



## POLİMER ESASLI KÖPÜK MALZEMELER

S. Hakan YETGİN\*, Hüseyin ÜNAL

Sakarya Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü, 54187,  
Sakarya

*Geliş Tarihi 08.10.2008 Kabul Tarihi 04.12.2008*

### ÖZET

Özellikle son yıllarda tüm üretim sektörlerinde hafiflik, ucuzluk ve daha az hammadde tüketimi ön plana çıkmaktadır. Bu özelliklere ilaveten yüksek darbe dayanımı, artan tokluk, artan termal kararlılık, azalan elektriksel ve ısısal yalıtım gibi özellikleri de sağlayabilen polimer esaslı köpük malzemelerin kullanımı hızla artmaktadır. Bu avantajlarından dolayı genellikle endüstride polietilen, poli-üretan, poli-vinil-klorür ve poli-propilen gibi polimerler kullanılmaya başlamıştır. Bu çalışmada, henüz Türkiye’de çok gelişme göstermemiş bir konu olan polimer köpük malzemeler tanıtılmıştır. Ayrıca polimer esaslı köpük malzeme üretimindeki amaçlar, köpük yapıcı kimyasal maddeler ve bunların üretim yöntemleri hakkında bilgiler verilmiştir. Bu bilgiler ışığında, istenilen özelliklerde köpük malzeme üretimini gerçekleştirmek için en uygun köpük yapıcı kimyasallar ve üretilecek malzemeye uygun üretim prosesi seçilmelidir. Buna ilave olarak işlem şartları da özellikleri etkileyen ana faktörlerden birisidir.

**Anahtar Kelimeler:** *Polimer Köpük, Köpüklerin Sınıflandırılması, Köpük Üretim Yöntemleri*

## POLYMER BASED FOAM MATERIALS

### ABSTRACT

All branches of the manufacturing sector demands more lightweight, cheaper and more efficient materials, especially in last decades. Polymer based foams are remarkable with their properties such as high toughness, high impact resistance, higher thermal stability, lower electrical conductivity and thermal insulation. Because of this advantages it is possible to see an increasing in the usage of polyethylene, poly-urethane, polyvinylchlorur, polypropylene. In this study, an introduction was made about polymer foam materials which were not attracting attention in Turkey till last few years. Moreover, information was given about aim of the polymer foam producing, foaming chemical agents, production methods of foams. In the light of this knowledge, most suitable foaming chemical and producing method should be chosen in order to produce desired foam material. Furthermore, service conditions affect properties in a wide range.

**Key Words:** *Polymer Foam, Classification of Polymer Foams, Manufacturing Method of Foams*

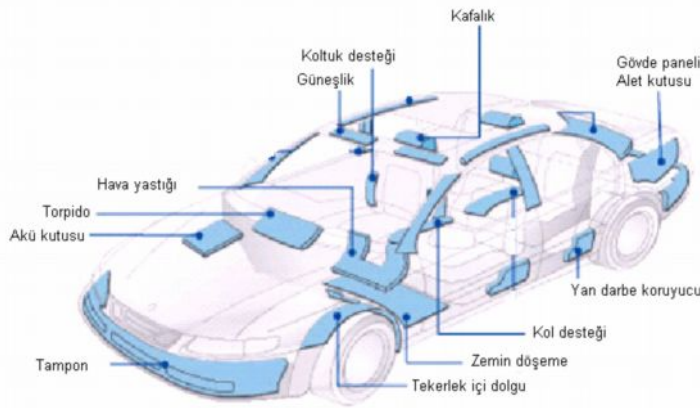
### 1. GİRİŞ

Plastik işleme endüstrisinde dünya çapında rekabet edebilmek için, üretim proseslerinde yenilikler ve gelişmeler ile ürün maliyetlerini minimize etmek, yeni veya geliştirilmiş ürünleri pazara sunmak gerekir. Polimerik köpükler, düşük yoğunluk ve düşük üretim maliyetleri ile bu talebe karşılık verebilecek malzemeler arasındadır [1].

Polimer köpükler, uçucu gaza dönüşebilen gaz veya sıvı haldeki köpük yapıcıların genleşmesiyle üretilen, yoğun polimer matris ile çevrilmiş, gaz boşlukları içeren malzemeler olarak tanımlanır. Polimer köpükler genellikle, minimum iki fazdan oluşur. Bunlardan birincisi katı polimerik matris, diğeri ise köpük yapıcı ile elde edilen gaz fazıdır. Polimer içindeki boşluklar malzemenin yoğunluğunu azaltırken daha az hammadde kullanımı sağlarlar.

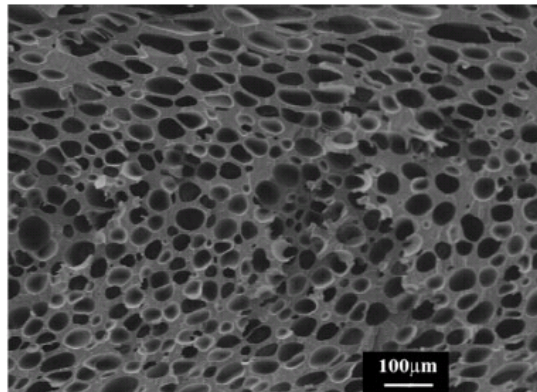
Bu durum ise ürünün fiyatını da önemli oranda düşürür. Ayrıca polimer malzeme içindeki boşluk oranı kontrol edilerek polimerin yoğunluğu ayarlanabilir ve değişik özelliklerde ve farklı yerlerde kullanılacak polimer köpükler üretilir. Bu avantajlarından dolayı, polimer köpüklerinin kullanım yerleri ve tüketim miktarları ilk ticari üretimlerinin başladığı 1940 yılından bu yana hızla artmıştır [2–8].

Geleneksel malzemelere ve hüresel olmayan polimerlere oranla daha düşük yoğunluk, malzeme tasarrufu, üstün dayanım/ağırlık oranı, fiyat uygunluğu, yüksek ısı ve ses yalıtımı, darbe dayanımı, tokluk, yorulma ömrü, ısıl kararlılık, düşük dielektrik sabiti, düşük termal iletkenlik gibi özelliklere sahip olan polimerik köpükler, mobilya sektörü, taşıma, yatak takımı, halı-döşeme altlıkları, paketlenme, tekstil, oyuncaklar, kasket, spor uygulamaları, yalıtım uygulamalarında kullanılmaktadır [9-14]. Özellikle otomotiv sektöründe parçalarda ağırlık tasarrufu ve bunun sonucunda azalan yakıt tüketimi sağlaması polimer ve polimer köpüklere olan ilgiyi artırmaktadır. Şekil 1’de son yıllarda otomobilin değişik yerlerinde kullanılmaya başlanan polimer esaslı köpüklere ait örnekler verilmiştir. Ön ve arka tamponlar, akü kutusu, hava yastığı, yan bariyer parçaları polimer köpük malzemelere örnek olarak verilebilir.



