



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## 3B Basılabilir Füme Silika Takviyeli Foto-Duyarlı Polimerlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

 Mehmet Fahri SARAÇ<sup>a\*</sup>,  Aslı ORANLI<sup>a</sup>,  İsmail AKTİTİZ<sup>a</sup>

 Berrin Saygı YALÇIN<sup>b</sup>,  Remzi VAROL<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Isparta, TÜRKİYE

<sup>b</sup> Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, Yalova TÜRKİYE

\* Sorumlu Yazar: fahrisarac@sdu.edu.tr

DOI : 10.29130/dubited.555185

### ÖZET

Son yıllarda, eklemeli imalat sektörü ve teknolojisinin ilgisine ve önemine paralel olarak, üç boyutlu (3B) parça üretimi için kullanılan fotokürlenilebilir polimer reçineler üzerine yapılan çalışmalar büyük ilgi görmektedir. Eklemeli imalat yöntemlerinden biri olan Stereolitografi (SLA) yöntemi, yüksek hızlı işleme ve parça üretimi hassasiyeti açısından diğer yöntemlerden ayrılmasının yanı sıra mekanik ve diğer karakteristik özelliklerinin değiştirilmesine izin vermektedir. Özellikle polimer kompozit malzemelerin mekanik dayanımını arttırmak için birçok çalışma günümüze kadar yapılmaktadır. Kil, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> gibi seramik malzemeler mekanik dayanımı artırmak için takviye malzemesi olarak örnek verilebilir. Bu çalışmada, dört farklı (katkısız, %0,25, %0,5, %1) konsantrasyona sahip füme silika katkılı polyeester esaslı akrilat fotokürlenilebilir reçinenin mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. 167m<sup>2</sup>/gr yüzey alanına sahip füme silika %0,25, %0,5 ve %1 konsantrasyonlarında fotokürlenilebilir reçineye eklenmiştir. Çekme testi, dinamik mekanik analiz (DMA) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) sonuçlarına göre, SLA kompozitlerinin artan füme silika konsantrasyonu ile birlikte mekanik dayanımının artmasına rağmen termal kararlılığında azalma (depolama ve kayıp modülü) görülmüştür. Füme silikanın yüksek yüzey alanı nedeniyle, fotokürlenilebilir reçine içerisinde %1 konsantrasyonuna kadar nispeten daha iyi homojen dağıldığı olduğu gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Stereolitografi, füme silika, foto duyarlı reçine, dinamik mekanik analiz, çekme testi

## Investigation of Mechanical Properties 3D Printable Fumed Silica Added Photo-Curable Polymers

### ABSTRACT

In recent years, parallel to the interest and importance of additive manufacturing sector and technology, the studies on photo-curable polymer resins which will be used for the production of 3-D parts have attracted great interest in recent years. Stereolithography (SLA) method, which is one of the additive manufacturing methods, is distinguished from other methods in terms of high speed machining and part production precision. Moreover, it allows for the

1793

production of functional polymeric structures by enhancing their mechanical, thermal, electrical properties, etc... In particular, it has been known that studies to increase the mechanical strength of polymer composite materials are very common. Ceramic materials such as clay, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, etc are used as reinforcing materials for mechanical strength. In this study, the improvement of mechanical properties of polyester based acrylate photo-curable resin by reinforcement with fumed silica fillers were investigated. Fumed silica with 167m<sup>2</sup>/gr surface was added into photo-curable resin at three different (%0,25, %0,5 and %1) concentration. According to the tensile test, dynamic mechanical analyzer (DMA) and scanning electron microscope (SEM) observation, even though mechanical properties enhances, thermal stability (storage and loss modulus) values of SLA composites are decreased as increasing amount of fumed silica. Due to its high surface area of reinforcement agent, it is clearly seen that fumed silica completely dispersed in the photo-curable resin up to %1 fumed silica concentration.

*Keywords: Stereolithography(SLA), fumed silica, photo-induced resin, dynamic mechanical analyze, tensile test*

## I. GİRİŞ

**S**on 20 yılda polimer ve polimer kompozitlerin 3B baskı (eklemeli imalat) yöntemleri ile üretilmesi teknolojik yenilikler ile birlikte yoğun bir şekilde ilgi görmektedir. Özellikle karmaşık geometrilere sahip polimer esaslı kompozit yapıların, malzeme kaybı olmadan, bilgisayar destekli tasarım ile, tamamen kontrol edilebilir bir şekilde üretilebilmesi eklemeli imalat yönteminin başlıca avantajlarındanır. Polimer kompozitlerin 3B baskısı, işlem (üretim) esnekliği ve yüksek performanslı polimer kompozit yapıların elde edilmesini sağlamaktadır [1-4]. Böylece, 3B basılabilen polimer kompozit yapıların, biyomedikal, elektronik, uzay uygulamaları, otomotiv gibi çok geniş uygulama alanları mevcuttur [3,5-7]. Polimer kompozit yapıları üretmek için FDM (Fused Deposition Modeling-erişik yağma modeli), SLS (Selective Laser Sintering-seçici lazer sinterleme), püskürtmeli 3B baskı (inkjet 3D Printing) ve SLA (Stereolithography-stereolitografi) gibi eklemeli imalat yöntemleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1]. Fakat SLA'da kullanılan hammaddenin termoset polimerler olması diğer eklemeli imalat yöntemlerinden ayrılmasına neden olmaktadır.

Stereolitografi (SLA), diğer eklemeli imalat teknikleri gibi, CAD (bilgisayar destekli tasarım) dosyasından 3B polimer yapıların üretilmesine olanak sağlamaktadır [8]. SLA, çok yüksek çözünürlüklerde (20-50µm), karmaşık yapıların üretilmesinde ve mükemmel en-boy oranı gibi avantajlarının yanı sıra üretim ve tasarım konusunda da büyük bir esneklik sağlamaktadır. 3B polimer yapıların SLA yöntemi ile üretilmesi, başlıca monomer, oligomer ve foto-başlatıcı içeren foto duyarlı sıvı reçinenin, kontrollü olarak fotokürlenmesi ve katman katman katılaştırılması esasına dayanmaktadır [9]. Basılan polimer yapılar, reaksiyona girmemiş herhangi bir molekül zincirini göz önünde bulundurarak termal veya ultraviyole ışık ile ek-ısıtma işlemi tabii tutulması gerekmektedir [10,11].

