T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ag PARÇACIK TAKVİYELİ PLA KOMPOZİT FİLAMENT ÜRETİMİ VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Resul SÖNMEZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Konstrüksiyon Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Alperen ACAR

Eş Danışman

Prof. Dr. Mustafa AYDIN

Aralık, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ag PARÇACIK TAKVİYELİ PLA KOMPOZİT FİLAMENT ÜRETİMİ VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Resul SÖNMEZ tarafından hazırlanan tez çalışması 14.12.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Konstrüksiyon Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Alperen ACAR Yıldız Teknik Üniversitesi Danışman	Prof. Dr. Mustafa AYDIN Manisa Celal Bayar Üniversitesi Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Alperen ACAR, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğretim Üyesi Birgül AŞÇIOĞLU TEMİZTAŞ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğretim Üyesi Demet BALKAN, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Alperen ACAR sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Ag Parçacık Takviyeli Kompozit PLA Filament Üretimi ve Antibakteriyel 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.

Resul SÖNMEZ

İmza

Aileme

TEŞEKKÜR

“Ag Parçacık Takviyeli PLA Kompozit Filament Üretimi ve Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi’’ başlıklı çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans tezi olarak hazırlanmış olup, 14.12.2022 tarihinde Dr. Öğr. Üyesi Alperen ACAR, Dr. Öğr. Üyesi Birgül AŞÇIOĞLU TEMİZTAŞ ve Dr. Öğr. Üyesi Demet BALKAN’dan oluşan jüri önünde savunularak, oybirliği ile kabulüne karar verilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca, değerli fikirlerini benimle paylaşan danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Alperen ACAR’a ve eş danışmanım Prof. Dr. Mustafa AYDIN’a teşekkürü bir borç bilirim.

Resul SÖNMEZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xiv
ABSTRACT xvi
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.1.1 Eklemeli İmalat Teknolojilerin 1
1.1.2 Eklemeli İmalat Teknolojilerinin Avantajları 2
1.1.3 Eklemeli İmalat Teknolojilerinin Dezavantajları 2
1.1.4 Eklemeli İmalat Yöntemleri 2
1.1.5 Yaygın Kullanılan Eklemeli İmalat Teknolojileri 4
1.1.6 Filament Üretiminde Yaygın Kullanıma Sahip Termoplastik Malzemeler 8
1.1.7 PLA Matrisli Kompozit Filament Çalışmaları 9
1.1.8 Antibakteriyel Özellikli Ag-PLA Kompozit Filamentler Üzerine Yapılmış Çalışmalar 11
1.1.9 Parçacık Takviyeli Filament Üretim Çalışmaları 13
1.2 Tezin Amacı 16
1.3 Hipotez 16
2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 17
2.1 Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri 17
2.2 Filament Üretiminin Gerçekleştirildiği Plastik Ekstrüzyon Makinesi 18
2.3 Kompozit Filamentlerin Üretimi 20
2.3.1 Kloroform Kullanarak Kompozit Filament Üretimi 20
2.3.2 Etil Alkol Kullanarak Kompozit Filament Üretimi 24
2.4 Karakterizasyon Çalışmaları 27
2.4.1 Basma Testleri 28
2.4.2 Erime Akış İndeksi Testi 30
2.4.3 DSC Analizleri 31
2.4.4 SEM Analizleri 35
2.4.5 XRD Analizleri 42

2.4.6 Antibakteriyel Aktivite Testleri 44
3 KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARININ DEĞERLENDİRİLMESİ 50
3.1 Basma Testleri 50
3.2 Eriyik Akış İndeksi (MFI) Analizi 53
3.3 DSC Analizleri 54
3.4 SEM Analizleri 56
3.5 XRD Analizleri 58
3.6 Antibakteriyel Aktivite Testleri 63
4 SONUÇ VE ÖNERİLER 66
KAYNAKÇA 70
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 75

SİMGE LİSTESİ

Ag	Gümüş
AgCl	Gümüş Klorat
AgO	Gümüş Oksit

KISALTMA LİSTESİ

ABS	Akrilonitril Bütadien Strien
CAD	Bilgisayar Destekli Tasarım (Computer Aided Design)
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FDM	Eriyik Birikimli Modelleme
LOM	Tabakalı Parça İmalatı
MFI	Eriyik Akış İndeksi
PLA	Polilaktik Asit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SGC	Katı Tabaka Kürleme
SLA	Stereolitografi
SLS	Seçici Lazer Sinterleme
XRD	X Işınları Difraksiyonu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Eklemeli imalat işlem adımları 2
Şekil 1.2 Streolitografi (SLA) teknolojisinin çalışma prensibi 4
Şekil 1.3 FDM teknolojisinin şematik gösterimi 5
Şekil 1.4 LOM teknolojisinin şematik gösterimi 6
Şekil 1.5 SLS teknolojisinin şematik gösterimi 7
Şekil 1.6 SGC teknolojisinin şematik gösterimi ve imal edilmiş parçalar 8
Şekil 1.7 Takviye elemanı, matris ve kompozit malzemeye ait mukavemet özelliklerinin şematik gösterimi (sol taraf) ve kompozit malzemeye ait gerilme-gerinim eğrisi (sağ taraf) 9
Şekil 1.8 Üretim; (A) PLA ve NiCu tozlarının diklorometan çözeltisi içerisinde karıştırılması, (B) tek vidalı ekstrüzyon makinesi, (C) kompozit filament sarma işlemi, (D) kompozit filamentin 3D baskı işlemi, (E) yüksek metal takviyeli filament ekstrüzyonu 14
Şekil 2.1 Çalışmada kullanılan PLA granüller 17
Şekil 2.2 Çalışmada kullanılan gümüş parçacıklar 18
Şekil 2.3 Filamentlerin üretiminde kullanılan ikiz vidalı plastik ekstrüzyon makinesi 19
Şekil 2.4 Filament üretim hattı sonuna montaj edilmiş kesici 19
Şekil 2.5 Sıvı kloroform içerisine eklenmiş Ag parçacıkların manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılması 20
Şekil 2.6 Kloroform çözeltisi içerisinde jel kıvamına gelmiş Ag-PLA karışımı 21
Şekil 2.7 Ag-PLA kompozit kırpıntıları ve saf PLA granüller 21
Şekil 2.8 Üretimi gerçekleştirilmiş olan kompozit granüller a-) ağırlıkça %1 Ag takviyeli PLA matrisli granüller, b-) ağırlıkça %3 Ag takviyeli PLA matrisli granüller, c-) ağırlıkça %5 Ag takviyeli PLA matrisli granüller 22
Şekil 2.9 Kloroform sıvısı kullanarak Ag-PLA kompozit filament üretim işleminin şematik gösterimi 23
Şekil 2.10 a) Ağırlıkça %5 takviyeli Ag-PLA biyokompozit filament, b) Ağırlıkça %3 takviyeli Ag-PLA biyokompozit filament, c) Ağırlıkça %1 takviyeli Ag-PLA biyokompozit filament 23
Şekil 2.11 Etil alkol içerisine eklenmiş Ag parçacıkların manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılması 24
Şekil 2.12 Kurutulmuş Ag-PLA karışımı 25
Şekil 2.13 Üretimi gerçekleştirilmiş olan kompozit granüller a-) ağırlıkça %1 Ag takviyeli PLA matrisli granül, b-) ağırlıkça %3 Ag takviyeli PLA matrisli granül, c-) ağırlıkça %5 Ag takviyeli PLA matrisli granül 25
Şekil 2.14 Etanol sıvısı kullanarak Ag-PLA kompozit filament üretim işleminin şematik gösterimi 26
Şekil 2.15 a-) Ağırlıkça %5takviyeli Ag-PLA biyokompozit filament, b-) Ağırlıkça %3 takviyeli Ag-PLA biyokompozit filament, c-) Ağırlıkça %1 takviyeli Ag-PLA biyokompozit filament 27
Şekil 2.16 CURA programında dilimlenmiş basma numunesine ait görsel 29

Şekil 2.17 %40 doluluk oranına sahip basma testi numunelerine ait görsel a) %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I), b) %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I), c) takviyeli %5 Ag-PLA kompozit filament (I), d) takviyesiz PLA kompozit filament, e) %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II), b-) %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II), c) takviyeli %5 Ag-PLA kompozit filament (II)'üretilen basma test numuneleri 29
Şekil 2.18 %40 doluluk oranına sahip basma test numunelerinin kuvvet-deplasman grafiği 30
Şekil 2.19 %80 doluluk oranına sahip basma test numunelerinin kuvvet-deplasman grafiği 30
Şekil 2.20 Takviyesiz PLA filamentten elde edilen numuneye ait DSC analizi 32
Şekil 2.21 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)' den elde edilen numuneye ait DSC analizi 32
Şekil 2.22 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)' den elde edilen numuneye ait DSC analizi 33
Şekil 2.23 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)' den elde edilen numuneye ait DSC analizi 33
Şekil 2.24 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)' den elde edilen numuneye ait DSC analizi 34
Şekil 2.25 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)' den elde edilen numuneye ait DSC analizi 34
Şekil 2.26 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)' den elde edilen numuneye ait DSC analizi 35
Şekil 2.27 Takviyesiz PLA granüller kullanılarak üretilmiş PLA filament numunesinin kırık kesitinden çekilen sem görüntüsü a-) x130 büyütme oranı b-) x5000 büyütme oranı 36
Şekil 2.28 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) numunesinin kırık kesitinden çekilen sem görüntüsü a-) x120 büyütme oranı b-) x5000 büyütme oranı 37
Şekil 2.29 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) numunesinin kırık kesitinden çekilen sem görüntüsü a-) x120 büyütme oranı b-) x10000 büyütme oranı 38
Şekil 2.30 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) numunesinin kırık kesitinden çekilen sem görüntüsü a-) x120 büyütme oranı b-) x5000 büyütme oranı 39
Şekil 2.31 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunesinin kırık kesitinden çekilen sem görüntüsü a-) x120 büyütme oranı b-) x5000 büyütme oranı 40
Şekil 2.32 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunesinin kırık kesitinden çekilen sem görüntüsü a-) x120 büyütme oranı b-) x5000 büyütme oranı 41
Şekil 2.33 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunesinin kırık kesitinden çekilen sem görüntüsü a-) x120 büyütme oranı b-) x5000 büyütme oranı 42
Şekil 2.34 Takviyesiz PLA filament ve kloroform kullanılarak üretilen filament numunelerine ait XRD grafiği 43
Şekil 2.35 Takviyesiz PLA filament ve etil alkol kullanılarak üretilen filament numunelerine ait XRD grafiği 43

Şekil 2.36 ISO 22196 standartına uygun olarak üretimi gerçekleştirilmiş olan test numuneleri 44
Şekil 2.37 Test numunelerinin sterilizasyonuna ait örnek görsel 45
Şekil 2.38 Test numuneleri üzerine bakteri kültürü aşılamasına ait örnek bir görsel 46
Şekil 2.39 İnkübasyon prosesi 46
Şekil 2.40 Stomacher poşet içerisinde gerçekleştirilen yıkama ve çalkalama işlemi 47
Şekil 2.41 43 ISO 22196 standartına göre 24 saat sonra bakteri sayımlarının gerçekleştiği dilüsyon örneği 47
Şekil 2.42 Antibakteriyel test proses adımlarının şematik gösterimi 48
Şekil 3.1 %40 doluluk oranına sahip basma test numunelerine uygulanan basma test sonuçları 50
Şekil 3.2 %80 doluluk oranına sahip basma test numunelerine uygulanan basma test sonuçları 51
Şekil 3.3 %40 doluluk oranına sahip basma test numunelerinin elastisite modülleri 51
Şekil 3.4 %80 doluluk oranına sahip basma test numunelerinin elastisite modülleri 52
Şekil 3.5 Filamentlere ait MFI analiz verileri 54
Şekil 3.6 DSC analizleri sonrasında elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g) verileri 54
Şekil 3.7 DSC analizleri sonrasında elde edilen soğuk kristalleşme sıcaklığı (T_c) verileri 55
Şekil 3.8 DSC analizleri sonrasında elde edilen erime sıcaklığı (T_m) verileri 55
Şekil 3.9 Kloroform kullanılarak üretilmiş olan Ag-PLA kompozit filamentlerin kesitlerinden alınan SEM görüntülerinde mavi halkalar içerisine alınmış olan porozitelerin görünümü a-) %1 takviyeli Ag-PLA kompozit Filament (I), b-) %3 takviyeli Ag-PLA kompozit Filament (I), c-) %5 takviyeli Ag-PLA kompozit Filament (I) 57
Şekil 3.10 Etil alkol kullanılarak üretilmiş olan Ag-PLA kompozit filamentlerin kesitlerinden alınan SEM görüntülerinde mavi halkalar içerisine alınmış olan porozitelerin görünümü a-) %1 takviyeli Ag-PLA kompozit Filament (II), b-) %3 takviyeli Ag-PLA kompozit Filament (II), c-) %5 takviyeli Ag-PLA kompozit Filament (II) 58
Şekil 3.11 Saf PLA numunesine ait XRD grafiği 59
Şekil 3.12 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) numunesine ait XRD grafiği 60
Şekil 3.13 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) numunesine ait XRD grafiği 60
Şekil 3.14 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) numunesine ait XRD grafiği 61
Şekil 3.15 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunesine ait XRD grafiği 62
Şekil 3.16 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunesine ait XRD grafiği 62
Şekil 3.17 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunesine ait XRD grafiği 63

Şekil 3.18 Üretilen filamentlerin Esherichia Coli ATCC 8739 bakterisine karşı log azaltma verileri 64
Şekil 3.19 Üretilen filamentlerin Staphylococcus Aureus ATCC 6538P bakterisine karşı log azaltma verileri 64
Şekil 3.20 Üretilen filamentlerin Esherichia Coli ATCC 8739 bakterisine karşı % azaltma verileri 65
Şekil 3.21 Üretilen filamentlerin Staphylococcus Aureus ATCC 6538P bakterisine karşı % azaltma verileri 65

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Eklemeli imalat yöntemlerinin sınıflandırılması 3
Tablo 2.1 Üretilen filamentlerin isimlendirilmesi 27
Tablo 2.2 %40 ve %80 doluluk oranlarında basma test numunelerinin baskı parametreleri 28
Tablo 2.3 Test numunelerinin MFI değerleri 31
Tablo 2.4 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)'in antibakteriyel etkinlik test sonuçları 48
Tablo 2.5 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)'in antibakteriyel etkinlik test sonuçları 49
Tablo 2.6 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)'in antibakteriyel etkinlik test sonuçları 49
Tablo 2.7 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'in antibakteriyel etkinlik test sonuçları 49
Tablo 2.8 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'in antibakteriyel etkinlik test sonuçları 49
Tablo 2.9 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'in antibakteriyel etkinlik test sonuçları 49

ÖZET

Ag Parçacık Takviyeli PLA Kompozit Filament Üretimi ve Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi

Resul SÖNMEZ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Alperen ACAR

Eş Danışman: Prof. Dr. Mustafa AYDIN

Günümüzde eklemeli imalatın uygulama alanları her geçen gün artmaktadır. Bu alanlardan birisi de sağlık alanıdır. Sağlık alanında antibakteriyel özelliğe sahip filamentlerin kullanımı özellikle ortez ve protez üretiminde kullanılan biyomalzeme olarak gelişme göstermektedir. Bu çalışmada öncelikle PLA matrisi içerisine kloroform ve etil alkolün kullanıldığı iki farklı yöntem ile ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranlarında 3 μm boyutundaki Ag tozları takviye edilerek kompozit Ag-PLA granülleri üretilmiştir. Sonrasında, üretilen granüller kullanılarak FDM tipi 3D yazıcılarda test numunesi üretimini gerçekleştirmek için çift vidalı ekstrüzyon makinesinde yaklaşık olarak 1.75 mm çapında filamentler üretilmiştir. Üretilen ağırlıkça farklı oranlarda gümüş içeren Ag-PLA kompozit filamentlerin mekanik, termal ve antibakteriyel özelliklerini belirleyebilmek için bunlara basma testleri, DSC analizleri, XRD analizleri, SEM analizleri, MFI analizleri ve antibakteriyel yüzey etkinlik testleri yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda etilen kullanılarak üretilen Ag-PLA kompozit filamentlerin aynı ağırlık oranlarına sahip kloroform kullanılarak üretilmiş olan kompozit filamentlere göre yapısında yer alan porozitelerin az

olmasından dolayı mekanik açıdan daha üstün özellikler verdiği saptanmıştır. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen XRD analizleri ile Ag parçacıklarının PLA matrisi içerisindeki varlığı doğrulanmıştır. SEM görüntülemeleri ile kompozit yapılar içeresindeki poroziteler ve yerel aglomerasyonların varlığı görülmüştür. Ağırlıkça %3 ve %5 oranında Ag içeren kompozit filamentlerin Staphylococcus Aureus ATCC 6538P bakterisine karşı çok iyi seviyede antibakteriyel aktivite sergiledikleri gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ag, antibakteriyel malzeme, eklemeli imalat, FDM, filament, kompozit, PLA

ABSTRACT

Production of Ag Particle Reinforced PLA Composite Filament and Investigation of Its Antibacterial Properties

Resul SÖNMEZ

Department of Mechanical Engineering, Branch of Construction

Master's Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Alperen ACAR

Co-supervisor: Prof. Dr. Mustafa AYDIN

Today, the application areas of additive manufacturing are increasing day by day. One of these areas is the field of health. The use of filaments with antibacterial properties in the field of health is developing as a biomaterial used in the production of orthoses and prostheses. In this study, first of all, composite Ag-PLA granules were produced by reinforcing 3 μm Ag powders at 1%, 3% and 5% weight ratios with two different methods using chloroform and ethyl alcohol into the PLA matrix. Then, using the produced granules, filaments with a diameter of approximately 1.75 mm were produced in a twin screw extruder in order to produce test samples in FDM type 3D printers.Compression tests, DSC analyzes, XRD analyzes, SEM analyzes, MFI analyzes, and antibacterial surface activity tests were carried out to determine the mechanical, thermal and antibacterial properties of Ag-PLA composite filaments that contain silver at different weight ratios. As a result of the tests, it was determined that Ag-PLA composite filaments produced using ethylene gave superior mechanical properties due to the less porosity in their structure compared to the composite filaments produced using chloroform with the same weight ratios.

The presence of Ag particles in the PLA matrix was confirmed by XRD analyzes performed within the scope of the study. SEM imaging showed the presence of porosities and local agglomerations within the composite structures. Composite filaments containing 3% and 5% by weight Ag exhibited very good antibacterial activity against Staphylococcus Aureus ATCC 6538P bacteria.

Keywords: Ag, antibacterial material, additive manufacturing, FDM, filament, composite, PLA

1
GİRİŞ

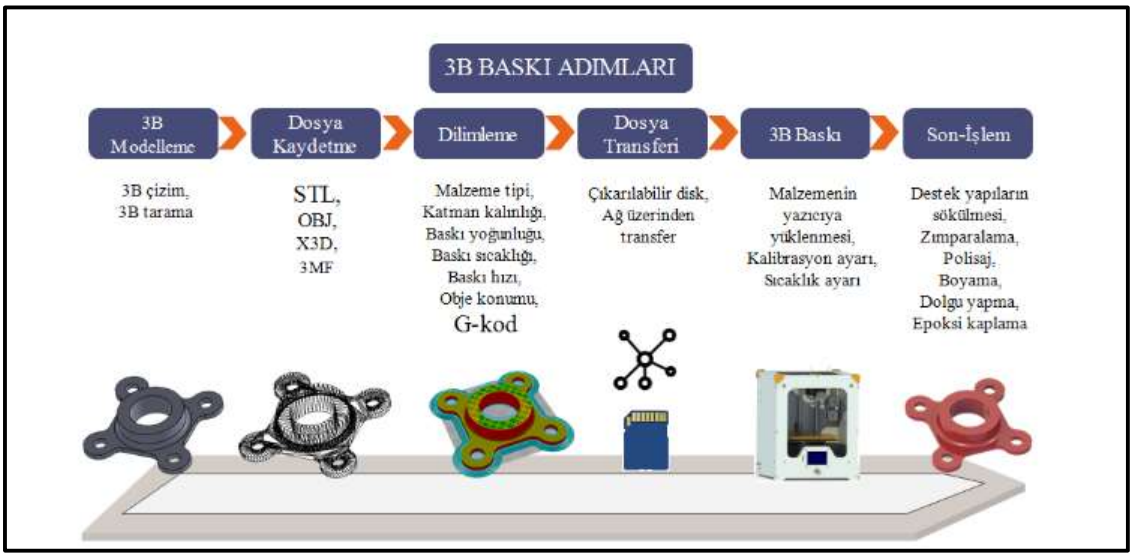
1.1 Literatür Özeti

Bu bölümde, eklemeli imalat teknolojileri ve ağırlıkça farklı oranlarda gümüş ile takviyelendirilmiş PLA esaslı filamentlerin üretimi araştırılmıştır. Üretimi gerçekleştirilen kompozit filamentlerin karakterizasyon çalışmaları için gerekli olan literatür araştırması aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

1.1.1 Eklemeli İmalat Teknolojilerin

Üç boyutlu baskı olarak da bilinen eklemeli imalat teknolojisinin 1986 yılında Charles W. Hull tarafından tanıtımı gerçekleştirilmiştir. Eklemeli imalat teknolojisinde, dijital veriler kullanılarak malzemenin katmanlar halinde eklenmesiyle üç boyutlu yapıların oluşturulmasını sağlanmaktadır. Bir ürünü üretmek için eksiltme esasına dayalı üretim yöntemlerinin aksine eklemeli imalat teknolojisi, malzemeyi katmanlar halinde ardışık bir şekilde ekleme esasına dayanmaktadır. Bu teknoloji; üretim aşamasındaki çeşitli kısıtlamaları ortadan kaldırmayı, üretim maliyetlerini düşürmeyi, daha hızlı ve daha az insan müdahalesiyle daha karmaşık geometrilere sahip daha hassas ürünlerin üretilmesini sağlamaktadır [1].

Eklemeli imalat teknolojisi beş temel basamaktan oluşmaktadır. Öncelikle herhangi bir bilgisayar destekli tasarım (Computer Aided Design, CAD) programında üç boyutlu bir CAD modeli tasarlanır. Sonrasında elde edilen bu CAD model dosyası STL dosya formatına dönüştürülür. Daha sonra STL formatındaki dosya üç boyutlu yazıcılarda üretime uygun olması için dilimleme programında sanal katmanlara bölünür ve dilimleme işlemi sonrasında eklemeli imalata uygun bir dosya formatı elde edilir. Sonrasında bir kesiti temsil eden her bir katman, istenilen parçanın katmanlar halinde üretilmesi için eklemeli imalat teknolojisi esasına göre çalışan bir makineye gönderilir ve katmanlar halinde ardışık şekilde parça üretimi gerçekleştirilmiş olur. Son olarak üretimi gerçekleştirilmiş olan ürünün temizliği yapılır [2]. Şekil 1.1'de eklemeli imalat yönteminin proses adımları verilmiştir [3].



Şekil 1.1 Eklemeli imalat işlem adımları [3]

1.1.2 Eklemeli İmalat Teknolojilerinin Avantajları

Eklemeli imalat teknolojisinin, nitelikli bir elemana ihtiyaç duymaksızın CAD modelinden yola çıkarak hızlı prototiplemeye olanak tanıması, geleneksel imalat yöntemlerinin aksine malzeme eksiltmeden parçayı katmanlar halinde oluşturarak hammaddenin verimli şekilde kullanımını sağlaması bu yöntemi ön plana çıkarmaktadır. Bu yöntemde geleneksel imalat süreçlerinde kullanılan soğutma sıvısı, kalıp, kesici takım, fikstür gibi aparatlara ihtiyaç duyulmaması nedeniyle kaynakların verimli kullanılması sağlanır. Bu yöntemde takım kısıtlaması olmadığı için kompleks geometriye sahip yapıların tek bir seferde üretilebilir olması, eklemeli imalat makinelerinin maliyetli kurulumlar gerektirmemesi vb. gibi birtakım avantajlarının da mevcut olduğu bilinmektedir [2].

1.1.3 Eklemeli İmalat Teknolojilerinin Dezavantajları

Eklemeli imalat teknolojisi seri imalatın gerekli olduğu durumlarda geleneksel üretim yöntemlerine göre sahip olduğu bazı dezavantajlardan dolayı hala rekabet edememektedir. Eklemeli imalat teknolojilerinde geleneksel imalat yöntemlerinin aksine boyutsal sınırlamalar vardır. Eklemeli imalat yöntemleriyle üretilen parçaların yüzeyi pürüzlüdür [3].

1.1.4 Eklemeli İmalat Yöntemleri

Literatürde eklemeli imalat yöntemleri için birbirinden farklı birçok sınıflandırma vardır. ASTM tarafından işleme prosesine, kullanımı gerçekleştirilen makineye ve

kullanılan malzeme çeşidine göre eklemeli imalat yöntemleri sınıflandırılmıştır. Aşağıda verilen Tablo 1.1 ASTM tarafından yapılmış olan sınıflandırma baz alınarak oluşturulmuştur [4].

Tablo 1.1 Eklemeli imalat yöntemlerinin sınıflandırılması [4]

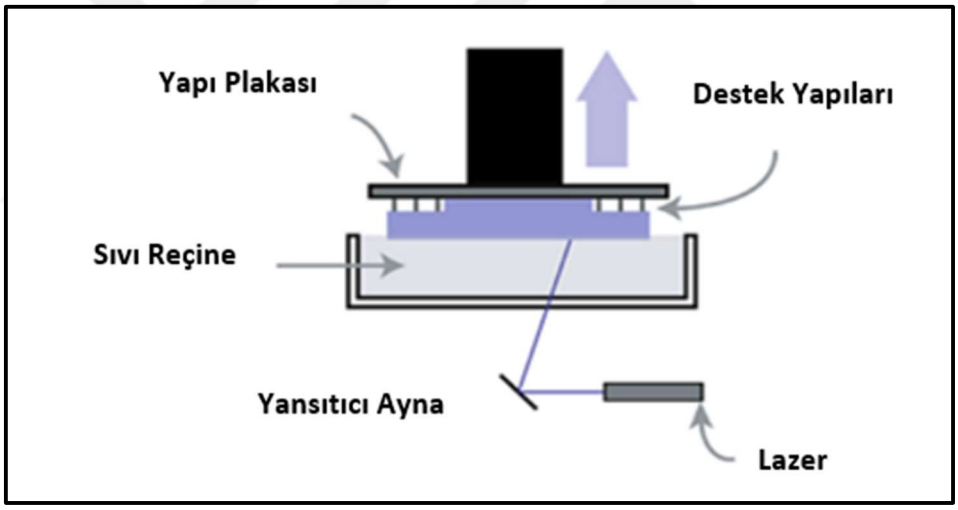
No	Tip	Proses	Teknoloji	Malzeme
1	Fotopolimerizasyon	Lazerle sertleştirme	Stereolitografi (SLA)	-UV ile sertleşen reçineler -Vakslar -Seramikler
		Projektörle sertleştirme	Dijital ışık işleme (DLP)	
		LED ve oksijenle sertleştirme	Aralıksız dijital ışık işleme (CDLP)	
2	Malzeme ekstrüzyonu	3B yazıcılar	Eriyik yığma modelleme (FDM)	-Termoplastikler -Vakslar
3	Malzeme püskürtme	UV ışık ile sertleştirme	Malzeme püskürtme (MJ)	-UV ile sertleşen reçineler
		Isı ile sertleştirme	Nanopartikül Püskürtme (MPJ	-Metaller
		Kesici ile şekillendirme	İstek üzerine bırakma (DOD)	-Vakslar
4	Yapıştırıcılarla katmanlı imalat	Bağlayıcı madde ile birleştirme	Yapıştırıcı ile katmanlı imalat (BJ)	-Alçı -Kum -Metaller
5	Toz yataklı eritme	Madde ve enerji ile eritme	Multijet eritme (MJF)	-Termoplastikler
		Lazer ile sertleştirme	Seçici lazer sinterleme (SLS)	
		Elektorn ışınıyla ertime	Direkt metal lazer sinterleme (DMLS)	-Metaller
			Seçici lazer sinterleme (SLS)	
6	Yönlendirilmiş enerji biriktirme	Lazer ile eritme	Lazer toz şekillendirme (LENS)	-Metaller
		Elektron ışınıyla eritme	Elektorn ışın eklemeli imalat (EBAM)	
7	Levha/Sac laminasyonu	Tabakalı obje üretimi (LOM)		-Termoplastikler -Kompozitler -Kağıt

Piyasada yaygın olarak kullanılan eklemeli imalat teknolojileri; stereolitografi (Stereo Lithography - SLA), eriyik birikimli modelleme (Fused Deposition Modeling - FDM), tabakalı parça imalatı (Laminated Object Manufacture - LOM), seçici lazer sinterleme (Selective Laser Sintering - SLS), katı tabaka kürleme (Solid Ground Curing - SGC), 3 boyutlu püskürtmeli baskı (3D Ink Jet Printing) prosesleridir [5].

1.1.5 Yaygın Kullanılan Eklemeli İmalat Teknolojileri

1.1.5.1 Stereolitografi (SLA)

İlk geliştirilen eklemeli imalat yöntemi stereolitografidir (SLA). Bu teknolojide, ışık vasıtasıyla sertleştirilebilen yani ışığa duyarlı olan reçinelerin polimerizasyon reaksiyonlarının başlatılması için bir lazer kaynağının kullanılması ile katmanlar halinde ürün üretimi gerçekleştirilir. Bu yöntemde baskı hızı, kürleme derinliği, ışık penatrasyonu gibi proses parametreleri mevcuttur ve bunların seçimi proses sonrası üretilecek olan nihai ürünün çeşitli özelliklerini etkilemektedir. Bu parametreler ışık emiciler ve polimerizasyon kolaylaştırıcılar kullanılarak geliştirilebilmektedir. Tüm bunlara ek olarak polimer reçinesinin içerisine metal veya seramik katkılar ilave dilerek malzemenin mekanik özellikleri iyileştirilebilir. Şekil 1.2' de SLA teknolojisinin çalışma prensibini gösteren görsel paylaşılmıştır [6].



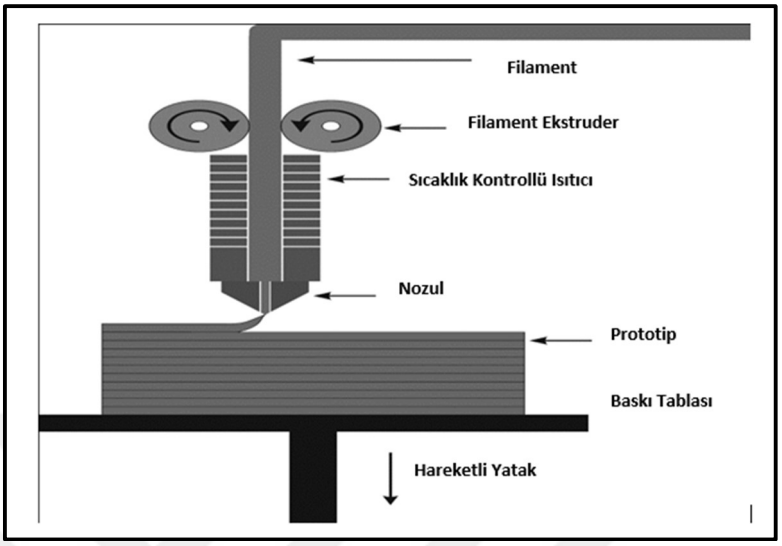
Şekil 1.2 Streolitografi (SLA) teknolojisinin çalışma prensibi [6]

1.1.5.2 Eriyik Birikimli Modelleme (FDM)

1990'ların başlarında ortaya çıkmış olan eriyik birikimli modelleme (FDM) yöntemi, stereolitografi (SLA) teknolojisinden sonra en yaygın kullanım sahasına sahip ikinci eklemeli imalat teknolojisi olarak bilinmektedir [7].

