

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DENEYSEL TASARIM METODU KULLANILARAK  
DOYMAMIŞ POLYESTER REÇİNESİNİN  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Bircan TINMAZ ÖZBEK**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Seyfullah KEYF

Mart, 2024

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

**DENEYSEL TASARIM METODU KULLANILARAK**  
**DOYMAMIŞ POLYESTER REÇİNENİN ÖZELLİKLERİNİN**  
**İNCELENMESİ**

Bircan TINMAZ ÖZBEK tarafından hazırlanan tez çalışması 08.03.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Seyfullah KEYF  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Danışman

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. Seyfullah KEYF, Danışman  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN, Üye  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üye. Meltem KARAIŞMAİL, Üye  
Türk Alman Üniversitesi

---

---

---

Danışmanım Doç. Dr. Seyfullah KEYF sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “Deneysel Tasarım Metodu Kullanılarak Doymamış Polyester Reçinenin Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Bircan TINMAZ ÖZBEK

İmza

## TEŞEKKÜR

---

Yüksek lisans tez çalışmalarımın tamamlanmasında, her konuda yardımcı olan danışmanım Sayın Doç. Dr. Seyfullah KEYF'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarımın gerçekleştirilmesine öncü olan, yardımlarını ve zamanını benden esirgemeyen Poliya Polyester A.Ş. Araştırma Laboratuvar Müdürü Sayın Kimya Yüksek Müh. Emre ÖZBEK'e, deneysel çalışmalarım için olanak sağlayan ve yüksek lisans eğitimime olan desteklerinden ötürü Poliya Polyester A.Ş. yönetimine teşekkür eder, sonsuz minnetlerimi sunarım. Çalışmakta olduğum SETAŞ Kimya A.Ş. yönetimine yüksek lisans eğitimime olan desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olup, bu günlere gelmemde maddi ve manevi destek olan, beni teşvik eden ve eğitim hayatım boyunca emeklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım. Gerek öğrenim döneminde gerekse de aldığım kararlar ile beni destekleyen ve yanımda olan sayın meslektaşlarım Gamze UYSAL ve Nergiz KÜÇÜKGACAL'a destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Sonsuz şefkatini ve desteğini hiçbir zaman üzerimden eksik etmeyen canımdan çok sevdiğim eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bircan TINMAZ ÖZBEK

# İÇİNDEKİLER

<b>TEŞEKKÜR</b>	<b>iii</b>
<b>SİMGE LİSTESİ</b>	<b>vii</b>
<b>KISALTMA LİSTESİ</b>	<b>ix</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>x</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>xii</b>
<b>ÖZET</b>	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xv</b>
<b>1 GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.1 Literatür Özeti .....	1
1.2 Tezin Amacı .....	5
1.3 Hipotez .....	6
<b>2 DOYMAMIŞ POLYESTER REÇİNELER</b>	<b>7</b>
2.1 Doymamış Polyester Reçinelerin Yapısı .....	7
2.2 Doymamış Polyester Kimyasal Bileşimi ve Sentezi .....	8
2.3 Doymamış Polyester Reçinelerde Çapraz Bağlanma .....	12
2.3.1 Polimerizasyon Başlangıcı .....	13
2.3.2 Polimerizasyon Aşamaları .....	13
2.3.3 Sertleşme Süreci .....	15
2.3.4 Sertleştirici ve Hızlandırıcılar .....	18
2.4 Vinil Monomerler .....	19
2.4.1 Stiren .....	20
2.4.2 Metil Metakrilat .....	21
<b>3 İSTATİKSEL ANALİZ</b>	<b>24</b>
3.1 Kemometri .....	24
3.1.1 Kemometri Tarihçesi .....	24
3.1.2 Kemometri İlişkili Olduğu Alanlar .....	25
3.2 Deneysel Tasarım .....	26
3.2.1 Deneysel Tasarım Terminolojisi .....	27
3.2.2 Deney Faktörleri ve Parametrelerinin Belirlenmesi .....	27

3.2.3	Tasarım Yöntemleri .....	28
3.3	Cevap Yüzey Analizi (Response Surface Methodology) .....	34
3.4	Regresyon Analizi .....	35
3.5	Model Denkleminin Kontrolü .....	36
3.6	Varyans Analizi .....	37
3.7	Model Denklemlerinin Yorumlanması ve Optimizasyon .....	38
<b>4</b>	<b>MATERYAL VE METOT</b>	<b>40</b>
4.1	Doymamış Polyester Reçine Sentezinde Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar .....	40
4.1.1	Reaktör .....	40
4.1.2	Blender .....	40
4.1.3	Isıtma ve Soğutma Üniteleri .....	40
4.1.4	Enerji Üniteleri .....	41
4.1.5	Boşaltma Üniteleri .....	41
4.2	Deneylerde Kullanılan Kimyasallar .....	44
4.3	Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar .....	44
4.3.1	Yük Altında Eğilme Sıcaklığı Ölçüm Cihazı (Ceast-HV3 HDT-Vicat) 45	
4.3.2	Çekme Test Cihazı (Shimadzu-AGS-10 kNG).....	46
4.4	Test Numunesi Hazırlama Metodu .....	47
4.4.1	Ağırlıkça %5 MMA Monomeri İçeren Doymamış Polyester Reçinesi 47	
4.4.2	Ağırlıkça %7,5 MMA Monomeri İçeren Doymamış Polyester Reçinesi 48	
4.4.3	Ağırlıkça %10 MMA Monomeri İçeren Doymamış Polyester Reçinesi 48	
4.4.4	%1 Kobalt Metali İçeren Kobalt Oktoat Çözeltisinin (%1'lik Coct) Hazırlanması .....	48
4.4.5	Mekanik Testler için Test Numunelerinin Hazırlanması.....	48
<b>5</b>	<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>50</b>
5.1	Doymamış Polyester Reçine Sentezi .....	50

5.1.1	Sentez Aşaması .....	50
5.1.2	Asit İndisi Kontrolü .....	52
5.2	Optimizasyon Çalışmaları.....	52
5.2.1	Deney verilerinin belirlenmesi.....	53
5.2.2	Deneyisel tasarım uygulaması .....	54
5.3	Deney Sonuçları ve Yorumlanması .....	59
5.3.1	Model Denklemleri .....	60
5.4	Optimizasyon Sonuçları.....	82
<b>6</b>	<b>SONUÇ</b>	<b>88</b>
	<b>KAYNAKÇA</b>	<b>92</b>
	<b>TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR</b>	<b>101</b>

## SİMGE LİSTESİ

---

$\varepsilon$	Artan Değer
k	Bağımsız Değişken (Faktör) Sayısı
$\beta$	Bilinmeyen Katsayı Değeri
y	Cevap
E(y)	Cevap Yüzeyi Fonksiyonu
n	Deney Sayısı
$y_j$	Deney Sonuçlarında Elde Edilen Değer
$R_{adj}^2$	Düzeltilmiş Korelasyon Katsayısı
F	Fisher Varyasyon Oranı (Fisher Variation Ratio)
g	Gram
N	Gürültü Şiddeti
$t_{jel}$	Jel Süresi
$R^2$	Korelasyon Katsayısı
MPa	Megapascal
ml	Mililitre
mm	Milimetre
$\bar{y}_j$	Model Denkleminden Elde Edilen Değer
N	Newton
$P_i$	Parametrenin Çalışma Değeri
$X_i$	Parametrenin Kodlanan Seviye Değeri
$P_{io}$	Parametrenin Merkezi Nokta Değeri
$T_{tepe}$	Pik (tepe) Sıcaklığı
$t_{tepe}$	Pik (tepe) Süresi
P	Poise
sn	Saniye
cm	Santimetre
$^{\circ}C$	Sıcaklık Birimi (Celcius)
$\sigma$	Standart Sapma
$R_{pred}^2$	Tahmini Korelasyon Katsayısı
$\bar{y}$	Tüm Deneysel Sonuçların Ortalaması
C.V.%	Varyasyon Katsayısı (Coefficient of Variation)

$X_S$	Veri Seti Elemanı
$N_{Veri}$	Veri Setindeki Eleman Sayısı
$X_{Ortalama}$	Veri Setinin Ortalaması
%	Yüzde



## KISALTMA LİSTESİ

---

%1'lik Coct	Ağırlıkça %1 Kobalt Metali İçerir
ASTM	Amerikan Malzeme ve Test Standartları
EN	Avrupa Standardı
BPO	Benzoil Peroksit
UPE	Doymamış Polyester (Unsaturated Polyester)
UPR	Doymamış Polyester Reçine (Unsaturated Polyester Resin)
LSE	Düşük Stiren Emisyonu (Low Styrene Emission)
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
Co	Kobalt
Coct	Kobalt Oktoat
MEKP	Metil Etil Keton Peroksit
MMA	Metil Metakrilat
Prop>F	Olasılık
t <sub>jel</sub>	Saniye Cinsinden Ürünün Jel Süresi
t <sub>tepe</sub> Süresi	Saniye Cinsinden Ürünün Maksimum Sıcaklığa Erişme (Pik)
SS	Standart Sapma (Standard Deviation)
Pred	Tahmin Edilen (Predicted)
SS <sub>T</sub>	Toplam Karelerin Toplamı
TS	Türk Standardı
ISO Organization)	Uluslararası Standartlar Organizasyonu (International Standards Organization)
T <sub>tepe</sub>	Ürünün Maksimum Ekzotermik Tepe (Pik) Sıcaklığı (°C)
ANOVA	Varyans Analizi (Analysis of Variance)
HDT	Yük Altında Eğilme Sıcaklığı (Heat Deflection Temperature)
MMA	Metil Metakrilat

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Ester genel yapısı.....	7
Şekil 2.2 Difonksiyonel alkol ve difonksiyonel asitten elde edilen polyeesterin genel yapısı .....	8
Şekil 2.3 Doymamış polyeesterin genel yapısı .....	8
Şekil 2.4 Polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan bazı diollerin yapısı .....	9
Şekil 2.5 Polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan bazı diasitlerin yapıları .....	9
Şekil 2.6 UPR kondenzasyon polimerizasyonu.....	14
Şekil 2.7 UPR serbest radikal polimerizasyonu ve kobalt metalinin serbest radikal oluşumunu hızlandırması .....	15
Şekil 2.8 UPR çapraz bağlanma reaksiyonu.....	15
Şekil 2.9 Kopolimerizasyonun şematik yapısı .....	16
Şekil 2.10 Stirenin doymamış bir polyeester oligomer ile reaksiyonu yoluyla çapraz bağların oluşumu (Ribas-Massonis vd., 2022) .....	17
Şekil 2.11 Stiren çapraz bağlı doymamış polyeester reçine zincirlerinin kimyasal yapısının şematik gösterim, ftalik asit (sarı), propilen glikol (mavi) ve stiren (kırmızı) (Kandelbauer vd., 2014) .....	17
Şekil 2.12 Polyeester çapraz bağlanmasında kullanılan bazı serbest radikal başlatıcıların (hızlandırıcıların) yapısı .....	18
Şekil 2.13 Doymamış polyeester reçineler için vinil monomerler .....	20
Şekil 2.14 Stiren monomerinin molekül yapısı .....	21
Şekil 2.15 Metil metakrilat monomerinin molekül yapısı .....	22
Şekil 3.1 Deneysel tasarıma ait tarama ve optimizasyonun yöntemleri (Keskin, 2023) .....	29
Şekil 3.2 $2^3$ Tam Faktöriyel Tasarımın grafiksel gösterimi (Gorbounov vd., 2022) .....	30
Şekil 3.3 Üç faktörlü Merkezi Bileşik Tasarımı örnek grafiksel gösterimi (Gorbounov vd., 2022).....	31
Şekil 3.4 Üç faktörlü Box-Behnken Tasarımı örnek grafiksel gösterimi (Gorbounov vd., 2022) .....	33
Şekil 3.5 İstatistiksel analiz için basitleştirilmiş bir algoritma (Gorbounov vd., 2022) .....	39
Şekil 4.1 Pilot reaktör gösterimi (Kaya, 2000).....	42
Şekil 4.2 Üç istasyonlu CEAST HV3 HDT cihazı.....	46
Şekil 4.3 Test numunesi yerleştirilmiş Shimadzu-AGS-10 kNG çekme testi cihazı .....	47

<b>Şekil 4.4</b> Mekanik test numuneleri, (a) yük altında eğilme testi numune boyutları, (b) çekme testi numune boyutları (Kain vd., 2020) .....	<b>49</b>
<b>Şekil 5.1</b> Doymamış polyester sentezi esnasında sıcaklık-zaman grafiği .....	<b>52</b>
<b>Şekil 5.2</b> Bardakta tartılan polyester numunesi .....	<b>55</b>
<b>Şekil 5.3</b> 22°C'ye soğutulan polyester numunesi .....	<b>55</b>
<b>Şekil 5.4</b> Cam tüp içerisine polyester numunenin eklenmesi .....	<b>56</b>
<b>Şekil 5.5</b> UPR polyester numunesine termokuplun yerleştirilmesi .....	<b>56</b>
<b>Şekil 5.6</b> UPR numunesinin test düzeneği .....	<b>57</b>
<b>Şekil 5.7</b> UPR polyester numunesinin su banyosuna yerleştirilmesi .....	<b>57</b>
<b>Şekil 5.8</b> PeakProCS jel ölçüm sistemi .....	<b>58</b>
<b>Şekil 5.9</b> Üç istasyonlu HDT cihazı .....	<b>59</b>
<b>Şekil 5.10</b> Jel süresi,%1'lik Coct ve MEKP grafiği .....	<b>76</b>
<b>Şekil 5.11</b> Jel süresi, MEKP ve MMA grafiği .....	<b>76</b>
<b>Şekil 5.12</b> Pik süresi, %1'lik Coct ve MEKP grafiği .....	<b>77</b>
<b>Şekil 5.13</b> Pik süresi, MEKP ve MMA grafiği .....	<b>78</b>
<b>Şekil 5.14</b> Pik sıcaklığı, %1'lik Coct ve MEKP grafiği .....	<b>79</b>
<b>Şekil 5.15</b> Pik sıcaklığı, MEKP ve MMA grafiği .....	<b>80</b>
<b>Şekil 5.16</b> Pik sıcaklığı, %1'lik Coct ve MMA grafiği .....	<b>80</b>
<b>Şekil 5.17</b> Yük altında eğilme sıcaklığı, %1'lik Coct ve MMA grafiği .....	<b>81</b>
<b>Şekil 5.18</b> Jel süresi sıcaklığı için optimizasyon sonucu .....	<b>83</b>
<b>Şekil 5.19</b> Pik süresi için optimizasyon sonucu .....	<b>84</b>
<b>Şekil 5.20</b> Pik sıcaklığı için optimizasyon sonuçları .....	<b>85</b>
<b>Şekil 5.21</b> Yük altında eğilme sıcaklığı için optimizasyon sonuçları .....	<b>86</b>
<b>Şekil 5.22</b> Tüm cevap yüzeyi için optimizasyon sonuçları .....	<b>87</b>

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1</b> Doymamış polyester reçinelerde kullanılan yaygın bileşenler ve bunların nihai ürünün özellikleri üzerindeki etkileri (Skrifvars, 2000) .....	<b>10</b>
<b>Tablo 2.1</b> Doymamış polyester reçinelerde kullanılan yaygın bileşenler ve bunların nihai ürünün özellikleri üzerindeki etkileri (Skrifvars, 2000)(devamı) .....	<b>11</b>
<b>Tablo 2.2</b> Doymamış Polyester Reçineler için Vinil Monomerler (Fink, 2017) .	<b>19</b>
<b>Tablo 3.1</b> Üç faktörlü Box-Behnken Tasarımı.....	<b>33</b>
<b>Tablo 5.1</b> Box-Behnken tasarım yöntemi için faktör ve seviye değerleri.....	<b>53</b>
<b>Tablo 5.2</b> Box-Behnken tasarım yöntemi için deney verileri .....	<b>54</b>
<b>Tablo 5.3</b> Box-Behnken tasarımı yöntemi ile yapılan deneylerin sonuçları .....	<b>60</b>
<b>Tablo 5.4</b> Jel süresine ait varyans analizi-ANOVA sonuçları .....	<b>62</b>
<b>Tablo 5.5</b> Jel süresine ait varyans analizi-ANOVA sonrası istatistikler.....	<b>63</b>
<b>Tablo 5.6</b> Pik süresine ait varyans analizi-ANOVA sonuçları .....	<b>65</b>
<b>Tablo 5.7</b> Pik süresine ait varyans analizi-ANOVA sonrası istatistikler .....	<b>65</b>
<b>Tablo 5.8</b> Pik sıcaklığına ait varyans analizi-ANOVA sonuçları .....	<b>67</b>
<b>Tablo 5.9</b> Pik sıcaklığına ait varyans analizi-ANOVA sonrası istatistikler.....	<b>67</b>
<b>Tablo 5.10</b> Yük altında eğilme sıcaklığına varyans analizi-ANOVA sonuçları ...	<b>69</b>
<b>Tablo 5.11</b> Yük altında eğilme sıcaklığına varyans analizi-ANOVA sonrası istatistikler.....	<b>69</b>
<b>Tablo 5.12</b> Jel süresi için varyans analizi-ANOVA tablosu .....	<b>71</b>
<b>Tablo 5.13</b> Pik süresi için varyans analizi-ANOVA tablosu .....	<b>72</b>
<b>Tablo 5.14</b> Pik sıcaklığı için varyans analizi-ANOVA tablosu .....	<b>72</b>
<b>Tablo 5.15</b> Yük altında eğilme sıcaklığı için varyans analizi-ANOVA tablosu...	<b>73</b>
<b>Tablo 5.16</b> Jel süresi için yüzde hesap tablosu .....	<b>73</b>
<b>Tablo 5.17</b> Pik süresi için yüzde hesap tablosu.....	<b>74</b>
<b>Tablo 5.18</b> Pik sıcaklığı için yüzde hesap tablosu .....	<b>74</b>
<b>Tablo 5.19</b> Yük altında eğilme sıcaklığı için yüzde hesap tablosu .....	<b>75</b>

## **Deneysel Tasarım Metodu Kullanılarak Doymamış Polyester Reçinenin Özelliklerinin İncelenmesi**

Bircan TINMAZ ÖZBEK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Seyfullah KEYF

Doymamış polyester reçineler (UPR), kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilen düşük molekül ağırlıklı polimerin, vinil monomer içerisinde çözülmesi ile elde edilen, ısıyla sertleşen sentetik reçinelerdir. Doymamış poliester reçineler gemi inşaatı, açık deniz uygulamaları, mutfak tezgahları, boru üretimi, otomotiv gibi sektörlerde, kompozit ürünleri üretiminde kullanılır ve temel bağlayıcı malzemelerin başında gelirler. Başarılı bir kompozit üretim süreci için, UPE reçinenin kurlenip sertleşmesi önemli bir aşamadır. Jel süresi ( $t_{jel}$ ), pik süresi ( $t_{tepe}$ ) ve pik sıcaklığı ( $T_{tepe}$ ), UPE reçine kurlenmesinin en önemli ölçütleridir. Jel süresi ( $t_{jel}$ ), polimerik malzemede çapraz bağlanmanın başlangıcını ifade ederken, pik süresi ( $t_{tepe}$ ), polimer malzemenin çatlamasını ve büzülmesini kontrol ederken ekzotermik maksimum sıcaklığa (tepe sıcaklığına) ulaştığı zamanı yani süreyi ifade etmektedir. Pik sıcaklığı ( $T_{tepe}$ ) ise polimerik malzemenin ekzotermik reaksiyonda çıkabildiği maksimum (tepe) sıcaklığını belirtir. Kurlenmiş termoset durumdaki doymamış polyester reçinenin, yüksek yük altında eğilme sıcaklığına sahip olması

kritik öneme sahiptir. Yük altında eğilme sıcaklığı (HDT), polimerin yüksek sıcaklıkta belirli bir yük altında bozulmaya karşı direncinin bir ölçüsüdür. Bu tez çalışmasında, doymamış polyester reçinenin (UPR) sıvı hal özelliklerinden jel süresi ( $t_{jel}$ ), pik süresi ( $t_{tepe}$ ) ve pik sıcaklığı ( $T_{tepe}$ ), termoset durumdaki doymamış polyester reçinenin yük altında eğilme sıcaklığının (HDT) model denklemleri deneysel tasarım metodu ile belirlenmiştir. Sertleştirici tercihi %8 aktif oksijen içeren metil etil keton peroksit (MEKP), hızlandırıcı tercihi ağırlıkça %1 kobalt içeren kobalt oktoat (Coct) ve monomer tercihi metil metakrilat (MMA) olarak belirlenmiştir. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda kullanılacak optimum koşulları belirlemek için Box-Behnken tasarım metodu ele alınmıştır. Proses optimizasyonunda, Box-Behnken tasarım yöntemi kullanılarak üç faktörlü, dört seviyeli toplamda 18 adet deney çalışması gerçekleştirilmiştir. Design Expert 7.0.0 programında işlem değişkenlerinden %1'lik Coct, MEKP, MMA oranı faktör olarak, jel süresi ( $t_{jel}$ ), pik süresi ( $t_{tepe}$ ), pik sıcaklığı ( $T_{tepe}$ ) ve yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) cevap yüzeyi olarak belirlenmiştir. Proses optimizasyonu, deney rejimi içerisinde arzu edilen bir jel süresi ( $t_{jel}$ ), pik süresi ( $t_{tepe}$ ) ve pik sıcaklığı ( $T_{tepe}$ ) kombinasyonunu elde etmek için yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Box-Behnken tasarım metodu, doymamış polyester reçine, jel süresi, pik süresi, pik sıcaklığı.

# **Investigation of The Properties of Unsaturated Polyester Resin Using Experimental Design Method**

Bircan TINMAZ ÖZBEK

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Seyfullah KEYF

Unsaturated polyester resins (UPR) are low molecular-weight synthetic resins that are produced through condensation polymerization. Unsaturated polyester resins are dissolved in vinyl monomers and can be cured by heat. Unsaturated polyester resins play a fundamental role as binding materials in the production of composite products in industries such as shipbuilding, offshore applications, kitchen countertops, pipe manufacturing, automotive, and more. The curing of UP resin is a key factor for a prosperous composite product and composite production procedure. Gel time ( $t_{gel}$ ), peak time ( $t_{peak}$ ), and peak temperature ( $T_{peak}$ ) are the most important measures for the curing of the resin. Gel time ( $t_{gel}$ ) marks the onset of polymer cross-linking, peak time ( $t_{peak}$ ) is the time to the maximum temperature that controls the shrink and cracking of the polymer,  $T_{tepe}$  represents the maximum temperature reached during the exothermic reaction of the polymer. Having a high heat deflection temperature (HDT) in the cured thermoset state is crucial for unsaturated polyester resin, especially in applications where it is subjected to high loads. Heat deflection temperature (HDT) is a measure of the polymer's resistance to deformation under a specific load at high temperatures. In this thesis study, the model equations for gel time ( $t_{gel}$ ), peak time ( $t_{peak}$ ), peak temperature ( $T_{peak}$ ), and heat deflection temperature (HDT) of unsaturated polyester resin in the thermoset

state were determined using an experimental design method. Methyl ethyl ketone peroxide (8% active oxygen) (MEKP) was used as the hardener, cobalt octoate (Coct) at a weight percentage of 1% Cobalt as the accelerator, and methyl methacrylate (MMA) as the monomer. The Box-Behnken design method was employed to determine the optimum conditions. In the process optimization, an 18-experiment study was conducted using a three-factor, four-level Box-Behnken design method. The factors of the process variables, namely the 1% Coct, MEKP, MMA ratio, were determined as factors, while gel time ( $t_{gel}$ ), peak time ( $t_{peak}$ ), peak temperature ( $T_{peak}$ ), and heat deflection temperature (HDT) were designated as response surface. Process optimization was performed to achieve the desired combination of gel time ( $t_{gel}$ ), peak time ( $t_{peak}$ ), and peak temperature ( $T_{peak}$ ) within the experimental regime.

**Keywords:** Box-Behnken design method, unsaturated polyester resin, gel time, peak time, peak temperature.

## 1.1 Literatür Özeti

Günümüzde kompozit malzeme sektöründe endüstri ve akademik faaliyetlerdeki araştırmalarda doymamış polyester reçineler yer almaktadır. Doymamış polyester reçineler (UPR) kompozit malzemelerin üretimi ve kullanımında çokça kullanılan polimerler arasındadır. Doymamış polyester reçinelerin (UPR) termoset malzemelerde yüksek mukavemet, mekanik dayanım, düşük maliyet, yüksek monomer (reaktif seyreltici) içeriği sebebi ile polimer sektöründe en çok tercih edilen reçine çeşididir (Fonseca vd., 2017). Doymamış polyesterler (UPE), polyester omurgaya sahip makromoleküllerdir ve termoset reçine kategorisine aittir. Bunlar, doymuş asitlerin (ftalik veya izoftalik asit gibi) ve doymamış asitlerin (maleik veya fumarik asit gibi) dihidrik alkollerle yoğunlaştırılmış kademeli büyüme ürünleridir (Waigaonkar vd., 2011). Doymamış polyester reçinelerin (UPR) ekonomisinin temelini oluşturan ve maliyetin düşük olması sağlayan stiren monomeridir. Stiren monomeri ile çapraz bağlanmış yani sertleşmiş doymamış polyester reçineler (UPR), denizcilik sektöründe (örneğin tekneler, tekne gövdeleri), otomotiv sektöründe (örneğin kaput, gövde dolgusu), fiberglas ürünlerinde (örneğin duşakabinler, küvetler, duşlar) ve enerji sektörlerinde (örneğin güneş panelleri, rüzgar türbin kanatları) sıkça kullanılan, ısı yoluyla sertleşen reçine türüdür (Poillucci & Hansen, 2013).

Doymamış polyester reçinenin (UPR) dezavantajlarından biri içerdiği stiren monomerinin çapraz bağlanması yani sertleşmesi sırasında düşük sıcaklıkta depolimerizasyon aşamasında gelişen yüksek miktarda stiren buharının atmosfere salınması ve akabinde sağlık sorunlarını ortaya çıkarmasıdır. (Kandola & Ebdon, 2019). Stiren reaktif seyreltici yaygın olarak, polimer kompozitlerin üretiminde kullanılan bir monomer olup, doymamış polyester reçinenin temel bileşenlerinden biridir (Di Tomasso vd., 2014). Maliyet açısından ucuz olan stiren monomeri ECHA (Avrupa Kimyasal Ajansı) tarafından insan sağlığı açısından solunum yolu ve cilt tahriş edici, doğurganlığa ve doğmamış çocuğa zarar verme şüphesi olan, solunması halinde zararlı olarak sınıflandırılmıştır (ECHA, Stiren, 2024). Tehlikeli

bir hava kirletici (HAP) olan stiren monomeri ayrıca uçucu organik bileşikler (VOC) arasında yer almaktadır. Stiren monomeri, uygulama esnasında püskürtme işlemi ve akabinde kütleme reaksiyonu gerçekleşirken buhar yoluyla havaya salınır ve çevre kirliliğine yol açar, insan sağlığına ciddi zararlar verebilir (Liu vd., 2018). Bu durum, stiren monomerinin kullanımının çevresel ve insan sağlığına etkisini minimize ederek farklı çözüm yollarını geliştirme gerekliliğini vurgulamaktadır.

Düşük stiren emisyon içerikli doymamış polyester reçineler, diğer adıyla LSE UPE reçineler, artan çevresel ve sağlık problemlerinden kaynaklanan kaygılar sebebiyle ilgi çekicidir. Günümüzde, doymamış polyester reçine üreticileri bu sağlık ve çevresel sorunlardan sebep stiren monomerine alternatif monomer arayışına ve stiren emisyonunu tamamen engel olan veya engellemeye yardımcı katkı maddeleri geliştirmişlerdir. Doymamış polyester içerikli kompozit malzemelerin üretimi esnasında stiren emisyonunu azaltıp düşürmek için düşük stiren emisyonlu (LSE) UPE reçineler geliştirilmiştir (Skrifvars vd., 1999). Stiren monomerinin daha az uçucu başka bir alternatif monomer ile değiştirilmesiyle stiren emisyonu azaltılabilir. Düşük stiren monomer içerikli yüksek viskoziteli reçineler, stiren monomerinin başka bir monomer ile değiştirildiği UPE reçineler ve stiren emisyonunu engelleyici katkı maddeleri içeren UPE reçineler uygulama esnasında ve sonrasında stiren monomerinin buharlaşmasını belirli oranlarda azaltabilir (Säämänen & Skrifvars, 2002).

Geçmişten günümüze doymamış polyester reçinelerdeki (UPR) alternatif monomerlerle ilgili stiren monomerini azaltıp düşürmek için insan sağlığı açısından daha az zararlılığa sahip olan monomerlerle ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Poillucci ve Hansen çalışmalarında, dialil ftalat, alfa-metilstiren ve viniltoluen gibi monomerlerin sağlığa olan tehlikelerinden yola çıkarak stiren monomerine diğer alternatif olarak doğal limonen yağı ve petrolden türetilen vinil laurat ve vinil neodekanoatların stiren için alternatif olarak kullanılmasını önermiştir. Fakat bu durum kısıtlı kimyasal uyumluluğa sebep olmuştur. Yapılan denemelerde, 30'dan fazla bileşik, çevre ve insan sağlığı tehlikeleri açısından taranmış, bunlardan yalnızca yedi tanesi bileşik deneysel olarak karakterize edilmiştir. Çalışmada, oda sıcaklığında tam kürlenmede en istenen sonucu sergileyen trimetilolpropan diallil eter (TMPDE) sergilemiştir. Yine yapılan çalışmada, trimetilolpropan diallil eterin

(TMPDE) sayesinde UPE reçine işlenirken stiren içeriğinin %50 azaltıldığı sonucuna varılmıştır (Poillucci & Hansen, 2013).

Zhang ve diğerleri, düşük stiren emisyonlu (LSE) uç kapak ajanı denen yeni bir doymamış polyester (BP-UPR) reçine sentezlemiş ve yüksek kaynama noktasına sahip bir monohidrik alkol yani benzil alkol (BP) ele almışlardır. Sırasıyla FT-IR ve GPC ile LSE BP-UPR'nin (benzil uç kapak UPR) kimyasal yapısını, formunu ve moleküler ağırlığını analiz etmişlerdir. UPE reçine sertleşirken stiren emülsiyonunu ölçerek iki reçinenin de stiren emisyon hızında yavaşlama olduğunu gözlemlemişlerdir. UPR reaksiyonunda, yaklaşık iki saat kürlenme sonrasında BP-UPR'nin stiren emisyon hızını  $62,5 \text{ g/m}^2$  ölçmüşlerdir. Çalışmalarında, BP-UPR'nin (benzil alkol UPR) stiren emülsiyon hızında, ticari doymamış polyester reçinenin (C-UPR) stiren emülsiyon hızına göre % 48,0 daha yavaş ilerlediği sonucuna ulaşmışlardır (Liu vd., 2018).

McAlvin ve arkadaşları ilgili patentte, bir hidroksil-işlevselleştirilmiş metakrilat monomerini ve çok işlevli bir metakrilat monomerini ele alarak stiren içermeyen, doymamış bir polyester reçine bileşimi elde etmiştir. Kısaca açıklanan mevcut buluşta düşük miktarlarda (yani ağırlıkça yaklaşık yüzde 3'ten az) tehlikeli hava kirleticileri (HAP) içeren, kürlenebilir stiren içermeyen doymamış polyester reçine bileşimleri sağlamışlardır. Bu buluşun, reçine bileşimlerinde stiren içeren doymamış polyester reçine bileşimlerine eşdeğer veya onlardan daha iyi mekanik ve fiziksel özellikler sergilediğini ve ortam sıcaklıklarında bir hava atmosferi altında ince bir filmde etkili bir şekilde kürlendiği iddia edilmektedir (Oakley vd., t.y.).

Sylvain Cousinet ve arkadaşları, stiren monomerine alternatif olarak izobornil metakrilat (IBOMA), bütandiol dimetakrilat (BDDMA) ve lauril metakrilat (LMA) olan biyo bazlı metakrilat türevlerini doymamış polyesterin (UPR) reaktif seyrelticisi olarak ele almış, stiren monomerine alternatif olarak değerlendirmişlerdir. Ele alınıp test edilen stiren alternatifi monomerleri, SMC (Sıcak Pres Kalıplama Pestili) / BMC (Sıcak Pres Kalıplama Hamuru) süreçleriyle uyumluluğu açısından, uçuculuğu, viskozite ve UPR ile karışabilirliği açısından incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, BDDMA ve MMA, IBOMA ve LMA'dan oluşturulan kimyasal karışımlarının reaktif seyrelticiler olarak kullanılabileceğini

ve sonraki süreçte çok çeşitli mekanik davranışlara sahip ağlar oluşturabileceğini iddia etmektedirler (Cousinet vd., 2015)

E. Jason Robinette ve diğerleri, stiren alternatifi olarak metakrilatlanmış yağ asidi (MFA) reaktif seyrelticiyi, doymamış polyester reçine (UPR) ve vinil ester reçinelerde (VE) stiren emisyonlarını düşürmenin bir metodu olarak değerlendirmişlerdir. Metakrilatlanmış yağ asitleri (MFA), öncelikle düşük maliyetleri, düşük viskoziteleri, serbest-radikal polimerleşme yetenekleri ve düşük uçuculukları sebebiyle vinil ester reçinelerinde stirene alternatif olarak kullanılabilirliğini savunmuşlardır. Yapılan çalışmada, reaktif seyreltici olarak metakrilatlı laurik asit kullanılan vinil ester reçinelerinin (ağırlıkça %10-20 stiren içeren), düşük viskoziteli ve yüksek polimer özelliklerde düşük uçucu organik bileşik (VOC) reçineleri elde etmek için doğru bir seçim olacağını vurgulamışlardır (La Scala vd., 2004).