3B basılan polimer yapıların mekanik ve fonksiyonel olarak istenen hale arzu edilen seviyede olamamaları, bu polimer yapıların endüstriyel uygulamalarda kullanılmasını kısıtlamaktadır. Foto duyarlı reçine içerisine yapılan takviyeler ile daha kullanışlı, fonksiyonel, yapısal ve mekaniksel özelliklere sahip yapılar elde edilebilmektedir [12-14]. Bu amaçla, takviye malzemesi olarak silika nanopartikülleri, nanokil, grafen, karbon nanotüp kullanılmaktadır [15-17].

Yukarıda belirtilen takviye malzemeleri dışında füme silika da son yıllarda ilgi görmektedir. Füme silika amorf bir malzeme olup yüksek saflıkta silika (SiO<sub>2</sub>) içeren düzensiz tetrahedral yapıya sahiptir. Füme

silikalar morfolojik olarak üç boyutlu birbirine bağlı agrega olmuş parçacıklardan oluşmakta olup yüzey alanlarına, boyutuna, dağılımına ve şekline göre sınıflandırılmaktadır. Bu durum farklı yüzey alanına sahip füme silikaların polimerler içerisinde farklı performanslar ortaya koyabileceği geniş uygulama alanları sunmaktadır. Yüzeyi çok az gözenekli olan füme silikanın polimer ile etkileşimi füme silikanın miktarına ve yüzey alanına bağlıdır [18-20]. Örneğin aynı miktarda eklenen farklı yüzey alanına sahip füme silika takviyeli polimerlerde, daha yüksek yüzey alana sahip füme silikalar polimer ile daha fazla etkileşim alanına sahip olacaktır. Böylece, füme silikanın polimer yüzeyine çok az miktarda eklenmesine rağmen oldukça homojen dağılım sağlanması ve viskoziteyi arttırmaması diğer seramik esaslı tozlardan ayıran temel özelliğidir. Ayrıca füme silika ( $\text{SiO}_2$ ), göstermiş olduğu yüksek termal, dielektrik ve mekanik özellikleri bakımından diğer silika esaslı yapılardan ayrılmaktadır [20]. Fakat artan yüklemeye bağlı olarak polimer içerisinde belli bir eşik değerinin üstünde topaklaşmanın önlenememesi bir dezavantaj olarak hala günümüzde geçerliliğini korumaktadır.

Dizon ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada reçine içerisine füme silika takviyesi yapmış, çekme ve basma dayanımında katkısız numune ile kıyaslandığında artış olduğunu belirtmişlerdir. Maksimum çekme dayanımı %1 konsantrasyonda 1,92 MPa ve en düşük %5 konsantrasyonda 0,8 MPa olduğunu belirtmişlerdir. Elastisite modülü ise en yüksek %5 konsantrasyonda 40,70 MPa olmuştur. Bunun yanı sıra polimer kompozitlerin termal stabilizesinde de gelişme olduğunu, TGA (Termogravimetrik Analiz) sonuçlarına göre %3 ve %5 füme silika takviyesinde düşük varyasyonlar olduğunu belirtmişlerdir [17]. Lin ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada epoksi reçine içerisine grafen oksit (GO) takviyesi yapmış, %0,2 GO takviyesinde çekme dayanımının %62,2 oranında, %12,8 oranında ise uzamanın artış gösterdiğini belirtmişlerdir. Uyguladıkları basma testi sonuçlarına göre, GO nanokompozitlerin metallere benzer şekilde sonuçlar verdiğini tespit etmişlerdir [21]. Feng ve arkadaşları selüloz nanokristal takviyeli polimer nanokompozitler üzerine yaptıkları çalışmada, katkısız numuneler ile kıyaslandığında, %0,1 oranında yapılan takviyede çekme ve elastisite modülü artmasına rağmen artan konsantrasyon ile birlikte çekme ve elastisite modülünde sırasıyla yaklaşık %8 ve %5 oranında düşüşler olduğunu tespit etmişlerdir. Yüzde uzama ise artan konsantrasyon ile birlikte lineer bir düşüş göstermiştir. TGA sonuçlarında ise artan konsantrasyon ile birlikte polimer yapıların termal stabilizesinin iyileştiğini katkısız numune için gerçekleşen %5 ağırlık kaybının olduğu %0,5 konsantrasyonda 288,9°C'den 292,8°C'ye çıktığını belirtmişlerdir [22]. Yugang ve arkadaşları reçine içerisine nano- $\text{TiO}_2$  takviyesi yapmış, mekanik ve termal özelliklerindeki değişimleri gözlemlemişlerdir. %0,25  $\text{TiO}_2$  takviyesinde çekme dayanımında %89 oranında bir artış olduğunu, çekme dayanımının 25,26 MPa değerinden 47,82 MPa değerine ulaştığını belirtmişlerdir. Termal stabilitesinin de nano- $\text{TiO}_2$  takviyesi ile birlikte arttığını %10 ağırlık kaybının yaşandığı 312°C sıcaklığın takviye ile birlikte 351°C sıcaklık derecesine yükseldiğini belirtmişlerdir [23]. Kumar ve arkadaşları ise selüloz nanokristal takviyeli 3B basılmış polimer nanokompozitler üzerine yaptıkları çalışmada kauçuğumsu halde %0,5, %1 ve %5 konsantrasyonlarında numunelerin depolama modüllerinin sırası ile %166, %233 ve %587 oranlarında arttığını fakat camsı halde aynı konsantrasyonlar için bu artışın daha düşük seviyelerde %21, %32 ve %57 elde edildiğini belirtmişlerdir [24]. Yüksek konsantrasyonlarda takviye edici malzeme eklenmesi mekanik özellikleri arttırmasına karşılık takviye edici malzemenin polimer matris içerisindeki artan konsantrasyona bağlı olarak görülen topaklaşma olayı ile ilişkisinin kurulmadığı görülmüştür. Füme silikanın koloidal yapısı reçine içerisinde homojen dağılım sağlanmasının yanında yüksek yüzey alanı sayesinde polimer matrisin her tarafına dağılabilmesi diğer takviye edici malzemelerden ayıran en önemli yapısal farklılıklarındandır.

