Yanıt Yüzey Metodolojisiyle Kloropren Kauçuk Vulkanizasyon Karakteristiklerinin ve Mekanik Özelliklerinin En İyilenmesi

Yeşim Karadeniz

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2019

Optimization of the Vulcanization Characteristics and Mechanical Properties of Cloroprene Rubber by Response Surface Methodology

Yeşim Karadeniz

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Industrial Engineering

August 2019

Yanıt Yüzey Metodolojisiyle Kloropren Kauçuğun Vulkanizasyon Karakteristiklerinin ve Mekanik Özelliklerinin En İyilenmesi

Yeşim Karadeniz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
Kalite Yönetimi ve Kalite Güvence Sistemleri Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof.Dr. Ezgi Aktar Demirtaş

Ağustos 2019

ONAY

Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Yeşim Karadeniz'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Yanıt Yüzey Metodolojisiyle Kloropren Kauçuk Vulkanizasyon Karakteristiklerinin ve Mekanik Özelliklerinin En İyilenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof.Dr. Ezgi Aktar Demirtaş

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof.Dr. Ezgi Aktar Demirtaş

Üye: Prof.Dr. Nimetullah Burnak

Üye : Doç.Dr. Şafak Kırış

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Prof.Dr. Ezgi Aktar Demirtaş danışmanlığında hazırlamış olduğum "Yanıt Yüzey Metodolojisiyle Kloropren Kauçuk Karakteristiklerinin ve Mekanik Özelliklerinin En İyilenmesi" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri, akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 19/08/2019

Yeşim Karadeniz

İmza

ÖZET

Hızla değişen ve gelişen bilim dünyasında deneylerin kısa sürede daha az maliyetle daha az sayıda denemeyle yapılması ve sürecin eniyilenmesi hedeflenmektedir. Bu hedefe yönelik olarak geliştirilen çözümlerden biri de deney tasarımının (DT) özel bir dalı olan yanıt yüzey metodolojisidir (YYM). Bu tez kapsamında, başta otomotiv endüstrisinde olmak üzere pek çok alanda sıkça kullanılan kloropren kauçuğun vulkanizasyon süreci incelenmiş ve kritik vulkanizasyon karakteristiklerini ve mekanik özelliklerini en iyileyen kimyasal katkı miktarlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla Merkezi Kompozit Tasarıma (MKT) uygun deney planı ile deneyler gerçekleştirilmiştir. İstatistiksel analizler sonucu erişilen regresyon modelleri amaç fonksiyonlarını oluşturmuştur. Çoklu çelişen amaç fonksiyonları ise çekicilik fonksiyonları yardımıyla eş zamanlı eniyilenmiş, bulunan en iyi çözüm doğrulama deneyleri ile test edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yanıt Yüzey Metodolojisi, Kloropren Kauçuk, Vulkanizasyon, Deney Tasarımı

SUMMARY

In rapidly changing and developing science world, it is aimed to conduct experiments in short time with low cost and few trials and to optimize the process of experiments. One of the solutions that developed for this purpose is the response surface methodology (RSM), which is a special branch of the design of experiment (DoE). In this study, the vulcanization process of chloroprene rubber, which is frequently used in many industries especially in the automotive industry, has been examined and it was aimed to determine the amount of chemical additives which optimize vulcanization characteristics and mechanical properties. For this purpose, experiments were carried out with an experimental plan in accordance with the Central Composite Design (CCD). Regression models reached as a result of statistical analyzes formed the objective functions. Multiple and contradictory objective functions were optimized simultaneously with the help of desirability functions and the best solution tested with verification experiments.

Keywords: Response Surface Methodology, Chloroprene Rubber, Vulcanisation, Design of Experiment

TEŞEKKÜR

Lisans öğrenimimden bu yana her türlü bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan, akademik gelişimime katkı sağlayan değerli danışman hocam Prof. Dr. Ezgi Aktar Demirtaş'a teşekkürlerimi sunarım.

Akademik ve sektörel bilgisiyle tez çalışmamı zenginleştiren ve destek veren Dr. Mert Göksüzoğlu'na ve ekibine teşekkür ederim.

Tez çalışmamın deney aşaması için laboratuarlarından yararlanma fırsatı sunan Sampa Otomotiv AŞ Ar-Ge Merkezine teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmama başlamada büyük destek ve yüksek motivasyon sağlayan Sayın Çetin Kurtoğlu'na ve amirlerime teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca sonsuz emek ve destekleri için canım aileme minnetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ……...vi
SUMMARY ……...vii
TEŞEKKÜR ……viii
İÇİNDEKİLER ……...ix
ŞEKİLLER DİZİNİ ……...xi
ÇİZELGELER DİZİNİ ……..……xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ……..xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ ……1
2. DENEY TASARIMI ……....…4
2.1. Yanıt Yüzey Metodolojisi ……5
2.2. Merkezi Kompozit Tasarım ……..…….....8
2.2.1. Döndürülebilirlik ……...…….....10
2.2.2. Ortogonallik ……...……10
2.3. Eniyileme ….……11
3. KLOROPREN KAUÇUK VE VULKANİZASYON SÜRECİ ……..…...….13
3.1. Kauçuk Kavramı ……13
3.1.1. Doğal kauçuk ……..……..14
3.1.2. Kloropren kauçuk ……14
3.2. Vulkanizasyon Süreci ……..15
3.2.1. Vulkanizasyon eğrisi ve karakteristikleri ……16
3.2.2. Vulkanizasyonda kullanılan kimyasal katkılar ve karışım hazırlama ……..18
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI ……20

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5. MATERYAL VE YÖNTEM ……25
5.1. Materyal ……...25
5.2. Yöntem ……26
5.2.1. Faktörlerin belirlenmesi …...……...27
5.2.2. Yanıt değişkenlerinin belirlenmesi ……..……...28
5.2.3. Deneylerin gerçekleştirilmesi, testler ve cihazlar ……...29
5.2.3.1. Laboratuar mili ……30
5.2.3.2. Reometre cihazı ……30
5.2.3.3. Laboratuar presi ……...31
5.2.3.4. Kopma testi ……..31
5.2.3.5. Sertlik testi ……...…32
5.2.3.6. Dinamik mekanik test ……..33
6. BULGULAR VE TARTIŞMA ……35
6.1. Yanıt Değişkenlere İlişkin Analizler ……...35
6.1.1. Sertlik için analizler ……35
6.1.2. Kopma dayanımı için analizler ……39
6.1.3. Tan δ için analizler ……...……....43
6.1.4. Vulkanizasyon indeksi için analizler ……...48
6.1.5. Tork farkı için analizler ……...48
6.2. Yanıtların Eş Zamanlı En İyilenmesi ..……..……...……48
6.3. Doğrulama Deney Sonuçları ……..…….54
7. SONUÇ VE ÖNERİLER ……..57
KAYNAKLAR DİZİNİ ……59
EK AÇIKLAMALAR ……...63
Ek Açıklama-A: Kodlanmış Deney Planı ……...……...….64
Ek Açıklama-B: CR ve NR Esaslı Karışım Reçeteleri ……..…….66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Farklı tipte yanıt yüzey şekilleri ……...7
2.2. İki faktör için merkezi kompozit tasarım yapısı ……...…9
2.3. Üç faktör için merkezi kompozit tasarım ……...10
3.1. Izoprenin yapısı ……..13
3.2. Doğal kauçuğun yapısı ……...14
3.3. Kloroprenin yapısı ……..14
3.4. Kloropren kauçuk ……...15
3.5. Doğal kauçuğun vulkanizasyon sonrası ……16
3.6. Vulkanizasyon eğrisi ……..17
5.1. Çalışma planı ……...……...26
5.2. Laboratuar mili ……...30
5.3. Kauçuk proses analiz cihazı ……...……31
5.4. Kopma test cihazı ……...32
5. 5. Sertlik test cihazı ……33
5.6. Dinamik mekanik analizör cihazı ……..34
6.1. A faktörünün sertlik yanıtına etkisi ……37
6.2. C faktörünün sertlik yanıtına etkisi ……38
6.3. E faktörünün sertlik yanıtına etkisi ……38
6.4. Sertlik yanıtına ait verilerin dağılım grafiği ……...39
6.5. KD yanıtına ait verilerin dağılım grafiği ……41
6.6. BC faktörünün kopma dayanımına etkisi ……..……..42
6.7. BD faktörünün kopma dayanımına etkisi ……...42
6.8. C^2 faktörünün kopma dayanımına etkisi ……..……..43
6.9. A faktörünün tan δ yanıtına etkisi ……..46
6.10. C faktörünün tan δ yanıtına etkisi ……..46
6.11. D faktörünün tan δ yanıtına etkisi ……..47
6.12. CE faktörünün tan δ yanıtına etkisi ……47

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

6.13. Genel çekicilik değerinin kontur grafiği ……49
6.14. KD yanıtının kontur grafiği ……50
6.15. Sertlik yanıtının kontur grafiği ……...51
6.16. Tan δ yanıtının kontur grafiği ……..……51
6.17. Vulkanizasyon indeksi yanıtının kontur grafiği ……..…….52
6.18. Tork farkı yanıtının kontur grafiği ……..……...53
6.19. Yanıtların çekicilik değeri ……...……...53
6.20. Önerilen çözüm için faktör düzeylerinin ve yanıtların değerleri ……..……...…..54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. İki faktörlü MKT planı ……..……...……8
5.1. CR esaslı ilaçsız karışım ……..…..…….25
5.2. NR esaslı ilaçsız karışım …….…….…….26
5.3. Kod dönüşüm tablosu ……..……...28
6.1. Sertlik için VARAN sonuçları ……...36
6.2. Sertlik modelinin R^2 değerleri ……...36
6.3. KD için VARAN sonuçları ……...……40
6.4. KD modelinin R^2 değerleri ……40
6.5. Tan δ için VARAN sonuçları …….……44
6.6. Tan δ modelinin R^2 değerleri ……45
6.7. Doğrulama deneyleri için faktör değerleri …….54
6.8. Birinci doğrulama deneyi ……..…...……..55
6.9. İkinci doğrulama deneyi ...…….....55
6.10. Üçüncü doğrulama deneyi ……..……55
6.11. Doğrulama deneyleri için torkfark ve indeks değerleri ……..……55
6.12. Faktörlerin ve yanıtların değerleri ……...……...56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklamalar
VARAN	Varyans Analizi (Analysis of Variance)
PHR	Parts per hundred rubber
IRHDm	International Rubb1er Hardness Degree – micro
TMTM 80	Tetra metil tiuram monosülfür
TMQ	Trimetil dihidrokuinolin
STA	Stearik asit
M_L	En küçük tork
M_H	En büyük tork
DMA	Dinamic Mechanical Analysis
CTP	Sikloheksiltiyo ftalimid
DPG	Difenilguanidin
DT	Deney Tasarımı (Design of Experiment)
YYM	Yanıt Yüzey Metodolojisi (Response Surface Methodology)
MKT	Merkezi Kompozit Tasarım (Central Composite Design)
KD	Kopma dayanımı
RPA	Rubber Process Analyzer
PSI	Pounds per square inch

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Bir süreç ya da sistemin kontrol altındaki girdilerinde değişiklik yapılarak, sonuçların gözlemlenmesi deney olarak tanımlanır. Deneyler, bilimsel araştırma sürecinin en önemli etkenlerinden biridir. Bu süreçte istenilen sonuca ulaşmak için deneylerin pek çok kez tekrarlanması gerekebilir fakat bu durum kaynak kullanımı açısından verimli değildir. Harcanılan zaman, maliyet ve çaba araştırmanın başarısına ve sonuçlanmasına dolaylı da olsa etki eder. Bu nedenle araştırmanın başında süreci planlayacak bir stratejiye ihtiyaç vardır. Deney tasarımı (DT), en az sayıda tetkik ile süreç hakkında en etkili ve hassas biçimde bilgi sahibi olmak için geliştirilmiş stratejidir (Lewis vd., 1999). Ronald Aymler Fisher bu stratejiden ilk olarak 1920'lerde bahsetmiştir.

DT'nin yukarıda bahsedilen deney hatalarını en küçüklemek, maliyetleri, çabayı ve harcanan süreyi azaltmak gibi amaçlarının yanı sıra süreci eniyileme gibi bir faydası da vardır. Süreç eniyileme, DT'nin özel bir dalı olarak ayrılır ve literatürde Yanıt Yüzey Metodolojisi (YYM) olarak adlandırılmıştır. Bu teknik ilk olarak 1951'de Box ve Wilson tarafından "Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması" ismi ile geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. Yöntem, kendine ilk kez kimya endüstrisinde uygulama alanı bulmuştur.

Myers ve Montgomery (1995) ise yanıt yüzey yöntemini, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlamıştır. Bir başka tanımda ise yanıt yüzey yöntemi, proses değişkenlerinin deneysel uzayını araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan empirik modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerinin bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içeren bir metot olarak tanımlamıştır (Eren, 2004).

Sektördeki birçok firmada halen geleneksel deneme yanılma metoduyla en iyi sonuca gidilmeye çalışılmaktadır. Bu durumda harcanan fazla işgücü, zaman ve maliyet kaçınılmaz olmakta ve beraberinde sistematik bir tarama yapılmadan yürütülen deneylerde en iyi seçeneğe ulaşamama riski katlanılan maliyetin boyutlarını artırmaktadır.

Yanıt Yüzey Metodolojisi, Samsun'da ağır vasıtaların yedek parçalarını üretip yurtiçi yurtdışı satışlarını yapan Sampa Otomotiv AŞ Ar-Ge Merkezinin kauçuk malzeme geliştirme sürecine uygulanmıştır. Kauçuk malzeme olarak tez kapsamında kloropren kauçuk (Chloroprene Rubber-CR) incelenmiştir. Kloropren kauçuk, 2-klorbütadienin polimerleşmesiyle elde edilir. Kristalize olma özelliği sebebiyle güçlü mekanik özelliklere (kopma dayanımına, aşınma direncine rezilyans vb.) sahiptir. Bu durum kloropren katılmış karışımların benzer özelliklerinin de iyileşmesine neden olur. Söz konusu özelliklerinden dolayı otomotiv, bilişim, savunma, ev eşyaları, sağlık gibi pek çok sektörde kendine kullanım alanı bulmuştur. Fakat tüm bunların yanında malzeme maliyeti de yüksektir ve bu nedenle çoğu kez doğal kauçuk ile karıştırılır. Kauçuk geliştirme sürecinin önemli bir parçası olan vulkanizasyon işlemi, kauçuktan beklenen performansa direkt etki etmekte ve kullanılan kimyasallarla iyileştirilebilmektedir. Vulkanizsyon, kauçuğun istenmeyen özelliklerini gideren bir pişirme işlemidir ve çoğunlukla kükürt, karbon siyahı, yağlar, hızlandırıcılar, dolgu malzemelerinden oluşan hamura uygulanır. Vulkanizasyon işlemine ait eğri reometre denilen cihazla çizilir. Bu eğri kullanılarak işleme ait parametreler kontrol altına alınabilir. Eğri yatayda zaman, düşeyde tork değerini gösterir. Zaman ekseninde t_{s2} ve t_{90}, düşey eksende M_L ve M_H değerleri kritik vulkanizasyon karakteristikleri olarak değerlendirilir.

Bu tez çalışması kapsamında, kloropren kauçuğa ait kritik vulkanizasyon karakteristiklerinin ve mekanik özelliklerinin en iyi değerlerini sağlayacak hızlandırıcı, pişirici gibi katkı maddelerinin miktarları YYM ile belirlenmeye çalışılmıştır. Verilerin analiz edilmesinde Design Expert programı kullanılmıştır. Hızlandırıcı TMTM80, DPG80, yavaşlatıcı CTPI80, pişirici kükürt (S80), dolgu maddesi olarak karbon siyahı (N 550) kullanılmıştır. Kritik vulkanizasyon karakteristikleri olarak belirlenen t_{s2} ve t_{90} süreleri, M_L ve M_H tork değerleri ve mekanik özellik olarak belirlenen kopma dayanımı, tan δ ve sertlik değerleri en iyilenmeye çalışılmıştır.

İkinci bölümde, vaka için önerilen çözüm yöntemi olan DT, YYM ve bunların bazı alt başlıklarından bahsedilmiştir. Üçüncü bölümde, kauçuk ve vulkanizasyon kavramları açıklanmış ve sürece ilişkin bilgiler verilmiştir. Dördüncü bölümde uygulanan metodoloji ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalara değinilmiştir. Beşinci bölümde, deneylerin yapıldığı laboratuar ortamı, kullanılan test cihazları, deney süreci, materyal ve yöntem hakkında bilgilere yer verilmiştir. Altıncı bölümde, deney sonuçlarının istatistik yazılım programı ile analiz ve optimizasyonundan elde edilen bulgular ve bulgulara ilişkin yorumlar sunulmuştur. Sonuç ve öneriler kısmında ise, çalışmanın genel bir değerlendirmesi yapılmış ve ileride ele alınabilecek çalışmalara dair önerilere yer verilmiştir.

2. DENEY TASARIMI

Bilimsel araştırmanın temelini oluşturan deney süreci girdiler, çıktılar ve bu dönüşüme etki eden değişkenlerden oluşur. Bu değişkenler kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere ikiye ayrılır. Her türde değişken sayısının arttığı deneylerde deneyin kontrollü bir şekilde gerçekleşmemesi ve gereksiz pek çok deneyin yapılması sonuca ulaşmayı güçleştirmektedir. Ayrıca geleneksel yöntemde bağımsız değişkenler arası etkileşim hesaba katılmaması nedeniyle deneyler eksik ya da yanıltıcı sonuç vermektedir. Bu problemleri çözmek için geliştirilen, bir sürecin ilgilenilen çıktısına etki eden kontrol edilebilir (bağımsız) değişkenlerin değerlerinin belli bir kural dâhilinde değiştirilerek saptanmasında kullanılan yöntem DT olarak adlandırılır. DT'de bağımsız değişkene faktör, faktörlerin alabileceği değerlere düzey, sürecin ilgilenilen çıktısına ise yanıt denir.

Deneyin amaçları:

- Tepkiye (yanıt) tesir eden değişkenleri saptamak,
- Anlamlı tepkileri analiz etmek,
- Tepkiye etkisi belirlenemeyen girdilerin etkisini en küçükleyecek değişkenleri saptamak şeklinde ifade edilir.

DT yeni süreçlerin ve ürünlerin geliştirilmesinde, mühendislik tasarımı konusunda aşağıda belirtilen amaçları gerçekleştirmek için kullanılır.

- Malzeme alternatiflerinin değerlendirilmesi,
- Performansı etkileyen tasarım parametrelerinin belirlenmesi ve tasarımların karşılaştırılması
- Yeni ürünlerin formülasyonu
- Süreç veriminin/kalitesinin/güvenilirliğinin artırılması

DT'nin, malzeme seçimi, pazar araştırması, süreç kontrolü, servis işlemleri vb. gibi kullanım alanları da bulunmaktadır. Deney tasarımı uygulama adımları şöyledir:

- Problemin Tanımlanması
- Performans Karakteristiğinin Seçimi
- Faktörlerin Seçimi ve Düzeylerinin Belirlenmesi
- Uygun Tasarımın Belirlenmesi
- Deneylerin Gerçekleştirilmesi
- Verilerin Analizi
- Sonuçlar ve Değerlendirme

Literatürde, DT altında Faktöriyel Tasarım, Plackett Burman ve Karışım Tasarımı gibi yöntemler bulunmakla beraber YYM'ye ilişkin detaylı bilgilere izleyen başlık altında yer verilmiştir.

2.1. Yanıt Yüzey Metodolojisi

Li ve Fu'ya (2005) göre YYM, deneylerin tasarlanmasında, model geliştirmede ve birçok bağımsız değişkenin etkisinin analizinde yararlanılan matematiksel ve istatistiksel teknikler bütünüdür. Myers vd. (2009) ise bu yöntemi süreçlerin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi için kullanılan istatistiksel ve matematiksel teknikler topluluğu şeklinde tanımlar. Yanıt terimi, performans göstergeleri veya kalite karakteristiklerine karşılık gelir. Gerçek problemlerin çözümünde çoğunlukla birden çok yanıt olduğu tespit edilmiştir. Yanıt değişkenine etki eden girdiler bağımsız değişkenler olarak adlandırılır. Bağımsız değişkenler ulaşılmak istenen hedef doğrultusunda değiştirilerek gözlem değerleri çözümlenir.

YYM'nin yaygın uygulama sahaları süreç veya ürün performans göstergesi ya da kalite karakteristiğine tesir eden çok sayıda değişkenin yer aldığı sanayi sektörüdür. Bahsi geçen yöntembilim, genel olarak aşağıdaki amaçları gerçekleştirmek için kullanılır.

Bunlar:

- İlgilenilen kalite karakteristiğini sistematik olarak ölçen deney setinin oluşturulması,
- Bağımsız değişken katsayıları için hipotez testleri uygulanarak uygun matematiksel modelin belirlenmesi,
- En iyi yanıt değerini veren en iyi bağımsız değişken değerlerinin saptanmasıdır.

Gerçek değişkenlerden oluşan yanıt fonksiyonu denklem (2.1)'de gösterilmiştir. y bağımlı değişkeni ξ bağımsız değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak ifade edilir.

$$y = f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) + \varepsilon \tag{2.1}$$

$\xi_1 + \xi_2 + \cdots + \xi_k$ ifadeleri ölçüm değerlerini gösteren gerçek (doğal) değişkenlerdir. ε ifadesi ise deneyler sonucunda etkisini belirleyemediğimiz faktörlerden kaynaklanan ya da etkileşim etkilerinin neden olduğu hataları bir anlamda değişkenlik kaynaklarını temsil eder. ε 'ye istatistiksel hata denir ve ε 'nun standart normal dağıldığı varsayılır. y ifadesi sistemin tepkisini gösteren yanıt değişkenidir.

YYM problemlerinde gerçek (doğal) değişkenler dönüştürülerek oluşturulmuş kodlanmış değişkenlere çok sık rastlanır. Kodlanmış değişkenlerin yer aldığı yanıt fonksiyonu denklem (2.2)'deki gibidir.

