

Stereolitrografi ile 3B Basılabilir Nanokil Takviyeli Polimer Yapıların Mekanik Karakterizasyonu

Mehmet Fahri SARAÇ^{1*}, Merve MERT¹, İremnur BÜLBÜL¹, İsmail AKTİTİZ¹, Berrin SAYGI YALÇIN², Remzi VAROL¹

ÖZET: 3-Boyutlu (3B) basılabilir polimerik yapılar, mevcut geleneksel yöntemlerle üretilen parçalardan daha düşük mekanik özelliklere sahiptir. UV-ışınları ve devamında uygulanan ısıtma işlem adımları sırasında polimer zincirleri arasında reçine çapraz bağlanmasına rağmen, 3B polimerik yapılar üzerinde yüksek uzama ve daha fazla süneklik arzu edilen seviyelerde değildir. Son yıllarda silika, alümina, zirkonya ve çok duvarlı karbon nanotüp, grafen vb. gibi takviye malzemeleri mekanik özellikleri geliştirmek için örnek çalışmalar olmuştur. Bu çalışmada, fotoduyarlı reçinede yüksek dispersiyon ve homojenlik sağlayan amin ve silan fonksiyonel grubu içeren montmorillonit nanokiller, dört farklı (katkısız, %0.25, %0.5 ve %1) konsantrasyonda hazırlanmıştır. 3B lazer stereolitrografi yazıcı kullanılarak test numuneleri (çekme testi, dinamik mekanik analiz (DMA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM)) basılmıştır. Sonuç olarak, nanokil konsantrasyonunu arttırarak, polimerik yapılar mekanik dayanımının katkısız polimer yapıları nazaran arttığı görülmektedir. Sadece %1 nanokil konsantrasyonda nanokiller arasında görülen topaklaşma nedeni ile %0.5 nanokil ilavesine kıyasla mekanik dayanımın daha düşük çıktığı gözlemlenmiştir. Ayrıca nanokilin yalıtkan özelliğinden dolayı termal stabilitenin nanokil ilavesi ile beraber kademeli olarak azaldığı da görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Nanokil, Stereolitrografi, Dinamik Mekanik Analiz, Çekme Dayanımı, Fotoduyarlı Reçine

Mechanical Characterization of 3D Printable Nanoclay Reinforced Polymer Structures by Stereolithography

ABSTRACT: 3-Dimensional (3D) printable polymeric structures have lower mechanical properties than parts produced by existing conventional methods. It is still a challenge to obtain high elongation and more ductile on 3D polymeric structures even though photocurable resin cross linked with among polymer chains during UV-irradiation and applied post-heat treatment steps. Filler materials as reinforcement agents such as silica, alumina, zirconia and multi-walled carbon nanotube, graphene, etc. were used to enhance its mechanical properties in the past decades. In this study, montmorillonite nanoclays including amine and silane functional group, which provides high dispersibility and homogeneity in photocurable resin, are added and mixed into acrylate based photocurable resin with four different (pure, 0.25%, 0.5% and 1%) concentration. By using a 3D laser stereolithography printer, test samples are produced and characterized by tensile test, dynamic mechanical analyzer (DMA) and scanning electron microscope (SEM). As a result, it has been observed that by increasing the concentration of nanoclay, 3D polymeric structures gradually enhances its mechanical strength compared to pure polymer structures. Due to the agglomeration observed on %1 nanoclay concentration, their mechanical strength is lower than that of 0.5% nanoclay. Also, thermal stability gradually decreases with increasing nanoclay concentration due to its insulating properties.

Keywords: Nanoclay, Stereolithography, Dynamic Mechanical Analysis, Tensile Strength, Photocurable Resin.

¹ Mehmet Fahri SARAÇ (Orcid ID: 0000-0002-0760-5569), Merve MERT (Orcid ID: 0000-0002-9389-2700), İremnur BÜLBÜL (Orcid ID: 0000-0002-8119-7807), İsmail AKTİTİZ (Orcid ID: 0000-0002-3551-7611), Remzi VAROL (Orcid ID: 0000-0003-2427-0710), Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

² Berrin Saygı YALÇIN (Orcid ID: 0000-0001-6579-3345), Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Mehmet Fahri SARAÇ, e-mail: fahrisarac@sdu.edu.tr

Bu çalışma 11-14 Nisan 2019 tarihinde Antalya'da düzenlenen 4. Uluslararası 3D Basılı (Eklemeli İmalat) Teknolojileri ve Dijital Endüstri Kongresinde sözlü sunumu yapılmıştır.