Bu çalışmamızda, ticari olarak kullanılan ortalama bir yüzey alanına sahip ( $167\text{m}^2/\text{gr}$ ) Cab-O-Sil LM150 füme silika kullanılmış olup bu takviye edici malzemeye göre farklı konsantrasyonlarda (%0,25, %0,5 ve %1) fotoduyarlı reçine içerisindeki karışımı sonucunda sterolitrografi yöntemi ile elde edilmiş test

numunelerin mekanik davranışları (çekme, dinamik mekanik analiz ve taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri) karşılaştırılmıştır.

## II. MATERYAL VE METOD

### A. MATERYAL

Foto-duyarlı epoksi reçine oo-kuma firması tarafından temin edilen polyester esaslı RM-120 standart tasarım reçinesi kullanılmıştır. Takviye malzemesi olarak belirlenen füme silika (LM-150) ise Cabot Corporation firmasından temin edilmiştir. Numune basımı sonrası artık kürlenememiş polimerlerin temizliği için ise İzopropil alkol (%99,9 saflıkta) kullanılmıştır. Satın alınan tüm reçineler, tozlar ve kimyasallar herhangi bir ilave saflaştırma işlemine tabii tutulmamıştır. Tablo 1’de LM-150 füme silikaya ait teknik bilgiler verilmektedir.

*Tablo 1. Cabot LM-150 füme silikanın teknik özellikleri [25]*

| <b>Ticari Adı</b> | <b>Tekli Partikül Boyutu (nm)</b> | <b>Yüzey Alanı (m<sup>2</sup>/gr)</b> | <b>Yoğunluk (gr/cm<sup>3</sup>)</b> |
|-------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Cabot LM-150      | ~18                               | 150                                   | 1,10                                |

### B. FÜME SİLİKA TAKVİYELİ POLİMER YAPILARIN BASIMI

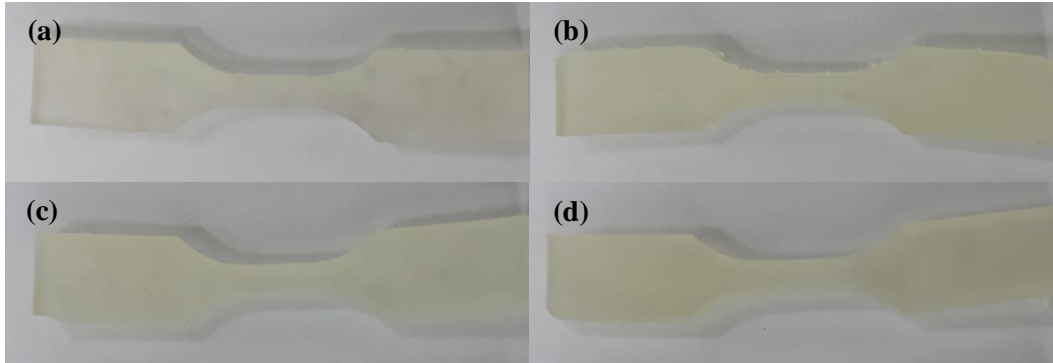
Basılacak numunelerin SolidWorks 3B CAD programı kullanılarak yapılan çizimlerin sonrası numune dosyaları yazıcıya aktarılacak üzere ara yüz formatı olan .stl dosya uzantısına çevrilmiştir. Foto-duyarlı reçine içerisine ayrı kaplarda katkısız, %0,25, %0,5 ve %1 oranlarında füme silika eklenmiş ve homojen bir dağılım sağlanıncaya kadar mekanik karıştırıcı da karıştırılmıştır. Hazırlanan katkısız ve 3 farklı konsantrasyondaki katkılı reçineler ayrı tanklara koyulup SLA yazıcıya yerleştirilmiştir.

Bu çalışmamızda Formlabs 1+ Lazer Sterolitrografi (SLA, Cambridge,UK) cihazı kullanılmıştır. Yapılan literatür çalışmalarında nano mertebesinde eklenilecek takviye malzemelerin %1 konsantrasyona kadar homojen halde dağılabildiği ve 3B basımında viskozite artışının yaşanmadığı belirtilmiştir [26]. Test numuneleri, 405nm dalga boyu, 120mW gücünde lazer ışığı ve 0,05 mm katman kalınlığında yazdırılmıştır. Şekil 1’de basımı tamamlanan 3B polimer yapıların ek-ısı işlem öncesi hali görülmektedir. Yazdırılan numuneler izopropil alkol banyosunda 5 dakika bekletilerek, yüzeyindeki kürleşmeyen reçinenin giderilmesi sağlanmıştır. Reaksiyona girmemiş herhangi bir molekül zinciri olabileceğinden dolayı, numuneler etüv fırınında 90°C’de 1 saat süre bekletilerek numune üretim süreci tamamlanmıştır.



