

**PLA / CAM ELYAF KOMPOZİT FİLAMENLERİN 3D YAZICI /
EKLEMELİ ÜRETİM TEKNİĞİNDE KULLANILABİLİRLİĞİ**

Program Kodu: **1002**

Proje No: **315M556**

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Cevdet KAYNAK

Bursiyer:

Sakine Deniz VARSAVAŞ

AĞUSTOS 2017

ANKARA

ÖNSÖZ

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Polimerler ve Nanokompozitler Laboratuvarında TÜBİTAK desteği ile yürütülen 315M556 no'lu "PLA / Cam Elyaf Kompozit Filamentlerin 3D Yazıcı / Eklemeli Üretim Tekniğinde Kullanılabilirliği" başlıklı projenin sonuç raporu sunulmuştur.

Proje kapsamında bir adet Yüksek Lisans Tezi tamamlanmıştır. Bunun dışında projenin içeriği iki ana bölümden oluştuğu için 2 adet uluslararası (SCI) makale hazırlanmış ve gönderilmek üzere. Proje içeriğinde olmamasına rağmen, bu projede geliştirilen PLA bazlı malzemeler için ayrıca "atmosferik yaşlanma" ile ilgili ek bir çalışma da yapılmış, bu ek çalışma ile de üçüncü bir uluslararası (SCI) makale hazırlanmış ve gönderilmek üzere. Tüm yayınların sonunda TÜBİTAK'a teşekkür edilmiştir. Önümüzdeki aylarda ayrıca proje içeriği ile ilgili en az iki uluslararası konferansta sözlü bildiri sunulması planlanmıştır.

Projenin tüm yükünü çok başarılı bir şekilde üstlenen proje bursiyerimiz Sakine Deniz Varsavaş'a teşekkürlerimi sunarım. Projeyi destekleyen TÜBİTAK ve MAG personeline, ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü akademik ve idari personeline, ODTÜ Merkez Laboratuvarlarına ve ODTÜ BAP koordinatörlüğü personeline proje süresince verdikleri hizmetler için şükranlarımı sunarım.

Prof. Dr. Cevdet KAYNAK

Proje Yöneticisi

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	12
2. GENEL BİLGİLER	15
2.1 Polilaktit.....	15
2.2 Cam Elyaf lar.....	18
2.3 Termoplastik Poliüretan Elastomerler	22
2.4 3D Yazıcı / Eklemeli Üretim Tekniği.....	24
3. LİTERATÜR ÖZETİ	29
3.1 PLA/Cam Elyaf Kompozitlerinin Mühendislik Performansı Üzerine Çalışmalar	30
3.2 PLA/Cam Elyaf Kompozitlerinin 3D Yazıcı / Eklemeli Üretim Tekniğinde Kullanılabilirliği Üzerine Çalışmalar	31
4. GEREÇ VE YÖNTEM	34
4.1 Kullanılan Malzemeler	34
4.2 PLA Matrisin GF ile Takviyesi ve TPU ile Harmanlanması	34
4.3 Enjeksiyon Kalıplama Tekniği ile Şekillendirme	35
4.4 3D Yazıcı Tekniği ile Şekillendirme.....	35
4.5 Taramalı Elektron Mikroskobu ile Morfolojik Analizler	38
4.6 Uygulanan Mekanik Testler	38

4.7 Uygulanan Isıl Analizler	39
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	40
5.1 GF VE TPU KATKILARININ ETKİLERİ.....	40
5.1.1 GF Takviyelerinin ve TPU Fazlarının PLA Matrisinde Dağılımı ve Morfolojisi	40
5.1.2 GF ve TPU Katkılarının PLA'nın Dayanım ve Modülüne Etkileri	42
5.1.3 GF ve TPU Katkılarının PLA'nın Süneklik ve Kırılma Tokluğuna Etkileri	48
5.1.4 GF ve TPU Katkılarının PLA'nın Isıl Davranışına Etkileri.....	52
5.2 3D-YAZICI TEKNİĞİ İLE ŞEKİLLENDİRMENİN ETKİLERİ.....	56
5.2.1 Numunelerin Makro Düzeyde Görünüşü ve Kırılma Yüzey Morfolojisinin Karşılaştırılması	56
5.2.2 Numunelerin Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması	60
5.2.3 Numunelerin Isıl Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	70
6. SONUÇLAR	75
KAYNAKLAR	79

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Poli(laktik asit) (PLA)'nın kimyasal yapısı (Sin vd., 2013)	15
Şekil 2. PLA'nın iki farklı optik izomer yapısı	16
Şekil 3. PLA'nın sentezinde izlenen farklı yöntemler	17
Şekil 4. Cam elyafların sınıflandırılması ve fiziksel özellikleri (Sathishkumar vd., 2014).....	19
Şekil 5. Cam elyafların üretimi (Wallenberger vd., 2001).....	21
Şekil 6. Termoplastik poliüretan elastomer (TPU)'nun kimyasal yapısı	23
Şekil 7. TPU'nun sert ve yumuşak segmentleri	23
Şekil 8. 3D yazıcı / eklemeli üretim teknolojisinin evrimi (Cotteleer, 2014)	24
Şekil 9. Dünya çapında 2016 yılındaki 3D yazıcı kullanım alanına göre pazar dağılımı (IDC, 2017).....	25
Şekil 10. 3D yazıcı tekniği proseslerinin sınıflandırılması	26
Şekil 11. 2016 yılı başında en çok tercih edilen 3D yazıcı teknolojileri (Columbus, 2016)	26
Şekil 12. Eriyik yığıma modelleme (FDM) prosesinin şematik gösterimi (Izdebska vd., 2016)	27
Şekil 13. Temmuz 2017 itibariyle FDM prosesinde kullanılan filamanlar (2017)	27
Şekil 14. Çalışmalarda kullanılan Ultimaker 2+ (Ultimaker B.V.) markalı FDM tipi 3D yazıcı	36
Şekil 15. Saf PLA ve PLA/TPU harman matrisindeki GF dağılımını gösteren düşük büyütme SEM kırılma yüzeyi görüntüleri	41
Şekil 16. Mikron boyutlu TPU fazlarını ve GF takviyelerinin ara yüzeydeki elyaf ayrışması ve elyaf çıkmasını gösteren yüksek büyütme SEM kırılma yüzeyi görüntüleri.....	42
Şekil 17. Numunelerin çekme ve 3-nokta eğme testlerinden elde edilen gerilim-gerinim eğrileri	44
Şekil 18. GF katkısının dayanım ve modül değerlerine etkisi	46
Şekil 19. TPU harmanlamasının, GF takviyeli ve takviyesiz numunelerin dayanım ve modülüne etkisi.....	47
Şekil 20. GF takviye miktarının numunelerin süneklik ve kırılma tokluğuna etkisi.....	50
Şekil 21. TPU harmanlamasının, GF takviyeli ve takviyesiz numunelerin süneklik ve kırılma tokluğuna etkisi	51
Şekil 22. Numunelerin DSC ilk ısıtma termogramları	54

Şekil 23. Numunelerin termogravimetrik (TG) eğrileri.....	54
Şekil 24. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin makro düzeyde görünümlerini karşılaştıran fotoğraf görüntüleri.....	57
Şekil 25. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş PLA ve PLA/TPU numunelerinin kırık yüzey morfolojisini karşılaştıran SEM görüntüleri.....	59
Şekil 26. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş PLA/GF ve PLA/TPU/GF numunelerinin kırık yüzey morfolojisini karşılaştıran SEM görüntüleri.....	60
Şekil 27. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile üretilmiş numunelerin çekme gerilim-gerinim eğrilerinin karşılaştırılması.....	62
Şekil 28. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile üretilmiş numunelerin eğme gerilim-gerinim eğrilerinin karşılaştırılması.....	63
Şekil 29. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin çekme ve eğme dayanımının karşılaştırılması.....	65
Şekil 30. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin çekme ve eğme modülünün karşılaştırılması.....	66
Şekil 31. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin kırılma tokluğunun karşılaştırılması.....	67
Şekil 32. 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin mekanik özelliklerinin enjeksiyon kalıplamaya göre Artma% ve Azalma%.....	69
Şekil 33. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin DSC ilk ısıtma termogramlarının karşılaştırılması.....	72
Şekil 34. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin termogravimetrik (TG) eğrileri.....	74

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Cam elyaflarının kimyasal içerikleri (Sathishkumar vd., 2014).....	19
Tablo 2. Bu çalışmada kullanılan 3D yazıcı yazılım parametrelerinin en önemlileri	37
Tablo 3. Numunelerin çekme dayanımı (σ_{TS}), eğme dayanımı (σ_{Flex}), çekme modülü (E) ve eğme modülü (E_{Flex}) değerleri.....	43
Tablo 4. Numunelerin kırılmadaki çekme gerinimi (ϵ_f) ve kırılma tokluğu (K_{IC} ve G_{IC}) değerleri	49
Tablo 5. Numunelerin DSC birinci ısıtma profili boyunca dönüşüm sıcaklıkları (T_g , T_c , T_m), entalpileri (ΔH_m , ΔH_c) ve kristallenme yüzdeleri (X_c).....	53
Tablo 6. Numunelerin ağırlıkça %5, 10, 25 kütle kayıplarındaki ısıl bozunum sıcaklıkları ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{25\%}$) ve maksimum kütle kaybı sıcaklığı (T_{max}) ile 550°C'deki %kalıntı miktarı.....	55
Tablo 7. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin Çekme Dayanımı (σ_{TS}), Eğme Dayanımı (σ_{Flex}), Çekme Modülü (E), Eğme Modülü (E_{Flex}) ve Kırılma Tokluğu (K_{IC} ve G_{IC}) Karşılaştırması	61
Tablo 8. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilen numunelerin DSC birinci ısıtma profili boyunca geçiş sıcaklıkları (T_g , T_c , T_m), entalpileri (ΔH_m , ΔH_c) ve kristallenme yüzdeleri (X_c)	71
Tablo 9. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin ağırlıkça %5, 10, 25 kütle kayıplarındaki ısıl bozunum sıcaklıkları ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{25\%}$) ve maksimum kütle kaybı sıcaklığı (T_{max}) ile 550°C'deki %kalıntı miktarlarının karşılaştırılması	73

ÖZET

Bu projenin birinci bölümünün amacı, özünde çok gevrek bir malzeme olan polilaktitin (PLA) E-cam elyafları (GF) ile takviye edilerek ve termoplastik poliüretan elastomer (TPU) ile harmanlanarak optimum mekanik özelliklerinin (mukavemet-modül-tokluk) elde edilebilirliğini araştırmaktır. Kompozitler ve harmanlar, çift vidalı ekstrüder kullanılarak eriyik karıştırma yöntemi ile üretilmiş ve numuneler enjeksiyon kalıplama yöntemi ile şekillendirilmiştir. SEM analizleri sonucunda görülmüştür ki ağırlıkça %15 GF takviyesi ve ağırlıkça %10 TPU fazları ayrı ayrı ve bir arada kullanıldıkları durumlarda PLA matrisinde homojen bir dağılım sergilemişler ve özelliklerde belirgin iyileşmelere sebep olmuşlardır. Mekanik testler, tek başına TPU harmanlamanın süneklik ve kırılma tokluğu değerlerinde muazzam artışlarla sonuçlandığını, GF takviyelerinin ise mukavemet ve elastik modül değerlerinde önemli artışlara neden olduğunu göstermiştir. GF ve TPU birlikte eklendiğinde, GF takviyelerinin çatlak sapması (crack deflection), matris-elyaf ayrışması (debonding) ve elyaf çıkması (pull-out) toklaştırma mekanizmalarının en az TPU harmanlamanın elastomerik toklaştırma (rubber toughening) mekanizması kadar etkili olduğu gözlenmiştir. Ek olarak, DSC termogramları, özellikle GF takviyelerinin ve mikron boyutlu TPU fazlarının heterojen çekirdeklendirici gibi davranarak PLA'nın kristallenme miktarının yaklaşık iki kat arttırdığını ortaya koymuştur.

Bu projenin ikinci bölümünün amacı ise, geleneksel enjeksiyon kalıplama tekniği ile şekillendirilmiş polilaktit (PLA) esaslı malzemelerin 3D yazıcı / eklemeli üretim tekniğine karşı performansını karşılaştırmaktır. Karşılaştırmalar yalnızca saf PLA için değil aynı zamanda termoplastik poliüretan elastomer (TPU) harmanı ve E-cam elyafı (GF) takviyeli kompozitler için gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı teknikleri ile şekillendirilmiş numunelerin performansları, özellikle mukavemet-modül-tokluk mekanik özelliklerini kıyaslamak amacıyla çekme, eğme ve kırılma tokluğu testleri ile karşılaştırılmıştır. Makroskopik inceleme, kırılma yüzeyi incelemesi ve ısıl özellikler fotografik görüntüleme, SEM, DSC ve TGA analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Saf PLA ve PLA/TPU harmanları için 3D yazıcı tekniği ile şekillendirmenin genel olarak oldukça iyi sonuçlar verdiği gözlemlenirken, GF takviyesinin oryantasyonundaki farklılıklardan dolayı PLA/GF ve PLA/TPU/GF kompozit numunelerin mekanik performansında belirli kayıplar olabildiği gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: 3D yazıcı tekniği, enjeksiyon kalıplama, polilaktit, cam elyaf, termoplastik poliüretan elastomer

ABSTRACT

The purpose of the first part of this project was to investigate how optimum mechanical properties (strength-modulus-toughness) of inherently very brittle polylactide (PLA) could be obtained by reinforcing with E-glass fibers (GF) and blending with thermoplastic polyurethane elastomer (TPU). Composites and blends were compounded by twin-screw extruder melt mixing, while specimens were shaped by injection molding. SEM analyses revealed that 15 wt% GF and 10 wt% TPU domains, alone and together, could be uniformly distributed in the PLA matrix leading to significant improvements in properties. Mechanical tests indicated that use of TPU blending alone resulted in enormous increases in the ductility and fracture toughness values, while GF reinforcements led to significant increases in strength and elastic modulus values. When GF and TPU were added together, it was observed that crack deflection, debonding and fiber pull-out toughening mechanisms of GF reinforcements were as effective as the rubber toughening mechanism of TPU blending. Additionally, DSC thermograms revealed that crystallinity amount of PLA would be increased almost two times due to especially heterogeneous nucleation site actions of GF reinforcements and fine sized TPU domains.

The purpose of the second part of this project was to compare performance of the polylactide (PLA) based materials shaped by the traditional injection molding technique versus 3D-printing additive manufacturing. Comparisons were performed not only for neat PLA but also for its thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) blend and for its E-glass fiber (GF) reinforced composites. Performance comparison of the injection molded and 3D-printed specimens were especially conducted to compare their strength-modulus-toughness mechanical properties by tensile, flexural and fracture toughness tests. Other comparisons such as their macro-level appearances, fracture surface morphology and thermal behavior were also performed by photographic images, SEM, DSC and TGA analysis. It can be concluded that use of 3D-printing in the shaping of neat PLA and PLA/TPU blend was generally very beneficial; on the other hand, due to the differences in the orientation of the GF reinforcements, there could be certain reductions in the mechanical performance of PLA/GF and PLA/TPU/GF composite specimens.

Key words: 3D-printing, injection molding, polylactide, glass fiber, thermoplastic polyurethane elastomer

1. GİRİŞ

Günümüzde termoplastik ve termoset polimerik malzemeler özellikle hafiflikleri ve kolay işlenebilirlikleri sebebiyle birçok metalik ve seramik malzemenin yerini almaktadır. Ancak, endüstride kullanılan polimerik malzemelerin petrol ve türevlerinden üretiliyor oluşu bazı problemleri de beraberinde getirmektedir. Petrol kaynaklarına erişimin her geçen gün zorlaşması ve petrolün pahalılaşması, ayrıca petrol bazlı bu plastiklerin doğada çok uzun yıllar bozunmaması, petrolden üretilen polimer malzemeleri küresel bir probleme dönüştürmektedir. Bu sebeplerle araştırmacılar çevresel problemler yaratmayan ve petrol dışı doğal kaynaklardan üretilen (biyopolimer) polimer arayışına girmişlerdir.

Poli(laktit asit), bir diğer ismiyle “polilaktit (PLA)” mısır nişastası gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen, alifatik polyester sınıfından bir termoplastik “biyopolimer”dir. Yüksek “biyoyumluluk” ve “biyobozunurluk”a sahip olan PLA, bu özelliklerinden dolayı özellikle biyomedikal ve gıda ambalajı alanlarında çokça kullanılmakla birlikte, artan talep sebebiyle 2020 yılındaki toplam PLA üretim kapasitesinin yıllık 800000 tona ulaşması beklenmektedir.

Bu sebeple, bu projenin ilk bölümünün amacı PLA'nın yalnızca biyomedikal ve gıda ambalajlamada değil mühendislik uygulamalarında da kullanılabilmesini sağlamaktır. Ancak PLA mühendislik uygulamaları için yeterli dayanım ve elastik modül değerlerine sahip olsa da en önemli handikabı yüksek kırılma dayanımı sebebiyle toklaştırmaya ihtiyaç duymasıdır.

Bu projede PLA matrisi termoplastik poliüretan elastomer (TPU) ile harmanlanarak “elastomerik toklaştırma” mekanizması ile toklukta artış sağlamak amaçlanmıştır. Ancak elastomerik harmanlamanın PLA'nın dayanım (mukavemet) ve elastik modül değerlerinde düşüşe sebep olacağı bilindiği için, kırılmış cam elyaf (GF) ile takviye edilerek güçlendirme ve optimum mekanik özelliklere erişme amaçlanmıştır. İlerleyen bölümlerde irdedeceğimiz üzere, literatür taraması sonucunda bu konudaki çalışmalar oldukça kısıtlı ve yetersizdir.

Bu bağlamda, ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 GF takviyeleri kullanılırken, TPU harmanlama sadece ağırlıkça % 15 GF bileşimine ağırlıkça % 10 TPU ile yapılmıştır. Çünkü literatürde incelendiğinde TPU harmanlamasında dayanım ve modül değerlerini düşürmeksizin PLA matrisinin tokluğunu en başarılı yükselten kombinasyon ağırlıkça %10 TPU'dur. Kompozit yapma ve harmanlama (blending)

işlemleri laboratuvar boyutlu çift vidalı ekstrüder ile yapılırken, ilk bölümde şekillendirme işlemi yalnızca enjeksiyon kalıplama ile yapılmıştır.

GF takviyelerinin ve TPU fazlarının PLA matrisinde dağılımı SEM analizi ile incelenirken, çekme ve üç noktalı eğme testleri ile dayanım ve modül değerleri ölçülmüştür. Ayrıca mühendislik uygulamaları için en çok istenen K_{IC} ve G_{IC} kırılma tokluğu testleri de yürütülmüştür.

Malzemelerin kullanım yerlerine göre yalnızca oda sıcaklığında değil yüksek sıcaklıklarda da performanslarını korumaları gerekmektedir. Bunu inceleyebilmek için, tüm numunelere ayrıca ısıl analizler (DSC ve TGA) yapılmıştır.

3D Yazıcı (3D printing / additive manufacturing) teknolojisi, bir objenin bilgisayar ortamındaki dijital modelini uygun bir malzeme ile katman katman birleştirilerek gerçek ürüne dönüştürülmesi olarak tanımlanmaktadır. Üretim genellikle kolayca eriyen ve ardından katılaştıran termoplastik filamanların kullanıldığı 3-boyutlu yazıcılar ile yapılmaktadır. Polilaktit (PLA) son yıllarda oldukça popülerleşen bu teknik ile şekillendirmede en fazla tercih edilen filaman malzemesidir. PLA'nın yenilenebilir kaynaklardan (örneğin mısır nişastasından) elde edilebilir olmasının yanı sıra sürdürülebilir ve çevre dostu bir biyopolimer oluşu petrol bazlı diğer termoplastik alternatifleri karşısında öne çıkmasına neden olmaktadır. Erime ısısının düşüklüğü üretim sırasında daha az enerji tüketimini sağlarken, boyutsal kararlılığının yüksek oluşu da diğer polimerlerde gözlemlenen bükülme (warping) sorununu ortadan kaldırmaktadır.

Ancak, PLA ve diğer termoplastik polimerlerin görece düşük mekanik performansları, 3D yazıcı tekniğinin prototip çalışmalarının ötesinde kullanılmasını engellemektedir. 3D yazıcı tekniği ile üretilmiş ürünlerin mekanik ve ısıl dayanımlarının artırılması bu teknolojinin çok daha geniş kapsamlı, örneğin yapısal mühendislik parçalarının üretiminde de kullanılmasının önünü açacaktır. Bunun için 3-boyutlu yazıcılarda daha güçlü termoplastik filamanların kullanılması gerekir, örneğin saf termoplastik filaman yerine elyaflarla güçlendirilmiş kompozit filaman kullanılması bu tekniğin yaygınlaşmasına yol açabilir.

Dolayısıyla, bu projenin ikinci bölümünün amacı, geleneksel şekillendirme yöntemlerinden enjeksiyon kalıplama ile 3D yazıcı tekniğinin mekanik ve ısıl performanslarını karşılaştırmak

ve mühendislik uygulamalarında kullanılmak üzere yeni kompozit filamanların performanslarını ölçmektir.

Bu bağlamda yapılan literatür taraması ortaya koymuştur ki, enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirmenin performanslarını kıyaslayan çalışma sayısı oldukça kısıtlıdır (Chen vd., 2017; Drummer vd., 2012; Duigou vd., 2016; Guo vd., 2015; Postiglione vd., 2015; Sa'ude vd., 2014; Serra vd., 2013; Serra vd., 2014). Ayrıca GF ile takviye edilmiş ve TPU ile harmanlanmış PLA filamanların 3D yazıcılarda kullanılabilirliğini irdeleyen hiç çalışma bulunmamaktadır.

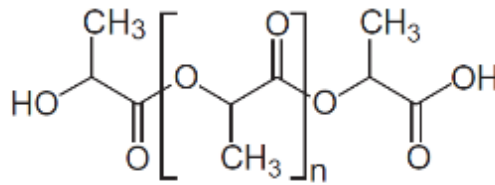
İlk bölümde enjeksiyon kalıplamada en başarılı dayanım-modül-tokluk değerlerini veren GF ve TPU bileşimleri (saf PLA, PLA/15 GF, PLA/10 TPU ve PLA/10 TPU/15 GF) ikinci bölümde 3D yazıcı kullanılarak şekillendirilmiştir. 3D yazıcı tekniği ile şekillendirilen numunelere de çekme, üç noktalı eğme ve K_{IC} ve G_{IC} kırılma tokluğu testleri yapılarak sonuçları enjeksiyonla kalıplanmış numunelerinkilerle karşılaştırılmıştır. Ayrıca takviyelerin dağılımı, ara yüzey bağlanmalarını değerlendirmek için yine SEM ve ısıl davranışını gözlemek için DSC ve TGA analizleri yapılmış ve karşılaştırılmıştır.

Bu projede ulaşılan birinci temel sonuç, eğer ağırlık %15 GF takviyesi bir uygulama için yeterli dayanım-modül-tokluk değerlerini sağlıyorsa, ayrıca toklaştırma için PLA/GF kompozitine TPU harmanlanmanın gerekli olmadığı yönündedir. İkinci temel sonuç ise saf PLA ve PLA/TPU harmanları için 3D yazıcı tekniğinin en az enjeksiyon kalıplama tekniği kadar başarılı olduğu onun yerine kullanılabileceği yönündedir. Ancak elyaf takviyesi yapılan durumlarda, elyaflar farklı yönlenebildiği için 3D yazıcı tekniği enjeksiyon kalıplama tekniğine göre daha düşük mekanik özelliklere neden olabilmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Polilaktit

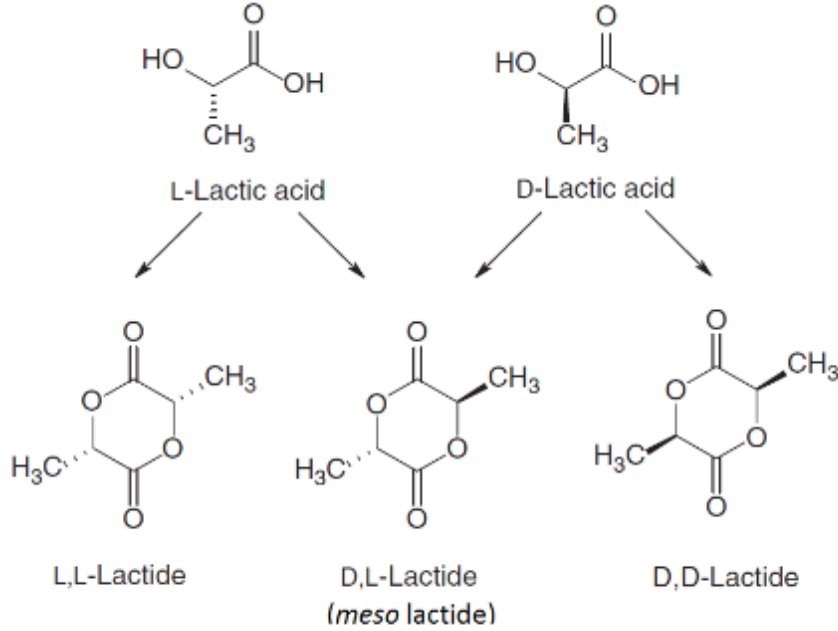
Termoplastik ve termoset mühendislik polimerleri, temel olarak hafiflikleri ve işlenmelerinin kolay olması nedeniyle birçok geleneksel metalik ve seramik malzemenin yerine geçmektedir. Bununla birlikte, bu mühendislik polimerlerinin çoğu petrol bazlı olduğundan, polimer sanayi petrokimyasal kaynaklara erişimin zorlaşması ve dolayısıyla yükselen maliyetler gibi bazı problemlerle karşı karşıyadır (Fazita et al., 2016). Bu durum biyopolimerler olarak sınıflandırılan biyo-esaslı polimerlerin geliştirilmesine yol açmıştır. Alifatik polyester yapısına sahip olup, polilaktit (PLA) olarak da adlandırılan poli(L-laktik asit) (Şekil 1) bugün, en önemli termoplastik biyopolimerlerden biridir. İlk kez 1845 yılında Pelouze L-laktik asidi (LA) yoğunlaştırıp oluşan suyu uzaklaştırarak düşük molekül ağırlıklı bir PLA üretmiştir, ancak bu ürün 1990'lı yıllara kadar ticarileştirilememiştir. 1992 yılında Cargill Inc., mısır nişastasından elde edilen yenilenebilir LA'nin doğrudan halka açılımı polimerizasyonundan (ring opening polymerization, ROP) yüksek molekül ağırlıklı PLA üretimini sağlayan sürekli bir prosesin patentini aldı ve ilk endüstriyel PLA üretim tesisi 2002'de kuruldu (M. Hasan, Hassan, & Zakaria, 2016).



Şekil 1. Poli(laktik asit) (PLA)'nın kimyasal yapısı (Sin vd., 2013)

Polilaktit makro molekülünün temel yapı taşı laktik asittir. Laktik asidin kiralitesi nedeniyle, laktik asidin iki enantiyomeri (L-laktik asit ve D-laktik asit) vardır. Bu iki izomer, Şekil 2'de de görüldüğü gibi, optik olarak aktif L,L-laktit ve D,D-laktit ile optik olarak inaktif D,L-laktit (mezo-laktit) olmak üzere üç karakteristik stereoisomer oluşturur. L,L-laktit ve D,D-laktitin 50/50

oranında karıştırılmasıyla elde edilen form ise rasemik-laktit adını alır. Bu formların polimerizasyonu, yarı kristal bir malzeme olan poli(L-laktik asit) (PLLA), kristal bir malzeme olan poli(D-laktik asit) (PDLA) ve Mezo-laktitin polimerizasyonundan oluşan amorf meso-PLA'yı meydana getirir (Odent vd., 2015).

