

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GELİŞTİRİLMİŞ ELEKTROMEKANİK ÖZELLİKLERE SAHİP
3B BASILABİLİR TEKLİ VE İKİLİ-METALİK (Cu/Ag)
NANOPARTİKÜLLERİN YERİNDE SENTEZİ**

İsmail AKTİTİZ

**Danışman
Prof. Dr. Remzi VAROL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
İSPARTA - 2019**



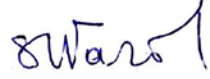
© 2019 [İsmail AKTİTİZ]

TEZ ONAYI

İsmail AKTİTİZ tarafından hazırlanan “Geliştirilmiş Elektromekanik Özelliklere Sahip 3B Basılabilir Tekli ve İkili-Metalik (Cu/Ag) Nanopartiküllerin Yerinde Sentezi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Prof. Dr. Remzi VAROL
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ÜSTÜNDAĞ
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Dr. Öğr. Üyesi Okan ÜNAL
Karabük Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Şule Sultan UĞUR.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

İsmail AKTİTİZ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Eklemeli İmalat	1
1.2. Stereolitografi (SLA).....	3
2. MATERYAL ve METOD	16
2.1. Tekli ve İkili Metallik Nanopartiküllü Polimer Yapıların Seçimi ve Formülasyonu.....	16
2.2. Malzeme Seçimi	17
2.3. Metal Akrlatların Sentezlenmesi	18
2.4. 3B Polimer Yapıların Basımı	19
2.5. Karakterizasyon İşlemleri.....	22
2.5.1 X-ışın difraktometresi (XRD)	22
2.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	22
2.5.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve Enerji yayımlı X-ışını analizi (EDX).....	22
2.5.4. Çekme deneyi.....	22
2.5.5. Termogravimetrik analiz (TGA)	23
2.5.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC).....	23
2.5.7. Elektriksel İletkenlik Ölçümü	23
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	24
3.1. XRD Analizi.....	24
3.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Görüntüleri ve Enerji yayımlı X-ışını Analizi (EDX)	28
3.3. Çekme Deneyi Sonuçları.....	30
3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları.....	31
3.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz sonuçları	32
3.6. Elektriksel İletken Ölçümü.....	33
5. KAYNAKLAR	37
ÖZGEÇMİŞ	45

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GELİŞTİRİLMİŞ ELEKTROMEKANİK ÖZELLİKLERE SAHİP TEKLİ VE İKİLİ-METALİK (Ag/Cu) 3B BASILABİLİR POLİMER YAPILARIN KARAKTERİZASYONU

İsmail AKTİTİZ

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Remzi VAROL

Son yıllarda, eklemeli imalat teknolojisine olan ilginin artması ile elektronik tasarım, üretim ve kullanım alanlarında yenilikçi yeni olanakların kapılarını açarak fonksiyonel elektromekanik parçalar üretmek gittikçe daha fazla mümkün olmaktadır. 3 boyut (3B) baskılı elektronik üreten tipik bir 3B yazıcı da yapıyı ayakta tutacak fotoduyarlı polimer malzeme ve devre için kullanılacak iletken malzemeler gereklidir. İletkenliği sağlayacak metal nanopartiküllerin fotoduyarlı polimer içerisinde lazer yöntemi ile indirgenmesi sonucu iletken bir 3B baskı yapılabilir ve böylece çok az veya hiç montaj gerektirmeyen tamamen işlevsel elektronikler oluşturabilir. Böylelikle kompleks parçaları eklemeli imalat üretim yöntemi sayesinde çeşitli sensörler, devreleri devre kartları, antenler ve pil sistemler üretilmesine olanak sağlayacaktır.

İletken özelliğe sahip gümüş ve/veya bakır gibi parçacıkların fotoduyarlı reçine içerisinde sentezlenebilmesi elektromekanik ve elektronik malzemelerde kullanılması fonksiyonel polimerlerin optimizasyonu olan ilgiyi arttırmıştır. İletken özelliğe sahip 3B basılabilir polimerlerin 3B lazer yazıcılarda (Stereolitografi) arzu edilen hassasiyette ve özellikte üretilmesine olanak tanımaktadır. İletken yapıya sahip fonksiyonel polimerlerin üretilmesi için üretim parametrelerinin (reçinenin vizkozitesi, reçine/metal akrilat konsantrasyonu, üretim sonrası ısıl işlem şartları) belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Stereolitografi (SLA) yazıcısının sabit lazer gücü (120 mW) ve dalga boyutunda (405nm) aynı anda hem metalik tuzların indirgenerek metal nanopartiküle dönüştürülmesi hem de fotoduyarlı reçinenin fotopolimerizasyon işleminin gerçekleşmesi ile 3B fonksiyonel polimer yapının elde edilmesi amaçlanmaktadır. Fotoduyarlı reçine içerisindeki bakır (Cu) ve/veya gümüş (Ag) akrilat konsantrasyonunun uygun vizkozitede belirlenerek hazırlanacak metal akrilat katkılı reçinenin SLA yazıcıda 3B tekli bakır ve gümüş polimer parçaların üretilmesinin yanı sıra farklı molar konsantrasyonda ikili metalik (Cu-Ag) partiküllerin polimer yapılar üretilmiştir.

Yapılan analizler neticesinde, gümüş akrilat XRD verilerine nazaran bakır akrilat pik şiddetlerinin daha yüksek olduğu bunun da bakır akrilatlı yapının kristallinitesinin yüksek olduğu görülmüştür. SEM görüntülerini incelediğimiz 3B basılan katkılı aynı % 1 konsantrasyondaki numunelerde aglomerasyonlar görülmektedir. TEM analizlerine göre nanopartikül boyutlarının 27 nm ile 53 nm arasındaki olduğu

belirlenmiştir. TGA sonuçlarını incelediğimizde polimer yapı içerisindeki gümüş ve bakır polimer yapıların termal stabilitesini kademeli olarak azaltmıştır. DSC eğrilerine baktığımızda katkı ile birlikte camsı geçiş sıcaklık değerinin 223.81°C olduğu görülmüştür. Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre polimer yapıların direnç değerlerinin 456.62 GΩ (Gigaohm) değerinden 1.50 GΩ değerlerine ulaştığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Bakır, Gümüş, Stereolitografi, Fotoduyarlı Reçine, Nanopartikül, Elektromekanik Özellik

2019, 45 sayfa



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

IN-SITU SYNTHESIS OF 3D PRINTABLE MONO- AND BI-METALLIC (Cu/Ag) NANOPARTICLES WITH ENHANCED ELECTROMECHANICAL PROPERTIES

İsmail AKTİTİZ

**Suleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Remzi VAROL

In recent years, it is increasingly possible to produce functional electromechanical parts by opening the doors of innovative new possibilities in electronic design, production and use with the increasing interest in articulated manufacturing technology. A typical 3D printer that produces 3-D (dimensional) printed electronics consist of photoinduced polymer material as matrix and conductive materials to be used as a circuit. The reduction of the conductivity-providing metal nanoparticles by the laser method in the photodegradable polymer can result in a conductive 3D material, thereby creating fully functional electronics that require little or no installation. In this way, complex parts will enable to manufacture various sensors, circuit boards, antennas and batteries systems thanks to the additive manufacturing production method.

The ability to synthesize silver and / or copper particles with conductive properties in photodegradable resins has increased the utility of functional polymers in electromechanical and electronic materials. 3D conductive polymers can be printed on 3D laser printers (stereolithography) with the desired precision and specificity. It is of great importance to determine the production parameters (resin viscosity, resin / metal acrylate concentration, post-production heat treatment conditions) for the production of functional polymers with conductive structure. It is aimed to convert the stereolithography (SLA) printer to the metal nanoparticle by reducing both metallic salts at the same laser power (120 mW) and wave size (405 nm) and to achieve the 3D functional polymer structure by photopolymerization of the photocurable resin. Polymer structures of binary metal (Cu-Ag) particles has been produced in different molar concentrations, as well as the production of 3D single copper and silver polymer parts in the SLA printer of the metal acrylate mixed resin to be prepared by determining the copper (Cu) and / or silver (Ag) acrylate concentration in the photoresist resin . The structural, mechanical and electrical conductivities of the samples to be produced, as well as their thermal stability such as dynamic mechanical analysis (DMA) and differential scanning calorimetry (DSC) has been examined.

As a result of the analyzes, it was found that the copper acrylate peak intensities were higher than the silver acrylate XRD data and that the crystallinity of the copper acrylate structure was high. SEM images were examined in 3D printed doped

samples with the same concentration of 1% agglomerations were observed. According to TEM analysis, the nanoparticle sizes were found to be between 27 nm and 53 nm. When TGA results were examined, it gradually decreased the thermal stability of silver and copper polymer structures within the polymer structure. When we look at the DSC curves, it is seen that the glass transition temperature with the additive is 223.81°C. According to the results of electrical conductivity measurement, resistance values of polymer structures increased from 456.62 GΩ (Gigaohm) to 1.50 GΩ.

Keywords: Copper, Silver, stereolithography, Photoinduced Resin, Nanoparticle, Electromechanic property

2019, 45 pages



TEŞEKKÜR

Başta bana bu konuda çalışma imkanı veren ve çalışmamın her aşamasında bilgi, yardım ve önerilerini esirgemeyen, bilimsel çalışma disiplini öğrenmemde ve akademik gelişimimde emeği olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Remzi VAROL olmak üzere;

Çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan değerli hocam Dr. Mehmet Fahri SARAC'a;

Desteklerinden dolayı Dr. Öğr. Üyesi Cem Levent ALTAN, Arş. Gör. Alparslan TOPCU, Öğr. Gör. Salih AKYÜREKLİ, Arda KOCAMAN ve Murat ARTUNÇ'a;

Beni her konuda destekleyen sevgili aileme;

FYL-2018-6781 No'lu proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi'ne;

En içten teşekkürlerimi sunarım.

İsmail AKTİTİZ
İSPARTA, 2019

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Eklemeli imalat uygulama alanları	1
Şekil 1.2. SLA yöntemi ile üretilen drone prototipi.....	4
Şekil 1.3. SLA prosesinin şematik gösterimi.....	5
Şekil 1.4. SLA yöntemi ile üretilen nanokompozit yapılar.....	7
Şekil 1.5. SLA yöntemi ile basılan şekil hafıza özelliği kazandırılan farklı şekillerde objeler	14
Şekil 2.1. 3B baskı işlemi esnasında beklenen reaksiyonlar (Taormina vd., 2018)...	17
Şekil 2.2. Metal akrilatların sentezlenmesinde kullanılan benzen deney düzeneği ...	18
Şekil 2.3. Deneysel numunelerin üretildiği SLA cihazı.....	20
Şekil 2.4. % 0.50 Ag-% 0.50 Cu içeren 3B basılan çekme numuneleri	21
Şekil 2.5. Basımı tamamlanan çekme numuneleri soldan sağa doğru sırasıyla; saf, % 0.25 Ag-% 0.75 Cu, % 0.50 Ag-% 0.50 Cu, % 0.75 Ag-% 0.25 Cu, % 1 Ag ve % 1 Cu.....	21
Şekil 3.1. a) Gümüş akrilat b) bakır akrilat XRD analizi.....	25
Şekil 3.2. a) Gümüş akrilat b) Bakır akrilat XRD analizi ($2\theta=20^\circ - 80^\circ$).....	26
Şekil 3.3. 3B basılan polimer yapıların SEM görüntüleri a) Katkısız b) % 0.25 Ag-% 0.75 Cu, c) % 0.50 Ag-% 0.50 Cu, d) % 0.75 Ag-% 0.25 Cu, e) % 1 Ag ve f) % 1 Cu.....	28
Şekil 3.4. 3B basılan polimer yapıların TEM görüntüleri a) % 1 Ag b) % 1 Cu ve c) % 0.5 Ag-% 0.5 Cu.....	29
Şekil 3.5. % 0.5 Ag- % 0.5 Cu 3B basılan polimer yapının EDX analizi.....	29
Şekil 3.6. 3B basılan katkılı ve katkısız polimer yapıların gerilme-genleme grafiği.	30
Şekil 3.7. Yüzde Ağırlık Kaybı-Sıcaklık Grafiği.....	32
Şekil 3.8. 3B basılan katkılı ve katkısız polimer yapıların DSC ısı değişim grafiği	33

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Partikül takviyeli polimer kompozitlerin 3B baskı için kullanılan teknik, malzeme ve polimer kompozitlerin gelişen özellikleri	6
Çizelge 1.2. Polimer nanokompozitlerin 3B baskısında kullanılan teknikler ve kullanılan malzemeler ve sonucunda kompozitin gelişen özellikleri	9
Çizelge 2.1 Hazırlanacak numunelerin deneysel kodları ve detayları	19
Çizelge 3.1. 3B basılan katkılı ve katkısız polimer yapıların mekanik özellikleri	31
Çizelge 3.2.3B basılan katkılı ve katkısız polimer yapıların % 5 ağırlık kayıp sıcaklıkları.....	32
Çizelge 3.3. 3B basılan katkısız ve katkılı numunelerin elektriksel direnç değerleri	34



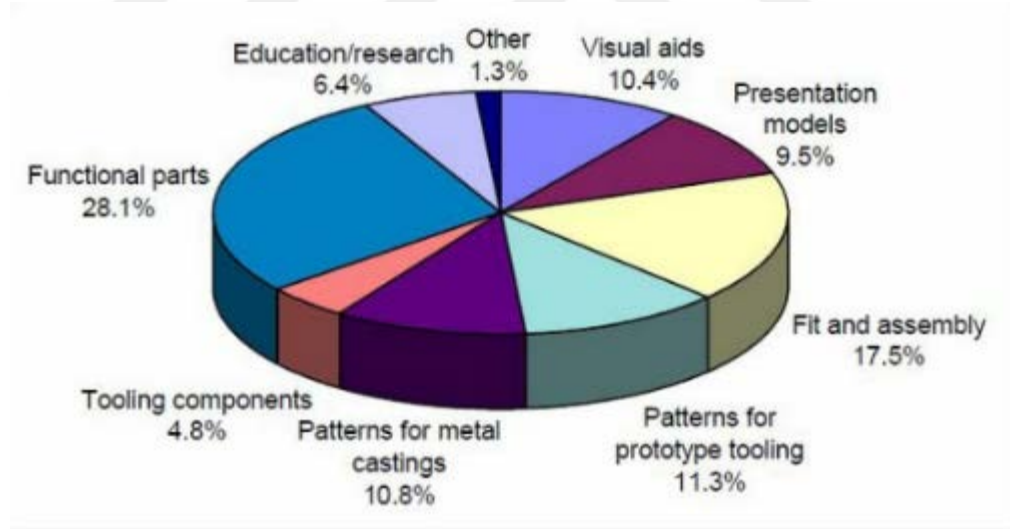
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ABS	Akrilonitril bütadien stiren
CAD	Bilgisayar destekli tasarım
CF	Karbon fiber
CNF	Karbon nanofiber
CNT	Karbon nanotüp
DLP	Dijital Lazer İşleme
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDX	Enerji yayımlı X-Işını Analizi
FDM	Eriyik biriktirme modeli
GΩ	Gigaohm
kV	Kilovolt
mA	Miliamper
PA	Poliamid
PC	Polikarbonat
PCL	Polikaprolakton
PEG	Polietilen glikol
PLA	Polilaktik asit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SLA	Stereolitografi
SLS	Seçici lazer sinterleme
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TPE	Termoplastik elastomer
UV	Ultraviyole
3B	3 Boyutlu
σm	Maksimum çekme dayanımı

1. GİRİŞ

1.1. Eklemeli İmalat

Üç Boyutlu (3B) yazıcılar hızlı prototipleme ya da katı serbest form olarak adlandırılır. 3B yazıcılar genel tanım olarak model veriden nesne yapmak için bir malzeme birleştirme süreci diye tanımlanmaktadır. Bu süreç genellikle katman katman olarak üretilmektedir (Standard, 2012). İlk olarak 1986'da Charles Hull tarafından 3B eklemeli imalat üretimi tanımlanmıştır (Hull, 1986). Günümüzde ise eklemeli imalatın uygulama alanları Şekil 1.1'de verilmiştir (Tctmag, 2019). Bu teknoloji, istediğimiz geometrik hassasiyete ulaşırken malzeme israfını azaltmak için malzemeleri birbirlerine ekleyerek nesne oluşturan bir üretim yöntemi olarak ifade edilmiştir. (Levy vd., 2003). Bilgisayar destekli tasarım (CAD)'da oluşturulan yapılar yada görüntü verileri STL dosya uzantısında 3B modeller olarak tasarlanır ve 3B yazıcılara aktarılarak 3B polimer yapıların üretim gerçekleştirilmiş olur.