GİRİŞ

Polimer ve polimer kompozitler, düşük ağırlıkları, ucuz olması, işlem kolaylığı ve arzu edilen şekil ve boyutlarda üretimin yapılabilmesi gibi özelliklerinden dolayı ticari uygulamalar için umut vadeden malzemeler olarak görülmekte (Vaezi ve ark., 2012; Wong ve Hernandez, 2012; Frazier, 2014; Yuan ve ark., 2018) olup otomotiv, elektronik, uzay ve medikal sektörlerinde çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler (Bikas ve ark., 2015). Polimer ve polimer kompozitlerin üretiminde yeni bir yaklaşım olan eklemeli imalat teknolojisi stereolitografi (SLA), seçici lazer sinterleme (SLS), eriyik yığıma modeli (FDM), 3B bio-baskı ve mürekkep püskürtmeli baskı gibi üretim teknikleri ile son yıllarda oldukça ilgi uyandırmaktadır (Berman, 2012; Shirazi ve ark., 2015).

Eklemeli imalat ya da 3B baskı teknikleri, karmaşık geometrilerde özel ürünlerin tasarım ve imalatı için daha fazla özgürlük sağlayan yeni bir üretim devrimi başlatmıştır (Turner ve Gold, 2015). 3B baskı, düşük üretim hacmi, hassas parça boyutu, karmaşık parça üretimi ve birim başına malzeme maliyeti gibi avantajları ile birçok uygulama alanına sahiptir. Özellikle, prototip üretimi, protez ve tıbbi/diş parçaları gibi küçük ölçekteki boyutlu parçaların üretiminin yanı sıra büyük boyutlu parçalar halinde üretilmesine de olanak sağlamaktadır (Leon ve ark., 2016; Ngo ve ark., 2018).

SLA (Stereolitografi), diğer eklemeli imalat yöntemlerinden ayıran özelliği termoset polimer olarak bilinen fotoduyarlı reçineler kullanarak çok daha yüksek çözünürlüklerde polimer kompozitlerin üretilmesidir (Ngo ve ark., 2018). SLA yönteminde baskı, ultraviyole lazer (UV) ile sıvı fotopolimer reçinenin katman katman katılaştırılması esasına dayanmaktadır. SLA yöntemi ile yüksek çözünürlükte prototiplerin yanı sıra diş implantları ve doku rejenerasyonu için hastaya özel yapı iskeleleri gibi biyomedikal cihazlarında üretilmesi

mümkündür. Hızlı işleme kabiliyeti, iyi yüzey kalitesi ve çözünürlük elde edilmesine rağmen, herhangi bir reaksiyona girmemiş molekül zincirlerin ihtimalini göz önünde bulundurarak basılan objelerin termal yada UV-destekli ikinci bir işleme tabi tutulması gerekmektedir (Voet ve ark., 2018).

3B basılabilir polimer yapılar karmaşık geometrilerde üretime imkan vermesine rağmen, mekanik dayanım açısından istenen seviyede olmamaları uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Fakat fotoduyarlı reçinelerin takviye elemanları ile arzu edilen mekanik ve diğer karakteristik özelliklerin sağlanmasına imkan vermesi bu handikapların giderilmesine olanak tanımaktadır (Wang ve ark., 2017). Nanokompozitlerde takviye malzemelerinin kullanılması, mekanik dayanımının yanı sıra termal, elektriksel ve boyutsal stabiliteyi de geliştirmektedir (Paul ve Robeson, 2008). Nanoselüloz kristal (Kumar ve ark., 2012), karbon nanotüp (Sandoval ve ark., 2006; Dos Santos ve ark., 2011; Eng ve ark., 2017), kil (Gurr ve ark., 2008; Weng ve ark., 2016) ve karbon türevi (Babu Valapa ve ark., 2017; Manapat ve ark., 2017) takviye malzemeleri bu amaçla 3B polimer yapılar olarak basılmış ve karakteristik davranışları incelenmiştir.

Hmeidat vd. epoksi reçine içerisine takviye edilen nanokil üzerine yaptıkları çalışmada eğme mukavemeti değerlerinin baskı yönüne çapraz durumda 80-100 MPa arasında baskı yönüne paralel durumda ise 143 MPa değerlerine ulaştığını belirtmişlerdir (Hmeidat ve ark., 2018). Eng. vd. 3B karbon nanotüp takviyeli fotopolimer reçinelerin mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmada ise basılan polimer yapıların çekme dayanımlarında 48 MPa, Young modülünde ise 885 MPa değerlerine ulaşmışlardır. Mekanik özelliklerinin yanı sıra numunelerinin elektriksel ve termal özelliklerinin de arttığını belirlemişlerdir (Eng ve ark., 2017). Sandoval