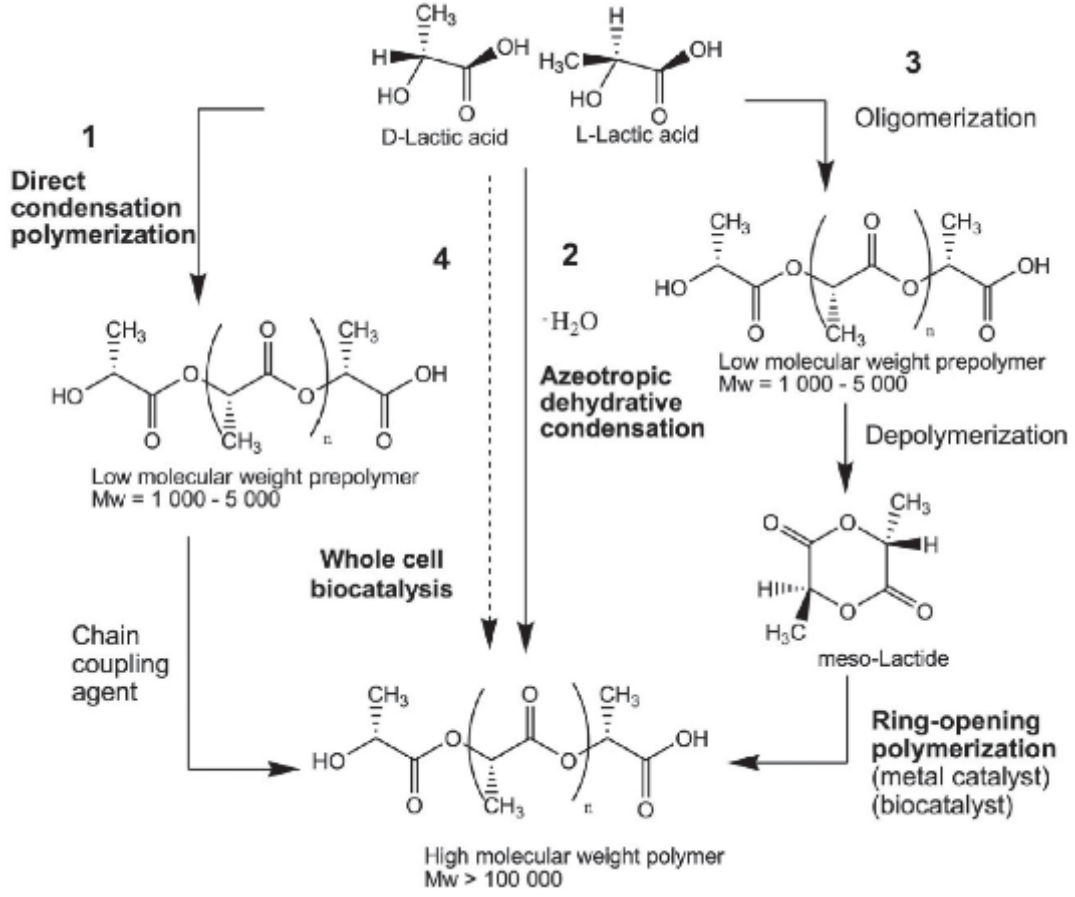


Şekil 2. PLA'nın iki farklı optik izomer yapısı

Ticari olarak en çok kullanılan (ambalaj malzemeleri, otomobil içleri, elektronik şasi gibi alanlarda) tip polilaktit PLLA'dır. Öte yandan, daha yüksek mekanik performans veya daha yüksek ısı / hidrolitik stabilite gerektiren uygulamalar için, "kompozit yapma" ve "iki farklı enantiyomer (PLLA ve PDLA) ile stereokompleks oluşturma" yaklaşımları ile yüksek performanslı PLA esaslı malzemeler elde edilebilmektedir. Çünkü aynı enantiyomerlerin (PLLA ve PLLA veya PDLA ve PDLA) birbiriyle etkileşimi daha zayıfken; stereokompleks oluşturma yönteminde PLLA ve PDLA polimerik zincirleri arasındaki çok kuvvetli etkileşimler, polilaktitin performansını artırır (Tsuji, 2013).

PLA sentezi sırasında, yüksek saflıkta monomerler gereklidir, çünkü yabancı maddeler düşük polimer kalitesine neden olur. Hidroksil ve karboksilik gibi fonksiyonel gruplar, impürite olarak kabul edilebilir. Hidroksil gruplarının varlığında, polimerizasyon hızı yükselir; bu nedenle, molekül ağırlığı azaltılır ve nihai ürünün molekül ağırlığı dağılımı genişler. Öte yandan, karboksil grupları, katalizör ile bileşik oluşturarak polimerizasyon hızını düşürür, ancak nihai

ürünün molekül ağırlığını etkilemezler (Gupta ve Kumar, 2007). PLA temel olarak dört farklı yöntemle sentezlenebilmektedir (Şekil 3).



Şekil 3. PLA'nın sentezinde izlenen farklı yöntemler

PLA sentezinin en ucuz yöntemi, düşük molekül ağırlıklı ürünler üreten "direkt yoğunlaşma polimerizasyonu"dur. Özellikleri çoğu uygulama için yetersizdir; bu yüzden zincir bağlama maddeleri (anhidritler, epoksitler veya izosiyanatlar) kullanılarak daha yüksek molekül ağırlıklı ürünler elde edilmektedir. Ancak bu step, reaksiyona girmemiş fazla bağlayıcıları uzaklaştırmak için saflaştırma adımına ihtiyaç yaratmaktadır.

" Azeotropik hidrasyon yoğunlaşma polimerizasyonu" (Şekil 3 - yol 2) doğrudan yüksek molekül ağırlıklı PLA'yı veren bir başka yoldur. İşlem, laktik asit yoğunlaşma suyu giderildikten sonra çok miktarda katalizör ve difenil esterin eklenmesini ve karışımın geri akımla 103°C'de 30-40 saat ısıtılmasını kapsar. Son olarak, PLA'nın katalizör artıklarını gidermek için saflaştırma işlemi uygulanır

Günümüzde, yüksek molekül ağırlıklı polilaktit üretmek için en çok tercih edilen yol, "halka açılma polimerizasyonu"dur (ROP) (Şekil 3 - yol 3). Bu işlemde, öncelikle oligomerizasyon ile düşük molekül ağırlıklı bir ön polimer üretilir ve bu ön-polimer, laktit (3,6-dimetil-1, 4-dioksan-2,5-dion) elde etmek üzere halkalı dimerler halinde depolimerleştirilir. Bu dimerler ROP'un başlangıç materyalidir. Bu ham laktit, yüksek rasemizasyona ve düşük molekül ağırlığına neden olan yüksek miktarda impürite içerir. Bu nedenle, polimerizasyon öncesinde laktit arıtılır ve ROP ile yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilir (Domenek ve Ducruet, 2016; Gupta ve Kumar, 2007).

Son olarak "tüm hücre biyokatalizasyonu" (Şekil 3 - yol 4) adı verilen nispeten yeni ve halen ilerlemeye devam eden bir yöntem ile de PLA sentezlemek mümkündür. 2008'de keşfedilen laktat polimerize edici enzim sayesinde laktitçe zengin bir PLA homopolimeri sentezlenmektedir (Domenek ve Ducruet, 2016).

Yarı kristal PLA, PE, PP, PS ve PET gibi birçok genel kullanım polimerleriyle kıyaslandığında oldukça dikkat çekici mekanik özelliklere sahiptir. Örneğin Young's modülü sayesinde, kısa süreli paketlenme işlemleri gibi uygulamalarda genel kullanım polimerlerine alternatiftir. Ayrıca çevre dostu oluşu, biyo uyumluluğu, geleneksel tekniklerle proses edilmeye uygunluğu ve görece uygun fiyatı günden güne artan kullanımının sebeplerindedir.

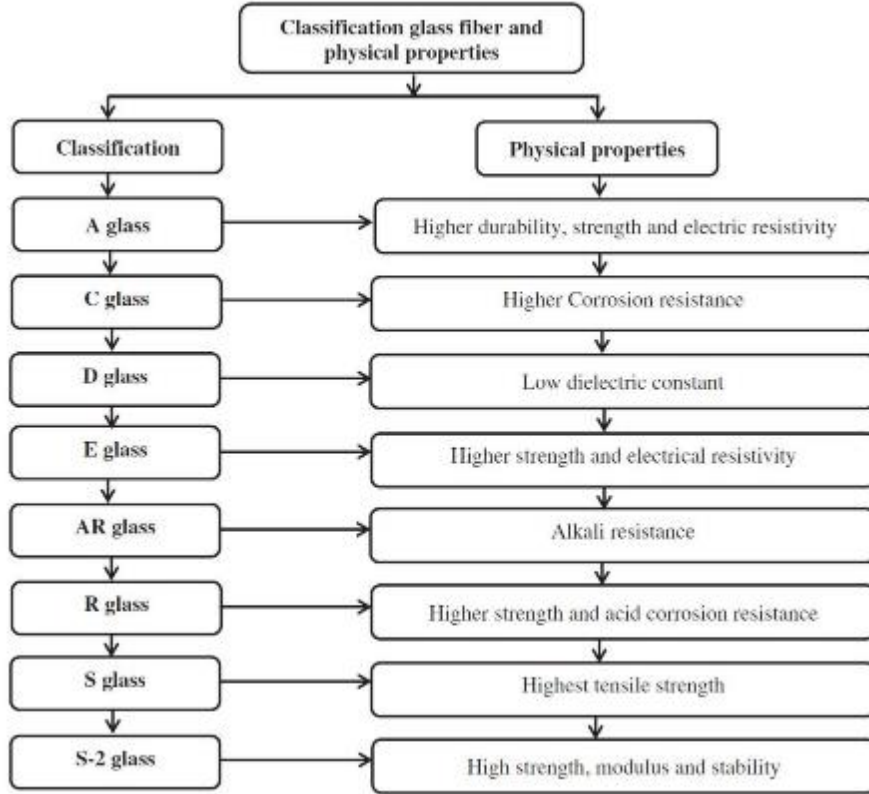
2.2 Cam Elyafı

Kompozit endüstrisinde cam elyafı, farklı imalat teknolojilerini kullanarak çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Cam elyafı ilk olarak eski Mısır'da sıcak camdan cam elyafı çekerek kaplar üretmekte kullanılmıştır. Daha yakın zamanlarda, 1930'larda, ilk sürekli cam elyafı yüksek sıcaklık gerektiren elektrik uygulamaları için üretilmiştir. Bundan sonra, cam elyafı elektrik, otomobil, havacılık, sivil vb. gibi pek çok endüstride yaygınlaşmıştır. (Sathishkumar vd., 2014). Piyasada arzu edilen özelliklere göre geliştirilmiş çeşitli bileşimleri olan birçok cam elyaf türü mevcuttur. Cam elyafın sınıflandırılması Şekil 4'te grafik olarak verilirken, önemli cam elyaf türlerinin "ASTM D578: Standard Specification for Glass Fiber

Strands” ve “ISO 2078: Textile Glass-Yarns-Designation” standartları ile belirlenen kimyasal bileşimleri Tablo 1’de verilmektedir.

Tablo 1. Cam elyaflarının kimyasal içerikleri (Sathishkumar vd., 2014)

Tür	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
E-glass	55.0	14.0	0.2	7.0	22.0	1.0	0.5	0.3	-
C-glass	64.6	4.1	-	5.0	13.4	3.3	9.6	0.5	-
S-glass	65.0	25.0	-	-	-	10.0	-	-	-
A-glass	67.5	3.5	-	1.5	6.5	4.5	13.5	3.0	-
D-glass	74.0	-	-	22.5	-	-	1.5	2.0	-
R-glass	60.0	24.0	-	-	9.0	6.0	0.5	0.1	-
EGR-glass	61.0	13	-	-	22.0	3.0	-	0.5	-
Basalt	52.0	17.2	1.0	-	8.6	5.2	5.0	1.0	5.0



Şekil 4. Cam elyafların sınıflandırılması ve fiziksel özellikleri (Sathishkumar vd., 2014)

Endüstride en yaygın kullanılan cam elyafı, rahat bulunabilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle E-cam elyaflarıdır. Kırılgan oluşu bir yana, çok etkili çekme dayanımına, yaklaşık 1700 MPa, sahiptir. Kütle halindeki camlar, yüzeyinde bulunan mikroskobik çatlakların çatlak yayılım

bölgeleri oluşturmaları sebebiyle daha düşük dayanıma sahiplerken, elyaf biçimindeki camlar hasarlardan koruma amaçlı yüzey kaplamalarıyla birlikte daha yüksek dayanım seviyelerine erişebilirler. Bu nedenle, metal burçtan (bushing) çıkan cam elyaflar hemen yüzey kaplaması işlemine tabii tutulur. Yüzey kaplaması, işlem sırasında diğer elyafların sürtünmesine karşı koruyucu bir polimerik binder ve genellikle “organo-silan” bağlayıcılar içeren sulu bir çözeltilidir. Bu molekülün organik kısmı polimerik matrislerle bağlarken, silan kısmı cam elyaf yüzeyine yapışır ve cam elyafı ile polimerik matrisler arasında köprü görevi görür (Karbhari, 2015).

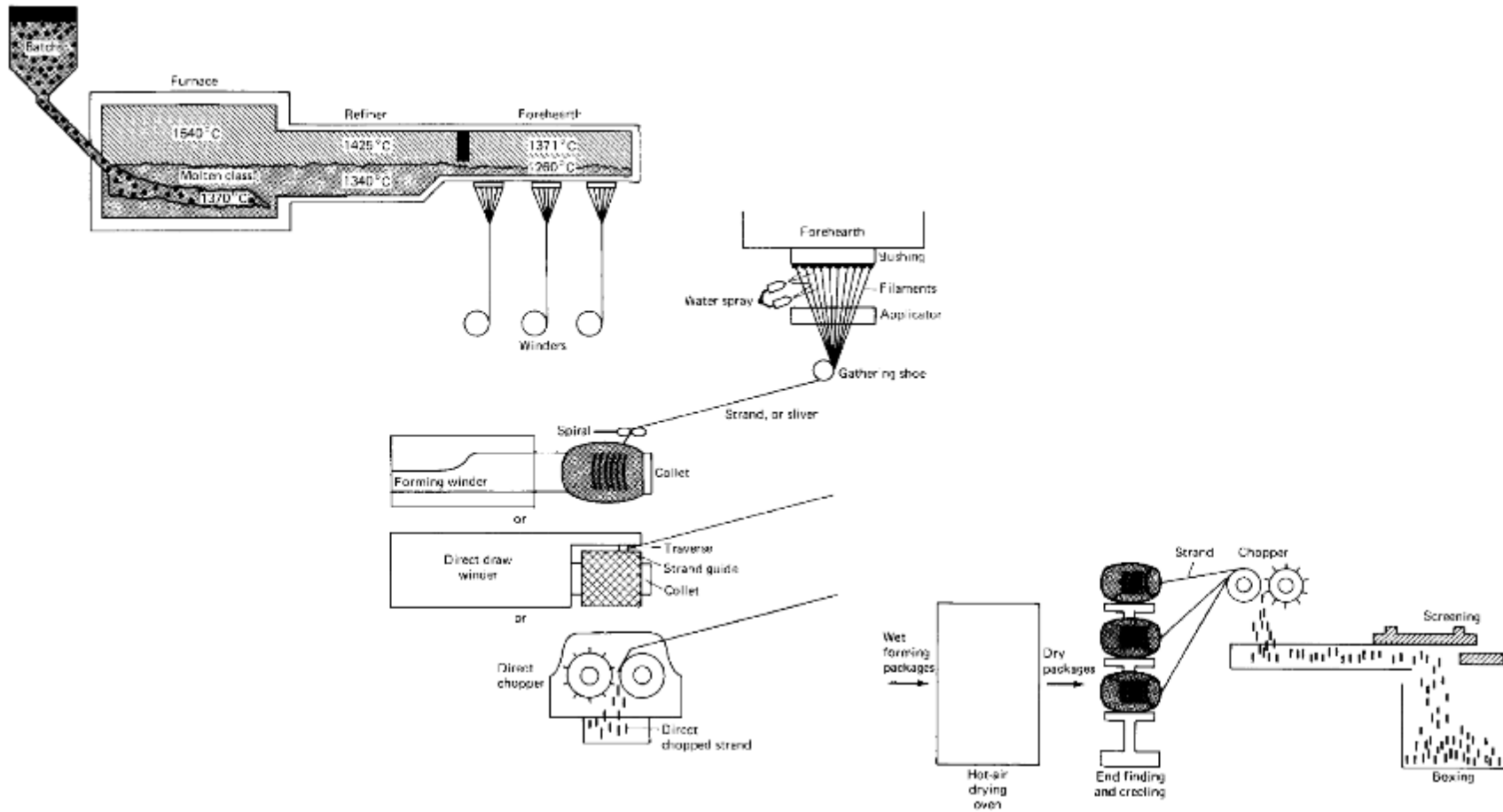
Cam elyafı üretmek için, istenen elyaf bileşimi Tablo 1'de verilen değerlere uygun olarak harmanlanır ve eritmek üzere ısıtılmış fırına aktarılır. Erimiş cam bir kanal boyunca hareketi sırasında soğumaya başlar. Erimiş cam birden çok fiberizasyon deliğinin bulunduğu cam besleme oluşuna ulaşır ve elyaflar metal burcun üzerinde bulunan mikroskobik deliklerden çekilir. Burçtan çekilen elyaflar hızlıca soğutulur, toplanır ve boyutlandırılır. Elyaflar sürekli ise, bir sarım çıkırığına (winder) beslenirler; aksi halde, bir kıyıcıya beslenen sürekli elyaflar kırılarak kısa cam elyafı üretilir (Stickel ve Nagarajan, 2012). Bu işlem Şekil 5'te şematik olarak verilmiştir.

Sürekli cam elyafı üretim aşamasından sonra, çeşitli kompozit uygulamaları için uygun olan birçok ürüne dönüştürülür. Bunlar ticari olarak önemli cam elyaf ürünleridir:

- *Cam elyaf demetleri*, bir silindirle sarılmış iplikçik paketlerinden oluşan tek bir büyük iplikçiktir. Çok uçlu demetlerin kullanıldığı püskürtme imalat yöntemi ile küvetler, duş tekneleri ve birçok deniz ürünü üretilirken, hazır levha kalıplama karışımları (sheet molding compound) birçok cam elyaf takviyeli polimer otomobil parçasının imalatında kullanılır. Öte yandan, tek uçlu demetler, filaman sarım (filament winding) ve pultrüzyon yoluyla tanklar ve borular gibi yapısal kompozit parçaları üretmek için kullanılır.

- *Dokuma demetler* kumaşa dokunmuş fiberglas demetler biçimindedir. Bunlar, panel döküm ve el yatırma (hand lay-up) prosesleriyle üretilen cam elyaf takviyeli polimer kompozit ürünlerinde kullanılır.

- *Cam elyaf hasırların* sürekli veya kırılmış hasır formları olabilir. Kısa cam elyaf hasırları üretmek için kıyılmış cam elyaflar bir kimyasal bağlayıcı ile bir bant veya zincire rastgele bağlanır; benzer şekilde, eğer kayışa veya zincire bağlanmak için sürekli elyaflar kullanılıyorsa, sürekli şerit hasırları üretilir.



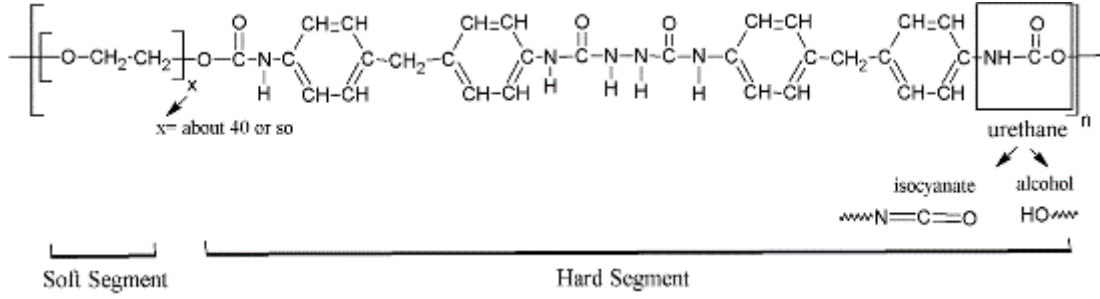
Şekil 5. Cam elyafların üretimi (Wallenberger vd., 2001)

- *Cam elyaf demetleri ve dokumalarının kombinasyonu*, fiberglas hasırlar ve dokuma demet katmanlarının yatırma işlemi ile elde edilen spesifik amaçlar için kullanılan yeni bir üründür.
- *Tekstil iplikleri*, ince elyaf ipliklerinin şekillendirme tüpleri üzerinde hava ile kurutulması ile üretilir.
- *Kırpılmış/kısa cam elyafları* Şekil 5'te de görülen ıslak şekillendirme (wet forming) veya doğrudan doğrama (direct chop process) prosesleri ile imal edilir. Islak şekillendirme işleminde, önce ıslak şekillendirme paketleri kurutulur ve toplanır. Toplanan paketler bir kesiciye beslenir, boyutlandırılır ve ambalajlanır. Öte yandan, doğrudan kesme işleminde, burçta oluşturulan ıslak şeritler, boyutlandırma işleminden sonra doğrudan doğranır. Daha sonra kırpılmış elyaflar toplanır, kurutulur, boyutlandırılır ve ambalajlanır. Bu ürünler çoğunlukla termoplastikler için enjeksiyon kalıplama endüstrisinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, kütleli kalıplama bileşiklerinde termosetlerin takviye edilmesi için de kullanılabilirler (Wallenberger vd., 2001).

2.3 Termoplastik Poliüretan Elastomerler

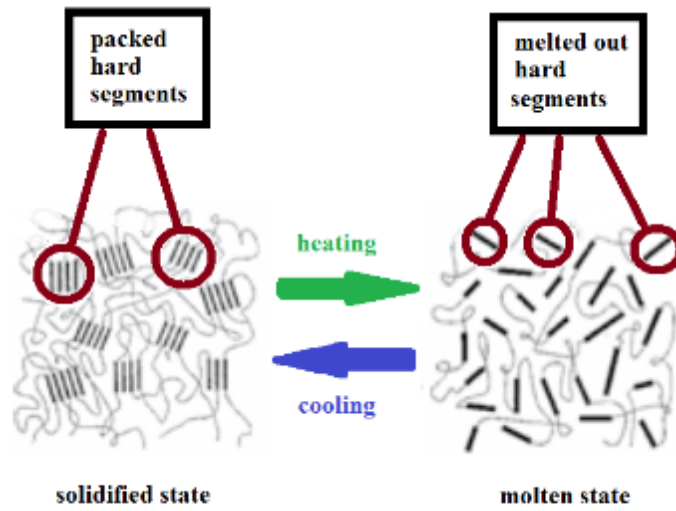
Termoplastiklerin işlenebilirliğine sahip olan ilk homojen elastomerik malzeme termoplastik poliüretan elastomerlerdir (TPU). TPU'nun üretimi termoplastik elastomerlerin artan trendine öncülük etmiştir (Drobny, 2014). Günümüzde TPU otomotiv iç mekanlarında, ayakkabılarda, esnek hortumlarda ve tüplerde, cep telefonu düğmelerinde, kapaklarda, mühür ve o-ringlerde, yapıştırıcılarda, kablo ceketlerinde, spor ve eğlence malzemelerinde vb. kullanılmaktadır (Martin vd., 2012).

Termoplastik poliüretan elastomerler, Şekil 6'da görüldüğü gibi yumuşak segment (uzun zincirli dioller) ve sert segmentin (diizosiyanatlar ve kısa zincirli uzatıcı) birbirini izleyerek oluşturduğu, doğrusal, blok kopolimerlerdir. TPU'nun elastik özelliklerinin çoğunluğu elastomerik bir matris görevi gören yumuşak segmentinden kaynaklanmaktadır. Sert segment ise çapraz bağlama ve güçlendirici dolgu malzemesi görevindedir. Ek olarak, bu çapraz bağlama kimyasal bir çapraz bağlama değildir. Isı veya çözücülerin etkisi, sert segmentlerdeki çapraz bağları parçalayabilir, ancak bu etki, ısı veya çözücü ortamdan kaldırıldığında geri kazanılabilir (Drobny, 2014).



Şekil 6. Termoplastik poliüretan elastomer (TPU)'nun kimyasal yapısı

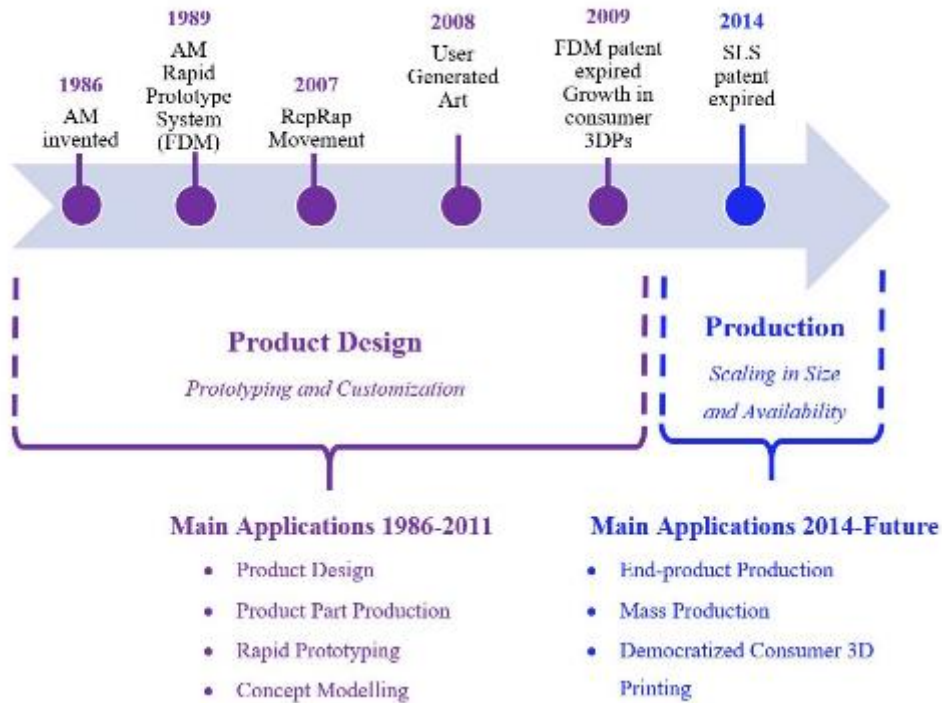
TPU'nun dikkat çeken mekanik özelliklerinin ve termoplastik yapısının sırrı, yumuşak ve sert segmentlerin oda sıcaklığında karışmaz olmaları nedeniyle mikro faz ayrılması ve dolayısıyla nano düzeyde yumuşak ve sert segmentlerin oluşturduğu dokudur (Martin vd., 2012). Sert segmentlerde, bir miktar kristallenme gözlenirken, yumuşak segmentlerin polaritesi ve erime sıcaklığı, sert parçalarinkinden önemli derecede düşüktür. Bu faktörler, faz ayrımının itici gücüdür. Sert segmentlerin erime sıcaklığının üzerinde, işlenebilen homojen viskoz bir eriyik elde edilirken, oda sıcaklığında, yumuşak ve sert segment alanları geri kazanılır ve elastik özelliklere ulaşılır (Şekil 7) (Drobny, 2014). Kovalent çapraz bağlara sahip diğer elastomerik malzemelerin morfolojisine göre daha yüksek tokluk ve çekme dayanımının kaynağı bu faz ayrılmasıdır. Ayrıca, kimyasal çapraz bağlantının yokluğu, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, sıcak presleme vb. yoluyla işlenebilirlik ile sonuçlanmaktadır (Thomas ve Stephen, 2010).



