T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÜÇ BOYUTLU YAZICI TEKNOLOJİSİ KULLANILARAK GRAFEN TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Hazal Nur ERDİNÇ CANBAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Programı

Danışman

Prof. Dr. Hale BERBER

Aralık, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÜÇ BOYUTLU YAZICI TEKNOLOJİSİ KULLANILARAK GRAFEN TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hazal Nur ERDİNÇ CANBAY tarafından hazırlanan tez çalışması 4.12.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Programı **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hale BERBER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hale BERBER, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Aysu AYDINOĞLU, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Burçin ÖZBAY KISASÖZ, Üye
Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Hale BERBER sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Yüksek Lisans Tez Başlığı Üç Boyutlu Yazıcı Teknolojisi Kullanılarak Grafen Takviyeli Kompozitlerin Hazırlanması" 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.

Hazal Nur ERDİNÇ CANBAY

İmza

Aileme

ve

biricik eşime

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca mesleki bilgisini ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Hale BERBER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin deneysel çalışmalarındaki üretim ve test faaliyetlerindeki destekleri için infoTron 3B Teknolojiler ve Sabancı Üniversitesi Tümleştirilmiş Üretim Teknolojileri ve Uygulama Merkezi'ne teşekkür ederim.

Son olarak, bugünlere gelmemde büyük payları olan, maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen, beni daima güçlü kılan canım aileme ve canım eşim Gürcan CANBAY'a sonsuz teşekkür ederim.

Hazal Nur ERDİNÇ CANBAY

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ xi
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xiv
ABSTRACT xvi
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 4
1.3 Hipotez 4
2 POLİMER NANOKOMPOZİTLER 5
2.1 Polimer Nanokompozitlerin Tarihsel Gelişimi 5
2.2 Polimer Nanokompozitlerin Sınıflandırılması 7
2.2.1 Matris Malzeme Türüne Göre Polimer Nanokompozit Sınıflandırılması 8
2.2.2 Katkı Malzeme Türüne Göre Polimer Nanokompozit Sınıflandırılması 15
3 GRAFEN VE GRAFEN TÜREVİ KATKILI POLİMER NANOKOMPOZİTLER 22
3.1 Grafenik Nano Katkılı Polimer Kompozitler 23
3.1.1 Grafen 24
3.1.2 Grafen Oksit 25
3.1.3 İndirgenmiş Grafen Oksit 26
3.2 Grafenik Katkılı Polimer Nanokompozitlerin Üretim Yöntemi 28
3.3 İndirgenmiş Grafen Oksit Takviyesinin Fotopolimer Malzemeye Etkisi .. 29
4 POLİMER EKLEMELİ İMALAT YÖNTEMLERİ 32
4.1 Polimer Eklemeli İmalat Tarihsel Gelişimi 32
4.2 Termoplastik Eklemeli İmalat Teknolojileri 35
4.2.1 Malzeme Ekstrüzyon Yöntemi 36
4.2.2 Toz Yatağı Füzyon Yöntemi 37

4.3 Termoset Eklemeli İmalat Teknolojileri 38
4.3.1 Malzeme Püskürtme Yöntemi (MJ) 39
4.3.2 Vat Foto-Polimerizasyon Yöntemi (VPP) 40
5 MATERYAL VE METOT **46**
5.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Ekipmanlar 46
5.2 Ekipmanlar 46
5.2.1 3B Yazıcı 48
5.2.2 İkincil Kürleme İşlemi 51
5.3 rGO Dispersiyonlarının Hazırlanması 52
5.4 rGO Katkılı Polimer Nanokompozitlerin 3B Yazıcı ile Üretimi 53
5.5 Karakterizasyon Yöntemleri 59
5.5.1 XRD Analizi 59
5.5.2 FE-SEM Analizi 59
5.5.3 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Analizi 60
5.5.4 Shore D Sertlik Testi 60
5.5.5 Çekme Testi 60
5.5.6 Darbe Testi 62
5.5.7 Basma Testi 62
5.5.8 Termal İletkenlik Testi 63
6 BULGULAR VE TARTIŞMA **64**
6.1 3B Basım Koşullarının rGO Katkılı Nanokompozitlerin Üretim ve Ürün Özellikleri Üzerine Etkisi 64
6.2 rGO Katkılı Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri 71
6.2.1 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi 72
6.2.2 Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE- SEM) Analizi 75
6.2.3 Çekme Testi 78
6.2.4 Darbe Testi 81
6.2.5 Basma Testi 82
6.2.6 Shore D Sertlik Testi 86
6.2.7 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Analizi 88
6.2.8 Termal İletkenlik Testi 90
6.3 İkincil Kürleme (Post Curing) Etkisi 93
7 SONUÇ **97**
KAYNAKÇA **101**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **108**

SİMGE LİSTESİ

Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
°C	Celcius Derece
Tç	Çalışma Sıcaklığı
dk	Dakika
°	Derece
E	Elastiklik Modülü
Tm	Ergime Sıcaklığı
σ	Gerilme Değeri
Ɛ	Gerinim Değeri
g	Gram
J	Joule
K	Kelvin
MPa	Megapaskal
m	Metre
µm	Mikrometre
mm	Milimetre
mm^3	Milimetreküp
mW	Milivat
N	Newton
s	Saniye
cm	Santimetre
cm^2	Santimetrekare
sp^2	Trigonal (Düzlemsel) Hibritleşme
W	Vat
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

2B	İki Boyutlu
3B	Üç Boyutlu
Ag	Gümüş
AIN	Alüminyum Nitrür
Al_2O_3	Alümina
AMF	Katmanlı Üretim Dosya Biçimi
ASTM	Amerikan Malzeme ve Testler Derneği
BP	Bağlayıcı Püskürtme
CAD	Bilgisayar Destekli Tasarım
CAM	Bilgisayar Destekli Üretim
CMNC	Seramik Matrisli Nanokompozit
CNF	Karbon Nanofiber
CNT	Karbon Nanotüp
Cu	Bakır
DLP	Dijital Işık İşleme
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DWCNT	Çift Duvarlı Karbon Nanotüp
EIE	Elektron Işını ile Ergitme
Eİ	Eklemeli İmalat
Eİ	Eklemeli İmalat
EMI	Elektromanyetik Koruma
EP	Epoksi
FDM	Ergiyik Yığma Modelleme
Fe_3O_4	Demir Oksit
FE-SEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
GnP	Grafen Nanoplateletleri
GO	Grafen Oksit
HDT	Isıl Deformasyon Sıcaklığı

ISO	Uluslararası Standartlar Teşkilatı
MJ	Malzeme Püskürtme Yöntemi
MMNC	Metal Matrisli Nanokompozit
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
NC	Nanokompozit
NMP	N-Metil-2-Pirolidon
OBJ	Wavefront 3D Nesne Dosyası
P3	Programlanabilir Fotopolimerizasyon
PA	Poliamid
PC	Polikarbonat
PE	Polietilen
PEEK	Polietereterketon
PLA	Poli (Laktik Asit)
PLS	Polimer /Katmanlı Silikat
PMMA	Polimetilmetakrilat
PMNC	Polimer Matrisli Nanokompozit
PNC	Polimer Nanokompozit
PP	Polipropilen
PU	Poliüretan
PVC	Polivinil Klorür
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
SiO_2	Silika
SLA	Streolithografi
SLS	Seçici Lazer Sinterleme
STL	Standart Üçgen Dili
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
THF	Tetrahidrofuran
TiO_2	Titanyum Dioksit
TPS	Geçici Düzlem Kaynağı
UV	Ultraviyole
VPP	Vat-Fotopolimerizasyonu
XRD	X-Işını Kırınımı
ZnO	Çinko Oksit

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Nano boyut karşılaştırması [7]……..**5**

Şekil 2.2 Nano katkı malzemeleri uygulama alanları……**7**

Şekil 2.3 Polimer matris malzemesi şematik gösterimi [12]……....**9**

Şekil 2.4 Termoplastik matris ağ yapısı……..**10**

Şekil 2.5 Kristalin, yarıkristalin ve amorf yapılar [9]……**10**

Şekil 2.6 Polimer camsı geçiş eğrisi [10]……....**11**

Şekil 2.7 Elastomer matris ağ yapısı……...**12**

Şekil 2.8 Termoset matris ağ yapısı……....**13**

Şekil 2.9 Farklı karbon formları [25]……..**19**

Şekil 2.10 Grafit, grafen ve indirgenmiş grafen oksitin gösterimi [25]……..**20**

Şekil 3.1 Fotopolimer malzemenin UV ile reaksiyonu [35]……**30**

Şekil 4.1 İlk SLA 3B yazıcısı……..**33**

Şekil 4.2 Polimer eklemeli imalat teknolojisinin şematik gösterimi [39]……..**34**

Şekil 4.3 Farklı kafes yapılar [49]……...**41**

Şekil 4.4 SLA 3B yazıcı çalışma yöntemi……..**42**

Şekil 4.5 DLP'de yaklaşma-pozlama-ayrılma çalışma prensibi……**43**

Şekil 4.6 DLP 3B yazıcı üretim yöntemi……....**44**

Şekil 5.1 Stratasys Origin One 3B yazıcı……...**48**

Şekil 5.2 CATIA numune tasarım görüntüleri (a) çekme testi numune tasarımı, (b) Izod darbe testi numune tasarımı…….……...**48**

Şekil 5.3 a) GrabCAD Print'te üretilen test numunelerin XZ düzlem oryantasyonu b) Origin One'da bir katmanın kürlenme anı…….....**49**

Şekil 5.4 a) Dymax model UV kürleme ünitesi, b) CureLite model UV ve termal kürleme ünitesi ……..**52**

Şekil 5.5 Polimer nanokompozit üretim şematik gösterimi……...**54**

Şekil 5.6 Polimer nanokompozit reçinenin 3B yazıcı tankına dökümü……**54**

Şekil 5.7 0.5_AC kodlu hatalı üretim……**55**

Şekil 5.8 0.1_ACN kodlu başarılı üretim; a) 3B baskı anında, b) baskı tablasından görsel kesit, c) nihai deneysel numuneler……....**57**

Şekil 5.9 ACN kodlu başarılı üretim a) 3B baskı anında, b) baskı tablasından görsel kesit, c) nihai deneysel numuneler……...…….……...**57**

Şekil 5.10 Dolu tasarım ve gyroid kafes tasarımı……..**58**

Şekil 5.11 3B yazıcı ile üretilen dolu ve kafes yapıdaki numuneler; a) ACN b) 0.1_ACN c) 0.25_ACN d) 0.5_ACN…….……...**58**

Şekil 5.12 Foto-kürlenebilir DLP teknolojisiyle elde edilmiş test numuneleri…...**59**

Şekil 5.13 a) ACN numunesinin kapton yalıtımlı sensöre bağlanması, b) Hot Disk® TPS 2500 S test cihazı……**62**

Şekil 6.1 Ağırlıkça %0.1 oranında rGO katkılı, kloroform uzaklaştırılmaksızın elde edilen akrilik nanokompozitler a) Baskı esnasında, b) Baskı sonrası……**65**

Şekil 6.2 AC kodlu numuneler, a) AC, b) 0.1_AC, c) 0.25_AC, d) 0.5_AC…...…**66**

Şekil 6.3 a) ACN, b) 0.1_ACN, c) 0.25_ACN ve d) 0.5_ACN kodlu numuneler……..**70**

Şekil 6.4 ACN ve nanokompozit (0.1_ACN, 0.25_ACN ve 0.5_ACN) yapıların XRD spektrumları……...……..**71**

Şekil 6.5 a) ACN, b) 0.1_ACN, c) 0.25_ACN ve d) 0.5_ACN kodlu numunelerin 1000x büyütme FE-SEM görüntüleri…….……**75**

Şekil 6.6 a) 0.1_ACN, b) 0.25_ACN ve c) 0.5_ACN kodlu numunelerin 25 000x büyütme FE-SEM görüntüleri……**76**

Şekil 6.7 a) 0.1_ACN, b) 0.25_ACN ve c) 0.5_ACN kodlu numunelerin 75 000x büyütme FE-SEM görüntüleri……**76**

Şekil 6.8 ACN kodlu numunelerin gerilim-gerinim eğrileri ……**77**

Şekil 6.9 ACN kodlu gyroid kafes (% 50 boşluklu) ve katı model (% 100 dolu) numunelerin basma dayanımlarının rGO oranı ile değişimi ……....**84**

Şekil 6.10 Akrilik reçine ACN'nin DSC termogramı……**87**

Şekil 6.11 rGO katkılı nanokompozitlerin DSC termogramları…….....**88**

Şekil 6.12 ACN kodlu numunelerin gerilim-gerinim eğrileri……....**93**

TABLO LİSTESİ

Tablo 5.1 Kullanılan cihaz ve laboratuvar ekipmanları…….....**47**

Tablo 5.2 AC kodlu numunelerin üretimlerinde uygulanan 3B basım parametreleri ……**50**

Tablo 5.3 ACN kodlu numunelerin üretimlerinde uygulanan 3B basım parametreler ……**50**

Tablo 5.4 AC kodlu numunelerin malzeme bileşimi……..…….……...……...**55**

Tablo 5.5 ACN kodlu numunelerin bileşimi……...……...**56**

Tablo 6.1 Çözücü varlığında ve çözücü olmaksızın üretilen numunelerin çekme testi sonuçları……..……...**66**

Tablo 6.2 AC kodlu numunelerin mekanik özellikleri……..…**68**

Tablo 6.3 ACN şeffaf kodlu ve rGO katkılı numunelerin çekme testi sonuçları…**79**

Tablo 6.4 ACN kodlu şeffaf akrilik ve rGO katkılı numunelerin darbe testi sonuçları ……**80**

Tablo 6.5 Gyroid kafes nanokompozitlerde malzeme tiplerine göre uygulanan yük ve basma dayanım değerleri……...……**83**

Tablo 6.6 Dolu model nanokompozitlerde malzeme tiplerine göre uygulanan yük ve basma dayanım değerleri……..**83**

Tablo 6.7 Polimer nanokompozitlerin Shore D Sertlik değerleri……**85**

Tablo 6.8 Polimer nanokompozitlerde termal iletkenlik ortalama ve maksimum değerleri…….....**89**

Tablo 6.9 ACN kodlu şeffaf akrilik rGO katkılı numunelerin mekanik testi sonuçları……..……...……...**94**

ÖZET

Üç Boyutlu Yazıcı Teknolojisi Kullanılarak Grafen Takviyeli Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi

Hazal Nur ERDİNÇ CANBAY

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Hale BERBER

Vat-fotopolimerizasyon (VPP) tabanlı üç boyutlu (3B) yazıcı teknolojileri, kalıp gereksinimi olmadan nano katkı içeren görece yüksek viskoziteli polimer kompozitlerin üretimine olanak sağlaması ve yüksek çözünürlük üretimleri sayesinde son yıllarda artan bir ilgi görmektedir. Mikro ölçekli detay gerektiren kafes yapılar gibi karmaşık geometrilerin üretilebilmesi, bu yöntemin öne çıkan avantajları arasındadır. Epoksi, akrilik, akrilat veya üretan polimerik yapıların fotopolimerizasyonu ile yüksek çözünürlük, boyutsal doğruluk özelliklerinde polimerik malzemeler üretilebilmektedir. Karbon nanotüp gibi nano katkılar ile takviyelendirilmiş üretan akrilat reçinelerin 3B yazıcı teknolojileri ile elektrostatik deşarj özelliğinde nanokompozit malzemeler üretilebilmektedir. Polimer matrisli nanokompozitlerde kullanılan katkılar arasında indirgenmiş grafen oksit (rGO) yüksek intrinsik termal iletkenliği sayesinde dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada, rGO katkılı akrilik esaslı polimer nanokompozitler Dijital Işık İşleme (DLP) tabanlı 3B yazıcı ile üretilmiştir. rGO katkı oranı, kafes tasarım ve ikincil kürleme stratejilerinin malzeme özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. İlk aşamada rGO'nun matris içerisinde homojen olarak dağıtılmasını sağlayan uygun çözücü seçimi yapılmış ve polimer matrisin ağırlıkça %0.1, %0.25 ve %0.5 oranında rGO katkılı polimer nanokompozitler hazırlanmıştır. Ayrıca, %0.1

oranında rGO içeren nanokompozit malzeme ikincil kürleme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen nanokompozit numunelerin yapısı XRD, morfolojisi FE-SEM, mekanik özellikleri çekme, darbe, basma ve sertlik testleri ile ve termal davranışları ise DSC ve termal iletkenlik analizleri ile belirlenmiştir.

Analiz sonuçları, rGO konsantrasyonunun, 3B baskı parametrelerinin ve ikincil kürleme işleminin nanokompozit özellikleri üzerinde önemli rol oynadığını göstermiştir. İkincil kürlenme işlemi uygulanmış ağırlıkça %0.1 oranında rGO içeren nanokompozitin katkısız reçineye kıyasla çekme dayanımında %46, elastik modülüs %26.3 ve kopma dayanımında %29 artış elde edilmiştir. Darbe dayanımı %185, Shore D sertliği %19 ve gyroid kafes yapıya sahip basma dayanımı % 6 oranında artmıştır. Termal iletkenlik değerleri ise artan rGO oranıyla birlikte artmıştır ve ağırlıkça %0.5 rGO içeriğinde %5.5 artış sağlanmıştır.

Bu çalışma, 3B baskı parametreleri ve rGO oranının optimize edilmesi ile fonksiyonel prototipler, elektronik muhafazalar, elektromanyetik koruma yapıları ve akıllı sistemler gibi uygulamalar için kullanım potansiyelinde olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: 3 Boyutlu Baskı, İndirgenmiş Grafen Oksit, Polimer Nanokompozit, Mekanik Özellikler, Termal Özellikler

ABSTRACT

Preparation of Graphene Reinforced Polymer Composite Using 3D Printing Technology and Investigation of Mechanical Properties

Hazal Nur ERDİNÇ CANBAY

Department of Metallurgy and Materials Engineering
Master of Science
Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Hale BERBER

Vat photopolymerization (VPP)-based three-dimensional (3D) printing technologies have attracted increasing attention in recent years due to their ability to fabricate polymer composites containing nano scale fillers with relatively high viscosity without the need for molds, while providing high resolution manufacturing. The capability to produce complex geometries, such as lattice structures requiring micro-scale features, represents one of the key advantages of this method. Through the photopolymerization of epoxy, acrylic, acrylate or urethane-based polymer systems, polymeric materials with high resolution and dimensional accuracy can be obtained. In addition, nanocomposite materials with electrostatic discharge properties can be produced using 3D printing technologies by reinforcing urethane acrylate resins with nano-fillers such as carbon nanotubes. Among the fillers used in polymer matrix nanocomposites, reduced graphene oxide (rGO) has attracted particular interest due to its high intrinsic thermal conductivity. In this study, rGO reinforced acrylic based polymer nanocomposites were fabricated using a Digital Light Processing (DLP) based 3D printer. The effects of rGO content, lattice design, and secondary curing strategies on the material

properties were systematically investigated. In the first stage, an appropriate solvent was selected to ensure homogeneous dispersion of rGO within the polymer matrix, and nanocomposites containing 0.1, 0.25, and 0.5 wt.% rGO were prepared. Additionally, the nanocomposite containing 0.1 wt.% rGO was subjected to a secondary curing process. The structure, morphology, mechanical, and thermal properties of the fabricated specimens were characterized using XRD, FE-SEM, tensile, impact, compression, and hardness tests, as well as DSC and thermal conductivity analyses.

The results demonstrated that rGO concentration, 3D printing parameters, and secondary curing significantly influence the properties of the nanocomposites. The secondary-cured nanocomposite containing 0.1 wt.% rGO exhibited improvements of 46% in tensile strength, 26.3% in elastic modulus, and 29% in elongation at break compared to the neat resin. Furthermore, impact toughness, Shore D hardness, and compressive strength of the gyroid lattice structure increased by 185%, 19%, and 6%, respectively. Thermal conductivity increased with increasing rGO content, reaching a 5.5% enhancement at 0.5 wt.% rGO.

These findings indicate that optimizing 3D printing parameters and rGO content enables the development of nanocomposites with strong potential for applications such as functional prototypes, electronic enclosures, electromagnetic shielding structures, and smart systems.

Keywords: 3 Dimensional Printing, Reduced Graphene Oxide, Polymer Nanocomposite, Mechanical Properties, Thermal Properties

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

1990'lı yılların başında karbon nanotüplerin keşfi, polimer nanokompozit (PNCM) malzemelerin gelişiminde önemli bir dönüm noktası olmuştur. PNCM'ler, en az bir boyutu 100 nm'nin altında olan nano ölçekli katkı malzemeleri ile takviye edilmiş polimer matrisli sistemler olarak tanımlanmaktadır. Nano ölçekli katkı malzemeleri; nanotanecikler, nanotabakalar veya nanotüpler gibi farklı morfolojilere sahip olabilmektedir [1]. Bu nano katkıların polimer matrislere entegre edilmesi, yüksek performanslı polimer nanokompozitlerin geliştirilmesi açısından umut verici bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir. Katkı malzemelerinin geleneksel dolgu malzemelerine kıyasla üstün mekanik, elektriksel ve termal özellikler sergilemesi, polimer bazlı nanokompozitlere olan ilgiyi önemli ölçüde artırmıştır [2].

Son yirmi yıl içerisinde polimer matrislere nano ölçekli katkı malzemelerinin eklenmesi; uzay, havacılık, savunma, otomotiv, tıp ve elektronik gibi birçok alanda özgün işlevsel avantajlar sunmuştur. Katkı malzemesinin türüne bağlı olarak polimer nanokompozitler; metal oksit (seramik) bazlı, metal bazlı ve karbon esaslı nanokompozitler olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılmaktadır. Karbon esaslı katkılar, metal ve metal oksit katkılara kıyasla daha düşük katkı oranlarında etkin performans artışı sağlayabilmeleri ve fotopolimer sistemlerle daha uyumlu davranış sergileyebilmeleri nedeniyle polimer nanokompozit çalışmalarında öne çıkmaktadır [1-2].

Karbon bazlı nanomalzemeler, farklı allotropik formlarda bulunabilen ve nanometre ölçeğinde benzersiz yapılar oluşturan karbon atomlarından meydana gelen özel bir nanomalzeme sınıfını temsil etmektedir. Bu malzemeler; karbon nanotüpler (CNT), grafen, grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO), fullerenler, karbon siyahı ve karbon nanofiberler gibi çeşitli morfolojilere sahiptir.

Sahip oldukları üstün mekanik dayanım ve fonksiyonel özellikler nedeniyle polimer nanokompozit sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar [3].

Grafen üretiminde temel hammadde olarak grafit kullanılmakta; grafitin oksidasyonu ile grafen oksit (GO) elde edilmekte ve GO'nun kimyasal veya termal indirgenmesiyle indirgenmiş grafen oksit (rGO) üretilmektedir. rGO, yüksek elektriksel iletkenlik ve mekanik dayanım özellikleri sayesinde polimer matrisler içerisinde yük ve ısı iletim yolları oluşturarak mekanik, elektriksel ve termal özelliklerin iyileştirilmesine katkı sağlamaktadır. Literatürde, rGO katkılı polimer nanokompozitlerin 3B baskı başta olmak üzere birçok uygulama alanında kullanıldığı rapor edilmektedir [3-4].

Eklemeli imalat ve vat-fotopolimerizasyon (VPP) tabanlı üç boyutlu baskı teknolojilerinde rGO, düşük katkı oranlarında dahi fonksiyonel özellik kazandırabilen etkili bir nano katkı malzemesi olarak dikkat çekmektedir. Bununla birlikte rGO'nun ışık soğurma özelliği ve aglomerasyon eğilimi, fotokürlenebilir sistemlerde kürlenme verimliliğini etkileyebilmektedir. Bu nedenle, rGO katkılı sistemlerde dispersiyon yöntemlerinin yanı sıra baskı ve kürleme parametrelerinin dikkatle optimize edilmesi gerekmektedir.

VPP süreçlerinde kürlenme, fotobaşlatıcıların belirli dalga boylarındaki ışığı absorbe ederek serbest radikaller oluşturmasıyla gerçekleşmektedir. rGO'nun fotopolimer reçine içerisindeki varlığı, bu süreç üzerinde çift yönlü bir etkiye sahiptir. Düşük katkı oranlarında rGO, polimer zincirlerinin büyümesini kısıtlamadan matris içerisinde mikro takviye görevi görmekte ve kürlenme davranışını belirgin biçimde olumsuz etkilememektedir [5]. Buna karşın, rGO'nun yüksek katkı oranlarında ışık soğurma etkisi kürlenme derinliğini azaltabilmekte ve katmanlar arası bağlanmayı sınırlandırabilmektedir [5].

Literatürde, rGO'nun grafene kıyasla daha düşük optik zayıflatma etkisine sahip olduğu ve bu nedenle VPP sistemlerinde daha kontrollü bir kürlenme davranışı sağladığı bildirilmektedir. Bu durum, rGO'yu VPP tabanlı fotopolimer sistemler için daha uygun bir nano katkı malzemesi hâline getirmektedir. Ayrıca rGO katkısı, akrilik reçinelerin reolojik özellikleri üzerinde de etkili olmaktadır. Düşük ve orta oranlarda rGO ilavesi, reçinenin viskozitesini sınırlı düzeyde artırmakta ve VPP sistemlerinde akışkanlık açısından ciddi bir sorun oluşturmamaktadır. rGO'nun

yüksek özgül yüzey alanı, reçine içerisinde fiziksel ağ yapılarının oluşmasına katkı sağlayarak çökelmeyi azaltmakta ve baskı süresince süspansiyon kararlılığını artırmaktadır [3-5].

rGO katkılı akrilik fotopolimer nanokompozitlerde mekanik özelliklerin belirgin biçimde iyileştiği literatürde yaygın olarak ifade edilmiştir [5]. rGO, yüksek elastik modülü ve iki boyutlu yapısı sayesinde polimer matriste çatlak ilerlemesini sınırlandırmakta ve gerilme yoğunlaşmalarını dağıtmaktadır. Bu durum, çekme dayanımı, elastik modül ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerde artışla sonuçlanmaktadır.

Termal özellikler açısından değerlendirildiğinde, rGO katkısı polimer matriste ısı iletim yolları oluşturarak saf akrilik reçinelere kıyasla daha yüksek termal iletkenlik değerlerine ulaşılmasını sağlamaktadır. Ayrıca rGO'nun yüksek termal kararlılığı, kürlenmiş fotopolimer yapıların yüksek sıcaklıklardaki performansını olumlu yönde etkilemektedir [6].

Vat-fotopolimerizasyon tabanlı 3B baskı teknolojileri, polimer nanokompozitlerde karmaşık ve kafes tasarımlı yapıların düşük maliyetle ve kalıp gereksinimi olmadan üretilebilmesine olanak tanımaktadır. Bu süreçte baskı parametreleri (ışık yoğunluğu, katman kalınlığı, pozlama süresi ve gecikmesi) ile ikincil kürleme stratejileri, nihai parçaların mekanik ve termal performansını doğrudan etkilemektedir. Literatürde, özellikle gyroid kafes tasarımlarının dolu yapılara kıyasla basma dayanımı ve enerji sönümleme kapasitesini artırdığı görülmüştür [5-6].

Grafen, GO ve rGO gibi karbon esaslı katkıların polimer nanokompozitlerdeki performansı; katkı oranı, dispersiyon homojenliği, baskı parametreleri, tasarım geometrisi ve ikincil kürleme koşullarına bağlı olarak değişmektedir. FE-SEM ve XRD analizleri, rGO'nun polimer matriste homojen dağılımının mekanik ve termal performans üzerinde belirleyici olduğunu göstermektedir. Yüksek katkı oranlarında ise aglomerasyon ve UV ışığı soğurma etkisi nedeniyle eksik kürlenmiş bölgelerin oluşabildiği ve bunun mekanik özelliklerde düşüşe yol açtığı bildirilmektedir [6].

Bu literatür bulguları doğrultusunda, rGO katkılı polimer nanokompozitlerin VPP tabanlı 3B baskı teknolojileri ile üretiminde malzeme formülasyonu, baskı parametreleri, tasarım geometrisi ve ikincil kürleme stratejilerinin birlikte

değerlendirilmesi gerektiği ortaya konmaktadır. Mevcut tez çalışması, bu çok parametreli etkileşimleri sistematik bir yaklaşımla inceleyerek, rGO katkılı fotopolimer nanokompozitlerin mekanik ve termal performansının optimize edilmesine yönelik bilimsel bir temel oluşturmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, vat-fotopolimerizasyon tabanlı DLP 3B yazıcıda üretilebilen rGO katkılı akrilik nanokompozitlerin ağırlıkça katkı oranı, yapısal tasarımı ve kürleme parametrelerinin birlikte optimize edilmesi ile mekanik ve termal özelliklere iyileştirici etkisini ortaya koymaktır.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasına konu olan; rGO katkılı polimer nanokompozitlerin vat-fotopolimerizasyon tabanlı 3B baskı teknolojileri ile üretimi ve özellikleri ile ilgili aşağıdaki hipotezler geliştirilmiştir:

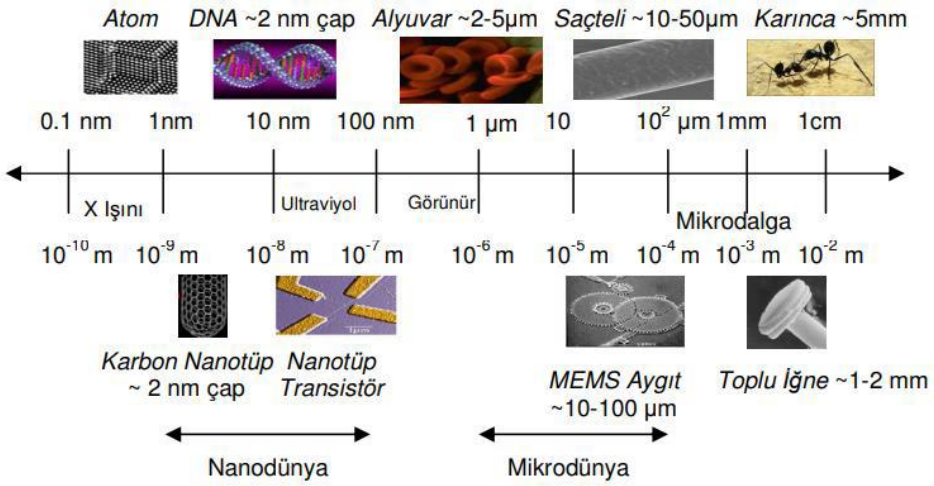
- rGO nanotabakalarının polimer matris içerisinde homojen şekilde dağıtılması uçucu bir çözcü kullanılanarak sağlanabilir.
- Dijital Işık İşleme (DLP) tabanlı 3B yazıcıda ışık yoğunluğu, katman kalınlığı, pozlama süresi ve pozlama gecikmesi gibi baskı parametrelerinin belirlenmesinde reçine içindeki rGO oranının etkisi olabilir.
- rGO katkı oranının artırılması, nanokompozitlerin termal iletkenliğini artırabilir.
- İkincil kürleme prosesi uygulanması, rGO katkılı polimer nanokompozitlerin özelliklerini belirlemede önemli rol oynayabilir.
- 3B baskı teknolojisi ile üretilebilen aynı bileşimdeki farklı numune tasarımlarında kafes (gyroid) tasarım dolu tasarımlara kıyasla basma dayanımını ve enerji sönümleme kapasitesini artırabilir.

2
POLİMER NANOKOMPOZİTLER

2.1 Polimer Nanokompozitlerin Tarihsel Gelişimi

Kompozit malzemeler, kendilerine özgü kimyasal, fiziksel veya yapısal özelliklere sahip en az iki farklı katı fazın bir araya gelmesiyle oluşan mühendislik malzemeleri olarak tanımlanmaktadır. Kompoziti oluşturan bileşenlerden hacimsel olarak daha fazla miktarda bulunan faz matris, bu matris içerisinde dağılan diğer faz ise katkı malzemesi olarak adlandırılmaktadır. Katkı malzemeleri, Şekil 2.1'de gösterildiği üzere, atomik boyuttan yaklaşık 100 molekül çapına kadar uzanan (yaklaşık 1–100 nm) ölçekte tanecikler içerebilmektedir. Bu boyut aralığında yapıların kontrollü biçimde tasarlanmasıyla nanokompozit malzemeler elde edilmektedir.

Malzeme boyutlarının nanometre seviyelerine indirgenmesi, elektron hareketlerinin sınırlandırılması sonucu kuantum boyut etkilerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu durum, yapı boyutlarına bağlı yeni enerji seviyelerinin oluşmasını sağlamakta ve malzeme özelliklerinin kütlesel (bulk) yapılardan belirgin biçimde farklılaşmasına yol açmaktadır. Bu bağlamda, yapısal kompozisyonun ve boyut parametrelerinin kontrollü şekilde düzenlenebilmesi, özel uygulamalara yönelik özgün malzeme sistemlerinin geliştirilmesine olanak tanımaktadır [7].



Şekil 2.1 Nano boyut karşılaştırması [7]

Tarihsel açıdan incelendiğinde, kompozit malzemelerin gelişimi özellikle 1940'lı yıllardan itibaren önemli bir ivme kazanmıştır. Bu gelişim süreci üç temel faktörle ilişkilendirilmektedir. Birinci faktör, askeri uygulamalarda özellikle uçak, helikopter ve roket gibi hava taşıtları için yüksek dayanım–düşük ağırlık gereksiniminin artmasıdır. İkinci faktör, hızla gelişen polimer endüstrisinin farklı sektörlere yayılmasıyla birlikte, özgün mekanik özelliklere sahip hafif malzemelere olan talebin artmasıdır. Üçüncü faktör ise, cam elyafı gibi yüksek mukavemetli takviye malzemelerinin keşfi ve bu malzemelerin yapısal uygulamalardaki potansiyelinin ortaya konulmasıdır [7–8].

Kompozit malzemelerin tarihsel gelişimi genel olarak dört jenerasyon altında sınıflandırılmaktadır. Birinci jenerasyon, 1940'lı yıllarda cam elyaf takviyeli kompozitlerin geliştirilmesiyle kompozit teknolojisinin temelinin atıldığı dönemi kapsamaktadır. İkinci jenerasyon, 1960'lı yıllarda yüksek performanslı kompozitlerin geliştirilmesi ve özellikle havacılık sektöründe yaygın olarak kullanılmaya başlanmasıyla karakterize edilmektedir. Üçüncü jenerasyon, 1970–1980'li yıllarda ticari uygulamaların artmasıyla birlikte kompozit malzemelere yönelik araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin hız kazandığı dönemi ifade etmektedir. Dördüncü jenerasyon ise, 1990'lı yıllarda hibrit kompozit sistemlerin ve nanokompozitlerin ortaya çıkışıyla malzeme mühendisliğinde önemli bir dönüşümün yaşandığı evreyi temsil etmektedir [8].

Nanokompozit kavramının kurumsal ve bilimsel temelleri, 1975 yılında ABD Ulusal Bilim Vakfı (NSF) tarafından mikron altı yapıların araştırılmasına yönelik üniversite tabanlı araştırma merkezlerinin kurulmasının önerilmesiyle güç kazanmıştır. Bunu takiben, 1991 yılında Japon araştırmacı Sumio Iijima tarafından karbon nanotüplerin keşfi, nanokompozit malzemelerin gelişiminde dönüm noktası olmuştur. Nanometre ölçeğindeki yapıların geleneksel malzemelere kıyasla üstün mekanik, elektriksel ve termal özellikler sergilemesi, polimer bazlı nanokompozitlere olan ilgiyi önemli ölçüde artırmıştır [9].

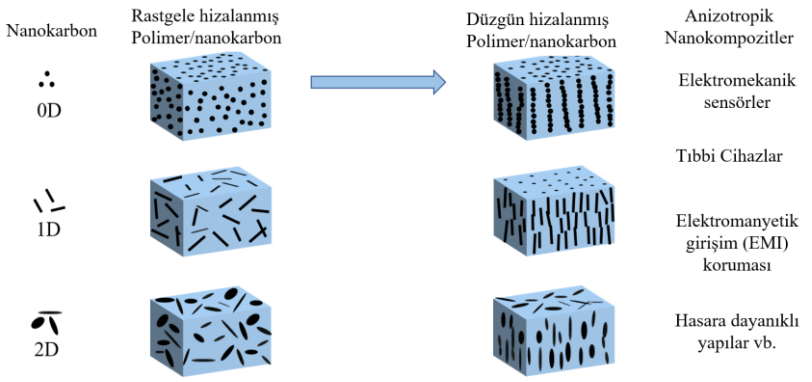
Günümüzde, polimer nanokompozit malzemelerin üretimi, karakterizasyonu ve uygulama alanlarına yönelik araştırmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Özellikle son yirmi yılda uzay ve havacılık, otomotiv, biyomühendislik, mikroelektronik ve enerji sistemleri gibi alanlarda, polimerlerin mekanik, ısıl ve elektriksel özelliklerini geliştirmeye yönelik çok sayıda çalışma

gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, polimer matrislere organik veya inorganik nano katkı malzemelerin eklenmesi, polimer karışımlarının oluşturulması ve çeşitli son işlem tekniklerinin uygulanması gibi stratejiler öne çıkmaktadır [10].

Özellikle en az bir boyutu 1–100 nm aralığında olan, kontrollü şekil ve dağılıma sahip nano katkıların polimer matrislere entegre edilmesi, yüksek performanslı polimer nanokompozitlerin geliştirilmesi açısından umut verici bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle, polimer nanokompozitlerin hem matris türüne hem de katkı malzemesinin yapısına göre sınıflandırılması, hedeflenen uygulama alanına uygun malzeme tasarımı açısından büyük önem taşımaktadır [10].

2.2 Polimer Nanokompozitlerin Sınıflandırılması

Polimer malzemeler, çevreye duyarlı kullanım olanakları, kolay ulaşılabilirlikleri ve uygun maliyetleri nedeniyle günümüzde birçok endüstriyel alanda yaygın olarak tercih edilmektedir. Polimer matrislere nano ölçekli katkı malzemelerinin eklenmesi, bu malzemelerin mekanik, termal, elektriksel ve fonksiyonel özelliklerini geliştirerek kullanım alanlarını önemli ölçüde genişletmektedir. Şekil 2.2'de gösterildiği üzere, sıfır boyutlu (0D), bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) nano katkı malzemeleri; uzay, havacılık, savunma, otomotiv, tıp ve elektronik gibi birçok alanda özgün işlevsel avantajlar sunmaktadır [10-11].



