanı 14
3.1.3 Yüzeyden salınım 14
3.1.4 Köpük iç basıncı 15
3.1.5 Kalıp içi basınç 16
3.1.6 Enjeksiyon geri basınç 16
3.1.7 Enjeksiyon basıncı 16
3.1.8 Tutma basınç ayarı 17
3.1.9 Enjekte edilen malzeme miktarı / dozaj 17
3.1.10 Enjeksiyon hızı 17
3.1.11 Kalıp sıcaklığı 17
3.1.12 Enjeksiyon vidasının ısı ayarı 18
3.2 Diğer Uygulama Alanları 18
3.2.1 Kimyasal köpürmenin ahşap takviyeli plastiklerle kullanımı 18
3.2.2 PA malzemelerde köpürme ajanı ve kalıp açma sisteminin kullanımı 19
4. MALZEME VE YÖNTEM 21
4.1 Malzemeler 21
4.2 Yöntem 23
4.2.1 Köpüklerin plastik enjeksiyon prosesi 23
4.2.2 Kalıp 24
4.2.3 Mikroyapı ölçümleri 24

4.2.4 Çekme deneyi ... 25
4.2.5 Yüzey kalite ölçümleri ... 25
4.2.6 Yoğunluk ölçümleri ... 25
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA ... 26
5.1 Enjeksiyon Hızının Etkisi ... 26
5.1.1 PP köpüklerinin mikroyapıları ... 26
5.1.2 PP köpüklerinin mekanik özellikleri ... 30
5.1.3 PP köpüklerinin yoğunluk ve ağırlık değişimleri ... 31
5.2 Kalıp Açma (Core Back) Mesafesinin Etkisi ... 32
5.2.1 PP köpüklerinin mikroyapıları ... 32
5.2.2 PP köpüklerinin mekanik özellikleri ... 37
5.2.3 PP köpüklerinin yoğunluk ve ağırlık değişimleri ... 38
5.3 PP Köpüklerinin Yüzey Kalite Özellikleri ... 39
6. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER ... 41
KAYNAKLAR ... 42
ÖZGEÇMİŞ ... 45

KISALTMALAR

ABS	: Akrilonitril bütadien stiren polimeri
CBA	**:** Kimyasal köpürme ajanı
CD	: Hücre Çapı
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi
GF50	: %50 Cam elyaf takviyeli
GU	: Parlaklık Birimi (Gloss Unit)
HIPS	: Yüksek darbe dayanımlı polistiren
LGF50	: %50 Uzun cam elyaf takviyeli
MFI	: Eriyik akış indeksi
PA	: Poliamid
PA6	: Poliamid 6
PBA	**:** Fiziksel köpürme ajanı
PE	: Polietilen
PP	**:** Polipropilen
PVC	: Polivinil klorür
TGA	: Termogravimetrik Analiz
V	: Enjeksiyon Hızı

SEMBOLLER

%	**:** Yüzde
°C	**:** Santigrat derece
cm	**:** Santimetre
d	**:** Yoğunluk
dk	**:** Dakika
E	**:** Enerji
g	**:** Gram
kg	**:** Kilogram
kN	**:** Kilonewton
mm	**:** Milimetre
m	**:** Metre
N	**:** Newton
s	**:** Saniye
µm	**:** Mikrometre

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin ortalama hücre çapları **28**
Çizelge 5.2: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin 1 cm² alanda ortalama hücre sayıları **28**
Çizelge 5.3: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin ortalama kompakt kabuk kalınlıkları **29**
Çizelge 5.4: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin mekanik özellikleri... **31**
Çizelge 5.5: Enjeksiyon hızına bağlı olarak PP köpüklerin ağırlık ve yoğunluk değişimleri ile köpüksüz üretime göre ağırlık kazançları **32**
Çizelge 5.6: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin ortalama hücre çapları **34**
Çizelge 5.7: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin 1 cm² alanda ortalama hücre sayıları **35**
Çizelge 5.8: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin ortalama kompakt kabuk kalınlıkları **36**
Çizelge 5.9: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin mekanik özellikleri **38**
Çizelge 5.10: Kalıp açma mesafesine bağlı olarak PP köpüklerin ağırlık ve yoğunluk değişimleri ile köpüksüz üretime göre ağırlık kazançları **38**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Fiziksel köpürme yöntemi ile üretilen köpüğün mikroskop görüntüsü [11] **4**
Şekil 2.2: Köpük üretimi için hazırlanmış ekstrüderin şematik diyagramı [12] **5**
Şekil 2.3: Mucell ticari ismi ile pazarlanan fiziksel köpürme işlemi düzeneği [11] ... **5**
Şekil 2.4: 3M firması tarafından üretilen cam kürelerin mikroskopik görüntüsü [14] **6**
Şekil 2.5: Mikrokürelerin genişlemesi [15] **7**
Şekil 2.6: Kimyasal köpürme ajanı ilave edilmiş polimer malzemelerin kalıp açma (core back) hareketi ile köpük üretimi [16] **8**
Şekil 2.7: Sandviç yapı **8**
Şekil 3.1: Polietilen polimerinin üç farklı köpürme ajanı (1-Hostatron P 1941, 2-Hydrocerol PLC 751, 3-Adcol blow X1020) ile köpürtülmesi sonrası yoğunluk ve köpürme ajanı oranları gösterilmiştir [19] **12**
Şekil 3.2: Hostatron P 1941 köpürme ajanının farklı polimerlerle (1-Polietilen, 2-Polipropilen, 3-Poli vinil klorid) oluşturduğu köpüklerde kalıplanan parça yoğunluğu / köpürme ajanı miktarı karşılaştırması [19] **13**
Şekil 3.3: HIPS (Yüksek Darbe Dayanımlı Polistiren) polimeri ve farklı oranlarda azodikarbonamit kullanılarak köpürmesi sonrası hücre yoğunlukları [23] **13**
Şekil 3.4: Bölgesel kalıp açma hareketinin şematik gösterimi [26] **14**
Şekil 3.5: Köpürme sonrası iç basınçların farklı oranlarda azodikarbonamitin kullanımına göre değişimi [28] **15**
Şekil 3.6: Kalıp açma hareketinin şematik gösterimi. Solda kalıp hacminin plastik ile dolması sonrası görüntüsü, sağda ise kalıbın tek yönde açılması sonrası görüntüsü bulunmaktadır [29] **16**
Şekil 4.1: Polipropilen ve kimyasal köpürme ajanının DSC sonuçları **21**
Şekil 4.2: Kimyasal köpürme ajanının TGA sonuçları **22**
Şekil 4.3: Polipropilen malzemenin FTIR sonuçları **23**
Şekil 4.4: Kimyasal köpürme ajanının FTIR sonuçları **23**
Şekil 4.5: Standart Plastik Enjeksiyon Kalıbı **24**
Şekil 5.1: 110 mm/s enjeksiyon hızında üretilen köpüğün optik mikroskopta büyütülmüş kesit görüntüsü **26**
Şekil 5.2: 125 mm/s enjeksiyon hızında üretilen köpüğün optik mikroskopta büyütülmüş kesit görüntüsü **26**
Şekil 5.3: 140 mm/s enjeksiyon hızında üretilen köpüğün optik mikroskopta büyütülmüş kesit görüntüsü **27**
Şekil 5.4: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin ortalama hücre çapları .. **27**
Şekil 5.5: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin 1 cm^2 alanda ortalama hücre sayıları **28**
Şekil 5.6: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin ortalama kompakt kabuk kalınlıkları **29**
Şekil 5.7: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin mekanik özellikleri **30**

Şekil 5.8: 0 mm kalıp açma mesafesi ile üretilen köpüğün optik mikroskop altında büyütülmüş kesit görüntüsü **32**
Şekil 5.9: 0.7 mm kalıp açma mesafesi ile üretilen köpüğün optik mikroskop altında büyütülmüş kesit görüntüsü **33**
Şekil 5.10: 1.5 mm kalıp açma mesafesi ile üretilen köpüğün optik mikroskop altında büyütülmüş kesit görüntüsü **33**
Şekil 5.11: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin ortalama hücre çapları **34**
Şekil 5.12: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin 1 cm^2 alanda ortalama hücre sayıları **35**
Şekil 5.13: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin ortalama kompakt kabuk kalınlıkları **36**
Şekil 5.14: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin mekanik özellikleri **37**
Şekil 5.15: Plastik parça üzerinde ölçüm yapılan bölgeler (a), PP köpüklerde desen derinliği / pürüzlülük sonuçları (b) **39**
Şekil 5.16: Plastik parça üzerinde ölçüm yapılan bölgeler (a), PP köpüklerde parlaklık (gloss) sonuçları (b) **40**

POLİPROPİLEN KÖPÜKLERDE PROSES PARAMETRELERİNİN MEKANİK, MİKROYAPI VE YÜZEY KALİTE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Son yıllarda otomotiv sektöründe, daha önce metalden imal edilen birçok parça hafiflik, daha düşük karbon salınımı ve yakıt tüketimi avantajı sağlaması sebebiyle polimere geçilmiştir. Araçlarda en çok kullanılan plastik olan polipropilenin yerine polipropilen köpükler kullanılması, daha hafif araçlar üretilmesini sağlayacaktır. Ayrıca, kullanılan polimer miktarının azaltılması maliyet avantajı sağlayacaktır. İlaveten, polipropilen köpüklerin daha az esnek ve aynı zamanda ısı ve ses yalıtımı özellikleri yararlanıla bilinecek avantajları arasında yer almaktadır. Bunun dışında, köpürme yönteminin çarpılma, çöküntü ve iç gerilmeleri önlediğinden ötürü daha kaliteli parça üretilmesine olanak sağlanacaktır. Plastik parça üretim metotlarının en önemlisi kuşkusuz plastik enjeksiyon kalıpçılığıdır. Günümüzde üretilen tüm termoplastiklerin üçte biri enjeksiyon yöntemiyle üretilmekte ve polimer üretim makina ve ekipmanlarının yarıdan fazlası plastik enjeksiyon kalıpçılığı için kullanılmaktadır. Bu çalışmanın amacı kimyasal köpürme ajanı kullanarak plastik enjeksiyon yöntemiyle PP köpük üretimi gerçekleştirmektir ve aynı zamanda proses parametrelerinin PP köpüklerinin mekanik, mikroyapı ve yüzey kalite özelliklerine olan etkileri araştırmaktır. Özellikle enjeksiyon hızı ve kalıp açma mesafesinin ektileri tespit edilerek en iyi özelliklere sahip olan parça üretimi için gereken optimum şartlar belirlenmiş olacaktır. Granül halde tedarik edilen kimyasal köpürme ajanı ile polipropilen malzeme karışımı kullanılarak plastik enjeksiyon yöntemi ile üretilen köpük numuneler üzerinde incelemeler yapılmıştır. Enjeksiyon hızı ve kalıp açma mesafesinin PP köpüklerinin hücre çapı, kompakt dış kabuk kalınlığı, yoğunluk, hücre sayısı, yüzey kalite ve mekanik özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. İlk adımda, çeşitli enjeksiyon hızlarının (110; 125; 140 mm/s) etkisi 0 mm kalıp açma pozisyonunda test edilmiştir. Daha sonra, farklı kalıp açma mesafelerinde (0; 0.7 ve 1.5 mm) sabit enjeksiyon hızında (110 mm/s) test edilmiştir. Polipropilen köpükler optik mikroskop altında incelenmiştir ve yüzey kalite özellikleri pürüzlülük ve parlaklık ölçen cihazlar kullanılarak belirlenmiştir. Mekanik özelliklerin analizi için çekme testi yapılmıştır. Gerçekleştirilen ölçümler artan enjeksiyon hızına paralel olarak hücre çapı, kompakt kabuk kalınlığı ve elastisite modülünde artış olduğunu göstermektedir. Önemli diğer bir bulgu ise üretilen köpük yapılarda kritik kalıp açma mesafesinin varlığının gözlenmesidir. Bu çalışmada üretilen parça için 0.7 mm olarak belirlenen kritik kalıp açma değerinin altında, kalıp açma oranı arttıkça parça yoğunluğu düşmektedir ve ondülasyon / estetik hata oluşmamaktadır. Hücre çapı ve elastik modül değerleri, kompakt kabuk kalınlığında meydana gelen azalmaya bağlı olarak azalmaktadır. Kritik kalıp açma değerinin üzerine çıkıldığında ise artan hücre çapı ve elastisite modülü değerleri ile birlikte yapısı bozulan hücreler daireselliğini kaybedip çökmektedirler. Parça et kalınlığı değişken bir hale gelerek düz parça üzerinde ondülasyonlar gözlemlenmektedir.

Anahtar kelimeler: Kalıp açma, kimyasal köpürme, plastik enjeksiyon, polipropilen köpük, mikroyapı, mekanik özellikler.

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF PROCESS PARAMETERS ON MECHANICAL, MICROSTRUCTURE AND SURFACE QUALITY PROPERTIES OF POLYPROPYLENE FOAMS

SUMMARY

In recent years, many parts of the automotive industry, previously made of metal, has been passed to polymers due to their light weight, ie lower carbon emission and fuel consumption advantage. Using polypropylene foams instead of polypropylene, which is the most commonly used plastic in vehicles, will produce lighter vehicles. In addition, reducing the amount of polymer used will provide a cost advantage. Moreover, other interesting advantages of polypropylene foams are less flexible, as well as their heat and sound insulation properties. Also, it will be possible to produce better quality parts since the foaming method prevents the distortion, deformation and internal stresses. Plastic injection molding is the most important part of the plastic parts production methods. A third of all thermoplastics produced today are used in the injection method and more than half of the polymer production machinery and equipment is used for plastic injection molding. The aim of this study was to produce PP foam by plastic injection method using chemical foaming agent and also investigate the effects of process parameters on the mechanical, microstructure and surface quality properties of PP foams. Specifically, the optimum conditions required for the production of parts with the best properties will be determined by analysing the effects of injection speed and core back distances. Foam samples produced by plastic injection method were examined by using a mixture of polypropylene and chemical foaming agent supplied in granular form. The effects of process parameters and in particular the injection speed and core back rate on the evolution of cell diameter, skin layer thickness, foam density, cell number, surface quality and mechanical properties were examined. In the first step the effect of various injection speeds (110; 125; 140 mm/s) were tested at 0 mm core back position. Then, various core back positions (0; 0.7 and 1.5 mm) were tested at constant injection speed (110 mm/s). Polypropylene foams were examined under optical microscope and surface quality properties were determined using roughness and gloss scan devices. Tension test was performed to analyse the mechanical properties. The results showed an increase of the cell diameter, the skin layer thickness and the elastic modulus as the injection speed increases. An important effect of the core back distance was observed with the presence of a critical core back distance. Below this critical value, the cell diameter and the elastic modulus decreases up to a core back distance of 0.7 mm due to a notable decrease of the skin layer thickness. In addition, a decrease in density was observed without any ondulation on flat part. Above this critical value, the cells started to collapse and loose their circularity. Then, wall thickness variations and ondulations on the surface of the part were observed due to the collapse of the cells.

Keywords: Coreback, chemical blowing, injection molding, polypropylene foam, microstructure, mechanical properties.

1. GİRİŞ

Polimerler ilk defa 1907 yılında Belçika kökenli Leo Baekeland'ın Bakalit'i pişirmesiyle birlikte hayatımıza girdi. Bakalit, tamamen sentetik olan ve doğada bulunmayan moleküllerden yapılmış ilk polimerdir [1].

Polipropilen ise J. Paul Hogan ve Robert Banks tarafından ilk kez 1951 yılında polimerize edilmiştir [2]. İzotaktik kristalin polipropilen de ilk defa Giulio Natta ve aynı zamanda Karl Rehn tarafından 1954 yılında üretilmiştir [3]. 1957 yılından beri Montedison tarafından Moplen markası altında ticari olarak üretilmektedir. Polipropilen dünyada en çok üretimi yapılan sentetik plastikler arasında polietilenden sonra ikinci sıradadır [4]. Bu polimerik malzemenin yoğunluğu 0.895 - 0.92 g/cm³ aralığında bulunduğundan dolayı, en düşük yoğunluğa sahip ticari polimerler arasında yer almaktadır [5]. Bu malzemenin mekanik özellikleri incelendiğinde, polipropilenin elastisite modülünün (Young modülü) 1300 - 1800 N/mm² aralığındadır ve bu anlamda sert ve esnek bir polimerdir. İlaveten, yorulma direnci iyi olan bir malzemedir [6]. Kimyasal özelliklerine bakıldığında; oda sıcaklığında, yağlara ve neredeyse tüm organik çözücülere, güçlü oksitleyiciler dışında, dirençlidir. Oksitleyici olmayan asitler ve bazlar, polipropilen'den üretilmiş kaplarda saklanabilir [7].