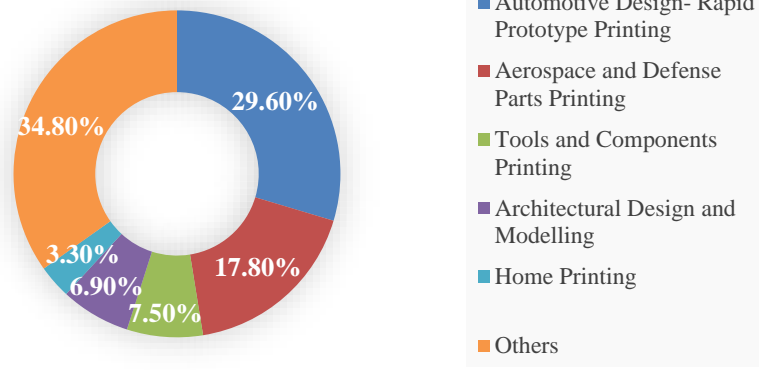
Şekil 7. TPU'nun sert ve yumuşak segmentleri

2.4 3D Yazıcı / Eklemeli Üretim Tekniği

3D yazıcı teknolojisi, bilgisayar ortamındaki bir nesnenin dijital bir modelinin uygun bir malzemeyi katman katman eklenerek gerçek bir ürüne dönüştürülmesi olarak tanımlanan bir imalat biçimidir (Gibson vd., 2010). Şekil 8'de (Cotteleer, 2014) bu teknolojinin zaman içindeki gelişimi ve ayrıca fütüristik beklentiler verilmektedir. İlk patentli 3D yazıcı, 1986 yılında Charles Hull tarafından icat edilen Stereolitografi (SLA) tekniğidir. Ardından 1989'da "Eriyik Yığıma Modelleme" (Fused Deposition Modelling, FDM) ve " Seçkili Lazerli Sinterleme " (Selective Laser Sintering, SLS) teknolojileri geliştirildi. 2007'den itibaren, Dr Adrian Bowyer'ın tanıttığı açık kaynaklı ve düşük maliyetli bir 3D yazıcı eğilimi olan "RepRap Hareketi", dünyaya yayıldı. RepRap kendinin kopyası olan yeni yazıcıları FDM teknolojisi kullanarak parçalarını çoğaltma sürecine dayanmaktadır. FDM ve SLS teknolojilerinin patentlerinin geçerliliğinin sona ermesiyle birlikte, Şekil 9'da verilen birçok sektörlerde prototiplendirme ve imalat tekniği olarak 3D yazıcılar, gittikçe daha popülerleşmiştir. Şekil 9 pazar araştırması şirketi IDC (International Data Corporation)'nin araştırmasına göre 2016'daki 3D yazıcıların pazardaki kullanım dağılımını (IDC, 2017) göstermektedir.



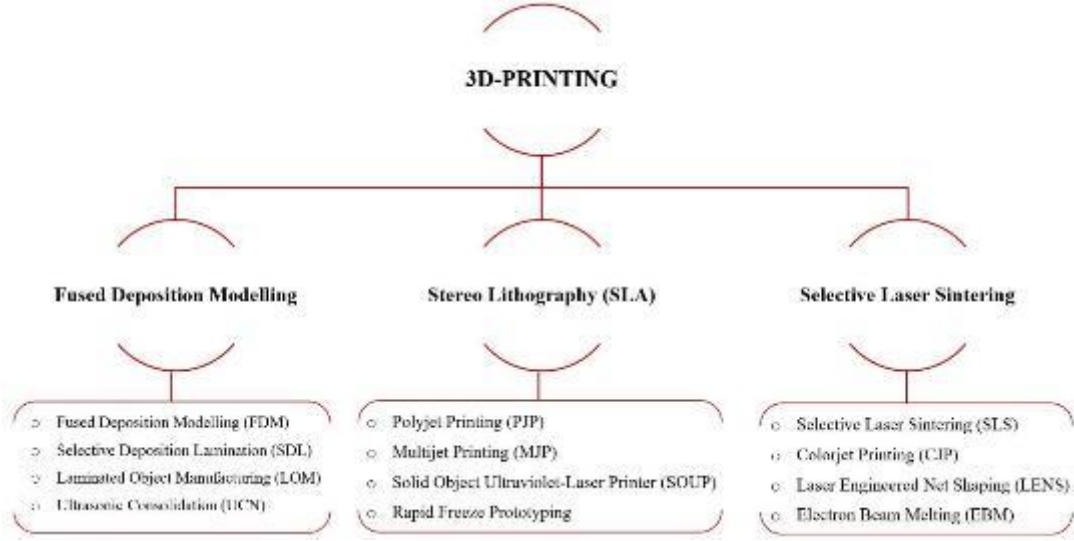
Şekil 8. 3D yazıcı / eklemeli üretim teknolojisinin evrimi (Cotteleer, 2014)



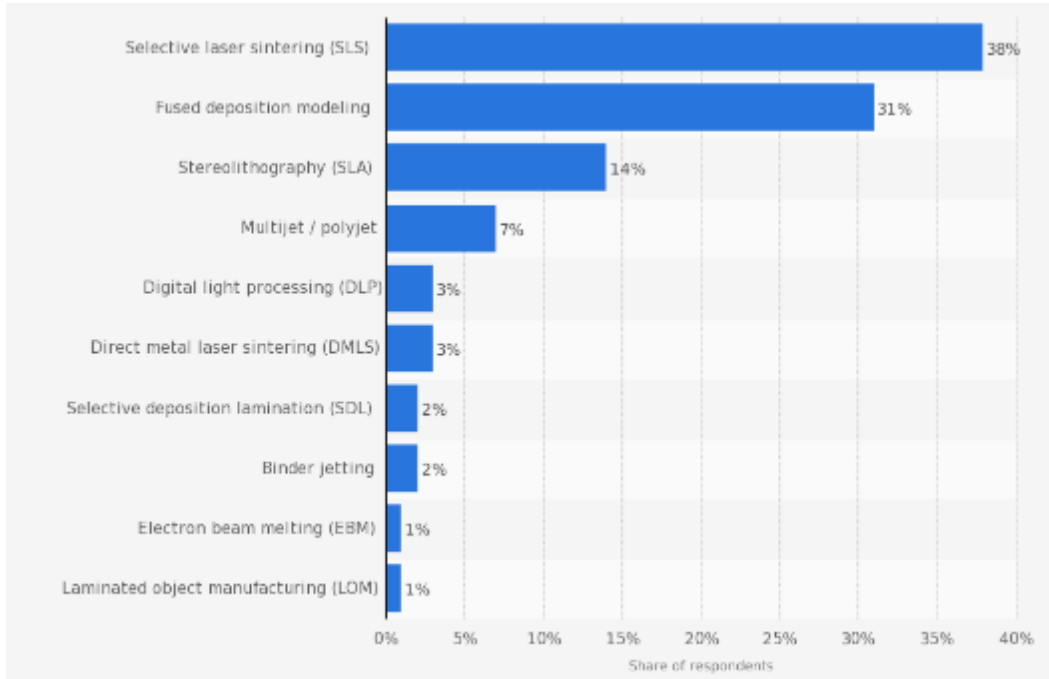
Şekil 9. Dünya çapında 2016 yılındaki 3D yazıcı kullanım alanına göre pazar dağılımı (IDC, 2017)

3D yazıcı teknolojisi genel olarak üç ana süreçle sınıflandırılabilir. Bu ana süreçler ve alt grupları Şekil 10'da listelenmiştir. Bunlardan birincisi " Eriyik Yığıma Modelleme " (FDM) prosesidir. Bu işlemde, bir termoplastik malzemeyi eritip katman katman kaynaştırarak 3 boyutlu nesne üretilir. İkincisi olarak, "Stereolitografi" (Stereo Lithography, SLA) prosesinde ise sıvı termoset reçineleri veya kompozitleri kürleşmeyi sağlayan mavi ışık ile 3D objeye dönüştürülür. Öte yandan, "Seçkili Lazerli Sinterleme" (SLS) işlemi metal, seramik, naylon veya alaşım tozlarını ince bir tabaka halinde döşenerek sinterlenmesi temeline dayanır. Bir katman tamamen sinterlendiğinde, başka bir toz katmanı yayılır ve bu işlem, 3D nesne oluşana kadar devam eder (Izdebska vd., 2016). Bir Fransız 3D yazıcı şirketi olan Sculpteo tarafından yapılan ve Amerikalı iş dünyası dergisi *Forbes*'ta yayınlanan araştırmaya göre 2016'da en çok tercih edilen 3D yazıcı teknolojileri %38 ile SLS ve %31 ile FDM teknolojileridir (Şekil 11) (Columbus, 2016).

FDM yöntemi, diğer eklemeli üretim teknolojilerine kıyasla nihai ürün üretimi için en yüksek potansiyele sahip olan prosesidir. Bu işlemde, Şekil 12'de gösterildiği gibi, bir termoplastik filaman ekstrüzyon sisteminden geçirilerek ısıtma ünitesinde erime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta yumuşatılır. Akışkanlaştırılmış malzeme nozülünden dışarı itilir ve katman katman katılır. Bu kafa sistemi bilgisayar kontrolü ile çalışır ve nesnenin önce dış duvarını oluşturur, ardından içini doldurur (Carneiro vd., 2015). Günümüzde, FDM işlemi için filaman hammaddeleri olarak, PLA (polilaktit), ABS (akrilonitril-butadien-stiren), PC (polikarbonat), PA (poliamid) vb. gibi birçok termoplastik kullanılmaktadır.



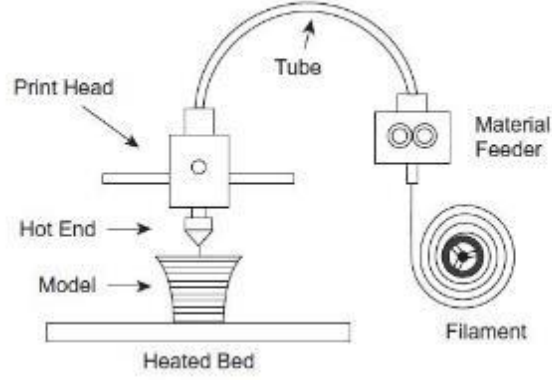
Şekil 10. 3D yazıcı tekniği proseslerinin sınıflandırılması



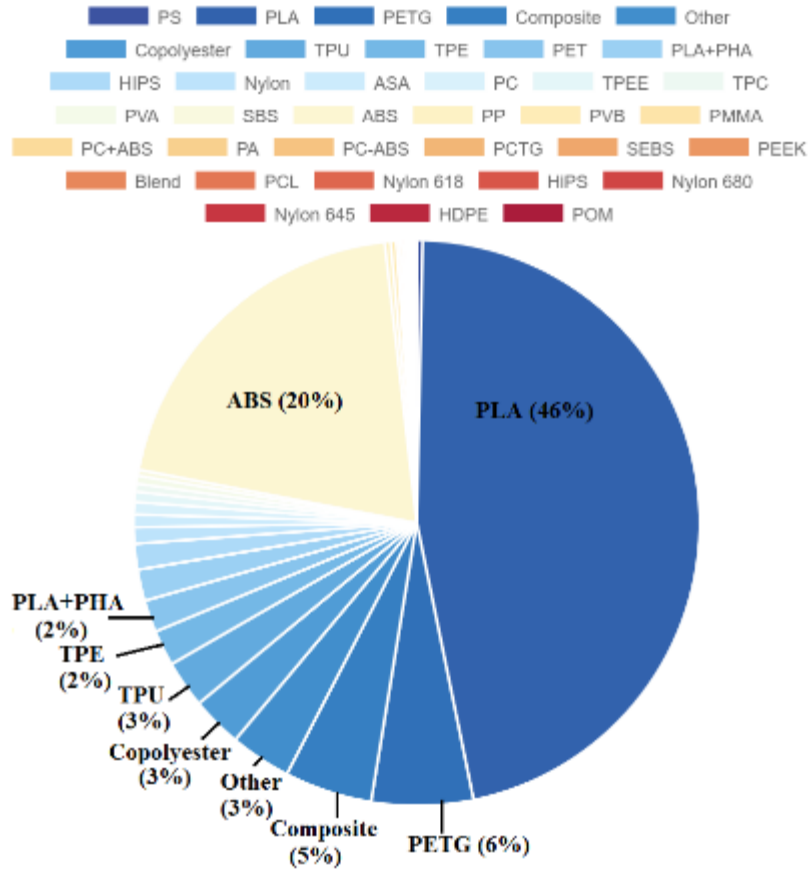
Şekil 11. 2016 yılı başında en çok tercih edilen 3D yazıcı teknolojileri (Columbus, 2016)

Şekil 13'te de ortaya konduğu gibi bu termoplastikler arasında PLA ve ABS filamanlar piyasaya egemen durumdadırlar. Bunun yanı sıra, PLA, mısır nişastası gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi; sürdürülebilirliği ve çevre dostu doğası sebebiyle diğer petrol esaslı alternatiflere karşı öne çıkmaktadır. Ayrıca, PLA ABS'den daha düşük erime sıcaklığına sahiptir, bu nedenle üretim sırasında daha az enerji tüketimi sağlarken daha yüksek boyutsal kararlılığı eğilmeyi

(warping) önler. Tüm bu avantajlar PLA'yı 3D yazıcı pazarında en çok tercih edilen filaman malzemesi haline getirmektedir.



Şekil 12. Eriyik yağma modelleme (FDM) prosesinin şematik gösterimi (Izdebska vd., 2016)



Şekil 13. Temmuz 2017 itibariyle FDM prosesinde kullanılan filamanlar (2017)

Termoplastik parçaların imalatı için en avantajlı üretim tekniğinin enjeksiyon kalıplama olduğu bilinmektedir. Bu teknik temelde "doldurma", "paketleme" ve "soğutma" olmak üzere üç adımdan oluşur. Eritilmiş polimer, basınç kullanılarak katılaşmasına yol açan soğuk kapalı bir kalıp boşluğuna enjekte edilir. Düşük işgücü maliyeti, yüksek tasarım esnekliği ve sıkı boyut kontrolü ile yüksek ürün kalitesi nedeniyle, enjeksiyon kalıplama polimer endüstrisinde halen en çok tercih edilen üretim yollarından biridir. Öte yandan, polimer parçaların enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilmesinde, kalıp sistemi ve makine aksamı sebebiyle başlangıç maliyeti yüksektir. Bu nedenle, küçük ölçekli üretimler için, toplam üretim maliyeti çok yüksek olabilir. Öte yandan geleneksel çıkarmalı üretim tekniklerinin aksine, 3D yazıcı ile üretim teknikleri yalnızca daha hızlı ve daha ucuz değildir, aynı zamanda malzeme kaybını da ortadan kaldırır. Bu açıdan, bugün 3D yazıcı ile şekillendirme, geleneksel şekillendirme yöntemleri karşısında önemli bir alternatiftir.

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Günümüzde mühendislik polimerleri (termoplastikler ve termosetler) temel olarak hafifliği ve işlenmesinin kolay olması nedeniyle birçok geleneksel metalik ve seramik malzemenin yerine geçmektedir. Bununla birlikte, bu mühendislik polimerlerinin çoğu petrol bazlı olduğundan, petrokimyasal kaynaklara erişimde zorluk ve yükselen maliyetler sebebiyle, polimer sanayi bazı problemlerle karşı karşıyadır (Fazita vd., 2016). Bu durum biyopolimerler olarak sınıflandırılan biyo-esaslı polimerlerin geliştirilmesi ihtiyacını yaratmaktadır. Polilaktit (PLA) olarak da adlandırılan poli (L-laktik asit), alifatik polyester yapısına sahip en önemli termoplastik biyopolimerden biridir. Mısır nişastası gibi tamamen yenilenebilir kaynaklardan sentezlenen PLA, yüksek biyoyumluluk ve bazı biyolojik bozunabilirlik özelliklerinden dolayı günümüzde çoğunlukla biyomedikal, tekstil ve gıda ambalaj uygulamalarında kullanılmaktadır. PLA'ya olan talep günden güne artmakla birlikte, 2020 yılına kadar küresel üretim kapasitesinin 800000 ton / yıl'a ulaşması beklenmektedir (Chen vd., 2016).

Öte yandan, diğer biyopolimerlere kıyasla PLA'nın oldukça yüksek mekanik ve ısıl özellikleri vardır, ancak konvansiyonel mühendislik termoplastikleriyle karşılaştırıldığında geçerli bu özellikler yeterli değildir. Dolayısıyla, PLA'nın sadece mekanik dayanımını ve elastik modülü değil, aynı zamanda doğasından gelen kırılabilirliğinden ötürü tokluğu da geliştirilmelidir.

3D Yazıcı / Eklemeli Üretim (3D printing / additive manufacturing) teknolojisi, bir objenin bilgisayar ortamındaki dijital modelini uygun bir malzeme ile katman katman birleştirilerek gerçek ürüne dönüştürülmesi olarak tanımlanmaktadır. Üretim genellikle kolayca eriyen ve ardından katılaştıran termoplastik filamentlerin kullanıldığı 3-boyutlu yazıcılar ile yapılmaktadır. Geleneksel prototip oluşturma yöntemlerinden daha hızlı ve ekonomik oluşunun yanı sıra, konvansiyonel Çıkarmalı Üretim (subtractive manufacturing) teknolojileri ile kıyaslandığında malzeme kaybını tamamen yok etmesi nedeniyle popülerleşen 3D Yazıcı teknolojisi, son yıllarda prototip çalışmalarının yanı sıra birçok farklı alanda da kullanılmaya başlanmış ve konvansiyonel enjeksiyon kalıplama gibi yöntemlere bir alternatif olmuştur.

3.1 PLA/Cam Elyaf Kompozitlerinin Mühendislik Performansı Üzerine Çalışmalar

Polimer matrislerin dayanım (mukavemet) artırımı elyaf takviyeleri ile sağlanabileceği bilinirken, toklaştırma elastomer harmanlaması (blending) ile sağlanabilir. Literatürdeki çalışmaların çoğu biyomedikal çalışmalardır (Ahmed vd., 2009a, 2011b; Felfel vd., 2013; Felfel vd., 2013a, 2013b; Felfel vd., 2011; Han vd., 2013; Haque vd., 2010; Haque vd., 2010; Hasan vd., 2012a, 2013b; Mohammadi vd., 2011) ve E-cam elyafları yerine fosfat cam elyafları kullanılmıştır. Çünkü, kemik yapısı ile fosfat cam elyafları kimyasal içerik olarak çok benzemektedir. Bu biyomedikal çalışmaların temel amacı, doku mühendisliği yoluyla biyolojik olarak parçalanabilen ve biyouyumlu bir implant materyali geliştirmektir. Özellikle zararlı veya toksik etki göstermeden biyolojik olarak emilirken ağırlığı iyileşen kemiğe yavaş yavaş aktaracak bir bozunma oranına sahip olacak kemik fiksasyonları araştırılmıştır. Bu doku mühendisliği çalışmaları, fosfat cam elyafları ve PLA matrisi arasındaki ara yüzey kalitesi, kompozitlerin sitolojik uyumluluğu ve mekanik özellikleri ile *in vitro* şartlar altında bu özelliklerin bozunum ve korunma seviyelerine odaklanmıştır.

Literatürde E-cam elyafları ile güçlendirilmiş PLA matrisli kompozitlerin incelendiği çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Bu çalışmaların ilkinde, Lin vd. (2014) saf PLA ve PLA/PC (70/30) harmanlarını ağırlıkça %10, %20, %30 GF takviyesi ile çift vidalı ekstrüder kullanarak güçlendirmiştir. Enjeksiyon kalıplama yöntemi ile şekillendirilen numunelerin mekanik test sonuçları göstermiştir ki ağırlıkça %30 GF takviyesi çekme dayanımını %84, eğme dayanımını %73 ve çentikli Izod darbe dayanımını %200 arttırırken, harmanın sünekliğini %71 azaltmıştır.

Bir diğer çalışmada Lu vd. (2016) PLA/HDPE (60/40) harmanına ağırlıkça %5, 10, 20, 30 GF ekleyerek ağırlıkça %30 GF takviyesinin çekme dayanımını %75 arttırırken, darbe dayanımı ve sünekliği sırasıyla %57 ve %83 oranında azalttığı sonucuna varmışlardır.

Huda vd. (2006) 'nin çalışmasında, yine çift vidalı ekstrüder ve enjeksiyon kalıplama kullanılarak üretilmiş PLA matrisli ağırlıkça %30 GF takviyeli kompozitlerde çekme ve eğme dayanımları sırasıyla %28 ve %10 artmıştır. Buna ek olarak, elastik modül %145, eğme modülü %152 ve çentikli Izod darbe dayanımı %53 yükselmiştir.

Bir diğerk benzer çalışmanın (Jaszkievicz vd., 2013) sonucuna göre ise ağ. %30 GF ile güçlendirilmiş PLA matrisli kompozitlerin çekme modülü %188 artarken, çentikli Charpy darbe dayanımı %531 artış göstermiştir.

Literatür taramasına göre PLA'nın doğasında olan kırılmalığın üstesinden gelmek için elastomerik toklaştırma kullanılmaktadır. Bu çerçevede, literatürdeki çalışmalar özellikle PLA'yı doğal veya sentetik kauçuk (Bitinis vs., 2011; Jaratrotkamjorn vd., 2012; Yıldız vd., 2014; Zhang vd., 2013) ya da termoplastik poliüretan elastomer (TPU) (Dai vd., 2016; Feng ve Ye, 2011; Han ve Huang, 2011; Hong vd., 2016; Jia vd., 2015; Kaynak ve Meyva, 2014; Liu vd., 2014; Liu vd., 2016; Oliaei ve Kaffashi, 2016; Oliaei vd., 2016; Shi vd., 2014; Shi vd., 2013; Yu ve Huang, 2015; Yu vd., 2014; Zhang vd., 2015; Zhao vd., 2015; Zhou, Luo vd., 2015) gibi elastomerik malzemeler ile harmanlanmasına odaklanmışlardır. Bu çalışmaların ortak sonucu olarak dayanım ve modül değerlerinden bir derece ödün verilerek, etkili elastomerik toklaştırma mekanizmaları sayesinde PLA'nın tokluk ve süneklik değerlerinde oldukça önemli artışlar sağlanabilmektedir.

PLA'nın mekanik davranışını geleneksel mühendislik termoplastikleri ile karşılaştırmak için, elyafın dayanım arttırması ile elastomerik toklaştırmanın etkilerini birlikte düşünmek akıllıca olacaktır. Ancak yapılan taramalara göre GF takviyesinin ve TPU harmanlamasının bir arada kullanımının etkileri hakkında literatürde henüz bir çalışma bulunmamaktadır.

3.2 PLA/Cam Elyaf Kompozitlerinin 3D Yazıcı / Eklemeli Üretim Tekniğinde Kullanılabilirliği Üzerine Çalışmalar

Literatür taraması sonucunda görülmüştür ki, biyomedikal araştırmalar dışında, PLA bazlı malzemelerin 3D yazıcı tekniğinde kullanımını inceleyen çalışmaların sayısının ondan fazla olmadığı görülmüştür. Bu çalışmalar (Chen vd., 2017; Drummer vd., 2012; Duigou vd., 2016; Guo vd., 2015; Postiglione vd., 2015; Sa'ude vd., 2014; Serra vd. , 2013; Serra vd., 2014) özellikle 3D yazıcı tekniğinin proses parametrelerinin PLA harman ve kompozitlerinin mekanik ve diğer özelliklerine etkilerini incelemektedir.

Eğer 3D yazıcı yöntemleri alternatif bir şekillendirme tekniği olarak düşünülürse, 3D yazıcı ve geleneksel enjeksiyon kalıplama tekniği ile şekillendirilen numunelerin özellikleri karşılaştırılmalıdır. Ancak literatürde 3D yazıcı ve enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilmiş PLA bazlı olmayan bazı termoplastik numunelerin davranışlarını karşılaştıran yalnızca dört çalışma (Franchetti ve Kress, 2017; Huber vd., 2016; Miller vd., 2017; Weng vd., 2016) bulunmaktadır. Bu çalışmaların ilkinde Franchetti ve Kress (2017) tarafından çeşitli üretim miktarları (batch size) için 3D yazıcı ve enjeksiyon kalıplamanın karşılaştırmalı bir maliyet analizi yapılmış ve üretim miktarlarına göre bir “kritik sayı” belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu “kritik sayı” üzerindeki üretim miktarları için enjeksiyon kalıplamanın uygun maliyetli olduğu, ve küçük ölçekli seri üretimlerde ise 3D yazıcı tekniğinin maliyetinin daha düşük olduğu ortaya çıkmıştır.

Bir başka çalışmada (Huber vd., 2016) 3D yazıcı ve enjeksiyon kalıplama teknikleri ile şekillendirilmiş poliamid 11 (PA11) matrisli NdFeB tozu ile takviye edilmiş kompozitlerin manyetik histerezis davranışları karşılaştırılmış ve 3D yazıcı tekniğinin katmanlı yapısının izotropik açıdan olumsuz bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Miller vd., (2017) mekanik özelliklerini karşılaştırmak için termoplastik polikarbonat üretilen (PCU) numuneleri hem enjeksiyon kalıplama hem de 3 Boyutlu baskı ile şekillendirmişlerdir. Uygun baskı parametreleri ve PCU'nun yüksek tokluğundan dolayı; 3D yazıcı ile şekillendirilen numunelerin çekme, basma, kayma ve yorulma dayanımı enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilen numunelerle aynı çıkmıştır.

Diğer bir çalışmada (Weng vd., 2016) 3D yazıcı ve enjeksiyon kalıplama yöntemleriyle şekillendirilmiş saf akrilonitril bütadiyen stiren (ABS) ile ABS'nin ağırlıkça %1, 3, 5 montmorillonit (MMT) takviyeli nanokompozit numunelerin çekme mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. 3D yazıcı ile şekillendirilen numunelerin çekme dayanımı ve modüllerinin hepsinin enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilenlerden daha düşük olduğu belirtilmiştir. Örneğin, 3D yazıcı ile üretilen ABS numunelerinin gerilme mukavemeti enjeksiyon kalıplama ile üretilenlerden %45 daha düşük iken, 3D yazıcı ile üretilen ABS/%5 MMT nanokompozit numunelerinki %39 daha düşük çıkmıştır. Bu düşüşlerin olası sebepleri makalede tartışılmıştır.

PLA biyopolimeri, sadece biyomedikal uygulamalar için değil aynı zamanda yapısal mühendislik uygulamaları için de petrol esaslı termoplastiklere önemli bir alternatif olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle 3D yazıcı ve geleneksel enjeksiyon kalıplama teknikleriyle

Şekillendirilen PLA bazlı numunelerin mekanik performanslarının karşılaştırılması gerekmektedir. Ancak yapılan taramalara göre, literatürde atıf yapılan böyle bir çalışma bulunmamaktadır.

4. GEREÇ VE YÖNTEM

4.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada, PLA matris malzemesi, NaturePlast (Fransa)'dan tedarik edilen ekstrüzyon dereceli (PLE 001) ticari L-laktik asit tipi polilaktid olmuştur. PLA'nın teknik veri kağıdına göre, erime sıcaklığı 145° ila 155°C arasında, bozunma sıcaklığı 240° ila 250°C arasında, 190°C'de erime akış indeksi 2-8 g/10 min ve yoğunluğu 1.25 g/cm³tür. Ayrıca ortalama moleküler ağırlığı, Malvern CGS-3 cihazıyla statik ışık saçılması (SLS) spektroskopisi tekniği ile 375 600 g/mol olarak belirlenmiştir.

Kullanılan GF takviyesi sırasıyla ortalama uzunluk ve çapı 4.5 mm ve 10.5 µm olan E-cam tipi kırılmış elyaflardır (CamElyaf Türkiye, Cam Elyaf, PBT2). Üretici firma, elyafların PBT ve PET termoplastik polyesterleri ile uyumlu bir silan ile kaplandığını belirtmiştir.

Elastomerik toklaştırıcı olarak poliüretan tipi termoplastik elastomer (TPU) seçilmiştir. Bu TPU (Interplast, Epaflex EL 392 A 25) 1.19 kg/dm³ yoğunluğa, 93 Shore A sertliğine, 40 MPa çekme dayanımına ve % 550 kırılmada % uzama miktarına sahiptir.

4.2 PLA Matrisin GF ile Takviyesi ve TPU ile Harmanlanması

Tüm PLA kompozit ve harmanları laboratuvar boyutlu "çift vidalı ekstrüder" kullanılarak eriyik karıştırma yöntemi ile üretilmiştir. İlk olarak PLA tozu ve TPU parçacıkları vakum fırınında sırasıyla 15 saat ve 4 saat ön kurutma işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında kullanılacak malzemeler miktarları ayarlanarak manuel ön karıştırma işleminden geçirilmiştir. Karıştırılan malzemeler laboratuvar boyutlu Rondol Microlab 300 (D=10 and L/D=20) çift vidalı ekstrüder ile eriyik olarak karıştırılmıştır. Bu proses için kullanılan sıcaklık profili ve vida hızı, beslemeden çıkışa doğru olmak üzere 115°-170°-180°-175°-145°C ve 75 rpm'dir.