G. Rokicki ve H. Wodzicki, stiren monomeri içermeyen su içinde stabil bir dispersiyon oluşturan doymamış polyester reçineyi (UPR) ele almışlardır. Stiren monomeri yerine doymamış yağ alkollerini ve alil alkolün gliserol monoeterleri kullanılmıştır. Çalışmada, reçine modifikasyonu için hidrofilik bir kısım olarak sodyum 5-sülfonatoizoftalik asit ve alil alkolün yerleşik çapraz bağlanan monomerleri gliserol monoeteri ve doymamış yağ alkollerinden oluşan su bazlı doymamış polyester reçineler (UPR'ler) elde etmişlerdir ve elde edilen reçinelerin karakterizasyonunu sağlamışlardır (Rokicki & Wodzicki, 2000).

Doymamış polyester reçine (UPR) kompozit malzemelerin hazırlanmasında numunelerin yapısı ve performansı, UPR'nin kürlenme süreciyle yakından ilişkilidir. Bu nedenle UPR'nin farklı kürlenme süreçlerine ilişkin araştırmaların önemli olduğu düşünülmektedir. UPE reçinelerin kürlenmesi ile ilgili literatürde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Raghu Raja ve Swati Neogi, sertleştirici ve hızlandırıcının UPE reçinenin kürlenme hızına olan etkisini incelemişlerdir. Doymamış polyester reçineye farklı oranlarda sertleştirici ve hızlandırıcının reçinenin kürlenmesine etkisi, ASTM D2471 standartları kullanılarak jel süresi ve pik ekzotermi ölçerek araştırmışlardır (Pandiyan Kuppasamy & Neogi, 2013).

Fu ve arkadaşları, metil etil keton peroksit (MEKP)/kobalt naftanat sisteminin, düşük yoğunluklu UPR için daha düşük ekzoterm sıcaklığı ile sertleşen ve yavaş

çapraz bağlanma özellikleri gösterdiğini bulmuştur (X. Fu vd., 2021). Zhang ve arkadaşları, metil etil keton peroksit (MEKP-II) ve kobalt naftanatın sinerjistik etkisini kullanarak düşük yoğunluklu UPR'nin spesifik basınç dayanımını (Ps) geliştirmiştir (J. Zhang vd., 2021). Wang ve diğerleri, Kalsiyum Karbonatın (CaCO<sub>3</sub>) UPR ile stiren arasındaki çapraz bağlanmayı engelleyebileceğini ve böylece polimerizasyonun ekzotermik ısısının azaldığını bulmuşlardır (R. Wang & Wang, 2020).

## 1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, stiren monomerine alternatif, sağlık ve çevre zararlılıkları açısından daha az zararlı farklı bir reaktif seyreltici olan metil metakrilat (MMA) %35 stiren içeriğine sahip doymamış polyester reçinede kullanılmıştır. Box-Behnken tasarımı kullanılarak, bağımsız değişken olarak; metil metakrilat (MMA) yüzde ağırlıkça, %8 aktif oksijen içeren metil etil keton peroksit (MEKP) ve ağırlıkça %1'lik kobalt oktoat (Coct) hacim oranlarında ele alınmış ve doymamış polyester reçinenin kürlenmesi esnasında jelleşme ve ekzotermik ölçümleri için cevap fonksiyonu oluşturulması amaçlanmıştır.

Fiziksel olarak reçinenin sertleşmesi, ölçülebilir bir ekzotermik etki ile çapraz bağlanmanın bir sonucu olarak sıvıdan jel haline, daha sonra jel halinden sert katıya genel dönüşümdür. Jel süresi, sıvı bir reçineden akmayan bir jel haline ani geri dönüşü olmayan dönüşümü sağlayan sonsuz molekül ağırlıklı 3 boyutlu bir ağ oluşumunun zaman işaretini verir. Sertleşen reçinenin ekzotermik etkisinden ortaya çıkan ekzotermik reaksiyonun doğası, hacimsel büzülme, eğilmeyi, polimerin bozunmasını, reçine çatlamasını vb. belirler. Bu nedenle, iyi kalitede ürün elde etmek için, reçine jelleşmesi ve sertleşme reaksiyonunun kontrol edilebilir bir şekilde gerçekleşmesi gerekir. Kürlenme reçinesinin faz dönüşümleri ve ısıyla gelişen doğası, kürlenme maddelerinin karışım oranlarıyla değiştirilebilir. Bu nedenle, hızlandırıcı ve sertleştirici oranlarının makul bir seçimi, jelleşme süresinin azalmasını ve kısa süreli ekzotermik reaksiyonları önleyebilir. Gerçekleştirilen çalışmanın temel amacı, deneysel tasarım yöntemlerinden Box-Behnken tasarım metodunu kullanarak değişen sertleştirici, hızlandırıcı seviyelerinin ve değişen monomer oranının doymamış bir polyester reçinenin jel süresi ve ekzotermik davranışı üzerindeki etkilerini ölçmek ve ilişkilendirmektir.

### 1.3 Hipotez

Geçmişten günümüze, doymamış polyester (UPE) reçinelere ait literatürde yapılan çalışmalar oldukça fazla ve çeşitlidir. Bunlardan büyük çoğunluğu (kompozit) üretim aşamasında ortaya çıkan stiren buharını azaltmaya yönelik olan çalışmalardır. Yapılan bu çalışmalarda çeşitli biyo bazlı monomer türevleri, yağ asitleri, kullanılarak düşük stiren emisyonlu reçineler sentezlenmiştir. Bu çalışmalarda kimyasalların reçine sertleşme (kürlenme) üzerindeki etkisi ve reçine mekanik özelliklerine etkisi nedenleriyle endüstriyel üretim ve kullanım açısından uygulanabilir olmamakla birlikte, hammadde yetersizliği de problem teşkil etmektedir. Yapılan çalışmada, UPR'den elde edilen kompozitlerin ürün kalitesinin yüksek olması yanında iş yükünde azalma, üretim hızını artırma ve stiren buharını azaltarak meydana gelebilecek bir dizi sağlık sorununu azaltmak hedeflenmiştir. Ürünün kalitesini ve mekanik özelliklerini arttıran reaktif seyrelticiler olan stiren monomeri ile birlikte endüstride uygulanabilir olan metil metakrilat monomeri UPR'de kullanılmıştır. Endüstriyel kullanım kriterlerini ele aldığımızda, UPE reçinenin performansında kararlılık ve sürdürülebilirlik önemlidir. Bu nedenle UPE reçinede hızlandırıcı olarak %1'lik kobalt oktoat (Coct), sertleştirici olarak metil etil keton peroksit (MEKP), monomer olarak metil metakrilat (MMA) işlem değişkenleri ele alınmıştır. Çalışmada doymamış polyester reçinenin (UPR) sıvı hal özelliklerinden jel süresi ( $t_{jel}$ ), pik süresi ( $t_{tepe}$ ) ve pik sıcaklığı ( $T_{tepe}$ ), termoset durumdaki doymamış polyester reçinenin yük altında eğilme sıcaklığının (HDT) model denklemleri deneysel tasarım metodu ile belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda; Box-Behnken deneysel tasarım yönteminin analitik kimyada kullanılmasının deneysel çalışmaları hızlandıracağı ve reçine formülasyonunda amaçlanan değerlerin elde edilmesi için karar verilmesi gereken oranların belirlenmesini kolaylaştıracağı tahmin edilmektedir.

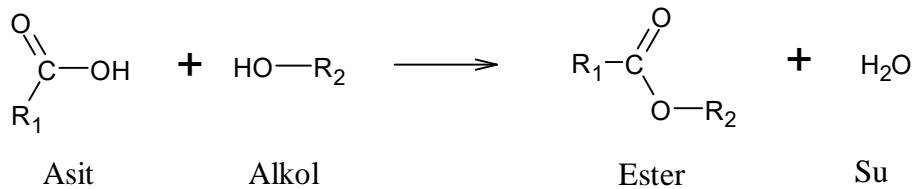
## DOYMAMIŞ POLYESTER REÇİNELER

### 2.1 Doymamış Polyester Reçinelerin Yapısı

Günümüzde ilk doymamış polyester reçineler 1930'lu yıllarda sentezlenmiştir. Carlton Ellis, doymamış polyester prepolimerlerinin stiren ile karıştırılabileceğini ve sert bir polimer halinde kopolimerleştirilebileceğini bulmuştur. Bu reçineler, sonraki yıllarda cam elyaflarla takviye edilerek yüksek mekanik mukavemete ve düşük yoğunluğa sahip yapısal ürünler elde edildiklerinde ticari açıdan önem kazanmıştır. Günümüzde doymamış polyesterler, kompozit malzemeler için en önemli matris reçinelerinden biridir (Skrifvars, 2000).

Doymamış polyester (UP) reçineler, optimize edilmiş özellikleri ve maliyet parametreleri, iyi işlenme özellikleri, spesifik fiziksel özellikleri, makul fiyatı ve normal sıcaklık ve basınç altında kürlenme kabiliyeti nedeniyle ileri polimerik kompozit yapılarda kullanılan en popüler termoset matrislerden biridir. UPE reçinesinin kürlenmesi serbest radikal bir polimerizasyonudur, yani işlenen reçine sıvı halden çözünmez ve erimez hale gelen sert, çapraz bağlı moleküler bir yapıya dönüşür, doğası gereği oldukça ekzotermiktir (Pandiyan Kuppusamy & Neogi, 2013).

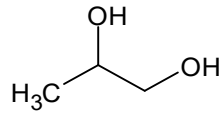
Ester, bir alkol ile bir asidin reaksiyonu sonucu meydana gelen bileşiğin genel adıdır. (Şekil 2.1) Polyester, ana zincirlerinde tekrarlanan ester (–COO–) fonksiyonel gruplarını içeren bir polimerlerin kategorisidir (Erdem, 2011). Polyesterdeki ester bağı oluşumu, bir hidroksil bileşiği ile bir karboksilik asit arasındaki reaksiyon sonucunda oluşan bağıdır. Polyesterler, dikarboksilik asitlerin (veya anhidritlerin) ve diollerin kondenzasyon reaksiyonu ile oluşur. (Şekil 2.2)



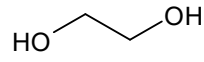
Şekil 2.1 Ester genel yapısı



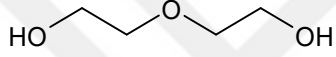
şekilde karıştırılır. Stiren ile karıştırılan UPE karışımının sıcaklığının 60°C'yi geçmemesi gerekir. Depolama sırasında stirenin polimerizasyonunu önlemek için hidrokinon gibi stabilizatörler eklenebilir. Genellikle doymamış polyester reçinelerde stiren içeriği %35-45 civarındadır. Üretilen UPR oda sıcaklığına kadar soğutulurak belirli bir viskoziteye sahip renksiz bir sıvı elde edilir (Yamashita & Nakano, 2008).



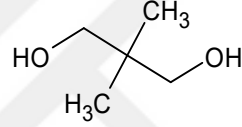
Propilen Glikol



Etilen Glikol

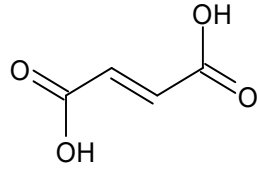


Dietilen Glikol

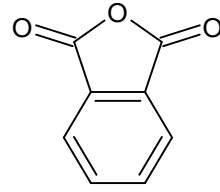


Neopentil Glikol

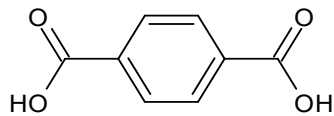
Şekil 2.4 Polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan bazı diollerin yapısı



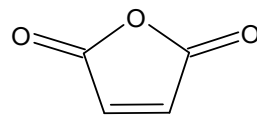
Fumarik Asit



Ftalik Anhidrit



Isoftalik Asit



Maleik Anhidrit

Şekil 2.5 Polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan bazı diasitlerin yapıları

**Tablo 2.1** Doymamış polyester reçinelerde kullanılan yaygın bileşenler ve bunların nihai ürünün özellikleri üzerindeki etkileri (Skrifvars, 2000)

<b>Doymamış Asitler ve Anhidritler</b>	<b>Özellikler</b>
Maleik Anhidrit	<ul style="list-style-type: none"><li>* En yaygın olan.</li><li>* Dallı polyesterler, fumarik asitten olanlara kıyasla</li><li>* Fumarik asitten olanlara göre daha düşük doymamışlık derecesi</li></ul>
Fümarik Asit	<ul style="list-style-type: none"><li>* Stiren ile maleik anhidritten daha iyi kopolimerleşir</li></ul>
<b>Doymuş Asitler ve Anhidritler</b>	<b>Özellikler</b>
Ftalik Anhidrit	<ul style="list-style-type: none"><li>* Düşük moleküler kütleli polyesterler</li><li>* Kürlenmiş reçinelerde geliştirilmiş sertlik (hardness and stiffness)</li><li>* Stiren ile iyi uyumluluk</li></ul>
Tereftalik Asit	<ul style="list-style-type: none"><li>* Kürlenmiş reçinelerde geliştirilmiş sertlik (hardness and stiffness)</li><li>* Üstün hidroliz direnci</li><li>* Yüksek ısı deformasyon noktası (HDT)</li></ul>
İzoftalik Asit	<ul style="list-style-type: none"><li>* Daha yüksek moleküler kütleler</li><li>* Mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikler, iyi hidroliz direnci</li><li>* Kürlenmiş reçinelerde geliştirilmiş sertlik (hardness and stiffness)</li></ul>

**Tablo 2.1** Doymamış polyester reçinelerde kullanılan yaygın bileşenler ve bunların nihai ürünün özellikleri üzerindeki etkileri (Skrifvars, 2000) (devamı)

<b>Doymuş Asitler ve Anhidritler</b>	<b>Özellikler</b>
Adipik Asit	<ul style="list-style-type: none"><li>* Daha esnek zincirler</li><li>* Yumuşak ürünler</li><li>* Arttırılmış dayanıklılık</li><li>* Azaltılmış su ve hava koşullarına dayanıklılık</li></ul>
<b>Doymuş Alkoller</b>	<b>Özellikler</b>
Etilen Glikol	<ul style="list-style-type: none"><li>* Vinil monomerde doymamış polyesterin azaltılmış çözünürlüğü</li><li>* Arttırılmış sertlik</li><li>* Stiren ile propilen glikolden daha az uyumlu</li></ul>
Propilen Glikol (1,2-propandiol)	<ul style="list-style-type: none"><li>* En yaygın glikol</li><li>* Stiren ile iyi uyumluluk</li></ul>
Dietilen Glikol	<ul style="list-style-type: none"><li>* Daha esnek zincirler</li><li>* Yumuşak ürünler</li><li>* İyi kuruma özellikleri</li><li>* Azaltılmış su direnci</li></ul>
Neopentil Glikol	<ul style="list-style-type: none"><li>* İyi korozyon, UV, su ve kimyasal direnç</li></ul>
Bisfenol-A	<ul style="list-style-type: none"><li>* İyi korozyon, su ve kimyasal direnç</li></ul>

### 2.3 Doymamış Polyester Reçinelerde Çapraz Bağlanma

Çapraz bağlanma, iki veya daha fazla polimer zincirinin kovalent veya iyonik bağlarla kimyasal olarak birleştirilmesi işlemidir. Sert, yapısal bir malzeme elde etmek için ön-polimer-stiren çözeltisi, stiren monomer ile doymamış dikarboksilik asitten kaynaklanan polyester çift bağları arasındaki serbest radikal kopolimerizasyonu kullanıcısı tarafından sert bir termoset halinde çapraz bağlanır. Kopolimerizasyon, kobalt tuzları ile redoks reaksiyonu yoluyla veya termal olarak aktive edilen peroksitler tarafından başlatılır. Çapraz bağlanma sırasında reçine, fiziksel bir değişim olan jelleşmeye uğrar. Viskozite hızla artar, reçine elastik hale gelir ve kauçuk gibi davranmaya başlar. Sonsuz bir moleküler ağına oluşmaya başladığı reaksiyonun boyutuna jel noktası adı verilir ve buna ulaşma süresi de jel süresidir. Kimyasal reaksiyon jel halinde devam eder ve daha fazla polyester ağına bağlanır. Her bir polyester, sonunda ağdaki çeşitli noktalarda birbirine bağlanacak ve devasa bir molekül oluşacaktır. Çapraz bağlanma reaksiyonu oldukça ekzotermik bir reaksiyondur ve reçine bileşimine, laminat kalınlığına ve başlatıcı sisteme bağlı olarak sıcaklık 100-200 °C'ye kadar artabilir. Ancak çapraz bağlanma reaksiyonu tamamlanmamıştır. Nihai katı duruma ulaşıldığında bile, reaksiyona girmemiş stiren monomerleri ve çift bağlar kalacaktır. Bu artık reaktivite, çapraz bağlı doymamış polyesterin cam geçiş sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta basitçe ısıtılarak sonradan sertleştirme yoluyla giderilebilir. Bu ağ oluşumu süreci literatürde sıklıkla kürlenme olarak adlandırılır ve kürlenme derecesi çapraz bağlanma yoğunluğu olarak alınır (Skrifvars, 2000).

Ticari UPE'nin önemli bir avantajı, çapraz bağ yoğunluğunun kontrol edilebilir olmasıdır. Çapraz bağ yoğunluğunu azaltmak için karışımın maleik anhidrit içeriği azaltılır. Yüksek doymamışlık derecesi, yüksek çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle çok kırılabilir ürüne yol açmasına rağmen, düşük doymamış polyester derecesi daha düşük mekanik özelliklere sahiptir (Salamone, 1996; Yamashita & Nakano, 2008). Seyreltici miktarı değiştirilerek çapraz bağ segment uzunluğu da ayarlanabilir (Yamashita & Nakano, 2008).

Çapraz bağlı polyesterler çözünmeyen ve erimeyen malzemeler olduğundan termoset malzemeler olarak da adlandırılır. Kürlenmiş termoset reçine ısıtıldığında yumuşayabilir ancak erimez veya akamaz (Salamone, 1996; Strong, 2008).

### 2.3.1 Polimerizasyon Başlangıcı

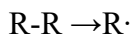
Çapraz bağlanma için serbest radikaller gereklidir. Organik peroksitler 60°C'nin üzerinde sertleşme prosesinde ana radikallerdendir. Kobalt tuzları yani hızlandırıcılar ve peroksitlerin ilavesi ile işlem oda sıcaklığında başlar. Çapraz bağlanmada ilk olarak en önemli husus serbest radikallerin ağırlıkça veya hacimce konsantrasyonudur. UPR'nin stiren monomeri ile kopolimerizasyonunu sağlayan bu radikaller miktar olarak ne kadar fazla olur ise çapraz bağlanma o kadar hızlı olur. Tabii bu durum bir noktaya kadar geçerlidir. Peroksit miktarının çok fazla olması radikal rekombinasyonu arttıracaktır, dolayısıyla polimerizasyona bir noktadan sonra katkı sağlamayacaktır. Optimum konsantrasyon miktarı ağırlıkça %1 ila %2 arasındadır.

Polyesterler intabil ürünlerdir, ısı ve ışığın etkisi ile kısa sürede sertleşebilir, bozunabilirler. Bu sebeple, UPR üretimi esnasında polyester-stiren karışımına polimerizasyonunu önlemek için hidrokinon gibi stabilizatörler bir diğer adıyla inhibitörler ilave edilir. Bu ilave sayesinde doymamış polyester reçineler depolanma özelliği kazanır. Ticari ürünlerde 3-6 ay arası raf ömrü mevcuttur. Radikaller (kobalt tuzları ve peroksitler) sıvı polyesterlerdeki inhibitörler ile birleşerek inhibisyonu önler ve sıcaklığın, viskozitenin değişmediği bu süreçten itibaren polimerizasyon başlar.

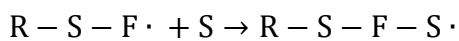
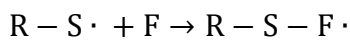
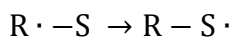
Çapraz bağlanma sürecinde kopolimerizasyon tek boyutta ilerleyerek lineer moleküller oluşturmaz. Polyester molekülünde birden fazla reaksiyona girecek aktif nokta olduğu için reaksiyon 3 boyutta meydana gelerek sert bir yapı oluşturur. Çapraz bağlanması tamamlanan, hareketliliğini kaybetmiş olan makromolekül artık 3 boyutlu, sert bir malzemedir (Kaya, 2000).

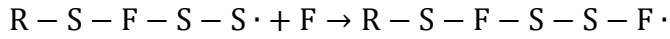
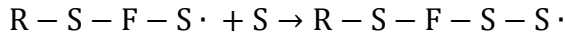
### 2.3.2 Polimerizasyon Aşamaları

Başlama reaksiyonu:

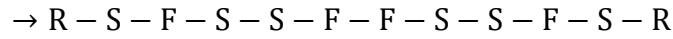
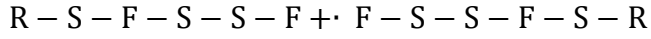
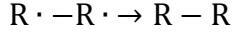


İlerleme reaksiyonu:





Sonlanma reaksiyonu:

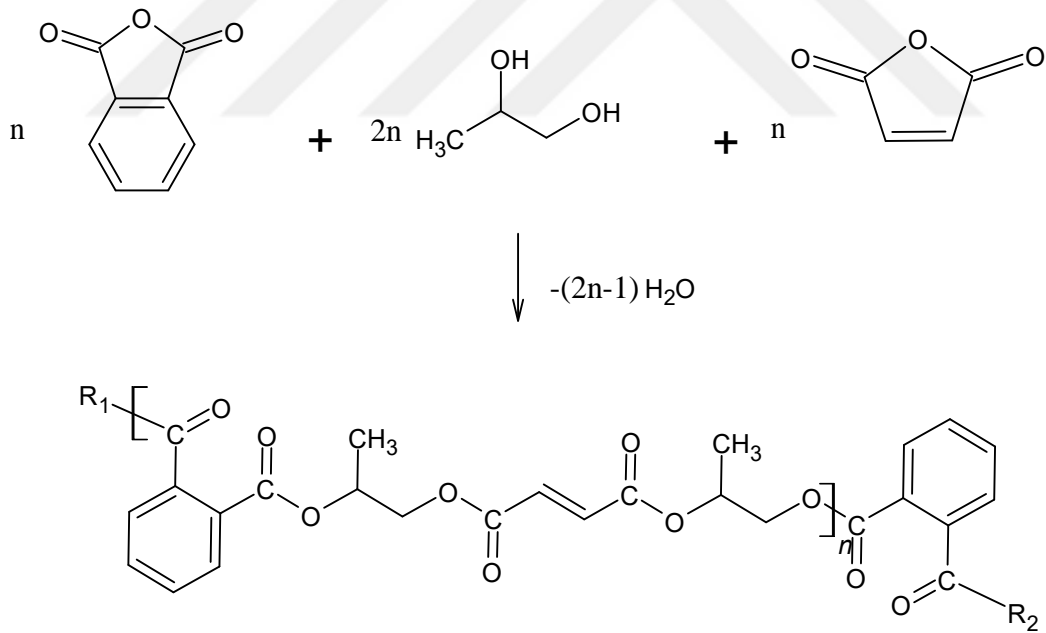


F: Polyester zincirindeki çifte bağ

S: Stiren monomeri

R: Peroksit

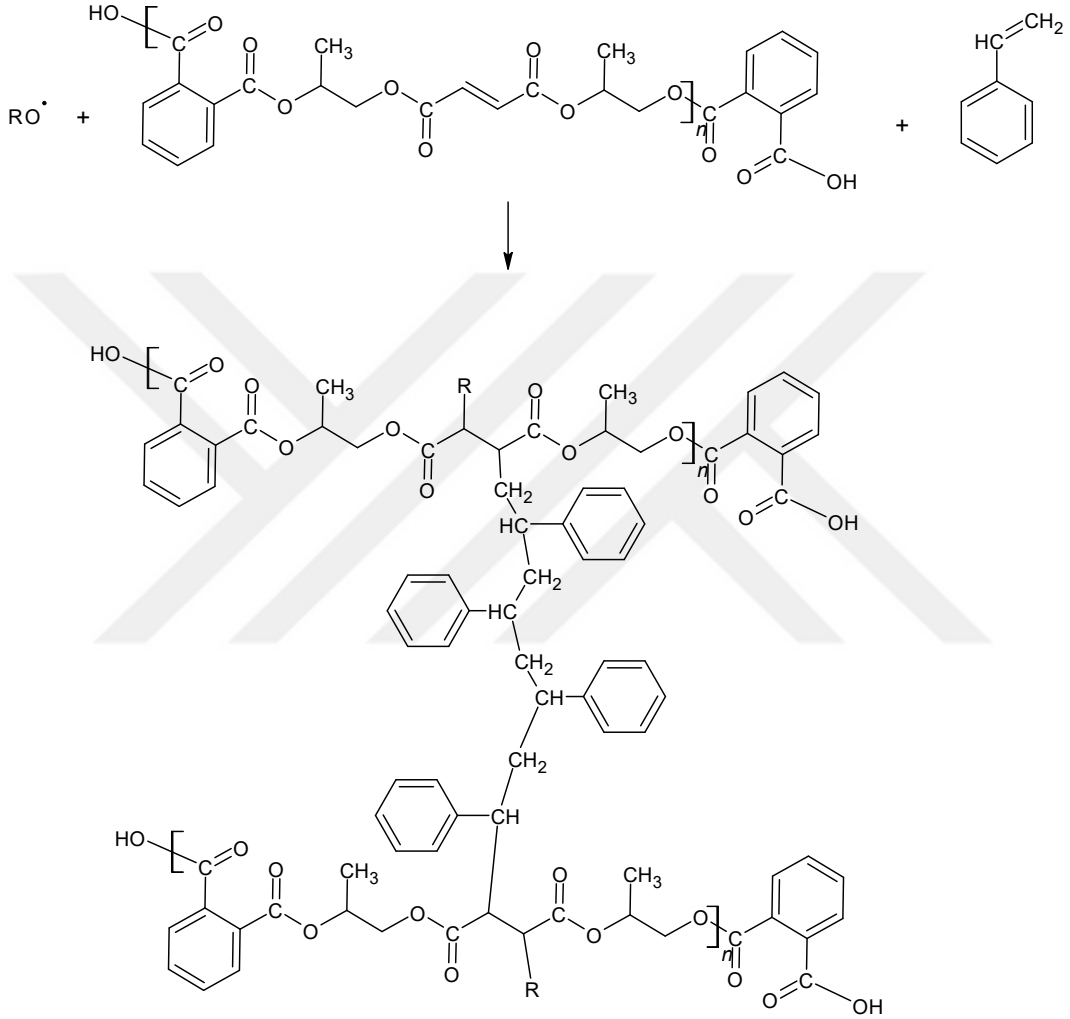
Genel amaçlı bir endüstriyel doymamış polyester, 1,2-propilen glikol, ftalik anhidrit ve maleik anhidritten yapılır. En yaygın kullanılan vinil monomer stirendir (Skrifvars, 2000). Genel amaçlı UPR için kondenzasyon polimerizasyonunu ve serbest radikal polimerizasyonu Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'te gösterilmiştir.



Şekil 2.6 UPR kondenzasyon polimerizasyonu



**Şekil 2.7** UPR serbest radikal polimerizasyonu ve kobalt metalinin serbest radikal oluşumunu hızlandırması



**Şekil 2.8** UPR çapraz bağlanma reaksiyonu

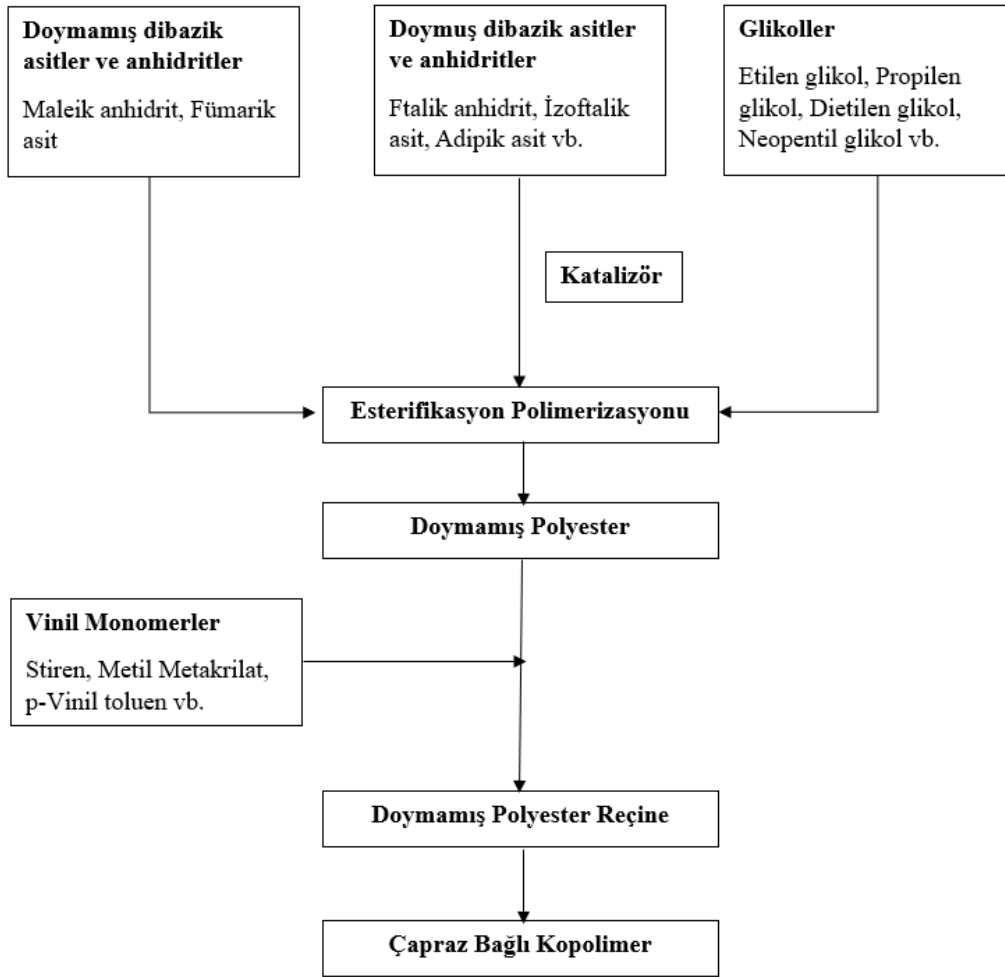
### 2.3.3 Sertleşme Süreci

Oda sıcaklığında başlatma için peroksit tipi sertleştirici ile hızlandırıcı karışımı kullanılır. Hızlandırıcı yardımıyla peroksit herhangi bir ısıya gerek kalmadan hızla ayrışır. Bu tip kürlenme sistemine soğuk kürlenme sistemi denir. Çapraz bağlanma oda sıcaklığında başlatıldığında, ekzotermik reaksiyon her zaman parçanın sıcaklığını artırır. Parçanın şekline bağlı olarak sertleşme sırasında 150 °C'ye kadar sıcaklıklara ulaşılır. Soğuk kürlenme sisteminde en yaygın kullanılan peroksit türü

metil etil keton peroksit (MEKP) iken, hızlandırıcı olarak çoğunlukla metal tuzları içeren kobalt oktoat (bir diğer adı kobalt bis(2-etilhekzanoat)) kullanılır (Salamone, 1996).

Doymamış polyester reçineler, sertleşme prosesi sonucunda son ürün haline gelen yarı mamullerdir. Sertleşme prosesinde, UPR molekülleri ve monomer arasında kopolimerizasyon oluşur ve erimeyen, çözünmeyen 3 boyutlu mamuller oluşur. Gerçekleşen kopolimerizasyon ekzotermik bir reaksiyondur (Kaya, 2000).

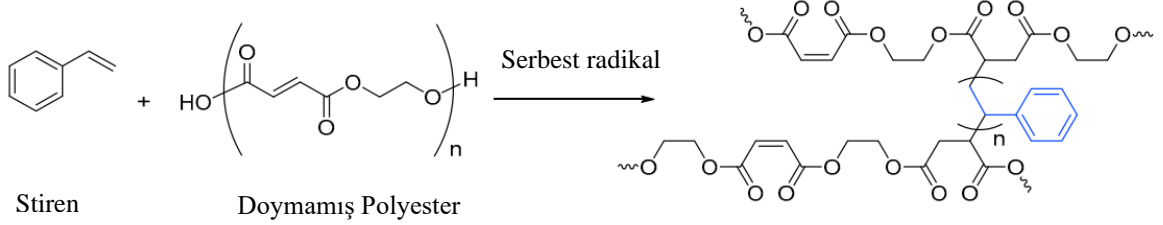
Kopolimerizasyonu şematik olarak incelenmesi Şekil 2.9’da gösterilmektedir.