Polipropilen çok sayıda uygulamada kullanılmaktadır. Bunun sebebi üretim sırasında spesifik moleküler özellikler ve katkılar ile malzeme kalitesinin ayarlanabilir olmasıdır. Örneğin, malzeme yüzeyinin toz ve kirlere karşı direnmesine yardımcı olmak amacıyla antistatik katkı maddeleri eklenebilir. UV ışını dayanımını arttırmak ve hatta boya yapabilmek için de özel polipropilen karışımları bulunmaktadır. Bu polimerin talaşlı imalat ile şekillendirilerek, baskı mürekkebi ve boyaların yapışmasını sağlamak üzere yüzey işlemlerinin gerçekleştirildiği uygulamaları da bulunmaktadır.

Otomotiv sektöründe, polipropilen en çok tercih edilen polimerler arasında yer almaktadır. Bu durum düşük maliyetli olmasına bağlıdır ve büyük hacimlerle üretime olanak sağlayarak, üretim maliyetlerinin azalması ve bir kat daha ucuzlamasını kolaylaştırmaktadır. Ekstrüzyon, enjeksiyon kalıpçılığı ve şişirme kalıpçılığı

yöntemleriyle şekil verilebilmektedir. Bu anlamda, kolay proses edilebilir olması bir diğer tercih sebebidir. Bu polimerin akışkanlığı yüksektir ve çok yüksek sıcaklıklarda proses edilmesine gerek olmadığından dolayı enerji ve üretim sonrası soğuma zamanından tasarruf sağlamaktadır. Düşük yoğunluğa sahip ticari bir polimer olduğundan dolayı da otomotiv sektöründe tercih edilen bir malzemedir. Bunun dışında, geri dönüşümlü olması bir diğer avantajdır. Örnek olarak, otomobillerde müşteri tarafından görülmeyen bölgede, tekerin üzerinde bulunan çamurluk adı verilen parçalar; geri dönüşümlü polipropilen polimerlerden üretilerek maliyet avantajının yanı sıra daha az karbon salınımına sebep olarak çevremizi korumamıza yardımcı olmaktadır.

Otomotiv sektöründe polipropilen yerine polipropilen köpük kullanılmasının birçok avantajı bulunmaktadır ancak en önemli avantajlarından biri hafifliğidir. Son yıllarda bu sektörde, daha önce metalden imal edilen birçok parça hafiflik, yani daha düşük karbon salınımı ve yakıt tüketimi avantajı sağlaması sebebiyle polimere geçilmiştir. Araçlarda en çok kullanılan plastik olan polipropilenin yerine polipropilen köpükler kullanılması, daha hafif araçlar üretilmesini sağlayacaktır. Ayrıca, kullanılan polimer miktarının azaltılması maliyet avantajı sağlayacaktır. İlaveten, polipropilen köpüklerin daha az esnek ve aynı zamanda ısı ve ses yalıtımı özellikleri yararlanabilinecek avantajları arasında yer almaktadır. Bunun dışında, köpürme yönteminin çarpılma, çöküntü ve iç gerilmeleri önlediği gözlemlendiğinden dolayı daha kaliteli parça üretilmesine olanak sağlanacaktır.

Plastik parça üretim metotlarının en önemlisi kuşkusuz plastik enjeksiyon kalıpçılığıdır. Günümüzde üretilen tüm termoplastiklerin 1/3'ü enjeksiyon yönteminde kullanılıyor ve polimer üretim makina ve ekipmanlarının yarıdan fazlası plastik enjeksiyon kalıpçılığı için kullanılmaktadır. Bu metod kompleks şekilli, dar ve hassas toleranslı parçalardan çok sayıda üretmek için uygundur. Prosesin geçmişi 1872 yılında Hyatt kardeşler tarafından patentlenen selulozu kalıba enjekste eden makineye dayanır. Günümüze kullanılan vidalı enjeksiyon makineleri 1956 yılında patentlenmiştir [8].

Uzun yıllardır endüstride kullanılan plastik enjeksiyon metodu ile ilgili sayısız akademik çalışma yapılmıştır. Rijit plastiklerin köpüğe çevrilmesi ise yeni trend olabilir.

Kimyasal köpürme prosesi standart enjeksiyon prosesine çok benzemektedir. Fakat plastiğin kalıp içerisinde akışkanlığı ve soğuyarak katılaşma davranışları standart enjeksiyondan tümüyle farklıdır. Sadece proses parametrelerinde değişiklik yaparak; aynı enjeksiyon makinesi ve kalıbıyla birbirinden farklı et kalınlığında, yoğunlukta ve dayanımı farklı parçalar üretmek mümkündür. Bu değişkenlik bir avantaj olabildiği gibi prosesin yeterince bilinmediği durumlarda, sorun haline gelmektedir.

Kalıp açma (core back) mesafesi ve enjeksyion hızı parametrelerinin PP köpük ürünlerin mikroyapısı ve mekanik özelliklerinde büyük etkisi olmasına rağmen, literatürde bu konu çok fazla araştırılmamıştır.

Bu çalışmanın amacı kimyasal köpürme ajanı kullanarak plastik enjeksiyon yöntemiyle PP köpük üretimi gerçekleştirmektir ve aynı zamanda proses parametrelerinin PP köpüklerinin mekanik, mikroyapı ve yüzey kalite özelliklerine olan etkilerini araştırmaktır. Bu sayede, özellikle enjeksiyon hızı ve kalıp açma mesafesinin ektileri tespit edilerek en iyi özelliklere sahip olan parça üretimi için gereken optimum şartlar belirlenmiş olacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Polimer Köpükler

Polimerler üretilirken içlerinde boşluklar oluşturulmasıyla polimer köpük ismini alırlar. Polimer köpükler ilk olarak 1930'lu ve 40'lı yıllarda yapılmıştır. İlk polimer köpüğü 1931 yılında Samuel Stephens Kistler tarafından üretilen köpüklü polistirendir.

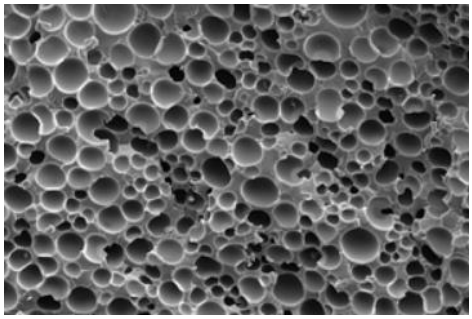
Polimer köpükler katı ve gaz fazın biraraya geldiği yapıdadırlar. Elde edilen köpük iki şekilde oluşabilir. Gaz hapsolmuş hava karbarcıkları şeklindeyse kapalı hücre olarak tanımlanmaktadır. Eğer kabarcıklar birleşerek hava tünelleri oluştururs a açık hücre ismini almaktadır. Kapalı hücreli köpükler genellikle daha sert, açık hücreli köpükler ise genellikle esnek yapılardır [9].

2.2 Polimer Köpük Üretim Yöntemleri

Literatür araştırmalarına göre üç tür köpük üretim metodu bulunmaktadır. Kimyasal köpürme, fiziksel köpürme (mucell) ve cam küre metodu [10].

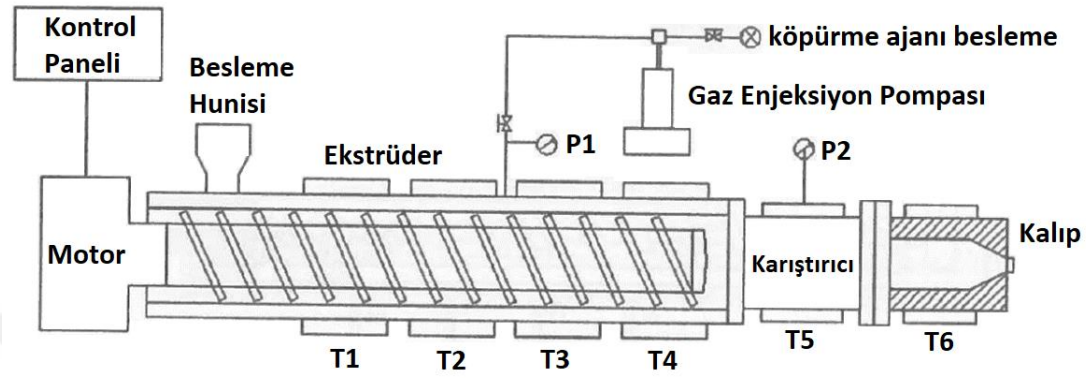
2.2.1 Fiziksel köpürme yöntemi

Fiziksel köpürme polimer içerisine azot (N_2) veya karbondioksit (CO_2) gazının karıştırılmasıyla birlikte kalıp içerisine enjekte edilerek eşit olarak dağılan biçimde mikroskopik hücreler oluşturmaya yarayan teknik bir prosestir. Şekil 2.1'de gösterildiği şekilde 5 ila 50 μm arası boyutta olan hücreler oluşabilmektedir.



Şekil 2.1: Fiziksel köpürme yöntemi ile üretilen köpüğün mikroskop görüntüsü [11]

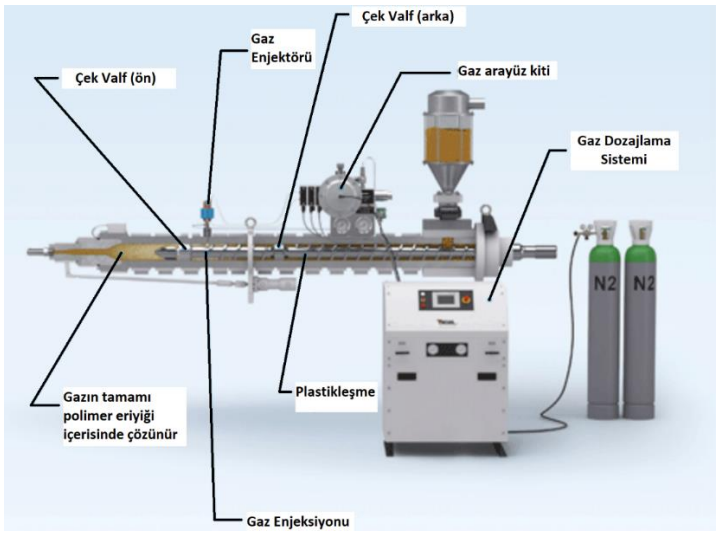
Proses sayesinde parça ağırlığı azaltılırken; plastik parçalarda görülen çarpılma, çöküntü gibi estetik hatalar engellenmektedir [11]. Gaz halinde karbondioksit kullanan bir ekstrüzyon köpürtme işleminde, polimer iyi bir sıvı faz elde etmek amacıyla ilk aşamada tamamen eritilir. Şekil 2.2, köpük üretimine uyarlanmış bir ekstrüderin şematik diyagramını göstermektedir.



Şekil 2.2: Köpük üretimi için hazırlanmış ekstrüderin şematik diyagramı [12]

Gereken miktarda karbondioksit, karışıma nispeten yüksek basınçla enjekte edilmektedir. Özel tasarlanmış enjeksiyon vidası büyük kabarcıkları bölerek küçük kabarcıklar haline dönüştürmektedir. Difüzyon ve gazın çözünmesi ile homojen polimer eriyik ve gaz karışımı oluşmaktadır. Kalıp çıkışında, yüksek basınç düşüşü, kabarcıkların çekirdeklenip büyümesine neden olmaktadır.

Dolum sonrası soğutma aşamasına geçiş ile birlikte baloncuklar içindeki basınç, atmosferik basınca dengelenmektedir. Sonrasında gözenekler kademeli olarak stabil bir yapı oluşturmaktadır.



Şekil 2.3: Mucell ticari ismi ile pazarlanan fiziksel köpürme işlemi düzeneği [11]

Fan ve arkadaşlarına göre reolojik özellikler köpürme prosesi açısından çok önemlidir [12,13]. Ekstrüzyon köpürtme için uygun olan polimerler yüksek erime mukavemeti, orta düzeyde viskozite, elverişli elastikiyet ve zorlanma sertliği davranışları sergilemelidirler:

- Erime kuvveti (melt strenght) köpüklerin içerisinde bulunan yüksek basıncı muhafaza etmeye yardımcı olmaktadır ve delaminasyonu önlemektedir.

- Malzemenin esnekliği gözeneklerin büyümesine olanak sağlamaktadır, tersi ise sınırlamaktadır.

- Polimer eriyiğinin gerilme sertliği, vb. genleşme davranışları gözenek yapısının stabilitesine katkıda bulunmaktadır [12,13].

2.2.2 Cam kürecik yöntemi

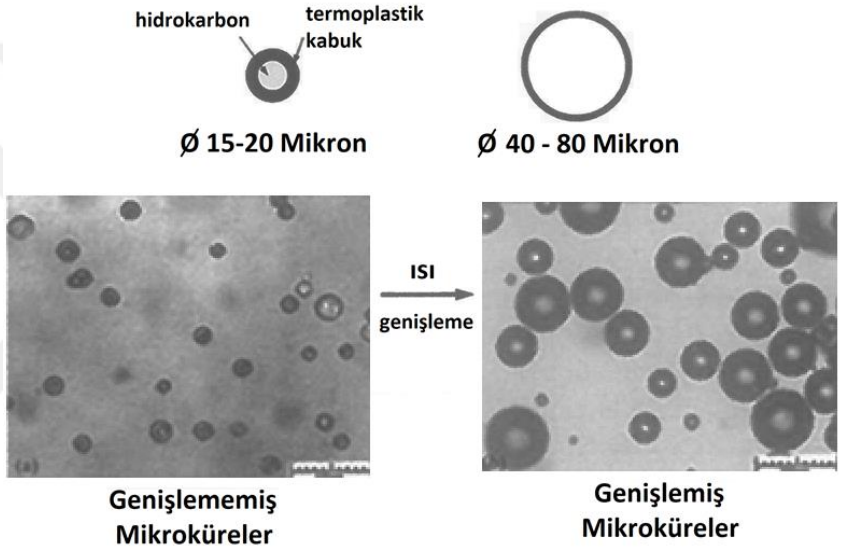
3M ™ Cam Küreler, çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılan, yüksek mukavemetli, düşük yoğunluklu bir katkı maddesi ailesidir (şekil 2.4). Bu küreler kompounding işlemine, enjeksiyon kalıplama zorluklarına ve proses esnasında karşılaşılan yüksek basınçlara dayanacak şekilde tasarlanmışlardır. Cam küreler kimyasal olarak stabil soda-kireç-borosilikat cam bileşiminden oluşarak mükemmel su ve yağ direnci sağlamaktadır. Küresel şekillerinden ötürü, cam küreler küçük bilyalı rulmanlar gibi davranır ve sıvı polimer içinde diğer mineral dolgu maddelere göre daha iyi akmaktadırlar. Sonuç olarak, reoloji üzerindeki etki (viskozite, eriyik akışı, vb.) mineral dolguların neden olduğu etkiden önemli ölçüde daha azdır. Bu sayede tam doldurulmuş parçalar ve / veya daha karmaşık geometrilere sahip parçalar daha kolay oluşturulmaktadır.

Şekil 2.4: 3M firması tarafından üretilen cam kürelerin mikroskopik görüntüsü [14]

Daha az plastik enjekte edileceğinden daha düşük kalıp sıcaklıkları ve daha düşük enjeksiyon basınçları ile çalışılabilir. Ek olarak, küresel şekil genellikle polimer kompozitinin boyutsal stabilitesini geliştirmektedir, daha az büzülme ve bükülme gerçekleşmektedir.

3M cam kabarcıklar, polipropilen, naylon, ABS dahil olmak üzere en yaygın termoplastiklerle uyumludur [14].