Şekil 1. Otomobillerin farklı yerlerinde kullanılmaya başlanan polimer esaslı köpük malzemeler [15]

Köpük uygulamalarında en çok tercih edilen polimer tipleri poliüretan (PU), polistiren (PS), polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC) ve polikarbonat (PC)' dir [3,16]. 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 [2]. Son yıllarda ise polietilen ve polistiren polimerlerine göre polipropilen köpük malzemesinin kullanımı artmaktadır [5]. Bu malzemeler daha yüksek darbe direnci, yüksek ergime sıcaklığı ve daha iyi termal kararlılık göstermektedir. Şekil 2’de farklı enjeksiyon parametreleri kullanılarak enjeksiyon köpük yöntemiyle üretilen dallanmış polipropilen köpüğe ait hücre yapısı görülmektedir.



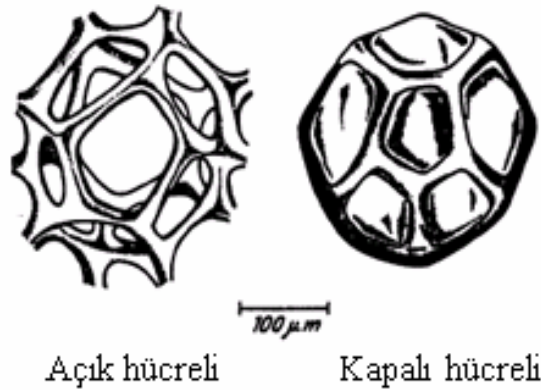
Şekil 2. Enjeksiyon köpük yöntemiyle üretilen dallanmış polipropilen köpüğün hücre yapısı [16].

Polimerik köpükler üzerine araştırmacılar değişik çalışmalar yapmışlardır. Her araştırmacı çalışmalarında farklı polimer matris malzemeler kullanmışlardır [5, 17-23]. Bazıları ise çalışmalarında köpük yapıcıların etkisini incelemişlerdir [17-18,20-21]. Birkaç araştırmacı ise işlem özelliklerinin malzemede oluşturulan köpük hücre yapısına etkisini incelemişlerdir [17,22,23]. M.C. Guo ve arkadaşları [17]; deneysel çalışmalarında düz ve dallanmış polipropilen malzemeleri ile azo-dikarbonamit köpük yapıcı kullanmışlardır. Bu deneysel çalışmalarını enjeksiyon makinesi kullanarak gerçekleştirmişlerdir ve enjeksiyon parametrelerinin hücre boyutuna ve hücre yoğunluğuna etkisini incelemişlerdir. Aynı zamanda çalışmalarında geri besleme basıncının artması ile ortalama hücre boyutunun arttığını ve hücre yoğunluğunun azaldığını tespit etmişlerdir. Bununla birlikte kullanılan kimyasal köpük yapıcı oranını %1'den %2'ye çıkarılması ile de ortalama hücre boyutunun azaldığını ve hücre yoğunluğunun arttığını belirlemişlerdir. Dallanmış polipropilen'de en uygun vida hareketi miktarının 16 mm, düz PP'de ise 18 mm olduğunu belirlemişlerdir. Enjeksiyon hızı ise hücre boyutunu artırmış ve hücre yoğunluğunu azaltmıştır. Aynı çalışmada, ergime sıcaklığı ve kalıp sıcaklığının hücre çekirdeklenmesini ve büyümesini etkileyip etkilemediğini araştırılmış olup sonuçta, ergime sıcaklığı ve kalıp sıcaklığının hücre çekirdeklenmesini ve büyümesini etkilediğini tespit etmişlerdir. Yaptıkları çalışma ile PP'nin hücre morfolojisini etkileyen en önemli parametrenin vida hareketi olduğunu da belirtmişlerdir. X. Chen ve arkadaşları [12]; düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve metallocene-catalyzed polietilen (mPE) polimer malzemeler ile Celogen Azodikarbonamit kimyasal köpük yapıcı kullanarak enjeksiyon köpük kalıplama yöntemi ile polimer köpük malzemeler üretmişlerdir. Çalışmalarında enjeksiyon vida hareketi ve kalıpta soğuma zamanını sabit tutarak enjeksiyon hızı ve enjeksiyon basıncının etkisini incelemişlerdir. Enjeksiyon hızının artmasıyla hücre boyutunun azaldığını, hücre yoğunluğunun ise arttığını tespit etmişlerdir. Artan enjeksiyon hızı ile çekirdeklenme alanlarının sayısı artmıştır. Çalışmalarının sonunda enjeksiyon basıncının enjeksiyon hızına bağlı olduğunu ve en yüksek enjeksiyon basıncının en yüksek enjeksiyon hızında elde edildiğini ifade etmişlerdir. Yüksek hücre yoğunluğu ve küçük hücre boyutu yüksek basınç azalım oranı ile elde edilmiştir. A. K. Bledzki ve arkadaşları [18]; farklı ergime akış indeksine sahip PP malzemeler kullanarak, endotermik, ekzotermik ve her ikisinin karışımı olan endotermik/ekzotermik kimyasal köpük yapıcıları kullanarak polimer köpükler üretilmişlerdir. Çalışmalarında, köpük yapıcı konsantrasyonunu ağırlık olarak %4, enjeksiyon basıncını da 20 kN/mm<sup>2</sup> olarak sabit tutarak, ergime sıcaklığı, kalıp sıcaklığı ve köpük yapıcı türünün etkilerini incelemişlerdir. Ekzotermik köpük yapıcı kullanarak daha iyi hücre boyutu elde etmişlerdir. Ergime akış indeksinin ve enjeksiyon parametrelerinin köpüklenen malzemelerin mikro yapısını ve özelliklerini etkilediğini de belirlemişlerdir. A. Chandra [19]; Poliamid (PA) eklenen nano boyutlu kil'in ve işlem parametrelerinin hücre yapısı ve hücre boyutuna etkilerini incelemişlerdir. Nano boyutlu kil eklenmesi ile daha yüksek hücre yoğunluğu ve daha düşük hücre boyutu elde edilmiştir. Yine aynı çalışmada, işlem parametrelerinin etkisi incelendiğinde, köpük hücre boyutunu ve hücre yoğunluğunu etkileyen en önemli parametrelerden birinin de vida hareketi olduğu araştırmacılar tarafından belirlenmiştir. Colton [20]; Batch mikro-hücresele köpükleme tekniği kullanarak kopolimer ve çekirdeklenmiş PP'de 5 µm hücre boyutuna sahip çok ince hücresele yapılar üretilebileceğini ve sodyum-benzoat eklenmesinin kabarcık çekirdeklenmesini artırdığını iddia etmiştir. Altepping ve Nebe [21] ise; ekstrüzyon yöntemi ile farklı viskozitelere sahip polipropilen termoplastik malzeme kullanarak 0.2g/cm<sup>3</sup>'den daha az yoğunluğu sahip köpükler üretmişlerdir. Köpük yapıcı ve çekirdekleyici ajanın uygun seçilmesi ile 300µm hücre boyutuna sahip ince hücreli yapılar elde etmişlerdir. Park ve Cheung [5]; düz ve dallanmış polipropilenin çekirdeklenme davranışlarını incelemişlerdir. Köpük yapıcı olarak iso-pentan ve CO<sub>2</sub> kullanarak ekstrüzyon yöntemiyle üretilen PP köpüklerin hücre morfolojisi üzerine işlem parametrelerinin etkilerini araştırmışlardır. Köpük yapıcı miktarının artması ile hücre yoğunluğu (miktarı) artmıştır. Köpük yapıcı olarak CO<sub>2</sub> kullanıldığında artan basınç ile birlikte hücre yoğunluğu en yüksek değerlere ulaşmıştır. Düz PP köpükte ise hücre birleşmesi daha fazla meydana gelmiştir. Ekstrude edilen köpükler yavaş soğutulduğunda ise hücre yapısı daha kolay hasara uğramıştır. Artan kabarcık kararlılığı nedeniyle dallanmış PP köpüklerde daha iyi köpük yapısı elde edilmiştir. Ahmadi ve Hornsby [22-23]; PP'nin zayıf ergime dayanımı özelliğini telafi etmek için çalışmalar yapmış ve işlem parametrelerinin, enjeksiyon kalıplamalı PP köpüklerin yapısını nasıl etkilediğini araştırmışlardır. PP köpük yapısı üzerine, enjeksiyon hızı, vida hareketi, kalıp sıcaklığı ve ergime sıcaklığı gibi etkiler üzerine yoğunlaşmışlardır. Kalıp içerisine yüksek enjeksiyon oranı ile iletilen polimer eriyiği oldukça homojen ve ince hücreli yapıya sahiptir. Buna karşın, düşük enjeksiyon oranı ile üretilen köpük malzeme, geniş hücreli ve homojen olmayan hücresele yapı göstermiştir. Yüksek işlem basıncında ve düşük ergime sıcaklığında hücre boyutunun azaldığı tespit edilmiştir. En küçük ortalama hücre çapı ise yaklaşık 120µm olarak bulunmuştur.