vd. çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) takviyeli epoksi reçine kullanarak 3B basılan polimer yapılarda, %0.05 gibi oldukça düşük konsantrasyonlarda bile çekme dayanımında %17, kopma dayanımında %37 gibi artışlar tespit etmişlerdir. Bununla birlikte, artan MWCNT konsantrasyonu (%0.5) sonucunda nanokompozit numunelerin dekompozisyon sıcaklıklarının da arttığını gözlemlemişlerdir (Sandoval ve ark., 2006). Manapat vd. ise fotoduyarlı reçine içerisine grafen oksit takviyesi yapmış, 3B basılan polimer yapılara 50 °C ve 100 °C'de 12 saat süre ile tavllanmış yapıların mekanik özelliklerinde iyileşmeler olduğunu tespit etmişlerdir. 100 °C'de tavlama sıcaklığında ve %1 grafen oksit konsantrasyonunda numunenin çekme dayanımında %673.6 oranında bir artış gözlemlemişlerdir. Artan tavlama sıcaklığı ile birlikte malzemenin termal stabilitesinin arttığını belirtmişlerdir (Manapat ve ark., 2017). Weng vd. fotoduyarlı reçine içerisine nano SiO₂, montmorillonite ve attapulgit takviyesi yapılmış, %5 nano SiO₂ konsantrasyonunda çekme dayanımında %20.6, elastisite modülünde %65.1 oranında artış gözlemlenmelerinin yanı sıra düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip parçalar üretilmiştir (Weng ve ark., 2016). Kumar vd. ise selüloz nanokristal takviyeli 3B basılmış polimer nanokompozitler üzerine yaptıkları çalışmada kauçuksu halde %0.5, %1.0 ve %5 konsantrasyonlarında numunelerin depolama modüllerinin %166, %233 ve %587 oranlarında arttığını fakat camsı halde aynı konsantrasyonlar için bu artışın daha düşük seviyelerde %21, %32 ve %57 elde edildiğini belirtmişlerdir (Kumar ve ark., 2012). Wang vd. epoksi reçine içerisine kattıkları nanokil takviyesinde nanokilin reçine içerisinde üniform şekilde disperse olduğunu, %2.5 nanokil takviyesinin maksimum kırılma tokluğu gösterdiğini ve artan nanokil konsantrasyonu ile

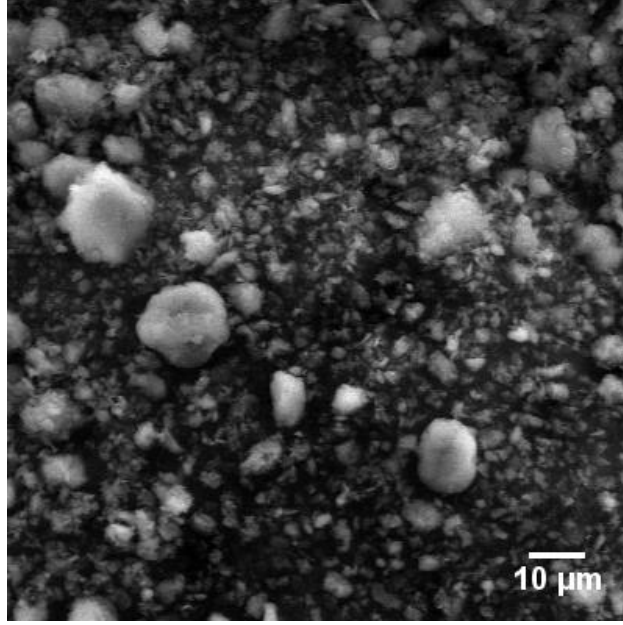
birlikte Young modülünün arttığını belirtmişlerdir (Wang ve ark., 2005).

Yukarıdaki belirtilen çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada, fotoduyarlı reçinede yüksek dispersiyon ve homojenlik sağlayan amin ve silan fonksiyonel grubu içeren montmorillonit nanokiller, dört farklı (katkısız, %0.25, %0.5 ve %1) konsantrasyonda karıştırılmıştır. 3B lazer stereolitografi yazıcı kullanılarak deney numuneleri ASTM standartlarında (çekme deneyi, dinamik mekanik analiz cihazı (DMA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) numuneleri) basılmıştır. Sonuç olarak, nanokilin farklı oranlarda polimer içerisindeki dağılımına bağlı olarak mekanik dayanımı ve nanokil takviyeli polimerlerin termal stabilitesine etkisi incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Amin fonksiyonlu akrilik reçine (Ebecryl 7100) monomer Lüksemburg menşei Allnex firmasından KİMTEKS Kimya Tekstil Ürünleri aracılığı ile temin edilmiştir. Pentaeritritol Triakrilat (PETIA) esaslı çapraz bağlayıcı monomer ajan ise Sigma Aldrich tarafından tedarik edilmiştir. Bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfin oksit olarak ticari fotobaşlatıcı (Omnirad 819) kullanılmış olup IGM Resins, Hollanda tarafından sağlanmıştır. Takviye malzemesi olarak belirlenen nanokil ise Sigma Aldrich'ten (yüzeyi modifiye edilmiş, ağırlıkça %0.5-5 aminopropiltrioksilan, %15-35 oktadesilamin) alınmıştır. Şekil 1'de temin edilen nanokilin 10µm altında bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca numune basımından sonra artık kürlenememiş polimerlerin temizliği için ise İzopropil alkol (%99.9 saflıkta) kullanılmıştır. Satın alınan tüm kimyasal ve polimerler herhangi bir ilave saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır.