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \tag{2.2}$$

Yanıt yüzey problemlerinde çoğu kez 1. ve 2. dereceden modeller birlikte değerlendirmeye alınır. Öncelikle verilerin 1. dereceden bir modele uygunluğunun değerlendirilmesi yapılır. Değişkenle arasındaki ilişki doğrusal olduğunda (1. Dereceden) model, denklem (2.3)'deki gibidir.

$$y = \beta_o + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots \beta_k x_k + \varepsilon \tag{2.3}$$

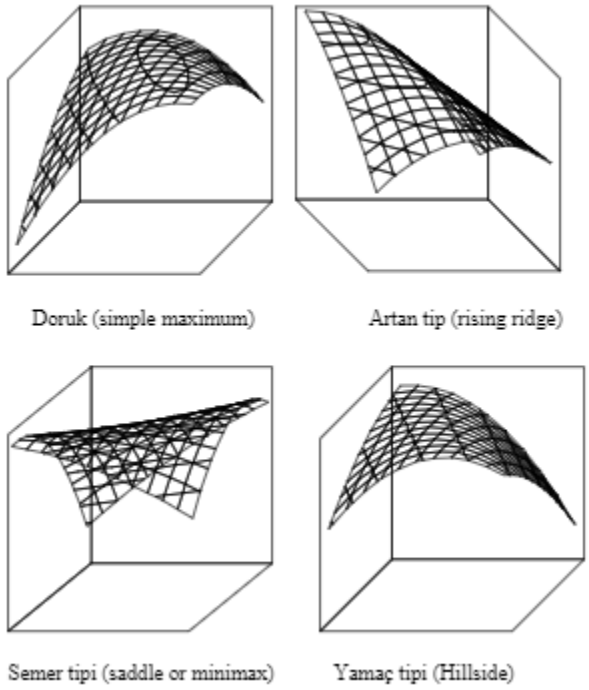
Faktör etkileşimleri anlamlı ise modele denklem (2.4)'deki gibi terim de dahil edilir.

$$y = \beta_o + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \boldsymbol{\beta_{12} x_1 x_2} + \varepsilon \tag{2.4}$$

Deneyin merkez noktalarının tekrarlanmasıyla modelin eğriselliği test edilir. Veriler doğrusal (lineer) modele uyum göstermiyorsa veya eğriselliğin istatistiki açıdan anlamlılığı varsa 2. dereceden (quadratic) modellere uygunluk denenir. Bu durumda sınanacak olan 2.dereceden model ise denklem (2.5)'deki gibidir.

$$y = \beta_o + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \qquad (2.5)$$

Yanıt yüzeyler, bağımsız değişkenler ve yanıtlar arasındaki ilişkiyi göstermek üzere grafiksel görsellik de sağlamaktadır (Lundstedt vd., 1998). Buna örnek Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Farklı tipte yanıt yüzey şekilleri (Değirmencioğlu ve Yazgı, 2006)

Bashir vd. (2015), YYM'nin uygulanma aşamalarını;

- İnceleme çalışmaları aracılığıyla sistemdeki en önemli değişkenlerin ve düzeylerinin seçilmesi,
- Deney stratejisinin belirlenmesi ve deneylerin seçilen deney matrisine uygun olarak gerçekleştirilmesi,

- Toplanan deneysel verilerin polinomal bir fonksiyona uydurularak matematiksel ve istatistiksel analizlerin gerçekleştirilmesi,
- Modelin uyumunun değerlendirilmesi,
- En iyi bölge yönüne doğru bir yer değişiminin gerçekleştirilme olasılığı ve gerekliliğinin doğrulanması,
- Her değişken için en iyi değerlerin elde edilmesi şeklinde özetlemiştir.

2.2. Merkezi Kompozit Tasarım

MKT, Box ve Wilson tarafından 1951 yılında geliştirilmiştir. YYM içerisinde en sık uygulama alanı bulan araçlardan biridir. Bu tasarım modeli (k faktör sayısı olmak üzere) düzeyleri -1 ve +1 şeklinde kodlanan 2^k faktöriyel deneme sayısından, n sayıda merkez noktadan ve merkez noktadan α kadar uzaklıkta 2k sayıda eksen (yıldız) noktadan oluşur. Gerçekleştirilecek olan toplam deney sayısı $N = 2^k + 2k + n$ şeklinde hesaplanır.

1 merkez noktaya sahip 2 değişkenli ve α değeri $\sqrt{2}$ olan bir MKT deney matrisi örneği Çizelge 2.1' de yer almaktadır (Khuri ve Cornell, 1996).

Çizelge 2.1. İki Faktörlü MKT Planı

X_1	X_2
-1	-1
1	-1
-1	1
1	1
$\sqrt{2}$	0
$-\sqrt{2}$	0
0	$\sqrt{2}$
0	$-\sqrt{2}$
0	0

Çizelge 2.1'deki deney planında;

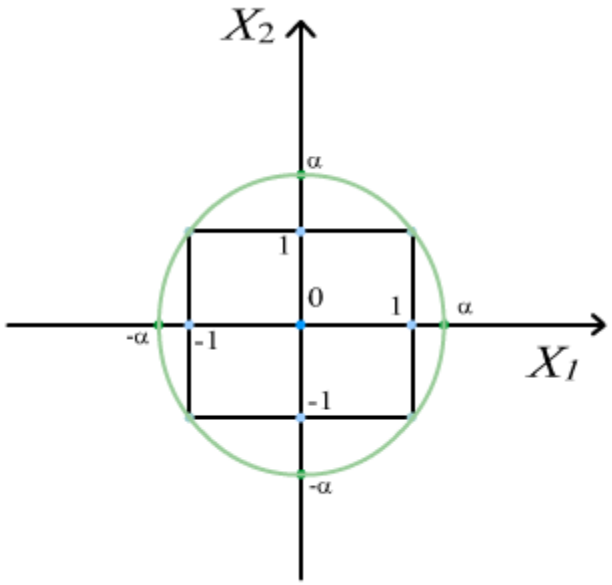
*-1 ve 1 düzeylerini içeren satırlar 2^2 faktöriyel kısmını,

*$\sqrt{2}$ ve $-\sqrt{2}$ düzeylerini içeren satırlar eksen noktalarını,

*Her iki sütunda sıfırın yer aldığı satır da merkez noktasını ifade eder. Deney sayısı $N = 2^2 + 2 * 2 + 1 = 9$ adettir.

2. dereceden modeldeki faktörlerin ana etkileri (main effect) ve bu faktörlerin 1. dereceden etkileşimleri (interaction) 2^k sayıda deneyden alınan verilerle saptanır. Merkez noktalar yardımıyla modelin eğriselliği test edilir. 2k sayıda eksen noktaları yardımıyla ise modelin kareli (quadratic) terimleri bulunur.

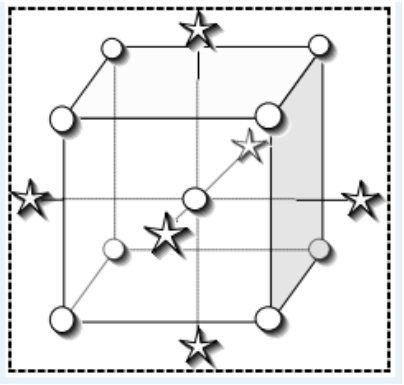
Şekil 2.2 ve 2.3'te sırasıyla 2^2 ve 2^3 merkezi kompozit tasarımda faktörlerin çözüm uzaylarındaki konumu gösterilmiştir.



Şekil 2.2. İki faktör için merkezi kompozit tasarım yapısı (Anonim,2018)

Şekil 2.2'deki dörtgenin dört köşesinde bulunan noktalar 2^2 faktöriyel kısmı temsil eder. Karenin merkezindeki nokta merkez noktadır. Merkez noktadan α mesafede olan dört nokta ise eksen noktalarıdır.

Şekil 2.3'de üç faktörlü iki düzeyli MKT uzayı gösterilmektedir. Küpün köşelerinde 2^3 faktöriyel noktalar, merkezden α mesafede 6 (2k) tane eksen nokta bulunur.



Şekil 2.3. Üç faktör için merkezi kompozit tasarım (Anonim, 2018)

2.2.1. Döndürülebilirlik

Tasarım uzayında merkez noktaya eşit uzaklıkta iki tasarım noktasının tahmini yanıt değeri aynı ise bu tasarımın döndürülebilirlik özelliği vardır. Literatürde rotatability olarak geçmektedir. Bu özelliğe sahip tasarımlarda α değerinin denklem (2.6)'daki gibi olması gerekir. Bu özelliğin avantajı koordinat eksenlerinin herhangi bir yönde değişiminde bile tahmin varyansının değerinin aynı kalmasıdır.

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \tag{2.6}$$

2.2.2. Ortogonallik

Modeldeki ana etkiler ve 1. dereceden etkileşimler birbirinden bağımsız olduğunda tasarım ortogonal özelliğine sahiptir. Bu özelliğe sahip tasarımlarda α değerinin denklem (2.7)'deki gibi olması gerekir. Burada n toplam deney sayısını ifade eder.

Özelliğin avantajı, modelde bilinmeyen parametrelerin anlamlılığını test etmeyi kolaylaştırır. Modele girecek değişkeni belirlerken bunun hangi sırada olduğu bu özellikteki modellerde önemli değildir.

$$\alpha = \left(\frac{\sqrt{n*2^k} - 2^k}{2}\right)^{1/2} \tag{2.7}$$

2.3. Eniyileme

YYM'de yanıtlar çekicilik fonksiyonu (desirability functions) yardımıyla en iyilenebilir. Tek bir yanıt değişkeninin olmadığı durumlarda bütünsel yaklaşımla tüm yanıtlar aynı anda en iyilenmeye çalışılır. Bu teknik ilk kez 1965'te Harrington tarafından sunulmuştur. Derringer ve Suich gelişimine katkı sağlamışlardır.

$$\hat{y}_i = f_i(x_1, x_2, \ldots x_k),\ i = 1 \ldots r \tag{2.8}$$

Denklem (2.8)'de f_i, yanıt değişkeni ($\hat{y}_i$) ile faktörler ($x_1, x_2, \ldots x_k$) arasındaki fonksiyonel ilişkidir. Burada r, yanıt değişkeni sayısı, k faktör sayısıdır. Çekicilik fonksiyonları (d_i) ise her bir tahmin $\hat{y}_i$'yi, optimum değerine ulaştıran fonksiyonlardır. Burada çekicilik değeri (d_i) 0 ile 1 arasında değer alır. Söz konusu yanıtın değeri en iyilendiğinde d_i değeri de artmaktadır. Çekicilik fonksiyonları amaca göre farklı yöntemlerle hesaplanır. Amaç en büyükleme ise denklem (2.9), en küçükleme ise denklem (2.10) kullanılır.

$f_i(x)$ En büyüklemenmesi:

$$d_i^{enb} = \begin{cases} 0 & , \quad f_i(X) < A \\ \left[\dfrac{f_i(x) - A}{B - A}\right]^S & , \quad A \leq f_i(X) \leq B \\ 1 & , \quad f_i(x) > B \end{cases} \tag{2.9}$$

$f_i(x)$ En küçüklenmenmesi:

$$d_i^{enk} = \begin{cases} 0 & , \quad f_i(X) > B \\ \left[\dfrac{f_i(x) - B}{A - B}\right]^S & , \quad A \leq f_i(X) \leq B \\ 1 & , \quad f_i(x) < A \end{cases} \tag{2.10}$$

Yanıt değişkeni alt ve üst sınırlara sahip ise denklem (2.11) tercih edilir. Diğer bir deyişle, seçilen yanıt değişkeninin arzu edilen değerlerinin bir aralık içinde olduğu durumlarda kullanılır.

Çift taraflı:

$$d_i = \begin{cases} \left[\frac{f_i(x)-A}{t_0-A}\right]^{s_1} & , \quad A \le f_i(x) \le t_0 \\ \left[\frac{f_i(x)-B}{t_0-B}\right]^{s_2} & , \quad t_0 \le f_i(X) \le B \\ & , \quad \text{diğer durumlarda} \end{cases} \qquad (2.11)$$

Denklemlerde bulunan A, $\hat{y}_i$'nin alt değeri; B, $\hat{y}_i$'nin üst değeri, t_0, $\hat{y}_i$ 'nin en iyi değeridir ve A ile B arasındadır; s değerleri, $\hat{y}_i$ değerinin hedeflenen değere yakın olması isteniyorsa büyük seçilmesi gereken parametrelerdir. Bu parametreler araştırmacı tarafından belirlenir.

Bireysel çekicilik değerleri (d_i), geometrik ortalama kullanılarak birleştirilebilir ve bu değer D ile ifade edilir. D değeri, birleşik çekicilik değeridir ve denklem (2.12)'deki gibi hesaplanır. Herhangi bir d_i=0 olduğunda (yanıt değişkenlerinden birisi kabul edilemez seviyede olduğunda) D=0 olur. Bu yüzden geometrik ortalamanın alınması tercih edilmektedir. Bu işlemle eş zamanlı en iyileme sağlanmış olur.

$$D = \left[\prod_{i=1}^{r} d_i \right]^{1/r} \qquad (2.12)$$

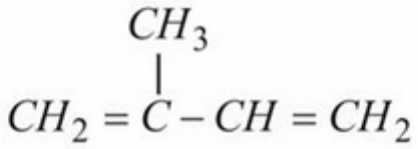
3. KLOROPREN KAUÇUK VE VULKANİZASYON SÜRECİ

Üçüncü bölümde otomotiv, beyaz eşya, savunma, ev eşyaları, ayakkabı, sağlık gibi pek çok sektörde kullanılan kloropren kauçuğun fiziksel, kimyasal özelliklerine ve kauçuk iyileştirme sürecinin önemli bir unsuru olan vulkanizasyon mekaniğine değinilecektir.

3.1. Kauçuk Kavramı

Avrupa, Amerika'nın keşfi ile kauçuğu tanımıştır ve 19. yy ortalarından itibaren yapılan araştırmalarla günlük yaşamda ve sanayide kendine yer bulmuştur. Kauçuk, çoğunlukla kendine özgü ağaçların bulunduğu iklimden dolayı tropikal ve yarı tropikal ülkelerde bulunur. Endonezya, Malezya, Sri Lanka, Güney Amerika ve Hindistan zengin doğal kauçuk kaynaklarına sahiptir.

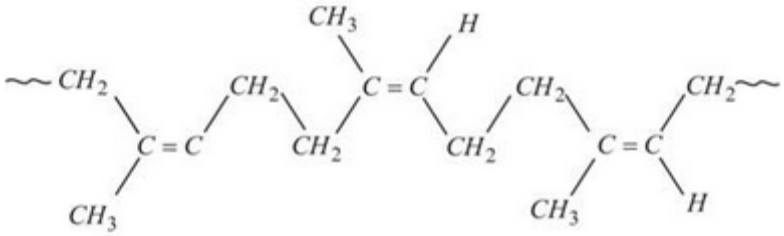
Kauçuk, doğal bir izopren polimeridir (2-Metil-1, 3-Bütadien). Şekil 3.1'de izoprenin yapısı gösterilmiştir. Polimerler termoplastikler, termosetler, elastomerler ve termoplastik elastomerler olmak üzere 4 sınıf oluştururlar. Kauçuklar, elastomerler sınıfında bulunur ve kendi içinde doğal ve sentetik şeklinde ayrılırlar. Doğal kauçuk, ağacın (Havea Brasiliensis) gövdesinden alınan sütümsü özsudan elde edilir. Lateks de denir, yapışkan ve su geçirmez özelliktedir. Kurutulup çeşitli işlemler uygulandıktan sonra ticari olarak kullanıma sunulur. Sentetik kauçuklar ise petrol ürünlerine polimerizasyon işleminin uygulanması sonucu suni yöntemlerle oluşturulurlar. Bu gruptaki kauçukların çoğu 20.yüzyılda geliştirilmiş ve gösterdikleri özellikler ve ekonomik sebeplerden doğal kauçuk yerine kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Izoprenin yapısı (Arora,2017)

3.1.1. Doğal kauçuk

Doğal kauçuk (natural rubber-NR), izoprenin polimerizasyonu ile elde edilir. Kauçuk ağacının (Havea brasiliensis) öz suyundan (lateks) meydana gelir. Tek başına veya yaygın olarak birçok malzeme çeşidinin üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Çeşitli işlemlerden sonra endüstride kullanılır. Şekil 3.2'de doğal kauçuğun yapısı gösterilmiştir.

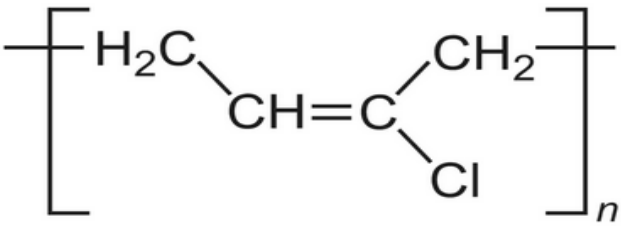


Şekil 3.2. Doğal kauçuğun yapısı (Arora, 2017)

Doğal kauçuk vulkanizasyon için gerekli olan bağları yapısında taşır. Bunlar aktif çift karbon bağlarıdır. Düşük sıcaklıklarda kristallenme eğilimindedir bu nedenle çok iyi kopma dayanımı (tensile strength), yırtılma direnci (tear resistance) ve düşük kalıcı deformasyon (compression set) özelliği gösterir.

3.1.2. Kloropren kauçuk

Endüstri de Neopren (Chloroprene-CR) adıyla da bilinen 1930'da Amerika'da ticari olarak geliştirilmiş ilk sentetik kauçuktur. 2-kloro-1,3-bütadien'in polimerizasyonu sonucu oluşmuştur. Kloroprenin kimyasal formülasyonu (C_4H_5CI) Şekil 3.3'de, görseli ise Şekil 3.4'te sunulmuştur.



Şekil 3.3. Kloroprenin yapısı (Anonim, 2017)

Şekil 3.4. Kloropren kauçuk (Anonim, 2016)

Kloroprenin bazı özellikleri şu şekildedir:

*Kloroprene karbon siyahı (carbon black) ve diğer katkı maddeleri eklenerek yırtılma ve aşınmaya karşı direnci yükseltilir.

*Hava ve ozona karşı dayanıklılığı yüksektir.

*Bazı özelliklerde doğal kauçuğa göre daha zayıf kalsa da yağa karşı dayanıklılığı daha üstündür. Bunun sebebi monomer farklılığıdır.

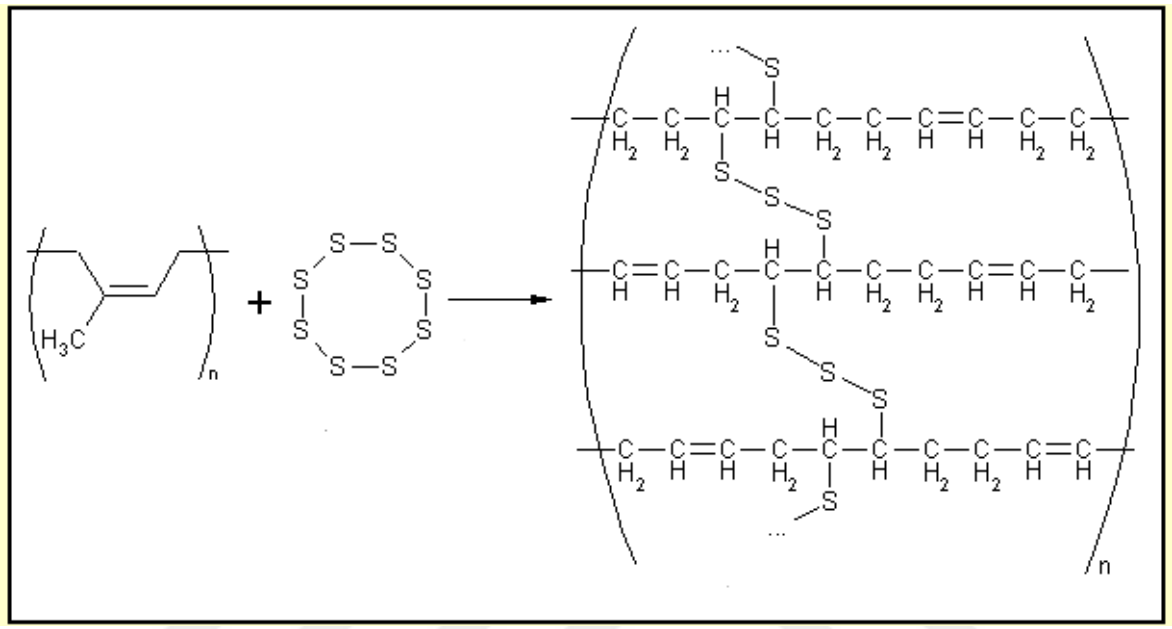
*Vulkanizasyonu kükürt (S) haricinde çinko oksit (ZnO) ya da magnezyum oksit (MgO) ile gerçekleşebilir.

3.2. Vulkanizasyon Süreci

Vulkanizasyon(vulcanisation), belirli sıcaklık ve basınç altında kauçuğun kükürt veya benzer kimyasallarla pişirilmesi sonucu daha dayanıklı yapıya ulaştırılması sürecidir. Bu süreç pişme, çapraz bağlanma, kürleşme gibi isimlendirilebilir.

Vulkanizasyon öncesi yüksek plastik özellikler, vulkanizasyon sonrası, yerini yüksek elastik özelliklere bırakır (Savran, 2001). Vulkanizasyon sonrası malzeme sertleşir ve mukavemet kazanır. Bu duruma sebep olan kükürt ve kauçuk arasında oluşan bağlardır. Bu bağlar moleküllerin birbiri üzerinden kaymasını engeller.

Selenyum, tellür, organik peroksitler de vulkanizasyonda kükürt dışında kullanılabilir. Şekil 3.5'te doğal kauçuğun kükürt ile vulkanizasyon (pişme) sonrası yapısı verilmiştir. Vulkanizasyon süreci içerisinde diğer parametreler tepkimenin hızını etkileyen katalizörler, dolgu maddeleri ve süredir.