## 2. KÖPÜKLERİN SINIFLANDIRILMASI

Polimerik köpükler, polimer matris malzemesine, hücre morfolojisine, camsı geçiş sıcaklığına, genişleme oranına ve köpük hücre boyutuna bağlı olarak 5 farklı grup altında sınıflandırılabilir. Polimer matris malzemesine göre, polimer köpükler termoplastikler ve termoset esaslı köpükler olmak üzere iki grupta incelenebilir. Polistiren, poli(vinil klorür), polietilen ve polipropilen gibi poliolefinler, akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri, termoplastik köpük yapımında kullanılacak bazı termoplastik esaslı polimerlerdir. Poliüretan, fenol-formaldehit, üre-formaldehit ve epoksi ise termoset köpük yapımında kullanılacak termoset esaslı polimerlerdir [2,15,24].

Diğer sınıflandırma yolu ise, hücre geometrisini, hücre boyutunu ve hücre şeklini içeren köpüğün hücre morfolojisidir. Hücre morfolojisine göre polimerik köpükler, kapalı hücreli veya açık hücreli köpükler olmak üzere ikiye ayrılır. Köpüklenecek malzeme cinsi ve uygun köpüklenme işlemi ile açık hücreli veya kapalı hücreli yapının oluşumu kontrol edilebilir. Kapalı hücreli köpüklerde, her bir hücre komşu hücrelerden bağımsızdır. Açık hücreli köpüklerde ise, tüm hücreler birbirleri ile temas halindedir ve hücre duvarları bulunmaz. Şekil 3’de açık ve kapalı hücre yapılarını göstermektedir. Kapalı hücreli köpük yapısı, paketleme-ambalajlama ve destekleme malzemesi olarak kullanılır ve önemli derecede darbe kuvvetlerini sönmüleme kabiliyetine sahiptir. Açık hücreli köpük yapısı ise çok etkileyici ses emme karakteristiğine sahiptir. Bununla birlikte, diğer malzemelerle karşılaştırıldığında polimer esaslı köpük malzemelerin nem ve su tutma eğilimi vardır ve yüksek geçirgenliğe sahiptirler [3,6,8,16,25].



Şekil 3. Açık ve kapalı hücre yapıları

Polimer köpükler, köpüğün kimyasal bileşenine, kristallenme derecesine ve çapraz bağlanma derecesine göre değişen camsı geçiş sıcaklığına bağlı olarak rijit, esnek veya yarı-rijit (yarı-esnek) olarak da sınıflandırılabilirler. Camsı geçiş sıcaklığı, oda sıcaklığının altında ise esnek köpükler, camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının üstünde ise rijit köpükler olarak adlandırılır. Hem yoğunluk hem de fonksiyonellik açısından bu iki sınıf arasında yer alan köpüklere de yarı rijit köpükler adı verilir. Rijit köpükler, oldukça yüksek mekanik dayanım istenen yapısal uygulamalarda kullanılır ve bu yüzden yüksek hacimsel yoğunluk istenir. Esnek köpükler, düşük hacimsel yoğunluğuna sahiptirler ve termal, ses yalıtımı, mobilya, paketleme, araç koltuklarında, destekleme malzemesi olarak değişik alanlarda kullanılırlar [3,6,9,16,26–27].

Polimerik köpükler, genişleme oranı esas alınarak ta üç farklı şekilde sınıflandırılabilir;

- Yüksek yoğunluklu köpükler,
- Orta yoğunluklu köpükler,
- Düşük yoğunluklu köpükler,

Bu üç farklı yoğunlukla köpüklenen plastikler yaklaşık  $1,6 \text{ kg/m}^3$ ’ den  $833 \text{ kg/m}^3$ ’e kadar geniş bir aralıkta hacimsel yoğunluğuna sahiptirler. Yüksek yoğunluklu köpük malzemelerde yoğunluk  $240 \text{ kg/m}^3$  civarında kabul

edilirken, düşük yoğunluklu köpük malzemelerde yoğunluk  $240 \text{ kg/m}^3$ 'den daha düşük olduğu kabul edilir. Yüksek yoğunluklu köpük malzemeler, orijinal köpüksüz polimerlere göre yaklaşık %75-%90 yoğunluğa sahip köpükler olarak tanımlanır. Yani orijinal polimer malzemenin ağırlığını %10 ile %25 oranında azaltmaktadır. Düşük yoğunluklu köpük malzemeler ise, orijinal köpüksüz polimerlere göre yaklaşık olarak %10-%20 yoğunluğa sahip köpükler olarak tanımlanır. Yani düşük yoğunluklu polimer köpükler, orijinal malzemenin ağırlığını %80 ile %90 oranında azaltmaktadır. Ayrıca, köpük yoğunluğuna ek olarak, hücrelerin boyutu ve dağılımı bitmiş köpük ürünün son özelliklerini de etkilemektedir [6-8,28].