Şekil 1. Yaklaşık 10 µm boyutu ve altındaki nanokil partiküllerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü

Nanokil Takviyeli Polimer Yapıların Basımı

Taormina vd. (Taormina ve ark., 2018) tarafından uyarlanan reçeteye göre fotoduyarlı reçine 100:33:0.01 oranında Ebecryl 7100, PETIA ve Omnirad 819 kullanılarak hazırlanmıştır. Fotoduyarlı reçine içerisine ilave edilen takviye elemanı nanokil ise ağırlıkça ayrı ayrı %0.25, %0.5 ve %1 oranında mekanik karıştırıcı kullanılarak homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır.

Formlab 1+ Lazer Stereolitrografi (SLA) cihazı (Cambridge, UK) 405nm dalga boyunda ve 120 mW gücünde lazer ışığı ile 3B basılabilir polimerik yapılar oluşturabilmektedir. Bu aralıkta basılacak 3B yapılar için hazırlanacak fotoduyarlı reçine esasın 0.85 - 0.90 Pa.s viskozite aralığında olması gerekmektedir. Çünkü sabit lazer ışığı gücünde ancak belirli bir derinlik aralığında polimerizasyon (kürleşme) işlemini gerçekleştirebildiğinden fotoduyarlı reçine içerisine katılacak nanokil miktarının viskoziteyi arttırmamasına dikkat edilmelidir. Yapılan literatür çalışmalarında katkı elemanı olarak kullanılan malzeme konsantrasyonlarının ağırlıkça %1 oranına kadar viskozite değerlerini koruduğu bilinmektedir (Sciancalepare ve ark.,

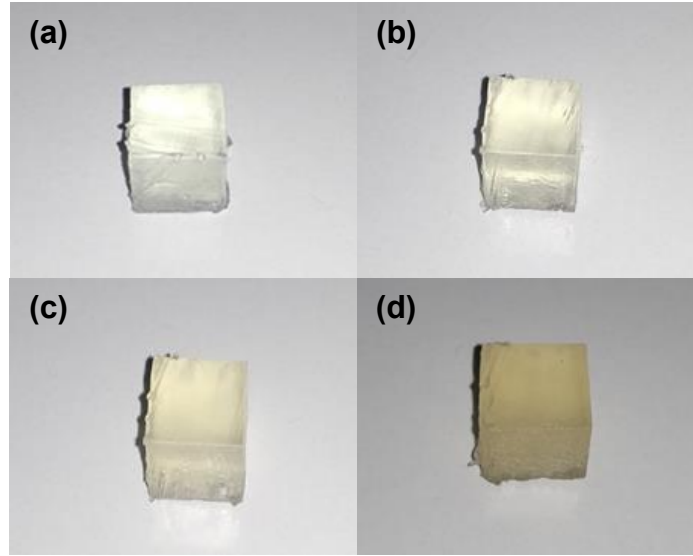
2017). Bu kapsamda çalışmamızda katkısız, 0.25, 0.5 ve 1% ağırlıkça takviye elemanı oranı seçilmiştir.

Dört farklı konsantrasyonda hazırlanan reçine karışımları ayrı ayrı reçine tanklarında hazırlanmıştır. Yapılacak testlere uygun olarak hazırlanan numune boyutlarının çizimi SolidWorks 3D CAD yazılımı kullanılmış olup tasarlanan çizimler stereolitrografik dosya uzantısına (.stl) çevrilerek SLA yazıcıya numunenin çizimi aktarılmıştır. Yazdırma işlemi tamamlandığında basılmış numuneler platformdan sökülmüş (Şekil 2) ve izopropil havuzunda 5 dakika bekletilerek yüzeyde mevcut kürleşmemiş polimer yapıların temizlenmesi sağlanmıştır.

İzopropil havuzundan çıkarılan numuneler destek (iskelet) yapılarından ayrıştırılmış ve sonrasında etüv fırınında 90 °C'de bir saat bekletilerek tam kürleşme işleminin yapılması ile numunenin basım işlemi tamamlanmıştır. Şekil 3'de her bir basıma ait 1 cm³ hacmindeki kare numunelerin fotoğrafları verilmiştir. Burada artan nanokil ilavesi ile beraber numunelerin homojen olarak koyulaştığı da net olarak görülmektedir.



Şekil 2. Basımı tamamlanmış 3B Nanokil Takviyeli Deney Numunesi



Şekil 3. 3B basılan 1x1x1 cm boyutlarındaki (a) katkısız, (b) %0.25, (c) %0.5 ve (d) %1 ağırlık oranında nanokil içeren polimerik yapılar

Karakterizasyon İşlemleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Katkısız 3B basılabilir polimer yapıların yanı sıra üç farklı konsantrasyonda hazırlanan nanokillerin yapı içerisinde homojen dağılımının ve artan nanokil ilavesi ile konsantrasyon artışının görülebilmesi için FEI Quanta FEG 250 Taramalı Elektron Mikroskobun'da 10 kV ve düşük vakum altında (SEM) kullanılmıştır.

