



Investigation of manufacturability of in-situ crosslinked polylactic acid (PLA) and peroxide composite in additive manufacturing

Musa Yılmaz^{1*}, Necip Fazıl Yılmaz^{1,2}, Ali Kılıç¹, Hidayet Mazı³

¹Department of Mechanical Engineering, Engineering Faculty, Gaziantep University, 27310, Gaziantep, Türkiye

²Board of Trustees, Hasan Kalyoncu University, 27010, Gaziantep, Türkiye

³Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Gaziantep University, 27310, Gaziantep, Türkiye

Highlights:

- In-situ composite production in additive manufacturing
- Improving the interfacial adhesion strength of 3D printed parts
- Crosslinking of PLA and peroxide

Keywords:

- Additive manufacturing
- Crosslinking
- FDM
- Peroxide
- Poly lactic acid

Article Info:

Research Article

Received: 04.12.2022

Accepted: 24.04.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1213974

Acknowledgement:

The authors would like to thank Gaziantep University Uluğ Bey High Technology Application and Research Center (ULUTEM) for their laboratory facilities. This study was supported by Gaziantep University Scientific Research Projects Unit (BAP) with the project numbered MF.HZP.22.13.

Correspondence:

Author: Musa Yılmaz

e-mail:

msyilmaz@gantep.edu.tr

phone: +90 546 883 7860

Graphical/Tabular Abstract

Schematic representation of peroxide reinforced PLA composite production method and SEM images of specimens are presented in Figure A.

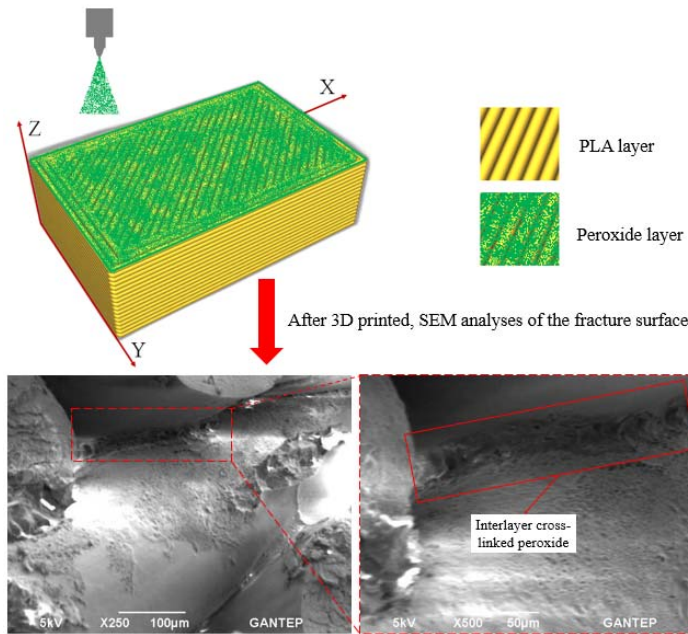


Figure A. Schematic representation of peroxide reinforced PLA composite production method and SEM images of specimens

Purpose: This study aims to enhance the interfacial strength between PLA layers by in-situ cross-linking of PLA/peroxide composites during 3D printing.

Theory and Methods: A new composite material was developed by incorporating peroxide into the deposition of PLA filament using an FDM 3D printer. The mechanical properties of the printed parts were correlated with their structures, and SEM analysis was used to examine the morphological properties of the fracture surfaces. FTIR analysis was performed to detect chemical interactions between peroxide and PLA polymers.

Results: FTIR analysis revealed a chemical interaction between PLA and peroxide, suggesting that peroxide modified the polymer chain structure, resulting in a new crosslinked composite material. In SEM analysis, new formations were observed on the surfaces of the fibers, confirming the improvement in interfacial bonding between the fibers and an increase in interlayer adhesion strength. The tensile strength of the printed PLA sample, which is widely used but has strength limitations, increased by approximately 27.5%.

Conclusion: Experimental results demonstrate the production of composite material through in-situ cross-linking of PLA and peroxide polymers using a 3D printer. This cross-linking process improved interfacial strength between fibers and mechanical properties. While previous studies concentrated on reinforcing filaments before the printing process or enhancing the product through post-processing, this study introduces a novel and innovative concept of in-situ polymer cross-linking during sample fabrication.



Eklemeli imalat yönteminde polilaktik asit (PLA)/peroksit kompozitinin in-situ olarak çapraz bağlama tekniği ile üretilebilirliğinin araştırılması

Musa Yılmaz^{1*}, Necip Fazıl Yılmaz^{1,2}, Ali Kılıç¹, Hidayet Mazi³

¹ Gaziantep Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği, 27310, Gaziantep, Türkiye

² Müttevelli Heyeti, Hasan Kalyoncu Üniversitesi, 27010, Gaziantep, Türkiye

³ Gaziantep Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 27310, Gaziantep, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Eklemeli imalat ile in-situ kompozit üretimi
- 3B üretilmiş parçalarının mukavemetini geliştirme
- PLA ve peroksit çapraz bağlaması

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 04.12.2022

Kabul: 24.04.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1213974

Anahtar Kelimeler:

Eklemeli imalat,
çapraz bağlanma,
FDM,
peroksit,
polilaktik asit

ÖZ

Eklemeli imalat, endüstriyel sektörde kullanımı günden güne hızla artan bir üretim teknolojisidir. Eriyik yığıma modelleme (fused deposition modelling-FDM) düşük maliyet ve tasarım avantajı ile karmaşık geometrilere sahip ürünlerin üretilmesinde yaygın olarak kullanılan bir eklemeli imalat yöntemidir. Bununla birlikte, FDM ile üretilmiş polimer ürünlerin ara yüzey yapışma mukavemetlerinin düşük olması bu yöntemin zayıf yönünü oluşturmaktadır. Bu çalışmada, FDM teknolojisi ile çalışan 3B yazıcı kullanılarak polilaktik asit (PLA) filamentinin serilmesi esnasında peroksit takviye edilmiş ve yeni bir kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. PLA katmanları arasına ince film olarak serilmiş olan peroksit ile polimerin çapraz bağlanması sağlanarak üretilen numunelerin mukavemetinin artırılması amaçlanmıştır. Peroksit ile PLA polimerleri arasında kimyasal bir etkileşim olup olmadığını gözlemlemek için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) cihazında analizler gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozit örneklerin mekanik özelliklerindeki değişimin gözlemlenebilmesi için çekme dayanım özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca, çekme testi sonrasında kompozit numunelerin kopma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, 3B yazıcıda üretilmiş kompozit numunelerde peroksit ile PLA polimerlerinin çapraz bağlanması ile kompozit bir malzemenin üretilebileceğini göstermiştir. Ayrıca çapraz bağlama sayesinde kompozit numunelerin fiberleri arasında ara yüzey mukavemetinin arttığı ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerinin geliştiği gözlemlenmiştir.