GF takviyeli PLA matrisli kompozitler, ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 GF miktarları ile üretilmiş ve bu kompozitler, "PLA / x GF" şeklinde adlandırılmıştır. Burada x, kullanılan GF'nin ağırlıkça % 'sini belirtmektedir. TPU kullanılarak toklaştırma işleminde ise, harmanlama sadece ağı. % 10 TPU ile uygulanmıştır, çünkü farklı bir PLA için gerçekleştirilen önceki çalışmamızda (Meyva ve Kaynak, 2015) ağı. % 10 TPU kullanılması, dayanım değerlerinde herhangi bir düşüş olmaksızın optimum tokluk değerleriyle sonuçlanmıştır. Bu numune, PLA/10 TPU olarak adlandırılmıştır. Aşağıdaki sonuçlarda ve tartışma bölümünde tartışılacağı gibi ağı. % 15 GF kullanılması optimum mekanik özellikleri ortaya koymuştur; dolayısıyla PLA/TPU harmanlarında kullanılacak GF takviyesi ağı. % 15 GF içeriği ile uygulanmıştır ve bu numune PLA/10 TPU/15 GF olarak adlandırılmıştır.

4.3 Enjeksiyon Kalıplama Tekniği ile Şekillendirme

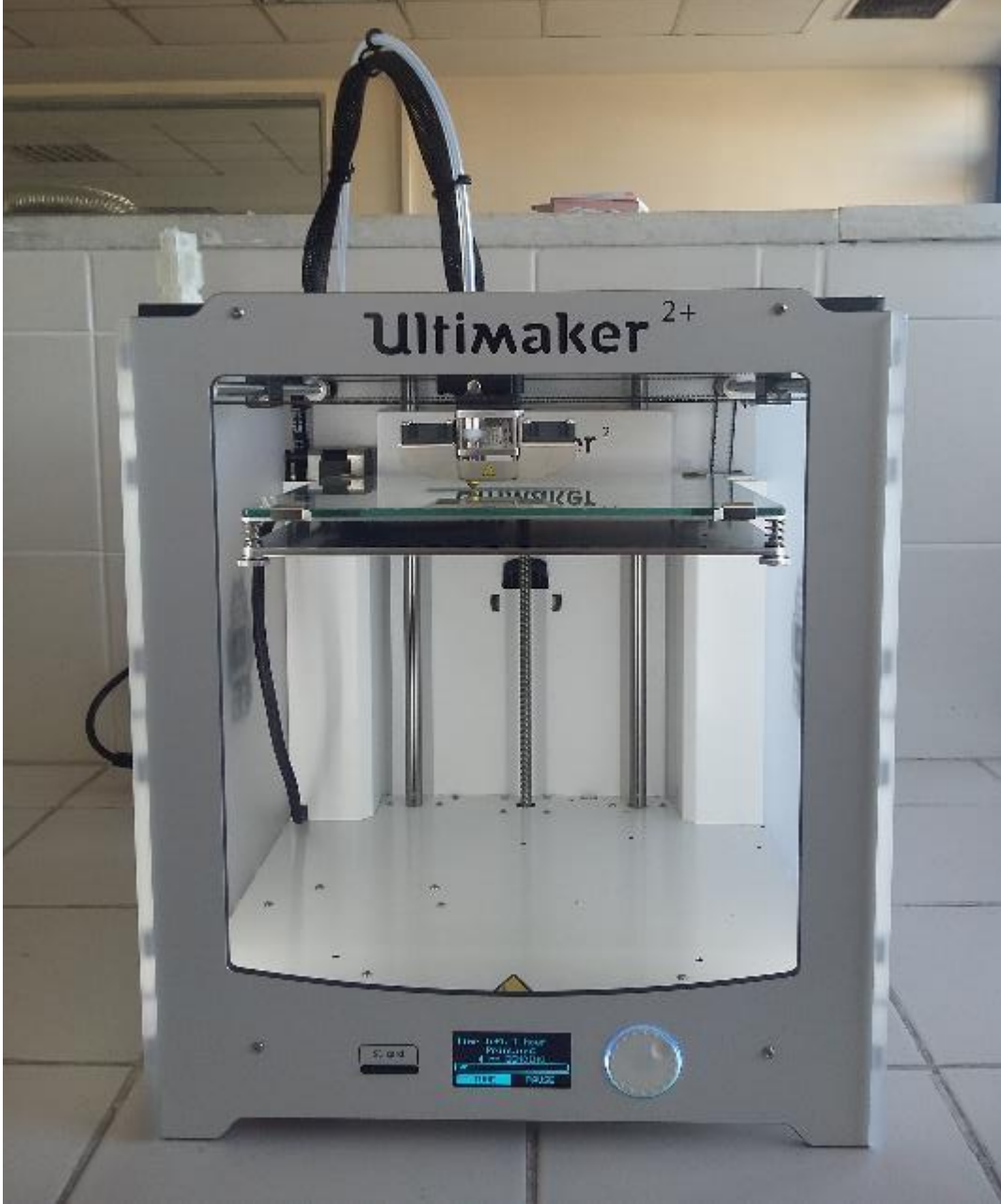
Şekillendirme prosesinden önce, çift vidalı ekstrüderden çıkan sürekli şeritler dört bıçaklı bir kesici kullanılarak 2-3 mm'lik peletler halinde kesilmiş ve bu peletler vakum fırınında 60°C'de 15 saat kurutulmuştur. Testler ve analizler için kullanılacak numuneler ilgili standartlara göre laboratuvar ölçekli enjeksiyon kalıplama cihazında (DSM Xplore Micro) şekillendirilmiştir. Barel ve kalıp sıcaklıkları sırasıyla 160°C ve 35°C olarak belirlenmiştir. Kompozit ve harmanların yeterli derecede eriyebilmelerini sağlamak için barelde tutulan süre ise yaklaşık olarak 7 dakika, 3 aşamalı basınç-zaman profili ise 13 bar 2 s, 13 bar 5 s, ve 12 bar 5 s'dir.

Projenin birinci bölümünde numuneler yalnızca enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilmiştir, herhangi ek bir gösterim kullanılmamıştır. İkinci bölümde ise, enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilmiş bu numuneleri ayırt etmek için italik sonek "*IM*" kullanılmıştır; yani PLA-*IM*, PLA / GF-*IM*, PLA / TPU-*IM*, PLA / TPU / GF-*IM*.

4.4 3D Yazıcı Tekniği ile Şekillendirme

Projenin ikinci bölümünde test numuneleri 3D yazıcı ile şekillendirilmeden önce, çift-vidalı ekstrüderden çıkan sürekli şeritler yaklaşık 2 mm çapta olacak şekilde dikkatlice havada soğutulmuş boş filament makaralar üzerine sarılmıştır. Daha sonra bu filamentler, Ultimaker

2+ (Ultimaker B.V.) markalı "Eriyik Yığıma Modelleme" (Fused Deposition Modeling, FDM) tipi 3D yazıcı (Şekil 14) ile test numunelerini şekillendirmek için kullanılmıştır. Bu cihaz değişebilen nozülleriyle ve birçok proses parametresi ile açık kaynaklı donanıma sahiptir. İşlem hacmi 223 x 223 x 205 mm'dir; nozül ve plaka sıcaklık aralıkları ise sırasıyla 180°-260°C ve 50°-100°C'dir.



Şekil 14. Çalışmalarda kullanılan Ultimaker 2+ (Ultimaker B.V.) markalı FDM tipi 3D yazıcı

Test numunelerinin ilgili standarda uygun boyut geometrileri bir CAD yazılımıyla (SolidWorks) çizdikten sonra, yazıcının Cura 2.3.1 dilimleme yazılımı (slicing software), numune geometrilerinin G-kodunu oluşturmak için kullanılmıştır. Kullanılan yazıcı açık kodlu bir cihaz olduğundan, kullanılacak çok sayıda yazılım parametresi vardır. Bu çalışmada, numunelerin optimum mekanik özelliklerini elde etmek için çeşitli denemeler yapılmış ve kullanılacak yazılım parametrelerinin en önemlilerine karar verilmiştir, kullanılan bu parametreler ve değerleri Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Bu çalışmada kullanılan 3D yazıcı yazılım parametrelerinin en önemlileri

Parametre Adı	Parametre İşlevi	Kullanılan Değer
Katman Yüksekliği	Her tabakanın yüksekliği (mm cinsinden). Yüksek değerler daha düşük çözünürlükte daha hızlı baskılar üretir ve bunun tersi de geçerlidir.	0.06 mm
Duvar Kalınlığı	Dış duvarın yatay yönde kalınlığı. Bu değer, duvar çizgisi genişliğine bölünerek duvarların sayısını tanımlar.	0.6 mm
Üst / Alt Kalınlığı	Baskıda üst ve alt katmanların kalınlığı. Katman yüksekliğine bölünen bu değer, üst / alt katman sayısını tanımlar.	0.72 mm
Dolum Yoğunluğu	Baskı dolgusunun yoğunluğunu ayarlar.	100%
Baskı Hızı	Üretimin hızını belirler.	50 mm/s
İşleme Hızı	Nozülün baskı sırasındaki tarama hızı.	120 mm/s
Baskı Soğutma	Fanlar kısa katman süreleri ve köprüleme ile katmanlardaki baskı kalitesini geliştirir.	Evet
Plaka Yapışma Tipi	BRIM çarpıklığı önlemek için modelin tabanına tek katmanlı düz bir alan ekler. RAFT modelin altına bir çatı işlevinde kalın bir ızgara ekler. SKIRT modelin etrafında ancak modele bağlı olmayan bir çizgi ekler.	Skirt

3D yazıcının donanımında nozül çapı ve sıcaklığı sırasıyla 4 mm ve 180°C olarak seçilmiş olup; plaka sıcaklığı ise 65°C'ye ayarlanmıştır. Numuneler, birbirini izleyen $\pm 45^\circ$ baskı yönünde "yatırılmış konum" da (laying down fashion) üretilmiştir.

3D yazıcı ile şekillendirilmiş bu numuneleri enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilen numunelerden ayırt etmek için italik sonek "*3D*" kullanılmıştır; yani PLA-*3D*, PLA / GF-*3D*, PLA / TPU-*3D*, PLA / TPU / GF-*3D*.

4.5 Taramalı Elektron Mikroskobu ile Morfolojik Analizler

Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilen numunelerin dış görünümündeki farklılıkları gözlemek için fotoğraflayarak makro düzeyde gözlem yapılmıştır. Daha sonra FEA Nova Nano 430 taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında kırılma tokluğu numunelerinin kırılma yüzeylerinde yapısal farklılıkları ve PLA matrisindeki GF ve TPU fazlarının dağılımı açısından morfolojik analiz yapılmıştır. Analiz öncesinde numune yüzeyleri üzerinde elektrostatik yüklenmenin önlenmesi ve iletken yüzeyler elde edebilmek için yüzeyler ince bir altın tabakası ile kaplanmıştır

4.6 Uygulanan Mekanik Testler

Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı teknikleri ile şekillendirilen numunelerin mekanik performanslarındaki farkları gözlemek için önce ISO 527-2 standardına göre uygulanan çekme testi ile çekme dayanımı ve modülü, ardından ISO 178 standardına göre üç noktadan eğme testi ile eğme dayanımı ve modülü ölçülmüştür. Bu testler 5 kN Instron 5565A Üniversal test sistemi altında gerçekleştirilmiştir. Çekme ve eğme testleri dışında; K_{IC} ve G_{IC} kırılma tokluğunu karşılaştırmak için kırılma tokluğu testleri de yapılmıştır. Bu testler, aynı cihaz ile ISO 13586 standardına göre ve özel olarak hazırlanmış çentikli-önçatlaklı numuneler kullanılarak yürütülmüştür. Enjeksiyon kalıplanmış numuneler üzerindeki çentikler ve ön çatlaklar Ceast Notchvis sistemi tarafından standartta tanımlandığı gibi oluşturulmuştur. Her bir numune grubu için, tüm mekanik testler beş kez tekrarlanmış ve özellikler standart sapmaları da dahil olmak üzere ortalama değerler alınarak belirlenmiştir.

4.7 Uygulanan Isıl Analizler

Numunelerin ısıl özelliklerini incelemek için iki farklı ısıl analiz yapılmıştır. İlk olarak, numunelerin önemli geçiş sıcaklıklarının, erime ve kristallenme entalpilerinin belirlenmesi için Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) kullanılmıştır. Analizler azot gazı akışı altında SII X-DSC 700 Exstar cihazı ile yapılmıştır. Sıcaklık aralığı -80° - 220° C, ısıtma hızı ise 10° C/dakika olarak belirlenmiştir. Daha sonra, seçilen numunelerdeki ısıl bozunum sıcaklıklarını belirlemek amacıyla Termogravimetrik Analiz (TGA) yapılmıştır. Analizler azot gazı akışı altında SII TG/DTA 7300 Exstar cihazı ile yapılmıştır. Sıcaklık aralığı 30° - 550° C, ısıtma hızı ise 10° C/dakika olarak belirlenmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Daha önce de bahsedildiği üzere bu çalışma iki farklı bölümden oluşmaktadır. Aşağıdaki iki alt başlıkta bu bölümlerin sonuçları ve tartışmaları yer almaktadır.

5.1 GF VE TPU KATKILARININ ETKİLERİ

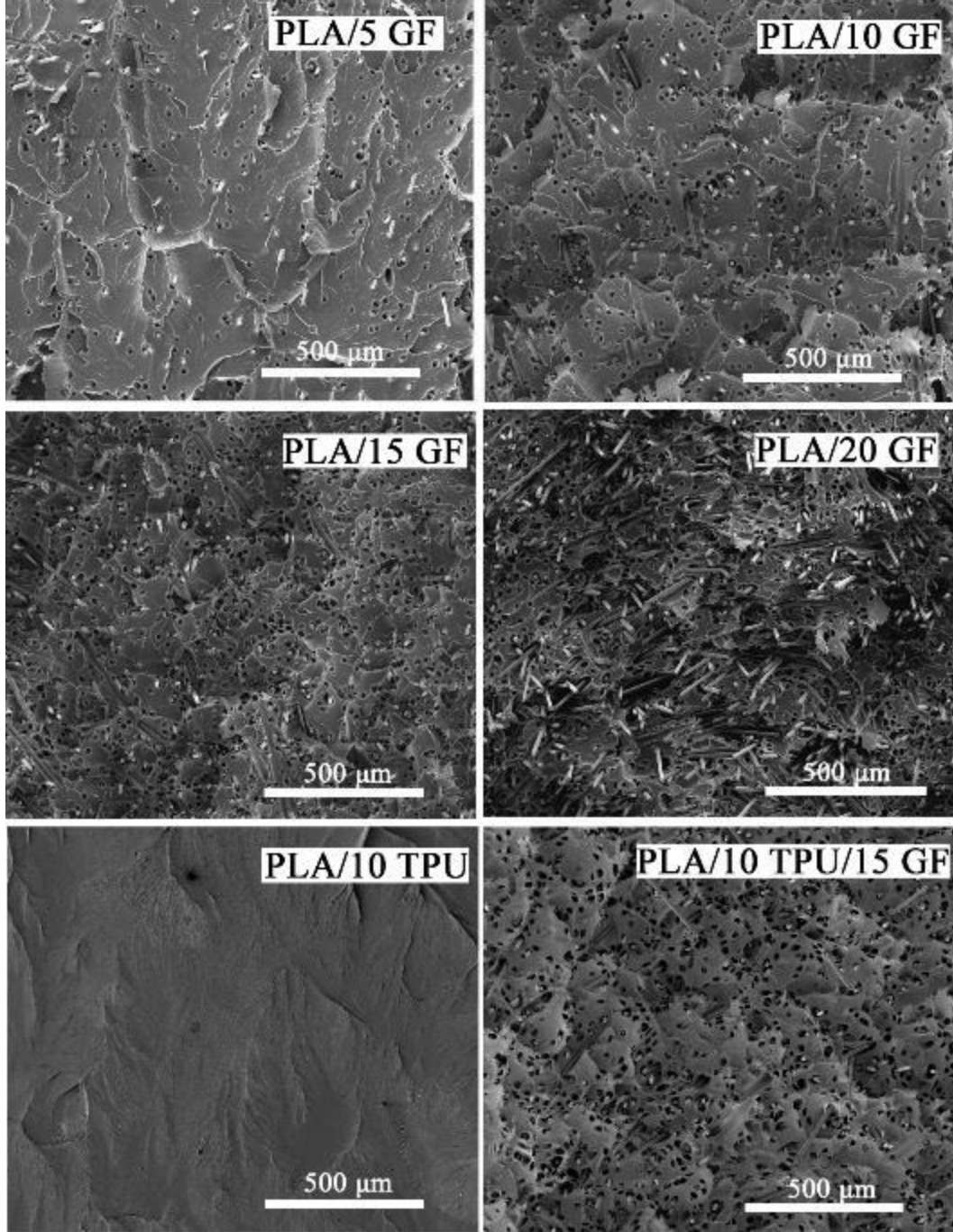
5.1.1 GF Takviyelerinin ve TPU Fazlarının PLA Matrisinde Dağılımı ve Morfolojisi

Fiber takviyelerinin eşit dağılımı, polimer kompozitlerinde gelişmiş mekanik özellikler elde etmenin en önemli faktörlerinden biridir. Bu nedenle, silanlanmış GF katkısının saf PLA ve PLA/TPU harman matrisindeki etkisini gözlemlemek için, kırılma tokluğu test numunelerinin kırılma yüzeyleri üzerinde SEM analizi yapılmıştır.

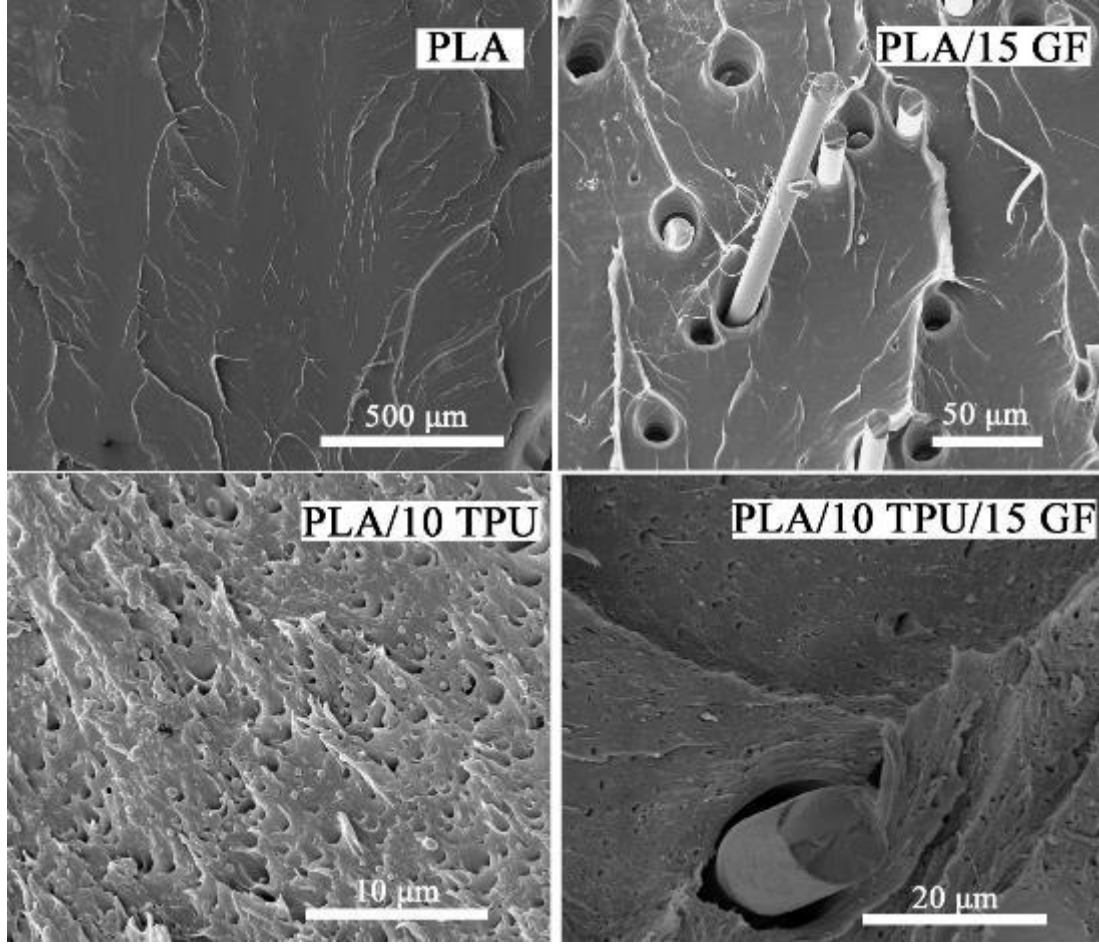
Şekil 15'te düşük büyütme SEM görüntülerinde ağırlık % 5,10,15 GF takviyelerinin saf PLA matrisinde oldukça düzgün bir şekilde dağılmış olduğu görülmektedir. Öte yandan, ağırlık % 20 GF içeriğinin kullanılması, GF dağılımının homojenliğini azaltmış dolayısıyla bir sonraki bölümde tartışılacağı gibi bu oranda katkı eklenmesiyle birlikte mekanik özellikler azalmaya başlamıştır. Şekil 15 ayrıca PLA/TPU harman matrisinde de ağırlık % 15 GF katkısının dağılımında bir sorun olmadığını göstermektedir.

PLA ve TPU polimerlerinin karışmazlığına (immiscibility) bağlı olarak, yuvarlak şekilli mikron boyutlu TPU yapılarının PLA matrisinde iki fazlı bir yapıya neden oldukları bilinmektedir. Bu TPU fazları mikron boyutlara sahip olduklarından, sadece Şekil 16'daki gibi yüksek büyütme SEM görüntülerinde gözlemlenebilmektedirler. PLA ve TPU fazları bir miktar uyumlu olduklarından Şekil 16, mikron boyutlu TPU yapılarının da PLA matrisinde homojen şekilde dağılmış olduğunu göstermektedir. Bu kısmi uyumluluğun nedeni, PLA'nın karboksil, hidroksil uç grupları ve ester karbonil grupları ile TPU'nun sert segment bölümlerinin polar grupları arasındaki etkileşimlerdir.

Ayrıca Şekil 16 her iki matriste de GF takviyelerinde belirli seviyelerde "matris-elyaf ayrışması" (debonding) ve "elyaf çıkması" (pull-out) olduğunu göstermiştir. İlerleyen bölümlerde tartışılacağı gibi, bu olgular ek toklaştırma mekanizmalarına yol açmaktadır.



Şekil 15. Saf PLA ve PLA/TPU harman matrisindeki GF dağılımını gösteren düşük büyütme SEM kırılma yüzeyi görüntüleri



Şekil 16. Mikron boyutlu TPU fazlarını ve GF takviyelerinin ara yüzeydeki elyaf ayrışması ve elyaf çıkmasını gösteren yüksek büyütme SEM kırılma yüzeyi görüntüleri

5.1.2 GF ve TPU Katkılarının PLA'nın Dayanım ve Modülüne Etkileri

GF takviyesinin ve TPU harmanlamasının PLA'nın dayanım (mukavemet) ve elastik modülüne olan etkilerini araştırmak için çekme testleri ve üç-nokta eğme testleri yürütülmüştür. Şekil 17'de "çekme gerilim-gerinim" ve "eğme gerilim-gerinim" eğrileri verilmiştir. Ayrıca çekme testleri ile belirlenen "Çekme Dayanımı (σ_{TS})" ve "Çekme Modülü (E)" değerleri ile eğme testleri ile belirlenen "Eğme Dayanımı (σ_{Flex})" ve "Eğme Modülü (E_{Flex})" değerleri Tablo 3'te gösterilmektedir. Ayrıca, Şekil 18'de, artan GF içeriğinin PLA/GF kompozitlerinin dayanım ve elastik modül değerleri üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır. Ek olarak, TPU'nun ağırlık % 15 GF

takviyeli ve takviyesiz olarak harmanlanmasının, dayanım ve modül değerleri üzerindeki etkileri de Şekil 20'de değerlendirilmektedir.

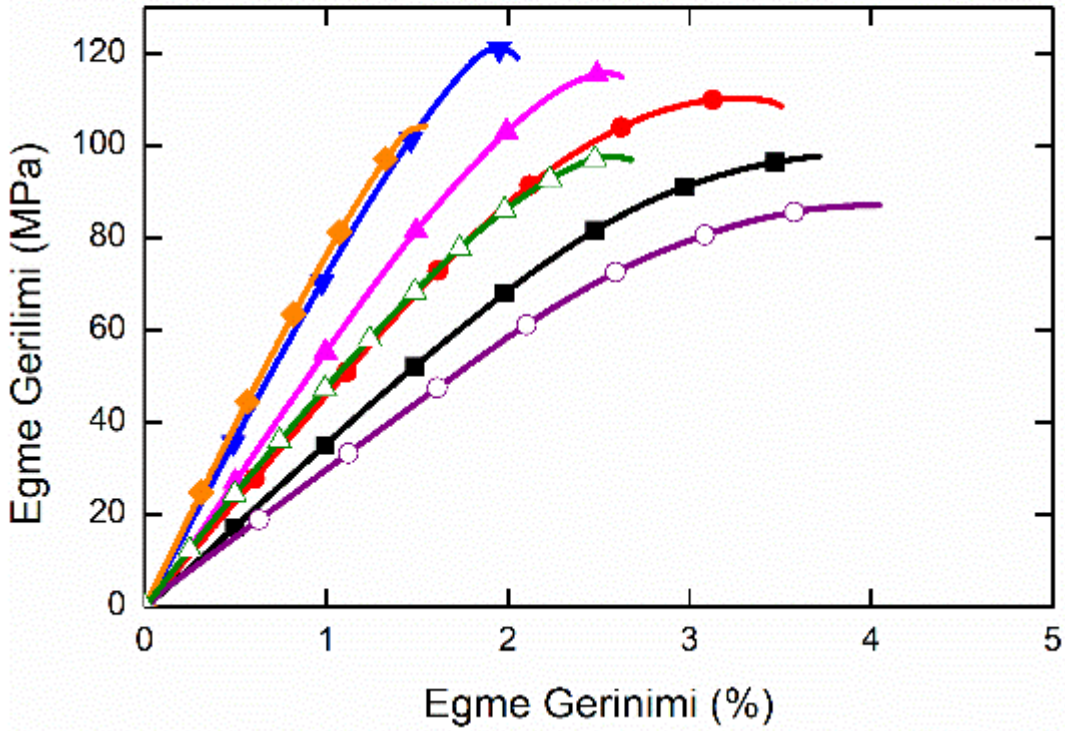
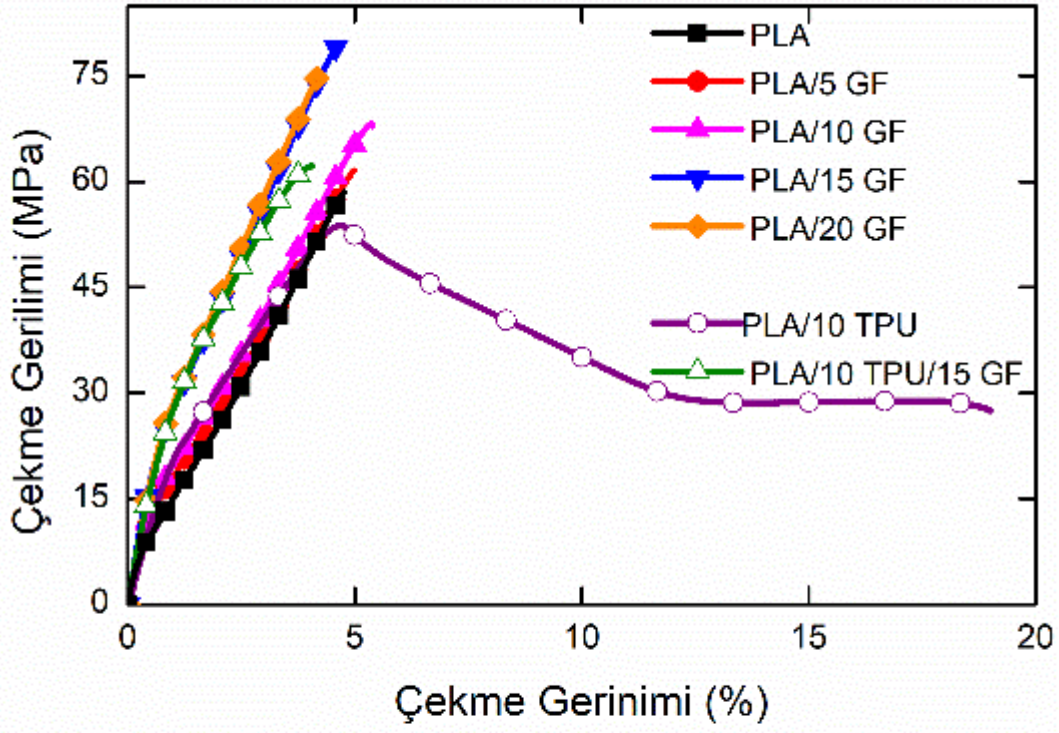
Şekil 17, 18 ve Tablo 3, GF takviyesinin PLA matrisinin dayanım ve modül değerlerini iyileştirmek için çok etkili olduğunu açıkça göstermektedir. Çünkü, kompozitlerdeki güçlenmenin temelde polimer matrisinin makromoleküler zincirlerinin hareketliliğinin azaltılması ve uygulanan yükün matris malzemesinden takviye malzemesine transferi yoluyla indüklendiği bilinmektedir. Bu güçlendirme mekanizmalarının etkili olabilmesi için gerekli şart, matris ile takviye yüzeyleri arasında yeterli derecede ara yüzey bağlanması olmasıdır. Bu çalışmada ara yüzey bağlanması silanlanmış GF takviyeleri kullanılarak elde edilmiştir.