Şekil 1.1. Eklemeli imalat uygulama alanları

Akrilonitril bütadien stiren (ABS) (Sun vd., 2008; Tymrak vd., 2014; Tran vd., 2017), polilaktik asit (PLA) (Melnikova vd., 2014; Tymrak vd., 2014; Tran vd., 2017), poliamid (PA) (Caulfield vd., 2007) ve polikarbonat (PC) (Garcia vd., 2012) gibi termoplastik polimer malzemelerin yanı sıra epoksi reçineler gibi termoset polimer malzemeler 3B yazıcı teknolojisinde kullanılmaktadır. Epoksi reçineler reaktif malzemelerdir; bundan dolayı, polimerizasyon sürecinin tamamlanması için

termal yada UV (Ultraviyole)-destekli bir kürlemeye ihtiyaç vardır. Bu reçineler başlangıçta düşük viskozite sergilemektedir ama kürleme süreci sonunda viskoziteleri artmaktadır (Dou vd., 2012; Griffini vd., 2016; Gu vd., 2016). Bu yüzden, epoksi reçineler, ısı yada UV-destekli yazıcı prosesleri için uygun adaylardır. Malzeme seçiminin çeşitliliği esas alındığında, 3B polimer yazıcılar, uzay endüstrisinde kompleks hafif yapılar için (Kroll ve Artzi, 2011), sanat endüstrisinde yapısal modeller için (Wong ve Hernandez, 2012), sanat alanlarında eserlerin replikasyonu yada eğitim için (Short, 2015) ve tıp alanında dokuları ve organları yazdırmak için (Murphy ve Atala, 2014) uygun olduğu görülmüştür. Fakat, günümüzde 3B yazıcı ile üretilen ürünlerin birçoğu fonksiyonel parçalar yerine kavramsal prototipler olarak kullanılmaktadır. Çünkü, 3B yazıcı ile üretilen saf polimer ürünlerde dayanım ve fonksiyonellik yönünden eksiklikleri bulunmaktadır, bu sebep ile 3B baskı teknolojisi ile üretilen polimerlerin endüstriyel uygulamasını sınırlamaktadır.

Bu problemleri 3B yazıcı ile yazılan polimer kompozitler ile çözülmesi amaçlanmaktadır. Bu polimer kompozitler, tek bir bileşenin ulaşamadığı, daha iyi yapısal yada fonksiyonel özellikleri matriks ve takviye malzemesini kombine ederek sağlamaktadır (Malhotra vd., 2012). Partiküllerin birleşmesi yani polimer içerisine fiber yada nanoboyut ölçeğindeki takviyeler ile fonksiyonel polimer kompozitlerin üretimini mümkün kılmaktadır. Bu da yüksek mekanik performans ve fonksiyonellik sağlamaktadır. Karmaşık şekilli kompozit parçaları geleneksel üretim yöntemleriyle (talaşlı imalat, döküm, kalıplama gibi.) üretmek için parçadan malzeme çıkarma (talaş kaldırma) işlemi yapılmaktadır (Huang vd., 2013). Bu metodlarda kompozitlerin performansı ve üretim süreci iyi bir şekilde kontrol edilebiliyor iken kompleks iç yapıların kontrol edilebilme yeteneği sınırlıdır. 3B yazıcı malzeme israfı yapmadan karmaşık kompozit yapıları üretebilmektedir. Kompozitlerin geometrisi ve boyutu tam olarak CAD yardımı ile kontrol edilebilmektedir. Böylece, polimer kompozitlerin 3B baskı da üretim hassasiyeti ile yüksek performanslı ürünlerin olduğu etkileyici bir kombinasyona sahip olur.

3B yazıcı özellikle son 20 yılda birçok araştırmacının ve girişimcinin ilgisini çekmesine rağmen, araştırmalarda prosesin tekniklerine ve saf polimer malzemelerin yazdırılması üzerine odaklanmışlardır. Fakat, son yıllarda 3B yazıcılara olan ilginin

artması ile teknolojik gelişmenin de önünü açarak 3B yazdırılabilir polimer kompozitlerin üretim hassasiyetini ve kullanılacak malzeme çeşitliliğini arttırmıştır. Literatür özeti kapsamında, lazer ve UV ile 3B basılabilir yazıcıları, kullanılan takviye elemanları, reçineleri ve nihai ürün sonucunda geliştirilen özelliklerini içermektedir.

3B yazıcı teknikleri, CAD modellerini 3B dokunulabilir fiziksel modellere katman katman üretme metodolojisidir (Rengier vd., 2010). Polimer kompozitleri üretmek için çeşitli yazıcı teknikleri kullanılmaktadır. Bunların arasında köklü bazı teknikler mevcuttur. Örneğin; eriyik biriktirme modeli (FDM), seçici lazer sinterleme (SLS), püskürtmeli 3B yazıcı, stereolitografi (SLA) yöntemi ve 3B çizim yapma tekniğidir. Bunların yanında küçük araştırma grupları tarafından kullanılan ya da halen geliştirilmekte olan tekniklerde mevcuttur. Her bir tekniğin kompozit nesneleri üretme konusunda avantajları ve sınırlamaları vardır. Üretim tekniğinin seçimini yaparken, başlangıç malzemesine, gerekli proses hızı ve çözünürlüğüne, maliyet ve nihai üründen istenen performans özelliklerine bağlıdır.

UV lazer ile 3B polimer yapıların oluşturulmasında SLA ve Dijital Işık Projeksiyonu (DLP) yöntemi kullanılmaktadır. Tez çalışmamızın UV lazer ile sertleştirilebilen fonksiyonel polimerlerin üretilmesi olduğundan literatür taraması bu iki yöntem üzerinde yapılan çalışmalar üzerinden odaklanılacaktır.

1.2. Stereolitografi (SLA)

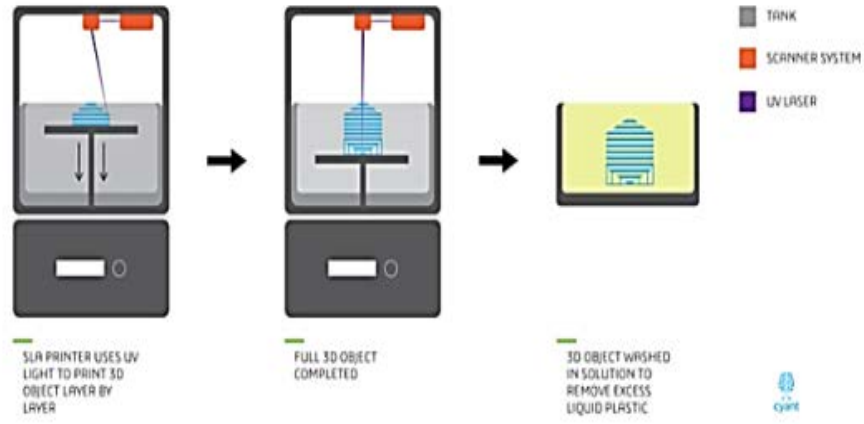
Stereolitografi yönteminde yazıcıya yüklenen 3B çizim UV lazer tarafından fotoduyarlı reçine üzerine kürleşme yöntemi ile katman katman polimeri sertleştirerek 3B polimer yapının oluşturulması sağlanır. Şekil 1.3’de gösterildiği gibi bir UV-lazer, reçine havuzunda istenen yolda işlem yapmak için yazıcı içine yüklenen çizim dosyası ile her bir katman için belirlenen 2B model baskısı gerçekleştirilecektir (Cyant, 2019). Herbir katmanın kürleşmesi tamamlanınca platform aşağı hareket eder ve bir üst katmanın işlem yapılmamış reçine ile baskısına geçilir ve sonunda tüm katmanların baskısının tamamlanması ile 3B polimer yapının üretimi tamamlanmış olur (Melchels vd., 2010). Şekil 1.2’de SLA yöntemi ile üretilmiş bir drone verilmiştir (3Dhubs, 2019). SLA ve DLP tekniklerinde

fotoduyarlı reçineler olarak genellikle epoksi reçineler ve akrilik türü termoset polimer kullanılmaktadır.



Şekil 1.2. SLA yöntemi ile üretilen drone prototipi

Polimerizasyon süresince oluşan kürlleme reaksiyonlarını anlamak nihai ürünün özelliklerini kontrol etmek açısından önemlidir. Lazer gücünün yoğunluğu, tarama hızı ve maruz kaldığı süre iyileşme zamanını ve baskı çözünürlüğünü etkilemektedir (Cho vd., 2005). Foto başlatıcı ve UV-emiciler polimerizasyon derinliğini kontrol etmek için reçineye ilave edilebilir (Heller vd., 2009). SLA yazıcı teknolojisinin en büyük avantajı yüksek çözünürlüklü baskı parçalarının elde edilebilir olmasıdır. Buna ek olarak, SLA nozul içermeyen bir tekniktir. Bu sebeple, nozul tıkanma problemleri görülmemektedir. Bu tür avantajları olmasına rağmen, bu sistemin yüksek maliyetli oluşu ve fotoduyarlı reçine malzeme çeşitliliğinin az oluşu bu yöntemin ana kaygı noktalarıdır.



Şekil 1.3. SLA prosesinin şematik gösterimi

Termoset polimer malzemelerin hafif olmaları, düşük maliyetleri ve kolay işlenebilmesinden dolayı 3B yazıcı endüstrisinde geniş bir alanda kullanılmasına olanak tanımaktadır. 3B yazıcı ile üretilen polimer ürünler geometrik olarak karmaşık olmasına rağmen, mekanik dayanım ve fonksiyonel olarak eksikliklerinden dolayı bu malzemelerin geniş uygulama alanlarına hitap etmesi için büyük bir çaba gerektirmektedir. Arzu edilen mekanik ve fonksiyonel özellikleri sağlamak için partikül, fiber ve nano ölçekli takviye elemanların kullanılması 3B yazıcılarla uyumlu polimer kompozit malzemelerin gelişimi için büyük önem arz etmektedir.

Farklı 3B yazıcılarda kullanılabilirliği, düşük maliyetlerinden ve fotoduyarlı reçine içinde homojen dağılımının arzu edilen seviyede sağlanabilmesinden dolayı takviye elemanı olarak partiküllerin kullanılması 3B basılabilir polimer kompozitlerin özelliklerini geliştirmek için idealdir. Partiküller polimerlerle, SLS için toz formunda, SLA için sıvı formda ya da FDM prosesi için yazdırılabilir filament içerisine kolay bir şekilde karıştırılabilmektedir. Çizelge 1.1’de SLA ve DLP için kullanılan çeşitli partikül takviyeli polimer malzemeler ve bu ilave ile polimer kompozitlerin gelişen özellikleri gösterilmektedir.

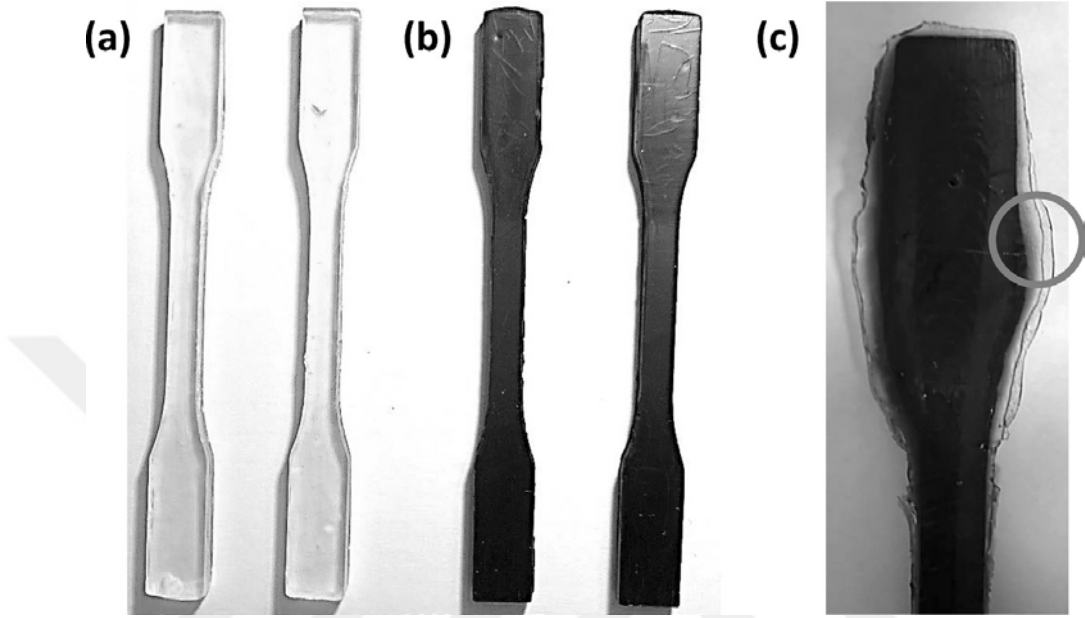
Çizelge 1.1. Partikül takviyeli polimer kompozitlerin 3B baskı için kullanılan teknik, malzeme ve polimer kompozitlerin gelişen özellikleri

Teknik	Malzemeler	Gelişen özellikler
SLA	Termoplastik elastomer/ABS	Üretilen parçaların anizotropisi azalmıştır (Perez vd., 2014).
	Al ₂ O ₃ /UV fotoduyarlı reçine	Dielektrik geçirgenliği geliştirilmiştir. Ayrıca dielektrik kayıp tanjantı azaltılmıştır (Kurimoto vd., 2015).
DLP	Elmas mikropartikül/Akrilat esaslı reçine	Gelişen ısı transferi, ısı azaltıcı ve soğuma sistemini ispat için yazdırılmıştır (Kalsom vd., 2016).

Partikül takviyeli kompozitlerin 3B baskısında önem verilmesi gereken noktalar şunlardır; demir (Fe) yada bakır (Cu) partiküller (Ning vd., 2016), cam boncuklar (Chung ve Das, 2006) ilave edilerek gerilme/depolama modül özellikleri arttırılmıştır. Alüminyum ve alüminyum oksit (Al₂O₃) ilave edilerek aşınma direnci geliştirilmiştir (Boparai vd., 2015). Tungsten partikülleri (Shemelya vd., 2015) yada seramik ilave edilerek dielektrik geçirgenliği geliştirilmiştir (Kurimoto vd., 2015; Isakov vd., 2016). Bu durumlarda, küboid yada silindir şekilli parçalar FDM, SLS yada SLA teknikleri vasıtasıyla üretilmiştir ve gelişen özellikler gözlemlenmiştir.

Partikül takviyeli kompozitlerin 3B baskı ile ısı değiştirici uygulamaları üzerine araştırmalar yapılmıştır. Kalsoom ve arkadaşları (Kalsoom vd., 2016), soğutucu kompozit üretmek için SLA tekniğini kullanmışlardır. Akrilat reçine içerisinde % 30 (w/v)'a kadar mikroelmas partikül takviyesi yapmışlardır. Kanallar aynı sıcaklıklarda ısıtıldığında, kompozit soğutucunun sıcaklığı saf polimer soğutucu ile kıyaslandığında daha yüksek olmaktadır. Yani, elmas partikül ilavesinin ısı transfer oranını geliştirdiği görülmektedir. Bir diğer çalışma da ise Castles ve arkadaşları (Castles vd., 2016), FDM kullanarak baryum titanat (BaTiO₃)/ABS malzemelerini kullanmış ve elmas fotonik kristal yapıların etkisini göstermişlerdir. Geliştirilen ve değiştirilebilir dielektrik özelliği ve nispi geçirgenlik özelliği BaTiO₃ partiküllerinin

kaynaşması ile gözlemlenmiştir. BaTiO₃ içeriği % 70 olduğunda, yazdırılan kompozit malzemelerin nispi geçirgenlik değerinin saf polimere göre % 240 arttığı tespit edilmiştir. Şekil 1.4'te SLA yöntemi ile üretilen nanokompozit yapılar verilmiştir (Taormina vd., 2018).