FDM teknolojisinde malzeme olarak polimer filamentler kullanılmaktadır. Bu teknolojide polimer filament ısıtılmış bir nozuldan geçer. Nozulu taşıyan yazıcı kafası, XY düzleminde lineer hareket eder ve geçerli katmanı oluşturur. Katmanın tamamlanmasının ardından yazıcı kafası bir sonraki katmanı oluşturmak için z

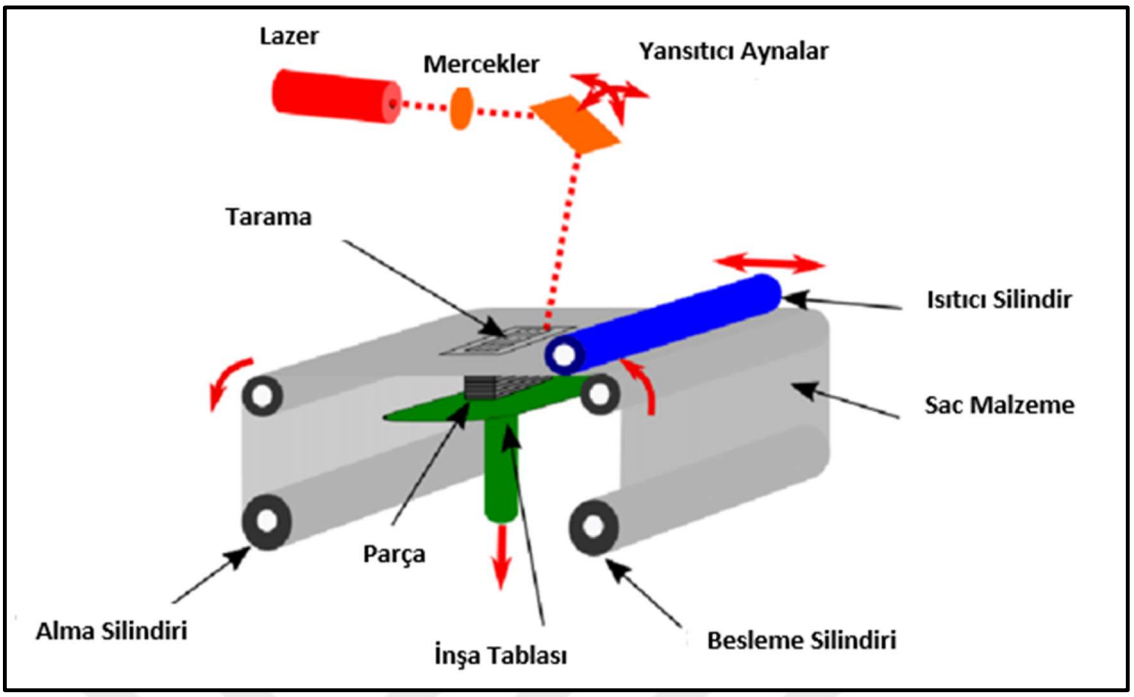
ekeni boyunca lineer olarak hareket eder. Parça tamamlanıncaya kadar katmanlar halinde imalatın gerçekleştirildiği bu işlem tekrar eder [8]. Şekil 1.3'te FDM teknolojisinin çalışma prensibini gösteren bir görsel verilmiştir [9].



Şekil 1.3 FDM teknolojisinin şematik gösterimi [9]

1.1.5.3 Tabakalı Parça İmalatı (LOM)

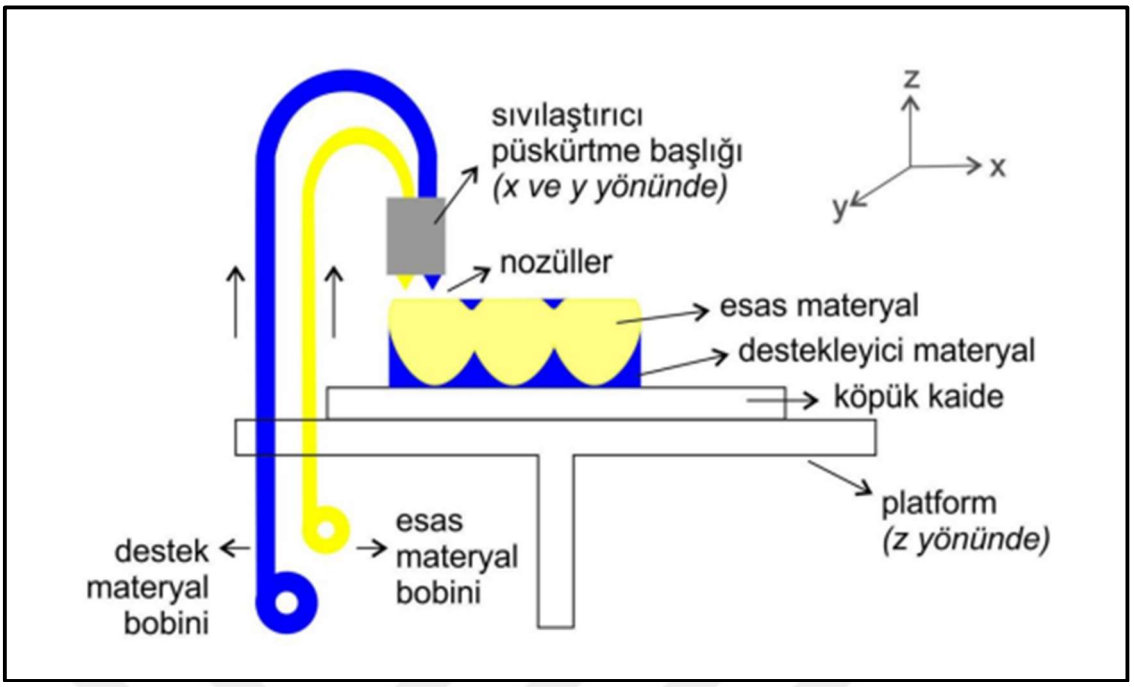
Bu eklemeli imalat teknolojisinde besleme mekanizmaları ile ince levhalar ileriye itilir. Sistemde yer alan basınç ve ısı uygulayan bir silindir tarafından her tabakanın bir altındaki tabaka ile birleştirilmesi işlemi gerçekleştirilir. Sistem üzerinde ayrıca tabakaların dış hatlarını kesmeye yarayan bir lazer bulunur. Her bir katmanın üretiminden sonra, tabla üretimi gerçekleştirilen tabaka kalınlığı kadar aşağı lineer olarak hareket eder. Bu üretim yönteminde; plastik esaslı köpük malzemeler, kâğıt ve türevlerine ek olarak metal veya seramik tozu emdirilmiş malzemelerin kullanımının gerçekleştirildiği uygulamalarda mevcuttur [10]. Şekil 1.4'te LOM teknolojisinin işleyiş biçimini gösteren şematik görsel verilmiştir [11].



Şekil 1.4 LOM teknolojisinin şematik gösterimi [11]

1.1.5.4 Seçici Lazer Sinterleme [SLS]

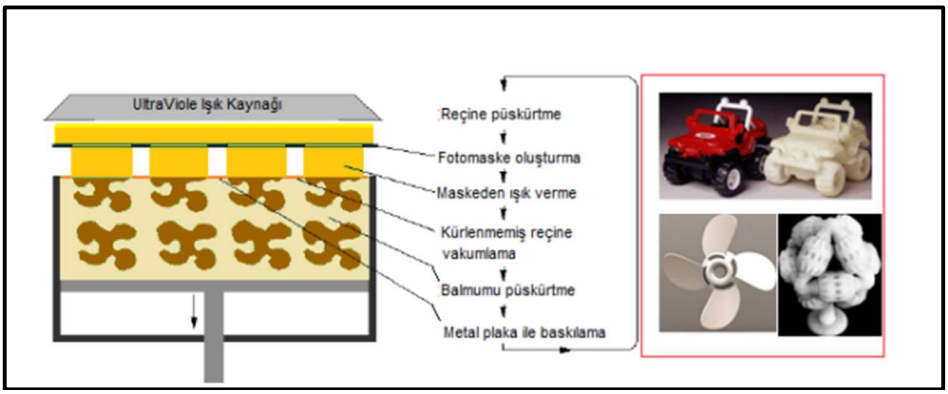
Seçici lazer sinterleme teknolojisinde, toz yatağının yüzeyi yüksek güce sahip bir lazer kaynağından çıkan lazer ışını aracılığıyla seçici olarak ışınlama işlemine tabii tutulmaktadır. Lazer ışığı ile toz yatağındaki tozlar ısıtılır ve toplu birleştirmeyi sağlamak için sinterlenir. Bir katman tamamlandıktan sonra, tabla tamamlanmış en son katmanın kalınlığı kadar aşağı yöne doğru lineer hareket eder ve bir sonraki ısıtma-sinterleme prosesi için yüzeye yeni toz katmanı serilir. Bu adımlar nihai parça elde edilinceye kadar tekrarlanır ve bu tekrarlı işlemler neticesinde katmanlar halinde imalat işlemi gerçekleştirilmiş olur [12]. Seçici lazer sinterleme yönteminde, genellikle polimer ve seramik malzemelerin kullanıldığı uygulamalar gerçekleştirilir. SLS yönteminin temel işleyiş biçimini gösteren şematik görsel Şekil 1.5'te verilmiştir [13].



Şekil 1.5 SLS teknolojisinin şematik gösterimi [13]

1.1.5.5 Katı Tabaka Kürleme (SGC)

SGC teknolojisinde ışığa duyarlı reçineler kullanılarak katmanlar halinde parça üretimi gerçekleştirilir. Bu teknolojide, katman oluşturma adımının başlangıcında, çalışmanın gerçekleştirileceği düz yüzeye ışığa duyarlı reçine püskürtülür. Daha sonra her katman için Cubital'in tescilli iyonografik baskı tekniği kullanılarak bir fotoğraf maskesi üretilir. Katman kürleme işlemi tamamlandıktan sonra, kürlenmemiş tüm reçine geri dönüşüm için vakumlanır ve sertleştirilmiş alanlar bozulmadan bırakılır. Kürlenmiş katman, tamamen kürlemek ve kalan partikülleri katılaştırmak için güçlü bir lineer UV ışık kaynağının altından geçirilir. Daha sonra sıvı reçine vakumlanır, kalan boşlukları doldurmak ve parçaya destek sağlamak için balmumu püskürtülür. Bir sonraki katmana geçmeden önce yüzeyi düzeltmek için yüzey düz bir şekilde frezelenir [14]. Şekil 1.6'da SGC teknolojisinin çalışma prensibini gösteren ve bu teknoloji ile üretilmiş olan bazı yapıları içeren görsel Şekil 1.6'da verilmiştir [15].



Şekil 1.6 SGC teknolojisinin şematik gösterimi ve imal edilmiş parçalar [15]

1.1.6 Filament Üretiminde Yaygın Kullanıma Sahip Termoplastik Malzemeler

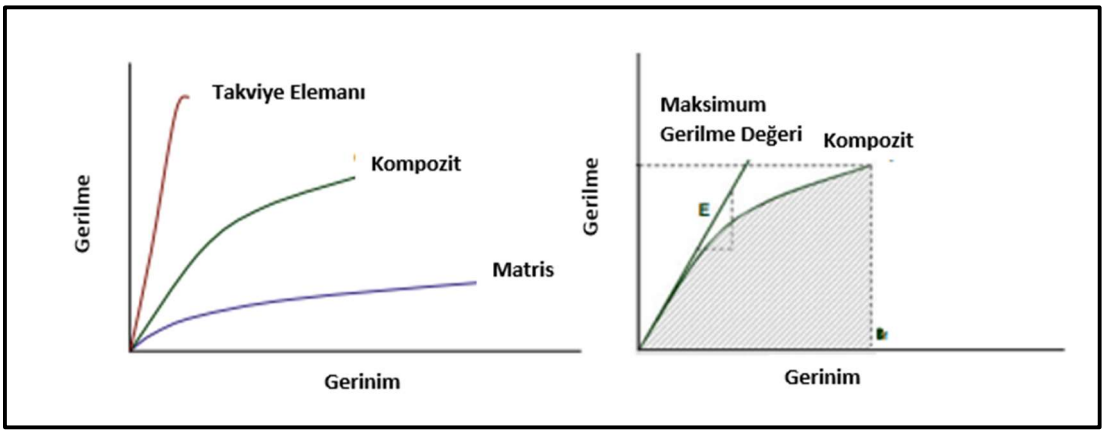
Bir eklemeli imalat yöntemi olan FDM teknolojisinde, prototip ve işlevsel parçalar üretmek için termoplastik malzemeden üretilmiş filamentler kullanılır. FDM teknolojisi diğer eklemeli imalat teknolojileriyle karşılaştırıldığı zaman düşük maliyetli bir teknoloji olarak görülse de uygulama alanlarının kısıtlı olması, bu teknolojiyle üretimi gerçekleştirilen parçaların zayıf mekanik özelliklere sahip olması, bu teknolojide kullanılabilecek hammaddelerin sınırlı olması, bu teknolojiyle üretimi gerçekleştirilecek parçaların boyutundaki sınırlamalar ve bu teknolojinin sahip olduğu düşük üretim hızı nedeniyle uygulama alanları dardır. FDM teknolojisi ile üretilmiş olan parçaların özellikleri, diğer etkenlerin yanı sıra proses parametrelerinin seçimine ve parça üretiminde kullanılan filament malzemelerinin özellikleriyle ilişkilidir. Akrilonitril bütadien stiren (ABS) ve polilaktik asit (PLA) üzere filament üretiminde yaygın olarak kullanılan termoplastik malzemelerdir [16].

FDM teknolojisinde kullanılan filamentlerin üretilmesinde, ABS malzemelerin kullanımı sahip olduğu birtakım özellikler nedeniyle önemli bir yere sahiptir. Bu malzemeden üretilmiş olan filamentlerin FDM teknolojisinde baskısı kolaydır. ABS filamentler; yeterli tokluk ve iyi mekanik özelliklere sahip olmasına karşın yüksek erime direnci sergiler [17]. ABS polimerinin amorf bir iç yapıya sahip olduğu bilinmektedir, yani ABS polimerinde kristalit bir iç yapı mevcut değildir. Bu durum, soğuma sırasındaki büzülme oranını düşürür. Bunun neticesinde, FDM teknolojisi ile gerçekleştirilen eklemeli imalat işlemlerinde ABS malzemenin kullanımı imal edilecek parçalarda yüksek baskı hassasiyeti ve boyutsal kararlılık sağlar [18].

PLA mısır ve şeker kamışından üretimi gerçekleştirilen termoplastik bir malzeme türüdür. Biyouyumlu ve immünolojik olarak inert olan PLA polimerinden üretilen filamentlerin, FDM teknolojisinde yaygın olarak kullanıma sahiptir [19]. PLA polimerinin, biyouyumlu ve biyobozunur bir malzeme olmasının yanı sıra iyi mekanik ve fiziksel özellikler sergilediği bilinmektedir. PLA malzemenin sahip olduğu bu avantajlara karşın bazı dezavantajları da vardır. Sahip olduğu düşük erime dayanımı ve yavaş kristalleşme hızı nedeniyle işlenebilirliği ve şekillendirilebilirliği sınırlı olması sahip olduğu bazı dezavantajlardır [20].

1.1.7 PLA Matrisli Kompozit Filament Çalışmaları

Kompozit malzemeler iki ya da daha fazla, farklı fiziksel ve/veya kimyasal özelliklere sahip malzeme türünün bir araya getirilmesiyle elde edilen, üstün mekanik özelliklere sahip ve/veya yeni fonksiyonel özellikler kazandırılmış malzemeler olduğu bilinmektedir. Kompozit malzeme bileşenleri takviye elamanı ve matris elemanı olarak isimlendirilir. Takviye elemanı, matris içerisinde yer alır. Kompozit yapıyı oluşturan elemanlardan biri olan takviye elemanı yüksek mekanik özelliklere sahipken, matris elemanının mekanik özellikleri takviye elemanına göre daha düşüktür. Üretilen kompozit malzemenin mekanik özellikleri takviye elemanının mekanik özelliklerinden düşük iken matris elemanının mekanik özelliklerinden yüksek olmaktadır [21]. Şekil 1.7'de takviye elemanı, matris elemanı ve bunların bileşimi olan kompozit malzemeye ait mukavemet özelliklerinin şematik gösterimi ve kompozit malzemeye ait gerilme-gerinim eğrisi verilmiştir.



Şekil 1.7 Takviye elemanı, matris ve kompozit malzemeye ait mukavemet özelliklerinin şematik gösterimi (sol taraf) ve kompozit malzemeye ait gerilme-gerinim eğrisi (sağ taraf)[21]

1970'lerden bu yana kısıtlı malzeme kaynağı ve plastik atıkların imha sorunları nedeniyle biyobozunur polimer malzemeler önemli bir araştırma sahası haline gelmiştir. Polilaktik asit tarımsal atıklardan üretildiği için sürdürülebilirliği olan bir polimer malzeme çeşididir. PLA ve doğal takviye kombinasyonu ile sürdürülebilirlik açısından tamamıyla biyolojik olarak geri dönüştürülebilir çevreci malzemeler üretmeye yönelik birçok çalışma gerçekleştirilmektedir [22].

Venkata Pavan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, katkı elemanı olarak 30-50 µm boyutunda bakır (Cu) tozu ve matris elemanı olarak PLA polimerini kullanarak ağırlıkça %12 oranında Cu içeren kompozit filament üretimini gerçekleştirmişlerdir. Üretilen filamentlerden ASTM D-790 standartına uygun olarak üç nokta eğme deneyi için farklı katman yüksekliği, farklı yatak sıcaklığı ve farklı nozul sıcaklığı gibi değişken parametrelerde test numuneleri üretmişlerdir. Yapılan çalışmada çeşitli baskı parametrelerinin kırılma mekaniğine olan etkilerini incelenmişlerdir. Katman yüksekliğinin eğilme mukavemetini arttırdığı, yatak ve nozul sıcaklığındaki artışın ise kırılganlık özelliğini malzemenin iç kısmına aktardığı sonucuna ulaşmışlar [23].

Dayue Jiang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada biyouyumluluğa sahip ve doku mühendisliği uygulamaları için kullanıma elverişli kompozit yapı iskeleleri üretmek için paslanmaz çelik 316L ve saf demir tozlarını ayrı ayrı takviye elemanı olarak PLA matrisi içerisine yerleştirerek kompozit filamentler üretmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, ürettikleri iskelelerin termal ve mekanik özelliklerinin yanı sıra in vitro biyolojik bozunma, ıslanabilirlik ve biyouyumluluk gibi özelliklerini belirleyebilmek için çeşitli testler gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları testler neticesinde, takviyelendirilmiş PLA kompozit malzemenin termal genleşme katsayısında düşüş meydana geldiği, eğilme modülünde artış gerçekleştiği, basma dayanımının ve basma yorulma dayanımında da artışın meydana geldiği sonucuna varmışlardır. Ayrıca, gerçekleştirdikleri testler neticesinde PLA/saf demir polimer kompozit iskelenin PLA/316L polimer kompozit iskeleye göre daha yüksek in vitro bozunma direncine sahip olduğunu belirlemişlerdir [24].

Cyron L. Custodio ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, ağırlıkça farklı katkı oranına sahip hidroksiapatit parçacık (HAp) ile katkılandırılmış PLA matrisli kompozit filamentlerin üretimlerini gerçekleştirmişlerdir. Ürettikleri filamentlerden, FDM

teknolojisi esasına göre çalışan bir 3D yazıcıyı kullanarak mekanik karakterizasyon testlerini gerçekleştirmek üzere için test numunelerinin baskı işlemlerini yapmışlardır. Gerçekleştirmiş oldukları testler sonucunda, %15 hidroksiapatit takviyeli PLA kompozit filamentlerden üretilmiş çekme test numunelerinden en iyi mekanik sonuçları elde etmişlerdir [25].

Rupinder Singh ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, biyouyumlu gıda artığı olduğu bilinen badem kabuğu tozlarıyla takviyelendirilmiş PLA matrisli polimer kompozit filament üretimini gerçekleştirmişlerdir. Katkısız PLA, ağırlıkça %2,5 oranında takviyelendirilmiş PLA ve ağırlıkça %5 oranında takviyelendirilmiş PLA polimer kompozit filament olmak üzere üç farklı filament üretimini gerçekleştirmişlerdir. Ağırlıkça %2,5 oranında takviyelendirme işleminin, PLA matrisli polimer kompozit filamentin mekanik açıdan mukavemetini arttırdığı sonucuna varmışlardır. Ek olarak üretmiş oldukları filamentlerin termal kararlılık analizi için diferansiyel taramalı kalorimetre yöntemi kullanarak testler gerçekleştirmişlerdir. Ürettikleri filamentlerde artan takviye miktarıyla birlikte erime akış indeksinde azalma olduğu sonucuna varmışlardır [26].

D. V. Lohar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, matris elemanı olarak PLA polimerini, takviye elemanı olarak da fındık kabuğu tozu, yumurta kabuğu tozu ve mermer tozlarını kullanarak altı farklı kompozit filament üretmişlerdir. Ürettikleri biyokompozit filamentlerin mekanik ve termal açıdan özelliklerini belirlemek için çeşitli testler gerçekleştirmişlerdir. En yüksek sertlik değerine, %2,5 mermer tozu takviyeli PLA filamentin sahip olduğunu belirlemişlerdir. Yaptıkları erime sıcaklığı testine göre, takviyeli PLA biyokompozit filamentlerin, katkısız PLA filamentlere göre erime noktasının daha düşük olduğu sonucuna varmışlar [27].

1.1.8 Antibakteriyel Özellikli Ag-PLA Kompozit Filamentler Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Gümüşün antimikrobiyal aktivitesine ilişkin ilk notlar Herodot tarafından yazılmıştır. Herodot, Pers kralının savaşa gittiğinde suyu kaynattığını ve gümüş kaplar içerisinde sakladığını yazmıştır. 19. yüz yılda gümüşün sahip olduğu bu etki Profesör Victor Felix Raulin tarafından, meyve ve sebzeler üzerinde siyah küf hastalığına neden olan aspergilus niger mantarı üzerinde gerçekleştirmiş olduğu deneyler sonucunda açıklık getirilmiştir. Gerçekleştirdiği çalışma sonucunda,

aspergillus niger olarak adlandırılan mantarın, gümüş saksılarda yetişmediğini fark etmiş ve gümüşün sahip olduğu antibakteriyel etkiyi kaydetmiştir [28].

Fahad Alam ve arkadaşları gerçekleştirdikleri çalışmada, gümüş, bakır ve bronz parçacıklarla katkılandırılmış PLA matrisli polimer kompozit filamentler üretmişlerdir. Üretmiş oldukları filamentlerin, antibakteriyel özelliklerini, biyoaktivitelerini, termal ve mekanik özelliklerini tayin etmek için çeşitli testler yapmışlardır. Tüm numuneler arasında PLA-Ag kompozit filamentler, üstün mekanik ve anti-bakteriyel özellikler sergilemiştir. Yapmış oldukları testlerin sonuçlarına göre, metal/alaşım dolgulu PLA nanokompozit filamentlerin kemik iskelesi üretim uygulamaları için potansiyel bir aday olabileceğini belirtmişlerdir [29].

Elif Yurttaş ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, FDM teknolojilerinde kullanıma uygun, matris elemanı bir biyopolimer türü olan PLA ve katkı elemanları olarak odun tozu ve gümüş nano partiküller kullanarak biyouyumlu üç boyutlu baskı uygulamaları için çeşitli filamentler üretmişlerdir. Ürettikleri biyokompozit filamentlerin antimikrobiyal ve antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. Üretmiş oldukları biyokompozit filamentlerin, S.aureus ATCC 6538 ve E.coli ATCC 25922 bakterilerine karşı kantitatif antibakteriyel aktivitelerini belirlemek için ASTM E2149 test yöntemini kullanmışlardır. Üretmiş oldukları tüm filament grupları için antibakteriyel aktivite oranlarının aynı olduğu sonucuna varmışlardır [30].

İpek Bayraktar ve arkadaşları gerçekleştirdikleri çalışmada, eklemeli imalat uygulamaları için farklı ağırlık oranlarında gümüş nano tellerle takviyelendirilmiş PLA matrisli biyokompozit filamentler üretmişler ve bunların morfolojik, termal ve antibakteriyel özelliklerini belirlemek için çeşitli testler gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları zamana bağlı öldürme testlerinden elde etikleri verilere göre, üretilen filamentlerden elde edilen test numunelerinin antibakteriyel performansının düşük takviye oranlarında bile iyi sonuçlar verdiğini ortaya koymuşlardır [31].

Nectarios Vidakis ve arkadaşları gerçekleştirmiş oldukları çalışmada, farklı ağırlık oranlarında gümüş nano parçacıklarla takviyelendirilmiş PLA matrisli kompozit filamentler üretmişlerdir. Üretmiş oldukları filamentleri kullanarak FDM teknolojisi ile test numuneleri üretmişler ve bu numuneleri kullanarak Staphylococcus aureus (S. aureus) ve Escherichia coli (E. coli) bakterilere karşı 30, 60 ve 120 dakika için

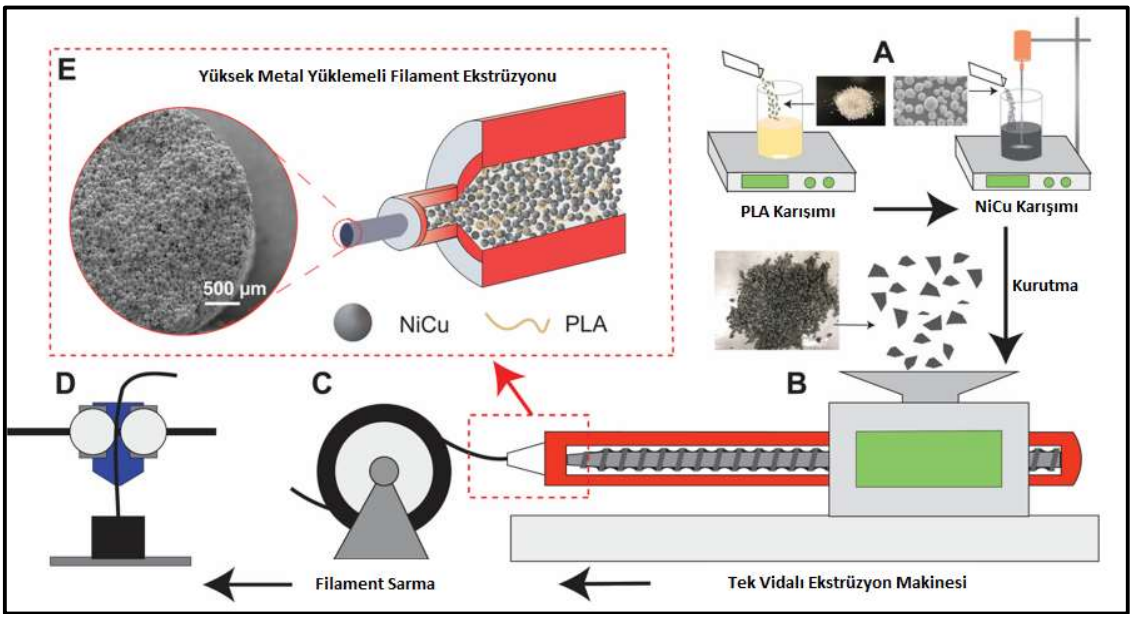
bakteri canlılığındaki azalmaları inceledikleri antibakteriyel aktivite testleri yapmışlardır. Artan test süresiyle birlikte bakteri canlılığındaki azalma olduğu sonucuna ulaşmışlardır [32].

1.1.9 Parçacık Takviyeli Filament Üretim Çalışmaları

Rupinder Singh ve arkadaşları gerçekleştirmiş oldukları çalışmada, sol-jel yöntemi kullanarak sentezlemiş oldukları ZnO (çinko oksit) nano partikül parçacıklarıyla ağırlıkça farklı yüzdelerde takviyelendirilmiş PLA matrisli kompozit filamentleri ikiz vidalı ekstrüzyon makinesinde ekstrüzyon yöntemiyle üretmişlerdir. Sentezlemiş oldukları partiküllerle PLA granüllerini, keten tohumu yağı içerisinde dağıtarak homojen bir karışım elde etmekle üretim aşamasının ilk adımını gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra elde ettikleri karışımları kullanarak, ikiz vidalı ekstrüzyon makinesinde kontrollü yük ve tork değişken parametreleri altında ağırlıkça farklı oranlarda kompozit filamentler üretmişlerdir [33].

Amm G. Hasib ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, takviye elemanı olarak gaz atomize Nİ-Cu (nikel-bakır) tozlarını kullanarak PLA matrisi içerisine hacimce farklı takviye oranlarında takviyelendirerek, polimer matrisli kompozit filamentlerin üretimini tek vidalı ekstrüder makinesinde gerçekleştirmişlerdir. Filamentlerin ekstrüzyonuna başlamadan önce fiziksel karıştırma ve çözelti karıştırma metotları ayrı ayrı kullanılarak, iki farklı yöntemle ekstrüzyon işlemine hazır kompozit karışımlar hazırlamışlardır. Fiziksel karıştırma yönteminde, vakumla kurutulmuş ve toz haline getirilmiş PLA ile yine katı fazda olan Ni-Cu tozları karıştırmışlar ve bir torbaya aktarmışlardır. Çözelti karıştırma yönteminde ise benzer şekilde PLA granülleri vakumla kurutma işlemi uygulandıktan sonra toz haline getirilmiş ve 1 gram PLA başına 10 ml diklorometan içeren bir beherde manyetik karıştırıcı ile tam çözünmeyi elde edebilmek için 35 ^{o}C sıcaklıkta 4-6 saat boyunca 350 dev/dak hızda karıştırılmıştır. Daha sonra, Ni-Cu alaşım tozları, ocak sıcaklığı 60 ^{o}C'ye getirilip kademeli olarak çözeltiye eklenmiş, bir saat boyunca çözücünün buharlaşması ve kalın bir macun benzeri karışım elde etmek için manyetik karıştırma işlemine devam etmişlerdir. Elde ettikleri macun kıvamındaki karışımı katı hale gelinceye kadar, alüminyum folyodan el yapımı olarak üretilmiş bir kap içerine yerleştirmişler ve 60 ^{o}C'de vakumlu fırında 4 saat boyunca kurutmuşlardır. Katı haldeki karışımı, ekstrüde edilebilir boyutlara getirebilmek için ortalama 5 mm boyutlarında çelik bir

çemberleme kesicisinde kesmişlerdir. Daha sonra 180 °C ekstrüzyon sıcaklığında çalışan tek vidalı masaüstü bir ekstrüzyon makinesinde, değişken devir/dakika hızlarda filamentlerin ekstrüzyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Ekstrüzyondan çıkan filamentlerin sıcaklığını fan kullanarak düşürmüşler ve makaralara sarmışlardır. Çalışma neticesinde çözelti karıştırma yönteminin fiziksel karıştırma yöntemine göre daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Yapmış oldukları üretime ait proses şeması Şekil 1.8'de verilmiştir [34].