Çekme deneyi

Her biri farklı konsantrasyona sahip nanokil ilaveli polimer yapılar için yapılan çekme deneyi ASTM D638 standartlarında Zwick/Roell Universal çekme cihazında yapılmıştır. 1 kN'luk yük hücresi kullanılarak 1mm/dk hızda çekilerek

elde edilen gerilim-gerinim grafiklerinden her bir nanokil konsantrasyonuna bağlı olarak elastisite modülü, kopma anındaki % uzaması ve çekme mukavemetleri hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.

Dinamik mekanik analiz (DMA)

DMA analizi, DMA8000 Temperature Scan cihazında 3 °C / dakikalık bir sıcaklık artış oranında, -50 °C'den 80 °C sıcaklık aralığında nitrojen gaz ortamında ölçülmüştür. 40x8x3 mm boyutlarında sahip numuneye sinusoidal deformasyon uygulanarak malzemenin göstereceği vizkoelastik davranış incelenmiştir. Viskoelastik davranışı depolama modülü E' (elastik gerilimin gerinime oranı), E'' kayıp modülü (viskoz gerilimin gerinime oranı) ve

E''/E' oranı ise sönümü yani $\tan\delta$ numunenin enerji harcanımının ölçüsü ile belirlenmektedir. DMA ölçümlerinde viskoelastik davranışının belirlenmesinin yanı sıra artan nanokil ilavesinde değişen camı geçiş sıcaklığı da karşılaştırılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

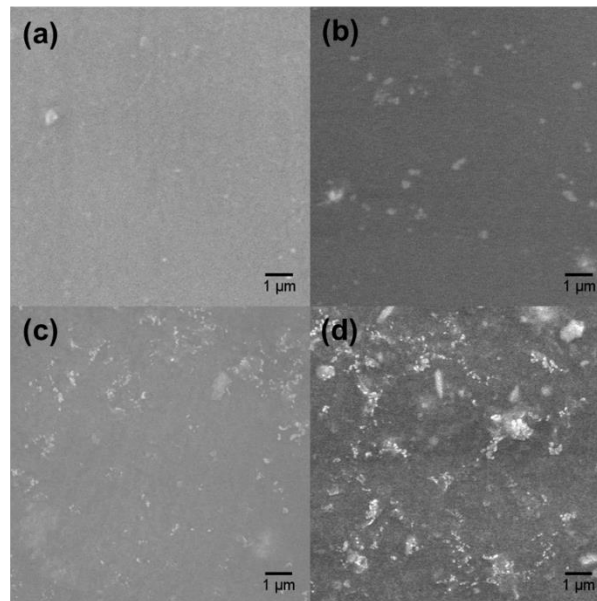
Katkılı ve katkısız numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4'de verilmiştir. Katkısız numune ile kıyaslandığında nanokil ilavesi ile homojen dağılımın %0.5 konsantrasyona kadar kademeli olarak arttığı fakat %1 konsantrasyonda nanokillerin topaklaşma ile beraber homojenliğini kaybettiği de görülmektedir. Ayrıca mekanik karışımın etkisi ile nanokillerin fiziksel olarak fotoduyarlı reçine içerisinde parçalandığı ve $1\mu\text{m}$ altında partikül boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir.

3B Nanokil Takviyeli Polimer Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

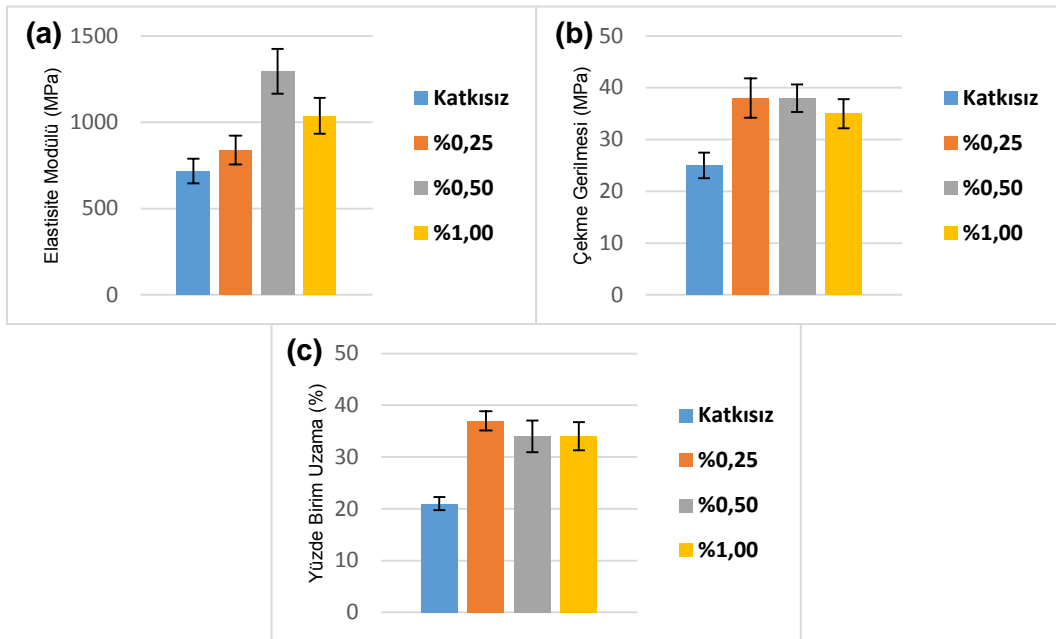
Şekil 5'de katkısız ve nanokil katkılı 3B polimerik yapıların elastisite modülü, çekme dayanımı ve yüzde birim uzaması karşılaştırılmıştır. Tüm konsantrasyonlardaki nanokil ilavesinin 3B katkısız polimer yapıya