Şekil 1.4. SLA yöntemi ile üretilen nanokompozit yapılar

Partikül takviyeli polimerler ayrıca yazdırma sürecindeki bazı zorlukların giderilmesine yardımcı olmaktadır. FDM baskı işlemi için engellerden birisi nihai ürünlerdeki distorsiyon'dur (çarpılma). Bu distorsiyonlara polimerin sahip olduğu termal genleşme sebep olmaktadır. Polimer içerisine takviye yapılan metal partiküllerin bu problemi etkili bir şekilde çözdüğü ispatlanmıştır (Hwang vd., 2015). Cu ve Fe partikülleri kombine edildiğinde, ABS kompozitlerinin termal genleşme katsayısında büyük bir düşüş meydana geldiği görülmüştür. Yazdırılan parçaların çarpılmasında büyük bir azalma olmuştur. FDM baskı prosesi için bir diğer karakteristik özelliği ise 3B yazdırılan parçaların anizotropi özellikleridir. Bu da uygulamaya bağlı olarak çeşitli avantajlar veya sınırlamalar koymaktadır. Eğer yazdırılan parça izotropik yükleme durumu altında kullanılır ise düşük gerilme mukavemeti ve modülüne sahip iken yapı yönüne dik doğrultuda yazdırılan parçada ise hatalara sebep olabilir (Ahn vd., 2002).

Termoplastik elastomer (TPE) malzemeler ise mekanik özellik anizotropiyi düşürmek için ümit vadeden takviyedir. Perez ve arkadaşları, TPE ile ABS esaslı kompozit malzeme üzerinde iki farklı doğrultuda çekme dayanımlar arasındaki farkın azaldığını böylece mekanik özelliğin anizotropiyi azalttığını gözlemlemişlerdir (Perez vd., 2014). Bir diğer çalışma da, manyetik olarak desteklenmiş 3B baskı platformu geliştirilerek parçaların yönelim kontrollerini, polimer matriks içerisine manyetize ediliş alümina yassı taneciklerini birleştirerek gerçekleştirmişlerdir (Kokkinis vd., 2015). Anizotropik partiküllerin hizalanmasından dolayı, belirli yönlerde yazdırılan kompozit parçaların hedeflenen özellikleri arttırılmıştır. Benzer şekilde, manyetize edilmiş alümina partikülleri SLA yazıcılarda UV-hassas reçinelerde karıştırılmış ve baskı süresince manyetik alanlar altında hizalanma gerçekleştirilmiştir (Martin vd., 2015). Biyo-esaslı kompozit mikro yapılar tasarlanmış ve manyetize edilmiş alümina partiküllerinin yönelimini kontrol ederek gerçekleştirilmiş ve sonuçta mekanik özelliklerin mikro yapıya bağlı olduğunu göstermişlerdir.

Takviye elemanı olarak kullanılan nanomalzemelerde ise örneğin; karbon nanotüp (Tang vd., 2009; Wang vd., 2014; Yan vd., 2016), grafen (Chen vd., 2008; Gu vd., 2014), grafit (Gu vd., 2014; Gu vd., 2015), seramik (Liang vd., 2014; Gu vd., 2016) ve metal nanopartikül (Lu vd., 2015; Zhan vd., 2016) genellikle çok iyi mekaniksel, elektriksel ve termal özellikler sergilemektedirler. Yani baskı için polimerlerin içerisine nano malzeme ilavesi yüksek performanslı fonksiyonel kompozitlerin oluşumunu mümkün kılmaktadır. Nano kompozitlerin 3B baskısında ümit vadeden sonuçlar Çizelge 1.2’de gösterilmiş ve kısaca anlatılmıştır.

Çizelge 1.2. Polimer nanokompozitlerin 3B baskısında kullanılan teknikler ve kullanılan malzemeler ve sonucunda kompozitin gelişen özellikleri

Teknik	Malzeme	Gelişen özellik
SLA	BaTiO ₃ /PEGDA	Piezoelektrik katsayısının gelişmesi (Kim vd., 2014).
	CNT/Epoksi	Çekme dayanımının artması, uzamanın azalması (Sandoval ve Wicker, 2006).
	Grafen Oksit/Fotopolimer	Çekme modülü, dayanımı ve uzamanın artması (Lin vd., 2015).
	TiO ₂ /Epoksi akrilat	Çekme dayanımı ve modülünün artması, eğilme mukavemeti, sertlik ve termal kararlılık (Yugang vd., 2011).
	CNT/Akrilik ester	Elektromanyetik enerji absorpsiyonunun gelişmesi (Zhang vd., 2015).
	Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃ /Epoksi	Çok düşük ısı iletkenliği ve yüksek enerji dönüşüm verimliliği (He vd., 2015)
DLP	Gümüş/PEGDA	Elektrik iletkenliğinin artması (Fantino vd., 2016)

Nanomalzemeler yazdırılan kompozit parçaların mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır. % 5 nano titanyum dioksit (TiO₂) (Perez vd., 2014), % 10 karbon nanofiber (CNF) (Shofner vd., 2003) ya da % 10 çok duvarlı karbon nanotüp (Sandoval ve Wicker, 2006) ilavesi, katkısız polimer ile kıyaslandığında, yazdırılan kompozit parçaların çekme dayanımını sırasıyla % 13.2, % 39 ve % 7.5 oranında arttırdığı gözlemlenmiştir. Fakat bütün yazdırılan kompozit parçalarda uzamada azalma görülmüştür ve daha kırılgan yapılar ortaya çıkmıştır (Lin vd., 2015). Lin ve arkadaşları SLA yöntemiyle grafen oksit/fotopolimer kompozit kullanarak artan süneklilik ve dayanımın olduğu iyi bir kombinasyon olduğunu göstermişlerdir. % 0.2 grafen oksit ilavesiyle çekme dayanımında % 62.2, uzamada % 12.8'lik bir artış

göstermiştir. Ayrıca takviyeli polimerlerde grafen oksitin kristallliği arttığından dolayı sünekliğin arttığını iddia etmektedirler. Mekaniksel özelliklerin gelişmesinin dışında, artan elektriksel özellikler karbon nanotüp (CNT) (Guo vd., 2015; Zhang vd., 2016), karbon nanofiber (CNF) (Rymansaib, 2016), karbon siyahı (AC) (Athreya vd., 2010) ve grafen (Wei, 2015) gibi karbon esaslı nanomalzeme ilavesi yapılarak elde edildiği görülmektedir. Wei ve arkadaşları, ilk kez bir Grafen takviyeli ABS kompoziti FDM ile yazdırılabileceğini göstermişler ve % 5.6 grafen ilavesi ile ABS nanokompozitlerin elektriksel iletkenliği dört katına çıkarılmıştır. Ayrıca polimer matriks içerisine nano kil (Weng vd., 2016) ve nano-TiO₂ (Yugang vd., 2011)'in karışımı ile yazdırılan nanokompozitlerin termal stabilitesini önemli miktarda artırabilmektedir. Bir diğer çalışmada, He ve arkadaşları, SLA prosesini kullanarak fotoreçine içerisine Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ katkılanması sonucu çok düşük termal iletkenliğe sahip (0.2 Wm-1K-1) termo elektrik kompozitler üretebilmişlerdir.

Son yıllarda baskı işlemi sonrası gümüş (Ag) nanopartiküllerin in-situ yöntemi ile 3B basılabilir fonksiyonel polimer yapı olarak elde üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Fantino ve arkadaşları PEGDA fotopolimer reçine karışıma metal tuz olarak gümüş nitrat ekleyip DLP tekniği ile 3B yapıları elde etmişlerdir (Fantino vd., 2016). Üretilen Ag takviyeli nanokompozitlerin elektriksel iletkenlikleri saf polimerlerin iletkenliklerinden üç kat daha fazla olduğu görülmüş ve UV projektör (DLP) tekniği ile fonksiyonel polimer matriks içerisindeki nano parçaların oluşumunu sağladığı görülmüştür. Bu çalışma tez önerimizin UV lazer SLA yöntemi ile tekli ve ikili olarak Ag ve Cu nanopartiküllerin polimer yapı içerisinde 3B üretilebileceğinin fikirsel temellerinin atılmasına öncülük etmiştir.

Polimer içerisinde nanopartiküllerin homojen dispersiyonu 3B yazıcı tekniği ile arzu edilen özellik ve performansta kompozit malzemenin üretimi için gereklidir. Nanopartiküllerin aglomerasyonundan kaçınmak ve nanopartikül-reçine arayüzeyin iyi sağlanabilmesi için, yazdırma prosesi öncesi nanopartiküllerin fiziksel veya kimyasal yöntemler ile homojen dağılımının sağlanması yapılmalıdır (Zheng vd., 2006; Yugang vd., 2011; Kim vd., 2012; Kim vd., 2014). Örneğin, Nano-Al₂O₃ partiküller emülsiyon polimerizasyonu işlemi ile polistiren ile kaplandıktan sonra SLS yazıcıda kullanılmıştır. Sinterlenip işlem görmüş partiküller ile yazdırılan polistiren nanokompozitler daha yoğun bir yapı göstermiş ve çekme dayanımında % 300'lük

bir artış söz konusu olmuştur (Zheng vd., 2006). Nanomalzemeler ve polimerler arasında arayüzey bağlanmasını geliştirmek için bir diğer etkili işlem nanomalzemelerin yüzeyinde polimer matriks ile çapraz bağlanan bağlayıcı moleküller ilave edilmesidir. Örneğin; nitrik asit işleminden sonra, oksitlenmiş grafit nanolevhalar, SLS ile yazdırılan naylon/grafit nanokompozitlerin Young's modüllerinden ve çekme dayanımlarında ciddi iyileşmeler görülmüştür (Kim vd., 2012).

Fiber takviyeli polimer malzemeler FDM ve direkt yazma tekniği ile üretilmektedir. FDM prosesinde, polimer tanecikler ve fiberler öncelikle öğütülüp homojen karışıma sahip polimer toz karışım elde edildikten sonra ekstrüderden geçirilerek filamet hâline getirilerek 3B yazmaya hazır ürün oluşturulur. Direkt yazma prosesinde ise, ilk olarak polimer macunu ve fiberler karıştırılır ve sonrasında doğrudan yazdırılmaktadır. Toz esaslı yazıcı teknolojileri için fiber takviyeli polimer kompozit oluşturmak ideal değildir. Çünkü toz-fiber karışımının pürüzsüz katmanını yapmak zordur (Guo ve Leu, 2013). 3B yazıcı alanında polimer kompozit mekanik özelliklerini geliştirmek için yaygın olarak tipik kısa fiberleri içeren cam fiberler (Zhong vd., 2001) ve karbon fiberler (CFs) (Love vd., 2014; Tekinalp vd., 2014 Ning vd., 2015; Griffini vd., 2016; Ning vd., 2016) kullanılmaktadır. 3B yazıcı ile üretilen polimer kompozit parçaların uygulama alanlarına bakıldığında biyomedikal, elektronik, uzay uygulamaları gibi birçok alanda günümüzde kullanılmaktadır. Bilgisayarlı Tomografi ve Manyetik Rezonans Görüntüleme teknolojisinin gelişmesiyle yüksek çözünürlükteki 3B dokuların ve organların görüntüleri daha bilgilendirici olmuştur (Meaney ve Goyen, 2007).

Alınan resim verileri kullanılarak hastanın 3B mikromimarisi ile karmakarışık olan özel dokuları ve organları 3B yazıcı teknolojisi ile üretilebilmektedir. Biyomedikal uygulamalarda baskı için günümüzde doğal olarak bulunan polimerler (jelatin, alginat, kollajen gibi.) ya da sentetik polimer moleküller (polietilen glikol (PEG), poli laktik-ko-glikolik asit, polivinil alkol gibi.) esaslı gibi biyo uyumlu polimerlerin kullanıldığını görmek mümkündür. Biyomedikal uygulamalar için özellikle biyo-uyumlu, mukavim ve sert malzemelerin üretilmesi esastır. (Murphy ve Atala, 2014). Başarılı bir nakil için 3B basılabilir biyoyumlu parçaların vücuttaki dokularla etkileşiminin iyi olması önemlidir. Doku mühendisliğinde, yapı iskeleleri hücre

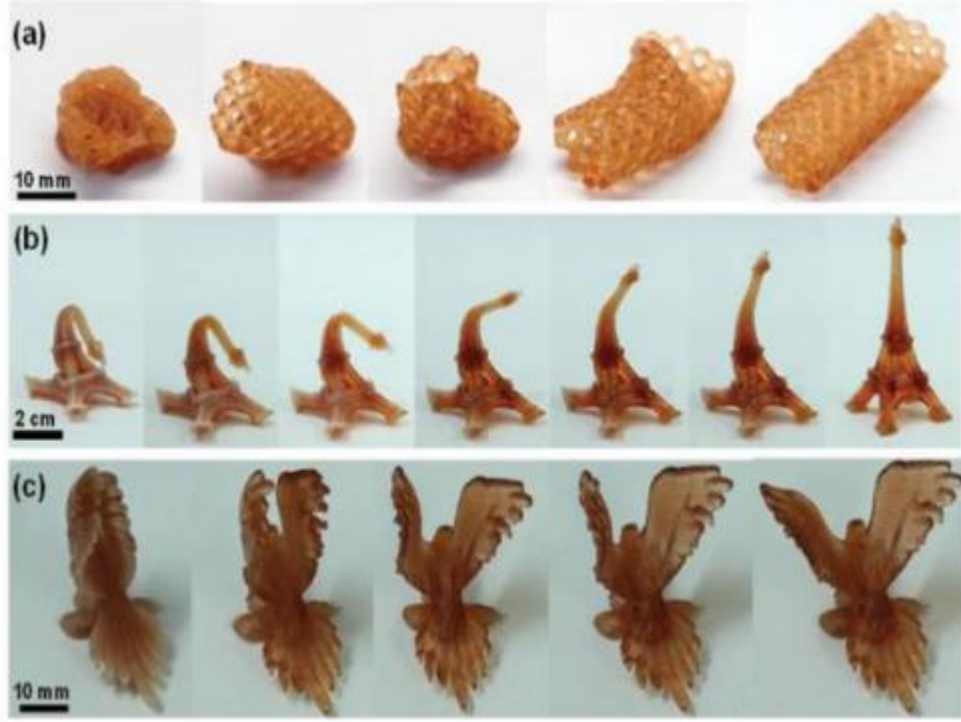
infiltrasyonu ve çoğalması için fiziksel bir bağlantı sağlamak içinde kullanılmaktadır (Hollister, 2005).

Geleneksel teknolojiler de yapı iskelelerinin porozitesini ve iç yapı dağılımını kontrol etmekte yetersiz kalmaktadır. 3B baskı ile yapı iskelelerindeki porozite boyutu ve dağılımını kontrol ederek mekanik özelliklerin geliştirilmesine olanak sağlar. Yüksek biyouyumluluğu olan kompozit parçalar, polimer içerisine bioaktif partiküller ilave edilerek geliştirilebilir. Biyoçözünür ve biyouyumlu polimer ile yazdırılan parçaların tokluğunu korurken, gevrek bioseramik partiküller biyouyumluluğu artırmaktadır. Serra ve arkadaşları, püskürtmeli (nozul) esaslı bir yazıcı ile yüksek miktarda poroz içeren PLA/biocam 3B biyoçözünür yapı iskeleleri oluşturmuşlardır (Serra vd., 2013).

Cam partiküllerin ilave edilmesiyle, yapıların hidrofilitesi (su severliği) ve pürüzlüğü artarak PLA polimer malzemenin hücre adhezyonunu geliştirmişlerdir. Biyouyumluluğun haricinde iyi mekanik özellikler sahip 3B basılabilir polimer yapılarda beklenen bir diğer özelliklerdendir. İyi mekanik stabiliteye sahip biyouyumlu polimer yapılar hücresel aktiviteleri desteklemeye yardımcı olmaktadır. Polimer yapıların dayanımını geliştirmek için hidroksiapatit ya da trikalsiyumfosfat karıştırılmış ayrıca yazdırılan yapıların içerisine Fe_3O_4 ya da grafen ilavesi ile termal ve elektriksel özellikler sağlanmıştır. Yazdırılan parçalardaki Fe_3O_4 manyetik partiküller lokal ısı altında alternatif manyetik alan üretmekte ve böylece kanser hücrelerine uygulanan hipeternia terapisi kolaylaşmaktadır (Zhang vd., 2014). Grafen, yazdırılan parçalarda ise elektriksel iletkenliği büyük miktarda arttırmaktadır. Böylece biyoelektronik uygulamalara yönelik yapıların üretimine olanak sağlamaktadır (Jakus vd., 2015).