Şekil 1.8 Üretim; (A) PLA ve NiCu tozlarının diklorometan çözeltisi içerisinde karıştırılması, (B) tek vidalı ekstrüzyon makinesi, (C) kompozit filament sarma işlemi, (D) kompozit filamentin 3D baskı işlemi, (E) yüksek metal takviyeli filament ekstrüzyonu [34]

Iulian Antoniac ve arkadaşları geçekleştirmiş oldukları çalışmada, magnezyum partikül takviyeli PLA kompozit filament üretimini plastik ekstrüzyon yöntemiyle tek vidalı bir ekstrüder makinesinde gerçekleştirmişlerdir. Kompozit filament üretim prosesine, Mg parçacıkların PLA granüllerine yapışmasını sağlayabilmek için, PLA granüllerini öncelikle sıvı E vitamini ile ıslatarak işe başlamışlardır. Çalışmadaki tüm kompozisyonlar aynı yöntemle yapılmıştır. Gerçekleştirilen SEM görüntülemeleri neticesinde iyi bir dağılım elde edemediklerini yaptıkları çalışmada raporlamışlardır [35].

Maria M. Silva ve arkadaşları gerçekleştirdikleri çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüplerle takviyelendirilmiş PLA matrisli kompozit filament üretimini ikiz vidalı ekstrüder makinesinde gerçekleştirmişlerdir. Kompozit filament üretim işlemine

öncelikle, çok duvarlı karbon nanotüpleri etil alkol (EtOH) içerisinde ultrasonik banyoda dağıtarak başlamışlardır. Sonrasında, karışım içerisine bağlayıcı ve homojenleştirici ilave edip, karıştırma işlemine devam etmişler. Daha sonra elde ettikleri solüsyon içerisine PLA peletlerini atarak, peletlerin çok duvarlı karbon nanotüplerle kaplanmasını sağlamışlardır. Sonrasında, etil alkol buharlaşana kadar kurutma işlemine tabii tutmuşlardır. Elde etmiş oldukları, PLA nanokompozit peletleri kullanarak, ikiz vidalı ekstrüzyon makinesi ile filament üretim işlemini gerçekleştirmişlerdir [36].

Marcela Piassi Bernardo ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, çözücü kullanarak ve çözücü kullanmadan ağırlıkça farklı oranlarda hidroksiapatitle takviyelendirilmiş PLA matrisli kompozit filamentler üretmişlerdir. Çözücü kullanarak gerçekleştirmiş oldukları kompozit filament üretiminde ilk adım olarak kloroform çözücüsü içerisinde PLA tozlarını çözmüşlerdir. Daha sonra elde ettikleri çözeltiye, hidroksiapatit tozlarını ilave etmişlerdir. 4 saat süresince karıştırma işlemi yaptıktan sonra, kompozit karışım bir yüzeye dökülerek 48 saat süresince kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen kompozit film tabakayı kriyojenik olarak öğüttükten sonra vakum altında 40°C sıcaklıkta 48 saat boyunca kurutmuşlardır. Çözücü kullanmadan gerçekleştirdikleri üretim işleminde ise PLA ve hidroksiapatit tozları mekanik olarak karıştırılmıştır. Her iki yöntem sonrasında üretilen kompozit karışımlar kullanılarak, ikiz vidalı ekstrüzyon makinesinde filamentlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirdikleri çeşitli testler ile çözücü kullanmadan filament üretim yönteminin, çözücü kullanarak filament üretim yöntemine alternatif olabileceğini belirlemişlerdir [37].

Yapılan literatür araştırmasında çözücü kullanılarak ve çözücü kullanılmadan kompozit filament üretim çalışmaları ele alınmıştır. Bazı çalışmalarda çözücü kullanmadan gerçekleştirilen kompozit filament üretiminde, kompozit yapı içerisinde takviye elemanının homojen dağılmadığı rapor edilmişken bazı çalışmalarda ise kompozit filament üretiminde çözücü kullanılmayan yöntemin çözücü kullanılan yönteme bir alternatif olabileceği raporlanmıştır. Bu çalışmada kloroform ve etil alkol kullanarak, çözücünün kullanıldığı ve çözme işleminin gerçekleştirilmediği iki farklı yöntem ile ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranında Ag takviyesi içeren PLA esaslı kompozit filament üretim çalışmaları ve üretilen

kompozit filamentlerin çeşitli karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar aşağıdaki bölümlerde detaylı olarak verilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Gerçekleştirilecek olan bu çalışma, FDM teknolojisi ile çalışan üç boyutlu yazıcılarda kullanılmak üzere polilaktik asit (PLA) esaslı, ağırlıkça farklı yüzdelerde gümüş tozlarla katkılandırılmış filamentlerin üretimi ve üretimi gerçekleştirilen filamentlerin çeşitli yöntemlerle karakterizasyon çalışmaları yapılarak eklemeli imalat prosesleri için uygunluğunun araştırılması ve kompozit filament üretimi ile ilgili bilgi birikimi elde etmeyi hedeflemektedir. Sağlık alanında kullanılacak antibakteriyel ürünlerin üretimi için yerli imkanlarla hammadde üretiminin yapılması ve bu alanda dışa bağımlılığı azaltmak da amaçlar arasında yer almaktadır.

1.3 Hipotez

Çalışmanın tamamlanmasıyla birlikte antibakteriyel özellik kazandırılmış tıbbi materyallerin FDM teknolojisi ile üretilebilmesi için hammaddeler üretilmiş olacaktır. Bu sayede, yurtdışından ithal edilen materyallerin, yerli imkanlarla üretilebilmesi için ilk adım olan hammadde üretimi safhası gerçekleştirilecektir.

2
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada piyasada yaygın kullanıma sahip eklemeli imalat teknolojisi olan FDM tekniğinde kullanıma uygun, ağırlıkça farklı yüzde oranlarında Ag parçacıklarla takviyelendirilerek özellikleri geliştirilmiş PLA matrisli biyokompozit filamentlerin kloroform ve etil alkol kimyasallarının kullanıldığı iki farklı yöntem ile üretimi gerçekleştirilmiştir ve sonrasında üretilmiş olan filamentlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Bu amaçla Ag takviyeli PLA matrisli biyokompozit filamentlere ait üretim safhaları ve sonrasında gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları aşağıda raporlanmıştır.

2.1 Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri

Çalışmada, NatureWorks marka 4043D kodlu PLA granüller kullanılmıştır. Kullanılan granüllere ait görsel Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Çalışmada kullanılan PLA granüller

Çalışmada, Nanokar Kimyevi Maddeler San. ve Tic. Ltd. Şti.'den temin edilmiş olan, %99,9 saflıkta 3 μm boyutunda gümüş parçacıklar, PLA matrisi için takviye elemanı

olarak kullanılmıştır. Çalışmada kullanılmış olan gümüş parçacıklara ait görsel Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2 Çalışmada kullanılan gümüş parçacıklar

Sentez Laboratuvar Kimyasalları ve Cihazları San. ve Tic. Ltd. Şti.'nde temin edilen Merck marka 102445 kodlu yüksek saflıkta kloroform, birinci üretim çalışmasında solvent olarak kullanılmıştır.

Sentez Laboratuvar Kimyasalları ve Cihazları San. ve Tic. Ltd. Şti'nde temin edilen Tekkim marka yüksek saflıkta etil alkol, ikinci üretim çalışmasında kullanılmıştır.

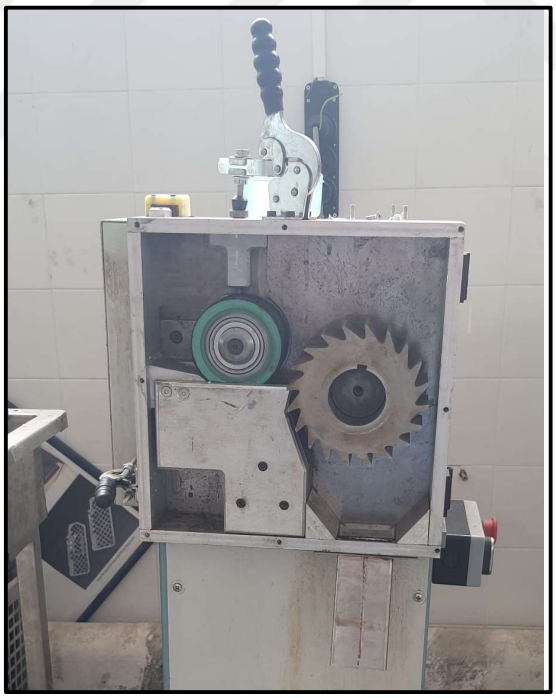
2.2 Filament Üretiminin Gerçekleştirildiği Plastik Ekstrüzyon Makinesi

Filamentlerin üretiminde, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümüne ait laboratuvarda yer alan Aysa Makine San. Ve Tic. Ltd. Şti. tarafından imal edilmiş olan AES Lab-30 model, ikiz vidalı plastik ekstrüzyon makinesi kullanılmıştır. Ekstrüzyon makinesinin çalışma sıcaklığı 60-400 °C olup, ikiz vidaların çapları 22 mm'dir. Çalışmada kullanılan ekstrüzyon makinesine ait görsel Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 Filamentlerin üretiminde kullanılan ikiz vidalı plastik ekstrüzyon makinesi

Çalışma kapsamında, iki farklı yöntemle gerçekleştirilen kompozit filament üretimine öncelikle Ag-PLA kompozit granüllerin üretimiyle başlanmıştır. Kompozit granüllerin üretimi bir ekstrüzyon hattının sonuna montajlanmış kesici kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kesiciye ait görsel Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4 Filament üretim hattı sonuna montaj edilmiş kesici

Yapılan çalışmada, ekstrüzyon işlemini iki kez tekrarlayarak, Ag partiküllerin PLA matrisi içerisine daha homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amaçlanmıştır.

2.3 Kompozit Filamentlerin Üretimi

Kompozit filamentlerin üretiminde kloroform ve etil alkolün (etanol) kullanıldığı iki farklı yöntem seçilmiştir. Kullanılan yöntemlerin, imal edilen filamentlerin mekanik, termal ve antibakteriyel özelliklerine olan etkileri çeşitli test ve analizlerle belirlenmiştir. Bunlar aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

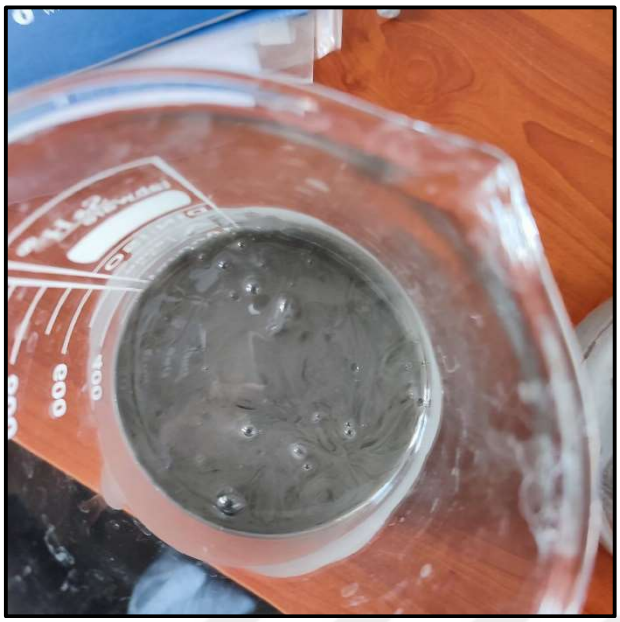
2.3.1 Kloroform Kullanarak Kompozit Filament Üretimi

Kompozit filamentlerin üretim işlemine öncelikle, kompozit granüllerin üretilmesiyle başlanmıştır. Bu amaçla, borosilikat cam beher içerisine her 100 gr PLA için 100 ml kloroform eklenmiştir. Sonrasında kloroform içerisine, istenilen takviye miktarlarında gümüş tozları katılmıştır. Elde edilen karışım, manyetik karıştırıcı kullanılarak 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemine ait görsel Şekil 2.5'te verilmiştir.



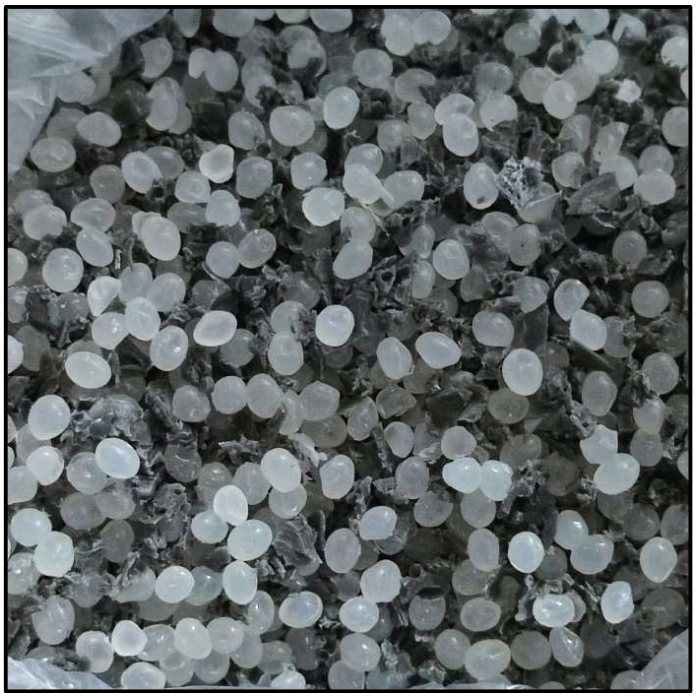
Şekil 2.5 Sıvı kloroform içerisine eklenmiş Ag parçacıkların manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılması

Sonrasında karışım içerisine PLA granülleri ilave edilmiştir ve karıştırma işlemine 10 dakika daha devam edilmiştir. Elde edilen karışım 12 saat boyunca, içerisindeki PLA granülleri tamamen çözününceye kadar beklemeye bırakılmıştır. Elde edilen jel kıvamındaki karışıma ait görsel Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6 Kloroform çözeltisi içerisinde jel kıvamına gelmiş Ag-PLA karışımı

Sonrasında elde edilen jel kıvamındaki karışım kurutma fırınında, katılaşıncaya kadar kurutulmuştur. Kurutulmuş katı Ag-PLA karışımı parçalayıcıda parçalanmıştır. Elde edilen kompozit kırpıntılar nihai filamentin üretiminde %40 paya sahiptir. Bu kompozit kırpıntılara, nihai filament üretiminde %60 paya sahip olan saf PLA granüller eklenmiştir. Şekil 2.7' de elde edilen kompozit kırpıntılarla, saf PLA granüllerin bir arada olduğu görsel verilmiştir.



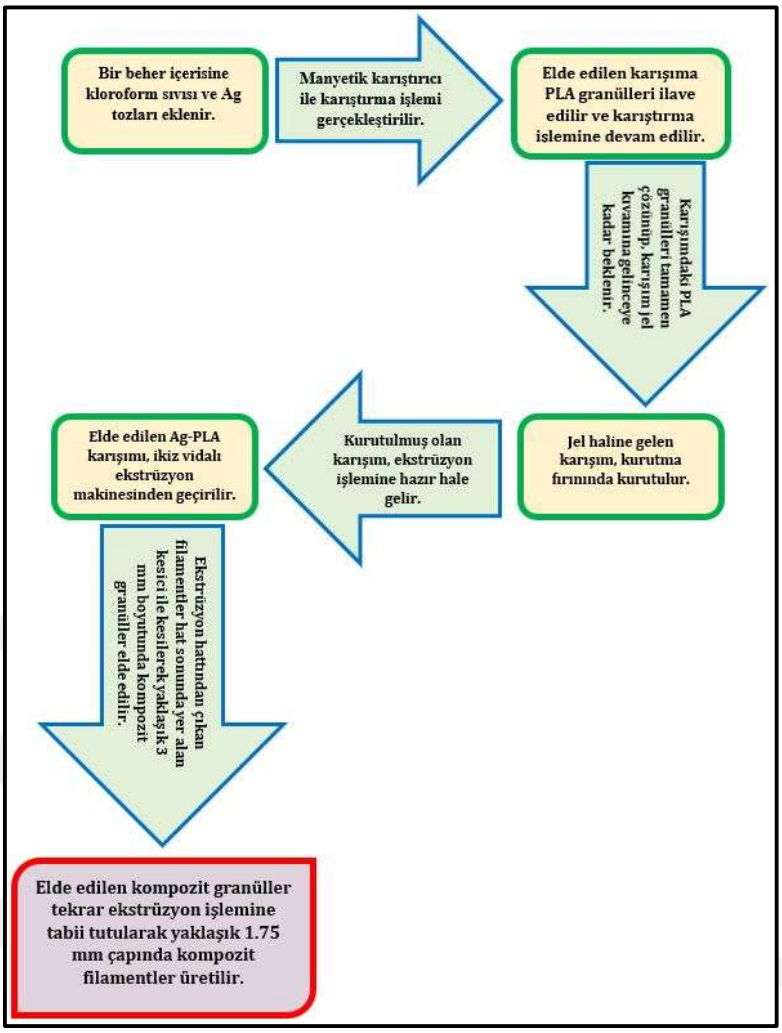
Şekil 2.7 Ag-PLA kompozit kırpıntıları ve saf PLA granüller

Saf PLA ve kompozit kırpıntılardan oluşan karışım, ikiz vidalı plastik ekstrüzyon hattından geçirilmiştir. Üretilen filamentler, ekstrüzyon hattının çıkışında bulunan kesici kullanılarak yaklaşık 3 mm boyutunda granüller elde edilecek şekilde kesilmiştir. Üretilen Ag-PLA kompozit granüllere ait görsel şekilde 2.8'de verilmiştir.

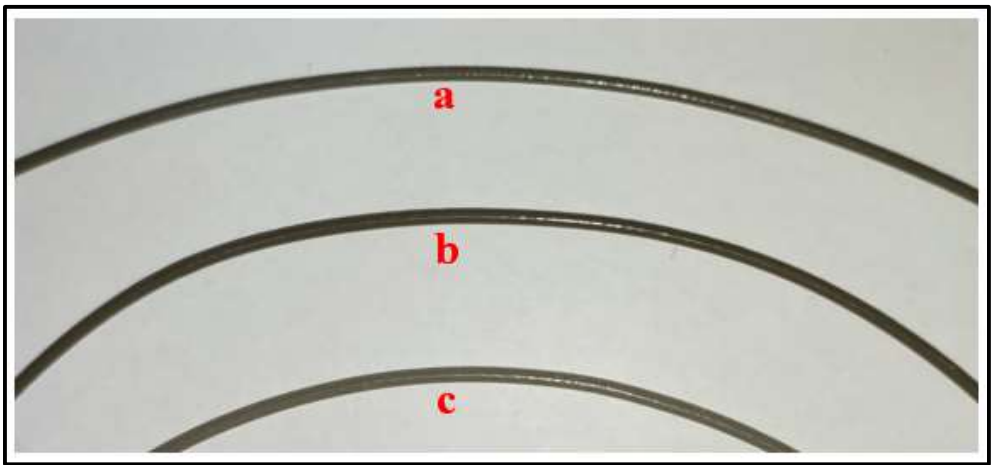


Şekil 2.8 Üretimi gerçekleştirilmiş olan kompozit granüller a-) ağırlıkça %1 Ag takviyeli PLA matrisli granüller, b-) ağırlıkça %3 Ag takviyeli PLA matrisli granüller, c-) ağırlıkça %5 Ag takviyeli PLA matrisli granüller

Bu yöntemle ağırlıkça %1, %3, %5 oranında gümüş içeren PLA matrisli Ag-PLA biyokompozit filamentlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim işleminin basamaklarını gösteren şematik görsel Şekil 2.9'da verilmiştir. Üretilen kompozit filamentlere ait görsel, Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.9 Kloroform sıvısı kullanarak Ag-PLA kompozit filament üretim işleminin şematik gösterimi



Şekil 2.10 a-) Ağırlıkça %5 takviyeli Ag-PLA biyokompozit filament, b-) Ağırlıkça %3 takviyeli Ag-PLA biyokompozit filament, c-) Ağırlıkça %1 takviyeli Ag-PLA biyokompozit filament

Bu bölümden sonra kloroform kullanılarak üretimi gerçekleştirilmiş olan filamentler ve bunlara ait test ve analizlerde ağırlıkça yüzde takviye oranına göre %1 takviyeli Ag-PLA Kompozit Filament (I), %3 takviyeli Ag-PLA Kompozit Filament (I), %5 takviyeli Ag-PLA Kompozit Filament (I) olarak isimlendirileceklerdir.

2.3.2 Etil Alkol Kullanarak Kompozit Filament Üretimi

Kompozit filamentlerin üretimine öncelikle, kompozit granüllerin üretilmesiyle başlanmıştır. Bu amaçla, borosilikat cam beher içerisine her 100 gr PLA için 50 ml etil alkol ilave edilmiştir. Daha sonra etil alkol içerisine, istenilen ağırlıkça yüzde takviye miktarlarında gümüş tozları eklenmiştir. Elde edilen karışım, manyetik karıştırıcı kullanılarak 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemine ait görsel Şekil 2.11'da verilmiştir. Sonrasında karışıma saf PLA granülleri eklenmiştir. Bundan sonra karıştırma işlemine cam baget kullanılarak devam edilmiştir. PLA granülleri gümüş parçacıklarla kaplanınca, elde edilen karışım kurutma fırına yerleştirilmiştir. Şekil 2.12'de kurutulmuş Ag-PLA karışımına ait görsel verilmiştir.

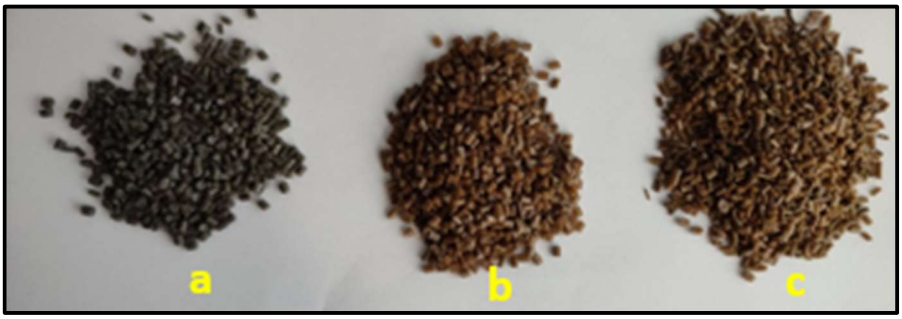


Şekil 2.11 Etil alkol içerisine eklenmiş Ag parçacıkların manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılması



Şekil 2.12 Kurutulmuş Ag-PLA karışımı

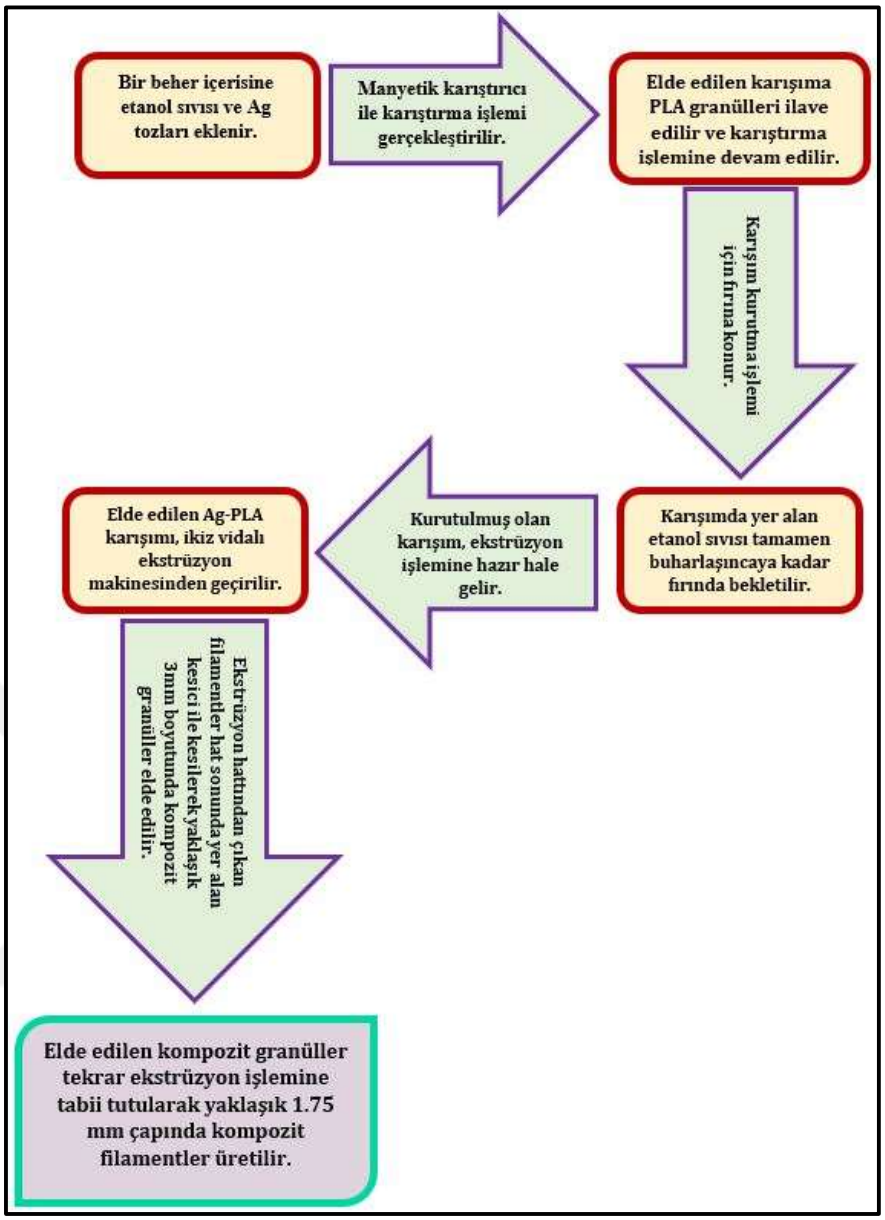
Elde edilen karışım, ikiz vidalı plastik ekstrüzyon hattından geçirilmiştir. Ekstrüzyon hattından çıkan filamentler, ekstrüzyon hattının sonunda bulunan kesicide yaklaşık 3 mm boyutunda olacak şekilde kesilmiş ve böylece ağırlıkça farklı yüzde oranlarda kompozit granüller elde edilmiştir. Üretilen Ag-PLA kompozit granüllere ait görseller Şekil 2.13'te verilmiştir.



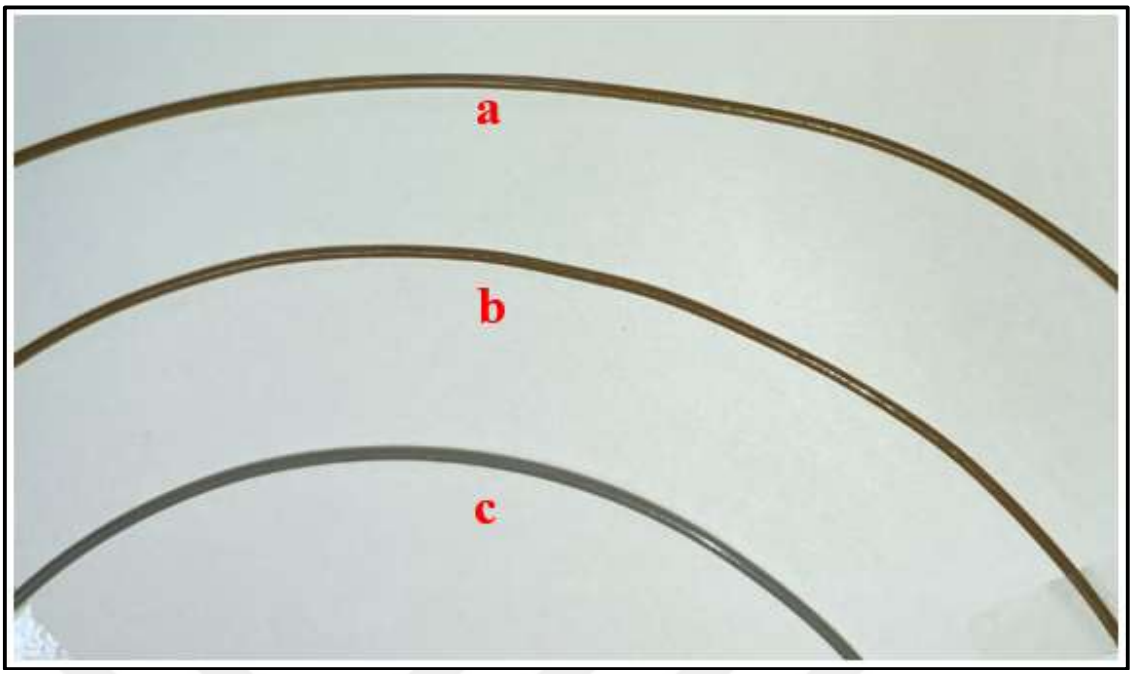
Şekil 2.13 Üretimi gerçekleştirilmiş olan kompozit granüller a) ağırlıkça %1 Ag takviyeli PLA matrisli granül, b) ağırlıkça %3 Ag takviyeli PLA matrisli granül, c) ağırlıkça %5 Ag takviyeli PLA matrisli granül

Bu yöntemle ağırlıkça %1, %3, %5 oranında gümüş içeren PLA matrisli Ag-PLA biyokompozit filamentlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim işleminin basamaklarını gösteren şematik görsel Şekil 2.14'te verilmiştir. Üretilen kompozit filamentlere ait görsel, Şekil 2.15'te verilmiştir.

İki farklı yöntemle üretimi gerçekleştirilmiş olan filamentlerin aşağıdaki bölümlerde kullanılmış olan isimlendirmesi Tablo 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.14 Etanol sıvısı kullanarak Ag-PLA kompozit filament üretim işleminin şematik gösterimi



Şekil 2.15 a-) Ağırlıkça %5takviyeli Ag-PLA biyokompozit filament, b-) Ağırlıkça %3 takviyeli Ag-PLA biyokompozit filament, c-) Ağırlıkça %1 takviyeli Ag-PLA biyokompozit filament

Tablo 2.1 Üretilen filamentlerin isimlendirilmesi

No	Üretilen filament	İsimlendirme
1	Kloroform kullanılarak üretilen ağırlıkça %1 takviyeli filament	%1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)
2	Kloroform kullanılarak üretilen ağırlıkça %3 takviyeli filament	%3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)
3	Kloroform kullanılarak üretilen ağırlıkça %5 takviyeli filament	%5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)
4	Etil alkol kullanılarak üretilen ağırlıkça %1 takviyeli filament	%1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)
5	Etil alkol kullanılarak üretilen ağırlıkça %3 takviyeli filament	%3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)
6	Etil alkol kullanılarak üretilen ağırlıkça %5 takviyeli filament	%5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)

2.4 Karakterizasyon Çalışmaları

Literatürde bu tür malzemelerin karakterizasyon çalışmalarında basma testleri, MFI analizleri, XRD analizleri, SEM analizleri, DSC analizleri, antibakteriyel etkinlik

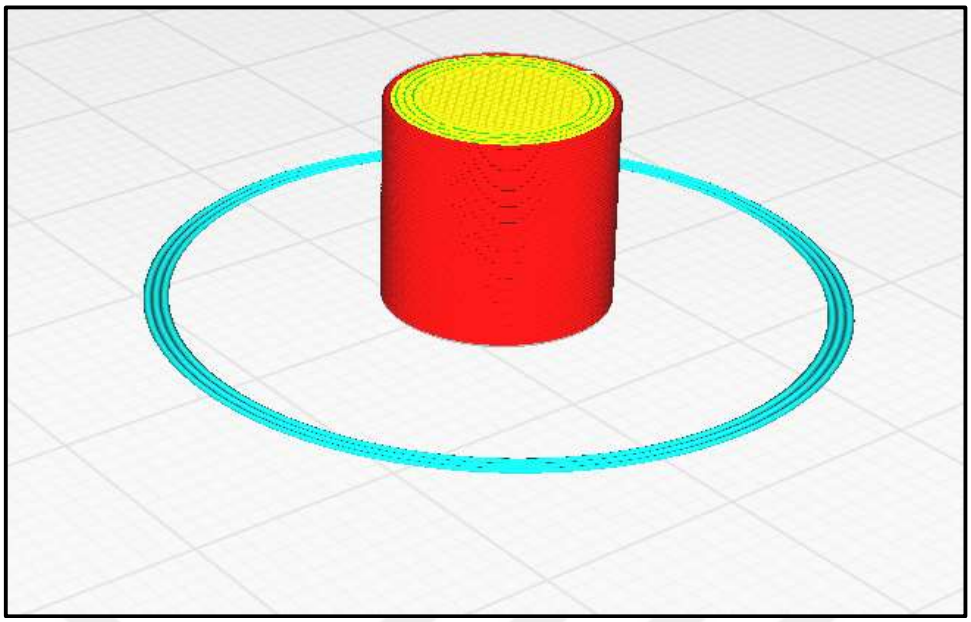
testlerinin gerçekleştirildiği tespit edilmiştir [38-46]. Bundan dolayı çalışmada aşağıdaki testler gerçekleştirilmiştir.