*Şekil 1. Basımı tamamlanmış 3B füme silika takviyeli deney numunesi*

Şekil 2’de ise 3B basılan katkısız ve 3 farklı konsantrasyondaki füme silika esaslı polimerik yapıların ısıtılma işlemi sonrası çekme test numunesi görülmektedir. Resimlerden de açıkça görüleceği üzere artan füme silika konsantrasyonu ile kontrast değişmektedir



*Şekil 2. ASTM D638-5 standartlarına uygun 3B basılan çekme test numuneleri (a) katkısız, (b) %0,25, (c) %0,5, (d) %1 füme silika polimerik yapılar*

## *C. KARAKTERİZASYON İŞLEMLERİ*

### *C.1. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM)*

Katkısız ve füme silika katkılı polimerik yapıların yüzey morfolojileri ve füme silikanın matris yapı içerisindeki dağılımını gözlemlemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (FEI Quanta FEG 250) kullanılmıştır. 3B basılan polimer kompozitlerin yalıtkan özelliklerinden dolayı 10kV ve düşük vakum altında görüntüler alınmıştır.

### *C.2. ÇEKME TESTİ*

Basılan polimer yapıların mekanik özelliklerini belirlemek için Zwick/Roell Universal çekme cihazı kullanılmıştır. Çekme numuneleri ASTM D638-5 standartlarına göre hazırlanmış olup test numunelerinin 1 kN yük hücresi ve 1mm/dk çekme hızında gerçekleştirilmiştir. 3B basılan polimer

yapıların elastisite modülü, maksimum çekme dayanımı ve yüzde kopma uzaması değerleri tablo olarak karşılaştırılmıştır.

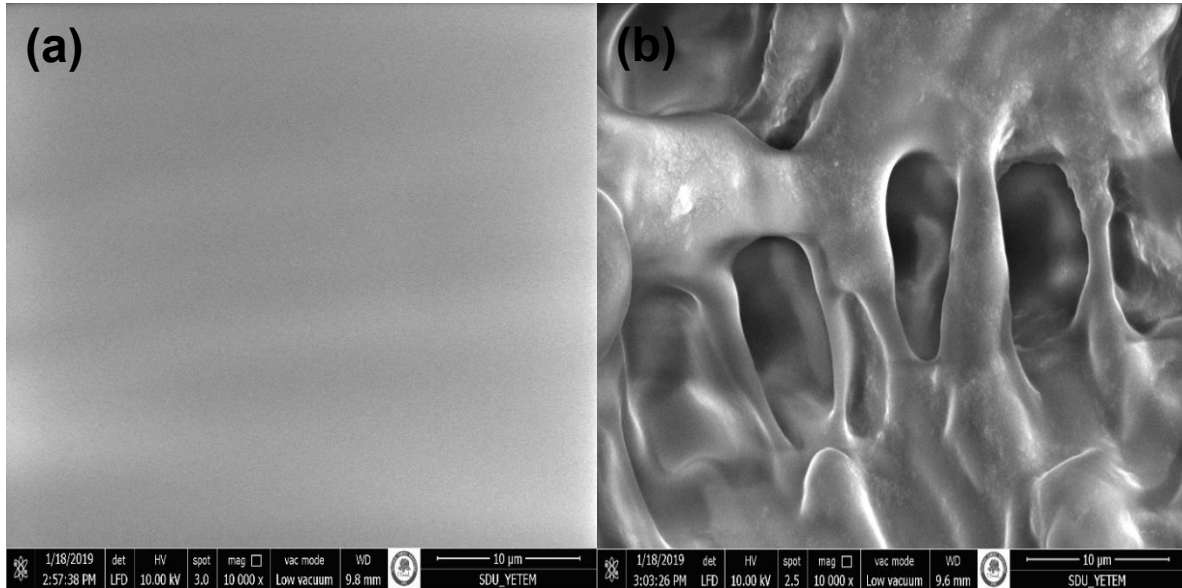
### C.3. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ (DMA)

Dinamik Mekanik Analiz (DMA), malzemelerin üzerine belirlenen bir frekansta artıp azalan yük motoru kullanarak, malzemelerin viskoelastik davranışlarını belirlemektedir. Malzemelerin  $E'$  depolama modülü (elastik gerilimin gerinime oranı),  $E''$  kayıp modülü (viskoz gerilimin gerinime oranı) ve  $E''/E'$  oranı ise sönümü yani  $\tan\delta$  numunenin enerji harcanımının ölçüsü ile malzemeye ait viskoelastik davranışları belirlenmektedir. Ayrıca DMA analizi ile camsı geçiş sıcaklığındaki değişimde incelenebilmektedir. Bu analiz için 40x8x3 mm boyutlarında test numunesi hazırlanmış olup analiz 3°C/dk sıcaklık artış hızında -50°C'den 80°C sıcaklık aralığında Nitrojen (N<sub>2</sub>) gaz ortamında DMA8000 Temperature Scan test cihazında gerçekleştirilmiştir.

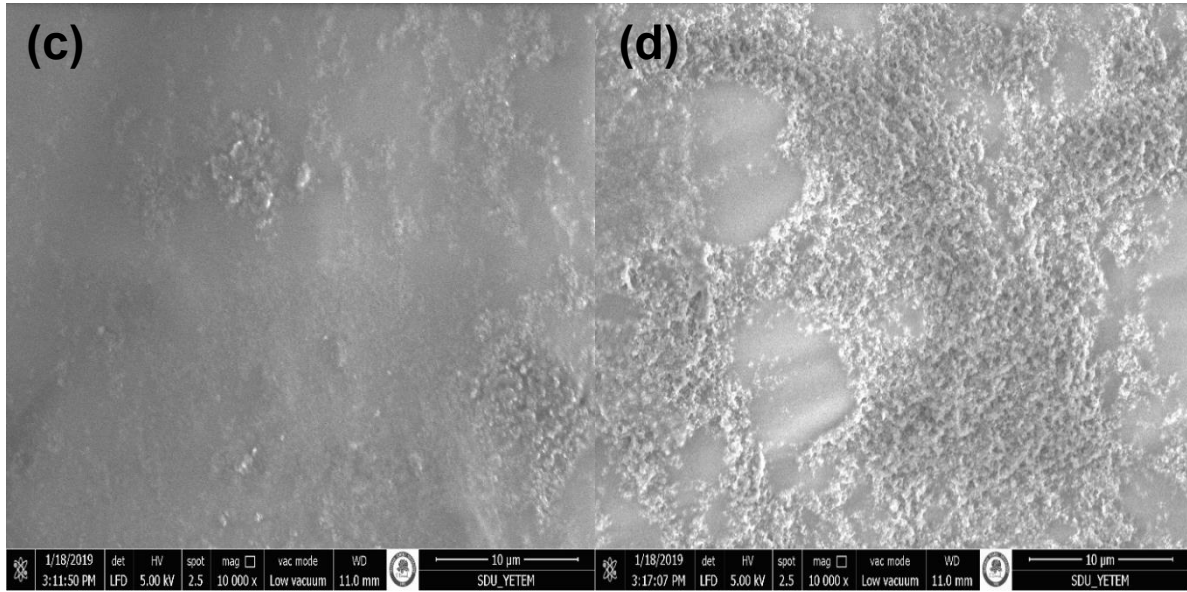
## III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### A. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU GÖRÜNTÜLERİ