Investigation of manufacturability of in-situ crosslinked polylactic acid (PLA) and peroxide composite in additive manufacturing

H I G H L I G H T S

- In-situ composite production in additive manufacturing
- Improving the strength of 3D-printed parts
- Cross-linking of PLA and peroxide manufacturing

Article Info

Research Article

Received: 04.12.2022

Accepted: 24.04.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1213974

Keywords:

Additive manufacturing,
cross-linking,
FDM,
peroxide,
polylactic acid

ABSTRACT

Additive manufacturing is a production technology whose use in the industry is increasing day by day. Fused deposition modeling (FDM) is an additive manufacturing method that is widely used in the production of complex geometrical parts due to its low cost and design advantage. However, this method has a significant weakness such as the poor interfacial adhesion strength of polymer products. In this study, a new composite material was produced by peroxide reinforcing during the deposition of the polylactic acid (PLA) filament in a 3D printer working with FDM technology. The aim of this study is to increase the strength by providing cross-linking of PLA/peroxide composite. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis was performed to observe whether there is a chemical interaction between peroxide and PLA polymers. In order to observe the change in the mechanical properties of the 3D-printed composite samples, the tensile strength properties were investigated. In addition, the fracture surfaces of the composite samples after the tensile test were examined by scanning electron microscopy (SEM). Experimental results showed that a composite material can be produced by in-situ cross-linking of PLA and peroxide polymers in 3D printer. In addition, it was observed that the interfacial strength between the fibers of the composite samples was increased by cross-linking, and the mechanical properties were improved accordingly.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : *msyilmaz@gantep.edu.tr, nfyilmaz2@gantep.edu.tr, akilic@gantep.edu.tr, mazi@gantep.edu.tr / Tel: +90 546 883 7860

1. Giriş (Introduction)

Günümüzde endüstri 4.0 devrimi adı altında üretim ve fabrikasyon teknolojileri ile ilgili yeni gelişmeler yaşanmaktadır. Eklemeli imalat, endüstri 4.0 için olanak sağlayan teknolojilerden önemli bir tanesidir. Bu teknoloji endüstri alanında devrim yaratacak birçok avantaj ve fayda sağlarken, akademik alanda da yoğun bir ilgi görmektedir [1]. Eklemeli imalat yöntemlerinden biri olarak bilinen stereolitografi (SL) plastik işleme yönteminin ilk olarak 1987 yılında ticari bir üründe kullanılmaya başlandığı bilinmektedir. 1990'lı yıllarda ise eklemeli imalat ile üretimde büyük bir dönüm noktası yaşanmış ve farklı birçok eklemeli üretim yöntemi ticari olarak ürün haline getirilmiştir. Bu yöntemler katı zemin kürleme (solid ground curing-SGC), katmanlı malzeme üretimi (laminated object manufacturing-LOM) ve eriyik yığıma modelleme (fused deposition modelling-FDM) olarak bilinmektedir [2-4]. Ayrıca 1994 yılında direkt metal lazer sinterleme (direct metal laser sintering-DMLS) teknolojisine dayanan üç boyutlu yazıcılar geliştirilmiştir [5-7]. Son 20 yıl içerisinde eklemeli imalat yönteminde gelişmeler ivme kazanmış, yeni yöntem ve cihazlar ticarileştirilmiş ve üzerine bilimsel araştırmalar yapılmıştır. Günden güne bu teknolojiye olan güven artmakta ve eklemeli imalat cihazlarının verimliliği artırılmaktadır.

Günümüzde eklemeli imalat ile üretimde en çok tercih edilen yöntemlerden biri FDM tekniğidir. FDM tekniği sıcak bir ekstruder başlığı içerisinde termoplastik malzemeden oluşan filamentin eritilerek baskı tablası üzerine katman serilmesiyle ürünün elde edildiği bir 3B baskı teknolojisidir [8, 9]. Bu teknoloji endüstride ve hatta ev/ofis ortamında hobi niyeti ile birçok kullanıcının tercih ettiği bir üretim yöntemi olmuştur. 3B yazıcılar ile endüstriyel alanda özellikle otomotiv, savunma sanayi, beyaz eşya, mimarlık, biyomedikal, havacılık ve uzay gibi birçok alanda prototip üretimi yapılmaktadır [10]. Ancak işlevsel parça ve son kullanıcı parçaları üretimi noktasında FDM teknolojisi ile üretilmiş ürünler dayanıklılık açısından bir dezavantaj oluşturmakta ve kullanımı prototip üretimi ile sınırlı kalmaktadır. Bu yöntem ile çalışan 3B yazıcıların en çok kullandığı termoplastik malzemeler polilaktik asit (PLA) ve akrilonitril bütadien stiren (ABS) gibi düşük mukavemetli malzemelerdir. Yüksek döküm sıcaklıklarında üretilen polikarbonat (PC), polieterimid (PEI), ve polietereterketon (PEEK) gibi mühendislik malzemeleri ile üretilmiş parçaların mekanik özellikleri bir miktar artırılmış olsa da henüz son ürün olarak kullanılabilir noktaya erişilememiştir. İstenilen mukavemet artışının sağlanabilmesi ve işlevsel parçaların üretilmesi için standart termoplastik malzemeleri üretilen 3B yazıcıların yerine kompozit malzemeler üretilen 3B yazıcılar ihtiyaç haline gelmiştir [11]. PLA şeffaflığı, işlenebilirliği ve biyoyumluluğu nedeniyle özellikle ambalaj uygulamalarında en sık kullanılan biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerden biridir. Biyoyumlu olan PLA polimerleri implantlar, stentler, doku iskeleleri veya ilaç salım sistemleri gibi biyomedikal uygulamalarında kullanılmaktadır [12, 13]. Biyoyumlu PLA ve bozunma ürünlerinin (laktik asit) canlı organizmalar üzerinde toksik etkilere neden olmadığı ve biyotıp uygulamalarında en sık kullanılan polimerlerden birisi olduğu bilinmektedir [12]. PLA'nın gıda ile teması Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından onaylandığı için bu alanda ticari PLA tüketimi sistematik olarak artmaktadır [14]. PLA bazlı malzemelerin çevresel ve güvenlik avantajları [15] göz önünde bulundurulduğu zaman, araştırmacılar PLA malzemelerden elektronik, telekomünikasyon ve otomotiv sektörlerinde daha fazla istifade etme fikrine yönelmiştir. Ayrıca PLA malzemeler ambalaj ürünlerinde ve tek kullanımlık ürünlerde de (tabak, bardak, şişe vb.) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, düşük mukavemet, kırılabilirlik ve zayıf tokluk gibi bazı dezavantajlı özellikler PLA malzemenin kullanımını sınırlamaktadır. Bu dezavantajı ortadan

kaldırmak için PLA'nın diğer polimerlerle karıştırılması, plastikleştiricilerle birlikte kullanılması ya da inorganik nano dolgu maddeleriyle karıştırılarak birlikte kullanılması gibi uygulamalar görülmeye başlamıştır.

Polimerlerde erime sıcaklığının üzerinde [16] mekanik dayanım tamamen kaybolmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerin bozulmasını en aza indirmek için, bozulmamış PLA'nın farklı modifikasyonları yapılmaktadır. Polimerin tavlama veya çekirdekleştirici ajanların eklenmesinin kristalliliğini artırdığı bilinmektedir. PLA polimerine yeni monomer birimleri veya fonksiyonel gruplar eklenerek PLA zincirinin kimyasal modifikasyonu sağlanabilmektedir. Mekanik özelliğin artırılması için polimer zincirlerinin çapraz bağlanması olumlu sonuçlar verdiği gibi, yeni malzeme geliştirilmesinde de önemli bir rol oynamaktadır. Polimerleri çapraz bağlamak için genellikle kimyasal çapraz bağlama, peroksit çapraz bağlama, ultraviyole (UV) çapraz bağlama ve silan çapraz bağlama gibi yöntemler kullanılmaktadır. En yaygın çapraz bağlama yöntemi, özellikle peroksitlerle yapılan kimyasal yöntemdir. Peroksitler, peroksitin aktivasyon sıcaklığının altında ekstrüzyon yoluyla polimere eklenir [17]. Ekstrüde edilmiş çapraz bağlı polimer daha sonra basınç veya sıcaklık altında kürlenir. Ekstrüderde ön kürlenme olmaksızın hızlı çapraz bağlanma sağlamak için uygun bir peroksit seçilmesi önemli bir parametredir.