2.4.1 Basma Testleri

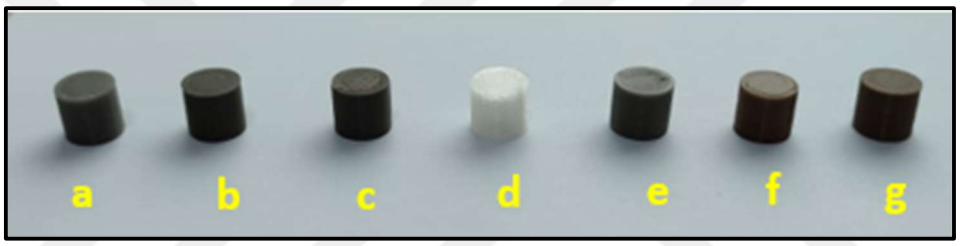
Üretilen filamentlerden, FDM teknolojisi ile çalışan kartezyen tipi yazıcı kullanılarak %40 ve %80 olmak üzere iki farklı doluluk oranında 11 mm çapa sahip ve 10 mm yüksekliğinde basma test numuneleri üretildi [38, 39]. Testler ASTM D695 standartına göre gerçekleştirilmiştir. Test standartında yer alan test numunesi boyutları ile testler gerçekleştirildiğinde burkulma gözlemlendiği için daha küçük numuneler üretilmiştir. 3D yazıcıdan baskı almak için gerekli olan G-Kodu dosyası Cura programında oluşturulmuştur. Baskı parametrelerini gösteren veriler Tablo 2.2'de verilmiştir. Baskı numunelerinin CURA programında dilimlenmiş görseli Şekil 2.16'da verilmiştir. Üretilen basma test numunelerine ait örnek görseller Şekil 2.17'da verilmiştir.

Tablo 2.2 %40 ve %80 doluluk oranlarında basma test numunelerinin baskı parametreleri

İç dolgu deseni	**Çizgi**
Tabla sıcaklığı	60 °C
Ekstruder sıcaklığı	210 °C
Katman kalınlığı	0.2 mm
Yazdırma hızı	30 mm/s

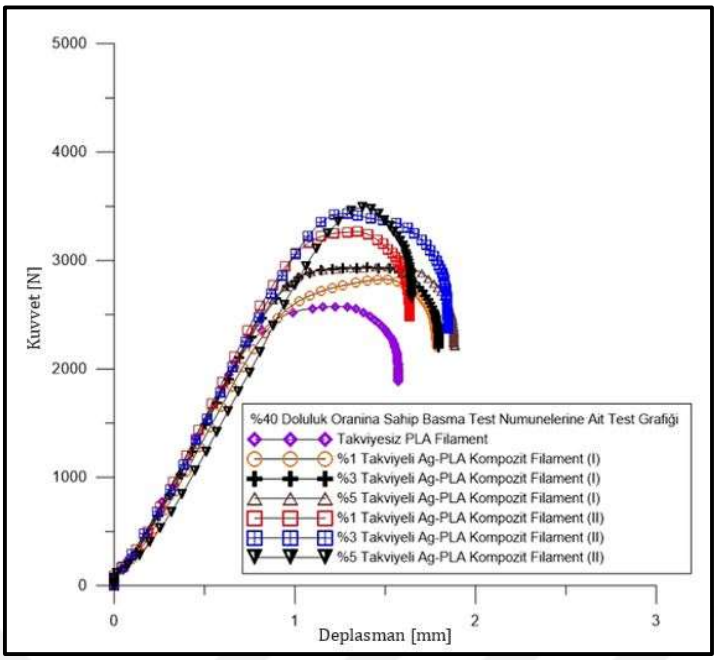


Şekil 2.16 CURA programında dilimlenmiş basma numunesine ait görsel

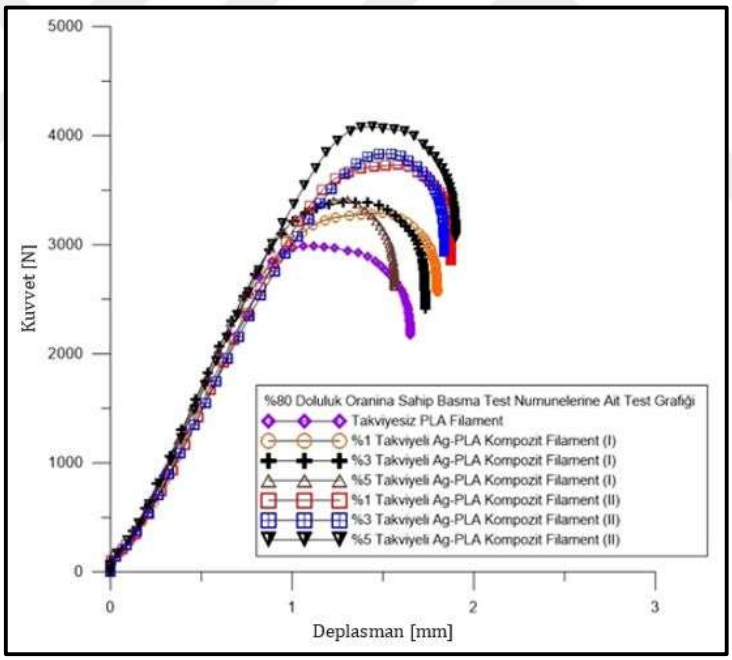


Şekil 2.17 %40 doluluk oranına sahip basma testi numunelerine ait görsel a-) %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I), b-) %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I), c-) takviyeli %5 Ag-PLA kompozit filament (I), d-) takviyesiz PLA kompozit filament, e-) %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II), b-) %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II), c-) takviyeli %5 Ag-PLA kompozit filament (II)'üretilen basma test numuneleri

Basma testleri, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Hasan Ferdi Turgutlu Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölüm laboratuvarı bünyesinde yer almakta olan MITECH marka WDW-5 ürün kodlu 5 kN yük kapasiteli test cihazında 1 mm/dak basma hızında şekil değişimi kontrollü gerçekleştirilmiştir. Yapılan testlere ait kuvvet-deplasman verilerini içeren sonuçlar Şekil 2.18 ve Şekil 2.19'de verilmiştir.



Şekil 2.18 %40 doluluk oranına sahip basma test numunelerinin kuvvet-deplasman grafiği



Şekil 2.19 %80 doluluk oranına sahip basma test numunelerinin kuvvet-deplasman grafiği

2.4.2 Erime Akış İndeksi Testi

Eriyik akış indeksi (MFI), filamentlerin FDM teknolojisinde yazdırılabilirliğini tayin etmek için kullanılan bir test metodudur [40]. Bu amaçla, üretimi gerçekleştirilen filamentlerin FDM teknolojisinde işlenebilirliğini belirlemek için MİTEC LABORATUVAR HİZMETLERİ A.Ş. tarafından ISO 1133-1 standartına göre

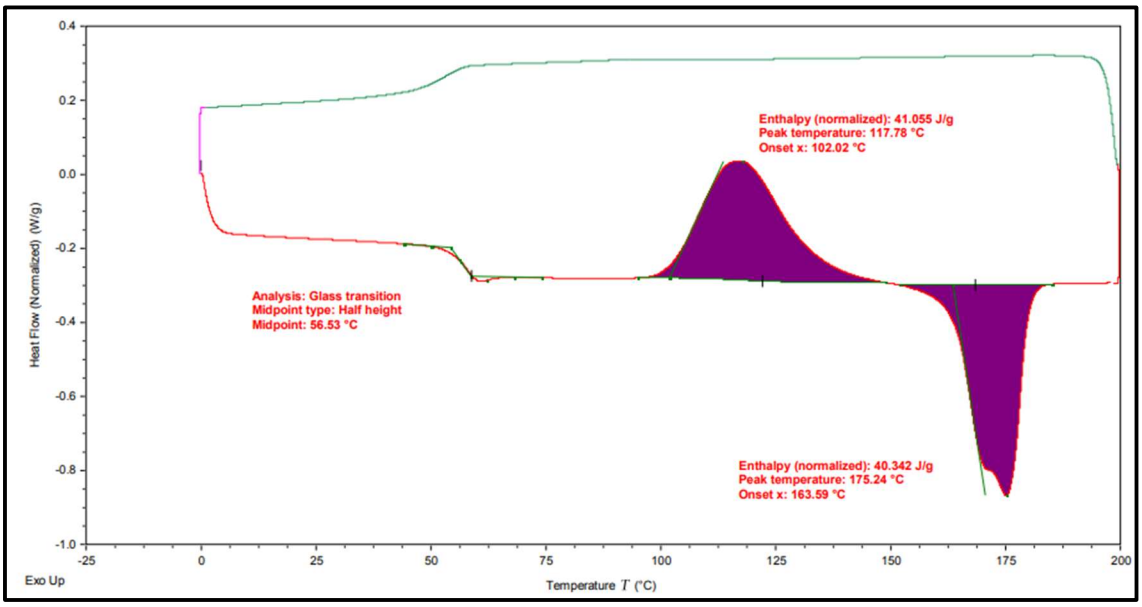
Devotrans EA3 test cihazı kullanılarak MFI analizleri gerçekleştirilmiştir. Erime akış indeksi (MFI) testleri 190°C sıcaklıkta, 2,16 kg yük altında gerçekleştirilmiştir. Testler gerçekleştirilmeden önce, test numunelerine ön işlem olarak 50 ^{0}C'de 5 saat kurutma işlemi tabii tutulmuştur [41]. Testlerden elde edilen veriler Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3 Test numunelerinin MFI değerleri

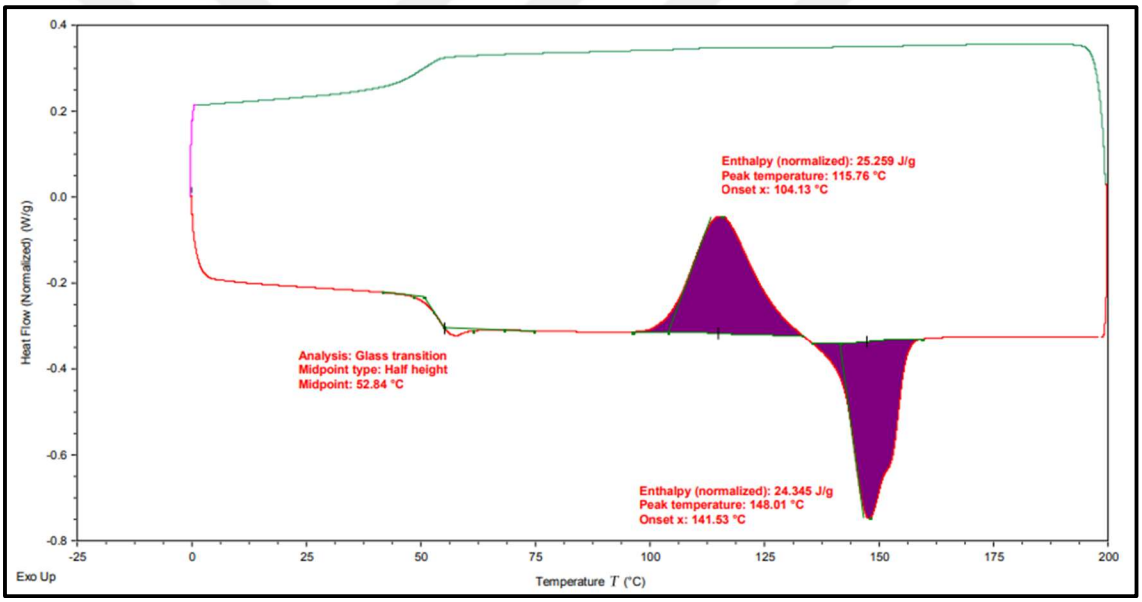
Test numunesi	**MFI değeri (g/10 dk)**
Takviyesiz PLA filament	3,936
%1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)	7,087
%3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)	8,559
%5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)	8,922
%1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)	10,028
%3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)	17,917
%5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)	18,628

2.4.3 DSC Analizleri

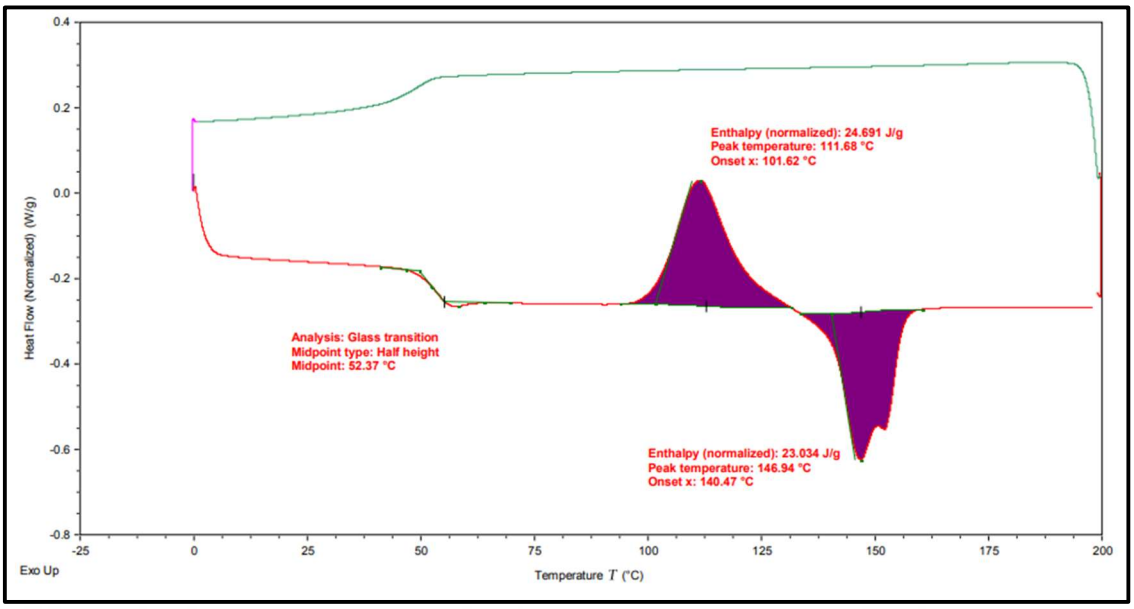
DSC analizleri kompozit filamentlerin termal özelliklerini araştırmak için kullanılan analiz yöntemlerinden biridir [42]. Bu amaçla çalışma kapsamında üretilen filamentlerin DSC analizleri, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezinde (DEFAM) TA marka DSC 250 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri iki ısıtma bir soğutma olacak şekilde, 0 °C – 200 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dak ısıtma hızında, 2 dakika bekleme süresinde gerçekleştirilmiştir. Analizler sonrasında üretilmiş olan Ag-PLA biyokompozit filamentlerden edilen numunelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristalleşme sıcaklığı (T_c), erime sıcaklığı (T_m) değerlerini içeren veriler elde edilmiştir. Analizlere ait soğutma ve ikinci ısıtma verilerinin yer aldığı grafikler Şekil 2.20, Şekil 2.21, Şekil 2.22, Şekil 2.23, Şekil 2.24, Şekil 2.25 ve Şekil 2.26'da verilmiştir.



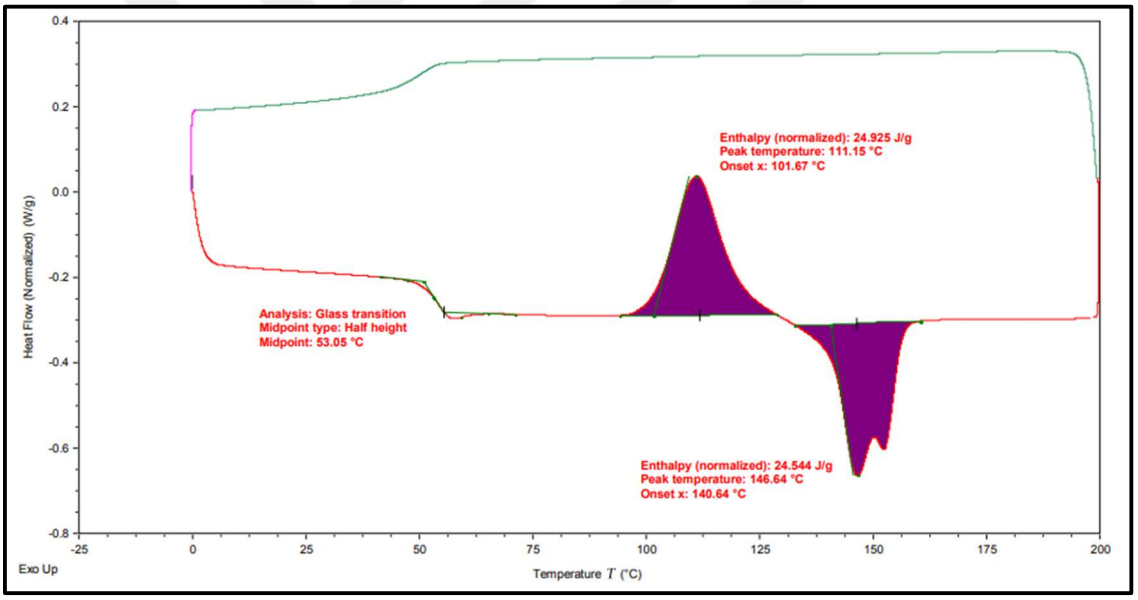
Şekil 2.20 Takviyesiz PLA filamentten elde edilen numuneye ait DSC analizi



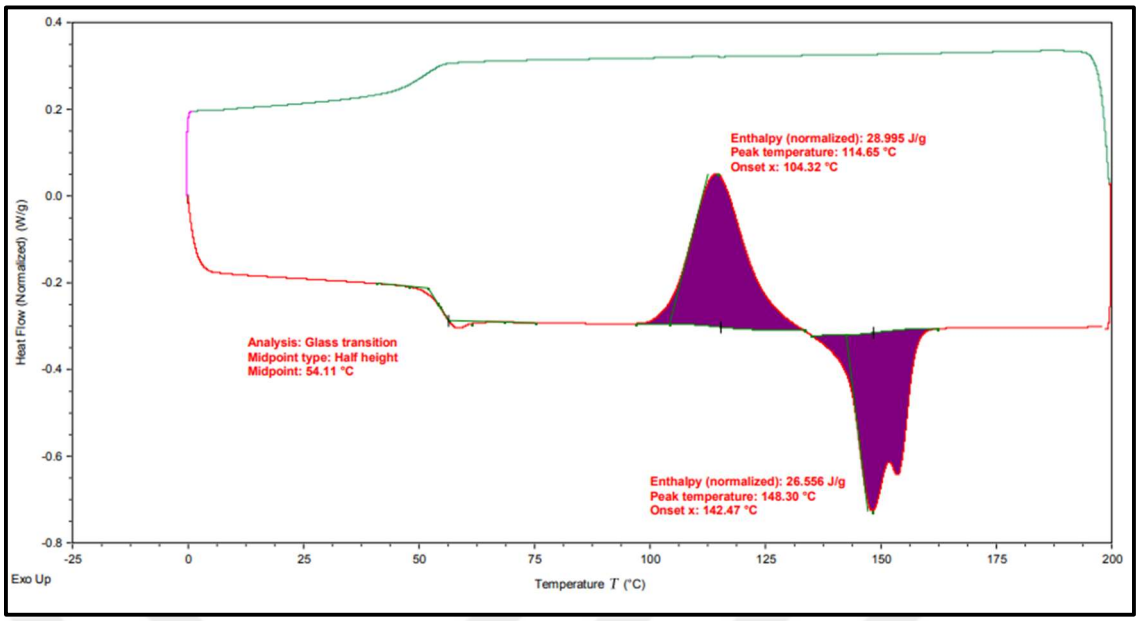
Şekil 2.21 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)' den elde edilen numuneye ait DSC analizi



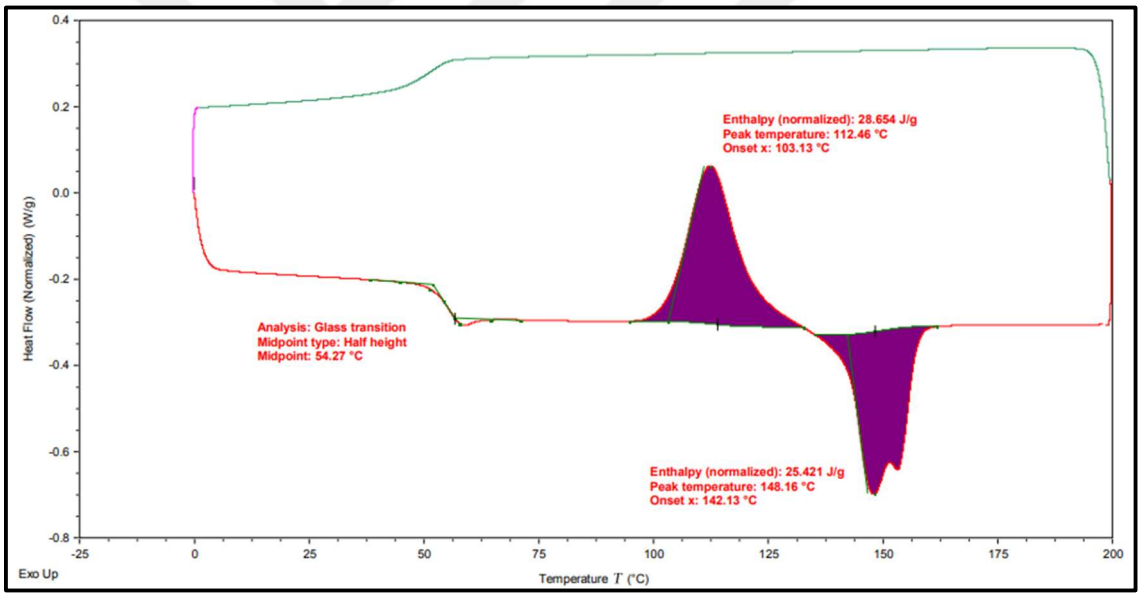
Şekil 2.22 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)' den elde edilen numuneye ait DSC analizi



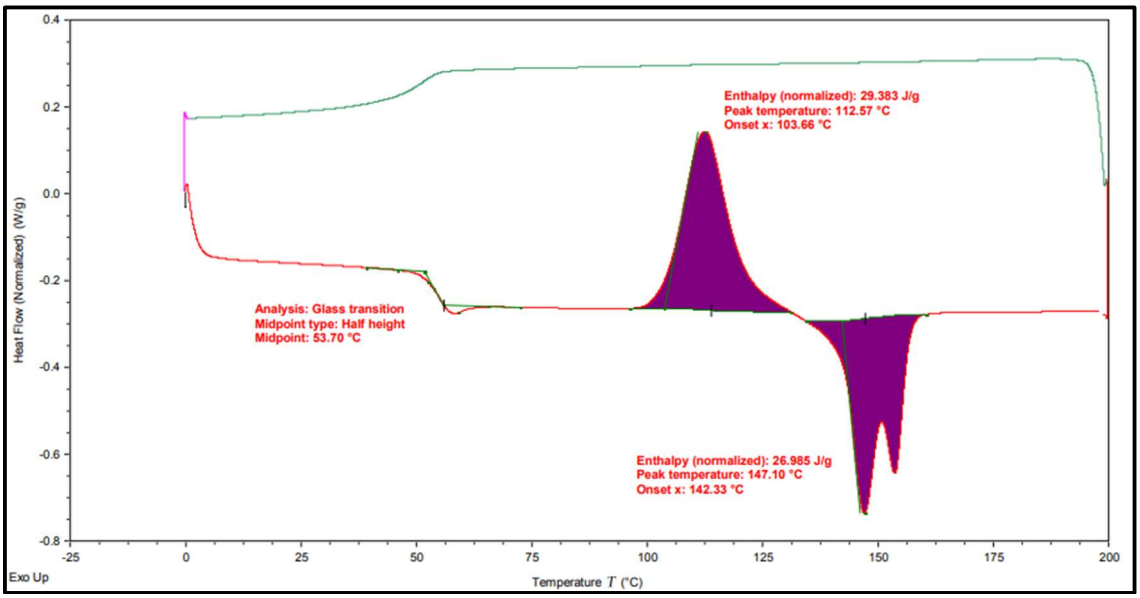
Şekil 2.23 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)' den elde edilen numuneye ait DSC analizi



Şekil 2.24 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)' den elde edilen numuneye ait DSC analizi



Şekil 2.25 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)' den elde edilen numuneye ait DSC analizi



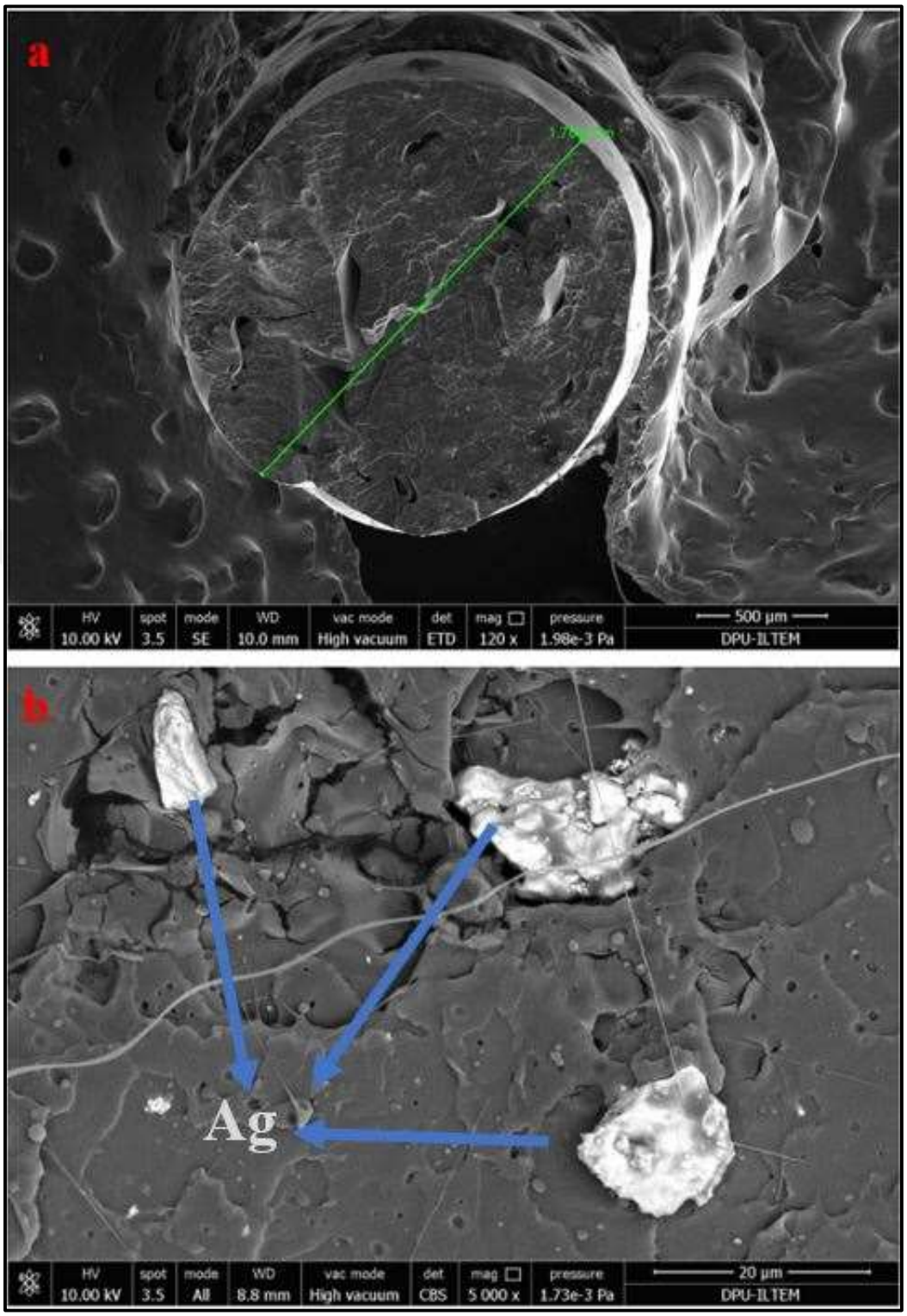
Şekil 2.26 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)' den elde edilen numuneye ait DSC analizi

2.4.4 SEM Analizleri

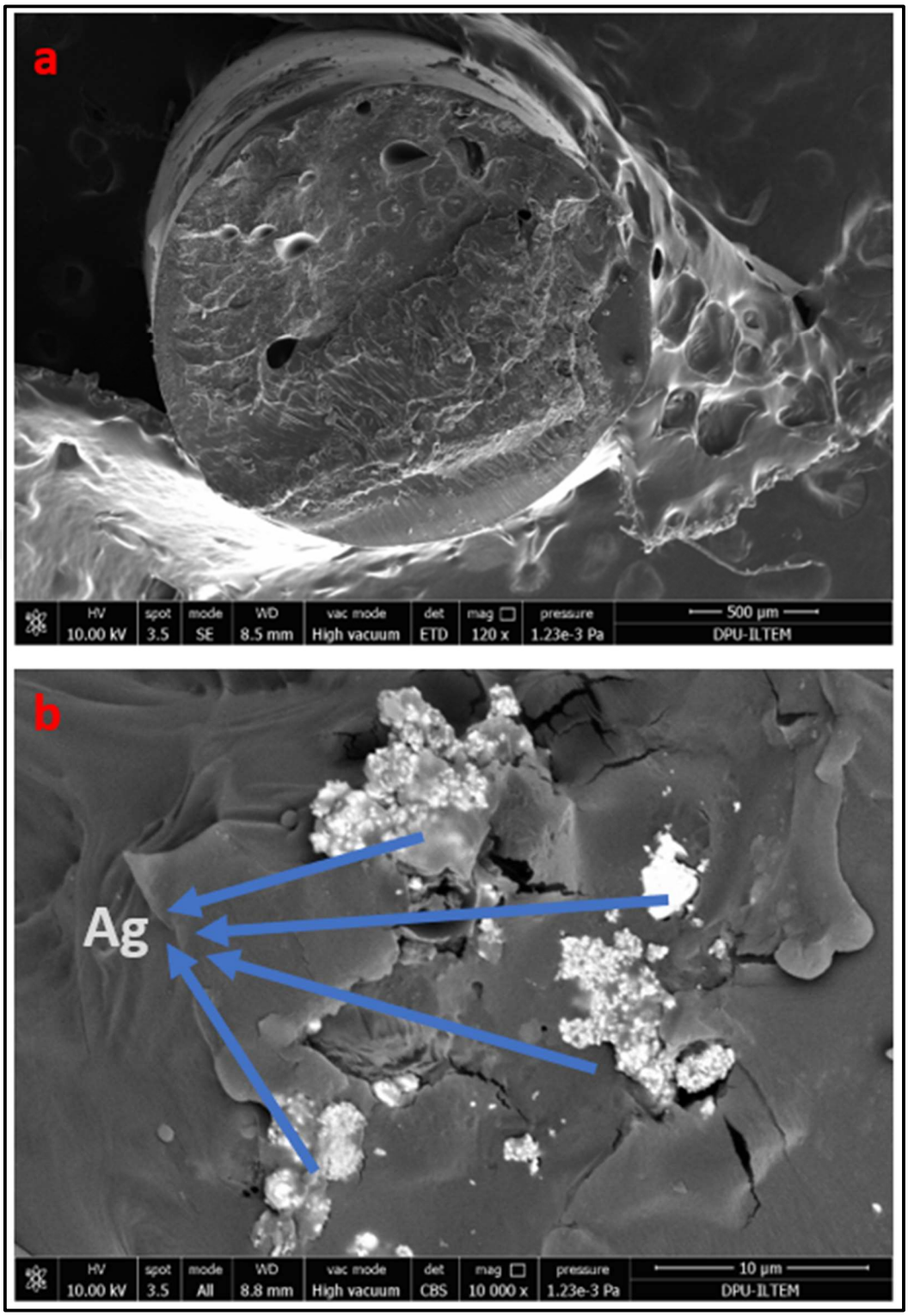
Kütahya Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi (İLTEM) bünyesinde yer alan FEI marka NOVANANOSEM 650 model taramalı elektron mikroskobunda, çalışma kapsamında üretilmiş olan kompozit filamentlerin kesit ve yüzeyinden SEM görüntüleri alındı. Filamentlerin kesit morfolojisi incelendi ve Ag parçacıkların PLA matrisi içerisindeki dağılımı gözlemlendi [43]. SEM görüntülemelerine ait görseller Şekil 2.27, Şekil 2.28, Şekil 2.29, Şekil 2.30. Şekil 2.31, Şekil 2.32 ve Şekil 2.33'te verilmiştir.