Son olarak polimer köpükler; köpük hücre boyutlarına göre 4 farklı şekilde sınıflandırılabilir [3,16];

- a) Makro-hücreli (geleneksel) ( $>100\mu\text{m}$ ),
- b) Mikro-hücreli ( $1-100\mu\text{m}$ ),
- c) Mikro-hücreli ( $0,1-10\mu\text{m}$ ),
- d) Nano-hücreli ( $0.1-100\text{nm}$ ),

En gelişmiş geleneksel ekstrüzyon prosesinde üretilen köpükler, 100 mikrondan daha geniş hücrelere ve  $10^6$  hücre/ $\text{cm}^3$ 'den daha düşük hücre yoğunluğuna ve geniş hücre boyutu dağılımına sahiptirler. Geniş hücre boyutu ve homojen olmayan hücre yapısı nedeniyle geleneksel polimer köpükler oldukça zayıf mekaniksel özelliklere sahiptirler. Ancak, geleneksel köpüklerin bir üstünlüğü, genişleme oranının yüksek olmasıdır [26]. Mikro-hücreli köpük malzemeler  $10^9-10^{15}$  hücre/ $\text{cm}^3$  hücre yoğunluğuna sahiptirler. Orijinal polimer malzeme ile karşılaştırıldığında; yüksek dayanım/ağırlık oranına, yüksek darbe dayanımına, artan tokluğa, uzun süreli yorulma ömrüne, artan ısı kararlılığına ve azalan elektriksel ve ısısal yalıtım özellikleri gibi üstün özelliklere sahiptirler [3,14,16, 29-37].

### 3. KÖPÜK YAPICI MADDELER

Plastik köpük malzeme üretiminde, polimer esaslı matriste gaz kabarcıklarının oluşması için, fiziksel köpük yapıcılar (PBA) veya kimyasal köpük yapıcılar (CFA) kullanılır [1,3,6,16,36,38]. Her iki metot da benzer işlemi yapar. Aralarındaki farklılık gazın üretim kaynağıdır [38]. Köpüklenme esnasında gaz üreten kimyasal köpük yapıcılar, genellikle tepki ürünleridir. Fiziksel köpük yapıcılar ise, köpüklenme şartları altında polimer matrisin önemli bir bölümünü gaz haline getirir [3]. Köpük yapıcının miktarı ve tipi bitmiş ürünün yoğunluğunu ve hücre oluşumunu etkilemektedir [8,36].

#### 3.1. Kimyasal Köpük Yapıcılar

Kimyasal köpük yapıcılar, işlem süresince ısının artmasıyla bozulan katkı maddeleridir [6-7,16,39]. Bu katkıların ayrışması ile gaz üretilir. Hem organik hem de inorganik kimyasallar, kimyasal köpük yapıcı olarak kullanılır. Çok sayıda organik kimyasal köpük yapıcılar mevcut iken, oldukça sınırlı sayıda inorganik köpük yapıcılar mevcuttur [7]. Kimyasal köpük yapıcılar (CFAs), ya toz formunda ya da granül formunda reçine ile birlikte işleme tabii tutulurlar [40].

Kimyasal köpük yapıcıları tanımanın diğer bir yolu ise kimyasal bozunmalarıdır. Eğer kimyasal köpük yapıcı, gaz üretmek için bozunma süresince ısı üretirse, ekzo-termiktir. Reaksiyon süresince işlem ısısını emen endotermik köpük yapıcılarda ise, reaksiyon daha fazla kontrol edilebilir ve ekzotermik yapıcılara göre daha küçük hücre yapısı elde edilir. Ekzotermik ve endotermik köpük yapıcıların karışımı olan Endo/Ekzo-termik köpük yapıcılar, hem yüksek gaz ürünü avantajı hem de küçük hücre yapısı elde edilmesi nedeniyle son yıllarda artan bir şekilde kullanılmaktadır. Karışımın endotermik bölümü çevrim zamanını azaltırken, ekzotermik bölümü ise elastomer gibi yüksek uzama kapasitesine sahip malzemelerin köpüklendirilmesinde gereklidir [7,40]. En yaygın kullanılan kimyasal köpük ajanı  $\text{H}_2\text{N-OC-N=N-CO-N}_2\text{H}$  yapısal formüllü ekzotermik Azodikarbonamid'dir ve genellikle ADC, AZ, ACZ veya ABFA olarak adlandırılır. Bu ürünler yaklaşık  $200^\circ\text{C}$  de bozunur ve köpük gaz ürünü  $220 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dir. Azodikarbonamid oldukça zararsızdır ve köpük oluşumunda sistemden ayrılan ürünleri daha tehlikesizdir [40-41]. Bozunma süresince karbon monoksit ve amonyak üretilir [42,45]. Diğer ekzotermik kimyasal köpük yapıcılar OBSH (4,4'-oxybis (benzenesülfonhidrazide)) ve 5-

PT (5-phenly tetrazole)'dür [7,39]. Bu kimyasal köpük ajanları içerisinde azodikarbonamit, kimyasal köpük yapıcı satışlarının %90'ını oluşturmaktadır [39].

### 3.2. Fiziksel Köpük Yapıcılar

Hüresel yapının şekillenmesi için işlem süresince faz değiştiren fiziksel köpük yapıcıları, uçucu gazla dönüşebilen sıvılar veya sıkıştırılmış gazlardır [36,39]. Polimer içerisinde uçucu gazla dönüşebilen sıvılar, ısı ve basınçtaki azalma ile buharlaşacaktır [7,38]. Tipik fiziksel köpük yapıcılar, uçucu gazla dönüşebilen klor-flor-karbonlar (CFCs), hidro-klor-flor-karbonlar (HCFCs), hidro-flor-karbonlar (HFCs), hidrokarbonlar (bütan, pentan, propan), alkoller, inert gazlar (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, argon) ve su buharıdır [3,6,14,16,32,35].