Çapraz bağlama ile yeni bir malzeme oluşturmak üzere yapılmış literatürde bazı çalışmalar bulunmaktadır [18-20]. Çapraz bağlama, polimer eriyiğinin viskozitesinde bir artışa, artan gerilme mukavemetine ve çevresel stres çatlamasına karşı direncin artmasına neden olmaktadır [21]. Wong vd. [22], üç tip polietilenin (PE) silan çapraz bağlanmasında moleküler yapının rolünü incelemişlerdir. Çeşitli PE türleri için silan aşılama verimliliği ve ayrıca çapraz bağlama işlemi için polimerin nem difüzyon hızı araştırılmıştır. Khonakdar vd. [20], çapraz bağlama içeriğinin yüksek yoğunluklu polietilenin (high density polyethylene-HDPE) termal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada HDPE'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş, çapraz bağlar arasındaki moleküler ağırlıklar ve çapraz bağ yoğunluğu da yeni bir yaklaşımla tahmin edilmiş ve bunların peroksit içeriği ile ilişkisi araştırılmıştır. Yamoum vd. [23], ticari PLA ve peroksit malzemeleri iki vidalı ekstrüderde karıştırarak çapraz bağlı PLA üretimi gerçekleştirmiş ve peroksitin çapraz bağlanması sonucunda oluşan malzemenin reolojik, termal ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Peroksit katkısı ile PLA'nın termal kararlılığının artırdığı bildirilmiştir. Zhang vd. [24], çapraz bağ yoluyla PLA'ya erime mukavemeti kazandırmak için bir mikro çapraz bağlama yöntemi üzerine çalışmışlardır. Ek olarak erime mukavemetini ve viskoziteyi geliştirmek için çapraz bağlı PLA (C-PLA) ile poli(bütilen adipat-kotereftalat) (PBAT) tek vidalı bir ekstrüder içerisinde karıştırılmıştır. Reolojik, termal ve mikroyapı analiz sonuçları mikro-çapraz bağlanmanın ve PBAT ilavesinin C-PLA ve C-PLA/PBAT karışımlarının viskozitesini artırdığını ve erime mukavemetinde bir gelişme sağlandığını göstermiştir. Ayrıca, PLA malzemenin kristallik oranının geliştirildiği bildirilmiştir.

Sharma vd. [25], ABS filamentinden yapılan parçaların mekanik özellikleri üzerinde katman kalınlığı, dolgu yüzdesi ve baskı hızı gibi farklı işlem parametrelerinin etkisini araştırmışlardır. Dolgu yüzdesi arttıkça malzemenin hem çekme hem de basma özelliklerinin iyileştiği kanıtlanmıştır. Öte yandan, katman kalınlığının artırılmasının çekme dayanımı üzerinde doğru orantılı bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Han vd. [26], FDM bir yazıcı ile PEI'nin yazdırılması sırasında katmanlar arasındaki ara yüzü ısıtmak için bir kızılötesi lazer kullanmışlardır. Bu yöntemin kullanılmasıyla katmanlar arasında daha güçlü bir bağ oluştuğunu ve basılan

parçaların mukavemetinin arttığını bildirmişlerdir. Singh vd. [27], ısıtma işlemi ile üretilmiş ABS numunelerinin mekanik özelliklerini iyileştirmeyi amaçlamışlardır. Araştırmacılar, tavlama sıcaklığı ve süresinin mekanik özellikler üzerindeki etkisini araştırmışlardır. FDM tekniği kullanılarak üretilen termoplastik malzemelerde camı geçiş sıcaklığının üzerinde uygulanan ısıtma işlemi ardışık katmanlar arasındaki boşlukları azalttığını gözlemişlerdir. Mekanik testler sonucunda, uygulanan sıcaklığın bekleme süresinden çok daha önemli bir parametre olduğu istatistiksel olarak belirlenmiştir. Akhoundi vd. [28], sürekli fiber kompozitler için yenilikçi bir baskı hızı optimizasyonu üzerine çalışmışlar ve sürekli cam elyaf ve PLA filamentlerinin, sırası ile takviye ve matris fazı olarak kullanıldığını tespit etmişlerdir.

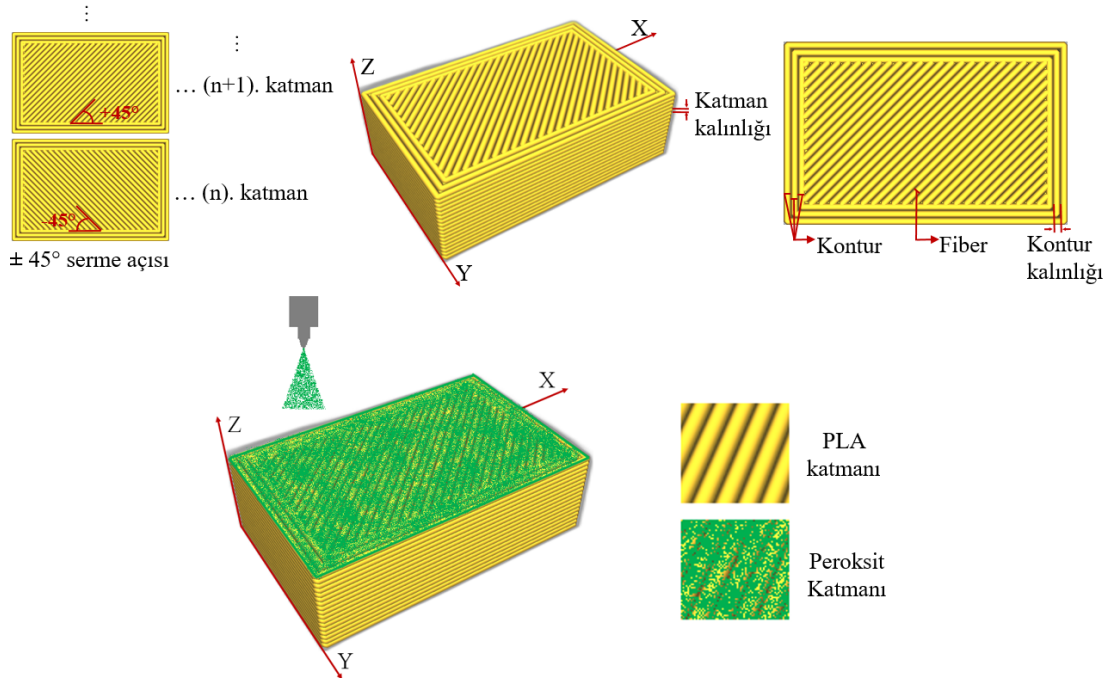
Literatürde, eklemeli imalat yöntemiyle 3B baskı öncesi filament üzerine ve baskı bittikten sonra ürün üzerinde mukavemet artırıcı çalışmalar yapılmış olmakla birlikte, PLA malzemeden numune ürettiği esnada anlık olarak (in-situ) peroksit uygulamasıyla polimerlerin çapraz bağlanması ve başarılı sonuçların elde edilmesi, bu çalışmayı bu alanda bir ilk yapmakta ve literatüre/uygulamaya önemli bir katkı sunmuş olmaktadır. Üretilen kompozit örneklerin kimyasal yapısı ve mekanik davranışı incelenmiştir.