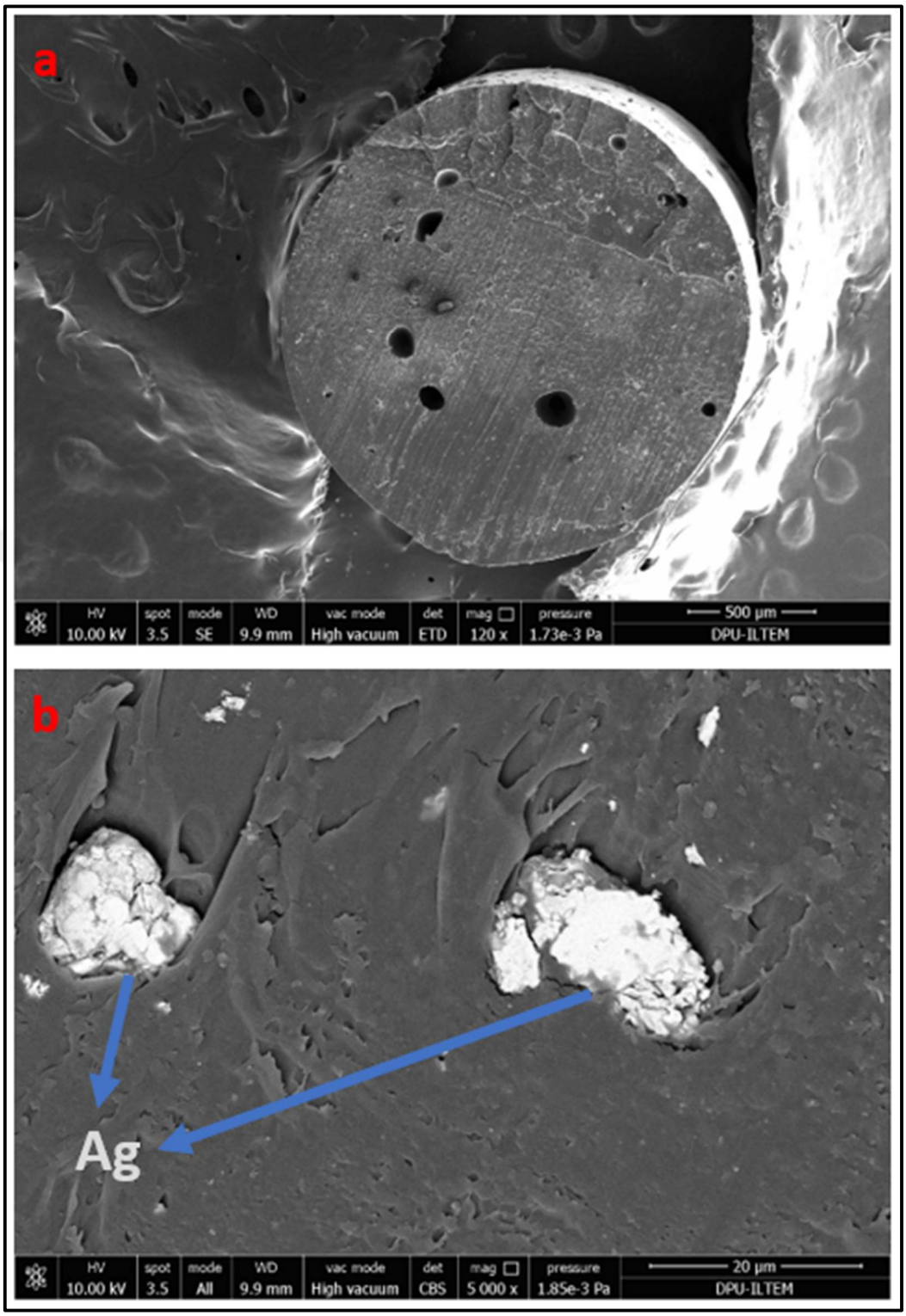
Şekil 2.27 Takviyesiz PLA granüller kullanılarak üretilmiş PLA filament numunesinin kırık kesitinden çekilen sem görüntüsü a-) x130 büyütme oranı b-) x5000 büyütme oranı



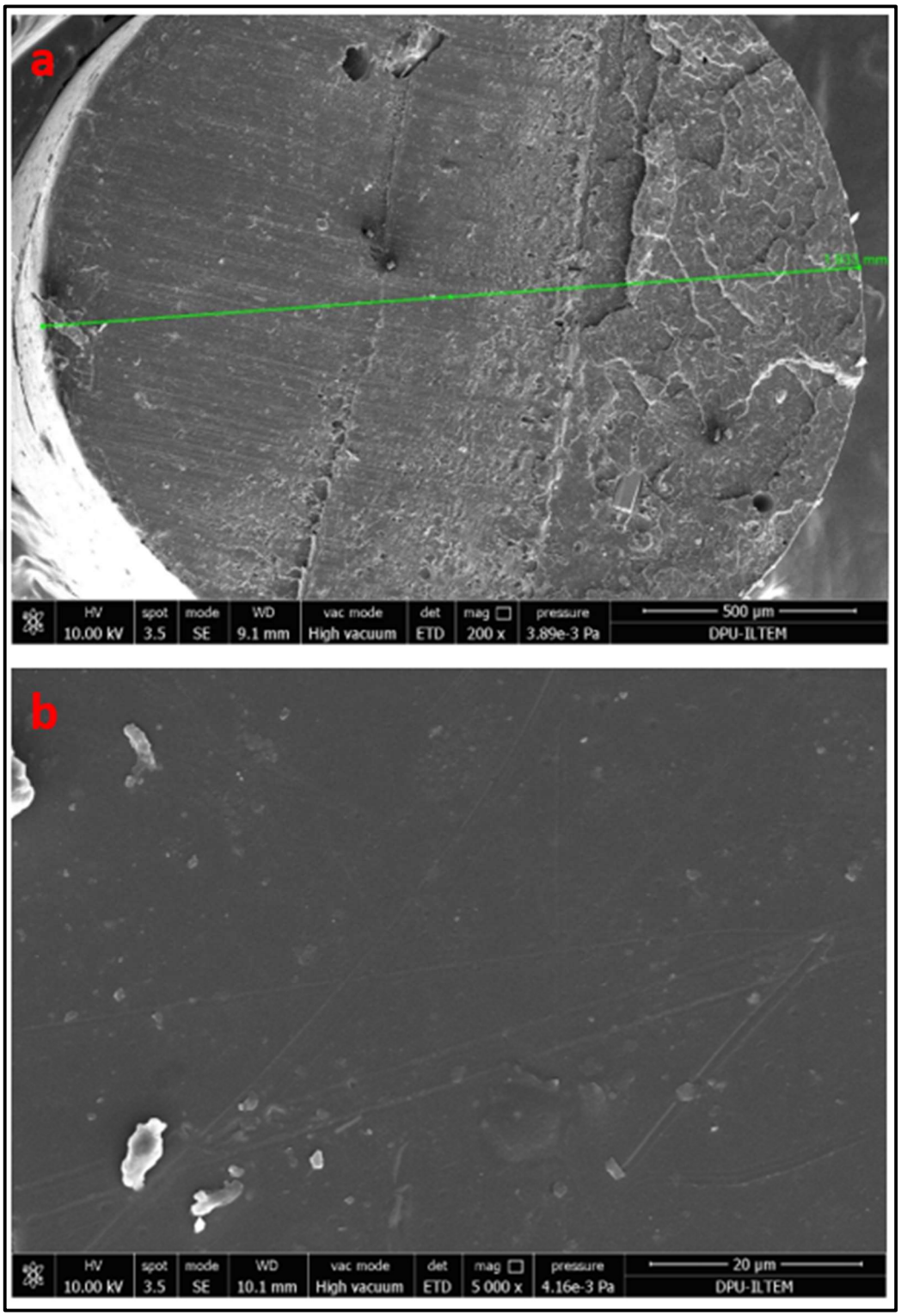
Şekil 2.28 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) numunesinin kırık kesitinden çekilen sem görüntüsü a-) x120 büyütme oranı b-) x5000 büyütme oranı



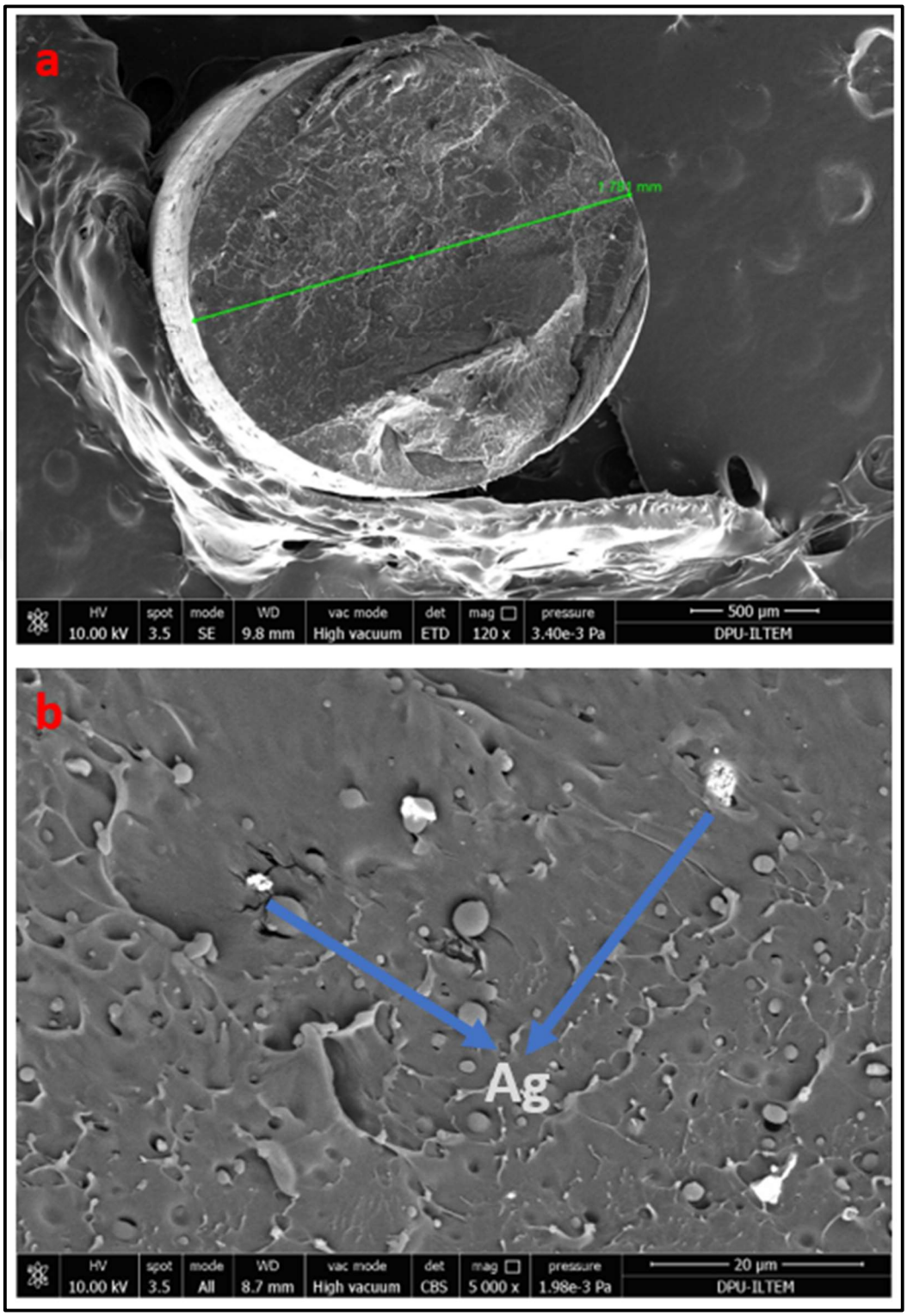
Şekil 2.29 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) numunesinin kırık kesitinden çekilen sem görüntüsü a-) x120 büyütme oranı b-) x10000 büyütme oranı



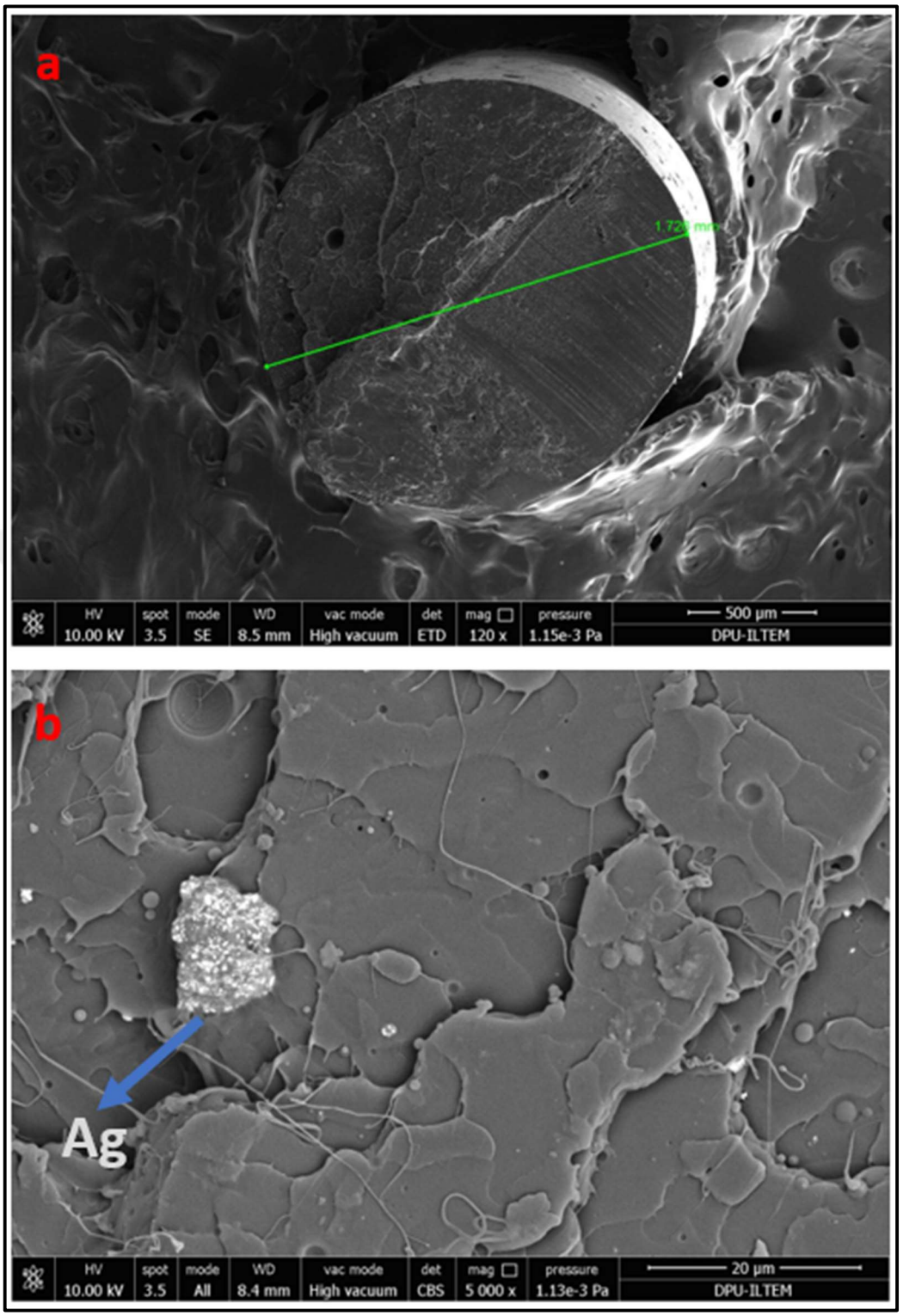
Şekil 2.30 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) numunesinin kırık kesitinden çekilen sem görüntüsü a-) x120 büyütme oranı b-) x5000 büyütme oranı



Şekil 2.31 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunesinin kırık kesitinden çekilen sem görüntüsü a-) x120 büyütme oranı b-) x5000 büyütme oranı



Şekil 2.32 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunesinin kırık kesitinden çekilen sem görüntüsü a-) x120 büyütme oranı b-) x5000 büyütme oranı

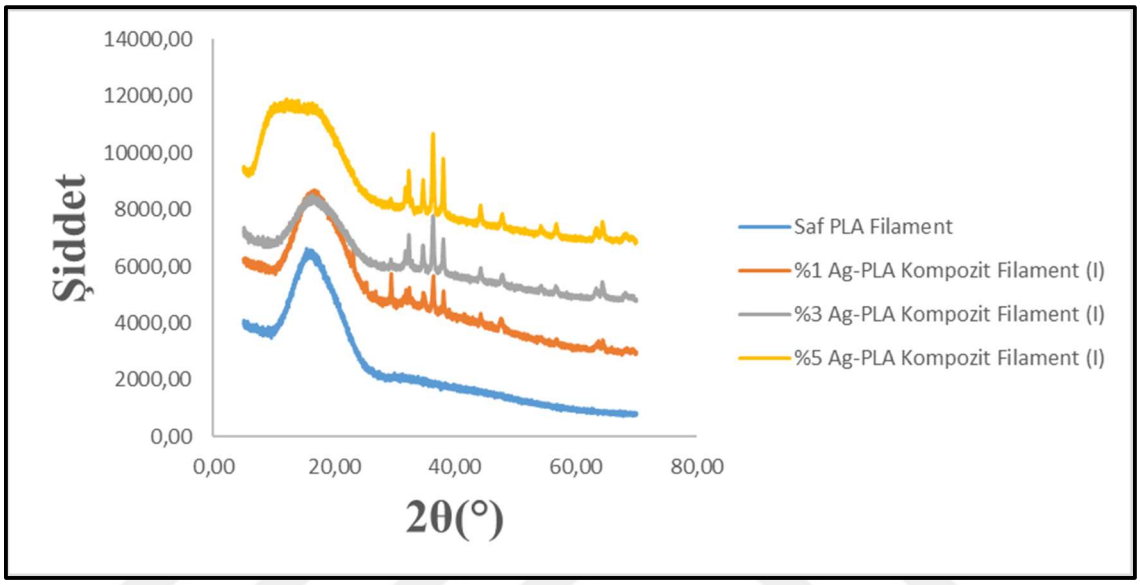


Şekil 2.33 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunesinin kırık kesitinden çekilen sem görüntüsü a-) x120 büyütme oranı b-) x5000 büyütme oranı

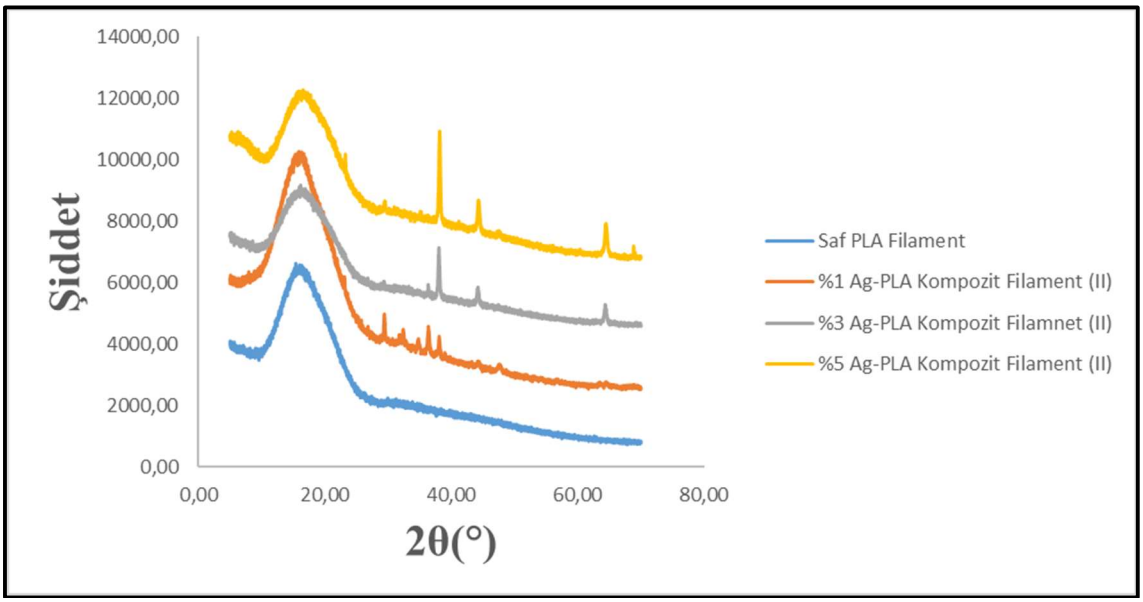
2.4.5 XRD Analizleri

Kompozit filamentlerde takviyelendirme çalışmasının başarılı bir şekilde yapılıp yapılamadığını belirlemek için XRD analiz yönteminin kullanıldığı bilinmektedir

[44]. Bu amaçla, tez çalışması kapsamında üretimi gerçekleştirilmiş olan Ag- PLA kompozit filamentlerden elde edilen numuneler kullanılarak, üretilmiş olan filamentlerin başarılı bir şekilde takviyelendirme yapılıp yapılamadığını belirleyebilmek için Kütahya Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi'nde Panalytical Empyrean cihazında XRD analiz çalışmaları gerçekleştirildi. Yapılan XRD analizlerine ait grafikler Şekil 2.34 ve Şekil 2.35'te verilmiştir.



Şekil 2.34 Takviyesiz PLA filament ve kloroform kullanılarak üretilen filament numunelerine ait XRD grafiği



Şekil 2.35 Takviyesiz PLA filament ve etil alkol kullanılarak üretilen filament numunelerine ait XRD grafiği

2.4.6 Antibakteriyel Aktivite Testleri

Çalışma kapsamında üretilmiş olan Ag-Pla kompozit filamentlerin antibakteriyel etkinliklerini test etmek için Kazlıçeşme Deri Ürünleri Araştırma ve Geliştirme San. Tic. Ltd. Şti.'nin AR-GE merkezi ve test laboratuvarında, ISO 22196 standartına göre gram pozitif S. Aureus ve gram negatif E. Coli bakteri kolonilerine karşı anti bakteriyel aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Test için gerekli numuneler FDM tipi teknoloji ile çalışan yazıcı kullanılarak 50x50x10 mm boyutlarında üretildi [45-46]. Üretimi gerçekleştirilen standart test numunelerine ait görsel Şekil 2.36'da verilmiştir.



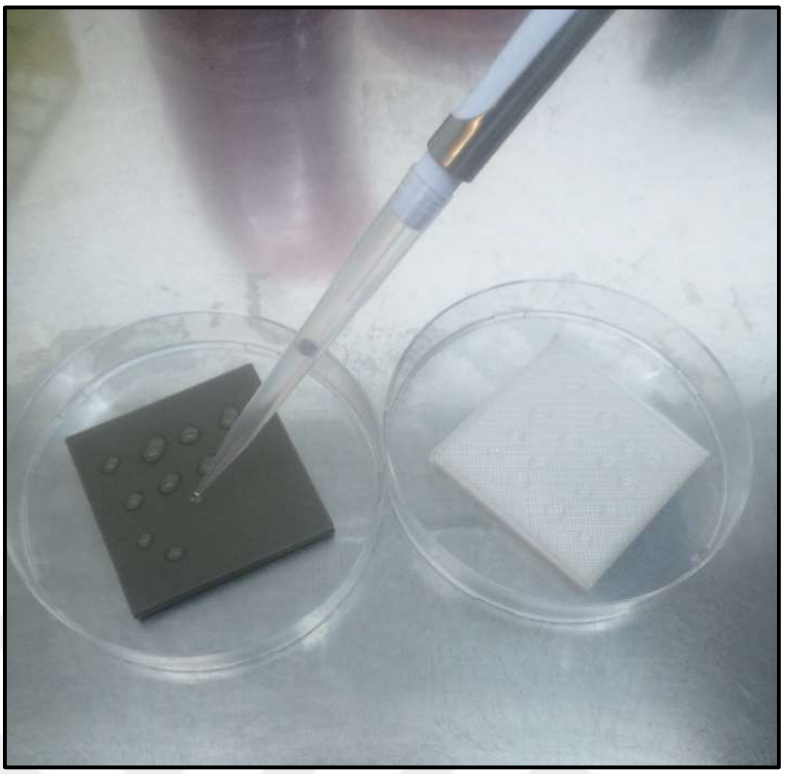
Şekil 2.36 ISO 22196 standartına uygun olarak üretimi gerçekleştirilmiş olan test numuneleri

Öncelikle, üretimi gerçekleştirilmiş olan her bir kompozit filamentten FDM teknolojisiyle çalışan kartezyen tipi bir yazıcı kullanılarak 50x50x10 mm boyutlarında 8'er adet test numunesi üretilmiştir. Buna ek olarak antibakteriyel etkinlik karşılaştırması yapabilmek için, her bir kompozit test numunesine karşılık aynı boyutlarda birer tane olacak şekilde toplamda 48 adet katkısız PLA filamentten test numuneleri üretildi. Sonrasında test numunelerinin yüzeylerinin, etanol ile sterilizasyonunu gerçekleştirildi. Şekil 2.37'de sterilizasyon işlemine ait örnek bir görsel verilmiştir. Sterilize edilen test numuneleri üzerine bakteri kültürleri aşılandı ve aşıların üzeri 40x40 mm boyutlarında polietilen bir film ile kapatıldı. Şekil 2.38'de test numuneleri üzerine bakteri kültürü aşılamasına ait örnek bir görsel verilmiştir. Sonrasında, aşılanmış test numunelerinin yer aldığı petri kapları 35°C'de, %90'dan az olmayan bir bağıl nem ile 24 saat süresince inkübasyona tabi tutuldular. Şekil 2.39'da inkübasyon prosesini gösteren görsel verilmiştir.

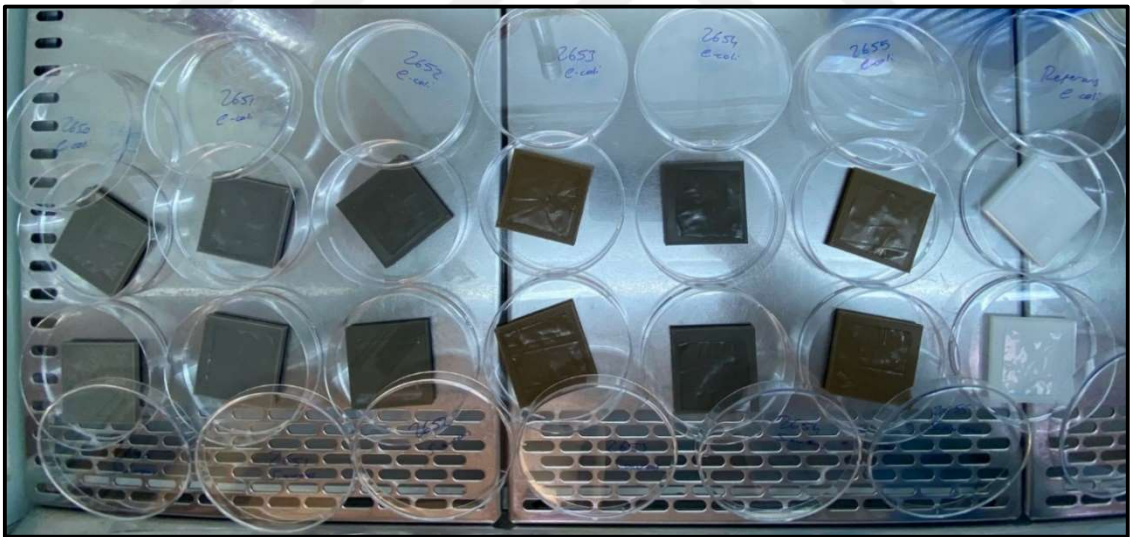
İnkübasyon süresi sona erdiğinde, her bir deney numunesi stomacher poşetleri içerisine yerleştirildi. Poşetlerin içerisine 1000 ml deiyonize su içerisinde 10 ml etanol, 17 gram kazein pepton, 3 gram soya peptonu, 5 gram sodyum klorür, 2,5 gram disodyum hidrojen fosfat, 2,5 gram glikoz ve 1 gram lesitin bulunan bir çözelti eklenerek yıkama ve çalkalama işlemi gerçekleştirildi. Şekil 2.40'ta yıkama ve çalkalama işlemini ait görsel verilmiştir. Yıkama ve çalkalama işleminden sora bakteri kültürlerinin sayımı gerçekleştirildi. Bakterimi sayım işleminin yapıldığı dilüsyonlara ait örnek bir görsel Şekil 2.41'de verilmiştir. Şekil 2.42'de proses adımlarını özetleyen şematik görsel verilmiştir [47].