Şekil 2.2 Nano katkı malzemeleri uygulama alanları

Bu bağlamda, polimer nanokompozitler; nano katkı malzemesinin boyutuna (0D, 1D, 2D vb.), nano katkı türüne (metal oksitler, metaller ve karbon bazlı malzemeler), polimer matrisin yapısına (termoset, termoplastik ve elastomer) ve uygulanan üretim yöntemine bağlı olarak farklı şekillerde sınıflandırılabilmektedir

[10–11]. Bu sınıflandırma yaklaşımı, hedeflenen uygulamaya uygun malzeme tasarımı açısından büyük önem taşımaktadır.

Belirli bir uygulama için özel olarak tasarlanan polimer nanokompozitler, kütlesel polimer malzemelere kıyasla daha üstün performans sergileyebilmektedir. Örneğin, saf polimerlerin termal iletkenliği genellikle düşük olup yaklaşık 0.1–0.5 W/m·K aralığındadır. Yüksek termal iletkenliğe sahip polimer nanokompozitlerin geliştirilmesinde, termal iletkenliği yüksek nano katkı malzemelerinin polimer matrisine ilave edilmesi etkili bir yaklaşımdır. Nano katkıların polimer matris içerisinde sürekli bir iletken ağ oluşturabilmesi ise katkı oranına ve dispersiyon kalitesine bağlıdır. Makro ve mikro ölçekli dolgu malzemeleri ile karşılaştırıldığında, nano ölçekli katkıların yüksek özgül yüzey alanı ve arayüz etkileşimleri sayesinde daha etkin performans sağladığı bilinmektedir [11].

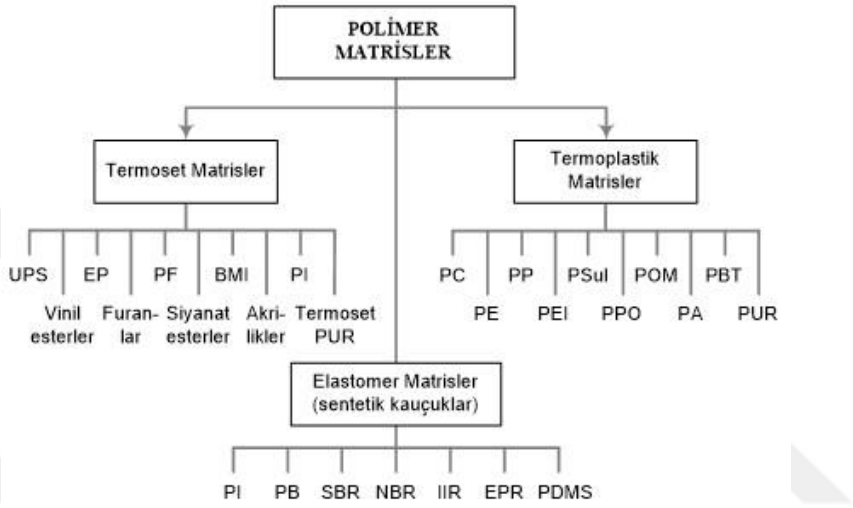
Polimer nanokompozitlerin sınıflandırılmasında kullanılan temel yaklaşımlardan biri, matris malzemesinin yapısal ve kimyasal özelliklerine dayanmaktadır. Matris fazı, nanokompozit sistemin mekanik davranışını, termal kararlılığını, işlenebilirliğini ve servis koşullarındaki performansını belirleyen en kritik bileşenlerden biridir. Nano katkı malzemelerinin kompozit içerisindeki etkinliği, büyük ölçüde matris–katkı etkileşimi ve matrisin moleküler yapısı ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, polimer nanokompozitlerin tasarımında ve uygulama alanlarının belirlenmesinde, polimer matrisin termoset, termoplastik veya elastomer karakterde olması önemli bir ayırt edici kriter olarak öne çıkmaktadır [12]. Bu kapsamda, aşağıdaki bölümde polimer nanokompozitler, matris türüne göre sınıflandırılarak termoset, termoplastik ve elastomer esaslı sistemler alında ayrıntılı biçimde ele alınmıştır.

2.2.1 Matris Malzeme Türüne Göre Polimer Nanokompozit Sınıflandırılması

Polimer nanokompozitler, dağılmış nanotanecikler veya nanodolgu maddeleri içeren bir polimer matrisinden oluşmaktadır. Matrisin temel ve birincil işlevi, kompozitin sürekli fazını oluşturmak ve yapısal rijitlik sağlamaktır. Ayrıca, matrisin sentetik yapısı, malzeme yük altında kaldığında yükü takviye elemanına aktararak olası hasarın ilerlemesini yavaşlatmak gibi kritik bir rol oynamaktadır [12].

Polimer matrisli nanokompozitler, termoplastik matrisli, termoset matrisli ve elastomer matrisli olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır. Termoset matrisli kompozitlerde yaygın olarak kullanılan malzemeler akrilik, akrilat, epoksi, polyester ve vinil esterdir. Termoplastik matrisli kompozitlerde ise poliamid, polipropilen ve polietilen bazlı malzemeler sıkça tercih edilmektedir [12].

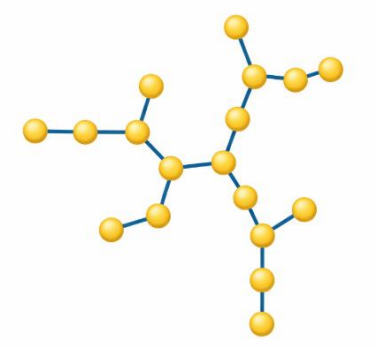
Şekil 2.3'te gösterildiği üzere, polimer matrisli nanokompozitler, matris türlerine göre sınıflandırılmış ve her tür için en yaygın kullanılan malzeme örnekleri belirtilmiştir.



Şekil 2.3 Polimer matris malzemesi şematik gösterimi [12].

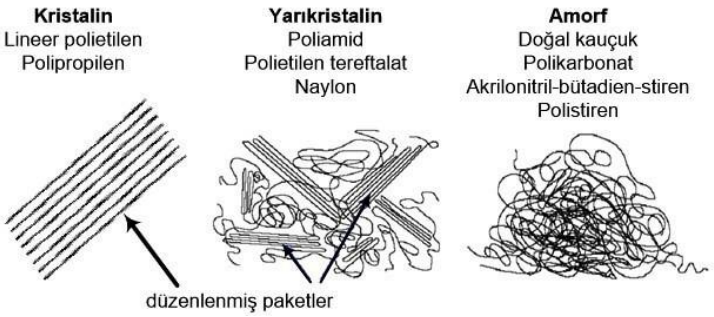
2.2.1.1 Termoplastik Malzemeler

Termoplastikler doğrusal veya hafif dallı uzun zincirli moleküllerdir. Zincir içinde kovalent, zincirlerarası van der Waals bağlara sahiptir (Şekil 2.4). İşleme sırasında kimyasal bir reaksiyona girmezler; bu özelliklerinden dolayı reaktif olmayan katı malzemeler olarak da sınıflandırılabilirler. Termoplastikler, genellikle ısı ile kolayca şekil verilen ve soğuduktan sonra tekrar ısıtılarak yeniden şekillendirilebilen plastiklerdir. Bu yeniden işlenebilirlik özelliği tek seferlik değil, tekrarlanabilir bir işlem olarak gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, termoplastik matris malzemelerinin en önemli avantajlarından biri geri dönüştürülebilirliğidir.



Şekil 2.4 Termoplastik matris ağ yapısı

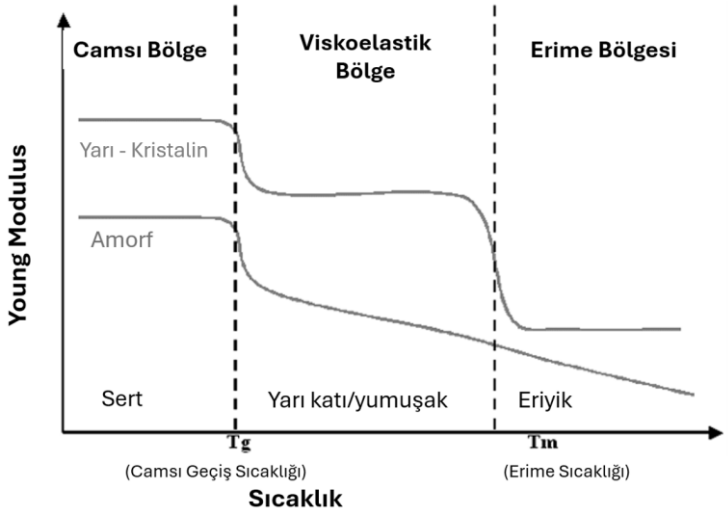
Termoplastikler, Şekil 2.5'te gösterildiği üzere, amorf, yarı kristalin veya kristalin formda bulunabilirler. Amorf polimer zincirleri rastgele, düzensiz ve karmaşık (coil-like) bir yapıdadır. Zincirler farklı yönlere kıvrılmış ve dolaşmış durumdadır. Kristalin (veya yarı-kristalin) polimerlerde ise zincirleri belirli bölgelerde paralel ve düzenli şekilde paketlenmiştir. Şekil 2.6'da gösterildiği üzere, camsı geçiş sıcaklığı (Tg), polimerin katı halden kauçuğa geçtiği sıcaklığı ifade etmektedir. Tg'nin altındaki sıcaklıklarda termoplastikler, tipik olarak termoset malzemelere göre daha yüksek tokluk ve süneklik göstermektedir. Tg'nin üzerinde, tokluk ve süneklik hızla artarken, mukavemet azalmaktadır. Bu mukavemet azalması, amorf zincirlerin camsı halden kauçuk faza geçişinden kaynaklanmaktadır. Öte yandan, erime sıcaklığı (Tm) üzerinde, malzemenin viskozitesi herhangi bir faz değişikliği olmadan kademeli olarak düşmektedir [13].



Şekil 2.5 Kristalin, yarıkristalin ve amorf yapılar [13]

Günümüz 3B yazıcı teknolojisinde termoplastik matrisli malzemeler yaygın bir kullanım alanına sahiptir. 3B yazıcı teknolojisinde kullanılan matris malzemeler polielefin (PE, PP), poliamid (PA11, PA12, PA6, PA6/66), stirenik (ABS, ASA, HIPS) ve PEEK/PEI bazlı polimer malzemeler olmaktadır. Uygulama alanına göre cam fiber, karbon fiber, grafen veya karbon nanotüp takviyeli kompozitler

malzemelere dönüştürülen matris malzemeler, önemli ölçüde mekanik özellikler, elektrik ve termal özelliklere sahip olmaktadır. Bu malzemelerin üretiminde en sık kullanılan 3B yazıcı teknolojilerinden malzeme ekstrüzyon (FDM), toz yatağı füzyon (SLS, MJF) üretim yöntemlerinde kullanılmakta olup, üretim oryantasyonuna bağlı olarak sonuçlanan anizotropik mekanik özellikler ve üretilebilen parçaların tolerans değerleri ve yüzey pürüzlülük değerlerindeki değişkenlikler günümüzde teknolojilerin uygulama çeşitliliğini sınırlandırmak ya veya birden fazla ardıl işlemler (zımpara, kumlama, işleme, boya vb.) prosese eklenmektedir [13].



Şekil 2.6 Polimer camsı geçiş eğrisi [13]

2.2.1.2 Elastomer Malzemeler

Elastomer matris malzemeler, çoğunlukla ısıyla sertleşen polimerler olup, yapıları termoset özellik göstermektedir. Elastomerler kürlendiklerinde, uzun polimer zincirleri arasında çapraz bağlar oluşmaktadır (Şekil 2.7). Temel özellikleri, elastik ve esnek olmalarıdır. Oda sıcaklığında düşük gerilim uygulandığında, elastomerler boylarını en az iki katına kadar uzatabilir ve gerilim kaldırıldığında orijinal boyutlarına hızla geri dönerler [13].

Elastomer malzemeler, hem viskozite hem de elastikiyet özelliklerini bünyelerinde barındırdıkları için viskoelastik polimerler olarak adlandırılırlar. Zayıf moleküller arası etkileşimlerle bir araya gelen elastomer molekülleri, genellikle düşük Young modülüne ve yüksek akma dayanımı veya yüksek kopma gerilimine sahiptir. Stres

altında kaldıktan sonra, elastomerler eski form ve boyutlarını geri kazanabilme yeteneği gösterirler [13–15].



Şekil 2.7 Elastomer matris ağ yapısı

Elastomer malzemelere yönelik yenilikçi malzeme araştırmalarına olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Elastomer matris uygulamalarına bir örnek olarak; yüksek hassasiyete sahip sensörler için grafen katkılı elastomer nanokompozit malzeme geliştirilmiş ve 3 boyutlu baskı yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bu gelişmiş fonksiyonel malzemenin kontrol edilebilir tasarımı ve ölçeklenebilir üretimi, özellikle giyilebilir sensörlü cihazlar için potansiyel bir uygulama alanı sunmaktadır [15].

3B yazıcı teknolojisinde elastomer matrisli malzemelerin kullanım alanları çeşitlenmektedir. 3B yazıcı teknolojisinde kullanılan matris malzemeler akrilik/akrilat tabanlı, poliüretan tabanlı ve epoksi modifiye elastomer bazlı polimer malzemeler olmaktadır. Uygulama alanına göre ayırt edici özellikleri; Shore A'dan Shore D'e kadar elastik malzeme seçeneği, % 300-700 arasında yüksek uzama özelliği, mükemmel elastikiyet ve yırtılma direncidir. Bu malzemelerin üretiminde en sık kullanılan 3B yazıcı teknolojilerinden malzeme ekstrüzyon (FDM), malzeme püskürtme (MJT) ve Vat-fotopolimerizasyon (VPP) üretim yöntemlerinde kullanılmakta olup, mekanik dayanım ve ısıl dayanım uygulamalarında malzemelerin düşük özellikler sergilemesi sınırlayıcı bir özelliktir [15].

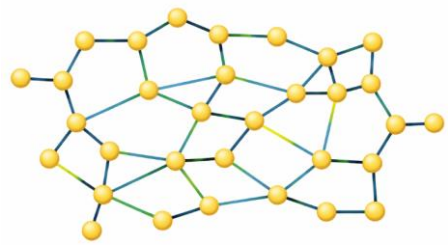
2.2.1.3 Termoset Malzemeler

Termoset matrisli malzemeler, sertleşme sürecinde kimyasal reaksiyonlar sonucu birbirine kovalent bağlarla bağlanan polimer zincirlerinden oluşan ve üç boyutlu çapraz bağlı bir ağ yapısı kazanan sentetik malzemelerdir. Bu malzemeler, işleme sırasında kimyasal değişime uğrayarak kalıcı bir yapı oluşturmakta; kürlenme tamamlandıktan sonra ise tekrar eritilememekte veya yeniden

şekillendirilememektedir. Termoset polimerlerde moleküler zincirler arasında oluşan birincil (kovalent) çapraz bağlar, yapıya yüksek mekanik dayanım ve boyutsal kararlılık kazandırmaktadır [15].

Termosetler ısıtıldıklarında termoplastiklerin aksine yumuşamaz veya erimez; yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında ise fiziksel bir erime yerine kimyasal bozunma göstermektedir. Bu özellikleri nedeniyle termoset matrisli malzemeler, yüksek mekanik dayanım, kimyasal direnç ve termal kararlılık sergilemekte; ancak genellikle termoplastiklere kıyasla daha sert ve görece daha kırılgan bir davranış ortaya koymaktadır [16].

Termoset matrise sahip reçineler, çoğunlukla oda sıcaklığında sıvı formda bulunan ve bir veya daha fazla bileşenden oluşan sistemlerdir. Kürlenme sürecinde gerçekleşen çapraz bağlanma reaksiyonları, malzemenin rijitliğini, uzun süreli mekanik kararlılığını ve yüksek ısıl direncini belirleyen temel faktörlerdir. Çapraz bağ yoğunluğunun artması, polimer zincirlerinin hareket kabiliyetini kısıtlayarak yapının sertlik ve elastik modül değerlerini artırmakta; ancak aşırı çapraz bağlanma durumunda darbe dayanımı ve süneklik özelliklerinde azalma gözlenebilmektedir. Termoset matrisli yapılarda bulunan çapraz bağların şematik gösterimi Şekil 2.8'de sunulmuştur [16–17].



Şekil 2.8 Termoset matris ağ yapısı

3B yazıcı teknolojilerinde termoset matrisli polimerler, kürleme reaksiyonu sonucunda üç boyutlu ve geri dönüşü olmayan çapraz bağlı ağ yapısı oluşturmaları nedeniyle yüksek boyutsal stabilite, kimyasal dayanım ve mekanik rijitlik gerektiren uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Eklemeli imalat teknolojileri içerisinde termoset esaslı malzemeler en yaygın olarak vat-fotopolimerizasyon (VPP) tabanlı sistemlerde, özellikle stereolitografi (SLA), dijital ışık işleme (DLP) ve LCD tabanlı 3B yazıcılarda kullanılmaktadır. Bu sistemlerde sıvı halde bulunan termoset reçineler, UV veya görünür ışık altında

gerçekleşen fotokimyasal polimerizasyon reaksiyonları ile katman katman kürlenerek üç boyutlu katı yapıya dönüştürülmektedir.

Vat-fotopolimerizasyon sistemlerinde kullanılan termoset matrisli reçineler çoğunlukla akrilat ve metakrilat esaslı yapılardan oluşmaktadır. Uretan akrilatlar, epoksi akrilatlar ve poliester akrilatlar, hızlı kürlenme davranışları, yüksek yüzey kalitesi ve mekanik özelliklerinin formülasyonla ayarlanabilir olması nedeniyle DLP ve SLA sistemlerinde yaygın biçimde tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra epoksi esaslı fotopolimer reçineler, düşük büzülme oranları, yüksek mekanik dayanımları ve kimyasal dirençleri sayesinde yüksek performans gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Vinil ester bazlı termoset reçineler ise özellikle kimyasal ve korozif ortamlara dayanım gerektiren endüstriyel uygulamalarda öne çıkmaktadır. Ayrıca silikon ve poliüretan tabanlı termoset sistemler, elastomerik davranış sergileyerek darbe ve yorulma dayanımının ön planda olduğu esnek parça üretimlerinde kullanılmaktadır [17].

Termoset matrisli malzemeler, 3B yazıcı teknolojilerinde başta havacılık ve savunma sanayi olmak üzere otomotiv, medikal, elektronik ve endüstriyel üretim alanlarında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Yüksek rijitlik ve düşük ağırlık özellikleri sayesinde havacılık uygulamalarında yapısal prototipler ve fonksiyonel parçaların üretiminde tercih edilirken, otomotiv sektöründe fonksiyonel test parçaları, fikstürler ve kalıplar için kullanılmaktadır. Medikal alanda cerrahi kılavuzlar, dental modeller ve kişiye özel medikal bileşenler üretilebilmekte; elektronik ve optik uygulamalarda ise yalıtkan muhafazalar ve hassas geometrilere sahip bileşenler üretilebilmektedir. Vat-fotopolimerizasyon yönteminin sağladığı yüksek çözünürlük ve yüzey kalitesi, bu uygulamaların başarısında kritik rol oynamaktadır [17].

Termoset matrisli polimerlerin 3B baskıdaki en önemli avantajları arasında yüksek elastik modül, düşük sürünme davranışı ve yüksek boyutsal stabilite yer almaktadır. Ayrıca yüksek Tg, termal ve kimyasal dayanım özellikleri, bu malzemelerin zorlu çevresel koşullarda kullanılabilmesini mümkün kılmaktadır. Fotokürlenebilir sistemlerde ikincil kürleme (UV ve/veya termal kürleme) uygulanması, çapraz bağ yoğunluğunu artırarak mekanik dayanımın ve yüzey sertliğinin iyileştirilmesini sağlamaktadır. Bu durum, baskı sırasında oluşabilecek iç gerilmelerin azaltılmasına ve daha kararlı mekanik davranış elde edilmesine katkı sunmaktadır [17-18].

Bununla birlikte, termoset matrisli 3B baskı malzemelerinin bazı sınırlamaları da bulunmaktadır. Geri dönüşümsüz ağ yapıları nedeniyle geri dönüşüm zorlukları, kırılgan davranış eğilimi ve katkı malzemelerinin ışık soğurumu nedeniyle kürlenme verimliliğinin azalabilmesi bu sınırlamalar arasında yer almaktadır. Özellikle karbon esaslı nano katkıların (grafen, GO, rGO) kullanıldığı fotopolimer nanokompozitlerde, kürlenme davranışı ve matris–katkı etkileşimi dikkatle optimize edilmesi gereken parametrelerdir. Bu bağlamda, termoset matrisli sistemler, katkı oranı, dispersiyon yöntemi, baskı parametreleri ve ikincil kürleme stratejilerinin birlikte değerlendirilmesini gerektiren çok değişkenli bir araştırma alanı sunmaktadır [18].

2.2.2 Katkı Malzeme Türüne Göre Polimer Nanokompozit Sınıflandırılması

Polimer nanokompozitler (PNCM), en az bir boyutu 100 nm'nin altında olan nano ölçekli katkı malzemeleri ile takviye edilmiş polimer matrisli sistemler olarak tanımlanmaktadır. Bu katkı malzemeleri; nanotanecikler, nanotabakalar veya nanotüpler şeklinde farklı morfolojilere sahip olabilmektedir. Nano katkıların yüksek en-boy oranı (uzunluk/çap oranı), özgün mikroyapıları ve yüksek özgül yüzey alanları, polimer nanokompozitlerin yüksek performanslı ve çok işlevli malzemeler olarak geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu özellikler sayesinde nanokompozitler; yüksek sıcaklık dayanımı, korozyon direnci, ses yalıtımı, artan esneklik, yüksek özgül sertlik ve mukavemet, gelişmiş ısıl iletkenlik ve düşük ısıl genleşme katsayısı gibi üstün özellikler sergileyebilmektedir [19].

Polimer nanokompozitlerin performansını belirleyen en kritik unsurlardan biri, nano katkı malzemelerinin polimer matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmasıdır. Homojen dispersiyon, nanokompozitlerin mekanik, termal ve fonksiyonel özelliklerinde belirgin iyileşmeler sağlarken; nanomalzemeler arasındaki güçlü van der Waals etkileşimleri aglomerasyon eğilimini artırarak malzeme özelliklerinde bozulmalara neden olabilmektedir. Bu nedenle, günümüzde nano katkıların polimer matrislerde etkin bir şekilde dağıtılabilmesi amacıyla farklı fiziksel ve kimyasal dispersiyon yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır [20].

Katkı malzemesinin türüne bağlı olarak polimer nanokompozitler, literatürde genel olarak metal oksit (seramik) bazlı, metal bazlı ve karbon esaslı nanokompozitler

olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma, nanokompozitlerin mekanik, termal ve elektriksel özelliklerinin tasarlanması ile hedef uygulama alanlarının belirlenmesinde önemli bir referans oluşturmaktadır.

2.2.2.1 Seramik (Metal Oksit) Katkılı Polimer Nanokompozitler

Metal oksit katkılı polimer nanokompozitler, polimer matris içerisine nanoboyutta metal oksit parçacıklarının dağıtılmasıyla elde edilen gelişmiş mühendislik malzemeleridir. Bu tür nanotanecikler, sahip oldukları yüksek yüzey alanı ve genellikle küresel ya da kristal yapıları sayesinde polimer matrisiyle güçlü fiziksel ve kimyasal etkileşimler kurabilmektedir. Bu etkileşimler sonucunda kompozit malzemelerin mekanik, termal, optik, elektriksel ve fonksiyonel özelliklerinde belirgin iyileşmeler sağlanabilmektedir. Literatürde titanyum dioksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) gibi metal oksit nanotaneciklerin UV koruma ve antibakteriyel özellik kazandırdığı, silika (SiO_2) katkısının mekanik dayanımı ve optik şeffaflığı artırdığı, alümina (Al_2O_3) katkısının ise termal kararlılık ve sertlik üzerinde olumlu etkiler sunduğu rapor edilmektedir [21-22].

Metal oksit nanotanecikleri, polimer matrisle doğrudan karıştırma veya in-situ sentez yöntemleri kullanılarak nanokompozit yapıya dahil edilebilmektedir. Bu katkılar sayesinde nanokompozitlerde mekanik özelliklerin iyileştirilmesi, termal kararlılığın artırılması, UV dayanımı, antibakteriyel özellik kazandırılması ve gaz geçirgenliğinin azaltılması gibi çok sayıda avantaj elde edilebilmektedir. Ayrıca bazı metal oksitler, fotokatalitik ve optik şeffaflık özellikleri sayesinde kaplama ve fonksiyonel yüzey uygulamalarında önemli bir potansiyel sunmaktadır. Bu nedenlerle, özellikle UV koruyucu ve antibakteriyel kaplamalarda TiO_2, ZnO ve Al_2O_3 gibi seramik esaslı nanotaneciklerin kullanımının son yıllarda artış gösterdiği bildirilmektedir [21-23].

Bununla birlikte, metal oksit katkılı polimer nanokompozitlerin üretiminde bazı sınırlamalar da söz konusudur. Nanotanecikler arasındaki güçlü van der Waals etkileşimleri, aglomerasyon eğilimini artırarak homojen dağılımın bozulmasına neden olabilmektedir. Bu durum, nanokompozitlerin mekanik ve fonksiyonel özelliklerinde beklenen performans artışının elde edilememesine yol açabilmektedir. Ayrıca, yüksek yüzey enerjisine sahip metal oksit nanotaneciklerin polimer matris içinde etkin şekilde dağıtılabilmesi için özel dispersiyon

tekniklerine ihtiyaç duyulmakta; matris–katkı uyumsuzluğu, işleme zorlukları ve yüksek maliyet gibi faktörler de üretim sürecini sınırlayabilmektedir. Nano ölçekli parçacıkların potansiyel toksisite riski de özellikle endüstriyel ve biyomedikal uygulamalarda dikkate alınması gereken bir diğer önemli husustur [23].

Buna karşın, metal oksit katkıların sınırlı elektriksel ve termal iletkenlikleri, karbon esaslı nanomalzemelere olan ilgiyi artırmıştır.

2.2.2.2 Metal Katkılı Polimer Nanokompozitler

Metal katkılı polimer nanokompozitler, polimer matris içerisine serbest metal nanoparçacıklarının homojen şekilde dağıtılmasıyla elde edilen gelişmiş fonksiyonel malzemelerdir. Kullanılan metal nanoparçacıkların boyutları genellikle 1–100 nm aralığında değişmekte olup, bu nano ölçekteki katkılar sayesinde kompozit yapıya özgün fiziksel ve fonksiyonel özellikler kazandırılabilmektedir. Literatürde gümüş (Ag) nanoparçacıklarının güçlü antibakteriyel ve yüksek elektriksel iletkenlik özellikleri sunduğu, bakır (Cu) katkısının antibakteriyel etki ile birlikte elektriksel ve termal iletkenliği artırdığı, altın (Au) nanoparçacıklarının biyouyumlu, katalitik ve optik özellikler sağladığı, nikel (Ni) ve demir (Fe, Fe_3O_4) esaslı nanoparçacıkların manyetik özellikler kazandırdığı ve alüminyum (Al) katkısının hafiflik ile elektriksel iletkenliği artırdığı rapor edilmektedir [24].

Metal katkılı polimer nanokompozitlerin temel avantajları arasında polimer matrise elektriksel ve termal iletkenlik kazandırılması, antibakteriyel etkinin artırılması, mekanik dayanımın iyileştirilmesi, manyetik fonksiyonlar ve optik özelliklerin elde edilmesi yer almaktadır. Ancak metal nanoparçacıkların yüksek yüzey enerjisine sahip olması, polimer matris içerisinde agregasyon (topaklanma) eğilimini artırmakta ve bu durum nanokompozitlerin mekanik ve fonksiyonel performansını olumsuz yönde etkileyebilmektedir [25].

Bu topaklanma problemini azaltmak amacıyla metal katkılı polimer nanokompozitler genellikle üç temel bileşen dikkate alınarak tasarlanmaktadır: polimer matris, nano katkı malzemesi ve matris–katkı etkileşim bölgesi. Nano katkı malzemeleri çoğunlukla polimer matristen daha yüksek bağıl geçirgenliğe sahip olup, bu iki faz arasındaki etkileşim bölgesi nanokompozitin nihai özelliklerini belirleyen kritik bir faktördür. Nano katkıların polimer matrisle uyumluluğunun

artırılması ve homojen dispersiyonun sağlanabilmesi amacıyla yüzey modifikasyonu, fonksiyonelleştirme ve ultrasonik karıştırma gibi çeşitli yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır [24-25].

Bununla birlikte, metal katkılı polimer nanokompozitlerin bazı sınırlamaları da bulunmaktadır. Özellikle bakır ve demir gibi metallerin oksidasyon eğilimi, hava ile temas durumunda fonksiyonel özelliklerin zamanla kaybolmasına neden olabilmektedir. Bu sınırlamalar, metal katkılı nanokompozitlerin bazı uygulama alanlarında performans ve sürdürülebilirlik açısından kısıtlayıcı olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle literatürde, daha yüksek özgül yüzey alanı, daha düşük yoğunluk, daha iyi mekanik dayanım/iletkenlik dengesi ve oksidasyona karşı daha kararlı yapılar sunan karbon bazlı nano katkı malzemelerine (grafen, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve karbon nanotüpler) yönelik araştırmaların son yıllarda hız kazandığı görülmektedir. Karbon esaslı katkılar, metal katkılara kıyasla daha düşük katkı oranlarında etkin performans artışı sağlayabilmeleri ve fotopolimer sistemlerle daha uyumlu davranış sergileyebilmeleri nedeniyle polimer nanokompozit çalışmalarında öne çıkmaktadır.

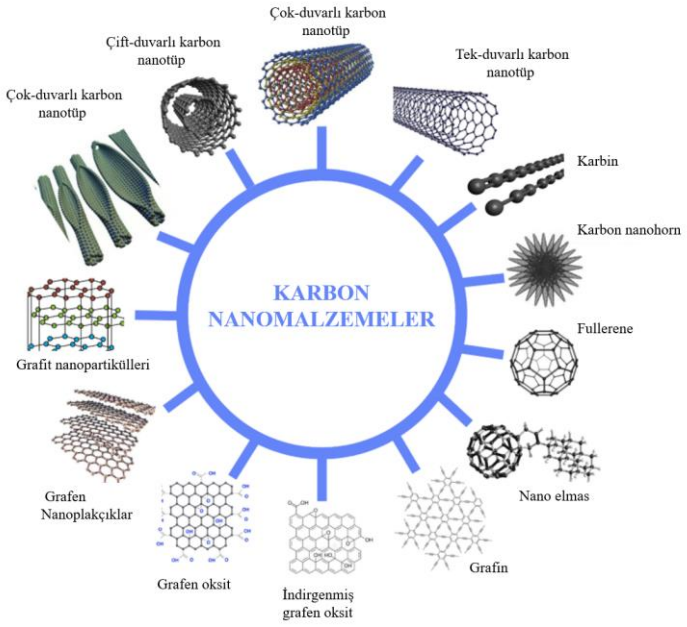
2.2.2.3 Karbon Katkılı Polimer Nanokompozitler

Karbon bazlı nanomalzemeler, farklı allotropik formlarda bulunabilen ve nanometre ölçeğinde benzersiz yapılar oluşturan karbon atomlarından meydana gelen özel bir nanomalzeme sınıfını temsil etmektedir. Bu malzemeler; karbon nanotüpler (CNT'ler), grafen, grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO), fullerenler, karbon siyahı ve karbon nanofiberler gibi çeşitli morfolojilere sahip olup, sahip oldukları yüksek özgül yüzey alanı, üstün mekanik dayanım ve fonksiyonel özellikler nedeniyle polimer nanokompozit sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.9) [25].

Karbon bazlı nanomalzemeler, polimer matrislerle etkin bir uyum sağlanabilmesi amacıyla çoğunlukla yüzey modifikasyonu, fonksiyonelleştirme veya özel dispersiyon yöntemleri ile işlenmektedir. CNT'ler, grafen, fullerenler ve nanoselüloz gibi nano ölçekli karbon bazlı katkılar, kendilerine özgü yapısal ve fiziksel özellikleri sayesinde yüksek performanslı nanokompozitlerin tasarımında araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir. Bu nanomalzemelerin polimer matrislerle etkin biçimde birleştirilmesi, kompozit malzemelerin mekanik,

elektriksel ve termal özelliklerinin eş zamanlı olarak geliştirilmesine olanak tanımaktadır [26].

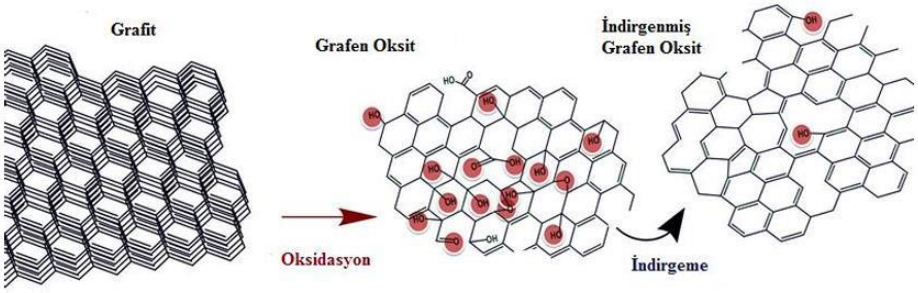
Günümüzde havacılık ve uzay, otomotiv, denizcilik, elektronik ve biyomedikal gibi sektörlerde, çok işlevli ve yüksek performanslı malzemelere duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır. Bu bağlamda karbon bazlı nanomalzemeler, düşük yoğunluklarına rağmen yüksek mukavemet, elektriksel iletkenlik ve termal kararlılık sunmaları nedeniyle stratejik bir katkı malzemesi grubu olarak öne çıkmaktadır. Özellikle karbonun farklı allotroplarda üretilebilmesi, uygulama gereksinimlerine göre malzeme tasarımında önemli bir esneklik sağlamaktadır [26].



Şekil 2.9 Farklı karbon formları [25]

Karbon, çok yönlü yapısı sayesinde farklı formlarda kullanılabilen bir elementtir. Karbon nanotüpler (CNT'ler), tek duvarlı (SWCNT) ve çok duvarlı (MWCNT) yapılarıyla yüksek mekanik dayanım ve elektriksel iletkenlik özellikleri sunmaktadır. Grafen ve grafen oksit (GO), tek atom kalınlığında iki boyutlu (2D) karbon tabakaları olup, olağanüstü mekanik özellikler, yüksek elektriksel iletkenlik ve geniş yüzey alanı ile dikkat çekmektedir. Karbon siyahı, görece düşük maliyeti sayesinde özellikle iletkenlik ve UV dayanımı kazandırmak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Fullerenler (C_{60}, C_{70}) küresel moleküler yapılarıyla optik ve kimyasal özelliklerin ön planda olduğu özel uygulamalarda tercih edilirken, karbon nanofiberler (CNF) lifsi yapıları sayesinde yüksek yüzey alanı ve mekanik takviye sağlamaktadır [27].

Grafen, sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının düzenli bir tabaka yapısı oluşturması sayesinde üstün mekanik dayanım ve yüksek taşıyıcı hareketliliği sergilemektedir. Grafenin bu benzersiz özellikleri, onu çok sayıda endüstriyel ve teknolojik uygulama için cazip bir malzeme haline getirmektedir. Grafen üretiminde temel hammadde olarak grafit kullanılmakta; grafit oksidasyonu ile GO elde edilmekte ve GO'nun kimyasal veya termal indirgenmesiyle rGO üretilmektedir. Grafitten rGO'ya dönüşüm süreci Şekil 2.10'da şematik olarak gösterilmiştir [25-27].



Şekil 2.10 Grafit, grafen ve indirgenmiş grafen oksitin gösterimi [25]

rGO, grafene kıyasla daha kolay üretilebilmesi, fonksiyonel gruplar içermesi ve polimer matrislerle daha iyi etkileşim gösterebilmesi nedeniyle polimer nanokompozit çalışmalarında sıklıkla tercih edilmektedir. rGO; geniş yüzey alanı, yüksek elektriksel iletkenlik ve mekanik dayanım özellikleri sayesinde polimer matrislerde yük ve ısı iletim yolları oluşturarak mekanik, elektriksel ve termal özelliklerin iyileştirilmesine katkı sağlamaktadır. Literatürde rGO katkılı polimer nanokompozitlerin; elektromanyetik girişim (EMI) kalkanlama, termal yönetim bileşenleri, sensörler, esnek elektronikler, enerji depolama sistemleri, biyomedikal implantlar ve 3B baskı tabanlı fonksiyonel yapılar gibi birçok uygulama alanında kullanıldığı rapor edilmektedir [25-27].

Özellikle eklemeli imalat ve vat-fotopolimerizasyon tabanlı 3B baskı teknolojilerinde rGO, düşük katkı oranlarında dahi fonksiyonel özellik kazandırabilen bir nano katkı malzemesi olarak dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, rGO'nun ışık soğurma özelliği ve aglomerasyon eğilimi, fotokürlenebilir sistemlerde kürlenme verimliliğini etkileyebildiğinden, dispersiyon yöntemlerinin ve baskı/kürleme parametrelerinin dikkatle optimize edilmesi gerekmektedir [25-27].

Sonuç olarak, karbon katkılı polimer nanokompozitler; hafiflik, yüksek performans ve çok işlevlilik gerektiren modern mühendislik uygulamaları için önemli avantajlar sunmaktadır. Ancak bu nanomalzemelerin üretimi ve kullanımı sırasında çevresel ve sağlık etkilerinin de göz önünde bulundurulması gerekmekte olup, bu etkiler büyük ölçüde kullanılan nanotanecik türüne, boyutuna ve yüzey özelliklerine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu nedenle, karbon bazlı nanomalzemelerin sürdürülebilir ve güvenli kullanımına yönelik araştırmalar da giderek önem kazanmaktadır.