2. Malzeme ve Yöntem (Material and Method)

Bu çalışmada eriyik yığıma modelleme (FDM) tekniği esaslı eklemeli imalat teknolojisi kullanılarak kompozit üretilmiştir. Matris malzemesi için ticari olarak satılan polilaktik asit (PLA) filament, takviye malzemesi için ise yine ticari olarak satılan peroksit tozu kullanılmıştır. Numune üretimi için kullanılan 3B yazıcı kartezyen eksenlere sahip Creality CR-10 S4 marka bir makine olup ısıtılabilir tablaya ve 400x400x400 mm boyutlarında numune üretim kapasitesine sahiptir. Bu yazıcı ile 0,1 - 0,4 mm katman çözünürlüğünde 30 - 60 mm/s hızlarında numune üretimi yapılabilmektedir. Bu çalışma kapsamında üretilen numuneler 50 mm/s hız ile 0,28 mm katman çözünürlüğünde üretilmiştir. 3B model oluşturulurken parçayı çevreleyen en dış sınır olan kontur sayısı 3 ve serme (raster) açısı ise 45°x45° olarak seçilmiştir. Numuneler 210°C

nozlu sıcaklığında ve 60°C tabla sıcaklığında ve fan soğutmalı olarak üretilmiştir. Dilimleme yazılımı olarak "Ultimaker Cura" programının 4.8.0 versiyonu kullanılmıştır. FDM tekniği ile üretilen modeller için kullanılan bazı işlem parametrelerinin şematik görüntüsü Şekil 1 de verilmiştir. Öncelikli olarak 3B yazıcıda hiçbir işlem uygulanmaksızın PLA filament kullanılarak numuneler üretilmiştir. Akabinde yine PLA filament kullanılarak yapılan numune üretimi esnasında birinci katmandan başlayarak her bir katman arasına ikinci bir nozul yardımı ile sıvılaştırılmış peroksit ince bir film şeklinde serilmiş ve bu işlem tüm üretim boyunca devam ettirilmiştir. Numuneler Şekil 2'de görüldüğü gibi XY oryantasyonunda üretilmiş ve her bir katman arasına peroksit yine XY oryantasyonunda serilmiştir. Üretim sonrasında numunelerde PLA ve peroksit arasında çapraz bağ yapısının oluşabilmesi için etüv fırını içerisinde 1, 2 ve 3 saat bekletilerek kürlenme işlemi yapılmıştır. Kürlenme esnasında uygulanan sıcaklıktan dolayı numunelerde oluşacak mekanik özellik değişiminin etkisi ile polimer ile peroksit arasındaki çapraz bağlanmanın etkisinin doğru kıyaslanabilmesi için peroksit katılmaksızın sadece PLA ile üretilmiş olan örnekler de kürlenme işlemi uygulanmıştır.

Üretilen tüm numunelerin mekanik performanslarının kıyaslanabilmesi için çekme testi yapılmıştır. Çekme testleri oda sıcaklığında ve sabit bir nemde uygulanmıştır. Çekme testi Shimadzu AGX test cihazında (50 kN yük kapasiteli) ASTM D638 Tip I'e [29] uygun olarak, 5 mm/dk'lık bir çekme hızı ile gerçekleştirilmiştir. Her test koşulu için üretilen beş özdeş numunenin analizleri yapılmış ve test değerleri ardışık beş ölçümün sonuçlarının ortalaması alınarak değerlendirilmiştir. 3B yazıcıda üretilen tüm numunelerin kimyasal yapı analizi Shimadzu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) cihazı kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Numuneler 4000 ile 400 cm^{-1} dalga boyu arasındaki bölgede 4 cm^{-1} çözünürlükle taratılmıştır. PLA polimeri ile peroksitin çapraz bağ yapısının etkisini tartışmak için numunelerinin kırılma yüzeyleri incelenmiştir. Kırılma yüzeylerinin mikroyapı görüntüleri Jeol 6390LV taramalı elektron mikroskopundan (SEM) elde edilmiştir. Numunelerin kırılma yüzeyleri, SEM analizinden önce ince bir paladyum/altın tabakası ile kaplanmıştır.



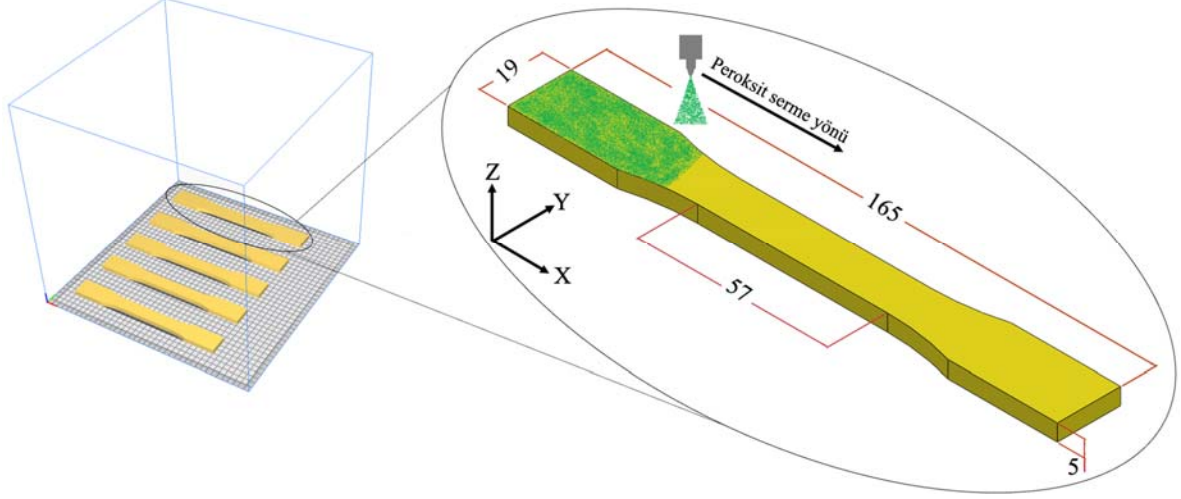
Şekil 1. FDM tekniği ile çalışan yazıcıların işlem parametrelerinden bazılarının ve kompozit üretim yönteminin şematik gösterimi (Schematic representation of some process parameters (3D printer working with FDM) and composite production method)