Şekil 2.37 Test numunelerinin sterilizasyonuna ait örnek görsel



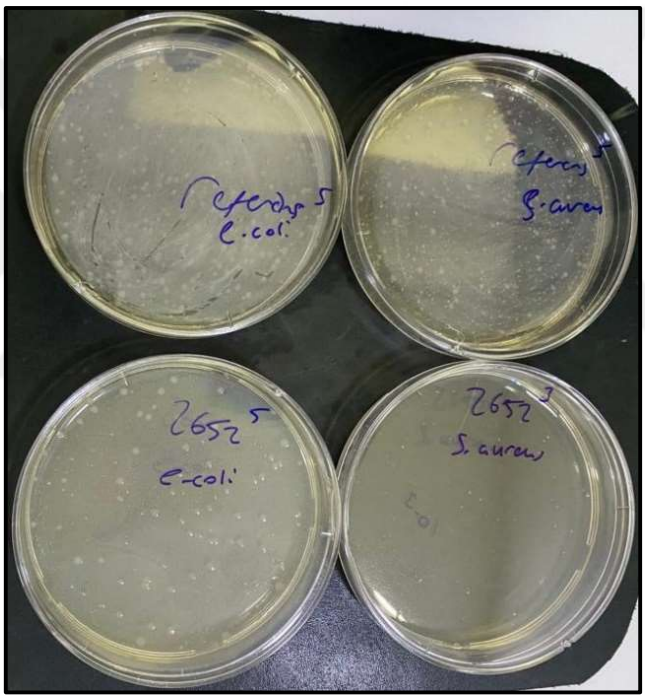
Şekil 2.38 Test numuneleri üzerine bakteri kültürü aşılamasına ait örnek bir görsel



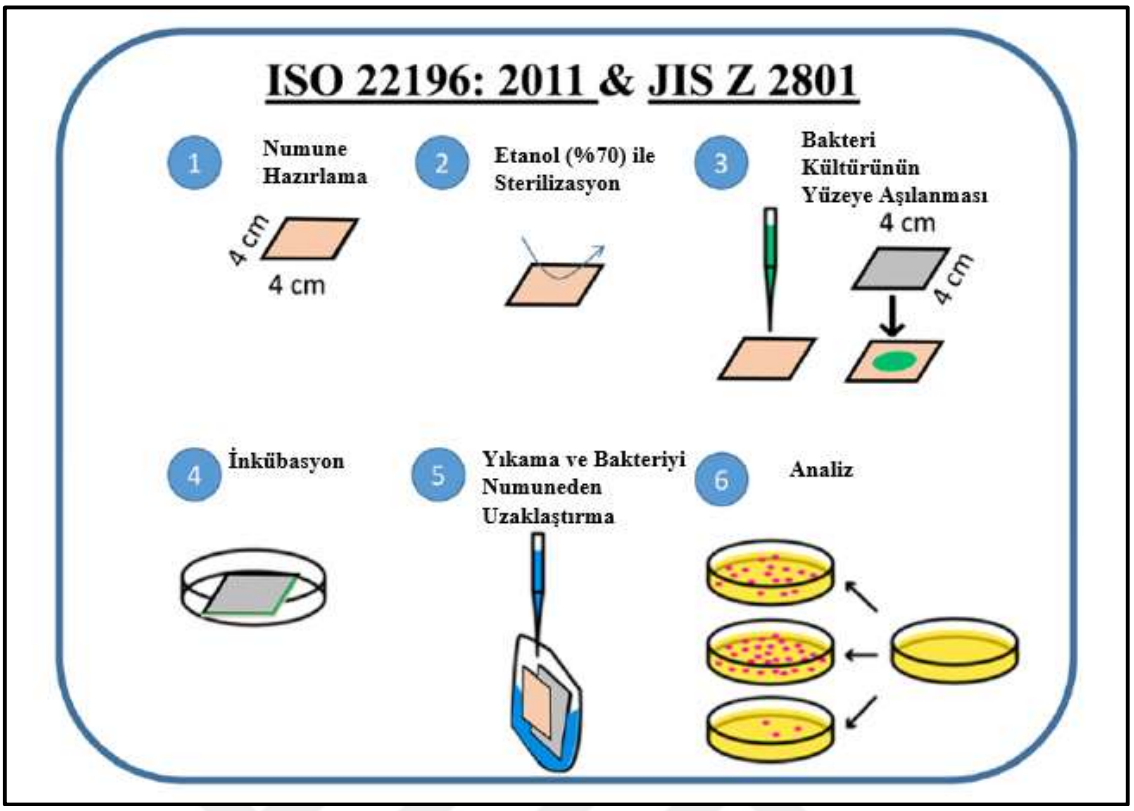
Şekil 2.39 İnkübasyon prosesi



Şekil 2.40 Stomacher poşet içerisinde gerçekleştirilen yıkama ve çalkalama işlemi



Şekil 2.41 43 ISO 22196 standartına göre 24 saat sonra bakteri sayımlarının gerçekleştiği dilüsyon örneği



Şekil 2.42 Antibakteriyel test proses adımlarının şematik gösterimi [47]

Tablo 2.4, Tablo 2.5, Tablo 2.6, Tablo 2.7, Tablo 2.8 ve Tablo 2.9'da gerçekleştirilmiş olan antibakteriyel yüzey etkinlik testlerine ait veriler verilmiştir.

Tablolarda yer alan Log azaltma değeri 24 saatlik inkübasyon işleminden sonra test numunesindeki canlı bakteri sayısının, inkübasyon prosesinin başındaki canlı bakteri sayısına göre logaritmik değişimini ifade etmektedir. % Azaltma değeri ise benzer şekilde 24 saatlik inkübasyon işleminden sonra canlı bakteri sayısındaki yüzdece azalmayı ifade etmektedir [46].

Tablo 2.4 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)'in antibakteriyel etkinlik test sonuçları

Test mikroorganzimaları	Log azaltma	% Azaltma
Esherichia Coli ATCC 8739	0,28	48,3
Stapylococcus Aureus ATCC 6538P	0,77	83,05

Tablo 2.5 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)'in antibakteriyel etkinlik test sonuçları

Test mikroorganzimaları	Log azaltma	% Azaltma
Esherichia Coli ATCC 8739	0,52	69,70
Stapylococcus Aureus ATCC 6538P	3,56	99,97

Tablo 2.6 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)'in antibakteriyel etkinlik test sonuçları

Test mikroorganzimaları	Log azaltma	% Azaltma
Esherichia Coli ATCC 8739	0,60	77,94
Stapylococcus Aureus ATCC 6538P	3,62	99,98

Tablo 2.7 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'in antibakteriyel etkinlik test sonuçları

Test mikroorganzimaları	Log azaltma	% Azaltma
Esherichia Coli ATCC 8739	0,41	61,54
Stapylococcus Aureus ATCC 6538P	1,18	93,33

Tablo 2.8 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'in antibakteriyel etkinlik test sonuçları

Test mikroorganzimaları	Log azaltma	% Azaltma
Esherichia Coli ATCC 8739	0,57	77,33
Stapylococcus Aureus ATCC 6538P	3,84	99,99

Tablo 2.9 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'in antibakteriyel etkinlik test sonuçları

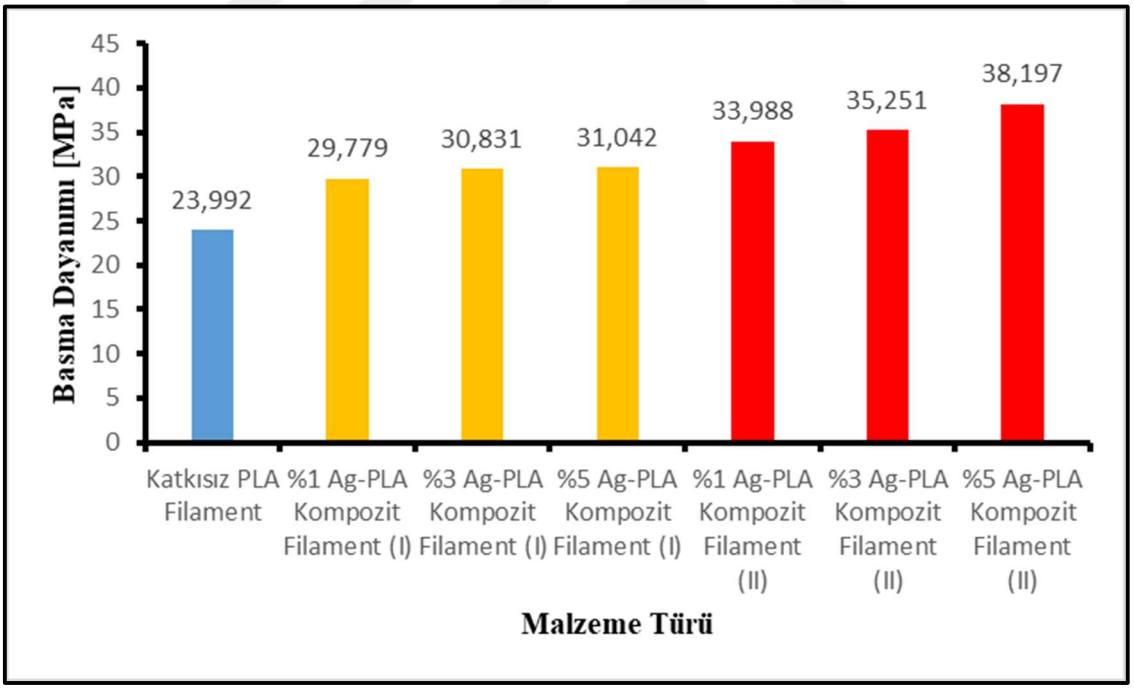
Test mikroorganzimaları	Log azaltma	% Azaltma
Esherichia Coli ATCC 8739	0,58	73,61
Stapylococcus Aureus ATCC 6538P	3,99	99,99

3
KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

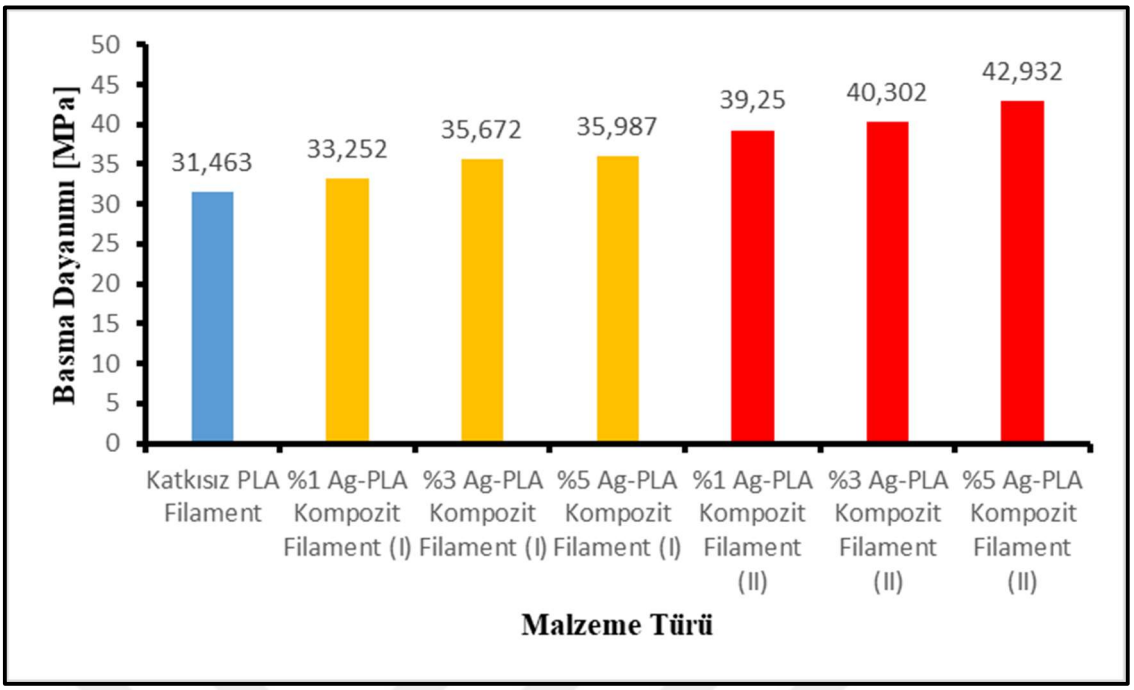
Üretimi gerçekleştirilmiş olan katkılı ve katkısız filamentlere ve bu filamentler kullanılarak üretilmiş test numuneleri üzerinde gerçekleştirilmiş olan karakterizasyon ve antibakteriyel aktivite testlerine ait değerlendirmeler bu bölümde verilmiştir.

3.1 Basma Testleri

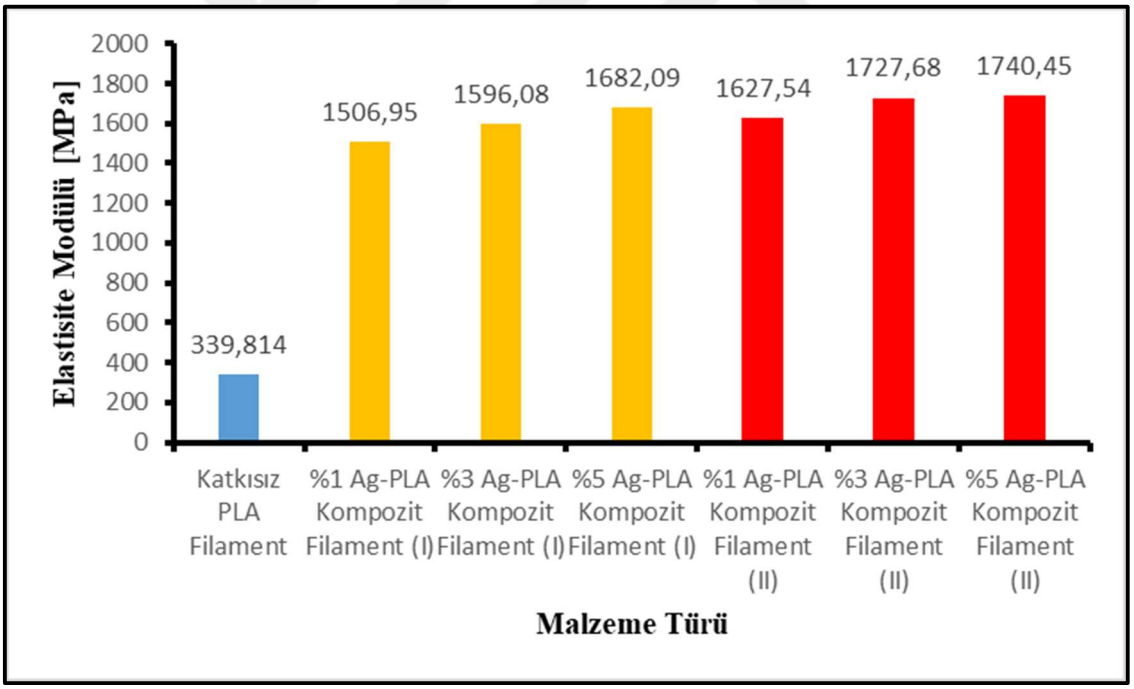
Çalışma kapsamında gerçekleştirilmiş olan basma testlerine ait basma dayanımı ve elastisite modülü verilerinin yer aldığı grafikler, Şekil 3.1, Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te verilmiştir.



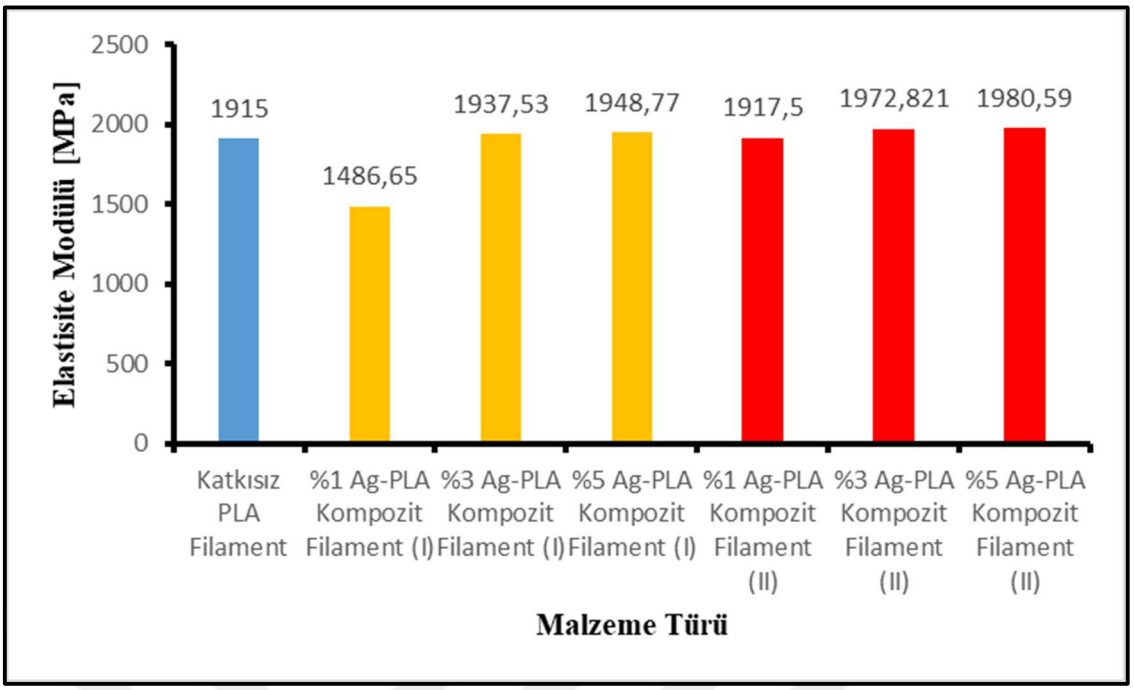
Şekil 3.1 %40 doluluk oranına sahip basma test numunelerine uygulanan basma test sonuçları



Şekil 3.2 %80 doluluk oranına sahip basma test numunelerine uygulanan basma test sonuçları



Şekil 3.3 %40 doluluk oranına sahip basma test numunelerinin elastisite modülleri



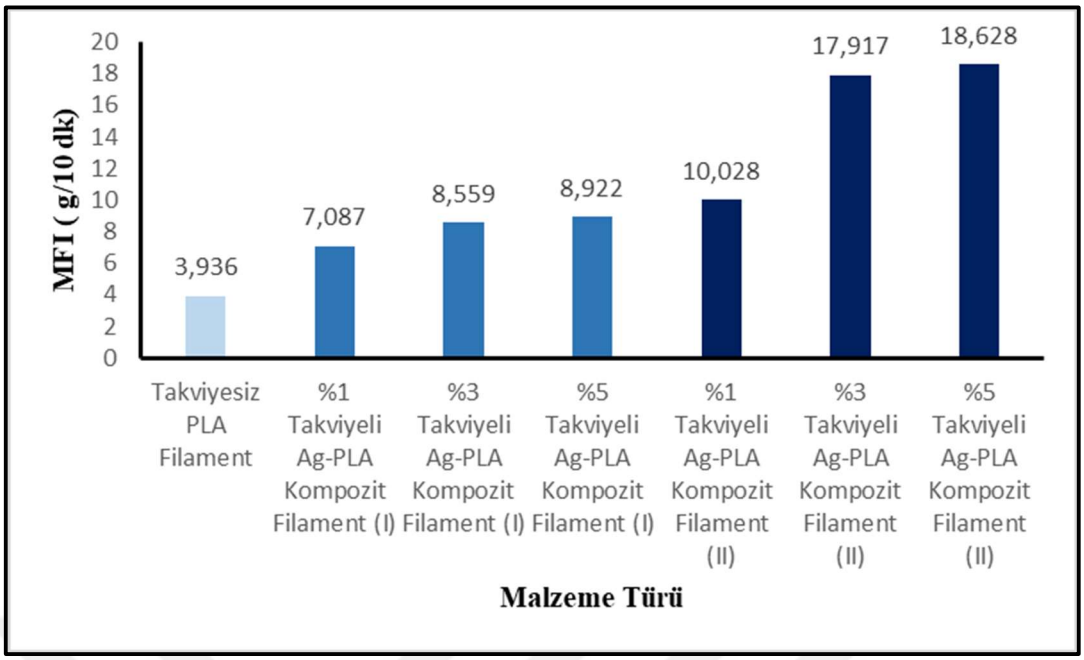
Şekil 3.4 %80 doluluk oranına sahip basma test numunelerinin elastisite modülleri

Gerçekleştirilen testler sonucunda elde edilen basma dayanımı verilerine göre doluluk oranları baz alındığında aynı takviye oranında fakat farklı doluluk oranına sahip test numunelerinin, doluluk oranı arttığında basma dayanımı da artmaktadır. Bu artış saf PLA filamentten üretilen numunelerde %31,03 oranında, %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)'den üretilen numunelerde %14,61 oranında, %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)'den üretilen numunelerde %15,7 oranında, %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)'den üretilen numunelerde %16 oranında, %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'den üretilen numunelerde %15,48 oranında, %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'den üretilen numunelerde %14,32 oranında, %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'den üretilen numunelerde %14,32 oranında ve %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'den üretilen numunelerde ise %12.08 oranında gerçekleşmiştir. Aynı doluluk oranına sahip test numunelerinde ise takviye miktarı artışına bağlı olarak basma dayanımlarının arttığı sonucuna varılmıştır. Her iki doluluk oranında da Ag-PLA kompozit filamentten üretilmiş olan filamentlerden üretilmiş olan test numuneleri, katkısız PLA filamentten üretilmiş test numunelerine göre basma dayanımları yönünden daha iyi özellikler taşıdıkları görülmüştür. Elde edilen her iki doluluk oranındaki test sonuçlarına göre, etanol kullanılarak üretilmiş olan filamentlerden üretilen test numunelerine ait basma dayanımı değerleri, kloroform kullanılarak

üretilen test numunelerinin sahip olduğu basma dayanımı değerlerinden daha yüksek değerlere sahiptir. Bu duruma kloroform ile üretilen Ag parçacık takviyeli kompozit filamentlerin gerçekleştirilen SEM görüntülemeleri dikkate alındığında, etanol kullanılarak üretilen Ag-PLA kompozit filamentlere göre daha çok poroziteye sahip olmasından kaynaklanabileceği sonucuna varıldı.

3.2 Eriyik Akış İndeksi (MFI) Analizi

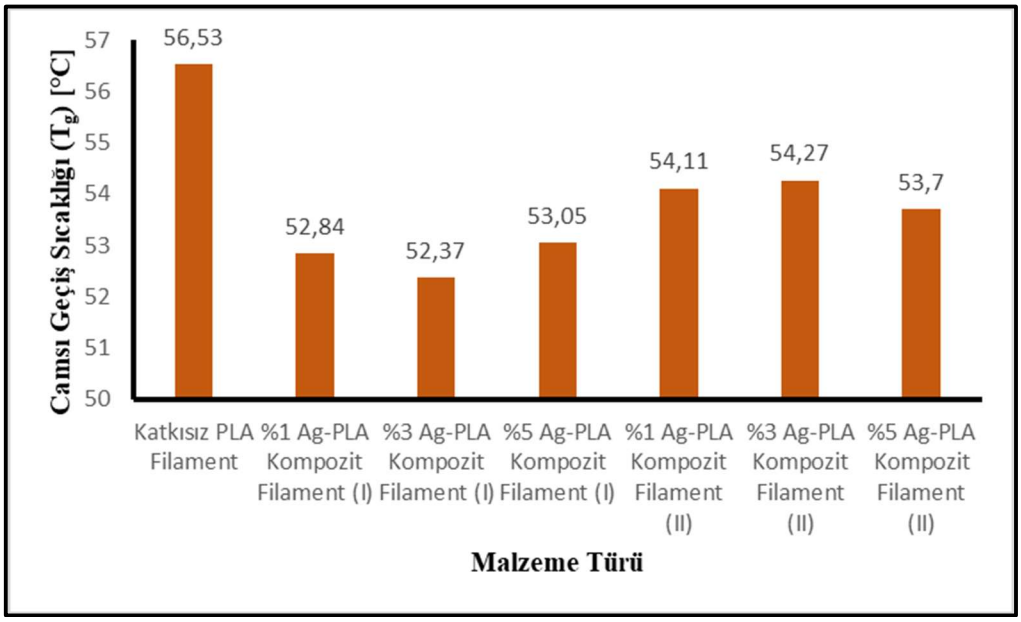
Çalışma kapsamında gerçekleştirilmiş olan MFI analizleri neticesinde, üretim yönteminden bağımsız olarak değerlendirme yapıldığında takviye oranı arttıkça MFI değerinin arttığı saptanmıştır. MFI analizleri kompozit filamentlerin üretim şekline bağlı olarak değerlendirildiğinde ise etil alkol kullanarak üretilen filamentlerin, yüzdece aynı ağırlık oranına sahip olan kloroform kullanılarak üretilen filamentlere göre MFI değerlerinin belirgin şekilde daha yüksek olduğu elde edilen verilerle saptanmıştır. %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'nin MFI değeri %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)'in MFI değerinden %41.5 oranında, %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'nin MFI değeri %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) MFI değerinden %109.34 oranında ve %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'in MFI değerinin ise %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)'in MFI değerinden %108.79 oranında daha fazladır. Bu duruma kloroform ile üretilen kompozit filamentlerdeki porozitelerin neden olmuş olabileceği düşünülmüştür. Kloroform ile üretimi gerçekleştirilmiş olan filamentlerde var olan poroziteler nedeniyle birim zamanda birim kesit alandan geçen malzeme miktarının daha az olması MFI değerlerinin etanol kullanılarak üretilen kompozit filamentlere göre daha düşük olmasına neden olmuş olabilir. MFI analizine ait verilerin yer aldığı grafik Şekil 3.5'te verilmiştir.



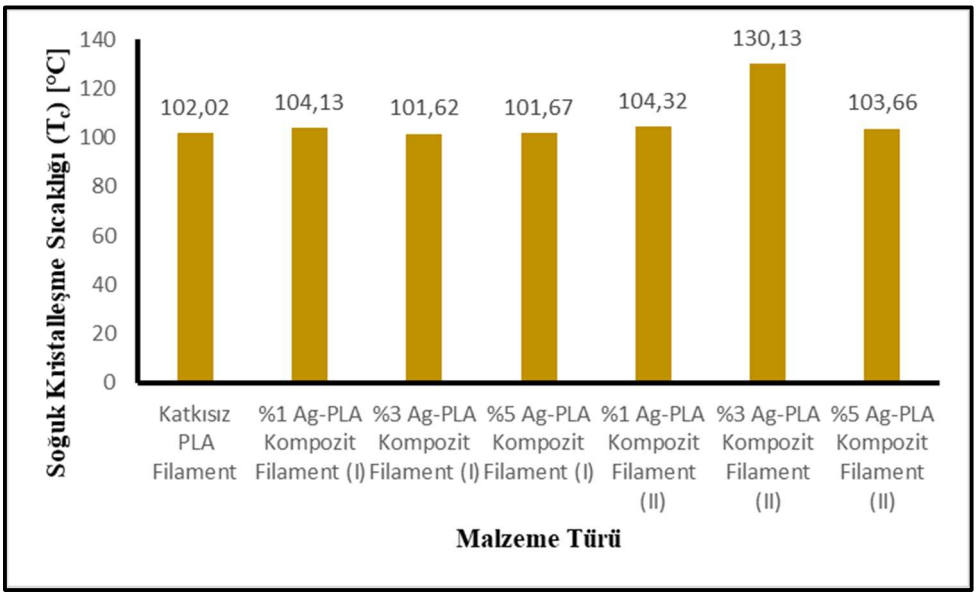
Şekil 3.5 Filamentlere ait MFI analiz verileri

3.3 DSC Analizleri

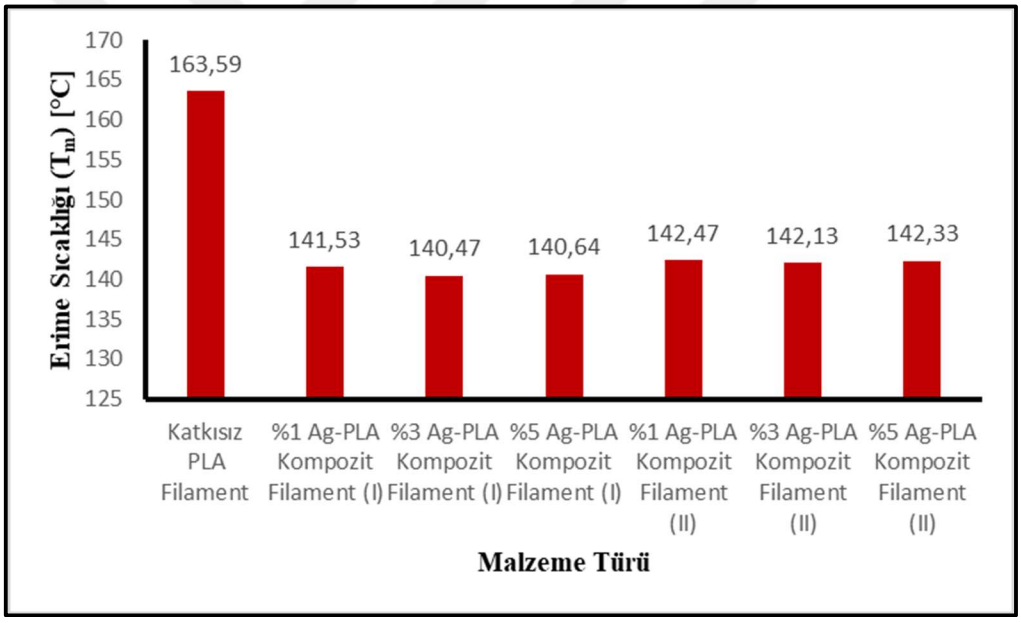
Gerçekleştiren DSC analizleri neticesinde elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristalleşme sıcaklığı (T_c), erime sıcaklığı (T_m) verilerinin yer aldığı şekiller Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.6 DSC analizleri sonrasında elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g) verileri



Şekil 3.7 DSC analizleri sonrasında elde edilen soğuk kristalleşme sıcaklığı (T_c) verileri



Şekil 3.8 DSC analizleri sonrasında elde edilen erime sıcaklığı (T_m) verileri

DSC analizlerinden elde edilen veriler doğrultusunda, çalışma kapsamında iki farklı yöntemle de üretilmiş olan filamentlerin numunelerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) verileri değerlendirildiğinde takviyeli filamentlerin takviyesiz filamente göre daha düşük camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığına (T_m) sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum, fiziksel yaşlanmadan kaynaklanmış olabilir [48].