nazaran mekanik özellikleri arttırdığı görülmüştür. Katkısız polimer yapıların çekme dayanımı nanokil eklenmesi ile beraber ortalama %45 oranında arttığı ve elastisite modülünde ise %25 oranlarında geliştiği görülmektedir. Ayrıca % kopma uzamasında ise nanokil oranı arttıkça malzemenin %21'ler den ortalama %35 oranlarına çıktığı yani sünek malzeme karakterizasyonu gösterdiği görülmektedir.

Şekil 5'de %1 oranındaki nanokil ilavelerinde topaklaşmadan ötürü mekanik değerlerde düşmeler gözlemlenmiş ve %0.5 nanokil konsantrasyona sahip polimer yapıların daha iyi mekanik dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir. %0.5 konsantrasyonda elastisite modülünün (1296.98 MPa) ve çekme mukavemetinin (38.7 MPa) en yüksek değerlerde elde edilmiştir. Ayrıca her bir nanokil ilaveli yapılarda özellikle çekme dayanımı ve yüzde birim uzamanın birbirine yakın değerlerde olduğu da görülmüştür. Bunun sebebinin her bir 3B basılmış numunenin baskı işlemi sırasındaki lazer ışınının kürleştirdiği tabakaların aynı oryantasyonda (hizalamada) oluşmamasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir (Eng ve ark., 2017).



Şekil 4. Ağırlıkça (a) katkısız, (b) %0.25, (c) %0.5 ve (d) %1 nanokil ilavesindeki 3B basılan polimerik yapılardaki nanokil dağılımının SEM görüntüleri



Şekil 5. 3B basılan katkısız ve nanokil katkı polimer yapıların (a) Elastisite modülü, (b) Çekme dayanımı ve (c) yüzde kopma uzama (%) değerleri

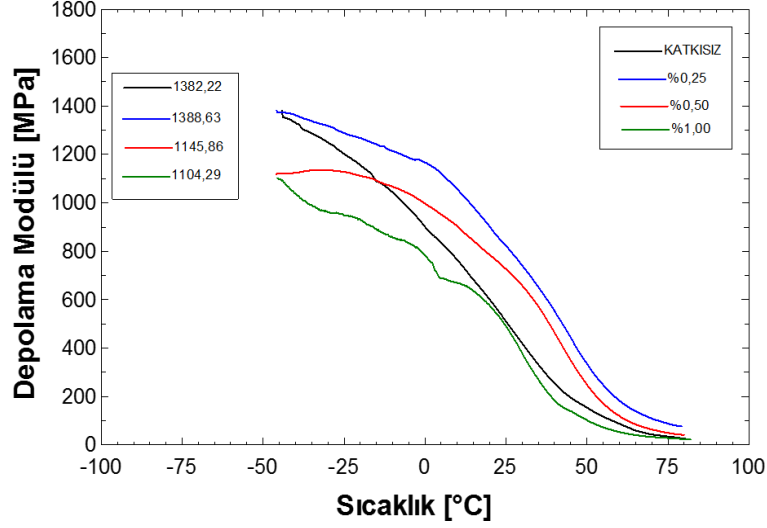
3B Nanokil Takviyeli Polimer Kompozitlerin Dinamik Mekanik Analiz Sonuçları

Farklı konsantrasyonlarda (katkısız, %0.25, %0.50 ve %1) nanokil içeren polimer yapıların depolama modülü-sıcaklık grafiği Şekil 6'da gösterilmiştir. Eğri incelendiğinde başlangıçta %0.25 katkı numunenin depolama modülü en fazladır. En az depolama modülü %1 katkı numunede görülmüştür. En fazla depolama modülü %0.25 içeren numune, en az depolama modülü %1 içeren numuneye göre %25.74 daha fazla olmuştur. Sıcaklık artarken depolama modülü miktarı tüm numunelerde düşmektedir. Diğer numunelerle kıyasla katkısız numunenin depolama modülünde başlangıçtan itibaren belirgin bir düşüş gözlenmektedir. Düşüş miktarındaki azalma polimer yapıdaki çapraz bağ yoğunluğu ile açıklanabilmektedir. Düşüş miktarı artan çapraz bağ yoğunluğu ile azalmaktadır. Katkısız