3. Deneysel Bulgular ve Tartışma (Results and Discussions)

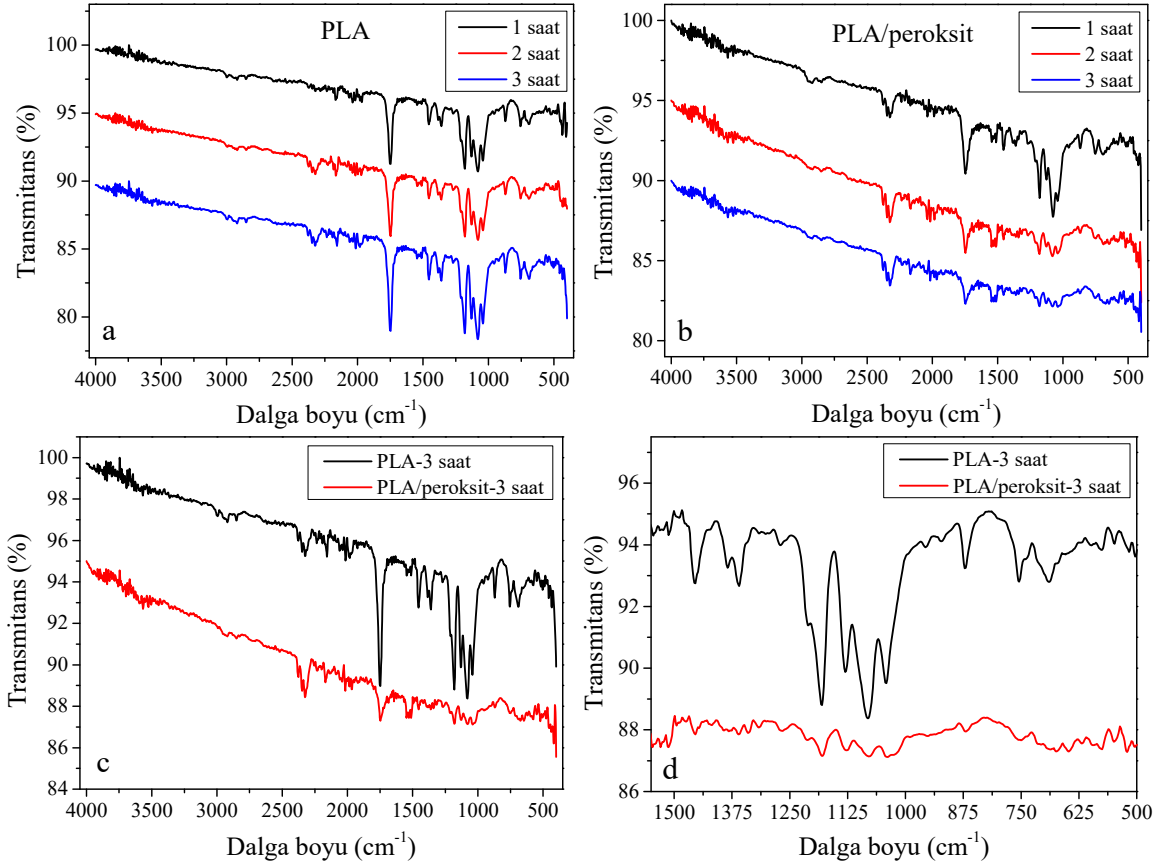
3.1. FTIR Sonuçları (FTIR Results)

Çalışmada kullanılan tüm örneklere ait spektral bölgenin FTIR spektrumları Şekil 3'de gösterilmiştir. PLA'nın kimyasal yapısı literatürde bildirilen IR spektrumlarına karşılık gelecek şekilde Şekil

3a'daki FTIR spektrumları ile doğrulanmıştır [30, 31]. Polilaktik asit IR spektrumlarında 1757 cm^{-1} 'de güçlü CO gerilme titreşimine, 2996 cm^{-1} ve 2945 cm^{-1} 'de ise $-\text{CH}_3$ 'ün C-H gerilme titreşimine karşılık gelen bantlar gözlemlenmiştir. Ayrıca 1080 ve 1187 cm^{-1} 'de ester C-O gerilme titreşiminin en karakteristik absorpsiyonu olan bantlar görülmektedir [32]. Üç farklı süre boyunca kürlenerek üretilmiş PLA örneklerin IR spektrumları karşılaştırıldığında, üçünde de 1187 , 1757 ,



Şekil 2. Çekme test numunelerinin ve üretim oryantasyonunun şematik gösterimi (Schematic representation of tensile test specimens and building orientation)



Şekil 3. FTIR spektrumları a) PLA numunelerinin, b) PLA/peroksit kompozit numunelerinin, c) üç saat kürlenmiş PLA ve PLA/peroksit numunelerinin, d) üç saat kürlenmiş PLA ve PLA/peroksit numunelerinin $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki (FTIR spectra of a) PLA samples, b) PLA/peroxide composite samples, c) PLA and PLA/peroxide samples cured for three hours, d) PLA and PLA/peroxide samples cured for three hours at a wavelength of $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$)

2996 ve 2945 cm^{-1} dalga boyunda standart PLA bantları gözlemlenmiştir. Kütleme işleminin PLA örnekler üzerinde herhangi bir kimyasal değişime sebep olmadığı görülmektedir.

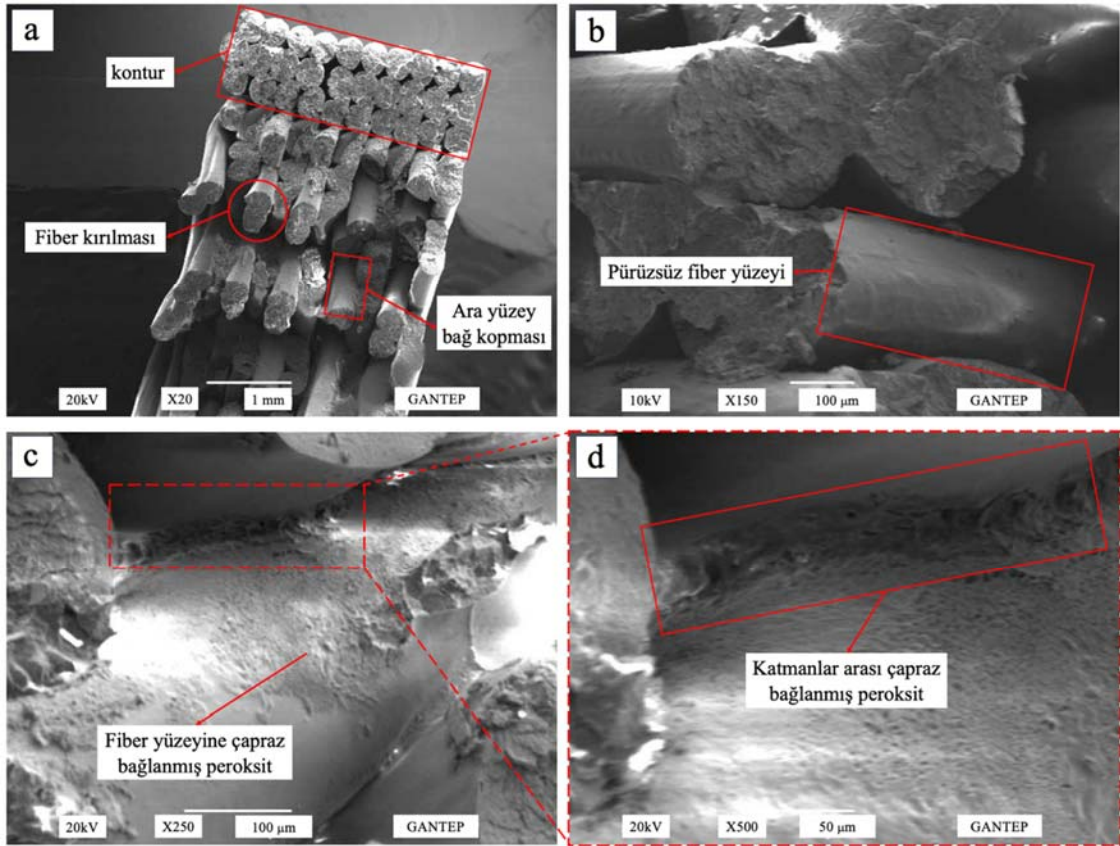
PLA molekülleri ile peroksit moleküllerinin kimyasal bir bağ kurabilme kabiliyetlerini gözlemek için Şekil 3b'de farklı kütleme sürelerinde elde edilmiş kompozit örneklerin FTIR spektrumları verilmiştir. Bir saat kütleme işlemine tabi tutulan kompozit numunenin kimyasal yapısı peroksit uygulaması yapılmadan önceki PLA örneklerinin kimyasal yapısı ile aynıdır. Peroksit katkısına rağmen yapıda bir değişiklik olmaması bir saat kütleme işleminin çapraz bağlanmayı başlatacak kadar yeterli bir süre olmadığını göstermektedir. Ancak iki ve üç saat kürlenmiş numunelerin IR spektrumlarında farklılıklar olduğu görülmüştür. Burada kimyasal bir etkileşimin başladığı açık bir şekilde gözlemlenmektedir. Bu kimyasal farkı detaylı bir şekilde görmek için Şekil 3c ve d grafikleri çizdirilmiştir. Üç saat kürlenmiş peroksit katkısız ve katkılı PLA örnekleri kıyaslandığı zaman örnekler arasında kimyasal yapı farklılığı olduğu görülmektedir. Özellikle 1500-500 cm^{-1} dalga boyları arası incelendiğinde peroksit katkılı PLA'da 1187 cm^{-1} 'deki C-O-C gerilme titreşimlerine ait bandın iyice zayıfladığı gözlenmiştir. Bu da yapıda kimyasal bir değişikliğin olduğunu yani PLA ile peroksitin etkileştiğini göstermektedir. Bu bölgede kaybolan PLA bağlarının peroksit ile etkileşim içerisinde olduğu yani çapraz bağlanmanın başladığı sonucuna varılmıştır.