3B yazıcı ile üretilen ürünler elektronik alanında da kullanılmaktadır. 3B yazıcı teknolojisinin kullanımı ile kompleks parçalara uygun elektronik prototipler üretilmektedir. (MacDonald, 2014). Elektriksel olarak iletken malzemeler birleştirildiği zaman, 3B basılabilir polimer kompozitler çoğu yerde kullandığımız elektronik cihazlar olarak işlev görebilmektedir. Örneğin Simon ve arkadaşları tarafından FDM yöntemi ile üretilen 3B karbon siyahı/PCL polimer yapılardan piezodirençli sensörler ve kapasitif sensörlere kadar değişen elektronik sensörler

üretilmiştir (Leigh vd., 2012). Piezodirençli sensörler, elektriksel dirençlerin değişimi aracılığıyla mekanik olarak eğilmeye hassas olabilmektedirler. Kapasitif sensörler ise suyun varlığını ya da yokluğunu tespit etmek için akıllı araçların içerisine yerleştirilmiş ya da özel arayüz cihazlarının bir parçası olarak yazdırılabilmektedirler. Benzer şekilde, UV-desteklenmiş direkt yazma tekniği ile CNT/epoksi nanokompozitlerin 3B baskısı ayrıca yazdırılan elektronik parçalarda uygulama için tanımlanabilmektedir (Farahani vd., 2012). Bu kompozit malzemelerin kullanımı, yüksek elektromekaniksel duyarlılığı (gauge faktör-22) ile bir piezodirençli sensör yapılmıştır (Lopes vd., 2012). Bu fonksiyonel sensörler kullanımı elektronik cihazlarda 3B baskı teknolojilerinde ümit vadeden bir uygulama olduğunu göstermektedir. Geleneksel yazdırılan elektriksel devreler, 2B yassı yüzey baskı esaslıdır (Lopes vd., 2012). Örneğin; Ag-kapsüllenmiş nanopartiküller, esnek yapılarda elektrostatik baskı için iletken tonerler olarak geliştirilmiştir (Jin vd., 2016). Yazdırılan iletken parçalar yaklaşık $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ iletkenliğine sahip olmaktadır. Fakat, gerçek hayattaki uygulamalarda, elektronik prototipler, gelişim döngüsünün başında prototip ürünlerin doğruluğunu ispatlamak için daha uygun şekilde yerleştirilmeye ihtiyaç duyabilmektedir. Günümüzde çabalar, 3B yapısal elektroniklerin geliştirilmesine üzerinedir (Cooperstein vd., 2015). Şekil 1.5'te SLA yöntemi ile basılan şekil hafıza özelliği kazandırılan farklı şekillerde objelere yer verilmiştir (Zarek vd., 2016) CNT/PLA kompozitin sıvı biriktirme modeli kullanılarak 3B yapısal elektronikleri üretmekte mümkün olmaktadır (Postiglione vd., 2015).



Şekil 1.5. SLA yöntemi ile basılan şekil hafıza özelliği kazandırılan farklı şekillerde objeler

3B yazıcı uygulamaları son olarak uzay çalışmalarında kullanılmaktadır. Çoğu uzay parçaları karmaşık parçalardan oluşmaktadır. Bu da zaman kaybı ve maliyet demektir. Bu yüzden 3B yazıcı bu parçaların geliştirilmesi için uygun bir yöntem olarak görülmektedir. Günümüzde çoğu uzay parçaların prototipi (motor egzozları ve türbin kanatları vb.) 3B basılabilir metal tozlardan üretilmektedir. Çünkü metaller polimerler ile kıyaslandığında daha mukavemetli, sert ve alev geciktirici malzemelerdir. Şimdilerde, çeşitli araştırma enstitüleri, polimer kompozitlerin kullanımını yakıt etkinliğinden dolayı, uzay uygulamalarına polimer kompozit 3B yazıcının uygulanması için çeşitli yollar aramaktadırlar. Uçak kanadı ve pervane, cam fiber ve karbon fiber takviyeli foto polimer kompozitler kullanılarak UV-destekli 3B yazıcı sistemi ile yazdırılmıştır (Invernizzi vd., 2016). Dijital modelin yüksek doğruluğa sahip kopyaları ve mükemmel tekrar üretilebilirlik, uzay parçalarını üretmek için bu malzemeleri kullanarak başarıya ulaşılmıştır. Yazdırılan parçalarda, ardışık katmanlar arasındaki iyi ara katman bağlanması, iyi mekaniksel özelliklerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Günümüzde, uzay uygulamaları için yazdırılan yüksek sıcaklığa dayanabilen polimer kompozitler üretilmektedir. 3B yazıcının geleceğine bakıldığında polimer kompozitlerin 3B baskısı, halen çoğu

endüstri tarafından kabul görmemiştir. Bu teknolojinin çeşitli sınırlamalarının üstesinden gelinmesi gerektiği bilinmektedir. Malzeme boyutundan bakıldığında 3B yazıcının geniş bir kitlede uygulanması için fotoduyarlı polimer çeşitliliğinin artırılması gerekmektedir. Günümüzde uluslararası birkaç firma ile düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip termoplastik polimer, toz formunda saf metaller ve fotoduyarlı reçineler 3B yazıcılarda kullanılabilmektedir. Genellikle 3B yazıcı üreticileri kendi teknolojilerine uygun malzemeleri önermekte bu da endüstriyel uygulamaya yönelik üretimi sınırlandırmaktadır. Bu yüzden, fotoduyarlı reçinelerin işlevselliğinin artırılmasına yönelik çalışmaların artırılması hem endüstriyel hem de bilimsel açıdan kritik bir öneme sahiptir.

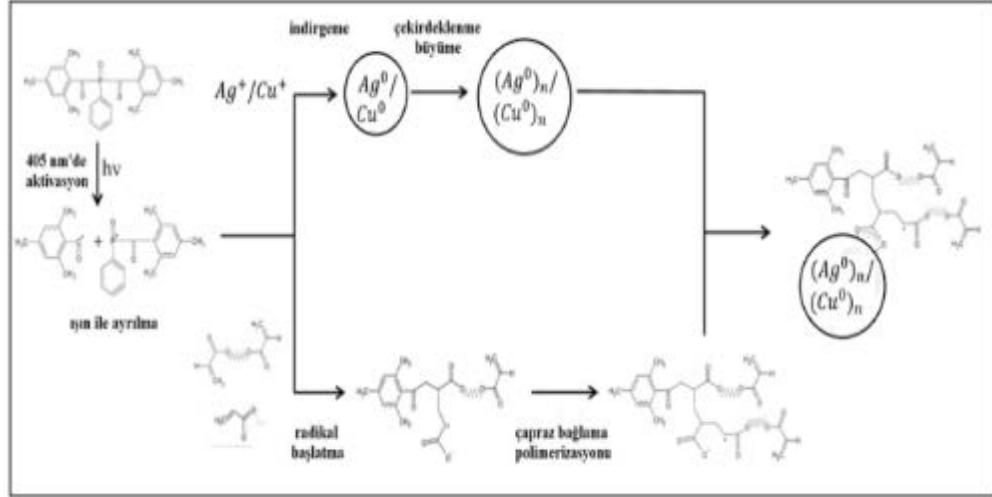


2. MATERYAL ve METOD

2.1. Tekli ve İkili Metalik Nanopartiküllü Polimer Yapıların Seçimi ve Formülasyonu

Formlab 1+ Stereolitrografi (SLA) cihazı 405nm dalga boyunda ve 120 mW gücüne sahip lazer ışığında yüksek çözünürlüklü 3B polimer yapılar oluşturmaktadır. Hazırlanacak reçine konsantrasyonunda kullanılacak akrilat esaslı polimere katılacak fotobaşlatıcı miktarı üretilen 3B yapının hassasiyetini etkileyen başlıca parametredir. Çünkü düşük oranda katılacak fotobaşlatıcı kürleşme reaksiyonunu yavaşlatacağından basılacak numunelerin yüksek hassasiyette oluşmasına engel olur. Diğer taraftan, yüksek oranda eklenmesi durumunda ise katman kalınlığının arzu edilen boyutlardan uzaklaşmasına sebebiyet verecektir. İlâveten, eklenecek olan metal akrilat miktarıda kürleşme reaksiyonunu etkileyen bir diğer faktördür. Artan miktarda katkı maddelerin eklenmesi, reçine malzemenin viskozitesini arttırmasının yanı sıra polimer içerisinde parçacıkların çökmesi, agregasyon (topaklaşma) ve heterojen dağılımların yaşanması nedeni ile lazer ışının reçine içerisindeki penetrasyon derinliğini düşürecek olup hassas ürün basabilme kabiliyetini azaltacaktır (Corddado vd., 2017).

Yukarıda bahsedilen dezavantajların çoğunun üstesinden gelebilmek amacı ile in-situ (yerinde) yöntemi ile reçine içerisinde doğrudan homojen bir reçine hazırlanarak 3B yazıcıdan metalik nanoparçacıkların homojen olarak in-situ (yerinde) yöntemi ile sentezlenmesi sağlanacaktır. Bu çalışma da, 3B basılabilir metalik nanopartikül içeren polimerik yapıların eşzamanlı polimerizasyon-redüksiyon yaklaşımı ile hazırlanılması amaçlanmaktadır. Hem akrilik monomerin katman tabakalı bir şekilde kürleşmesi hem de kullanılacak bakır ve(ya) gümüş akrilatların nanopartiküle indirgenmesi lazer ışını ile sağlanacaktır. Polimerizasyon ve redüksiyon sırasında meydana gelen reaksiyonlar Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. 3B baskı işlemi esnasında beklenen reaksiyonlar (Taormina vd., 2018).

Bu çalışmamızda kullanılacak metal akrilat konsantrasyonlarını 0.25, 0.5 ve % 1 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 3B basılabilir tekli metal nanopartikül katkılı polimer yapıların yanısıra üç farklı konsantrasyonda 3B basılabilir ikili metallik (Cu-Ag) nanopartiküllü polimer yapılar üretilerek mekanik, elektriksel ve termal davranışları kıyaslanacaktır.

2.2. Malzeme Seçimi

Serbest radikal polimerasyonu sağlayan fotobaşlatıcımız (bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphine oxide), 401nm noktasında en yüksek duyarlılığı göstermektedir. Yüksek fonksiyonlu kısa zincirli akrilat monomer ile birlikte uzun zincirli üretan esaslı oligomer ve düşük fonksiyonlu yüksek reaktiviteye sahip inceltici monomer kullanılmıştır. Reçine Formülasyonu: SLA'da kullanılan reçineler tipik olarak 3 ana bileşenden oluşur: (1) oligomer, monomer, (2) foto-başlatıcı, (3) önleyici ve (4) metal akrilat (gerekirse). Yüksek çözünürlüklü bir baskı elde etmek için kullanılacak tüm bileşenlerin homojen bir şekilde karıştırılması gerekir. Optimum polimerizasyon koşulları için monomer ve fotobaşlatıcı konsantrasyonlarının iyi belirlenmesi gerekir. Örneğin, foto başlatıcı konsantrasyonu çok düşük olduğunda, monomerin uyarılması için yeterli serbest radikal bulunmayacak ve sonuçta polimerizasyon gerçekleşmeyecektir. Diğer bir deyişle, foto başlatıcı konsantrasyonu çok yüksek olursa, serbest radikaller birbirleriyle reaksiyona girip polimerleşmeyi erken sona erdirebilir, bu durumda ürün tamamen

polimerize olmayabilir, yada daha kısa zincirlerde polimerize olabilir ve yahut zamana bağılı olarak fazla polimerize olabilir. Kullanılan akrilatlı monomer ve oligomer olarak kullanılacak fotoduyarlı reçinenin (Ebecryl:PETIA) oranı 2:1 olarak belirlenmiştir (Sciancalepore vd., 2017).

2.3. Metal Akrilatların Sentezlenmesi

Her iki metal akrilatın (Ag-Cu) sentezlenmesinde aynı yöntem kullanılmıştır. Bakır akrilat için aşağıdaki 2.1 numaralı kimyasal tepkime, gümüş akrilat için 2.2 numaralı kimyasal tepkime gerçekleşmiştir. Tez çalışmamızda gerekli olan 3.125 gr bakır akrilat için 2.35 gr akrilik asit 1.21 gr bakır (II) oksit kullanılmıştır. Aynı miktarda gümüş akrilat elde etmek için 1.36 gr akrilik asit ve 2.023 gr gümüş (I) oksit kullanılmıştır. Kullanılan benzen deney düzeneği Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Metal akrilatların sentezlenmesinde kullanılan benzen deney düzeneği

30 ml toluene içerisine bakır (II) oksit ve gümüş (I) oksit verilen miktarlarda katılmış ve akrilik asidin azar azar ilavesi yapılmıştır. Yaklaşık bir saat reaksiyonun tamamlanması beklenilmiştir. Sonrasında elde edilen metal akrilatlar kurutulup mekaniksel öğütme ile toz haline getirilmiştir.

2.4. 3B Polimer Yapıların Basımı

Her iki karışıma ait yüzde ağırlıkça hangi oranlarda hangi karışımın ekleneceği detaylıca belirtilmiştir. Tez çalışmamızda üç farklı konsantrasyonda (%0, % 1 Ag ve % 1 Cu) ayrı ayrı 3B basılabilir bakır ve gümüş katkılı polimer yapıların yanı sıra üç farklı konsantrasyonda (% 0.25 Ag-% 0.75 Cu, % 0.50 Ag-% 0.50 Cu, %0.75 Ag-%0.25 Cu) ikili metalik (Cu:Ag) nanopartikül katkılı polimer yapılarda üretilecektir. Hazırlanacak numunelerin deneysel kodları ve detayları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Hazırlanacak numunelerin deneysel kodları ve detayları

Kod	A Karışımı (ağ %)			B Karışımı (ağ %)	
	Akrilath Oligomer	Metal Akrilat		Fotobaşlatıcı	Akrilath Monomer
	Ebecryl 7100	Gümüş Akrilat	Bakır Akrilat	Irgacure 819	PETIA
A	66	-	-	0.33	34
B	66	1.0	-	0.33	34
C	66	0.75	0.25	0.33	34
D	66	0.5	0.5	0.33	34
E	66	0.25	0.75	0.33	34
F	66	-	1.0	0.33	34

Altı farklı konsantrasyonda hazırlanan reçine karışımları ayrı ayrı reçine tanklarında hazırlanmıştır. Yapılacak testlere uygun olarak hazırlanan numune boyutlarının çizimi SolidWorks 3D CAD yazılımı kullanılmış olup tasarlanan çizimler sterolitografik dosya uzantısına (.stl) çevrilerek SLA yazıcıya numunenin çizimi aktarılmıştır. Kullanılan SLA cihazı Şekil 2.3'te verilmiştir. Yazdırma işlemi tamamlandığında basılmış numuneler platformdan sökülüp ve izopropil havuzunda 5 dakika bekletilerek yüzeyde mevcut kürleşmemiş polimer yapıların temizlenmesi sağlanmıştır. Yazdırılan çekme numunelerine ait örnekler Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Deneysel numunelerin üretildiği SLA cihazı



Şekil 2.4.% 0.50 Ag-% 0.50 Cu içeren 3B basılan çekme numuneleri

İzopropil havuzundan çıkarılan numuneler destek (iskelet) yapılarından ayrıştırılmış ve sonrasında etüv fırınında 90°C’de bir saat bekletilerek tam kürleşme işleminin yapılması ile numunenin basım işlemi tamamlanmıştır. Şekil 2.5’te basımı tamamlanan farklı konsantrasyonlardaki çekme numuneleri verilmiştir. 3B basılan çekme numunelerinde konsantrasyon farkı açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 2.5. Basımı tamamlanan çekme numuneleri soldan sağa doğru sırasıyla; saf, % 0.25 Ag-% 0.75 Cu, % 0.50 Ag-% 0.50 Cu, % 0.75 Ag-% 0.25 Cu, % 1 Ag ve % 1 Cu

2.5. Karakterizasyon İşlemleri

2.5.1 X-ışın difraktometresi (XRD)

XRD çalışmaları Bruker D8 Advance XRD cihazı ile Cu-K α radyasyonu kullanılarak 40kV ve 40mA şartlarında yapılacaktır. Piklerin net görülmesi açısından $2\theta=20^\circ$ - 80° aralığında, $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında tarama yapılmıştır. Elde edilen piklerin pozisyonları ve şiddetlerine göre ICDD (International Center for Diffraction Data) veri dosyaları ile karşılaştırılmıştır.