3
GRAFEN VE GRAFEN TÜREVİ KATKILI POLİMER NANOKOMPOZİTLER

Son yıllarda, polimer matrisli nanokompozitlerde kullanılan nano katkılar arasında grafen esaslı malzemeler öne çıkmaktadır. Grafenik katkı maddeleri; grafen, grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve bunların türevlerini kapsayan, tek veya çok tabakalı iki boyutlu karbon yapılarından oluşmaktadır. Bu malzemeler, yüksek özgül yüzey alanları ve benzersiz yapısal özellikleri sayesinde elektronik cihazlar, enerji depolama sistemleri, sensörler ve yapısal kompozitler gibi birçok alanda etkin biçimde kullanılmaktadır [26–27].

Grafen esaslı nano katkıların en önemli avantajlarından biri, polimer matris ile uygun ara yüzey etkileşimi sağlandığında mekanik, termal ve fonksiyonel özelliklerde eş zamanlı iyileşmeler sunabilmeleridir. İki boyutlu tabakalı yapıları sayesinde grafenik nanomalzemeler, polimer zincirleri ile fiziksel etkileşimler ve mekanik kilitlenme mekanizmaları oluşturarak yük transferini kolaylaştırmakta; aynı zamanda matris içerisinde ısı ve elektrik iletimine katkı sağlayan süreklilik yolları meydana getirebilmektedir. Bu sinerjik etki, grafen esaslı katkıların çok düşük hacim oranlarında dahi belirgin performans artışları sağlamasına olanak tanımaktadır [27].

Grafen türevleri arasında yer alan indirgenmiş grafen oksit (rGO), üretim kolaylığı, yüzey fonksiyonelliği ve polimer matrislerle daha uyumlu dispersiyon davranışı göstermesi nedeniyle özellikle polimer nanokompozit çalışmalarında tercih edilmektedir. rGO, grafene kıyasla daha yüksek kusur yoğunluğuna ve kısmen korunmuş oksijenli fonksiyonel gruplara sahip olması sayesinde fotopolimer matrislerle fiziksel ve kimyasal etkileşim kurabilmekte; bu durum, fotopolimerizasyon tabanlı eklemeli imalat süreçleri için önemli bir avantaj oluşturmaktadır [27].

Bu özellikler doğrultusunda grafen esaslı, özellikle rGO katkılı polimer nanokompozitlere yönelik bilimsel çalışmalar 2006 yılından itibaren hızla artış göstermiştir [28]. Günümüzde bu çalışmalar, yalnızca geleneksel üretim yöntemleriyle sınırlı kalmayıp, VPP tabanlı eklemeli imalat teknolojileriyle üretilen fonksiyonel nanokompozit sistemlere doğru evrilmiştir. Bu bağlamda, rGO katkılı fotopolimer nanokompozitlerin DLP gibi VPP tabanlı sistemlerde işlenebilirliği ve performans potansiyeli, güncel ve önemli bir araştırma konusu olarak öne çıkmaktadır.

3.1 Grafenik Nano Katkılı Polimer Kompozitler

Grafenik nanomalzemeler, atomik ölçekte iki boyutlu yapıları ve yüksek özgül yüzey alanları sayesinde polimer matrisli kompozitlerin mekanik, elektriksel ve termal özelliklerini geliştirmek amacıyla yoğun şekilde araştırılmaktadır. Klasik mikro ölçekli dolgu malzemelerine kıyasla, çok düşük katkı oranlarında dahi belirgin performans artışları sağlayabilmeleri, bu malzemeleri ileri mühendislik uygulamaları için cazip hâle getirmektedir [28].

Grafenik nanomalzemelerle güçlendirilmiş polimer kompozitlerde performans artışı temel olarak iki mekanizma ile açıklanmaktadır: (i) grafenik yapı üzerinden etkin yük transferi ve (ii) polimer matris içerisinde güçlendirilmiş ara yüzey bölgelerinin oluşumu. Bu mekanizmaların etkinliği, katkı malzemesinin matris içerisindeki dağılım homojenliği ve ara yüzey bağlanma kalitesi ile doğrudan ilişkilidir [28].

Grafen, GO ve rGO gibi grafenik türevler, sahip oldukları farklı yüzey kimyaları ve optik özellikler nedeniyle fotopolimer esaslı sistemlerde farklı davranışlar sergilemektedir. Özellikle vat fotopolimerizasyon tabanlı eklemeli imalat süreçlerinde, grafenik nanomalzemelerin ışık soğurma ve saçılma karakteristikleri kürlenme derinliğini ve katman bütünlüğünü doğrudan etkileyebilmektedir. Bu nedenle, grafenik katkı türünün seçimi ve katkı oranının optimize edilmesi, VPP süreçleri için kritik bir tasarım parametresi hâline gelmektedir [28-29]. Bu bağlamda, DLP tabanlı VPP sistemleri, katman bütününü eş zamanlı olarak kürleyen piksel tabanlı ışıklandırma stratejisi sayesinde grafenik katkıların neden olduğu lokal optik zayıflamaları daha kontrollü bir şekilde tolere edebilmektedir. Bu özellik, özellikle rGO katkılı fotopolimer sistemlerin eklemeli imalat ile

üretilebilirliğini artırmakta ve fonksiyonel nanokompozit yapıların elde edilmesine olanak sağlamaktadır [29].

3.1.1 Grafen

Grafen, tek atom kalınlığında iki boyutlu (2D) sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarından oluşan yapısı sayesinde son derece yüksek elastik modül (~1 TPa), çekme dayanımı (~130 GPa) ve teorik termal iletkenlik (~3000–5000 W/m·K) gibi üstün özelliklere sahiptir. Bu olağanüstü özellikler, grafeni polimer nanokompozitlerde mekanik ve termal performansın artırılması amacıyla en çok araştırılan nano katkı malzemelerinden biri hâline getirmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda, grafen katkısının polimer matrislerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği rapor edilmiştir. Ramanathan ve arkadaşları, grafen takviyeli epoksi nanokompozitlerde düşük katkı oranlarında dahi elastik modül ve çekme dayanımında belirgin artışlar elde edildiğini göstermiştir. Benzer şekilde, Kim ve arkadaşları, grafenin yüksek yüzey alanı ve rijit yapısı sayesinde yük transferini etkin biçimde sağladığını ve çatlak ilerlemesini sınırladığını belirtmiştir [30]. Bu sonuçlar, grafenin mekanik takviye açısından son derece etkili bir nano dolgu olduğunu ortaya koymaktadır. Termal iletkenlik açısından değerlendirildiğinde, grafen katkılı polimer nanokompozitler literatürde büyük ilgi görmüştür. Shahil ve Balandin, grafen katkılı polimer sistemlerde termal iletkenliğin, katkı oranına ve grafen tabakalarının matris içindeki dağılımına bağlı olarak birkaç kat artırılabildiğini rapor etmiştir. Ancak bu artışın, grafenin matris içerisinde sürekli ve yönlenmiş bir ısı iletim ağı oluşturabilmesine bağlı olduğu vurgulanmaktadır. Pratik uygulamalarda ise grafenin aglomerasyon eğilimi, bu sürekli ağ yapısının oluşmasını sınırlandırmaktadır. Ayrıca, grafenin kimyasal olarak inert yapısı, polimer zincirleriyle güçlü ara yüzey bağlarının kurulmasını zorlaştırmakta ve bu durum özellikle fotopolimer sistemlerde işlem kararlılığını olumsuz etkileyebilmektedir. Vat fotopolimerizasyon (VPP) tabanlı eklemeli imalat yöntemleri (SLA ve DLP) açısından değerlendirildiğinde, grafen katkılı fotopolimer reçinelerin ilave zorluklar barındırdığı görülmektedir. Zhang ve arkadaşları, grafenin yüksek ışık soğurma kapasitesi nedeniyle fotopolimer reçinelerde kürleme derinliğini azalttığını ve katmanlar arası bağlanmayı olumsuz etkilediğini rapor etmiştir. Benzer şekilde, Lin ve arkadaşları, SLA tabanlı

üretimlerde grafen içeren reçinelerde aşırı ışık zayıflaması ve heterojen kürlenme problemleri gözlemlemiştir. Bu durum, grafenin VPP süreçlerinde optik geçirgenlik ve fotopolimerizasyon kinetiği açısından önemli sınırlamalara sahip olduğunu göstermektedir. Bu sınırlamalar doğrultusunda literatürde, grafen katkılı sistemlerden indirgenmiş grafen oksit (rGO) katkılı nanokompozitlere geçiş eğilimi dikkat çekmektedir. rGO, grafenin yüksek termal ve mekanik potansiyelini büyük ölçüde korurken, yüzeyindeki kısmi fonksiyonel gruplar sayesinde polimer matrislerle daha iyi ara yüzey etkileşimi ve daha homojen dispersiyon sunmaktadır.

3.1.2 Grafen Oksit

GO, yüzeyinde hidroksil, epoksi ve karboksil gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar barındırması sayesinde polimer matrislerle güçlü ara yüzey etkileşimleri kurabilen bir grafen türevidir. Bu özellik, GO'nun polimer nanokompozitlerde dispersiyonunu kolaylaştırmakta ve özellikle mekanik özelliklerin iyileştirilmesine katkı sağlamaktadır.

Bununla birlikte, GO'nun yapısındaki oksijenli fonksiyonel gruplar sp^2 karbon ağını bozmakta ve fonon taşınımını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle GO katkılı polimer nanokompozitlerde termal ve elektriksel iletkenlik artışı sınırlı kalmaktadır. VPP tabanlı sistemlerde ise GO'nun ışık soğurma ve saçılma etkileri, kürlenme kinetiğini yavaşlatmakta ve yüksek katkı oranlarında katman bütünlüğünü olumsuz etkilemektedir.

Kim ve arkadaşları, epoksi matrisli GO katkılı nanokompozitlerde düşük katkı oranlarında (%0.1–0.5 ağırlıkça) elastik modül ve çekme dayanımında belirgin artışlar elde edildiğini göstermiştir. Benzer şekilde, Ramanathan ve arkadaşları, GO'nun polimer zincirleriyle hidrojen bağları kurarak yük transferini iyileştirdiğini ve bu sayede mekanik performansın arttığını rapor etmiştir. Bu çalışmalar, GO'nun özellikle mekanik özelliklerin geliştirilmesinde etkin bir nano katkı malzemesi olduğunu ortaya koymaktadır.

Vat fotopolimerizasyon (VPP) tabanlı eklemeli imalat yöntemleriyle üretilen GO katkılı fotopolimer nanokompozitlere yönelik çalışmalar da literatürde yer almaktadır. Lin ve arkadaşları, SLA yöntemiyle üretilen GO katkılı fotopolimer numunelerde mekanik dayanımın arttığını ancak ışık soğurma ve saçılma etkileri

nedeniyle kürleme derinliğinin azaldığını rapor etmiştir. Benzer şekilde, Zhang ve arkadaşları, DLP tabanlı sistemlerde GO içeren reçinelerin fotopolimerizasyon kinetiğinin yavaşladığını ve yüksek katkı oranlarında katmanlar arası bağlanma problemleri oluştuğunu belirtmiştir. Bu bulgular, GO'nun VPP süreçlerinde optik geçirgenlik ve kürlenme davranışı açısından önemli sınırlamalar barındırdığını göstermektedir.

Bu sınırlamalar doğrultusunda, literatürde GO katkılı sistemlerden indirgenmiş grafen oksit (rGO) katkılı nanokompozitlere yönelim gözlemlenmektedir. GO'nun indirgenmesiyle oksijenli fonksiyonel grupların büyük ölçüde uzaklaştırılması, sp^2 karbon ağının kısmen yeniden oluşmasını sağlamakta ve bu durum termal ve elektriksel iletkenliğin belirgin şekilde artmasına olanak tanımaktadır. Li ve arkadaşları, rGO katkılı polimer nanokompozitlerde GO'ya kıyasla daha düşük katkı oranlarında dahi daha yüksek termal iletkenlik değerlerine ulaşıldığını rapor etmiştir. Bu nedenle, literatürde GO katkılı fotopolimer nanokompozitler çoğunlukla mekanik iyileştirme odaklı ön çalışmalar olarak değerlendirilirken, fonksiyonel özelliklerin (özellikle termal iletkenlik) geliştirilmesi hedeflenen güncel çalışmalarda rGO katkılı sistemlerin ön plana çıktığı görülmektedir [30-32].

3.1.3 İndirgenmiş Grafen Oksit

rGO, GO'nın kimyasal, termal veya elektrokimyasal yöntemlerle indirgenmesi sonucu elde edilen, grafene benzer yapısal ve fiziksel özellikler sergileyen 2B karbon esaslı bir nanomalzemedir.

GO; grafit tabakalarının oksidasyonu ile elde edilir ve yapısında hidroksil (–OH), epoksi (–O–), karbonil (C=O) ve karboksil (–COOH) gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar barındırır. Bu gruplar GO'nun polar çözücülerde dağılmasını kolaylaştırırken, sp^2 hibritleşmiş karbon ağını bozarak elektriksel ve termal iletkenliğini önemli ölçüde düşürür. GO'nun indirgenmesiyle bu oksijenli fonksiyonel grupların büyük bir kısmı uzaklaştırılır ve sp^2 karbon ağı kısmen yeniden oluşturulur. Bu işlem sonucunda elde edilen malzeme rGO olarak adlandırılır.

rGO, tam grafene kıyasla yapısında kontrollü miktarda kusur ve kalıntı fonksiyonel grup içerir. Bu durum, rGO'ya iki önemli avantaj kazandırır: (i) grafene yakın

yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, (ii) polimer matrislerle daha iyi ara yüzey etkileşimi ve dispersiyon kabiliyeti.

Bu özellikleri sayesinde rGO, polimer nanokompozitlerde mekanik dayanımın artırılması, termal iletkenliğin iyileştirilmesi, elektriksel iletkenlik kazandırılması ve fonksiyonel performansın geliştirilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, grafene kıyasla daha düşük maliyetli, ölçeklenebilir üretime uygun ve fotopolimer sistemlerle daha uyumlu olması, rGO'yu VPP tabanlı 3B baskı teknolojileri için özellikle cazip bir nano katkı malzemesi hâline getirmektedir.

Lin ve arkadaşları, DLP tabanlı bir VPP sistemi kullanarak grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit katkılı fotopolimer nanokompozitler üretmiş ve düşük oranlı rGO katkısının (% 0,1–0,5) çekme ve eğilme dayanımında belirgin artış sağladığını göstermiştir. Çalışmada, rGO'nun polimer matris içerisinde uygun şekilde dağıldığı durumlarda yük transferini kolaylaştırarak mekanik özellikleri geliştirdiği; buna karşılık yüksek katkı oranlarında ışık soğurumu nedeniyle kürlenme derinliğinin azaldığı vurgulanmıştır. Bu bulgular, DLP gibi katman bazlı ve eş zamanlı kürleme yapan VPP yöntemlerinin rGO katkılı sistemler için daha kontrollü bir üretim ortamı sunduğunu ortaya koymaktadır [32].

Benzer şekilde Wang ve arkadaşları, DLP yöntemiyle ürettikleri rGO katkılı fotokürlenebilir reçinelerde elastik modül ve sertlik değerlerinin saf reçineye kıyasla anlamlı ölçüde arttığını rapor etmiştir. Araştırmacılar, rGO'nun matris–takviye ara yüzeyinde fiziksel bağlanma ve mekanik kilitlenme etkisi oluşturarak çatlak ilerlemesini sınırlandırdığını ve bu sayede kompozit yapıların mekanik bütünlüğünü güçlendirdiğini belirtmiştir. Çalışmada ayrıca, uygun pozlama süresi ve katman kalınlığı seçiminin rGO içeren sistemlerde kritik olduğu ifade edilmiştir [33].

Termal özellikler açısından değerlendirildiğinde, Shao ve arkadaşları, rGO katkılı fotopolimer nanokompozitlerin DLP tabanlı VPP sistemlerinde başarıyla üretilebildiğini ve düşük katkı oranlarında dahi termal iletkenlikte belirgin artışlar elde edildiğini göstermiştir. rGO'nun yüksek intrinsik termal iletkenliği sayesinde, polimer matris içerisinde ısı transfer yolları oluşturduğu ve bu etkinin perkolasyon eşiğine yaklaşıldıkça daha belirgin hâle geldiği rapor edilmiştir. Ancak aynı

çalışmada, rGO'nun UV ışığı absorplama eğiliminin kürleme kinetiğini yavaşlatabileceği ve bu durumun proses parametrelerinin yeniden optimize edilmesini zorunlu kıldığı vurgulanmıştır [34].

Genel olarak literatür değerlendirildiğinde, rGO katkılı fotopolimer nanokompozitlerin mekanik ve termal özelliklerinin iyileştirilmesinde VPP yöntemlerinin, özellikle de DLP tabanlı sistemlerin, önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, rGO'nun ışık soğurma karakteri ve reçine reolojisi üzerindeki etkileri nedeniyle, katkı oranı ve baskı parametrelerinin dikkatle optimize edilmesi gerektiği literatürde ortak bir görüş olarak öne çıkmaktadır. Bu bağlamda, rGO katkılı sistemlerin DLP tabanlı 3B yazıcılar ile üretilmesine yönelik çalışmaların hem temel bilim hem de uygulamalı mühendislik açısından önemini koruduğu söylenebilir [33-34].

3.2 Grafenik Katkılı Polimer Nanokompozitlerin Üretim Yöntemi

Grafenik katkılı polimer nanokompozitler çözeltide karıştırma, eriyik harmanlama, in-situ (yerinde) polimerizasyon, sol-jel ve elektrospinning yöntemleri ile geleneksel olarak üretilmektedir [33-34]. Çözelti içinde karıştırma yöntemi, grafenik nano katkıların polimer matrisi içerisinde moleküler ölçekte dağılmasına olanak sağlayarak homojen dispersiyon ve güçlü ara yüzey etkileşimleri sunar; bu nedenle özellikle laboratuvar ölçekli ve yüksek performans hedeflenen uygulamalarda tercih edilmektedir. Eriyik harmanlama yöntemi, çözücü kullanılmaması ve endüstriyel proseslerle uyumlu olması sayesinde çevresel açıdan avantajlı ve ölçeklenebilir bir üretim yaklaşımıdır; termoplastik esaslı sistemlerde yaygın olarak uygulanmaktadır. In-situ polimerizasyon yöntemi, grafenik katkıların monomer ortamında polimerleşme sırasında matrise entegre edilmesini sağlayarak katkı–matris ara yüzey bağlanmasını güçlendirir ve mekanik ile termal özelliklerde belirgin iyileşmeler sunar. Sol-jel yöntemi, düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilmesi ve homojen mikro/nano ölçekli yapıların elde edilebilmesi açısından özellikle seramik-polimer hibrit sistemlerde avantaj sağlamaktadır. Elektrospinning yöntemi ise grafenik katkıların lif formundaki polimer yapılar içerisine kontrollü biçimde yerleştirilmesine imkân tanıyarak yüksek özgül yüzey alanına sahip, yönlendirilmiş ve fonksiyonel nanolifli kompozitlerin üretimini mümkün kılmaktadır. Bu

yöntemlerin her biri, hedeflenen uygulamaya bağlı olarak dispersiyon kalitesi, ara yüzey etkileşimi, ölçeklenebilirlik ve nihai malzeme performansı açısından farklı avantajlar sunmakta olup, grafenik katkılı polimer nanokompozitlerin çok çeşitli mühendislik ve fonksiyonel uygulamalarda kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır.

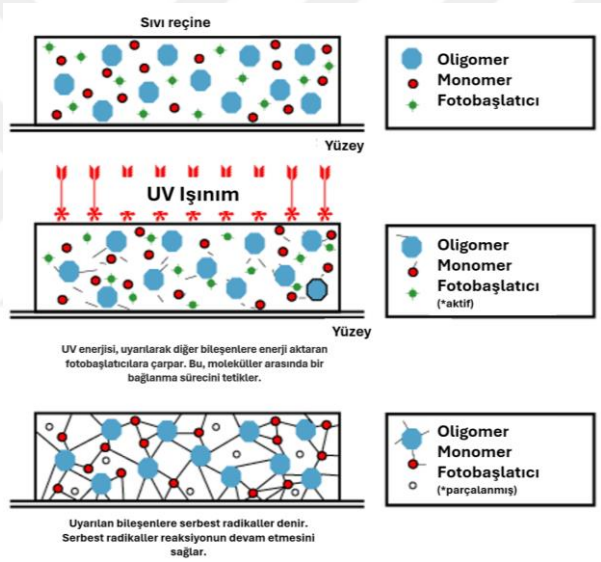
Bu yaygın kullanılan geleneksel yöntemlerin yanı sıra, son yıllarda 3B basım teknolojileri ile üretilen polimer nanokompozitler, özellikle VPP, malzeme ekstrüzyonu (ME), toz yataklı (SL/MJ) yöntemler sayesinde önemli avantajlar sunmaktadır. Bu yöntemler arasında, kalıp üretimi gerektirmeksizin yüksek çözünürlük ve karmaşık geometrilerin üretilebilmesi açısından vat-fotopolimerizasyon VPP tabanlı 3B yazıcı teknolojileri öne çıkmaktadır.

3.3 İndirgenmiş Grafen Oksit Takviyesinin Fotopolimer Malzemeye Etkisi

3B yazıcılarda kullanılan fotopolimer reçinelerin kürlenme süreci, monomer ve oligomerlerin serbest radikal temelli polimerizasyon mekanizmasıyla çapraz bağlanması esasına dayanır. Bu mekanizma üç temel aşamada gerçekleşir. İlk aşamada, fotobaşlatıcı moleküller UV veya görünür ışık radyasyonuna maruz kaldıklarında uyarılarak serbest radikaller üretir ve polimerizasyon reaksiyonunu başlatır. İkinci aşamada, oluşan bu serbest radikaller, reaktif çift bağlar içeren monomer ve oligomerlerle kovalent bağlar oluşturarak polimer zincirlerinin büyümesini sağlar. Son aşamada ise zincir büyümesi, radikal birleşmesi veya radikal sönümlenmesi yoluyla sonlanır ve üç boyutlu, çapraz bağlı termoset bir ağ yapısı oluşur (Şekil 3.1) [35].

Fotopolimer reçinelerin ışığa karşı yüksek reaktivitesi, bu sistemlerin nano ve mikro ölçekte katkı maddeleri ile fonksiyonelleştirilmesine olanak tanımaktadır. Karbon bazlı nano katkılar arasında yer alan indirgenmiş grafen oksit (rGO), üstün mekanik dayanımı ve termal iletkenliği nedeniyle fotopolimer matrisler için oldukça cazip bir takviye malzemesidir. Bununla birlikte, rGO'nun fotopolimer sistemlere dâhil edilmesi yalnızca mekanik bir katkı etkisi yaratmamakta; aynı zamanda fotopolimerizasyon kinetiğini doğrudan etkileyen kimyasal ve optik etkileşimleri de beraberinde getirmektedir.

rGO yapısında bulunan sp^2 hibritleşmiş karbon ağları ve kısmen korunmuş oksijenli fonksiyonel gruplar (hidroksil, epoksi, karboksil), fotopolimer matrisle fiziksel ve kimyasal etkileşimlere girebilmektedir. Bu etkileşimler, hidrojen bağları, π–π etkileşimleri ve ara yüzeysel mekanik kilitlenme mekanizmaları yoluyla gerçekleşmektedir. Ancak rGO'nun geniş π-elektron sistemi, UV ve görünür ışık bölgesinde yüksek absorpsiyon göstermekte ve bu durum fotopolimer reçine içerisinde ışık geçirgenliğinin azalmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak, ışığın reçine derinliklerine nüfuz etmesi sınırlanmakta; kürlenme derinliği azalmakta ve fotopolimerizasyon reaksiyonu katman boyunca homojenliğini kaybedebilmektedir. Bu bağlamda, rGO katkılandırma yapılmış fotopolimer malzemenin tam polimzerizasyon sağlanması için gerekli kürleme işlemlerini optimize etmek gerekmektedir.



Şekil 3.1 Fotopolimer malzemenin UV ile reaksiyonu [35]

rGO katkılı akrilik fotopolimer nanokompozitlerde mekanik özelliklerin belirgin biçimde iyileştiği literatürde yaygın olarak rapor edilmiştir. rGO, yüksek elastik modülü ve iki boyutlu yapısı sayesinde polimer matriste çatlak ilerlemesini sınırlandırmakta ve gerilme yoğunlaşmalarını dağıtmaktadır. Bu durum, çekme dayanımı, elastik modül ve kırılma tokluğunda artışla sonuçlanmaktadır.

Termal iletkenlik açısından bakıldığında, rGO katkısı polimer matriste ısı iletim yollarının oluşmasını sağlayarak, saf akrilik reçinelere kıyasla daha yüksek termal iletkenlik değerlerine ulaşılmasına olanak tanımaktadır. Ayrıca rGO'nun termal

kararlılığı, kürlenmiş fotopolimer yapıların yüksek sıcaklıklardaki performansını da olumlu yönde etkilemektedir.

rGO katkılı akrilik fotopolimer reçineler, VPP tabanlı eklemeli imalat teknolojilerinin sınırlarını genişleten yeni uygulama alanlarının önünü açmaktadır. Mekanik olarak güçlendirilmiş ve termal iletkenliği artırılmış bu nanokompozitler;

- Fonksiyonel prototip üretimi,
- Isı yönetimi gerektiren elektronik muhafazalar,
- Mikroelektromekanik sistem (MEMS) bileşenleri,
- Elektromanyetik koruma (EMI shielding) amaçlı yapılar,
- Sensör ve akıllı yapı uygulamaları

gibi alanlarda potansiyel kullanım sunmaktadır. Sonuç olarak, indirgenmiş grafen oksit, VPP tabanlı akrilik fotopolimer reçinelerde; kimyasal etkileşim kabiliyeti, kontrollü optik soğurma davranışı ve geliştirilmiş ara yüzey bağlanması sayesinde grafene kıyasla daha dengeli bir performans sunmaktadır. Bu özellikleriyle rGO, hem üretilebilirlik hem de nihai parça performansı açısından VPP süreçlerinde kullanılan fotopolimer reçineler için etkili ve uygulanabilir bir nano katkı malzemesi olarak öne çıkmaktadır [36].

4
POLİMER EKLEMELİ İMALAT YÖNTEMLERİ

4.1 Polimer Eklemeli İmalat Tarihsel Gelişimi

Eklemeli imalat teknolojilerinin tarihsel gelişimi incelendiğinde, özellikle 1980'li yıllardan itibaren bilgisayar destekli tasarım ve üretim alanındaki ilerlemelerle birlikte önemli bir ivme kazandığı görülmektedir. Bu dönemde kişisel bilgisayarların, özellikle kullanıcı dostu arayüzlere sahip Macintosh sistemlerinin yaygınlaşması, dijital verilerin işlenmesini ve üç boyutlu geometrilerin tanımlanmasını kolaylaştırarak eklemeli imalat teknolojilerinin gelişimine dolaylı katkı sağlamıştır. 1980'li yılların başında Dr. Hideo Kodama, üç boyutlu topografik haritalardan yararlanarak katmanlı üretim prensibine dayanan ilk hızlı prototipleme sistemini geliştirmiştir [37].

Bu çalışmaları takiben, 1984 yılında Charles W. Hull, fotopolimer esaslı stereolitografi (Stereolithography – SLA) yöntemini geliştirerek eklemeli imalat alanında önemli bir dönüm noktası oluşturmuştur. Hull, 3D Systems şirketini kurarak SLA teknolojisini ticarileştirmiştir (Şekil 4.1). 1988 ve 1989 yıllarında ise Japonya'da NTT ve Sony firmaları, SLA tabanlı üretim sistemleri geliştirmiştir. Aynı dönemde Scott Crump, ergiyik haldeki termoplastik malzemelerin katmanlı olarak biriktirilmesine dayanan Ergiyik Yığma Modelleme (Fused Deposition Modeling – FDM) yöntemini geliştirmiş ve 1989 yılında bu teknolojinin patentini alarak Stratasys şirketini kurmuştur.



Şekil 4. 1 İlk SLA 3B yazıcısı

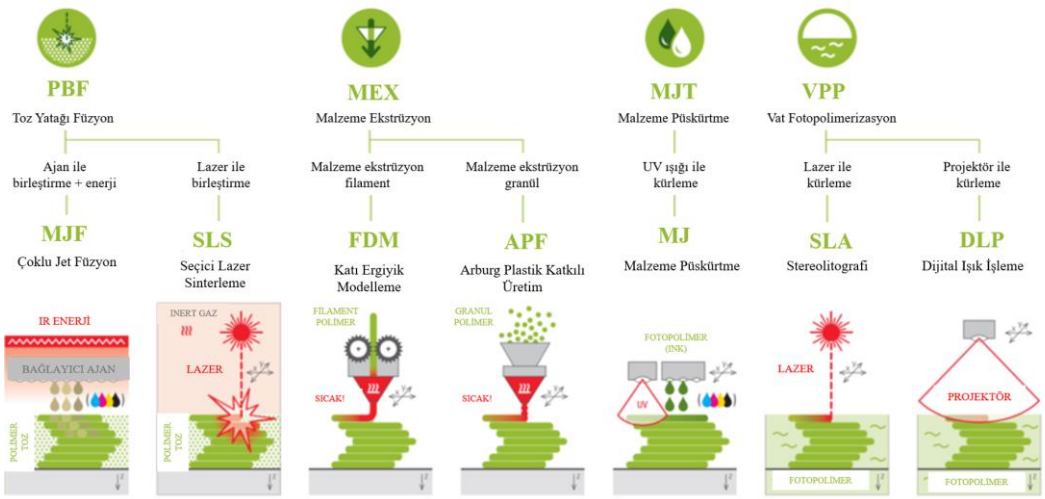
1990'lı yılların başında, Seçici Lazer Sinterleme (Selective Laser Sintering – SLS) yöntemi eklemeli imalat teknolojileri arasında yerini almıştır. Polimer tozlarının lazer ile seçici olarak sinterlenmesine dayanan bu yöntem, ilk olarak DTM Corporation tarafından ticarileştirilmiş; 1994 yılında ise EOS GmbH, EOSINT adı verilen SLS tabanlı üretim sistemlerini piyasaya sunmuştur. Bu gelişmeler, polimer esaslı eklemeli imalat teknolojilerinin endüstriyel uygulamalara entegrasyonunda önemli bir rol oynamıştır.

1990'lı yıllar boyunca, özellikle malzeme ekstrüzyonuna dayalı sistemlerin maliyetlerinin düşmesi ve kullanım kolaylıklarının artmasıyla birlikte eklemeli imalat teknolojilerinin sanayiye uygunluğu test edilmiştir. 2000'li yıllarda ise artan akademik ilgi ve endüstriyel yatırımlar sayesinde, polimer eklemeli imalat sistemleri hem teknolojik çeşitlilik hem de malzeme performansı açısından önemli ölçüde gelişmiştir.

Yakın dönem verilerine göre, 2019 yılı itibarıyla firmaların yaklaşık % 72'sinin polimer esaslı eklemeli imalat sistemlerini kullandığı, % 49'unun ise metal esaslı sistemlere yöneldiği rapor edilmiştir. SmarTech Analysis tarafından yayımlanan raporlarda, HP tarafından geliştirilen Multi Jet Fusion (MJF) gibi Toz Yataklı Füzyon (Powder Bed Fusion – PBF) tabanlı sistemlerin yüksek üretim verimliliği sunduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte, Fused Filament Fabrication (FFF) yöntemi profesyonel alanda en yaygın kullanılan malzeme ekstrüzyon teknolojisi olmaya devam etmektedir. Ayrıca, reçine bazlı stereolitografi (SLA) ve dijital ışık

işleme (DLP) sistemlerinin kullanımında da belirgin bir artış gözlemlenmektedir [37–38].

Günümüzde eklemeli imalat teknolojileri, mevcut maliyet ve üretim hızları göz önünde bulundurulduğunda, geleneksel üretim yöntemlerinin tamamen yerine geçmekten ziyade, bu yöntemleri tamamlayıcı bir üretim yaklaşımı olarak konumlanmaktadır. Eklemeli imalat kavramı, tek bir üretim sürecini değil; Şekil 4.2'de gösterildiği üzere, polimer eklemeli imalat teknolojilerin 4 ana teknoloji grubunu kapsayan geniş bir üretim yöntemleri ailesini ifade etmektedir [39]. Bu teknolojilerin sunduğu başlıca avantajlar arasında; karmaşık geometrilerin üretilebilmesi, hafif ve fonksiyonel yapıların tasarlanabilmesi, düşük hacimli veya tekil üretimlerin ekonomik olarak gerçekleştirilebilmesi ve çok parçalı yapıların tek bir bileşen hâlinde üretilebilmesi yer almaktadır.



Şekil 4. 2 Polimer eklemeli imalat teknolojisinin şematik gösterimi [39]

Bununla birlikte, eklemeli imalat teknolojilerinin bazı sınırlamaları da bulunmaktadır. Üretim girdilerinin standardizasyonundaki eksiklikler, malzeme çeşitliliğine bağlı performans değişkenliği, düşük üretim hızları ve yüksek sistem maliyetleri bu sınırlamalar arasında öne çıkmaktadır. Ancak bu durum, eklemeli imalat teknolojilerinin henüz gelişim sürecinde olduğunu göstermekte ve polimer esaslı sistemler başta olmak üzere, bu alanda yürütülecek akademik ve endüstriyel araştırmalar için önemli fırsatlar sunmaktadır.

Tarihsel süreçte polimer malzemeler, düşük işlem sıcaklıkları, kolay şekillendirilebilirlikleri ve geniş formülasyon olanakları sayesinde eklemeli imalat

teknolojilerinin endüstriyel ve akademik alanda benimsenmesinde belirleyici bir rol oynamıştır. Özellikle prototipleme, fonksiyonel parça üretimi ve karmaşık geometrilerin elde edilmesi gibi alanlarda polimer eklemeli imalat, metal esaslı sistemlere kıyasla daha erişilebilir ve ekonomik çözümler sunmuştur.

Zaman içerisinde eklemeli imalatın yalnızca prototipleme aracı olmanın ötesine geçerek nihai ürün üretimine yönelmesi, kullanılan polimer malzemelerin türüne ve davranışına olan ilgiyi artırmıştır. Bu bağlamda, polimer eklemeli imalat teknolojilerinde kullanılan malzemelerin, üretim sırasında maruz kaldıkları fiziksel veya kimyasal dönüşümlere göre sınıflandırılması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Polimerlerin ısı ve ışık ile etkileşim mekanizmaları, baskı sürecini ve elde edilen parçaların mekanik, termal ve boyutsal özelliklerini doğrudan etkilemektedir.

Bu tarihsel ve teknolojik gelişmeler doğrultusunda, polimer eklemeli imalat sistemleri temel olarak iki ana grupta ele alınmaktadır: termoplastik esaslı eklemeli imalat teknolojileri ve termoset esaslı eklemeli imalat teknolojileri. Termoplastik sistemlerde polimer malzeme, ısıtma-soğutma döngüleriyle fiziksel olarak şekillendirilirken; termoset sistemlerde fotokimyasal veya termokimyasal reaksiyonlar sonucunda geri dönüşü olmayan çapraz bağlı üç boyutlu ağ yapıları oluşmaktadır. Bu temel fark, baskı sürecinin kontrol parametrelerini, parça performansını ve uygulama alanlarını belirleyen en önemli unsurlardan biridir.

Bu çerçevede, izleyen alt bölümlerde polimer eklemeli imalat teknolojileri; termoplastik esaslı sistemler ve termoset esaslı sistemler başlıkları altında tarihsel gelişimleri, çalışma prensipleri, kullanılan malzemeler, avantajları ve sınırlamaları ile birlikte detaylı olarak incelenecektir.

4.2 Termoplastik Eklemeli İmalat Teknolojileri

Üç boyutlu (3B) yazıcı teknolojileri ile üretim gerçekleştirmek amacıyla geliştirilen çok sayıda eklemeli imalat yöntemi bulunmaktadır. Uygun üretim yönteminin seçimi; kullanılan polimer matrisin türü, katkı malzemeleri, hammaddenin fiziksel formu, hedeflenen üretim adedi, üretim süresi ve nihai parçanın kullanım alanı gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu parametreler, hem üretim sürecinin verimliliğini hem de elde edilen parçaların mekanik ve fiziksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir.

Termoplastik esaslı eklemeli imalat teknolojileri incelendiğinde, bu sistemlerde kullanılan hammaddelerin temel olarak filament ve toz formunda olduğu görülmektedir. Termoplastik polimerlerin ısıtıldıklarında yumuşayıp soğutulduğunda tekrar katılaşabilme özellikleri, bu malzemelerin katmanlı üretim süreçlerinde yaygın olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Bu özellik, termoplastik esaslı sistemlerin yeniden şekillendirilebilirlik, geri dönüştürülebilirlik ve proses esnekliği açısından önemli avantajlar sunmasını sağlamaktadır. İlerleyen bölümlerde, bu üretim yöntemleri çalışma prensipleri, kullanılan malzemeler, avantajları ve sınırlamaları açısından ayrıntılı olarak ele alınacaktır [40].

4.2.1 Malzeme Ekstrüzyon Yöntemi

Malzeme ekstrüzyon yönteminde, katı filament formundaki termoplastik malzeme ekstrüzyon kafasına beslenmekte ve sıcaklık kontrollü bir nozul aracılığıyla üretim tablası üzerine katman katman biriktirilmektedir. Ekstrüzyon kafası içerisinde ilerleyen filament, uygulanan ısı sayesinde yarı katı bir ergiyik hâline getirilmekte ve bilgisayar destekli kontrol sistemi tarafından yönlendirilen hareketlerle istenilen geometrik yapı oluşturulmaktadır.