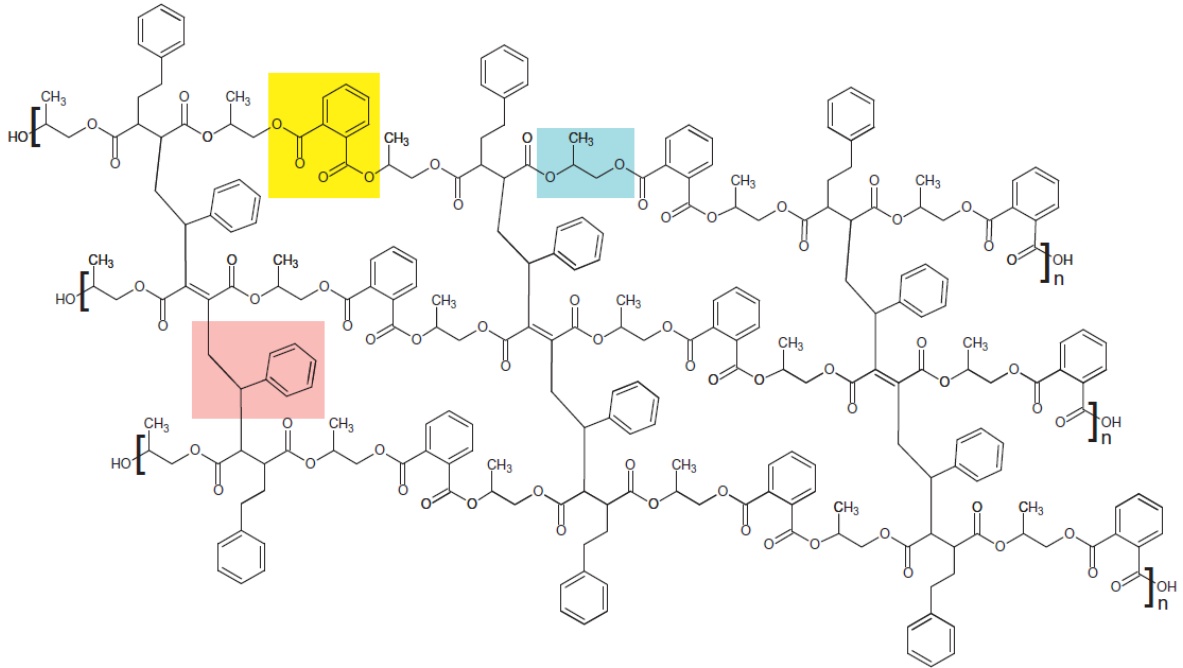
Şekil 2.9 Kopolimerizasyonun şematik yapısı

Çapraz bağlanma reaksiyonu sırasında reçine jelleşmeye başlar. Bu sırada viskozite hızla artar, reçine elastik hale gelir ve kauçuk gibi davranmaya başlar. Sonsuz bir moleküler ağına oluşmaya başladığı reaksiyonun boyutuna jel noktası, bunun için gereken süreye de jel süresi denir. Kimyasal reaksiyon, jelleşme süresinin ötesinde devam eder ve daha fazla polyester bağlanarak sonsuz moleküler ağı oluşturulur.

Sonunda her bir polyester zinciri birbirine birkaç noktadan bağlanarak devasa bir molekül oluşur (Salamone, 1996). Çapraz bağlama mekanizması ve çapraz bağlı polyester Şekil 2.10 ve Şekil 2.11’de gösterilmektedir.



**Şekil 2.10** Stirenin doymamış bir polyester oligomer ile reaksiyonu yoluyla çapraz bağların oluşumu (Ribas-Massonis vd., 2022)



**Şekil 2.11** Stiren çapraz bağlı doymamış polyester reçine zincirlerinin kimyasal yapısının şematik gösterim, ftalik asit (sarı), propilen glikol (mavi) ve stiren (kırmızı) (Kandelbauer vd., 2014)

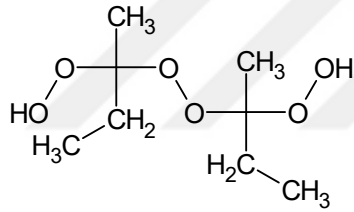
Polimerizasyonda jel süresi ( $t_{jel}$ ), pik süresi ( $t_{tepe}$ ) ve pik sıcaklığı ( $T_{tepe}$ ), UPE reçinelerin kürlenmesi sırasındaki en önemli ve kritik ölçütleridir. Jel süresi ( $t_{jel}$ ), kompozit malzemede polimerde çapraz bağlanmanın başladığını belirtmektedir. Pik süresi ( $t_{tepe}$ ) kompozit malzemenin (polimerin) çatlamasını ve hacimsel büzülmesini kontrol ederken, maksimum tepe sıcaklığına erişen süreyi göstermektedir. Pik sıcaklığı ( $T_{tepe}$ ), polimerin yani kompozit malzemenin

ekzotermik reaksiyonda erişebildiği maksimum tepe sıcaklığını belirtmektedir. Reçinenin akışkanlığını kaybetmeye başladığı andan itibaren sertleşmesine kadar geçen süre kür zamanı (polimerizasyon zamanı) olarak adlandırılır. Bu süre jel süresi gibi, inhibitör ve peroksit konsantrasyonlarına bağlıdır.

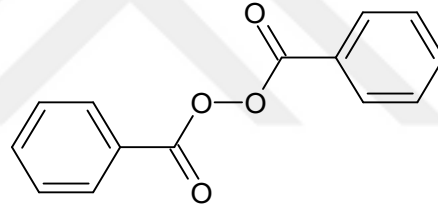
Doymamış polyesterin son sertleşmesinden, 3 boyutlu hal almasından bahsetmek için, kalıptan çıkan donmuş parçanın 60-80-120°C'lerde birkaç saatlik kürlenmeye tabi tutulması gerekir. Bu şekilde polyester son polimerizasyon derecesine ulaşır (Kaya, 2000).

### 2.3.4 Sertleştirici ve Hızlandırıcılar

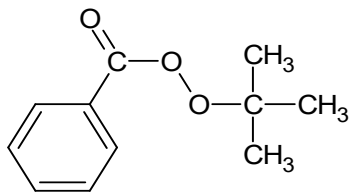
Peroksit tipi başlatıcılar (Şekil 2.12), en yaygın olarak benzoil peroksit (BPO), 70-150 °C'de çapraz bağlanma için kullanılır. Bu termal olarak ayrışabilen başlatıcı türleri oda sıcaklığında stabildir. Ancak sıcaklığın yaklaşık 70-150 °C'ye yükseltilmesiyle bu tip başlatıcılar çapraz bağlanma reaksiyonunu başlatan serbest radikalleri serbest bırakırlar (Scheirs & Long, 2004).



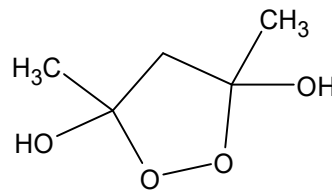
Metil etil keton peroksit



Dibenzoil peroksit



Ter-butil peroksibenzoat



Asetil aseton peroksit

**Şekil 2.12** Polyester çapraz bağlanmasında kullanılan bazı serbest radikal başlatıcıların (hızlandırıcıların) yapısı

Sertleştirici olarak serbest radikal veren peroksitler kullanılmaktadır. En bilinen peroksitler: alkil peroksitler (dibenzoil peroksit), peresterler (tersiyer bütill peroksibenzoat), diasil peroksitler (asetilaseton peroksit), keton peroksitler (metil etil keton peroksit) (Kaya, 2000).

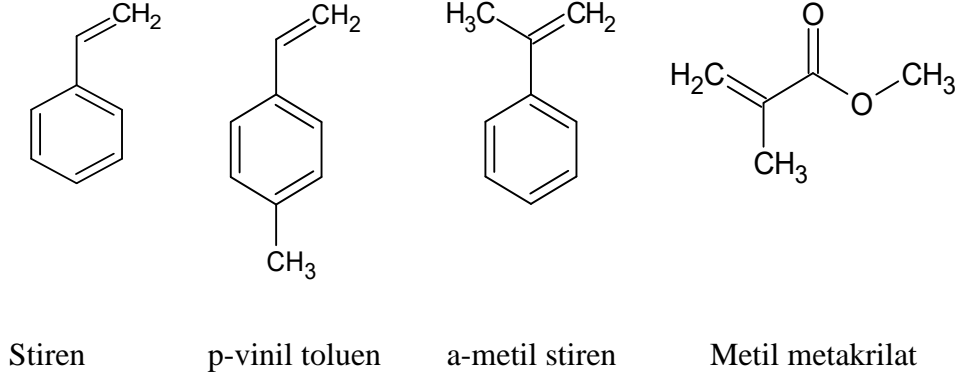
Polyesterlerde kullanılan hızlandırıcıları iki tür olarak ele alabiliriz. Kobalt, mangan, vanadyum tuzları gibi (genellikle oktoat ve naftanat) metalik hızlandırıcılar ve tersiyer aminler (N,N-dimetil anilin, N,N-difeniletan-1,2-diamin veya N,N-dimetil p-fenilen diamin) %2'ye varan miktarlarda kullanıldıklarında jelleşme süresini önemli ölçüde azaltacaktır. Ancak reçinenin reaktivitesi arttıkça stabilitesi azalır (Kucharski vd., 2003).

## 2.4 Vinil Monomerler

Vinil monomer polyester için solvent görevi görür ve polyesterin viskozitesini azaltır. Ayrıca kürlenme sırasında kopolimerizasyonun ajanıdır. Doymamış polyester reçineler için vinil monomerler Tablo 2.2 ve Şekil 2.13'te gösterilmektedir.

**Tablo 2.2** Doymamış Polyester Reçineler için Vinil Monomerler (Fink, 2017)

Monomer	Özellikler
Stiren	* En yaygın fakat kanserojen
p-Vinil toluen	* Gerçek anlamda stirenin yerini tutmaz
$\alpha$ -Metilstiren	* Kürlenmeyi yavaşlatır
Metil metakrilat	* Stirene alternatif, daha az zararlı * İyi optik özellikler

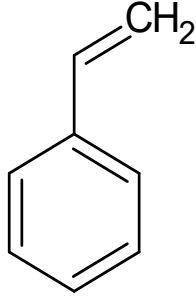


**Şekil 2.13** Doymamış polyester reçineler için vinil monomerler

### 2.4.1 Stiren

Polyester reçineler genellikle stiren, metil stiren veya metil akrilat gibi yüksek miktarda uçucu doymamış organik monomerlerle hazırlanır. Vinil grubunun varlığı stirenin polimerleşmesine izin verir ve stiren ve maleat çift bağlarının reaktivite oranları benzerdir (Yamashita & Nakano, 2008). Stiren monomeri, bir benzen halkası ve bir vinil fonksiyonel gruptan oluşan bir moleküldür. Stiren monomerinin formülü  $C_8H_8$  olmakla birlikte CAS numarası 100-42-5'tir. Stiren uçucu bir bileşiktir, oda sıcaklığında yüksek buhar basıncına ve  $31^{\circ}C$ 'lik düşük parlama noktasına sahiptir. Düşük parlama noktasında sahip olmasından dolayı yanıcı sıvı olarak sınıflandırılmaktadır. Stiren şeffaf, sıvı halde ve son derece reaktif bir doymamış aromatik türdür (ECHA, Stiren, 2024). Dünya stiren üretimi yıllık yaklaşık 15 milyon tondur. Bu üretim hızıyla dünya çapında ilk 50 kimyasal arasında yer almaktadır (Erdem, 2011).

Stiren, kırma işlemi sırasında etil benzenin dehidrojenasyonu ile üretilen aromatik organik çözücülerden biridir (LaDou & Harrison, 2014). Polistiren polimerleri üretmek için %90'dan fazla stiren kullanılır. Stiren ve polimerlerinin başlıca kullanım alanları kauçuk, plastik, boya, oyuncak ve ev aletleri bileşenleri gibi binlerce günlük üründür. Stiren monomerleri, ısı üreten reaksiyonlar sırasında üretilebilir (Miller vd., 1994; Mohammadyan vd., 2019).



**Şekil 2.14** Stiren monomerinin molekül yapısı

Kompozit üretiminin tüm aşamalarında VOC emisyonları atmosfere salınmaktadır. Stiren emisyonları, sertleştiricilerin, seyrelticilerin ve hızlandırıcıların üretime karıştırılması sırasında meydana gelir. Kalıplama aşamasında çoğu kompozit parçanın yüzey/hacim oranının yüksek olması nedeniyle stirenin %20'si kaybolabilir. Sertleşme sırasında yüksek sıcaklıklar stirenin buhar basıncını artırır ve dolayısıyla VOC emisyon oranını artırır. Ne yazık ki, parçanın kullanım ömrü boyunca sertleşmeden sonra bile stiren emisyonları önemli miktarda olabilir (La Scala vd., 2004).

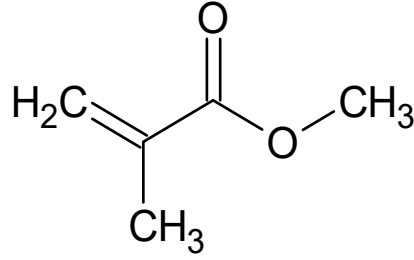
Stirenin en büyük emilimi, polimer ve plastik üretim endüstrilerinde çalışma ortamında solunma yoluyla gerçekleşir. Çevreyi kirleten bir maddedir olan stiren, uçucu organik bileşik (VOC) olmakla birlikte tehlikeli bir hava kirleticidir (HAP). (Mohammadyan vd., 2019).

#### **2.4.2 Metil Metakrilat**

Metil Metakrilat (MMA) kimyasal formülü  $C_5H_8O_2$  olmakla birlikte CAS numarası 80-62-6'dır. Metakrilik asitin Metil esteridir. Renksiz, yanıcı bir sıvıdır. Erime noktası  $-48\text{ }^\circ\text{C}$ , kaynama noktası  $100,36\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir (ECHA, Metil metakrilat, 2024).

Metil metakrilat (MMA) monomeri, doymamış polyester reçinenin kürlenmesi sırasında doymamış reçine molekülleriyle birlikte çapraz bağlamak için stiren ile kombinasyon halinde kullanılır. Şekil 2.15, metil metakrilatın kimyasal formülünü göstermektedir. MMA, çeşitli reçineler için stirenden daha iyi çözünürlüğe ve aynı kalitede daha düşük viskoziteye sahiptir. Çapraz bağlar arasındaki stirenin molar oranı ve uzunluğu, polyester kompozitlerin çapraz bağlanma derecesini etkileyebilir; bu iki faktörün iyi bir dengesi, optimum çapraz bağlanma yoğunluğuyla sonuçlanabilir (Kubota vd., 1998). MMA çapraz bağlama maddesi

olarak kullanıldığında, eklenen konsantrasyonu artık stiren miktarını ve reçine sisteminin hacim büzülmesini etkiler.



**Şekil 2.15** Metil metakrilat monomerinin molekül yapısı

Düşük bir metil metakrilat/stiren oranında, artık stiren miktarı azalır ve reçine sisteminin hacimsel çekmesi değişmeden kalır. Bununla birlikte, yüksek bir metil metakrilat/stiren oranında, artık stiren miktarı önemli ölçüde azaltılabilir. Bu avantajlı davranış, monomer reaktivite oranları nedeniyle ortaya çıkar. Ancak büzülme çalışması, metil metakrilatın büzülme kontrolü üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (Fink, 2017).

Stiren % 15'lik bir polimerizasyon büzülmesine sahiptir ve metil metakrilat %20'lik bir büzülmeye sahiptir. Bu nedenle metil metakrilatın eklenmesi daha büyük hacim büzülmesine katkıda bulunur. Metil metakrilatın stirene molar oranı 0,1'i aştığında düşük profilli bir katkı maddesinin performansı daha az etkili hale gelir (Fink, 2017).

Literatürde doymamış polyester reçinelerde MMA kullanımına dair çeşitli çalışmalar mevcuttur. Yeon, K.S. ve arkadaşları MMA içeriğinin artmasıyla doymamış polyester reçineli betonun (UPC) işlenebilirliğinin ve çalışma ömrünün arttığını gözlemlemişlerdir. MMA içeriğinin %20-40 aralığında olduğunda, UPC'nin karşılık gelen mukavemetinin (%40 Stiren içeriği) önemli ölçüde geliştirilebileceğini elde etmekle birlikte MMA içeriğinin %50 olduğunda mukavemetin azalma eğilimi gösterdiği sonucuna varmışlardır (Yeon vd., 2003). Nur Nur Hafizah A. Khalid ve arkadaşları,  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  ortam oda sıcaklığında polimer beton üretme potansiyelini araştırmayı amaçlamışlardır. Polimer geciktirici katkısı reçine ağırlığına göre %0,1, %0,15 ve %0,2 oranlarında kullanılmıştır. MMA'nın kütleme sürecini uzatan, alken alifatiklerle uzun bir kimyasal moleküler etkileşime sahip olduğunu belirlemişlerdir. %0,2 oranından yüksek oranlardaki MMA Polimer Geciktirici katkı maddesinin polimer bağlayıcının raf ömrünü uzattığını, betonun

genel performansını arttırdığını ve daha yüksek geciktirici katkı seviyelerinin polimerin akışkanlığını arttırdığını gözlemlemişlerdir (Khalid vd., 2015). Sang-Hoon Hyun ve diğerleri, kür sıcaklığını, doymamış polyester (UP)-metil metakrilat (MMA) oranının UP-MMA esaslı polimer betonun dayanım geliştirme özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları araştırmalarda, UP-MMA bazlı polimer betonun mukavemetini ilk 6 saat içinde önemli ölçüde geliştirdiğini ve 72 saatteki ortalama mukavemetin, 168 saatteki mukavemetin %86,6'sı olduğunu gözlemlemişlerdir. 20 °C'de MMA eklenmiş doymamış polyester reçineli betonun (UPC) basınç dayanımının 42 ila 65 MPa ulaşabileceğini bulmuşlardır (Hyun & Yeon, 2012).



# 3

## İSTATİKSEL ANALİZ

---

İstatistik, verilerden çıkartılan sonuç olarak tanımlanabilir. İstatistiksel çalışmalarda, teorik olarak geliştirilen ve uygulanan yöntemler, nümerik ölçümlere dayanır. Uygulanan bu yöntemler, toplanan verilerin analizinde gözlemlerden bilgi edinmek ve temsil eden sayıları anlamak amacıyla kullanılır. İstatistiksel yöntemlere, yapılacak olan çalışmaların araştırılmasında, planlanması ve tasarlanmasında başvurulur. İstatistiksel yöntemlere başvurulmasındaki sebep çalışmalardaki deneylerde zaman, para, malzemenin en etkili şekilde kullanılması ve elde edilen verinin minimum hata ile sonuçlanması önemlidir. İstatistiksel olarak tasarlanmış deneyler, maliyet ve zaman açısından yaklaşık on katı kazançlıdır. Günümüzde her alanda, biyoloji, fizik, kimya, ekonomi, mühendislik, astronomi, sosyoloji, psikoloji, ulaşım ve tarımda istatistiğin oldukça geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır (Açıkalin, 2010; Karaca, 2000).

### 3.1 Kemometri

Kemometri, matematik, istatistik, yazılım ve bilgisayar gibi alanlardaki gelişmelerin kimyaya olan etkilerini hafifletme, basite indirgeme amacını taşıyan bir uygulamadır. Bu alan, kimyasal verilerin işlenmesinde çok boyutlu ve çok değişkenli parametrelerin kullanılmasıyla oluşan karmaşıklığı çeşitli yöntemlerle sadeleştirmeyi amaçlar. Kemometri, kimyasal verilerin analizinde kullanılan bir araç olarak, problemlerin çözümünde etkili bir yöntem sunar. Bu sayede, kimyasal verilerden gerçek bilgi elde etmek ve saklı bilgileri açığa çıkarmak mümkün hale gelir (Erdal, 2007).

#### 3.1.1 Kemometri Tarihçesi

1970'li yıllarda kemometrinin tarihçesi, istatistik ve matematiksel yöntemlerin gelişmesiyle ortaya çıkmıştır. Bu dönemde, bilgisayar ve yazılım içeren kimya uygulamaları için 'kemometri' terimi kullanılmaya başlanmıştır. Svante Wold ve Bruce R. Kowalski tarafından 1972 yılında ilerletilen çalışmalar, 1974 yılında uluslararası kemometri derneği tarafından yapılan ilk resmi açıklama ile

sürdürülmüştür. Geçen yıllarda, dünya genelinde ulusal ve uluslararası düzeyde kemometri konferanslarının düzenlendiği ve bu alanın öneminin arttığı gözlemlenmiştir (Erdal, 2007).

### 3.1.2 Kemometri İlişkili Olduğu Alanlar

Kemometri, geniş bir yelpazede disiplinlerle ilişkilidir ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bu alanlar arasında şunlar bulunmaktadır:

- Analitik Kimya: Kimyasal analizlerde kullanılan yöntemlerin geliştirilmesi ve verilerin analizi için kemometri önemli bir araçtır.
- Adli Tıp: Adli tıpta, delil analizi ve veri yorumlamasında kemometrik yöntemlerin kullanımı yaygındır.
- Biyoloji: Biyolojik verilerin analizi ve biyokimyasal süreçlerin anlaşılması için kemometri kullanılmaktadır.
- Gıda Kimyası: Gıda kalitesi, güvenliği ve özellikleri üzerine yapılan çalışmalarda kemometrik yöntemlerin uygulanması yaygındır.
- Çevre Kimyası: Çevresel verilerin analizi ve çevresel etkileşimlerin değerlendirilmesi için kemometri kullanılır.
- Arkeoloji: Arkeolojik buluntuların kimyasal analizi ve veri yorumlamada kemometri önemli bir rol oynar.
- Fizikokimya ve Madde Bilimi: Sinyal işleme ve çok değişkenli dataların, verilerin analizi için fizikokimyacılar, madde bilimciler kemometrik yöntemleri uygularlar.
- Organik Kimya ve Farmasötik Kimya: Reaksiyon şartlarının optimizasyonunda ve ilaç proseslerinde organik kimyacılar, kemometrik araçları kullanırlar. Ayrıca, yapı etki ilişkisi çalışmalarında da kemometri önemlidir.

Bu alanlarda kemometrinin kullanımı, disiplinler arası bir yaklaşımın benimsendiği ve çok çeşitli veri setlerinin etkili bir şekilde analiz edilmesine olanak tanıdığı birçok uygulama sunmaktadır.

Karmaşık bir sistemi değerlendirdiğimizde, klasik yaklaşımın, giren etmenlerin kimyasal olarak uzaklaştırılması veya baskılanması gerektiren, sadece istenilen analitin sinyalinin elde edilmesi gibi işlemleri içerdiği görülmektedir. Ancak bu tür işlemler, zaman alıcı ve maliyetli olabilir. Günümüzde ise kemometri, ön ayırıştırma

yapılmadan uygun bir teknik kullanarak analiz yapma imkânı sağlayarak, bu tür klasik yaklaşımların tercih edilme olasılığını düşürmektedir. Kemometrik yöntemler, klasik analiz metotlarına alternatif olarak ortaya çıkmış, daha hızlı ve düşük maliyetli analiz metotlarının geliştirilmesine büyük katkıda bulunmaktadır.

Yapılan araştırmalar sonucunda, son 15 yıl içinde kemometrinin en yoğun olarak analitik kimya alanında kullanıldığı belirlenmiştir. Bu durum, kemometrinin analitik kimyada daha etkili ve verimli bir analiz yöntemi olarak kabul gördüğünü ve geleneksel yöntemlere göre birçok avantaj sunduğunu göstermektedir.

Kemometri, kimyasal proseslerin optimizasyonu için önemli bir araçtır. Kimyasal proses teknolojisinin dayalı olduğu bir ürünün üretim sürecinde, çeşitli parametrelerin (örneğin, sıcaklık, zaman ve girdi miktarları) en uygun değerlerinin belirlenmesi büyük önem taşır. Kemometrik metotlar, bu tür karmaşık sistemlerde matematiksel modeller oluşturarak ve verileri analiz ederek sürecin optimize edilmesine yardımcı olur.

Kemometrik yöntemler, deneme-yanılma yöntemlerinden daha etkili bir şekilde çalışabilir ve sürecin performansını artırmak için gereken parametreleri belirleyebilir. Bu sayede, minimum enerji tüketimi, optimum süre ve optimum girdi miktarları gibi önemli faktörler belirlenebilir. Bu optimizasyonlar, üretim maliyetlerini düşürebilir, verimliliği artırabilir ve çevresel etkileri azaltabilir.

Bu nedenle, kemometrik metotlar, kimyasal proses teknolojisine dayalı üretim süreçlerinde verimliliği artırmak ve kaynakları daha etkili bir şekilde kullanmak için güçlü bir araç olarak kullanılır.

Kemometri, içeriği bakımından açıklayıcı, tanımlayıcı istatistik, deneysel proses, modelleme, optimizasyon, kalibrasyon, yapay zeka yöntemleri, bilgi ve sistem alanı gibi çeşitli kavramlardan ve uygulamalardan oluşmaktadır (Erdal, 2007) (Marhuenda-Egea vd., 2013).

### **3.2 Deneysel Tasarım**

Deney, bir proses, bir ürün veya bir süreç hakkında detaylı bilgi elde edinmek, veri toplamak, özel bir amaç için yapılan gözlemler ve çalışmalardır. Bu çalışmalar genellikle bir parçayı incelemek, veri toplamak ve bir konuyla ilgili bilgi edinmek için yapılır.

Planlanan deney tasarımları ile prosesin istenen verimlilikte gerçekleşmesi için uygun olan faktör seviyeleri ve değerler belirlenerek verimlilik artırılabilir. Deney tasarım yöntemleri, yeni bir ürün, yeni bir proses (süreç) geliştirmede veya proseslerin verimini arttırmak amacıyla mevcut süreci geliştirme çalışmalarında önemlidir (Yalçındağ, 2021).

Deneysel tasarımın amacı, faktörlerin etkilerini belirlemek ve deneyin modelini geliştirmektir. Deneysel tasarım iki ana başlığa ayrılır, tarama ve optimizasyon. Tarama ile deney için uygun faktörlerin belirlenmesi sağlanırken, optimizasyon ile hangi deneyin hangi koşullarda uygun olduğu belirlenir. Bu süreçte genellenmiş model ANOVA (varyans analizi) kullanılarak elde edilen veriler değerlendirilir (Açıklalın, 2010; Lundstedt vd., 1998).

### 3.2.1 Deneysel Tasarım Terminolojisi

Deneysel tasarımın temel bileşenleri şu şekilde açıklanmaktadır:

**Faktör (Bağımsız Değişken):** Deneyin sonuçlarını etkileyen ve tarama sırasında özenle seçilmesi gereken bağımsız değişkenlere ‘faktör’ denir. Her bir faktör, deneyin belirli bir yönünü temsil eder.

**Seviye:** Her bir faktör, bağımsız değişken olarak adlandırılan bölümlere ‘seviye’ denir. Bu seviyeler, bir faktörün alabileceği farklı değerleri temsil eder.

**Cevap:** Deneylerin sonuçlarını ifade eden deneysel verilere ‘cevap’ denir. Bu veriler, faktörlerin ve seviyelerin kombinasyonlarına bağlı olarak elde edilir (Lundstedt vd., 1998).

### 3.2.2 Deney Faktörleri ve Parametrelerinin Belirlenmesi

Problem tanımının yapıldığı aşama, prosese etki eden her bir faktörün belirlendiği aşamadır. Bu faktörlerin tümü ölçülebilir ya da ölçülemez olabilir. Süreci iyi anlayan ve bilgi sahibi olan kişilerin toplanıp faktörleri belirlemeleri, bu aşamada önemlidir. Faktörlerin etkili bir şekilde belirlenmemesi durumunda, deney tasarımı çalışmalarının anlamsız sonuçlar verebileceği unutulmamalıdır. Bu nedenle, faktörlerin doğru bir şekilde tanımlanması ve ortaya konulması, başarılı bir deney tasarımı için kritik bir adımdır.

Sürece etki eden faktörler tayin edildikten sonra, bu faktörlerin kontrol edilebilen, denetlenebilen (ayarlanabilir, değiştirilebilir) ve kontrol edilemeyen (bir diğer

adıylı gürültü) faktörler olarak sınıflandırılması önemlidir. Örneğın, makınanın, cihazın çalışma süresi, çalışma hızı gibi parametreler denetlenebilen, kontrol edilebilen faktörlere örnekken, makinada meydana gelen sürtünmeden kaynaklı ısı artışı gibi değişkenler kontrol edilemeyen faktörlere örnektir.

Deney tasarımıyla kontrol edilebilen, denetlenen faktörlerin optimum değerleri ile kontrol edilemeyen faktörlerin tesirine bir süreç ya da ürün geliştirmeyi amaçlar. Bu sayede, sürecin istikrarlı ve tekrarlanabilir bir şekilde çalışması hedeflenir ve olası dış etmenlerin etkisi minimize edilerek istenen sonuçların elde edilmesi sağlanır.

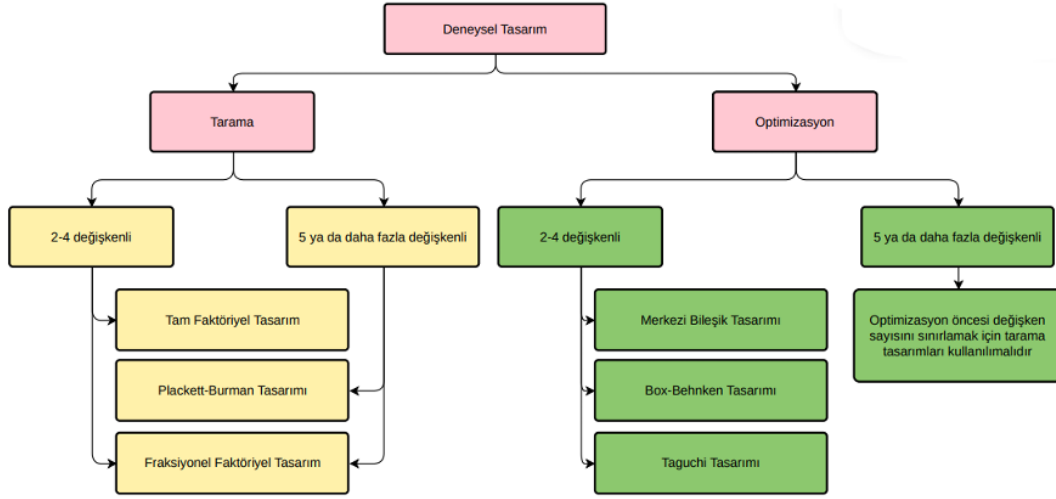
Faktörlerdeki seviyeler, sözel veya nitel (örneğin, pozitif-negatif, alçak-yüksek) veya sayısal ve nicel (örneğin, 150-200-100-3000) olabilir. Belirlenen faktör ve seviye sayıları, deney sayısının tayin edilmesinde önemli bir rol oynar. Faktör seviyeleri, çıktının üzerindeki sonuçlarına göre uygun bir şekilde belirlenmelidir. Bu seçim, deneyin istenilen sonuçları elde etme ve faktörler arasındaki etkileşimleri anlama kapasitesini en üst düzeye çıkarma amacını taşır (Yalçındağ, 2021).

### **3.2.3 Tasarım Yöntemleri**

Yaygın olarak bilinen dört temel tasarım yöntemi bulunmaktadır; ancak bunlarla sınırlı olmamak üzere birçok başka tasarım yöntemi de bulunmaktadır (Açıkalin, 2010).

- Tam Faktöriyel ve Kısmi Faktöriyel Tasarımı,
- Merkezi Bileşik Tasarımı,
- Box-Behnken Tasarımı,
- Üç Seviyeli Faktöriyel Tasarım.

Deneyisel tasarıma ait tarama ve optimizasyonun yöntemlerinin gösterimi Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



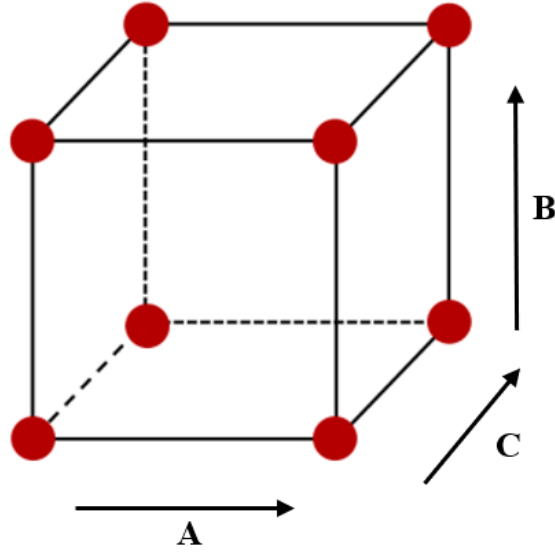
Şekil 3.1 Deneysel tasarıma ait tarama ve optimizasyonun yöntemleri (Keskin, 2023)

### 3.2.3.1 Tam Faktöriyel ve Kısmi Faktöriyel Deneysel Tasarım

Deney tasarım yöntemlerinden biri olan Tam Faktöriyel Tasarım metodu, genellikle iki ve daha fazla parametrenin çıktı üzerindeki etkilerini incelemek için sıkça kullanılan, en yaygın metotlardan biridir. Bahsedilen tasarım yöntemi, temel olarak faktörlerin etkilerini değerlendirmek ve yorumlamak amacıyla kullanılır. Bu tasarım, her bir faktörün her seviyesinden deney sayısının eşit şekilde yapılmasını içerir ve faktörlerin her birinin sonucu üzerindeki etkilerini gözleme açısından önemlidir.

Ancak, faktör sayısının artması ile deney sayısının hızla artması, bu tasarım yönteminin bir dezavantajıdır. Deney sayısı, faktör sayısının  $2^k$  şeklinde belirlendiği bir formülle hesaplanır, burada k faktör sayısını temsil ederken, her bir faktörün kaç seviyede incelendiği taban sayısı olarak 2 belirler. Bu durum, tam faktöriyel tasarımın temel prensiplerinden biridir ve deneylerin sayısının hesaplanmasında önemli bir role sahiptir. Örneğin, her bir faktörün iki seviyede incelendiği bir tam faktöriyel tasarım düşünelim. Faktör seviyeleri (-) ve (+) şeklinde belirlenmiş olsun. (-) en düşük seviyeyi belirtirken, (+) en yüksek seviyeyi ifade eder. Tasarımda 3 faktörün incelendiği düşünülüyorsa ve faktörün en düşük ve en yüksek seviyeleri, sırasıyla (-) ve (+) olarak belirlenmişse deneysel tasarım  $2^3 = 8$  olacaktır.

A, B, C olarak nitelendirilen 2 seviyeli ve 3 faktörlü bir tasarımın grafiksel gösterimi Şekil 3.2’de sunulmuştur.