Köpük yapıcı olarak kullanılan klor-flor-karbon (CFC), polimer içerisinde iyi çözünürlük ve düşük viskoziteye sahip olmasına rağmen, atmosferdeki ozonu boşalttığı için çevresel şartlardan dolayı Montreal Protokolü'ne göre 2010 yılına kadar yasaklanmıştır [3,8,16,36]. HCFC gibi daha az klor atomları içeren köpük yapıcılar, hidrojen ve flor atomlarının yerini almaktadır. Fakat bu köpük yapıcı türü de ozona zarar verdiği için Montreal Protokolü'ne yasaklanmıştır. HFCs'ler ozona zarar vermez fakat genel ısınmada negatif etkiye sahiptir ve uygulamaları yakın gelecekte kontrol edilebilecektir [3]. Diğer yandan uzun zincirli hidrokarbon köpük yapıcılar (propan, bütan ve pentan) düşük uçuculuk nedeniyle düşük yayıma sahiptir. Bu düşük yayım, hücreden gazın yavaş kaçışından dolayı hücre büyümesi kontrolünde büyük bir üstünlük sunar fakat özellikle kapalı hücreli köpüklerde daha büyük yangın tehlikesi içerirler. Ayrıca bu uzun zincirli köpük yapıcılardan yapılan polimerik köpük ürünler, köpük yapıcının tamamıyla ürüne etki edebilmesi için uzun depo zamanı gerektirir ve bu durum köpük ürünlerin maliyetini artırır [3,8]. İner gaz köpük yapıcıları (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve argon), uzun zincirli köpük yapıcılara göre yüksek difüzyon özelliğine ve yüksek uçuculuğa sahiptir ve oldukça yüksek yoğunluklu köpükler elde edilebilir [8,28,35,46]. CO<sub>2</sub>, pahalı olmaması, zehir içermemesi ve çevreye tehlikesi bulunmaması (sıfır ozon tehlikesi) nedeniyle en çok tercih edilen inert gaz köpük yapıcısıdır [3,16,34,47]. 1990'lardan beri sc-CO<sub>2</sub> olarak gösterilen süper kritik CO<sub>2</sub> kullanılarak üretilen mikro-hücreli köpükler endüstride oldukça dikkat çekmektedir. Sc-CO<sub>2</sub>'nin, CO<sub>2</sub> gazından avantajlı tarafı, polimer içerisinde daha fazla çözünmesi ve difüzyon özelliğidir. Böylece, gazın bozulma ve yayılma adımının sonuçlanması için gerekli zaman çok daha kısadır ve endüstriyel açıdan daha uygun hale gelir [11]. Özellikle, son yıllarda sc-CO<sub>2</sub>' in maliyetinin düşük olması, zehirsiz olması, yanmaz, kimyasal olarak inert ve kolay ulaşılabilir olması, süper-kritik şartlar (Tc:31.1°C, Pc:7.38 MPa) gibi istenilen özellikler nedeniyle SCF'nin en önemli köpük yapıcı olarak ortaya çıkmasına sebep olmuştur [24,38,41,48].

Fiziksel köpük yapıcıların kullanımı, kimyasal köpük yapıcı kullanımına göre aşağıdaki üstünlükleri sağlar. Prosesin daha iyi kontrol edilebilmesi, elde edilen üründe istenmeyen atıkların daha az olması ve daha iyi hücre morfolojisine sahip ürünlerin elde edilmesi, daha ekonomik, genelde büyük hacim genleşme oranı üretmeleri ve işlem sıcaklığı sınırının olmayışı gibi üstünlüklere sahiptir [7,36].

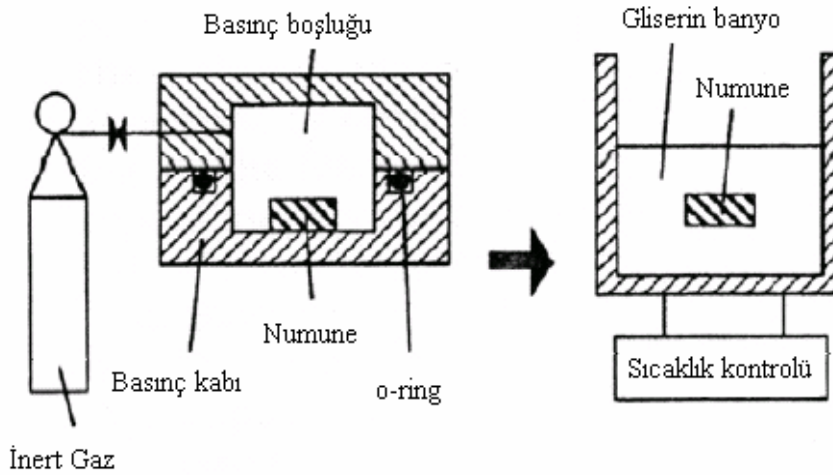
## 4. ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Polimer köpük malzemeler, batch köpükleme, enjeksiyonla kalıplama ve döner kalıplama gibi süreksiz proseslerle hem de ekstrüzyon gibi sürekli proseslerle üretilebilir [3,35,45]. Tüm bu köpük malzeme üretim yöntemlerinde üç basit adım vardır. Bunlar; Karıştırma/doyma, hücre çekirdeklenmesi ve hücre büyümesidir [16].

### 4. 1. Batch Prosesi

Batch köpükleme işleminde; polimer malzeme ilk önce azot veya karbon dioksit gibi köpük yapıcı ile belirli bir sıcaklık ve basınç altında doymuş hale getirilir. Bu aşama doyma sıcaklığı ve doyma basıncı olarak adlandırılır [3,16,26,28,34,43,49]. Daha sonra numunenin ısıtılması veya basıncın serbest bırakılması ile polimerde doymuş olan gazın çözünürlüğünün hızlı bir şekilde azaltılması sağlanır. Bu aşamada çekirdeklenmenin başlamasını sağlayan termodinamik kararsızlık meydana gelir. Numunenin köpük yapıcı ile doyurulmasından sonra, hücre çekirdeklenmesi için farklı iki yöntem seçilebilir. Birinci yöntem; eğer doyma sıcaklığı, numunenin camı geçiş sıcaklığına yakın veya üzerinde ise (süper-kritik durum); doyma sıcaklığı köpükleme sıcaklığı gibi davranır. Numune, basıncın hızla serbest bırakılması ile bu sıcaklıkta köpüklenir. Burada, çekirdeklenmeye basınç azalımı

( $\Delta P$ ) ve basınç azalım oranı ( $\Delta P/\Delta t$ ) sebep olur. Bu yöntem, camsı geçiş sıcaklığının daraltılmasına yardımcı olur. Diğer yöntem ise; doyma sıcaklığı numunenin camsı geçiş sıcaklığından daha düşük olduğunda numunenin genleşmesi, camsı yapının rijitliği ile engellenecektir. Doymuş numune, yüksek banyo (yağ) sıcaklığında camsı geçiş sıcaklığının üstündeki bir sıcaklığa ısıtılır. Bu yüksek sıcaklık köpüklenme sıcaklığıdır ve çekirdeklenme, sıcaklığın artması ( $\Delta T$ ) ve sıcaklık artış oranı ( $\Delta T/\Delta t$ ) sebebiyle oluşur. Hangi çekirdeklenme tipi olursa olsun, çekirdeklerin büyümesi, polimerin camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıkta numunenin soğutulması ile durdurulur. Şekil 4'de tipik Batch işlemi şematik olarak gösterilmiştir. Bu yöntemin dezavantajı, doyma zamanının numune boyutuna bağlı olarak birkaç saatten birkaç güne kadar uzun sürmesidir. Bu sebeple az sayıda ürün elde edilir. Bu durum ise maliyeti olumsuz yönde etkileyen bir sebeptir. Ayrıca bu yöntemle üretilen köpüklerin genleşme oranları düşüktür [16,26,28,34,42-43]. Batch prosesinde hücre yoğunluğunu belirleyen en önemli faktörler; doyma zamanı (polimer içerisinde köpük yapıcının yayılma-dağılma zamanı), doyma basıncı, doyma sıcaklığı ve basınç azalım oranıdır [3,12,37,40-41].