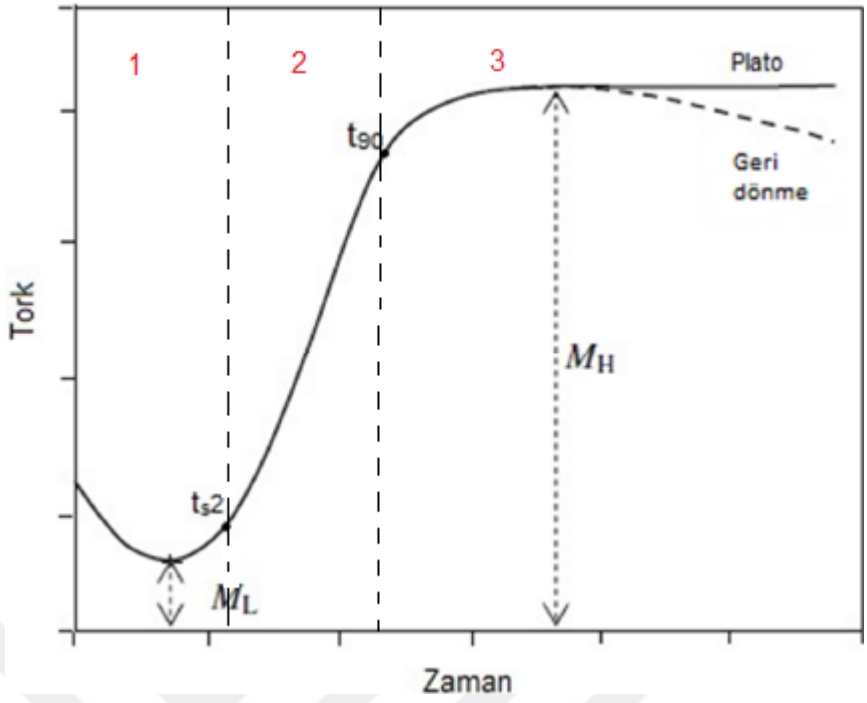


Şekil 3.5. Doğal kauçuğun vulkanizasyon sonrası yapısı (Anonim, 2005)

3.2.1. Vulkanizasyon eğrisi ve karakteristikleri

Vulkanizasyon eğrisi, vulkanizasyon sürecinin izlenmesine yardımcı olan bir grafiktir. Reometre cihazı ile elde edilir. Eğride yatayda (x ekseni) zaman, düşeyde (y ekseni) tork değeri gösterilir. Reometre, kauçuğu belirli sıcaklık ve basınç ortamında salınım gerilimine maruz bırakır ve çapraz bağ artışı neticesinde torktaki yükselişin zamana bağlı değişimini gösterir.

Şekil 3.6'da örnek bir vulkanizasyon (reometre) eğrisi gösterilmiştir. 1 numaralı bölge, pişme başlayana kadar geçen süreyi gösterir. Pişme başlangıcı t_{s2} ile ifade edilir. 2 numaralı bölgede pişme (curing) gerçekleşmektedir. Vulkanizasyonun %90'nın tamamlandığı ve optimum pişmenin sağlandığı bu bölgenin son noktası t_{90} olarak gösterilir. 3 numaralı bölge fazla pişmenin (overcure) olduğu bölgedir.



Şekil 3.6. Vulkanizasyon eğrisi (Dikiciler, 2014)

t_{s2}: Pişmenin başladığı aşamayı gösterir (Scorch süresi). Sürecin önemli bir parametresi olup belirli değer aralığında bulunması hedeflenir. t_{s2}, küçük değerler alırsa erken pişme olduğunu gösterir. Bu durum şekilsel kararlılığının bozulması ve yüzey pürüzlülüğü gibi sorunların olabileceğine işaret eder. Büyük değer alması ise yetersiz pişmeye ve dolayısıyla kauçuğun fiziksel özelliklerini negatif yönde etkiler. t_{s2}'nin büyük değerler alması t_{90}'nın kısa olduğu durumlarda göz ardı edilebilir. Birimi dakika: saniyedir.

M_L: Minumum viskoziteyi gösteren değerdir. Henüz çapraz bağlanmanın oluşmadığı yerdeki tork değerini verir birimi Nm'dir.

M_H: Pişmenin tamamlandığı andaki viskoziteyi gösteren tork değeridir. Çapraz bağ sayısında artışla doğru orantılı olarak değişir.

t_{90}: Pişmenin %90 seviyede tamamlanması için geçen süreyi gösterir. Diğer bir deyişle M_H değerine ulaşmak için ihtiyaç duyulan sürenin yüzde doksanıdır. Optimum pişme süresidir. Kauçuğun ne kadar süre pişirilmesi gerektiği konusunda bilgi verir. t_{90}'dan daha kısa bir sürede ürün pişmesi sonlandırılırsa veya daha fazla kalırsa her iki durum da fiziksel özelliklerini negatif yönde etkiler.

Geriye kalan %10'luk pişme zamana yayılır. Böylece ürün fiziksel özeliklerini korur. Bu yüzden %90'lık pişme optimum pişme süresi olarak adlandırılır (Mert, 2014).

3.2.2. Vulkanizasyonda kullanılan kimyasal katkılar ve karışım hazırlama

Vulkanizasyon birçok unsuru barındıran bir süreçtir. Pek çok kimyasal katkı ile daha verimli hala getirilebilir. Her bir kimyasal katkının süreçte farklı ve önemli görevleri vardır. Bu katkılar şu şekilde sıralanabilir:

*Pişirici
*Dolgu maddesi
*Hızlandırıcı
*Aktivatör
*Geciktirici
*Yapıştırıcı
*Koruyucular, diğer kimyasal katkılar,

Kauçuklara kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddeler, ya güçlendirici (reinforcing agent) ya da dolgu maddeleri (filler) olarak tanımlanır. Bu maddeler kauçuğun kuvvetlendirilmesi, işlenebilme-fiziksel-mekanik özelliklerinin geliştirilmesi, ekonomik karışımlar oluşturması ve renklendirebilmesi amacıyla kullanılmaktadır (Mert, 2014). Örneğin; Karbon siyahı. Dolgu maddeleri ekleyerek elastomerlerin güçlendirilmesi büyük pratik ve teknolojik öneme sahip kompozit malzemenin özelliklerini büyük ölçüde arttırır ve maliyet fiyatını düşürür.

Doğal kauçuklar (NR) sahip olduğu özellikler nedeniyle genellikle dolgu maddeleri, plastikleştiriciler, çapraz bağlama ajanları ve nihai ürüne farklı özellikler kazandıran diğer bileşenleri içeren karışım şeklinde ilave malzeme olarak da kullanılır.

Vulkanizasyon reaksiyonu sırasında zamanı kısaltarak en önemli görevi hızlandırıcılar üstlenir (Kuriakose, 2001). Vulkanizasyon kauçuğun özelliklerini iyileştirse de sürecin kendisi hızlandırıcılar olmadan çok uzun ve ticari anlamda kârlı olmamaktadır. Bu katkı ile kauçuğun mekanik özelliklerinde iyileşme elde edilir.

Aktivatörler, pişme işlemi sırasında hızlandırıcılara yardımcı olur. Sadece pişirici ile yapılmaya çalışılan vulkanizasyon çok uzun sürmektedir. Bu nedenle pişiricinin görevini daha etkin bir şekilde yapması ve hızlandırıcılarla birlikte vulkanizasyon süresinin kısalmasını sağlarlar. Örneğin; ZnO, MgO, Stearik asit.

Geciktirici (retarder), erken vulkanizasyonu önleyen kimyasal katkılardır. Kauçuk işleme sıcaklıkları vulkanizasyon sıcaklığına yaklaştığında ön vulkanizasyonu tetikler buda kauçuğun ileri işlemlerinde malzemeyi kullanışsız kılar ve fiziksel özelliklerini düşür. Bu nedenle kauçuğun hızlı pişerek yanmasını önlemek amacıyla ilave edilir.

Yapıştırıcılar, kimyasal katkıların birbiriyle iyi bir şekilde tutunmasını sağlarlar. Örneğin; reçine. Diğer kimyasal katkılar ise boya, koku, koruyucular (korozyon koruyucu), yağ vb. şeklinde sıralanabilir.

Vulkanizasyona tâbi tutulacak kauçuk hamur hazırlama sürecinde iki önemli aşama vardır. Bunlar ilaçsız karışım (master batch) ve ilaçlı karışım (final batch). İlaçlı karışım, kauçuğa aktivatör, dolgu maddesi ve koruyucuların eklenmesi ile elde edilir. İlaçsız karışım ise ilaçlı karışıma vulkanizasyon kimyasallarının eklenmesi ile elde edilir.

İlaçlı ve ilaçsız karışımlar hazırlanırken literatürde PHR cinsinden hazırlanmış reçeteler kullanılır. Kimyasal katkılar ana malzemeye (kauçuğa) bir oran dahilinde eklenir. Literatürde bu oran PHR birimi olarak adlandırılır. Eklenecek katkılar 100 birim kauçuk üzerinden hesaplanır. Daha sonra grama çevrilir. Burada amaç standart bir reçete birimi oluşturmaktır. Örneğin; CR, 1,08 phr TMTM ve 1,2 phr DPG80 sahip bir reçeteden 200 gr hazırlanacak ve TMTM'nin kaç gram olacağı hesaplanacak ise toplamda 102,28 phr olan hamur 200 gr kabul edilip doğru orantı ile 1,34 gram TMTM katılacağı hesaplanır. Çalışma kapsamında kullanılan CR ve NR esaslı karışım reçetesi Ek-Açıklamalar B'de sunulmuştur.

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Tez kapsamında literatür araştırması, kloropren kauçuğun vulkanizasyon süreci üzerine yapılan çalışmaları kapsamaktadır. Literatürde kloropren kauçuğun vulkanizasyon karakteristikleri ve mekanik özelliklerini iyileştiren çalışmaların klasik yöntemlerle yapıldığı gözlemlenmiştir. Çalışmalarda çoğunlukla karışımlara, farklı dolgu maddeleri, farklı kimyasal katkılar, farklı kauçuklar eklenerek istenilen performans özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. İstatistiksel optimizasyon yöntemleri kullanan çalışmalar yok denecek kadar azdır. Bu çalışmada kullanılan metot (YYM) ve katkı maddeleri yönüyle iyileştirme sağlanması tezin özgünlüğünü ortaya koymaktadır. Tez kapsamında yararlanılan ve incelenilen benzer güncel bazı çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

Ismail ve Leong (2000), doğal- kloropren kauçuk (NR-CR) ve epoksi edilmiş doğal ve kloropren kauçuk (ENR/CR) karışımlarının çeşitli oranlarında vulkanizasyon karakteristikleri ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Vulkanizasyon karakteristikleri arasında Mooney scorch süresi (t_5), vulkanizasyon indeksi (t_{35} - t_5), mekanik özellikler arasında ise kopma dayanımı, sertlik, modülüs100 değerleri gözlemlenmiştir. NR ve ENR karışımları 0 ile 100 arasında değişen oranlarda kullanılmıştır. CBS hızlandırıcı olarak kullanılmıştır. Diğer kimyasal katkılar ise çinko oksit (ZnO), stearik asit, magnezyum oksit (MgO), etilen tiyoüre (ETU), ve sülfürdür. Çalışmada 3 farklı sıcaklık değerinde (120,130,140°C) ENR-CR ve NR-CR karışımlarının farklı oranları için Mooney scorch sürelerinin ve vulkanizasyon indeksinin nasıl değiştiği gözlemlenmiş, ENR/CR ve NR-CR karışımlarının farklı oranlarında modülüs 100, sıkılık, kopma mukavemeti değerleri ölçülmüştür. CR'nin t_5 değerinin, NR ve ENR ye göre daha uzun olduğu, ENR'nin t_5 değerinin ise NR'ninkinden daha kısa olduğu sonucuna ulaşmıştır. Ayrıca karışımlardaki NR ve ENR oranlarının artması, NR ve ENR'nin düşük viskozitesinin olması vulkanizasyon indeksinin azalmasına sebep olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Benzer karışım oranında ENR/CR karışımının, NR-CR karışımından daha iyi özellikler gösterdiği saptanmıştır.

Ramesan vd. (2005), stiren-bütadien kauçuk ile modifiye edilmiş diklorokarbonlu doğal kauçuk ve kloropren kauçuğun farklı karışım oranları için vulkanizasyon karakteristikleri ve mekanik özelliklerini incelemiştir. NR/DCSBR ve NR-CR karışımlarının sırasıyla 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100 oranları deneylerde kullanılmıştır. Bu karışımların yanıcılık, yağ ve ozon direnci karşılaştırılmış ve karışım içindeki NR oranının artışıyla bu özelliklerin düştüğü saptanmıştır. Kloropren kauçuğun t_{s2} değeri NR ve DCSBR'den daha uzun olduğunu, kopma mukavemeti ve modülüs değerinin NR/DCSBR karışımında NR/CR'ninkinden daha iyi sinerji yarattığı, NR/DCSBR karışımlarının mekanik özelliklerinin (modülüs, sertlik, compression set%) NR/CR karışımdan daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Ahmed vd. (2012), mermer çamur (Marble Sludge) dolgulu Etilen-propilen-dien monomeri-Kloropren kauçuğu (EPDM)- (CR) ile karışımının vulkanizasyon ve mekanik özelliklerini incelemek için çalışma yapmışlardır. 155°C'de vulkanize edilmiş MS-EPDM/CR'nin karışım oranının vulkanizasyon karakteristikleri ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi karşılaştırılmış. MS dolgulu EPDM/CR karışımının en küçük ve en büyük torkunun, önce CR miktarının artmasıyla arttığı ve sonra hafifçe azaldığı gözlemlenmiştir. Scorch süresi, vulkanizasyon süresi, vulkanizasyon oranı indeksi, kopma ve yırtılma dayanımı MS dolgulu EPDM bileşiğindeki CR içeriği arttıkça arttığı gözlemlenmiştir.

Dikiciler (2013), doğal/kloropren kauçuk (NR/CR) karışımı kullanarak otomobillerde kullanılan silecek lastiği geliştirmiş, karışımdaki kauçuk oranın ve dolgu maddesinin vulkanizasyon kinetiği üzerine etkisini ölçmüştür. Çalışma sonucunda sileceğin çalışma ortamına en uygun kauçuk kompozisyonu, dolgu maddesi türü ve oranı belirlenmiştir.

Eken (2014), çalışmasında kauçuk vulkanizasyon süreci için faktöriyel tasarım ve optimizasyon yaklaşımı geliştirmiştir. EPDM kauçuğu ile hazırlanan hamur reçetesi için vulkanizasyon sürecinde aktivatör, hızlandırıcı, pişirici faktör grubu olarak seçilmiştir. Bu faktörlerin etkilediği performans parametreleri ise M_L, M_H, t_{s2}, t_{90} olarak belirlenmiştir. Analiz programı olarak Minitab ve Design Expert kullanmıştır.

3 faktörlü 2 seviyeli tasarım ile deneyler gerçekleştirilmiş, regresyon analizleriyle her bir performans parametresinin optimizasyonuna yönelik doğrusal olmayan matematiksel modeller oluşturulmuştur. Matematiksel çatının optimum çözümleri, yapılan doğrulama üretimleriyle test edilmiştir.

Ismail vd. (2015), iki tip doğal kauçuğun (NR ve ENR) farklı karışım oranlarının vulkanizasyon sürecine, kopma özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Sonuçlar, vulkanizasyon süresinin, geri dönüşümlü kloropren kauçuğun (rCR) karışıma eklenmesiyle uzadığını göstermiştir. NR/rCR karışımı ENR/rCR karışımından daha uzun sürede vulkanize olmuştur. Her iki doğal kauçuğa da rCR nin eklenmesiyle kopma uzaması ve kopma mukavemetinde azalma olduğu görülmüştür. NR/rCR karışımı, ENR/rCR karışımının her oranından daha iyi kopma mukavemeti ve kopma uzaması özelliği göstermiştir. Kimyasal katkı olarak ZnO, MgO, Stearic asit, CBS, TMTM, kükürt kullanılmıştır.

Ahmet (2015), kloropren kauçuk (CR) ile uyumlu hale getirilmiş MW-dolgulu (mermer tozu) akrilonitril bütadien kauçuk / yüksek yoğunluklu polietilen (NBR / HDPE) karışımlarının mekanik özellikleri ve vulkanizayon karakteristiklerini incelemiştir. Sonuçlar, MW dolgulu NBR /HDPE karışımındaki HDPE oranının arttırılmasıyla gerilme yırtılma dayanımı, modülüs, sertlik ve çapraz bağ yoğunluğunda bir artış olduğunu ortaya koymuştur. Artan HDPE oranı ile en küçük tork (M_L) ve en büyük tork (M_H) değerleri artarken, scorch süresi (t_{s2}) vulkanizasyon süresi (t_{90}) azalmıştır.

Salleh vd. (2016), doğal kauçuk lateksin (NRL) doğal kauçuk/geri dönüştürülmüş kloropren kauçuk (NR/rCR) karışımına etkisini incelemişlerdir. NRL'nin eklenmesi, kopma mukavemetinde NRL içermeyen lastik karışımlarına göre gelişme göstermiştir. 150ºC'de ASTM D5289 standardına göre karışımların scorch süresi (t_{s2}), vulkanizasyon süresi (t_{90}), en küçük tork (M_L) ve en büyük tork (M_H) değerleri ölçülmüş daha sonra bu verilerden tork farkı (M_H-M_L) ve vulkanizasyon oranı endeksi (CRI) hesaplanmıştır. Karışımlarda NR, rCR kauçuk grubu; ZnO Stearik asit, MgO aktivatör olarak; CBS, TMTM hızlandırıcı; S80 pişirici; N330 dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. rCR ilavesiyle CRI'nin azalması vulkanizasyon işleminde bir gecikmeyi gösterirken öte yandan NRL eklenmesi ile vulkanizasyon işleminin hızlandığını gözlemlemişlerdir.

Stellescu vd. (2016), farklı tipteki mineral veya organik dolgu maddelerinin (silika, talaş, kendir, tebeşir) doğal kauçuk (NR) karışımlarının özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek üzerine çalışmışlardır. Elde edilen karışımların vulkanizasyon karakteristikleri (CRI:100/(t90- ts2), MH- ML), sertlik, elastikiyet, kopma dayanımı, kopma uzaması ve yırtılma mukavemeti özellikleri karşılaştırılmıştır. Nişasta (starch) dolgulu karışım, vulkanizasyon karakteristikleri özelinde diğer karışımlardan farklı bir davranış sergileyerek daha küçük ML ve MH değerleri göstermiştir. Diğer karışımlarda dolgu maddesinin ilavesiyle CRI'da bir artışa ve optimum vulkanizasyon süresinde bir azalmaya yol açtığı görülmüştür. Sertlik, kopma ve yırtılma dayanımı değerleri, dolgu maddelerinin kauçuk karışımına katılmasıyla artmıştır. Talaş ve kenevir dolgulu karışımların, tebeşir dolgulu karışımdan daha iyi özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Nişasta doldurulmuş karışım ve tebeşir dolgulu karışımlar benzer fiziksel ve mekanik özellikler göstermiştir.

Lasprilla vd. (2017), kauçuk-metal yapışmasının su bazlı yapıştırıcı formülasyonlarının istatistiksel deney tasarımı ile mümkün olan en az sayıda deneyle nasıl gerçekleştirilebileceği üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında kesirli faktöriyel tasarım ve YYM'yi uygulamışlardır. Faktörler, yapıştırıcı reçine, çapraz bağlanma ajanı (crosslink agent) , silikon dioksit, lateks oranı olmak üzere 4 tane seçilmiştir. Yapıştırıcı polimer olarak polikloropren lateks ile 26 karışım hazırlanmıştır. Yapışma özellikleri metal-metal ek yerlerinde tek yüzeyli kayma yapışma testi (single lap-shear) ile metal-kauçuk birleşme noktalarında ise ayrılma (pullout) testi ile ölçülmüştür. Çalışmada kullanılan istatistiksel program belirtilmemiştir. Çok değişkenli regresyon analizi ve VARAN uygulanmıştır. Sonuçlar bağlayıcı ve yapıştırıcı kuvvetler üzerine en geniş etkiyi sağlayan bileşenlerin yapıştırıcı reçine, silikon dioksit ve polikloropren lateks tipi olduğunu göstermiştir.

Açıkgöz vd. (2017), ZnO / SiO_2 partikülleri ile kloropren kauçuk (CR) arasındaki etkileşimin vulkanizasyon karakterisitikleri ve soğuk vulkanize edici yapıştırıcıların mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. ZnO/SiO_2 dolgulu yapıştırıcıların vulkanizasyon verimi ve mekanik özellikleri SiO_2 dolgulu yapıştırıcılarla karşılaştırılmıştır. ZnO/SiO_2 partiküllerinin morfolojisi ve element içeriği elektron mikroskobu ve enerji dağıtıcı spektroskopisi ile incelenmiştir. Daha sonra ZnO / SiO_2 partikülleri vulkanizasyon işlemi sırasında hızlandırıcı olarak kloropren kauçuk ile karıştırılmıştır.