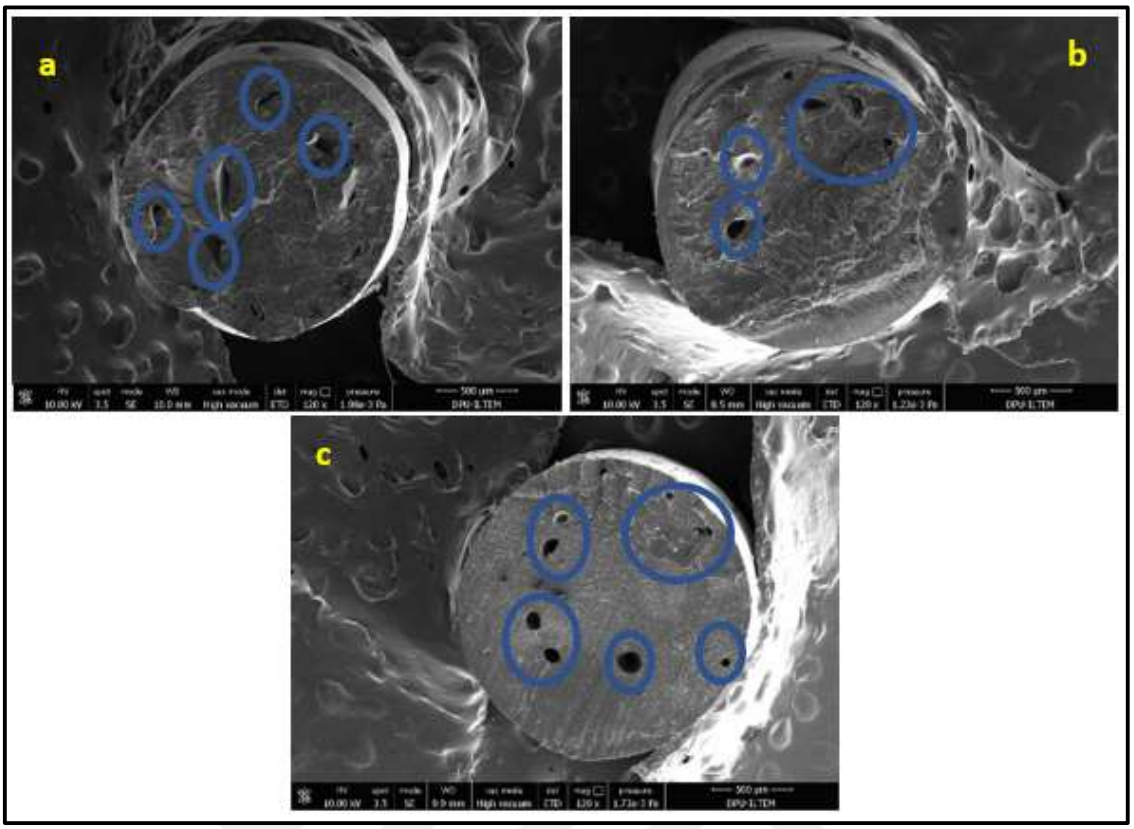
Katkısız PLA filamentin camsı geçiş sıcaklığının diğer filamentlere göre yaklaşık 3 °C daha yüksek olduğu Şekil 3.6'da verilen grafikte görülmektedir. Bu durumun,

takviyeli filamentlerde meydana gelen fiziksel yaşlanmadan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Kompozit filamentlerin ergime sıcaklığı, saf PLA filamente göre daha düşük olduğu Şekil 3.8'de verilen grafikte görülmektedir. Ergime sıcaklığının yakınında iki adet erime piki olduğu Şekil 2.20, Şekil 2.21, Şekil 2.22, Şekil 2.23, Şekil 2.24, Şekil 2.25 ve Şekil 2.26'da görülmektedir. Bu çift pik noktası, analiz sırasında kristallerin erime noktasının birkaç santigrat derece üzerinde yeniden kristalleşmek ve sonrasında yeniden erimek için zamana sahip olduğu sonucunu verebilir [48].

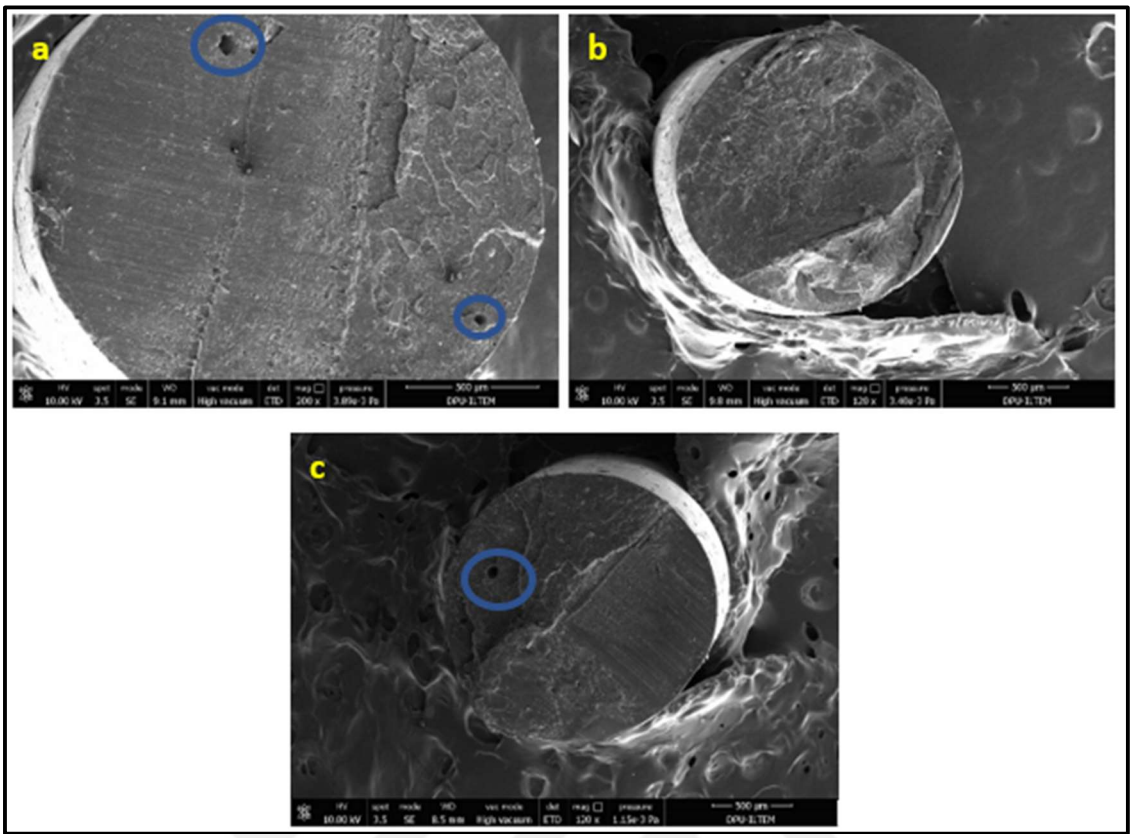
Soğuk kristalleşme sıcaklığı verilerinin bazı kompozit filament numunelerinde saf PLA filament numunesinden elde edilen verilere göre daha yüksek değere sahip olması bazılarında ise daha düşük değere sahip olmasına üretilen filamentlerde yer alan porozitelerden ve aglomerasyonlardan kaynaklanmış olabilir.

3.4 SEM Analizleri

Gerçekleştirilen SEM görüntülemeleri neticesinde yaklaşık 1,75 mm çapında filamentlerin üretildiği anlaşılmıştır. Üretim yöntemleri açısından, kloroform kullanılarak üretilen Ag takviyeli kompozit filamentlerden alınan kesit görüntülerinde, etanol kullanılarak üretilen Ag takviyeli kompozit filamentlere göre daha fazla poroziteye sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 2.28, şekil 2.29, şekil 2.30'da kloroform kullanılarak üretilen filamentlerde yerel aglomerasyonların olduğu görülmektedir. Şekil 2.31'de ise etil alkol kullanılarak üretimi gerçekleştirilen kompozit filamentte yerel aglomerasyonların olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum, Ag parçacıklarının PLA matrisi içerisinde topaklandığı ve homojen bir dağılım gösteremediği sonucunu vermektedir. Yerel aglomerasyonların varlığının kloroform kullanılarak üretilen kompozit filamentlerde daha fazla olması takviye elemanın matris içerisinde homojen dağılmadığını, etil alkol ile üretilen kompozit filamentlerde daha az olması ise takviye elemanının matris içerisinde diğer yönteme göre daha homojen dağıldığını göstermektedir. Çalışma kapsamında üretimi gerçekleştirilen Ag takviyeli PLA kompozit filamentlerin kesit görüntülerinin yer aldığı SEM görselleri Şekil 3.9 ve Şekil 3.10' da verilmiştir.



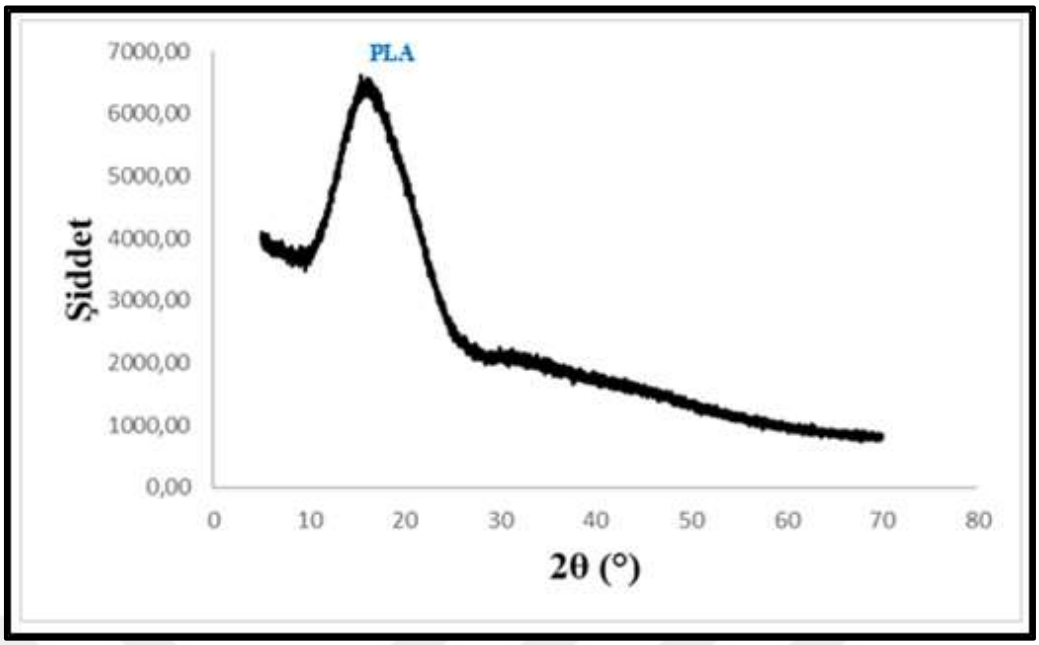
Şekil 3.9 Kloroform kullanılarak üretilmiş olan Ag-PLA kompozit filamentlerin kesitlerinden alınan SEM görüntülerinde mavi halkalar içerisine alınmış olan porozitelerin görünümü a-) %1 takviyeli Ag-PLA kompozit Filament (I), b-) %3 takviyeli Ag-PLA kompozit Filament (I), c-) %5 takviyeli Ag-PLA kompozit Filament (I)



Şekil 3.10 Etil alkol kullanılarak üretilmiş olan Ag-PLA kompozit filamentlerin kesitlerinden alınan SEM görüntülerinde mavi halkalar içerisine alınmış olan porozitelerin görünümü a-) %1 takviyeli Ag-PLA kompozit Filament (II), b-) %3 takviyeli Ag-PLA kompozit Filament (II), c-) %5 takviyeli Ag-PLA kompozit Filament (II)

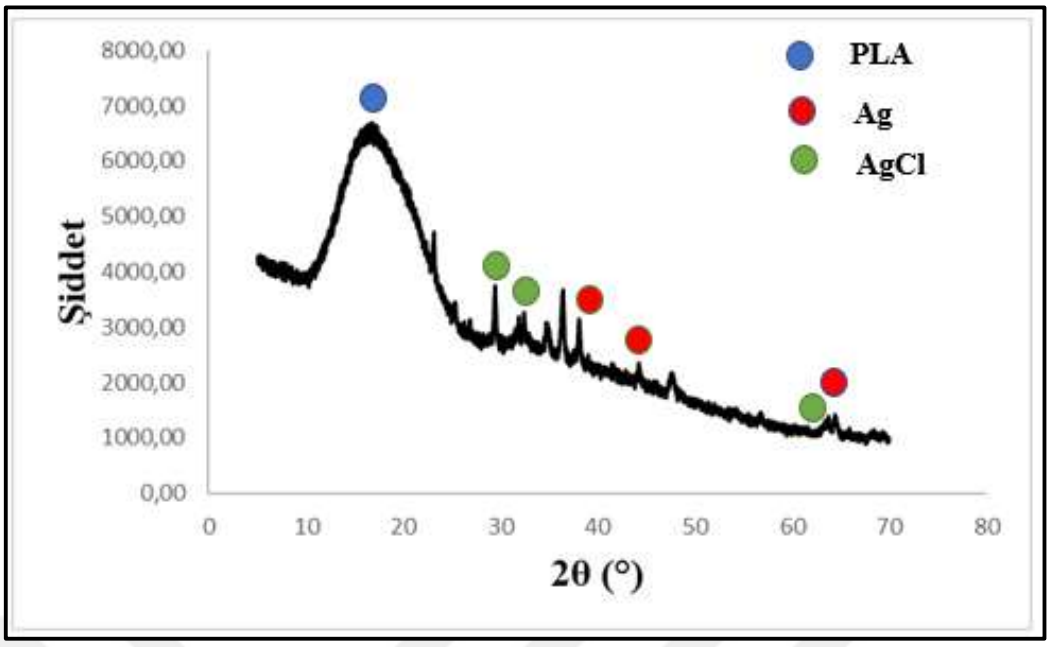
3.5 XRD Analizleri

Saf PLA granülleri kullanılarak üretilen filamentlerden elde edilen numuneler üzerinde gerçekleştirilen XRD analizleri neticesinde 16.8^0 2θ açısında PLA zirvesinin varlığını göstermektedir [49]. Üretilen kompozit filament numunelerinde matris elemanı olan PLA malzemesine ait aynı pik noktaları mevcuttur. Saf PLA filament numunesine ait XRD grafiği Şekil 3.11'de verilmiştir.

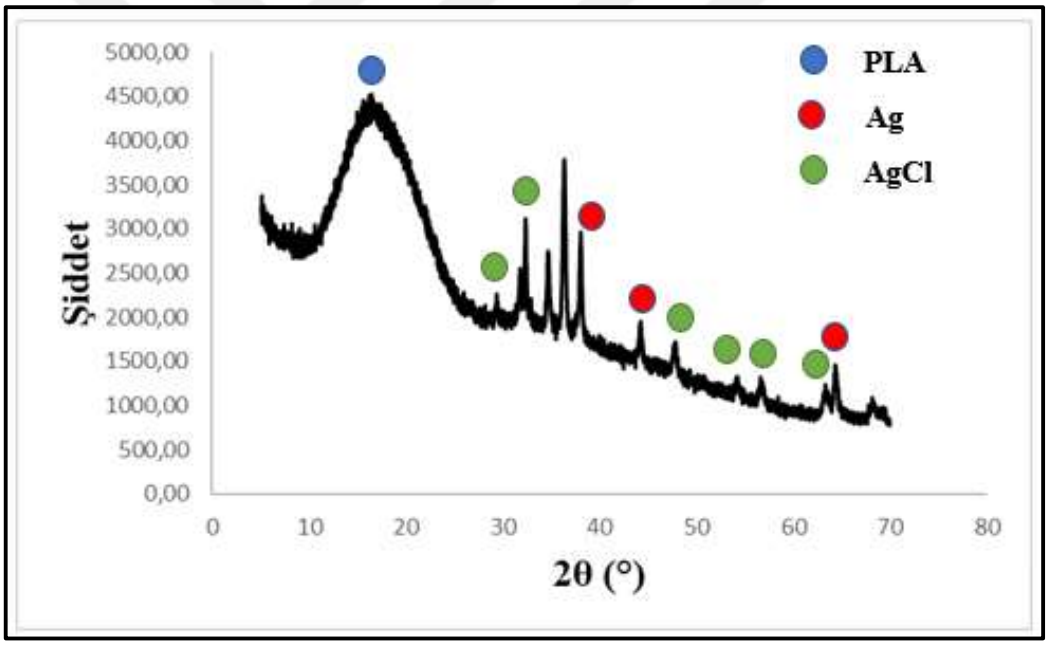


Şekil 3.11 Saf PLA numunesine ait XRD grafiği

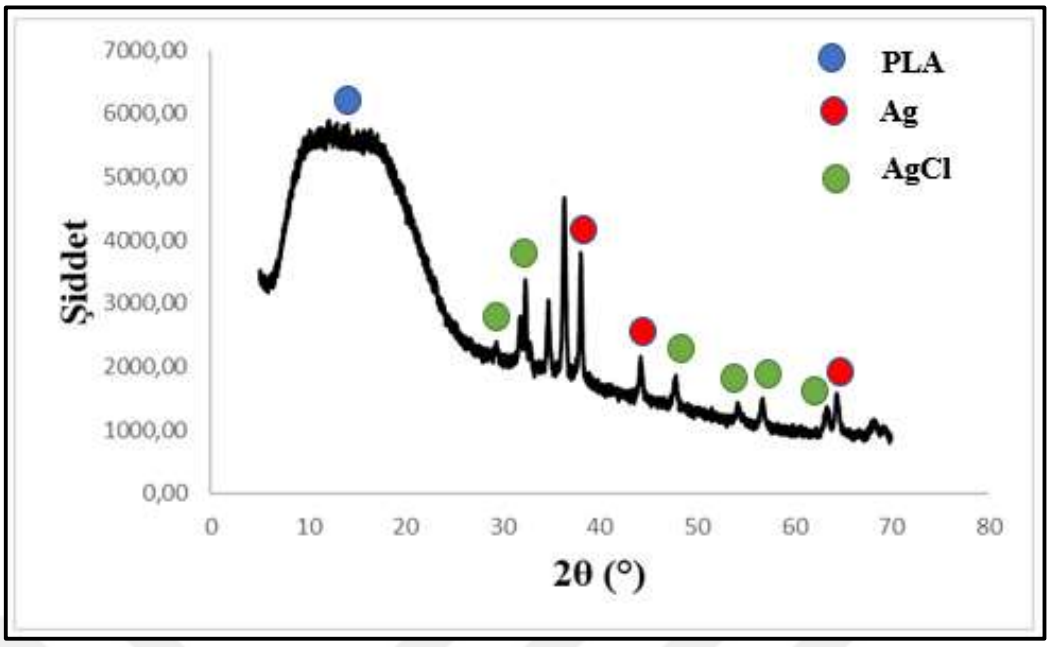
38.37^0 (111), 44.54^0 (200) ve 64.75^0 (220) 2θ açılarındaki tepe noktalarının varlığı, PLA matrisi içerisine yüzey merkezli kübik kafes yapısına sahip gümüş tozlarının başarılı bir şekilde yerleştirildiğini göstermektedir. Buna karşılık 28^0 (111), 46.4^0 (220), 32.4^0 (200), 54.9^0 (311), 57.7^0 (222) ve 64.3^0 (400) 2θ açılarındaki tepe noktaları ise gümüş klorat (AgCl) ikincil fazının PLA matrisi içerisinde yer aldığını göstermektedir [50]. Gümüş klorat ikincil fazının oluşumuna kloroform bileşiğinde yer alan klor ile takviye elemanı olarak kullanılan Ag tozlarının bileşik oluşturması neden olmuş olabilir. Kloroform ile üretilen filament numunelerine ait XRD grafikleri Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'te verilmiştir.



Şekil 3.12 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) numunesine ait XRD grafiği

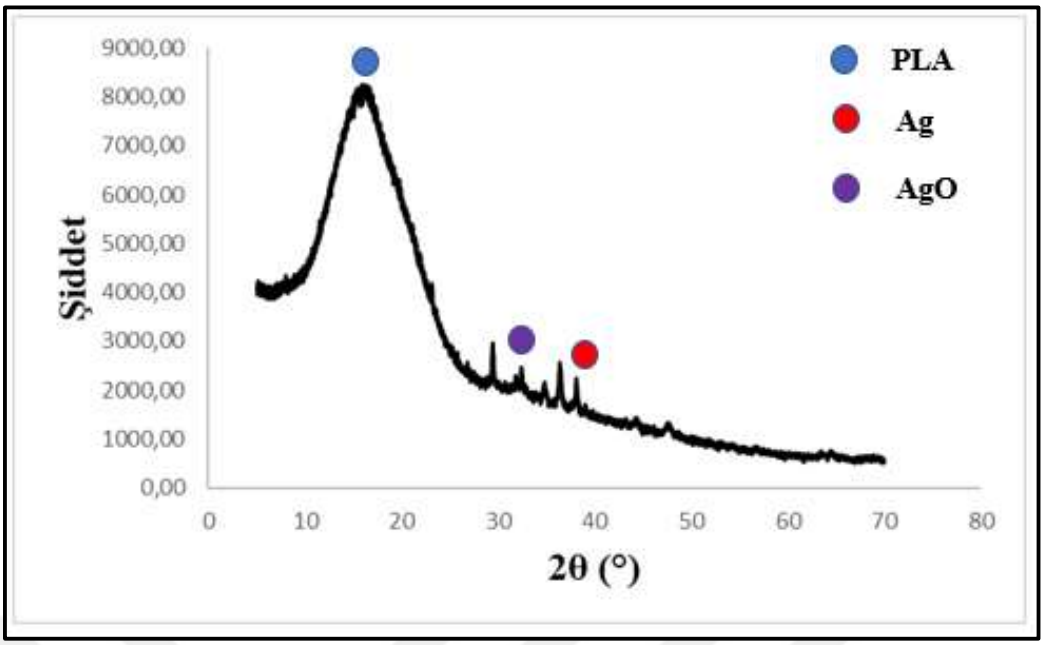


Şekil 3.13 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) numunesine ait XRD grafiği

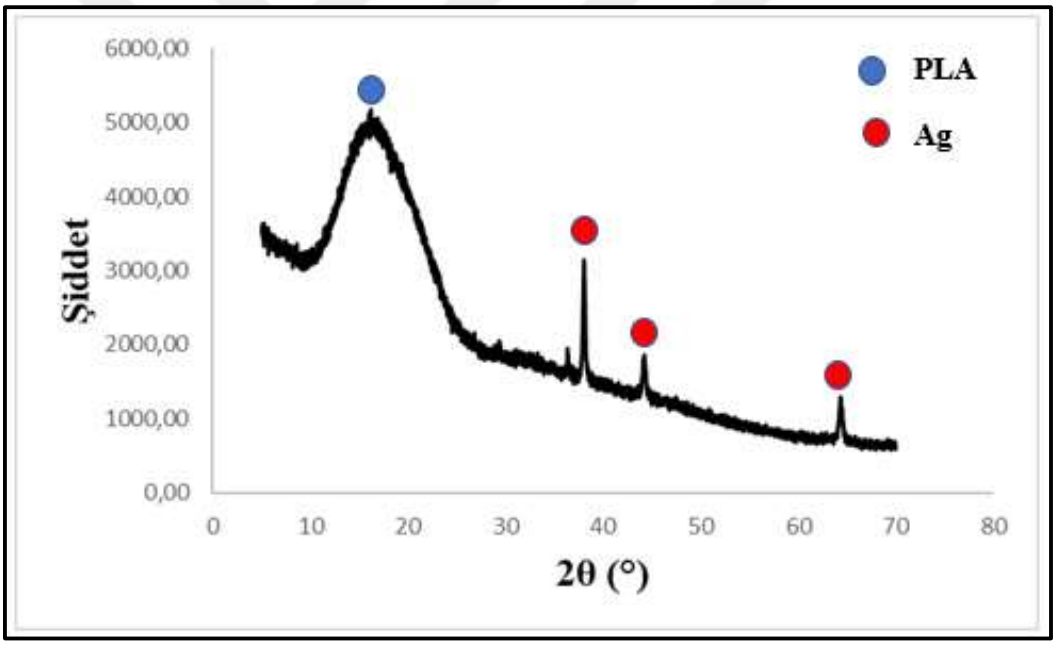


Şekil 3.14 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) numunesine ait XRD grafiği

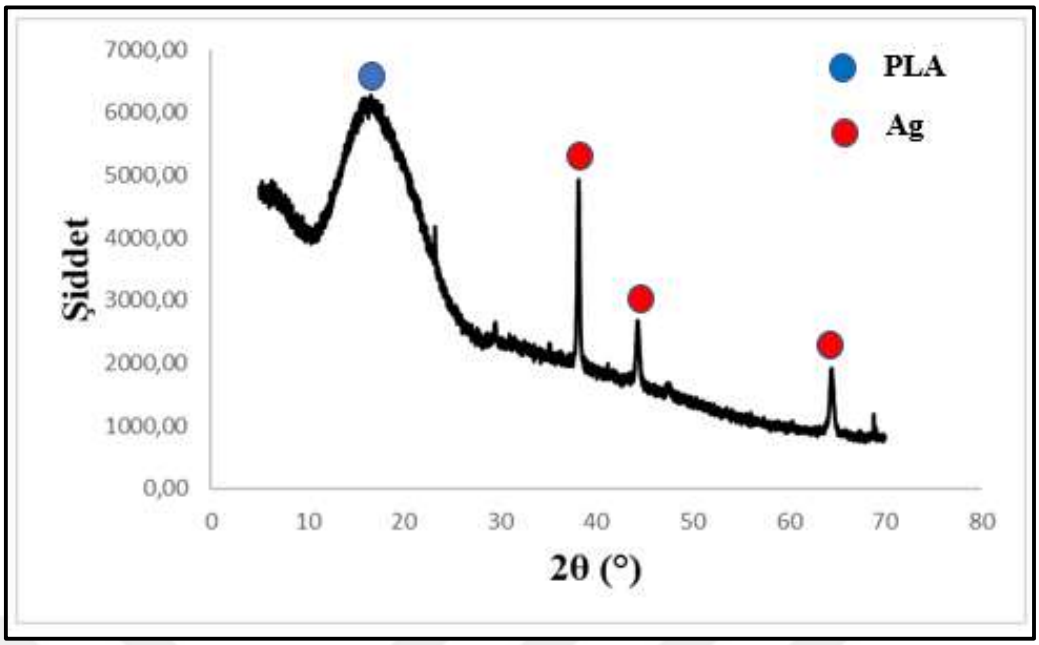
Etil alkol kullanarak üretimi gerçekleştirilen filamentlerden elde edilen numuneler üzerinde gerçekleştirilen XRD analizleri neticesinde, (110) yansımasına karşılık gelen 16.8^0'de PLA zirvesinin varlığını göstermektedir. 38.37^0 (111), 44.54^0 (200) ve 64.75^0 (220) 2θ açılarındaki tepe noktalarının varlığı ise PLA matrisi içerisine yüzey merkezli kübik gümüş tozlarının başarılı bir şekilde yerleştirildiğini göstermektedir. Buna karşılık 32.56^0 (202) 2θ açısındaki tepe noktası ise gümüş oksit (AgO) ikincil fazının PLA matrisi içerisinde yer aldığını göstermektedir [51]. %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunesinde gümüş oksit ikincil fazının yapı içeresinde ortaya çıkmasına etanol kimyasal bileşiğinde yer alan oksijen ile takviye elemanı olarak kullanılan Ag tozlarının bileşik oluşturmasının neden olabileceği düşünülmüştür. Etil alkol ile üretilen filament numunelerine ait XRD grafikleri Şekil 3.15, Şekil 3.16 ve Şekil 3.17'te verilmiştir.



Şekil 3.15 %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunesine ait XRD grafiği



Şekil 3.16 %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunesine ait XRD grafiği



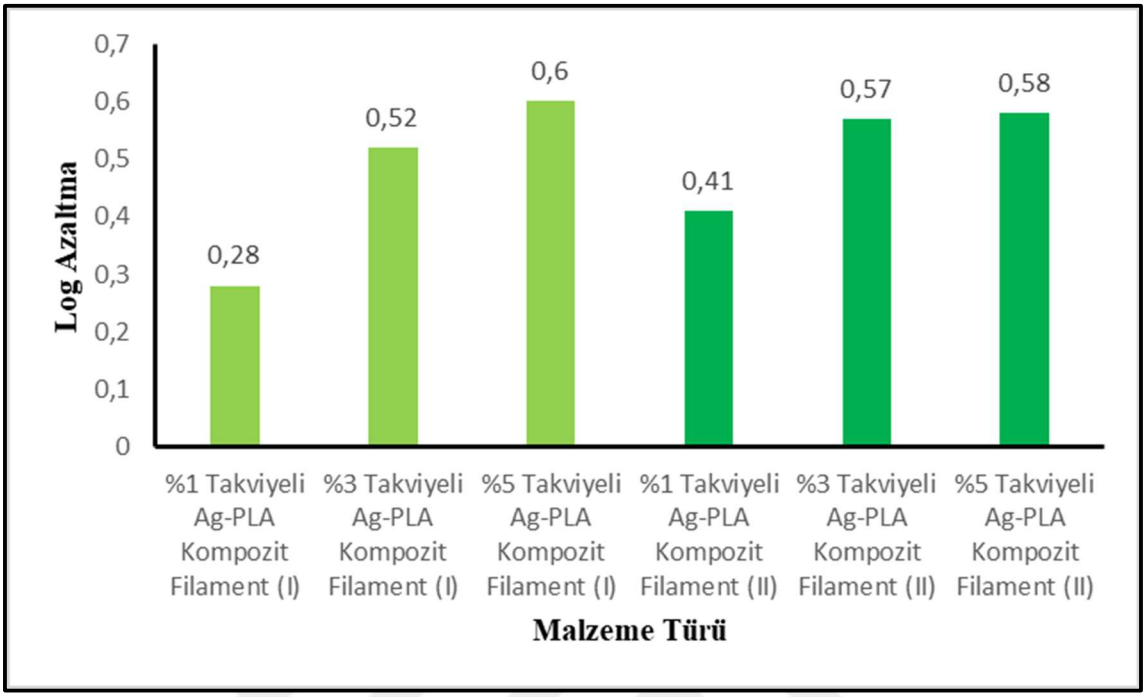
Şekil 3.17 %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunesine ait XRD grafiği

3.6 Antibakteriyel Aktivite Testleri

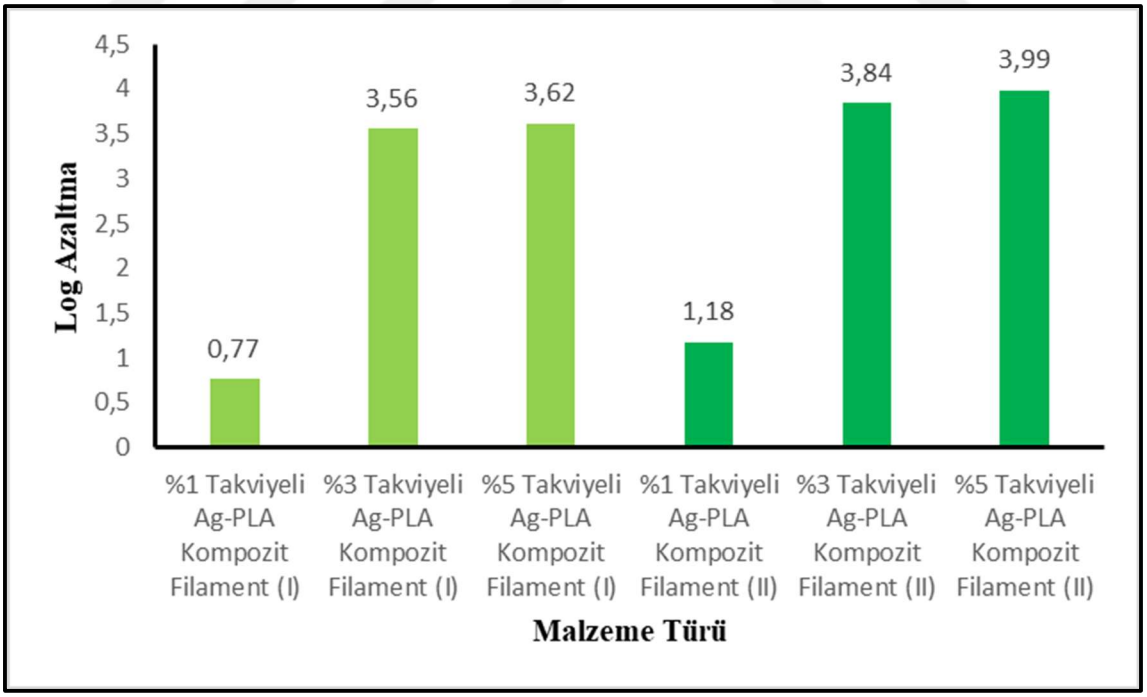
Üretilen filamentlerin antibakteriyel etkinliğini belirlemek için gerçekleştirilen anti bakteriyel aktivite testleri neticesinde, ağırlıkça yüzde takviye oranındaki artışa bağlı olarak Esherichia Coli ATCC 8739 ve Staphylococcus Aureus ATCC 6538P mikroorganizmalarına karşı bakteri miktarındaki log azaltma değerlerinde iyileşme olduğu saptanmıştır.