**Şekil 3.2**  $2^3$  Tam Faktöriyel Tasarımın grafiksel gösterimi (Gorbounov vd., 2022)

Faktör sayısına bağlı olarak deney sayısının artması, büyük ölçekli ve karmaşık tasarımlarda çok sayıda deney yapılmasını gerektirebileceği için zaman ve maliyet açısından zorlayıcı olabilir. Bu nedenle, faktör sayısının ve deney sayısının dengeli bir şekilde değerlendirildiği alternatif tasarım yöntemleri de göz önüne alınabilir (Karaca, 2000; Lundstedt vd., 1998). Faktör sayısının çok olduğu hallerde ve belirlenen değişkenlerin etkileşim göstermediği bilindiğinde, Kısmi Faktöriyel Deneysel Tasarımların kullanımı tercih edilmelidir (Açıkalın, 2010; X. Zhang vd., 2007).

Kısmi Faktöriyel Deneysel Tasarım, sayıca fazla faktörlerin incelenmesi gerektiği durumlarda, sadece ana etki veya seviyesi düşün etkileşimlerin bulunmak istendiği durumlarda kullanılması uygundur. Gerekli deney sayısı  $(1/2^p)2^k$ 'dır. Deney sayısındaki, k faktör, p ise fraksiyon sayısıdır (Kuehl & Kuehl, 2000; Lundstedt vd., 1998).

### **3.2.3.2 Merkezi Bileşik Tasarımı**

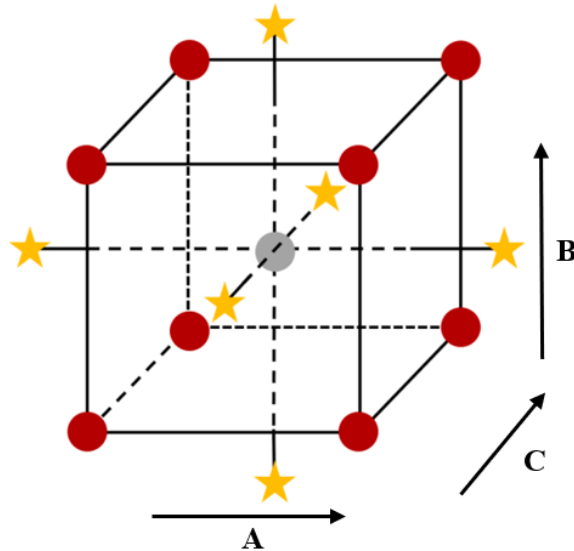
Merkezi Bileşik Tasarımı, 1950'li yıllarda Box ve Wilson tarafından geliştirilmiştir. Merkezi ve aksenal noktalarda da deney yapılması ilkesine dayanır. Bu tasarımda, faktör seviyesinin fazla olmasına karşın daha az sayıda deney gerçekleştirilir. Birden fazla faktörün etkilerini ve bu faktörlerin olası etkilerini anlamak için kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, bir faktörün optimum seviyesinin

belirlenmesiyle beraber faktörler arasındaki etkileşimleri anlamak için de kullanılmaktadır (Kuehl & Kuehl, 2000).

Merkezi bileşik tasarımı, bir merkez noktası ve aksenal noktalarda yapılan deneyleri içeren bir faktör seviyesi matrisi kullanmaktadır (Açıklalın, 2010; Lundstedt vd., 1998). Faktöriyel noktaları ara seviye değerleri temsil ederken, orta seviyedeki değerleri merkezi noktaları simgeler. Bir faktör için aksenal noktalar en yüksek ve en düşük seviyedeki değerleri simgeler (Cochran & Cox, 1948; Lundstedt vd., 1998).

Merkezi bileşik tasarımında, test sayısı  $N = 2^k + 2k + n_0$  ile belirlenir.  $2^k$  faktöriyel noktaları,  $2k$  aksenal noktaları ve  $n_0$  ise merkezi noktaları temsil etmektedir (Gorbounov vd., 2022).

Tasarım yöntemini daha iyi ifade etmek için örnekleyecek olursa: merkezi bileşik tasarımında 3 faktöre sahip bir deney için  $2^3 = 8$  faktöriyel nokta deneyi,  $2 \times 3 = 6$  aksenal nokta deneyi ve 6 merkez nokta tekrar deneyi olacak şekilde toplamda 20 adet deney yapılmalıdır. Temsili bir Üç Faktörlü Merkezi Bileşik Tasarım, Şekil 3.3'te gösterildiği gibi ifade edilebilir. Bu tür tasarımlarda  $\alpha$  değeri, tasarımın dönebilirliğini belirleyen bir faktördür. Standart hata dönebilirlikten sebep, merkezi noktadan eşit uzaklıkta ise aynı olur (Açıklalın, 2010; Cochran & Cox, 1948).



**Şekil 3.3** Üç faktörlü Merkezi Bileşik Tasarımı örnek grafiksel gösterimi (Gorbounov vd., 2022)

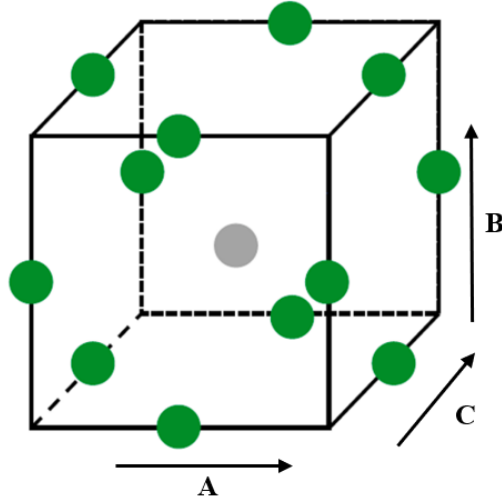
### 3.2.3.3 Box-Behnken Tasarımı

Box-Behnken tasarım yöntemi, bu çalışmada kullanılan tasarım metodudur. Faktörlerin iki seviyeden daha fazla çalışılmasının gerekli olduğu durumlarda ikinci dereceden çok değişkenli tasarım metotları gerekebilir. Box-Behnken metodu, üç seviyeli faktöriyel tasarım yönteminden türetilmiş bir ikinci dereceden çok değişkenli metot olup, cevap yüzeylelerinin maksimum ya da minimum noktalarının belirlenmesine yaygın olarak kullanılmaktadır (Khajeh, 2009; Tripathi vd., 2009).

Diğer faktöriyel tasarımlardan farklı olarak, bu yöntemde çalışma alanının köşe noktalarına deney gerçekleştirilmez; bunun yerine orta noktalarda ve merkezde tekrar deneyleri gerçekleştirilir. Kullanılan yöntemin avantajlarından bir tanesi, daha az deney sayısı gerekliliği ve Merkezi Bileşik Tasarıma uygun bir seçenek sunmasıdır (Açıkalın, 2010; Şimşek & Seyfullah, 2018). Üç faktörlü Box-Behnken tasarımı Şekil 3.4'te gösterimi verilmektedir.

Box-Behnken Tasarım metodu, üç seviyeli bir tasarım olup, genellikle kodlama için -1, 0 ve +1 değerleri kullanılır. Tasarımdaki -1 minimum değeri, 0 orta değeri, +1 ise maksimum temsil eder. Diğer tasarımlardan farklı olarak tüm faktörler aynı anda minimum (-) ve maksimum (+) olduğu denemeleri içermez. Tasarım için gereken deney sayısı ( $N$ ),  $k$  faktör sayısı ve  $n_0$  merkezde tekrarlanan deney sayısı için,  $N = 2k * (k-1) + n_0$  şeklinde hesaplanmaktadır. Merkezde tekrarlanacak deney sayısına göre toplamda gerçekleştirilecek deney sayısı değeri farklılık göstermektedir. Merkezi Bileşik Tasarıma göre deney sayısı daha azdır ve Merkezi Bileşik Tasarımına alternatif ideal bir tasarım yöntemidir (Chopra vd., 2007; J. F. Fu vd., 2009).

Üç faktörlü Box-Behnken Tasarım gösterimi Şekil 3.4'te, deney tasarımı Tablo 3.1'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.4** Üç faktörlü Box-Behnken Tasarımı örnek grafiksel gösterimi  
(Gorbounov vd., 2022)

**Tablo 3.1** Üç faktörlü Box-Behnken Tasarımı

Deney	Faktörler		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	+1	-1
11	0	-1	+1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

### 3.2.3.4 Üç Seviyeli Tasarım

Üç Seviyeli Tasarım, üç seviye ele alındığı için 3k Faktöriyel Tasarım olarak isimlendirilebilir. Faktörlerin en düşük ve en yüksek seviyelerine ek olarak, 3k Faktöriyel Tasarımda orta seviye de dikkate alınır. Faktör seviyeleri -1, 0 ve +1 olarak belirtilir. Minimum gereken deney sayısı  $3k$  olarak belirlenir. Merkezi

noktada yapılması gereken deney tekrarı sayısı  $n_0$  ise, toplam deney sayısı  $3k + n_0$  olmaktadır (Rekab & Shaikh, 2005).

### 3.3 Cevap Yüzey Analizi (Response Surface Methodology)

Cevap Yüzeyi Analizi, 1951 yılında Box ve Wilson doğrultusunda geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu istatistiksel ve matematiksel yaklaşım, deney tasarımında, modellerin yaratılmasında, faktör etkilerinin gözden geçirilmesinde ve istenilen cevap şartlarının belirlenmesinde kullanılır. Cevap yüzey analizinin temel amacı, cevap yüzeyini optimize etmektir. Girdi parametreleriyle (kontrol edilebilen) elde edilen cevap yüzeyleri arasındaki ilişkiler nicel şekilde belirlenir. Bu yöntemle proses verimliliği artırılabilir, cevap çıktıları hedeflere uygun şekilde elde edilebilir ve prosesi etkileyen faktörlerin bağıl önemleri belirlenebilir. İlaç, gıda, kimya ve biyoloji gibi birçok endüstride yaygın olarak kullanılan bu yöntem, geleneksel tek değişkenli analizlere alternatif olarak çok değişkenli bir yaklaşım sunar. Daha az deney ile daha fazla bilgi elde etme avantajıyla ekonomik bir çözüm sunar. Ayrıca, bağımsız parametreler arasındaki etkileşimleri gözlemleyebilme özelliği ve birden fazla değişkenin aynı anda optimize edilmesine olanak sağlaması, cevap yüzeyi analizini önemli kılan faktörlerden biridir (Aslan, 2008; Guaracho vd., 2009).

Cevap Yüzeyi Analizi, bir dizi sıralı işlemi içeren bir yöntemdir ve aşağıdaki adımlarla özetlenebilir:

1. Çalışma için en uygun olan tasarım yöntemi tercih edilir ve istenen sonuçlara ulaşmak amacıyla belirlenen deneysel tasarım şeması kapsamında deneyler gerçekleştirilir.
2. Deneysel çalışma sonuçları, çoklu regresyon analizine sokularak cevabı en kesin biçimde açıklayan matematiksel bir model geliştirilir ve sonuçlanan modelin doğruluğu titiz bir şekilde değerlendirilerek model denklemi kontrol edilir.
3. Cevabın maksimum veya minimum değerlere ulaştığı optimum koşullar belirlenir.
4. Üç boyutlu çizimler elde edilerek kullanılır ve faktör değerlerinin cevap değerleri üzerindeki etkileri görsel bir şekilde açıklanır (Aslan, 2008; Myers vd., 2016).

Bir biyolojik, kimyasal veya fiziksel sistem incelendiğinde, elde edilecek bir cevap, sıcaklık ( $x_1$ ), reaksiyon süresi ( $x_2$ ) gibi ölçülebilen faktör değerleriyle

bağdaştırılabilir. Cevap yüzeyi fonksiyonu E(y) olarak ifade edildiğinde; k kadar faktör değişkeni için denklem 3.1'de bu fonksiyon bulunmaktadır. Bu denklem, sistemin çeşitli faktörlerinin etkileşimini anlamak ve optimize etmek amacıyla kullanılır.

$$E(y) = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) \quad (3.1)$$

İşlemleri daha kolay hale getirmek ve anlamak amacıyla, ölçümler yapıldığında faktör değerleri kodlanır. Faktör kodlama işlemi denklem 3.2'deki gibi gerçekleştirilmektedir (Açıkalin, 2010; Cho & Zoh, 2007).

$$x_i = \frac{P_i - P_{i0}}{r_i} \quad (3.2)$$

$x_i$ : parametreye ait kodlanan seviye değeri

$P_i$ : parametreye ait çalışma değeri

$P_{i0}$ : parametreye ait merkezi nokta değeri

$r_i$ : çalışma aralığının ve seviye aralığının eşit olarak bölünmesiyle elde edilen değer

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon \quad (3.3)$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (3.4)$$

Denklem 3.3 ve denklem 3.4 değerlerinde y ifadesi cevabı temsil ederken,  $x_1$  ve  $x_2$  değerleri faktörleri (bağımsız değişkenleri) belirtir.  $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{12}$  ifadeleri ise bilinmeyen katsayı değerlerini göstermektedir.  $\varepsilon$  ifadesi ise artan değeri göstermektedir (Açıkalin, 2010; Karaca, 2000).

### 3.4 Regresyon Analizi

Regresyon analizi, istatistiksel bilimin önemli alanlarından biridir. İncelenen bir bağımlı değişkenin (cevap) değerlendirilirken bağımsız değişkenlerden (faktörlerden) hangisinin etkisi altında olduğunu araştırmak için kullanılan temel bir yöntemi temsil etmektedir. Regresyon analizi, bağımlı ve bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi inceler. Bir veya daha fazla bağımsız değişkenin ( $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$ ) ile tek bağımlı ve sürekli bir bağımlı değişken arasındaki ilişkiyi incelemek üzere tasarlanmış istatistiksel bir yöntem ve araçtır (Berk, 2004; Kleinbaum vd., 2014). Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasında doğrusal bir ilişki varsa, bu duruma doğrusal regresyon denir. Ancak, ilişki doğrusal değilse, analiz doğrusal olmayan

regresyon olarak adlandırılır. Y bağımlı değişkeni ve x bağımsız değişkeni olarak tanımlandığında, doğrusal regresyon model denklemi (3.5) ile ifade edilirken, doğrusal olmayan regresyon model denklemi (3.6) ile açıklanmaktadır (G. C. Wang & Jain, 2003).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon \quad (3.5)$$

$$y = \beta_0 + \beta^{(\delta x_1 + \gamma x_2)} + \varepsilon \quad (3.6)$$

Regresyon analizinde oluşturulan denklemler bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi ifade eder. Eğer k tane faktör için n tane deney gerçekleştirilirse, erişilen sonuçlar denklem 3.7’de gösterilmektedir.

$$\begin{aligned} y_1 &= \beta_1 x_{11} + \beta_2 x_{21} \dots \beta_k x_{k1} + \varepsilon_1 \\ y_2 &= \beta_1 x_{12} + \beta_2 x_{22} \dots \beta_k x_{k2} + \varepsilon_2 \\ &\dots \dots \dots \\ y_n &= \beta_1 x_{1n} + \beta_2 x_{2n} \dots \beta_k x_{kn} + \varepsilon_n \end{aligned} \quad (3.7)$$

### 3.5 Model Denkleminin Kontrolü

Elde edilen regresyon model denklemlerinin doğruluğunu değerlendirmek amacıyla hesaplama sonucunda; varyans analizi, kalanların toplamı ve korelasyon katsayısı gibi ölçümler yapılmalıdır.

Kalanların toplamı, deney sonuçlarında elde edilen değeri  $y_j$ , model denklemindeki tahmini değeri ise  $\bar{y}_j$  olarak ifade edersek, bu değerler arasındaki farkların toplamının sıfır olması beklenir. Matematiksel olarak ifade edildiğinde, bu kavram denklem 3.8’de verilmektedir (Açıklan, 2010)

$$\Sigma_{e_j} = \Sigma(y_j - \bar{y}_j) = 0 \quad (3.8)$$

Korelasyon katsayısı, iki farklı değişken arasındaki benzerlik ve ilişkiyi belirlemek için kullanılır. Ancak, bu katsayıyla sebep-sonuç ilişkisi hakkında bir çıkarım yapılamaz. Korelasyon katsayısı (R), model denklemden elde edilen sonuç ( $\bar{y}_j$ ), deneysel sonuç ( $y_j$ ) ve tüm deneysel sonuçların ortalaması ( $\bar{y}$ ) uzaklaşma derecesini verir, korelasyon katsayısının matematiksel ifadesi denklem 3.9’da verilmektedir.

$$R^2 = \frac{\Sigma(\bar{y}_j - \bar{y})^2}{\Sigma(y_j - \bar{y})^2} \quad (3.9)$$

R değeri eğer sıfıra yaklaşırsa, doğrusal ilişkinin (iki bağımsız değişken arasındaki) çok düşük seviyede olduğunu gösterir (Kleinbaum vd., 2014).

Korelasyon katsayısı yani R değeri, 1'e çok yakın çıkabilir, ancak eğim düşük olabilir. Diğer durumlarda ise R değeri çok düşük olabilir, ancak eğim yüksek olabilir. Bu nedenle, korelasyon katsayısı her zaman beklenen değeri vermez. Özellikle çok değişkenli parametrelerde bu tür durumlar gözlenebilir (Açıkalin, 2010)

### 3.6 Varyans Analizi

Varyans analizi, aynı zamanda ANOVA analizi olarak da adlandırılır ve elde edilen deneysel verilerin toplu olarak yorumlanmasına olanak tanır (G. C. Wang & Jain, 2003).

Varyans analizi oluşumu aşağıdaki gibidir:

- n adet deney için bulunan cevap değerleri  $y_i$  olarak ifade edilir, cevapların ortalama değeri ise  $\bar{y}$  olarak gösterilir. Toplam karelerin toplamı ( $SS_T$ ) ifadesi denklem 3.10'da yer almaktadır.

$$SS_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (3.10)$$

- Q adet faktör değeri için ise; SST değeri denklem 3.11'e göre hesaplanır.

$$SS_T = SS_A + SS_B \dots SS_Q = SS_{model} + SS_{kalan} \quad (3.11)$$

- Ortalama kare değeri (MS) ise; her bir karenin toplamı serbestlik derecesine bölünerek elde edilir.

- F değeri ise; denklem 3.12'ye göre hesaplanır.

$$F = \frac{\text{Modelin ortalama kare değeri } (MS_{model})}{\text{Kalanın ortalama kare değeri } (MS_{kalan})} \quad (3.12)$$

$F_{kritik}$  değeri kalan ve modelin serbestlik derecesine göre hesaplanır. Model denkleminin geçerli olabilmesi için  $F_{hesaplanan} > F_{kritik}$  olmalıdır. Eğer bu koşul sağlanıyorsa, model denklemi sistem için uygundur ve sistemi iyi açıklıyor demektir.  $F_{kritik} > F_{hesaplanan}$  durumunda ise; model denkleminde bazı parametreler çıkartılarak  $F_{hesaplanan}$  değeri arttırılabilir. Tüm durumlar sonucunda bu şartlar hala sağlanamıyorsa model denklemi değiştirilmelidir (Karaca, 2000).

### 3.7 Model Denklemlerinin Yorumlanması ve Optimizasyon

İki faktörlü (değişkenli), ikinci dereceden bir model denklemi örneği denklem 3.13'te verilmektedir.

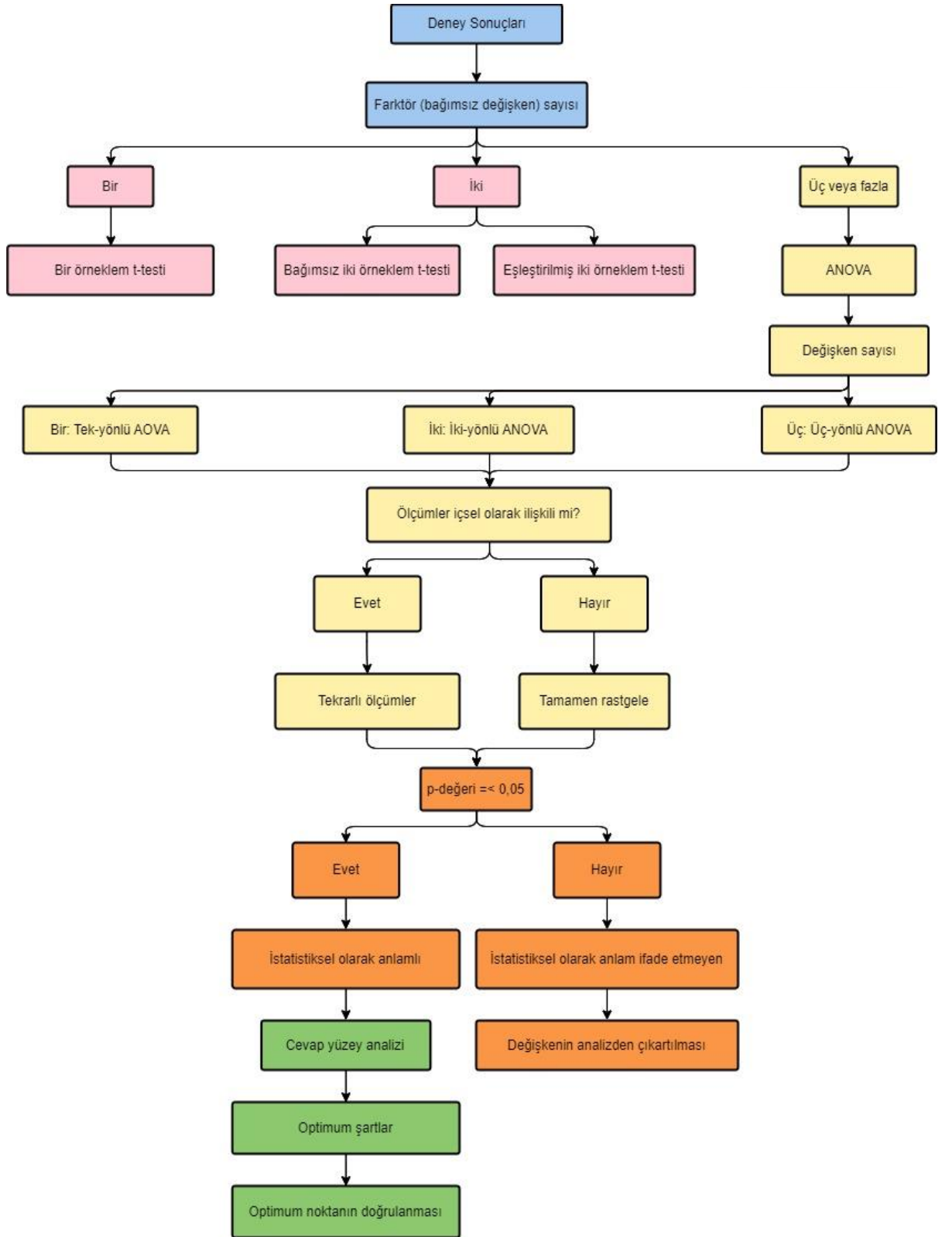
$$y_1 = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (3.13)$$

Model denklemlerinde, çalışma için yani cevap yüzeyi üzerinde kritik olan noktadan (+) ve (-) yönde uzaklaşmanın sonucu araştırılır. Bu nedenle 3.14'teki grafiğin türevi alınarak sifıra eşitlenir. Bu ifade 3.15'te verilmektedir. İkinci dereceden türev ifadesi de 3.15'te gösterilmektedir.

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = \beta_1 + 2\beta_{11}x_1 + \beta_{12}x_2 = 0$$
$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = \beta_2 + 2\beta_{22}x_2 + \beta_{12}x_1 = 0 \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X_1^2} = 2\beta_{11}$$
$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X_1 \cdot \partial X_2} = 2\beta_{12}$$
$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X_2^2} = 2\beta_{22} \quad (3.15)$$

Eğer bir fonksiyonun iki adet çözümü varsa, bu çözümlerin her ikisinin negatif olması bir maksimum noktaya, her ikisinin pozitif olması bir minimum noktaya ihtiyaç duyulmaktadır. Eğer çözümün biri negatif biri pozitif değer ise; bir semer noktasına bakılmaktadır. Bu şekilde modelin optimum noktası araştırılır (Karaca, 2000).



Şekil 3.5 İstatistiksel analiz için basitleştirilmiş bir algoritma (Gorbounov vd., 2022)

## 4.1 Doymamış Polyester Reçine Sentezinde Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

### 4.1.1 Reaktör

Dibazik asit ve glikollerin yüklenip reaksiyonun gerçekleştiği bölüm. Reaktör genel olarak gövde, dik kolon, yatay/dikey kondansör, seperatörden oluşur.

- **Gövde kısmı:** Kimyasalların yüklendiği bölüm.
- **Dik kolon:** Kabarmalara karşı subap görevi yapan bölümdür.
- **Yatay yoğuşturucu (condenser):** Reaktörden çıkan buharları yoğuşturan bölüm.
- **Separatör:** Reaktörden gelip yatay yoğuşturucuda yoğunlaşan kısım, su ve taşıyıcı olarak kullanılan, su ile azeotrop karışım yapan tolueni içerir ve ayrışmaları separatörde gerçekleşir.
- **Motor ve karıştırıcı:** Belirlenen devirde karıştırma işlemini gerçekleştirir.

### 4.1.2 Blender

- **Gövde kısmı:** Vinil monomer olan stiren ile polyesterin homojen olarak karıştığı bölüm.
- **Motor ve karıştırıcı:** Karıştırma işlemini gerçekleştirir.

### 4.1.3 Isıtma ve Soğutma Üniteleri

Reaktörü çevreleyen ve sentez gerçekleşirken gerekli olan ısıtma ve soğutma işlemleri için kullanılır. Reaktör etrafında kızgın yağ dolaşan sistem mevcuttur. Kızgın yağ soğutma suyu kullanılarak soğutulur.

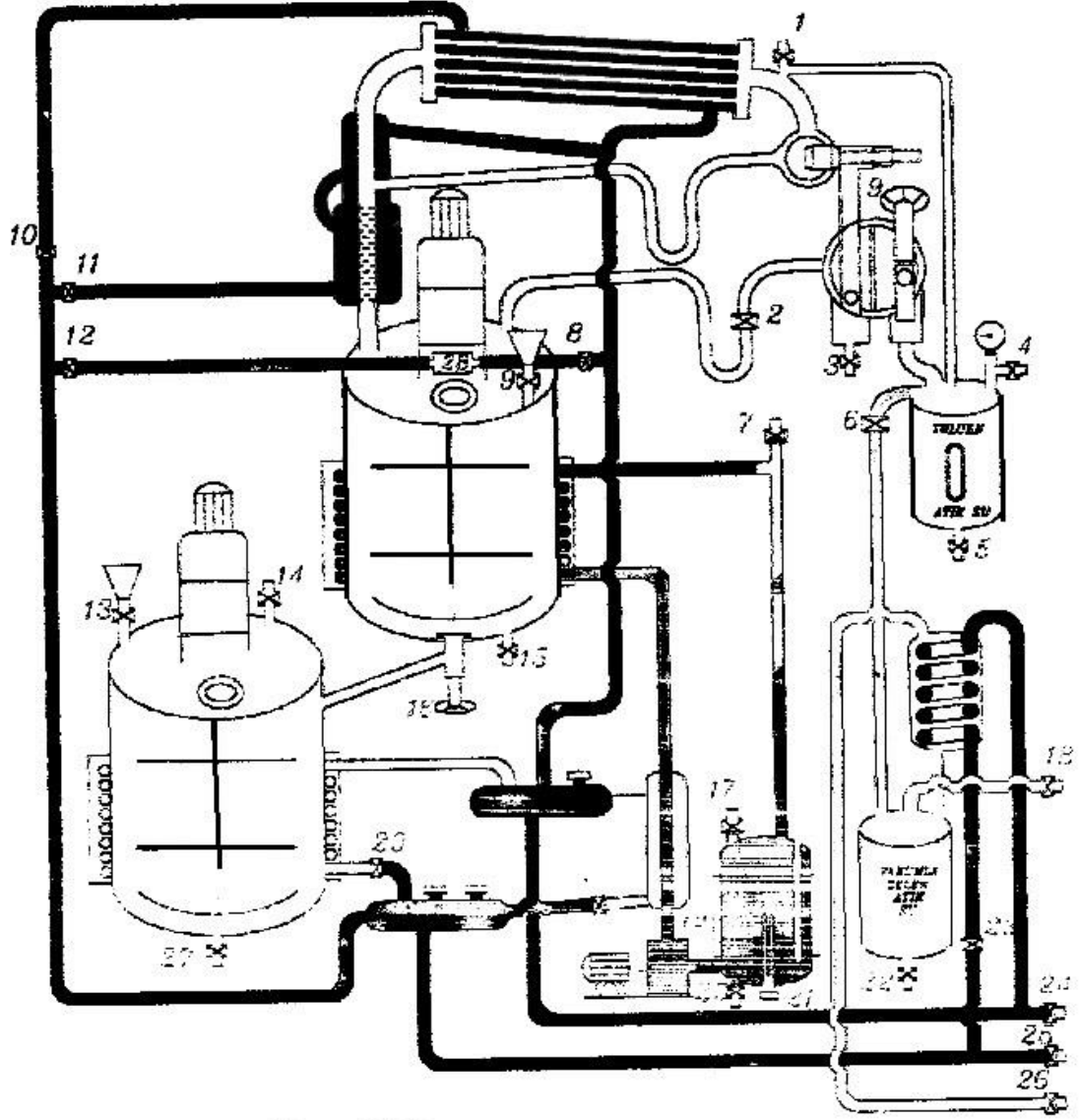
#### 4.1.4 Enerji Üniteleri

- **Jeneratör:** Bütün sistemi beslemek üzere trifaze elektrik enerjisi üretmektedir.
- **Kızgın yağ kazanı:** Reaktörü ısıtmak için kullanılır.
- **Hidrofor ve su deposu:** Soğutma suyu sağlamak için kullanılır.

#### 4.1.5 Boşaltma Üniteleri

- **Artık ünitelerin boşaltılması:** Esterifikasyon esnasında çıkan su içerisinde bir miktar asit, glikol ve az miktarda polimer bulundurur. Bu artık su karışımı bir tankta depolanır. Sonrasında yakılarak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüştürülerek dışarı atılır.
- **Hidrofor ve su deposu:** Soğutma suyu sağlamak için kullanılır.

Şekil 4.1'de kullanılan pilot reaktöre ait kısımlar gösterilmiştir:



**SEMBOLLER**

- ☒ VANA
- ☐ ISITMA SİSTEMİ (yag)
- SOĞUTMA SİSTEM (su)
- ⊕ BİRLEŞİM YERLERİ

Şekil 4.1 Pilot reaktör gösterimi (Kaya, 2000)

- 1- Tehlike anında reaktör havalandırma vanası
- 2- Toluene ayırma vanası
- 3- Atık su-toluene seviye göstergesi boşaltma vanası
- 4- Vakum sonrası reaktörün havasını alma vanası
- 5- Atık su alma vanası
- 6- Vakum yapma vanası
- 7- Sisteme yağ ekleme vanası
- 8- Mekanik salmastra soğutma vanası
- 9- Reaktöre hammadde ekleme vanası
- 10- Isı değiştirici soğutma vanası girişi
- 11- Dik yoğunlaştırıcı soğutma giriş vanası
- 12- Mekanik salmastra soğutma giriş vanası
- 13- Blender hammadde ekleme vanası
- 14- Blender hava verme vanası
- 15- Reaktörden numune alma vanası
- 16- Blender polyeater alma vanası
- 17- Yağ ısıtma kazanının hava alma vanası
- 18- Diğer pilot reaktörün vakum vanası
- 19- Yağ ısıtma rezistansı
- 20- Yağ boşaltma vanası
- 21- Yağ ısıtma rezistansı
- 22- Vakum sonrası atık su boşaltma vanası
- 23- Vakum yaparken gelen buharı soğutma giriş vanası
- 24- Soğutma sisteminin su çıkış vanası
- 25- Soğutma sisteminin su giriş vanası
- 26- Ana vakum blender vanası
- 27- Blenderden polyeater boşaltma vanası
- 28- Mekanik salmastra
- 29- Blender soğutma vanası
- 30- Reaktör yağ soğutma girişi vanası

Pilot reaktör, paslanmaz çelikten meydana gelmiştir ve maksimum 10.000 ml hacme sahiptir. Blender, paslanmaz çelikten meydana gelmiş olup, 20.000 ml hacme sahiptir.

## 4.2 DeneYlerde Kullanılan Kimyasallar

- 0,1 N KOH çöZeltisi (laboratuvar saflığında)
- Timol mavisi indikatörü (laboratuvar saflığında)
- Etanol-toluen çöZeltisi (2:1) (laboratuvar saflığında)
- 1 N HCl çöZeltisi (laboratuvar saflığında)
- Metil metakrilat (MMA): LG Chemical
- Kobalt bis(2-etilhekzanoat): EGE Kimya San. Ve Tic. A.Ş.
- Metil etil keton peroksit (MEKP): Butanox M60, Nouryon
- Maleik Anhidrit: LONZA-endüstriyel saflıkta
- Ftalik Anhidrit: PETKİM-endüstriyel saflıkta
- Propilen glikol: LYONDELL-endüstriyel saflıkta
- Stiren: SOLVENTAŞ-endüstriyel saflıkta
- Hidrokinon: EASTMAN-endüstriyel saflıkta

## 4.3 DeneYlerde Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar

Titrasyon büreti

Manyetik karıştırıcı

Pilot reaktör

Laboratuvar ölçekli mikser

Hassas terazi

Cam tüp (SCHOTT FIOLAX (30x200), SCHOTT FIOLAX (20x180))

Cam malzemeler (beher, balon joje)

SEM plastik bardak

PeakProCS Jel Ölçüm Sistemi

Termokupl

Su banyosu

Termometre

Piknometre

Etüv

Baget

Yük altında eğilme sıcaklığı ölçüm cihazı (Ceast-HV3 HDT-Vicat)

Çekme test cihazı (Shimadzu-AGS-10 kNG)

#### **4.3.1 Yük Altında Eğilme Sıcaklığı Ölçüm Cihazı (Ceast-HV3 HDT-Vicat)**

Plastik ve termoplastik malzemeler, ısıya duyarlı özellik gösterir. Bu malzemelerin özgün hallerinde, belirli bir gerilim ve sıcaklık altında meydana gelen değişiklikleri belirlemek için HDT (Yük Altında Eğilme Sıcaklığı) ve Vicat testleri kullanılmaktadır. Bu testler, TS EN ISO 75-2, ISO 306 ve ASTM D1525 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilir.