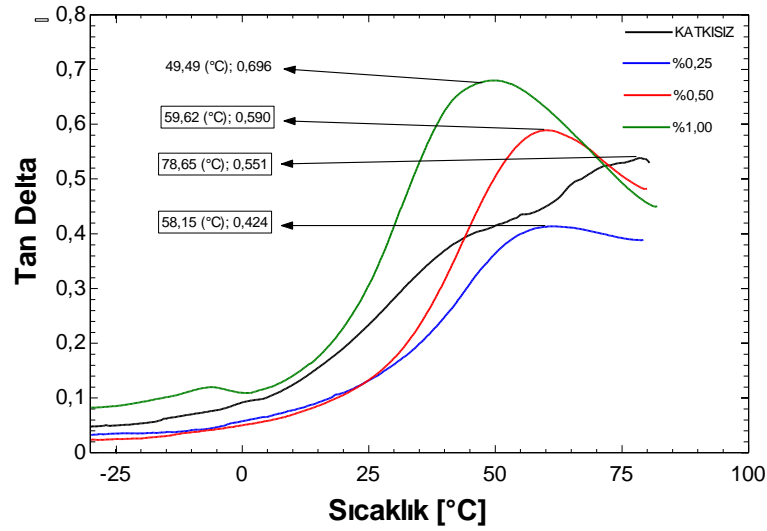
numunedeki çapraz bağ yoğunluğunun en az olduğu görülmektedir.

Camsı geçiş sıcaklığını tespit ettiğimiz değer $\tan \delta$ 'nin maksimum olduğu sıcaklık değeridir. Şekil 7'de $\tan \delta$ – sıcaklık grafiği katkısız ve farklı oranlarda nanokil içeren kompozit malzemeler için çizilmiştir. $\tan \delta$ değeri kayıp modülün depolanan modüle olan oranıdır. Eklenen nanokil, camsı geçiş sıcaklığı değerini tüm numuneler için azaltmıştır. Katkısız numune için ortalama 78.65 °C olan Tg değeri, %1 nanokil içeren numunede ortalama 49.49 °C'ye kadar düşmüştür.

Nanokil ilavesi kompozit malzemelerin $\tan \delta$ değerini arttırmıştır. Yüksek $\tan \delta$ değeri moleküler hareketin sınırlandırıldığı ve nanokil/matris etkileşiminin azalttığını göstermektedir. Bu da daha düşük sıcaklıklarda Tg değerine sebebiyet vermektedir.



Şekil 6. 3B basılan katkılı ve katkısız polimer yapıların Depolama Modülü-Sıcaklık grafiği



Şekil 7. 3B basılan katkılı ve katkısız polimer yapıların Tan Delta-Sıcaklık grafiği

SONUÇ

Bu çalışmada, fotoduyarlı reçinede yüksek dispersiyon ve homojenlik sağlayan amin ve silan fonksiyonel grubu içeren montmorillonit nanokiller, dört farklı (katkısız, % 0.25, % 0.5 ve % 1) konsantrasyonda hazırlanmıştır. Hazırlanan reçine karışımları ayrı ayrı reçine tanklarına yerleştirilmiş ve Formlabs 1+ 3B yazıcıda testlere uygun numuneler basılmıştır. Basılan numunelerin termal ve mekanik özelliklerini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Çekme deneyi ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) testi yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda;

- SEM görüntüleri incelendiğinde nanokillerin reçine içerisindeki homojenliğin en iyi %0.5 konsantrasyonda olduğu görülmektedir. %1 konsantrasyonda homojen olmayan bir dağılım ve nanopartiküllerde belirgin bir topaklaşma görülmüştür.
- Nanokil takviyeli 3B basılan polimerlerin elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerini katkısız polimer yapılar göre arttığı görülmüştür. Sadece %1 nanokil ilave polimer yapılarda topaklaşma kaynaklı mekanik dayanım %0.5 nanokil ilavesine göre daha düşük çıkmıştır. %0.5 nanokil ilavesinin SLA yöntemi ile basılan 3B polimerik yapılarda optimum konsantrasyon olarak belirlenmiştir.

• Dinamik mekanik analiz sonuçlarına baktığımızda reçine içerisine nanokil takviye edilmesi, 3B basılan polimer yapıların camsı geçiş sıcaklığını düşürmüştür. Nanokilin yalıtkan özelliğinden dolayı nanokilin topaklaşmasına bakılmaksızın artan nanokil miktarı ile daha az enerjinin depolandığı ve daha düşük sıcaklıklarda camsı geçiş sıcaklık piklerinin görüldüğü gözlemlenmiştir. Bu aynı zamanda artan nanokil ilavesinin termal kararlılığını düşürdüğünün bir göstergesidir.