GF içeriği arttıkça (ağ.% 15 GF'ye kadar) PLA matrisinin çekme (σ_{TS}) ve eğme dayanımının (σ_{Flex}) da arttığı görülmektedir. Bu kompozisyonda σ_{TS} ve σ_{Flex} 'teki artışlar sırasıyla % 32 ve % 21'dir. Önceki bölümde de tartışıldığı gibi, bu bileşimin üzerinde takviye yapıldığında, yani ağ.% 20 GF, GF takviyelerinin homojen dağılamaması nedeniyle, dayanım değerleri düşmeye başlamıştır. Ancak, saf PLA'nın dayanım değerlerine kıyasla hala oldukça yüksektir.

Elastik modül değerleri açısından değerlendirildiğinde, artan GF içeriği saf PLA modül değerlerine kıyasla hem çekme modülü (E) hem de eğme modülü (E_{Flex}), değerlerinde yine çok önemli artışlar sağlamıştır. Ağ.% 15 GF içeriği, E ve E_{Flex} değerlerinde sırasıyla %48 ve %100 artışlara sebep olmuştur. GF takviyelerinin çok etkili gerginleştirme etkisinden dolayı, ağ.% 20 GF kullanımı modül değerlerini daha da arttırmıştır.

Tablo 3. Numunelerin çekme dayanımı (σ_{TS}), eğme dayanımı (σ_{Flex}), çekme modülü (E) ve eğme modülü (E_{Flex}) değerleri

Numuneler	σ_{TS} (MPa)	σ_{Flex} (MPa)	E (GPa)	E_{Flex} (GPa)
PLA	58.6±1.4	97.9±1.3	2.85±0.08	3.60±0.07
PLA/5 GF	62.7±0.9	109.5±2.2	3.34±0.10	4.66±0.02
PLA/10 GF	71.6±0.9	114.0±2.6	3.70±0.26	5.69±0.08
PLA/15 GF	77.3±2.1	118.2±2.8	4.21±0.24	7.20±0.14
PLA/20 GF	76.0±2.6	104.4±2.9	4.35±0.28	7.98±0.16
PLA/10 TPU	53.4±1.4	88.9±1.4	2.49±0.07	3.03±0.11
PLA/10 TPU/15 GF	64.4±1.9	99.7±3.11	3.80±0.14	4.69±0.21

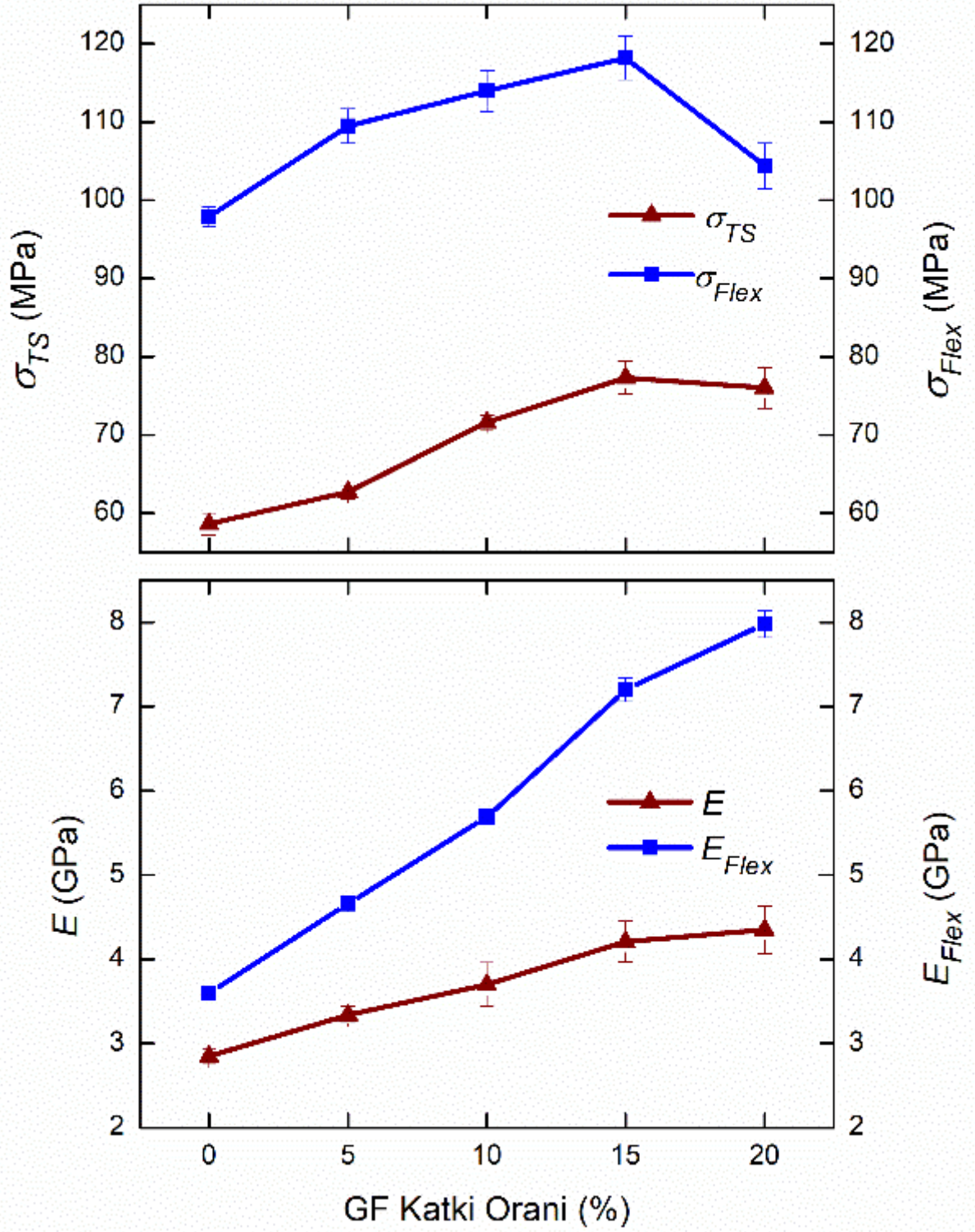


Şekil 17. Numunelerin çekme ve 3-nokta eğme testlerinden elde edilen gerilim-gerinim eğrileri

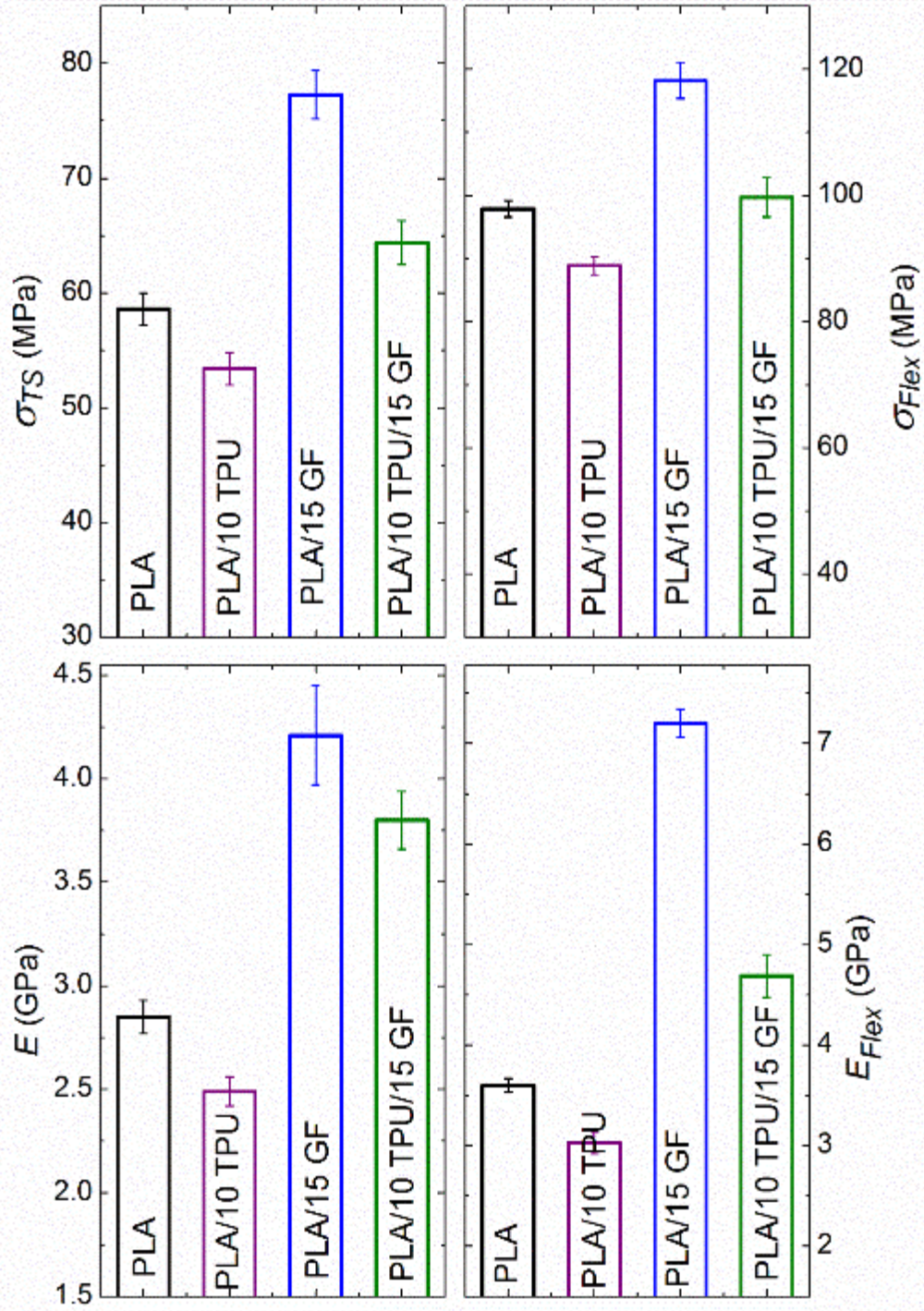
Kırılgan polimerlerin termoplastik elastomerlerle harmanlanmasının ana nedeni, süneklik ve tokluğunu arttırmaktır. Öte yandan, termoplastik elastomerlerin özellikle yumuşak segmentlerinin "plastikleştirici" etkisinden dolayı polimer matrislerinin dayanım ve modül değerleri azalır.

Dolayısıyla, Şekil 17, 19 ve Tablo 3'te PLA matrisini ağırlık % 10 TPU ile harmanlamanın hem çekme hem eğme dayanım değerlerinde %9'luk bir düşüş ile sonuçlandığı; çekme ve eğme modül değerlerinde sırasıyla %13 ve %16 düşüş olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, PLA/10 TPU harmanı ağırlık % 15 GF ile takviye edildiğinde, azalan tüm dayanım ve modül değerlerinin saf PLA değerlerinin üzerine çıktığı görülmüştür.

Bu nedenle, ağırlık % 15 GF takviyesinin kullanılması, sadece saf PLA'nın değil aynı zamanda PLA/10 TPU harmanının dayanım ve elastik modülünde optimum artışlara neden olmuştur.



Şekil 18. GF katkısının dayanım ve modül değerlerine etkisi



Şekil 19. TPU harmanlamasının, GF takviyeli ve takviyesiz numunelerin dayanım ve modülüne etkisi

5.1.3 GF ve TPU Katkılarının PLA'nın Süneklik ve Kırılma Tokluğuna Etkileri

Çekme testi, modül ve dayanım değerlerinin yanı sıra, kırılmadaki plastik gerinim miktarı hakkında da bilgi verir, diğer bir deyişle "kırılmadaki % çekme gerinimi ($\% \epsilon_f$)", bu değer aynı zamanda "süneklik" (ductility) olarak değerlendirilir. Şekil 17, saf PLA ve PLA/GF kompozitlerinin çekme testi gerilim-gerinim eğrilerinin oldukça doğrusal olduğunu ve yaklaşık %5'lik bir plastik gerinmeye sahip olduğunu, yani PLA matrisinin süneklik seviyesinde GF'nin belirgin bir katkısının olmadığını göstermektedir.

Şekil 17, 20, 21 ve Tablo 4 de görüldüğü üzere, ağırlık % 10 TPU ile harmanlanan PLA matrisin, TPU'nun elastomerik doğasından ötürü kırılmadaki çekme gerinimi ($\% \epsilon_f$) değerini çok yüksek bir oranda artırmıştır. Bir başka deyişle süneklik üç kattan daha fazla yükselmiştir.

Polilaktitin en önemli dezavantajı doğal kırılma tokluğudur. Bu nedenle, mühendislik uygulamalarının çoğunda tokluğunun iyileştirilmesi şarttır. Bu sebeple bu çalışmada, GF takviyelerinin ve TPU harmanlamasının PLA'nın tokluğuna etkilerini araştırmak için kırılma tokluğu testleri (yapısal mühendislik uygulamaları için gerekli en önemli parametrelerden biri) yapılmıştır. Malzemelerin çatlak başlaması ve ilerlemesi hızına karşı olan direnme kabiliyetini ölçen bu testin sonuçları, " K_{IC} " (Kritik Gerilim Yoğunluk Faktörü) ve " G_{IC} " (Kritik Gerinim Enerji Bırakma Oranı) cinsinden Şekil 20, 21 ve Tablo 4'te verilmiştir.

Şekil 16'daki SEM görüntülerinde, saf PLA'nın pürüzsüz kırılma yüzeyindeki çok az miktardaki plastik deformasyon çizgileri, hem GF takviyesi hem de TPU harmanlamasından sonra pürüzlü kırılma yüzeylerine dönüştüğü görülmektedir. Bu doğrultuda Şekil 20, 21 ve Tablo 4'te belirtildiği gibi saf PLA'nın K_{IC} ve G_{IC} kırılma tokluğu belirgin bir şekilde artmaktadır.

Optimum olarak ağırlık % 15 GF takviyesinin, saf PLA'ya kıyasla K_{IC} ve G_{IC} kırılma tokluğunun sırasıyla %21 ve %11 artmasına neden olduğu gözlenmiştir. Bu iyileştirmeler, çatlakların yayılma oranlarının azalmasına neden olan, "çatlak sapması" (crack deflection), "matris-elyaf ayrışması" (debonding) ve "elyaf çıkması" (pull-out) olarak tanımlanan elyaf takviyelerinin iyi bilinen toklaştırma mekanizmalarının sonucudur.

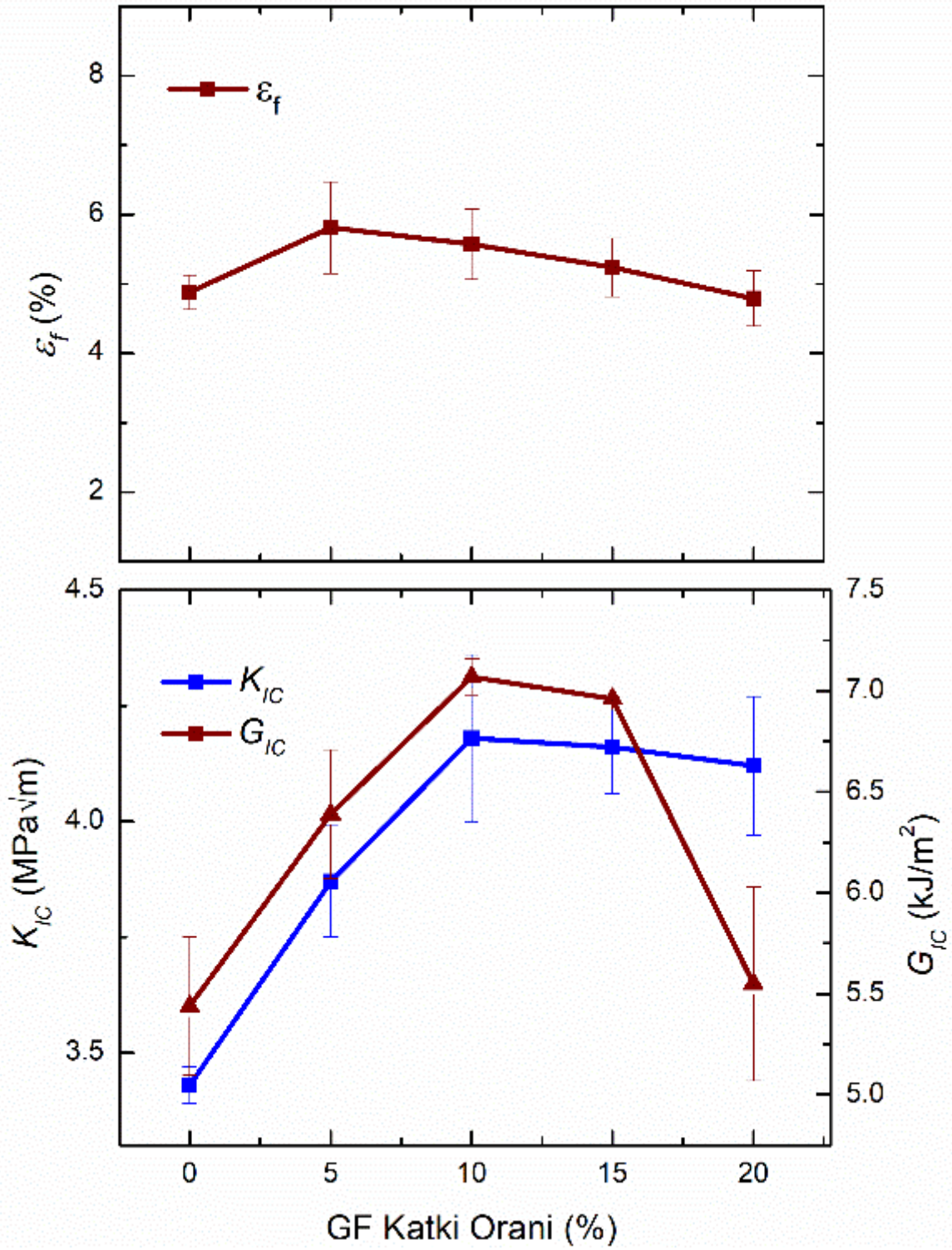
Aynı zamanda Şekil 20, 21 ve Tablo 4, saf PLA'nın K_{IC} ve G_{IC} kırılma tokluğundaki en yüksek iyileşmenin (sırasıyla %103 ve %74) ağ.% 10 TPU ile harmanlandığında elde edildiğini göstermektedir. Elastomerik malzemelerin kullanımına bağlı olan bu toklaştırma mekanizmasına "elastomerik toklaştırma" (rubber toughening) veya "kayma deformasyonu" (shear yielding) adı verilir. PLA/10 TPU harmanının SEM görüntüsünde (Şekil 16) görüldüğü gibi, mikron boyutlu TPU elastomerik fazlarının etrafındaki çok kaba kırılma yüzeyleri çok büyük çaplı plastik deformasyonun sonucudur. Oluşan plastik deformasyon sırasında çatlak oluşması ve çatlağın büyümesi için gerekli olan enerji kullanıldığı için malzeme toklaşmıştır.

PLA/10 TPU harmanı ağ% 15 GF ile takviye edildiğinde, elastomerik toklaştırma mekanizması performansının önemli ölçüde düştüğü görülmektedir. Fakat, bu bileşimin K_{IC} ve G_{IC} kırılma tokluğu değerleri, saf PLA'ya ve PLA/15 GF kompozitlerine kıyasla hala çok yüksektir.

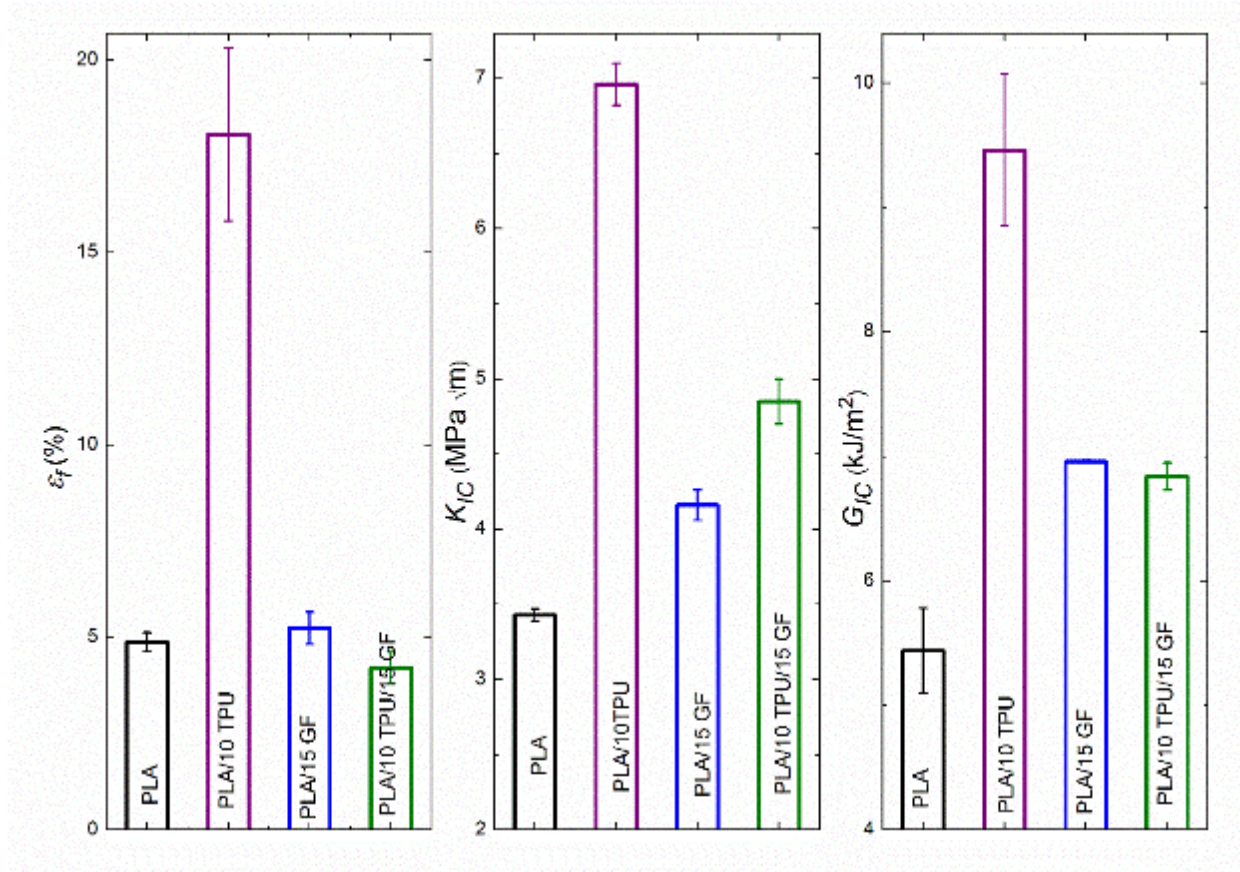
Bu nedenle, saf PLA'nın ağ% 10 TPU ile harmanlanmasının K_{IC} ve G_{IC} değerlerinde belirgin bir iyileşme sağlamasına rağmen TPU içeren ve içermeyen PLA matrisin ağ.% 15 GF ile takviyesi, benzer düzeydeki artışlarla sonuçlanmıştır. Sonuç olarak, eğer saf PLA'ya ağ.% 15 GF takviyesi ile elde edilen dayanım-modül-tokluk değerlerindeki optimum artışlar bir uygulama için yeterli ise, PLA/15 GF kompozitine ayrıca ağ% 10 TPU ilavesine gerek kalmadığı ortaya çıkmıştır.

Tablo 4. Numunelerin kırılmadaki çekme gerinimi (ϵ_f) ve kırılma tokluğu (K_{IC} ve G_{IC}) değerleri

Numuneler	ϵ_f (%)	K_{IC} (MPa \sqrt{m})	G_{IC} (kJ/m ²)
PLA	4.88±0.25	3.43±0.04	5.44±0.34
PLA/5 GF	5.81±0.66	3.87±0.12	6.39±0.32
PLA/10 GF	5.57±0.51	4.18±0.18	7.07±0.09
PLA/15 GF	5.24±0.42	4.16±0.10	6.96±0.01
PLA/20 GF	4.79±0.40	4.12±0.15	5.55±0.48
PLA/10 TPU	18.07±2.25	6.96±0.14	9.46±0.61
PLA/10 TPU/15 GF	4.21±0.41	4.85±0.15	6.84±0.11



Şekil 20. GF takviye miktarının numunelerin süneklik ve kırılma tokluğuna etkisi



Şekil 21. TPU harmanlamasının, GF takviyeli ve takviyesiz numunelerin süneklik ve kırılma tokluğuna etkisi

5.1.4 GF ve TPU Katkılarının PLA'nın Isıl Davranışına Etkileri

İlk olarak diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile tüm numunelerin ısıl davranışları araştırılmıştır. Numunelerin DSC birinci ısıtma termogramları Şekil 22'de; camsı geçiş (T_g), kristallenme (T_c) ve erime (T_m) sıcaklıkları gibi önemli geçiş sıcaklıkları ile erime entalpisi (ΔH_m) ve kristallenme entalpisi (ΔH_c) Tablo 5'te gösterilmiştir. Numunelerin "kristallenme yüzdesi" (X_c) aşağıda verilen bağıntı ile hesaplanmıştır. Bu bağıntıda w_{PLA} PLA matrisinin ağırlık oranı ve ΔH_m° ise 100% kristal yapıdaki PLA'nın erime entalpisini ifade etmektedir ve bu değer literatürde 93 J / g olarak belirlenmiştir (Fischer vd., 1973).

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{w_{PLA} \Delta H_m^\circ} \times 100$$

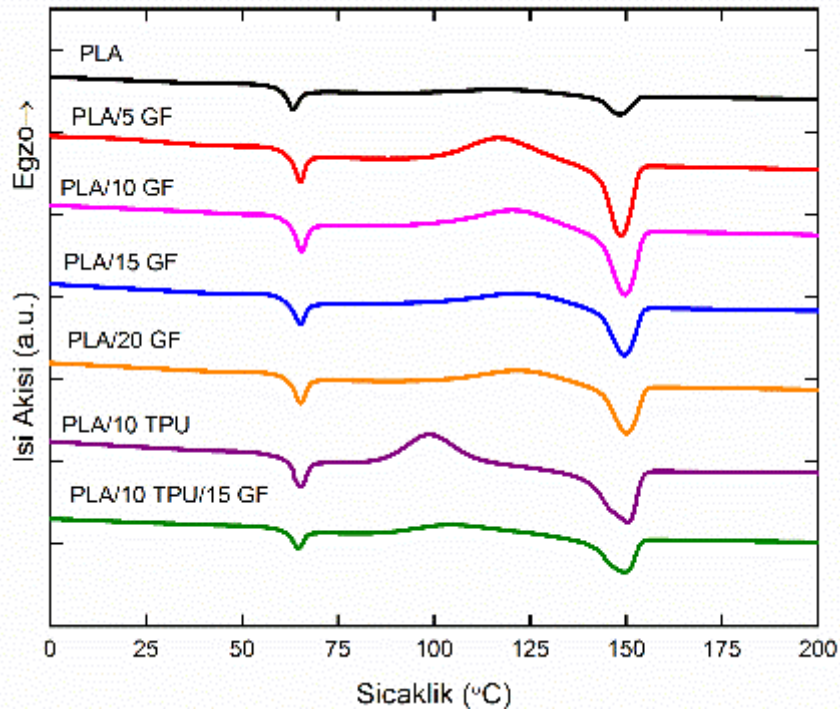
GF takviyesinin PLA'nın geçiş sıcaklıklarında önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Şekil 22 ve Tablo 5, geçiş sıcaklıklarının, T_g için 63-65°C, T_c için 118-122°C ve T_m için 148-150°C dar aralıklarında kaldığını ortaya koymaktadır. TPU harmanlamasının kullanımı ise T_c seviyelerinde bir miktar azalma hariç, benzer etkilere neden olmuştur.