Log Azaltma değeri 0.5'e eşit veya daha küçük ise antibakteriyel aktiviteden bahsedilemez. Log azaltma değeri 0.5 ve 1 aralığında ise hafif seviyede antibakteriyel aktivitede vardır. Log azaltma değeri 1 ve 2 aralığında ise orta seviyede antibakteriyel aktivite vardır. Log azaltma değeri 2 ve 3 aralığında ise iyi seviyede antibakteriyel aktivite vardır. Log azaltma değeri 3'ten büyük ise çok iyi seviyede antibakteriyel aktivite vardır [45]. Verilerden yola çıkarak Esherichia Coli ATCC 8739 bakterisine karşı %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) ve %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunelerinin antibakteriyel aktivitesi yok iken, diğer numuneler hafif seviyede antibakteriyel aktiviteye sahiptir. Staphylococcus Aureus ATCC 6538P bakterisine karşı ise %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) numunesi hafif seviyede antibakteriyel aktiviteye sahip, %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunesi orta seviyede antibakteriyel aktiviteye sahip ve diğer numuneler ise çok iyi seviyede antibakteriyel aktiviteye

sahiptir. Numunelerin Log azaltma verilerini içeren grafikler Şekil 3.18 ve Şekil 3.19'da verilmiştir.

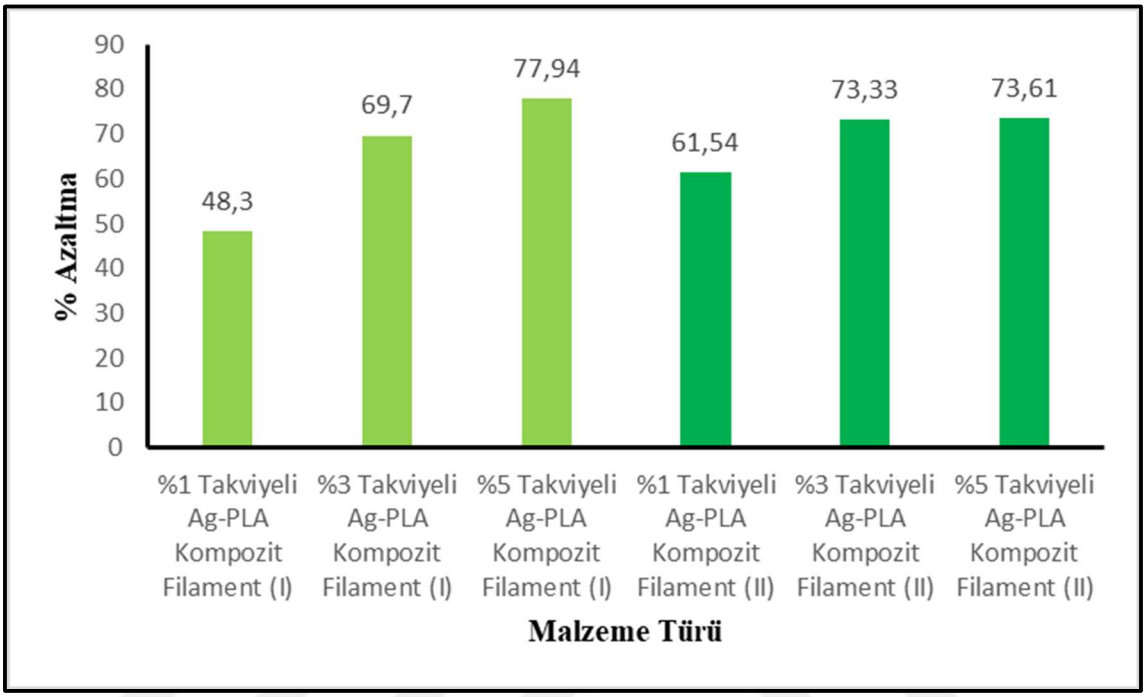


Şekil 3.18 Üretilen filamentlerin Esherichia Coli ATCC 8739 bakterisine karşı log azaltma verileri

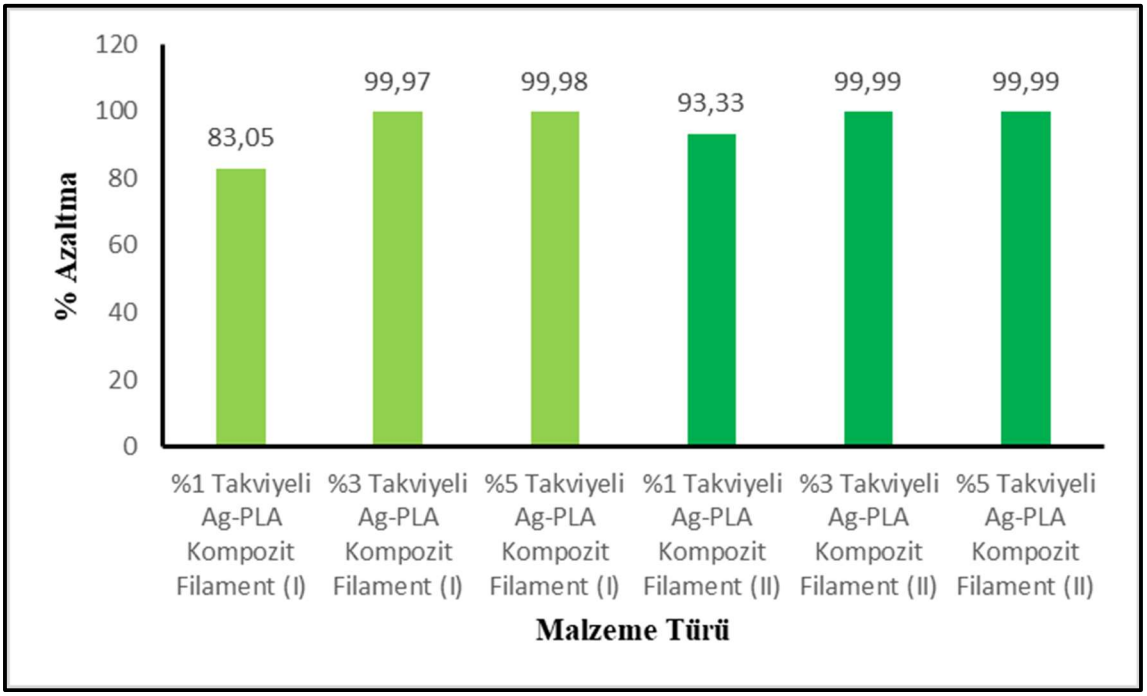


Şekil 3.19 Üretilen filamentlerin Staphylococcus Aureus ATCC 6538P bakterisine karşı log azaltma verileri

Benzer şekilde, kompozit filamentlerin ağırlıkça yüzde takviye oranındaki artışa bağlı olarak Esherichia Coli ATCC 8739 ve Staphylococcus Aureus ATCC 6538P mikroorganizmalarına karşı % azaltma değerlerinde artış olduğu saptanmıştır. İlgili verileri içeren grafikler Şekil 3.20 ve Şekil 3.21 de verilmiştir.



Şekil 3.20 Üretilen filamentlerin Esherichia Coli ATCC 8739 bakterisine karşı % azaltma verileri



Şekil 3.21 Üretilen filamentlerin Staphylococcus Aureus ATCC 6538P bakterisine karşı % azaltma verileri

4
SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma öncesinde PLA matrisli kompozit filament üretim süreçleri ile ilgili, gümüş gibi çeşitli antibakteriyel malzemelerle ilgili ve kompozit filamentlerin mekanik ve termal karakterizasyonunun yanı sıra antibakteriyel karakterizasyon çalışmalarının nasıl gerçekleştirildiği ile ilgili kapsamlı bir araştırma yapılmıştır. Çalışma kapsamında PLA esaslı gümüş toz katkılı filamentlerin üretiminde etil alkol ve kloroform sıvısının kullanıldığı iki farklı yöntem seçilerek, her iki yöntemle de ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranında 3 μm boyutunda gümüş tozu ile takviyelendirilmiş PLA esaslı kompozit filamentler üretilmiştir. Kullanılan üretim yöntemlerinin kompozit filamentlerin mekanik, termal ve antibakteriyel özelliklerine etkisi araştırmıştır.

Çalışma kapsamından saf PLA filament ve kompozit filamentlerden üretilen %40 ve %80 doluluk oranına sahip basma test numuneleri üzerinde gerçekleştirilen basma testleri neticesinde, filamentlerin basma dayanımları ve elastisite modüllerine ait veriler ışığında, saf PLA filamentin mekanik açıdan kompozit filamentlere göre daha düşük özellikler sergilediği belirlenmiştir. %40 doluluk oranına sahip basma test numunelerinden elde edilen veriler değerlendirildiğinde kloroform ile üretilen ağırlıkça %1 oranında Ag takviyeli filamentten basılan basma test numunesinin basma dayanımı saf PLA filamentten basılan basma test numunesine göre %24,12 daha fazla iken etil alkol kullanılarak üretilen ağırlıkça %1 oranında Ag takviyeli filamentten basılan basma test numunesin basma test dayanımı ise katkısız test numunesine göre %41,71 oranında daha fazladır. %80 doluluk oranına sahip basma test numunelerinden elde edilen veriler değerlendirildiğinde kloroform ile üretilen ağırlıkça %1 oranında Ag takviyeli filamentten basılan basma test numunesinin basma dayanımı saf PLA filamentten basılan basma test numunesine göre %5,69 daha fazla iken etil alkol kullanılarak üretilen ağırlıkça %1 oranında Ag takviyeli filamentten basılan basma test numunesin basma test dayanımı ise katkısız test numunesine göre %24,75 oranında daha fazladır. PLA matrisi içerisine yerleştirilen ağırlıkça %1 oranındaki toz Ag takviyelendirme bile basma numunesinin basma

dayanımını ciddi oranda arttırmaktadır. Bunun yanı sıra basma numunelerinin doluluk oranı ve kompozit filamentlerde yer alan Ag tozunun ağırlıkça artmasına bağlı olarak, kompozit filamentlerin mekanik özelliklerinin iyileştiği elde edilen basma test verileriyle saptanmıştır. Kompozit filamentlerin mekanik özellikleri üretim yöntemleri bakımından değerlendirildiğinde ise etil alkol kullanılarak üretilen kompozit filamentlerin mekanik açıdan daha üstün olduğu elde edilen basma test verileri neticesinde ortaya konulmuştur. Bu duruma kloroform sıvısı kullanılarak üretimi gerçekleştirilen filamentlerde SEM görüntülemeleri ile elde edilen görseller dikkate alındığında kompozit yapı içerisinde yer alan porozitelerin, etil alkol kullanılarak üretilen filamentlerde yer alan porozitelere göre çok daha fazla olmasının neden olmuş olabileceği sonucuna varılmıştır.

Üretilen filamentlerin camsı geçiş sıcaklığı, soğuk kristalleşme sıcaklığı ve erime sıcaklığı gibi termal özelliklerini belirleyebilmek için DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri neticesinde saf PLA filamentin camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığının kompozit filamentlere göre daha yüksek olduğu ortaya konmuştur. Bu duruma, takviyeli filamentlerde meydana gelen fiziksel yaşlanmanın neden olmuş olabileceği sonucuna varıldı. Yapılan analizler sonucunda soğuk kristalleşme sıcaklığı bakımından ise Ag-PLA kompozit filament (II)'nin diğer filamentlere göre daha yüksek soğuk kristalleşme sıcaklığına sahip olduğu ortaya konmuştur. Soğuk kristalleşme sıcaklığı bakımından filament numunelerine ait veriler genel bir çerçevede ele alınıp değerlendirildiğinde ise bazı kompozit filament numunelerine ait analiz verilerinin saf filament numunesine ait olan verilerine göre daha yüksek iken bazılarında ise daha düşük olması kompozit filamentlerde yer alan aglomerasyonlardan ve porozitelerden kaynaklanmış olabileceği sonucuna varıldı.

Üretilen filamentlerin baskı kabiliyetini belirleyebilmek için gerçekleştirilen MFI analizleri neticesinde ise kompozit filamentlerde gümüş miktarındaki artışa bağlı olarak MFI değerlerinin arttığı görülmüştür. Üretim yöntemi bakımından ise etil alkol ile üretilen filamentlerin, kloroform ile üretilen filamentlere göre daha yüksek MFI değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Üretim yöntemleri bakımından bir değerlendirme yapıldığında ise, %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'nin MFI değeri %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)'in MFI değerinden %41.5 oranında, %3 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'nin MFI değeri %1 takviyeli

Ag-PLA kompozit filament (I) MFI değerinden %109.34 oranında ve %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II)'in MFI değerinin ise %5 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I)'in MFI değerinden %108.79 oranında daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu duruma etil alkol kullanılarak üretilen filamentlerin kloroform kullanılarak üretilen filamentlere göre daha az poroziteye sahip olmasının ve porozitedeki miktara bağlı olarak analiz sırasında birim zamanda birim alandan geçen malzeme miktarının etil alkol sıvısı kullanılarak üretilen filamentlerde kloroform sıvısı kullanılarak üretilen filamentlere göre daha fazla olmasının yol açtığı düşünülmüştür. Fakat, çalışma kapsamında gerçekleştirilen testler için FDM teknolojisi ile çalışan kartezyen tipi yazıcıdan baskı alırken, her iki yöntemle de üretilmiş olan filamentlerdeki takviye miktarındaki artışa bağlı olarak nozulda tıkanmalar ve baskı işlemlerinde bu durumdan kaynaklı zorluklar yaşanmıştır.

Gerçekleştirilen SEM görüntülemelerinde kloroform sıvısı kullanılarak üretilen filamentlerde, etil alkol sıvısı kullanılarak üretilen filamentlere göre daha fazla poroziteye sahip olduğu anlaşılmıştır. Yerel aglomerasyonlar bakımından bir değerlendirme yapıldığında ise kloroform sıvısı kullanılarak üretilen filamentlerde Ag tozlarının homojen dağılmadığı ve topaklandığı görülmüştür. Diğer yöntemle üretilen kompozit filamentlerde ise takviye tozlarının PLA matrisi içerisinde görece daha az topaklandığı ve bu nedenle diğer yönteme göre takviye elemanının matris fazı içerisinde daha homojen bir dağılım gösterdiği saptanmıştır.

Gerçekleştirilen XRD analizlerinde her iki yöntemle üretilen filamentlerde de Ag takviye tozlarının PLA matrisi içerisine başarılı bir şekilde yerleştirildiği anlaşılmıştır. Fakat kloroform kullanılarak üretilen kompozit filamentlerde AgCl ve etil alkol kullanılarak üretilen %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) içerisinde de AgO ikincil fazlarının oluştuğu belirlemiştir.

Antibakteriyel etkinlik bakımından her iki yöntemle de üretilen kompozit filamentlerin antibakteriyel açıdan benzer sonuçlar gösterdiği gerçekleştirilen antibakteriyel etkinlik testlerine ait verilerle ortaya konmuştur. Her iki üretim yönteminde de takviye miktarındaki artışa bağlı olarak antibakteriyel etkinlikte artış olduğu belirlenmiştir. Esherichia coli ATCC 8739 bakterisine karşı %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) ve %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunelerinin antibakteriyel aktivitesi yok iken, diğer numuneler hafif seviyede

antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Staphylococcus aureus ATCC 6538P bakterisine karşı ise %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (I) numunesi hafif seviyede antibakteriyel aktiviteye sahip, %1 takviyeli Ag-PLA kompozit filament (II) numunesi orta seviyede antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu ve diğer numunelerin ise çok iyi seviyede antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmada etil alkol kullanarak üretilen filamentlerin birçok yönden kloroform ile üretilen filamentlere göre daha üstün kabiliyetlere sahip olduğu saptanmıştır. Bu nedenle çalışmanın devamında etil alkol ile ağırlıkça yüzde olarak daha fazla gümüş içeren PLA bazlı biyokompozit filamentler üretilerek ve sonrasında aynı testler gerçekleştirilerek daha üstün mekanik ve termal özelliklere sahip, antibakteriyel açıdan ise Log azaltma değeri daha yüksek filamentlerin geliştirme çalışmaları yapılarak, sağlık alanındaki uygulamalar için hammadde ihtiyacını giderecek, benzer alanlarda rekabetçi ürünlerin üretilmesinde kullanılabilecek antibakteriyel filamentler üretilebilir. Benzer şekilde antibakteriyel etkinliğe sahip toz veya fiber formunda diğer materyallerle ağırlıkça yüzde bakımından farklı oranlarda takviyelendirilmiş PLA bazlı kompozit filament geliştirme ve üretim çalışmaları yapılarak, antibakteriyel etkinliğe sahip ürünlerin imal edilebileceği hammadde üretimi geçekleştirilebilir.

KAYNAKÇA

[1] P. Szymczyk-Ziółkowska, M. B. Łabowska, J. Detyna, I. Michalak, and P. Gruber, "A review of fabrication polymer scaffolds for biomedical applications using additive manufacturing techniques," *Biocybernetics and Biomedical Engineering*, cilt 40, S. 2, ss. 624–638, Nisan 2020. doi: 10.1016/j.bbe.2020.01.015

[2] K. S. Prakash, T. Nancharaih, V. V. S. Rao, "Sciencedirect additive manufacturing techniques in manufacturing-an overview," 2017. [Çevrimiçi]. Erişim: www.sciencedirect.com

[3] H. K. Sürmen, "Eklemeli imalat (3B Baskı): Teknolojiler ve uygulamalar," *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, cilt. 24, S. 2, ss. 373–392, Eylül 2019, doi: 10.17482/uumfd.519147

[4] İ. Karagöz, A. Danış Bekdemir, Ö. Tuna, "3D yazıcı teknolojileri," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Nisan 2021, doi: 10.29130/dubited.877423

[5] B. D. Mahindru, P. Mahendru SRMGPC, T. Ganj, D. Mahindru α, and P. Mahendru σ, "Review of rapid prototyping-technology for the future," *Type: Double Blind Peer Reviewed International Research Journal Publisher: Global Journals Inc*, cilt 13, 2013.

[6] A. al Rashid, W. Ahmed, M. Y. Khalid, M. Koç, "Vat photopolymerization of polymers and polymer composites: Processes and applications," *Additive Manufacturing*, cilt 47. Elsevier B.V., Kasım 2021. doi: 10.1016/j.addma.2021.102279

[7] S. Paul, "Finite element analysis in fused deposition modeling research: A literature review," *Measurement (Lond)*, cilt 178, Haziran 2021, doi: 10.1016/j.measurement.2021.109320

[8] A. A. Bakır, R. Atik, S. Özerinç, "Mechanical properties of thermoplastic parts produced by fused deposition modeling:a review," *Rapid Prototyping Journal*, cilt 27, S. 3, ss. 537–561, Nisan 2021. doi: 10.1108/RPJ-03-2020-0061

[9] S. Olivera, H. B. Muralidhara, K. Venkatesh, H. B. Muralidhara, K. Venkatesh, and K. Gopalakrishna, "Evaluation of surface integrity and strength characteristics of electroplated ABS plastics developed using FDM process," 2016. [Çevrimiçi]. Erişim: https://www.researchgate.net/publication/292985550

[10] D. Çoban Özkan, "Hızlı prototipleme teknolojisinin gelişimi, çeşitleri ve imalat sektöründe sağladığı avantajlar." [Çevrimiçi]. Erişim: www.mmo.org.tr

[11] A. Riveiro vd., "Laser additive manufacturing processes for near net shape components," 2019, ss. 105–141. doi: 10.1007/978-3-030-10579-2_5

[12] L. Yang, S. yan Tang, Z. tian Fan, W. ming Jiang, X. wang Liu, "Rapid casting technology based on selective laser sintering," *China Foundry*, cilt 18, Sayı 4, ss. 296–306, Temmuz 2021. doi: 10.1007/s41230-021-1099-2

[13] N. Özyemişçi Cebeci, H. Hancı. "Protetik diş tedavisinde ekleme yöntemi ile üretim". *K. S. Akademisi*, cilt 3, S. 1, ss. 66-86.

[14] C. Nithyanandam, M. Dinesh Kumar, S. Tamilarsan, "Rapid Prototyping Technology," 2021. [Çevrimiçi]. Erişim: www.ijres.org

[15] Ö. Gör, K. Özsoy, B. Duman, "Eklemeli imalat (3 boyutlu baskı) teknolojilerinin eğitimde kullanılabilirliği", Süleyman Demirel Üniversitesi Senirkent MYO, Isparta, 2017.

[16] A. Dey, I. N. R. Eagle, N. Yodo, "A review on filament materials for fused filament fabrication," *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, cilt 5, S. 3, Eylül 2021. doi: 10.3390/jmmp5030069

[17] V. Mazzanti, L. Malagutti, and F. Mollica, "FDM 3D printing of polymers containing natural fillers: A review of their mechanical properties," *Polymers*, cilt. 11, S. 7, 2019. doi: 10.3390/polym11071094

[18] C. Aumnate, A. Pongwisuthiruchte, P. Pattananuwat, P. Potiyaraj, "Fabrication of ABS/Graphene oxide composite filament for fused filament fabrication (FFF) 3D Printing," *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, doi: 10.1155/2018/2830437

[19] M. A. Cuiffo, J. Snyder, A. M. Elliott, N. Romero, S. Kannan, G. P. Halada, "Impact of the fused deposition (FDM) printing process on polylactic acid (PLA) chemistry and structure," *Applied Sciences (Switzerland)*, cilt 7, S. 6, Haziran 2017, doi: 10.3390/app7060579

[20] M. Nofar, D. Sacligil, P. J. Carreau, M. R. Kamal, M. C. Heuzey, "Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications," *International Journal of Biological Macromolecules*, cilt 125, ss. 307–360, Mart 2019. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002

[21] C. Miao, W. Y. Hamad, "Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: A critical review," *Cellulose*, cilt 20, S. 5. ss. 2221–2262, Ekim 2013. doi: 10.1007/s10570-013-0007-3

[22] R. A. Ilyas vd., "Polylactic acid (Pla) biocomposite: Processing, additive manufacturing and advanced applications," *Polymers*, cilt. 13, S. 8. Nisan 2021, doi: 10.3390/polym13081326

[23] V. P. M, B. K, L. T.P, "PLA-Cu reinforced composite filament: preparation and flexural property printed at different machining conditions," *Advanced Composite Materials*, cilt 31, S. 1, ss. 102–117, 2022, doi: 10.1080/09243046.2021.1918608

[24] D. Jiang, F. Ning, and Y. Wang, "Additive manufacturing of biodegradable iron-based particle reinforced polylactic acid composite scaffolds for tissue

engineering," *J Mater Process Technol*, cilt 289, Mart 2021, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2020.116952

[25] C. L. Custodio, P. J. M. Broñola, S. R. Cayabyab, V. U. Lagura, J. R. Celorico, B. A. Basilia, "Powder Loading Effects on the Physicochemical and Mechanical Properties of 3D Printed Poly Lactic Acid/Hydroxyapatite Biocomposites," *Int J Bioprint*, cilt 7, S. 1, ss. 112–122, 2021, doi: 10.18063/ijb.v7i1.326

[26] R. Singh, R. Kumar, Pawanpreet, M. Singh, J. Singh, "On mechanical, thermal and morphological investigations of almond skin powder-reinforced polylactic acid feedstock filament," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, cilt 35, S. 2, ss. 230–248, Şubat 2022, doi: 10.1177/0892705719886010

[27] D. v. Lohar, A. M. Nikalje, P. G. Damle, "Development and testing of hybrid green polymer composite (HGPC) filaments of PLA reinforced with waste bio fillers," *Mater Today Proc*, cilt 62, ss. 818–824, Haziran 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.04.023

[28] V. Marius *et al.*, "A study on 3d printed component's surface made of pla with silver particles," *Bull., Series B*, cilt 83, S. 2, s. 2021, [Çevrimiçi]. Erişim: https://www.researchgate.net/publication/353346252

[29] F. Alam, V. R. Shukla, K. M. Varadarajan, S. Kumar, "Microarchitected 3D printed polylactic acid (PLA) nanocomposite scaffolds for biomedical applications," *J Mech Behav Biomed Mater*, cilt 103, Mart 2020, doi: 10.1016/j.jmbbm.2019.103576

[30] E. Yurttas, N. Tetik, N. Ayrilmis, "Antimicrobial properties of 3D printed biocomposites with heat-treated wood flour using silver nanoparticles with leaf extract," *Wood Mater Sci Eng*, 2022, doi: 10.1080/17480272.2022.2061869

[31] I. Bayraktar, D. Doganay, S. Coskun, C. Kaynak, G. Akca, H. E. Unalan, "3D printed antibacterial silver nanowire/polylactide nanocomposites," *Compos B Eng*, cilt 172, ss. 671–678, Eylül 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.05.059

[32] N. Vidakis, M. Petousis, E. Velidakis, M. Liebscher, L. Tzounis, "Three-Dimensional Printed Antimicrobial Objects of Polylactic Acid (PLA)-Silver Nanoparticle Nanocomposite Filaments Produced by an In-Situ Reduction Reactive Melt Mixing Process," *Biomimetics*, cilt 5, S. 3, Eylül 2020, doi: 10.3390/BIOMIMETICS5030042

[33] R. Singh, R. Kumar, M. Singh, P. Kumar, P. preet, "On mechanical, thermal, morphological and shape memory effect of sol-gel prepared ZnO nanoparticle reinforced PLA composites materials," *Proceedings of the National Academy of Sciences India Section A - Physical Sciences*, 2021, doi: 10.1007/s40010-021-00750-z

[34] A. G. Hasib vd. "Rheology scaling of spherical metal powders dispersed in thermoplastics and its correlation to the extrudability of filaments for 3D

printing," *Addit Manuf*, cilt 41, Mayıs 2021, doi: 10.1016/j.addma.2021.101967

[35] I. Antoniac, D. Popescu, A. Zapciu, A. Antoniac, F. Miculescu, H. Moldovan, "Magnesium filled polylactic acid (PLA) material for filament based 3D printing," *Materials*, cilt 12, S. 5, Mart 2019, doi: 10.3390/ma12050719

[36] M. M. Silva, P. E. Lopes, Y. Li, P. Pötschke, F. N. Ferreira, and M. C. Paiva, "Polylactic acid/carbon nanoparticle composite filaments for sensing," *Applied Sciences (Switzerland)*, cilt 11, S. 6, Mart 2021, doi: 10.3390/app11062580

[37] M. P. Bernardo, B. C. R. da Silva, L. H. C. Mattoso, "Development of three-dimensional printing filaments based on poly(lactic acid)/hydroxyapatite composites with potential for tissue engineering," *J Compos Mater*, cilt 55, S. 17, ss. 2289–2300, Temmuz 2021, doi: 10.1177/0021998320988568

[38] O. Bakbak, B. E. Birkan, A. Acar, O. Colak, "Mechanical characterization of Araldite LY 564 epoxy_ creep, relaxation, quasi-static compression and high strain rate behaviors," *Polymer Bulletin*, cilt 79, S. 4, ss. 2219–2235, Nisan 2022, doi: 10.1007/s00289-021-03624-x

[39] M. M. Pastor-Artigues, F. Roure-Fernández, X. Ayneto-Gubert, J. Bonada-Bo, E. Pérez-Guindal, and I. Buj-Corral, "Elastic asymmetry of PLA material in FDM-printed parts: Considerations concerning experimental characterisation for use in numerical simulations," *Materials*, cilt 13, S. 1, Haziran 2020, doi: 10.3390/ma13010015

[40] S. Wang, L. Capoen, D. R. D'hooge, and L. Cardon, "Can the melt flow index be used to predict the success of fused deposition modelling of commercial poly(lactic acid) filaments into 3D printed materials?," *Plastics, Rubber and Composites*, cilt 47, S. 1, ss. 9–16, Haziran 2018, doi: 10.1080/14658011.2017.1397308

[41] M. Barczewski, O. Mysiukiewicz, "Rheological and processing properties of poly(lactic acid) composites filled with ground chestnut shell," *Polymer (Korea)*, cilt 42, S. 2, ss. 267–274, Mart 2018, doi: 10.7317/pk.2018.42.2.267

[42] R. B. Valapa, G. Pugazhenthi, V. Katiyar, "Effect of graphene content on the properties of poly(lactic acid) nanocomposites," *RSC Adv*, cilt 5, S. 36, ss. 28410–28423, 2015, doi: 10.1039/c4ra15669b

[43] E. Mackiewicz, T. Wejrzanowski, B. Adamczyk-Cieślak, G. J. Oliver, "Polymer–Nickel composite filaments for 3D printing of open porous materials," *Materials*, cilt 15, S. 4, Şubat 2022, doi: 10.3390/ma15041360

[44] D. Qin, L. Sang, Z. Zhang, S. Lai, Y. Zhao, "Compression performance and deformation behavior of 3D-printed PLA-Based lattice structures," *Polymers (Basel)*, cilt 14, S. 5, Mart 2022, doi: 10.3390/polym14051062

[45] S. Scuri, F. Petrelli, I. Grappasonni, L. Idemudia, F. Marchetti, C. di Nicola, "Evaluation of the antimicrobial activity of novel composite plastics

containing two silver (I) additives, acyl pyrazolonate and acyl pyrazolone," *Acta Biomedica*, cilt 90, S. 3, ss. 370–377, Ekim 2019, doi: 10.23750/abm.v90i3.8561

[46] D. Podstawczyk vd., "Preparation of antimicrobial 3D printing filament: In situ thermal formation of silver nanoparticles during the material extrusion," *Polym Compos*, cilt 41, S. 11, ss. 4692–4705, Kasım 2020, doi: 10.1002/pc.25743

[47] L. González-Ceballos vd., "Metal-free organic polymer for the preparation of a reusable antimicrobial material with real-life application as an absorbent food pad," *Food Packag Shelf Life*, cilt 33, Eylül 2022, doi: 10.1016/j.fpsl.2022.100910

[48] Z. Chu, T. Zhao, L. Li, J. Fan, Y. Qin, "Characterization of antimicrobial poly (lactic acid)/nano-composite films with silver and zinc oxide nanoparticles," *Materials*, cilt 10, S. 6, 2017, doi: 10.3390/ma10060659

[49] C. Liu, J. Shen, K. W. K. Yeung, S. C. Tjong, "Development and antibacterial performance of novel polylactic acid-graphene oxide-silver nanoparticle hybrid nanocomposite mats prepared by electrospinning," *ACS Biomater Sci Eng*, cilt 3, S. 3, ss. 471–486, Mart 2017, doi: 10.1021/acsbiomaterials.6b00766

[50] K. Okaiyeto, M. O. Ojemaye, H. Hoppe, L. v. Mabinya, A. I. Okoh, "Phytofabrication of silver/silver chloride nanoparticles using aqueous leaf extract of Oedera genistifolia: Characterization and antibacterial potential," *Molecules*, cilt 24, S. 23, Kasım 2019, doi: 10.3390/molecules24234382

[51] B. Gauri, K. Vidya, D. Sharada, W. Shobha, "Oct. (2016) Res," 2016. [Çevrimiçi]. Erişim: https://www.researchgate.net/publication/-319502481

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. R. Sonmez, A. Acar, M. Aydın, "Investigation of the properties of Ag-PLA composite filaments produced by different methods", *IKSAD,* ss. 556-557, 2022, ISBN : 978-625-7464-90-1.