3.2. SEM analiz sonuçları (SEM Results)

Kırılma mekanizmasını ve peroksit ilavesinin etkisini araştırmak için tüm 3B baskılı numunelere SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4a'de

çekme numunelerinin SEM morfolojisine bakıldığı zaman iki tür kırılma davranışının olduğu görülmektedir. Numunelerin bazı bölgelerinde ara yüzey bağ kopması gözlemlenirken bazı bölgelerinde ise fiber kırılması şeklinde kırılma hataları gözlemlenmiştir. FDM tekniği ile çalışılan 3B yazıcılarda birbirine ortogonal olarak serilmiş olan ardışık fiber katmanları ile oluşturulan üç boyutlu parçalarda, yani serme açısının ardışık katmanlar arasında birbirine dik açı ile hizalandığı parçalarda bu iki tarzdaki kırılma hataları kaçınılmazdır. 3B yazıcıda üretilmiş ürünlerin mukavemetinin düşük olmasının ana sebeplerinden biri zayıf ara yüzey bağları olduğu bilinmektedir. Ayrıca bu ürünlerin mukavemetinin düşük olmasında fiber kırılması türündeki hataların yanı sıra ara yüzey bağ kopması türündeki hataların etkisinin daha fazla olduğu yapılmış olan önceki çalışmalarda bildirilmiştir [3, 33].

Şekil 4b'de 3B yazıcıda PLA ile üretilmiş numunenin kırılma yüzeyi incelemesi sunulmuştur. PLA örneğinin ara yüzey bağ kopması bölgesi incelendiğinde fiber yüzeylerinin pürüzsüz düz bir şekilde olduğu görülmektedir. Bu bölgenin pürüzsüz ve düz olması yanındaki fiber ile kaynaşmanın tam olarak gerçekleşmediğini ve bu durumda mukavemet açısından zayıf bir bölge oluşturduğunu göstermektedir. Şekil 4c'de peroksit katkılı kompozitin ara yüzey bağ kopması bölgesi incelendiğinde ise yine yan katman ile tam olarak kaynaşmanın gerçekleşmediği ve zayıf bir bölge oluşturduğunu görülse de PLA numuneden farklı olarak yüzey üzerinde pürüzlü bir yapı oluşmuştur. Bu yapının PLA moleküllerine çapraz bağlanmış peroksit molekülleri olduğu düşünülmektedir. Takviye edilmiş olan peroksitin iki fiber arasında çapraz bağlanmayı sağlayarak ara yüzey bağını nispeten güçlendirdiği görülmektedir. Ancak, peroksitin her bir katmanın üst yüzeyine serildiği düşünüldüğü zaman çapraz bağlanmanın fiberin



Şekil 4. Kırılma yüzeylerinin SEM görüntüsü a) PLA genel görüntüsü, b) PLA ara yüzey görüntüsü, c) peroksit katkılı kompozitin x250 büyütmede ara yüzey görüntüsü, d) peroksit katkılı kompozitin x500 büyütmede katmanlar arası görüntüsü (SEM image of fracture surfaces a) PLA general, b) PLA interface, c) peroxide reinforced composite interface at x250, d) peroxide reinforced composite interface at x500)

yan yüzeyinden ziyade üst yüzeyinde daha etkili olması beklenmektedir. Bundan dolayı takviye malzemesinin esas olarak etki etmesinin beklendiği ardışık katmanlar arasındaki kaynaşma Şekil 4d’de incelenmiştir. Daha yüksek büyütmede alınan SEM resminde çapraz bağlanmış peroksit yapıları net olarak görülmektedir. Böylelikle ardışık katmanlar arasındaki kaynaşmanın çapraz bağlanma ile geliştirildiği net bir şekilde görülmektedir.

3.3. Çekme test sonuçları (Tensile Test Results)

Tablo 1’de 3D baskılı PLA ve peroksit takviyeli PLA kompozit numunelerin çekme testi sonuçlarını gösterilmektedir. PLA filamenti ile üretilen numunelerde çekme mukavemeti en düşük olarak iki saat kürlenmiş numunede 23,5 MPa olarak ölçülürken en yüksek 25,5 MPa olarak ölçülmüştür. Farklı sürelerde uygulanan kürlenme işleminin PLA filamenti ile üretilmiş numunelere önemli bir etkisinin olmadığı, çekme dayanımının birbirine yakın çıktığı görülmektedir. Benzer şekilde PLA numunelerin kopma uzamasında da önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

Kompozit numunelerde ise peroksitin takviyesi ve kürlenme süresine de bağlı olarak mukavemet değerlerinde belirgin bir değişiklik oluşmuştur. Bir saat kürlenmiş numunelerde 19,6 MPa’lık bir değer ile en düşük çekme mukavemeti ölçülmüştür. Bu değer takviye yapılmadan üretilen PLA numunelerin çekme dayanımından bile daha düşüktür. Bir saat kürlenme işleminin yeterli olmadığı, yeterince kürlenmeyen numunelerde peroksit monomerlerinin PLA monomerleri ile bağ kuramadığı açıktır. Önceki bölümde verilmiş olan FTIR analiz sonuçlarından da anlaşıldığı gibi yeteri kadar kürlenme işlemi olmadığı zaman çapraz bağlanma gerçekleşmemektedir. Çapraz bağlanmanın gerçekleşmemesi ise PLA fiberlerin birbiri ile kaynaşması sırasında iki fiber arasında yabancı bir madde görevi görüp burada polimerler arasında boşluklu bir yapı