Hou ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalara göre polimerik malzemeler, mikroküreleri eklenmesi ile gözenekli hale getirilebilmektedir [13,15]. Şekil 2.5'de gösterildiği üzere, mikroküreler ısının etkisiyle genişleyerek hacim oluşturmaktadır.



Şekil 2.5: Mikroküreleri genişlemesi [15]

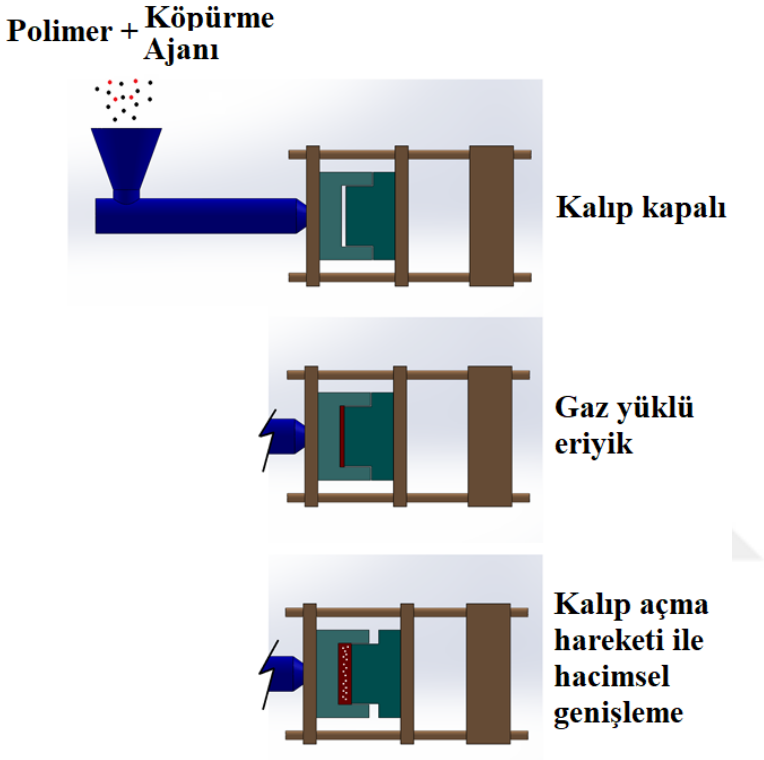
Hou ve arkadaşlarının çalışmasında yer alan köpürme maddesinin maksimum genleşme hacmi, yaklaşık 111-120 °C'de orijinal hacmin 25 katı olarak ölçülmüştür. Mikro küreler içindeki köpürme ajanı içeriği ağırlıkça yaklaşık % 21.5 olarak ölçülmüştür [13,15].

2.2.3 Kimyasal köpürme yöntemi

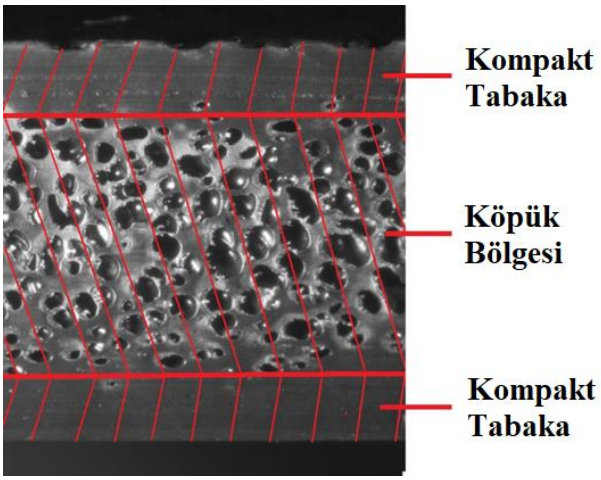
Kimyasal köpürme polimere karıştırılan katı halde katkıların dekompozisyonu ve/veya kimyasal reaksiyonlarıyla oluşan gazın üretilen parça içerisinde boşluklar oluşturduğu yöntemdir. Kimyasal köpürmenin diğer metodlara göre birçok avantajı bulunmaktadır. Örneğin fiziksel köpürmenin aksine, kimyasal köpürme için ekstra ekipman gerekmemektedir. Fiziksel köpürmede gaz tankı, gaz dozajlama ve pompalama

ünitesi, vb. ekipmanlara gerek duyulmaktadır. Ayrıca cam küre birim maliyetine kıyasla kimyasal köpürme ajanı maliyeti oldukça düşüktür.

Şekil 2.6'da gösterildiği üzere ilk etapta polimer ve kimyasal köpürme ajanı karışımı enjeksiyon makinesi potasına boşaltılmaktadır. Standart enjeksiyonda olduğu şekliyle üretim ilerlerken dolumdan sonra soğutma başlamadan hemen önce kalıbın iki yarımı bir miktar açılarak hacim genişletilmektedir. Plastiğin iç kısmı genişlerken dış kabuk kısmı korunmaktadır ve bu sayede sandviçe benzer bir şekil oluşmaktadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.6: Kimyasal köpürme ajanı ilave edilmiş polimer malzemelerin kalıp açma (core back) hareketi ile köpük üretimi [16]



Şekil 2.7: Sandviç yapı

2.3 Kimyasal Köpürme Ajanı Türleri

Birçok kaynak kimyasal köpürme ajanlarını ekzotermik ve endotermik olarak ikiye ayırmaktadır. Ticari ürünlerin çoğalmasıyla birlikte yeni nesil ajan karışımları da piyasada yerini almıştır.

2.3.1 Ekzotermik ajanlar

Ekzotermik kimyasal köpürme ajanları prosesleri esnasında ısı üretmektedirler. Azodikarbonamid, sulfonilhidrazit ve 5-feniltetrazol en çok bilinen ekzotermik ajan moleküleridir. Ekzotermik ajanlar ısı ürettiklerinden dolayı plastik enjeksiyon üretimi sırasında çelik yüzeyinde bazı bölgelerin fazla ısınmasına sebep olmaktadırlar ve bu yüzden bölgesel ısı farkları köpürme prosesi ve standart enjeksiyon prosesinde kalite problemleri oluşturmaktadır. Bu dezavantajları sebebiyle endüstriyelleşebilir değildirler. Ekzotermik reaksiyon formülü altta (2.1) gösterilmiştir.

$$\text{CBA (exo)} + \Delta E1 \rightarrow N_2 + \Delta E2 + \text{org. yan ürünler} \qquad (2.1)$$

Köpürme ajanlarına ısı uygulayarak gazın ayrışması ile oluşan köpüklerde en klasik ve yaygın örnek Azodikarbonamid katı şişirme ajanıdır. Azodikarbonamidin kimyasal bozunma mekanizmaları, 30 yıldan uzun bir süredir bilinmektedir. Azodikarbonamid ısının etkisiyle dekompoze olmaktadır ve gaz oluşturmaktadır. Bu gazın bir kısmı sistemden kaçar fakat kalan kısım plastik içerisinde kabarcıklar oluşturmaktadır [16].

Bhatti ve arkadaşlarına göre azodikarbonamitin ısıtılması ile gazın yanısıra katı bir tortu da oluşmaktadır. Katı tortu (urazol, NHCONHCONH ve hidrazodikarbinamid, $NH_2CONHNHCONH_2$) kabarcık oluşumu için çekirdekleştirici olarak görev yapar ve gaz karışımı [siyanik asit (HNCO), amonyak (NH_3), karbon monoksit (CO) ve azot (N_2)] kabarcık büyümesini sağlamaktadır [13,17].

Robledo ve arkadaşlarının bulgularına göre dekompozisyon süreci altta 2.2'de gösterilmektedir.

$$2NH_2CON{=}NCONH_2 \rightarrow NHCONHCONH + 2HNCO + NH_3 + N_2 \qquad (2.2)$$

$$NH_2CON{=}NCONH_2 + 2HNCO \rightarrow NH_2CONHNHCONH_2 + 2CO + N_2$$

Dekompozisyon reaksiyonunun şartlarına bağlı olarak açığa çıkan ürünlerinin bileşimi değişebilmektedir. Reaksiyon ekzotermiktir ve ayrışma 169°C'de başlamaktadır [13,18].

Garbacz ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalara göre Azodikarbonamidin ayrışmasının tepkimesi ekzotermik olduğundan üretilen ısı bazı bölgeleri daha fazla ısıtarak homojen olmayan kabarcıklar oluşturabilmektedir. Bu sebeple kontrol edilmesi daha zor olmaktadır. Bu etkiyi azaltmak için, enjeksiyon kalıbı, reaksiyon başladıktan hemen sonra yoğun bir şekilde soğutulmaktadır. Kabarcıklar başlangıçta dekompozisyon ile açığa çıkan gaz bileşimi ile doldurulur fakat zamanla köpüklerin çevresinde bulunan hava ile yer değiştirmektedirler. Son aşamada köpüklerin içerisinde yalnızca hava bulunmaktadır [13,19].

Kim ve arkadaşlarının çalışmalarına göre hücre yoğunluğu; köpürme ajanının miktarına, zamana ve sıcaklığın etkisiyle polimer matrisinde gazın tutulmasına bağlıdır. Kabarcık gaz basıncı dengesi, yüzey gerilimi, formülasyonun viskozitesi ve katkı maddelerinin etkisi prosesi aktif olarak etkilemektedir. Köpüklerin birleşmesi ve büyümesi hücre yoğunluğunu ve hücre boyutunu etkilemektedir [13,20].

2.3.2 Endotermik ajanlar

Endotermik kimyasal köpürme ajanları reaksiyonları sırasında ısı almaktadırlar veya ısıyı absorbe etmektedirler. Sodyum bikarbonat ve sitrik asit tuzları en bilinen endotermik ajan molekülleridir [16]. Endotermik ajanların dekompozisyon mekanizması 2.3'de görülmektedir.

$$\text{CBA (endo)} + \Delta E \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{inorg. yan ürünler} \quad (2.3)$$

Sodyum bikarbonat üretimi 2.4'te görülmektedir.

$$NaCl + NH_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow NaHCO3 + NH_4Cl \quad (2.4)$$

Sodyum bikarbonatın dekompoze olması 2.5'te görülmetedir.

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \quad (2.5)$$

Wan Hamad ve arkadaşlarının çalışmalarına göre sodyum hidrojen karbonat bir endotermik köpürme ajanıdır. Sıcaklık, ayrışma sıcaklığının altına düştüğünde ayrışması durmaktadır. Bozunma sıcaklığı, bir aktivatör (örn., asetik asit) ilavesinden etkilenebilmektedir [21]. Isıya maruz kaldığında, sodyum bikarbonat Şekil 2.10'da gösterildiği gibi ayrışmaktadır. Bu reaksiyon 50 °C'de başlamaktadır ve düşük sıcaklıklarda yavaş ilerlemektedir. Hızlı bozunma işlemi 200°C'de gerçekleşmektedir [13,21].

2.3.3 Yeni nesil karışım ajanlar

Evrensel köpürme ajanlarına malzeme firmaları çeşitli katkılar ekleyerek daha rahat proses edilmelerini ve ürünün endüstriyelleşmesini sağlarlar. Örneğin antisatatik katkı ilave edilerek pariküllerin topaklanması önlenmektedir, bu sayede eriyik içerisinde homojen bir dağılım sağlanmaktadır. Bu katkı oranları ve tipleri malzeme üreticileri tarafından paylaşılmamaktadır. Literatüre göre malzemelerin altta sıralanan özelliklere sahip olması gerektiği görülmektedir [16].

- Seçilen ajanın birlikte kullanılacağı polimerin erime ısısıyla uyumlu olması gerekmektedir, ajan tamamen ayrışabilmelidir.

- Farklı gazların (N_2, CO_2) polimer eriyiğinde gaz çözünürlüğünde farklılıkları vardır. Ayrıca N_2 ve CO_2 gazlarının üretim sonrası parçadan uzaklaşması için gereken süreler farklıdır.

- Uyumsuz gaz / polimer kombinasyonları sorunlara neden olabilmektedir.

- Kalıbın sıcak yolluklarında nozul (nozzle) seçiminde enjeksiyon sonrası yolu kapatan "valf gate" isimli sistemlerin tercih edilmesi gerekmektedir. Bu sayede açığa çıkan gaz kaçmamaktadır.

- Ürün modelinde enjeksiyon yapılan giriş bölgesi 0,7 mm kalınlığında olması tercih edilmelidir. Bu değerin üzerinde ise karşı gaz kullanılan köpürme yöntemi tercih edilmelidir. (Karşı gaz köpürme yönteminde kalıp içerisinde sürekli bir gaz basıncı oluşturularak malzemenin akışı esnasında ani basınç değişimlerinin önüne geçilerek basınç kontrol altında tutulmaktadır.)

- Kalıbı kolay doldurmak amacıyla yüksek akışkanlıkta polimerler tercih edilmelidir.

- Delaminasyonu önlemek için yüksek erime mukavemeti (melt strenght) olan polimerler tercih edilmelidir.

- Mekanik özellikleri korumak amacıyla cam elyaf katkılı polimerler tercih edilebilmektedir.

3. LİTERATÜR ÖZETİ

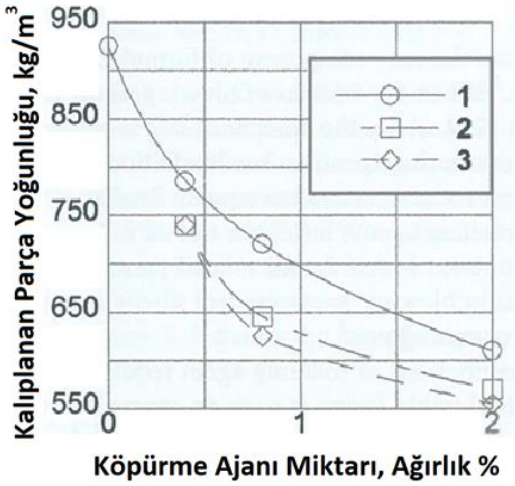
3.1 Köpürmeye Etki Eden Proses Parametreleri

Bu bölümde köpürme mekanizmasını etkileyecek olan en önemli proses parametreleri ve bu parametreler ile ilgili literatürde bulunan en güncel çalışmalar yer almaktadır.

3.1.1 Köpürme ajanı miktarı

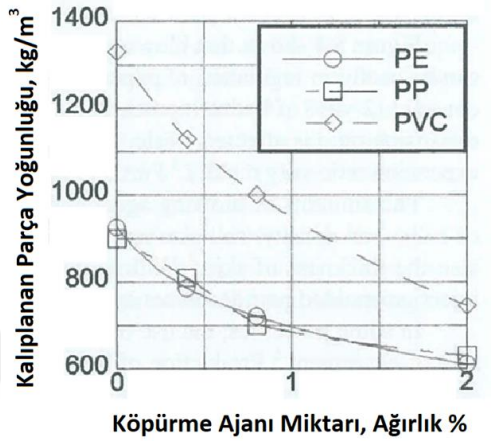
Başlangıçta, köpürme ajanı miktarı arttıkça köpürme oranı artmaktadır, ancak belirli bir noktadan sonra köpürme ajanı miktarının (ve üretilen gazın miktarının) artması hücre kırılmalarına ve gaz kaçışlarına neden olmaktadır [22].

Şekil 3.1'de gösterilen çalışmada, polietilen/kimyasal köpürme ajanı sisteminde köpürme ajanı miktarının yoğunluğa olan etkisi araştırılmıştır [19]. Burada, her üç köpürme ajanının da miktarında ki artışla birlikte üretilen köpüklerin yoğunluklarının azaldığı görülmektedir. Köpürme ajanı 1 endotermik iken, köpürme ajanları 2 ve 3 ekzotermiktir. Endotermik madde sodyum bikarbonattan oluşurken, iki ekzotermik köpürme ajanı ise azodikabonamid içeren bileşenlerin karışımlarına dayanmaktadır [13,19].