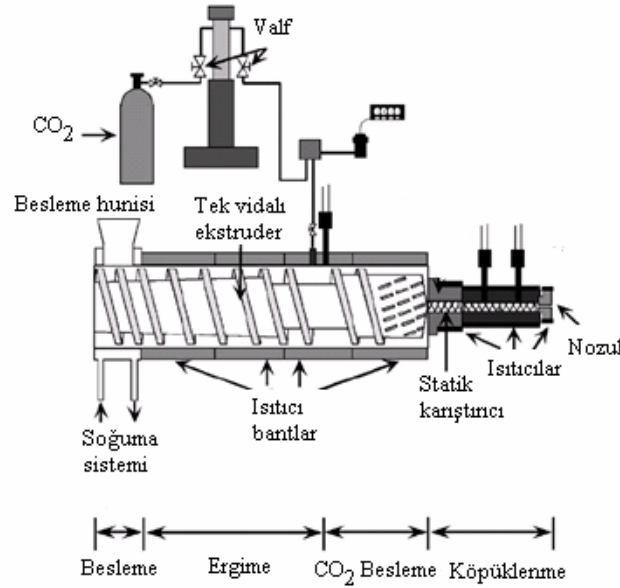


Şekil 4. Batch Prosesinin şematik gösterimi

#### 4. 2. Ekstrüzyon Köpük Kalıplama

Batch işleminde uzun olan doyma zamanını kısaltmak için ekstrüzyon yöntemiyle köpük işlemi geliştirilmiştir [16,28]. Bu amaçla köpük yapıcı olarak CO<sub>2</sub> gazının kullanıldığı tek vidalı ekstruder sisteminin şematik resmi Şekil 5'de verilmiştir [31]. Ekstrüzyon yöntemi ile köpük malzeme üretim işlemi başlıca beş aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar; plastikleştirme, polimer-gaz solüsyonunun oluşumu, hücre çekirdeklenmesi, hücre büyümesi ve hücre kararlılığı gibi aşamalardır [28,31,42-43]. Ekstrüzyon köpükleme yönteminde tek vidalı ekstruder, çift vidalı ekstruder ve iki ekstruderin birbirine bağlı olduğu, her ekstruderin de karıştırma ve soğumasının bağımsız olduğu tandem ekstruderler kullanılabilir [3,8,16,49].

Tipik ekstrüzyon köpükleme, polimer reçinesinin plastikleştirilmesi ile başlar. Ekstrüzyon kovanına köpükleyici gaz enjekte edilir ve homojen karışım elde edilinceye kadar polimer ile karıştırılır. Homojen karışım için, enjekte edilen gazın miktarı çözünübilirlik limitinde olmalıdır. Ekstrüzyon kovanının artan sıcaklığı nedeniyle enjekte edilen gaz, konveksiyon difüzyonuna neden olduğundan, polimer matris içerisine çok yüksek oranda difüzyon olur. Karışım daha sonra, ekstruderin başından kalıp çıkışına doğru basınç azalımı ile zorlanır. Çekirdeklenme, hızlı basınç azalım çekirdeklenme nozulünde meydana gelir ve çekirdeklenen kabarcıklar büyümeye devam eder. Çekirdeklenmenin sona ermesinden sonra, ürün şeklini ve köpük genleşmesini kontrol etmek için özel şekillendirilmiş kalıp kullanılır. Köpüklenmiş akışkan, nozulden serbestçe dışarı çıkar ve ortam havasında katılaşır [3,13,26,28,38,49].



Şekil 5. Tek vidalı ekstrüder sistemi ile köpük üretimi

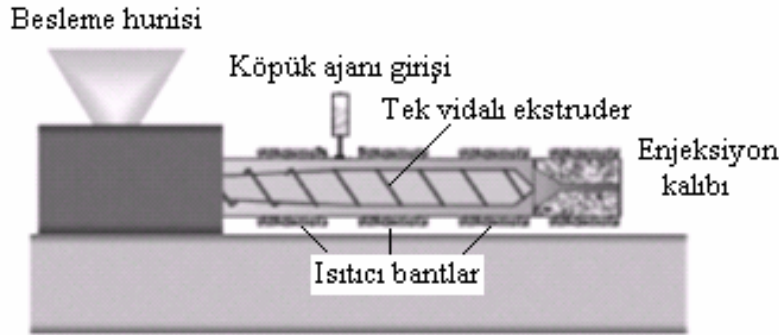
Sürekli ekstrüzyon köpükleme işlemi, Batch işlemi ile karşılaştırıldığında aşağıdaki üstünlüklere sahiptir. Yüksek verimlilik, kolay kontrol ve esnek ürün şekillendirme özelliklerinden dolayı çok daha fazla ekonomiktir. Düşük ergime sıcaklığı ve düşük kalıp sıcaklığı, ergime dayanımını geliştirirken hücre birleşmelerini de azaltır. Bu yöntem ile ekstrüde edilen köpüklerin kabukları katılaştırılarak sistemden gaz kaçıışı etkin olarak kontrol edilebilir [13,16,28,49].

### 4. 3. Enjeksiyon Köpük Kalıplama

Köpük enjeksiyon kalıplama tekniği, gaz bozulması, hücre çekirdeklenmesi, hücre büyümesi ve ürün şekillenmesini kapsayan ve yaygın olarak kullanılan polimer köpük tekniğidir [49]. Şekil 6'da tipik bir enjeksiyon köpük kalıplama cihazının tipik bir şematik resmi verilmiştir. Bir enjeksiyon makinesinin temel elemanları sırasıyla besleme hunisi, enjeksiyon vidası, ısıtıcıları ve kalıp'tır. Enjeksiyonla kalıplama işleminde köpük yapıcı şekilde görüldüğü gibi besleme hunisinden polimerle birlikte değil de köpük yapıcı giriş kısmından ergimiş polimer içerisine enjekte edilir. Standart enjeksiyon kalıplama tekniğinin aksine, hacimsel olarak kalıp hacmi tam olarak doldurulmaz fakat enjekte edilen gaz-yüklü polimerin miktarı azaltılır. Polimer malzeme enjeksiyonla kalıplamada camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklığa kadar ısıtılır. Kalıpta köpük yapıcı tarafından üretilen gaz aniden serbest kalır (kalıpta basıncın aniden azaltılması). Hücrelerin çekirdeklenmesi ve daha sonra meydana gelen hücre büyümesi kalıbın kalan boşluklarını doldurur. Genleşmenin tamamlanmasından ardından kalıplanan polimer köpük malzeme katılaşma noktasına parça soğutulur [12,50-51].