2.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Katkısız 3B basılabilir polimer yapıların yanı sıra beş farklı konsantrasyonda hazırlanan gümüş ve bakırın yapı içerisinde homojen dağılımının ve konsantrasyon farkının görülebilmesi için FEI Quanta FEG 250 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Polimerin yalıtkan özelliğinden dolayı 10 kV ve düşük vakum altında numunelerin yüzey morfolojileri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır.

2.5.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve Enerji yayımlı X-Işını analizi (EDX)

3B basılan polimer yapılardaki mevcut partikül dağılımı, geometrisi ve boyutlarını belirlemek için 200 KV Jeol JEM 2100 model tem cihazı ile LaB6 filament kullanılmıştır. Ayrıca TEM-EDX Oxford 80T dedektör cihazı kullanılarak malzeme karakterizasyonu yapılmıştır.

2.5.4. Çekme deneyi

Her biri farklı konsantrasyona sahip nanopartikül takviyeli polimer yapılar için yapılan çekme deneyi ASTM D638 standartlarında Zwick/Roell Universal çekme cihazında yapılmıştır. 1 kN'luk yük hücresi kullanılarak 1mm/dk hızda çekilerek elde edilen gerilim-gerinim grafiklerinden her bir nanopartikül konsantrasyona bağlı olarak elastisite modülü, kopma anındaki % uzaması ve çekme mukavemetleri hesaplanmış ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

2.5.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), genel olarak malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiği TG eğrisidir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütlesindeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin termal kararlılığının göstermektedir TG verileri, aynı deney şartları altında elde edilen ölçümler kullanılmak kaydıyla, aynı monomerden elde edilmiş polimerler ailesinin bağıl termal kararlılıklarının değerlendirilmesinde ve polimer-polimer veya polimer-katkı maddesi etkileşimlerinin irdelenmesinde kullanılmaktadır. Gümüş ve bakır katkısının malzemenin termal stabilitesini nasıl etkilediğini belirlemek için termogravimetrik analiz yapılmıştır. Termogravimetrik analiz, Perkin Elmar TGA 8000 cihazında, nitrojen (N₂) gazı atmosferinde, 30°C'den 900°C'ye 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

2.5.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC)

3B basılan polimer malzemelerin termal geçiş davranışlarını belirlemek için Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizi (DSC) yapılmıştır. 20 °C'den 300 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızında N₂ atmosferinde SHIMADZU DSC-60 cihazı kullanılarak deney gerçekleştirilmiştir.

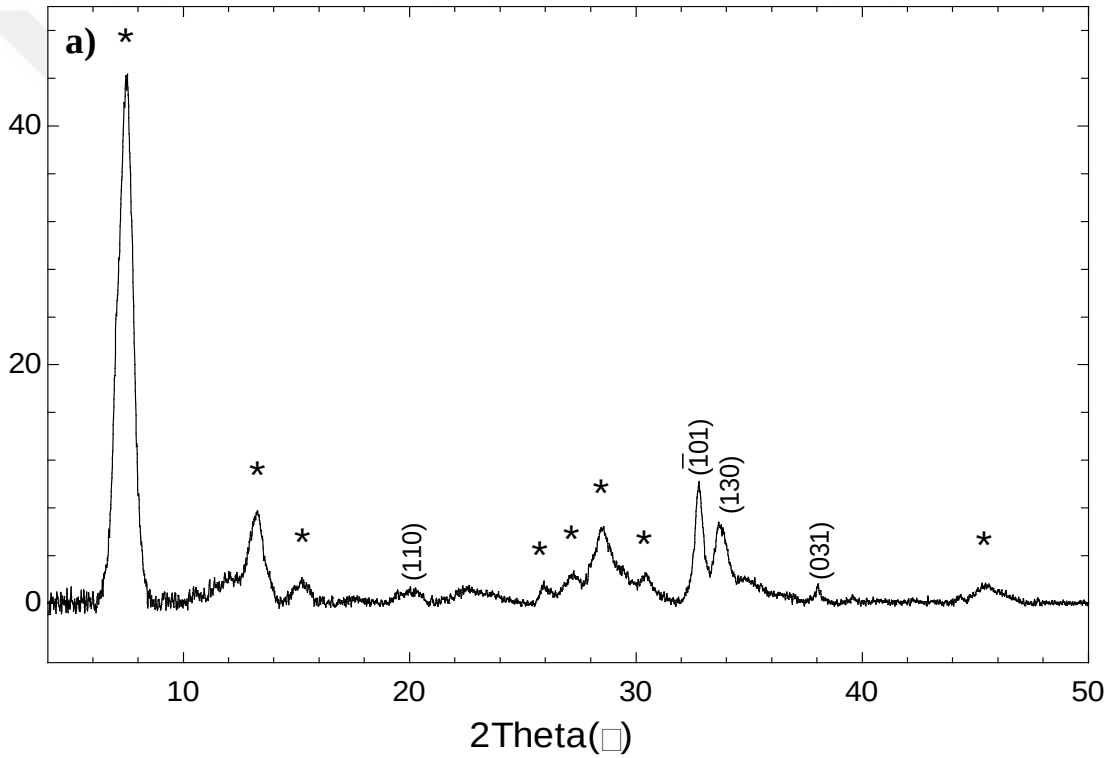
2.5.7. Elektriksel İletkenlik Ölçümü

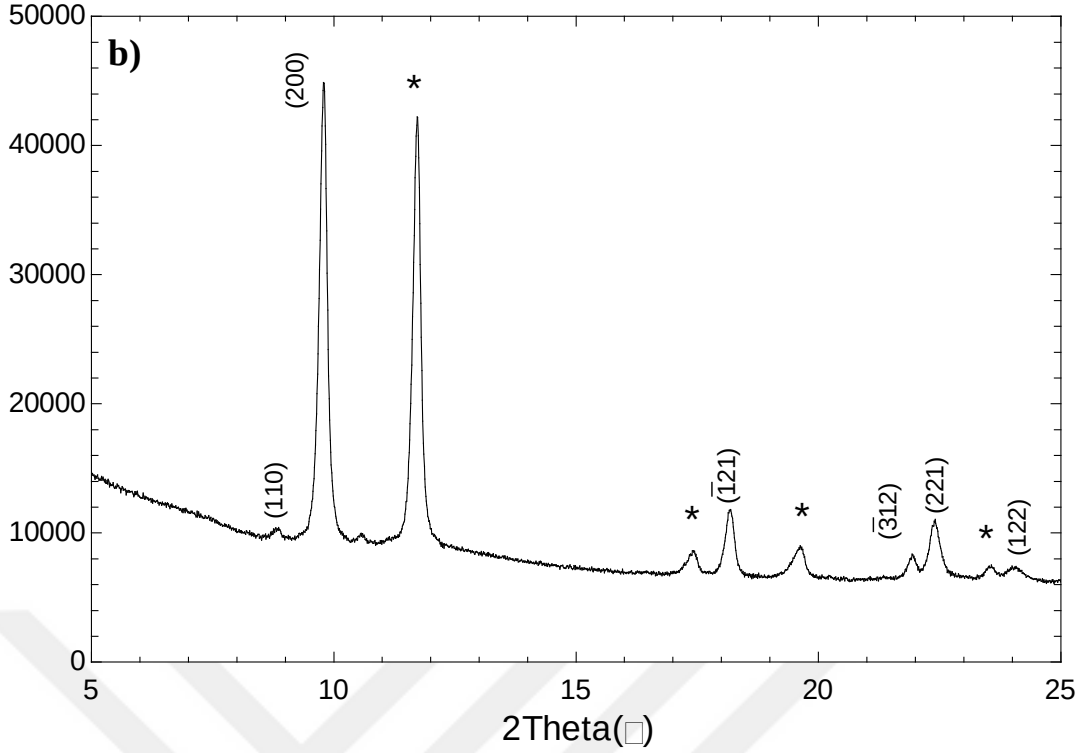
3B basılan polimer yapıların elektriksel direnç ölçümü için Keithley 6487 sistemi, gerilim kaynağı ve piko ampermetre kullanılmıştır. Yöntem olarak ise iki kontak yöntemi seçilmiş ve herbir numune için 10 adet ölçüm yapılmıştır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. XRD Analizi

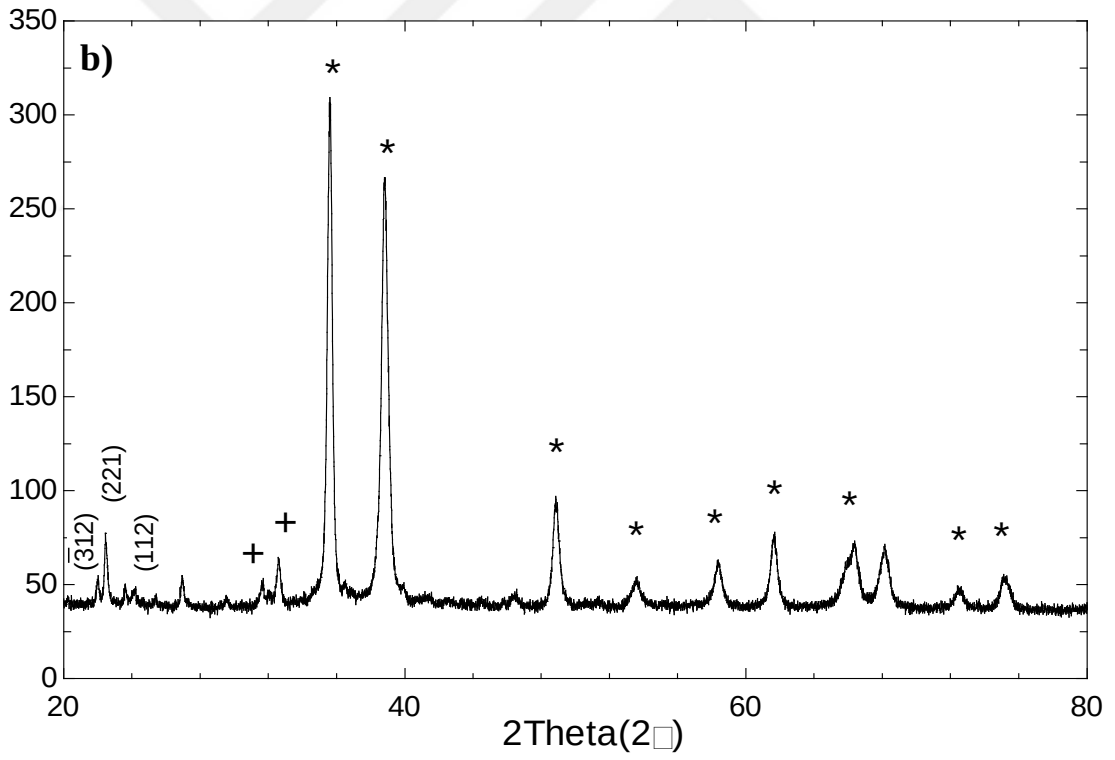
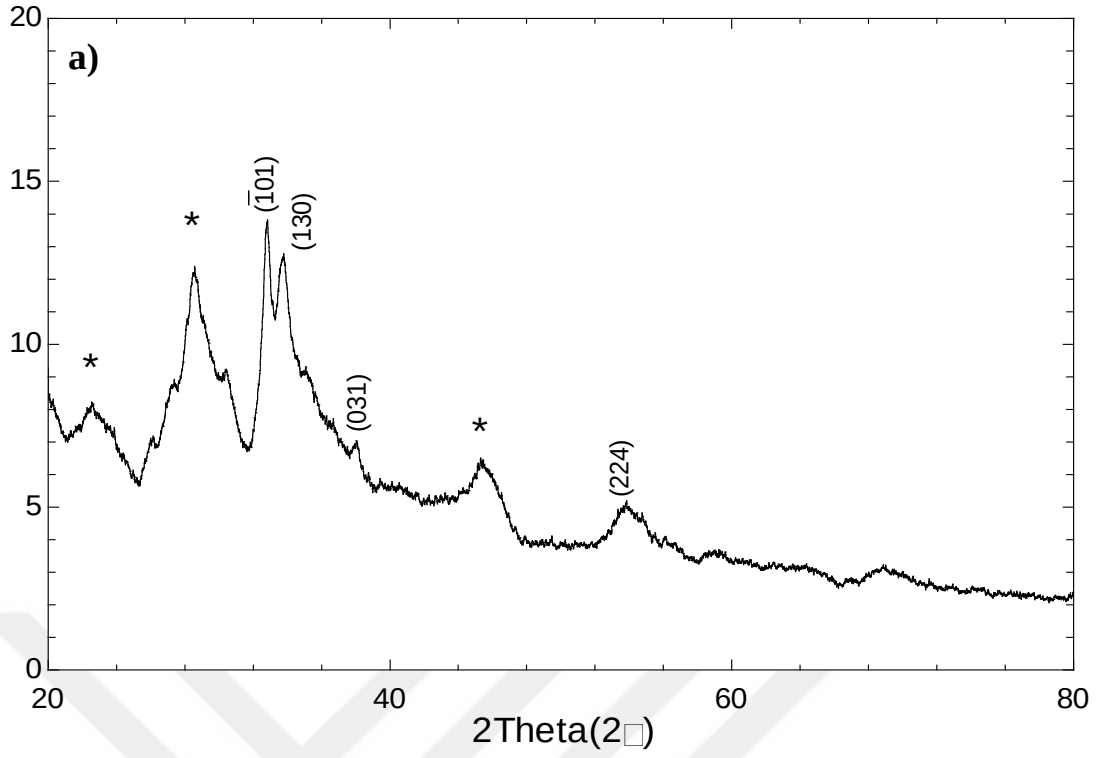
Gümüş akrilat ve bakır akrilatın varlığı x-ışın difraktometresinde 5-50° arasında yapılan tarama sonucunda elde edilmiştir. XRD ölçümleri gümüş ve bakır akrilat için sırası ile Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilmiştir. Şekil 3.1’de bakır akrilat varlığının görüldüğü ve difraksiyon düzlemi olarak (110), (-101), (130) ve (031) indekslerinde görülmüştür. Ayrıca yapılan reaksiyon sonucu arta kalan CuO ve akrilit asit içeren karbon-hidrojen esaslı piklerin mevcut olduğuda Şekil 3.1.’de belirtilmiştir.