Öte yandan, GF ve TPU kullanımının PLA'nın entalpilerini (hem ΔH_m hem de ΔH_c 'yi) önemli derecede etkilediği, PLA'nın kristallenme yüzdesinin (X_c) oldukça yükseldiği ortaya çıkmıştır. Örneğin, Tablo 5 TPU içeren ve içermeyen ağırlıkça % 15 GF takviyesinin, saf PLA kristallenmesini %3.84'ten sırasıyla %6.59'a ve %7.34'e çıkardığını, neredeyse 2 kat artırdığını ortaya koymaktadır.

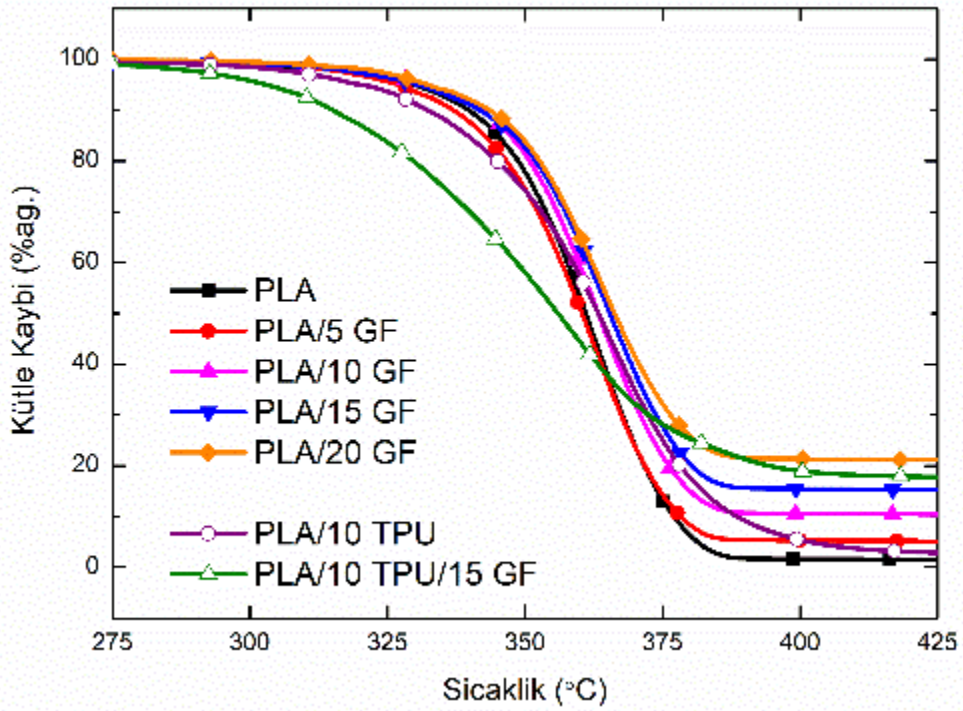
İkinci olarak, her bir numunenin ısıl bozunma sıcaklıklarını ve %kalıntı miktarlarını belirlemek için termogravimetrik analizler (TGA) gerçekleştirilmiştir. TG eğrileri Şekil 23'te verilirken, elde edilen veriler (numunelerin ağırlıkça %5, 10, 25 kütle kayıplarındaki ısıl bozunum sıcaklıkları, $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{25\%}$, ve maksimum kütle kaybı sıcaklığı (T_{max}) ile 550°C'deki %kalıntı miktarı) Tablo 6'da yer almaktadır. Tablo 6, GF takviyesinin ve TPU harmanlamasının, PLA'nın ısıl bozunum sıcaklıklarına önemli bir katkısının olmadığını ve % kalıntı değerlerinin, temel olarak, numune içeriğindeki GF miktarları ile tutarlı olduğunu ortaya koymuştur.

Tablo 5. Numunelerin DSC birinci ısıtma profili boyunca dönüşüm sıcaklıkları (T_g , T_c , T_m), entalpileri (ΔH_m , ΔH_c) ve kristallenme yüzdeleri (X_c)

Numuneler	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PLA	63.4	118.0	148.4	7.58	4.01	3.84
PLA/5 GF	65.2	116.3	148.6	25.2	19.9	6.45
PLA/10 GF	65.7	120.3	149.8	22.6	17.1	6.57
PLA/15 GF	65.4	122.2	149.4	17.1	11.2	7.34
PLA/20 GF	65.3	121.9	150.1	15.6	10.3	7.12
PLA/10 TPU	65.4	98.5	150.2	27.9	24.3	4.30
PLA/10 TPU/15 GF	64.7	104.2	149.4	15.9	11.3	6.59



Şekil 22. Numunelerin DSC birinci ısıtma termogramları



Şekil 23. Numunelerin termogravimetrik (TG) eğrileri

Tablo 6. Numunelerin ağırlıkça %5, 10, 25 kütle kayıplarındaki ısıl bozunum sıcaklıkları ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{25\%}$) ve maksimum kütle kaybı sıcaklığı (T_{max}) ile 550°C'deki %kalıntı miktarı

Numuneler	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{25\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	550°C'deki %kalıntı
PLA	330	340	352	367	1.05
PLA/5 GF	327	337	350	366	4.55
PLA/10 GF	332	342	354	367	10.21
PLA/15 GF	331	342	355	368	14.97
PLA/20 GF	332	344	356	368	20.96
PLA/10 TPU	320	332	349	369	1.82
PLA/10 TPU/15 GF	303	315	335	359	16.85

5.2 3D-YAZICI TEKNİĞİ İLE ŞEKİLLENDİRMENİN ETKİLERİ

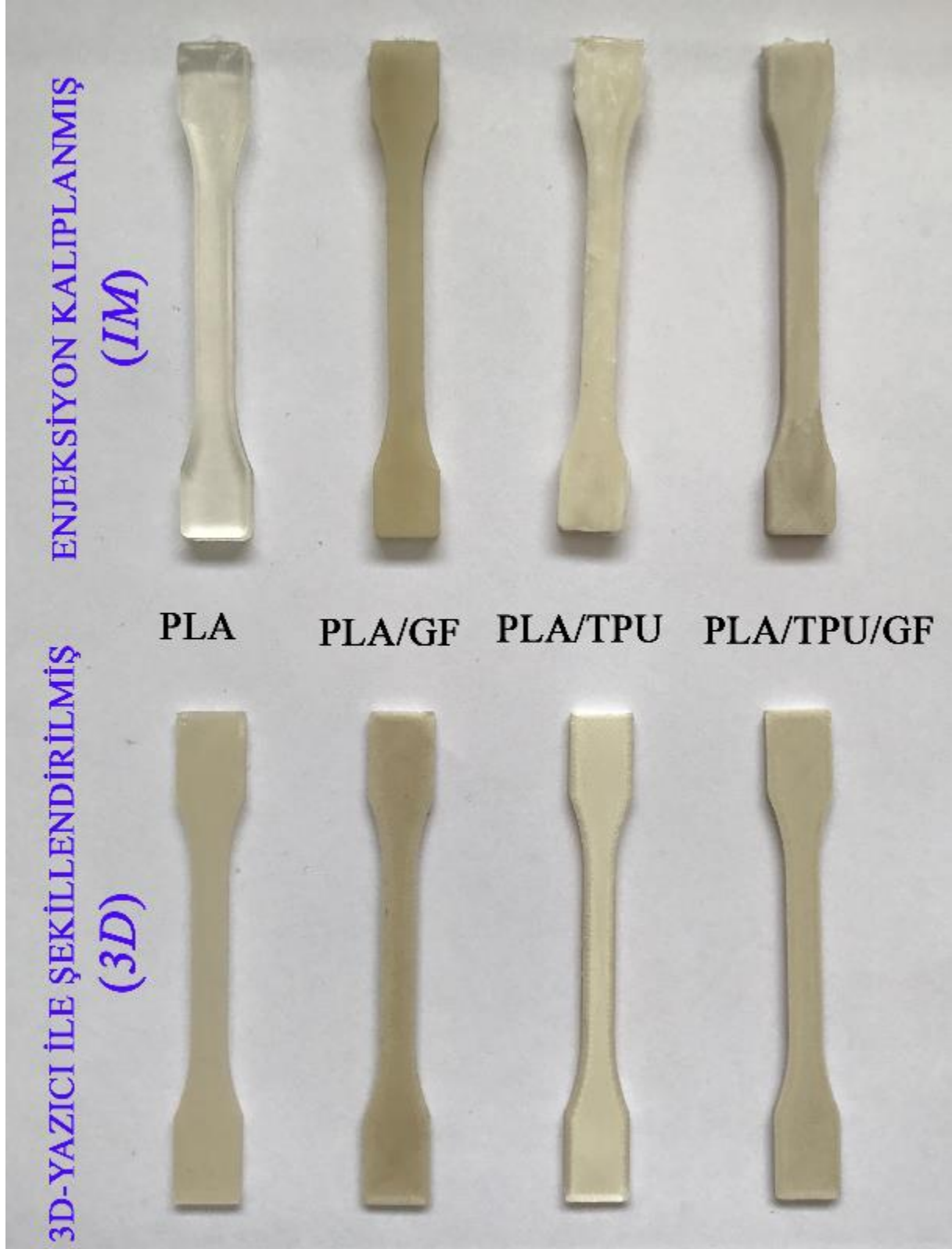
5.2.1 Numunelerin Makro Düzeyde Görünüşü ve Kırılma Yüzey Morfolojisinin Karşılaştırılması

Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı teknikleri ile şekillendirilen numunelerin fotoğrafları çekilerek makro düzeyde görünüşleri karşılaştırılmıştır. Şekil 24, genel olarak numunelerin makroskobik görünüşlerinde önemli bir farklılık olmadığını ortaya koymaktadır. En belirgin fark, 3D yazıcı ile şekillendirilen saf PLA'nın aksine, enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilen PLA'nın şeffaf olmasıdır. PLA eriyik halde çok düşük kristallenme oranına sahiptir, çünkü enjeksiyon kalıplama işleminin çok yüksek soğutma hızı nedeniyle kristallenmeye yetecek kadar süre bulamayan makromoleküler zincirleri yüksek oranda amorf bir yapıya bürünür.

3D yazıcılarda benzer şekilde yüksek bir soğutma hızı olmasına rağmen, saf PLA örneği bu kez opak görünmektedir. Bunun nedeni, $\pm 45^\circ$ lik yazdırma yöneliminin, ışık iletimini sağlayan hafif dokulu bir yapıya neden olmasıdır. Bu hafif dokulu yapı, 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin yüzeylerinde parmak ile dokunulduğunda da hafifçe hissedilebilmektedir.

Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile üretilen numunelerin kırılma yüzeyi morfolojisindeki farklılıklar Şekil 25 ve 26'da verilen SEM analizi ile karşılaştırılmıştır. Şekil 25, hem özünde oldukça kırılğan olan saf PLA numunelerinin düz kırılma yüzeyleri, hem de elastomer ile toklaştırılmış PLA/TPU numunelerinin oldukça pürüzlü kırılma yüzeylerinde önemli bir farklılık olmadığını göstermektedir. Bu nedenle, bir sonraki bölümde tartışılacağı gibi, saf PLA ve PLA/TPU harman numunelerinin mekanik özelliklerinde önemli bir farklılık gözlenmemiştir.

Bununla birlikte, Şekil 26, enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilen PLA/GF ve PLA/TPU/GF numunelerin kırılma yüzeylerinde GF takviyelerinin yönlenmesi açısından önemli farklılıkların olduğunu göstermektedir.

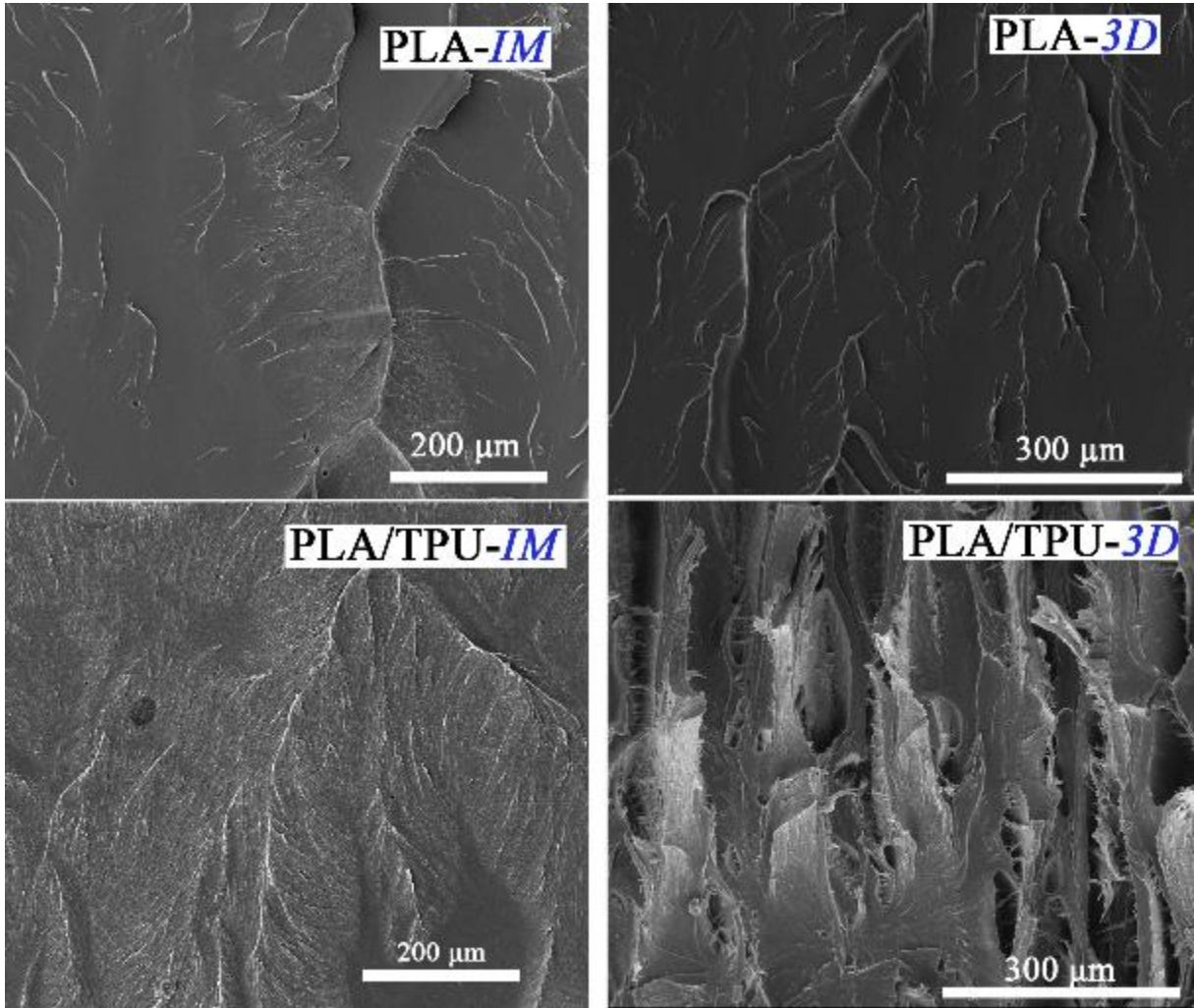


Şekil 24. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin makro düzeyde görünümlerini karşılaştıran fotoğraf görüntüleri

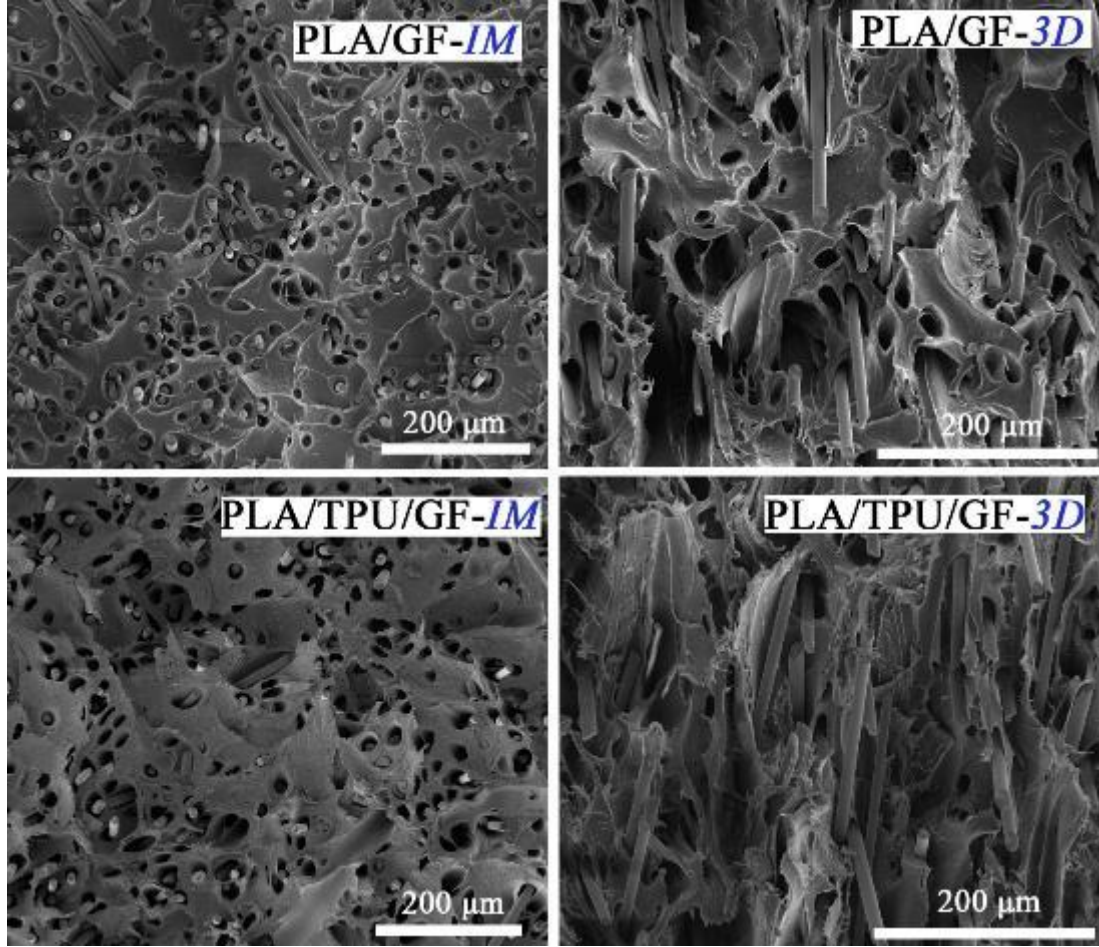
Enjeksiyonla kalıplanmış GF takviyeli kompozitlerde, neredeyse tüm GF takviyelerinin numunelerin kırılma düzlemine dik olarak yönlendiği görölmüştür. Çünkü enjeksiyon kalıplama esnasında basınç, GF takviyelerinin test numunesi boyunca hizalanmasına neden olmuştur.

3D yazıcı tekniği sırasında ise yazıcı numune geometrisini $\pm 45^\circ$ tarama açısı ile taradığından, Şekil 26'da PLA/GF ve PLA/TPU/GF'nin 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerinde GF takviyelerinin bazılarının kırılma düzlemine $+45^\circ$, bazılarının -45° ile yönlendiği gözlemlenmiştir.

Dolayısıyla, bir sonraki bölümünde tartışılacağı gibi, enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı tekniği ile şekillendirilen numunelerde GF takviyelerinin oryantasyonundaki farklılık sebebiyle mekanik özellikleri de farklılıklar göstermiştir.



Şekil 25. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş PLA ve PLA/TPU numunelerinin kırılma yüzeyi morfolojisini karşılaştıran SEM görüntüleri



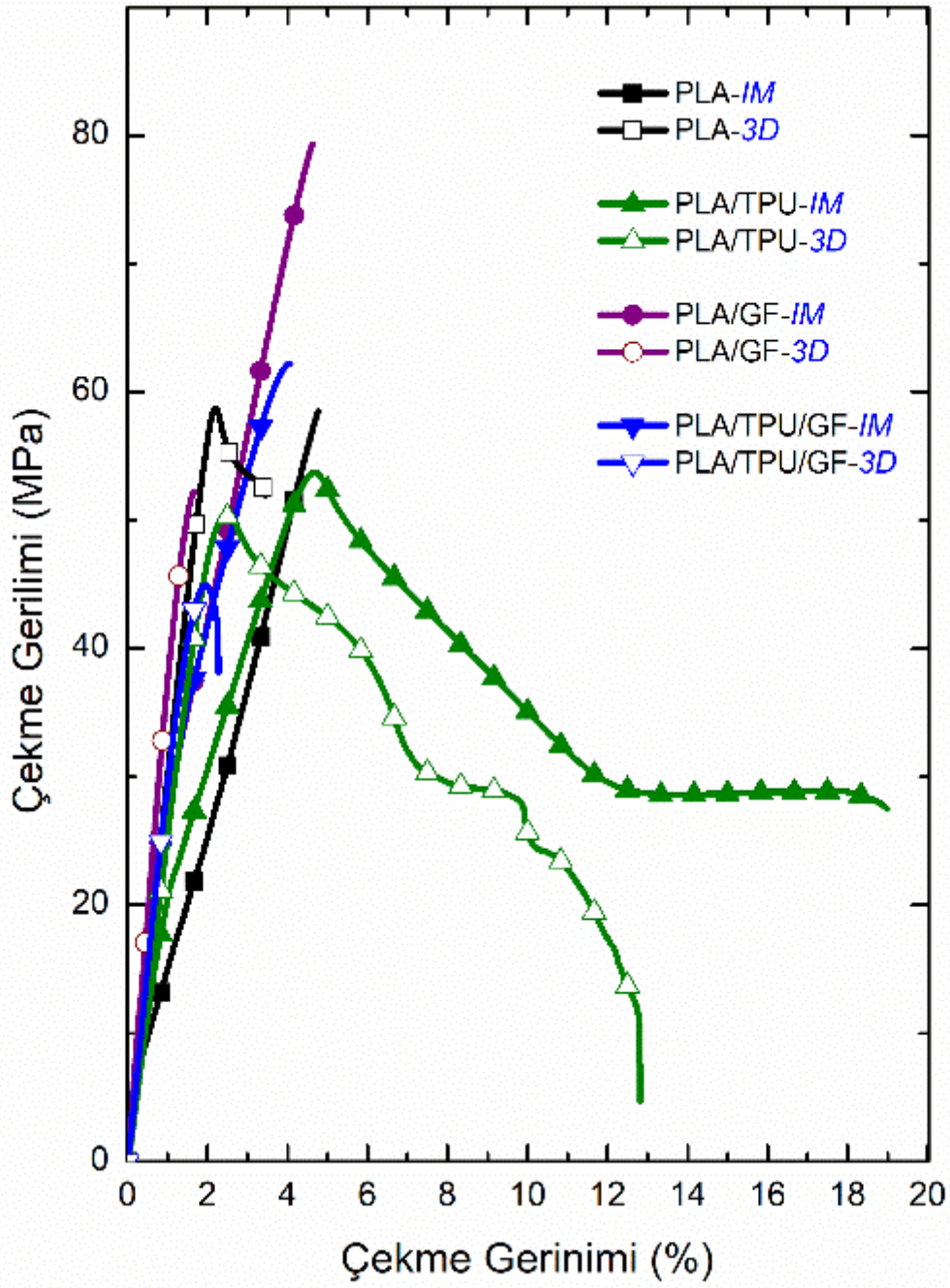
Şekil 26. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş PLA/GF ve PLA/TPU/GF numunelerinin kırılma yüzeyi morfolojisini karşılaştıran SEM görüntüleri

5.2.2 Numunelerin Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması

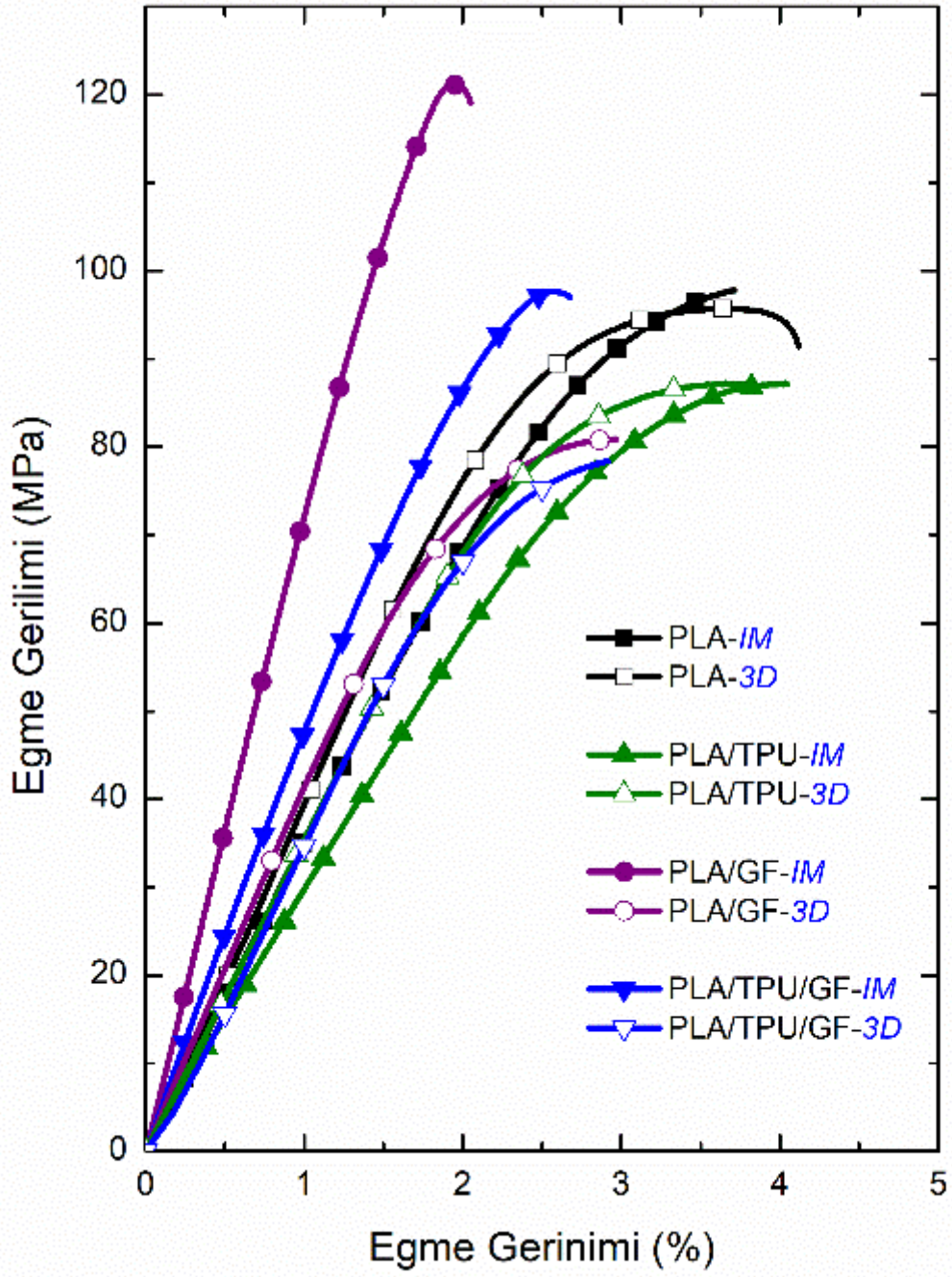
Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilen numunelerin dayanım (mukavemet) ve elastik modül değerlerini karşılaştırmak için her iki yöntemle de şekillendirilen numunelere çekme ve üç noktalı eğme testleri gerçekleştirilmiştir. Tüm numunelerin "çekme gerilim-gerinim" ve "eğme gerilim-gerinim" eğrileri sırasıyla Şekil 27 ve 28'te verilmiştir. Çekme testi ile belirlenen "Çekme Dayanımı (σ_{TS})" ve "Çekme Modülü (E)" değerleri ile eğme testleri ile belirlenen "Eğme Dayanımı (σ_{Flex})" ve "Eğme Modülü (E_{Flex})" değerleri Tablo 7'de karşılaştırılmıştır. Ayrıca enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı şekillendirme işleminin çekme ve eğme dayanım değerleri üzerindeki etkileri Şekil 29'da çekme ve eğme modülü değerleri üzerindeki etkiler ise Şekil 30'da karşılaştırılmıştır.