Kauçuk bileşiklerin scorch süresi (t_{s2}), vulkanizasyon süresi (t_{90}), en büyük tork (M_H) ve en küçüktork (M_L) değerleri 190ºC'de ölçülmüştür. Yapıştırıcıların yapışkan kuvvetini ölçmek için üç farklı zamanda (4, 8 ve 24 saat), 25ºC sıcaklıkta ve 0.3 kg /cm2 basınçta testler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, ZnO/SiO_2 partiküllerinin, 4, 8 ve 24 saatlik adezyonda silikadan daha yüksek bir yapışkan gücü sağladığını göstermiştir. ZnO /SiO_2 dolgulu kauçuk karışımları, azalan t_{s2} ve t_{90} süreleri, artan vulkanizasyon oranı endeksi ile üstün vulkanizasyon özellikleri kazanmıştır. ZnO/SiO_2 partiküllerinin yeni bir hızlandırıcı ve dolgu maddesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Alakrach vd. (2018), uyumlulaştırıcıların (transpolioktilen kauçuk-TOR ve epoksitlenmiş doğal kauçuk-ENR50), geri dönüştürülmüş doğal kauçuk lateks eldiven (rNR-G) dolgulu kloropren kauçuğun (CR) vulkanizasyon karakteristikleri ve gerilme özellikleri üzerine etkilerini incelemiştir. 20 phr rNR-G'den ve farklı oranlardaki (2, 4, 6, 8 ve 10 phr) TOR ve ENR-50'den oluşan karışımlar hazırlanmıştır. TOR'un eklenmesi vulkanizasyon karakteristiklerinin düşmeneden olurken ENR50'nin bu değerleri arttırdığı, öte yandan hem TOR hem de ENR50'nin gerilme özelliklerini iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Geri dönüştürülmüş doğal kauçuk lateks eldiven için TOR ve ENR50'nin bağdaştırıcı olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Shuib vd. (2019), manyetoreolojik elastomer (MRE) imalatı sırasında önemli bir adım olan manyetik parçacıkların ön yapılandırması üzerine çalışma yapmışlardır. Doğal kauçuk ve karbonil demir parçacıkları içeren MRE hazırlanmıştır. Ön vulkanizasyon süresi, sıcaklığı ve manyetik alan gibi imalat sürecindeki önemli faktörlerin tan δ ve kopma dayanımı üzerine etkilerini incelemek için Taguchi metodu kullanılmıştır. Tan δ için 1-100 Hz frekans ve % 0.1-6 gerilme genlik aralığında ölçümler yapılmıştır. Elde edilen veriler, faktörlerin optimal kombinasyonunu tahmin etmek için istatistiksel olarak analiz edilmiş ve daha sonra doğrulama deneyleri yapılmıştır. Sonuçlar tan δ üzerindeki en büyük etkiye sahip faktörün manyetik alan olduğunu göstermiştir. Ayrıca scorch süresinin ve manyetik alanın belirli gerilme genlik aralığında ölçüldüğünde tan δ üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, hiçbir faktörün çekme dayanımı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışması kapsamında başta otomotiv olmak üzere pek çok sektörde kullanılan kloropren kauçuğun vulkanizasyon süreci incelenmiş ve belirlenen kritik vulkanizasyon karakteristiklerini ve mekanik özelliklerini en iyileyen kimyasal katkı miktarları YYM ile belirlenmeye çalışılmıştır. 5 kimyasal katkı faktör olarak seçilmiş ve 5 yanıt üzerine etkisi MKT ile araştırılmıştır. Bu kısımda çalışmada kullanılan materyal, katkı malzemeleri, faktörlerin ve yanıt değişkenlerin seçimi, deneylerin nasıl gerçekleştirildiği, uygulanan testler ve kullanılan cihazlar hakkında bilgiler verilmiştir.

5.1. Materyal

Çalışma kapsamında kullanılan ana malzeme Baypren 210 kloropren kauçuktur. Kauçuğun ilaçsız karışımında (master batch) yer alan katkılar Çizelge 5.1 ‘de verilmiştir.

Çizelge 5.1. CR esaslı ilaçsız karışım

Aktivatör	MgO
Dolgu Maddesi	N 550
Diğer katkılar	Proses Oil A-L (yağ) Novares C 100 (reçine)

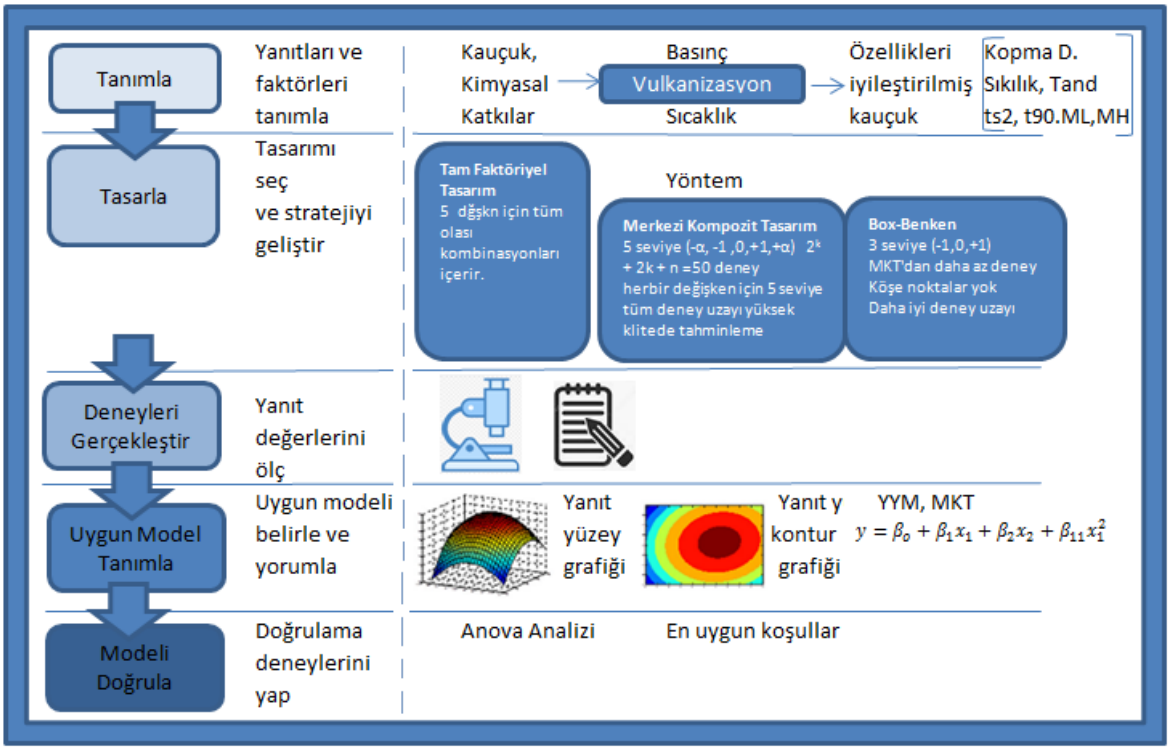
Deneylerde kullanılan doğal kauçuk (NR) SVR CV60’tır. NR’nin ilaçsız karışımında ise Çizelge 5.2’de verilen kimyasal katkılar kullanılmıştır. İlaçlı karışımda (final batch) kullanılan kimyasallar ise şu şekildedir: TMTM 80 ve DPG 80 hızlandırıcı, CTP 80 yavaşlatıcı, S 80 pişirici.

Çizelge 5.2. NR esaslı ilaçsız karışım

Aktivatör	ZnO, STA
Dolgu Maddesi	N 375
Koruyucu	TMQ Antilux 111 NA 4010 (yaşlanma önleyici)
Diğer katkılar	Proses Oil A-L (yağ) Aktiplast-T(proses kolaylaştırıcı)

5.2. Yöntem

Kloropren kauçuğun vulkanizasyon sürecine ve mekanik özelliklerine ilişkin deneyler Sampa Otomotiv A.Ş. Ar-Ge Merkezi Kimya Laboratuarında yapılmıştır. Firmada ağır vasıtaların metal/ metal-kauçuk/kauçuk malzemeleri üretilmektedir. Ar-Ge Merkezinde sürekli iyileştirmeye yönelik olarak kauçuk içeren parçaların performans iyileştirmesi için kauçuk geliştirme süreci ele alınmıştır. Bu sürecin önemli bir unsuru olan vulkanizasyonda kullanılan kimyasalların kauçuğun özelliklerini etkilediği bilinmektedir. Fakat en iyi performansı sağlayacak kimyasal katkı miktarları belirlenirken klasik deneme yayılma deney metodu kullanılmaktadır. Bu durum tez çalışmasında incelenen problemi tanımlamaktadır. Çalışmanın amacı, ele alınan probleme YYM ile sistematik bir çözüm geliştirmektir. Çalışma Şekil 5.1'de gösterilen aşamalara uyularak yürütülmüştür. Analiz aşamasında da Design Expert programı kullanılmıştır.



Şekil 5.1. Çalışma planı

5.2.1. Faktörlerin belirlenmesi

Çalışma kapsamında kloropren kauçuğun vulkanizasyon sürecine etki eden faktörler, deneylerin yapıldığı firmada çalışan uzman personelin konuya ilişkin tecrübesi ve literatürden edinilen bilgiler ışığında belirlenmiştir.

Hızlandırıcılar, vulkanizasyonda harcanan süreyi kısaltır. Tek başına pişirici ile vulkanizasyon çok uzun süreler gerektirir. Pişme sürecine hızlandırıcı ilavesinin diğer yararları ise: iyileşmiş mekanik, fiziksel ve yaşlanma özellikleri şeklinde sıralanabilir. Birden çok hızlandırıcının ilavesiyle bu etkiler daha fazla olacaktır. Geciktiriciler, işleme ve depolama aşamalarında erken vulkanizasyonu önlemek maksadıyla hamura katılırlar. Bu nedenle çalışma kapsamında işletmenin kullandığı TMTM 80, DPG 80, CTPI 80 kimyasalları sırasıyla 1., 2., ve 3. faktör olarak belirlenmiştir. Böylece kimyasal katkıların optimum miktarları belirlenmeye çalışılmıştır.

Pişiriciler, vulkanizasyonda kauçukta çapraz bağların oluşumunu sağlarlar. Sürecin en temel unsurlarından biridir. Çapraz bağlarda ürünün mekanik özellikleri üzerinde etkili olduğundan kükürt (S 80) 4. faktör olarak belirlenmiştir.

Kloropren kauçuğun pahalı olması ve daha iyi mekanik özellikler elde etmek amacıyla nispeten daha ucuz maliyete sahip doğal kauçuk ile karıştırılır. Bu nedenle çalışma kapsamında maliyet-ürün performansı dengesini sağlayacak kloroprene katılması gereken optimum doğal kauçuk miktarını bulmak için NR 5. faktör olarak belirlenmiştir.

İlerleyen bölümlerde yer alan analizlerde TMTM 80 faktörü A, DPG 80 faktörü B, CTP 80 faktörü C, S 80 faktörü D, NR faktörü E olarak gösterilecektir. Bu faktörlerin her birinin değer aralıkları sürece dair daha önceki deneyimler, sektörel ihtiyaçlar göz önüne alınarak belirlenmiştir. Her bir faktörün merkez, eksen ve faktöriyel nokta değerleri ve bunlara karşılık gelen kod yapısı Çizelge 5.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 5.3 Kod dönüşüm tablosu

Kod / Faktörler	-2	-1	0	1	2
A (TMTM 80)	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8
B (DPG 80)	0,5	1,25	2	2,75	3,5
D (CTPI 80)	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8
C (S 80)	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5
E (NR)	0	10	20	30	40

5.2.2. Yanıt değişkenlerinin belirlenmesi

Çalışma kapsamında vulkanizasyon karakteristiklerinin iyileştirilmesi amaçlandığından ilk olarak bu konuda detaylı veriler içeren vulkanizasyon eğrisi daha sonra ise ürünün performansını belirleyen mekanik özellikler incelenmiştir.

Kauçuğun enjeksiyon makinesinde yolluklardan geçerken vulkanizasyonunun başlamaması gerekir. Başlaması durumunda kauçuk basılamamaktadır ve bu durum ürün kalitesi ve süreç verimini etkilemektedir.

Kauçuk vulkanize olmaya başladıktan sonra ise (t_{s2} süresinden sonra) hızlı bir şekilde sürecin %90'ının tamamlanması istenir. Kalan %10 luk kısım zaman içinde gerçekleşecek ve böylece ürün özelliğini koruyabilecektir. $t_{90,}$ vulkanizasyon süresinin %90'ının tamamlandığı süreyi ifade eder ve ekstrüzyon süresinin belirlenmesinde yardımcı olur. t_{s2}, vulkanizasyona başlama zamanını ve proses güvenilirliğini ifade eder. Vulkanizasyon karakteristiklerinin, belirli (makul) değer aralığında bulunması hedeflenir. Literatürde t_{s2} ve t_{90} sürelerinin değerlendirmesi vulkanizasyon indeksi üzerinden yapılmaktadır. Vulkanizasyon indeksi, $100/ (t_{90} - t_{s2})$ şeklinde hesaplanmaktadır ve 1. yanıt olarak belirlenmiştir.

Kauçuk malzemeli ürünün işlevini yapabilmesi ve performansını maksimize edebilmesi, değişen yüklere karşı nasıl tepki verdiğini saptamak için çalışma şartlarına uygun malzemeden yapılmalıdır, yani malzemenin mukavemetini bilmek ve buna göre ürün tasarlamak yoluna gidilmelidir.

Deneylerin yapıldığı işletmede ağır vasıtaların çoğu yedek parçası yapılmakta ve bu parçalar genellikle yüksek kopma mukavemeti gerektirmektedir. Bu sebeple kopma mukavemeti, çalışma kapsamında 2. yanıt olarak belirlenmiştir.

Sertlik, ürün performansına etkiyen aşınmaya karşı direncini gösteren bir karakteristiktir. Dinamik ortamlarda çalışan metal-kauçuk ürünlerde kullanılan hamurlar için kritik öneme sahip olduğundan 3. yanıt olarak belirlenmiştir.

Ağır vasıta araçlarının bazı parçaları çalışma koşulu gereği oluşan istenmeyen titreşimleri sönümleme görevi görür. Malzemenin titreşime karşı nasıl davranış gösterdiğini anlamada kullanılan ölçülerden biri tan δ'dır. Kauçuğun enerjiyi sönümlemede ne kadar iyi olduğunu gösteren bu ölçü çalışma kapsamında 4. yanıt olarak belirlenmiştir.

Kauçuk hamura uygulanan salınım gerilimine karşı, vulkanizasyon ile çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu oluşan torkun en düşük ve en yüksek değerleri olan M_L ve M_H önemli vulkanizasyon karakteristikleridir. M_L karıştırma kolaylığını ve viskoziteyi ifade ederken M_H gerilme ve yırtılma gibi özellikleri ifade eder. Literatürde genellikle bu iki değer arasındaki fark (tork farkı=M_H-M_L) 5.yanıt olarak belirlenmiştir.

5.2.3. Deneylerin gerçekleştirilmesi, testler ve cihazlar

Çalışma kapsamında kloropren kauçuğun vulkanizasyon süreci incelenmiştir. Sürece dair veriler bir dizi test ile elde edilmiştir. Değişkenler arasındaki ilişkiyi tespit etmek için kauçuğun tâbi olduğu testler kopma dayanımı, sertlik, dinamik mekanik analiz şeklindedir. Testlerin yapılabilmesi için ilaçlı karışım hazırlanması gerekir. İlaçlı karışımın hazırlanması aşamasında laboratuar mili kullanılmıştır.

5.2.3.1. Laboratuar mili

İlaçsız hazır olarak alınan hamur karışımlarının laboratuar ölçekli örneklerine vulkanizasyon kimyasalları katılıp laboratuar milinde karışımı sağlanır ve ilaçlı karışım elde edilir. Laboratuar mili Şekil 5.2'de sunulmuştur. Bundan sonra, elde edilen ilaçlı karışım bir dizi teste sokulur.

Şekil 5.2. Laboratuar mili

5.2.3.2. Reometre cihazı

Vulkanizasyon sürecine ait süre ve tork değerleri gibi önemli parametreleri ölçen cihaz reometre (RPA) olarak adlandırılır. Şekil 5.3'te görseli sunulmuştur. Reometre ile hamura yüksek sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygulanır ve bu sırada çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artış zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir (Şahbaz, 2016). Bu çalışmada kloropren kauçuğun vulkanizasyonu 180ºC sıcaklıkta ve 80 psi basınçta gerçekleşmiştir.

Şekil 5.3. Kauçuk proses analiz cihazı

Reometre testinden sağlanan veriler kauçuğun ekstrüzyon hattındaki değerlerini hatta girmeden öngörebilmek adına kullanılır. Bu değerlere göre hattın hızı, sıcaklığı ve basıncı ayarlanıp kontrol edilebilen değişkenlerin etkisi azaltılarak sürecin verimi arttırılır.

5.2.3.3. Laboratuar presi

160ºC sıcaklık ve 200 bar basınç koşullarında ilaçlı hamur laboratuar presinde vulkanize edilmiştir. Bu işlemden sonra hamur karışımı izleyen testlere tâbi tutulmuştur.

5.2.3.4. Kopma testi

Kopma dayanımı (tensile strength), kopma anında elastomer malzemeye uygulanan kuvvetin başlangıçtaki kesitine oranıdır. Birimi MPa (Mega Pascal) veya kg/cm^{2}dir. DIN 53504 standardına göre testler yapılmıştır. Uygulanan çekme hızı 200 mm/dk'dır. Endüstride kopma dayanımının 7,5 MPa'ın üstünde olması arzu edilir. 2 mm kalınlığında papyon şeklinde hazırlanan numune test için cihaza yerleştirilir. Şekil 5.4'te testte kullanılan Zwick Z010 (10kN) gösterilmiştir.

Şekil 5.4. Kopma test cihazı

5.2.3.5. Sertlik testi

Sertlik (Hardness) testi, belirli özelliklere sahip batıcı uca uygulanan yükün numune üstünde yaptığı deformasyona göre yapılan analizdir. Deformasyon azaldıkça sertliğin azaldığı söylenebilir.

Polimerin sertliğini ölçmek için Shore metodu uygulanır. Shore-A ve -D olmak üzere iki tipi mevuttur. Batıcı uç ve yüke göre değişmektedir. Shore-A tipi ile genellikle kauçuk, lastik, teflon vb. yumuşak malzemelerin ölçümü yapılır. Test, Şekil 5.5'teki cihaz ile ASTM 1415 standardına göre yapılmıştır. Shore A ve IRHDm tipi uygulanmıştır.

Şekil 5.5. Sertlik test cihazı

5.2.3.6. Dinamik mekanik analiz

Dinamik mekanik analiz, malzemeleri incelemek ve karakterize etmek için kullanılan bir tekniktir. DMA, çeşitli frekanslarda yük uygulayarak modülüs (gerilim) ve tan δ değerlerinin belirlenmesi sağlar. Tan δ, bir malzemenin enerji dağılımının bir ölçüsüdür. Malzemenin enerjiyi sönümlemede ne kadar iyi olduğunu ifade eder. Tan δ, 0° ile 90 ° arasında değişmelidir ve 0 ° 'ye yaklaştığında malzeme elastik bir davranış, 90 ° 'ye yaklaştığında tamamen yapışkan bir davranış gösterir. Denklem 5.1'deki şekliyle hesaplanır.

$$Tan\ \delta = \frac{Kayıp\ enerji}{Depolanan\ enerji} \tag{5.1}$$

Tan δ'nın artması, malzemenin daha fazla enerji dağıtma potansiyeline sahip olduğunu gösterir, bu nedenle tan δ değeri ne kadar büyük olursa, malzeme o kadar dağıtıcı olur. Tan δ değerinin düşmesi, malzemenizin daha elastik davrandığı ve yük uyguladığında onu dağıtmak yerine yükü saklama potansiyeline sahip olduğun gösterir.

Kimyasal katkıların kauçuğun dinamik özellikleri üzerine etkisini ölçmek için bu test yapılmıştır. Numuneye belirli yükler basma yönünde 25ºC sıcaklıkta dinamik strain 0,005, statik strain 0,15 ASTM D7D28 standardı ile uygulanmıştır. Frekans taraması verileri kaydedilmiştir. 3 Hz'de Tan δ değerleri ölçülmüştür. Şekil 5.6'da DMA cihazı gösterilmiştir.

Şekil 5.6. Dinamik mekanik analizör cihazı

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, kauçuğun vulkanizasyon sürecine ait kritik karakteristiklerin ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik Sampa Otomotiv AŞ Ar-Ge Merkezi Laboratuarlarında MKT tasarıma uygun ve Ek Açıklamalar-A'da sunulan plana göre gerçekleştirilen deneylere ilişkin analizlere yer verilmiştir. Analizlerde VARAN, regresyon ve eş zamanlı eniyileme sağlayan çekicilik (desirability) fonksiyonları kullanılmış ve analizlere ilişkin sonuçlar incelenmiştir.

6.1. Yanıt Değişkenlere İlişkin Analizler

Deney planı toplamda 50 deney içermektedir. Bunlardan 1-32. deneyler 2^5 faktöriyel noktaları, 33-42. deneyler eksen noktaları, 43-50. deneyler ise merkez noktaları ifade etmektedir.

6.1.1. Sertlik için analizler

Öncelikli olarak sertlik yanıt değişkenini tahmin etmede kullanılacak model tipi belirlenmiştir. Bunun için programın sunduğu çıktılar incelendiğinde söz konusu yanıt için doğrusal modelin uygunluğu görülmektedir. Yanıta ait analiz çıktısı Şekil 6.1'de sunulmuştur.

Sertlik yanıtı için model belirlendikten sonra VARAN ve regresyon analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin amacı sertliği açıklamada hangi faktörlerin anlamlı olduğunu, denklemde bunların katsayılarının ne olacağını belirlemektir. Böylece hangi faktörün ne yönde sertlik üzerinde etkili olacağı anlaşılabilecektir. Analizlere ilişkin çıktı Şekil 6.2'de sunulmuştur.

Model tipi belirlendikten sonra denkleme dâhil edilecek değişkenler geriye doğru eleme (backward) yöntemi ile seçilmiştir. Herhangi bir değişken dönüşümü (Box-Cox) yapılmamıştır.

Çizelge 6.1. Sertlik için VARAN sonuçları

VARAN for Response Surface Reduced Linear Model Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	**Sum of Squares**	**df**	**Mean Square**	**F Value**	**p-value Prob > F**	
Model	296.10	3	98.70	37.22	< 0.0001	significant
A-TMTM80	14.40	1	14.40	5.43	0.0242	
C-S80	152.10	1	152.10	57.36	< 0.0001	
E-NR	129.60	1	129.60	48.87	< 0.0001	
Residual	121.98	46	2,65			
Lack of Fit	114.48	39	2,93	2.74	0.0830	not significant
Pure Error	7.50	7	1,07			
Cor Total	418.08	49				

Çizelge 6.1 incelendiğinde, modelin p-değerinin 0,05'ten az olması nedeniyle anlamlı olduğu anlaşılmaktadır. Aynı şekilde faktörler değerlendirildiğinde A, C, E faktörlerinin söz konusu p değeri 0,05'ten az olduğu için modele dâhil edilmiş, B ve D faktörleri çıkarılmıştır.