Şekil 3.1. a) Gümüş akrilat b) bakır akrilat XRD analizi

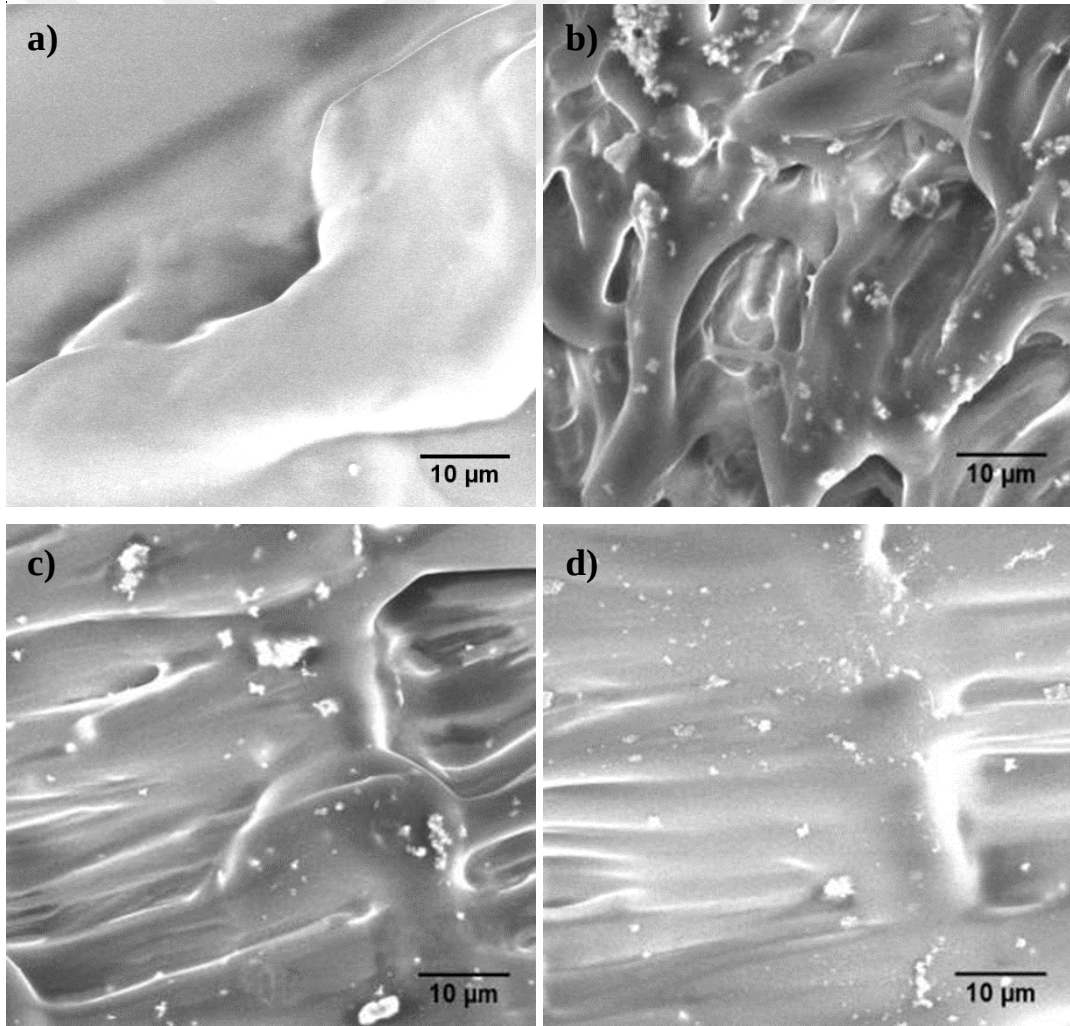
Şekil 3.1.b’de bakır akrilat XRD analizi sonuçları görülmektedir. Gümüş akrilat XRD verilerine nazaran bakır akrilat pik şiddetlerinin daha yüksek olduğu bunun da bakır akrilatlı yapının kristallinitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca gümüş akrilata nazaran daha az reaksiyona girmemiş gümüş oksit ve akrilat asit yapılarının da mevcut olduğu görülmüştür. Bakır akrilatın difraksiyon düzlemlerinin ise (110), (220), (-121), (-312), (221) ve (122) indeklerinde varlığı bulunmaktadır. Şekil 3.2’de ise $2\theta=20^\circ - 80^\circ$ aralığında XRD çalışmaları yapılmıştır.

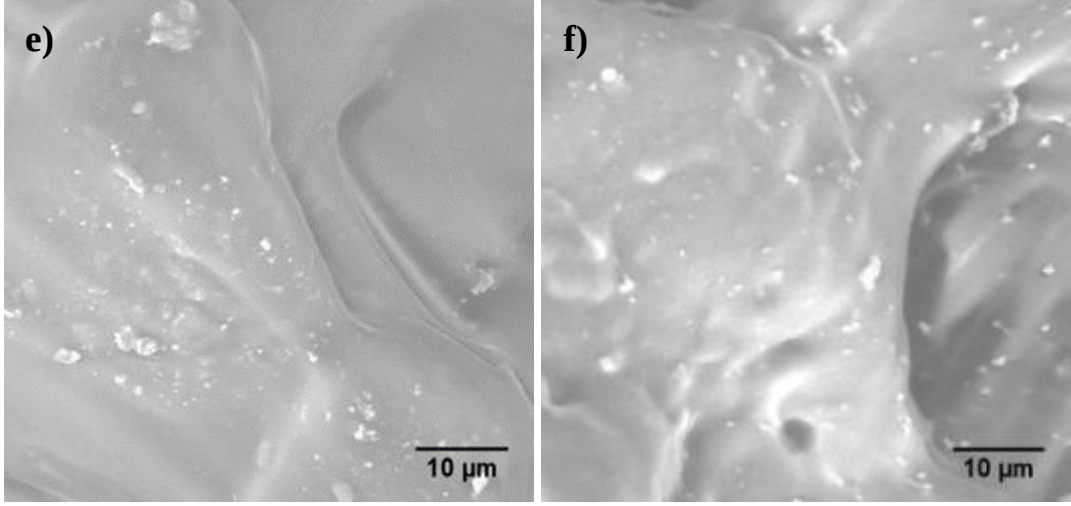


Şekil 3.2. a) Gümüş akrilat b) Bakır akrilat XRD analizi ($2\theta=20^\circ - 80^\circ$)

3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

3B basılan katkılı ve katkısız polimer yapıların SEM görüntüleri Şekil 3.3'te verilmiştir. Mekanik karışımın etkisi ile nanopartiküllerin fiziksel olarak fotoduyarlı reçine içerisinde parçalandığı ve 10 μm altında partikül boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Yapılan % 1 oranındaki takviye katkılı numunelerde topaklanmaya sebebiyet verdiği görülmüştür. Görüntüler incelendiğinde matriks içerisindeki partiküllerin morfolojik olarak (partiküllerin dağılımı, boyutu ve şekli) önemli bir fark görülmemektedir. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında ise bu şekilde agregasyonlar görülmüştür. (Fantino vd., 2016) Partikül boyutları ile alakalı daha detaylı inceleme için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi yapılmıştır.

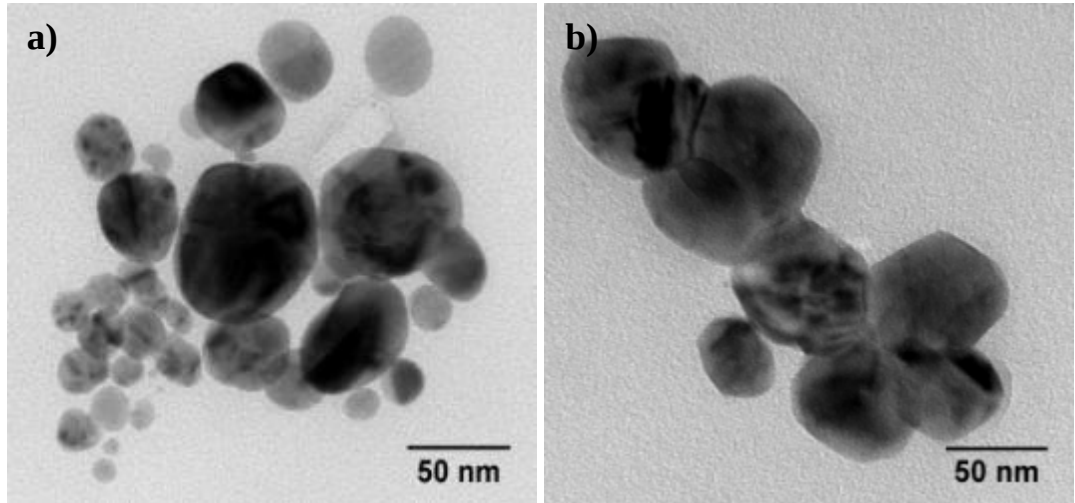


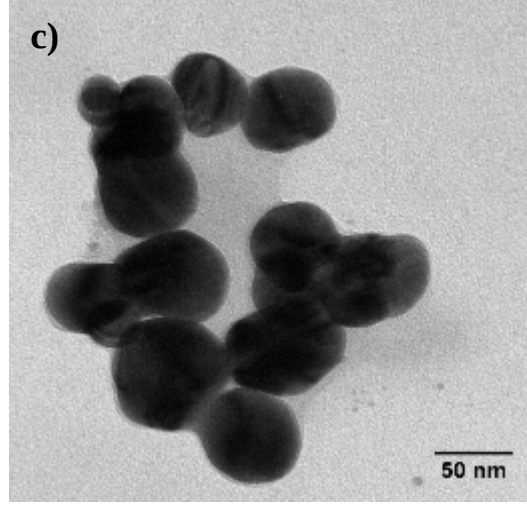


Şekil 3.3. 3B basılan polimer yapıların SEM görüntüleri a) Katkısız b) % 0.25 Ag-% 0.75 Cu, c) % 0.50 Ag-% 0.50 Cu, d) % 0.75 Ag-% 0.25 Cu, e) % 1 Ag ve f) % 1 Cu

3.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Görüntüleri ve Enerji yayımlı X-Işını Analizi (EDX)

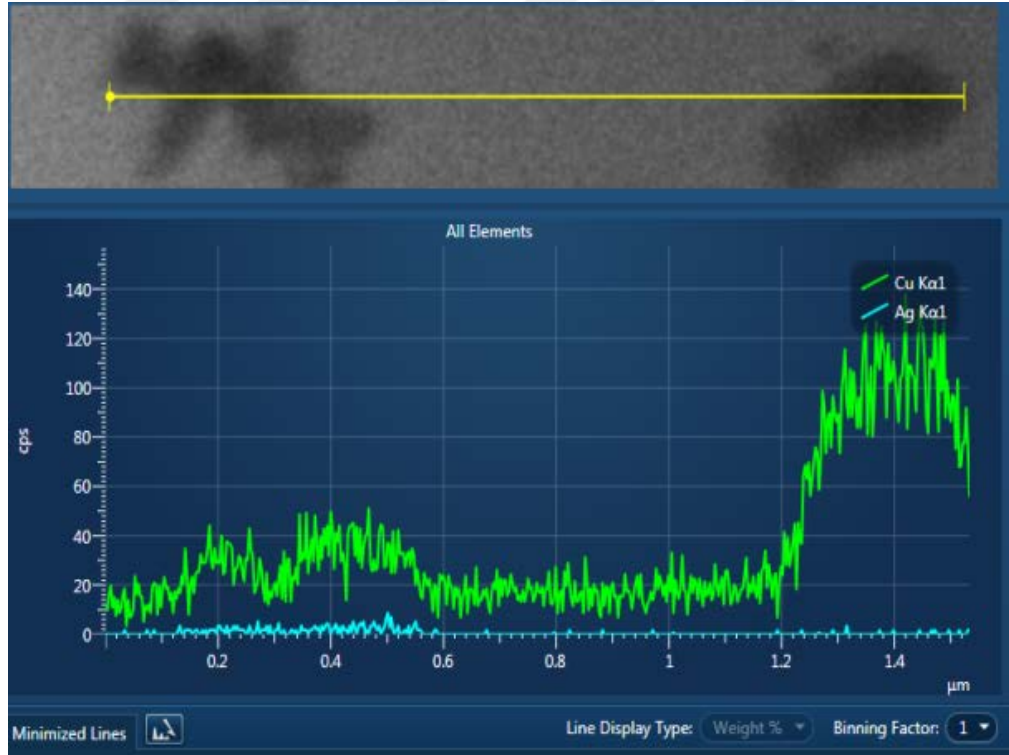
3B basılan polimer yapıların TEM görüntüleri ve EDX analizi Şekil 3.4 ve 3.5'te verilmiştir. TEM görüntüleri incelendiğinde nanopartiküller yazdırılan polimer matris içerisinde gözlemlenmiştir. Partiküller genel itibariyle küresel formdadır ve polimer matris içerisine iyi bir şekilde disperse olduğu görülmektedir. Yapılan literatür çalışmalarında benzer partikül formları elde edilmiştir (Sciancalepore vd., 2017). Boyut dağılımını belirlemek için 20 adet ölçüm gerçekleştirilmiş ve partikül boyut dağılımının sırası ile 27 nm, 53 nm ve 48 nm boyutlarında olduğu görülmüştür.





Şekil 3.4. 3B basılan polimer yapıların TEM görüntüleri a) % 1 Ag b) % 1 Cu ve c) % 0.5 Ag-% 0.5 Cu

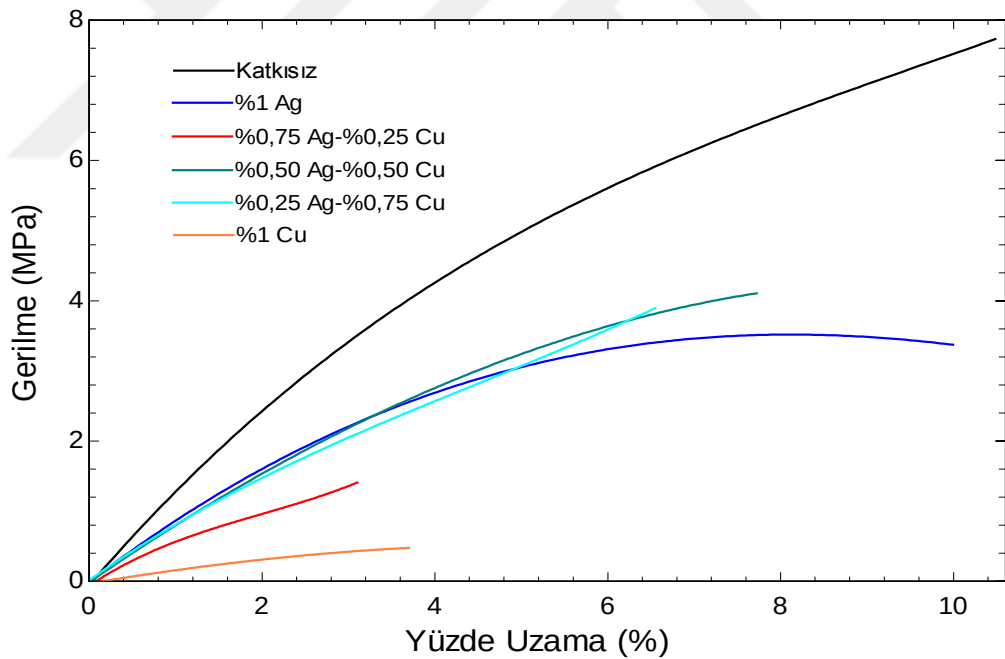
Şekil 3.5'te 3B basılan polimer yapıya çizgisel EDX analizi yapılmıştır ve yapı içerisindeki Ag ve Cu varlığını göstermektedir. Analiz sırasında kullanılan Cu TEM grid Cu şiddetinin yüksek çıkmasına sebebiyet vermiştir.



Şekil 3.5. % 0.5 Ag- % 0.5 Cu 3B basılan polimer yapının EDX analizi

3.3. Çekme Deneyi Sonuçları

3B basılan katkılı ve katkısız polimer yapıların gerilme-yüzde birim uzama grafikleri Şekil 3.6’da ve elastite modülü, maksimum çekme dayanımı ve yüzde birim uzama değerleri tablo’da verilmiştir. Katkısız numune ile kıyaslandığında elastite modülü % 1 Cu katkılı numuneye gidildikçe kademeli olarak azaldığı görülmüştür. Çizelge 3.1’e bakıldığında Cu konsantrasyonunun artması ile birlikte yüzde birim uzama değerlerinin kademeli olarak azaldığı ve yaklaşık % 3.65 değerlerine gerilediği görülmektedir. Yapılan literatür çalışmalarında birim uzama değerlerinde benzer sonuçlar görülmüştür (Taormina vd., 2018). Maksimum çekme dayanımı en yüksek değerine katkısız numunede görülürken katkılı numuneler daha gevrek bir yapı göstermiş ve maksimum çekme dayanımında düşüşler gözlemlenmiştir. Katkılı malzemelerin daha gevrek yapı göstermesi matris malzemesinden daha sert olan takviye elemanlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



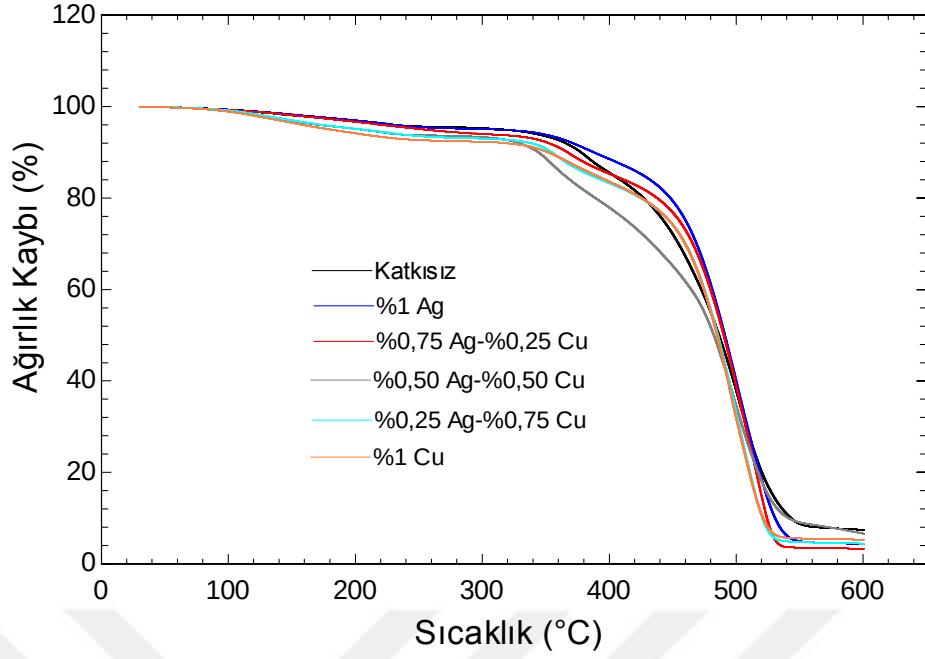
Şekil 3.6. 3B basılan katkılı ve katkısız polimer yapıların gerilme-genleme grafiği