Vicat Yumuşama Sıcaklığı (VYS) testi, ürünlerin erime noktası sıcaklığını belirlemek amacıyla yapılır. Bu testte, 1 mm<sup>2</sup> dairesel kesitli bir dalma ucu, belirli bir yük altında 1 mm mesafe aldığı sıcaklık tespit edilir ve bu, malzemenin termal özelliklerini değerlendirmek için önemlidir.

Diğer bir test olan Yük Altında Eğilme Sıcaklığı (HDT) testi, prizma şeklindeki bir numuneye sabit sıcaklık artışında eğme kuvveti uygulanarak gerçekleştirilir. HDT testi, numunenin belirli bir eğilme deformasyon noktasına ulaştığı sıcaklığı belirler. Bu test, farklı tipteki malzemelerin karşılaştırılabilirliğini sağlamak için ISO 75 ve ASTM D648 standartlarına göre yapılır (Yalova Üniversitesi, 2018).

Ceast-HV3 HDT cihazı üç bağımsız çalışma istasyonu ile donatılmıştır. Numunenin ısıtılırken belirli bir yük altında önceden ayarlanmış bir deformasyon-penetrasyona maruz kalacağı sıcaklığı belirlemek için kullanılırlar. Bu, silikon yağı banyosunda 300°C'ye kadar tanımlanmış bir ısıtma hızıyla gerçekleşir. Farklı viskozite aralıklarında mevcut olan silikon yağları, geniş bir test sıcaklığı aralığında testleri daha doğru şekilde gerçekleştirir.

HDT cihazı, Şekil 4.2'de gösterildiği üzere üç çalışma istasyonu ile donatılmış LED grafik ekranlı bir klavye aracılığıyla bir mikroişlemci tarafından elektronik olarak kontrol edilir (Laboaron, 2012).



**Şekil 4.2** Üç istasyonlu CEAST HV3 HDT cihazı

#### **4.3.2 Çekme Test Cihazı (Shimadzu-AGS-10 kNG)**

Çekme testi, kompozit veya plastik bir numuneyi parçalama, kırmak için gerekli kuvveti ve numunenin kırılma noktasına kadar ne kadar esnediğini veya uzadığını ölçer. Kompozitlerin çekme testleri genellikle ISO 527-4, ISO 527-5, ASTM D 638, ASTM D 3039 ve ASTM C 297 vb. standartlara uygun olarak temel çekme veya düz sandviç çekme testi şeklindedir (Saba vd., 2019).

Çekme özelliklerini belirlemek için 10 kN kapasiteli, Shimadzu-AGS test makinesi kullanılarak ISO 527-2'ye göre çekme testi yapılmıştır. Buradaki Uluslararası Birimler Sistemi'ndeki (SI) birimi megapaskal (MPa) cinsindedir.



**Şekil 4.3** Test numunesi yerleştirilmiş Shimadzu-AGS-10 kNG çekme testi cihazı

#### **4.4 Test Numunesi Hazırlama Metodu**

Doymamış polyester reçinenin stiren monomer içeriği %35 olmakla birlikte farklı oranlarda (ağırlıkça) metilmetakrilat (MMA) monomeri ilavesi ile toplamda 3 numune, her biri 4000 g olacak şekilde hazırlandı. Numuneler sırayla: ağırlıkça %5 MMA, %7,5 MMA ve %10 MMA içerecek şekilde hazırlandı.

##### **4.4.1 Ağırlıkça %5 MMA Monomeri İçeren Doymamış Polyester Reçinesi**

Hassas terazide darası alınan beher içerisine 3800 g UPR tartıldı ve üzerine 200 g MMA reaktif seyreltici eklendi. Laboratuvar tipi mikserle yerleştirilen karışım 5 dakika karıştırıldı. Çözelti hazırlanma tarihi ve ‘%5 MMA’ ismiyle etiketlendi ve testlerde kullanıma hazır hale getirildi.

#### **4.4.2 Ağırlıkça %7,5 MMA Monomeri İçeren Doymamış Polyester Reçinesi**

Hassas terazide darası alınan beher içerisine 3700 g UPR tartıldı ve üzerine 300 g MMA reaktif seyreltici eklendi. Laboratuvar tipi mikserle yerleştirilen karışım 5 dakika karıştırıldı. Çözelti hazırlanma tarihi ve ‘%7,5 MMA’ ismiyle etiketlendi ve testlerde kullanıma hazır hale getirildi.

#### **4.4.3 Ağırlıkça %10 MMA Monomeri İçeren Doymamış Polyester Reçinesi**

Hassas terazide darası alınan beher içerisine 3600 g UPR tartıldı ve üzerine 400 g MMA reaktif seyreltici eklendi. Laboratuvar tipi mikserle yerleştirilen karışım 5 dakika karıştırıldı. Çözelti hazırlanma tarihi ve ‘%10 MMA’ ismiyle etiketlendi ve testlerde kullanıma hazır hale getirildi.

#### **4.4.4 %1 Kobalt Metali İçeren Kobalt Oktoat Çözeltisinin (%1’lik Coct) Hazırlanması**

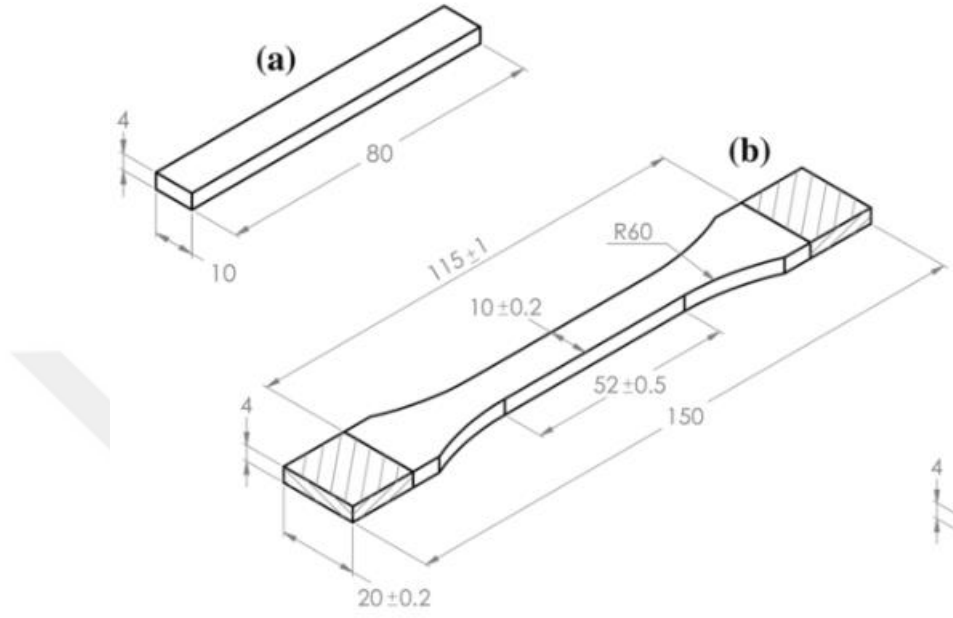
Ağırlıkça %1 kobalt metali içeren %1’lik Coct (kobalt oktoat) çözeltisi, EGE Kimya’dan alınan %8’lik kobalt çözeltisinden, %1’lik Coct çözeltisi hazırlamak için 1000 ml’lik balon joje içerisine 125 g %8’lik Co çözeltisinden alındı ve balon jogenin çizgisine kadar toluen ile tamamlandı. Oranlar 1 lt üzerinden verildi.

#### **4.4.5 Mekanik Testler için Test Numunelerinin Hazırlanması**

Test numuneleri, çekme ve yük altında eğilme sıcaklığı testlerinin ölçümünde kullanıldı. Reçine bir kalıp içerisine döküleceği için öncesinde kullanılacak kalıp hazırlandı. 50 cm x 25 cm boyutlarındaki 2 cam plakaya kalıp ayırıcı vaks sürülüp kalıp üzerinde leke kalmayacak şekilde yedirildi. 2 cam arasına üst kısmı açık olacak şekilde bir fitil yerleştirildi ve mandallar yardımıyla camlar sabitlendi. Hazırlanan kalıptan 3-4 mm kalınlıkta plakalar elde edildi.

%5 (ağr.), %7,5 (ağr.) ve %10 MMA (ağr.) içeren doymamış polyesterden 400 g tartılarak veri setindeki Coct, MEKP oranları ilave edilerek, reçine homojen olacak şekilde karıştırıldı. Karışım, hazırlanan cam kalıp içine döküldü ve reçinenin donması beklendi. Sertleşen reçine sırayla 50°C, 80°C ve 110°C’de birer saat bekletildi, kütleme işlemi gerçekleştirildi. Etüvden çıkartılan kalıp oda sıcaklığında soğudu, soğuyan kalıp cam plakalardan ayrıldı ve şeffaf polyester tabaka elde edildi. Elde edilen polyester tabaka CNC cihazında mekanik testler için Şekil 4.4’te verilen ölçüler doğrultusunda kesilerek hazırlandı.

Şekil 4.3'ün (a) maddesinde yük altında eğilme (HDT) testi için test numunesinin boyutları, (b) maddesinde çekme testi için test numunesinin boyutları verilmektedir. Testler için kullanılan numunelerin boyutları mm cinsinden verilmiştir.



**Şekil 4.4** Mekanik test numuneleri, (a) yük altında eğilme testi numune boyutları, (b) çekme testi numune boyutları (Kain vd., 2020)

**5.1 Doymamış Polyester Reçine Sentezi**

Ortoftalik esaslı, orto-yüksek reaktivitede reçine üretimi için,

1 mol Maleik anhidrit

0,67 mol Ftalik anhidrit

1,76 mol Propilen glikol gereklidir.

**5.1.1 Sentez Aşaması**

Reaktöre propilen glikol sıvı formda olduğu için hacim bakımından gerekli miktarda reaktöre alınır. Maleik ve Ftalik anhidritler oda sıcaklığında katıdır. Gerekli miktarlar hassas terazide tartılarak reaktörün üst kısmında bulunan siloya doldurulur. Daha sonra silo ve reaktör bağlantı vanası açılarak tüm anhidritler reaktöre aktarılır. Aktarma işlemi sonrasında reaksiyon suyu ile azeotrop vermesi amacıyla reaktöre bir miktar çözücü (toluen) eklenir. Reaktör kapağı kapatıldıktan sonra reaksiyon sırasında oksidasyona engel olmak için ortama inert bir gaz olan azot (N<sub>2</sub>) verilmeye başlanır.

Bu adımlar tamamlandıktan sonra brülör ve kızgın yağ pompaları çalıştırılır. Sıcak yağ reaktör duvarında (cidarında) dolaşmaya başlar ve reaktör içindeki hammaddelerin sıcaklığı artar. Isıtma işlemi kontrollü olacak şekilde 100°C'ye kadar devam eder. Bu sıcaklıkta monoester oluşumu çok yavaş bir şekilde başlar.

Monoester oluşumu ekzotermik bir reaksiyon olduğundan aşırı ısınmayı önlemek için brülör durdurulur. Ekzotermik reaksiyon nedeniyle sıcaklık kendiliğinden 130-140°C'lere kadar yükselir. Bu esnada reaksiyon yan ürünü olan su buharlaşmaya başladığı için yatay yoğuşturucunun soğutma suyu açılır. Monoester oluşumu tamamlandığında, polimerizasyon reaksiyonu başlar ve sıcaklık düşmeye başlar. Bu aşamada brülör tekrar çalıştırılarak sıcaklık kademeli olarak arttırılır.

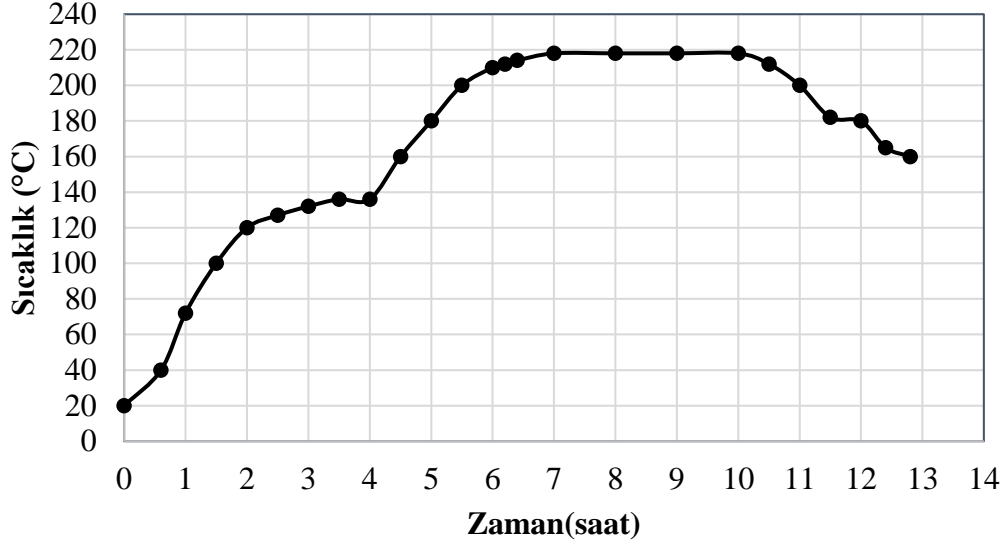
Poliesterifikasyon reaksiyonlarında reaksiyon hızı oldukça yavaş olduğundan, reaksiyon süresi oldukça uzundur. Bu süre içinde reaksiyon hızını etkileyen faktörleri (özellikle sıcaklık) manuel olarak kontrol etmek zor ve hassas bir

işlemdir. Bu nedenle düzenli olarak ısı kontrolünün yapılması gereklidir. Reaktör sıcaklığı termokupl ve hassas kontrol ediciler ile kontrol edilerek belirli bir hızda (5°C/30 dk) ısınma sağlanır. Sıcaklık 200-220°C'ye kadar yükseltilir.

Isıtma sırasında asit indisi kontrol edilir. Asit indisi belirli bir seviyeye ulaştıktan sonra (60-65 mg KOH/g reçine) vakum uygulanır. Vakum uygulamasının amacı, reaksiyon ürünü olan suyu, reaksiyona girmemiş olan glikol ve asitleri, asıl üründen ayırarak uzaklaştırmak ve asit indisi düşüşü sağlayarak belirli bir molekül ağırlığı elde etmektir. Reaktör bir saat boyunca kontrollü olacak şekilde vakum altında bırakıldıktan sonra vakum pompası durdurularak, reaktör basıncı atmosfer basıncına eşitlenir. Reaktörden tekrar numune alınarak asit indisi değeri kontrol edilir. Asit indisi değeri istenilen değere (30-35 mg KOH/g reçine) ulaştığından viskozite değeri kontrol edilir. Viskozite değeri (125°C'de 6-8 P) ulaşılan reaktör soğutmaya alınır. Yağ soğutma suyunun eşanjör suyu açılarak pompa çalıştırılır. Soğuyan yağ reaktör duvarından (cidarından) geçerken reaktörün sıcaklığını düşürür.

Son ürünün ağırlığının %30'unun stiren olacağı hesaplanarak gerekli miktarda stiren blendere eklenir. Son üründe inhibitör olması gerektiğinden reaktöre hidrokinon ilave edilir. Blenderin soğutma suyu açılarak karıştırıcısı çalıştırılır. Reaktör alt vanası kontrollü olarak açılarak polyester blendere yavaşça aktarılır. Blender sıcaklığı 60°C'yi geçmemelidir. Ürün sıcaklığı 50°C'ye düşene kadar soğutma ve karıştırma işlemine devam edilir ve soğuyan ürünü indirmek daha zor olduğundan soğutma durdurulur.

Blenderdeki son ürün olan polyesterin kontrolleri yapılır. İstenilen özelliklere ulaşmak için düzeltmeler yapılması gerekiyorsa yapılır ve düzeltilen ürün bir pompa vasıtasıyla filtreye gönderilir. Filtreden süzülen ürün son halini almış olur.



Şekil 5.1 Doymamış polyester sentezi esnasında sıcaklık-zaman grafiği

### 5.1.2 Asit İndisi Kontrolü

Polyesterler, asitlerle alkollerin esterifikasyon reaksiyonu olduğu için asit değeri bir diğer adıyla asit indisi, reaksiyon ilerleyişinin ve kondenzasyon polimerizasyonu derecesinin bir ölçüsüdür. Asit indisi ölçümü reaktörden alınan ve hassas bir şekilde 1 gram olarak tartılan reçine numunesinin etanol-toluen çözeltisi (hacimce 2:1 etanol:toluen karışımı) içerisinde çözülmesi ve timol mavisi indikatörü eşliğinde 0,1 N KOH çözeltisi ile titrasyonu ile belirlenir. KOH çözeltisi sarfiyatı ( $V_{(KOH)}$ ) ml cinsinden kaydedilir. Yaklaşık 1 gram olarak tartılan numune miktarı ( $m_{(numune)}$ ) kullanılarak asit indisi mgKOH/g reçine cinsinden denklem (5.1) ile hesaplanmıştır.

$$AI = \frac{V_{(KOH)} \times 5,611 \times f_{(KOH)}}{m_{(numune)}} \quad (5.1)$$

### 5.2 Optimizasyon Çalışmaları

Yapılan çalışmada 'Box-Behnken Tasarımı' kemometrik yöntem olarak kullanılmıştır. Gerçekleştirilecek deney sayısı azaltılarak zamandan ve malzemedan tasarruf edilmiştir. Design Expert 7.0.0. kemometri programı kemometrik yöntemler için ele alınmıştır.

Jel süresi, pik (tepe) süresi ve pik (tepe) sıcaklığı ölçümleri için deneysel çalışmalarda PeakProCS jel ölçüm sistemi, yük altında eğilme sıcaklığı ölçümü için üç istasyonlu CEAST HV3 HDT cihazı kullanılmıştır.

Çalışmada incelenmek istenen üç faktör (bağımsız değişken) belirlenmiştir. Bu faktörler;

- %1'lik Coct - Hızlandırıcı ( $x_1$ )
- MEKP - Sertleştirici ( $x_2$ )
- MMA – Monomer ( $x_3$ )'dir.

Deneysel çalışmalar sonrasında elde edilmesi istenen dört tane cevap değeri (bağımlı değişken) seçilmiştir. Bu cevaplar;

- Jel süresi ( $t_{jel}$ ) ( $Y_1$ )
- Pik süresi ( $t_{tepe}$ ) ( $Y_2$ )
- Pik sıcaklığı ( $T_{tepe}$ ) ( $Y_3$ )
- Yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) ( $Y_4$ )'dır.

### 5.2.1 Deney verilerinin belirlenmesi

Gerçekleştirilen literatür araştırmaların neticesinde endüstriyel kullanımda kobalt oktoat ve peroksit aralığı %1-%2 olarak belirlenmiş ve ele alınmıştır. Endüstride UPR'lerde kullanılan maksimum reaktif seyreltici oranı %40-45 baza alınarak ve çalışmanın geniş aralıklı tutulması amaçlanarak mevcutta %35 stiren monomeri içeren doymamış polyester reçinede kullanılacak metil metakrilat (MMA) yüzdesi %5-%10 aralığında belirlenmiştir. Çalışmada verilen seviye ve faktör değerleri Tablo 5.1'de gösterilmektedir. Bu değerlere bağlı olan deneylerin verileri Tablo 5.2'de gösterilmektedir.

**Tablo 5.1** Box-Behnken tasarım yöntemi için faktör ve seviye değerleri

Seviye	%1'lik Coct (ml)	MEKP (ml)	MMA (% ağırl.)
-1	1,0	1,0	5,0
0	1,5	1,5	7,5
1	2,0	2,0	10,0

**Tablo 5.2** Box-Behnken tasarım yöntemi için deney verileri

Deney	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	%1'lik Coct (ml)	MEKP (ml)	MMA (% ağırl.)
1	1	1	0	2,0	2,0	7,5
2	1	-1	0	2,0	1,0	7,5
3	-1	1	0	1,0	2,0	7,5
4	-1	-1	0	1,0	1,0	7,5
5	1	0	1	2,0	1,5	10,0
6	1	0	-1	2,0	1,5	5,0
7	-1	0	1	1,0	1,5	10,0
8	-1	0	-1	1,0	1,5	5,0
9	0	1	1	1,5	2,0	10,0
10	0	1	-1	1,5	2,0	5,0
11	0	-1	1	1,5	1,0	10,0
12	0	-1	-1	1,5	1,0	5,0
13	0	0	0	1,5	1,5	7,5
14	0	0	0	1,5	1,5	7,5
15	0	0	0	1,5	1,5	7,5
16	0	0	0	1,5	1,5	7,5
17	0	0	0	1,5	1,5	7,5
18	0	0	0	1,5	1,5	7,5

## 5.2.2 Deneysel tasarım uygulaması

### 5.2.2.1 Sıvı hal spesifikasyonlarının kontrolü, Jel süresi ( $t_{jel}$ ), Pik süresi ( $t_{tepe}$ ), Pik sıcaklığı ( $T_{tepe}$ ) kontrolü

Yapılacak deneylere göre, test sisteminin kurulumunun yapılıp, PeakProCS jel ölçüm sistemine metodun tanıtılması ve kullanılacak ekipmanların temizlenmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda jel süresi ( $t_{jel}$ ), pik süresi ( $t_{tepe}$ ), ve pik sıcaklığı ( $T_{tepe}$ ) ölçümü için aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

- Su banyosu sıcaklığı  $25 \pm 0,5$  °C sabit sıcaklığa ayarlanır.
- Bir bardak içine deney numarasındaki oranda ml cinsinden %1'lik kobalt oktoat (Coct) pipet yardımıyla eklenir. Hassas terazide darası alınan bardak içine 100 gr polyester numunesi tartılıp iyice karıştırılır.



**Şekil 5.2** Bardakta tartılan polyester numunesi

- Numunenin sıcaklığı 22°C'ye ayarlanır.



**Şekil 5.3** 22°C'ye soğutulan polyester numunesi

- Numunenin sıcaklığı ayarlandıktan sonra üzerine pipet yardımıyla ilgili deney numarasındaki Butanox M60 (MEKP) ml cinsinden gerekli miktarda eklenerek tekrar karıştırılır.

- SCHOTT FIOLAX (20x180) tp aŐađıdan yukarıya doğru 7,5 cm olacak Şekilde iŐaretlenir. Tp iÇerisine iŐaretin olduğu yere kadar numune ilave edilir. Yaklaşık 33 g numuneye denk gelmektedir.



**Şekil 5.4** Cam tüp iÇerisine polyester numunenin eklenmesi

- Tp iÇerisine PeakProCS jel ölüm sistemine bağlı olan termokupl yerleştirilir.



**Şekil 5.5** UPR polyester numunesine termokuplun yerleştirilmesi

- Termokupl yerleştirildikten sonra SCHOTT FIOLAX (30x200) geniş tüpün içerisine konulur.



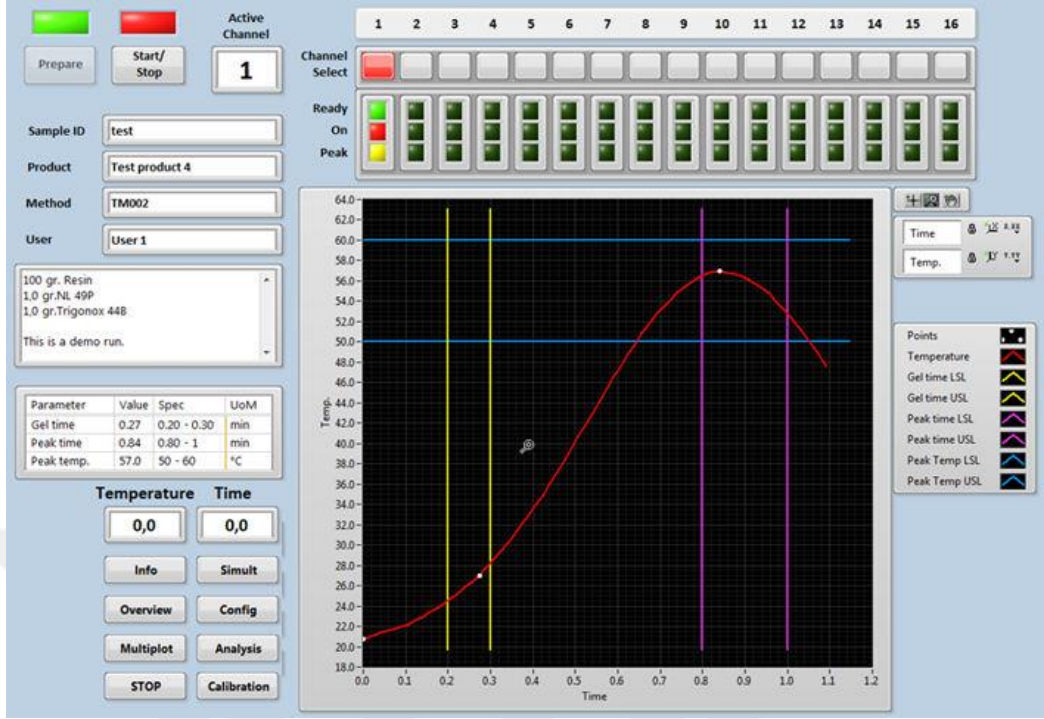
**Şekil 5.6** UPR numunesinin test düzeneği

- Tüpün seviyesi aŐaęıdan 13,7 cm olacak Şekilde su banyosuna daldırılır. Suyun derinliği 14,5 cm olmalıdır.



**Şekil 5.7** UPR polyester numunesinin su banyosuna yerleştirilmesi

- PeakProCS jel ölçüm sisteminden test başlatılır ve sonuçlar gözlemlenir.



Şekil 5.8 PeakProCS jel ölçüm sistemi

### 5.2.2.2 Mekanik özelliklerin kontrolü, Yük Altında Eğilme Sıcaklığı (HDT) ölçümü

Yapılacak deneylere göre, test sisteminin kurulumunun yapıp, Ceast-HV3 HDT cihazının ve kullanılacak ekipmanların temizlenmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) ölçümü için aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

Test numunesi sıcaklığı ayarlanmış, sıcak yağ içeren cihaza dikkatlice yerleştirilir. Numunenin bulunduğu sıcaklıktaki deformasyonu ölçülür. Deformasyon eğilme şeklindedir. Belirli ölçülerde test numuneleri için daha önceden saptanmıştır. Eğer ayarlanmış cihaz sıcaklığında, elimizdeki test numunesi ölçülerine göre istenen deformasyon belirlenmemiş ise belli kademelerde sıcaklık yükselir. İstlenen deformasyonun gözlemlendiği sıcaklık ilgili test numunesinin yani reçinenin yük altında eğilme bir diğer adıyla ısıl deformasyon sıcaklığıdır.



Şekil 5.9 Üç istasyonlu HDT cihazı

### 5.3 Deneý Sonuçları ve Yorumlanması

Çalışmada kemometrik yöntemlerden deneý sayısı azaltılarak ‘Box-Behnken Tasarımı’ kullanılmıştır. Cevap yüzey analizi ve ilgili parametreler Box-Behnken tasarım yöntemine göre belirlenmiştir. Design Expert 7.0.0 programına göre yapılması gereken sayısı 18 adet olarak belirlenmiştir. Design Expert 7.0.0 programına deneýler sonucunda elde edilen veriler girilerek model denklemleri oluşturulmuştur. Tablo 5.3’te analiz sonuçlarına dayanarak elde edilen jel süresi, pik süresi, pik sıcaklığı ve yük altında eğilme sıcaklık değerleri belirtilmektedir. Bu veriler, Design Expert 7.0.0 programında denklemleri ve grafikleri elde etmek için kullanılmıştır.

**Tablo 5.3** Box-Behnken tasarımı yöntemi ile yapılan deneylerin sonuçları

Deney	%1'lik Coct (ml)	MEKP (ml)	MMA (% ağr.)	Jel süresi (t <sub>jel</sub> ) (sn)	Pik süresi (t <sub>tepe</sub> ) (sn)	Pik sıcaklığı (T <sub>tepe</sub> ) (°C)	Yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) (°C)
1	1	1	0	319,2	1020,0	174,9	88,3
2	1	-1	0	454,2	1388,0	159,8	86,4
3	-1	1	0	379,5	1179,0	169,9	88,0
4	-1	-1	0	484,5	1149,0	161,7	86,8
5	1	0	1	459,0	1434,0	161,0	83,0
6	1	0	-1	315,0	960,0	173,7	94,5
7	-1	0	1	508,5	1448,0	161,7	85,0
8	-1	0	-1	355,5	1064,0	170,0	93,3
9	0	1	1	415,5	1307,0	168,9	86,0
10	0	1	-1	283,5	1094,0	175,9	95,0
11	0	-1	1	552,0	1716,0	153,8	82,0
12	0	-1	-1	387,0	1145,0	167,8	93,0
13	0	0	0	426,0	1230,0	171,0	90,0
14	0	0	0	426,0	1230,0	170,8	88,0
15	0	0	0	438,0	1272,0	170,0	90,0
16	0	0	0	432,0	1272,0	170,0	89,7
17	0	0	0	432,0	1278,0	171,7	88,0
18	0	0	0	420,0	1176,0	169,1	89,0

### 5.3.1 Model Denklemleri

Box-Behnken tasarım metodunda Şekil 3.4'te belirtilen noktaların deneysel sonuçları ele alınarak cevap fonksiyonları tespit edilmiştir. Elde edilen cevap yüzey değerleri Design Expert 7.0.0 programı üzerine girilip regresyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda F-anlamlılık testine uygun olmayan değerler elenmiş ve ardından model denklemleri elde edilmiştir. Modelin önemini ve yeterliliğini değerlendirmek amacıyla F-değeri ve olasılık değeri (Prob> F) incelenir. F-değeri (Fisher varyasyon oranı), model ortalamalarının karesinin farkların karesine oranlanmasıyla hesaplanır. Fisher varyasyon oranı, bir veri setindeki değişkenliğin değişimini ifade etmekte ve ANOVA (Varyans Analizi) gibi testlerde gruplar arasındaki farklılığın anlamlı olup olmadığını değerlendirmede kullanılmaktadır. Prob> F değerinde, modelin önemli ve anlamlı olduğunu 0,0500'den küçük olması, gösterir. Eğer Prob> F değerı 0,1000 ise, modelin önemsiz olduğu sonucuna varılır.

R-kare (R-Squared) korelasyon katsayısı olup, bir regresyon modelinin veri setindeki değişkenliği ne kadar açıkladığını ölçen bir ölçüdür. Genellikle 0 ile 1 arasında bir değer alır. Korelasyon katsayısı ile çalışma aralığının doğrusallığı belirlenir ve genellikle 0.99'dan büyük olmaması istenir. Düzeltilmiş R-kare (Adj R-Squared), regresyon modelinin bağımsız değişkenlerin sayısına duyarlı bir şekilde düzeltilmiş bir versiyonunu sağlar. Bağımsız değişken sayısı arttıkça R-kare değeri yükselme eğilimindedir. Düzeltilmiş R-kare, bu durumu düzeltmek için kullanılır ve eklenen her bağımsız değişkenin modelin açıklama gücüne olan katkısını değerlendirir. Düzeltilmiş R-kare değeri, verilen eşitlik (5.2) ile hesaplanır.

$$\text{Düzeltilmiş R - kare} = 1 - \frac{(1-R^2).(n-1)}{n-k-1} \quad (5.2)$$

Eşitlik (5.2)'de belirtilen 'R<sup>2</sup>' değeri R-kare, 'n' değeri gözlem sayısı, 'k' değeri bağımsız değişken sayısı olarak adlandırılır.

'Pred R-squared', bir regresyon modelinin tahmin yeteneğini ölçen bir istatistik olan 'tahmin edilen R-kare' anlamındadır. Bu, genellikle regresyon modellerinin kalitesini değerlendirmek için kullanılan R-kare ile benzerlik gösterir, ancak özellikle tahmin yeteneğine odaklanır. Yüksek bir tahmin edilen R-kare, regresyon modelinin yeni veriler üzerinde başarılı tahminler yapma yeteneğini gösterir.

'Adeq Precision', özellikle regresyon modellerinin performansını değerlendirmek için kullanılan 'Adequacy Precision' teriminin kısaltmasıdır ve 'yeterli hassasiyet' anlamına gelmektedir. Bu terim genellikle geniş bir model değerlendirme çerçevesinde yer alır ve modelin uygunluğunu, doğruluğunu ve tahmin yeteneğini değerlendirmeye yönelik bilgi sağlar.

Ortalama, bir veri setindeki sayıların toplamının veri sayısına bölünmesi ile elde edilen değerdir ve hesaplanmasına ait formül daha önce eşitlik (5.3)'te verilmiştir.

$$\text{Ortalama } (X_{ORTALAMA}) = \frac{\text{Toplam Değerlerin Toplamı}}{\text{Veri Setindeki Eleman Sayısı}} \quad (5.3)$$

Standart sapma (veya  $\sigma$ ), verilerin ortalamaya göre ne kadar dağıldığını ölçen bir istatistiksel ölçüdür. Verilerin her bir değerinin ortalama değerden ne kadar uzakta olduğunu göstererek, veri dağılımının yayılma derecesini ifade eder. Standart sapma hesaplama formülü eşitlik (5.4)'te verilmiştir.

$$\text{Standart Sapma } (\sigma) = \sqrt{\frac{(X_S - X_{ORTALAMA})^2}{N_{VERİ}}} \quad (5.4)$$

Eşitlik 5.4'te yer alan 'X<sub>S</sub>' değeri her bir veri seti elemanı, 'X<sub>ORTALAMA</sub>' değeri veri setinin ortalamasını, 'N<sub>VERİ</sub>' değeri veri setindeki eleman sayısını ifade etmektedir.