Bu yöntemin temel prensibi, kullanılan termoplastik malzemenin nozuldan geçebilecek viskozitede yarı katı bir hâle getirilmesi ve ekstrüzyon sırasında katılaşmasının engellenmesidir. Isıtıcı elemanlar sayesinde malzeme sürekli olarak akışkan durumda tutulur ve nozuldan belirli bir kesit geometrisiyle dışarı aktarılır. Nozul geometrisi ve çapı, ekstrüde edilen filamentin şekli ve kesit alanını belirleyerek doğrudan üretim hızı, yüzey kalitesi ve boyutsal hassasiyet üzerinde etkili olmaktadır [41].

Termoplastik malzemelerin ekstrüzyon tabanlı katmanlı üretiminde yaygın olarak Ergiyik Biriktirmeli Modelleme (Fused Deposition Modeling – FDM, Stratasys'in ticari adı) veya Ergimiş Filament ile Üretim (Fused Filament Fabrication – FFF) terimleri kullanılmaktadır.

Ekstrüzyon sürecinde, eriyik hâlde biriktirilen malzemenin katılaşma süresi; ortam sıcaklığı, nozul sıcaklığı ve malzemenin termal özelliklerine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu yöntemle işlenebilecek malzemelerde en kritik

gereksinim, üretim sırasında sıvı veya yarı katı hâlde bulunabilmesi ve nozülden çıktıktan sonra hızlı bir şekilde katılaşarak geometrik stabilitesini koruyabilmesidir.

Bununla birlikte, ekstrüzyon tabanlı üretim yöntemlerinde katmanlar arası bağlanmanın sınırlı olması nedeniyle, üretilen parçalar yönlenmeye bağlı olarak farklı mekanik özellikler sergilemektedir. Ardışık katmanların oluşturduğu bu yapı, anizotropik mekanik davranışlara yol açmakta olup, özellikle yük taşıyan uygulamalarda dikkate alınması gereken önemli bir sınırlama olarak değerlendirilmektedir [42-43].

4.2.2 Toz Yatağı Füzyon Yöntemi

Polimerler için kullanılan toz yatağı füzyon yöntemleri, lazer toz yatağı füzyon (Laser Powder Bed Fusion / Selective Laser Sintering – SLS) ve termal toz yatağı füzyon süreçlerini kapsamaktadır [44].

Toz yatağı füzyon yöntemlerinde temel üretim prensibi, ince tabakalar hâlinde serilen polimer tozlarının lazer veya termal bir enerji kaynağı yardımıyla seçici olarak birleştirilmesine dayanmaktadır. Her üretim döngüsünde toz malzemesi bir toz serici mekanizma ile yatak üzerine yayılmakta, ardından belirlenen kesit alanı enerji kaynağı ile sinterlenmekte ve üretim platformu bir katman kalınlığı kadar aşağı indirilmektedir. Bu adımlar, üç boyutlu parçanın tamamlanmasına kadar tekrarlanmaktadır.

Yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalar için yarı kristalin mühendislik polimerleri ve PEEK gibi alev geciktirici özelliklere sahip yüksek performanslı termoplastikler kullanılabilmektedir. Bu tür malzemeler, sundukları yüksek mekanik dayanım, termal kararlılık ve kimyasal direnç sayesinde havacılık, uzay, elektrik-elektronik ve biyouyumlu uygulamalarda çelik ve titanyum alaşımlarına alternatif olarak değerlendirilebilmektedir.

Termoplastik eklemeli imalat teknolojileri, filament ve toz formundaki malzemelerin işlenebilirliği sayesinde geniş bir uygulama alanı sunmakla birlikte, katmanlar arası bağlanma, anizotropik mekanik davranış ve yüksek yüzey kalitesi gerektiren uygulamalarda belirli sınırlamalara sahiptir. Bu sınırlamaların aşılmasına yönelik arayışlar, düşük viskoziteli sıvı reçinelerin kullanıldığı ve kimyasal çapraz bağlanma mekanizmasına dayanan termoset esaslı eklemeli imalat

teknolojilerinin gelişimini hızlandırmıştır. Termoset sistemlerde, üretim sırasında fotopolimerizasyon veya benzeri kürleme mekanizmalarıyla üç boyutlu ağ yapısının oluşturulması, daha izotropik mekanik özellikler, yüksek boyutsal hassasiyet ve üstün yüzey kalitesi elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu bağlamda, termoset eklemeli imalat teknolojileri özellikle hassas geometriler, mikro ölçekli yapılar ve fonksiyonel malzemelerin üretimi açısından termoplastik yöntemlere güçlü bir alternatif olarak öne çıkmaktadır.

4.3 Termoset Eklemeli İmalat Teknolojileri

Termoset esaslı eklemeli imalat teknolojileri, düşük viskoziteli sıvı reçinelerin kontrollü bir kürleme süreci ile üç boyutlu ağ yapısına dönüştürülmesine dayanmaktadır. Bu yöntemlerde, üretim sırasında gerçekleşen kimyasal çapraz bağlanma reaksiyonları sonucunda malzeme geri dönüşümsüz olarak katılaşmakta ve yüksek mekanik kararlılık kazanmaktadır. Termoset malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen 3B yazıcı üretimleri, temel olarak iki ana yöntem altında sınıflandırılmaktadır [45].

Birinci yöntem olan VPP, sıvı hâlde bulunan termoset reçinenin, genellikle UV veya görünür ışık kaynakları aracılığıyla seçici olarak kürlenmesi esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde, ışığa maruz kalan bölgelerde fotopolimerizasyon gerçekleşirken, kürlenmeyen reçine sonraki katmanlar için akışkanlığını korumaktadır. Stereolitografi (SLA), Dijital Işık İşleme (DLP) ve diğer VPP tabanlı süreçler bu sınıf altında yer almakta olup, yüksek boyutsal hassasiyet, ince detay üretimi ve üstün yüzey kalitesi sağlamalarıyla öne çıkmaktadır [45].

İkinci yöntem olan Malzeme Püskürtme (Material Jetting) ise sıvı termoset malzemenin mikro ölçekli damlacıklar hâlinde üretim platformu üzerine püskürtülmesi ve her katmanın anında ışık ile kürlenmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemde çoklu malzeme kullanımı, farklı mekanik veya fonksiyonel özelliklere sahip bölgelerin tek bir parça içinde üretilebilmesi açısından önemli avantajlar sunmaktadır. Ayrıca, malzeme püskürtme yöntemleri yüksek yüzey kalitesi ve hassas geometrik kontrol imkânı sağlamaktadır.

Genel olarak termoset esaslı eklemeli imalat teknolojileri, termoplastik yöntemlere kıyasla daha izotropik mekanik özellikler, daha düşük katman izleri ve yüksek çözünürlük gerektiren uygulamalarda tercih edilmektedir.

Günümüzde termoset eklemeli imalat alanında çok sayıda farklı teknoloji ve ticari sistem adıyla karşılaşılmakla birlikte, bu yöntemlerin tamamı aynı olgunluk düzeyine ulaşmış değildir. Bu nedenle, hem endüstriyel ve akademik açıdan olgunluğunu büyük ölçüde tamamlamış hem de en yaygın kullanılan Vat Photopolymerization (VPP) tabanlı teknolojiler olan Stereolitografi (SLA), Dijital Işık İşleme (DLP) ve Malzeme Püskürtme (Material Jetting, MJ) yöntemleri bu çalışma kapsamında ele alınmış ve derlenmiştir.

4.3.1 Malzeme Püskürtme Yöntemi (MJ)

Malzeme püskürtme yöntemi öncelikli olarak polimer esaslı malzemeler için yaygın biçimde kullanılmakla birlikte, seramik ve metal esaslı malzemelere yönelik araştırma ve geliştirme çalışmaları da devam etmektedir. Yüksek üretim hızı, boyutsal hassasiyet ve yüzey kalitesi gerektiren uygulamalarda bu yöntem önemli avantajlar sunmaktadır [46].

Malzeme püskürtme teknolojisinin en önemli avantajlarından biri, çok malzemeli ve çok renkli üretime olanak tanımasıdır. Bu sayede, rijit ve esnek malzemelerin aynı parça içerisinde birlikte kullanılması mümkün olmakta ve fonksiyonel derecelendirilmiş yapılar üretilebilmektedir. Başlangıçta ağırlıklı olarak polimer malzemelerle uygulanan bu yöntemde, günümüzde en yaygın kullanılan malzemeler akrilik bazlı fotopolimerler ve mumsu destek malzemeleridir. Bu malzemeler, yüksek boyutsal doğruluk ve yüzey kalitesi sağlamaları nedeniyle tercih edilmektedir.

Süreç, düşük viskoziteye sahip sıvı malzemelerin çok sayıda nozülden kontrollü biçimde püskürtülmesine dayanmaktadır. Bu nedenle, MJ yönteminde kullanılacak reçinelerin viskozite değerleri kritik öneme sahiptir. Genellikle 70–90 °C aralığında işlenebilen ve 10–16 mPa·s viskozite değerlerine sahip reçineler tercih edilmektedir. Bu kapsamda, üretan akrilat bazlı fotopolimer reçineler yaygın olarak kullanılmakta olup, reçine formülasyonlarında ağırlıkça % 20–45 oranında reaktif

seyreltici ve % 5–15 oranında tetrahidrofurfuril metakrilat (THFMA) veya trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) gibi yardımcı bileşenler yer almaktadır [47].

Her ne kadar malzeme püskürtme (Material Jetting, MJ) yöntemi yüksek boyutsal hassasiyet, yüzey kalitesi ve çok malzemeli üretim avantajları sunsa da, yöntemin sahip olduğu bazı yapısal sınırlamalar, özellikle nano katkılı fotopolimer sistemler açısından önemli kısıtlar oluşturmaktadır. MJ sürecinin temel gereksinimlerinden biri, kullanılan reçinelerin çok düşük viskozite değerlerine sahip olmasıdır. Bu durum, reçine içerisine ilave edilebilecek nano katkı miktarını önemli ölçüde sınırlandırmaktadır [48].

Bu bağlamda, vat fotopolimerizasyon (Vat Photopolymerization, VPP) tabanlı teknolojiler, rGO katkılı fotopolimer nanokompozitlerin eklemeli imalatla üretimi açısından daha uygun bir alternatif olarak öne çıkmaktadır.

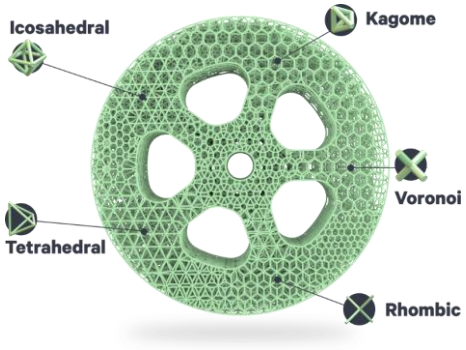
4.3.2 Vat Foto-Polimerizasyon Yöntemi (VPP)

Vat foto-polimerizasyon (Vat Photopolymerization, VPP) yöntemleri, sıvı hâlde bulunan fotopolimer reçinelerin kontrollü bir ışık kaynağı yardımıyla seçici olarak kürlenmesi esasına dayanan eklemeli imalat teknolojilerini kapsamaktadır. Bu teknoloji sınıfı altında, Stereolitografi (SLA) ve Digital Light Processing (DLP) yöntemleri yer almaktadır [49].

SLA yönteminde, UV lazer ışını reçine havuzunun tabanına odaklanarak önceden belirlenmiş kesit geometrisi boyunca reçineyi noktasal olarak polimerize etmektedir. Bu yaklaşım, yüksek geometrik doğruluk ve detaylı yüzey kalitesi sağlarken, tarama esaslı çalışması nedeniyle üretim süresini artırabilmektedir. Buna karşılık, DLP yönteminde, projektör ışık kaynağı kullanılarak bir katmanın tamamı tek seferde polimerize edilmektedir. Bu alan bazlı kürleme yaklaşımı, üretim hızını önemli ölçüde artırmakta ve katmanlar arası homojenliğin daha etkin bir şekilde kontrol edilmesine olanak tanımaktadır.

VPP teknolojileri; yüksek çözünürlük, düzgün yüzey kalitesi ve karmaşık geometrilerin üretilebilmesi gibi üstünlükleri sayesinde, özellikle mikro ölçekli detay gerektiren kafes tasarımı vb. uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir (Şekil 4.3). Ayrıca, reçinenin havuz içerisinde sabit hâlde bulunması, görece yüksek viskoziteye sahip veya nano katkı içeren fotopolimer sistemlerin işlenmesini

mümkün kılmaktadır. Bu özellik, VPP yöntemlerini, fonksiyonel katkılar içeren termoset esaslı polimer nanokompozitlerin üretimi açısından öne çıkaran önemli bir avantaj olarak değerlendirilmesini sağlamaktadır [49].



Şekil 4. 3 Farklı kafes yapılar [49]

4.3.2.1 Stereolithografi (SLA)

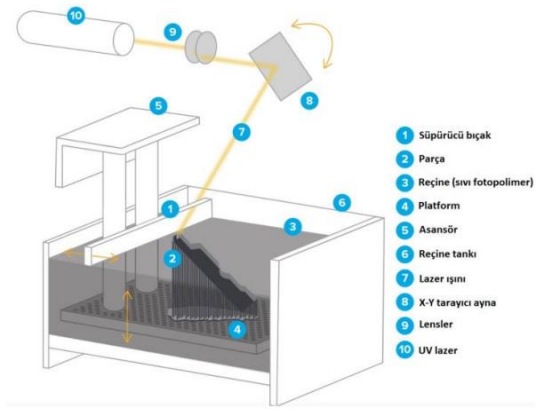
SLA yöntemi, nesnelerin sıvı foto-polimerik reçinenin ışıkla seçici olarak kürlenmesi yoluyla katman katman oluşturulmasına dayanmaktadır. Bu katmanlı üretim prensibi, günümüzde geliştirilen diğer eklemeli imalat teknolojileri için de temel bir yaklaşım hâline gelmiştir. Ayrıca, SLA yöntemi için geliştirilen STL (Stereolithography) dosya formatı, CAD tabanlı tasarım çıktılarının üç boyutlu üretime aktarılmasında standart bir format olarak diğer eklemeli imalat yöntemlerinde de yaygın biçimde kullanılmaktadır [50].

SLA sistemlerinde üretim süreci, kullanılan makine tasarımına bağlı olarak yukarıdan aşağıya (top-down) veya aşağıdan yukarıya (bottom-up) olacak şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Yukarıdan aşağıya üretim yapılan sistemlerde, lazer ışını reçine havuzunun üst yüzeyine odaklanarak katmanı kürler ve her katman tamamlandıktan sonra bir sıyırıcı veya silindir mekanizma, kürlenmiş yüzey üzerinden geçerek parçanın tekrar reçine içerisine tamamen batmasını sağlar. Bu işlem, tüm katmanlar tamamlanana kadar tekrarlanır ve üretimde kullanılacak fotopolimerik reçine bir tank içerisinde muhafaza edilir.

Aşağıdan yukarıya üretim prensibine sahip sistemlerde ise, inşa platformu şeffaf bir pencere veya ekranın hemen üzerinde konumlandırılır ve lazer ışını bu pencereden geçerek reçinenin alt yüzeyini kürler. Platformun yukarı doğru hareket etmesiyle parçalar ters yönde üretilir; kürlenmemiş reçinenin yerçekimi etkisiyle tekrar tanka akması, üretim sonrasında temizlik işlemlerini görece kolaylaştırmaktadır. Buna

karşılık, platformun aşağı doğru hareket ettiği sistemlerde parçalar düz konumda üretilmekte olup, üretim sonrası reçineden arındırma işlemlerinin daha dikkatli bir şekilde uygulanması gerekmektedir (Şekil 4.4).

Stereolitografi sistemlerinde polimerizasyon işlemi genellikle UV lazer kaynakları ile gerçekleştirilmektedir. Reçine haznesinin alt kısmında bulunan geçirgen pencere veya ekran, lazer ışınının foto-polimerik malzeme ile doğrudan etkileşimini mümkün kılmaktadır. Her katmanın kürlenmesinin ardından, parçanın ekrandan ayrılmasını takiben, reçinenin homojenliğini sağlamak ve yüzeyde oluşabilecek pürüzleri gidermek amacıyla sıyırıcı mekanizma yüzey boyunca ileri–geri hareket etmektedir. Bu temel bileşenler, SLA sistemlerinin katmanlı üretim sürecini gerçekleştirmesi için yeterli altyapıyı oluşturmaktadır [50–52].



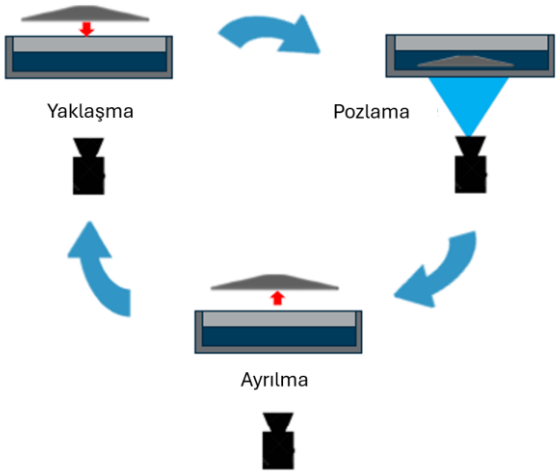
Şekil 4. 4 SLA 3B yazıcı çalışma yöntemi

Bu noktada, Stereolitografi (SLA) yönteminin çalışma prensibi ve temel bileşenleri ortaya konmuş olmakla birlikte, vat foto-polimerizasyon tabanlı diğer teknolojilerle olan farklılıklarının da değerlendirilmesi gerekmektedir. Özellikle ışık kaynağının türü, kürleme stratejisi ve üretim süresi gibi parametreler açısından SLA, Sayısal Işık İşleme (DLP) yöntemi ile belirgin biçimde ayrışmaktadır. SLA'da lazerin noktasal tarama prensibiyle her katmanı ardışık olarak kürlemesi, yüksek hassasiyet sağlamakla birlikte üretim süresini uzatmakta ve ışık–malzeme etkileşiminin homojenliğini sınırlayabilmektedir. Buna karşılık, DLP teknolojisinde tüm katmanın tek seferde kürlenmesi, hem süreç verimliliğini artırmakta hem de fotopolimerizasyon kinetiğinin daha kontrollü yönetilmesine olanak tanımaktadır. Bu nedenle, özellikle katkı maddesi içeren fotopolimer reçinelerde, DLP teknolojisi SLA'ya kıyasla önemli avantajlar sunmaktadır.

4.3.2.2 Sayısal Işık İşleme (DLP)

DLP teknolojisinde üretim süreci, siyah-beyaz görüntülerle tanımlanan katmanlara dayanmaktadır. Siyah piksellerin altında kalan fotopolimer reçine ışık almadığı için kürlenmezken, beyaz piksellerle tanımlanan bölgelerde fotopolimerizasyon reaksiyonları gerçekleşmekte ve malzeme katılaşmaktadır. Bu süreç sonucunda elde edilen üç boyutlu yapı, kürlenmiş hacim elemanları (vokseller) bütününden oluşmaktadır. Voksel boyutları; kullanılan ışık kaynağının çözünürlüğü ile z eksenindeki katman kalınlığına bağlı olarak belirlenmektedir [53].

DLP sistemlerinde üretim süreci, mekanik hareket ve fotopolimerizasyonun eşgüdümlü olarak gerçekleştiği yaklaşma–pozlama–ayrılma prensibine dayanmaktadır (Şekil4.5). İlk aşamada baskı tablası, belirlenen katman kalınlığına karşılık gelecek şekilde sıvı fotopolimer reçine yüzeyine yaklaşarak kürleme için uygun konuma getirilir. Bu aşamada reçine tabakası homojen bir kalınlıkta yayılmış durumdadır. Ardından pozlama aşamasına geçilmekte ve projektör veya ekran tabanlı iki boyutlu ışık kaynağı aracılığıyla ilgili katmana ait dijital maske reçineye uygulanmaktadır. Maske üzerinde beyaz piksellerle tanımlanan bölgelerde fotopolimerizasyon gerçekleşirken, siyah piksellerin altında kalan bölgeler sıvı hâlde kalmaktadır. Böylece tüm katman, tek seferde ve eş zamanlı olarak oluşturulmaktadır.

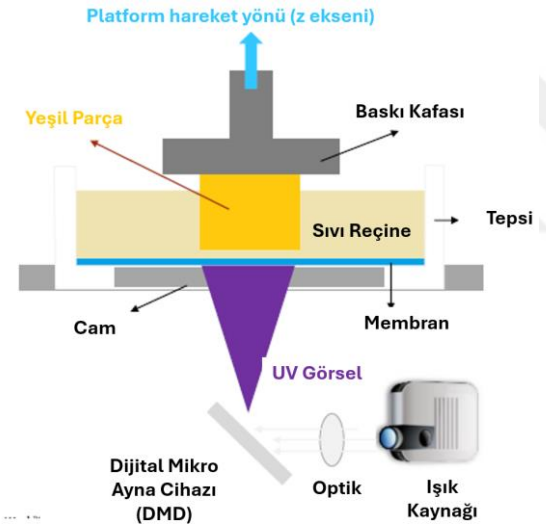


Şekil 4. 5 DLP'de yaklaşma-pozlama-ayrılma çalışma prensibi

Son aşamada ise kürlenmiş katman, reçine tankının tabanından (genellikle FEP film üzerinden) kontrollü bir şekilde ayrılmaktadır. Bu ayrılma hareketi sırasında oluşan mekanik kuvvetler, katman bütünlüğünün korunması ve parçanın tabla üzerinde

stabil biçimde tutunabilmesi açısından kritik öneme sahiptir (Şekil 4.6). Ayrılma işleminin ardından baskı tablası bir sonraki katman için yeniden konumlandırılmakta ve süreç katmanlar tamamlanana kadar tekrarlanmaktadır.

DLP sistemlerinde ışık kaynağının projektör olması, ışığın yalnızca istenen bölgelerde reçineye yönlendirilmesini sağlamakta ve enerji kayıplarını en aza indirmektedir. Işığın doğrudan model üzerine uygulanması, fotopolimerizasyonun daha homojen gerçekleşmesine katkı sağlamakta ve bu durum, diğer vat fotopolimerizasyon yöntemlerine kıyasla daha yüksek yüzey kalitesi elde edilmesine olanak tanımaktadır. Son yirmi yıl içerisinde DLP teknolojisi, makine toleranslarındaki iyileşmeler ve malzeme çeşitliliğindeki artış sayesinde fonksiyonel son kullanım parçalarının üretimini mümkün kılan en gelişmiş fotopolimerizasyon tabanlı eklemeli imalat yöntemlerinden biri hâline gelmiştir [54].



Şekil 4. 6 DLP 3B yazıcı üretim yöntemi

DLP üretiminde baskı parametreleri; katman kalınlığı, pozlama süresi, pozlama gecikmesi, ayırma mesafesi, platformun yükselme ve alçalma hızları ile geçiş katmanı sayısı gibi değişkenlerden oluşmaktadır. Katman kalınlığı, hem yüzey kalitesini hem de üretim süresini doğrudan etkileyen en kritik parametrelerden biridir. Katman yüksekliğinin azalması yüzey kalitesini artırırken, baskı süresinin uzamasına neden olmaktadır. Ayrıca platformun FEP film üzerinden çok hızlı yükselmesi ayrılma kuvvetlerini artırarak modelin desteklerinden kopmasına veya yapısal hasara yol açabilmektedir. Benzer şekilde, platformun çok hızlı aşağı inmesi

reçine içerisinde dalgalanmalara ve hava kabarcıklarının oluşmasına neden olarak baskı hataları oluşturmaktadır. Bu nedenle platform hareket hızlarının, malzemenin reolojik ve kimyasal özelliklerine uygun şekilde ayarlanması gerekmektedir.

DLP teknolojisinde üretilen parçalar, baskı işlemi tamamlandıktan sonra yüzeylerinde kürlenmemiş reçine kalıntıları barındırmaktadır. Bu nedenle baskı sonrası ilk aşamada elde edilen ve literatürde "yeşil parça" olarak adlandırılan yapılar, izopropil alkol (IPA), etil alkol veya aseton gibi çözücülerle temizlenmekte ve sonikasyon uygulanarak yüzeydeki reçine kalıntıları uzaklaştırılmaktadır. Bu işlem, nihai kürleme aşamasının sağlıklı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi açısından kritik öneme sahiptir.

Son olarak, Sayısal Işık İşleme (DLP) teknolojisi, piksel tabanlı ve katman bütününü kapsayan kürleme stratejisi sayesinde, ışık geçirgenliği sınırlı olan rGO katkılı fotopolimer reçineler için uygun bir üretim ortamı sunmaktadır. Projektör tabanlı iki boyutlu ışık kaynağı, kürleme enerjisinin katman genelinde eş zamanlı ve kontrollü bir şekilde dağıtılmasını mümkün kılmakta; bu durum, nano katkıların neden olduğu lokal ışık zayıflamalarının etkisini azaltmaktadır. Ayrıca DLP sistemlerinde pozlama süresi, katman kalınlığı ve ayırma parametrelerinin hassas biçimde ayarlanabilmesi, rGO içeren reçinelerde fotopolimerizasyon kinetiğinin optimize edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu özellikler, hem mekanik bütünlüğü yüksek hem de geometrik doğruluğu korunmuş kompozit yapıların üretilmesini mümkün kılmaktadır.

5
MATERYAL VE METOT

5.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Ekipmanlar

Termoset matrisli akrilik reçinesi (IND 405 Clear), infoTRON 3B Teknolojiler A.Ş. tarafından tedarik edilmiştir. IND405 Clear matris malzemesi dalga boyu 385 nm olan UV ışık kaynağı olarak dijital ışık kaynağı (DLP) sistemleri için formüle edilmiştir. Kimyasal bileşimi; 2-hidroksietil metakrilat, izobornil metakrilat, difenil-2,4,6-trimetilbenzoil fosfin oksit, oktabenzon, 2-propenoik asit, 2-metil-, 2-(2 hidroksietoksi)etil ester, pentametil-4-piperidilsebakat ve triakrilat ester'den oluşmaktadır.

İndirgenmiş grafen oksit (rGO) Aerofen A.Ş. firmasından tedarik edilmiştir. Katman sayısı 2-5 arasında olup yaklaşık 500 nm tabaka boyutuna sahiptir rGO nano tabakalarının ağırlıkça karbon oranı %60-75, oksijen oranı %25-35 ve kükürt oranı %2'nin altında olup, koyu kahverengi bir görünüme sahiptir.

Polimer nanokompozit dispersiyonlarının hazırlanmasında kloroform, n-metil-2-pirolidon (NMP), dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran (THF), etilen glikol ve aseton çözücüleri kullanılmıştır. Baskı sonrası temizlik için ise izopropanol (IPA) kullanılmıştır.

5.2 Ekipmanlar

Tablo 5.1, deneylerde kullanılan laboratuvar ekipmanlarının özelliklerini ve kullanım amaçlarını göstermektedir.

Tablo 5.1 Kullanılan cihaz ve laboratuvar ekipmanları

Kullanılan Ekipmanlar	**Özellikler**	**Kullanım Amacı**
Hassas Terazi	Denver Instrument, TB-124; 0-210 g, 0.0001 g hassaslıkta	Hammadde tartımı
Ultrasonikatör	Bandelin, Sonopuls	rGO dağıtılması
Mekanik Karıştırıcı	0-6000 rpm, 0-25°C	Çözeltilerin hazırlanması
Manyetik Karıştırıcı	Isolab; l0-1500 rpm, 0-300 °C	Çözücülerin uzaklaştırılması
3B Yazıcı	Stratasys Origin One, 385 nm dalga boyunda UV ışık ile kürlenme	Numunelerin üretimi
IPA Temizlik Tankı	Emerson Branson, 2.5 dk. ultrasonik temizlik sağlayıcı	Numunelerin temizlennmesi
UV Kürleme Ünitesi	Dymax 5000 EC Flood, UV ışık şiddeti 390 nm, UV ışık kaynağı UVA projektörü	İkincil kürleme işlemi
UV Kürleme Ünitesi	Dymax 5000 EC Flood, UV ışık şiddeti 390 nm, UV ışık kaynağı UVA projektörü	İkincil kürleme işlemi
UV/Termal Kürleme Ünitesi	Origin CureLite, UV Işık şiddeti 395 nm, 80°C' ye kadar kontrollü ısıtma. UV ışık kaynağı LED ışık	İkincil kürleme işlemi

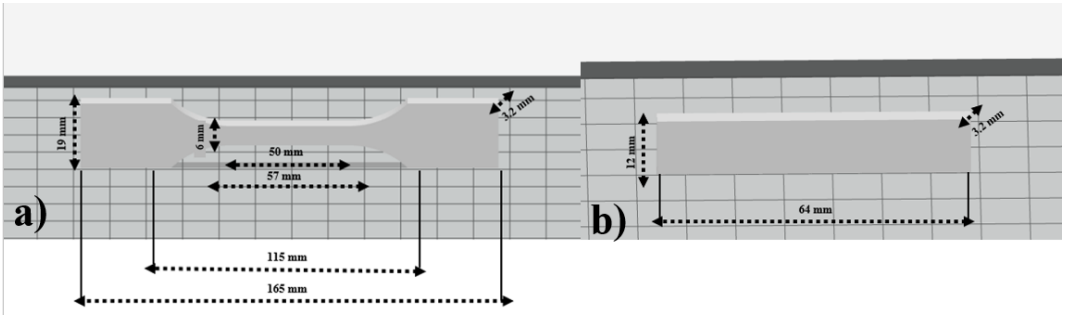
5.2.1 3B Yazıcı

Nanokompozit numunelerin üretimi, Şekil 5.1'de şematik olarak gösterildiği üzere, +90 3B Dijital Fabrika'da bulunan DLP (Digital Light Processing) tabanlı bir üç boyutlu yazıcı (Stratasys, Origin One) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan Origin One 3B yazıcı, XZ düzleminde ± 0.050 mm baskı hassasiyeti sunmaktadır.

Test numunelerine ait bilgisayar destekli tasarım (CAD) modelleri, CATIA yazılımı kullanılarak katı model olarak oluşturulmuş ve ilgili görseller Şekil 5.2'de verilmiştir. Numunelerde kullanılan kafes yapı geometrileri ise nTop yazılımı aracılığıyla tasarlanmıştır.



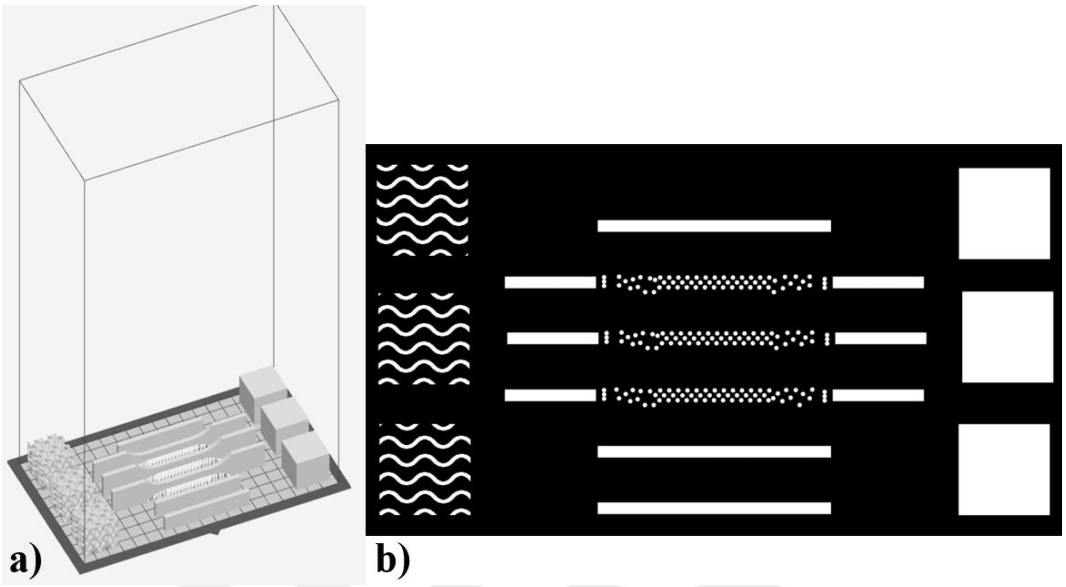
Şekil 5. 1 Stratasys Origin One 3B yazıcı



Şekil 5. 2 CATIA numune tasarım görüntüleri (a) çekme testi numune tasarımı, (b) Izod darbe testi numune tasarımı

Tasarımı gerçekleştirilen test numunelerine ait üç boyutlu baskı işlemini mümkün kılmak amacıyla GrabCAD Print takım yolu hazırlama yazılımı kullanılarak .stp uzantılı dosyalar oluşturulmuştur. Origin One 3B yazıcıda üretilecek numuneler, GrabCAD Print yazılımı üzerinden XZ düzlem oryantasyonunda konumlandırılmıştır. Şekil 5.3'te, yazılım arayüzünde hazırlanan numunelerin

yerleşimi ile birlikte baskı süreci sırasında 3B yazıcının dijital ekranına yansıyan eş zamanlı pozlama anı gösterilmektedir.



Şekil 5. 3 a) GrabCAD Print'te üretilen test numunelerin XZ düzlem oryantasyonu , b) Origin One'da bir katmanın kürlenme anı

Her bir baskı işlemi için üretim haznesine 350 mL reçine eklenmiştir. Dijital CAD modelleri, üretici firma tarafından önerilen GrabCAD Print takım yolu hazırlama yazılımı kullanılarak dilimlenmiş olup, baskı parametreleri Tablo 5.2'de sunulmuştur.

Tablo 5.2'de verilen parametreler kullanılarak üretilen bazı polimer nanokompozit numunelerde hatalar gözlemlenmiştir. Bu durumun giderilmesi ve polimerizasyon kalitesinin artırılması amacıyla baskı parametreleri, yapısal doğruluğu iyileştirecek şekilde optimize edilmiş ve elde edilen yeni parametre seti Tablo 5.3'te sunulmuştur.

Tablo 5.2 AC kodlu numunelerin üretimlerinde uygulanan 3B basım parametreleri

Üretim alanı ön ısıtma		25 °C
Reçine ön ısıtma		25 °C
Işık Yoğunluğu		3 mW/cm^2
Varsayılan katman çözünürlüğü		100 µm
Genel Özellikler	**İlk Katman**	**Model Katmanı**
Pozlama gecikmesi (s)	205	8
Pozlama süresi (s)	17.8	4.7
Ayırma mesafesi (mm)	6	6

Tablo 5.3 ACN kodlu numunelerin üretimlerinde uygulanan 3B basım parametreleri

Üretim alanı ön ısıtma		25 °C
Reçine ön ısıtma		25 °C
Işık Yoğunluğu		5 mW/cm^2
Varsayılan katman çözünürlüğü		50 µm
Genel Özellikler	**İlk Katman**	**Model Katmanı**
Pozlama gecikmesi (s)	140	5
Pozlama süresi (s)	43.2	10.5
Ayırma mesafesi (mm)	6	6

Optimize edilen parametreler kapsamında, varsayılan katman çözünürlüğü (katman yüksekliği) ve pozlama gecikmesi (s) azaltılmış; buna karşı pozlama süresi (s) ve ışık yoğunluğu artırılmıştır. İlk parametre seti ile üretilen numuneler AC, optimize edilmiş parametreler ile üretilen numuneler ise ACN kodlarıyla adlandırılmıştır.

Her bir üretim süreci, AC kodlu numuneler için yaklaşık 1 saat 30 dakika, ACN kodlu numuneler için ise yaklaşık 3 saat 40 dakika sürmüştür. Her bir üretim sonucunda yaklaşık 90 g malzeme elde edilmiştir.

Baskı işlemi tamamlanan parçalar, düz bir spatula yardımıyla yapı platformundan ayrılmış, ardından IPA kullanılarak temizlenmiş ve sonikasyon işlemi uygulanmıştır. Temizlik sonrasında, parça yüzeyinde çözücü kalıntısı bulunmadığından emin olmak amacıyla hava üfleyici kullanılarak yüzeyde kalan çözücü buharlaştırılmıştır. Son aşamada, destek yapıları manuel olarak temizlenmiştir.

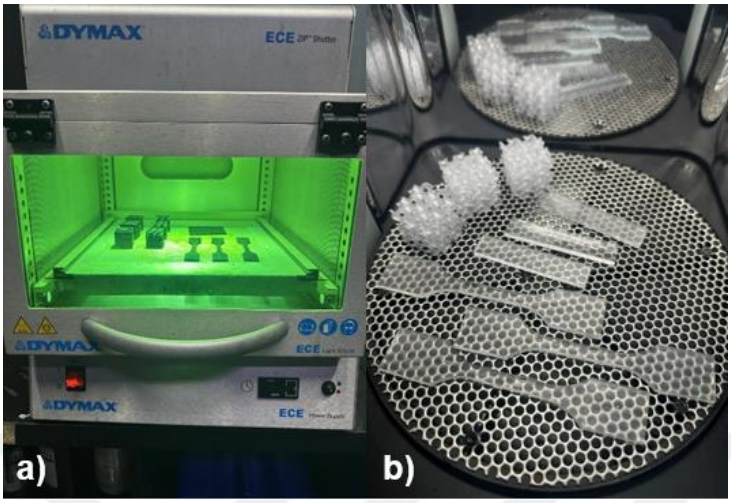
Numunelerde tam polimerizasyonun sağlanması ve mekanik stabilitenin artırılması amacıyla, tüm yüzeylere ikincil bir işlem olarak son kürleme (post-curing) uygulanmıştır.

Bu çalışma kapsamında, toplam 36 adet basma (18 adet dolu tasarım, 18 adet gyroid kafes tasarım), 21 adet darbe, 27 adet çekme, 12 adet termal iletkenlik ve 9 adet sertlik numunesi hazırlanmıştır. Her bir deney türü için istatistiksel olarak anlamlı sonuçlar elde edebilmek amacıyla yeterli sayıda test gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar Bölüm 6'da sunulmuştur.