Mekanik dayanımı arttırılmış 3B basılabilen polimerik yapıların özellikle karmaşık ve özel amaçlı parçaların yaygın olarak üretildiği uçak, otomobil ve sağlık uygulamalarında alternatif bir ürün olarak kullanılabilceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Babu Valapa R, Loganathan S, Pugazhenth G, Thomas S, Varghese, TO, 2017. An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites. *Clay-Polymer Nanocomposites*, 29–81.
- Berman B, 2012. 3-D printing: The new industrial revolution. *Business Horizons*, 55 (2): 155–162.
- Bikas H, Stavropoulos P, Chryssolouris G, 2015 Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 83 (1-4): 389–405.
- De Leon AC, Chen Q, Palaganas NB, Palaganas JO, Manapat J, Advincula RC, 2016. High performance polymer nanocomposites for additive manufacturing applications. *Reactive and Functional Polymers*, 103: 141–155.
- Dos Santos MN, Opelt CV, Lafratta FH, Lepienski CM, Pezzin SH, Coelho LAF, 2011. Thermal and mechanical properties of a nanocomposite of a photocurable epoxy-acrylate resin and multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, 528 (13-14): 4318–4324.
- Eng H, Maleksaedi S, Yu S., Choong YYC, Wiria FE, Kheng RE, Wei J, Su P-C, Tham HP, 2017. Development of CNTs-filled photopolymer for projection stereolithography. *Rapid Prototyping Journal*, 23 (1): 129–136.
- Eng H, Maleksaedi S, Yu S, Choong YYC, Wiria FE, Tan CLC, Su PC, Wei J, 2017. 3D Stereolithography of Polymer Composites Reinforced with Orientated Nanoclay. *Procedia Engineering*, 216: 1-7.
- Frazier WE, 2014. Metal Additive Manufacturing: A Review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23 (6): 1917–1928.
- Gurr M, Hofmann D, Ehm M, Thomann Y, Kübler R, Mülhaupt R, 2008. Acrylic Nanocomposite Resins for Use in Stereolithography and Structural Light Modulation Based Rapid Prototyping and Rapid Manufacturing Technologies. *Advanced Functional Materials*, 18 (16): 2390–2397.
- Hmeidat NS, Kemp JW, Compton BG, 2018. High-strength epoxy nanocomposites for 3D printing. *Composites Science and Technology*, 160: 9–20.
- Kumar S, Hofmann M, Steinmann B, Foster EJ, Weder C, 2012. Reinforcement of Stereolithographic Resins for Rapid Prototyping with Cellulose Nanocrystals. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (10): 5399–5407.
- Manapat JZ, Mangadlao JD, Tiu BDB, Tritchler GC, Advincula RC, 2017. High-Strength Stereolithographic 3D Printed Nanocomposites: Graphene Oxide Metastability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (11): 10085–10093.
- Ngo TD, Kashani A, Imbalzano G, Nguyen KTQ, Hui D, 2018. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*, 143: 172–196.
- Paul DR, Robeson LM, 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites'', *Polymer*, 49 (15): 3187–3204.

- Sandoval JH, Soto KF, Murr LE, Wicker RB, 2006. Nanotailoring photocrosslinkable epoxy resins with multi-walled carbon nanotubes for stereolithography layered manufacturing. *Journal of Materials Science*, 42 (1): 156–165.
- Sciancalepore C, Moroni F, Messori M, Bondioli F, 2017. Acrylate-based silver nanocomposite by simultaneous polymerization–reduction approach via 3D stereolithography. *Composites Communications*, 6: 11–16.
- Shirazi SFS, Gharekhani S, Mehrali M, Yarmand H, Metselaar HSC, Adib Kadri N, Osman NAA, 2015. A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16 (3): 033502.
- Taormina G, Sciancalepore C, Bondioli F, Messori M, 2018. Special Resins for Stereolithography: In Situ Generation of Silver Nanoparticles. *Polymers*, 10 (2): 212.
- Turner BN, Gold SA, 2015. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: II. Materials, dimensional accuracy, and surface roughness. *Rapid Prototyping Journal*, 21 (3): 250–261.
- Vaezi M, Seitz H, Yang S, 2012. A review on 3D micro-additive manufacturing Technologies. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 67 (5-8): 1721–1754.
- Voet VSD, Strating T, Schnelting GHM, Dijkstra P, Tietema M, Xu J, Woortman AJJ, Loos K, Jager J, Folkersma R, 2018. Biobased Acrylate Photocurable Resin Formulation for Stereolithography 3D Printing. *ACS Omega*, 3 (2): 1403–1408.
- Wang K, Chen L, Wu J, Toh ML, He C, Yee AF, 2005. Epoxy Nanocomposites with Highly Exfoliated Clay: Mechanical Properties and Fracture Mechanisms. *Macromolecules*, 38 (3): 788–800.
- Wang X, Jiang M, Zhou Z, Gou J, Hui D, 2017. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering*, 110: 442–458.
- Weng Z, Zhou Y, Lin W, Senthil T, Wu L, 2016. Structure-property relationship of nano enhanced stereolithography resin for desktop SLA 3D printer. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 88: 234–242.
- Wong KV, Hernandez A, 2012. A Review of Additive Manufacturing. *ISRN Mechanical Engineering*, 1–10.
- Yuan S, Shen F, Chua CK, Zhou K, 2018. Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications. *Progress in Polymer Science*.