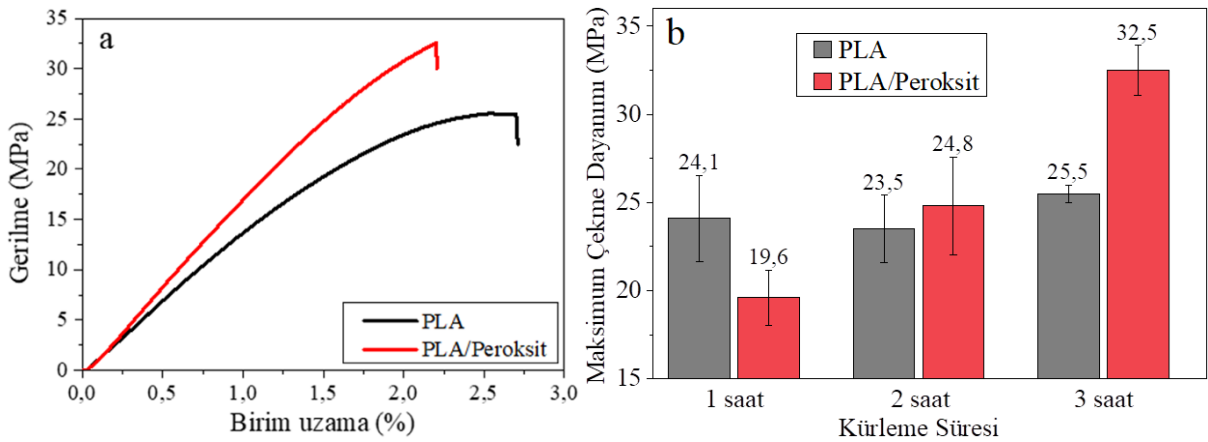
oluşturup, kaynaşmanın önüne geçtiği düşünülmektedir. 3B yazıcılar ile üretilmiş örneklerde porozitenin mekanik özellikleri olumsuz etkileyen bir durum olduğu bilinmektedir [34, 35].

Peroksit katkılı PLA numuneler iki saat süreyle kürlenme işlemine tabi tutulduğunda ise çekme dayanımı bir saat kürlenmiş numuneye göre nispeten artmış ancak peroksit katkısı olmayan PLA numuneler ile yakın çıkmıştır. Bu numunelerde kürlenme süresinin artması ile kısmen PLA ve peroksit moleküllerinin çapraz bağlanmaya başladığı ve katmanlar arası yapışmanın gelişim gösterdiği gözlemlenmiştir. Üç saat kürlenmiş peroksit katkılı PLA numunelerde en yüksek çekme mukavemet değeri 32,5 MPa olarak ölçülmüştür. Bu artışın sebebinin artan kürlenme süresi ile peroksitin PLA polimer molekülleri ile çapraz bir bağ oluşturmasının sağladığı düşünülmektedir. Üç saat kürlenmiş numunelerde peroksit molekülleri ile PLA tekrarlanan birimleri arasında çapraz bağların oluştuğu önceki bölümlerde Şekil 3’de FTIR analiz sonuçları ve Şekil 4’de SEM görüntüleri ile doğrulanmıştır.

PLA ve peroksit katkılı PLA numunelerden kendi içerisinde en yüksek çekme gerilmesine sahip olan iki numunenin gerilme-birim uzama grafiği Şekil 5(a)’da verilmektedir. Peroksit katkılı kompozit numunelerden en yüksek çekme dayanımına ve birim uzama oranına sahip olan üç saat kürlenmiş numunede çekme mukavemeti PLA örneğine göre daha yüksek olsa da birim uzama oranı yaklaşık %18,5 oranında daha düşük olarak ölçülmüştür. Peroksit ilavesi ile birlikte numunenin PLA örneğine göre daha kırılğan bir hale geldiği görülmektedir. Farklı kürlenme sürelerine göre elde edilmiş numunelerin maksimum çekme dayanım değerleri Şekil 5(b)’de standart sapmaları ile birlikte verilmiştir. Maksimum gerilmenin ölçüldüğü üç saat kürlenmiş PLA ve peroksit katkılı PLA numunelerinin standart sapma değerleri daha düşük olarak hesaplanmıştır. Standart sapma değerlerine bağlı olarak bu örneklerin daha kararlı bir hale dönüştüğü görülmektedir.

Tablo 1. 3B yazıcı ile üretilmiş numunelerin çekme test sonuçları (Tensile test results of samples produced with 3D printer)

| | Çekme Test Sonuçları | | | | |
|----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-----|
| | PLA | | PLA/Peroksit kompozit | | |
| | Maksimum Çekme Dayanımı (MPa) | Kopma Uzaması % | Maksimum Çekme Dayanımı (MPa) | Kopma Uzaması % | |
| Kürleme Süresi | 1 saat | 24,1 | 2,9 | 19,6 | 1,7 |
| | 2 saat | 23,5 | 2,9 | 24,8 | 1,8 |
| | 3 saat | 25,5 | 2,7 | 32,5 | 2,2 |



Şekil 5. Çekme test sonuçları a) en yüksek gerilmeye sahip numunelerin gerilme-birim uzama diyagramı, b) kürlenme süresine göre maksimum gerilme değerleri

(Tensile test results a) stress-strain diagram of the samples with the highest stress, b) maximum stress values according to curing time)

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada düşük sıcaklıklarda kolay yazdırılma kabiliyetli, düşük maliyetli ve 3B yazıcılarda çok yaygın olarak kullanılan PLA filamentini kullanarak eklemeli imalat ile yeni bir kompozit malzeme imalatı yapılmıştır. PLA filamentinin serilmesi esnasında ek bir püskürtme sistemi ile her bir katman üzerine ince film şeklinde peroksit malzeme ilave edilmiştir. PLA molekülleri ile peroksit molekülleri arasında çapraz bağlanmanın sağlanması için kompozit malzemeye aynı zamanda bir kürlenme işlemi uygulanmıştır. Peroksit ile polimerin çapraz bağlanmasını sağlayarak kompozit üretimi yapabilen bir 3B yazıcı ilk defa bu çalışma ile birlikte denenmiştir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan 3B yazıcılar kullanılarak kompozit üretiminin in-situ olarak polimer ile peroksitin çapraz bağlanması ile yapılabilmesi hem bilim dünyasında hem de endüstri alanında dikkat çekici bir gelişim olacaktır.

Bu çalışmada eklemeli imalat yöntemiyle üretim yapılırken ilk defa in-situ olarak her bir katmana peroksit uygulaması yapılarak başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde var olan ve ürün elde edildikten sonra yapılan bitirme (post processing) işlemlerinde sadece ürünün dış yüzeyine uygulama yapılabilirken, bu çalışmada her bir katmanda çapraz bağlama işlemi yapılarak yenilikçi bir yöntem ortaya konulmuştur.

Üretilen numunelerin FTIR analiz sonuçları PLA ile peroksit arasında kimyasal bir etkileşim oluştuğunu göstermiştir. Bu etkileşimden, peroksitin polimere yeni yapısal birimler getirerek polimer zincir yapısının modifikasyona uğrattığı sonucuna varılmıştır. Yani çapraz bağlanma sonucunda yeni bir kompozit malzeme geliştirilmesi sağlanmıştır. Ayrıca geliştirilen bu kompozit numunelerin SEM analiz sonuçları incelendiği zaman ardışık iki fiber arasında ki ara yüzey bağı geliştirdiği ve bu sayede ara yüzey bağ mukavemetini artırıcı bir etki ortaya koyduğu sonucuna varılmıştır. Yaygın olarak kullanılan ancak mukavemet yönünden dezavantaja sahip olan PLA filamentini kullanılarak geliştirilen kompozit örneklerin çekme dayanımları yaklaşık olarak % 27,5 oranında artırılmıştır. Bu çalışma ile birlikte PLA polimeri ile peroksit malzemenin çapraz bağlanması sağlanarak yeni bir kompozit malzemenin eklemeli imalat yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Gelecek çalışmalarda ise peroksitin çapraz bağlanması ile üretilen kompozit numunelerde farklı serme açıları denenerek peroksit katkısının katman ara yüzey mukavemetine etkisi araştırılabilir. Ayrıca bu çalışmada üretilebilirliği gösterilmiş olan peroksit katkılı PLA kompozit malzemelerinin farklı proses parametrelerinde üretilmesi ile optimizasyon çalışması yapılarak optimum mekanik özelliklerin elde edilmesi üzerine araştırma yapılabilir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma, Gaziantep Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) tarafından MF.HZP.22.13 numaralı proje ile desteklenmiştir. Yazarlar, bu desteği sağlayan BAP birimine teşekkürlerini sunmaktadır.