5.2.2 İkincil Kürleme İşlemi

İkincil kürleme işlemi (post-processing), DLP tabanlı üretim sürecinin son aşamasını oluşturmaktadır. Üç boyutlu yazıcı ile üretilen numunelerin yüzeyinde kalan kürlenmemiş reçinenin uzaklaştırılması, destek yapılarının sökülmesi ve numunelerin tam kürlenmiş hâle gelerek nihai mekanik dayanımlarına ulaşması amacıyla numuneler ikincil kürleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu kapsamda, UV fırınında ısı uygulanmadan (Şekil 5.4a) ve UV fırınında eş zamanlı olarak 50 °C sıcaklıkta 90 dk. süreyle (Şekil 5.4b) olmak üzere iki farklı ikincil kürleme işlemi uygulanarak ayrı numune seti oluşturulmuştur. Her bir ikincil kürleme işlemi, **AC**

ve ACN kodlu numuneler için UV kürleme ünitesinde işlemler uygulanırken, **T1 kodlu** numuneler için UV ve termal kürleme ünitesinde işlemler uygulanmıştır. Bu bağlamda tüm numunelere ikincil kürleme işlemi yapılmıştır.



Şekil 5. 4 a) Dymax model UV kürleme ünitesi, b) CureLite model UV ve termal kürleme ünitesi

5.3 rGO Dispersiyonlarının Hazırlanması

rGO'nun polimer matris içerisinde homojen dağılımının, sağlanabilmesi amacıyla nanotabakaların matrise ilave edilmeden önce uygun bir çözücü ortamında dağıtılması yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir [55]. Uygun çözücünün, belirlenmesi amacıyla; rGO polimer matrise eklenmeden önce, kloroform, DMF, THF, NMP, aseton ve etilen glikol gibi farklı polarite ve uçuculuk özelliklerine sahip 6 farklı çözücüde ultrasonik karıştırma yöntemiyle rGO'yu dağıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Her bir dispersiyon, 50 mL'lik çözücüde 15 mg rGO'nun 40 dk. boyunca buz banyosunda ultrasonik prob kullanılarak karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Bu işlemin ardından, hazırlanan dispersiyonlarda homojen rGO dağılımının gerçekleşip gerçekleşmediği ve homojen dağılım sağlanan dispersiyonlarda ise kararlılığın belirli bir süre (45 dk. boyunca) korunup korunmadığı gözlenmiştir.

Dağıtıcı ortam olarak aseton, DMF ve etilen glikol kullanıldığında rGO'nun homojen dağılmadığı, topaklanmaların meydana geldiği ve çökme eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra; kloroform, THF ve NMP kullanılarak hazırlanan rGO dispersiyonlarında herhangi bir aglomerasyon olmaksızın homojen

görünümlü oldukları ve hatta bir hafta sonra bile bu homojen görünümlerini korudukları belirlenmiştir.

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında diğer önemli bir faktör kullanılan çözücünün uçuculuğudur. rGO'nun dağıtıldığı çözücünün elde edilecek nanokompozit polimerik reçineden belirli bir sürede kolaylıkla uzaklaşabilmesi önemli bir kriterdir. Bundan dolayı, rGO'nun homojen ve kararlı dispersiyonlarının elde edilmesine olanak sağlayan bu üç çözücüden en uçucu çözücü olan kloroform polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılmak üzere seçilmiştir. Tüm nanokompozit numuneler rGO'nun kloroformda dağıtıldığı dispersiyonlar kullanılarak hazırlanmıştır.

5.4 rGO Katkılı Polimer Nanokompozitlerin 3B Yazıcı ile Üretimi

Bölüm 5.1'de bileşimi verilen akrilik reçineye ağırlıkça % 0.1, % 0.25 ve % 0.5 oranlarında rGO katkılandırılarak ve katkılandırılmaksızın dört farklı bileşimde polimer nanokompozit termoset malzemeler 3B yazıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Üretim sürecinde izlenen adımlar aşağıda sırasıyla sunulmuştur (Şekil 5.5):

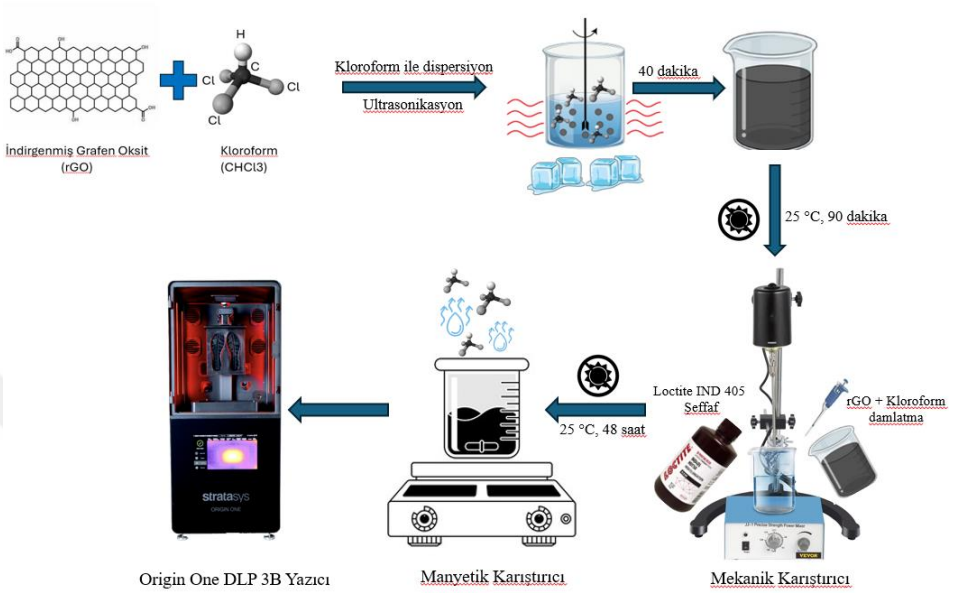
(i) Belirlenen miktarda rGO, 50 mL kloroform içerisinde, 40 dk boyunca buz banyosunda prob ultrasonikatör kullanılarak dağıtılmıştır.

(ii) Elde edilen homojen rGO dispersiyonu, 6000 rpm hızında mekanik olarak karıştırılan 300 g şeffaf akrilik reçineye 30 dakika boyunca damla damla ilave edilmiştir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra mekanik karıştırma işlemine 90 dakika daha devam edilmiştir.

   a. 3B baskı sırasında çözücü varlığının baskı sürecine ve ürün özelliklerine etkisini incelemek amacıyla, bir set üretim çözücü uzaklaştırma işlemi yapılmadan, **K_AC ve K_0.1_AC kodlu numuneler** (ii) numaralı adımın ardından doğrudan üretime geçilerek gerçekleştirilmiştir. İlgili numunenin üretim bilgileri Tablo 5.4'te sunulmuştur.

(iii) Çözücünün uzaklaştırılması amacıyla, elde edilen karışım oda sıcaklığında ve manyetik karıştırıcı kullanılarak 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma süresince akrilik reçinenin UV ışınımından etkilenmesini önlemek için işlemler karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir.

(iv) Dağıtıcı çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 3B baskıya hazır hale getirilen homojen nanokompozit reçine, çökelme gözlenmeksizin, Şekil 5.6'de gösterildiği üzere 3B yazıcının üretim tankına aktarılmıştır. 3B baskı işlemi, Tablo 5.2'de verilen baskı parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. 5 Polimer nanokompozit üretim şematik gösterimi



Şekil 5. 6 Polimer nanokompozit reçinenin 3B yazıcı tankına dökümü

Dijital tasarımdan fiziksel üretim aşamasına geçilebilmesi için; CAD modelleri 3B yazıcının takım yolu hazırlama yazılımı olan GrabCAD Print yazılımına aktarılmış, kürleme ve üretim parametrelerinin belirlenmesinin ardından bilgisayar aracılığıyla .print uzantılı üretim dosyası Origin One 3B

yazıcıya gönderilmiştir. Yazıcının dijital arayüzü üzerinden ilgili üretim paketi seçilerek baskı süreci başlatılmıştır.

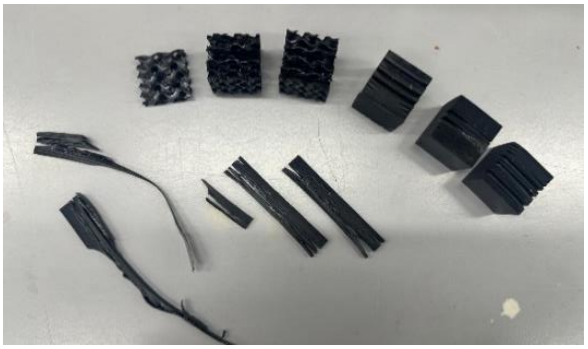
Baskı parametreleri; 3 mW/cm² ışık yoğunluğu, 100 µm varsayılan katman çözünürlüğü (katman yüksekliği) ile belirlenmiştir. Pozlama gecikmesi, ilk katman kürleme aşamasında 205 s, model katmanlarında ise 8 s olarak ayarlanmıştır. Pozlama süresi, ilk katman için 17.8 s, model katmanları için ise 4.7 s olarak uygulanmıştır. Ayırma mesafesi hem ilk katman hem de model katmanlarının kürlenmesi sırasında 6 mm olarak belirlenmiştir. Ayrıca, 3B yazıcının üretim alanı ön ısıtma ve reçine ön ısıtma sıcaklıkları, üretim süresi boyunca 25 °C'de sabit tutulmuştur.

Tablo 5.2'de ayrıntıları verilen 3B basım parametreleri ile elde edilen rGO katkısız ve ağırlıkça % 0.1, % 0.25 ve % 0.5 oranında rGO katklı termoset bazlı nanokompozit numunelerin kodları sırasıyla AC, 0.1_AC, 0.25_AC, 0.5_AC, K_AC ve K_0.1_AC şeklindedir (Tablo 5.4).

Tablo 5.4 AC kodlu numunelerin malzeme bileşimi

Kısa Kodu	AC	0.1_AC	0.25_AC	0.5_AC	K_AC	K_0.1_AC
İçerik	rGO katkısız akrilik malzeme	Ağırlıkça % 0.1 oranında rGO katkılı akrilik nano-kompozit	Ağırlıkça % 0.25 oranında rGO katkılı akrilik nano-kompozit	Ağırlıkça % 0.5 oranında rGO katkılı akrilik nano-kompozit	rGO katkısız, kloroform uzaklaştırıl-maksızın elde edilen akrilik malzeme	Ağırlıkça %0.1 oranında rGO katkılı, kloroform uzaklaştırıl-maksızın elde edilen akrilik nano-kompozit

rGO katkı oranının artırılmasıyla gerçekleştirilen üretimlerde, üç boyutlu yazıcıda yeterli kürleme sağlanamadan baskı işleminin tamamlandığı ve hatalı ürünlerin ortaya çıktığı görülmüştür (Şekil 5.7).



Şekil 5. 7 0.5_AC kodlu hatalı üretim

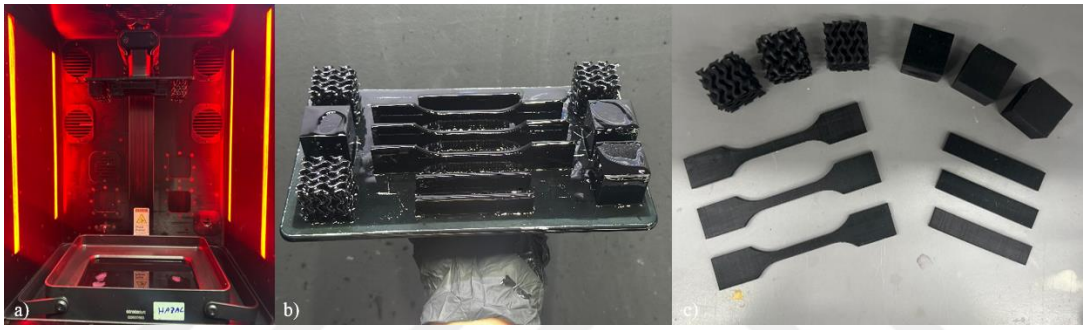
(v) (iv) maddesinde uygulanan 3B basım işlemi ile ortaya çıkan üretim sorunlarını gidermek amacıyla, baskı parametreleri Tablo 5.3'de verilen optimize edilmiş değerler doğrultusunda uygulanmıştır. Optimizasyon kapsamında parametreler aşağıdaki şekilde ayarlanmıştır: ışık yoğunluğu 5 mW/cm²'ye yükseltilmiş, varsayılan katman çözünürlüğü (katman yüksekliği) 50 µm'a düşürülmüştür. Pozlama gecikmesi, ilk katman kürleme aşamasında 140 s, model katmanlarında 5 s olarak belirlenmiştir. Pozlama süresi ise ilk katman için 43.2 s, model katmanları için 10.5 s olarak uygulanmıştır. Ayırma mesafesi hem ilk katman hem de model katmanlarında 6 mm olarak korunmuştur. Ayrıca, 3B yazıcının üretim alanı ön ısıtma ve reçine ön ısıtma değerleri, üretim tamamlanana kadar 25 °C'de sabit tutulmuştur.

Toplam dört parametrenin optimize edilmesinde belirtilen sayısal değerler, Origin One 3B yazıcıda ticari olarak kullanılan elektrostatik (ESD) özellikli karbon tabanlı polimer nanokompozitlerin üretiminde kullanılan akrilik reçinelerin baskı parametreleri referans alınarak belirlenmiştir [56].

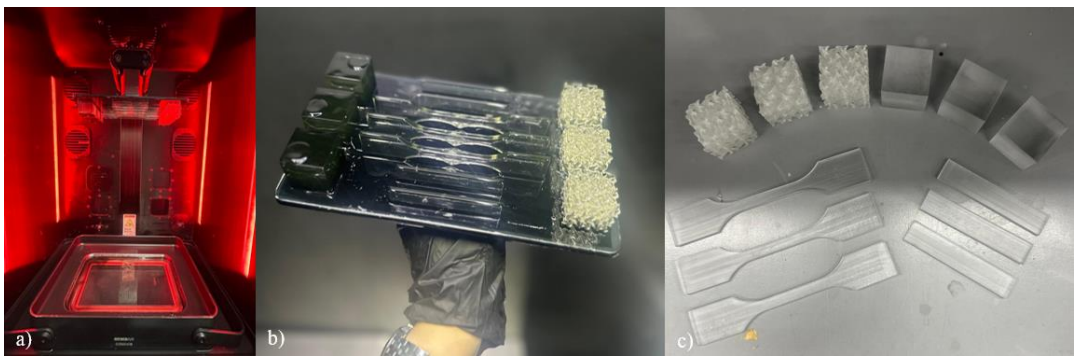
Tablo 5.3'de ayrıntıları verilen 3B basım parametreleri ile elde edilen rGO katkısız ve ağırlıkça % 0.1, % 0.25 ve % 0.5 oranında rGO katklı termoset bazlı nanokompozit numunelerin kodları sırasıyla ACN, 0.1_ACN, 0.25_ACN ve 0.5_ACN olarak belirlenmiştir (Tablo 5.5). Elde edilen ürünlerde herhangi bir şekilsel hata gözlenmemiştir (Şekil 5.8, Şekil 5.9).

Tablo 5.5 ACN kodlu numunelerin bileşimi

Numune Kodu	ACN	0.1_ACN	0.25_ACN	0.5_ACN
İçerik	rGO katkısız akrilik malzeme	Ağırlıkça % 0.1 oranında rGO katkılı akrilik nanokompozit	Ağırlıkça % 0.25 oranında rGO katkılı akrilik nanokompozit	Ağırlıkça % 0.5 oranında rGO katkılı akrilik nanokompozit



Şekil 5. 8 0.1_ACN kodlu başarılı üretim; a) 3B baskı anında, b) baskı tablasından görsel kesit, c) nihai deneysel numuneler

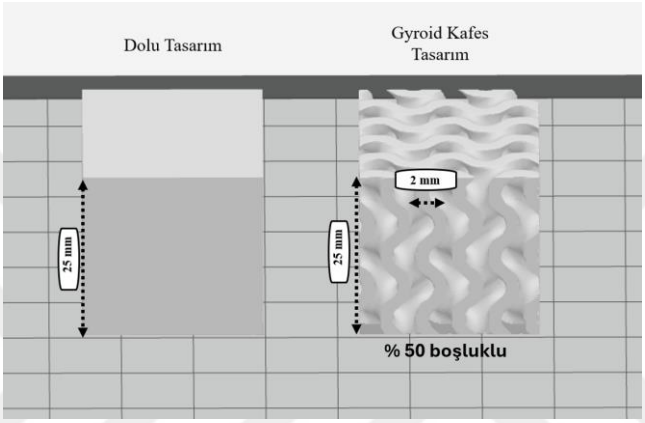


Şekil 5. 9 ACN kodlu başarılı üretim a) 3B baskı anında, b) baskı tablasından görsel kesit, c) nihai deneysel numuneler

Farklı 3B basım koşulları uygulanarak elde edilen AC ve ACN kodlu numuneler çekme ve darbe test çubuklarının yanı sıra üçlü periyodik minimal yüzey (TPMS) kafes tasarımlarından biri olan gyroid kafes yapısında da üretilmiştir. Alternatif

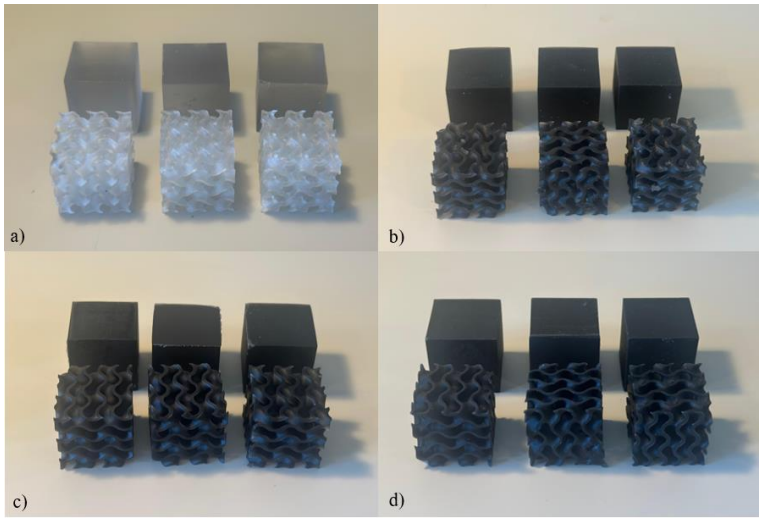
olarak, dolu tasarımda da numune üretimleri gerçekleştirilmiş olup basma test sonuçları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Şekil 5.10'da gösterildiği üzere, küp numuneler 25 × 25 × 25 mm^3 boyutlarında tasarlanmıştır ve gyroid kafes tasarımının duvar kalınlığı 2 mm olarak belirlenmiştir. Dolu tasarım, CATIA yazılımı kullanılarak modellenmiş olup gyroid kafes tasarımı ise nTop yazılımında %50 gözeneklilik ile oluşturulmuş ve .stp uzantılı dosya formatı ile GrabCAD Print yazılımına aktarılmıştır. Baskı parametreleri bu yazılım üzerinden belirlenerek üretime başlanmıştır.



Şekil 5. 10 Dolu tasarım ve gyroid kafes tasarımı

Şekil 5.11'de de görüldüğü gibi; katkısız ve farklı oranlarda rGO içeren ACN kodlu numuneler hem dolu hem de kafes yapıda küp modellerinde olmak üzere başarılı bir şekilde üretilmiştir.

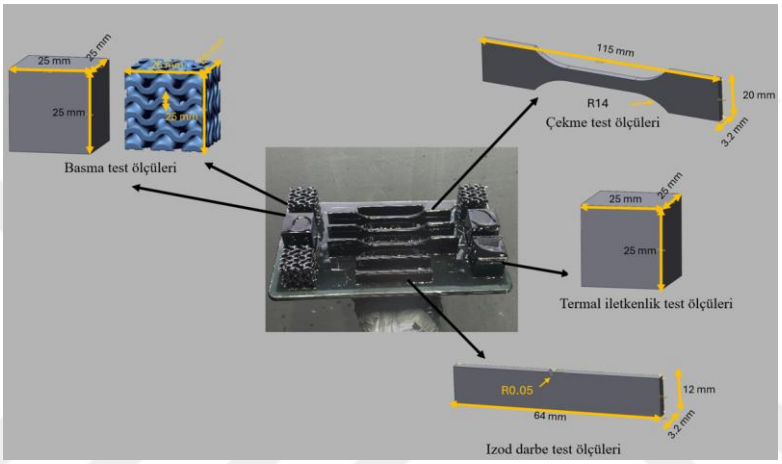


Şekil 5. 11 3B yazıcı ile üretilen dolu ve kafes yapıdaki numuneler; a) ACN b) 0.1_ACN c) 0.25_ACN d) 0.5_ACN

5.5 Karakterizasyon Yöntemleri

rGO katkısının, geliştirilen fotopolimer nanokompozitlerin yapısal bütünlüğü, mekanik performansı, termal kararlılığı ve termal iletkenlik özellikleri üzerindeki etkilerini kapsamlı bir şekilde incelemek amacıyla çeşitli karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır.

Şekil 5.12'de karakterizasyon yöntemlerinde kullanılan test numunelerin dosya tasarımı ve numune boyutları gösterilmiştir.



Şekil 5. 12 Foto-kürlenebilir DLP teknolojisiyle elde edilmiş test numuneleri

5.5.1 XRD Analizi

Polimer nanokompozit numunelerin kristalografik yapıları, X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Ölçümler, PANalytical X'Pert PRO model difraktometre ile 2θ = 2°–70° aralığında ve 1°/dk. tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

5.5.2 FE-SEM Analizi

Polimer nanokompozit numunelerinde rGO tabakalarının dağılım özelliklerini ve mikroyapısal detayları incelemek amacıyla Thermo Scientific Apreo 2 S LoVac model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılmıştır. Görüntülemeden önce, tüm numunelerin yüzey iletkenliğini artırmak ve çözünürlüğü iyileştirmek amacıyla Polaron model kaplama cihazında ince bir platin (Pt) tabakasıyla kaplama yapılmıştır. FE-SEM görüntüleri, 2.00 kV ve 3.00 kV

ivme gerilimlerinde, 100.000×, 250.000× ve 750.000× büyütmelerde elde edilmiştir.

5.5.3 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Analizi

Polimer nanokompozitlerin termal özellikleri, Netzsch DSC 3500 Sirius model cihaz kullanılarak diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemi ile incelenmiştir. Ölçümler, -100+300 °C sıcaklık aralığında ve 10 °C/dak ısıtma hızıyla, azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

5.5.4 Shore D Sertlik Testi

Farklı rGO takviye oranlarına sahip polimer nanokompozitlerin Shore D sertlikleri ASTM D2240 ile ISO (868/7619) standartlarına uygun olan PCE-DD-D model durometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Durometre, en az 6 mm kalınlığındaki malzemelerde yüzey girintisi oluşturmak için 30°'lik ve 50 N kuvvetli bir deliciye sahiptir [57]. Testler, her bir numunenin yüzeyinin üç farklı noktasından ölçüm alınarak gerçekleştirilmiş ve ortalama Shore D sertlik değerleri raporlanmıştır.

5.5.5 Çekme Testi

rGO katkılı polimer nanokompozitlerin mekanik çekme testleri ASTM D638 tip IV standardına uygun olarak Instron 5982 model elektromekanik universal test cihazı kullanılarak 50 mm/dk. çekme hızında gerçekleştirilmiştir. Cihazın kapasitesi 100 kN olup, ölçüm doğruluğu ±% 0.5 ve 1/500 yük hücre kapasitesinin altında okunabilmektedir. Her bir nanokompozitin çekme testi üç numune ile gerçekleştirilmiş olup sonuçların ortalaması alınmıştır. Toplam uzunluğu 115 mm, omuz bölgesindeki genişliği 20 mm, omuz yarı çapı 14 mm ve kalınlığı 3.2 mm olan çekme test numuneleri kullanılmıştır [58]. Çekme testi sonucunda malzemelerin maksimum çekme dayanımı (MPa), elastisite modülü (MPa), kopma anındaki dayanım (MPa) ve kopma anındaki uzama (%) değerleri belirlenmiştir.

Elde edilen enerji değerleri, eşitlik (5.1)'de kullanılarak malzemenin Izod darbe mukavemeti değerine ulaşılmıştır [59].

ASTM D638 tip IV standardında deney numunelerinin maksimum çekme dayanımı, E-modülüs, kopma uzaması ve kopma dayanımı aşağıdaki formüller (Eşitlik 5.1, Eşitlik 5.2, Eşitlik 5.3 ve Eşitlik 5.4) ile hesaplanmaktadır:

$$\text{Maksimum Çekme Dayanımı } (\sigma_{maks}) = \frac{F_{maks}}{A_0} \tag{5.1}$$

Burada;

- F_{maks}: Deney esnasında ölçülen maksimum kuvvet (N),
- A_0: Numune başlangıç kesit alanı (mm^2) olarak tanımlanır.

$$\text{E-modülüs } (E) = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \tag{5.2}$$

Burada;

- $\Delta\sigma$: Gerilme değişimi,elastik bölgede seçilen iki nokta arasındaki gerilme farkıdır,
- $\Delta\varepsilon$: Gerinim değişimi, aynı iki nokta arasındaki birim uzama farkı olarak tanımlanır.

$$\text{Kopma Uzaması } (\%) = \frac{L_b - L_0}{L_b} \times 100 \tag{5.3}$$

Burada;

- L_b: Kopma anındaki ölçülen boydur,
- L_0: Başlangıç anındaki ölçülen boy olarak tanımlanır.

$$\text{Kopma Dayanımı } (\sigma_b) = \frac{F_b}{A_0} \tag{5.4}$$

Burada;

- F_b: Kopma anındaki kuvvet (N),
- A_0: Başlangıç kesit alanı olarak tanımlanır.

5.5.6 Darbe Testi

Üç boyutlu basım ile üretilen polimer nanokompozit malzemelerde darbe deneyleri, ASTM D256 darbe testi standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Darbe deneyinde, ASTM standardına göre deney numunelerinin boyutları 64 × 12 × 3.2 mm^3 olarak hazırlanmıştır.

Darbe testi öncesinde numuneye çentik açma işlemi uygulanmıştır. Her numunenin orta merkezinden yaklaşık 2 mm derinliğinde V tipi (0.05R) çentik açılmıştır.

Deneyler, Mohr Federhaff AG marka darbe test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın ölçüm kadranı her test öncesi sıfıra ayarlanmıştır. Izod test standartına uygun bağlama aparatı ile numuneler test bölgesine dikey konumda ve çentik darbe yönüne bakacak şekilde yerleştirilmiştir. Darbe testi sonrası cihaz üzerinde kırılma sırasında soğurulan enerji (J) değerine ulaşılmıştır.

Elde edilen enerji değerleri, eşitlik (5.5)'de kullanılarak malzemenin Izod darbe mukavemeti değerine ulaşılmıştır [59].

ASTM D256 standardında çentikli deney numunelerinin Izod darbe mukavemeti, J/m biriminde aşağıdaki formül (Eşitlik 5.5) ile hesaplanmaktadır:

$$\text{Darbe Mukavemeti (J/m)} = \frac{E}{t} \tag{5.5}$$

Burada;

- E: Kırılma sırasında soğurulan enerji (J),
- t: Numune kalınlığı (m) olarak tanımlanır.

5.5.7 Basma Testi

Deneyler, Zwick Roell Z250 marka test cihazı kullanılarak 0.5 ± 0.2 mm/dk. yükleme hızında gerçekleştirilmiştir. Cihazın maksimum yük kapasitesi 250 kN olup, testler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Basma deneyleri, ASTM D695 standardına uygun olarak yapılmıştır. Bu kapsamda, deney numunelerinin boyutları 25 × 25 × 25 mm^3 olarak gyroid kafes ve dolu tasarım olarak 2 farklı iç doluluğa sahip küp modeller hazırlanmıştır.

Basma testi ile malzemelerin sıkıştırma altında basma dayanımı değerleri ölçülmüştür. Elde edilen maksimum kuvvet (F_{maks}) ve numune başlangıç kesit alanı (A_0) değerleri eşitlik (5.6)'de kullanılarak basma dayanımı σ_c değerleri formül hesaplanmıştır [60]:

$$\text{Basma Dayanımı } (\sigma_c) = \frac{F_{maks}}{A_0} \tag{5.6}$$

Burada;

- F_{maks}: Maksimum uygulanan basma kuvveti (N),
- A_0: Başlangıç kesitinin alanıdır (mm^2).
    - Küp şeklinde numune için $A_0 = a^2$ (a = bir kenar uzunluğu) olarak tanımlanır.

5.5.8 Termal İletkenlik Testi

Farklı rGO takviye oranlarına sahip polimer nanokompozitlerin termal iletkenlik özelliklerinin hassas analizi için Hot Disk® TBS 2500S model cihaz kullanılmıştır (Şekil 5.13). Deney numunelerinin boyutları 25 × 25 × 25 mm^3 olup dolu tasarım küp model olarak hazırlanmıştır Ölçümler, 25 °C'de, 40 s süreyle 30 mW güç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Termal iletkenlik testleri, ISO 22007-2 ve ASTM E3088-25 standartlarına uygun olarak yapılmıştır.



Şekil 5. 13 a) ACN numunesinin kapton yalıtımlı sensöre bağlanması, b) Hot Disk® TPS 2500 S test cihazı

6
BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 3B Basım Koşullarının rGO Katkılı Nanokompozitlerin Üretim ve Ürün Özellikleri Üzerine Etkisi

Foto-kürlenebilir reçineler, polimerizasyon mekanizmalarına göre temel olarak iki gruba ayrılmaktadır: serbest radikal fotopolimerizasyon ve katyonik fotopolimerizasyon. Endüstriyel uygulamalarda en yaygın kullanılan yöntem, serbest radikal fotopolimerizasyondur [61–63]. Foto-kürlenebilir eklemeli imalat teknolojisinde foto-polimerizasyon ışığın dalga boyu, ışık yoğunluğu, pozlama süresi, katman çözünürlüğü, platform ayırma mesafesi ve ikincil kürleme işleminin varlığı ve türü gibi 3B basım parametrelerinin yanı sıra kullanılan polimerik reçinenin kimyasal ve fiziksel özellikleri, foto-başlatıcı türü, konsantrasyonu, çözücü varlığı, türü ve miktarından etkilenmektedir [63].

Kullanılan ışık dalga boyunun, reçine içerisinde bulunan fotobaşlatıcının absorpsiyon aralığı ile uyumlu olması gerekmektedir. DLP teknolojisinde yaygın olarak 385 nm veya 405 nm dalga boyuna sahip UV ışık kaynakları kullanılmaktadır. Reçine ile 3B yazıcı arasındaki dalga boyu uyumsuzluğu, reçinenin yetersiz kürlenmesine yol açabilmektedir. Bu çalışma kapsamında, 385 nm dalga boyuna sahip UV ışık kaynağı tercih edilmiştir. Ayrıca, 3B yazıcıda üretim sırasında her katmanın kürlenmesinin ardından baskı platformunun gerçekleştirdiği ayırma mesafesi, üretim kalitesi üzerinde etkili parametrelerden biridir. Platform ayırma mesafesinin aşırı yüksek olması durumunda, katmanlar arasında ayrılma (delaminasyon) meydana gelebilmekte veya numunede doğrudan kopma gözlemlenebilmektedir. Bu çalışmada platform ayırma mesafesi Tablo 5.2'de ve Tablo 5.3'de paylaşıldığı üzere sabit değerde tutulmuş olup 6 mm olarak seçilmiştir. Platform ayırma mesafesinin 6 mm seçilmesinde, Origin One 3B yazıcıda üretilebilen akrilik reçine üretimlerinin platform ayırma mesafe parametre değeri referans alınmıştır [64].

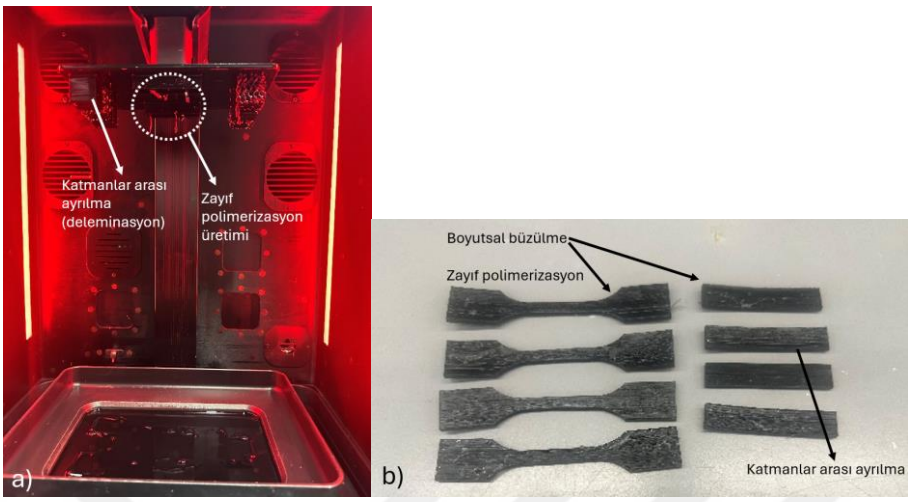
Foto polimerizasyonun etkilendiği önemli bir faktör ise çözücü etkisidir. Kullanılan çözücü, malzeme içerisindeki monomer ve oligomer konsantrasyonunu düşürerek

reçinenin seyrelmesine neden olabilmektedir [65]. Bu durum kürlenmeyi etkileyerek çapraz bağ yoğunluğunun düşmesine yol açmaktadır. Ayrıca çözücü, serbest radikal esaslı sistemlerde polimer zincir uzunluğunu sınırlamakta ve mekanik dayanımın azalmasına neden olmaktadır. Çözücünün varlığı ile UV bölgesinde absorpsiyon göstermesi, malzemenin ışık geçirgenliğini azaltmakta ve DLP teknolojisi ile gerçekleştirilen üretimlerde kürlenmeyi sınırlamaktadır. Bu durum, özellikle 3B baskı esnasında alt katmanlarda eksik polimerizasyon oluşmasına ve uygulanan pozlama süresinin düşük kalmasına neden olabilmektedir. Aynı zamanda foto-polimerizasyon sürecinde ilave edilen çözücünün tamamen uzaklaştırılması mümkün olmamakla birlikte, ikincil kürleme aşamasında büyük ölçüde buharlaşmaktadır. Ancak bu süreç, üretilen modellerde mikro boşluk oluşumu, boyutsal büzülme ve katmanlar arası bağlanma zayıflığı gibi olumsuz etkiler meydana getirebilmektedir [65].

Bu çalışmada, reçine içerisinde rGO dağılımını iyileştirmek için kullanılan kloroform çözücüsünün varlığının 3B baskı ve ürün özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla; Tablo 5.2'deki üretim parametreleri uygulanarak katkısız (K_AC) ve ağırlıkça %0.1 oranında rGO katkılı (K_01_AC) numuneler kloroform varlığında üretilmiştir. K_AC ve K_0.1_AC kodlu numunelerin 3B baskı esnasında üretim alanı ön ısıtma ve reçine ön ısıtma parametreleri 25 °C olarak belirlenmiştir. İkincil işlem olarak UV ışık kaynağı kullanılmıştır. Şekil 6.1, kloroform varlığında üretilen rGO içeren numunenin baskı esnasında ve sonrasındaki görünümlerini göstermektedir. Kloroform varlığı, reçineyi seyrelterek viskozitesini düşürmüştür. Bu durum baskı sırasında numune yüzeyinden akmaya başlayan reçine görüntülerine de yol açmıştır (Şekil 6.1a). 3B baskı tamamlandıktan sonra ise üretilen numunelerde katmanlar arası ayrılma (deleminasyon) net bir şekilde görülürken numunelerde boyutsal büzülme olduğuda ortaya çıkmıştır (Şekil 6.1b). Bu durumunun polimerizasyonun tamamlanamaması sonucu 3B baskı yüzey kalitesini düşürdüğünü söylemek mümkündür.

Aynı 3B baskı koşullarında herhangi bir çözücü kullanmaksızın üretilen katkısız (AC) ve ağırlıkça %0.1 oranında rGO katkılı (0.1_AC) numunelerde ise 3B baskı esnasında her katmanın kürlenebildiği ve numune yüzeylerinden reçine akma kalıntıları oluşmadığı gözlenmiştir. 3B baskı sonrası üretimlerin hedeflendiği boyut

ve şekilde başarılı bir şekilde üretildiği ve katmanlar arası kürlenme sürecinin tamamlandığı gözlenmiştir.