Katkısız ve 3 farklı konsantrasyonda füme silika katkılı numunelerin SEM yüzey görüntüleri 10.000 büyütmede Şekil 3'de verilmiştir. Katkısız numune ile kıyaslandığında füme silika ilavesi ile morfolojilerde ciddi oranda farklılıklar söz konusudur. Özellikle füme silikanın foto-duyarlı reçine içerisinde yeterli oranda penetre olamadığından yapıda büyük boşluklar görülürken %0,5 ve %1 konsantrasyonda artan füme silika miktarı ile topaklanmış füme silikaların yüzeyde nispeten homojen olarak dağılım sağladığı tespit edilmiştir.



Şekil 3. SEM görüntüleme ile basım sonrası 3B polimerik yapıların (a) katkısız, (b) %0,25, (c) %0,5 ve (d) %1 ağırlıkta füme silika ilavesinde füme silikanın polimer içerisindeki dağılımı



**Şekil 3. (devam).** SEM görüntüleme ile basım sonrası 3B polimerik yapıların (a) katkısız, (b) %0,25, (c) %0,5 ve (d) %1 ağırlıkta füme silika ilavesinde füme silikanın polimer içerisindeki dağılımı

### B. 3B FÜME SİLİKA TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİTLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Tablo 2’de elastisite modülü, maksimum çekme dayanımı ve yüzde kopma uzaması değerleri karşılaştırılmıştır. Katkısız polimer yapıya göre, %1 füme silika katkılı numunelerde çekme dayanımında %85 oranında artış görülmektedir. Elastisite modülünde ise katkılı numunelerde ortalama %50 oranında iyileşme görülmektedir. 3B basılan polimer yapıların yüzde kopma uzamalarında ise, tüm konsantrasyonlarında yaklaşık aynı oranda (%42) artış görülmektedir.

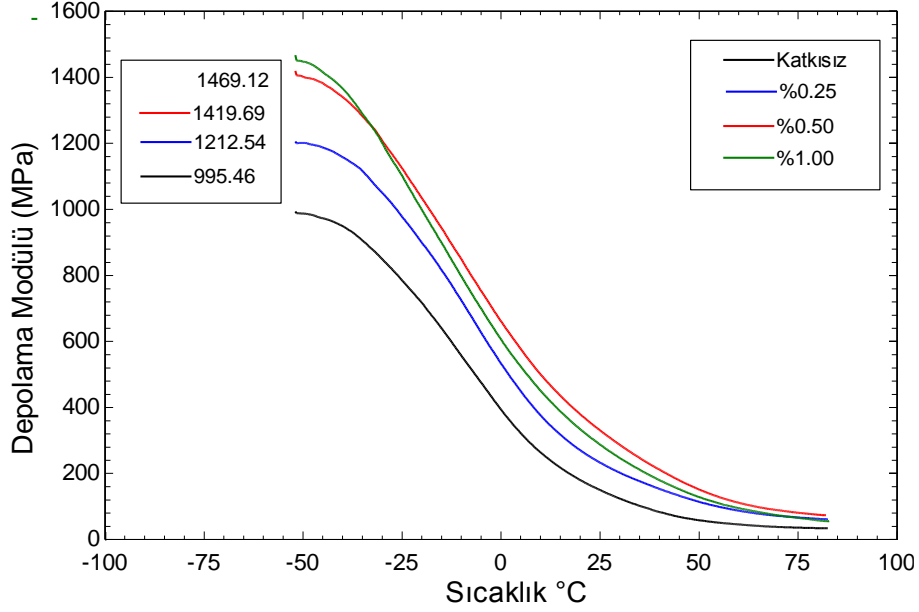
**Tablo 2.** 3B basılan katkısız ve füme silika katkılı polimer yapıların mekanik özellikleri

| Numune   | Elastisite Modülü (MPa) | Maks. Çekme Dayanımı ( $\sigma_m$ ) (MPa) | Yüzde Kopma Uzaması ( $\epsilon_k$ ) (%) |
|----------|-------------------------|---|--|
| Katkısız | 106,93                  | 6,30                                      | 11,63                                    |
| % 0,25   | 161,68                  | 8,83                                      | 16,04                                    |
| % 0,5    | 163,91                  | 9,49                                      | 16,38                                    |
| % 1      | 168,35                  | 11,66                                     | 16,71                                    |