Anlamlı faktörlerle oluşturulan model için uyum yetersizliği (lack of fit) anlamsız çıkmıştır. Modelin yanıtı açıklamadaki gücünü ifade eden R^2 değerleri Çizelge 6.2'de ve katsayıları ile birlikte kodlanmış faktörleri içeren model, denklem (6.1)'de sunulmuştur. R^2 değerinden hareketle, modelin sertlik yanıtını açıklama oranı yaklaşık %71'dir.

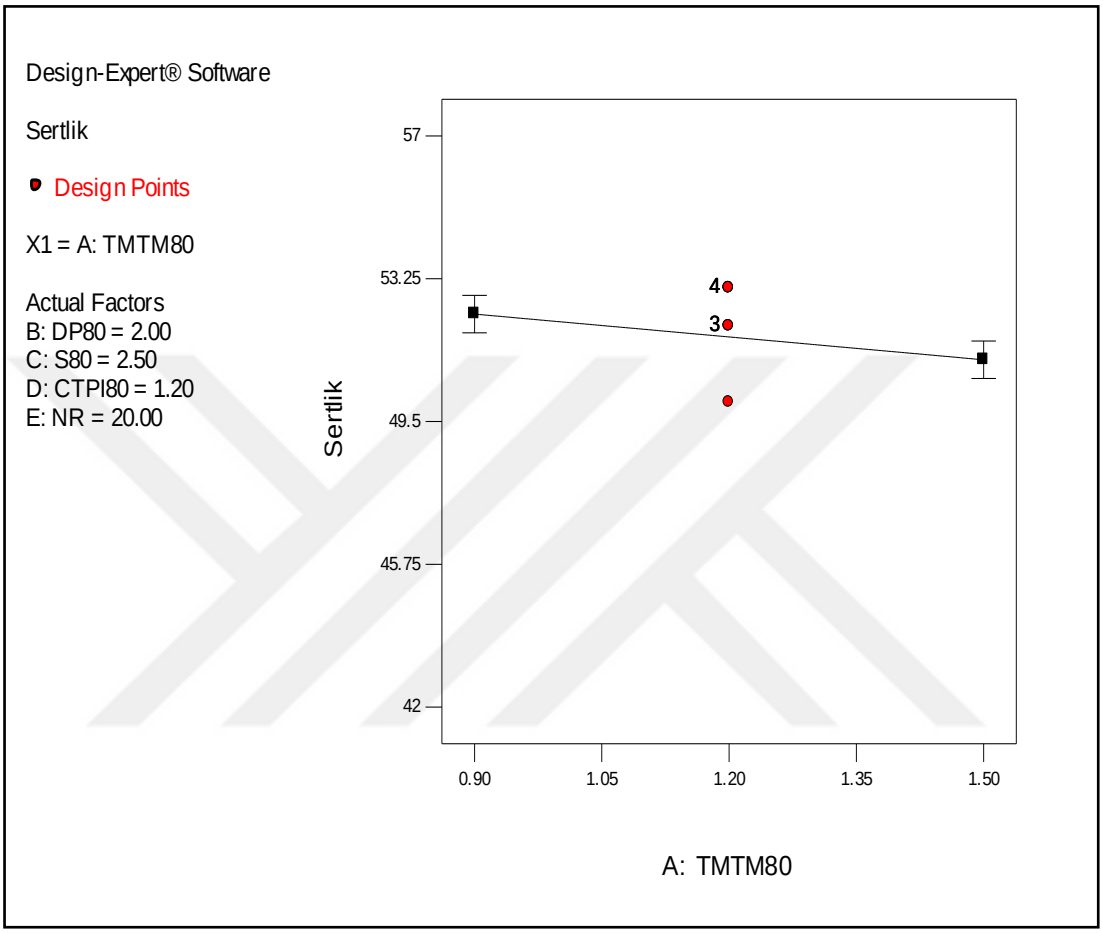
Çizelge 6.2. Sertlik yanıtının modelinin R^2 değerleri

Std. Dev.	1,628	R-Squared	0,708
Mean	51,72	Adj R-Squared	0,689
C.V. %	3,148	Pred R-Squared	0,642
PRESS	149,738	Adeq Precision	18,889

$$\text{Sertlik} = 51.72 - 0.60 * A + 1.95 * C + 0.18 * E \quad (6.1)$$

Denklem (6.1)'de yer alan faktörlerin yanıta yani sertlik değerine etkisinin yönünü gösteren grafikler Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3'te sunulmuştur. Buradan hareketle kauçuk hamurunun sertliğine C ve E faktörleri pozitif yönde etki sağlarken, A faktörü negatif yönde etki göstermiştir.

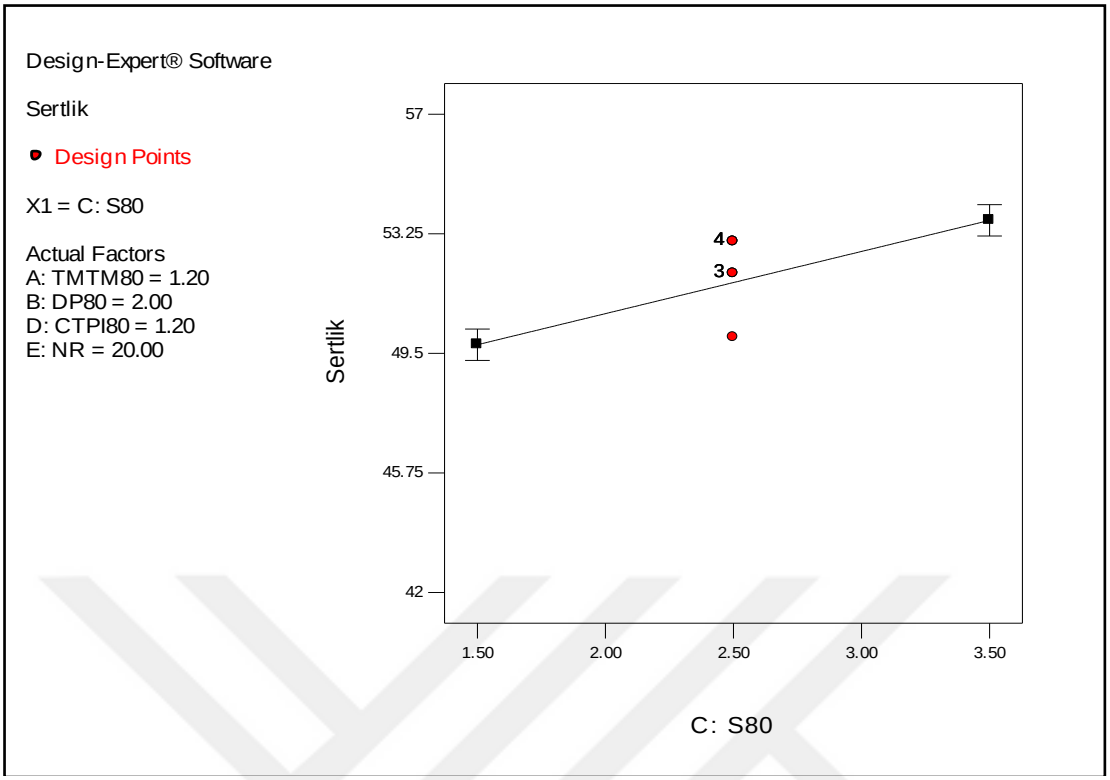
Şekil 6.1'de sertlik, A'nın en düşük (0,9), C=2,5 ve E=20 düzeylerinde en büyük değerini aldığı grafik gösterilmektedir. Bu durumda diğer faktörler B=2 ve D=1,2 değerlerini almıştır.



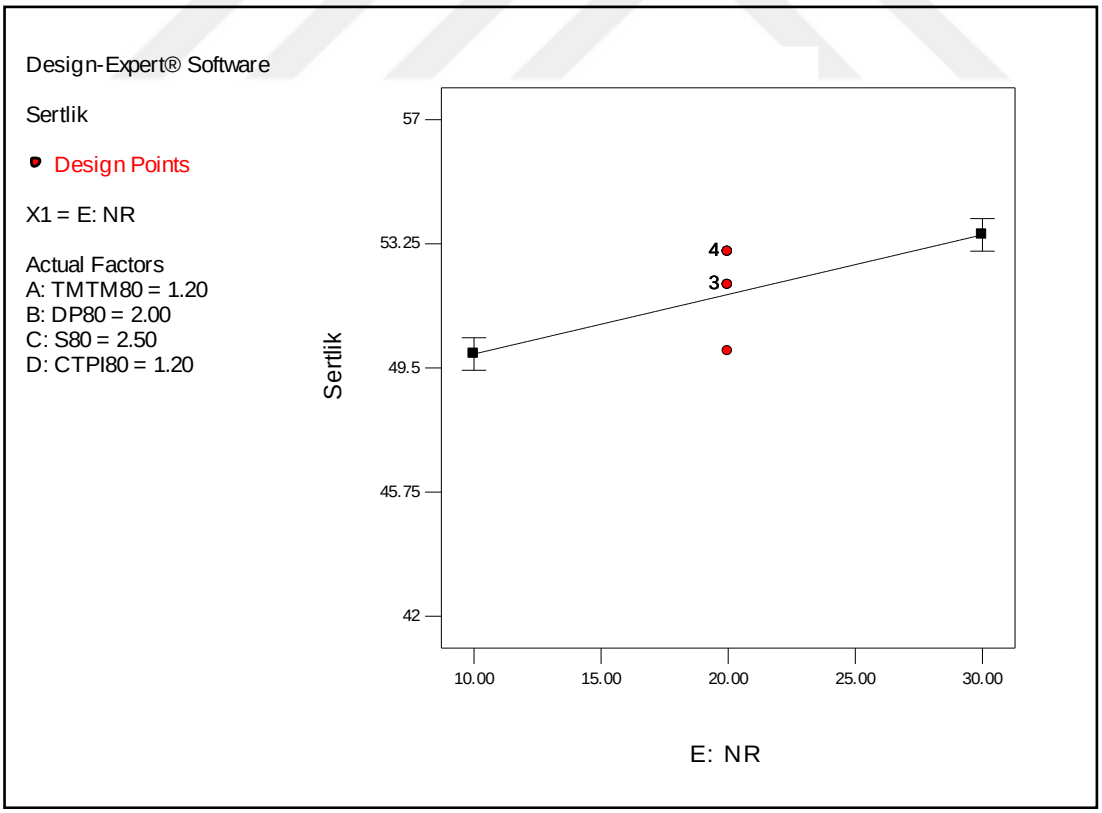
Şekil 6.1. A faktörünün sertlik yanıtına etkisi

C faktörünün kauçuğun sertliği üzerine etkisini şu şekilde açıklamak mümkündür: hamura eklenen optimum oranda pişirici (S80) artıkça, vulkanizasyonla beraber kauçuk sertleşmeye devam edecektir. Benzer bir yorum hamur içindeki NR miktarı içinde söylenebilecektir.

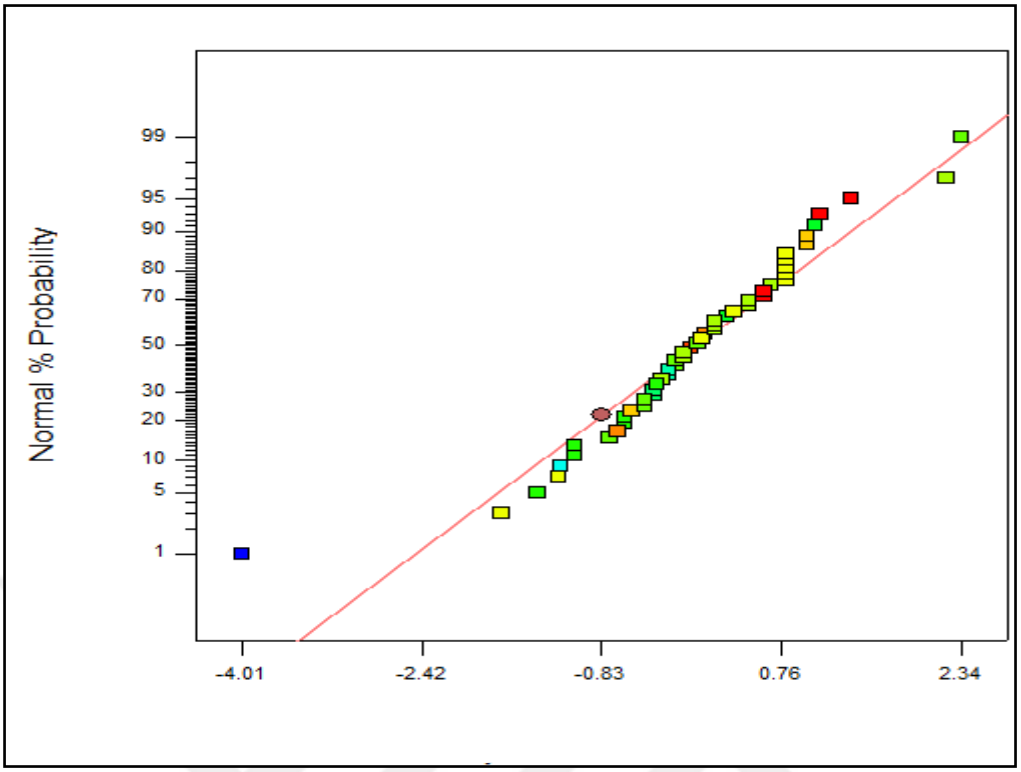
Şekil 6.4'te ise sertlik yanıt değişkeni için verilerin dağılım grafiği gösterilmektedir. Grafikten verilen normal dağılıma uygun dağıldığı görülmektedir.



Şekil 6.2. C faktörünün sertlik yanıtına etkisi



Şekil 6.3. E faktörünün sertlik yanıtına etkisi



Şekil 6.4. Sertlik yanıtına ait verilerin dağılım grafiği

6.1.2. Kopma dayanımı için analizler

Öncelikli olarak kopma dayanımı (KD) yanıt değişkenini tahmin etmede kullanılacak model tipi belirlenmiştir. Bunun için programın sunduğu çıktılar incelendiğinde söz konusu yanıt için kübik modelin uygunluğu görülmektedir.

KD yanıtı için model belirlendikten sonra denkleme dâhil edilecek değişkenler geriye doğru eleme yöntemi ile seçilmiştir. Sonrasında ise VARAN ve regresyon analizi yapılmıştır. Böylece hangi faktörün KD üzerinde ne derece etkili olacağı anlaşılabilecektir. Analizlere ilişkin çıktı Çizelge 6.3'te sunulmuştur.

Çizelge 6.3. KD için VARAN sonuçları

VARAN for Response Surface Reduced Cubic Model					
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]					
Source	**Sum of Squares**	**df**	**Mean Square**	**F Value**	**p-value Prob > F**
Model	70,794	10	7,0794	9,0355	< 0.0001 significant
BC	9,5703	1	9,5703	12,2146	0.0012
BD	3,0628	1	3,0628	3,9091	0.0551
A^2	6,0031	1	6,0031	7,6618	0.0086
B^2	11,353	1	11,353	14,4893	0.0005
C^2	16,618	1	16,618	21,2091	< 0.0001
D^2	3,8226	1	3,8226	4,8788	0.0331
E^2	5,6616	1	5,6616	7,2259	0.0105
ADE	3,0628	1	3,0628	3,9091	0.0551
CDE	4,1328	1	4,1328	5,2747	0.0271
A^2E	7,5078	1	7,5078	9,5822	0.0036
Residual	30,557	39	0,7835		
Lack of Fit	21,677	32	0,6774	0,5340	0.8927 not significant
Pure Error	8,88	7	1,2686		
Cor Total	101,35	49			

Çizelge 6.3 incelendiğinde modelin p-değerinin 0,05'ten az olması nedeniyle anlamlı olduğu anlaşılmaktadır. Aynı şekilde faktörler değerlendirildiğinde BC, BD ikili etkileşimleri, A^2, B^2, C^2, D^2, E^2 kareli etkileri, ADE, CDE, A^2E etkileşimleri anlamlı olduğu için ($p < 0,05$) modele dâhil edilirken p değeri 0,05'ten fazla olanlar çıkarılmıştır.

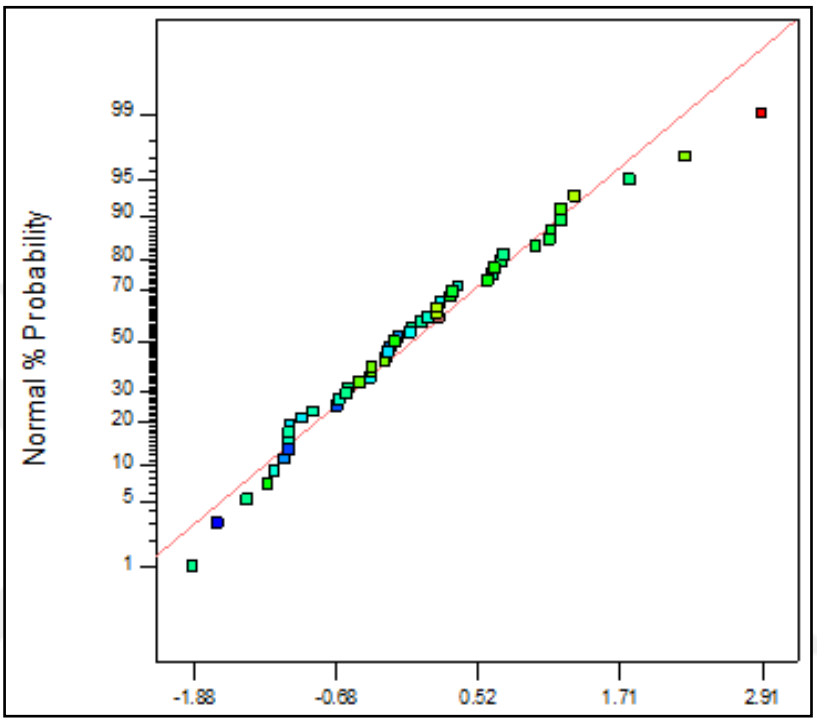
Anlamlı faktörlerle oluşturulan model için uyum yetersizliği (lack of fit) anlamsız çıkmıştır. Bu kurulan modelin tahminlediği sonuç ile gerçekleşenlerin uyumlu olduğunu gösterir. Değişkenlerin yanıtı açıklamadaki gücünü ifade eden R^2 değerleri Çizelge 6.4'te ve katsayıları ile birlikte kodlanmış faktörleri içeren model, denklem (6.2)'de sunulmuştur. R^2 değerinden hareketle, modelin KD yanıtını açıklamadaki oranı %70'tir.Sunulan modelin yanıtı tahminlemedeki gücünün %70 olduğu söylenebilir.

Çizelge 6.4. KD yanıtı modelinin R^2 değerleri

Std. Dev.	0,89	R-Squared	0,70
Mean	19,92	Adj R-Squared	0,62
C.V. %	4,44	Pred R-Squared	0,54
PRESS	46,83	Adeq Precision	10,899

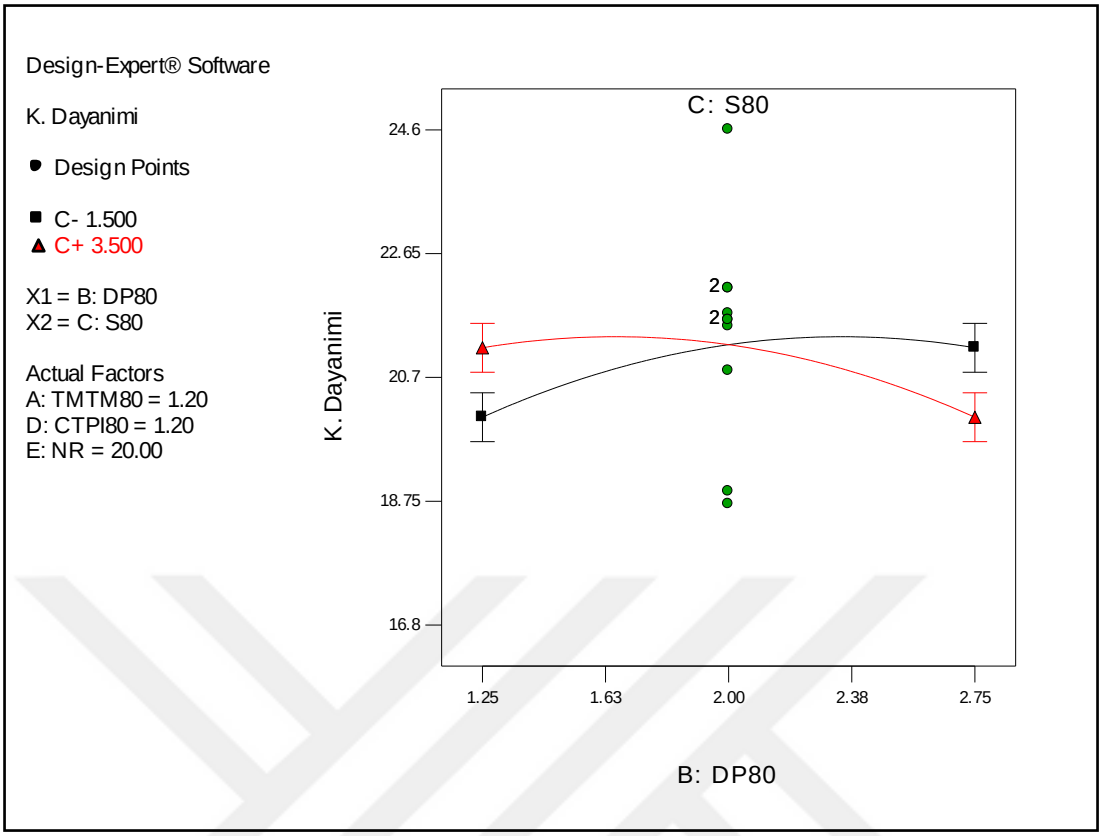
$$KD = 21{,}937 - 0{,}5469 * \mathrm{B} * \mathrm{C} + 0{,}309 * \mathrm{B} * \mathrm{D} - 0{,}433 * A^2 - 0{,}596 * B^2 - 0{,}721 * C^2 - 0{,}346 * D^2 - 0{,}421 * E^2 - 0{,}309 * \mathrm{A} * \mathrm{D} * \mathrm{E} - 0{,}359 * \mathrm{C} * \mathrm{D} * \mathrm{E} + 0{,}484 * A^2\mathrm{E} \quad (6.2)$$

KD yanıt değişkenine ait verilerin normal dağıldığı Şekil 6.5'te gösterilmiştir.