'C.V. %' terimi, 'Coefficient of Variation' olarak bilinir ve tam karşılığı 'Varyasyon Katsayısı'dır. Varyasyon katsayısı (C.V. %), standart sapmanın ortalamaya oranının 100 ile çarpılması sonucu elde edilir. Varyasyon katsayısı ne kadar yüksek olursa, ortalama etrafındaki dağılım düzeyi de o derece büyük olur. Varyasyon katsayısı eşitlik (5.5)'te verilmiştir.

$$C.V. \% = \frac{\text{Standart Sapma}}{\text{Ortalama}} \times 100 \quad (5.5)$$

### 5.3.1.1 Jel süresi, pik süresi ve pik sıcaklığı ve yük altında eğilme sıcaklığı için model denklemleri

#### a) Jel süresi için model denklemi

Jel süresi için model denklemi (5.6) eşitliğinde gösterilmektedir.

$$Y_1 = 429,00 - 22,57x_1 - 60,00x_2 + 74,25x_3 - 7,50x_1 x_2 - 8,25x_2 x_3 - 9,82x_1^2 - 9,83x_2^2 - 9,67x_3^2 \quad (5.6)$$

(5.6) eşitliği için korelasyon sayısı (R-Squared) 0,9972 olarak elde edilmiştir. Varyans analizi (Anova) sonuçları Tablo 5.4'te ve varyans analizi (Anova) sonrası elde edilen istatistikler Tablo 5.5'te gösterilmektedir.

**Tablo 5.4** Jel süresine ait varyans analizi-ANOVA sonuçları

Jel Süresi (Y <sub>1</sub> )	Kaynak	Serbestlik Derecesi	Karelerin Toplamı	Ortalama Kare	F Değeri
	MODEL	8	7,90E+04	9875,96	
	KALAN	9	218,295	24,255	407,17
	TOPLAM	17	7,92E+04		

**Tablo 5.5** Jel süresine ait varyans analizi-ANOVA sonrası istatistikler

Standart Sapma (Std. Dev.)	4,92	Korelasyon Katsayısı (R-Squared)	0,9972
Ortalama (Mean)	415,97	Düzeltilmiş Korelasyon Katsayısı (Adj R-Squared)	0,9948
Varyasyon Katsayısı (C.V.%)	1,18	Tahmini Korelasyon Katsayısı (Pred R-Squared)	0,9954
Tahminlenmiş Hata Kareler Toplamı (PRESS)	366,57	Yeterli Hassasiyet (Adeq Precision)	77,101

Design Expert yazılımıyla, varyans analizi sonucunda jel süresine ait Prob> F değeri (P value) 0,0001'dir. Prob> F değerinin 0,0500 değerinden küçük olması model terimlerinin anlamlı ve elde edilen denklemin geçerli olduğunu göstermiştir. Model denklemi %99 önem seviyesi şartını, P değerinin 0,01'den küçük olması sağlamaktadır. %95 önem seviyesi sağlandığı takdirde model denklemlerinde değişiklik yapmaya gerek olmadığına karar verilmiştir.

Modelin uyumu için korelasyon katsayısı ( $R^2$ ), düzeltilmiş korelasyon katsayısı ( $R^2_{adj}$ ), tahmin edilen korelasyon katsayısı ( $R^2_{pred}$ ) ve yeterli hassasiyet (Adeq Precision) parametreleri kullanılmıştır.  $R^2$ 'nin 1 değerine yakın olması,  $R^2_{adj}$  ve  $R^2_{pred}$  değerleri arasındaki farkın 0,2'den küçük olması istenir. Yeterli hassasiyet (Adeq Precision) değeri, sinyal/gürültü oranını ifade etmekle birlikte bu değer 4'ten büyük olması istenir.

Jel süresinin korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değeri 0,9972'dir. Bu değer 1'e çok yakın olduğundan deney tasarımlarında kabul edilebilir bir veridir.  $R^2_{adj}$  ve  $R^2_{pred}$  farkı 0,0006 ve yeterli hassasiyet (Adeq Precision) değeri 77,101'dir.

Tablo verilerine dayalı jel süresine ilişkin istatistiksel bir analizin özeti aşağıdaki gibidir:

- Model F-Değeri:

407,17 olan F-değeri, genel modelin anlamlı ve uygun olduğunu gösterir. Bu kadar büyük bir F-değerinin rastgele gürültüden kaynaklanma olasılığı sadece %0,01'dir.

- Prob > F:

0,0500'den küçük olan değerler, model terimlerinin ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_1x_2$ ,  $x_2x_3$ ,  $x_1^2$ ,  $x_2^2$ ,  $x_3^2$ ) anlamlı ve uygun olduğunu gösterir. 0,1000'den büyük veriler, ilgili model terimlerinin anlamlı ve uygun olmadığını gösterir.

- Lack of Fit F-Değeri:

Önemli adımlardan biri deney tasarımında anlamlı ve uygun bir model elde etmektir. Model uygunsuzluğu olarak ifade edilen Lack of fit değerinin de anlamsız olması istenir. 0,13 olan Lack of Fit F-değeri (Model uygunsuzluğu), Saf Hata ile karşılaştırıldığında Lack of Fit'in anlamlı olmadığını gösteriyor. Bu kadar büyük bir Lack of Fit F-değerinin rastgele gürültüden kaynaklanma olasılığı %96,56'dır. Anlamsız Lack of Fit, modelin uygun olduğunu gösterir.

- Tahmini R-Kare (Pred R-Kare) ve Düzeltilmiş R-Kare (Adj R-Squared):

0,9954 olan Tahmini R-Kare, 0,9948 olan Düzeltilmiş R-Kare ile mantıklı bir uyum içindedir. Her ikisi de modelin sonuçları ne kadar iyi tahmin ettiğini ölçen değerlerdir.

- Yeterli Hassasiyet (Adeq Precision):

Yeterli hassasiyet 4'ten büyük bir oranı isterken, sinyal-gürültü oranını ölçer. 77,101 oranı yeterli bir sinyali gösterir ve bu modelin tasarım alanında kullanılabileceğini belirtir.

Sonuç olarak, analiz, genel modelin anlamlı olduğunu, belirli model terimlerinin anlamlı olduğunu, Lack of Fit'in anlamlı olmadığını ve modelin yüksek bir hassasiyete sahip olduğunu ve modelin uygun olduğunu göstermektedir.

### **b) Pik süresi için model denklemi**

Pik süresi için model denklemi (5.7) eşitliğinde gösterilmektedir.

$$Y_2 = 1248,45 - 4,75x_1 - 99,75x_2 + 205,25x_3 - 99,50 x_1 x_2 - 89,50x_2 x_3 - 72,64x_1^2 + 58,86x_3^2 \quad (5.7)$$

(5.7) eşitliği için korelasyon sayısı (R-Squared) 0,9664 olarak elde edilmiştir. Varyans analizi (Anova) sonuçları Tablo 5.6'da ve varyans analizi (Anova) sonrası elde edilen istatistikler Tablo 5.7'te gösterilmektedir.

**Tablo 5.6** Pik süresine ait varyans analizi-ANOVA sonuçları

Pik	Kaynak	Serbestlik Derecesi	Karelerin Toplamı	Ortalama Kare	F Değeri
Süresi (Y <sub>2</sub> )	MODEL	7	5,23E+05	74784,53	41,12
	KALAN	10	18186,32	1818,63	
	TOPLAM	17	5,42E+05		

**Tablo 5.7** Pik süresine ait varyans analizi-ANOVA sonrası istatistikler

Standart Sapma (Std. Dev.)	42,65	Korelasyon Katsayısı (R-Squared)	0,9664
Ortalama (Mean)	1242,33	Düzeltilmiş Korelasyon Katsayısı (Adj R-Squared)	0,9429
Varyasyon Katsayısı (C.V.%)	3,43	Tahmini Korelasyon Katsayısı (Pred R-Squared)	0,8567
Tahminlenmiş Hata Kareler Toplamı (PRESS)	77610,63	Yeterli Hassasiyet (Adeq Precision)	25,677

Design Expert yazılımıyla, varyans analizi sonucunda pik süresine ait Prob> F değeri (P value) 0,0001'dir. Prob> F değerinin 0,0500 değerinden küçük olması model terimlerinin anlamlı ve elde edilen denklemin geçerli olduğunu göstermiştir. Model denklemi %99 önem seviyesi şartını, P değerinin 0,01'den küçük olması sağlamaktadır. %95 önem seviyesi sağlandığı takdirde model denklemlerinde değişiklik yapmaya gerek olmadığına karar verilmiştir.

Modelin uyumu için korelasyon katsayısı ( $R^2$ ), düzeltilmiş korelasyon katsayısı ( $R^2_{adj}$ ), tahmin edilen korelasyon katsayısı ( $R^2_{pred}$ ) ve yeterli hassasiyet (Adeq Precision) parametreleri kullanılmıştır.  $R^2$ 'nin 1 değerine yakın olması,  $R^2_{adj}$  ve  $R^2_{pred}$  değerleri arasındaki farkın 0,2'den küçük olması istenir. Yeterli hassasiyet (Adeq Precision) değeri, sinyal/gürültü oranını ifade etmekle birlikte bu değer 4'ten büyük olması istenir.

Pik süresinin korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değeri 0,9664'tür. Bu değer 1'e yakın olmasa bile deney tasarımlarında kabul edilebilir bir veridir.  $R^2_{adj}$  ve  $R^2_{pred}$  farkı 0,0862 ve yeterli hassasiyet (Adeq Precision) değeri 25,677'dir.

Tablo verilerine dayalı pik süresine ilişkin istatistiksel bir analizin özeti aşağıdaki gibidir:

- Model F-Değeri:

41,12 olan F-değeri, modelin anlamlı ve uygun olduğunu gösterir. Bu kadar büyük bir F-değerinin rastgele gürültüden kaynaklanma olasılığı sadece %0,01'dir.

- Prob > F:

0,0500'den küçük olan değerler, model terimlerinin ( $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_1x_2$ ,  $x_2x_3$ ,  $x_1^2$ ,  $x_3^2$ ) anlamlı ve uygun olduğunu gösterir. 0,1000'den büyük değerler, ilgili model terimlerinin anlamlı ve uygun olmadığını gösterir.

- Lack of Fit F-Değeri:

Önemli adımlardan biri deney tasarımında anlamlı ve uygun bir model elde etmektir. Model uygunsuzluğu olarak ifade edilen Lack of fit değerinin de anlamsız olması istenir. 1,35 olan Lack of Fit F-değeri (Model uygunsuzluğu), saf hata ile karşılaştırıldığında Lack of Fit'in anlamlı olmadığını gösteriyor. Bu kadar büyük bir Lack of Fit F-değerinin rastgele gürültüden kaynaklanma olasılığı %37,45'tir. Anlamsız Lack of Fit, modelin uygun olduğunu gösterir.

- Tahmini R-Kare (Pred R-Kare) ve Düzeltilmiş R-Kare (Adj R-Squared):

0,8567 olan Tahmini R-Kare, 0,9429 olan Düzeltilmiş R-Kare ile mantıklı bir uyum içindedir. Her ikisi de modelin sonuçları ne kadar iyi tahmin ettiğini ölçen değerlerdir.

- Yeterli Hassasiyet (Adeq Precision):

Yeterli hassasiyet 4'ten büyük bir oranı isterken, sinyal-gürültü oranını ölçer. 25,677 oranı yeterli bir sinyali gösterir ve bu modelin tasarım alanında kullanılabilirliğini belirtir.

Sonuç olarak, analiz, genel modelin anlamlı olduğunu, belirli model terimlerinin anlamlı olduğunu, Lack of Fit'in anlamlı olmadığını ve modelin yüksek bir hassasiyete sahip olduğunu ve modelin uygun olduğunu göstermektedir.

### c) Pik sıcaklığı için model denklemi

Pik sıcaklığı için model denklemi (5.8) eşitliğinde gösterilmektedir.

$$Y_3 = 170,43 + 0,76x_1 + 5,81x_2 - 5,25x_3 + 1,72 x_1 x_2 - 1,10x_1 x_3 + 1,75x_2 x_3 - 1,93x_1^2 - 1,93x_2^2 - 1,90x_3^2 \quad (5.8)$$

(5.8) eşitliği için korelasyon sayısı (R-Squared) 0,9928 olarak elde edilmiştir. Varyans analizi (Anova) sonuçları Tablo 5.8’de ve varyans analizi (Anova) sonrası elde edilen istatistikler Tablo 5.9’da gösterilmektedir.

**Tablo 5.8** Pik sıcaklığına ait varyans analizi-ANOVA sonuçları

Pik	Kaynak	Serbestlik Derecesi	Karelerin Toplamı	Ortalama Kare	F Değeri
Sıcaklığı (Y <sub>3</sub> )	MODEL	9	583,46	64,83	123,02
	KALAN	8	4,22	0,53	
	TOPLAM	17	587,68		

**Tablo 5.9** Pik sıcaklığına ait varyans analizi-ANOVA sonrası istatistikler

Standart Sapma (Std. Dev.)	0,73	Korelasyon Katsayısı (R-Squared)	0,9928
Ortalama (Mean)	167,87	Düzeltilmiş Korelasyon Katsayısı (Adj R-Squared)	0,9848
Varyasyon Katsayısı (C.V.%)	0,43	Tahmini Korelasyon Katsayısı (Pred R-Squared)	0,9896
Tahminlenmiş Hata Kareler Toplamı (PRESS)	6,11	Yeterli Hassasiyet (Adeq Precision)	40,891

Design Expert yazılımıyla, varyans analizi sonucunda pik sıcaklığına ait Prob> F değeri (P value) 0,0001’dir. Prob> F değerinin 0,0500 değerinden küçük olması model terimlerinin anlamlı ve elde edilen denklemin geçerli olduğunu göstermiştir. Model denklemi %99 önem seviyesi şartını, P değerinin 0,01’den küçük olması sağlamaktadır. %95 önem seviyesi sağlandığı takdirde model denklemlerinde değişiklik yapmaya gerek olmadığına karar verilmiştir.

Modelin uyumu için korelasyon katsayısı ( $R^2$ ), düzeltilmiş korelasyon katsayısı ( $R^2_{adj}$ ), tahmin edilen korelasyon katsayısı ( $R^2_{pred}$ ) ve yeterli hassasiyet (Adeq Precision) parametreleri kullanılmıştır.  $R^2$ ’nin 1 değerine yakın olması,  $R^2_{adj}$  ve  $R^2_{pred}$  değerleri arasındaki farkın 0,2’den küçük olması istenir. Yeterli hassasiyet (Adeq Precision) değeri, sinyal/gürültü oranını ifade etmekle birlikte bu değer 4’ten büyük olması istenir.

Pik sıcaklığının korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değeri 0,9928’tür. Bu değer 1’e yakın bir değerdir ve deney tasarımlarında kabul edilebilir bir veridir.  $R^2_{adj}$  ve  $R^2_{pred}$  farkı 0,0048 ve yeterli hassasiyet (Adeq Precision) değeri 40,891’dir.

Tablo verilerine dayalı pik sıcaklığına ilişkin istatistiksel bir analizin özeti aşağıdaki gibidir:

- Model F-Değeri:

123,02 olan F-değeri, modelin anlamlı ve uygun olduğunu gösterir. Bu kadar büyük bir F-değerinin rastgele gürültüden kaynaklanma olasılığı sadece %0,01'dir.

- Prob > F:

'Prob > F' değeri 0,500'den küçük olan değerler, model terimlerinin ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$ ,  $x_2x_3$ ,  $x_1^2$ ,  $x_2^2$ ,  $x_3^2$ ) anlamlı olduğunu gösterir. 0,1000'den büyük değerler, ilgili model terimlerinin anlamlı olmadığını gösterir.

- Lack of Fit F-Değeri:

Deney tasarımında önemli adımlardan biri anlamlı bir model elde etmektir. Model uygunsuzluğu olarak ifade edilen Lack of fit parametresinin de anlamsız olması istenir. 0,00 olan Lack of Fit F-değeri (Model uygunsuzluğu), saf hata ile karşılaştırıldığında Lack of Fit'in anlamlı olmadığını gösteriyor. Bu kadar büyük bir Lack of Fit F-değerinin rastgele gürültüden kaynaklanma olasılığı %100'dür. Anlamsız Lack of Fit, modelin uygun olduğunu gösterir.

- Tahmini R-Kare (Pred R-Kare) ve Düzeltmiş R-Kare (Adj R-Squared):

0,9896 olan Tahmini R-Kare, 0,9848 olan Düzeltme R-Kare ile mantıklı bir uyum içindedir. Her ikisi de modelin sonuçları ne kadar iyi tahmin ettiğini ölçen değerlerdir.

- Yeterli Hassasiyet (Adeq Precision):

Yeterli hassasiyet, sinyal-gürültü oranını ölçer. 4'ten büyük bir oran arzu edilir. 40,891 oranı yeterli bir sinyali gösterir ve bu modelin tasarım alanında kullanılabilirliğini belirtir.

Sonuç olarak, modelin anlamlı olduğu, belirli terimlerin anlamlı olduğu, Lack of Fit'in anlamlı olmadığı ve modelin yüksek bir hassasiyete sahip olduğu sonuçlarına ulaşıyor. Bu yorum, bir istatistiksel modelin analizi veya deneysel bir tasarımın değerlendirilmesi ile ilgili olabilir.

#### d) Yük altında eğilme sıcaklığı için model denklemi

Yük altında eğilme sıcaklığı için model denklemi (5.9) eşitliğinde gösterilmektedir.

$$Y_4 = 89,12 - 0,11x_1 + 1,14x_2 - 4,98x_3 - 0,80 x_1 x_3 - 0,90x_1^2 - 0,85x_2^2 + 0,73x_3^2 \quad (5.9)$$

(5.9) eşitliği için korelasyon sayısı (R-Squared) 0,9706 olarak elde edilmiştir. Varyans analizi (Anova) sonuçları Tablo 5.10'da ve varyans analizi (Anova) sonrası elde edilen istatistikler Tablo 5.11'de gösterilmektedir.

**Tablo 5.10** Yük altında eğilme sıcaklığına varyans analizi-ANOVA sonuçları

Yük Altında Eğilme Sıcaklığı (Y <sub>4</sub> )	Kaynak	Serbestlik Derecesi	Karelerin Toplamı	Ortalama Kare	F Değeri
	MODEL	7	219,67	31,38	
	KALAN	10	6,65	0,66	47,2
	TOPLAM	17	226,32		

**Tablo 5.11** Yük altında eğilme sıcaklığına varyans analizi-ANOVA sonrası istatistikler

Standart Sapma (Std. Dev.)	0,82	Korelasyon Katsayısı (R-Squared)	0,9706
Ortalama (Mean)	88,67	Düzeltilmiş Korelasyon Katsayısı (Adj R-Squared)	0,9501
Varyasyon Katsayısı (C.V.%)	0,92	Tahmini Korelasyon Katsayısı (Pred R-Squared)	0,9306
Tahminlenmiş Hata Kareler Toplamı (PRESS)	15,71	Yeterli Hassasiyet (Adeq Precision)	22,490

Design Expert yazılımıyla, varyans analizi sonucunda yük altında eğilme sıcaklığına ait Prob> F değeri (P value) 0,0001'dir. Prob> F değerinin 0,0500 değerinden küçük olması model terimlerinin anlamlı ve elde edilen denklemin geçerli olduğunu göstermiştir. Model denklemi %99 önem seviyesi şartını, P değerinin 0,01'den küçük olması sağlamaktadır. %95 önem seviyesi sağlandığı takdirde model denklemlerinde değişiklik yapmaya gerek olmadığına karar verilmiştir.

Modelin uyumu için korelasyon katsayısı (R<sup>2</sup>), düzeltilmiş korelasyon katsayısı (R<sup>2</sup><sub>adj</sub>), tahmin edilen korelasyon katsayısı (R<sup>2</sup><sub>pred</sub>) ve yeterli hassasiyet (Adeq

Precision) parametreleri kullanılmıştır.  $R^2$ 'nin 1 değerine yakın olması,  $R^2_{adj}$  ve  $R^2_{pred}$  değerleri arasındaki farkın 0,2'den küçük olması istenir. Yeterli hassasiyet (Adeq Precision) değeri, sinyal/gürültü oranını ifade etmekle birlikte bu değer 4'ten büyük olması istenir.

Yük altında eğilme sıcaklığının korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değeri 0,9706'dır. Bu değer 1'e çok yakın olmasa da deney tasarımlarında kabul edilebilir bir veridir.  $R^2_{adj}$  ve  $R^2_{pred}$  farkı 0,0195 ve yeterli hassasiyet (Adeq Precision) değeri 22,490'dır.

Tablo verilerine dayalı yük altında eğilme sıcaklığına ilişkin istatistiksel bir analizin özeti aşağıdaki gibidir:

- Model F-Değeri:

47,20 olan F-değeri, modelin anlamlı ve uygun olduğunu gösterir. Bu kadar büyük bir F-değerinin rastgele gürültüden kaynaklanma olasılığı sadece %0,01'dir.

- Prob > F:

0,0500'den küçük olan değerler, model terimlerinin ( $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_1^2$ ) anlamlı ve uygun olduğunu gösterir. 0,1000'den büyük değerler, ilgili model terimlerinin anlamlı ve uyumlu olmadığını gösterir.

- Lack of Fit F-Değeri:

Önemli adımlardan biri deney tasarımında anlamlı ve uygun bir model elde etmektir. Model uygunsuzluğu olarak ifade edilen Lack of fit parametresinin anlamsız olması istenir. 0,51 olan Lack of Fit F-değeri (Model uygunsuzluğu), saf hata ile karşılaştırıldığında Lack of Fit'in anlamlı olmadığını gösteriyor. Bu kadar büyük bir Lack of Fit F-değerinin rastgele gürültüden kaynaklanma olasılığı %76,24'tür. Anlamsız Lack of Fit, modelin uygun olduğunu gösterir.

- Tahmini R-Kare (Pred R-Kare) ve Düzeltilmiş R-Kare (Adj R-Squared):

0,9306 olan Tahmini R-Kare, 0,9501 olan Düzeltilmiş R-Kare ile mantıklı bir uyum içindedir. Her ikisi de modelin sonuçları ne kadar iyi tahmin ettiğini ölçen değerlerdir.

- Yeterli Hassasiyet (Adeq Precision):

Yeterli hassasiyet 4'ten büyük bir oranı isterken, sinyal-gürültü oranını ölçer. 22,490 oranı yeterli bir sinyali gösterir ve bu modelin tasarım alanında kullanılabileceğini belirtir.

Sonuç olarak, modelin anlamlı olduğu, belirli terimlerin anlamlı olduğu, Lack of Fit'in anlamlı olmadığı ve modelin yüksek bir hassasiyete sahip olduğu sonuçlarına ulaşıyor. Bu yorum, bir istatistiksel modelin analizi veya deneysel bir tasarımın değerlendirmesi ile ilgili olabilir.

### 5.3.1.2 Varyans tablosunun Cevap Yüzeyi İndirgenmiş Kuadratik Model

#### Analizi için ANOVA

Jel süresi için, Design Expert 7.0.0 programına ait ANOVA tablosu Tablo 5.12'de belirtilmektedir.

**Tablo 5.12** Jel süresi için varyans analizi-ANOVA tablosu

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	79007,66	8	9875,96	407,172	< 0,0001
A-%1'lik Coct (Hızlandırıcı)	4077,04	1	4077,05	168,091	< 0,0001
B-MEKP (Sertleştirici)	28800,00	1	28800	1187,38	< 0,0001
C-MMA (Monomer)	44104,50	1	44104,5	1818,37	< 0,0001
AB	225,00	1	225	9,27644	0,0139
BC	272,25	1	272,25	11,2245	0,0085
A <sup>2</sup>	421,22	1	421,225	17,3665	0,0024
B <sup>2</sup>	421,22	1	421,225	17,3665	0,0024
C <sup>2</sup>	408,46	1	408,461	16,8403	0,0027
Residual	218,295	9	24,255		
Lack of Fit	20,295	4	5,07375	0,12813	0,9656
Pure Error	198	5	39,6		
Cor Total	79225,96	17			

Pik süresi için, Design Expert 7.0.0 programına ait ANOVA tablosu Tablo 5.13'te belirtilmektedir.

**Tablo 5.13** Pik süresi için varyans analizi-ANOVA tablosu

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	523491,68	7	74784,5	41,1213	< 0,0001
A-%1'lik Coct (Hızlandırıcı)	180,5	1	180,5	0,09925	0,7592
B-MEKP (Sertleştirici)	79600,5	1	79600,5	43,7694	< 0,0001
C-MMA (Monomer)	337020,5	1	337021	185,315	< 0,0001
AB	39601	1	39601	21,7752	0,0009
BC	32041	1	32041	17,6182	0,0018
A <sup>2</sup>	23214,582	1	23214,6	12,7649	0,0051
C <sup>2</sup>	15245,682	1	15245,7	8,38305	0,016
Residual	18186,318	10	1818,63		
Lack of Fit	10452,318	5	2090,46	1,35148	0,3745
Pure Error	7734	5	1546,8		
Cor Total	541678	17			

Pik sıcaklığı için, Design Expert 7.0.0 programına ait ANOVA tablosu Tablo 5.14'te belirtilmektedir.

**Tablo 5.14** Pik sıcaklığı için varyans analizi-ANOVA tablosu

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	583,46028	9	64,8289	123,02	< 0,0001
A-%1'lik Coct (Hızlandırıcı)	4,65125	1	4,65125	8,82625	0,0178
B-MEKP (Sertleştirici)	270,28125	1	270,281	512,888	< 0,0001
C-MMA (Monomer)	220,5	1	220,5	418,423	< 0,0001
AB	11,9025	1	11,9025	22,5863	0,0014
AC	4,84	1	4,84	9,18442	0,0163
BC	12,25	1	12,25	23,2457	0,0013
A <sup>2</sup>	16,240076	1	16,2401	30,8173	0,0005
B <sup>2</sup>	16,240076	1	16,2401	30,8173	0,0005
C <sup>2</sup>	15,821894	1	15,8219	30,0238	0,0006
Residual	4,2158333	8	0,52698		
Lack of Fit	0,0025	3	0,00083	0,00099	1,0000
Pure Error	4,2133333	5	0,84267		
Cor Total	587,67611	17			

Yük altında eğilme sıcaklığı için, Design Expert 7.0.0 programına ait ANOVA tablosu Tablo 5.15'te belirtilmektedir.

**Tablo 5.15** Yük altında eğilme sıcaklığı için varyans analizi-ANOVA tablosu

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	219,67167	7	31,3817	47,2023	< 0,0001
A-%1'lik Coct (Hızlandırıcı)	0,10125	1	0,10125	0,15229	0,7045
B-MEKP (Sertleştirici)	10,35125	1	10,3513	15,5697	0,0027
C-MMA (Monomer)	198,005	1	198,005	297,827	< 0,0001
AC	2,56	1	2,56	3,85059	0,0781
A^2	3,5018939	1	3,50189	5,26733	0,0446
B^2	3,1218939	1	3,12189	4,69575	0,0555
C^2	2,3200758	1	2,32008	3,48971	0,0913
Residual	6,6483333	10	0,66483		
Lack of Fit	2,24	5	0,448	0,50813	0,7624
Pure Error	4,4083333	5	0,88167		
Cor Total	226,32	17			

### 5.3.1.3 Yüzde (%) hesabı

Deneysel olarak elde edilen cevap yüzeylerinin sonuçları ile, model denklemindeki faktör değerlerinin denklemdaki yerlerine yazılması sonucu elde edilen verilerin sonuçlarının ortalamalarına yönelik yüzde (%) sonuçları hesaplanmıştır.

#### a) Jel süresi için yüzde hesabı

Deneysel olarak ölçülen jel süresi değerleri ve model denkleminde elde edilen değerleri ile ilgili sonuçlar Tablo 5.16'da sunulmuştur.

**Tablo 5.16** Jel süresi için yüzde hesap tablosu

Değerler	Deneysel Jel Süresi (sn)	Model Denklemi Jel Süresi (sn)
Ortalama Değer	415,967	416,932
Mutlak Değer (deneysel değer-model değeri)		0,965
Ortalama Değer (deneysel değer-model değeri)		416,449
% Hesabı		99,768

### b) Pik süresi için yüzde hesabı

Deneysel olarak ölçülen pik süresi değerleri ve model denkleminde elde edilen değerleri ile ilgili sonuçlar Tablo 5.17’de sunulmuştur.

**Tablo 5.17** Pik süresi için yüzde hesap tablosu

Değerler	Deneysel Pik Süresi (sn)	Model Denklemi Pik Süresi (sn)
Ortalama Değer	1242,333	1242,326
Mutlak Değer (deneysel değer-model değeri)		0,008
Ortalama Değer (deneysel değer-model değeri)		1242,329
% Hesabı		99,999

### c) Pik sıcaklığı için yüzde hesabı

Deneysel olarak ölçülen pik sıcaklığı değerleri ve model denkleminde elde edilen değerleri ile ilgili sonuçlar Tablo 5.18’de sunulmuştur.

**Tablo 5.18** Pik sıcaklığı için yüzde hesap tablosu

Değerler	Deneysel Pik Sıcaklığı (°C)	Model Denklemi Pik Sıcaklığı (°C)
Ortalama Değer	167,872	167,870
Mutlak Değer (deneysel değer-model değeri)		0,002
Ortalama Değer (deneysel değer-model değeri)		167,871
% Hesabı		99,999

### d) Yük altında eğilme sıcaklığı için yüzde hesabı

Deneysel olarak ölçülen yük altında eğilme sıcaklığı değerleri ve model denkleminde elde edilen değerleri ile ilgili sonuçlar Tablo 5.19’da sunulmuştur.

**Tablo 5.19** Yük altında eğilme sıcaklığı için yüzde hesap tablosu

Değerler	DeneySEL Yük Altında Eğilme Sıcaklığı (°C)	Model Denklemi Yük Altında Eğilme Sıcaklığı (°C)
Ortalama Değer	88,667	88,667
Mutlak Değer (deneysel değer-model değeri)		2,84217E-14
Ortalama Değer (deneysel değer-model değeri)		88,667
% Hesabı		100,000

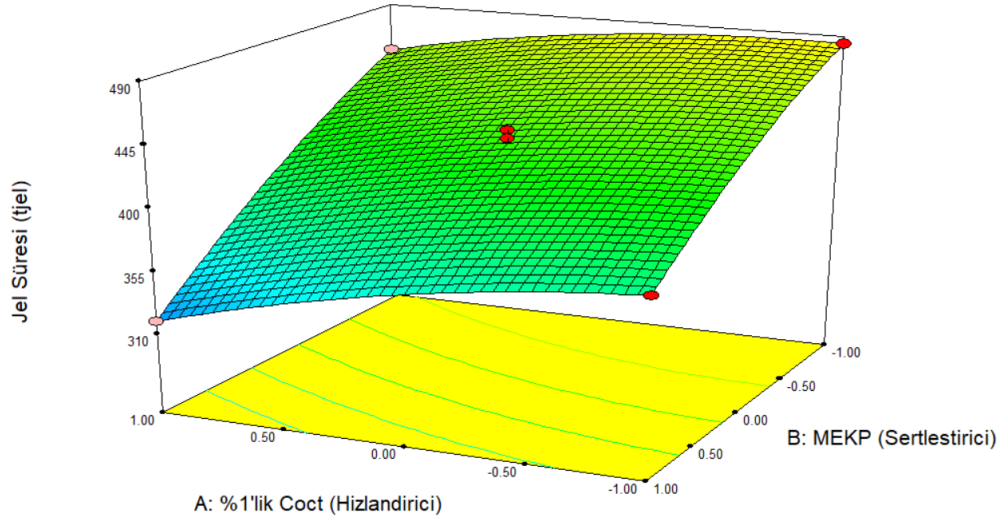
#### 5.3.1.4 Model denklemlerinin yorumlanması

##### a) Jel süresi için model denklemi yorumu

Jel süresi model denklemi için negatif katsayıların  $x_1$  (%1'lik Coct) ve  $x_2$  (MEKP) olması, %1'lik Coct ve MEKP oranlarının artırılmasıyla jel süresinde azalmaya sebep olacağını göstermektedir. Denklemdaki pozitif katsayının  $x_3$  (MMA) faktörü olması, MMA yüzdesinin artırılmasının jel süresinde artışa sebep olacağını göstermektedir.