### C. 3B FÜME SİLİKA TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİTLERİN DİNAMİK MEKANİK ANALİZ SONUÇLARI

Farklı konsantrasyonlarda (katkısız, % 0,25, % 0,5 ve % 1) füme silika içeren polimer yapıların depolama modülü-sıcaklık grafiği Şekil 4’de gösterilmiştir. Eğri incelendiğinde başlangıçta %1 katkılı numunenin depolama modülü en fazladır. En az depolama modülü katkısız numunede görülmüştür. En fazla depolama modülü %1 içeren numune, en az depolama modülü katkısız numuneye göre %47,58 daha fazla olmuştur. Sıcaklık artarken depolama modülü miktarı tüm numunelerde düşmektedir. Diğer numunelerle kıyasla katkısız numunenin depolama modülünde başlangıçtan itibaren belirgin bir düşüş

gözlemlenmektedir. Camsı geçiş noktasından sonra numunenin depoladığı modül değeri sabit bir düzliğe gelmektedir. Bu bölgeye kauçuk plato bölgesi denmektedir. Numunelerin depolama modülü düşüşleri kıyaslandığında en az düşüş katkısız numunede görülmüştür. Düşüş miktarındaki azalma polimer yapıdaki çapraz bağ yoğunluğu ile açıklanabilmektedir. Düşüş miktarı artan çapraz bağ yoğunluğu ile azalmaktadır. %1 füme silika içeren numunede çapraz bağ yoğunluğunun en az olduğu görülmektedir. Geçiş bölgesine bakıldığında %0,5 füme silika içeren polimer yapıların sıcaklık aralığının daha geniş olduğu görülmektedir.

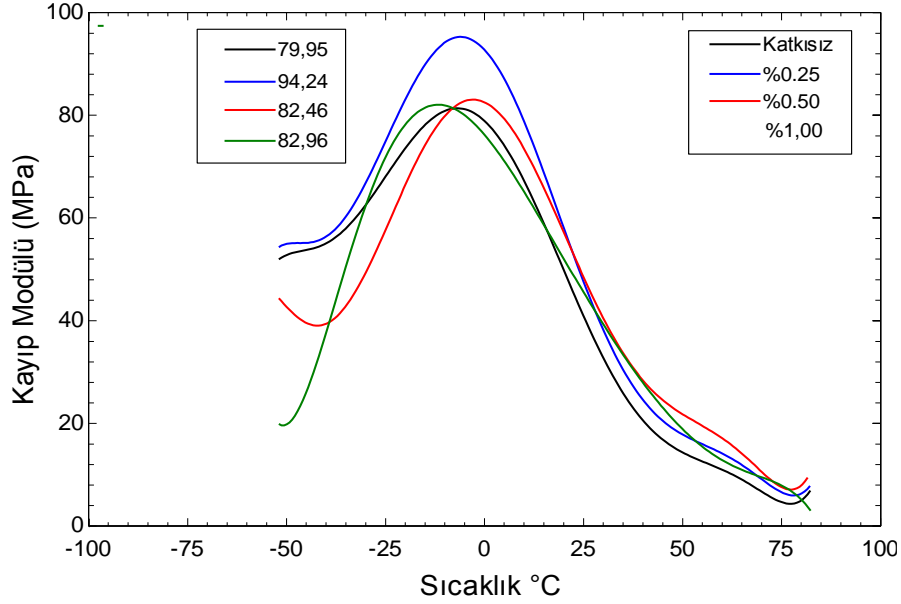


**Şekil 4.** 3B basılan katkısız ve 3 farklı katkılı füme silika esaslı polimer yapıların depolama modülü-sıcaklık davranışı

%1 füme silika içeren polimer yapının depolama modülü katkısız numune ile kıyaslandığında yaklaşık %47 oranında daha fazla olmuştur. Depolama modülündeki bu artış malzemenin dinamik mekanik olarak daha elastik olduğunu göstermektedir.

Farklı oranlarda füme silika içeren kompozit malzemelerin kayıp modülü-sıcaklık grafiği Şekil 5’de verilmiştir. Kayıp modülü değeri en düşük katkısız numunede görülürken, en yüksek değer %0,25 füme silika içeren polimer yapıda görülmüştür. Katkısız numune ile kıyaslandığında kayıp modülü değerinde yaklaşık %17 oranında bir artış görülmüştür. %0,5 ve %1 konsantrasyonlarında bu artış yaklaşık olarak %3 olmuştur. Artıştaki bu düşüşün sebebi, artan konsantrasyon ile birlikte polimer-katkı elemanı etkileşiminin oluşan çapraz bağ sayısını etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

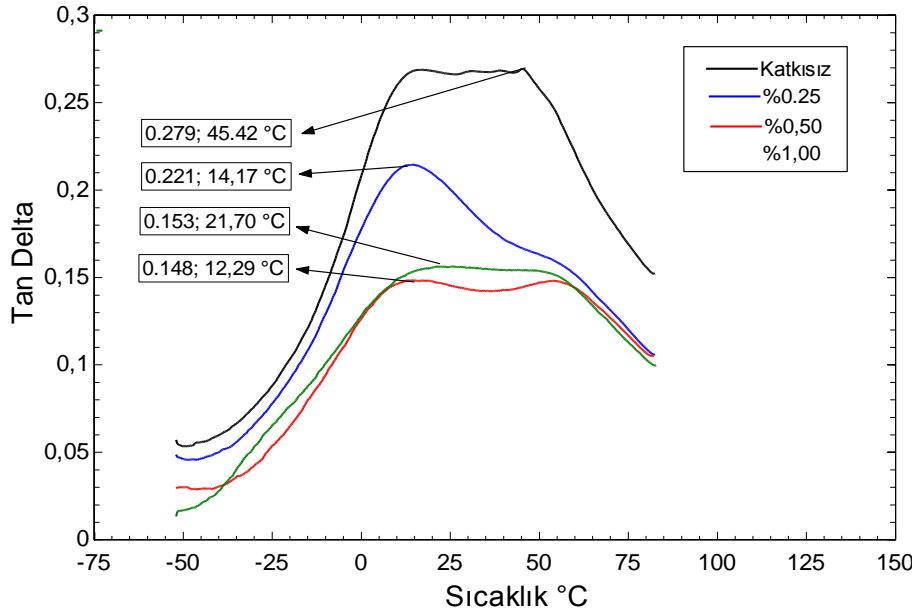




Şekil 5. 3B basılan katkı ve katkısız polimer yapıların kayıp modülü-sıcaklık davranışı

Camsı geçiş sıcaklığını tespit ettiğimiz değer  $\tan\delta$ 'nın maksimum olduğu sıcaklık değeridir. Şekil 6'da Tan Delta ( $\tan\delta$ )-sıcaklık grafiği katkısız ve 3 farklı konsantrasyondaki füme silika içeren yapılar için çizilmiştir.  $\tan\delta$  değeri kayıp modülünün depolanan modüle oranıdır. Eklenen füme silika, camsı geçiş sıcaklığı değerini tüm numuneler için azaltmıştır. Katkısız numune için ortalama 45,42°C olan  $T_g$  değeri, %1 füme silika içeren numune de 12,29°C'ye düşmüştür.