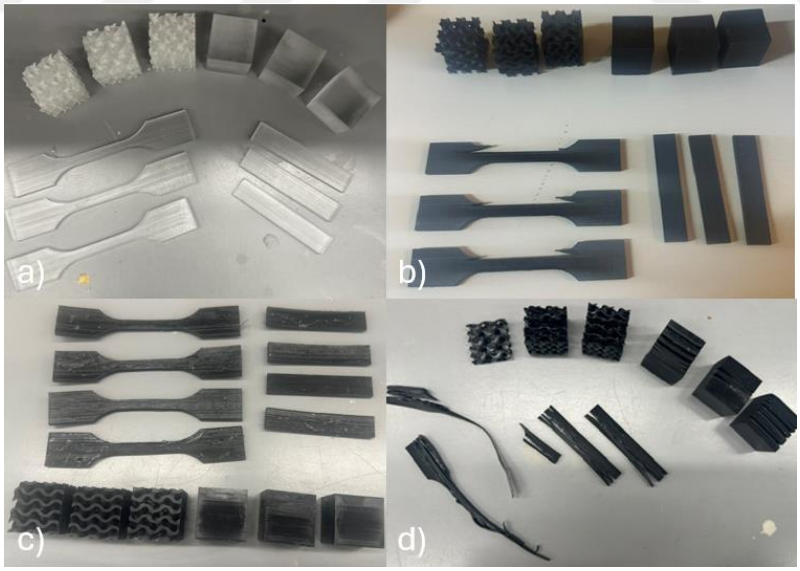
Şekil 6. 1 Ağırlıkça %0.1 oranında rGO katkılı, kloroform uzaklaştırılmaksızın elde edilen akrilik nanokompozitler a) Baskı esnasında, b) Baskı sonrası

Tablo 6.1 kloroform varlığında ve çözücü kullanılmaksızın aynı 3B baskı koşullarında üretilen rGO katkısız ve ağırlıkça %0.1 oranında rGO katkılı numunelerin çekme testi sonuçlarını göstermektedir. 3B basım esnasında reaksiyon ortamında çözücü varlığının hem katkısız hem de rGO içeren numunelerin çekme mukavemeti özelliklerini önemli derecede düşürdüğü ve bu düşüşün rGO katkısız numuneler için daha şiddetli olduğu görülmektedir. Foto-polimerizasyon sırasında üretim alanı ve reçinenin ısısı kloroformu tamamen uzaklaştırmaya yetmemiştir. DLP teknolojisi ile üretim esnasında malzeme içerisindeki kloroformun kürlenme derinliğini sınırlayarak alt katmanlarda yeterli polimerizasyon gerçekleşmemiş ve polimerizasyonun tamamlanması için pozlama süresi yetersiz kalmıştır [66]. Bu durum nihai ürünlerde çekme mukavemeti özelliklerini zayıflatan gözenekli yapı, boyutsal büzülme ve katmanlar arası zayıflık olarak gözlenmiştir. Bu nedenle diğer tüm numunelerin 3B baskı işlemleri kloroform tamamen uzaklaştırıldıktan sonra çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6.1 Çözücü varlığında ve çözücü olmaksızın üretilen numunelerin çekme testi sonuçları

Numune Kodları	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	E- Modülüs (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Kopma Dayanımı (MPa)
K_AC	19.69 ± 2.31	296.36 ± 0.10	0.43 ± 0.08	18 ± 2.3
K_0.1_AC	27.80 ± 2.20	385.00 ± 0.08	0.31± 0.10	23 ± 2.8
AC	27.71 ± 0.65	490.16 ± 0.05	0.67 ± 0.03	25 ± 2.0
0.1_AC	29.16 ± 1.35	550.00 ± 0.07	0.34 ± 0.06	23 ± 1.7

Şekil 6.2 herhangi bir çözücü kullanılmadan Tablo 5.2'deki üretim parametreleri uygulanarak üretilen katkısız (AC) ve ağırlıkça %0.1, %0.25 ve %0.5 oranında rGO katkılı (sırasıyla 0.1_AC, 0.25_AC ve 0.5_AC) numuneleri göstermektedir. Bu üretim koşullarında rGO katkı oranı artırıldıkça üretimin zorlaştığı hatta %0.5 rGO oranında üretimin tamamlanamadığı görülmüştür.



Şekil 6. 2 AC kodlu numuneler, a) AC, b) 0.1_AC, c) 0.25_AC, d) 0.5_AC

rGO katkılandırılması ile değişen viskozite gibi polimer reçine özellikleri foto polimerizasyon mekanizmasını etkilemektedir [67]. Polimer nanokompozit malzemelerde katkı oranının artırılması, reçinenin viskozite değerinin yükselmesine neden olmaktadır. Artan viskozite, 3B baskı sürecinde ışık

penetrasyonunu azaltarak yetersiz polimerizasyona yol açmakta ve bunun sonucunda üretilen malzemenin mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilenebilmektedir. Tablo 5.2'de paylaşılan 3B üretim parametreleri ile üretilen numunelerin çekme, darbe ve sertlik testi sonuçları Tablo 6.2'de verilmiştir. Bu mekanik dayanımdaki düşüş, numunelerin tam kürlenememesinden kaynaklanabilmektedir. Özellikle rGO katkı oranı artırıldıkça mekanik çekme özelliklerinin zayıflaması yeterli ışık penetrasyonunun sağlanamaması şeklinde yorumlanabilmektedir [67]. Ayrıca, takviye oranına bağlı olarak viskozite artışı kürlenme homojenliğini düşürmekte ve katmanlar arasında düzensiz bir yapı oluşmasına neden olabilmektedir. Bu çalışmada, ağırlıkça rGO oranı artırıldıkça malzemenin kırılma tokluğu sonuçlarında olumlu bir artış olmadığı gözlenmiştir. Bu durum, rGO oranı arttıkça DLP yazıcıda fotopolimerizasyon sürecinin zorlaştığını göstermektedir. Reçinenin rGO katkılandırma kaynaklı viskozite değişimi fotopolimerizasyonu olumsuz etkilemektedir. Bunun sonucunda üretilen numunelerde mikro boşluklar ve kusurlar oluşmaktadır. Bu kusurlar malzemenin kırılma tokluğu sonuçlarını düşürmektedir [67].

Thi Hong ve ark. (2020) tarafından bildirilen sonuçlara göre rGO katkısı polimerik matriste UV ışığının saçılmasına ve emilmesine neden olabilmektedir [68]. Sonuç olarak, katkı oranı artırıldıkça nanokompozit sıvı reçineye daha az UV ışığı nüfuz etmekte ve yeterince kürlenmemiş baskılar elde edilebilmektedir. Bu durum Şekil 6.2'de görüldüğü üzere rGO katkı oranı artırıldıkça katmanlar arası düzensiz yapıya sahip numuneler üretilmiştir. 0.1_AC kodlu çekme testi numunelerinin omuz bölgesinde katmanlar arası ayrılma gözlenmiştir (Şekil 6.2b).

0.25_AC kodlu numunelerde (Şekil 6.2c) üretimlerde gözle görülebilir şekilde yüzey pürüzlülüğündeki artış yüzey kalitesini olumsuz etkilemiş ve çekme dayanımında belirgin bir düşüş meydana gelmiştir. 0.25_AC numunesinin maks. çekme dayanımında AC ve 0.1_AC numunelerine göre sırasıyla %2.56 ve %7.41'lik düşüşler gözlenmiştir. Kopma dayanımının değişiminde de benzer bir davranış meydana gelmiştir. 0.25_AC'nin kopma dayanımı AC'ye göre %28 0.1_AC'ye göre %20 oranında düşmüştür. Mekanik test sonuçlarında saptanan bu tutarsızlıklar, kürlenme sürecinin yeterince etkin olmadığını göstermektedir. 0.5_AC kodlu numunelerin (Şekil 6.2d) üretiminde ise, bazı bölgelerin üretilemediği ve bazı parçaların baskı tablasına tutunamadığı net bir şekilde

gözlemlenmiştir. 0.5_AC kodlu numunelere çekme testi gerçekleştirmek için gerekli numune şekli ve boyutu sağlanamamıştır.

Tablo 6.2 AC kodlu numunelerin mekanik özellikleri

Numune Kodları	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	E- Modülüs (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kırılma Tokluğu (J/m)	Shore D Ortalama Sertlik Değeri
AC	27.71 ± 0.65	490.16 ± 0.05	0.67 ± 0.03	25 ± 2.0	60.20 ± 0.80	42 ± 2
0.1_AC	29.16 ± 1.35	550.00 ± 0.07	0.34 ± 0.06	23 ± 1.7	65.36 ± 0.35	68 ± 5
0.25_AC	27.00 ± 1.15	495.20 ± 0.09	0.75 ± 0.05	18 ± 1.9	61.72 ± 0.40	44 ± 4

Sonuç olarak, ağırlıkça rGO katkı oranı artırıldıkça viskozitesindeki değişime bağlı olarak kürlenme sorunlarıyla karşılaşıldığından ve bunun hedeflenen boyut ve özelliklerde ürün elde edilmesini engellemesinden dolayı şık yoğunluğu, katman çözünürlüğü, pozlama gecikmesi ve pozlama süresi gibi baskı parametreleri eş zamanlı olarak optimize edilmiştir.

DLP teknolojisinde ışık yoğunluğu birim alana düşen ışık gücü (mW/cm²) olarak ifade edilir. Baskı sürecinde yüksek ışık yoğunluğu, kürlenme hızını artırmakla birlikte, aşırı çapraz bağlanmaya neden olarak daha sert ve kırılgan bir malzeme yapısının oluşmasına yol açabilmektedir [69]. Buna karşılık, düşük ışık yoğunluğunda gerçekleştirilen baskılarda ise yetersiz polimerizasyon meydana gelmekte ve zayıf mekanik özelliklerde ürünlerin eldesine neden olmaktadır. Işık yoğunuğu 3 mW/cm²'den 5 mW/cm²'ye çıkarılarak çapraz bağlanma reaksiyonunun tamamlanması hedeflenmiştir.

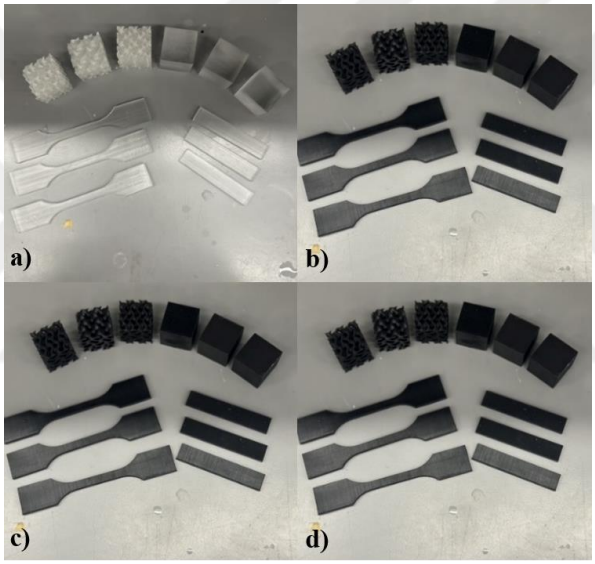
DLP teknolojisinde diğer bir önemli faktör ise pozlama süresidir. Pozlama süresi, ışık yoğunluğu ile birlikte malzemenin maruz kaldığı toplam enerji miktarını belirleyen temel parametrelerden biridir. 3B baskı sürecinde pozlama süresinin yetersiz olması, baskının tam olarak kürlenmemesine neden olmaktadır. Buna

karşılık, aşırı uzun pozlama süreleri aşırı kürlenmeye yol açmakta ve özellikle karmaşık geometrilere sahip modellerde detay kaybı ile sonuçlanabilmektedir [70]. Thi Hong ve ark. (2020) çalışmalarında, 3B baskıda kürlenme derinliğinin uygulanan pozlama süresine bağlı olduğu belirtilmiştir. Belirli bir reçine için kürlenme derinliği, reçinenin maruz kaldığı ışık enerjisi ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, pozlama parametreleri 3B yazıcı baskı işlemini optimize etmek ve istenilen parça özelliklerini elde etmek için kritik öneme sahiptir [71].

Polimer nanokompozit malzemelerde kürlenme adımlarının doğru şekilde belirlenmesi kritik öneme sahiptir. Bunun temel nedeni, rGO nanotabakalarının ışık penetrasyonu ve kimyasal etkileşimler üzerinde etkili olmasıdır. rGO katkı oranının artmasıyla birlikte malzeme içerisinde ışık saçılması ve absorpsiyon meydana gelmekte, bu durum da 3B baskı sürecinde alt katmanlara ulaşan ışık miktarını azaltmaktadır [72]. Özellikle artan rGO oranı ile artan basım hatalarını ve ürün özelliklerindeki kayıpları azaltmak amacı ile; Tablo 5.2'de AC kodlu numuneler için ilk katmanda 17.8 s, model katmanında 4.7 s olarak belirlenen pozlama süresi ACN kodlu numuneler için Tablo 5.3'te verildiği gibi ilk katmanda 43.2 s, model katmanında ise 10.5 s'ye yükseltilmiştir.

Katman çözünürlüğü parametresi DLP teknolojisi için diğer önemli faktörlerden biridir. 3B baskı sürecinde polimer nanokompozit malzemeler için ideal katman yüksekliği değerleri, etkin ve homojen bir kürlenme sağlamakta ve model geometrisine bağlı olarak ince detayların başarılı bir şekilde üretilmesine olanak tanımaktadır. Buna karşın, yüksek belirlenmiş bir katman yüksekliği ile gerçekleştirilen baskılarda, daha hızlı sürede üretimlerin gerçekleşme avantajı olsa da katmanların yeterli ışık enerjisine maruz kalmaması nedeniyle homojen kürlenme sağlanamamakta ve bu durum baskı kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir [73]. 100 µm katman yüksekliğinde gerçekleştirilen üretimlerde test numuneleri olması sebebi ile bu katman yüksekliğinin üretebileceği detaylarda geometrik hassasiyet sağlanmıştır. Ancak özellikle polimer yapı içerisinde rGO nano tabakalarının oranının artması ile tam kürlenme gerçekleşememiş ve hedeflenen özelliklerde ürün elde edilememiştir. Bu nedenle, katman yüksekliği 50 µm'ye düşürülerek daha etkin bir kürlenme reaksiyonunun gerçekleşmesi hedeflenmiştir.

Sonuç olarak, düşük ışık yoğunluğunun olumsuz etkilerini gidermek amacıyla; ışık yoğunluğu 3 mW/cm^2'den 5 mW/cm^2'ye yükseltilmiş, pozlama süresi ilk katmanda 17.8 s'den 43.2 s'ye model katmanında ise 4.7 s'den 10.5 s'ye çıkarılmış ve katman yüksekliği 100 µm'den 50 µm'ye düşürülmüştür. Ayrıca, cihazda kullanılan FEP yedek parçaları her üretimde yenilenmiş ve cihazın kalibrasyon hassasiyeti her üretim öncesinde kontrol edilmiştir. Tablo 5.3'de de verilen bu 3B baskı koşullarında katkısız (ACN) ve ağırlıkça %0.1, %0.25 ve %0.5 oranında rGO katkılı (sırasıyla 0.1_ACN, 0.25_ACN ve 0.5_ACN) numunelerinden oluşan bir seri üretim gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.3'te de görüldüğü üzere farklı rGO oranlarındaki tüm numuneler hedeflenen boyutta ve geometri hassasiyetinde, hasarsız ve kayıpsız olarak başarı ile üretilebilmiştir.



Şekil 6. 3 a) ACN, b) 0.1_ACN, c) 0.25_ACN ve d) 0.5_ACN kodlu numuneler

6.2 rGO Katkılı Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri

rGO, GO'in oksijen içeren fonsiyonel gruplarının kısmen uzaklaştırılmasıyla elde edilen ve yapısal olarak grafene yakın bir malzemedir. Yapısal özellikleri olarak rGO, 2 boyutlu tabakalı yapıya sahiptir ve karbon atomları sp^2 hibritleşmiş hekzagonal ağ yapısı oluşturmaktadır. Ancak, yapısal kusurlara sahip olduğunu söylemek mümkündür. rGO, grafit gibi tam kristal düzenli tabaka dizilimine sahip değildir. Diğer taraftan; GO'nun tam olarak indirgenememesinden kaynaklı sahip olduğu oksijenli gruplar sayesinde fonksiyonelleştirilebilir ve polimerler ile iyi etkileşim sonucu kompozit yapısı oluşturmak mümkün olabilmektedir. Aynı

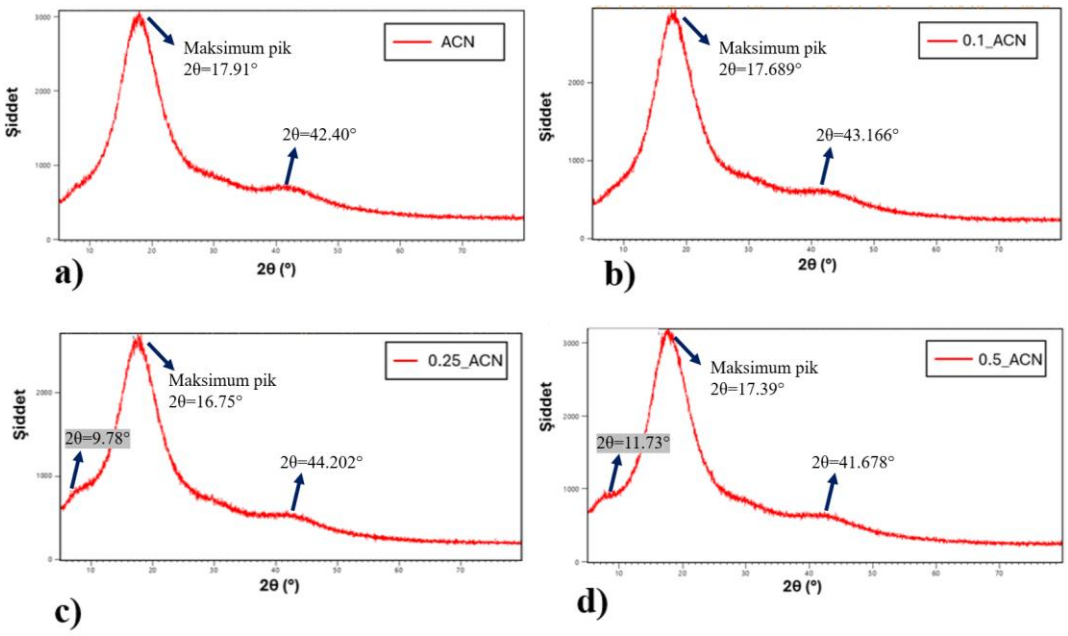
zamanda rGO katkı malzemesi olarak kullanılarak yüksek mekanik dayanımlı kompozit malzemeler elde edilebilmektedir. Yüksek termal iletkenliği sayesinde de polimer malzemelerin termal davranışlarına etkisi görülmekte ve polimer malzemelerin uygulama alanlarını genişletmektedir [74-76].

Bu çalışmada, akrilik reçineye ağırlıkça %0.1, %0.25 ve %0.5 rGO katkılandırılması yapılarak 3B baskı tekniği ile elde edilen polimer nanokompozit malzemelerin yapısal, morfolojik, mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. rGO varlığının ve miktarının artmasının akrilik reçine içerisindeki rolü ve nihai ürün özellikleri üzerine etkisi değerlendirilmiştir.

6.2.1 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

rGO katkısının polimerin kristal yapısı ve zincir düzeni üzerine etkisini incelemek amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen kırınım grafikleri Şekil 6.4 'te sunulmuştur.

Katkılandırma yapılmamış akrilik reçineye ait ACN kodlu numunenin XRD spektrumunda (002) düzleminde pik maksimumlarının $2\theta=17.91°$ ve $2\theta=42.40°$ değerlerine karşılık geldiği sırasıyla şiddetli geniş bir pik ve zayıf yayvan bir pik olmak üzere iki pik gözlenmiştir. Bu piklere ait d-aralığı değerleri ise sırasıyla 4.948 Å ve 2.129 Å'dır. Kristalin fazlara özgü belirgin ve keskin piklerinin bulunmaması, malzemenin baskın olarak amorf yapıda olduğunu göstermektedir [76]. Gözlenen geniş kırınım bandı, polimer zincirleri arasında yalnızca kısa menzilli düzenin (short-range order) mevcut olduğunu ve zincirlerin uzun menzilli periyodik bir kristal örgü oluşturmadığını ifade etmektedir. Bu durum, akrilik esaslı polimerlerin literatürde rapor edilen yapısal karakteri ile uyumludur [77].



Şekil 6. 4 ACN ve nanokompozit (0.1_ACN, 0.25_ACN ve 0.5_ACN) yapıların XRD spektrumları

Farklı oranlarda rGO katkılandırılmış polimer kompozitlerde de ACN matrisine ait amorf yapı özelliği gösteren bu iki karakteristik pik ortaya çıkmaktadır ve tüm 3B baskı yapılan numunelerde gözlenmektedir. Ancak bu piklerin maksimum değerlerinin karşılık geldiği 2θ değerlerinde kaymalar ve pik şiddetlerinde değişimler tespit edilmiştir.

0.1_ACN kompozitte, matrise ait birinci şiddetli pike ait 2θ değeri 17.689° ve d-aralığı 5.010 Å iken ikinci zayıf pike ait 2θ değeri 43.166° ve d-aralığı 2.094 Å'dır. Ağırlıkça %0.1 rGO katkısıyla 2θ=17.91°'deki şiddetli pikin kayması $\Delta 2\theta = -0.222°$ kadar olmuştur ve d-aralık artışı 4.948 Å'den 5.010 Å'a artmıştır. Bu durum, ana amorf pikin daha düşük 2θ değerine kayması, rGO ilavesiyle birlikte polimer zincirleri arasındaki ortalama mesafenin arttığını ve rGO ile akrilik reçine ara yüzey etkileşimleri sonucu zincir paketlenmesinin kısmen gevşediğini göstermektedir [78]. Belirgin olarak gözlenen ana pikin şiddetinde ise 2264.76'dan 1619.58'e yaklaşık %25.5 azalma görülmektedir. Pik şiddetindeki azalma, rGO katkısının polimer matrisin kısa menzilli düzenini bozduğunu ve amorf karakteri güçlendirdiğini göstermektedir. Bu durum, rGO'nun düşük oranlarda dahi zincirlerin düzenli paketlenmesini sınırlayıcı bir etki oluşturduğunu ortaya koymaktadır [78-80].

rGO katkı oranı ağırlıkça %0.25'e çıkarıldığında ise şiddetli geniş pikin maksimumu için 2θ = 16.75° ve d-aralığı 5.287 Å'dır. Pik kayması Δ2θ = − 1.156° şeklinde olmuştur ve d-aralık değeri 4.948 Å'den 5.287 Å'a artmıştır. Ağırlıkça % 0.5 katkı oranında aynı pikin 2θ değeri 17.39° ve d-aralığı 5.093 Å olup Δ2θ = − 0.515°'lik bir pik kayması olmuştur ve d-aralık değeri 4.948 Å'den 5.093 Å'a artmıştır. XRD analizleri, rGO katkılandırılmasının numunenin kristal yapısı üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. ACN'e kıyasla rGO katkılı numunede kristalin fazlara ait piklerin bağıl şiddetlerinde azalma, pik genişlemelerinde artış ve d-aralıklarında artış gözlemlenmiştir.

rGO'nun XRD spektrumlarında (002) düzleminde maksimumunun 2θ=26.16°'ye karşılık geldiği karakteristik bir pik gözlenir [81]. Bu pik, ACN'nin karakteristik pikinden çok daha düşük şiddetlidir. rGO piki, polimer amorf pikleri ile yakın konumda olmasına rağmen rGO'nun 2θ=26.16°'deki tepe noktası 0.1_ACN, 0.25_ACN ve 0.5_ACN'de tespit edilebilir durumdadır.

Bunun da ötesinde, rGO katkı oranı artırıldıkça 0.25_ACN ve 0.5_ACN için yaklaşık 2θ=10-12°'de bir pik noktası gözlenmektedir. Pik geniş, düşük şiddetli ve rGO oranı arttıkça yavaş yavaş belirginleşmiştir. Bu durum iki şekilde yorumlanabilmektedir; rGO, tam kristal grafit gibi düzenli tabaka dizilimine sahip değildir. Turbostratik yapıya sahiptir. Bu durum, rGO tabakalarının birbirine paralel olmadığı, rastgele dönmüş, yanlamasına kaymış, düzensiz aralıklarla istiflenmiş bir tabakalı düzeni ifade etmektedir. rGO tabakaları akrilik polimerle etkileşim sonucu bölgesel olarak kısmen yeniden istiflenmekte veya küçük düzenlenmiş lamelli bölgeler oluşturmaktadır [81]. Dreyer ve ark. (2010), çalışmasında polimer kompozitlerde rGO'nun XRD davranışını incelerken rGO tabakalarının polimer matriste kısmen yeniden istiflendiğini ve bunun geniş, düşük şiddetli XRD pikiyle karakterize edildiğini belirtmiştir [81].

Foto-kürlenebilir polimer ağ yapısı, rGO tabakaları arasında polimer zincirlerinin kısmen girmesi (interkalasyon) ile karakterize olmaktadır. rGO tabakaları π–π etkileşimleri nedeniyle birbirine yaklaşmak isterken, polimer matriste polimer zincirleri hareketlidir ve rGO yüzeyinde kalan oksijenli gruplar ile etkileşime girmektedir. Bu durumda polimer zincirleri rGO yüzeyine adsorbe olur, zincirlerin bir kısmı iki rGO tabakası arasına sızar ve tabakalar arası mesafe artar. Bu durum, rGO tabakaları arasındaki aralığın sadece oksijen grupları değil, polimer zincirleri

ile daha farklı bir boyutta genişlemesine sebep olur. Bu uzun periyotlu mesafe, GO'nun tipik tabaka aralığından daha küçük (yaklaşık 0.7 nm, 10–12° civarı pik), grafitinkinden (0.34 nm, 26° pik) ise daha büyüktür [81]. Bu ara mesafeye karşılık gelen pik, genellikle 10-12° civarında geniş, düşük şiddetli bir yoğunluk artışı olarak ortaya çıkmaktadır. Foto-kürlenebilir polimer yapısının rGO katmanları arasında kısmen yerleştiğini ve bu nedenle ara mesafenin XRD'de 10-12° civarında geniş ve düşük yoğunluklu pik şeklinde gözlendiğini söylemek mümkündür. Liu, ve ark. (2014), polimer zincirlerinin rGO katmanları arasında yer almasıyla yeni bir ara mesafe oluştuğunu ve bu durumun XRD'de GO veya grafit pikiyle uyuşmayan yeni bir sinyal olduğunu belirtmiştir [82]. Başka bir çalışmada Xu ve ark. (2016), rGO katkılı polimer kompozitlerde rGO tabakaları arasına polimerin interkalasyonu sonucu tabakalar arası mesafenin değiştiğini ve bunun XRD'de geniş, düşük açılı pike yol açtığını raporlamıştır [83]. Park ve ark. (2012) ise, fotopolimerize edilmiş rGO kompozitlerinde, polimer ağının rGO tabakalarına girmesi ile uzun periyotlu mesafelerin XRD'de görüldüğünü ve bunun pik konumunu 10–12° civarına kaydırdığını açıklamıştır [84].

Sonuç olarak, tüm XRD desenleri, fotokürlenmiş polimer matrisinin ağırlıklı olarak amorf yapısını gösteren, 17° ve 42° civarında merkezlenmiş geniş kırınımlı tepe noktaları sergilemektedir. 0.1_ACN malzemesi için rGO (002) kırınım tepe noktalarının net bir şekilde görülmemesi, rGO'nun polimer matrisi içinde iyi dağıldığını ve ayrı bir kristal faz oluşturmadığını göstermektedir. rGO katkı oranı artırıldıkça 0.25_ACN ve 0.5_ACN malzemelerinde rGO'nun kısmi yeniden istiflenmesi görülmektedir. Bu durumun polimer nanokompozit malzemelerin mekanik özelliklerine etkisi, sertlik ve elastisite modülünde artış ile sonuçlanması beklenir. FE-SEM görüntüsünde aglomerasyon olmadığı sürece mekanik özelliklere olumlu etkisi olmaktadır. Termal özelliklere etkisi ise, zincir hareketi kısıtlanması ile, ekzotermik pik azalması beklenmektedir [85].

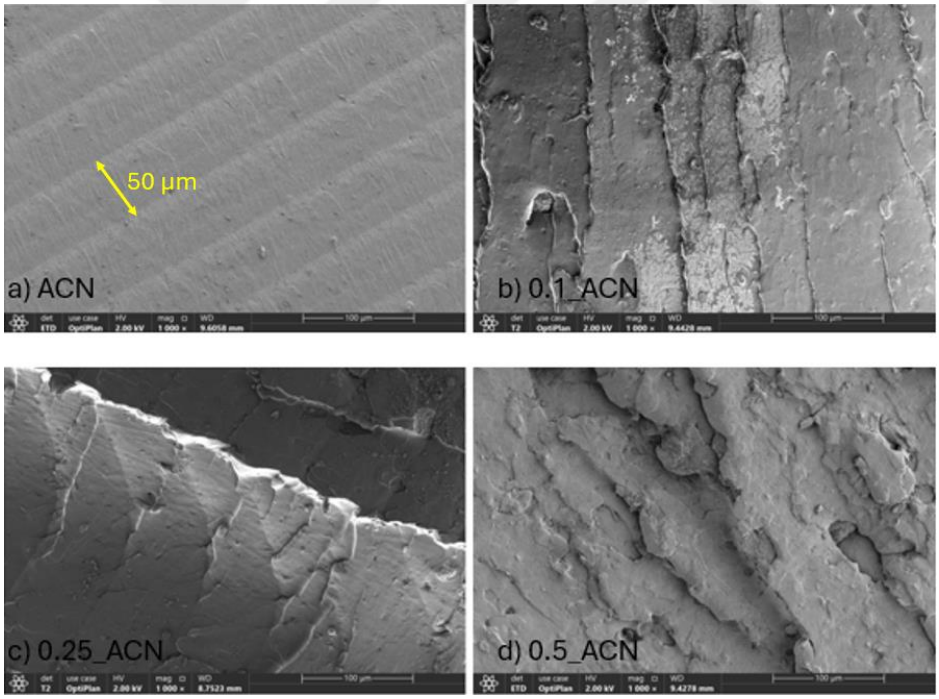
6.2.2 Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE- SEM) Analizi

FE-SEM analizi, rGO katkılı polimer nanokompozit malzemelerin mikroyapı özelliklerini, matris içerisinde rGO dağılımını ve bunların 3B baskı ile ilişkisini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. rGO'nun nanometre ölçeğinde

homojen bir dağılım sergilemesi, nanokompozit malzemelerin mekanik ve termal özelliklerinin iyileştirilmesi açısından kritik bir öneme sahiptir [86].

FE-SEM analizleri, darbe testi sonrasında numunelerin kırılma hasarı içermeyen yüzeyleri üzerinden yapılmış olup, elde edilen 1.000×, 25.000× ve 75.000× büyütmelerdeki görüntüler sırasıyla Şekil 6.5, Şekil 6.6 ve Şekil 6.7'de sunulmuştur.

ACN kodlu takviyesiz malzemenin Şekil 6.5a'da verilen 1.000× büyütmeli FE-SEM görüntüsünde, yalnızca 50 µm katman yüksekliğine karşılık gelen düzenli katman çizgileri gözlemlenmiştir. Bu katman kalınlığı, Grabcad Print takım yolu yazılımında tanımlanan baskı parametreleri ile uyum göstermektedir. Buna karşılık, rGO ile katkılandırılmış numunelere ait Şekil 6.5b–d görüntülerinde, düzenli katman çizgileri yerine rGO tabakalarının matristeki dağılımına bağlı olarak dalgalı ve katmanlı bir yüzey morfolojisinin oluştuğu ve mikro pürüzlülüğün belirgin şekilde arttığı görülmektedir.

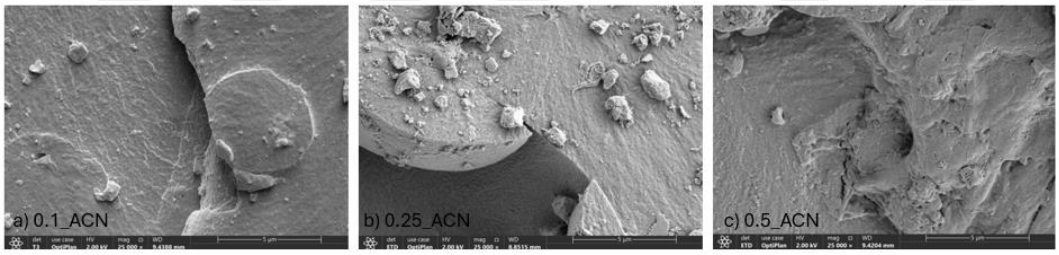


Şekil 6. 5 a) ACN, b) 0.1_ACN, c) 0.25_ACN ve d) 0.5_ACN kodlu numunelerin 1000x büyütme FE-SEM görüntüleri

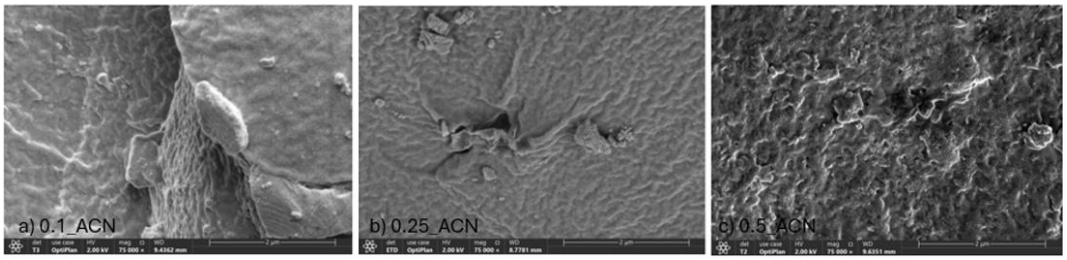
Saf rGO'nun, birkaç mikrometre mertebesinde yanal boyutlara sahip, kırışık, düzensiz, katlanmış ve çok katmanlı bir morfolojiye sahip olduğu literatürde rapor edilmiştir [87].

Şekil 6.6a ve Şekil 6.7a'da sunulan yüksek büyütmelerdeki FE-SEM görüntüleri, ağırlıkça %0.1 rGO içeren numunelerde rGO tabakalarının akrilik reçine matrisi içerisinde nispeten homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Ancak rGO katkı oranının artırılmasıyla birlikte, ağırlıkça %0.25 ve %0.5 rGO içeren numunelerde rGO tabakalarının matris yüzeyinde daha düzensiz bir dağılım sergilediği ve belirgin topaklanma (aglomerasyon) bölgelerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Özellikle 0.25_ACN ve 0.5_ACN numunelerinde rGO'nun, akrilik reçine içerisinde büyük boyutlu ve birleşmiş tabakalar halinde dağıldığı gözlemlenmiştir (Şekil 6.6b–c ve Şekil 6.7b–c).

Bu bulgular, rGO katkı oranının polimer nanokompozitlerin morfolojik ve yapısal özellikleri üzerinde doğrudan belirleyici bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır [88]. Sonuç olarak, kompozit numunelerin yüzeyinde gözlemlenen rGO kümelerinin yoğunluğu, rGO konsantrasyonunun artışı ile birlikte belirgin şekilde artmaktadır. Fotokürlenebilir 3B baskı süreçlerinde yüksek miktarda karbon tabanlı dolgu malzemesinin varlığı, UV ışığının saçılmasına neden olarak kürlenme derecesini düşürmekte ve bunun sonucunda polimer nanokompozit malzemelerin mekanik özellikleri üzerinde olumsuz etkiler oluşturması beklenmektedir [88].



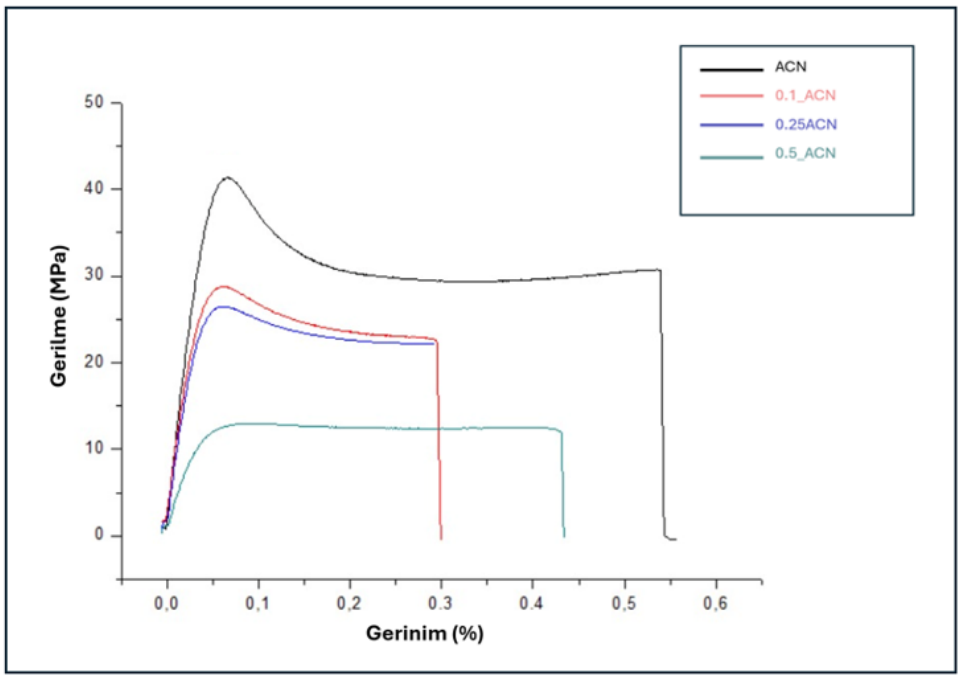
Şekil 6. 6 a) 0.1_ACN, b) 0.25_ACN ve c) 0.5_ACN kodlu numunelerin 25 000x büyütme FE-SEM görüntüleri



Şekil 6. 7 a) 0.1_ACN, b) 0.25_ACN ve c) 0.5_ACN kodlu numunelerin 75 000x büyütme FE-SEM görüntüleri

6.2.3 Çekme Testi

Çekme testi, katkılandırma yapılmamış akrilik reçine ve rGO katkılı polimer nanokompozitlerin elastik davranışını ve çekme mukavemet değerlerini ortaya koymak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen mekanik parametreler, rGO'nun matris içerisindeki dağılımı ve katkı–matris fiziksel etkileşimi ile ilişkilendirilerek, mikroyapının mekanik performans üzerindeki belirleyici rolü değerlendirilmiştir. Şekil 6.8 katkılandırma yapılmamış akrilik reçine (ACN) ve ağırlıkça farklı rGO katkı oranlarına sahip nanokompozitlerin çekme testlerinden elde edilen gerilim-gerinim eğrilerini göstermektedir. Numunelerin bu eğrilerinden okunan maksimum çekme dayanımı, elastik modülüsü, kopma uzaması ve kopma dayanımı gibi mekanik özellikleri de Tablo 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6. 8 ACN kodlu numunelerin gerilim-gerinim eğrileri

25 °C'de gerçekleştirilen çekme testinde, ACN'nin çekme testi sonuçları incelendiğinde; maksimum çekme dayanımı 41.90 MPa, elastik modülüsü 585.00 MPa, kopma uzaması %0.61 ve kopma dayanımı 33 MPa bulunmuştur. ACN malzemesi, tok bir malzeme özelliği nedeniyle sünek kırılma davranışı göstermektedir [89]. Tablo 6.3'deki verilerden de görüldüğü üzere polimer matrise rGO katkılandırılması ile çekme özelliklerinde düşüş meydana gelmiştir. Ağırlıkça %0.1 rGO oranında katkılandırılması ile elde edilen polimer nanokompozit

(0.1_ACN) için katkılandırma yapılan diğer polimer nanokompozit (0.25_ACN ve 0.5_ACN) malzemeler içinden 29.36 MPa ile en yüksek maksimum çekme dayanımı, 475.00 MPa ile elastik modülüsü ve 24 MPa ile kopma dayanımı değerlerine ulaşılmıştır. Ancak ACN malzemeye kıyasla, 0.1_ACN malzemesinin maksimum çekme dayanımında %29.9, elastik modülüsü değerinde %17 ve kopma dayanımında ise %27.3 oranında bir düşüş meydana gelmiştir. rGO nanotabakası içeren kompozitler, katkılandırma yapılmamış saf akrilik malzemenin çekme testi değerlerinin altında kalmıştır.