Çizelge 3.1. 3B basılan katkılı ve katkısız polimer yapıların mekanik özellikleri

Numune	Elastite Modülü (MPa)	Maksimum Çekme Dayanımı (σ_m) (MPa)	Yüzde Kopma Uzaması (ϵ_k) (%)
Katkısız	107.46	7.67	10.43
% 1 Ag	70.02	3.50	9.30
% 0.25 Ag - % 0.75 Cu	70.69	3.94	6.49
% 0.50 Ag - % 0.50 Cu	62.64	4.11	7.70
% 0.75 Ag - % 0.25Cu	59.71	1.40	3.10
% 1.0 Cu	27.17	0.5	3.65

3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Katkısız ve katkılı 3B basılan numunelerin TGA eğrileri Şekil 3.7’de ve % 5 ağırlık kaybı sıcaklıkları çizelge 3.2’de verilmiştir. Deney 30°C’den 600°C’ye 10°C/dk ısıtma hızında azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Basılan tüm numuneler 600 °C’de tamamen ayrışırken, % 5’lik ağırlık kaybı sırasıyla 314.30°C, 306.36°C, 252.67°C, 202.80°C, 203.43°C ve 179,33°C’de gerçekleşmiştir. Değerler literatürde yapılan çalışmalarla bakıldığında elde edilen verilerle örtüşmektedir (Fantino vd., 2016). Artan bakır konsantrasyonu ile birlikte termal stabilite kademeli olarak azalmıştır. Yanma sırasında Ag ve Cu nanopartiküllerin varlığı ayrışma ürünlerinin emisyonunu önlemek için engel teşkil etmektedir. TGA sonuçları yapılan nanopartikül takviyesi ile 3B polimer yapıların termal stabilitesinin kademeli olarak azaldığını göstermektedir.



Şekil 3.7. Yüzde Ağırlık Kaybı-Sıcaklık Grafiği

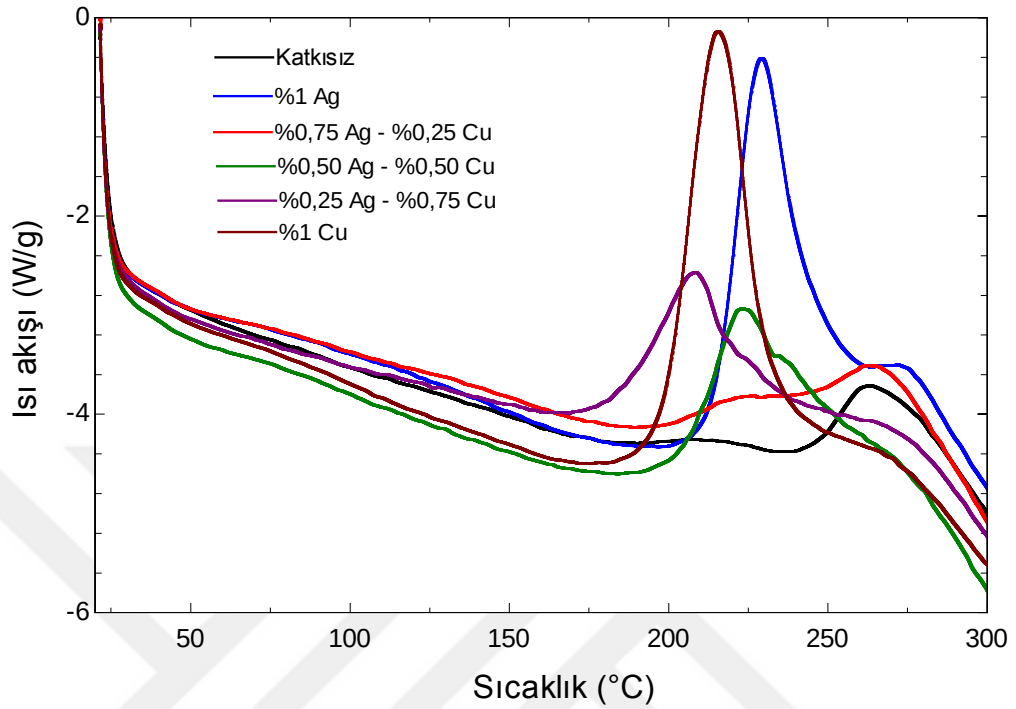
Çizelge 3.2. 3B basılan katkılı ve katkısız polimer yapıların % 5 ağırlık kayıp sıcaklıkları

Numune Kodu	% 5 Ağırlık Kaybına Göre T _g Sıcaklığı (°C)
Katkısız	314.30
% 1 Cu	306.36
% 0.25 Ag - % 0.75 Cu	252.67
% 0.50 Ag - % 0.50 Cu	202.80
% 0.75 Ag - % 0.25 Cu	203.43
% 1 Ag	179.33

3.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz sonuçları

3B basılan polimer yapıların DSC analiz sonuçları şekil 3.8'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde katkı ile birlikte tüm numuneler benzer şekilde ekzotermik pik göstermiştir. Bu duruma reaksiyona girememiş karbon-karbon çift bağlarının sebebiyet verdiği düşünülmektedir (Taormina vd., 2018). Camsı geçiş sıcaklığı katkısız numune için 262.34°C iken, % 0.25 Ag - % 0.75 Cu konsantrasyonunda 223.81°C değerlerine gelişmiştir. Ergime başlangıç ve bitiş sıcaklıkları katkısız

numune ile kıyaslandığında katkılı numunelerde kademeli olarak azalmıştır. Bu değer % 1 Cu konsantrasyonunda 239.65°C olmuştur.



Şekil 3.8. 3B basılan katkılı ve katkısız polimer yapıların DSC ısıtma eğrileri grafiği

3.6. Elektriksel İletken Ölçümü

3B basılan polimer yapıların elektriksel direnç ölçümü çizelge 3.2'de verilmiştir. Katkısız numune ile kıyaslandığında yüzde yüze yakın elektriksel iletkenlikte iyileşmeler meydana gelmiştir. Yapılan literatür çalışmalarında da katkı ile birlikte elektriksel iletkenlik değerlerinin arttığı görülmüştür (Park vd., 2012). Bakır konsantrasyonunun azalması ile birlikte elektriksel iletkenlikte artışlar meydana gelmiştir. Bunun durum bakırın elektriksel direncinin gümüşün elektriksel direncinden daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

$$G = \frac{1}{R} \quad (3.1)$$

denklemden G elektriksel iletkenlik, R direnci temsil etmektedir. Denklemden de anlaşıldığı gibi direnç ile iletkenlik ters orantılıdır.

Çizelge 3.3. 3B basılan katkısız ve katkılı numunelerin elektriksel direnç değerleri

Numune Kodu	Direnç (GΩ)
Katkısız	456.52
% 1 Cu	32.56
% 0.25 Ag - % 0.75 Cu	5.25
% 0.50 Ag - % 0.50 Cu	1.67
% 0.75 Ag - % 0.25 Cu	1.50
% 1 Ag	1.50

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez çalışmasında SLA yazıcıda 3B tekli bakır ve gümüş polimer parçaların üretilmesinin yanı sıra farklı molar konsantrasyonda ikili metalik (Cu-Ag) partiküllerin polimer yapılar üretilmiştir. Üretilen numunelerin yapısal, mekaniksel ve elektriksel iletkenliklerinin yanı sıra termal kararlılıklarını dinamik mekanik analizleri (DMA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile incelenmiştir.

- XRD sonuçlarına baktığımızda gümüş akrilat XRD verilerine nazaran bakır akrilat pik şiddetlerinin daha yüksek olduğu bunun da bakır akrilatlı yapının kristallinitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.
- SEM görüntülerini incelendiğinde numunelerin 10 µm altında partikül boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Yapılan % 1 konsantrasyonda takviye oranının katkılı numunelerde topaklanmaya sebebiyet verdiği görülmektedir.
- TEM görüntüleri incelendiğinde partiküllerin genellikle küresel formda olduğu ve polimer matris içerisine iyi bir şekilde disperse olduğu görülmüştür. Ortalama 27 nm ile 53 nm arasında partikül boyut dağılımı sahip olduğu görülmektedir.
- Katkılı 3B basılan polimerlerin elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerini katkısız polimer yapılar göre kademeli olarak azaldığı görülmüştür. %1 Cu katkılı polimer yapının yüzde kopma uzama değeri % 3.65 olmuştur.
- TGA analiz sonuçlarına bakıldığında, yapılan nanopartikül takviyesi ile 3B polimer yapıların termal stabilitesinin kademeli olarak azaldığı görülmektedir. Bu duruma Ag ve Cu termal iletkenliklerinin sebebiyet verdiği düşünülmektedir.
- DSC analiz sonuçlarına yapılan katkı ile birlikte numuneler ekzotermik pik göstermiştir. Bu durumun reaksiyona girememiş karbon karbon çift

bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca camsı geçiş sıcaklıklarında katkı ile birlikte 223.81°C değerleri görülmüştür.

- Elektriksel direnç ölçüm sonuçlarına baktığımızda 456,52GΩ.m mertebelerinden 1,50GΩ.m mertebelerine varan elektriksel dirençte düşüşler meydana gelmiştir. Cu varlığında Ag ilavesinin azaltılarak saf Ag ilavesine kadar elektriksel iletkenliğin artırılacağı görülmüştür.



5. KAYNAKLAR

- Ahn, S-H., Montero, M., Odell, D., Roundy, S., ve Wright, P.K., 2002. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. *Rapid Prototyp J*, 8(4): 248-257.
- Athreya, S.R., Kalaitzidou, K., ve Das, S., 2010. Processing and characterization of a carbon black-filled electrically conductive Nylon-12 nanocomposite produced by selective laser sintering. *Mater Sci Eng A*, 527(10):2637-2642.
- Boparai, K., Singh, R., ve Singh, H. 2015. Comparison of tribological behaviour for Nylon6-Al-Al₂O₃ and ABS parts fabricated by fused deposition modelling. *Virtual Phys Prototyp*, 10(2):59-66.
- Castles, F., Isakov, D., Lui, A., Lei, Q., Dancer, C., Wang, Y., Janurudin, J., Speller, S., Grovenor, C., ve Grant, P.S. 2016. Microwave dielectric characterisation of 3D-printed BaTiO₃/ABS polymer composites. *Sci Rep* : 6.
- Caulfield, B., McHugh, P., ve Lohfeld, S. 2007. Dependence of mechanical properties of polyamide components on build parameters in the SLS process. *J Mater Process Technol*, 182(1):477-488.
- Chen, H., Müller, MB., Gilmore, KJ., Wallace, G.G., ve Li, D. 2008. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper. *Adv Mater*, 20(18):3557-3561.
- Cho, Y., Lee, I., ve Cho, D-W. 2005. Laser scanning path generation considering photopolymer solidification in micro-stereolithography. *Microsyst Technol*, 11(2-3):158-167.
- Chung, H., ve Das, S. 2006. Processing and properties of glass bead particulate-filled functionally graded Nylon-11 composites produced by selective laser sintering. *Mater Sci Eng A*, 437(2):226-234.
- Cooperstein, I., Layani, M., ve Magdassi, S. 2015. 3D printing of porous structures by UV curable O/W emulsion for fabrication of conductive objects. *J Mater Chem C*, 3(9):2040-2044.
- Corddado, S., Moroni, F., Messori, M., ve Bondioli, F. 2017. Acrylate-based silver nanocomposite by simultaneous polymerization-reduction approach via 3D stereolithography. *Composites Communications* 6 (2017) 11–16.
- Cyant, 2019. Erişim Tarihi: 23.05.2019. <https://www.cyant.co/lexicon/2017/9/2/stereolithography-apparatus-sla>
- Dou, J., Zhang, Q., Ma, M., ve Gu, J. 2012. Fast fabrication of epoxy-functionalized magnetic polymer core-shell microspheres using glycidyl methacrylate as monomer via photo-initiated miniemulsion polymerization. *J Magnetism Magnetic Mater*, 324(19):3078-3082.

- Fantino, E., Chiappone, A., Calignano, F., Fontana, M., Pirri, F., ve Roppolo, I. 2016. In Situ Thermal Generation of Silver Nanoparticles in 3D Printed Polymeric Structures. *Materials*, 9(7):589.
- Farahani, R.D., Dalir, H., Le Borgne, V., Gautier, L.A, El Khakani, M.A., Levesque, M., ve Therriault, D. 2012. Direct-write fabrication of freestanding nanocomposite strain sensors. *Nanotechnology*, 23(8):085502.
- Liang, F., Sparkman, J., Wang, X., Xu, Y., Mabbott B., ve Gou J. 2014. Polyurethane nanocomposites coatings with enhanced mechanical and thermal properties. Orlando,FL: CAMX.
- Garcia, C.R., Correa, J., Espalin, D., Barton, J.H., Rumpf, R.C., Wicker, R., ve Gonzalez, V. 2012. 3D printing of anisotropic metamaterials. *Prog Electromagn Res Lett*, 34: 75-82.
- Griffini, G., Invernizzi, M., Levi, M., Natale, G., Postiglione, G., ve Turri, S. 2016. 3D-printable CFR polymer composites with dual-cure sequential IPNs. *Polymer*, 91: 174-179.
- Gu, H., Ma, C., Gu, J., Guo, J., Yan, X., Huang, J., Zhang, Q., ve Guo, Z. 2016. An overview of multifunctional epoxy nanocomposites. *J Mat Chem C*, 4(25): 5890-5906.
- Gu, J., Yang, X., Lv, Z., Li, N., Liang, C., ve Zhang, Q. 2016. Functionalized graphite nanoplatelets/ epoxy resin nanocomposites with high thermal conductivity. *Int J Heat Mass Transf*, 92:15-22.
- Gu, J., Li, N., Tian, L., Lv, Z., ve Zhang, Q. 2015. High thermal conductivity graphite nanoplatelet/ UHMWPE nanocomposites. *RSC Adv*, 5(46):36334-36339.
- Gu, J., Liang, C., Dang, J., Dong, W., ve Zhang, Q. 2016. Ideal dielectric thermally conductive bismaleimide nanocomposites filled with polyhedral oligomeric silsesquioxane functionalized nanosized boron nitride. *RSC Adv*, 6(42): 35809-35814.
- Gu, J., Xie, C., Li, H., Dang, J., Geng, W., ve Zhang, Q. 2014. Thermal percolation behavior of graphene nanoplatelets/polyphenylene sulfide thermal conductivity composites. *Polym Compos*, 35(6):1087-1092.
- Guo, N., ve Leu, MC. 2013. Additive manufacturing: technology, applications and research needs. *Front Mech Eng*, 8(3):215-243.
- Guo, S-z., Yang, X., Heuzey, M-C., ve Therriault, D. 2015. 3D printing of a multifunctional nanocomposite helical liquid sensor. *Nanoscale*, 7(15):6451-6456.