Tablo 7. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin Çekme Dayanımı (σ_{Ts}), Eğme Dayanımı (σ_{Flex}), Çekme Modülü (E), Eğme Modülü (E_{Flex}) ve Kırılma Tokluğu (K_{IC} ve G_{IC}) Karşılaştırması

Numuneler	σ_{Ts} (MPa)	σ_{Flex} (MPa)	E (GPa)	E_{Flex} (GPa)	K_{IC} (MPa \sqrt{m})	G_{IC} (kJ/m ²)
PLA-<i>IM</i>	58.6±1.4	97.9±1.3	2.85±0.08	3.60±0.07	3.43±0.04	5.44±0.34
PLA-<i>3D</i>	58.4±0.3	97.2±1.4	3.11±0.03	3.93±0.21	5.03±0.20	7.32±0.66
PLA/TPU-<i>IM</i>	53.4±1.4	88.9±1.4	2.49±0.07	3.03±0.11	6.96±0.14	9.46±0.61
PLA/TPU-<i>3D</i>	52.3±1.9	88.3±1.5	2.59±0.02	3.42±0.16	8.74±0.14	11.30±1.43
PLA/GF-<i>IM</i>	77.3±2.1	118.2±2.8	4.21±0.24	7.20±0.14	4.16±0.10	6.96±0.11
PLA/GF-<i>3D</i>	52.1±2.3	80.1±3.1	3.75±0.16	4.25±0.37	3.27±0.20	6.37±0.29
PLA/TPU/GF-<i>IM</i>	64.4±1.9	99.7±3.1	3.80±0.14	4.69±0.21	4.85±0.15	6.84±0.12
PLA/TPU/GF-<i>3D</i>	45.2±1.3	80.6±3.2	3.03±0.32	3.83±0.24	5.70±0.37	8.84±0.23



Şekil 27. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile üretilmiş numunelerin çekme gerilim-gerinim eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 28. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile üretilmiş numunelerin eğme gerilim-gerinim eğrilerinin karşılaştırılması

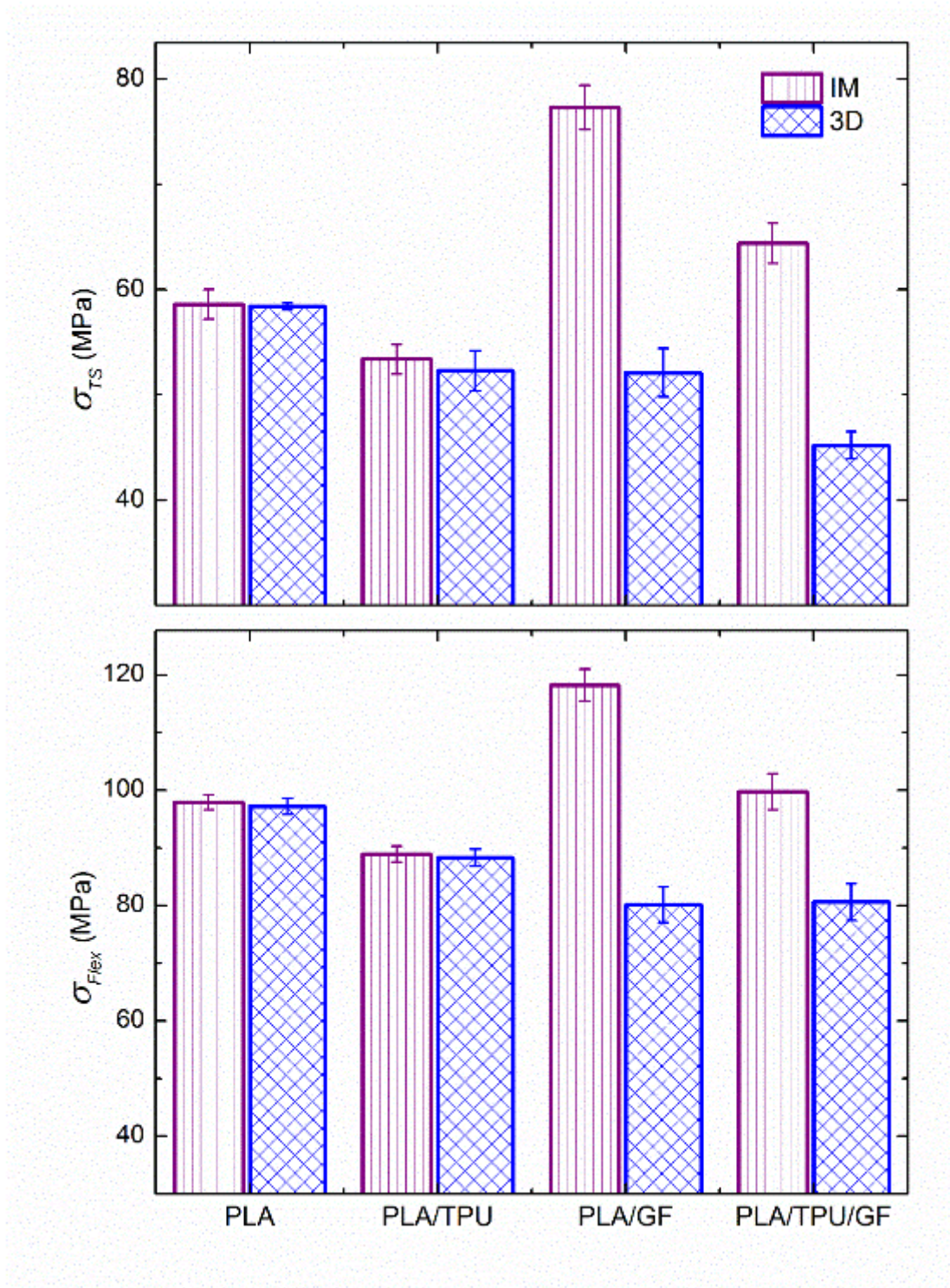
Bu şekiller ve Tablo 7'ye göre, saf PLA ve PLA/TPU harman numuneleri için, enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı şekillendirme işleminin dayanım değerleri üzerinde hiçbir etkisi yoktur. Çünkü bu numunelerin σ_{TS} ve σ_{Flex} değerlerinin hemen hemen eşit olduğu görülmüştür.

Dahası, PLA ve PLA/TPU numuneleri için, 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin elastik modül değerleri (hem E , hem de E_{Flex}) enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilmiş numunelerden biraz daha yüksektir. Örneğin, 3D yazıcı numunelerinin E ve E_{Flex} 'i saf PLA için %9'ar daha yüksekken, PLA/TPU harmanı için sırasıyla %4 ve %13 daha yüksektir. Daha yüksek modül değerleri, 3D baskıda $\pm 45^\circ$ tarama açısından kaynaklanan oryantasyon sırasında oluşan hafif dokulu yapının gerginleştirme (stiffening) etkisinden kaynaklanıyor olabilir.

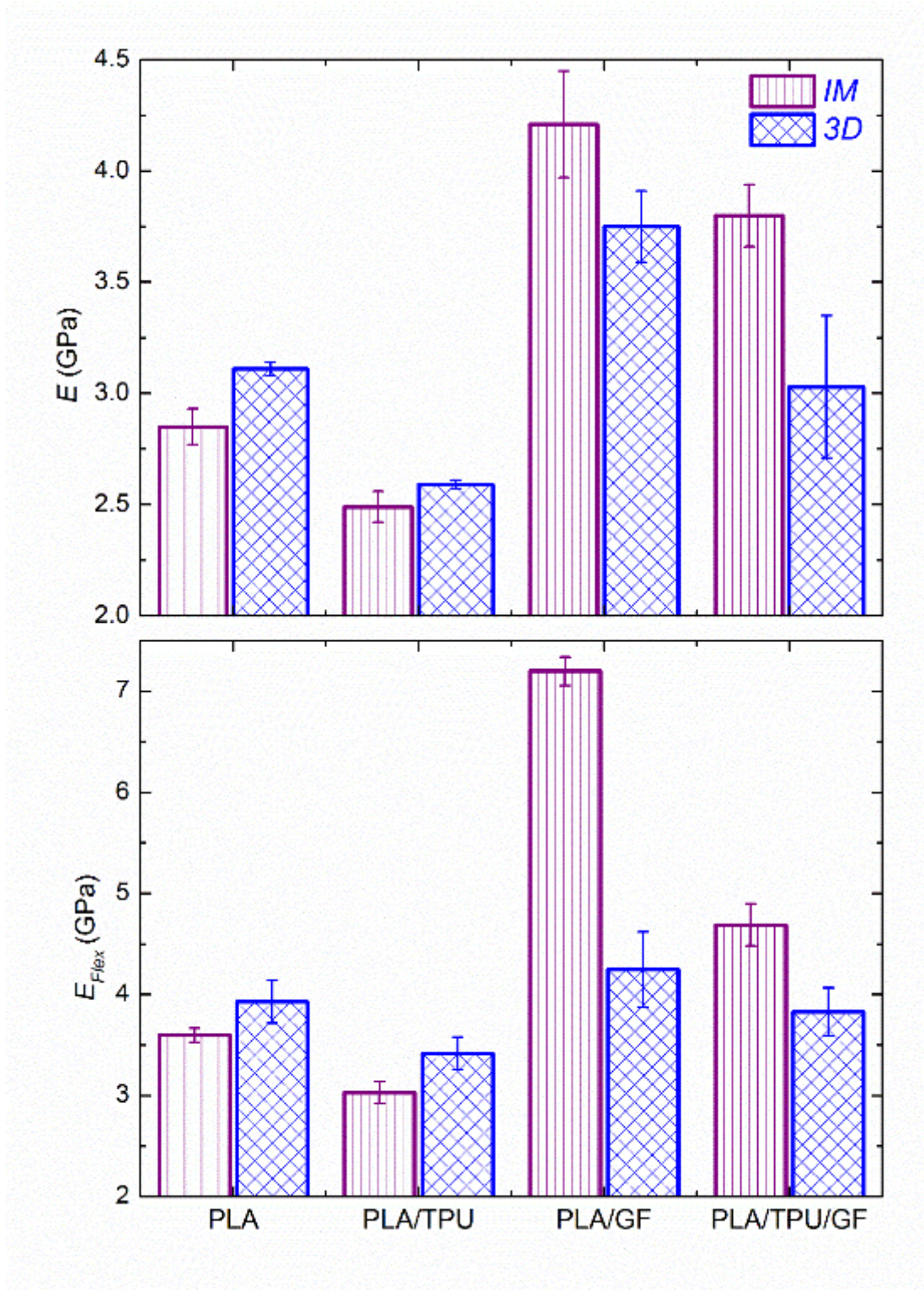
Öte yandan, Tablo 7'ye göre 3D yazıcı ile şekillendirilen GF takviyeli numunelerin dayanım ve elastik modül değerlerinde önemli düşüşler olmuştur. Örneğin, PLA/GF kompozitlerinin dayanım ve modüllerindeki en yüksek düşüşler σ_{Flex} 'de %32, E_{Flex} 'de %41 iken, PLA/TPU/GF numuneleri için maksimum düşüşler σ_{TS} 'de %30, E değerlerinde ise %20'dir.

Önceki bölümlerde SEM morfolojik analizinde de tartışıldığı gibi, bu azalmaların başlıca nedeni GF takviyelerinin her iki teknikte farklı oryantasyonu olabilir. GF takviyeleri enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilen numunelerde uzunlama eksenine hemen hemen paraleldir ve bu durum etkili "dayanım artırma" (strengthening) ve "gerginleşme" (stiffening) mekanizmaları için gerekli olan matris-takviye yük aktarımı mekanizmasını oldukça iyi çalıştırdığını göstermektedir. 3D yazıcı numunelerinde ise, $\pm 45^\circ$ yönelmiş GF takviyeleri, dayanım artırma ve gerginleşme mekanizmalarının etkinliğinin azalmasına neden olmuş olabilir.

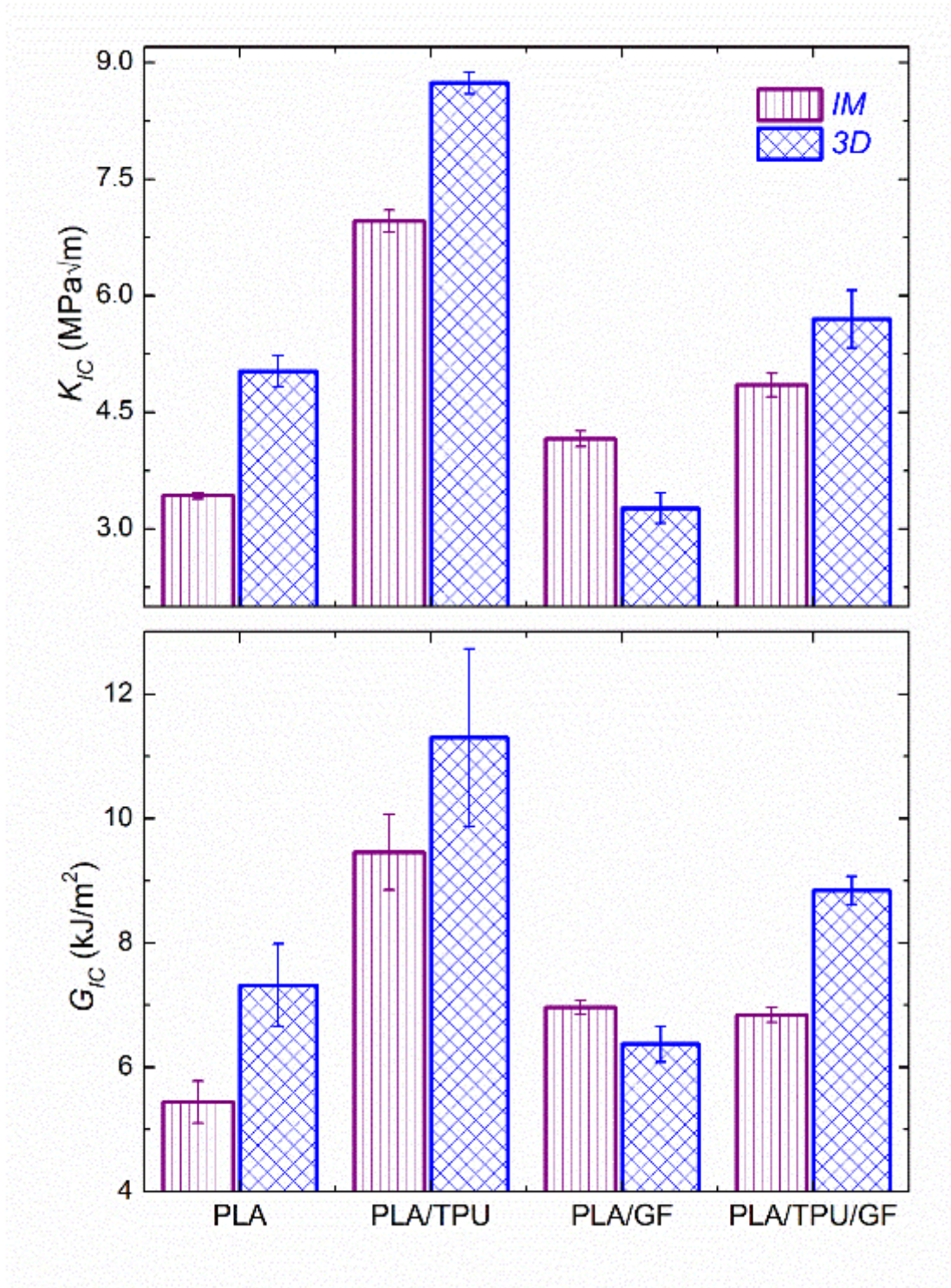
PLA doğal olarak kırılğan bir biopolimer olduğundan, tokluğunun ölçümü önem arz etmektedir. Bu yüzden, enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilen numunelerin kırılma tokluğu değerlerini karşılaştırmak için, " K_{IC} " (Kritik Gerilim Yoğunluk Faktörü) ve " G_{IC} " (Kritik Gerinim Enerji Bırakma Oranı) değerleri belirlenmiş ve Tablo 7 verilmiştir. Şekil 31'de ise her iki yöntemle şekillendirilen numunelerin kırılma tokluğu değerleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 29. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin çekme ve eğme dayanımının karşılaştırılması



Şekil 30. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin çekme ve eğme modülünün karşılaştırılması



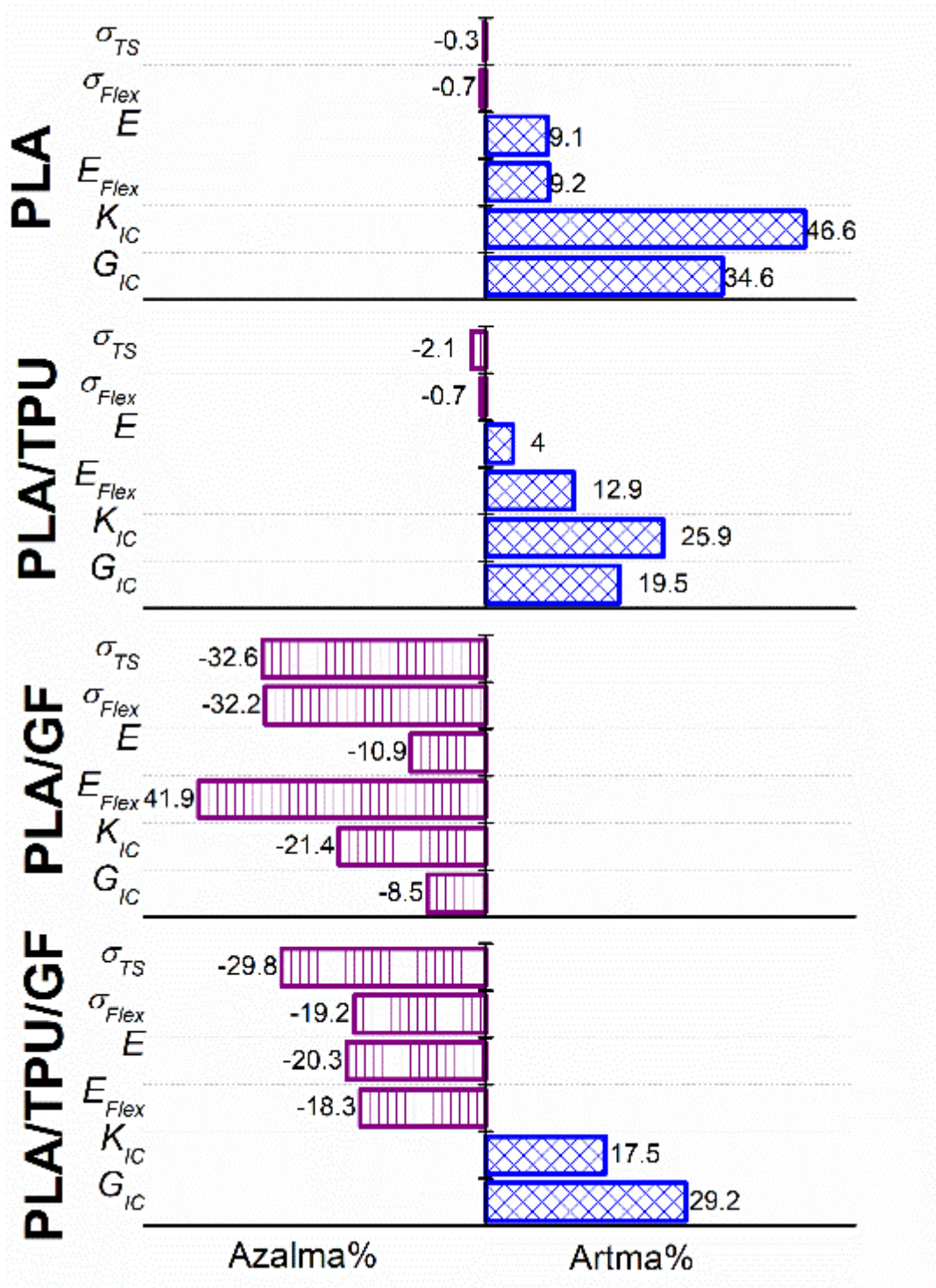
Şekil 31. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin kırılma tokluğunun karşılaştırılması

Tablo 7 ve Şekil 31, 3D yazıcı ile şekillendirilmiş saf PLA ve PLA/TPU numunelerinin her iki kırılma tokluğu değerinin de, enjeksiyonla kalıplanan numunelere kıyasla çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. Saf PLA'nın K_{IC} ve G_{IC} değerlerindeki artışlar sırasıyla %47 ve %35 iken, PLA/TPU numuneleri için bu artışlar sırasıyla %26 ve %19'dur. Bu kazanımlar, numunelerin $\pm 45^\circ$ dokulu yapısının, "çatlak sapması" mekanizması ile ek bir toklaştırma sağlaması sebebiyle olabilir.

Bununla birlikte, PLA/GF kompozitleri için, 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin kırılma tokluğu değerleri, enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilenlere kıyasla biraz daha düşüktür. Çünkü 3D yazıcının GF takviyelerini $\pm 45^\circ$ yönlendirmesindenense, enjeksiyon kalıplama işleminde GF takviyelerinin 0-90° yönlenmesi çatlak sapması toklaştırma mekanizmasında daha etkilidir. Bu, çatlak ilerleme düzlemine dik konumlanmış GF takviyelerinin çatlak sapması (crack deflection) ve çatlak eğilmesinde (crack bowing) daha etkili olacağı anlamına gelir.

PLA/TPU/GF kompozitinde, 3D yazıcı numunelerinin kırılma tokluğu değerleri, enjeksiyon kalıplama numunelerine kıyasla yine yükselmiştir. Bu kez, 3D yazıcının faydaları K_{IC} 'de %18, G_{IC} 'de %29'dur. Çünkü bu numunede, $\pm 45^\circ$ yönlenmiş GF takviyelerinin çatlak sapmasının toklaşmasını azaltan etkisi, matriste bulunun TPU fazlarının çok etkili elastomerik toklaştırma mekanizmaları ile geri kazanılmıştır.

Son olarak, 3D yazıcı ile şekillendirilen numunelerin enjeksiyon kalıplanmış numunelere kıyasla mekanik özelliklerindeki Artma% ve Azalma% değerlerini göstermek için Şekil 32 hazırlanmıştır. Saf PLA ve PLA/TPU harmanının şekillendirilmesinde 3D yazıcı kullanımının genellikle çok faydalı olduğu sonucuna varılabilirken, GF takviyelerinin oryantasyonundaki farklılıklardan dolayı, PLA/GF ve PLA/TPU/GF kompozitlerinin mekanik performansında düşüşler olabilir.



Şekil 32. 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin mekanik özelliklerinin enjeksiyon kalıplamaya göre Artma% ve Azalma%

5.2.3 Numunelerin Isıl Özelliklerinin Karşılaştırılması

Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilen numunelerin ısıl davranışlarını karşılaştırmak için DSC analizi yürütülmüştür. Numunelerin ilk ısıtma termogramları Şekil 33'te, önemli geçiş sıcaklıkları; camsı geçiş (T_g), kristallendirme (T_c) ve erime (T_m) sıcaklıkları, ile erime entalpisi (ΔH_m), kristallenme entalpisi (ΔH_c) ve numunelerin "kristallenme yüzdesi" (X_c) Tablo 8'de verilmiştir. X_c miktarı 5.2.3 bölümünde verilen bağıntı ile hesaplanmıştır. Tablo 8 ve Şekil 33, bu çalışmada kullanılan iki şekillendirme işleminin PLA esaslı malzemelerin ısıl geçiş sıcaklıkları (T_g , T_c , T_m) üzerinde hiçbir etkisinin olmadığını göstermektedir. Çünkü enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile üretilen numunelerin tüm bu geçiş sıcaklıklarının değerlerinin hemen hemen eşit olduğu görülmektedir.

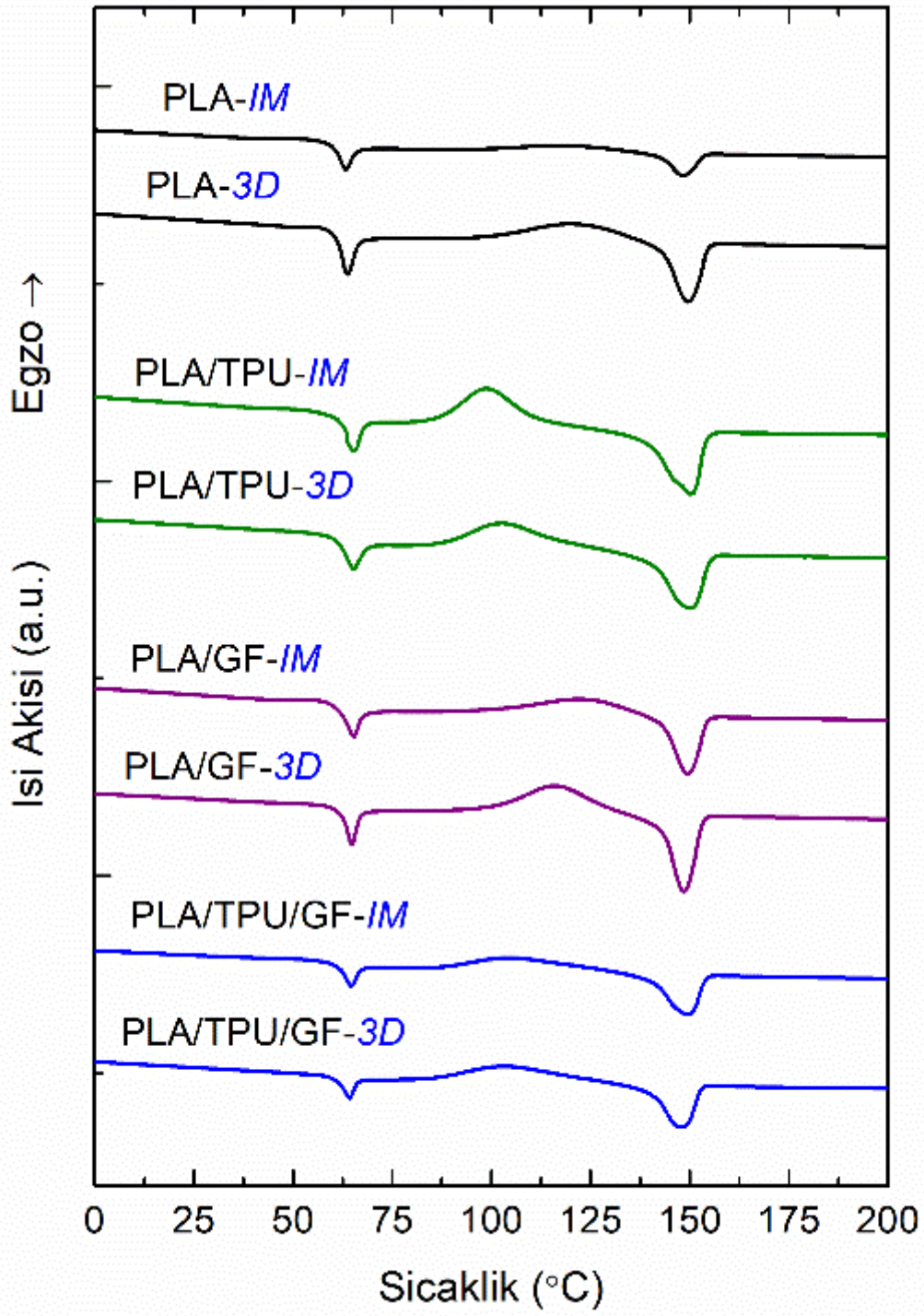
Öte yandan, enjeksiyon kalıplama ve 3D-yazıcı ile şekillendirme, entalpi değerleri üzerinde ve dolayısıyla numunelerin kristallenme miktarında (X_c) önemli etkilere sahiptir. Örneğin, enjeksiyonla kalıplanmış numunelerinin kristallenme yüzdesi, 3D yazıcı ile şekillendirme kullanıldığı zaman saf PLA için 3.84'ten 5.27'ye, PLA/TPU harmanı için ise 4.30'dan 6.33'e artmıştır. Diğer bir deyişle, 3D yazıcı ile şekillendirme PLA'nın kristallenme miktarını % 37, PLA/TPU harmanınıninkini ise %27 arttırmıştır. Bu durum, 3D yazıcı tekniği sırasındaki soğutma hızının enjeksiyon kalıplamaninkinden düşük olması ile yorumlanabilir. Yani makromoleküler zincirler 3D yazıcı tekniği sırasında kristallenme için daha fazla zamana sahiptir.