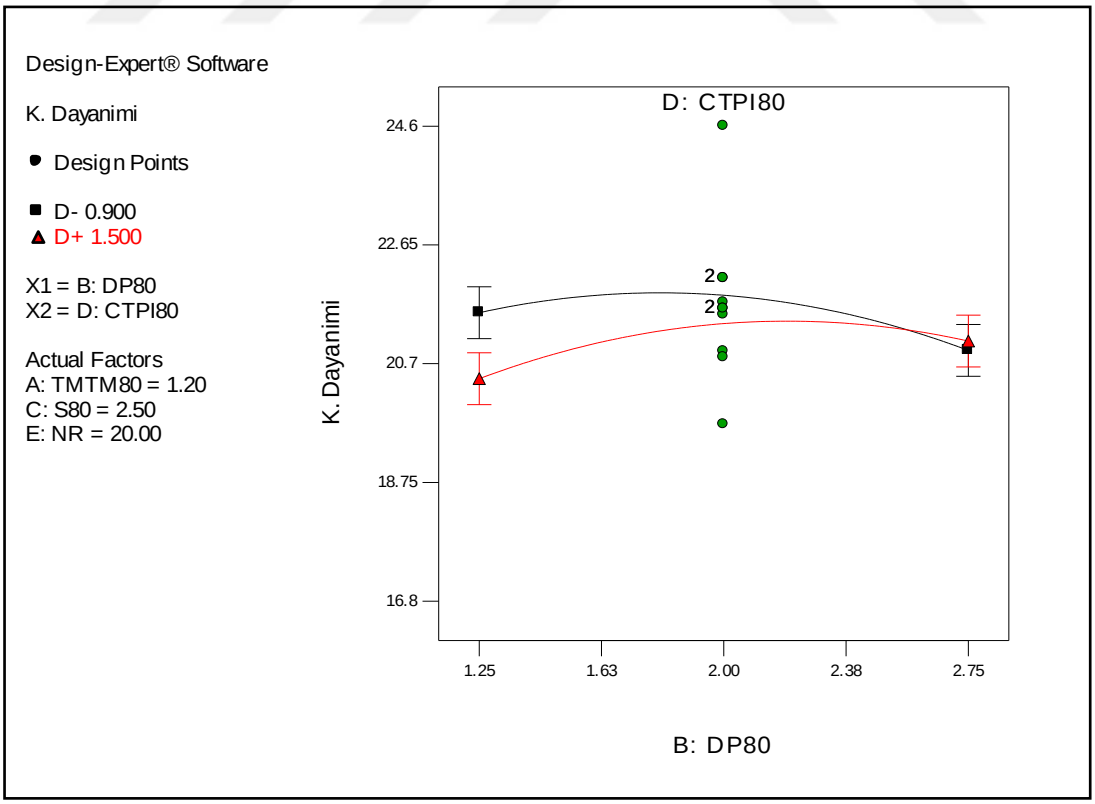


Şekil 6.5. KD yanıtına ait verilerin dağılım grafiği

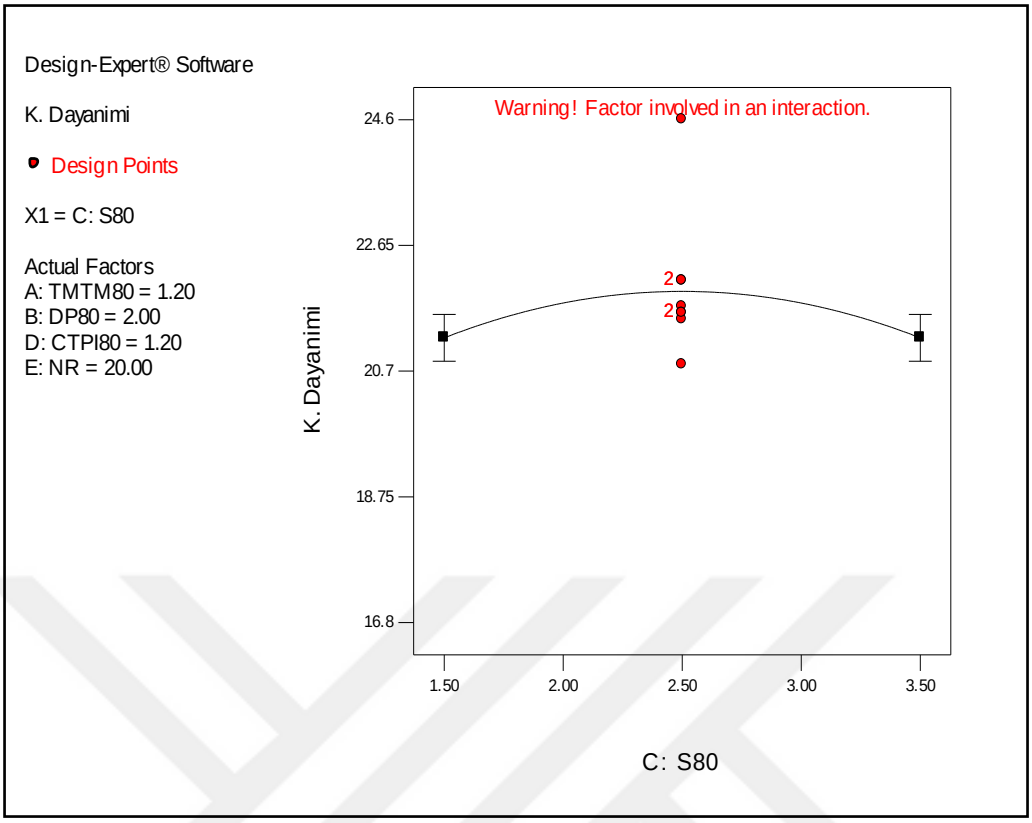
Denklemde yer alan etkileşimlerden bazılarının yanıta yani KD değerine etkisinin yönünü gösteren grafikler Şekil 6.6, 6.7 ve 6.8'de sunulmuştur. VARAN sonuçlarına bakarak kauçuk hamurunun kopma dayanımına ana faktörlerin etkilerindense ikili-üçlü etkileşimlerin ya da kareli-kübik etkilerin daha fazla olduğu söylenebilir. KD yanıtı üzerinde BD ve A^2E etkileşimlerinin pozitif etkisi; BC, A^2, B^2, C^2, D^2, E^2, ADE etkileşimlerinin ise negatif etkisi söz konusudur. C^2 karesel etkisi Şekil 6.8'e gösterilmiştir. Şekil 6.6 incelendiğinde A =1,20, D=1,20 ve E=20 değerlerini aldığında B en düşük düzeyinde (1,25) ve C en yüksek düzeyinde (3,5) iken kopma dayanımı en yüksek değerine ulaştığı görülmektedir. Şekil 6.7'de B ve D en düşük düzeyinde iken kopma dayanımı en yüksek değerlerine ulaşmıştır.



Şekil 6.6. BC faktörünün kopma dayanımına etkisi



Şekil 6.7. BD faktörünün kopma dayanımına etkisi



Şekil 6.8. C^2 faktörünün kopma dayanımına etkisi

6.1.3. Tan δ için analizler

Tan δ (tan delta) yanıt değişkenini tahmin etmede öncelikli olarak kullanılacak model tipi belirlenmiştir. Bunun için programın sunduğu çıktılar incelendiğinde söz konusu yanıt için kübik modelin uygunluğu görülmektedir.

Tan δ yanıtı için model belirlendikten sonra VARAN ve regresyon analizleri yapılmıştır. Analizlere ilişkin çıktı Çizelge 6.5'te sunulmuştur.

Model tipi belirlendikten sonra denkleme dâhil edilecek değişkenler geriye doğru eleme yöntemi ile seçilmiştir. Herhangi bir değişken dönüşümü yapılmamıştır.

Çizelge 6.5. Tan δ için VARAN sonuçları

VARAN for Response Surface Reduced Cubic Model Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	0,0069	20	0,000314	35,802	< 0.0001	significant
A-TMTM80	0,0003	1	0,000265	30,149	< 0.0001	
C-S80	0,0012	1	0,001201	136,841	< 0.0001	
D-CTPI80	0,0003	1	0,000336	38,345	< 0.0001	
AB	0,0001	1	0,000098	11,171	0.0046	
AC	0,0001	1	0,000105	11,983	0.0035	
AD	0,0001	1	0,000060	6,896	0.0223	
BD	0,0001	1	0,000072	8,207	0.0134	
BE	0,0001	1	0,000078	8,905	0.0103	
CD	0,0001	1	0,000066	7,537	0.0173	
CE	0,0003	1	0,000313	35,621	< 0.0001	
B^2	0,0001	1	0,000141	16,086	0.0009	
C^2	0,0003	1	0,000283	32,283	< 0.0001	
E	0,0006	1	0,000606	69,021	< 0.0001	
ACE	0,0002	1	0,000210	23,951	0.0001	
ADE	0,0001	1	0,000072	8,207	0.0134	
BDE	0,0001	1	0,000050	5,699	0.0363	
CDE	0,0000	1	0,000045	5,144	0.0459	
A^2C	0,0001	1	0,000137	15,605	0.0011	
A^2E	0,0003	1	0,000281	32,019	< 0.0001	
AB^2	0,0000	1	0,000046	5,269	0.0435	
Residual	0,0002	29	0,000009			
Lack of Fit	0,0002	22	0,000010	2.14	0.1517	not significant
Pure Error	0,0000	7	0,000006			
Cor Total	0,0071	49				

Çizelge 6.5 incelendiğinde modelin p-değerinin 0,05'ten az olması nedeniyle anlamlı olduğu anlaşılmaktadır. Faktörler değerlendirildiğinde A, C, D faktörünün yanı sıra AB, AC, AD, BD, CD, CE ikili etkileşimi, B^2, C^2, E^2 kareli etkisi, ACE, ADE, BDE, CDE üçlü etkisinin, A^2C, A^2E, AB^2 etkilerinin p değeri 0,05'ten az olduğu için anlamlı olduğu söylenebilir.

Anlamlı faktörlerle oluşturulan model için uyum yetersizliği (lack of fit) sonucu anlamsız çıkmıştır. Değişkenlerin yanıtı açıklamadaki gücünü ifade eden R^2, Çizelge 6.6'da ve katsayıları ile birlikte kodlanmış faktörleri içeren model, denklem (6.3)'de sunulmuştur.

R^2 değerinden hareketle, modelin tan δ yanıtını açıklamadaki oranı yaklaşık %96 yorumu yapılır ki bu çok yüksek bir orandır.

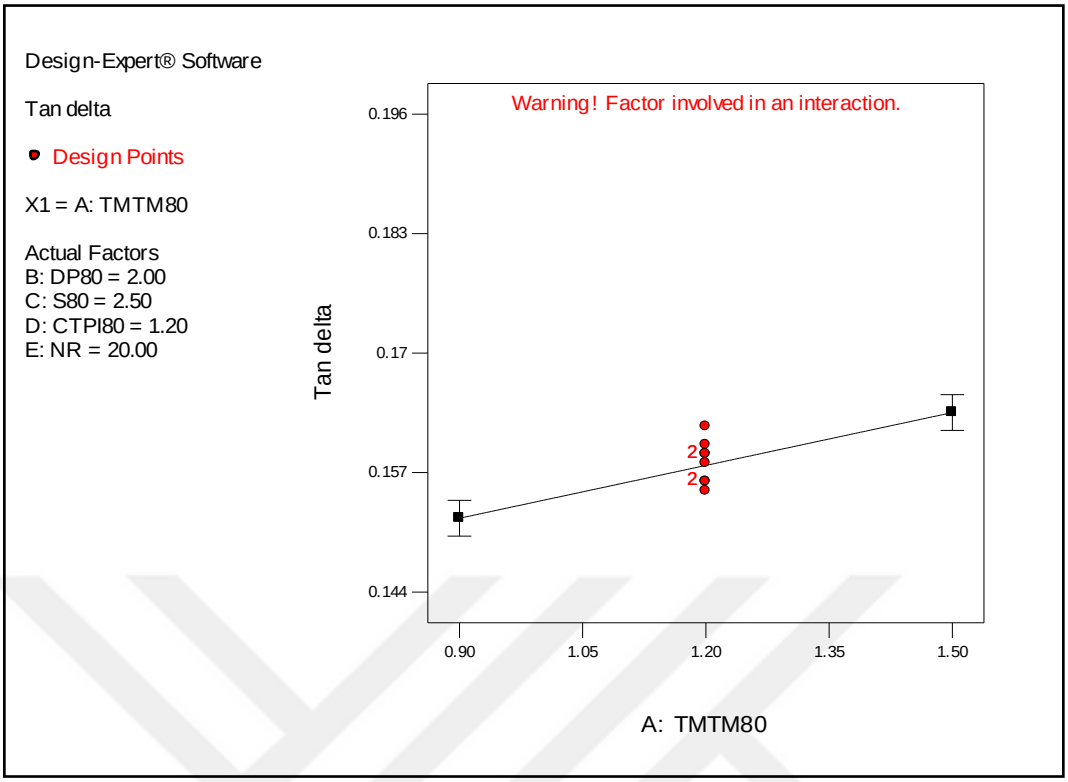
Çizelge 6.6. Tan δ yanıtı modelinin R^2 değerleri

Std. Dev.	0,003	R-Squared	0,958
Mean	0,17	Adj R-Squared	0,929
C.V. %	1,95	Pred R-Squared	0,804
PRESS	0,001	Adeq Precision	23,593

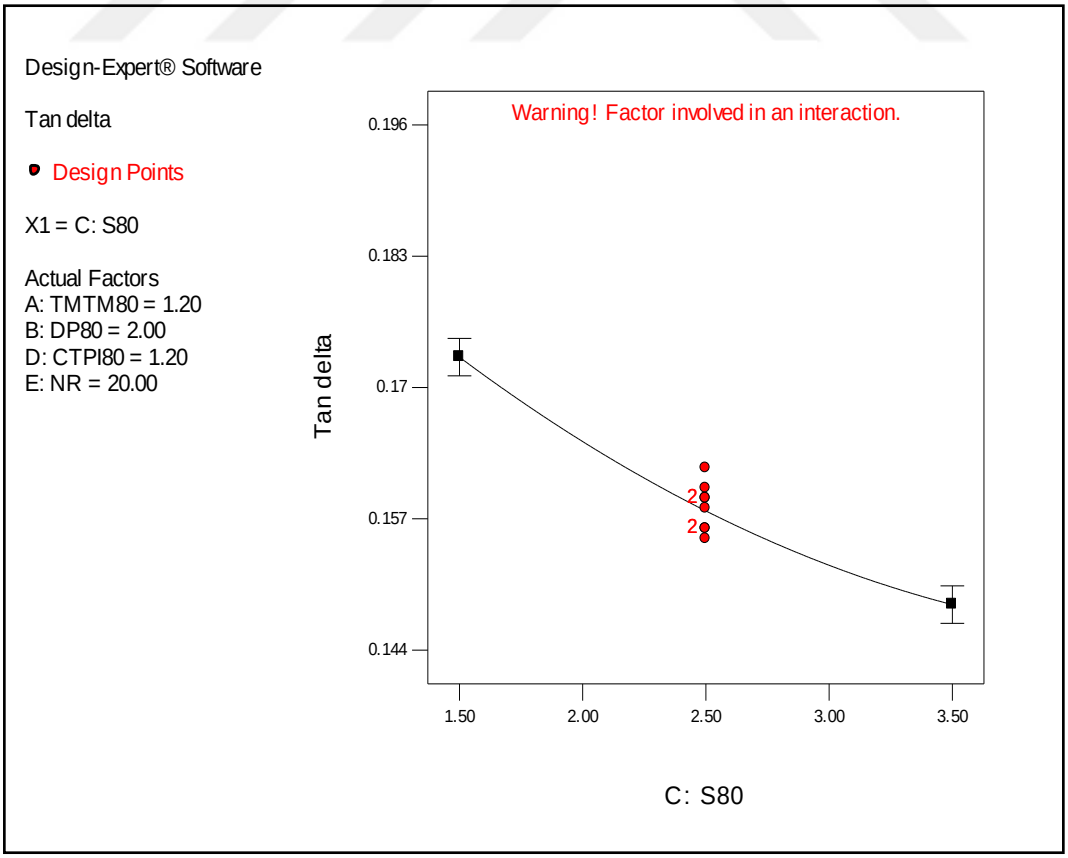
$$Tan\,\delta = 0{,}16 + 0{,}0058 * A - 0{,}0123 * C + 0{,}0029 * D + 0{,}0018 * A * B$$
$$+0{,}0018 * A * C + 0{,}0014 * A * D + 0{,}0015 * B * D - 0{,}0016 * B * E$$
$$+0{,}0014 * C * D - 0{,}0031 * C * E + 0{,}0021 * B^2 + 0{,}003 * C^2$$
$$+0{,}0044 * E^2 + 0{,}0026 * A * C * E + 0{,}0015 * A * D * E + 0{,}0013 * B * D * E$$
$$+0{,}0012 * C * D * E + 0{,}0046 * A^2 C + 0{,}0066 * A^2 E - 0{,}0027 * AB^2 \qquad (6.3)$$

Denklem (6.3)'de yer alan faktörlerin yanıta yani tan δ değerine etkisinin yönünü gösteren grafikler Şekil 6.9, 6.10, 6.11, 6.12'de sunulmuştur. Buradan hareketle kauçuk hamurunun tan δ değerini C faktörü negatif etkilerken, A ve D faktörleri pozitif yönde etkilemektedir.

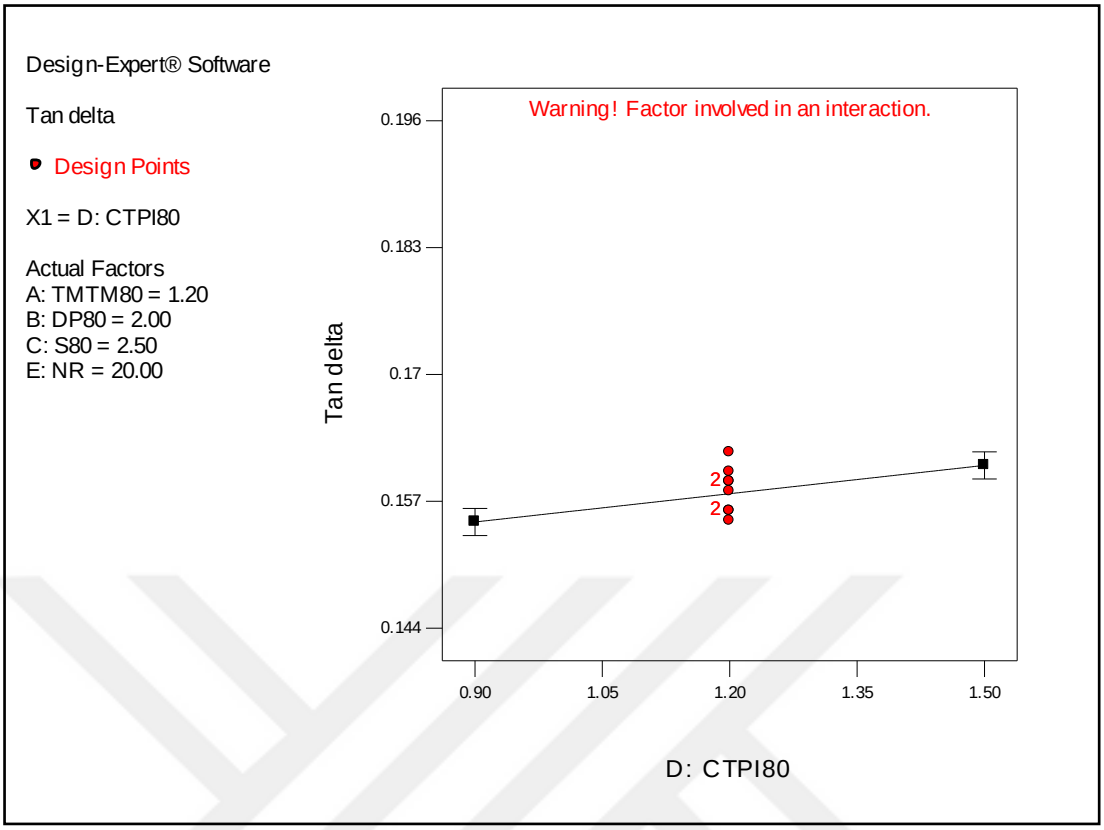
Şekil 6.9 incelendiğinde B=2, C=2.5, D=1.2 ve E=20 değerlerini aldığında A en düşük düzeyinde (0,9) iken tan δ en düşük değerlerine ulaşır. Tan δ en küçüklenmeye çalışıldığı için bu istenen durumdur. C faktörü yanıta istenilen yönde (değeri düşüren) etki etmektedir. Benzer yorum Şekil 6.10 ve Şekil 6.11 için de yapılabilir. Şekil 6.12'deki ikili etkileşim için ise C (3,5) ve E (30) en yüksek değerini aldığında tan δ en düşük değerlerine ulaşır.