Enjeksiyon kalıplama prosesinin üstünlüğü, çözünen gazın varlığının sebep olduğu düşük viskozite sebebiyle enjeksiyon basıncının azalmasıdır [11]. Genel olarak, enjeksiyon kalıplama tekniği ile köpük malzeme üretimi ile bazı avantajlar sağlanır. Bunlar; hızlı çevrim zamanı, azalan soğuma zamanı, üretilen parçalarda hafiflik ve daha iyi boyutsal kararlılık elde edilir [3,49]. Tutma ve paketleme zamanının azaltılması sebebiyle çevrim zamanı ve soğuma zamanı yaklaşık olarak %25 oranında azalır [1,49]. Enjeksiyonla köpük malzeme üretimi, karmaşık şekilli parçaların üretiminde ekstrüzyonla köpük malzeme üretimine göre daha fazla avantaja sahiptir. Enjeksiyon nozulünün veya kalıp çıkışının doğru seçilmesiyle, basınç azalımı (basınç azalım oranı) çok yüksek olabilir [3,49].





Şekil 6. Enjeksiyon köpük kalıplama cihazı

Enjeksiyonla köpük malzeme üretim yönteminde hücre morfolojisini etkileyen bazı faktörler şunlardır; Enjeksiyon basıncı, kalıp doluluk oranı (shot size), geri besleme basıncı, köpük yapıcı konsantrasyonu, kalıp sıcaklığı, kalıp soğuma zamanı ve ergiyik sıcaklığı'dır [3,45]. Enjeksiyon kalıplama tekniği ile kimyasal köpük yapıcıları kullanılarak mobilya, televizyon kasası gibi kalın-duvarlı parçalarda üretilebilmektedir [50].

## 5. SONUÇLAR

Yapılan literatür araştırması sonucunda önem arz eden aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

PU, PS, PVC ve PP köpük malzeme uygulamalarında en çok tercih edilen polimer tipleridir.

Polimer köpük üretiminde, polimer içindeki boşluklar malzemenin yoğunluğunu azaltır ve daha az hammadde kullanımı sağlarken aynı zamanda ürünün fiyatını da önemli oranda düşürürler.

Mikro-hücreli köpükler, köpüksüz polimerlere göre üstün özelliklere sahiptirler ve günümüzde üretilen köpüklerin çoğunluğunu oluşturmaktadır.

Azodikarbonamid, en çok tercih edilen ekzotermik kimyasal köpük yapıcı olup, karbon dioksit ise ozona zarar vermemesi nedeniyle fiziksel köpük yapıcılar içerisinde en çok tercih edilen köpük yapıcıdır.

Polimer köpük malzemeler, hem Batch köpükleme, enjeksiyonla köpük kalıplama ve döner kalıplama gibi süresiz yöntemlerle hem de ekstrüzyon köpükleme gibi yöntemlerle üretilebilir.

Sürekli ekstrüzyon köpükleme işlemi, Batch işlemi ile karşılaştırıldığında, yüksek verimlilik, kolay kontrol ve esnek ürün şekillendirme özelliklerinden dolayı çok daha fazla ekonomiktir. Sürekli ekstrüzyon köpük üretim işleminde düşük ergime sıcaklığı ve düşük kalıp sıcaklığı, ergime dayanımını geliştirdiği gibi hücre birleşmelerini de azaltır.

Enjeksiyon köpük kalıplama ile hızlı çevrim zamanı, azalan soğuma zamanı, model parçalarda ağırlık tasarrufu ve daha iyi ölçü kararlılığı elde edilir. Aynı zamanda enjeksiyonla köpük malzeme işlemi, ekstrüzyonla köpük malzeme üretim işlemi ile karşılaştırıldığında, karmaşık şekilli parçaların üretiminde avantaj sağlar.

Uygun köpük yapıcı seçilmesi ile istenilen özelliklerde, düşük yoğunluklu, homojen olarak dağılmış küçük hücre boyutlu köpük malzemeler üretilebilir.

## KAYNAKÇA

- [1] Andrzej K. B, Omar F., „Microcellular Injection Molded Wood Fiber–PP Composites: Part I – Effect of Chemical Foaming Agent Content on Cell Morphology and Physico-mechanical Properties”, **Journal of Cellular Plastics**, 42, 63–76 (January 2006).
- [2] Saçaklı, M. “Polimer Teknolojisi”, Gazi Kitabevi, ISBN 975–8895–82–6, Ankara.
- [3] James Lee L., Changchun Z., Xia C., Xiangming H., Jiong S., Guojun X., “Polymer nanocomposite foams”, **Composites Science and Technology**” 65, 2344–2363 (2005).
- [4] Djalma Batista D., Leonardo Gondim de Andrade e Silva., “Polyethylene foams cross-linked by electron beam”, **Radiation Physics and Chemistry**, 76, 11-12, 1696-1697 (2007).
- [5] Chul B. P., Lewis K. C., “A Study of Cell Nucleation in the Extrusion of Polypropylene Foams”, **Polymer Engineering and Science**, 37, No.1, 1–10. (January 1997).
- [6] Remon Pop İ., “Processing of fine-cell polypropylene foams in compounding-based rotational foam molding”, **Degree of master of Applied Science**, Department of Mechanical and Industrial Engineering University of Toronto (1999).
- [7] Adam N., “A study of direct gas injection foam extrusion of polyolefins for a wire coating application”, **Degree of Master of Science**, University of Massachusetts Lowell. (2006).
- [8] Chang-Dong Patrick L., “Extrusion Processing of Low-bulk Density, Microcellular, Open-Cell Thermoplastic Foams” **Degree of Doctor of Philosophy**, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto (2006).
- [9] Demir, H., Sipahioglu, M., Balköse, D., Ülkü, S. “Effect of additives on flexible PVC foam formation” **Journal of Materials Processing Technology**, 195, 1-3, 144-153 (2008).
- [10] Wentao Z., Jian Y., Lichuan W., Weiming M., Jiasong H., “Heterogeneous nucleation uniformizing cell size distribution in microcellular nanocomposites foams”, **Polymer**, 47, 7580-7589 (2006).
- [11] Zhi-Mei X., Xiu-Lei J., Tao L., Guo-Hua H., Ling Z., Zhong-Nan Z., Wei-Kang Y., “Foaming of polypropylene with supercritical carbon dioxide”, **J. of Supercritical Fluids**, 41, 299–310, (2007).
- [12] Xue C., Marie-Claude H., and Pierre J. C., “Rheological properties of injection molded LDPE and mPE Foams”, **Polymer Engineering and Science**, 44, No. 11, 2158–2164 (November 2004).
- [13] Xiangmin H., Kurt W. K., David L. T., and L. James L., “Continuous Microcellular Polystyrene Foam Extrusion with Supercritical CO<sub>2</sub>” **Polymer Engineering and Science**, 42, (17), 2094–2106 (November 2002).
- [14] Choonghee J., Hani E. N., “Constitutive modeling of HDPE polymer/clay nanocomposite foams” **Polymer**, 48, 3349–3360 (2007).
- [15] <http://www.basf.com.tr>
- [16] Jiong S. M. S., “Application of nanoparticles in polymeric foams”, **Degree of Doctor of Philosophy**, Graduate School of the Ohio State University, (2006).
- [17] Guo, M. C., Heuzey, M. C., Carreau, P.J., “Cell structure and dynamic properties of injection molded polypropylene foams”, **Polymer Engineering and Science**, 47, (7), 1070–1081 (July 2007).
- [18] 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, 1090–1096 (2005).
- [19] Chandra, A., Gong, S., Yuan, M., Turng, L. S., “Microstructure and Crystallography in Microcellular Injection-Molded Polyamide-6 Nanocomposite and Neat Resin”, **Polymer Engineering and Science**, 52-61 (2005).
- [20] Colton, J. S., “The nucleation of microcellular foams in semi crystalline thermoplastics”, **Materials & Manufacturing Processes**, 4, 253, (1989).