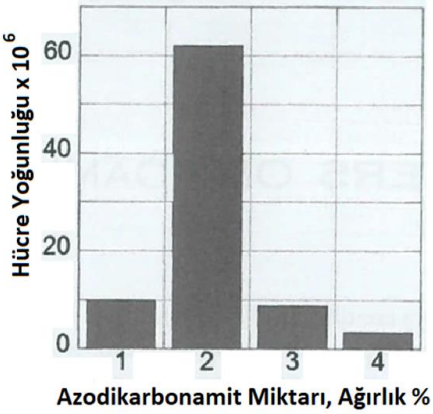
Şekil 3.1: Polietilen polimerinin üç farklı köpürme ajanı (1-Hostatron P 1941, 2-Hydrocerol PLC 751, 3-Adcol blow X1020) ile köpürtülmesi sonrası yoğunluk ve köpürme ajanı oranları gösterilmiştir [19]

Şekil 3.2'de 1 numaralı köpürme ajanının farklı polimerlerle kullanıldığı görülmektedir. Benzer şekilde köpürme ajanı miktarı arttıkça polimerlerin yoğunlukları düşmektedir ancak polimer türüne göre yoğunluk oranlarında farklılıklar görülmektedir. Poliolefinlerde değişim hemen hemen aynı iken PVC farklılık göstermektedir. Bu farklılığın ana sebebi polimerlerin farklı yoğunlukta olmasıdır. Oluşan gözeneklerin ortalama yüzey alanları bütün polimerlerde birbirine çok yakındır [13,19].



Şekil 3.2: Hostatron P 1941 köpürme ajanının farklı polimerlerle (1-Polietilen, 2-Polipropilen, 3-Poli vinil klorid) oluşturduğu köpüklerde kalıplanan parça yoğunluğu / köpürme ajanı miktarı karşılaştırması [19]

Şekil 3.3'te Yüksek Darbe Dayanımlı Polistiren (HIPS) polimeri ve farklı oranlarda azodikarbonamit kullanılarak köpürmesi sonrası hücre yoğunlukları gösterilmiştir [23]. Köpürme ajanı oranı %1'den %2'ye çıktığında hücre yoğunluğunun artarak maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Fakat %3 ve %4 köpürme ajanı oranlarına çıkıldığında hücreler büyümeye devam ederek hücre birleşmesi ve / veya çökmesi yaşandığından hücre yoğunluğu düşmektedir [23].

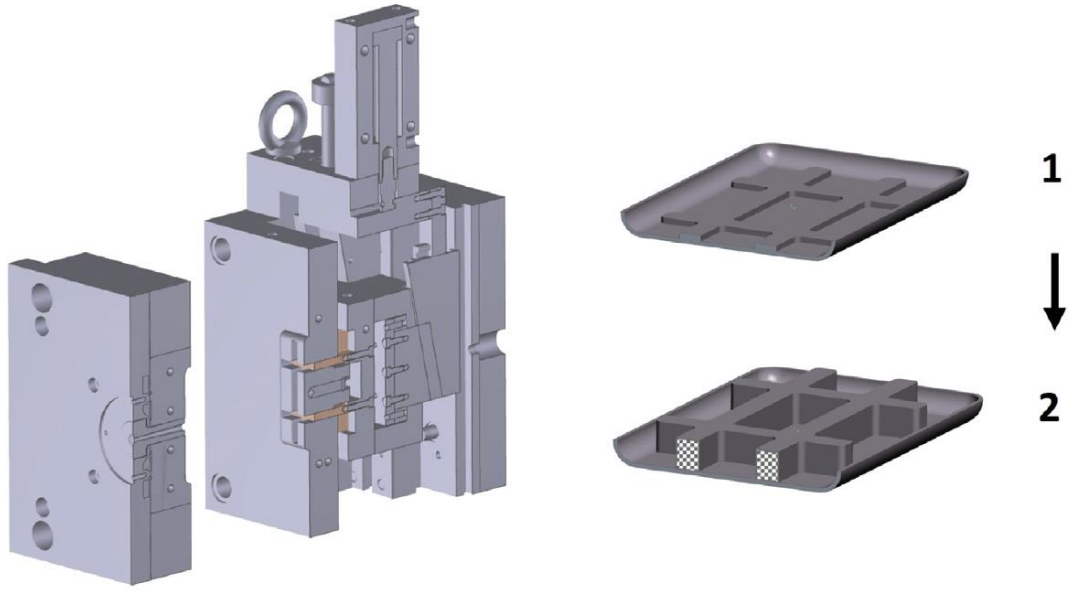


Şekil 3.3: HIPS (Yüksek Darbe Dayanımlı Polistiren) polimeri ve farklı oranlarda azodikarbonamit kullanılarak köpürmesi sonrası hücre yoğunlukları [23]

3.1.2 Kalıp açma (core back) mesafesi ve gecikme zamanı

Kalıp açma hareketi (core back) köpürme teknolojileriyle birleştirildiğinde ortaya çok iyi sonuçlar çıkmaktadır. Kalıp polimer ve köpürme ajanı karışımıyla doldurulmaktadır. Kompakt dış katmanların gelişimine yardımcı olmak için kısa bir gecikme süresine izin verilmektedir. Sonrasında kalıp et kalınlığı artışına izin verildiği ölçüde kalıp açılmaktadır. Hacimdeki ani artışın neden olduğu basınç düşüşü ile köpürme gerçekleşmektedir. Kompakt cilt tabakaları arasında köpüklü yapı oluşmaktadır. Gecikme süresi arttıkça kompakt dış kabuk kalınlığı artmaktadır [25].

Kalıp açma hareketiyle üretilen plastik parçanın tümünün et kalınlığı arttırılabildiği gibi özel kalıp mekanizmalarıyla yalnızca istenen bölgelerin et kalınlıklarını arttırmak ta mümkün olmaktadır. Şekil 3.4'te Hans-Peter Heim ve Mike Tromm'un yaptıkları çalışmada kullandıkları kalıp görülmektedir. Üretilen parçada sadece istenilen bölge et kalınlığı arttırılmış ve köpürme oluşmuştur. [26]



Şekil 3.4: Bölgesel kalıp açma hareketinin şematik gösterimi [26]

3.1.3 Yüzeyden salınım

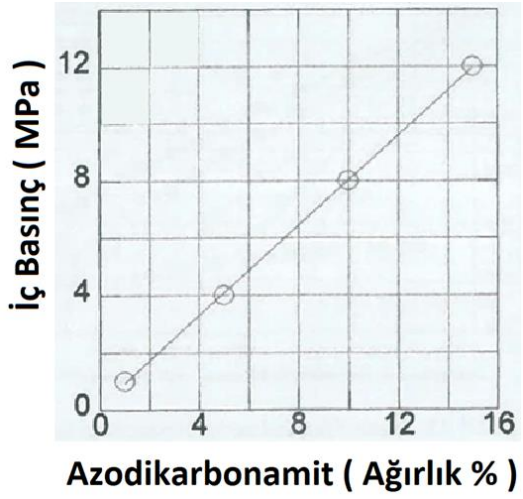
Köpükler üretildikten sonra kabarcıklar başlangıçta dekompozisyon ile açığa çıkan gaz bileşimi ile doldurulur fakat zamanla köpüklerin çevresinde bulunan hava ile yer değiştirmektedir. Herşeyin sonunda köpüklerin içerisinde yalnızca hava bulunmaktadır [19]. Hava ile yer değiştirdiği süre kritik bir süredir. Örneğin boyalı bir parça ise boyanmadan önce bu gaz çıkmaz ise boya sonrası estetik hata oluşturmaktadır. Bu süre boyunca kalınlığında da değişimler gözlenebilmektedir.

Aher ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada tipik desorpsiyon süresi, 10 ila 60 dakika arasında gerçekleşmiştir. Düşük desorpsiyon sürelerinde daha yüksek oranda dengesiz kabarmalar beklenebilmektedir. Kompakt dış kabuk desorpsiyon süresinden etkilenmeyerek 10 ila 20 mikron kalınlığında kalmıştır. Köpük tabakası, 5 dakikalık desorpsiyondan sonra 54 mikron iken, 75 dakikalık desorpsiyondan sonra 326 mikrona sabit bir şekilde büyümüştür. Bu etki, karbon dioksitin numuneden difüzyonundan kaynaklanmaktadır [27].

3.1.4 Köpük iç basıncı

Köpüklerin üretilmesi sonrası baloncuklar içerisinde bulunan gaz basınç oluşturmaktadır. Bu basınç parça üretildikten sonra dahi hücreleri zorlayarak açmaya çalışmaktadır. Hava ile dengelenene kadar bu süreç devam etmektedir [28].

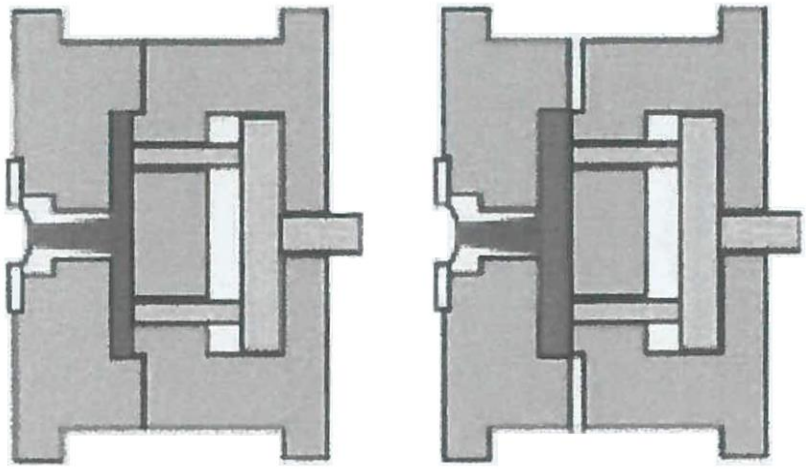
Saiz ve arkadaşlarının bulgularına göre; kimyasal köpürme ajanı miktarının arttırılması ile daha fazla gaz açığa çıkmaktadır. Buna bağlı olarak köpüklenme sonrası basınç artmaktadır. Daha fazla miktarda azodikarbonamid kullanıldığında, köpük önemli bir basınç altında katılaşmaktadır (Şekil 3.5). Bu çalışmada proses başında kullanılan azodikarbonamidin ürettiği gaz ideal gaz kanunu denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar, dış karşı basıncın hücresel yapı dejenerasyon oranını azaltan hücresel yapının stabilizasyonuna katkıda bulunduğunu göstermektedir [13,28].



Şekil 3.5: Köpürme sonrası iç basınçların farklı oranlarda azodikarbonamitin kullanımına göre değişimi [28]

3.1.5 Kalıp içi basınç

Stumpf ve arkadaşlarının yaptığı deneysel çalışmalarda kalıp içinde kontrollü karşı basınç varken kalıp doldurulmuştur ve sonrasında bir yöne doğru kalıp açılmıştır (Şekil 3.6). Kalıbın açılmasıyla birlikte basınç düşümü gerçekleşir ve ani basınç düşüşleri, polimer eriyiğinde çözünen gazın köpük çekirdeklenme işlemini başlatmaktadır. Yoğunluk azaltılması kalıbın açılma miktarı ile belirlenmiştir [29].



Şekil 3.6: Kalıp açma hareketinin şematik gösterimi. Solda kalıp hacminin plastik ile dolması sonrası görüntüsü, sağda ise kalıbın tek yönde açılması sonrası görüntüsü bulunmaktadır [29]

3.1.6 Enjeksiyon geri basınç

Enjeksiyon vidası her baskı öncesi geri gelmektedir. Bu geri gelme esnasında makine haznesine yeni alınan granüller erimeye başlayarak vidanın önüne akmaktadırlar. Baskı öncesi önceden ayarlanmış dozaj ayarı konumuna hareket ederken polimer / kimyasal ajan karışımı vida tarafından sürekli belirli bir baskı altında tutulmaktadır. Standart enjeksiyondan farklı olarak basınç ayarının daha yüksek olması gerekmektedir ki malzeme karışımı kalıbın içine girmeden (vida içerisinde) köpürmeye başlamasın. Her polimer ve köpürme ajanının ihtiyaç duyduğu basınç farklı olmakla birlikte polipropilen ve endotermik bir ajan için 40 bar değeri ilk ayar için uygun olmaktadır [16].

3.1.7 Enjeksiyon basıncı

Basınç ayarları kimyasal köpürme ajanlı ürünlerin üretilmesinde anahtar noktadır. Hızlı basınç artışı ve enjeksiyon esnasında ayarlanan yüksek basınçlar gazı

genleşmeden eriyik içerisinde tutabilmesi için önemlidir. Ani basınç düşümleri olmamalıdır ki erken köpürme olmasın. Ayrıca köpürmenin başlamasını istediğimizde tutma basıncı mümkün olduğunca düşük tutulmalıdır ki gazın genleşmesi için yeterli boşluk oluşabilsin [16].

3.1.8 Tutma basınç ayarı

Standart enjeksiyonda parça tümüyle dolduğu andan itibaren tutma basıncı verilir ki plastiğin soğurken çekmesine bağlı oluşan boşluklar yeni enjekte edilen plastik ile doldurulabilsin. Fakat kimyasal köpürme prosesinde tutma basıncı mümkün olduğunca düşük tutulmalıdır ki gazın genleşmesi için yeterli boşluk oluşabilsin. Malzemenin çekmesine bağlı oluşan boşluklar köpürme ile kapatılmaktadır [16].

3.1.9 Enjekte edilen malzeme miktarı / dozaj

Kalıp içerisine enjekte edildikten sonra gazın genleşmesi için boşluğa ihtiyacı olmaktadır. Bu sebeple dozaj ayarı mümkün olduğunca azaltılmaktadır. Eksik dolum olana kadar kademe kademe düşürülebilir [16].

3.1.10 Enjeksiyon hızı

Gazın erken genleşmesini ve gümüş renkli izlerin oluşumunu önlemek için mümkün olduğunca yüksek ayarlanmaktadır. Ayrıca yüksek hız sayesinde köpürme başlamadan önce malzeme kalıbın en uç noktalarına ulaştırılmış olacağından daha az dozaj yapmamıza olanak sağlamaktadır [16].

3.1.11 Kalıp sıcaklığı

Kalıp sıcaklığı köpüklenme ile oluşan gözeneklerin miktarı ve büyüklüğü üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yüksek kalıp sıcaklığında elde edilen köpük, daha düşük ısı transfer hızı nedeniyle daha ince kompakt tabakaya sahip olmaktadır [30].

Düşük kalıp sıcaklığında çok sayıda ve ince gözenekler meydana gelirken daha yüksek kalıp sıcaklığı, gözeneklerin büyümesine ve birleşmelerine neden olmaktadır. Az ve büyük gözeneklere sahip olan parçaların mekanik özellikleri düşmektedir. Ayrıca standart enjeksiyonda olduğu gibi köpürmede de kalıp sıcaklığı rengi ve parlaklığı etkilemektedir [31].

3.1.12 Enjeksiyon vidasının ısı ayarı

Enjeksiyon vidası ısısı ayarlanırken vidanın orta noktalarında kimyasal köpürme ajanının teknik dokümanlarında belirtilen dekompozisyona başlama derecesi üzerinde bir değere ayarlanmaktadır. Sonrasında polimerin bozulmaması için ısı bir miktar düşürülebilmektedir [16].