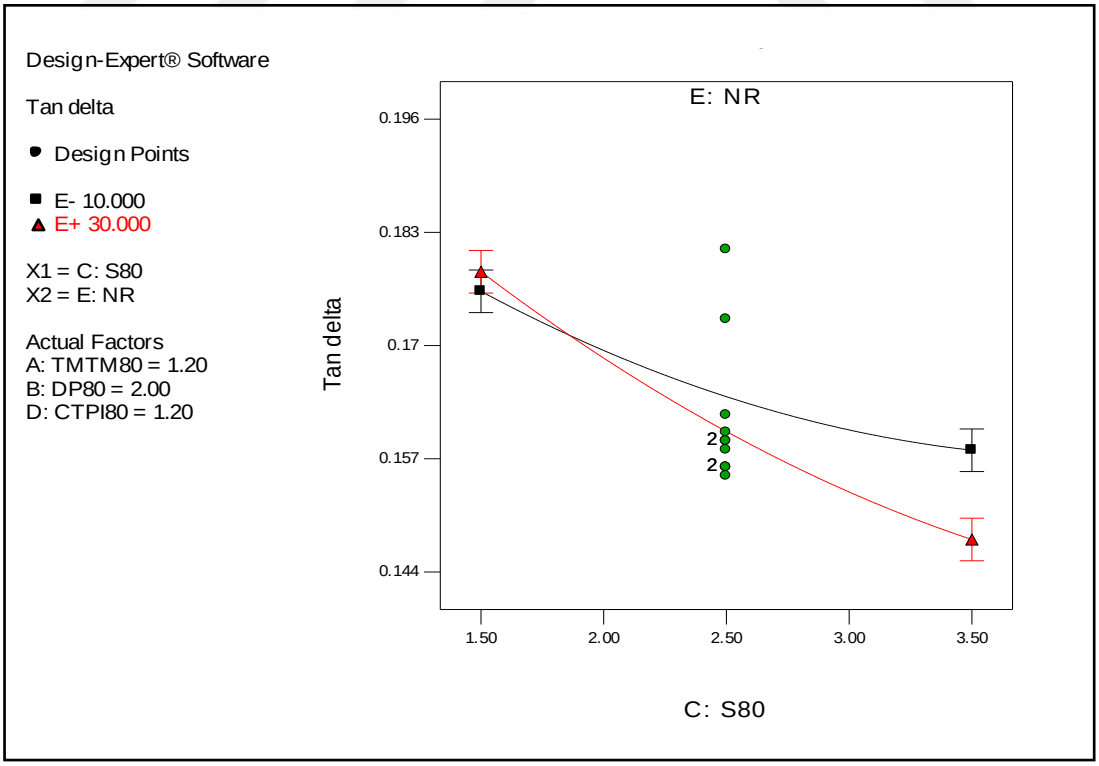
Şekil 6.9. A faktörünün tan δ yanıtına etkisi



Şekil 6.10. C faktörünün tan δ yanıtına etkisi



Şekil 6.11. D faktörünün tan δ yanıtına etkisi



Şekil 6.12. CE etkileşiminin tan δ yanıtına etkisi

6.1.4. Vulkanizasyon indeksi için analizler

Vulkanizasyon indeksi yanıt değişkenini tahmin etmede öncelikli olarak kullanılacak model tipi belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için programın sunduğu çıktılar incelendiğinde söz konusu yanıt için uyum eksikliğini belirten "lack of fit" değerinin anlamlı (significant) olduğu görülmüştür. Bu nedenle çalışmanın optimizasyon kısmında diğer yanıtlar en iyilenirken vulkanizasyon indeksinin makul aralıkta değer alıp almadığı kontrol edilmiştir.

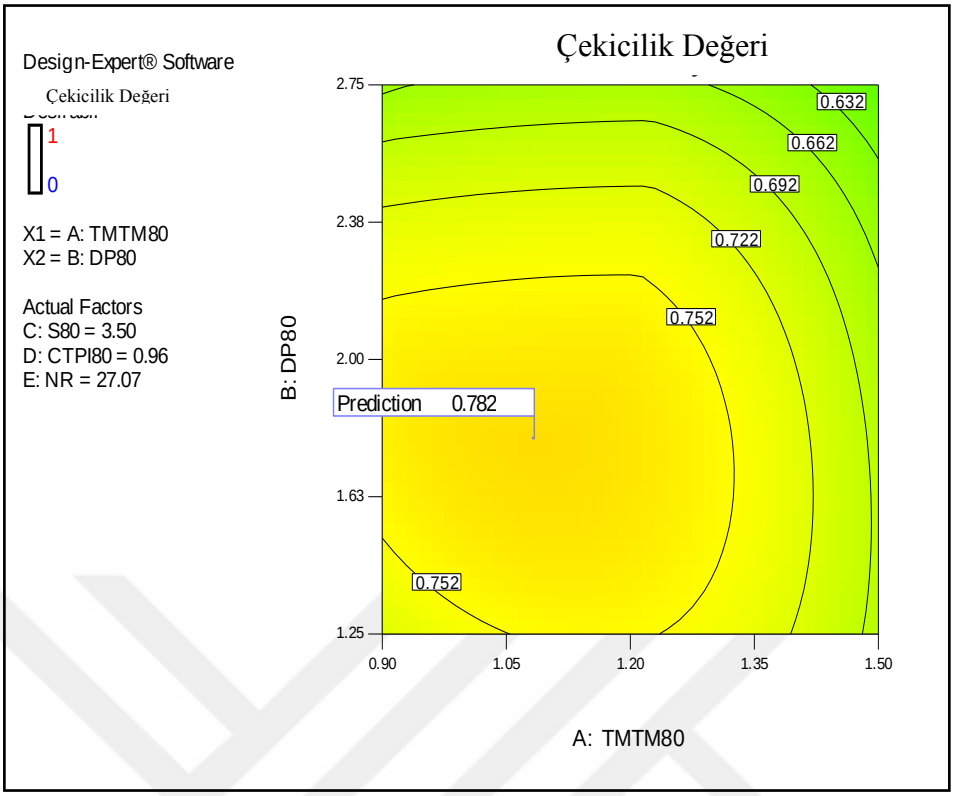
6.1.5. Tork farkı için analizler

Tork farkı yanıt değişkenini tahmin etmede öncelikli olarak kullanılacak model tipi belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için programın sunduğu çıktılar incelendiğinde söz konusu yanıt için modelin uygunluğunu belirten "lack of fit" değerinin anlamlı (significant) olduğu görülmüştür. Bu nedenle çalışmanın optimizasyon kısmında diğer yanıtlar en iyilenirken tork farkının makul aralıkta değer alıp almadığı kontrol edilmiştir.

6.2. Yanıtların Eş Zamanlı Eniyilenmesi

Design Expert programı vasıtasıyla yanıtlara ait modeller belirlenmiş, regresyon ve VARAN analizleri tamamlanmıştır. Bu veriler ışığında her bir yanıt için eniyileme aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada işletme tarafından yanıtlar arasında herhangi bir üstünlük ya da önem derecesi belirtilmediğinden yanıtların eşit öneme sahip olduğu varsayılmıştır.

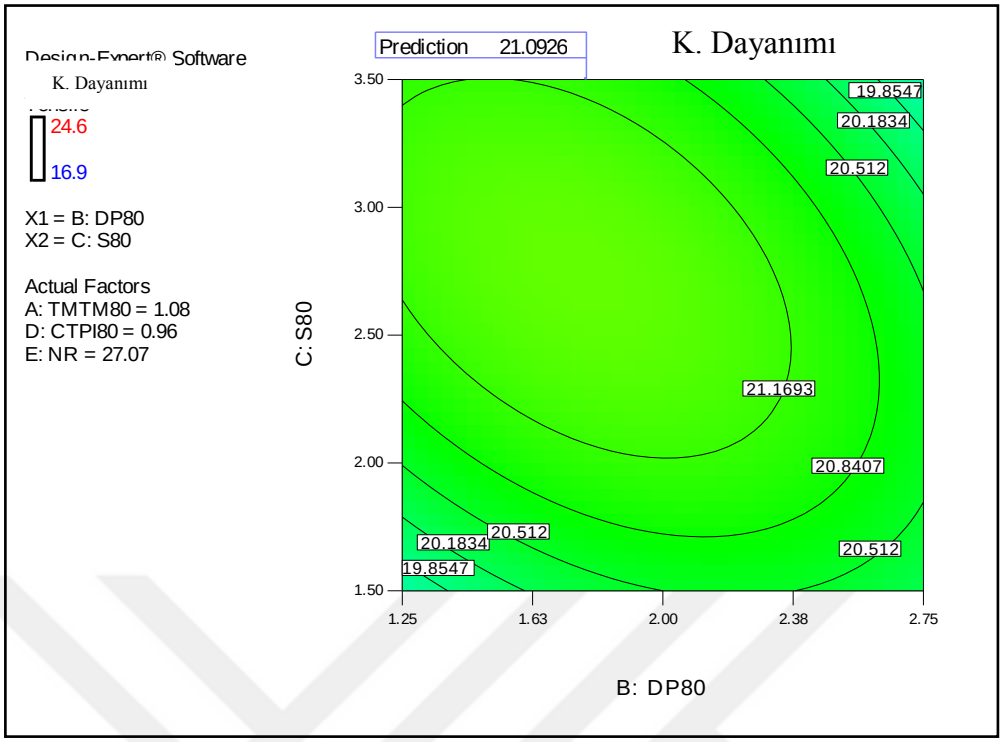
Her yanıt için eniyileme kriteri (enbüyükleme/enküçükleme) tanımladıktan sonra çekicilik fonksiyonları ile en iyileme yapılmıştır. İyileştirme sonucu ulaşılan genel çekicilik değeri 1 üzerinden 0,782 ile yüksek bir değerdir. Bu değere ait kontur grafiği Şekil 6.13'te sunulmuştur. İzleyen kısımda sunulan kontur grafiklerinin sol üst köşesinde yer alan renk skalasındaki kırmızı renk ilgili değerin yüksek seviyelerini, mavi renk ise düşük seviyelerinii göstermektedir.



Şekil 6.13. Genel çekicilik değerinin kontur grafiği

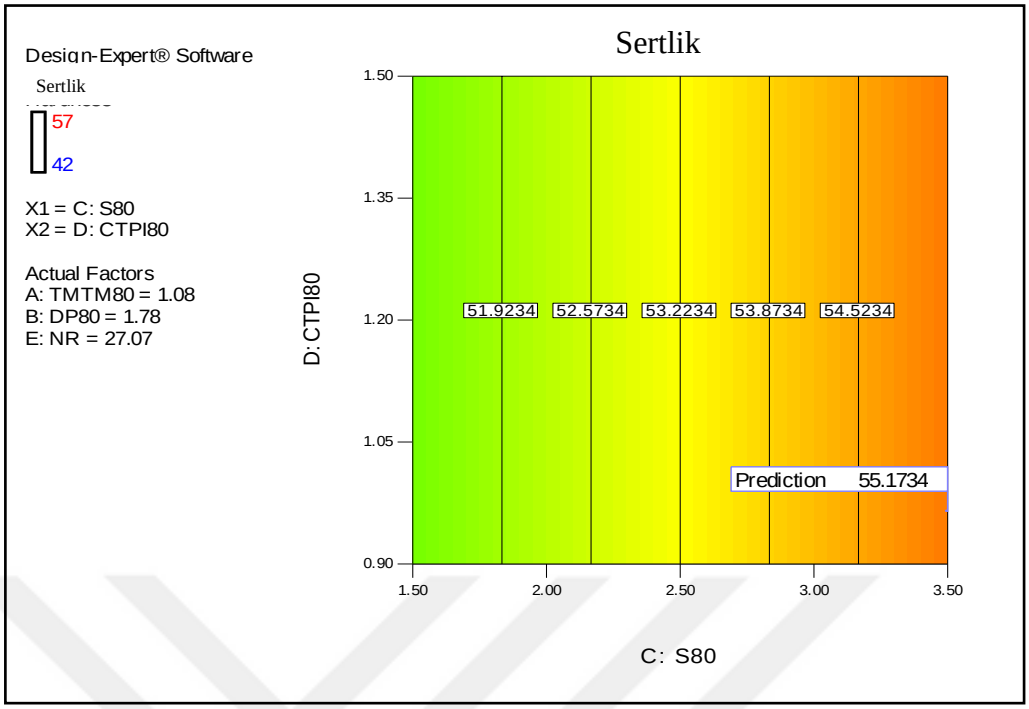
Çekicilik değeri mavi (sıfır-0) bölgeden kırmızı (bir-1) bölgeye doğru gittikçe daha iyi değer almaktadır. Söz konusu çalışmanın çekicilik değeri 0,782 ile sarı bölgede yer almaktadır.

Eniyileme sonucu yanıtlara ait kontur grafikleri Şekil 6.14, 6.15, 6.16, 6.17 ve 6.18'de sunulmuştur. Şekil 6.14'te gösterilen kopma dayanımı yanıtına ait kontur grafiğinde, KD yanıtı en büyüklenmeye çalışıldığından çözümün kırmızı alanda olması beklenir. Fakat elde edilen çözüm kırmızı ve mavi bölgenin ortasındaki yeşil alanda yer almaktadır. KD yanıtı için erişilebilen en iyi değerin 21.0926 MPa ve çekicilik değerinin ise 0,544 olduğu görülmektedir.



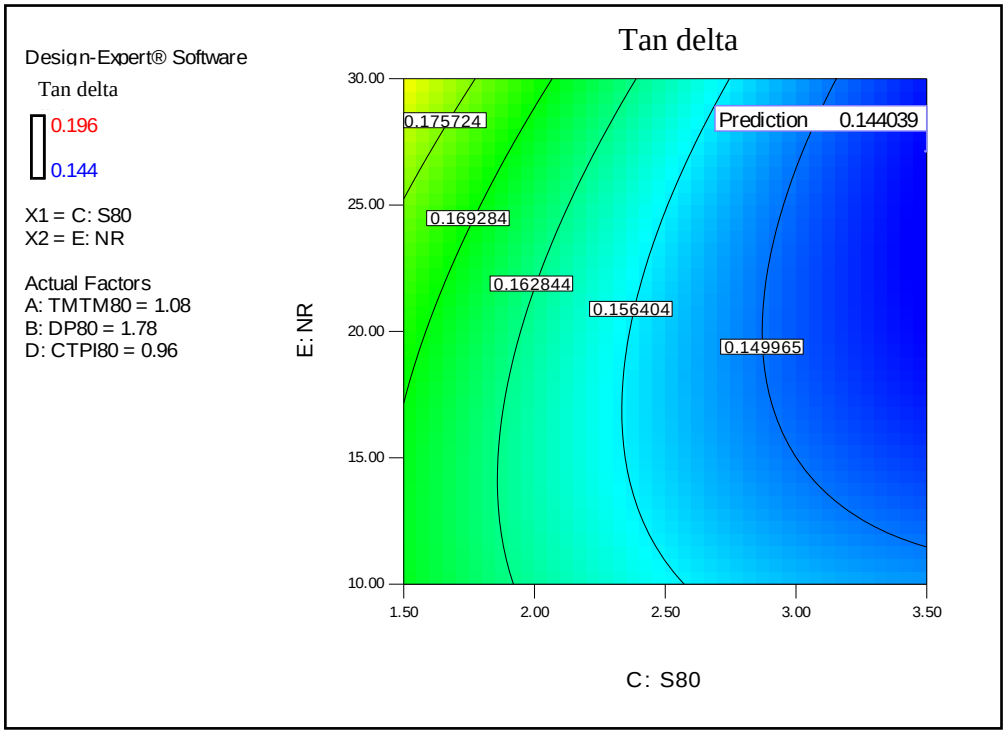
Şekil 6.14. KD yanıtının kontur grafiği

Şekil 6.15'te gösterilen sertlik yanıtına ait kontur grafiğinde en büyükleme amaçlandığından çözümün kırmızı alanda olmasını beklenir. Çekicilik değerinden (0,878) anlaşılacağı üzere çözüm turuncu bölgede yer almaktadır. Erişilebilen en iyi değerin 55.1734 Shore A olduğu görülür.



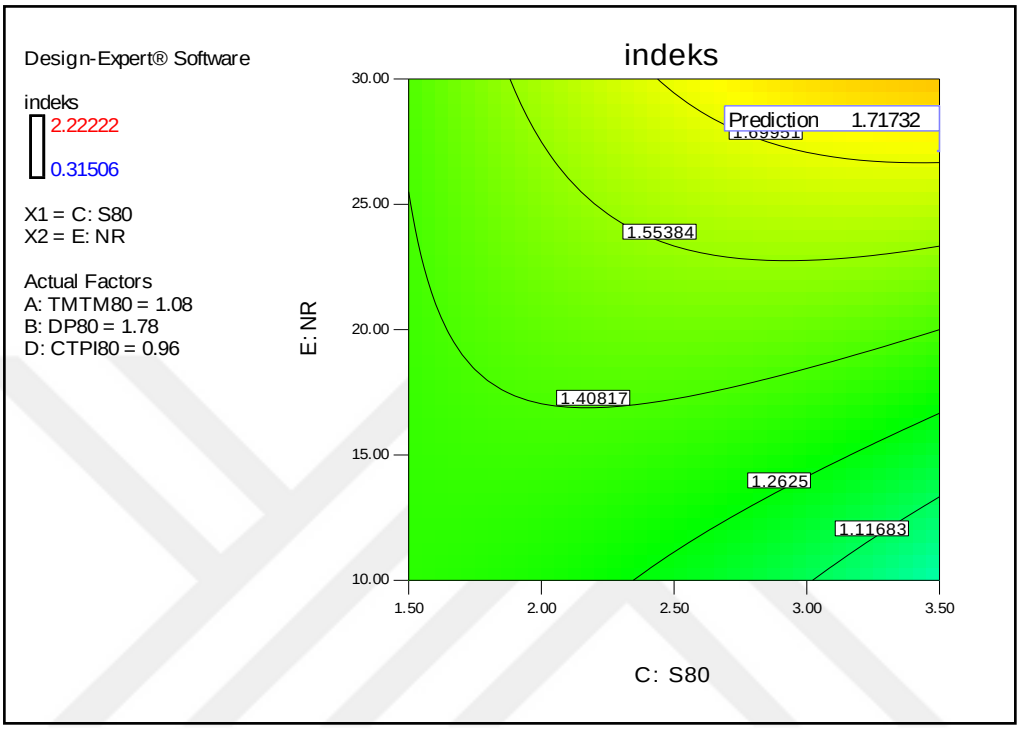
Şekil 6.15. Sertlik yanıtının kontur grafiği

Şekil 6.16'da gösterilen kontur grafiğinde tan δ için en küçükleme amaçlandığından çözümün mavi bölgede olması beklenir. Çekicilik değerinden (0,999) de anlaşılacağı üzere çözüm koyu mavi bölgede yer almaktadır. Erişilebilen en iyi değeri 0.1443'tür.



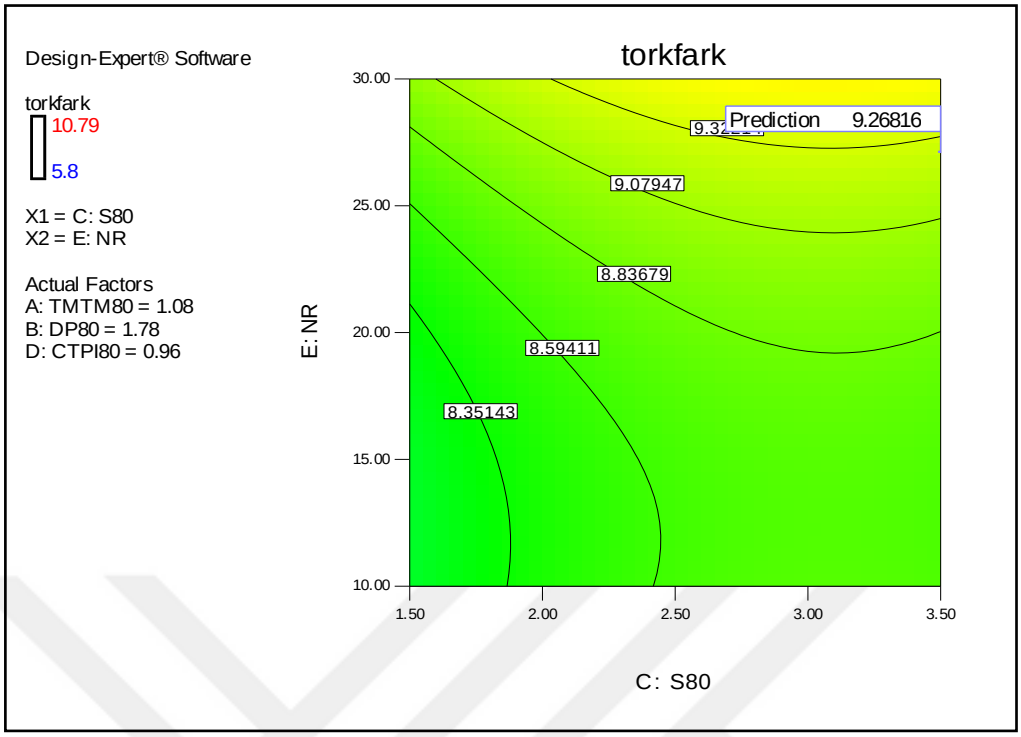
Şekil 6.16. Tan δ yanıtının kontur grafiği

Şekil 6.17'de gösterilen vulkanizasyon indeksi yanıtına ait kontur grafiğinde indeks en küçüklenmeye çalışıldığından önerilen çözüme ilişkin indeks değerinin mavi bölgede olması beklenir.