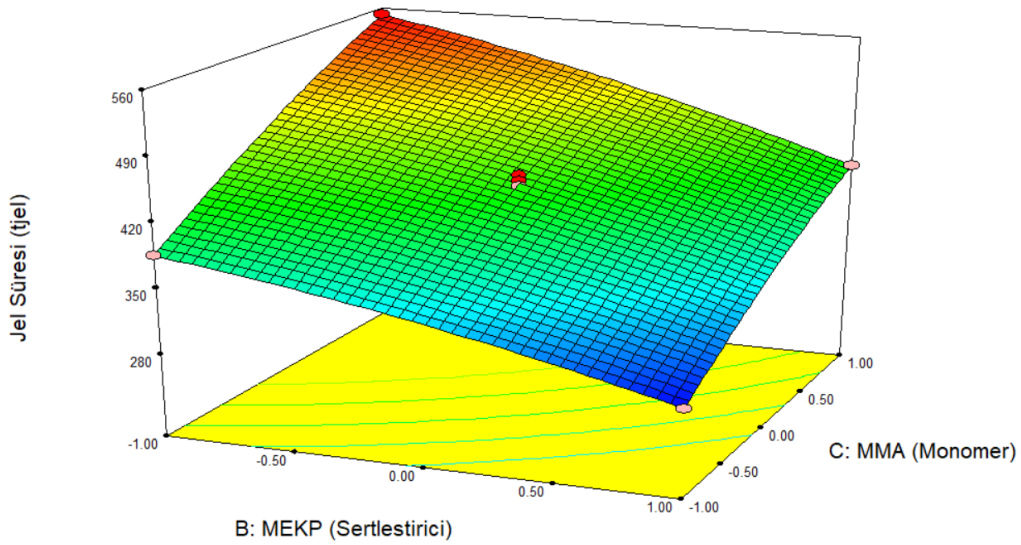
Jel süresi model denklemi için en yüksek katsayılı  $x_3$  terimidir. Bu durumda MMA yüzdesinin jel süresi değeri cevap yüzeyi için en etkili faktör olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak; %1'lik Coct ve MEKP oranlarındaki değişim ile jel süresinin değişimi, MMA yüzde değerinin değişimiyle jel süresi değişiminden daha düşük etkiye sahiptir.

Jel süresinin, %1'lik Coct miktarı ( $x_1$ ) ve MEKP miktarı ( $x_2$ ) faktörlerine göre Design Expert 7.0.0. programında elde edilen grafik Şekil 5.9'da yer almaktadır. Elde edilen grafiğe göre jel süresi, MEKP miktarı değişimden %1'lik Coct miktarı değişimine nazaran daha fazla etkilendiği sonucuna varılmıştır. Maksimum jel süresi, MEKP seviye değerinin -1 (1 ml) ve %1'lik Coct değerinin -1 (1 ml) olduğu noktada elde edilmiştir. Minimum jel süresi ise, MEKP seviye değerlerinin +1 (2 ml) ve %1'lik Coct değerinin +1 (2 ml) olduğu noktada elde edilmiştir. Bu sonuçlar elde edilmesi beklenen sonuçlar olup, uygulanabilir düzeydedir.



**Şekil 5.10** Jel süresi,%1'lik Coct ve MEKP grafiği

Jel süresinin, MEKP oranı ( $x_2$ ) ve MMA yüzdesi ( $x_3$ ) faktörlerine göre Design Expert 7.0.0. programında oluşturulan grafik Şekil 5.10'da gösterilmektedir. Elde edilen grafitke jel süresi, MMA yüzdesi değişimden MEKP oranındaki değişimine göre daha fazla etkilendiği sonucuna varılmıştır. Maksimum jel süresi, MMA yüzdesinin seviye değerinin +1 (ağr. %10) ve MEKP seviye değerinin -1 (1 ml) olduğu noktada elde edilmiştir. Minimum jel süresi ise, MMA yüzdesinin seviye değerinin -1 (ağr. %5) ve MEKP seviye değerinin +1 (2 ml) olduğu noktada elde edilmiştir.



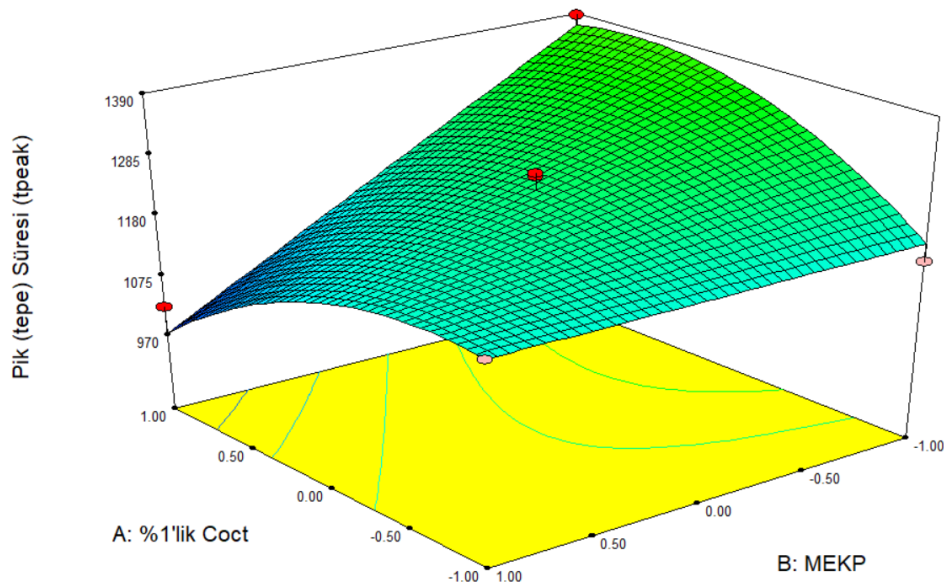
**Şekil 5.11** Jel süresi, MEKP ve MMA grafiği

## b) Pik süresi için model denkleminin yorumu

Pik süresine ait model denkleminin incelendiğinde negatif katsayıların  $x_1$  (%1'lik Coct) ve  $x_2$  (MEKP) olması, %1'lik Coct ve MEKP oranlarının artırılmasının pik süresinin azalmasına sebep olmaktadır. Denklemindeki pozitif katsayının  $x_3$  (MMA) faktörü olması ise, MMA yüzdesinin artırılmasının pik süresinin artmasına sebep olmaktadır.

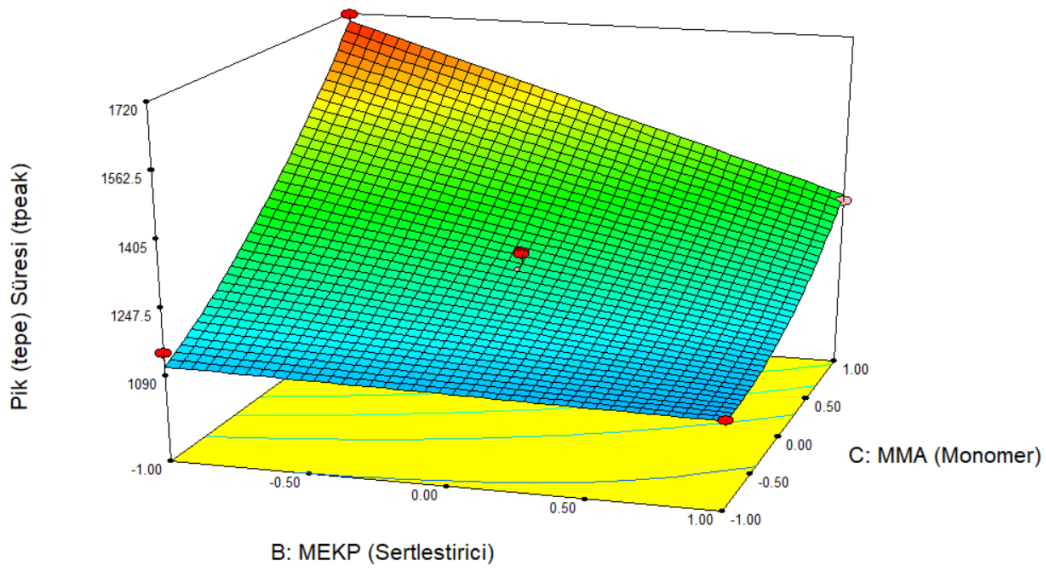
Pik süresi model denkleminin için  $x_3$  terimi en yüksek katsayıya sahiptir. Bu durumda MMA yüzdesinin ilgili cevap yüzeyi için en etkili faktör olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak; %1'lik Coct ve MEKP oranlarındaki değişim ile pik süresinin değişimi, MMA yüzde değerinin değişimiyle pik süresi değişiminden daha düşük etkiye sahiptir.

Pik süresinin, %1'lik Coct ( $x_1$ ) ve MEKP ( $x_2$ ) faktörlerine göre Design Expert 7.0.0. programında oluşturulan grafik Şekil 5.11'de yer almaktadır. Elde edilen grafikte pik süresi, MEKP miktarı değişimden %1'lik Coct miktarına göre daha fazla etkilendiği sonucuna varılmıştır. Pik süresinin maksimum sonucu, MEKP seviye değerinin -1 (1 ml) ve %1'lik Coct değerinin +1 (2 ml) olduğu noktada elde edilmiştir. Minimum pik süresi ise, MEKP seviye değerlerinin +1 (2 ml) ve %1'lik Coct değerinin +1 (2 ml) olduğu noktada elde edilmiştir. Bu sonuçlar elde edilmesi beklenen sonuçlar olup, uygulanabilir düzeydedir.



Şekil 5.12 Pik süresi, %1'lik Coct ve MEKP grafiği

Pik süresinin, MEKP oranı ( $x_2$ ) ve MMA yüzdesi ( $x_3$ ) faktörlerine göre Design Expert 7.0.0. programında oluşturulan grafik Şekil 5.12’de yer almaktadır. Elde edilen grafikte pik süresi, MMA yüzdesi değişimden MEKP oranına göre daha fazla etkilendiği sonucuna varılmıştır. Pik süresinin maksimum sonucu, MMA yüzdesinin seviye değerinin +1 (ağr. %10) ve MEKP seviye değerinin -1 (1 ml) olduğu noktada elde edilmiştir. Minimum pik süresi ise, MMA yüzdesinin seviye değerinin -1 (ağr. %5) ve MEKP seviye değerinin +1 (2 ml) olduğu noktada elde edilmiştir.



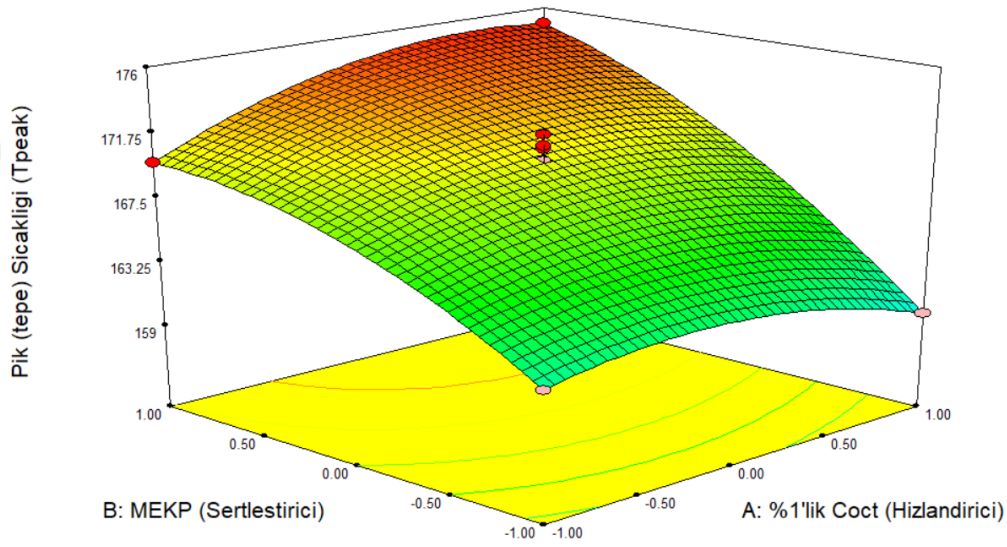
Şekil 5.13 Pik süresi, MEKP ve MMA grafiği

### c) Pik sıcaklığı için model denklemi yorumu

Pik sıcaklığına ait model denklemi incelendiğinde pozitif katsayıların  $x_1$  (%1’lik Coct) ve  $x_2$  (MEKP) olması, %’lik Coct ve MEKP oranlarının arttırılmasıyla pik sıcaklığının artmasına sebep olacağını göstermektedir. Denklemdaki negatif katsayının  $x_3$  (MMA) faktörü olması, MMA yüzdesinin arttırılmasıyla pik sıcaklığının azalmasına sebep olacağını göstermektedir.

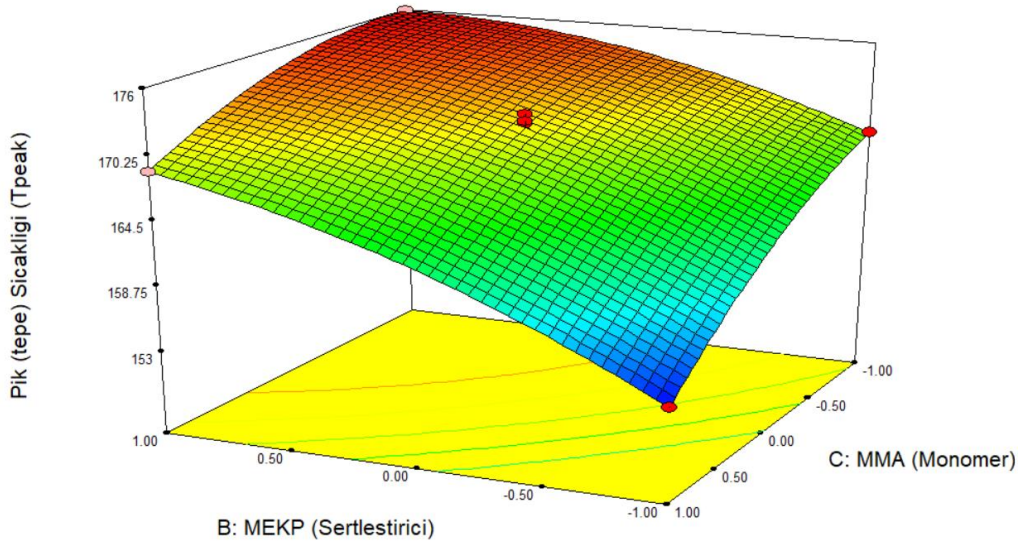
Pik sıcaklığı model denklemi için  $x_2$  terimi en yüksek katsayılı terimdir. Bu durumda MEKP oranının ilgili cevap yüzeyi için en etkili faktör olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak; %1’lik Coct oranı ve MMA yüzdesindeki değişim ile pik sıcaklığının değişimi, MEKP oran değerinin değişimiyle pik sıcaklığı değişiminden daha düşük etkiye sahiptir.

Pik sıcaklığının, %1'lik Coct ( $x_1$ ) ve MEKP ( $x_2$ ) faktörlerine göre Design Expert 7.0.0. programında oluşturulan grafik Şekil 5.13'te yer almaktadır. Elde edilen grafikte pik sıcaklığı, MEKP miktarı değişimden %1'lik Coct miktarı değişimine göre daha çok etkilendiği sonucuna varılmıştır. Pik sıcaklığının maksimum sonucu, MEKP seviye değerinin +1 (2 ml) ve %1'lik Coct değerinin +1 (2 ml) olduğu noktada elde edilmiştir. Minimum pik sıcaklığı ise, MEKP seviye değerlerinin -1 (1 ml) ve %1'lik Coct değerinin +1 (2 ml) olduğu noktada elde edilmiştir. Bu sonuçlar elde edilmesi beklenen sonuçlar olup, uygulanabilir düzeydedir.



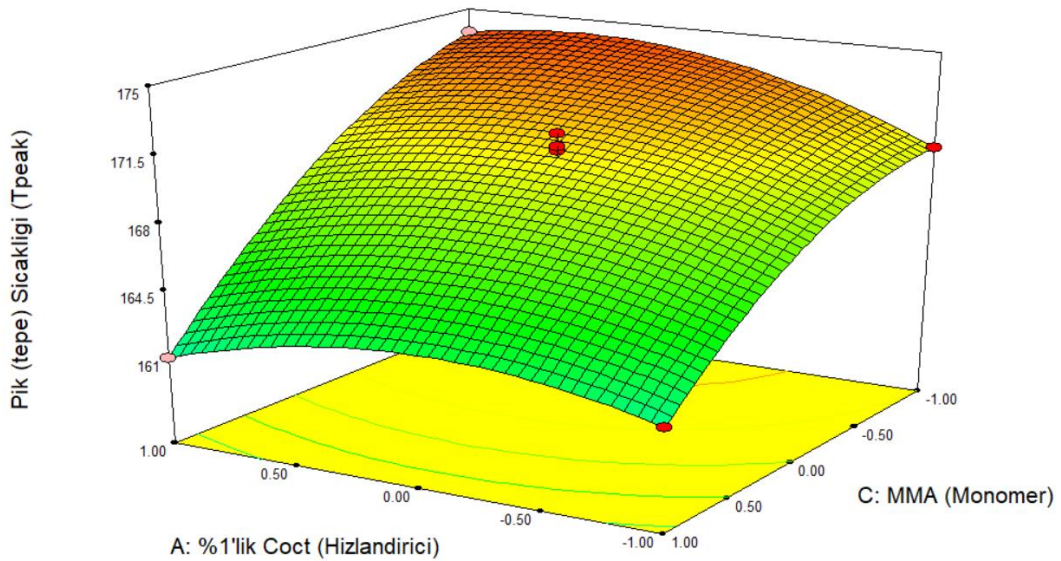
**Şekil 5.14** Pik sıcaklığı, %1'lik Coct ve MEKP grafiği

Pik sıcaklığına ait, MEKP oranı ( $x_2$ ) ve MMA yüzdesi ( $x_3$ ) faktörlerine göre Design Expert 7.0.0. programıyla oluşturulan grafik Şekil 5.14'te yer almaktadır. Elde edilen grafiğe göre pik sıcaklığının, MEKP miktarı değişimden MMA yüzdesine göre daha çok etkilendiği sonucuna varılmıştır. Pik sıcaklığının maksimum sonucu, MEKP seviye değerinin +1 (2 ml) ve MMA yüzdesinin seviye değerinin -1 (ağr. %5) olduğu noktada elde edilmiştir. Minimum pik sıcaklığı ise, MEKP seviye değerinin -1 (1 ml) ve MMA yüzdesinin seviye değerinin +1 (ağr. %10) ve olduğu noktada elde edilmiştir.



**Şekil 5.15** Pik sıcaklığı, MEKP ve MMA grafiği

Pik sıcaklığının, %1'lik Coct miktarı ( $x_1$ ) ve MMA yüzdesi ( $x_3$ ) faktörlerine göre Design Expert 7.0.0. programında oluşturulan grafik Şekil 5.15'te yer almaktadır. Elde edilen grafiğe göre pik sıcaklığı, %1'lik Coct miktarı değişimden MMA yüzdesine göre daha çok etkilendiği sonucuna varılmıştır. Pik sıcaklığının maksimum sonucu, %1'lik Coct seviye değerinin +1 (2 ml) ve MMA yüzdesinin seviye değerinin -1 (ağr. %5) olduğu noktada elde edilmiştir. Minimum pik sıcaklığı ise, %1'lik Coct seviye değerinin -1 (1 ml) ve MMA yüzdesinin seviye değerinin +1 (ağr. %10) olduğu noktada elde edilmiştir.



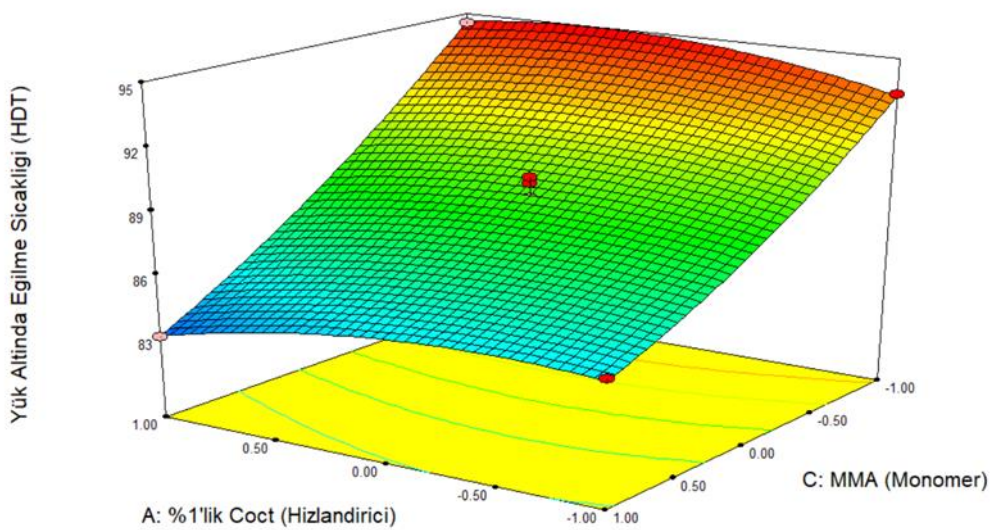
**Şekil 5.16** Pik sıcaklığı, %1'lik Coct ve MMA grafiği

#### d) Yük altında eğilme sıcaklığı için model denklemi yorumu

Yük altında eğilme sıcaklığı model denklemi için  $x_1$  (%1'lik Coct) ve  $x_3$  (MMA) terimlerinin katsayılarının negatif olması, %1'lik Coct oranının ve MMA yüzdesinin artırılmasının yük altında eğilme sıcaklığında azalmaya sebep olacağını göstermektedir. Denklemdaki  $x_2$  (MEKP) faktörü katsayısının pozitif olması, MEKP oranının artırılmasının yük altında eğilme sıcaklığında artışa sebep olacağını göstermektedir.

Yük altında eğilme sıcaklığı model denklemi için en yüksek katsayılı  $x_3$  terimidir. Bu durumda MMA yüzdesinin yük altında eğilme sıcaklığı için en etkili faktör olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak: %1'lik Coct ve MEKP oranlarındaki değişim ile yük altında eğilme sıcaklığı değişimi, MMA yüzde değerinin değişimiyle yük altında eğilme sıcaklığı değişiminden daha düşük etkiye sahiptir.

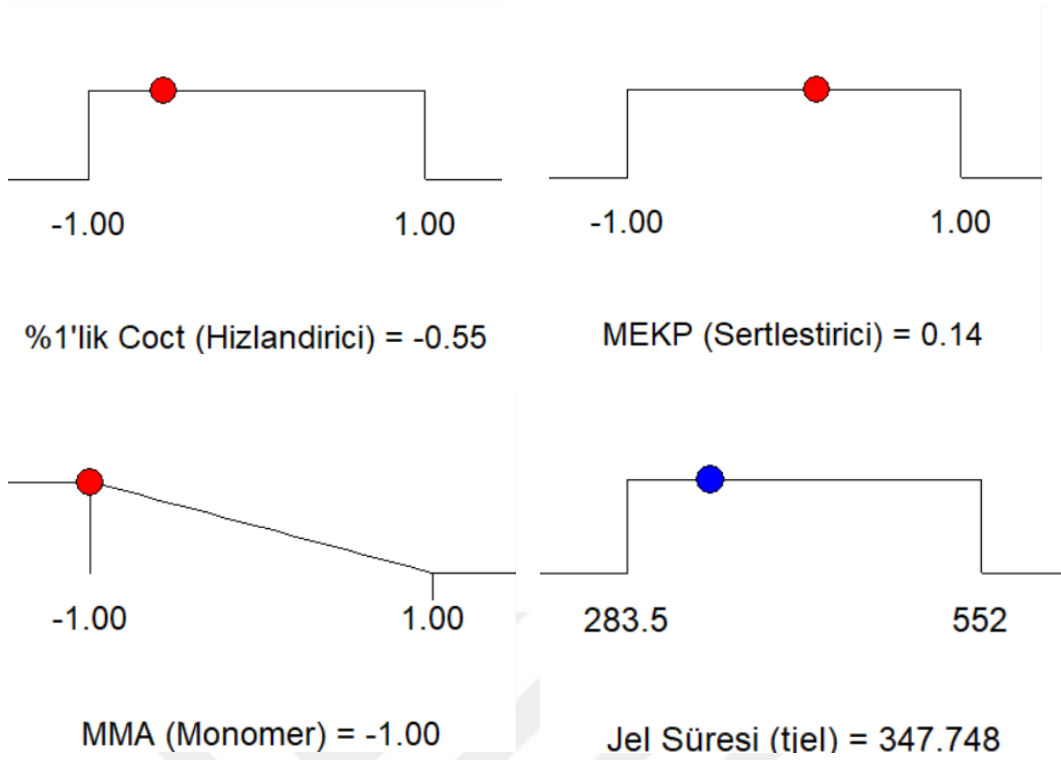
Yük altında eğilme sıcaklığının, %1'lik Coct miktarı ( $x_1$ ) ve MMA yüzdesi ( $x_3$ ) faktörlerine göre Design Expert 7.0.0. programında oluşturulan grafik Şekil 5.16'da yer almaktadır. Elde edilen grafiğe göre yük altında eğilme sıcaklığı, MMA yüzdesi değişiminden %1'lik Coct miktarına göre daha fazla etkilendiği sonucuna varılmıştır. Maksimum yük altında eğilme sıcaklığı, %1'lik Coct seviye değerinin +1 (2 ml) ve MMA yüzdesinin seviye değerinin -1 (ağr. %5) olduğu noktada elde edilmiştir. Minimum yük altında eğilme sıcaklığı ise, %1'lik Coct seviye değerinin +1 (2 ml) ve MMA yüzdesinin seviye değerinin +1 (ağr. %10) olduğu noktada elde edilmiştir.



Şekil 5.17 Yük altında eğilme sıcaklığı, %1'lik Coct ve MMA grafiği

## 5.4 Optimizasyon Sonuçları

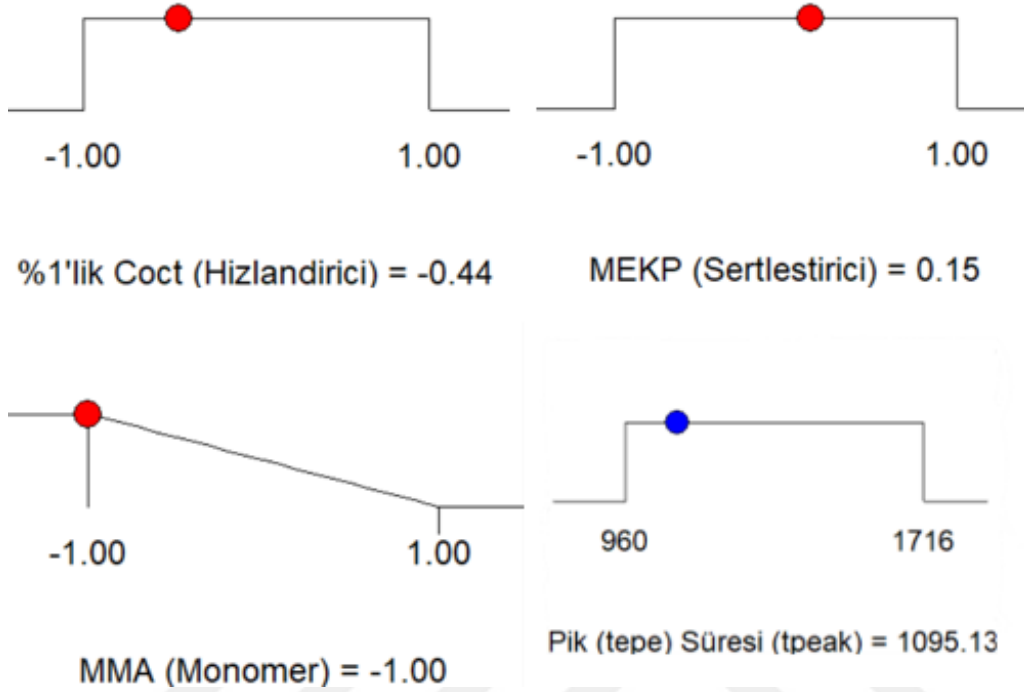
Deneysel tasarımda Design Expert 7.0.0 kemometri programı kullanarak optimizasyon değerleri elde edilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında istenen bağımlı değişkenler jel süresi, pik süresi, pik sıcaklığı ve yük altında eğilme sıcaklığı olarak dört farklı cevap yüzeyi, bağımsız değişken olarak: %1'lik Coct, MEKP hacim oranları ve MMA yüzdesi şeklinde üç faktör içermektedir. Bundan sebep 'Çekicilik (Desirability) Fonksiyonları Yaklaşımı' ele alınmıştır. Endüstride UPR içeren kompozit malzemelerin üretiminde jel süresinin uzun veya kısa süreli olmasından ziyade ortalama bir süreye sahip olması istenir. Analiz sonuçlarına göre yapılan optimizasyon çalışmalarında jel süresi değeri, istenen çalışma aralığında tespit edilmiştir. Jel süresine cevap yüzeyine ait optimizasyon sonuçlarını elde etmek için; %1'lik Coct, MEKP hacim oranları için Design Expert 7.0.0 programında optimizasyon alanına ait 'sayısal (numerical)' bölümünden 'kriterler (criteria)' aşamasında 'aralıkta (in range)' ve MMA yüzdesi değeri için optimizasyon alanına ait 'sayısal (numerical)' bölümünden 'kriterler (criteria)' aşamasında 'en düşük (minimize)' hedefi seçilmiştir. Bunun sonucunda çekicilik fonksiyonunun 1,000 olarak elde edildiği faktör değeri %1'lik Coct hacim oranı için -0,55 noktası olan 1,23 ml, MEKP hacim oranı için 0,14 noktası olan 1,57 ml ve MMA yüzde oranı değeri için -1 noktası olan %5 bulunmuştur. Bu faktör değerlerine karşılık gelen jel süresi cevap yüzeyi sonucu ise; 347,748 sn olarak elde edilmiştir. Jel süresi optimizasyon sonucu Şekil 5.18'de yer almaktadır.



**Şekil 5.18** Jel süresi sıcaklığı için optimizasyon sonucu

Endüstride UPR içeren kompozit malzemelerin üretiminde jel süresine benzer şekilde pik süresinin de uzun veya kısa olmasından ziyade ortalama bir değere sahip olması istenir. Uzun jel süresi ve pik süresi üretimde verim ve kompozit parçayı üretme süresini uzatacağı için çalışma şartlarında istenmeyen bir durumdur. Kısa jel süresi ve pik süresi de üretilen parçanın hatalı çıkmasına sebep olabileceği için tercih edilmemesi gereken bir durumdur. Jel süresi ve pik süresinin çok uzun veya kısa olması, kompozit malzemenin üretim performansını olumsuz etkilemesi, hatalı kompozit parçaların üretimi ve buna bağlı fire sayısının artması gibi sorunları beraberinde getirebilir. Analiz sonuçlarına göre yapılan optimizasyon çalışmalarında pik süresi değeri, istenen çalışma aralığında tespit edilmiştir. Pik süresine cevap yüzeyine ait optimizasyon sonuçlarını elde etmek için; %1'lik Coct, MEKP hacim oranları için Design Expert 7.0.0 programında optimizasyon alanına ait 'sayısal (numerical)' bölümünden 'kriterler (criteria)' aşamasında 'aralıkta (in range)' ve MMA yüzdesi değeri için optimizasyon alanına ait 'sayısal (numerical)' bölümünden 'kriterler (criteria)' aşamasında 'en düşük (minimize)' hedefi seçilmiştir. Bunun sonucunda çekicilik fonksiyonunun 1,000 olarak elde edildiği faktör değeri %1'lik Coct hacim oranı için -0,44 noktası olan 1,28 ml, MEKP hacim oranı için 0,15 noktası olan 1,58 ml ve MMA yüzde oranı değeri için -1 noktası

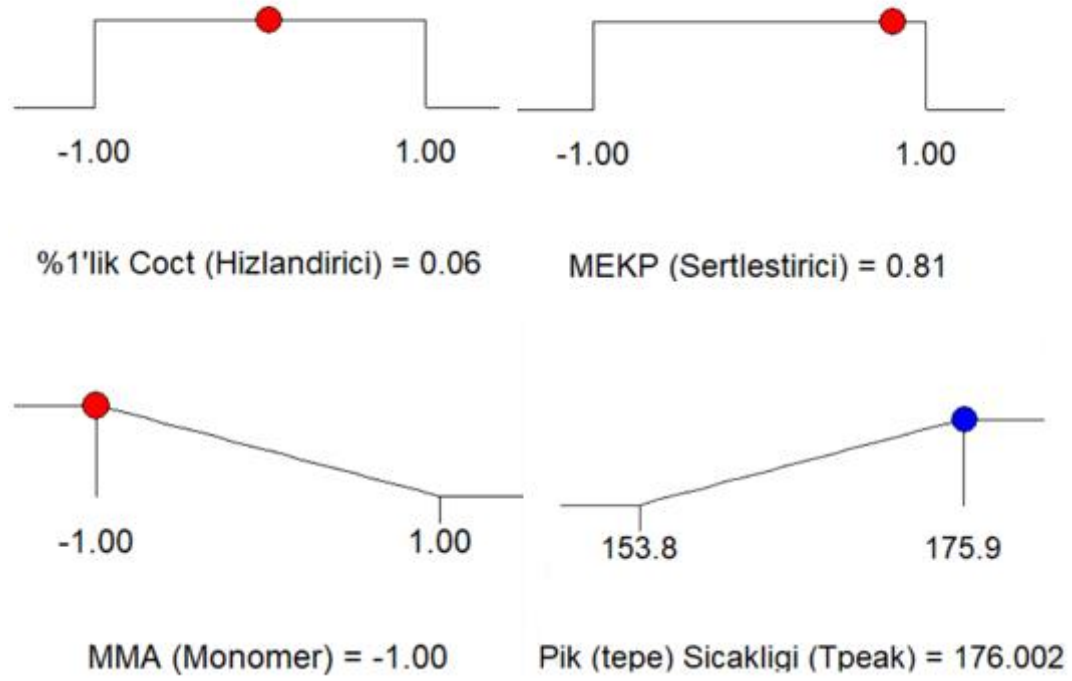
olan %5 bulunmuştur. Bu faktör değerlerine karşılık gelen pik süresi cevap yüzeyi sonucu ise; 1095,13 sn olarak elde edilmiştir. Pik süresi optimizasyon sonucu Şekil 5.19'da yer almaktadır.