Hem Şekil 6.8'deki gerilim-gerinim eğrilerinden hem de Tablo 6.3'deki verilerden de görüldüğü gibi nanokompozitlerde rGO konsantrasyonu artırıldıkça çekme testi özellikleri düşmeye devam etmiştir. Bu durum, rGO'nun yüksek UV absorpsiyon kapasitesi ve opak karakteri nedeniyle, UV ışığının reçine içerisinde ilerlemesini engelleyerek kürleme verimini düşüren bir etki sunmaktadır. rGO konsantrasyonu artırıldıkça rGO, UV ışığının polimer matris içerisine nüfuzunu sınırlandırarak eksik veya düzensiz kürlenmiş bölgelerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum polimer zincirleri arasında yeterli çapraz bağ oluşumunu engelleyerek daha düşük çapraz bağ yoğunluğu ile sonuçlanmaktadır. Kürleme derecesindeki bu azalma, katkı–matris arayüzünde etkin gerilme transferini sınırlandırmakta ve mikroyapısal zayıf bölgelerin oluşmasına yol açarak çekme mukavemeti, elastik modülüs ve kopma dayanımı özelliklerinde düşüşe neden olmaktadır [90].

Diğer nanokompozitler ile kıyaslandığında, ağırlıkça %0.5 nanotabaka katkılandırılması ile elde edilen kompozit malzemenin çekme dayanımı özelliklerinde belirgin bir düşüş ortaya çıkmıştır. Bu katkı oranıyla 0.5_ACN malzemesinin maksimum çekme dayanımı yaklaşık %68.50, elastik modülüsü değeri %53 ve kopma dayanımı %57.60 kadar düşmüştür. Bu durum 0.5_ACN nanokompozit malzemede rGO nanotabakaları ve polimerik matris arasında yeterli ara yüzey etkileşiminin sağlanamaması ile ilişkilendirilebilir. Bu durum, yüksek rGO nanotabaka içeriğine bağlı olarak polimer matris içerisinde homojen bir dağılımın sağlanamaması, rGO tabakalarının aglomerasyon eğiliminin artması ve fotokürleme sürecinde UV ışık penetrasyonunun sınırlanması ile açıklanabilir [90]. Ağırlıkça %0.5 rGO içeriğinde, nanotabakaların yüksek yüzey enerjisi nedeniyle birbirleriyle etkileşerek kümelenme eğilimi gösterdiği ve bunun sonucunda matris–katkı ara yüzeyinde etkin yük transferinin gerçekleşmesi engellenmiştir. Yetersiz

ara yüzey etkileşimi, uygulanan mekanik yüklerin polimer matristen rGO nanotabakalarına verimli biçimde aktarılamamasına neden olarak maksimum çekme dayanımı, elastik modülüsü ve kopma dayanımı değerlerinde belirgin düşüşlere yol açmıştır. Bölüm 6.2.2'de paylaşılan %0.5 rGO katkılı 0.5_ACN numunesine ait mikroyapı incelemelerinde, rGO'nun, akrilik reçine içerisinde büyük boyutlu ve birleşmiş tabakalar halinde dağıldığı gözlemlenmiştir. Kompozit numunelerin yüzeyinde gözlemlenen rGO kümelerinin yoğunluğu, rGO konsantrasyonunun artışı ile birlikte polimer matrisin süreksiz bir yapı sergilediği gözlemlenmiştir. Bu durum çekme testi sırasında çatlak ilerlemesini kolaylaştıran zayıf ara yüzey bölgelerini yaratmıştır ve erken hasar oluşumunu tetikleyerek mekanik performansın düşmesine neden olmuştur [90]. FE-SEM görüntülerinde aglomerasyonun yoğun göründüğü 0.5_ACN malzemede , mekanik değerlerin düşmesi bu yorumu destekler niteliktedir.

Tablo 6.3 ACN kodlu şeffaf akrilik ve rGO katkılı numunelerin çekme testi sonuçları

Numune Kodları	**Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)**	**E- Modülüs (MPa)**	**Kopma Uzaması (%)**	**Kopma Dayanımı (MPa)**
ACN	41.90 ± 0.25	585.00 ± 0.05	0.61 ± 0.08	33 ± 1.5
0.1_ACN	29.36 ± 0.23	475.00 ± 0.05	0.30 ± 0.10	24 ± 1.7
0.25_ACN	27.06 ± 0.30	414.38 ± 0.07	0.23 ± 0.07	22 ± 1.2
0.5_ACN	13.24 ± 0.09	275.00 ± 0.04	0.34 ± 0.07	14 ± 1.2

Sonuç olarak, rGO katkı oranının belirli bir eşik değerin üzerine çıkması, nanokompozit sistemlerde ara yüzey etkileşimini güçlendirmek yerine; dağılım problemleri, UV kürleme veriminde azalma ve mikroyapısal süreksizlikler nedeniyle mekanik özelliklerin olumsuz yönde etkilenmesine yol açmıştır. Bu bulgular, rGO katkılı fotopolimer nanokompozitlerde optimum katkı oranının kritik bir parametre olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Buna ek olarak, ACN kodlu polimer nanokompozitlerde rGO katkı oranı artırıldıkça maksimum çekme dayanımı, elastik modülüsü, kopma uzaması ve kopma dayanımı değerlerinde

gözlenen azalma, reaksiyona katılmamış bileşenlerin de çapraz bağlanmasına olanak sağlayacak optimum parametrelere sahip ikincil bir kürlenme işleminin gerekliliğini de ortaya çıkarmıştır.

6.2.4 Darbe Testi

Darbe testi, rGO katkılı polimer nanokompozitin ani yük koşulları altındaki enerji absorplama kapasitesini belirlemek; katkı–matris etkileşiminin ve mikroyapısal dağılımın dinamik mekanik performansa etkisini ortaya koymak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bölüm 5'te belirtilen ASTM D638 standardına uygun olarak test edilen takviyesiz ve takviyeli numunelerin darbe testi sonuçları Tablo 6.4'te verilmiştir. Darbe testi sonucu ortalama darbe değerleri ve numunenin kalınlık değerleri ölçülerek kırılma tokluğu değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 6.4 ACN kodlu şeffaf akrilik ve rGO katkılı numunelerin darbe testi sonuçları

Numune Kodları	**Numune Ölçüleri**			**Darbe Değeri (J)***	**Kırılma Tokluğu (J/m)**
	Uzunluk (mm)	**Genişlik (mm)**	**Kalınlık (mm)**		
ACN	64.05	12.8	3.22	0.21 ± 0.02	65.22
0.1_ACN	63.34	12.51	3.16	0.40 ± 0.09	126.58
0.25_ACN	63.39	12.40	3.22	0.58 ± 0.19	180.12
0.5_ACN	62.01	11.93	2.95	0.27 ± 0.10	91.52

*Ortalama darbe değeri her malzeme türü için 3'er numune ile gerçekleştirilen darbe testi sonuçlarının ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

Darbe testi sonucu ortalama darbe değerleri sunulmuştur ve numunenin kalınlık değerleri ölçülerek kırılma tokluğu değerleri hesaplanmıştır.

ACN'nin darbe testi sonuçları incelendiğinde; ortalama darbe değeri 0.21 J, kırılma tokluğu 65.22 J/m bulunmuştur. Ağırlıkça %0.1 oranında rGO katkılandırılması ile üretilen polimer nanokompozit (0.1_ACN) ile birlikte farklı katkı oranlarına sahip nanokompozitler (0.25_ACN ve 0.5_ACN) arasında yapılan karşılaştırmada, en

yüksek kırılma tokluğu değeri 180.12 J/m ile %0.25 oranında rGO katkılandırılmasına sahip 0.25_ACN numunesinde elde edilmiştir. 0.1_ACN numunesi, katkılandırılmamış ACN malzemeye kıyasla kırılma tokluğunda yaklaşık %94 oranında bir artış sergilemiştir. Benzer şekilde, 0.25_ACN numunesinde bu artış oranı %176'ya ulaşmıştır. Buna karşın, %0.5 oranında rGO katkılandırılması içeren 0.5_ACN numunesi ACN malzemeye göre %40.36'lık bir iyileşme göstermesine rağmen, 0.25_ACN numunesi ile karşılaştırıldığında kırılma tokluğunda yaklaşık % 49 oranında ani bir düşüş görülmektedir.

0.1_ACN ve 0.25_ACN numunelerin kırılma tokluğunda ACN'ye kıyasla belirgin artış görülmesi, matris içerisinde iyi dağılmış rGO nanotabakaları ile açıklanabilir. rGO'nun yüksek elastik modüle sahip (yaklaşık 1 Tpa) olması yük taşımada çok etkilidir [91]. Akrilik reçine matrisi içinde iyi dağılmış ağırlıkça %0.1 ve %0.25 oranında rGO nanokompozit malzemeler, dış yük altında çatlak ilerlemesini yavaşlatmaktadır. Sonuç olarak rGO nanotakabakaları nanokompozit malzemede daha yüksek enerji emilimi ile tokluk artışı sağlamıştır. 0.1_ACN ile 0.25_ACN arasında kırılma tokluğu değerlerin yükselmesi matris malzeme içerisinde katkı malzemesinin iyi dağılmasına, aglomerasyonun düşük veya hiç olmamasından kaynaklanmaktadır. rGO, mekanik davranışı iyileştirici özellik sergilemiştir. FE-SEM görüntülerinde aglomerasyonun yoğun göründüğü 0.5_ACN malzemede ise, kırılma tokluğu değerinde azalma görülmüştür. Bu durum ağırlıkça rGO katkı oranı artırıldıkça nanotabakalar birbiri ile istif haline ulaşabilir ve aglomere yapı oluşturabilir. Bu bölgeler malzemede iç gerilme yoğunlaşması merkezleri haline gelmekte ve malzemede tokluk değeri düşmektedir [91-92].

Sonuç olarak, optimize 3B yazıcı üretim parametreleri ile birlikte rGO katkı oranının akrilik malzemenin darbe dayanımı üzerinde önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Her ne kadar ağırlıkça %0.25 oranı gibi sınırlı bir rGO oranında yüksek darbe dayanımına ulaşılmış olunsa dahi ikincil bir kürleme işlemiyle de bu değerlerin artırılması mümkün olabilmektedir.

6.2.5 Basma Testi

Basma testi, rGO katkılı polimer nanokompozitlerin basma yükleri altındaki mekanik davranışını belirlemek ve rGO'nun matrisin yük taşıma kapasitesine olan katkısını incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Basma mukavemeti, polimer

nanokompozit malzemenin basma yönündeki mekanik direncini ve uygulanan yük altında deformasyona karşı gösterdiği dayanımı ifade etmektedir [92]. Bu çalışmada basma testi gerçekleştirilerek kafes (gyroid) ve dolu tasarıma sahip malzemelerin basma dayanımı açısından karşılaştırılması ile rGO katkı oranının basma dayanıma etkisi şeklinde incelenmiştir.

Eklemeli imalat teknolojileri, özellikle karmaşık ve yönlendirilmiş geometrilere sahip yapıların üretimine olanak sağlayarak malzemelerin mekanik performansını optimize edilmesini mümkün kılmaktadır. Bu bağlamda, üçlü periyodik minimal yüzey (TPMS) tabanlı gyroid kafes yapıları, hafiflik, kontrollü gerilim dağılımı ve yüksek özgül dayanım avantajları nedeniyle öne çıkmaktadır [93]. Basma testi sonuçları değerlendirildiğinde, gyroid kafes tasarıma sahip nanokompozitlerin dolu tasarımlara kıyasla daha yüksek basma dayanımı sergilediği görülmektedir. Bunun temel nedeni, kafes yapının yönlendirilmiş boşluklu tasarımı sayesinde yük altında gerilimin yapı boyunca daha homojen dağılması ve lokal gerilim yığılmalarının sınırlandırılmasıdır. Buna karşılık, dolu tasarıma sahip numunelerde yükün daha sınırlı bölgelerde yoğunlaşması, erken deformasyona ve daha düşük basma mukavemetine yol açmıştır.

Bu çalışmada kullanılan gyroid kafes modeli ve 2 mm duvar kalınlığı, basma yükü altında yapısal bütünlüğün korunmasını sağlamış ve mekanik performansın artmasına katkıda bulunmuştur. Ayrıca, DLP 3B yazıcı ile kafes yapıların üretimi, reçinenin kürlenme sürecinde ışık penetrasyonunu ve katmanlar arası bağlanmayı kolaylaştırarak daha düzenli bir rGO dağılımı elde edilmesini mümkün kılmıştır.

Her iki tasarım tipinde de (gyroid ve dolu) rGO katkı oranının artışı, basma dayanımı üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir ancak bu etki tasarım türüne bağlı olarak farklı eğilimler göstermiştir. Gyroid kafes tasarıma sahip ACN kodlu numunelerde, ağırlıkça rGO katkı oranının artırılmasıyla basma dayanımında belirgin bir artış gözlenmiştir. Ağırlıkça %0.1 ve %0.25 rGO katkı oranına sahip numunelerin ortalama basma dayanımlarının, katkılandırma yapılmamış ACN numuneye kıyasla sırasıyla yaklaşık %6.00 ve %4.50 oranında artmıştır. Bu durum, rGO'nun uygun oranlarda ve yeterli dağılım sağlandığında, polimer matris içinde yük transferini desteklediğini göstermektedir. Ayrıca proses sırasında kafes geometrisi oluşumunun rGO nanotabakalarının matris içerisinde dağılımını da etkilendiği sonucuna varılabilir. Bu etki, özellikle foto-kürlenebilir DLP

teknolojisinde kürlenme homojenliğini artırarak daha yüksek basma dayanımı değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır (Şekil 6.9). Buna karşın, % 0.5 rGO katkı oranına sahip numunenin ortalama basma dayanımının, katkılandırma yapılmamış ACN numuneye kıyasla yaklaşık %10.50 oranında düşüş görülmektedir (Tablo 6.5).

Benzer şekilde, dolu tasarıma sahip ACN kodlu numunelerde, ağırlıkça rGO katkı oranının artırılmasıyla basma dayanımında belirgin bir düşüş gözlenmiştir (Tablo 6.6). Ağırlıkça %0.1, %0.25 ve %0.5 rGO katkı oranına sahip numunelerin ortalama basma dayanımlarının, katkılandırma yapılmamış ACN numuneye kıyasla sırasıyla %40.00, %48.91 ve %39.13 oranında azalması, yüksek rGO içeriğinde homojen olmayan dağılım ve olası aglomerasyon oluşumuna işaret etmektedir. Bu durum, matris–takviye arayüzünde zayıf bağlanma bölgeleri oluşturarak yük altında erken deformasyona neden olmaktadır. Ayrıca foto-kürlenebilir DLP teknolojisinde dolu tasarım baskı işleminde, ışık penetrasyonunu sınırlandığı sonucuna varılabilir. Kürlenme parametrelerinin rGO içeren numuneler için yetersiz kalması, nanokompozitin basma dayanımını olumsuz yönde etkilemiştir. Bu bağlamda, dolu tasarımda artan rGO oranının mekanik performansı düşürmesi, malzeme dağılımı ve üretim parametrelerinin birlikte değerlendirilmesi gereken çoklu bir etki olarak ortaya çıkmaktadır.

Tablo 6.5 Gyroid kafes nanokompozitlerde malzeme tiplerine göre uygulanan yük ve basma dayanım değerleri

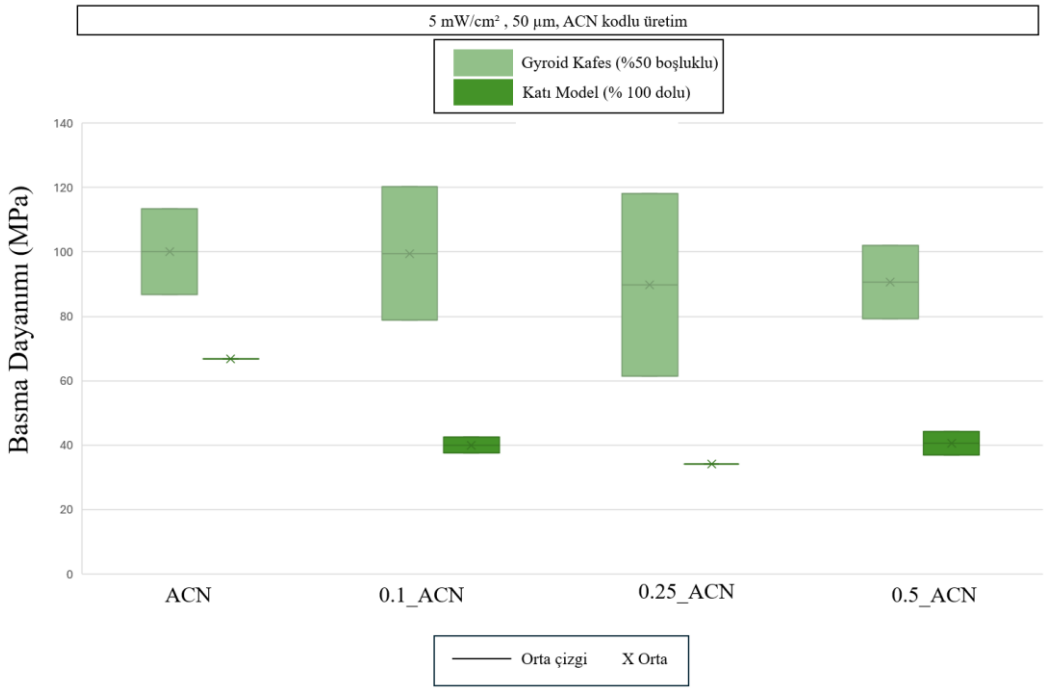
Numune Kodu	Uygulanan Yük (N)		Basma Dayanımı (MPa)	
	Ortalama	Maksimum	Ortalama	Maksimum
ACN	62537 ± 5560	70843	100.06 ± 6.91	113.35
0.1_ACN	62175 ± 8185	75137	99.48 ± 11.81	120.22
0.25_ACN	56075 ± 9325	73793	89.72 ± 14.61	118.07
0.5_ACN	41231 ± 12052	63712	65.97 ± 20.24	101.94

Tablo 6.6 Dolu model nanokompozitlerde malzeme tiplerine göre uygulanan yük ve basma dayanım değerleri

Numune Kodu	Uygulanan Yük (N)		Basma Dayanımı (MPa)	
	Ortalama	Maksimum	Ortalama	Maksimum
ACN	41700	41700	66.72	66.72
0.1_ACN	24975 ± 899	26532	39.96 ± 1.48	42.45
0.25_ACN	21306	21306	34.09	34.09
0.5_ACN	25381 ± 1335	27693	40.61 ± 1.87	44.31

Sonuç olarak basma mukavemeti üzerinde iki temel mekanizmanın belirleyici olduğu sonucuna varılmıştır: (i) gerilme homojenizasyonu ve (ii) hasar toleransını artıran yapısal taşıma mekanizmaları. rGO oranı artırıldıkça malzeme bünyesinde oluşabilecek gevrekleşme eğilimi, kafes tasarımda yükün dağıtılması ve enerji yutma kapasitesinin artması sayesinde mekanik olarak telafi edilmekte; deformasyon süreci kademeli ve stabil şekilde ilerlemektedir. Buna karşılık, dolu tasarımlarda rGO oranının artmasıyla birlikte lokal gerilme yığılmaları oluşmakta ve bu durum gevrek kırılma davranışıyla sonuçlanmaktadır [93]. Elde edilen bulgular, VPP tabanlı rGO katkılı fotopolimer nanokompozitlerde optimum

mekanik performansın yalnızca katkı oranına değil, aynı zamanda yapısal tasarım parametrelerine de güçlü biçimde bağlı olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 6. 9 ACN kodlu gyroid kafes (% 50 boşluklu) ve katı model (% 100 dolu) numunelerin basma dayanımlarının rGO oranı ile değişimi

6.2.6 Shore D Sertlik Testi

Shore D sertlik testi, rGO katkılı polimer nanokompozitlerin yüzey sertliğini belirlemek, katkı malzemesinin zincir hareketliliği, çapraz bağ yoğunluğu ve yüzey sertliği üzerindeki etkisini ortaya koymak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Özellikle fotopolimer esaslı rGO nanokompozitlerde Shore D test sonucu, kürleme derecesine ve çapraz bağ yoğunluğuna dolaylı olarak duyarlıdır [94]. Yüksek Shore D değeri, daha yüksek çapraz bağ yoğunluğu ve daha sınırlı zincir hareketi şeklinde, düşük Shore D değeri ise eksik kürleme gerçekleştiği yorumlanabilir [94]. Sertlik testi sonucu, rGO'nun UV absorpsiyonu nedeniyle kürlemeyi etkileyip etkilemediğinin yorumlanmasında bilgi verir.

Polimer nanokompozitlerin Shore D sertlik değeri, bir durometre cihazı ile ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 6.7'de sunulmuştur. Shore D ölçeği, özellikle sert termoplastiklerin ve termoset malzemelerin değerlendirilmesi için uygundur [95]. Bu tez kapsamında geliştirilen nanokompozitler, sert polimer matris yapısına ve

karbon esaslı takviye içeriğine sahip olmaları nedeniyle yüksek sertlik değerleri sergilemektedir. Bu bağlamda, yüksek sertlikteki polimer ve kompozit malzemelerin karakterizasyonu için önerilen Shore D sertlik testi bu tür malzemelerin değerlendirilmesi açısından doğru ve güvenilir sonuçlar sunmaktadır. Dolayısıyla, bu çalışmada Shore D sertlik testinin tercih edilmesi, geliştirilen nanokompozitlerin yapısal özellikleri ve beklenen sertlik aralığı dikkate alınmıştır.

Ölçümler, numune kalınlığı 6 mm olan polimer nanokompozit numunelerin yüzeyinden 3 farklı noktadan alınarak gerçekleştirilmiştir ve elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınmıştır. Elde edilen sonuçlar, katkılandırma yapılmamış akrilik reçinenin en yüksek Shore D değerinde olduğunu göstermektedir (Tablo 6.7). ACN malzeme ortalama sertlik değeri Shore 76D iken, rGO katkı oranı artırıldıkça ortalama sertlik değerleri sırayla Shore 69D, Shore 44D ve Shore 38D olarak ölçülmüştür.

Tablo 6.7 Polimer nanokompozitlerin Shore D Sertlik değerleri

Numune Kodu	**Ortalama Sertlik Değeri**
ACN	76 ± 0.6
0.1_ACN	69 ± 1.2
0.25_ACN	44 ± 1.0
0.5_ACN	38 ± 1.7

Fotopolimer esaslı rGO nanokompozitlerde Shore D sertlik değerlerinin, kürlenme derecesi ve çapraz bağ yoğunluğuna dolaylı olarak duyarlı olduğu bilinmektedir. Bu bağlamda, rGO katkı oranının artmasıyla sertlik değerlerinde gözlenen düşüş, rGO'nun UV ışığını absorplama özelliği nedeniyle fotopolimer matrisin kürlenme mekanizmasını olumsuz yönde etkilemesiyle ilişkilendirilebilir. Ağırlıkça artırılan

rGO oranı, UV ışığın akrilik matris malzemeye nüfuzunu sınırlandırarak çapraz bağ yoğunluğunun azalmasına ve zincir hareketliliğinin artmasına yol açar. Bu durum, yüzey sertliğinde ölçülen düşüşü açıklayan temel mekanizma olarak değerlendirilmektedir.

Her ne kadar literatürde karbon esaslı nanokatkı malzemelerin sertlik değerlerini artırdığına dair bulgular sunulsa da, bu çalışmada elde edilen aksi eğilim, kullanılan fotopolimer matrisin kürlenme hassasiyeti ve rGO'nun optik özellikleri dikkate alındığında anlamlıdır [95]. Dolayısıyla, Shore D sertlik değerlerindeki azalma, rGO'nun mekanik katkı etkisinden ziyade kürleme derecesini sınırlayan bir etken olarak baskın rol oynadığını göstermektedir.

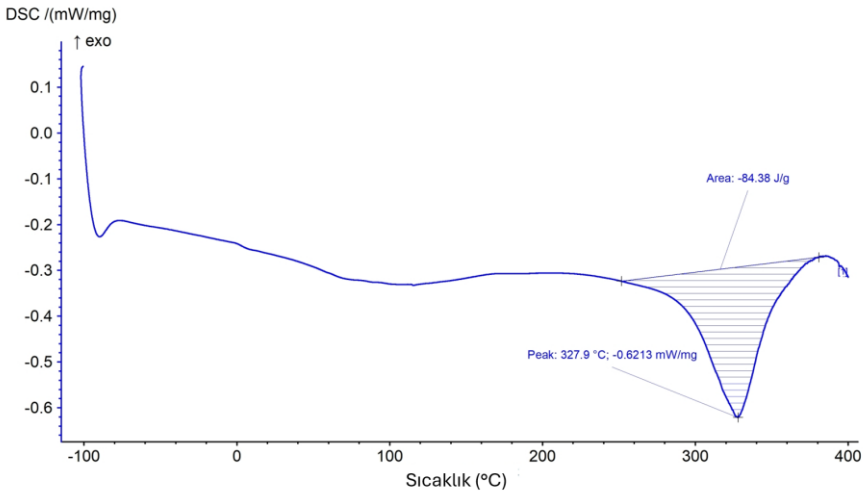
Sonuç olarak, Shore D sertlik testi bulguları, rGO katkılandırılmasının fotopolimer esaslı nanokompozitlerde yüzey sertliği üzerinde doğrudan bir artış sağlamadığını; aksine yüksek katkı oranlarında kürlenme verimliliğini düşürerek sertlik değerlerini sınırladığını ortaya koymuştur. Bu durum, rGO katkılı fotopolimer sistemlerde katkı oranının ve ikincil kürleme parametrelerinin birlikte optimize edilmesi gerektiğini açıkça göstermektedir.

6.2.7 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Analizi

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizi, rGO katkılı polimer nanokompozitin camsı geçiş, erime ve kristalizasyon davranışlarını belirlemek; katkı malzemesinin zincir hareketliliği, kristallik derecesi ve kürleme karakteristiği üzerindeki etkisini ortaya koymak amacıyla gerçekleştirilmiştir. DSC ölçümleri -100 ile +400 °C sıcaklık aralığında ve 10 °C/dak ısıtma hızıyla, azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada kullanılan matris malzemesi akrilik reçinesi olup, DSC analizlerinde ACN kodlu numune olarak adlandırılmıştır. Şekil 6.10'de akrilik reçinenin DSC termogramı görülmektedir. Bu reçinenin kimyasal formülasyonunda polimer omurgasını oluşturan monomerler metakrilat ve akrilat bazlı bileşenler olup (HEMA, IBOMA vb.), triakrilat ester çapraz bağlı ağ yapısının oluşumundan sorumludur [96]. Şekil 6.10 incelendiğinde, serbest zincir polimerik yapısı görülmektedir. Maksimum değeri yaklaşık 328 °C olan tek ve belirgin bir ekzotermik pik mevcuttur. Bu erime pikinin entalpisi (ΔH) -84.38 J/g'dir. Söz

konusu ekzotermik olay, fotokürleme sonrasında yapıda kalan akrilat/metakrilat gruplarına ait rezidüel reaktif çift bağların ısıl olarak ilave polimerizasyona girmesi (post-kürlenme) ile ilişkilendirilmektedir [96]. Ekzotermik pikten önce gözlenen geniş ısıl geçiş, fotokürleme sonrasında oluşan polimer ağında tam çapraz bağlanmamış veya düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip amorf bölgelerin varlığına işaret etmektedir [96]. Bu bölgelerdeki serbest hacmin görece yüksek olduğunu ve zincir mobilitesinin ısıl olarak aktive olduğunu göstermektedir [97-98].

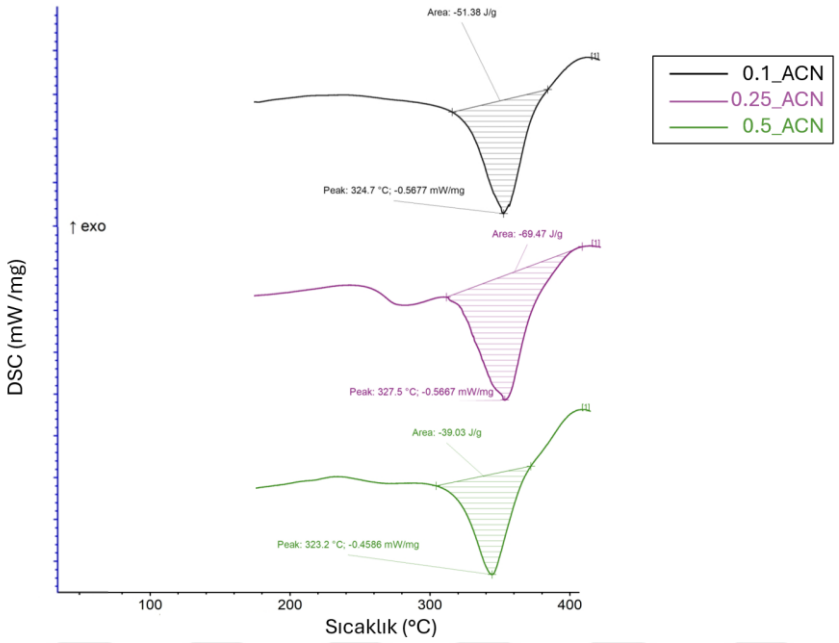


Şekil 6. 10 Akrilik reçine ACN'nin DSC termogramı

rGO varlığının polimer matrisinde gözlenen ekzotermik post-kür pikinin maksimum sıcaklığını 2–4 °C düşürdüğü saptanmıştır (Şekil 6.11). Bu durum, rGO ilavesiyle birlikte rezidüel çift bağların ısıl olarak reaksiyona girme kinetiğinin değişmesi ve post-kür ekzotermisinin şiddetinin azalması ile ilişkilendirilmektedir [98].

Bölüm 6.2.1'de tartışıldığı üzere, rGO katkı oranının artması polimer zincirlerinin katmanlar arasında kısmen interkale olmasına ve ağ yapısının fiziksel olarak kısıtlanmasına yol açmaktadır. Bu yapısal kısıtlama, DSC analizinde ekzotermik pik alanının (ΔH) belirgin şekilde azalmasıyla kendini göstermektedir. ΔH değerlerindeki bu düşüş, rGO varlığında rezidüel kürleme potansiyelinin azaldığını ve polimer zincir hareketliliğinin sınırlandığını ortaya koymaktadır [99]. Bu interkalasyon etkisi, polimer zincirlerinin düzenli paketlenmesini ve lokal yapısal organizasyonunu sınırlandırmaktadır. Şekil 6.4'te verilen XRD spektrumlarında da görüldüğü üzere, rGO katkı oranı arttıkça foto-kürlenebilir polimer yapısının rGO

katmanları arasına kısmen yerleştiği ve buna bağlı olarak ara mesafenin 2θ ≈ 10–12° aralığında geniş ve düşük yoğunluklu bir pik şeklinde gözlendiği söylenebilir. Bu XRD bulguları, polimer–rGO interkalasyonunun ve düşük derecede düzenlenmiş (amorf karakterli) yapının varlığı ile uyumludur.



Şekil 6. 11 rGO katkılı nanokompozitlerin DSC termogramları

6.2.8 Termal İletkenlik Testi

rGO katkılı polimer nanokompozitlerde termal iletkenlik testi, düşük termal iletkenliğe sahip polimer matris içerisinde rGO'nun oluşturduğu ısı iletim yollarının etkinliğini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. rGO'nun iki boyutlu yapısı ve güçlü sp^2 karbon bağları, malzemenin intrinsik olarak yüksek termal iletkenlik sergilemesine neden olmaktadır. Bu özellik, rGO'nun polimer matris içerisinde fonksiyonel ısı iletim yolları oluşturabilen etkin bir katkı fazı olarak değerlendirilmesini sağlamaktadır [100]. Bu bağlamda, rGO katkılandırılmasının fotokürlenebilir polimer sistemlerde termal iletkenlik üzerindeki etkisinin ortaya konulması, hem malzeme fonksiyonelliği hem de 3B baskı süreçlerinin optimizasyonu açısından önem arz etmektedir.

Bu amaç doğrultusunda termal iletkenlik ölçümleri, Hot Disk® yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, 3.189 mm çapında kapton 5465 tipi yalıtımlı sensöre sahip Hot Disk Isıl Sabitleri Analizörü (TPS 2500 S) cihazı ile oda sıcaklığında

gerçekleştirilmiştir. Deneysel parametreler; 4.5 mm sondaj derinliği, ölçüm süresi, uygulanan ısıtma gücü ve numune sıcaklığının taşınabilir bir elektronik kızılötesi termometre ile izlenmesini içermektedir. Ölçümlerin tekrarlanabilirliğini ve güvenilirliğini sağlamak amacıyla her ölçüm arasında 5 dk. bekleme süresi bırakılmış ve her numune için beş ölçümden oluşan bir seri gerçekleştirilmiştir.

Foto-kürlenebilir DLP 3B yazıcı ile üretilen numunelerin termal iletkenlik değerlerine ait beş ölçümün maksimum sonuçları Tablo 6.8'de sunulmuştur. Katkısız akrilik reçineye (ACN) kıyasla rGO katkı oranı artırılan nanokompozitlerde 0.1_ACN, 0.25_ACN ve 0.5_ACN numunelerinin maksimum termal iletkenlik değerleri sırasıyla 0.220 W/m·K, 0.224 W/m·K ve 0.231 W/m·K olarak ölçülmüştür. En yüksek termal iletkenlik değeri, 0.5_ACN numunesinde gözlenmiş olup, ACN'e kıyasla yaklaşık %5.50 oranında bir artış gözlenmiştir. Elde edilen sonuçların rGO'nun yüksek intrinsik termal iletkenliği sayesinde ağırlıkça % 0.5 rGO oranında elde edilen bu artışın yapısal ve fonksiyonel açıdan anlamlı olduğu yorumlanabilmektedir.

Tablo 6.8 Polimer nanokompozitlerde termal iletkenlik ortalama ve maksimum değerleri

Kısa Kod	**Termal İletkenlik (W/m.K)**	
	Ortalama	**Maksimum**
ACN	0.215 ± 0.0021	0.219
0.1_ACN	0.217 ± 0.0015	0.220
0.25_ACN	0.222 ± 0.0010	0.224
0.5_ACN	0.222 ± 0.0049	0.231

Termal iletkenlik sonuçları, Bölüm 6.2.7'de paylaşılan DSC analizinde gözlenen zincir hareketliliğindeki kıstlanma ve mekanik testlerde belirlenen mekanik dayanımı artırıcı özelliği ile birlikte değerlendirildiğinde, rGO'nun polimer matris içerisinde yalnızca mekanik takviye sağlayan bir katkı malzemesi olarak değil, aynı zamanda fonksiyonel bir termal iletkenlik artırıcı faz olarak davrandığını ortaya koymaktadır [101–102]. Bu durum, rGO'nun iki boyutlu yapısı sayesinde polimer zincirleri arasında köprü görevi görerek fonon taşınımını kolaylaştırdığı ve mikro ölçekte bir ısı iletim ağı oluşturduğu yönündeki literatür bulgularını desteklemektedir.

C. Muhammed ve ark. foto-kürlenebilir 3B baskı yöntemi ile grafen tabanlı kompozitler ürettikten sonra polimer matrislerde termal iletim yolları oluşturabileceğini ve böylece termal yayılımı açısından fonksiyonel avantaj sağlar nitelikte olduğunu sunmuşlardır [103]. Benzer bir çalışmada Park ve ark. foto-kürlenebilir 3B baskı yöntemi kullanarak grafen nanoplatelet (GNP) takviyeli HDDA esaslı fotopolimer nanokompozitler üretmiş ve nanokatkı konsantrasyonunun termal iletkenlik üzerindeki etkisini sistematik olarak incelemişlerdir. Çalışma kapsamında %0 ile %4 oranında ağırlıkça GNP içeren reçineler değerlendirilmiş ve GNP katkı oranının belirli bir eşik değere kadar artırılmasının, polimer matris içerisinde etkin ısı iletim yolları oluşturarak termal iletkenliği yaklaşık % 14,6 oranında artırdığı rapor edilmiştir. Bu durum, iki boyutlu karbon esaslı nanokatkı malzemelerin polimer matris içerisinde perkolasyon benzeri birbirleriyle temas ederek sürekli ve bağlantılı bir ağ yapısı oluşturarak fonon taşınımını kolaylaştırdığı yönündeki literatür bulguları ile uyumludur [104]. Başka bir çalışmada I. Bustero ve ark., rGO film esaslı kompozitlerin termal iletkenlik değerleri, Hot Disk® TPS 2500 S cihazı ile ölçülmüşlerdir. Burada epoksi reçine içine gömülü rGO ve GNP film kompozitlerinin termal iletkenliği incelenmiştir. Bu kapsamda, referans polimer değeri yaklaşık 0.23 W/mK iken rGO içeriği ile 0.5 W/mK değerinde artış rapor edilmiştir [105].