Kaynaklar (References)

1. Ouassil S., El Magri A., Vanaei H.R., Vaudreuil S Investigating the effect of printing conditions and annealing on the porosity and tensile behavior of 3D-printed polyetherimide material in Z-direction, *J Appl Polym Sci*, e53353, 2023.
2. Abdulhameed O., Al-Ahmari A., Ameen W., Mian S.H., Additive manufacturing: Challenges, trends, and applications, *Adv Mech Eng*, 11 (2),1687814018822880, 2019.
3. Yılmaz M., Yılmaz N.F., Kalkan M.F., Rheology, Crystallinity, and Mechanical Investigation of Interlayer Adhesion Strength by Thermal Annealing of Polyetherimide (PEI/ULTEM 1010) Parts Produced by 3D Printing, *J Mater Eng Perform*, 31 (12), 9900-9909, 2022.

4. Jiang J., A novel fabrication strategy for additive manufacturing processes, *J Clean Prod*, 272, 122916, 2020.
5. Wohlers T., Gornet T., History of additive manufacturing, *Wohlers Rep.*, 24, 118, 2014.
6. Shellbear M., Nyrhilä O., DMLS-Development history and state of the art, *Laser Assist netshape Eng 4*, Proc 4th LANE, 21-24, 2004.
7. Gökhan Ö., Eklemeli üretim teknolojileri üzerine bir derleme, *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilim Derg.*, 9, 606-621, 2020.
8. Standard A., F2792-12a" Terminology for Additive Manufacturing Technologies", ASTM International. West Conshohocken, PA, 2012.
9. Doğan O., Kamer M.S., Experimental investigation of the creep behavior of test specimens manufactured with fused filament fabrication using different manufacturing parameters, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (3), 1839-1848, 2023.
10. Ergene B., Yalçın B., Investigation on mechanical performances of various cellular structures produced with fused deposition modeling (FDM), *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (3), 201-218, 2023.
11. Gebel M.E., Ermurat M., Investigation of polymer matrix continuous fiber reinforced composite part manufacturability for composite additive manufacturing, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (1), 57-67, 2021.
12. Bednarek M., Borska K., Kubisa P., New polylactide-based materials by chemical crosslinking of PLA, *Polym Rev*, 61, 493-519, 2021.
13. Ulery B.D., Nair L.S., Laurencin C.T., Biomedical applications of biodegradable polymers, *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 49, 832-864, 2011.
14. Size PAM, Share & Trends Analysis, Report by End-use (Packaging, Agriculture, Automotive & Transport, Electronics, Textile), By Region, And Segment Forecasts, 2020-2027, Market Analysis Report, 2020, Report ID: GVR-2-68038-669-1. Rep ID GVR-2-68038-669-1 <https://www.Gd.com/industry-analysis/polylactic-acid-pla-market> Accessed Novemb 6, 2020.
15. Nagarajan V., Mohanty A.K., Misra M., Perspective on polylactic acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: Focus on toughness and heat resistance, *ACS Sustain Chem Eng*, 4, 2899-2916, 2016.
16. Kricheldorf H.R., Kreiser-Saunders I., Boettcher C., Polylactones: 31. Sn (II) octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study, *Polymer (Guildf)*, 36, 1253-1259, 1995.
17. Rado R., Zelenak P., Crosslinking of polyethylene, *Int Polym Sci Technol*, 19, 33-47, 1992.
18. Krupa I., Luyt A.S., Mechanical properties of uncrosslinked and crosslinked linear low-density polyethylene/wax blends, *J Appl Polym Sci*, 81, 973-980, 2001.
19. Chodák I., Properties of crosslinked polyolefin-based materials, *Prog Polym Sci* 20, 1165-1199, 1995.
20. Khonakdar H.A., Morshedian J., Wagenknecht U., Jafari S.H., An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene, *Polymer (Guildf)*, 44, 4301-4309, 2003.
21. Andreopoulos A.G., Kampouris E.M., Mechanical properties of crosslinked polyethylene, *J Appl Polym Sci*, 31, 1061-1068, 1986.
22. Wong W.K., Varrall D.C., Role of molecular structure on the silane crosslinking of polyethylene: the importance of resin molecular structure change during silane grafting, *Polymer (Guildf)*, 35, 5447-5452, 1994.
23. Yamoum C., Maia J., Magaraphan R., Rheological and thermal behavior of PLA modified by chemical crosslinking in the presence of ethoxylated bisphenol A dimethacrylates, *Polym Adv Technol*, 28, 102-112, 2017.
24. Zhang R., Cai C., Liu Q., Hu S., Enhancing the melt strength of poly (lactic acid) via micro-crosslinking and blending with poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) for the preparation of foams, *J Polym Environ*, 25, 1335-1341, 2017.
25. Sharma M., Sharma V., Kala P., Optimization of process variables to improve the mechanical properties of FDM structures. In: *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 12061, 2019.
26. Han P., Tofangchi A., Deshpande A., et al An approach to improve interface healing in FFF-3D printed Ultem 1010 using laser pre-deposition heating, *Procedia Manuf*, 34, 672-677, 2019.
27. Singh S., Singh M., Prakash C., et al Optimization and reliability analysis to improve surface quality and mechanical characteristics of

- heat-treated fused filament fabricated parts, *Int J Adv Manuf Technol*, 102, 1521-1536, 2019.
28. Akhouni B., Nabipour M., Kordi O., Hajami F., Calculating printing speed in order to correctly print PLA/continuous glass fiber composites via fused filament fabrication 3D printer, *J Thermoplast Compos Mater*, 0892705721997534, 2021.
 29. D638-14 A ASTM International Stand test method tensile Prop Plast, 2014.
 30. Wu C.S., Liao H.T., A new biodegradable blends prepared from polylactide and hyaluronic acid, *Polymer (Guildf)*, 46, 10017-10026, 2005.
 31. Singla P., Mehta R., Berek D., Upadhyay S.N., Microwave assisted synthesis of poly (lactic acid) and its characterization using size exclusion chromatography, *J Macromol Sci Part A*, 49, 963-970, 2012.
 32. Chieng B.W., Azowa I.N., Yunus W., et al Effects of graphene nanoplatelets on poly (lactic acid)/poly (ethylene glycol) polymer nanocomposites, In: *Advanced Materials Research. Trans Tech Publ*, 136-139, 2014.
 33. Yılmaz M., Yılmaz N.F., Effects of raster angle in single-and multi-oriented layers for the production of polyetherimide (PEI/ULTEM 1010) parts with fused deposition modelling, *Mater Test*, 64, 1651-1661, 2022.
 34. Wang X., Zhao L., Fuh J.Y.H., Lee H.P., Effect of porosity on mechanical properties of 3D printed polymers: Experiments and micromechanical modeling based on X-ray computed tomography analysis, *Polymers (Basel)*, 11, 1154, 2019.
 35. Von Windheim N., Collinson D.W., Lau T., et al The influence of porosity, crystallinity and interlayer adhesion on the tensile strength of 3D printed polylactic acid (PLA), *Rapid Prototyp J*, 2021.