Şekil 5.19 Pik süresi için optimizasyon sonucu

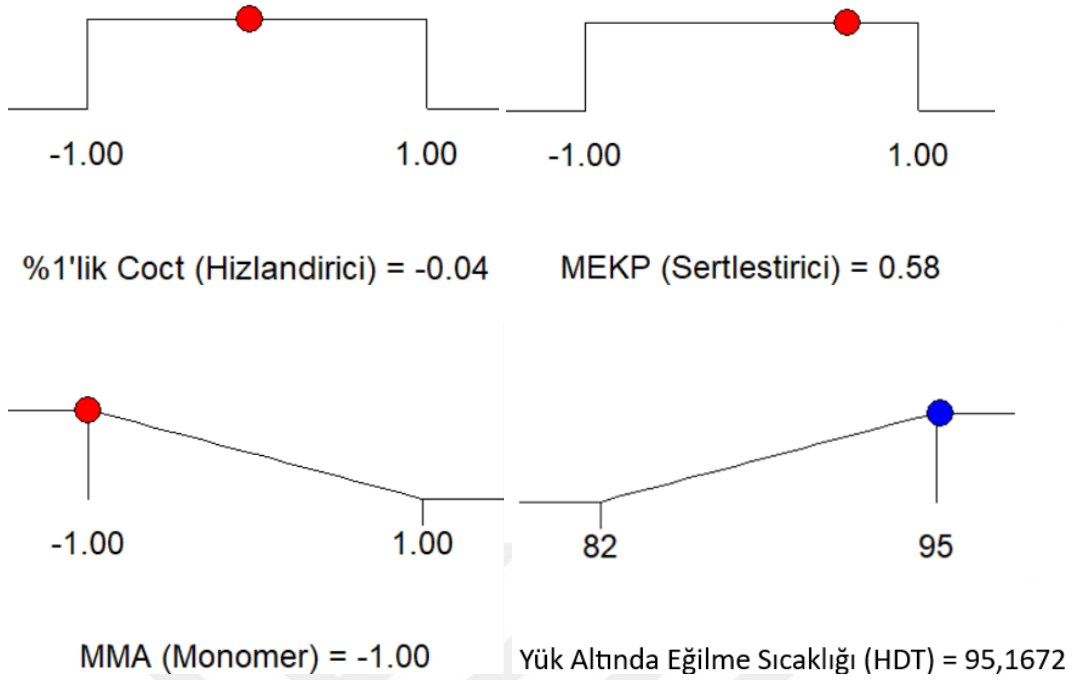
Endüstride UPR içeren kompozit malzemelerin üretiminde pik sıcaklığının bir diğer adıyla ekzotermik reaksiyonda ölçülen maksimum sıcaklığın olabildiğince yüksek olması tercih edilir. Kurlenme işleminin tamamlanması ve kompozit parçanın maksimum mekanik özelliklere ulaşabilmesi için pik sıcaklığı en önemli parametrelerden bir tanesidir. Bunlardan sebep, pik sıcaklığı faktörü değerinin 1 değerine yakın olması istenir. Yapılan çalışmada 1'e en yakın çıkan sonuçlar optimizasyon noktası için seçilmiştir. Pik sıcaklığı cevap yüzeyine ait optimizasyon sonuçlarını elde etmek için; %1'lik Coct, MEKP hacim oranları için Design Expert 7.0.0 programında optimizasyon alanına ait 'sayısal (numerical)' bölümünden 'kriterler (criteria)' aşamasında 'aralıkta (in range)' ve MMA yüzdesi değeri için optimizasyon alanına ait 'sayısal (numerical)' bölümünden 'kriterler (criteria)' aşamasında 'en düşük (minimize)' hedefi seçilmiştir. Bunun sonucunda çekicilik fonksiyonunun 1,000 olarak elde edildiği faktör değeri %1'lik Coct hacim oranı için 0,06 noktası olan 1,53 ml, MEKP hacim oranı için 0,81 noktası olan 1,91 ml ve MMA yüzde oranı değeri için -1 noktası olan %5 bulunmuştur. Bu faktör

değerlerine karşılık gelen pik sıcaklığı cevap yüzeyi sonucu ise; 176,002°C olarak elde edilmiştir. Pik sıcaklığı optimizasyon sonucu Şekil 5.20’de yer almaktadır.



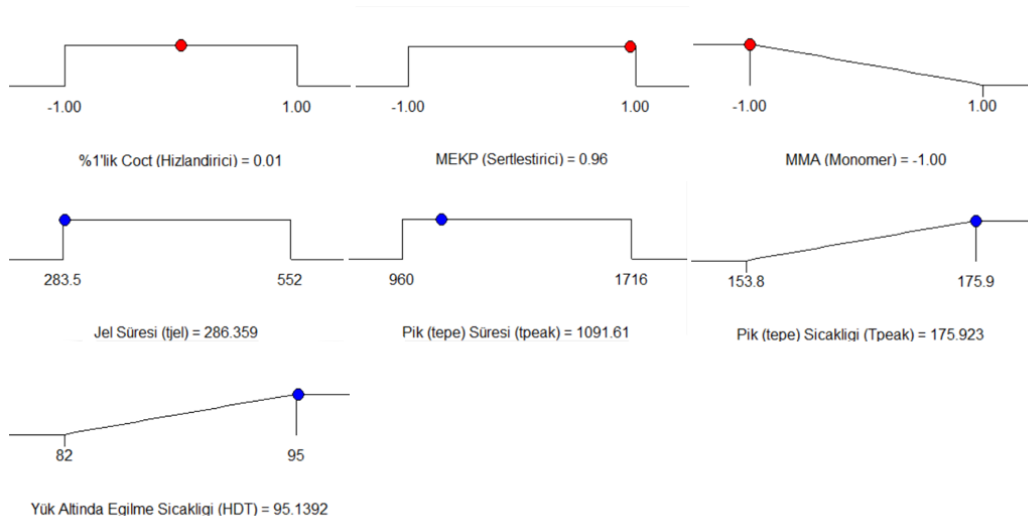
**Şekil 5.20** Pik sıcaklığı için optimizasyon sonuçları

Plastik ve termoplastik ürünler ısıya duyarlılıkları ile bilinen malzemelerdir. Kompozit malzemelerin tüketiciye ulaştıktan sonra belirli sıcaklıklara dayanıklı olması tercih edilir. Bunlardan sebep, yük altında eğilme sıcaklığı faktörü değerinin 1 değerine yakın olması istenir. Yapılan çalışmada 1'e en yakın çıkan sonuçlar optimizasyon noktası için seçilmiştir. Yük altında eğilme sıcaklığı cevap yüzeyine ait optimizasyon sonuçlarını elde etmek için; %1'lik Coct, MEKP hacim oranları için Design Expert 7.0.0 programında optimizasyon alanına ait 'sayısal (numerical)' bölümünden 'kriterler (criteria)' aşamasında 'aralıkta (in range)' ve MMA yüzdesi değeri için optimizasyon alanına ait 'sayısal (numerical)' bölümünden 'kriterler (criteria)' aşamasında 'en düşük (minimize)' hedefi seçilmiştir. Bunun sonucunda çekicilik fonksiyonunun 1,000 olarak elde edildiği faktör değeri %1'lik Coct hacim oranı için -0,04 noktası olan 1,48 ml, MEKP hacim oranı için 0,58 noktası olan 1,79 ml ve MMA yüzde oranı değeri için -1 noktası olan %5 bulunmuştur. Bu faktör değerlerine karşılık gelen yük altında eğilme sıcaklığı cevap yüzeyi sonucu ise; 95,1672°C olarak elde edilmiştir. Yük altında eğilme sıcaklığı optimizasyon sonucu Şekil 5.21'de yer almaktadır.



**Şekil 5.21** Yük altında eğilme sıcaklığı için optimizasyon sonuçları

Cevap yüzeylerine ait optimizasyon sonuçlarını elde etmek için; %1'lik Coct, MEKP hacim oranları için Design Expert 7.0.0 programında optimizasyon alanına ait 'sayısal (numerical)' bölümünden 'kriterler (criteria)' aşamasında 'aralıkta (in range)' ve MMA yüzdesi değeri için optimizasyon alanına ait 'sayısal (numerical)' bölümünden 'kriterler (criteria)' aşamasında 'en düşük (minimize)' hedefi seçilmiştir. Jel süresi ve pik süresi değerleri için istenen hedefler 'aralıkta (in range)' olarak seçilmiştir. Pik sıcaklığı ve yük altında eğilme sıcaklığı için istenen hedefler 'en yüksek (maximize)' olarak seçilmiştir. Bunların sonucunda çekicilik fonksiyonunun 1,000 olarak elde edildiği faktör değeri %1'lik Coct hacim oranı için 0,01 noktası olan 1,51 ml, MEKP hacim oranı için 0,96 noktası olan 1,98 ml ve MMA yüzde oranı değeri için -1 noktası olan %5 bulunmuştur. Bu faktör değerlerine karşılık gelen jel süresi cevap yüzeyi sonucu 286,359 sn, pik süresi cevap yüzeyi sonucu 1091,61 sn, pik sıcaklığı cevap yüzeyi sonucu 175,923°C ve yük altında eğilme sıcaklığı cevap yüzeyi sonucu ise 95,1392°C olarak elde edilmiştir. Şekil 5.22'de optimizasyon sonuçları yer almaktadır.



**Şekil 5.22** Tüm cevap yüzeyi için optimizasyon sonuçları

18 adet deney verisinden merkez nokta ve seçilen optimum nokta için çekme testi gerçekleştirilmiştir. Box-Behnken tasarımında merkez nokta olarak belirlenen koşul; 1,5 ml %1'lik Coct (ağırlıkça %1 kobalt metali içerir), 1,5 ml MEKP, ağırlıkça %7,5 MMA içeren polyester plaka için çekme testi sonuçlarında çekme dayanımı 56 MPa, elastik modülü 2634 MPa ve çekme yüzdesi %2,9 olarak bulunmuştur. Şekil 5.22'ye göre seçilen optimum nokta için belirtilen koşul: 1,51 ml %1'lik Coct (ağırlıkça %1 Co metali içerir), 1,98 ml MEKP, ağırlıkça %5 MMA içeren polyester plaka için çekme testi sonuçlarında çekme dayanımı 63 MPa, elastik modülü 2622 MPa ve çekme yüzdesi %3 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre seçilen optimum nokta değerleri polyester plakanın kalitesini iyileştirirken mekanik mukavemeti arttırdığı gözlemlenmiştir.

Hızlandırıcı, sertleştirici ve monomer gibi kütleme maddelerinin ve bunların reçineye oranlarının doğru seçilmesi, sıvı kompozit kalıplama, üretme işlemleri gibi çeşitli uygulamalarda jel süresinin ve ekzotermik reaksiyonların sürelerinin kısalmaya uzamasını önleyebilir. Yapılan bu çalışmada farklı oranlarda hızlandırıcı, sertleştirici ve monomer kullanılarak reçinenin kürlenmesine etkisi, TS EN ISO 2535 standardı ele alınarak jel süresi ( $t_{jel}$ ), pik (tepe) süresi ( $t_{tepe}$ ) ve pik (tepe) ekzotermik sıcaklığı ( $T_{tepe}$ ) ve TS EN ISO 75-2 standardı ele alınarak yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) ölçülerek istatistiksel modellemeye dayalı deneysel araştırmalar tartışılmıştır. Ortam sıcaklıklarında sertleşen reçinenin serbest radikal polimerizasyonu için hızlandırıcı olarak kobalt oktoat (%'lik Coct), sertleştirici olarak %8 aktif oksijen içeren metil etik keton peroksit (MEKP), monomer olarak metil metakrilat (MMA) kullanılmıştır. Çalışmada deney sayısını azaltmak için kemometrik metotlardan Box-Behnken tasarım metodu kullanılmıştır. Bu yöntem ile faktör (bağımsız değişken) olarak; %1'lik Coct, MEKP ve MMA monomeri; cevap yüzeyi olarak jel süresi ( $t_{jel}$ ), pik (tepe) süresi ( $t_{tepe}$ ), pik (tepe) ekzotermik sıcaklığı ( $T_{tepe}$ ) ve yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) ele alınmıştır. Cevap yüzeyleri ve faktör değerleri arasındaki ilişki Design Expert 7.0.0 programı kullanılarak sonuçlandırılmıştır. Deneysel tasarımda orta nokta olarak 1,5 ml %1'lik Coct, 1,5 ml MEKP, ağırlıkça %7,5 MMA monomer oranları belirlenmiştir. Maksimum değerler 2 ml %1'lik Coct, 2 ml MEKP, %10 MMA monomer oranları belirlenirken, minimum değer olarak 1 ml %1'lik Coct, 1 ml MEKP ve %5 MMA monomer oranları belirlenmiştir.

Box-Behnken tasarım metodu ile üç faktör ve 6 merkezi nokta seçilerek yapılan çalışmada 18 adet deney yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçları doğrultusunda Design Expert 7.0.0 programında cevap yüzeyleri için model denklemleri oluşturulmuştur.

Jel süresi model denklemi incelendiğinde korelasyon katsayısı 0,9972, F-değeri 407,17, Lack of Fit-F değeri 0,13 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, Prop > F değerinin 0,05'ten küçük olmasıyla birlikte, model denkleminin uygun ve anlamlı

olduğunu kanıtlamıştır. Pik süresi model denklemi korelasyon katsayısı 0,9664, F-değeri 41,12, Lack of Fit-F değeri 1,35 olarak belirlenmiştir., Bu sonuçlar, Prop > F değerinin 0,05'ten küçük olmasıyla birlikte, model denkleminin uygun ve anlamlı olduğunu kanıtlamıştır. Pik sıcaklığı model denklemi korelasyon katsayısı 0,9928, F-değeri 123,02, Lack of Fit-F değeri 0,00 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, Prop > F değerinin 0,05'ten küçük olmasıyla birlikte, model denkleminin uygun ve anlamlı olduğunu kanıtlamıştır. Son olarak yük altında eğilme sıcaklığı model denklemi incelendiğinde korelasyon katsayısı 0,9706, F-değeri 47,2, Lack of Fit-F değeri 0,51 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, Prop > F değerinin 0,05'ten küçük olmasıyla birlikte, model denkleminin uygun ve anlamlı olduğunu kanıtlamıştır.

Design Expert 7.0.0 programında elde edilen 4'ten büyük yeterli hassasiyet (Adeq Precision) değerinin olması, model denkleminin anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Gerçekleştirilen analiz sonuçlarında elde edilen verilere göre yeterli hassasiyet değeri jel süresi için 77,101, pik süresi için 25,677, pik sıcaklığı için 40,891 ve yük altında eğilme sıcaklığı için 22,490 elde edilmiş olup, model denklemlerinin anlamlı olduğu göstermiştir.

Yüzde (%) değerleri, deneysel olarak elde edilen cevap yüzeyleri ve akabinde elde edilen model denklemlerinde faktör değerleri yerine yazılarak bulunan veriler arasında hesaplanmıştır. Hesaplanan yüzde (%) değerleri, jel süresi, pik süresi, pik sıcaklığı için %99,99 ve yük altında eğilme sıcaklığı için %100,00'dür.

Doymamış polyester reçinenin yapısı ve doğası gereği jelleşmesinin ekzoterm sıcaklığının ilk artışıyla başladığı ve sertleştirici veya hızlandırıcı hacim oranlarının artmasıyla jel ve pik süresinin azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, sertleştirici veya hızlandırıcı oranlarının artmasıyla kürlenme oranının arttığını gösteren ekzoterm tepe noktası olan pik sıcaklığında artış gözlemlenmiştir. Tüm bunlar gerçekleşmesi beklenen durumlardır. Çalışmada elde edilen model denklemleri ve cevap yüzeylerine ait elde edilen üç boyutlu grafiklere göre; %1'lik Coct ve MEKP hacim oranları arttıkça, jel süresi ve pik süresi değerleri azalmakta, pik sıcaklığı ve yük altında eğilme sıcaklığı artmaktadır. MMA yüzdesi arttıkça, jel süresi, pik süresi değeri artmakta, pik sıcaklığı ve yük altında eğilme sıcaklığı azalmaktadır. En etkili faktör değerleri jel süresi, pik süresi ve yük altında eğilme sıcaklığı verilerinde MMA yüzdesi olarak belirlenirken pik sıcaklığı için en etkili faktör MEKP hacim oranıdır.

Çalışmada sertleştirme parametrelerinin hızlandırıcı ve sertleştiricinin hacim oranlarına, monomer yüzde oranına bağımlılığını ölçmek için yapılan deney sonuçlarında jel süresi, sertleşme verileri (pik süresi, pik sıcaklığı) ve yük altında eğilme sıcaklıkları için regresyon analizi yapılmıştır. Böylece, UPR ile üretilen termoplastik ve termoset kompozitlerin polimerizasyon başlatma sistemi için jel süresi, pik süresi ve pik sıcaklığı gibi sertleşme parametreleri, incelenen aralıklar içindeki herhangi bir hızlandırıcı ve sertleştirici seviyesi için tahmin edilebilir. Tüm bunlara bağlı olarak çalışma sonucunda her bir cevap yüzeyi için optimizasyon noktaları belirlenmiştir. Jel süresi ve pik süresi değerlerinin ne çok uzun ne de çok kısa olması istenir. Uzun jel ve pik süreleri kompozit malzeme üretiminin zamanını uzattığından dolayı endüstride istenmeyen bir durumdur. Kısa jel ve pik süreleri kürlenmenin tamamlanmamasına sebep olabilir ve buna bağlı üretimden çıkan kompozit üründe çeşitli hatalar olabilir. Bu nedenle çok kısa veya çok uzun jel ve pik süreleri tercih edilmez. Jel süresi için; %1'lik Coct hacim oranının 1,23 ml, MEKP hacim oranının 1,57 ml ve MMA yüzde oranının %5 olduğu çalışma koşulunda jel süresi değeri 347,748 sn olarak elde edildi. Pik süresi için: %1'lik Coct hacim oranının 1,28 ml, MEKP hacim oranının 1,58 ml ve MMA yüzde oranının %5 olduğu çalışma koşulunda pik süresi değeri 1095,13 sn olarak elde edildi. Endüstride kompozit malzemelerin üretiminde kürlenmenin tamamlanıp, kaliteli ve dayanıklı ürünler üretmek için kompozit malzemenin ekzotermik tepе sıcaklığı yani pik sıcaklığının ve yük altında eğilme sıcaklığının yüksek olması istenir. Pik sıcaklığı için: %1'lik Coct hacim oranının 1,53 ml, MEKP hacim oranının 1,91 ml ve MMA yüzde oranının %5 olduğu çalışma koşulunda pik süresi değeri 176,002°C olarak elde edildi. Yük altında eğilme sıcaklığı için: %1'lik Coct hacim oranının 1,48 ml, MEKP hacim oranının 1,79 ml ve MMA yüzde oranının %5 olduğu çalışma koşulunda pik süresi değeri 95,1672°C olarak elde edildi.

Çalışmada ağırlıkça %35 stiren monomeri içeren doymamış polyester reçine sentezlendi. Stiren monomeri içeren UP reçineden üretilen kompozit ürünlerin kürlenmesi sırasında stiren buharının salınımdan sebep ortaya çıkan sağlık sorunlarını azaltmak adına UPR reçinede stiren/metil metakrilat bileşimi kullanıldı. Düşük bir metil metakrilat/stiren oranında, artık stiren miktarı azalacağı ve reçine sisteminin hacimsel çekmesi değişmeden kalacağı için çalışmada düşük miktarda MMA/stiren bileşimi kullanıldı. Doymamış polyester reçinenin fiziksel olarak

sertleşmesi için kullanılan hızlandırıcı ve sertleştiricilerden sırasıyla kobalt oktoat ve metil etil keton peroksit hacim oranları, doymamış polyester reçinenin jel süresi ve ekzotermik davranışları (pik süresi, pik sıcaklığı) üzerinde en etkili parametrelerdir. Kobalt oktoat ve metil etil keton peroksit hacim oranlarının artması ile jel ve pik sürelerinin azaldığı bulunmuştur. Reçine içinde artan metil metakrilat oranı ise jel ve pik sürelerini arttırmıştır. Çalışma sonucunda Box-Behnken tasarım metodu yardımıyla jel süresi, pik süresi, pik sıcaklığı ve yük altında eğilme verilerinin, kobalt oktoat, metil etil keton peroksit hacim oranları ve metil metakrilat oranı ile niteliksel ve niceliksel olarak ilişkilendirilmiştir. Endüstride doymamış polyester reçine kullanılarak elde edilen kompozit malzemelerin üretiminde elde edilen hızlandırıcı, sertleştirici hacim oranları kullanılarak zamandan tasarruf sağlanabilirken kullanılan metil metakrilat oranları ile stiren salınımının önüne bir miktar da olsa geçilebilir.

Optimizasyon çalışmasında cevap yüzeyi olarak seçilen jel süresi, pik süresi, pik sıcaklığı ve yük altında eğilme sıcaklığına ek olarak malzemenin hacimsel büzülme oranı ve artık stiren miktarları eklenerek çalışmalar yapılabilir. Bunlara ek olarak doymamış polyester reçinenin kurlenmesi esnasında havaya salınan stiren emisyonu ölçülebilir.

- Açıklım, K. (2010). *Çeşitli biyokütle atık maddelerin pirolizi ve elde edilen ürünlerin analizi*. Doktora Tezi. YÖK tez merkezinden edinilmiştir.
- Aslan, N. (2008). Application of response surface methodology and central composite rotatable design for modeling and optimization of a multi-gravity separator for chromite concentration. *Powder Technology*, 185(1), 80-86.
- Berk, R. A. (2004). *Regression analysis: A constructive critique*. Sage Publications.
- Cho, I.-H., & Zoh, K.-D. (2007). Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO<sub>2</sub>/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design. *Dyes and Pigments*, 75(3), 533-543.
- Chopra, S., Motwani, S. K., Iqbal, Z., Talegaonkar, S., Ahmad, F. J., & Khar, R. K. (2007). Optimisation of polyherbal gels for vaginal drug delivery by Box-Behnken statistical design. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 67(1), 120-131.
- Cochran, W.G. and Cox, G.M. (1992) *Experimental Designs*. John Wiley & Sons, Inc., New York. - References—Scientific Research Publishing. (t.y.).  
Erişim Tarihi: 26 Temmuz 2023,  
<https://scirp.org/reference/referencespapers.aspx?referenceid=2103568>
- Cousinet, S., Ghadban, A., Fleury, E., Lortie, F., Pascault, J.-P., & Portinha, D. (2015). Toward replacement of styrene by bio-based methacrylates in unsaturated polyester resins. *European Polymer Journal*, 67, 539-550.

- Di Tomasso, C., József Gombos, Z., & Summerscales, J. (2014). Styrene emissions during gel-coating of composites. *Journal of Cleaner Production*, 83, 317-328.
- ECHA. (2024). Stiren. Erişim Tarihi: 20 Ocak 2024, <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15565/2/1>
- ECHA. (2024). Metil Metakrilat. Erişim Tarihi: 20 Ocak 2024, <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15528/1/1>
- Erdal, D. (2007). Kemometri çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri. *Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy*, 1, 61-92.
- Erdem, A. (2011). *Synthesis and effectiveness of low styrene emission agents for unsaturated polyester*. Yüksek Lisans Tezi. YÖK tez merkezinden edinilmiştir.
- Fink, J. K. (2017). Unsaturated Polyester Resins; *Reactive polymers: Fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers*, 1-48.
- Fonseca, A. C., Costa, C. S. M. F., Marques, T. M. P., Coelho, J. F. J., & Serra, A. C. (2017). The impact of a designed lactic acid-based crosslinker in the thermochemical properties of unsaturated polyester resins/nanoprecipitated calcium carbonate composites. *Journal of Materials Science*, 52(3), 1272-1284.
- Fu, J. F., Zhao, Y. Q., Xue, X. D., Li, W. C., & Babatunde, A. O. (2009). Multivariate-parameter optimization of acid blue-7 wastewater treatment by Ti/TiO<sub>2</sub> photoelectrocatalysis via the Box–Behnken design. *Desalination*, 243(1-3), 42-51.

- Fu, X., Wang, X., Zhu, J., & Chen, M. (2021). Long Chopped Glass Fiber Reinforced Low-Density Unsaturated Polyester Resin under Different Initiation. *Materials*, *14*(23),
- Gorbounov, M., Taylor, J., Petrovic, B., & Masoudi Soltani, S. (2022). To DoE or not to DoE? A Technical Review on & Roadmap for Optimisation of Carbonaceous Adsorbents and Adsorption Processes. *South African Journal of Chemical Engineering*, *41*, 111-128.
- Guaracho, V. V., Kaminari, N. M. S., Ponte, M. J. J. S., & Ponte, H. A. (2009). Central Composite experimental design applied to removal of lead and nickel from sand. *Journal of Hazardous Materials*, *172*(2-3), 1087-1092.
- Hyun, S.-H., & Yeon, J. H. (2012). Strength development characteristics of UP-MMA based polymer concrete with different curing temperature. *Construction and Building Materials*, *37*, 387-397.
- Kain, S., Ecker, J. V., Haider, A., Musso, M., & Petutschnigg, A. (2020). Effects of the infill pattern on mechanical properties of fused layer modeling (FLM) 3D printed wood/polylactic acid (PLA) composites. *European Journal of Wood and Wood Products*, *78*(1), 65-74.
- Kandelbauer, A., Tondi, G., Zaske, O. C., & Goodman, S. H. (2014). Unsaturated Polyesters and Vinyl Esters. İçinde *Handbook of Thermoset Plastics* (ss. 111-172).
- Kandola, B. K., & Ebdon, J. R. (2019). Flammability and Thermal Stability of Unsaturated Polyester Resin-Based Blends and Composites. İçinde *Unsaturated Polyester Resins* (ss. 435-469).

- Karaca, F. (2000). *Soma Linyitinin Biyokütleli Bir Atıkla Ortak İşlenmesi ve Sıvılaştırma Verimlerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi. YÖK tez merkezinden edinilmiştir.
- Kaya, B. T. (2000). *İzoftalik ve Tereftalik Asitli modifiye doymamış polyester sentezi, stirenle kopolimerizasyonu ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. YÖK tez merkezinden edinilmiştir.
- Keskin, C. (2023). *Desloratadin ve Katkı Maddeleri İçeren Bazı Alerji İlaçlarının HPLC İle Analizi*. Yüksek Lisans Tezi. YÖK tez merkezinden edinilmiştir.
- Khajeh, M. (2009). Application of Box–Behnken design in the optimization of a magnetic nanoparticle procedure for zinc determination in analytical samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 172(1), 385-389.
- Khalid, N. H. A., Hussin, M. W., Ismail, M., Basar, N., Ismail, M. A., Lee, H.-S., & Mohamed, A. (2015). Evaluation of effectiveness of methyl methacrylate as retarder additive in polymer concrete. *Construction and Building Materials*, 93, 449-456.
- Kleinbaum, D. G., Kupper, L. L., Nizam, A., & Rosenberg, E. S. (2014). *Applied regression analysis and other multivariable methods* (Fifth edition). Cengage Learning.
- Kubota, S., Ito, O., & Miyamoto, H. (1998). Method of recycling cured unsaturated polyester resin waste. Erişim Tarihi: 20 Ocak 2024. <https://patents.google.com/patent/US5776989A/en>

- Kucharski, M., Duliban, J., & Chmiel-Szukiewicz, E. (2003). Novel amine preaccelerators for polyester resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(11), 2973-2976.
- Kuehl, R. O., & Kuehl, R. O. (2000). Design of experiments: Statistical principles of research design and analysis (2nd ed). Duxbury/Thomson Learning.
- Laboaron, Katalog, CEAST HDT Vicat Series, Erişim Tarihi: 20 Ocak 2024, <https://laboaron.com/marca/ceast/>
- La Scala, J. J., Sands, J. M., Orlicki, J. A., Robinette, E. J., & Palmese, G. R. (2004). Fatty acid-based monomers as styrene replacements for liquid molding resins. *Polymer*, 45(22), 7729-7737.
- LaDou, J., & Harrison, R. (2014). Current occupational & environmental medicine (5th ed). McGraw-Hill.
- Liu, S., Chen, J. R., & Zhang, Y. (2018). End-Cap Modified Unsaturated Polyesters With Low Styrene Emission. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 359, 012012.
- Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., & Thelin, B. (1998). Experimental design and optimization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 42(1998), 3-40.
- Marhuenda-Egea, F. C., Gonsálvez-Álvarez, R. D., Lledó-Bosch, B., Ten, J., & Bernabeu, R. (2013). New Approach for Chemometric Analysis of Mass Spectrometry Data. *Analytical Chemistry*, 85(6), 3053-3058.
- Miller, R. R., Newhook, R., & Poole, A. (1994). Styrene Production, Use, and Human Exposure. *Critical Reviews in Toxicology*, 24(sup1), 1-10.

- Mohammadyan, M., Moosazadeh, M., Borji, A., Khanjani, N., Rahimi Moghadam, S., & Behjati Moghadam, A. M. (2019). Health risk assessment of occupational exposure to styrene in Neyshabur electronic industries. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(12), 11920-11927.
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M. (2016). Response surface methodology: *Process and product optimization using designed experiments*. John Wiley & Sons.
- Oakley, D. A., Hutson, P. T., Zwissler, D. J., & Folda, T. J. (t.y.). (75) Inventors: John E. McAlvin, Collierville, TN.
- Pandiyan Kuppusamy, R. R., & Neogi, S. (2013). Influence of curing agents on gelation and exotherm behaviour of an unsaturated polyester resin. *Bulletin of Materials Science*, 36(7), 1217-1224.
- Poillucci, R. A., & Hansen, C. J. (2013). Reducing use of styrene monomer in unsaturated polyester resins. University of Massachusetts Lowell . *Academic Research Program*, 23.
- RAGHU RAJA-Influence of curing agents on gelation and exotherm behaviour of an unsaturated polyester resin, *Indian Academy of Sciences*, 36(7), 1217-1224.
- Rekab, K., & Shaikh, M. (2005). Statistical design of experiments with engineering applications. *CRC press, Florida Institute of Technology*.
- Ribas-Massonis, A., Cicujano, M., Duran, J., Besalú, E., & Poater, A. (2022). Free-radical photopolymerization for curing products for refinish coatings market. *Polymers*, 14(14), 2856.

- Rokicki, G., & Wodzicki, H. (2000). Waterborne unsaturated polyester resins. *Macromolecular Materials and Engineering*, 278(1), 17-22.
- Säämänen, A., & Skrifvars, M. (2002). The Effect of Spraying and Rolling Process Factors on Styrene Emission During the Application of Unsaturated Polyester Resins. *AIHA Journal*, 63(4), 474-481.
- Saba, N., Jawaid, M., & Sultan, M. T. H. (2019). An overview of mechanical and physical testing of composite materials. İçinde Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, *Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, 1-12.
- Salamone, J. C. (Ed.). (1996). *Polymeric materials encyclopedia*. CRC Press.
- Scheirs, J., & Long, T. E. (Ed.). (2004). *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. Wiley Series In Polymer Science.
- Skrifvars, M. (2000). Synthetic modification and characterisation of unsaturated polyesters.
- Skrifvars, M., Berglund, L., & Ericson, M. (1999). Microscopy of the morphology in low styrene emission glass fiber/unsaturated polyester laminates. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(10), 1555-1562.
- Strong, A. B. (2008). *Fundamentals of composites manufacturing: Materials, methods and applications*. Society of manufacturing engineers.
- Şimşek, T., & Keyf, S. (2018). Alginat-kitosan bazlı biofilm sentezi için deneysel tasarım uygulaması. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2), 482-490.

- Tripathi, P., Srivastava, V. C., & Kumar, A. (2009). Optimization of an azo dye batch adsorption parameters using Box–Behnken design. *Desalination*, 249(3), 1273-1279.
- Waigaonkar, S., Babu, B. J. C., & Rajput, A. (2011). Curing studies of unsaturated polyester resin used in FRP products. *INDIAN J. ENG. MATER. SCI.*
- Wang, G. C., & Jain, C. L. (2003). Regression analysis: Modeling & forecasting. Institute of Business Forec.
- Wang, R., & Wang, X. (2020). Mechanical enhancement of ripples and dimples in CaCO<sub>3</sub> /low-density unsaturated polyester resin composites. *Materials Research Express*, 7(6), 065302.
- Yalçındağ, Y. (2021). Gıda İşletmelerinde Taguchi Yöntemi ile Süreç İyileştirme Ve Bir Uygulama. Yüksek Lisans Tezi. YÖK tez merkezinden edinilmiştir.
- Yalova Üniversitesi (2018), Mekanik Test Laboratuvarı, Erişim Tarihi: 20 Ocak 2024, <https://polimer.yalova.edu.tr/tr/Page/Icerik/mekanik-test-laboratuvari>
- Yamashita, H., & Nakano, Y. (2008). Polyester: Properties, preparation and applications. *Nova Science Publishers*.
- Yeon, K.-S., Jin, N.-J., Kwon, Y.-H., & Ryu, K.-W. (2003). Workability and Strength Properties of MMA-Modified Up Polymer Concrete. *Journal of Polymer Engineering*, 23(5).
- Zhang, J., Wang, X., & Fu, X. (2021). High Mechanic Enhancement of Chopped Carbon Fiber Reinforced-Low-Density Unsaturated Polyester Resin Composite at Low Preparation Temperature with Facile Polymerization. *Materials*, 14(15), 4273.

Zhang, X., Wang, R., Yang, X., & Yu, J. (2007). Central composite experimental design applied to the catalytic aromatization of isophorone to 3,5-xyleneol. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 89(1), 45-50.



# TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

---

## Konferans Bildirileri

Özbek, B. T., Keyf, S. (2024). Box-Behnken Tasarım Yöntemi ile Doymamış Polyester Reçine Özelliklerinin İncelenmesi, *3. Uluslararası Boğaziçi Bilimsel Çalışmalar Kongresi*, 258-272. İstanbul, İksad Yayınevi.