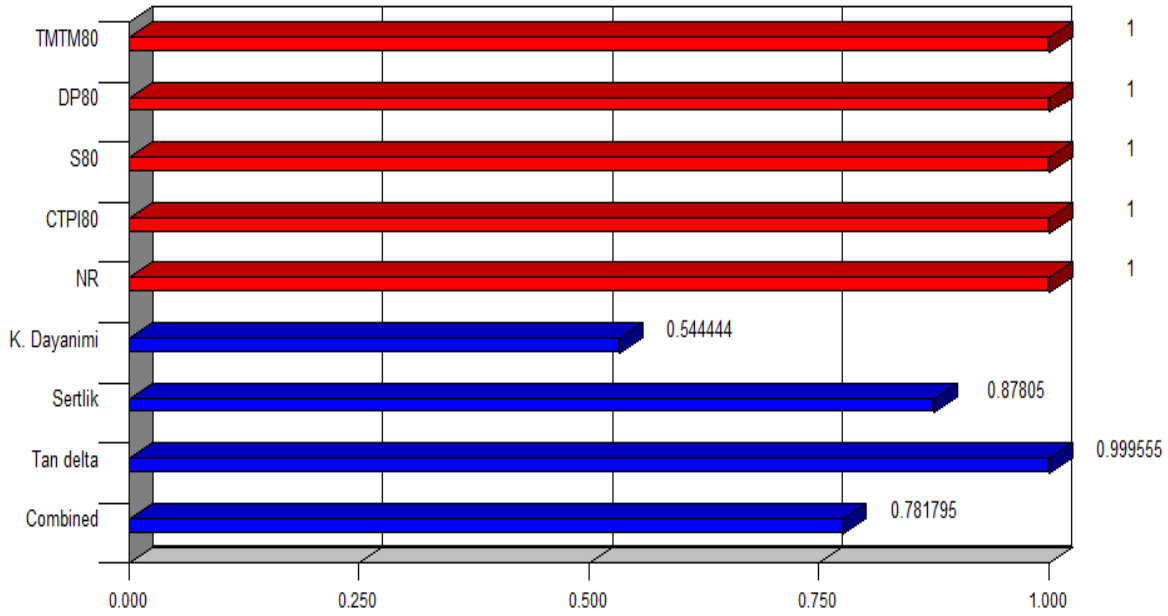
Şekil 6.17. Vulkanizasyon indeksi yanıtının kontur grafiği

Şekil 6.18'de gösterilen torkfark yanıtına ait kontur grafiğinde tork fark en büyüklemeye çalışıldığından önerilen çözüme ilişkin torkfark değerinin kırmızı bölgede olması beklenir.



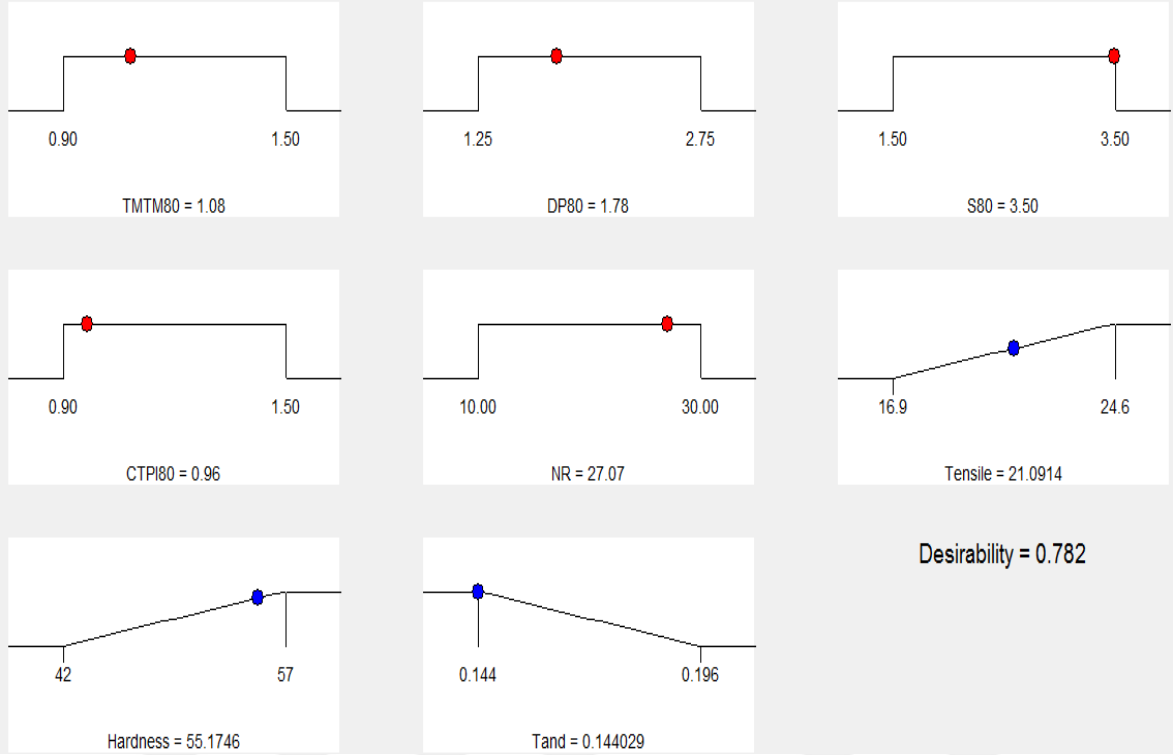
Şekil 6.18. Tork farkı yanıtının kontur grafiği

İyileştirme sonunda her bir yanıta ait çekicilik değerlerini gösteren çubuk diyagramı Şekil 6.19'da gösterilmiştir. Değerler incelendiğinde en yüksek çekicilik 0,999 ile tan δ yanıtında elde edilmiştir. Sırasıyla sertlikte 0,878, kopma dayanımında ise 0,544 çekicilik değerine ulaşılmıştır.



Şekil 6.19. Yanıtların çekicilik değerleri

En iyi çözümde faktörlerin ve yanıtların aldığı değerleri gösteren grafik Şekil 6.20'de gösterilmiştir.



Şekil 6.20. Önerilen çözüm için faktör düzeylerinin ve yanıtların değerleri

6.3. Doğrulama Deney Sonuçları

Eş zamanlı eniyileme sonucunda, programın önerdiği lokal en iyiçözüm listesinde yer alan deneylerden Çizelge 6.7'de sunulan 3 tanesi doğrulama amaçlı olarak gerçekleştirilmiştir. Deneylere ait sonuçlar Çizelge 6.8, 6.9 ve 6.10'da sunulmuştur. Doğrulamanın amacı eş zamanlı eniyileme ile değerleri tahmin edilen yanıtların gerçek deney ortamında hangi değerleri alacaklarını test etmek ve aldıkları değerin %95 güven seviyesinde tahmin aralığı içine düşüp düşmediğini doğrulamaktır.

Çizelge 6.7. Doğrulama deneyleri için faktör değerleri

Deney	TMTM80	DP80	S80	CTPI80	NR
1	1,08	1,78	3,5	0,96	27,07
2	1,08	1,77	3,5	0,96	27,06
3	1,08	1,78	3,5	0,97	27,04

Doğrulama deneylerinde elde edilen sonuçların tümü tahmin aralığı içinde çıkmıştır. Bu durum, yanıtı tahminlemede kullanılan modellerin doğrulandığını kanıtlar. Sonuçlardan hareketle üç yanıtın en iyi değerlerini aldığı durumda tork farkı ve vulkanizasyon indeksi değerlerinin de makul aralıkta kaldığı görülmektedir. Bu makul aralık kauçuk endüstrisinde kauçuğun işleme kolaylığı ve proses verimliliği gibi deneyimlerden elde edilen kabul görmüş aralıktır.

Çizelge 6.8. Birinci doğrulama deneyi

	Tahmin Değeri	T_Alt_Değeri	T_Üst_Değeri	Gerçekleşen
Tan δ	0,144	0,137	0,166	0,165
Sertlik	55.172 Shore A	51,795	58,549	53 Shore A
Kopma mukavemeti	21,092 MPa	19,239	22,944	20,3 MPa

Çizelge 6.9. İkinci doğrulama deneyi

	Tahmin Değeri	T_Alt_Değeri	T_Üst_Değeri	Gerçekleşen
Tan δ	0,144	0,137	0,160	0,160
Sertlik	55,170 Shore A	51,793	58,596	53 Shore A
Kopma mukavemeti	21,095 MPa	19,243	22,948	19,5 MPa

Çizelge 6.10. Üçüncü doğrulama deneyi

	Tahmin Değeri	T_Alt_Değeri	T_Üst_Değeri	Gerçekleşen
Tan δ	0,144	0,137	0,165	0,164
Sertlik	55,175 Shore A	51,798	58,551	54 Shore A
Kopma mukavemeti	21,091 MPa	19,239	22,2943	19,6 MPa

Çalışma kapsamında eniyileme sürecine dahil edilmeyen fakat kauçuk vulkanizsyon sürecinde yararlanılan tork ve indeks yanıtlarının doğrulama deneylerindeki değerleri Çizelge 6.11'de yer almaktadır.

Çizelge 6.11. Doğrulama deneyleri için tork farkı ve indeks değerleri

Deney	ts2	t90	V.indeksi	ML	MH	torkfarkı
1	0,77	1,72	1,75	0,80	10,17	9,37
2	0,79	1,75	1,74	0,95	10,25	9,30
3	0,79	1,69	1,85	0,96	10,22	9,26

Sonuç olarak seçilen çalışma kapsamında gerçekleştirilen analizler, iyileştirme ve doğrulama deneyleri sonucunda vulkanizasyon sürecine ait faktörlerin ve yanıtların değerleri Çizelge 6.12'de verilmiştir.

Çizelge 6.12. Faktörlerin ve yanıtların değerleri

Faktörler	**Değer (phr)**
NR	27,07
TMTM	1,08
DPG80	1,78
S80	3,5
CTPI80	0,96

Yanıt	**Değer**
Kopma Dayanımı	20,3 Mpa
Sertlik	53 Shore A
Tan δ	0,165
ts2	0,77 dk
t90	1,72 dk
ML	0,8 dNm
MH	10,17 dNm

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma ile Sampa Otomotiv AŞ üretim süreçlerinde farklı performans kriterlerine sahip ürünlerde kullanılan CR'nin vulkanizasyon süreci incelenmiştir. Süreç karakteristiklerinin ve kauçuğun mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Literatür araştırması ile benzer çalışmalarda odaklanılan hedefler ve sonuçlar incelenmiştir. Çalışmanın konusunu oluşturan klorpren kauçuğun vulkanizasyon süreci üzerine benzer çalışmalar yer alsa da ele alınış şekli ve uygulanan metodoloji açısından bu tez çalışmasının özgün olduğu düşünülmektedir.

Bu çalışmada CR'nin pişme sürecine etki ettiği düşünülen 5 faktör belirlenmiştir. Bunlar TMTM, DPG80, S80, NR, CTPI80'dir. Sürece ait 5 yanıt değişken ele alınmıştır. Bunlar kopma dayanımı, sertlik, tan δ, vulkanizasyon indeksi ve tork farkıdır. Söz konusu yanıtlar endüstri kriterleri ve mesleki tecrübeler sonucu belirlenmiştir. Kopma dayanımı, sertlik, tan δ yanıtlarını etkiyen faktörler tespit edilmiş, anlamlılıkları incelenmiş ve yanıtı en iyi açıklayan modeller ortaya konmuştur. Doğrusal ve ikinci/üçüncü dereceden modelleri oluşturabilmek için regresyon analizi, model indirgemede ise geriye doğru eleme yaklaşımı kullanılmıştır. Sonrasında çekicilik fonksiyonları ile tüm yanıtları ödünleştirerek en iyi çözümler elde edilerek doğrulama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Doğrulama deney sonuçlarının %95 güven seviyesi için hesaplanan tahmin aralığı içine düştüğü görülmüştür.

Genel olarak endüstride iyi performans özellikleri gösteren bir kauçuk olan CR'nin, maliyetinin yüksek olması ve daha iyi bir yapıya ulaşılmak istenmesi sebebiyle süreçlerde farklı kauçuklarla karıştırılarak kullanımı tercih edilmektedir. NR sahip olduğu özellikler nedeniyle genellikle dolgu maddeleri, plastikleştiriciler, çapraz bağlama ajanları ve nihai ürüne farklı özellikler kazandıran diğer bileşenleri içeren karışım şeklinde ilave malzeme olarak da kullanılır. Bu çalışma kapsamında NR'nin 0, 10, 20, 30,40 oranları kullanılmıştır. Sonraki çalışmalarda farklı CR/NR oranları kullanılabileceği gibi farklı kauçuk türleri karışımlarının vulkanizasyon sürecine etkisi incelenebilir.

Tez çalışması çerçevesinde kullanılan kimyasal katkılardan (accelerator, activator, filler vb.) farklı katkılar kullanılarak bunların pişme sürecine etkileri incelenebilir ve farklı modeller/çözüm önerileri ortaya konabilir.

Çalışmada YYM tekniği ve çekicilik fonksiyonları kullanılmıştır. Eniyileme metodu olarak farklı deney tasarımı teknikleri ve çok amaçlı eniyileme yöntemleri de tercih edilerek sonuçlar karşılaştırılabilir. Bu çalışmada tüm yanıtların eşit önem derecesine sahip olduğu durum incelenmiştir. İleriki çalışmalarda yanıtların farklı ağırlıklara sahip olduğu durumlar denenebilir. Önem derecesinin yüksek olduğu yanıtın en iyi değeri alması sağlanırken diğer yanıtların işletmenin belirleneceği makul aralıkta olması hedeflenmelidir.

Piyasada yer alan çoğu firma hala standart deneme yanılma metoduyla bu ve benzeri süreçlerini iyileştirme yoluna gitmektedir. Bu tez çalışması hem işletmeye daha bilimsel bir yaklaşım sunmakta hem de deney maliyeti ve süresi açısından tasarruf ve kâr sağlamaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Acikgoz, C., Sahbaz, D. A., Kockar, O. M., 2017, ZnO nanoparticles bonded to SiO2 filler as a curing accelerator in cold vulcanizing adhesives, Acta Physica Polonica,131, 200-203.

Ahmed, K., Nizami, S. S., Raza, N. Z., Shirin, K., 2012, Cure characteristics, mechanical and swelling properties of marble sludge filled epdm modified chloroprene rubber blends, Advances in Materials Physics and Chemistry, 2, 90-97.

Ahmed, K., 2015, An investigation on chloroprene-compatibilized acrylonitrile butadiene rubber/high density polyethylene blends, Journal of Advanced Research , 6, 811–817.

Alakrach, A. M., Hamzah, R., Noriman, N. Z., Dahham, O. S., Shayfull, Z., vd., 2018, Recycled natural rubber latex gloves filled chloroprene rubber: Effects of compatibilizers, Journal of Physics, 2,1019.

Anonim, 2005, Vulcanization, https://academickids.com/encyclopedia/index.php/ Vulcanization, erişim tarihi:11.03.2019.

Anonim, 2016, Denka Chloroprene, https://www.denka.us.com/services/elastomers-dept/denka%E3%80%80chloroprene/, erişim tarihi: 10.04.2019.

Anonim, 2017, Buta-1,3-diene , http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/buta-13-diene.html, erişim tarihi: 10.04.2019.

Anonim, 2018, Response surface, https://www.statease.com/docs/v11/tutorials/multifactor-rsm.html, erişim tarihi: 02.01.2019.

Anonim, 2018, Central composite design, https://newonlinecourses.science.psu.edu/stat503/node/59/, erişim tarihi: 02.01.2019.

Arora G., 2017, Rubber, http://www.chemistrylearning.com/rubber/, erişim tarihi: 10.04.2019.

Baldwin, F. P., 1972, The ınfluence of accelerators on epdm vulcanizate structure, Rubber Chemistry and Technology, 5, 1348-1365.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Bashir, M. J. K.., Shuokr, Q. A., Aun, N. C., Salem, A. A., Sethupathi, S., 2015, An overview of wastewater treatment processes optimization using response surface methodology(rsm), compared with conventional methods: review and comparative study, Middle-East Journal of Scientific Research, 23, 244-252.

Değirmencioğlu, A., ve Yazgı, A,, 2006, Tepki yüzeyleri metodolojisi -optimizasyon esaslı çalışmalara ilişkin teorik esaslar ve tarımsal mekanizasyon uygulamaları, Tarım Makinaları Bilimi Dergisi, 2, 111-115.

Dikiciler, E., 2013, Doğal kauçuk/kloropren esaslı silecek lastiği malzemelerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 103 s.

Eken, Y.F., 2014, Kauçuk sektöründe vulkanizasyon parametrelerinin optimizasyonu, Yüksek Lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 123 s.

Eren İ., 2004, Patateslerin osmotik dehidrasyonunun "response surface" metodu kullanılarak optimizasyonu, Yüksek Lisans tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 141 s.

Essawy, H., El-Nashar, D., 2004, The use of montmorillonite as a reinforcing and compatibilizing filler for NBR/SBR rubber blend, Polymer Testing, 7, 803-807.

Göksüzoğlu, M., 2014, Karbon siyahı çeşidi ve miktarının, doğal kauçuk/butadıen kauçuk karışımının reolojik, mekanik ve termomekanik özellikleri üzerine etkisi, Yüksek Lisans tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 89 s.

Ismail, H., Leong, H. C., 2001, Curing characteristics and mechanical properties of natural rubber/chloroprene rubber and epoxidized natural rubber/chloroprene rubber blends, Polymer Testing, 20, 509-516.

Ismail, H., Salleh, S.Z., Ahmad M. Z., 2016, Properties of natural rubber/recycled chloroprene rubber blend: effects of blend ratio and matrix, Procedia Chemistry, 19, 346-350.

Khuri, A. I., Cornell J. A., 1996, Response Surfaces Designs and Analyses, Marcel Dekker Incompany, p. 509.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Köroğlu, S.A., 2007, Yapay sinir ağlarının gemi yapı problemlerine uygulanması, Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 49 s.

Kuriakose B., Vinod V. S., Varghese S., Alex R., 2001, Effect of aluminum powder on filled natural rubber composites, Rubber Chemistry and Technology, 2, 236-248.

Lasprilla-Botero J., Alvarez-Lainez, M., Acosta, D.A., Martıin-Martıinez, J.M., 2017, Water-based adhesive formulations for rubber to metal bonding developedby statistical design of experiments, International Journal of Adhesion and Adhesives,73, 58-65.

Lewis, G.A., Mathieu, D. , Phan-Tan-Luu, R., 1999, Pharmaceutical experimental design, Marcel Dekker Incompany p. 150.

Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nystrom, vd., 1998, Experimental design and optimization, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 42, p. 3-40.

Myers, R. H., Montgomery, D. C., 1995, Response Surface Methodology:Process and Product Optimization Using Designed Experiments. John Wiley and Sons, p. 621.

Myers, R. H., Montgomery D. C., Anderson-Cook, C. M., 2009, Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, John Wiley and Sons, p. 680.

Ramesan, M., T., Alex, R., Khanh, N., V., 2005, Studies on the cure and mechanical properties of blends of natural rubber with dichlorocarbene modified styrene-butadiene rubber and chloroprene rubber, Reactive&Functional Polymers, 62, 41-50.

Salleh, S. Z., Ismail, H., Ahmad, Z., 2016, Properties of natural rubber latex-compatibilized natural rubber/recycled chloroprene rubber blends, Journal of Elastomers & Plastics, 48, 7, 640-655.

Savran H., 2001, Elastomer Teknolojisi-1, Acar Matbaacılık, s. 136.

Stelescu, M. D., Mănăilă, E., Nıţuıcă, M., Alexandrescu, L., Gurău, D., 2016, Comparıson of Characterıstıcs Of Natural Rubber Compounds Wıth Varıous Fıllers, 6th International Conference On Advanced Materials And Systems.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Shuib, R.K., Lai, T. N., Ismail, H., Abdullah, M.K., 2019, Optimization of pre-structuring parameters in fabrication of magnetorheological elastomer, Archives of Civil and Mechanical Engineening, 19, 557 – 568.

Şahbaz, D. A., Açıkgöz Ç., Koçkar, Ö. M., 2016, Genleşmiş Perlitin Soğuk Vulkanize yapıştırıcıların vulkanizasyon karakteristikleri ve mekanik özellikleri üzerine etkisi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16, 107-112.

EK AÇIKLAMALAR

Sayfa

Ek Açıklama- A: Kodlanmış Deney Planı ….……..……...64
Ek Açıklama-B: CR ve NR Esaslı Karışım Reçeteleri ……..……..66

Ek Açıklama-A: Kodlanmış Deney Planı

	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Faktör 5
Sıra	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
1	-1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1
4	1	1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	-1
7	-1	1	1	-1	-1
8	1	1	1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1
10	1	-1	-1	1	-1
11	-1	1	-1	1	-1
12	1	1	-1	1	-1
13	-1	-1	1	1	-1
14	1	-1	1	1	-1
15	-1	1	1	1	-1
16	1	1	1	1	-1
17	-1	-1	-1	-1	1
18	1	-1	-1	-1	1
19	-1	1	-1	-1	1
20	1	1	-1	-1	1
21	-1	-1	1	-1	1
22	1	-1	1	-1	1
23	-1	1	1	-1	1
24	1	1	1	-1	1
25	-1	-1	-1	1	1
26	1	-1	-1	1	1
27	-1	1	-1	1	1
28	1	1	-1	1	1
29	-1	-1	1	1	1
30	1	-1	1	1	1
31	-1	1	1	1	1
32	1	1	1	1	1
33	-2	0	0	0	0
34	2	0	0	0	0
35	0	-2	0	0	0
36	0	2	0	0	0

Ek Açıklama-A: Kodlanmış Deney Planı (devam)

	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Faktör 5
Sıra	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
37	0	0	-2	0	0
38	0	0	2	0	0
39	0	0	0	-2	0
40	0	0	0	2	0
41	0	0	0	0	-2
42	0	0	0	0	2
43	0	0	0	0	0
44	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0
47	0	0	0	0	0
48	0	0	0	0	0
49	0	0	0	0	0
50	0	0	0	0	0

Ek Açıklama-B: CR ve NR Esaslı Karışım Reçeteleri

CR esaslı ilaçsız karışım

Bileşen Tanımı	**Bileşen Miktarı**
CR	100,000
MgO	4,000
N 550	37,000
Proses Oil A-L	15,500
NOVARES C 100	5,000
TOPLAM	**161,500 PHR**

NR esaslı ilaçsız karışım

Bileşen Tanımı	**Bileşen Miktarı**
SVR CV 60	100,000
ZNO	5,000
STA	0,850
TMQ	1,000
ANTILUX 111	2,000
AKTIPLAST-T	2,000
N 375	45,000
Proses Oil A-L	4,000
NA 4010	2,000
TOPLAM	**161,850 PHR**