3.2 Diğer Uygulama Alanları

3.2.1 Kimyasal köpürmenin ahşap takviyeli plastiklerle kullanımı

Kimyasal köpürme ajanının diğer uygulama alanlarını araştırdığımızda ahşap elyaflı takviyeli plastiklerle de kullanımının birçok avantajları olduğunu görülmektedir [32]. Kimyasal köpürme ajanları proses sıcaklığına çıkıldığında ayrışarak CO_2 ve N_2 gibi gazları serbest bırakmaktadır. Kimyasal köpürme ajanı olarak katı halde organik ve inorganik maddeler kullanılmaktadır. Katı artıklar çekirdeklenme merkezleri olarak görev yaparak reaksiyona girmektedirler. Bu sayede daha ince bir hücre yapısına kavuşarak gazın polimer eriyiğinde daha iyi çözünmesini sağlamaktadır. Bledzki ve Faruk'un yaptığı çalışmada, kimyasal köpürme ajanının daha hafif ve bu sayede gerçek ahşaba daha çok benzeyen yeni alternatif köpüklü kompozitler üretmekte kullanıldığını belirtmektedir. Köpüklü ahşap kompozitlerin birçok avantajı bulunmaktadır; bunlardan biri de köpüksüz muadillerine göre daha iyi vida ve çivi ile sabitlenebilmeleridir. Bir diğer avantajı da köpürme esnasında oluşan iç basınçların daha iyi yüzey kalitesi ve daha keskin köşe ve konturlar oluşturabilmesidir. Bu çalışmada sert ağaç fiber içeren polipropilen malzemenin köpürmesi enjeksiyon kalıplama yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Farklı türde kimyasal köpürme ajanların (endotermik, ekzotermik); enjeksiyon parametrelerinin (kalıp sıcaklığı, enjeksiyon hızı, dozaj) ve farklı türde ve MFI değerinde PP malzemelerin yoğunluk, köpük miktarı, fizikomekanik özellikler, yüzey pürüzlülüğü ve mikro yapı özelliklerine etkileri incelenmiştir. Işık mikroskobuyla yapılmış mikroyapı sınıflandırması ve taramalı elektron mikrografları hücre boyutu, çapı ve mesafeler açısından en iyi sonucu ekzotermik kimyasal köpürme ajanının sağladığını göstermektedir. Polimer eriyik akış indeksi (MFI) ve enjeksiyon parametrelerinde yapılan değişikliklerin mikroyapı özelliklerini etkilediğini göstermektedir. Mikro-köpüklü parke-elyaf / PP (yüksek eriyik akış indeksli) kompozitlerin yoğunluğu ekzotermik bir kimyasal köpükleştirici madde ile yaklaşık % 30 oranında azaldığı ve 0.718 g / cm^3 değerine

düştüğü görülmektedir. Yoğunluk ve köpük oranının mekanik özellikler üzerindeki etkisini belirlemek için çekme ve bükülme testleri yapılmıştır ve bu özellikler gözeneksiz kompozitlerin özellikleriyle karşılaştırılmıştır. Fizikomekanik özellikler %80 oranına yükselmiştir. Kalıp sıcaklığında (80 -110 ° C) bir artış ile yüzey pürüzlülüğü, köpüklü kompozitler için yaklaşık % 70 oranında azaltılmıştır [32].

3.2.2 PA malzemelerde köpürme ajanı ve kalıp açma sisteminin kullanımı

Roch ve arkadaşları PA6-GF50 entegre köpükler üzerinde birçok farklı malzeme kombinasyonları ile denemeler yapmışlardır. Çalışmalarında, saf PA6'nın yanı sıra kısa ve uzun elyaf takviyeli PA6 kullanılarak enjeksiyonla kalıplanmış köpükler imal edilerek karakterize edilmiştir. Kimyasal (Clariant Hydrocerol ITP 825) ve fiziksel (N_2'li Mucell®) köpürme ajanlarının etkisi araştırılmıştır. Köpükleme prosesi olarak kalıp açma sistemi (breathing mold technology) seçilmiştir. İlk et kalınlığı 2.5 mm'dir. Enjekte edilen malzeme miktarı her deneme için sabit tutulduğundan, bütün test örneklerinin ağırlığının eşit olması sağlanmıştır. Araştırılan tüm malzemelerle en az %30'luk bir yoğunluk düşüşü sağlanmıştır. Bütün malzeme ve şişirme ajan kombinasyonları için hedeflenen azami yoğunluk düşüş olan %50 değerine ulaşılamamıştır. Yoğunluk azalmasıyla doğru orantılı biçimde incelenen tüm malzemelerde (her iki köpürme ajanı için) gerilme modülünde doğrusal düşüş gözlemlemişlerdir. Eğme yüküne maruz kaldıklarında, sonuçlar CBA (kimyasal köpürme) ve PBA (Fiziksel köpürme) arasında belirgin bir farklılık göstermiştir. Yoğunluk düşüşü arttıkça, PBA uygulandığında eğilme modülü azalmıştır ancak CBA'nın durumunda eğilme modülü sabit kalmaktadır. Özellikle eğilme yüklerine maruz kaldıklarında yüzey katmanlarının gerildiği görülmüştür. Bu deneylerde kimyasal köpürmenin daha kalın yüzey katmanları oluşturduğu gözlemlenmiştir. Eğilme dayanımı, parça et kalınlığı arttırıldığından daha yüksek eğilme rijitliği görülmüştür. Kompakt numunelere kıyasla, incelenen tüm malzeme ve köpürme ajanları kombinasyonu için kuvvetli bir eğilme rijitliği artışı gerçekleşebilmektedir. Örneğin, PA6+LGF50 bakımından % 600'e ($\Delta\rho$ =% 54) kadar bir artış elde edilebilmektedir. Özellikle düşük ağırlık ve yüksek eğilme rijitliği gereken yerler için üretilen büyük ve düz enjeksiyon parçaları için daha büyük bir montaj alanı kabul edilebilirse, bu çalışmada tanıtılan köpürme işleminin çok işe yarayacağı görülmüştür. Duvar kalınlığı arttıkça enerji emiliminde güçlü bir artış olduğunu görülmüştür. Uzun

lif takviyeli ürünlerden beklenen enerji absorpsiyonu artışı bu çalışmada gözlemlenmemiştir [33].

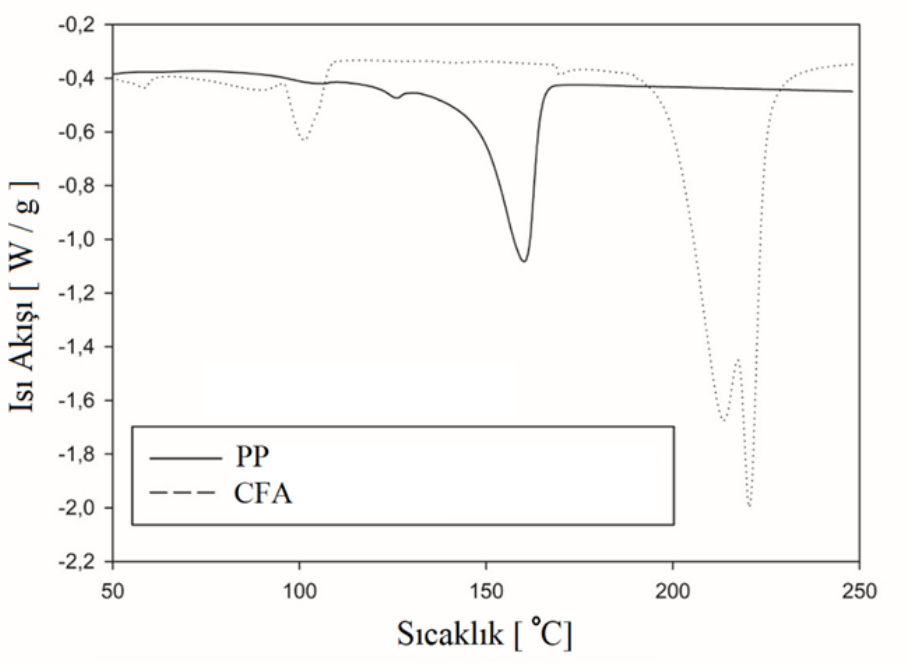
4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1 Malzemeler

Kimyasal köpürme ajanı (CBA) olarak Clariant firmasının Hydrocerol ITP 825 seçilmiştir. Köpürme ajanı %40 etkin bileşene sahiptir. Teknik dokümanlarda dekompozisyona başlama derecesi 200°C olarak belirtilmiştir. Polipropilen ise Basell firmasından temin edilmiştir ve 37 g/10dk MFI değerine sahip yüksek akışkanlı bir polimerdir.

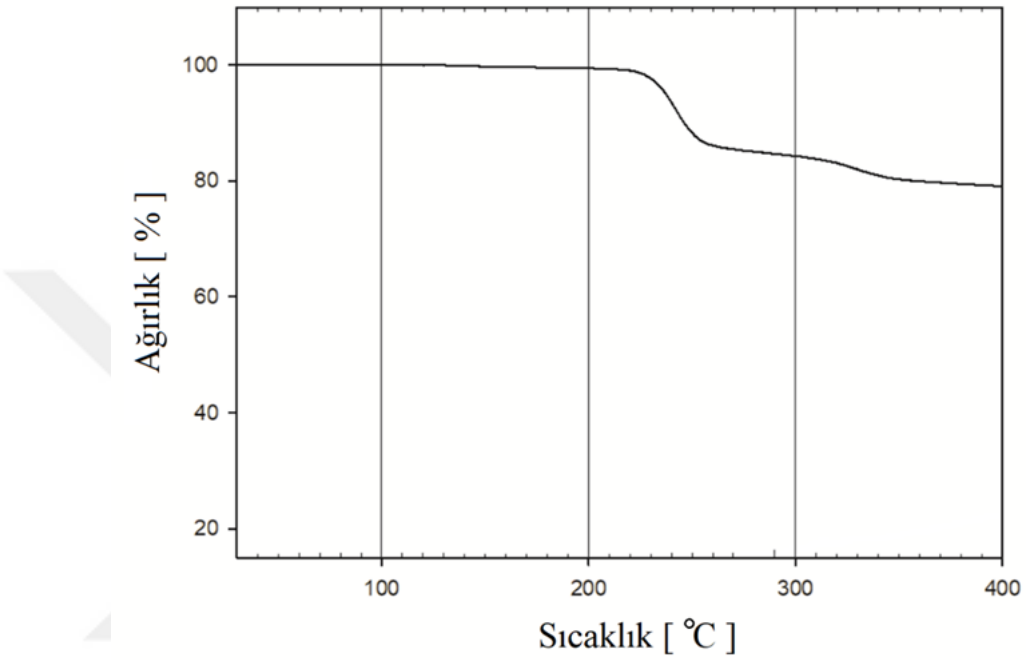
Polimer ve kimyasal köpürme ajanının termal özelliklerinin tespit edilmesi için TA Instruments DSC250 cihazında 10°C.dk^{-1} ısıtma hızı kullanılarak DSC analizi yapılmıştır. Polimer ve köpürme ajanının DSC analiz sonuçları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

PP'nin erime sıcaklığı 160°C olduğu tespit edilmiştir. CBA için ise 2 farklı erime noktası görülmektedir: 100°C ve 220°C. 100°C civarında görülen küçük pik taşıyıcı polimer olan polietilenin erime sıcaklığını oluştururken; 190°C ve 220°C arasındaki pik değeri sitrik asidin dekompozisyonundan kaynaklanmaktadır [34].



Şekil 4.1: Polipropilen ve kimyasal köpürme ajanının DSC sonuçları

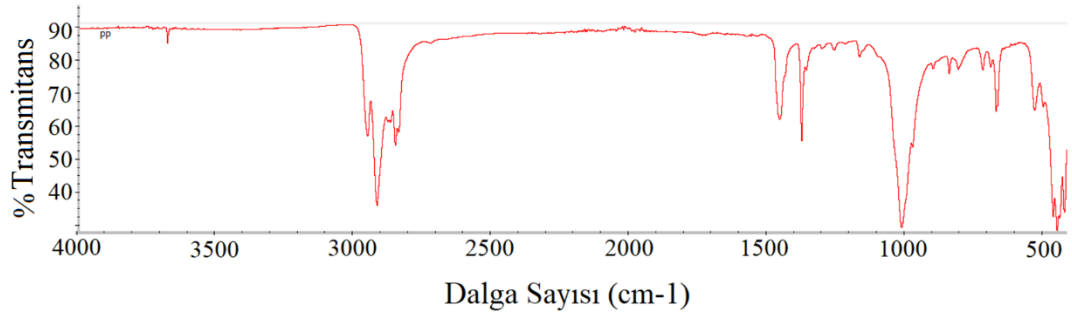
Kimyasal köpürme ajanının dekompozisyon sıcaklığının doğrulanması amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. Analiz N_2 gazı altında ve Perkin Elmer STA6000 kullanılarak 20°C.dk^{-1} ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir ve elde edilen eğriler Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Köpürme ajanının 220 °C sıcaklıktan itibaren ağırlığını kaybettiği görülüyor.



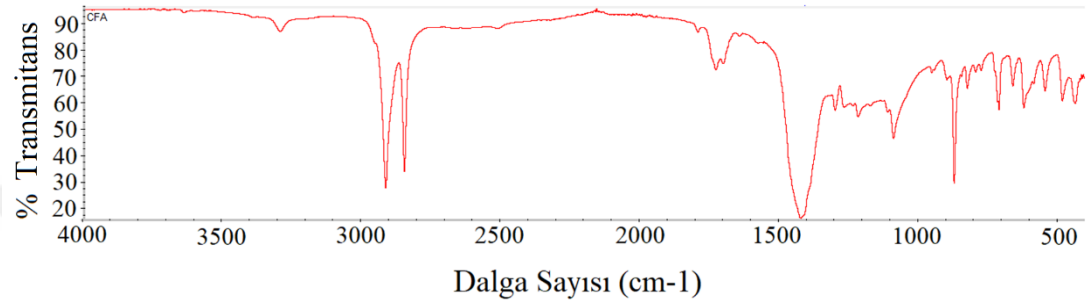
Şekil 4.2: Kimyasal köpürme ajanının TGA sonuçları

Polipropilen malzemenin FTIR sonuçları Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Elde edilen spektrumda PP polimerinin temel pikleri bulunmaktadır: 3000-2800 cm-1 dalga boyunda dört büyük pik görülmektedir: 2955 ve 2873 cm-1'deki pikler, sırasıyla CH3 asimetrik ve simetrik germe titreşimlerine bağlanabilir 2922 ve 2843 cm-1, sırasıyla CH2 asimetrik ve simetrik germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. FTIR spektrumu ayrıca 1460 ve 1378 cm-1'de iki yoğun pik noktası göstermektedir: 1460 cm-1'deki pikin nedeni CH3 asimetrik deformasyon titreşimleri veya CH2 makas titreşimleri, 1378 cm-1'deki pik noktası CH3 simetrik deformasyon titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [35].

Kimyasal köpürme ajanının FTIR sonuçları Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Elde edilen spektrumda CBA malzemesinin temel pikleri bulunmaktadır: 3495 cm-1, 3449 cm-1 ve 3292 cm-1 (O-H gerilmesi), 1748 cm-1 ve 1704 cm-1 (COOH gruplarının C=O gerilmesi) [36].



Şekil 4.3: Polipropilen malzemenin FTIR sonuçları



Şekil 4.4: Kimyasal köpürme ajanının FTIR sonuçları

4.2 Yöntem

4.2.1 Köpüklerin plastik enjeksiyon prosesi

Polimer / CBA karışımı, Moretto marka çok komponentli gravimetrik dozajlama ünitesi yardımıyla hazırlanmıştır. Tüm deneyler için köpürme ajanı oranı; malzeme firmasının önerdiği proses aralığının ortamalaması alınarak, ağırlıkça tüm karışımın %1.5 oranında sabitlenmiştir. Bu çalışmada Krauss Maffei'nin yüksek hızlarda enjekte edebilen ve plakaları açma özelliğine sahip olan 1600 Ton kapasiteli enjeksiyon makinesi kullanılmıştır. Tutma basıncı sıfır olarak ayarlanmıştır. Malzeme mal alma miktarı ve enjeksiyon basıncı eksik enjeksiyon görülmeyene dek kademeli olarak arttırılmıştır. Kalıp sıcaklığı işlem sırasında 30°C olarak ayarlanmıştır. Clariant marka köpürme ajanının özelliği iki aşamalı bir reaksiyon sonucu gaz çıkartmasıdır. Enjeksiyon vidası içerisinde ilk reaksiyonu başlatacak sıcaklığa vida ortasında ulaşacak şekilde çan eğrisi şeklinde bir proses ayarı yapılmıştır.