Füme silika takviyesi kompozit malzemelerin  $\tan\delta$  değerini düşürmüştür. Düşük tan delta değeri yüzey özelliklerinin arttığını, moleküler hareketin sınırlandırıldığı ve fiber/matris etkileşiminin iyileştirdiğini göstermektedir. Bu durum daha düşük  $T_g$  sıcaklıklarına sebebiyet vermektedir.



Şekil 6. 3B basılan katkı ve katkısız polimer yapıların Tan Delta-Sıcaklık grafiği

Testlerde elde edilen ortalama depolanan modül, kayıp modül ve camlı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) değerleri, Tablo 3’ de gösterilmektedir.

*Tablo 3. 3B basılan katkılı ve katkısız polimer yapıların dinamik mekanik analiz sonuçları*

| Numune   | Ortalama $T_g$ (°C) | Depolama Modülü (MPa) | Kayıp Modülü (MPa) |
|----------|---------------------|-----------------------|--------------------|
| Katkısız | 45,42               | 995,46                | 79,95              |
| % 0,25   | 14,17               | 1212,54               | 92,24              |
| % 0,5    | 12,29               | 1419,69               | 82,46              |
| % 1      | 21,70               | 1469,12               | 82,96              |

DMA testi ile elde edilen sonuçlarda, füme silikanın homojen dağılımından ziyade polimer içerisindeki füme silika miktarının doğrudan depolama modülü, kayıp modülü ve camlı geçiş sıcaklığını belirlediğini göstermiştir. Füme silikanın yalıtkan özellik göstermesinden dolayı camlı geçiş sıcaklığının artan füme silika konsantrasyonu ile birlikte azalması gerekmektedir. Çünkü camlı geçiş sıcaklığı yalıtkan malzemelerde daha az enerji depolayabilmekte bu da polimerin daha düşük sıcaklıklarda termal stabilitesinin bozulmasına yol açmaktadır. Katkısız numune’den %1 füme silika içeren numuneye göre 23,72°C’ye varan bir  $T_g$  sıcaklık düşmesi de bu hipotezi doğrulamaktadır.

#### IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, fotoduyarlı reçine yüksek dispersiyon ve homojenlik sağlayan füme silika, dört farklı konsantrasyonda (katkısız, % 0,25, % 0,5 ve % 1 ağı.) hazırlanmıştır. Hazırlanan reçine karışımları ayrı ayrı reçine tanklarına yerleştirilmiş ve Formlabs 1+ 3B yazıcıda testlere uygun numuneler basılmıştır. Basılan numunelerin termal ve mekanik özelliklerini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntülemesi, çekme ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) testi yapılmıştır.

Yapılan analizler neticesinde;

- SEM görüntüleri incelendiğinde polimer (reçine) yüzeylerinde füme silikaların konsantrasyon miktarına bağlı olarak farklı yapısal davranışlar sergilemiştir. Şöyle ki viskoz bir yapıya sahip olan fotoduyarlı reçine içerisine %0,25 ağı. füme silika eklendiğinde karışım sonucunda yeteri derecede homojen dağılım olmadığından veya tam olarak penetre edemediğinden reçine içerisinde yer yer büyük boşluklar görülürken artan füme silika miktarı ile beraber füme silikaların reçine içerisinde gömüldüğü ve füme silika polimer matris içerisinde konsantrasyon artışı ile birlikte nispeten homojen dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. %1 ağı. füme silikanın polimer matris içerisinde maksimum doygunluğa ulaştığı SEM görüntüsü ile doğrulanmıştır. %1 ağı. üzeri bir konsantrasyon artışının topaklanmaya meyil edeceği öngörülmektedir.
- Katkısız 3B polimer yapıya uygulanan mekanik test değerlerine göre, artan füme silika miktarı ile çekme mukavemeti, yüzde kopma uzaması ve elastisite modülünde iyileşmeler görülmektedir. Füme silikanın polimer matris içerisindeki varlığı mekanik özelliklerin artmasına sebebiyet vermiştir.
- Dinamik mekanik analiz sonuçlarına göre füme silika katkısı ile birlikte 3B basılan polimer yapıların depolama ve kayıp modülünde artış görülürken, camlı geçiş sıcaklığında açık bir

şekilde düşüş meydana gelmiştir. Füme silika katkısı, 3B basılan polimer yapıların dinamik mekanik olarak daha elastik davranış göstermesine sebebiyet verirken, termal stabilizesinde düşürmektedir.

**TEŞEKKÜR:** Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TUBİTAK) tarafından Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme programı kapsamında 1919B011802065 proje numarası ile desteklenmiştir. Ayrıca 11-14 Nisan 2019 tarihinde Antalya’da düzenlenen 4. Uluslararası 3D Basılı (Eklemeli İmalat) Teknolojileri ve Dijital Endüstri Kongresinde bu çalışmanın sözlü sunumu yapılmıştır.