- [21] Altepping J., Nebe, J. P., "Production of low density polypropylene foam", US. Patent 4,940,736 (1990).
- [22] Ahmadi A. A., Hornsby, P. R., **Plas. Rubber Proc. Appl.**, 5, 35 (1985).
- [23] Ahmadi A. A., Hornsby, P. R., **Plas. Rubber Proc. Appl.**, 5, 51 (1985).
- [24] 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, 3771-3780 (2007).
- [25] Dillon. B., J., "A Feasibility study of polypropylene and polypropylene / polyethylene blends for foamed wire and cable jacketing applications", **Degree of Master of Science**, Department of Plastics Engineering, University of Massachusetts Lowell, (2004).
- [26] Behravesh A., H., "Extrusion processing of low-density microcellular foams" **Degree of Doctor of Philosophy**, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto, (1998).
- [27] Jun Z., Noboru K., Victor L., Albert Y., Guy N., "Constitutive Modeling of Polymeric Foam Material Subjected to Dynamic Crash Loading", **Int. J. Impact Engn**, 21, (5), 369 386 (1998).
- [28] Chul B. P., Amir H. B., Ronald D. V., "Low density microcellular foam processing in extrusion using CO<sub>2</sub>", **Polymer Engineering and Science**, 38, (11), 1812–1823 (November 1998).
- [29] Ema, Y., Ikeya, M., Okamoto, M., "Foam processing and cellular structure of polylactide-based nanocomposites", **Polymer**, 47, 5350–5359 (2006).
- [30] Tsivintzelis, I., Pavlidou, E., Panayiotou, C., "Biodegradable polymer foams prepared with supercritical CO<sub>2</sub>-ethanol mixtures as blowing agents", **J. of Supercritical Fluids**, 42, 265–272 (2007).
- [31] Huang, Q., Seibig, B., Paul, D., "Melt extruded open-cell Microcellular foams for membrane separation: Processing and cell Morphology Relationship", **Journal of Cellular Plastics**, 36, 112-125 (March 2000).
- [32] Siripurapu, S., Yvon J. Gay, Joseph R. R., Joseph M. DeSimone, 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, 5511–5520 (2002).
- [33] Kumar, V., "Phenomenology of bubble nucleation in the solid-state nitrogen-polystyrene microcellular foams", **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 263, 336–340 (2005).
- [34] Xlangmin H., Changchun Z., L. James L., Kurt W. K., David L. T., "Extrusion of Polystyrene Nanocomposite Foams With Supercritical CO<sub>2</sub>", **Polymer Engineering and Science**, 43, (6), 1261–1275 (June 2003).
- [35] Saeed D., Chul B. P., Markt. K., "Effect of the Crystallinity and Morphology on the Microcellular Foam Structure of Semicrystalline Polymers", **Polymer Engineering and Science**, 36, (21), 2645 – 2662 (2004).
- [36] Gangjian G., "Development of fine-celled Bio-fiber composite foams using Physical blowing agents and nano-particles", **Degree of Doctor of Philosophy**, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto (2006).
- [37] Xanthos, M., Yilmazer, U., Dey, S. K., Quintans, J. (March 2000). Melt Viscoelasticity of Polyethylene Terephthalate Resins for Low Density Extrusion Foaming. **Polymer Engineering and Science**, 40, (3), 554-566.
- [38] Sauceau, M., Nikitine, C., Rodier, E., Fages, J., "Effect of supercritical carbon dioxide on polystyrene extrusion", **J. of Supercritical Fluids**, 43 (2) (2008).
- [39] Donglai X., "The role of die shape for promoting large volume expansion ratios of the extruded foams", **Degree of Doctor of Philosophy**, Department of Mechanical and Industrial Engineering University of Toronto (2005).
- [40] Jennifer M., "Costs saving opportunities push foaming agents forward", **Plastics Additives & Compounding** 22-25 (September/October 2006).
- [41] Marc A. J., Maartje F. K., Jos T.F. K., "Foam processing of poly(ethylene-co-vinyl acetate) rubber using supercritical carbon dioxide", **Polymer**, 45, 7539–7547 (2004).

- [42] Reverchon, E., Cardea, S., “Production of controlled polymeric foams by supercritical CO<sub>2</sub>”, **J. of Supercritical Fluids**, 40, 144–152 (2007).
- [43] Huang, Q., Paul D., Seibig, B., “Advances solvent-free manufacturing of polymer membranes. GRSS Research Center, Germany-Feature” **Membrane Technology** No. 140.
- [44] Nuno M. N., Kouyumdzhiev, A., Rui L. R., “The morphology, mechanical properties and ageing behavior of porous injection molded starch-based blends for tissue engineering scaffolding”, **Materials Science and Engineering C**, 25, 195–200 (2005).
- [45] Greco, A., Maffezzoli, A., Manni, O., “Development of polymeric foams from recycled polyethylene and recycled gypsum”, **Polymer Degradation and Stability** 90, 256-263 (2005).
- [46] Hanı E. N., Chul B. P., Patrick C. L., “Effect of Talc Content on the Volume Expansion Ratio of Extruded PP Foams”, **Journal of Cellular Plastics**, 39, 499-511 (November 2003).
- [47] Jacobs, L. J. M., Danen, K.C.H., Kemmere, M.F., Keurentjes, J.T.F., “Quantitative morphology analysis of polymers foamed with supercritical carbon dioxide using Voronoi diagrams”, **Computational Materials Science**, 38, 751–758 (2007).
- [48] Xinhua D., Zhimin L., Yong W., Guanying Y., Jian X., Buxing H., “High damping property of microcellular polymer prepared by friendly environmental approach”, **J. of Supercritical Fluids**, 33, 259–267 (2005).
- [49] Xiangmin Han M.E., “Continuous production of microcellular foams”, **Degree Doctor of Philosophy**, Graduate School of the Ohio State University, (2003).
- [50] Andreas N. J. S., Volker A., “Controlling Morphology of Injection Molded Structural Foams by Mold Design and Processing Parameters”, **Journal of Cellular Plastics**, 43, 313–330 (July/September 2007).
- [51] Everitt, S.L., Harlen, O.G., Wilson, H.J., “Competition and interaction of polydisperse bubbles in polymer foams”, **J. Non-Newtonian Fluid Mech.** 137, 60–71 (2006).