Vida sıcaklıkları 190-215-220-220-225-225-220-195-195-190°C olarak ayarlanmıştır. TGA analizinde tespit edilen 220°C dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak vida ısısı ayarı yapılırken orta noktada bu değerin üzerinde çıkalarak 225 °C ayar yapılmıştır. Bu şekilde, CBA'nın ayrışması ve gaz çıkışı kalıbın içinde başlatılmaktadır. Erken gaz

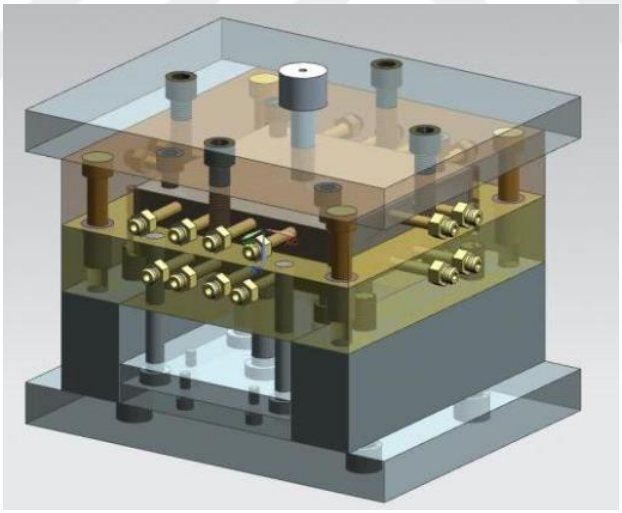
kaybını ortadan kaldırmak için enjeksiyon makinesinin vidasında köpürme olmaması sağlanmıştır. Şekil 4.2'de tespit edildiği gibi, CBA'nın ayrışma sıcaklığı yaklaşık 240°C.

İlk deneylerde; üç farklı enjeksiyon hızı test edilmiştir (110, 125 ve 140 mm/s). Denemeler kalıp kapalı pozisyonda; kalıp açma (core back) olmadan gerçekleşmiştir. Parametrelerin geri kalanı sabit tutulmuştur. İkinci deneylerde ise enjeksiyon hızı 110 mm/s olarak ayarlanmıştır ve bütün parametreler sabit tutulmuştur. Sadece kalıp açma (core back) mesafeleri (0; 0,7 ve 1,5 mm) değiştirilerek parçalar üretilmiştir.

Bu çalışmada proses parametrelerinin (enjeksiyon hızı ve kalıp açma mesafesi) köpüklerin mikroyapılarına, mekanik özelliklerine ve yüzey kalite özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır.

4.2.2 Kalıp

Çalışmalar sırasında otomotivde kullanılan standart bir enjeksiyon kalıbı seçilmiştir (Şekil 4.3). Kimyasal köpürmeye özel herhangi bir mekanizma barındırmamaktadır.



Şekil 4.5: Standart Plastik Enjeksiyon Kalıbı

4.2.3 Mikroyapı ölçümleri

Köpüklerin mikroyapıları, LIC-BM2500 mikroskop cihazı ile karakterize edilmiştir. Yüzeye dik köpük kesitleri için görüntüler elde edilmiştir. Hücre boyutu ve kompakt dış kabuk kalınlığı ölçümleri Image J yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Ortalama hücre çapı, yüzeye dik olan numune 4’er adet numune kesitlerinden elde edilen görüntüler

kullanılarak en az 80 hücre çapı ölçülerek belirlenmiştir. Ortalama kompakt dış kabuk kalınlığı ise ortalama 5 noktanın ortalaması ile belirlenmiştir.

4.2.4 Çekme deneyi

Bu ölçümler ASTM D638 standardının V tipi numune boyutu esas alınarak hazırlanan numunelerde gerçekleştirilmiştir. 10 kN kapasiteli olan evrensel bir test makinesi (SHIMADZU-AGS-X) kullanılmıştır. SHIMADZU Trapezium X yazılımı, stres-gerilme tepkisini belirlemeye izin vermektedir ve köpüğün çapraz kafasının yer değiştirmesini kaydetmek için kullanılmıştır. Bütün testler 5'er adet numune ile tekrarlanmıştır.

4.2.5 Yüzey kalite ölçümleri

Desen derinliği HOMMEL ETAMIC marka yüzey pürüzlülük cihazı ile ölçülmüştür. Parlaklık ölümü için ERICHSEN marka parlaklık ölçüm cihazı kullanılmıştır.

4.2.6 Yoğunluk ölçümleri

Yoğunluk ölçümleri için ölçüleri sabit çekme testinde kullanılan numuneler dijital hassas terazi ile ağırlıkları ölçülerek sonuçlar kıyaslanmıştır.

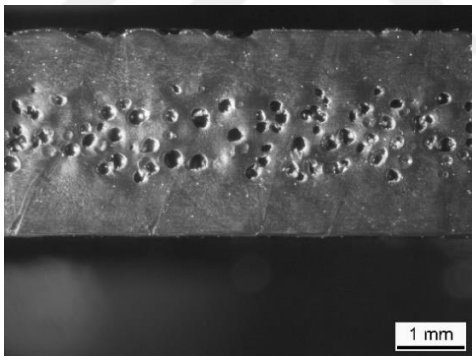
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Proses parametrelerinin gerçek etkisini görmek için her defasında bir parametre değiştirilmiştir. Bu bölümde, her bir parametre değişikliği sonrası alınan optik mikroskop görüntüleri, üretilen parçaların çekme testi sonuçları ve yüzey kalite sonuçları ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur ve incelenmiştir. Ayrıca yoğunluk sonuçları da bu bölümde sunulmuştur.

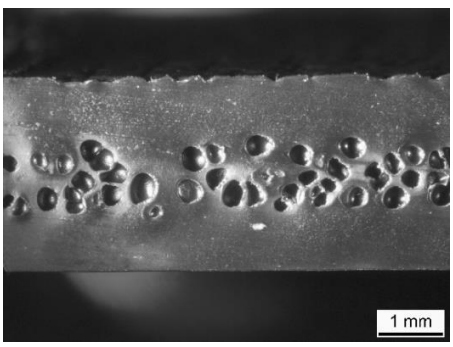
5.1 Enjeksiyon Hızının Etkisi

5.1.1 PP köpüklerinin mikroyapıları

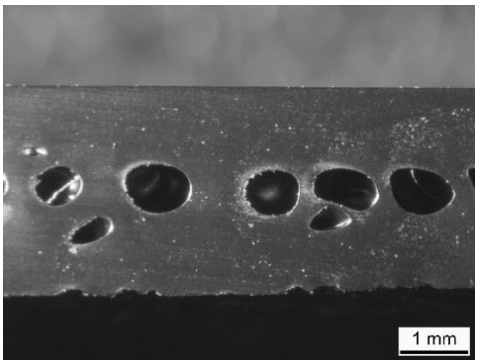
Şekil 5.1, 5.2 ve 5.3 sırasıyla 110, 125 ve 140 mm/s enjeksiyon hızlarında üretilen PP köpüklerinin optik mikroskop görüntülerini göstermektedirler. Sonuçlara göre enjeksiyon hızı arttıkça oluşan hücrelerin boyutlarıda büyümektedir.



Şekil 5.1: 110 mm/s enjeksiyon hızında üretilen köpüğün optik mikroskopta büyütülmüş kesit görüntüsü

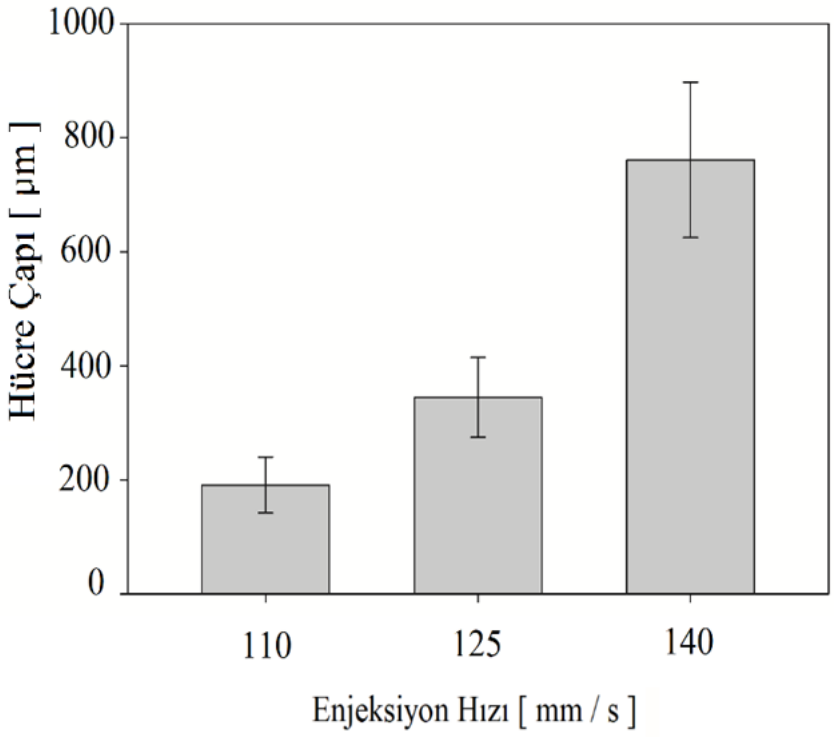


Şekil 5.2: 125 mm/s enjeksiyon hızında üretilen köpüğün optik mikroskopta büyütülmüş kesit görüntüsü



Şekil 5.3: 140 mm/s enjeksiyon hızında üretilen köpüğün optik mikroskopta büyütülmüş kesit görüntüsü

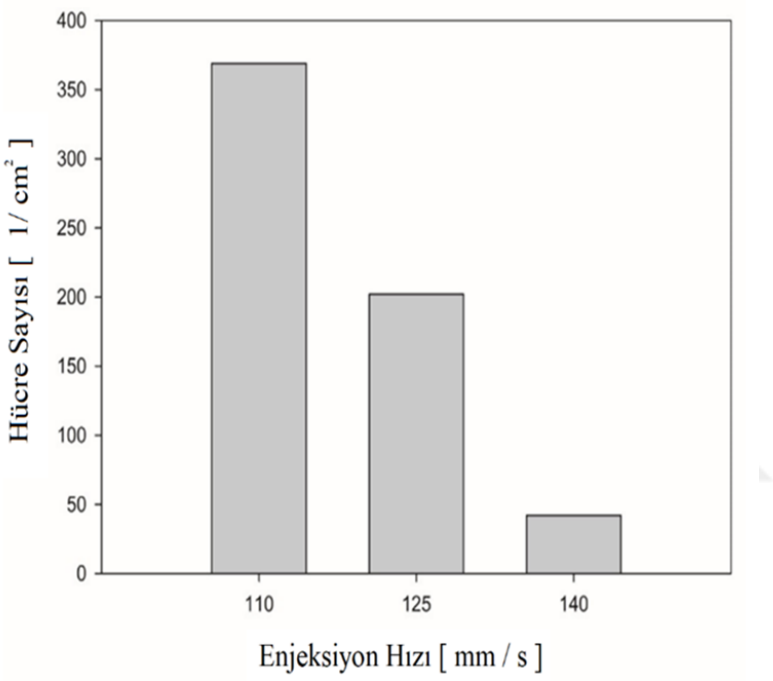
Şekil 5.4, 5.5 ve 5.6 Image J yazılımı kullanılarak elde edilen ortalama hücre çapı, hücre sayısı ve kompakt dış kabuk kalınlığı değişimlerini göstermektedir. İlave olarak ölçülen tam değerler Çizelde 5.1, 5.2 ve 5.3'te belirtilmiştir. Bu sonuçlar üretilen parça içerisindeki hücre boyutu, sayısı ve kabuk kalınlığı değişimlerini daha net bir şekilde tespit edilmesini sağlamaktadır.



Şekil 5.4: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin ortalama hücre çapları

Çizelge 5.1: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin ortalama hücre çapları

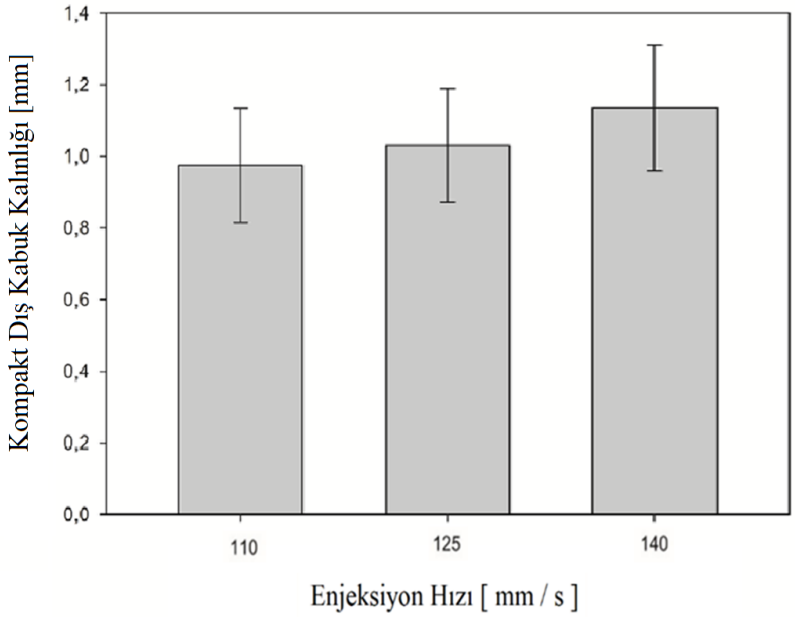
Enjeksiyon Hızı (mm / s)	Hücre Çapı (µm)	Standart Sapma
110	191	49
125	345	70
140	761	136



Şekil 5.5: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin 1 cm² alanda ortalama hücre sayıları

Çizelge 5.2: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin 1 cm² alanda ortalama hücre sayıları

Enjeksiyon Hızı (mm / s)	Hücre Sayısı (1 / cm²)
110	369
125	202
140	43



Şekil 5.6: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin ortalama kompakt kabuk kalınlıkları

Çizelge 5.3: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin ortalama kompakt kabuk kalınlıkları

Enjeksiyon Hızı (mm/s)	**Kompakt Dış Kabuk Kalınlığı (µm)**	**Standart Sapma**
110	975	159
125	1031	157
140	1135	176

Şekil 5.4, 5.5 ve 5.6'daki sonuçlara göre enjeksiyon hızı arttıkça hücre çapı ve kompakt dış kabuk kalınlığı artarken hücre sayısı azalmaktadır.

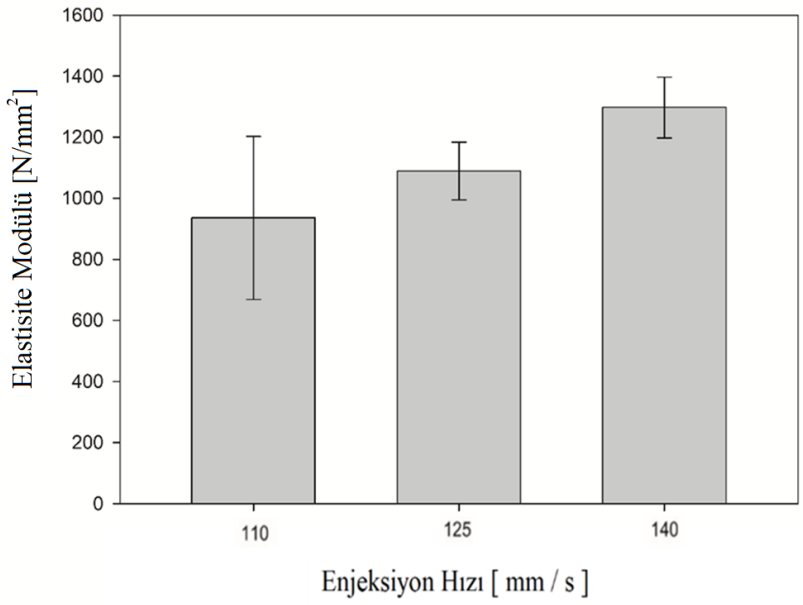
Daha az plastik enjekte ederek daha fazla ağırlık azaltma elde edebilmek için enjeksiyon hızının artırılması önerilmektedir. Ancak optimum hız sınırını aştığımızda; kabarcıklar birleşir ve büyüklükleri artmaktadır. Daha büyük kabarcıklar, yüzeyde istenmeyen dalgalanmalara / estetik kusurlara neden olabilmektedir.

Yüksek enjeksiyon hızları, plastiğin kalıba sürtünmesi nedeniyle erime sıcaklığını arttırmaktadır. Daha yüksek erime sıcaklığı, daha kısa sürede daha fazla kimyasal köpürme ajanını aktive etmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklar donmayı geciktirmektedir, hücre oluşumu donuncaya kadar devam etmektedir.