- He, M., Zhao, Y., Wang, B., Xi, Q., Zhou, J., ve Liang, Z. 2015. 3D Printing Fabrication of Amorphous Thermoelectric Materials with Ultralow Thermal Conductivity. *Small*, 11(44):5889-5894.
- Sandoval, J.H., ve Wicker, R.B. 2006. Functionalizing stereolithography resins: effects of dispersed multi-walled carbon nanotubes on physical properties. *Rapid Prototyp J*, 12(5):292-303.
- Heller, C., Schwentenwein, M., Russmueller, G., Varga, F., Stampfl, J., ve Liska, R. 2009. Vinyl esters: low cytotoxicity monomers for the fabrication of biocompatible 3D scaffolds by lithography based additive manufacturing. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 47(24):6941-6954.
- Hollister, S.J. 2005. Porous scaffold design for tissue engineering. *Nat Mater*, 4(7):518-524.
- Huang, S.H., Liu, P., Mokasdar, A., ve Hou, L. 2013. Additive manufacturing and its societal impact: a literature review. *Int J Adv Manuf Technol*, 67(5-8): 1191-1203.
- Hull, C.W. 1986. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. Google Patents.
- Hwang, S., Reyes, E.I., Moon, K-s., Rumpf, R.C., ve Kim, N.S. 2015. Thermo-mechanical Characterization of Metal/Polymer Composite Filaments and Printing Parameter Study for Fused Deposition Modeling in the 3D Printing Process. *J Electron Mater*, 44(3):771-777.
- Invernizzi, M., Natale, G., Levi, M., Turri, S., ve Griffini, G. 2016. UV-Assisted 3D Printing of Glass and Carbon Fiber-Reinforced Dual-Cure Polymer Composites. *Materials*, 9(7):p. 583.
- Isakov, D., Lei, Q., Castles, F., Stevens, C., Grovenor, C., ve Grant, P. 2016. 3D printed anisotropic dielectric composite with meta-material features. *Mater Des*, 93:423-430.
- Jakus, A.E., Secor, E.B., Rutz, A.L., Jordan, S.W., Hersam, M.C., ve Shah, R.N. 2015. Threedimensional printing of high-content graphene scaffolds for electronic and biomedical applications. *ACS Nano*, 9(4):4636-4648.
- Jin, X., Deng, Y., Cai, W-r., Lau, W-m., Hui, D., Yan, H., Mei, J., ve Liu, Y. 2016. Material design and process development of electrostatically patterning silver capsuled composite particle for preparing conductive tracks on flexible substrate. *Compos Part B Eng*, 105:111-115.
- Lopes A.J., MacDonald E., ve Wicker, R.B. 2012. Integrating stereolithography and direct print technologies for 3D structural electronics fabrication. *Rapid Prototyp J*, 18(2):129-143.

- Kalsoom, U., Peristyy, A., Nesterenko, P., ve Paull, B. 2016. A 3D printable diamond polymer composite: A novel material for fabrication of low cost thermally conducting devices. *RSC Adv*, 6(44):38140-38147.
- Kim, H.C., Hahn, H.T., ve Yang, Y.S. 2012. Synthesis of PA12/functionalized GNP nanocomposite powders for the selective laser sintering process. *J Compos Mater*. 0021998312441812.
- Kim, K., Zhu, W., Qu, X., Aaronson, C., McCall, W.R., Chen, S., ve Sirbuly, D.J. 2014. 3D Optical Printing of Piezoelectric NanoparticleePolymer Composite Materials. *ACS Nano*, 8(10):9799-9806.
- Kokkinis, D., Schaffner, M., ve Studart, A.R. 2015. Multimaterial magnetically assisted 3D printing of composite materials. *Nat Commun*: 6.
- Kroll, E., ve Artzi, D. 2011. Enhancing aerospace engineering students' learning with 3D printing wind-tunnel models. *Rapid Prototyp J*, 17(5):393-402.
- Kurimoto, M., Yamashita, Y., Ozaki, H., Kato, T., Funabashi, T., ve Suzuoki, Y. 2015. 3D printing of conical insulating spacer using alumina/UV-cured-resin composite. in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*. In: IEEE Conference on. IEEE; 2015.
- Leigh, S.J., Bradley, R.J., Purssell, C.P., Billson, D.R., ve Hutchins, D.A. 2012. A simple, low-cost conductive composite material for 3D printing of electronic sensors. *PloS one*, 7(11):e49365.
- Levy, G.N., Schindel, ve R., Kruth, J-P. 2003. Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives. *CIRP Annals-Manuf Technol*, 52(2):589-609.
- Lin, D., Jin, S., Zhang, F., Wang, C., Wang, Y., Zhou, C., ve Cheng, G.J. 2015. 3D stereolithography printing of graphene oxide reinforced complex architectures. *Nanotechnology*, 26(43):434003.
- Love, L.J., Kunc, V., Rios, O., Duty, C.E., Elliott, A.M., Post, B.K., Smith, R.J., ve Blue, C.A. 2014. The importance of carbon fiber to polymer additive manufacturing. *J Mater Res*, 29(17):1893-1898.
- Lu, H., Wang, X., Yao, Y., Gou, J., Hui, D., Xu, B., ve Fu, Y. 2015. Synergistic Effect of Siloxane Modified Aluminum Nanopowders and Carbon Fiber on Electrothermal Efficiency of Polymeric Shape Memory Nanocomposite. *Compos Part B Eng*, 80:1-6.
- MacDonald, E., Salas, R., Espalin, D., Perez, M., Aguilera, E., Muse, D., ve Wicker, R.B. 2014. 3D printing for the rapid prototyping of structural electronics. *Access*, IEEE 2014;2:234-242.
- Malhotra, S.K., Goda, K., ve Sreekala, M.S. 2012. Part One Introduction to Polymer Composites. In: *Polymer Composites*. 1st ed.1. Wiley-VCH.

- Manapat, J. Z., Chen, Q., Ye, P., ve Advincula, R. C. 2017. 3D Printing of Polymer Nanocomposites via Stereolithography. *Macromolecular Materials and Engineering*, 302(9), 1600553.
- Martin, J.J., Fiore, B.E., ve Erb, R.M. 2015. Designing bioinspired composite reinforcement architectures via 3D magnetic printing. *Nat Commun* :6.
- Meaney, J., ve Goyen, M. 2007. Recent advances in contrast-enhanced magnetic resonance angiography. *Eur Radiol*,17:B2-6.
- Melchels, F.P., Feijen, J., ve Grijpma, D.W. 2010. A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering. *Biomaterials*, 31(24):6121-6130.
- Melnikova, R., Ehrmann, A., ve Finsterbusch, K. 2014. 3D printing of textile-based structures by Fused Deposition Modelling (FDM) with different polymer materials. In: *IOP conference series: materials science and engineering*. IOP Publishing.
- Murphy, S.V., ve Atala, A. 2014. 3D bioprinting of tissues and organs. *Nat Biotechnol*, 32(8):773-785.
- Nair, J.R., Ijeri, V.S., Gerbaldi, C., Bodoardo, S., Bongiovanni, R., ve Penazzi, N. 2010. Novel self-directed dual surface metallisation via UV-curing technique for flexible polymeric capacitors. *Organic Electronics* 11 (2010) 1802–1808.
- Nikzad, M., Masood, S., ve Sbarski, I. 2011. Thermo-mechanical properties of a highly filled polymeric composites for fused deposition modeling. *Mater Des*, 32(6):3448-3456.
- Ning, F., Cong, W., Hu, Y., ve Wang, H. 2016. Additive manufacturing of carbon fiberreinforced plastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties. *J Compos Mater*. 0021998316646169.
- Ning, F., Cong, W., Qiu, J., Wei, J., ve Wang, S. 2015. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling. *Compos Part B Eng*, 80:369-378.
- Park, M., Im, J., Shin, M., Min, Y., Park, J., Cho, H., Park, S., Shim, M-B., Jeon, S., Chung, D-Y., Bae, J., Park, J., Jeong, U. ve Kim, K. 2012. Highly stretchable electric circuits from a composite material of silver nanoparticles and elastomeric fibres. *Nature Nanotechnology*, 7(12), 803–809.
- Perez, A.R.T., Roberson, D.A., ve Wicker, R.B. 2014. Fracture surface analysis of 3D-printed tensile specimens of novel ABS-based materials. *J Fail Analysis Prev*,14(3):343-353.
- Postiglione, G., Natale, G., Griffini, G., Levi, M., ve Turri, S. 2015. Conductive 3D microstructures by direct 3D printing of polymer/carbon nanotube

nanocomposites via liquid deposition modeling. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 76:110-114.

- Rengier, F., Mehndiratta, A., von Tengg-Kobligk H., Zechmann, C.M., Unterhinninghofen, R., Kauczor, H-U., ve Giesel, F.L. 2010. 3D printing based on imaging data: review of medical applications. *Int J Comput Assisted Radiology Surg*, 5(4):335-341.
- Rymansaib, Z., Iravani, P., Emslie, E., Medvidovic Kosanovic, M., Sak Bosnar, M., Verdejo, R., ve Marken, F. All Polystyrene 3D Printed Electrochemical Device with Embedded Carbon Nanofiber Graphite Polystyrene Composite Conductor. *Electroanalysis* 2016;28(7):1517-1523.
- Sciancalepore, C., Moroni, F., Messori, M., ve Bondioli, F. 2017. Acrylate-based silver nanocomposite by simultaneous polymerization–reduction approach via 3D stereolithography. *Composites Communications*, Vol. 6, 11-16.
- Serra, T., Planell, J.A., ve Navarro, M. 2013. High-resolution PLA-based composite scaffolds via 3-D printing technology. *Acta biomater*, 9(3):5521-5530.
- Shemelya, C.M., Rivera, A., Perez, A.T., Rocha, C., Liang, M., Yu, X., Kief, C., Alexander, D., Stegeman, J., ve Xin, H. 2015. Mechanical, Electromagnetic, and X-ray Shielding Characterization of a 3D Printable TungstenePolycarbonate Polymer Matrix Composite for Space-Based Applications. *J Electron Mater*, 44(8): 2598-607.
- Shofner, M., Lozano, K., Rodríguez-Macías, F., ve Barrera, E. 2003. Nanofiber-reinforced polymers prepared by fused deposition modeling. *J Appl Polym Sci*, 89(11):3081-3090.
- Short, D.B. 2015. Use of 3D printing by museums: educational exhibits, artifact education, and artifact restoration. *3D Print Addit Manuf*, 2(4):209-215.
- Standard, A. 2012. F2792, Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International.
- Sun, Q., Rizvi, G., Bellehumeur, C., ve Gu, P. 2008. Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. *Rapid Prototyp J*, 14(2): 72-80.
- Tang, Y-S., Kong, J., Gu, J-W., ve Liang, G-Z. 2009. Reinforced cyanate ester resins with carbon nanotubes: surface modification, reaction activity and mechanical properties analyses. *Polymer-Plastics Technol Eng*, 48(4):359-366.
- Taormina G., Sciancalepore, C., Bondioli, F., ve Messori, M. 2018. Special Resins for Stereolithography: In Situ Generation of Silver Nanoparticles. *Polymers* 2018, 10, 212.

Tctmag, 2019. Erişim Tarihi: 23.05.2019.
<https://www.tctmagazine.com/blogs/industry-snapshot/uses-of-industrial-additive-manufacturing/>

- Tekinalp, H.L., Kunc, V., Velez-Garcia, G.M., Duty, C.E., Love, L.J., Naskar, A.K., Blue, C.A., ve Ozcan, S. 2014. Highly oriented carbon fiberepolymer composites via additive manufacturing. *Compos Sci Technol*, 105:144-150.
- Tran, P., Ngo, T.D., Ghazlan, A., ve Hui, D. 2017. Bimaterial 3D printing and numerical analysis of bio-inspired composite structures under in-plane and transverse loadings. *Compos Part B: Eng*, 108:210-223.
- Tymrak, B., Kreiger, M., ve Pearce, J. 2014. Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions. *Mater Des*, 58:242-246.
- Yan, X., Gu, J., Zheng, G., Guo, J., Galaska, A.M., Yu, J., Khan, M.A., Sun, L., Young, D.P., ve Zhang, Q. 2016. Lowly loaded carbon nanotubes induced high electrical conductivity and giant magnetoresistance in ethylene/1-octene copolymers. *Polymer*, 103:315-327.
- Yugang, D., Yuan, Z., Yiping, T., ve Dichen, L. 2011. Nano-TiO₂-modified photosensitive resin for RP. *Rapid Prototyp J*, 17(4):247-52.
- Zarek, M., Layani, M., Cooperstein, I., Sachyani, E., Cohn, D., ve Magdassi, S. 2015. 3D Printing of Shape Memory Polymers for Flexible Electronic Devices. *Advanced Materials*, 28(22), 4449–4454.
- Zhan, H., Cheng, F., Chen, Y., Wong, K.W., Mei, J., Hui, D., Lau, W.M., ve Liu, Y. 2016. Transfer printing for preparing nanostructured PDMS film as flexible SERS active substrate. *Compos Part B Eng*, 84:222-7.
- Zhang, J., Zhao, S., Zhu, M., Zhu, Y., Zhang, Y., Liu, Z., ve Zhang, C. 2014. 3D-printed magnetic Fe₃O₄/MBG/PCL composite scaffolds with multifunctionality of bone regeneration, local anticancer drug delivery and hyperthermia. *J Mater Chem B*, 2(43):7583-7595.
- Zhang, Y., Li, H., Yang, X., Zhang, T., Zhu, K., Si, W., Liu, Z., ve Sun, H. 2016. Additive manufacturing of carbon nanotube-photopolymer composite radar absorbing materials. *Polymer Composites*, 1-6.
- Zheng, H., Zhang, J., Lu, S., Wang, G., ve Xu, Z. 2006. Effect of core-shell composite particles on the sintering behavior and properties of nano-Al₂O₃/polystyrene composite prepared by SLS. *Mater Lett*, 60(9):1219-1223.
- Zhong, W., Li, F., Zhang, Z., Song, L., ve Li, Z. 2001. Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling. *Mater Sci Eng A*, 301(2):125-130.
- Wei, X., Li, D., Jiang, W., Gu, Z., Wang, X., Zhang, Z., ve Sun, Z. 2015. 3D Printable Graphene Composite. 1-5. Scientific reports.

- Weng, Z., Wang, J., Senthil, T., ve Wu, L. 2016. Mechanical and thermal properties of ABS/ montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing. Mater Des, 102:276-283.
- Wong, K.V., ve Hernandez, A. 2012. A review of additive manufacturing. ISRN Mech Eng 2012.
- Wang, X., Liang, F., Yang Q., Zhou Z., ve Gou J. 2014. Processing and characterization of helical carbon nanotube paper based thermoplastic nanocomposite films. Orlando, FL: CAMX.
- 3Dhubs, 2019. Erişim Tarihi: 23.05.2019. <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/sla-3d-printing-materials-compared>



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : İsmail AKTİTİZ
Doğum Yeri ve Yılı : Beyşehir, 1992
Medeni Hali : Bekar
Uyruğu : T.C.
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ismailaktitiz@sdu.edu.tr

Eğitim Durumu:

Lise : Ali Akkanat Anadolu Lisesi, Beyşehir, KONYA.

Lisans : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya Üniversitesi

Yayınları:

Saraç, M.F., Oranlı, A., Aktitiz, İ., Saygı Yalçın, B., Varol, R. "INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES ON 3D PRINTABLE FUMED SILICA ADDED PHOTOCURABLE POLYMERS", 4th International Congress on 3D Printing (Additive Manufacturing) Technologies and Digital Industry 2019 (3D-PTC2019), Antalya.

Saraç, M.F., Korkmaz, N., Aktitiz, İ., Yılmaz, D., 2018, "Effect of PVP addition on PVA/Boron Carbide Nanofibers by Electrostatic Spinning for Interactive Wound Dressing Application", 8th International İstanbul Textile Conference (ETT2018), İstanbul.

Aktitiz, İ., Kaybolma R., Zeytin S. 2016, "THE EFFECT of SOLUTIONIZING TIME AND TEMPERATURE ON MICROSTRUCTURE and HARDNESS of AA 6082 ALUMINIUM ALLOY", 16th International Materials Symposium (IMSP'2016), Denizli.

Saraç, M.F., Mert, M., Bülbül, İ., Aktitiz, İ., Saygı Yalçın, B., Varol, R. "Mechanical Characterization of 3D Printable Nanoclay Reinforced Polymer Structures by Stereolithography", 4th International Congress on 3D Printing (Additive Manufacturing) Technologies and Digital Industry 2019 (3D-PTC2019), Antalya.

Saraç, M.F., Aktitiz, İ., 2018, "Nickel Nanoparticles Embedded on Photosensitive Polymers by Stereolithography Method for Magnetoelectronic Applications", ULUSLARARASI KATILIMLI VII. POLİMER BİLİM VE TEKNOLOJİ KONGRESİ (Polimer2018), Eskişehir.

Saraç, M.F., Aktitiz, İ., 2018, "Comparing Graphite, Multi-Walled Carbon Nanotube and Graphene as Reinforcements In Polypropylene Composites", 14th NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY CONFERENCE (NanoTR-14), Çeşme.