Literatürde rGO katkılı polimer nanokompozitlerde gerçekleştirilen termal iletkenlik çalışmaları ağırlıklı olarak elektronik bileşenlerde ısı yönetimi, enerji depolama sistemleri ve çok fonksiyonlu kompozit uygulamalarını hedeflemektedir. Bu çalışmalar, rGO'nun yüksek intrinsik termal iletkenliği sayesinde polimer matris içerisinde etkin ısı iletim yolları oluşturabildiğini ve böylece düşük termal iletkenliğe sahip polimerlerin fonksiyonel performansını iyileştirebildiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, mevcut literatürün önemli bir bölümü, geleneksel imalat yöntemleriyle üretilmiş sistemlere odaklanmaktadır.

Bu bağlamda, bu çalışmanın özgün katkısı, rGO'nun akrilik reçine matrisi içerisinde farklı katkı oranlarında termal iletkenlik üzerindeki etkisinin foto-kürlenebilir 3B baskı yöntemiyle üretilmiş numuneler üzerinde incelenmiş olmasıdır. Elde edilen sonuçlar, rGO katkı oranının kontrollü şekilde artırılmasıyla termal iletkenlik değerlerinde ölçülebilir bir artış sağlanabildiğini göstermekte; bu

durum, literatürde rapor edilen rGO'nun ısı iletim ağı oluşturma potansiyeli ile uyumlu bir sonuç sergilemektedir.

Sonuç olarak, bu çalışma, rGO katkısının foto-kürlenebilir DLP 3B baskı ile üretilen polimer nanokompozitlerde, ağırlıkça %0.1, %0.25 ve %0.5 oranında rGO katkılandırılmasının termal iletkenliğini artırıcı etki olduğu ve bu etkinin rGO'nun polimer matris içerisindeki dağılımı ve fonksiyonel ağı ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu bulgular, rGO katkılı fotopolimer sistemlerin, yalnızca mekanik performans açısından değil, aynı zamanda ısıl yönetim gerektiren ileri mühendislik uygulamaları için de potansiyel taşıdığını ortaya koymaktadır.

6.3 İkincil Kürleme (Post Curing) Etkisi

Foto-kürlenebilir DLP 3B yazıcı ile üretilen rGO katkılı fotopolimer numunelere uygulanan ikincil kürleme işlemi; rGO'nun UV ışığı absorplama eğilimine bağlı olarak oluşabilecek eksik kürlenmiş bölgelerin giderilmesi, polimer matrisin çapraz bağ yoğunluğunun artırılması ve baskı sürecinde oluşan iç gerilmelerin azaltılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yaklaşım, katkı–matris arayüz etkileşimini iyileştirerek mekanik özelliklerin daha kararlı, homojen ve tekrarlanabilir şekilde değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır.

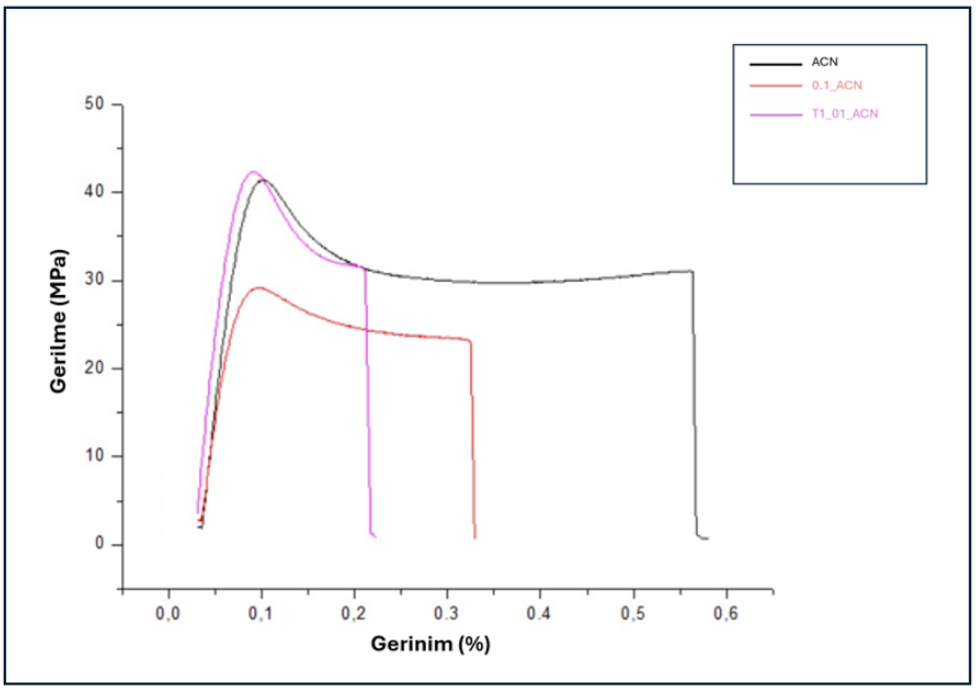
Vat-fotopolimerizasyon tabanlı 3B baskı teknolojilerinde ikincil kürleme, genellikle UV ışık kaynağı veya termal fırın kullanılarak gerçekleştirilen ve baskı sonrası tam polimerizasyonun sağlanmasında kritik rol oynayan son işlem adımıdır. Brighenti ve ark., ikincil kürleme işleminin fotopolimer esaslı malzemelerde mekanik dayanımı ve boyutsal stabiliteyi artırdığı rapor edilmiştir. İkincil kürlenme süresinin malzemenin elastik modülüsü ve çekme dayanımı üzerinde çok önemli bir etkisi olduğunu sunmuşlardır [106–107]. Bu tür sistemlerde nihai mekanik performans, birincil UV kürleme (3B baskı esnasında) ve ikincil kürleme olmak üzere iki aşamalı bir süreç sonucunda elde edilmektedir. İki farklı kürleme aşamasından biri uygulandıktan sonra nihai mekanik dayanım elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada, DLP yazıcıda kullanılan UV kürleme parametreleri değiştirilerek rGO katkılı polimer nanokompozitler üretilmiş; ancak mekanik test sonuçlarında rGO katkısının bazı durumlarda mekanik dayanımda düşüşe yol açması, ikincil

kürleme parametrelerinin ayrıca optimize edilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur. İkincil kürleme fırın parametrelerinin uygun şekilde optimize edilmesi, polimer nanokompozitlerin mekanik performansında belirgin artışlar sağlayabilmektedir [107].

Bu kapsamda, %0.1 rGO katkı oranı içeren numuneler Bölüm 5 ve Tablo 5.3'te verilen baskı parametreleri ile üretilmiş ve ikincil işlem olarak iki farklı kürleme yaklaşımı uygulanmıştır. Yalnızca UV ışık kaynağı ile kürlenen numuneler ACN ve 0.1_ACN, UV ışık kaynağına eş zamanlı olarak 50 °C'de 90 dk. termal kürlemeye maruz bırakılan numuneler ise T1_0.1_ACN kodu ile ifade edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, ikincil kürleme parametrelerinin mekanik özellikler üzerinde belirgin bir iyileştirici etkiye sahip olduğunu göstermektedir. T1_0.1_ACN numunesinde, yalnızca UV ile kürlenen 0.1_ACN numunesine kıyasla maksimum çekme dayanımında yaklaşık %46, elastik modülüste %26.3 ve kopma dayanımında %29 oranında artış gözlenmiştir. Gerilme–gerinim eğrileri incelendiğinde, T1_0.1_ACN nanokompozitinin elastik bölgedeki eğiminin en yüksek olduğu ve buna bağlı olarak en yüksek elastik modülüs değerine ulaştığı görülmektedir. Bu durum, nanokompozit yapıda daha güçlü zincir etkileşimlerinin ve daha yüksek çapraz bağ yoğunluğunun oluştuğunu göstermektedir. Bununla birlikte, düşük kopma uzaması değerleri, artan çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak süneklik davranışında sınırlı bir azalmaya işaret etmektedir [107]. Bu azalma sonucunda malzemenin kırılma tokluğu ve Shore D sertlik testine de iyileştirici etkisi olacağı söylenebilir.



Şekil 6.12 İkincil kürleme işleminin numunelerin gerilim-gerinim eğrileri üzerine etkisi

Darbe testi sonuçları da ikincil kürleme işleminin etkisini açıkça ortaya koymaktadır. T1_0.1_ACN numunesinde, ACN ve 0.1_ACN numunelerine kıyasla kırılma tokluğu sonuçları sırasıyla yaklaşık %185.00 ve %46.80 oranında artış elde edilmiştir. Bu bulgu, mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde yalnızca DLP baskı parametrelerinin değil, aynı zamanda ikincil kürleme sürecinin de belirleyici bir rol oynadığını göstermektedir. Optimize edilmiş kürleme parametreleri ile iç gerilmelerin azaltılması sonucu kırılma tokluğunun artmasına katkı sağlamaktadır [107].

Shore D sertlik ölçümleri incelendiğinde, T1_0.1_ACN numunesinin ACN ve 0.1_ACN numunelerine kıyasla sırasıyla yaklaşık %19.00 ve %8.00 oranında daha yüksek sertlik değerleri sergilediği belirlenmiştir. T1_0.1_ACN numunesinin ortalama Shore D sertlik değeri 82 D olarak ölçülmüş olup, bu değer ACN numuneleri içerisindeki en yüksek Shore sertlik değeridir (Tablo 6.9). Bu sonuçlar, UV ve termal kürlemenin birlikte uygulanmasının polimer ağ yapısının daha etkin şekilde oluşmasını sağladığını ve tam polimerizasyon sonucunda yüzey sertliğinin arttığını göstermektedir [108].

Tablo 6.9 ACN kodlu şeffaf akrilik rGO katkılı numunelerin mekanik testi sonuçları

Numune Kodları	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	E- Modülüs (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Kopma Dayanımı (MPa)	Ortalama Darbe Dayanımı (J)	Kırılma Tokluğu (J/m)	Ortalama Sertlik Değeri (Shore D)
ACN	41.90 ± 0.25	585.00 ± 0.005	0.61 ± 0.08	33 ± 1.5	0.21 ± 0.02	65.22	76 ± 0.6
0.1_ ACN	29.36 ± 0.23	475.00 ± 0.05	0.30 ± 0.10	24 ± 1.7	0.40 ± 0.09	126.58	69 ± 1.2
T1_0.1 _ACN	42.87 ± 0.20	600.00 ± 0.010	0.19 ± 0.05	31 ± 1.2	0.60 ± 0.11	185.76	82 ± 0.8

Sonuç olarak, bu çalışmada fotopolimer akrilik reçineye ağırlıkça %0.1 oranında rGO katkılandırılarak DLP 3B yazıcıda üretilen polimer nanokompozitlerde, yalnızca 3B baskı parametrelerinin değil, ikincil kürleme sürecinin de mekanik performans üzerinde belirleyici olduğu ortaya çıkmıştır. İkincil kürleme işleminde UV ve termal kürlemenin birlikte optimize edilmesiyle nanokompozit malzemelerde çekme, darbe ve sertlik özelliklerinde anlamlı iyileşmeler elde edilmiştir. Bu durum, daha dengeli bir çapraz bağ yoğunluğu ile kırılganlığın azaltılması, iç gerilimlerin giderilmesi ve rGO ile akrilik matris arasında daha etkin fiziksel etkileşimlerin sağlanması şeklinde yorumlanabilir [108]. Elde edilen bulgular, ikincil kürleme fırınında gerçekleştirilen proses geliştirme çalışmalarının rGO katkılı fotopolimer nanokompozitlerin mekanik dayanımını artırmada etkili bir yaklaşım olduğunu göstermektedir.

7
SONUÇ

Bu tez kapsamında, foto-kürlenebilir akrilik reçine esaslı polimer nanokompozitler, indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile ağırlıkça %0.1, %0.25 ve %0.5 oranlarında katkılandırılarak DLP tabanlı 3B baskı yöntemi ile üretilmiş ve üretim–mikroyapı–mekanik–termal özellikler arasındaki çok yönlü ilişkiler sistematik olarak incelenmiştir. Çalışma kapsamında hem 3B baskı parametrelerinin hem de rGO katkı oranının nihai ürün özellikleri üzerindeki etkileri bütüncül bir yaklaşımla değerlendirilmiştir:

Foto-kürlenebilir malzemelerde dağıtıcı çözücü kullanımının rGO'nun reçine içinde kararlı bir dispersiyon oluşturabilmesi için etkili olduğu bulunmuştur. Kararlı dispersiyon sonrası kloroform çözücüsünün uzaklaştırılmadan üretilen malzemelerde üretimin kürlenme derinliğini sınırladığını, katmanlar arası bağlanmayı zayıflattığını ve bunun sonucunda delaminasyon, boyutsal büzülme ve mekanik dayanım kaybı gibi olumsuzluklara yol açtığını açıkça ortaya konulmuştur. Bu nedenle, rGO katkılı nanokompozitlerin üretiminde kloroform (dağıtıcı çözücü) uzaklaştırılarak 3B baskı yapılmasının, homojen kürlenme ve yapısal bütünlük açısından kritik olduğu belirlenmiştir.

rGO katkı oranının artışıyla birlikte, reçinenin viskozitesinde meydana gelen artış ve rGO'nun UV ışığını absorplayan opak karakteri, DLP sürecinde ışık penetrasyonunu sınırlayan başlıca faktörler olarak öne çıkmıştır. Bu durum, özellikle yüksek katkı oranlarında yetersiz veya düzensiz kürlenmiş bölgelerin oluşmasına, mikro boşluklara ve katmanlar arası süreksizliklere neden olmuştur. Ancak ışık yoğunluğunun artırılması, pozlama sürelerinin uzatılması ve katman yüksekliğinin düşürülmesi gibi 3B parametrelerin eş zamanlı optimize edilmesiyle, tüm rGO oranlarında hedeflenen geometri ve boyutsal hassasiyette hasarsız üretim gerçekleştirilebilmiştir.

rGO katkı oranındaki artışın, polimer nanokompozitlerin XRD, FE-SEM ve DSC analizleriyle ortaya konan mikroyapısal ve morfolojik özellikleri üzerinde doğrudan belirleyici bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir:

XRD analizleri, tüm numunelerin baskın olarak amorf bir polimer ağ yapısına sahip olduğunu ortaya koymuş; rGO katkısı ile birlikte ana amorf pikin daha düşük 2θ değerlerine kayması ve d-aralıklarının artması, polimer zincirleri ile rGO nanotabakaları arasında etkileşimlerin gerçekleştiğini göstermiştir. Düşük katkı oranlarında rGO'nun polimer matrisi içerisinde iyi dağıldığı, yüksek katkı oranlarında ise kısmi yeniden istiflenme ve turbostratik düzenlenmelerin oluştuğu belirlenmiştir.

FE-SEM analizleri, rGO'nun düşük oranlarda (özellikle %0.1 ve görece %0.25) akrilik matriste nispeten homojen dağıldığını, ancak %0.5 rGO içeriğinde belirgin aglomerasyon bölgelerinin oluştuğunu göstermiştir. Bu aglomerasyonlar, mikroyapıda süreksizlikler ve zayıf ara yüzey bölgeleri oluşturarak mekanik performansı sınırlayan temel faktörler olarak değerlendirilmiştir.

DSC analizlerinde ise, rGO katkı oranının artırılması ile DSC verilerine etkisi görülmektedir. ACN numunesinde, DSC analizinde maksimumu 327.9 °C olan belirgin bir ekzotermik post-kür piki ve yüksek bir entalpi değeri ($\Delta H = -84.38$ J/g) gözlenmiştir. Bu bulgu, fotokürleme sonrasında yapıda kalan rezidüel reaktif çift bağlara bağlı olarak anlamlı bir kürleme potansiyelinin bulunduğunu göstermektedir. rGO katkı oranının artmasıyla birlikte ekzotermik pik alanının (ΔH) azalması, polimer zincirlerinin rGO katmanları arasında kısmen interkale olması sonucu ağ yapısının fiziksel olarak kısıtlandığı ve rezidüel post-kür reaksiyonunun sınırlandığı olarak değerlendirilmiştir.

Mekanik testler sonucunda, rGO katkısının çekme özellikleri üzerinde beklenenin aksine iyileştirici bir katkı sağlamadığı; aksine katkı oranı arttıkça maksimum çekme dayanımı, elastik modülü ve kopma dayanımının kademeli olarak azaldığı belirlenmiştir. Bu durum, rGO'nun yüksek intrinsik mekanik özelliklerinden ziyade, reçinenin fotokürleme sürecini sınırlayan optik ve reolojik etkilerinin baskın olduğunu göstermiştir.

Darbe testi sonuçları rGO'nun düşük ve orta katkı oranlarında (özellikle %0.25) kırılma tokluğunu belirgin şekilde artırabildiğini göstermiştir. Bu bulgu, iyi dağılmış rGO nanotabakalarının çatlak ilerlemesini saptırarak ve enerji yutma mekanizmalarını aktive ederek toklaştırıcı bir etki oluşturabildiğini ortaya koymuştur.

Basma testleri, iç yapı geometrisinin rGO katkısına ek olarak mekanik performans üzerinde kritik bir rol oynadığını göstermiştir. Gyroid kafes tasarıma sahip numuneler, yönlendirilmiş boşluklu yapıları sayesinde daha homojen gerilim dağılımı sağlayarak dolu tasarımlara kıyasla daha yüksek basma dayanımı sergilemiştir.

rGO katkısının fotokürlenebilir akrilik sistemlerde çapraz bağ yoğunluğunu artırmaktan ziyade, UV ışık absorpsiyonu nedeniyle kürlenme derecesini sınırlayan bir etki yaratması Shore D sertlik değerlerinde düşüş ile sonuçlanmıştır. Bu sonuçlar, rGO katkılı fotopolimer sistemlerde ikincil kürleme işlemlerinin gerekliliğini açıkça ortaya çıkarmıştır.

Termal iletkenlik ölçümleri, rGO katkı oranının artışıyla birlikte nanokompozitlerin termal iletkenlik değerlerinde sınırlı ancak tutarlı bir artış olduğunu göstermiştir. Ağırlıkça %0.5 rGO içeren numunede elde edilen maksimum termal iletkenlik değeri, katkısız akrilik reçineye kıyasla yaklaşık %5.48 oranında artış göstermiştir.

rGO katkılı numunelerin üretiminde sadece 3B yazıcıda baskı parametrelerinin optmize edilerek değil aynı zamanda ikincil işlem olan kürleme fırın parametresinin malzemeye özel optimize edilmesi ile de malzemelerin çekme, darbe ve Shore D sertlik gibi mekanik özelliklerinin iyileştirilebileceği görülmüştür.

Sonuç olarak, rGO katkılı fotokürlenebilir polimer nanokompozitlerde mekanik ve termal performansın yalnızca katkı oranına bağlı olmadığı; üretim parametreleri, kürlenme verimliliği, mikroyapısal dağılım ve iç yapı geometrisinin birlikte değerlendirilmesi gerektiği açıkça ortaya konmuştur. rGO konsantrasyonunun, 3B baskı parametrelerinin ve ikincil kürleme işleminin varlığının nanokompozit özellikleri üzerinde önemli rol oynadığı görülmüştür. İkincil kürlenme işlemi uygulanmış ağırlıkça %0.1 oranında rGO içeren nanokompozitin diğer numunelere kıyasla üstün mekanik özellikler gösterdiği ortaya çıkmıştır. Bu oranda, katkısız akrilik reçineye kıyasla çekme dayanımında yaklaşık %46, elastik modülüs %26.3 ve kopma dayanımında %29 artış elde edilmiştir. Darbe tokluğu %185, Shore D sertliği %19 ve gyroid kafes yapıya sahip basma dayanımı %6 oranında artmıştır. Termal iletkenlik değerleri ise artan rGO oranıyla birlikte artmıştır ve ağırlıkça %0.5 rGO içeriğinde yaklaşık %5.5 artış sağlanmıştır.

Bu yönüyle bu tez çalışması, rGO katkılı fotopolimer nanokompozitlerin 3B baskı ile üretiminde karşılaşılan temel avantajlar ile birlikte sınırlamaları da açıklığa kavuşturmakta ve gelecekte yapılacak çalışmalar için katkı oranı, baskı parametreleri ve ikincil kürleme stratejilerinin birlikte optimize edilmesine yönelik önemli bir yol haritası sunmaktadır.

KAYNAKÇA

[1] S. Gobena and A. Woldeyonnes, A Review of Synthesis Methods and Characterization Techniques of Polymer Nanocomposites for Diverse Applications. Cham, Switzerland: Springer, 2024.

[2] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V. Braun, Nanocomposite Science and Technology. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.

[3] D. R. Paul and L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites," Polymer, vol. 49, no. 15, pp. 3187–3204, 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2008.04.017.

[4] S. S. Ray and M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing," Prog. Polym. Sci., vol. 28, no. 11, pp. 1539–1641, 2003, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002.

[5] M. Hofmann, A. Hofmann, S. Niedermayer, and M. Stampfl, "Influence of graphene-based fillers on the curing behavior and mechanical properties of photopolymer resins for vat photopolymerization," Addit. Manuf., vol. 36, Art. no. 101529, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101529.

[6] J. Lin, H. Zhang, Y. Xu, and Q. Fu, "Effect of graphene oxide on photopolymerization kinetics and curing depth in DLP-based 3D printing," Polymer, vol. 186, pp. 121–130, 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2019.121130.

[7] C. Wang, X. Zhao, and Z. Chen, "Curing behavior and light attenuation effect of graphene-filled photopolymer resins in stereolithography," Compos. Part B Eng., vol. 176, Art. no. 107207, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107207.

[8] Y. L. Yap et al., "Review of selective laser curing and vat photopolymerization of polymer nanocomposites," Prog. Polym. Sci., vol. 94, pp. 1–35, 2019, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2019.03.002.

[9] M. S. Islam, L. Tong, and G. S. Gupta, "Rheological behavior and dispersion stability of graphene-based polymer nanocomposites," Compos. Sci. Technol., vol. 130, pp. 123–131, 2016, doi: 10.1016/j.compscitech.2016.05.018.

[10] S. Li, J. Zhou, Y. Wang, and Q. Fu, "Effect of graphene oxide on viscosity, dispersion stability, and printability of photopolymer resins for vat photopolymerization," Addit. Manuf., vol. 28, pp. 190–199, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.04.012.

[11] Y. Zhang, X. He, and Z. Chen, "Influence of reduced graphene oxide on rheological properties and sedimentation behavior of UV-curable acrylic resins," Polym. Compos., vol. 41, no. 8, pp. 3185–3195, 2020, doi: 10.1002/pc.25618.

[12] Y. Li, J. Yu, L. Guo, and J. Wu, "A review on polymer nanocomposites with enhanced thermal conductivity," Polym. Rev., vol. 60, no. 3, pp. 585–645, 2020, doi: 10.1080/15583724.2019.1696823.

[13] L. Bai, C. Yi, Q. Zhang, and J. Wang, “Mechanical and thermal performance of gyroid lattice structures fabricated by vat photopolymerization,” Addit. Manuf., vol. 36, pp. 101–110, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101110.

[14] J. T. Muth et al., “Embedded 3D printing of strain sensors within highly stretchable elastomers,” Adv. Mater., vol. 26, no. 36, pp. 6307–6312, 2014, doi: 10.1002/adma.201400334.

[15] Y. Zhu, H. Li, J. Li, Z. Zhang, and Y. Huang, “3D printed graphene-based elastomer composites for flexible and wearable sensors,” Adv. Funct. Mater., vol. 31, no. 15, Art. no. 2100512, 2021, doi: 10.1002/adfm.202100512.

[16] T. D. Ngo et al., “Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges,” Compos. Part B Eng., vol. 143, pp. 172–196, 2018.

[17] J. P. Kruth, M. C. Leu, and T. Nakagawa, “Progress in additive manufacturing and rapid prototyping,” CIRP Ann. Manuf. Technol., vol. 47, no. 2, pp. 525–540, 1998.

[18] C. Decker, “Photoinitiated crosslinking polymerisation,” Prog. Polym. Sci., vol. 21, no. 4, pp. 593–650, 1996.

[19] J. Ligon et al., “Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing,” Chem. Rev., vol. 117, no. 15, pp. 10212–10290, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.

[20] S. Bagheri and S. Jin, “Photopolymerization in 3D printing,” ACS Appl. Polym. Mater., vol. 1, no. 4, pp. 593–611, 2019.

[21] S. Pei and H.-M. Cheng, “The reduction of graphene oxide,” Carbon, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.

[22] D. R. Dreyer et al., “The chemistry of graphene oxide,” Chem. Soc. Rev., vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010.

[23] J. R. Potts et al., “Graphene-based polymer nanocomposites,” Polymer, vol. 52, no. 1, pp. 5–25, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2010.11.042.

[24] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” Nature, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.

[25] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” Nat. Mater., vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.

[26] B. D. Cullity and S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed. Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall, 2001.

[27] L. H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, 4th ed. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2006.

[28] M. Rubinstein and R. H. Colby, Polymer Physics. Oxford, U.K.: Oxford Univ. Press, 2003.

[29] A. A. Balandin, “Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials,” Nat. Mater., vol. 10, no. 8, pp. 569–581, 2011, doi: 10.1038/nmat3064.

[30] A. Seyedsalehi et al., “Fabrication and characterization of mechanically competent 3D printed polycaprolactone-reduced graphene oxide scaffolds,” Sci. Rep., vol. 10, Art. no. 22210, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-78977-w.

[31] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, “Graphene-based polymer nanocomposites,” Polymer, vol. 52, no. 1, pp. 5–25, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2010.11.042.

[32] D. Lin, Y. Liu, M. Wang, Z. Liu, and J. Zhou, “Additive manufacturing of graphene-based structures by digital light processing,” J. Mater. Chem. C, vol. 5, no. 34, pp. 8704–8716, 2017, doi: 10.1039/C7TC02159H.

[33] X. Wang, Y. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, and D. Hui, “3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective,” Compos. Part B, vol. 110, pp. 442–458, 2017, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.11.034.

[34] Y. Shao, H. Liu, Z. Zhang, and Y. Li, “Thermal and curing behavior of graphene-based photopolymer composites fabricated by digital light processing,” Polymers, vol. 14, no. 6, 2022, doi: 10.3390/polym14061145.

[35] J. Tumbleston et al., “Continuous liquid interface production of 3D objects,” Science, vol. 347, no. 6228, pp. 1349–1352, 2015, doi: 10.1126/science.aaa2397.

[36] J. P. Fouassier and J. F. Lalevée, Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012.

[37] D. Konios, M. M. Stylianakis, E. Stratakis, and E. Kymakis, “Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide,” Journal of Colloid and Interface Science, vol. 430, pp. 108–112, 2014, doi: 10.1016/j.jcis.2014.05.033.

[38] AMFG Ltd. and Ernst & Young Global Limited, 3D Printing: Hype or Game Changer? A Global EY Report, 2019. [Online]. Available: https://amfg.ai/whitepapers/the-additive-manufacturing-landscape-2020-report/

[39] K-Technik GmbH, Additive Manufacturing Ratgeber – Formnext AM Field Guide. [Online]. Available: https://www.ktechnik.de/additive-manufacturing-ratgeber-formnext-am-field-guide-7133/

[40] AMFG Ltd., Additive Manufacturing Technologies Overview. London, U.K.: AMFG, 2020. [Online]. Available: https://www.amfg.ai

[41] Stratasys Ltd., Fused Deposition Modeling (FDM) Technology. [Online]. Available: https://www.stratasys.com

[42] I. Gibson, D. W. Rosen, and B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies. New York, NY, USA: Springer, 2010.

[43] S. Ahn, M. Montero, D. Odell, S. Roundy, and P. K. Wright, “Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS,” Rapid Prototyping Journal, vol. 8, no. 4, pp. 248–257, 2002, doi: 10.1108/1355254021044166.

[44] J. P. Kruth et al., “Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting,” Rapid Prototyping Journal, vol. 11, no. 1, pp. 26–36, 2005.

[45] J. Tumbleston et al., “Continuous liquid interface production of 3D objects,” Science, vol. 347, no. 6228, pp. 1349–1352, 2015.

[46] I. Gibson, D. W. Rosen, and B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing, 2nd ed. New York, NY, USA: Springer, 2015.

[47] E. Napadensky, Compositions and Methods for Use in Three Dimensional Model Printing, U.S. Patent 6,569,373, 2003.

[48] D. Dikovsky and E. Napadensky, Three-Dimensional Printing Process for Producing a Self-Destructible Temporary Structure, U.S. Patent 8,470,231, 2013.

[49] I. Gibson, D. W. Rosen, and B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing, 2nd ed. New York, NY, USA: Springer, 2015, doi: 10.1007/978-1-4939-2113-3.

[50] C. W. Hull, Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography, U.S. Patent 4,575,330, 1986.

[51] A. Bagheri and J. Jin, “Photopolymerization in 3D printing,” ACS Applied Polymer Materials, vol. 1, no. 4, pp. 593–611, 2019, doi: 10.1021/acsapm.8b00165.

[52] K. Nakamura, Photopolymers: Photoresist Materials, Processes, and Applications. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2015.

[53] “Advances in materials and technologies for digital light processing 3D printing,” Nano Convergence, vol. 11, art. no. 45, Nov. 2024.

[54] M. Pagac et al., “A review of vat photopolymerization technology: Materials, applications, challenges, and future trends of 3D printing,” Polymers, vol. 13, no. 4, art. no. 598, Feb. 2021, doi: 10.3390/polym13040598.

[55] I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, “Graphene oxide dispersions in organic solvents,” Langmuir, vol. 24, no. 19, pp. 10560–10564, 2008, doi: 10.1021/la801744a.

[56] Stratasys Ltd., LOCTITE® 3D IND3380 ESD – Material Information, 2023. [Online]. Available: https://www.stratasys.com/en/materials/materials-catalog/p3-materials/origin-one-materials/loctite-3d-ind3380-esd/

[57] PCE Instruments, Shore D Durometre – Teknik Bilgiler. [Online]. Available: http://www.pce-cihazlari.com.tr/teknik-bilgiler/durometre-pce-d-shore-d.htm

[58] Instron, ASTM D638 – Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. [Online]. Available: https://www.instron.com/en/testing-solutions/astm-standards/astm-d638/

[59] ASTM D256-10, Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2010.

[60] ASTM D695-15, Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2015.

[61] Stratasys Ltd., Origin One™ P3 DLP Materials Overview Guide. [Online]. Available: https://support.stratasys.com/en/Printers/P3-Printers/OriginOne_P3-DLP-Materials-Overview-Guide

[62] Wohlers Associates, Wohlers Report 2022: 3D Printing and Additive Manufacturing. Fort Collins, CO, USA: Wohlers Associates, 2022.

[63] I. Gibson, D. W. Rosen, and B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing. New York, NY, USA: Springer, 2010.

[64] Stratasys Ltd., LOCTITE® 3D IND3380 ESD – Material Information. [Online]. Available: https://www.stratasys.com/en/materials/materials-catalog/p3-materials/origin-one-materials/loctite-3d-ind3380-esd/

[65] M. Bagheri and S. Jin, "Photopolymerization in 3D printing," ACS Applied Polymer Materials, vol. 1, no. 4, pp. 593–611, 2019. doi: 10.1021/acsapm.8b00218.

[66] D. Godec et al., A Guide to Additive Manufacturing. Cham, Switzerland: Springer, 2020, pp. 196–199.

[67] J. Decker, "Photoinitiated crosslinking polymerization," Progress in Polymer Science, vol. 21, no. 4, pp. 593–650, 1996.

[68] M. T. H. Nguyen, J. H. Kim, W. T. Jang, Y. J. Jung, E. J. Park, T. H. Ha, S. J. Ahn, and Y. H. Kim, "Role of GO and photoinitiator concentration on curing behavior of PEG-based polymer for DLP 3D printing," ACS Omega, vol. 9, no. 3, pp. 3287–3294, Jan. 2024, doi: 10.1021/acsomega.3c05378.

[69] J. Stampfl et al., "Photopolymers with tunable mechanical properties processed by laser-based high-resolution stereolithography," J. Micromech. Microeng., vol. 18, no. 12, pp. 125014–125023, 2008.

[70] C. Decker, "Photoinitiated crosslinking polymerisation," Prog. Polym. Sci., vol. 21, no. 4, pp. 593–650, 1996.

[71] M. Hofstetter, D. Stampfl, and J. Liska, "Light-induced reactions in photopolymers for additive manufacturing," Polym. Chem., vol. 10, no. 4, pp. 412–425, 2019.

[72] J. Tumbleston et al., "Continuous liquid interface production of 3D objects," Science, vol. 347, no. 6228, pp. 1349–1352, 2015.

[73] Z. Zhang, Y. He, and Q. Li, "Effect of exposure energy on curing depth and mechanical properties of photopolymer resins in DLP-based additive manufacturing," Addit. Manuf., vol. 23, pp. 375–383, 2018.

[74] S. Pei and H.-M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," Carbon, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.

[75] D. R. Dreyer et al., "The chemistry of graphene oxide," Chem. Soc. Rev., vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010.

[76] M. A. Rafiee et al., “Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content,” ACS Nano, vol. 3, no. 12, pp. 3884–3890, 2009.

[77] B. D. Cullity and S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed. Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall, 2001.

[78] J. Brandrup et al., Polymer Handbook, 4th ed. New York, NY, USA: Wiley, 1999.

[79] M. H. Al-Saleh and U. Sundararaj, “Review of the mechanical properties of polymer nanocomposites,” Mater. Des., vol. 32, no. 4, pp. 1819–1831, 2011.

[80] F. Jitaru et al., “Photopolymerization behavior and properties of acrylic-based systems,” J. Serb. Chem. Soc., vol. 81, no. 6, pp. 641–656, 2016, doi: 10.2298/JSC151218040J.

[81] A. Seyedsalehi et al., “Fabrication and characterization of mechanically competent 3D printed polycaprolactone–reduced graphene oxide scaffolds,” Sci. Rep., vol. 10, art. no. 22210, 2020.

[82] L. Liu et al., “Intercalation structure and enhanced mechanical properties of polymer/reduced graphene oxide nanocomposites,” Carbon, vol. 72, pp. 252–259, 2014.

[83] Z. Xu, C. Gao, and L. Chen, “Interlayer spacing modulation and X-ray diffraction behavior of polymer/reduced graphene oxide nanocomposites,” Compos. Sci. Technol., vol. 127, pp. 50–57, 2016.

[84] S. Park et al., “Polymer intercalation and photopolymerized graphene oxide composites studied by X-ray diffraction,” ACS Nano, vol. 6, no. 4, pp. 3528–3536, 2012.

[85] S. Chatterjee et al., “Thermal and curing behavior of graphene-reinforced photopolymer nanocomposites,” Compos. Part B, vol. 43, no. 3, pp. 1211–1216, 2012.

[86] S. Stankovich et al., “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,” Carbon, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007.

[87] J. Kim et al., “Visualizing graphene based sheets by fluorescence quenching microscopy,” J. Am. Chem. Soc., vol. 132, no. 1, pp. 260–267, 2010.

[88] A. Seyedsalehi et al., “Fabrication and characterization of mechanically competent 3D printed polycaprolactone–reduced graphene oxide scaffolds,” Sci. Rep., vol. 10, art. no. 22210, 2020.

[89] Henkel, LOCTITE 3D IND405 HDT50 Technical Data Sheet, 2023.

[90] J. Lin et al., “Effect of graphene oxide on curing behavior and mechanical properties of UV-curable epoxy composites,” Compos. Part A, vol. 102, pp. 9–18, 2017.

[91] Y. Huang et al., “Light attenuation effect of graphene fillers in UV-curable polymer composites,” J. Appl. Polym. Sci., vol. 135, no. 24, 2018.

[92] J. Rafiee et al., “Buckling resistant graphene nanocomposites,” Adv. Mater., vol. 22, no. 19, pp. 2151–2154, 2010.

[93] A. Maskery et al., “Mechanical properties of TPMS lattice structures,” Polymer, vol. 152, pp. 62–71, 2018.

[94] ASTM D2240-15, Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, ASTM International, 2015.

[95] S. Bose et al., “Thermal, mechanical and electrical properties of graphene-based polymer nanocomposites,” Prog. Mater. Sci., vol. 57, no. 4, pp. 1–50, 2012.

[96] J. P. Fouassier and J. F. Rabek, Radiation Curing in Polymer Science and Technology, vol. 2. London, U.K.: Elsevier, 1993.

[97] M. Rubinstein and R. H. Colby, Polymer Physics. Oxford, U.K.: Oxford Univ. Press, 2003.

[98] F. Jitaru et al., “Photopolymerization behavior and properties of acrylic-based systems,” J. Serb. Chem. Soc., vol. 81, no. 6, pp. 641–656, 2016.

[99] L. Guadagno et al., “Influence of graphene loading on curing behavior,” Compos. Part B, vol. 45, pp. 1469–1477, 2013.

[100] A. A. Balandin, “Thermal properties of graphene,” Nat. Mater., vol. 10, no. 8, pp. 569–581, 2011.

[101] Y. R. Lee et al., “Waterborne polyurethane/graphene oxide nanocomposites,” Macromol. Chem. Phys., vol. 210, no. 14, pp. 1247–1254, 2009.

[102] J. Yu et al., “Enhanced thermal conductivity in epoxy composites,” Polymer, vol. 53, no. 2, pp. 471–480, 2012.

[103] C. Muhammad et al., “3D printing of graphene-based polymer composites,” Compos. Part A, vol. 121, pp. 325–334, 2019.

[104] J. Park et al., “Thermal conductivity enhancement of HDDA nanocomposites,” Addit. Manuf., vol. 36, art. no. 101556, 2020.

[105] I. Bustero et al., “Thermal conductivity of epoxy composites,” Carbon, vol. 139, pp. 235–244, 2018.

[106] A. Brighenti et al., “Post-curing effects on DLP printed photopolymers,” Addit. Manuf., vol. 29, art. no. 100799, 2019.

[107] M. T. Abedini et al., “Effect of post-curing conditions,” Polym. Test., vol. 70, pp. 298–306, 2018.

[108] J. Zhang et al., “Combined UV and thermal post-curing effects,” J. Appl. Polym. Sci., vol. 137, no. 24, 2020.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. H. N. Erdinç, “Preparation of graphene reinforced polymer composite using 3D printing technology and investigation of mechanical properties,” in Proc. 5th AMC Additive Manufacturing Conf., Antalya, Türkiye, Apr. 2025. [Online]. Available: https://amctr.org/assets/site/AMC_2025_Program_v2.pdf