Xi ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmalar bu çalışmada gerçekleştirilen deneylerde elde edilen bulguların sebeplerini açıklar niteliktedir. Yazarlar polipropilen hücrelerin ilk önce akışın önünde belirdiğini daha sonra ise akışın üstüne ve altına hareket ederek kalıp yüzeylerine yaklaştıklarını belirtmektedirler. Kabarcık enjeksiyon akışı sırasında köpürme işlemini tamamlarsa, hücre çapı sürekli akış basıncı nedeniyle genişleyememektedir. Ancak, kabarcık belirmeden önce malzeme yeterince hızlı enjekte edilirse, genişlemeye başladığında enjeksiyon basıncı olmayacağından serbest hacim kadar genişleyebilmektedir. Hızlı enjeksiyon ayrıca kalıp boşluğunun düşük plastikle doldurulmasını sağlayarak kabarcıkların büyümesi için daha fazla alan oluşturmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, kabarcık boyutları daha hızlı enjeksiyon hızlarında daha büyük hale gelmektedir [37].

5.1.2 PP köpüklerinin mekanik özellikleri

Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen parçaların çekme testi sonuçları incelenerek şekil 5.7'de gösterilmektedir. İlave olarak ölçülen tam değerler Çizelge 5.4'te belirtilmiştir.



Şekil 5.7: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin mekanik özellikleri

Çizelge 5.4: Farklı enjeksiyon hızlarında üretilen köpüklerin mekanik özellikleri

Enjeksiyon Hızı (mm/s)	Elastisite Modülü (N / mm²)	Standart Sapma	Maksimum Gerilme (N/mm²)	Standart Sapma
110	748	373	21,63	1,03
125	1089	94	20,67	0,47
140	1297	99	21,28	0,10

Hücre çapı ve elastisite modülü aynı yönde ilerlemektedir. Elastisite modülünün 975 N/mm^2'den 1306 N/mm^2'ye yükseldiği ve ortalama hücre çapının 191 mikrondan 761 mikrona yükseldiği görülmektedir. Çizelge 5.4'te belirtilen Maksimum Gerilme değerinin Çizelge 5.5'te belirtilen yoğunluk değerleriyle doğru orantılı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Şekil 5.6'da gösterilen kompakt tabaka kalınlığı artışın da mekanik özellikler üzerinde iyileştirici etkisi olmuştur. Benzer yoğunlukta parçalar arasında yapılan deneylerde dahi hücre çapı ve kompakt tabaka kalınlıklarının elastisite modülü üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.

5.1.3 PP köpüklerinin yoğunluk ve ağırlık değişimleri

Literatürde enjeksiyon hızı arttıkça daha az malzeme ile kalıp doldurulacağından yoğunluğun azalması beklenmektedir. Fakat bu çalışmada üretilen parçanın geometrisi ve kalıp özelinde 110, 125 ve 140 mm/s hızlarının yoğunlukta çok küçük değişimlerle birlikte dramatik bir farklılık yaratmadığı görülmektedir (Çizelge 5.5). Parça hemen hemen aynı miktarda malzeme ile doldurulmuştur. Bu yüzden, kalıp açma yapılmadığından sabit hacimde ağırlıklar eşit ölçülmüştür.

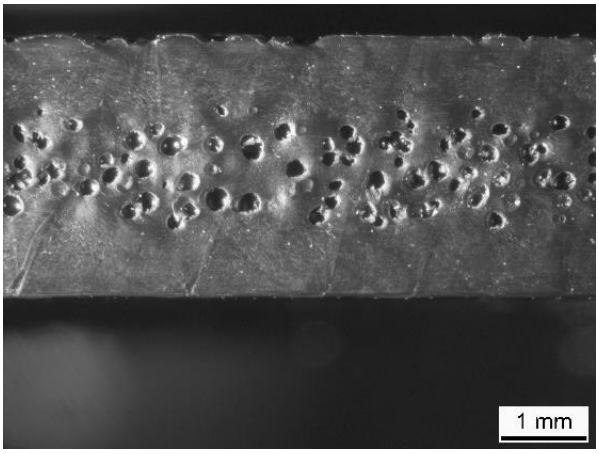
Çizelge 5.5: Enjeksiyon hızına bağlı olarak PP köpüklerin ağırlık ve yoğunluk değişimleri ile köpüksüz üretime göre ağırlık kazançları

Numuneler	Numune Ağırlığı (g)	Hesaplanan Yoğunluk (g/cm^3)	Ağırlık Kazancı (%)
110 mm/s - Köpüklü Üretim	1,67	0,90	7,2
125 mm/s - Köpüklü Üretim	1,66	0,90	7,7
140 mm/s - Köpüklü Üretim	1,69	0,92	6,1
Köpüksüz Üretim	1,80	0,98	-

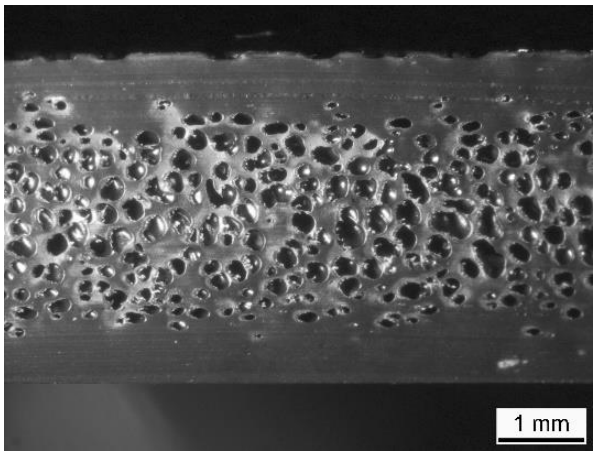
5.2 Kalıp Açma (Core Back) Mesafesinin Etkisi

5.2.1 PP köpüklerinin mikroyapıları

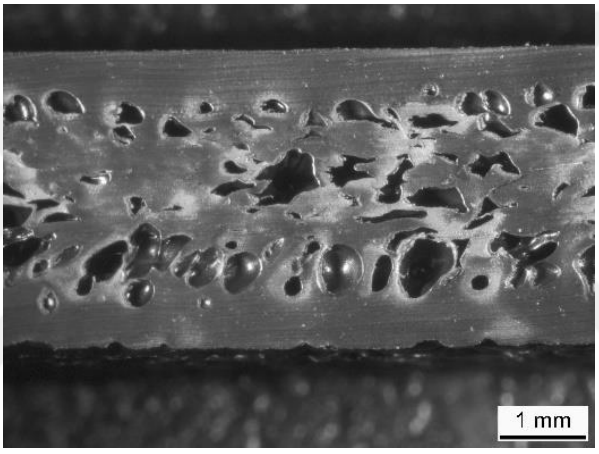
Şekil 5.8 , 5.9 ve 5.10 sırasıyla 0, 0.7 ve 1.5 mm kalıp açma mesafelerinde üretilen PP köpüklerinin optik mikroskop altında büyütülmüş kesit görüntülerini göstermektedir.



Şekil 5.8: 0 mm kalıp açma mesafesi ile üretilen köpüğün optik mikroskop altında büyütülmüş kesit görüntüsü

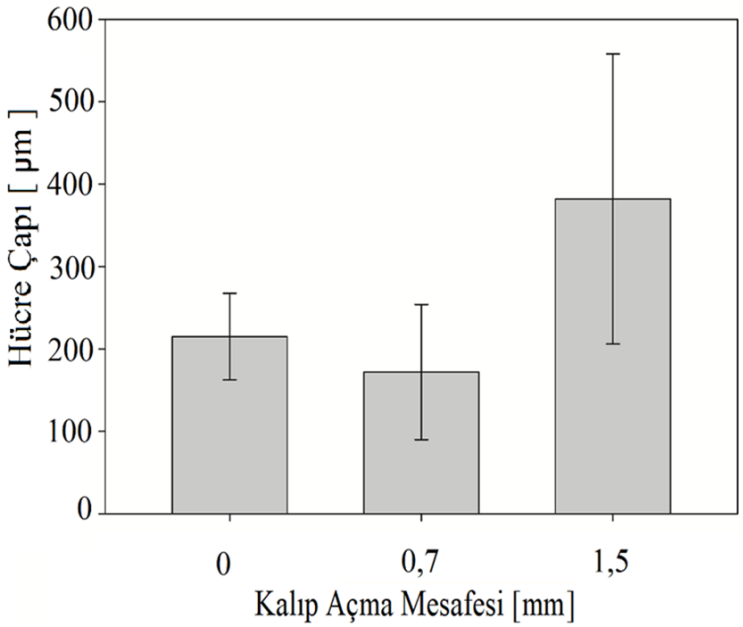


Şekil 5.9: 0.7 mm kalıp açma mesafesi ile üretilen köpüğün optik mikroskop altında büyütülmüş kesit görüntüsü



Şekil 5.10: 1.5 mm kalıp açma mesafesi ile üretilen köpüğün optik mikroskop altında büyütülmüş kesit görüntüsü

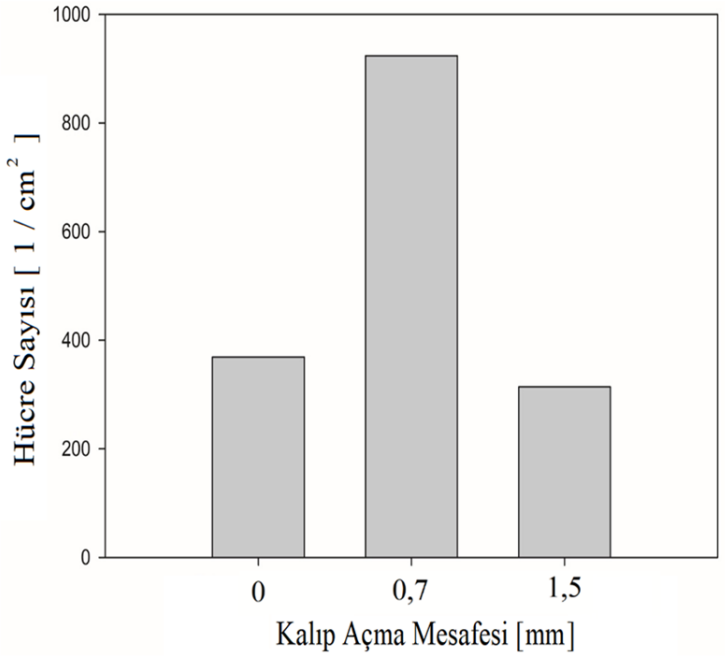
Şekil 5.11, 5.12 ve 5.13 Image J yazılımı kullanılarak ve farklı kalıp açma mesafelerinde elde edilen ortalama hücre çapı, hücre sayısı ve kompakt dış kabuk kalınlığı değişimlerini göstermektedir. İlave olarak ölçülen tam değerler sırasıyla Çizelge 5.6, 5.7 ve 5.8'de belirtilmiştir. Bir önceki kısımda olduğu gibi, bu sonuçlar, üretilen parça içerisindeki hücre boyutu, sayısı ve kabuk kalınlığı değişimlerini daha iyi bir şekilde gösterilmesini sağlamaktadır.



Şekil 5.11: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin ortalama hücre çapları

Çizelge 5.6: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin ortalama hücre çapları

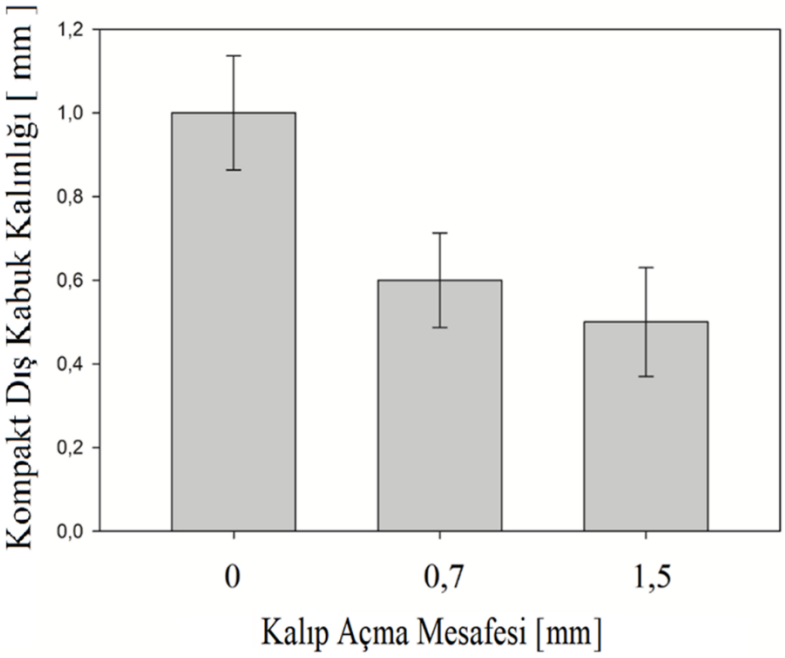
Kalıp Açma Mesafesi (mm)	**Hücre Çapı (µm)**	**Standart Sapma**
0	191	49
0,7	172	82
1,5	382	176



Şekil 5.12: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin 1 cm² alanda ortalama hücre sayıları

Çizelge 5.7: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin 1 cm² alanda ortalama hücre sayıları

Kalıp Açma Mesafesi (mm)	**Hücre Sayısı (1 / cm²)**
0	369
0,7	925
1,5	314



Şekil 5.13: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin ortalama kompakt kabuk kalınlıkları

Çizelge 5.8: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin ortalama kompakt kabuk kalınlıkları

Kalıp Açma Mesafesi (mm)	**Kompakt Dış Kabuk Kalınlığı (µm)**	**Standart Sapma**
0	975	159
0,7	679	113
1,5	553	130

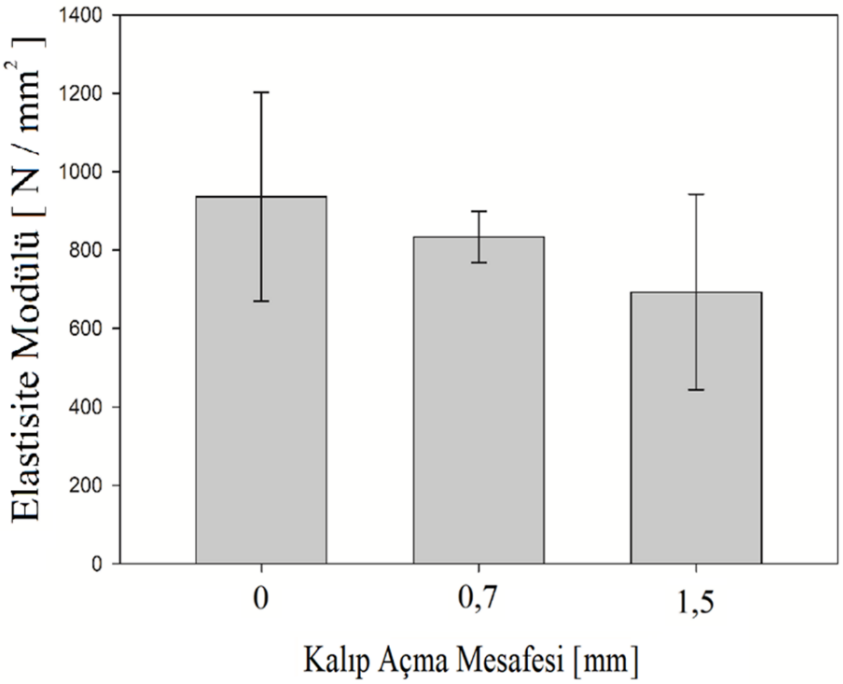
Bu görüntüler kalıp açma mesafesi arttıkça hücre sayısının ve çaplarının arttığını ancak kritik bir mesafeden itibaren hücre yapısının bozulduğunu göstermektedir.

Zhang ve arkadaşlarının HIPS polimeri ve farklı oranlarda azodikarbonamit kullanarak yaptıkları çalışmada; hücrelerin bozulmasının sebebini hücreler büyümeye devam ederek hücre birleşmesi ile çökmeler oluşmasına bağlanmıştır [23]. Bu çalışmada 0,7 mm kalıp açma hareketinde 800 olan hücre sayısı kalıp açması 1,5 mm'ye çıktığında 300'e düşmektedir. Bunun sebebi büyümeye devam eden hücrelerin birleşmesi ve çökmesinden kaynaklanmaktadır.