## VI. KAYNAKLAR

- [1] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou and D. Hui, “3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 110, pp. 442–458, 2018.
- [2] M. Gurr, D. Hofmann, M. Ehm, Y. Thomann, R. Kübler and R. Mülhaupt, “Acrylic Nanocomposite Resins for Use in Stereolithography and Structural Light Modulation Based Rapid Prototyping and Rapid Manufacturing Technologies,” *Advanced Functional Materials*, vol. 18, no. 16, pp. 2390–2397, 2008.
- [3] T. A. Campbell and O.S. Ivanova, “3D printing of multifunctional nanocomposites,” *Nano Today*, vol. 8, no. 2, pp. 119–120, 2013.
- [4] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen and D. Hui, “Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 143, pp. 172–196, 2018.
- [5] T. Serra, J. A. Planell and M. Navarro, “High-resolution PLA-based composite scaffolds via 3-D printing technology,” *Acta Biomaterialia*, vol. 9, no. 3, pp. 5521–5530, 2013.
- [6] M. Saari, B. Cox, E. Richer, P. S. Krueger and A. L. Cohen, “Fiber Encapsulation Additive Manufacturing: An Enabling Technology for 3D Printing of Electromechanical Devices and Robotic Components,” *3D Printing and Additive Manufacturing*, vol. 2, no. 1, pp. 32–39, 2015.
- [7] M. Invernizzi, G. Natale, M. Levi, S. Turri and G. Griffini, “UV-Assisted 3D Printing of Glass and Carbon Fiber-Reinforced Dual-Cure Polymer Composites,” *Materials*, vol. 9, no. 7, 2016.
- [8] F. P. W. Melchels, J. Feijen and D. W. Grijpma, “A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering,” *Biomaterials*, vol. 31, no. 24, pp. 6121–6130, 2010.
- [9] C. Credi, A. Fiorese, M. Tironi, R. Bernasconi, L. Magagnin, M. Levi and S. Turri, “3D Printing of Cantilever-Type Microstructures by Stereolithography of Ferromagnetic Photopolymers,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 39, pp. 26332–26342, 2016.
- [10] J. Maas, B. Liu, S. Hajela, Y. Huang, X. Gong and W. J. Chappell, “Laser-Based Layer-by-Layer Polymer Stereolithography for High-Frequency Applications,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 105, no. 4, pp. 645–654, 2017.

- [11] G. Taormina, C. Sciancalepore, F. Bondioli and M. Messori, “Special Resins for Stereolithography: In Situ Generation of Silver Nanoparticles,” *Polymers*, vol. 10, no. 2, pp. 212, 2018.
- [12] S. Thomas, J. Kuruvilla, K. Goda, and M. S. Sreekala, “Introduction to Polymer Composites,” *Polymer Composites*, 1st ed., USA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 1-16.
- [13] M. Kam, H. Saruhan ve A. İpekci, “Investigation the Effect of 3d Printer System Vibrations on Surface Roughness of the Printed Products,” *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 7, s. 2, ss. 147-157, 2019.
- [14] M. Kam, A. İpekci ve H. Saruhan, “Investigation of 3D Printing Filling Structures Effect on Mechanical Properties and Surface Roughness of PET-G Material Products,” *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, c. 6, ss. 114-121, 2017.
- [15] M. Sadej-Bajerlain, H. Gojzewski and E. Andrzejewska, “Monomer/modified nanosilica systems: Photopolymerization kinetics and composite characterization,” *Polymer*, vol. 52, no. 7, pp. 1495–1503, 2011.
- [16] P. Palmero, “Structural Ceramic Nanocomposites: A Review of Properties and Powders’ Synthesis Methods,” *Nanomaterials*, vol. 5, no. 2, pp. 656–696, 2015.
- [17] J. R. C. Dizon, Q. Chen, A. D. Valino, and R. C. Advincula, “Thermo-mechanical and swelling properties of three-dimensional-printed poly (ethylene glycol) diacrylate/silica nanocomposites,” *MRS Communications*, pp. 1–9, 2018.
- [18] M-J. Wang, M. D. Morris, Y. Kutsovsky. “Effect of Fumed Silica Surface Area on Silicone Rubber Reinforcement,” *KGK rubberpoint*, vol. 61, no. 3, pp. 107-117, 2008.
- [19] M. Wozniak, Y. de Hazan, T. Graule and D. Kata, “Rheology of UV curable colloidal silica dispersions for rapid prototyping applications,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 13, pp. 2221–2229, 2011.
- [20] H. Wu, Y. Cheng, W. Liu, R. He, M. Zhou, S. Wu, X. Song and Y. Chen, “Effect of the particle size and the debinding process on the density of alumina ceramics fabricated by 3D printing based on stereolithography,” *Ceramics International*, vol. 42, no. 15, pp. 17290–17294, 2016.
- [21] D. Lin, S. Jin, F. Zhang, C. Wang, Y. Wang, C. Zhou and G. J. Cheng, “3D stereolithography printing of graphene oxide reinforced complex architectures,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 43, 434003, 2015.
- [22] X. Feng, Z. Yang, S. Chmely, Q. Wang, S. Wang and Y. Xie, “Lignin-coated cellulose nanocrystal filled methacrylate composites prepared via 3D stereolithography printing: Mechanical reinforcement and thermal stabilization,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 169, pp. 272–281, 2017.
- [23] D. Yugang, Z. Yuan, T. Yiping and L. Dichen, “Nano-TiO<sub>2</sub>-modified photosensitive resin for RP,” *Rapid Prototyping Journal*, vol. 17, no. 4, pp. 247–252, 2011.

- [24] S. Kumar, M. Hofmann, B. Steinmann, E.J. Foster and C. Weder, "Reinforcement of Stereolithographic Resins for Rapid Prototyping with Cellulose Nanocrystals," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. 10, pp. 5399–5407, 2012.
- [25] J. Boyle, I. Manas-Zloczower, D.L. Feke, "Influence of Particle Morphology and Flow Conditions on the Dispersion Behavior of Fumed Silica in Silicone Polymers," *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 21, pp. 205-212, 2004.
- [26] C. Sciancalepore, F. Moroni, M. Messori and F. Bondioli, "Acrylate-based silver nanocomposite by simultaneous polymerization–reduction approach via 3D stereolithography," *Composites Communications*, vol. 6, pp. 11–16, 2017.