5.2.2 PP köpüklerinin mekanik özellikleri

Kalıp açma (core back) olmadan üretilen plastikler çekme testinde kompakt plastiklere benzer şekilde davranmaktadır. Fakat kalıp açma uygulanarak sandviçe benzer şekilde üç katmanlı bir yapı oluşuran numuneler test edildiğinde, orta bölge ve dış katmanlar birbirlerinden tamamen farklı iki malzeme gibi hareket etmektedir. Testimizde, kompakt tabaka kopana kadar sabit bir oranda uzamıştır, ancak parçanın merkezinde bulunan köpüklü alan testin ilk saniyelerinde gevrek davranışta kopmuştur.

Şekil 5.14'te kalıp açma mesafesine göre elastisite modülü değeri değişimleri görülmektedir. İlave olarak ölçülen tam değerler Çizelge 5.9'da belirtilmiştir. Standart sapma oranının yüksek olmasına rağmen bu sonuçlar kalıp açma mesafesi arttikça, elastisite modülünün düştüğünü göstermektedir. Çizelge 5.9'da görülen maksimum gerilme miktarlarında ki değişim Çizelge 5.10'da belirtilen malzemenin yoğunluk değişimleriyle doğru orantılı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.14: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin mekanik özellikleri

Çizelge 5.9: Farklı kalıp açma (core back) mesafelerinde üretilen köpüklerin mekanik özellikleri

Kalıp Açma Mesafesi (mm)	Elastisite Modülü (N / mm²)	Standart Sapma	Maksimum Gerilme (N/mm²)	Standart Sapma
0	936	266	21,63	1,03
0,7	833	65	14,10	0,78
1,5	693	249	16,21	0,39

5.2.3 PP köpüklerinin yoğunluk ve ağırlık değişimleri

Tüm parametrelerin sabit tutularak sadece kalıp açma (core back) mesafesinin değiştirildiği denemelerde enjekte edilen malzeme miktarı aynı olduğundan dolayı üretilen parçaların ağırlıkları bire bir aynı olduğu ölçülmüştür (Çizelge 5.10). Fakat kalıp açılmasına bağlı olarak artan hacim oranında yoğunluğun düştüğü görülmektedir. Buna göre en yüksek kalıp açılma mesafesinde en düşük yoğunluk oluşturması beklenir. 1,5 mm kalıp açma mesafesinde üretilen parçaların yoğunluğunun 0,7 ile üretilenlerden yüksek olmasının sebebi parçada oluşan çökmeler sebebiyle kalınlık artışının parçanın tümünde gerçekleşememesidir.

Çizelge 5.10: Kalıp açma mesafesine bağlı olarak PP köpüklerin ağırlık ve yoğunluk değişimleri ile köpüksüz üretime göre ağırlık kazançları

Numuneler	Numune Ağırlığı (g)	Hesaplanan Yoğunluk (g/cm³)	Ağırlık Kazancı (%)
0 mm - Köpüklü Üretim	1,67	0,90	8,1
0.7 mm - Köpüklü Üretim	1,67	0,70	28,5
1.5 mm - Köpüklü Üretim	1,67	0,75	23,4
Köpüksüz Üretim	1,80	0,98	-

5.3 PP Köpüklerinin Yüzey Kalite Özellikleri

Farklı enjeksiyon hızlarında ve kalıp açma mesafelerinde üretilen parçalar incelendiğinde hücre çapları aşırı büyüdüğünde oluşan hücre çökmelerine bağlı olarak el ile hissedilen ondülasyonlar oluşabilmektedir.

Şekil 5.15'da köpüklü ve köpüksüz üretilen parçalarda yapılan desen derinliği / pürüzlülük ölçüm sonuçları görülmektedir. Görsel olarak algılanabilen fark oluşmamaktadır.

Şekil 5.16'de görüldüğü üzere kimyasal köpürme ile üretilen parçalarda parlaklık (gloss) seviyesinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum kimyasal köpürmeye özel ayarlanan proses basınç ayarlarından kaynaklanmaktadır. Kimyasal köpürmede içeriye daha az plastik vererek ağırlık azaltması yapılmaya çalışılırken düşen basınç değerleri parlaklık seviyesini arttırmaktadır. Kimyasal köpürme olsun veya olmasın prosesin değişmesiyle gloss da değişmektedir.

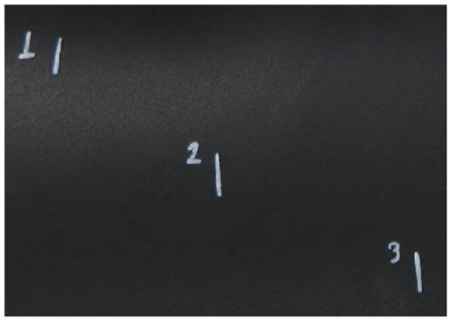
Ölçümler 110 mm/s enjeksiyon hızı ve 0 mm kalıp açma hareketi uygulanmış numunelerden alınmış olsa da kimyasal köpürme prosesinde kompakt dış tabaka oluştuktan sonra kalıp açma hareketi uygulandığından, kalıp açma hareketinin desen derinliği ve gloss üzerinde etkisi bulunmamaktadır.

(a)

	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge
Köpüksüz	114 mikron	123 mikron	117 mikron
Polimer Köpük	110 mikron	120 mikron	116 mikron
Fark	4 mikron	3 mikron	1 mikron

(b)

Şekil 5.15: Plastik parça üzerinde ölçüm yapılan bölgeler (a), PP köpüklerde desen derinliği / pürüzlülük sonuçları (b)



(a)

	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge
Köpüksüz	2,3 GU	2,3 GU	2,3 GU
Polimer Köpük	2,5 GU	2,5 GU	2,5 GU
Fark	0,2 GU	0,2 GU	0,2 GU

(b)

Şekil 5.16: Plastik parça üzerinde ölçüm yapılan bölgeler (a), PP köpüklerde parlaklık (gloss) sonuçları (b)

6. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında, kimyasal köpürme ajanı kullanarak plastik enjeksiyon yöntemiyle farklı enjeksiyon hızı ve kalıp açma mesafelerinde PP köpük üretimleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sırasında en fazla ağırlık avantajının elde edildiği, yüzey kalitesi ve mekanik özelliklerin optimum düzeyde korunduğu proses parametreleri 0,7 mm kalıp açma hareketi ve 110 mm/s enjeksiyon hızıdır.

Bu çalışma sayesinde otomotiv sektörüne yönelik daha hafif parça üretiminde optimum proses parametreleri belirlenerek optimum mekanik ve yüzey kalite özelliklere sahip olan PP köpük üretimi hedeflenmiştir.

Proseste en küçük değişikliklerin dahi mekanik özellikler ve üretilen parçanın ölçülerinde değişikliklere sebep olduğu görülmüştür. Kimyasal köpürme prosesiyle aynı ürünün üretilebileceği proses parametre çalışma aralığı standart enjeksiyona kıyasla çok daha dardır. Buna karşın sanayide üretilen ürünlerin birbirinden farklı olması istenmemektedir. Bu sebeplerle doğru enjeksiyon ayarının yapılması yanısıra; enjeksiyon sırasında prosesi denetleyen ve enjeksiyon sonrası üretilen ürünlerin kalitesini kontrol eden ilave kontrol mekanizmaları kullanmak kimyasal köpürmeli bir ürünün endüstriyelleşmesi açısından kritik bir önem taşımaktadır. Kimyasal köpürme konusunda yapılan akademik çalışmalarla birlikte aynı kalitede ürünü daha az malzeme ve enerji kullanarak üretmek mümkün hale gelmiştir.

KAYNAKLAR

[1] **Freinkel S.** (2011). *Plastic: A Toxic Love Story*, Houghton Mifflin Harcourt, Boston, New York.

[2] **Stinson, S.** (1987). Discoverers of Polypropylene Share Prize Chemical & Engineering News (Volume 65, Number 10). *American Chemical Society*. p. 30. doi:10.1021/cen-v065n010.p030.

[3] **Peter, J. T.** (2005). Polymer Pioneers: A Popular History of the Science and Technology of Large Molecules. *Chemical Heritage Foundation*. p. 76. ISBN 0-941901-03-3.

[4] **Ceresana** (2016). Market Study: Polypropylene (4rd edition) http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polypropylene/

[5] **Tripathi, D.** (2001). Practical guide to polypropylene. Shrewsbury: *RAPRA Technology.* ISBN 1859572820.

[6] **Maier,C. ve Calafut,T.** (1998). *Polypropylene: the definitive user's guide and databook.* William Andrew. p. 14. ISBN 978-1-884207-58-7.

[7] **Koltzenburg, S. ve Maskos, M.** (2013). Polymere : Synthese, *Eigenschaften und Anwendungen.* (1., 2013 ed.). [S.l.]: Springer. ISBN 978-3642347726.

[8] **Osswald,T. A.; Menges, G.** (2012). *Materials Science of Polymers For Engineers 3rd Edition*.Hanser, Madison.

[9] **Sivertsen K.** (2007). Polymer Physics Polymer Foams 3.063, *Massachusetts Institute of Technology Course Notes.*

[10] **Ries, S. ; Spoerrer, A. ve Altstaedt, V.** (2014). Foam injection molding of thermoplastic elastomers: Blowing agents, foaming process and characterization of structural foams. *AIP Conference Proceedings*, 1593, 401.

[11] **Trexel,** Mucell ürünü resmi websitesi. Erişim 15.04.2019, https://www.trexel.com

[12] **Fan,C; Wan,C; Gao,F; Huang,C; Xi,Z; Hu,Z; Zhao,L; Liu,T.** (2016) Extrusion foaming of poly(ethylene terephthalate) with carbon dioxide based on rheology analysis, *J.Cellular Plast*.,53,3,277-98.

[13] **Wypych G (2017).** *Handbook of Foaming and Blowing Agents*, Chemtec Publishing, Toronto.

[14] **3M Glass Bubbles** (Resmi websitesi). Erişim 15.04.2019, https://www.3m.com/

[15] **Hou,Z; Xia, Y; Qu, W; Kan, C.** (2015). Preparation and Properties of Thermoplastic Expandable Microspheres With P(VDC-AN-MMA) Shell by Suspension Polymerization, *Int. J.Polym. Mater. Polym. Biomater*, 64,427-31.

[16] Clariant (2013). Chemical Foaming Agents Hydrocerol Basics, BU Masterbatches - *RBL Europe Product Management Additives*.

[17] Bhatti, A S; Dollimore, D; Goddard, R J; O'Donnell, G, Thermochim. (1984). The thermal decomposition of azodicarbonamide, *Thermochimica Acta,* Volume 76, Issues 1–2, Pages 63-77, 76, 273-86.

[18] Robledo-Ortiz, J R; Zepeda, C; Gomez, C; Rodrigue, D; Gonzalez-Nunez, R, (2008). Non-isothermal decomposition kinetics of azodicarbonamide in high density polyethylene using a capillary rheometer, *Elsevier Poly.Testing*, 27, 730-5.

[19] Garbacz, T; Palutkiewicz, P. (2015). Effectiveness of Blowing Agents in the Cellular Injection Molding Process. *Cellular Polym*.,34,4, 189-214.

[20] Kim, J-H; Kim G-H. (2014). Preparation and cell morphology of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)/wood-flour foams with low density. *J.Appl.Polym.Sci*., 131,40894.

[21] Wan Hamad, W N F; Teh,P L; Yoeh, C K. (2013). Effect of Acetic Acid as Catalyst on the Properties of Epoxy Foam. *Polym. Plat Technl. Eng*., 52, 754-60.

[22] Guan, L T; Du, F G; Wang, G Z; Chen Y K; Xio, M; Wang, S J; Meng, Y Z. (2007). Foaming and chain extension of completely biodegradable poly(propylene carbonate) using DPT as blowing agent. *J Polym. Res*.,14, 245-51.

[23] Zhang, Z X; Li, Y N; Xia, L; Ma, Z G; Xin, Z X; Lim, J K. (2014). Fabrication of superhydrophobic film by microcellular plastic foaming method. *Appl.Phys*.A, 117, 755-9.

[24] Zepnik,S; Hendriks,S; Kabasci,S; Radusch. (2013). Foam extrusion behavior, morphology, and physical foam properties of organic cellulose ester. H-J, *J.Mater.Res*.,28,17,2394-2400.

[25] Heim, H-P; Tromm, M. (2016). Injection molded components with functionally graded foam structures – Procedure and essential results. *J.Cellular Plast*.,52, 3,299-319.

[26] Tromm M.,Heim H.P. (2014). General aspects of foam injection molding using local precision mold opening technology, *Elsevier Journal*.

[27] Aher, B; Olson,N M; Kumar V. (2013). Production of bulk solid-state PEI nanofoams using supercritical CO2. V, *J.Mater.Res*.,28,17,2366-73.

[28] Saiz-Arroyo,C; Rodrigues-Perez, M A; Tirado, J; Lopez-Gil, A; de Saja, J A. (2013). Structure–property relationships of medium-density polypropylene foams. *Polym. Int*.,62,1324-33.

[**29] Stumpf,M; Spoerrer,A; Schmidt,H-W; Altstaedt,V.** (2011). Influence of supramolecular additives on foam morphology of injection-molded i-PP. *J.Cellular Plast*., 47,6,519-34.

[30] Yousefian, H; Rodrigue, D. (2015). Nano-crystalline cellulose, chemical blowing agent, and mold temperature effect on morphological, physical/mechanical properties of polypropylene. *J.Appl.Polymer Science*, 132, 42845.

[31] Bociaga E, Palutkiewicz P. (2013). The Impact of Mould Temperature and Blowing Agent Content on Structure and Properties of Injection Moulded Parts, *Cellular Polymers* 32(5).

[32] Bledzki, A.K. ve Faruk, O. (2004). 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. *Wiley InterScience*, DOI 10.1002/app.21685.

[33] A. Rocha, L. Kehret, T. Huber, F. Henning, ve P. Elsner. (2015). Investigations on injection molded, glass-fiber reinforced polyamide 6 integral foams using breathing mold technology, *AIP Conference Proceedings* 1664, 110013 (2015); https://doi.org/10.1063/1.4918488.

[34] J.R.Ruiz, M. Vincent, J. Agassant, T. Sadik, C. Pillon, C. Carrot, Christian. (2015). Polymer foaming with chemical blowing agents: Experiment and modeling. *Polymer Engineering & Science*. 55. 2018-2029. 10.1002/pen.24044.

[35] Morent, R.; De Geyter, N.; Leys, C.; Gengembre, L.; Payen, E. (2007). Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces, *Surf. Interface Anal.*, 40: 597-600.

[36] Hsu, P.C.; Lin, H.L.; Wang, S.L.; Lin, S.Y. (2012). Solid-state thermal behavior and stability studies of the ophylline–citric acid cocrystals prepared by neat cogrinding or thermal treatment, *Journal of Solid State Chemistry*, 192: 238-245.

[37] Z. Xi, J. Chen, T. Liu, L.Zhao, and L. Turng. (2016). "Experiment and simulation of foaming injection molding of polypropylene/nano-calcium carbonate composites by supercritical carbon dioxide," *Chinese Journal of Chemical Engineering* 24 180–189.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **:** İbrahim BADEM

Doğum Tarihi ve Yeri **:** 04.05.1983 / BURSA

E-posta **:** ibrahim_badem@yahoo.com.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2007, Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Badem İ., Akkoyun M., "Kimyasal Köpürme ile Plastik Enjeksiyon", BTÜ Ar-Ge Proje ve Fikir Pazarı, Mayıs 2018
- Badem İ., Akkoyun M., "Effect of Injection Molding Process Parameters on Microstructure and Mechanical Properties of Polypropylene Foams Produced with Chemical Blowing Agent", ISMSIT International Symposium on Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies, Kasım 2018

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Badem İ., Kelebek S., Ertürk S., Öztoksoy M., Saraç L., Aslan Y., "Weight Reduction on Polypropylene Interior Trim Aestetic Components With Chemical Foaming Technology", Imsec International Mediterranean Science and Engineering