Bununla birlikte, Tablo 8, 3D yazıcı ile şekillendirilen GF takviyeli numunelerin (hem PLA/GF hem de PLA/TPU/GF) kristallenme miktarının enjeksiyonla kalıplanan numunelerden daha düşük olduğunu göstermektedir. Çünkü yüksek en-boy oranlı (aspect ratio) GF takviyeleri, PLA zincirlerinin konformasyonel hareketliliğini, dolayısıyla kristallenmesini engellemiş olabilir.

Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile üretilen numunelerin ısıl davranışlarını karşılaştıran ikinci analiz TGA idi. Numunelerin termogravimetrik eğrileri Şekil 34'te verilmişken, belirlenen veriler (numunelerin ağırlıkça %5, 10, 25 kütle kayıplarındaki ısıl bozunum sıcaklıkları, $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{25\%}$, ve maksimum kütle kaybı sıcaklığı, T_{max} , ile 550°C'deki %kalıntı miktarı) Tablo 9'da verilmiştir. Tablo 9 ve Şekil 34'e göre tüm değerler hemen hemen eşit olduğundan, enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirmenin tüm PLA esaslı malzemelerin ısıl bozunma sıcaklıklarında herhangi bir etkisinin olmadığını ortaya koymuştur.

Tablo 8. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilen numunelerin DSC birinci ısıtma profili boyunca geçiş sıcaklıkları (T_g , T_c , T_m), entalpileri (ΔH_m , ΔH_c) ve kristallenme yüzdeleri (X_c)

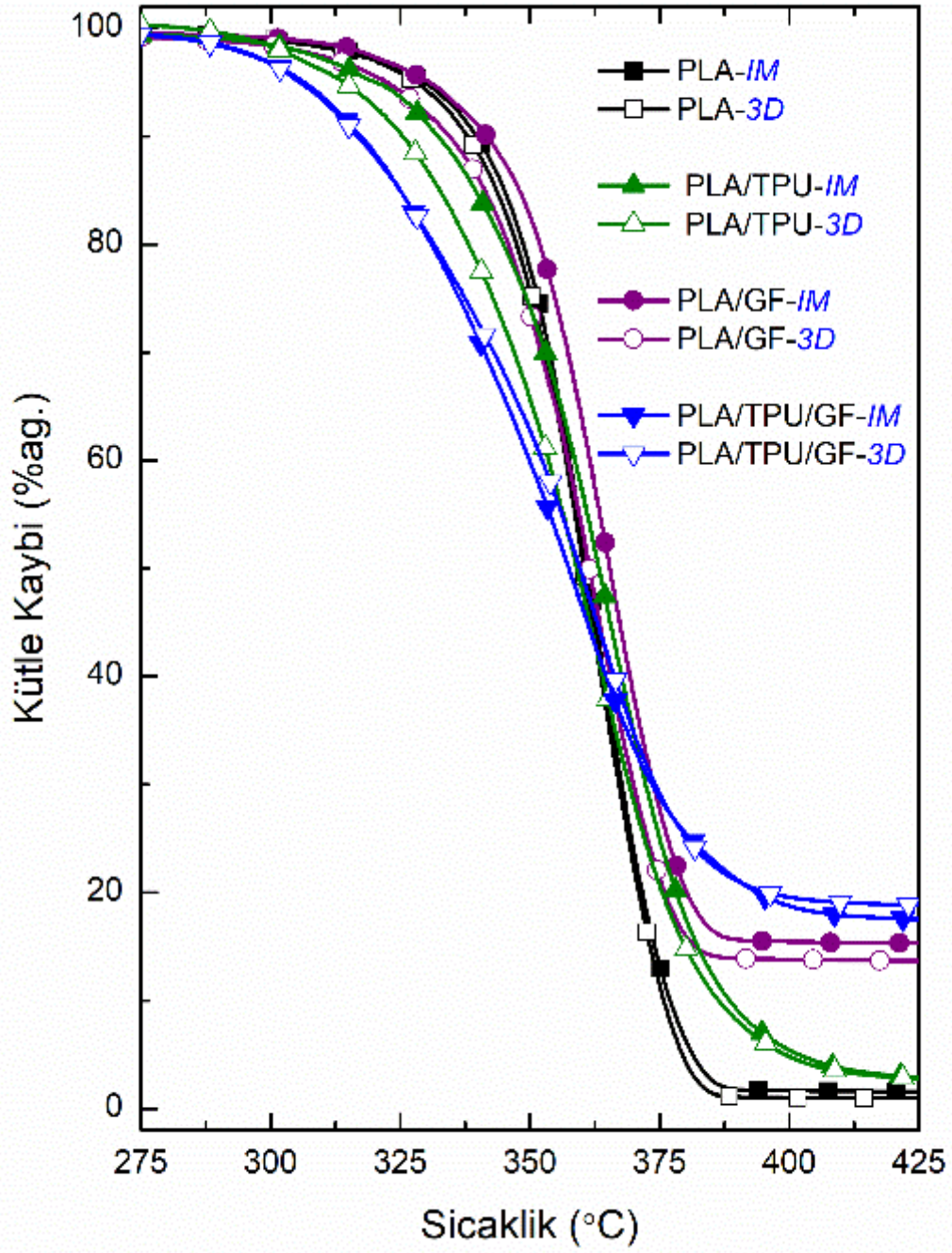
Numuneler	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PLA- <i>IM</i>	63.4	118.0	148.4	7.58	4.01	3.84
PLA- <i>3D</i>	63.6	120.5	149.7	18.5	13.6	5.27
PLA/TPU- <i>IM</i>	65.4	98.5	150.2	27.9	24.3	4.30
PLA/TPU- <i>3D</i>	65.3	102.7	150.4	23.8	18.5	6.33
PLA/GF- <i>IM</i>	65.4	122.2	149.4	17.1	11.2	7.34
PLA/GF- <i>3D</i>	65.1	116.3	148.6	25.5	21.9	4.55
PLA/TPU/GF- <i>IM</i>	64.7	104.2	149.4	15.9	11.3	6.59
PLA/TPU/GF- <i>3D</i>	64.3	103.2	147.7	19.1	15.2	5.59



Şekil 33. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin DSC birinci ısıtma termogramlarının karşılaştırılması

Tablo 9. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin ağırlıkça %5, 10, 25 kütle kayıplarındaki ısıl bozunum sıcaklıkları ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{25\%}$) ve maksimum kütle kaybı sıcaklığı (T_{max}) ile 550°C'deki %kalıntı miktarlarının karşılaştırılması

Numuneler	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{25\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	550°C'deki %kalıntı
PLA-<i>IM</i>	330	340	352	367	1.05
PLA-<i>3D</i>	328	338	350	366	0.82
PLA/TPU-<i>IM</i>	320	332	349	369	1.82
PLA/TPU-<i>3D</i>	314	325	343	365	1.62
PLA/GF-<i>IM</i>	331	342	355	368	14.97
PLA/GF-<i>3D</i>	322	335	349	366	13.22
PLA/TPU/GF-<i>IM</i>	303	315	335	359	16.85
PLA/TPU/GF-<i>3D</i>	306	317	337	366	18.34



Şekil 34. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirilmiş numunelerin termogravimetrik (TG) eğrileri

6. SONUÇLAR

Bu çalışmanın iki ana bölümünden çıkarılan başlıca sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

(i) GF Takviyesi ve TPU Harmanlamasının Etkileri

- SEM analizleri göstermiştir ki, silanlanmış cam elyafları saf PLA ve PLA/TPU harman matrislerinde ağ.% 15'e kadar homojen olarak dağılmışlardır. Bu noktadan sonra, takviye miktarı arttıkça, dağılımda problemler oluşmuş ve sonuç olarak da mekanik özelliklerde düşüşler gözlemlenmeye başlanmıştır. Ayrıca, mikron boyutlu TPU fazları da PLA matrisinde homojen olarak dağılmışlardır.
- Çekme ve eğme testleri sonuçlarına göre, GF takviyesinin dayanım artırma ve gerginleştirme etkileri sebebiyle PLA'nın tüm dayanım (mukavemet) ve elastik modül değerleri artmıştır. Örneğin, ağ.% 15 GF kullanılması durumunda, çekme dayanımında (σ_{TS}) %32 ve eğme dayanımında (σ_{Flex}) %21 artış sağlanmıştır. Öte yandan, saf PLA'nın çekme modülü (E) %48 artarken, eğme modülünde (E_{Flex}) %100'lük bir yükselme sağlanmıştır.
- Termoplastik elastomerlerin yumuşak segmentlerinin plastikleştirici etkisi nedeniyle, ağ.% 10 TPU harmanlanan PLA'nın dayanım ve modül değerlerinde belirli azalmalar görülmüştür. Öte yandan, bu PLA/TPU harmanı ağ.% 15 GF ile güçlendirildiğinde, azalan dayanım ve modül değerleri tümüyle geri kazanılmıştır.
- Süneklik (kırılmadaki % uzama miktarı) ($\% \epsilon_f$) ve K_{IC} ve G_{IC} değerleri açısından kırılma tokluğu testleri sonucunda, TPU'nun elastomerik yapısı sebebiyle sahip olduğu çok etkili elastomerik toklaştırma mekanizmaları ötürü, PLA'yı ağ.% 10 TPU ile harmanlamanın sünekliği üç kattan fazla, K_{IC} ve G_{IC} kırılma tokluğu değerlerini ise sırasıyla %103 ve %74 arttırdığı gözlemlenmiştir.
- Optimum olarak ağ.% 15 GF içeriği kullanılması, elyaf takviyelerinin çatlak sapması, matris-elyaf ayrışması ve elyaf çıkması gibi toklaştırma mekanizmalarından dolayı kırılma tokluğu değerleri de artmıştır (K_{IC} değerinde %21 ve G_{IC} değerinde %11 artış). TPU harmanlama ve GF takviyesi birlikte kullanıldığında ise elastomerik toklaştırma

mekanizmasının performansı düşmesine rağmen bu bileşimin K_{IC} ve G_{IC} kırılma tokluğu değerleri, saf PLA'dan daha yüksek, PLA/15 GF kompoziti ile oldukça yakındır.

- Sonuç olarak, PLA'nın ağırlık % 10 TPU ile harmanlanması K_{IC} ve G_{IC} değerlerinde muazzam iyileşme sağladığı halde, TPU içeren ve içermeyen ağırlık % 15 GF takviyesinin kullanıldığı bileşimler, benzer düzeydeki artışlarla sonuçlanmıştır. Yani, eğer bir uygulama için saf PLA'ya optimum GF takviyesi yapılması ile elde edilen dayanım-modül-tokluk değerleri yeterli ise ilave bir TPU harmanlamaya gerek olmadığı ortaya çıkmıştır.
- Yapılan ısıl analizler (DSC ve TGA) sonucunda, GF takviyesinin ve TPU ile harmanlamanın PLA'nın ısıl geçiş ve bozunma sıcaklıklarına önemli bir katkısı olmadığı görülmüştür. Bununla yanı sıra, DSC birinci ısıtma termogramlarına göre, GF takviyeleri ve mikron boyutlu TPU fazları heterojen çekirdeklendirici gibi davranarak PLA'nın kristallenme miktarını yaklaşık iki kata kadar arttırmıştır.

(ii) 3D Yazıcı Tekniği ile Şekillendirmenin Etkileri

- Fotoğrafik görüntüler, enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı teknikleri ile üretilmiş PLA harmanının ve kompozit numunelerin genel olarak makro düzeyde görünüşlerinde önemli bir fark olmadığını ortaya koymuştur. En dikkat çekici fark, enjeksiyon kalıplama tekniği ile üretilen saf PLA numuneler amorf yapısı sebebiyle oldukça şeffafken, 3D yazıcı tekniği ile üretilen numuneler daha yüksek kristallenme miktarı ve tekniğin getirdiği dokulu yapı nedeniyle opak bir görüntüye sahiptir.
- SEM analizi, enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı tekniği ile üretilen saf PLA ve harman (PLA/TPU) numunelerin kırılma yüzeyi morfolojisinde önemli bir fark olmadığını göstermiştir. En önemli farkın, PLA kompozit numunelerdeki GF takviyelerinin farklı açılarda yönlenmiş olmalarıdır. Enjeksiyonla kalıplanan numunelerde hemen hemen tüm GF takviyeleri kırılma düzlemine dik olarak yönlenmişken, 3D yazıcı ile üretilen numunelerde üretimdeki $\pm 45^\circ$ tarama açısından dolayı, GF takviyelerinin bir kısmı kırılma düzlemine $+ 45^\circ$ ile diğer kısmı ise -45° ile yönlenmişlerdir.

- Çekme ve eğme testleri, saf PLA ve harman numuneleri için, enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı ile şekillendirme işleminin dayanım değerleri üzerinde dikkate değer bir etkisi olmadığını göstermiştir, yani değerler neredeyse eşittir. Dahası, 3D yazıcı tekniği ile üretim sırasında oluşan dokulu yapının gerginleştirme etkisi nedeniyle, 3D yazıcı ile üretilen numunelerin elastik modül değerleri, enjeksiyon kalıplama ile üretilenlerinkinden biraz daha yüksektir.
- Öte yandan, dayanım arttırma ve gerginleştirme mekanizmalarında $\pm 45^\circ$ yönlendirilmiş GF takviyelerinin verimliliğinin daha düşük olması sebebiyle, 3D yazıcı ile üretilen kompozit numunelerin dayanım ve elastik modül değerlerinin ciddi derecede azaldığı görülmüştür. Enjeksiyonla kalıplanmış numunelere kıyasla, 3D yazıcı ile üretilen numunelerin eğme dayanımı %32 azalırken, eğme modülünde %41'lik bir düşüş gözlemlenmiştir.
- Kırılma tokluğu testleri sonuçlarına göre, 3D yazıcı ile üretim tekniğinin saf PLA ve harman numunelerinin enjeksiyon kalıplama ile üretilen numunelere kıyasla tokluk değerleri açısından çok faydalı olduğunu göstermiştir. Örneğin, K_{IC} kırılma tokluğu değerlerindeki artış saf PLA için %47 iken, PLA/TPU harmanı için %26'dır. 3D yazıcı ile şekillendirme tekniğinin getirdiği bu kazanımın sebebi, numunelerin $\pm 45^\circ$ dokulu yapısının "çatlak sapması" toklaştırma mekanizmasını çalıştırması olabilir.
- Fakat $\pm 45^\circ$ yönlendirilmiş GF takviyelerinin kompozit toklaştırma mekanizmalarındaki (çatlak sapması ve çatlak eğilmesi) verimliliğinin daha düşük olmasından dolayı; 3D yazıcı ile üretilen PLA/GF kompozit numunelerin kırılma tokluğu değerleri, enjeksiyon kalıplama ile üretilen numunelere göre daha düşüktür.
- PLA/TPU/GF kompozitlerinde ise 3D yazıcı ile üretilen numunelerin K_{IC} kırılma tokluğu değerleri, enjeksiyon kalıplama ile üretilenlere kıyasla %29 daha fazladır. Çünkü bu numunelerde, $\pm 45^\circ$ yönlendirilmiş GF takviyeleri ile etkisi azalan çatlak sapması toklaştırma mekanizması, matristeki TPU fazlarının oluşturduğu muazzam düzeydeki elastomerik toklaştırma mekanizması tarafından geri kazanılmıştır.
- TGA analizleri, enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı teknikleriyle üretilen PLA esaslı malzemelerin ısıl bozunma sıcaklıkları üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığını ortaya koymuştur. Benzer şekilde, DSC analizleri, tüm numunelerin ısıl geçiş sıcaklıkları üzerinde hiçbir etkisinin olmadığını gösterirken, kristallenme miktarlarının şekillendirme tekniğinden

etkilendiğini açığa çıkarmıştır. Örneğin, enjeksiyon kalıplama işleminin çok hızlı soğutma oranına kıyasla 3D yazıcıda soğuma oranının görece düşük olması nedeniyle saf PLA numunelerin kristallenme miktarı %3.84'den %5.27'ye yükselmiştir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, I., Cronin, P. S., Abou Neel, E. A., Parsons, A. J., Knowles, J. C., & Rudd, C. D. (2009). Retention of mechanical properties and cytocompatibility of a phosphate-based glass fiber/polylactic acid composite. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, *89*(1), 18–27. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31182>
- Ahmed, I., Jones, I. A., Parsons, A. J., Bernard, J., Farmer, J., Scotchford, C. A., ... Rudd, C. D. (2011). Composites for bone repair: phosphate glass fibre reinforced PLA with varying fibre architecture. *J Mater Sci Mater Med*, *22*(8), 1825–1834. <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4361-0>
- Bitinis, N., Verdejo, R., Cassagnau, P., & Lopez-Manchado, M. A. (2011). Structure and properties of polylactide/natural rubber blends. *Materials Chemistry and Physics*, *129*(3), 823–831. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.016>
- Carneiro, O. S., Silva, A. F., & Gomes, R. (2015). Fused deposition modeling with polypropylene. *Materials & Design*, *83*, 768–776. <https://doi.org/http://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.053>
- Chen, Q., Mangadlao, J. D., Wallat, J., De Leon, A., Pokorski, J. K., & Advincula, R. C. (2017). 3D Printing Biocompatible Polyurethane/Poly(lactic acid)/Graphene Oxide Nanocomposites: Anisotropic Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *9*(4), 4015–4023. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11793>
- Chen, Y., Geever, L. M., Killion, J. A., Lyons, J. G., Higginbotham, C. L., & Devine, D. M. (2016). Review of Multifarious Applications of Poly (Lactic Acid). *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, *55*(10), 1057–1075. <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1132465>
- Columbus, L. (2016). The State of 3D Printing 2016. *Forbes*. Retrieved from <https://www.forbes.com/sites/louiscolombus/2016/06/08/the-state-of-3d-printing-2016/#4c6047ff1313>
- Cotteleer, M. J. (2014). 3D Opportunity: Additive Manufacturing Paths to Performance, Innovation, and Growth. Retrieved November 27, 2015, from http://simt.com/uploads/4881/SIMT_AM_Conference_Keynote.pdf
- Dai, J., Bai, H., Liu, Z., Chen, L., Zhang, Q., & Fu, Q. (2016). Stereocomplex crystallites induce simultaneous enhancement in impact toughness and heat resistance of injection-molded

- polylactide/polyurethane blends. *RSC Advances*, 6(21), 17008–17015. <https://doi.org/10.1039/C6RA00051G>
- Domenek, S., & Ducruet, V. (2016). Characteristics and Applications of PLA. In *Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomedical Applications* (pp. 171–224). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781119117360.ch6>
- Drobny, J. G. (2014). 9 - Thermoplastic Polyurethane Elastomers BT - Handbook of Thermoplastic Elastomers (Second Edition). In *Plastics Design Library* (pp. 233–253). Oxford: William Andrew Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-22136-8.00009-0>
- Drummer, D., Cifuentes-Cuéllar, S., & Rietzel, D. (2012). Suitability of PLA/TCP for fused deposition modeling. *Rapid Prototyping Journal*, 18(6), 500–507. <https://doi.org/10.1108/13552541211272045>
- Duigou, A. Le, Castro, M., Bevan, R., & Martin, N. (2016). 3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality. *Materials & Design*, 96, 106–114. <https://doi.org/http://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.018>
- Fazita, M. R. N., Jayaraman, K., Bhattacharyya, D., Haafiz, M. K. M., Saurabh, C., Hussin, M., & Abdul, H. P. S. (2016). Green Composites Made of Bamboo Fabric and Poly (Lactic) Acid for Packaging Applications—A Review. *Materials*, 9(6), 435. <https://doi.org/10.3390/ma9060435>
- Felfel, R. M., Ahmed, I., Parsons, A. J., Palmer, G., Sottile, V., & Rudd, C. D. (2013). Cytocompatibility, degradation, mechanical property retention and ion release profiles for phosphate glass fibre reinforced composite rods. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 33(4), 1914–1924. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.12.089>
- Felfel, R. M., Ahmed, I., Parsons, A. J., & Rudd, C. D. (2013a). Bioresorbable composite screws manufactured via forging process: pull-out, shear, flexural and degradation characteristics. *J Mech Behav Biomed Mater*, 18, 108–122. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.11.009>
- Felfel, R. M., Ahmed, I., Parsons, A. J., & Rudd, C. D. (2013b). Bioresorbable screws reinforced with phosphate glass fibre: manufacturing and mechanical property characterisation. *J Mech Behav Biomed Mater*, 17, 76–88. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.08.001>
- Felfel, R. M., Ahmed, I., Parsons, A. J., Walker, G. S., & Rudd, C. D. (2011). In vitro degradation, flexural, compressive and shear properties of fully bioresorbable composite rods. *J Mech Behav Biomed Mater*, 4(7), 1462–1472.

<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2011.05.016>

Feng, F., & Ye, L. (2011). Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(5), 2778–2783. <https://doi.org/10.1002/app.32863>

Filaments.directory - 3D Printer Filament Trends : July 2017. (n.d.). Retrieved July 23, 2017, from <https://www.filaments.directory/en/trends#statistics>

Fischer, E. W., Sterzel, H. J., & Wegner, G. (1973). Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Kolloid-Zeitschrift Und Zeitschrift Für Polymere*, 251(11), 980–990. <https://doi.org/10.1007/BF01498927>

Franchetti, M., & Kress, C. (2017). An economic analysis comparing the cost feasibility of replacing injection molding processes with emerging additive manufacturing techniques. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 88(9–12), 2573–2579. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-8968-7>

Gibson, I., Rosen, D. W., & Stucker, B. (2010). *Additive Manufacturing Technologies*. Boston, MA: Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9>

Guo, S., Yang, X., Heuzey, M.-C., & Therriault, D. (2015). 3D printing of a multifunctional nanocomposite helical liquid sensor. *Nanoscale*, 7(15), 6451–6456. <https://doi.org/10.1039/C5NR00278H>

Gupta, A. P., & Kumar, V. (2007). New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*, 43(10), 4053–4074. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045>

Han, J.-J., & Huang, H.-X. (2011). Preparation and characterization of biodegradable polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(6), 3217–3223. <https://doi.org/10.1002/app.33338>

Han, N., Ahmed, I., Parsons, A. J., Harper, L., Scotchford, C. A., Scammell, B. E., & Rudd, C. D. (2013). Influence of screw holes and gamma sterilization on properties of phosphate glass fiber-reinforced composite bone plates. *J Biomater Appl*, 27(8), 990–1002. <https://doi.org/10.1177/0885328211431855>

Haque, P., Barker, I. A., Parsons, A., Thurecht, K. J., Ahmed, I., Walker, G. S., ... Irvine, D. J. (2010). Influence of compatibilizing agent molecular structure on the mechanical properties of phosphate glass fiber-reinforced PLA composites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(14), 3082–3094. <https://doi.org/10.1002/pola.24086>

Haque, P., Parsons, A. J., Barker, I. A., Ahmed, I., Irvine, D. J., Walker, G. S., & Rudd, C. D.

- (2010). Interfacial properties of phosphate glass fibres/PLA composites: Effect of the end functionalities of oligomeric PLA coupling agents. *Composites Science and Technology*, 70(13), 1854–1860. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.06.012>
- Hasan, M., Hassan, A., & Zakaria, Z. (2016). Poly(Lactic Acid) Hybrid Green Composites. In *Biodegradable Green Composites* (pp. 149–166). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781118911068.ch6>
- Hasan, M. S., Ahmed, I., Parsons, A. J., Walker, G. S., & Scotchford, C. A. (2013). The influence of coupling agents on mechanical property retention and long-term cytocompatibility of phosphate glass fibre reinforced PLA composites. *J Mech Behav Biomed Mater*, 28, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.07.014>
- Hasan, M. S., Ahmed, I., Parsons, A., Walker, G., & Scotchford, C. (2012). Cytocompatibility and Mechanical Properties of Short Phosphate Glass Fibre Reinforced Polylactic Acid (PLA) Composites: Effect of Coupling Agent Mediated Interface. *J Funct Biomater*, 3(4), 706–725. <https://doi.org/10.3390/jfb3040706>
- Hong, H., Yang, L., Yuan, Y., Qu, X., Chen, F., Wei, J., & Liu, C. (2016). Preparation, rheological properties and primary cytocompatibility of TPU/PLA blends as biomedical materials. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 31(1), 211–218. <https://doi.org/10.1007/s11595-016-1354-3>
- Huber, C., Abert, C., Bruckner, F., Groenefeld, M., Muthsam, O., Schuschnigg, S., ... Suess, D. (2016). 3D print of polymer bonded rare-earth magnets, and 3D magnetic field scanning with an end-user 3D printer. *Applied Physics Letters*, 109(16), 162401. <https://doi.org/10.1063/1.4964856>
- Huda, M. S., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2006). Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study. *Composites Science and Technology*, 66(11–12), 1813–1824. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.10.015>
- IDC. (2017). 3D printing market distribution worldwide in 2016, by use case. Retrieved from <https://www.statista.com/statistics/661876/worldwide-3d-printing-market-by-use-case/>
- Izdebska, J., Thomas, S., Thomas, D. J., & Claypole, T. C. (2016). 18 – 3-D Printing. In *Printing on Polymers* (pp. 293–306). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37468-2.00018-X>
- Jaratrotkamjorn, R., Khaokong, C., & Tanrattanakul, V. (2012). Toughness enhancement of poly(lactic acid) by melt blending with natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(6), 5027–5036. <https://doi.org/10.1002/app.35617>
- Jaszkievicz, A., Bledzki, A. K., & Franciszczak, P. (2013). Improving the mechanical

- performance of PLA composites with natural, man-made cellulose and glass fibers a comparison to PP counterparts. *Polymer*, 58(6), 435–442. <https://doi.org/dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.435>
- Jia, S., Wang, Z., Zhu, Y., Chen, L., & Fu, L. (2015). Composites of poly(lactic) acid/thermoplastic polyurethane/mica with compatibilizer: morphology, miscibility and interphase. *RSC Advances*, 5(120), 98915–98924. <https://doi.org/10.1039/C5RA17938F>
- Karbhari, V. M. (2015). The Nature of E-Glass Fibers. In *Rehabilitation of Pipelines Using Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites*. Elsevier. Retrieved from <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&AuthType=ip&db=edsknv&AN=edsknv.kt00UD3DH2&site=eds-live&authtype=ip,uid>
- Kaynak, C., & Meyva, Y. (2014). Use of maleic anhydride compatibilization to improve toughness and other properties of polylactide blended with thermoplastic elastomers. *Polymers for Advanced Technologies*, 25(12), 1622–1632. <https://doi.org/10.1002/pat.3415>
- Lin, L., Deng, C., Lin, G., & Wang, Y. (2014). Mechanical Properties, Heat Resistance and Flame Retardancy of Glass Fiber-Reinforced PLA-PC Alloys Based on Aluminum Hypophosphite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(6), 613–625. <https://doi.org/10.1080/03602559.2013.866244>
- Liu, Z.-W., Chou, H.-C., Chen, S.-H., Tsao, C.-T., Chuang, C.-N., Cheng, L.-C., ... Hsieh, K.-H. (2014). Mechanical and thermal properties of thermoplastic polyurethane-toughened polylactide-based nanocomposites. *Polymer Composites*, 35(9), 1744–1757. <https://doi.org/10.1002/pc.22828>
- Liu, Z., Luo, Y., Bai, H., Zhang, Q., & Fu, Q. (2016). Remarkably Enhanced Impact Toughness and Heat Resistance of poly(l-Lactide)/Thermoplastic Polyurethane Blends by Constructing Stereocomplex Crystallites in the Matrix. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(1), 111–120. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00816>
- Lu, X., Tang, L., Wang, L. L., Zhao, J. Q., Li, D. D., Wu, Z. M., & Xiao, P. (2016). Morphology and properties of bio-based poly (lactic acid)/high-density polyethylene blends and their glass fiber reinforced composites. *Polymer Testing*, 54, 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.06.025>
- Martin, D. J., Osman, A. F., Andriani, Y., & Edwards, G. A. (2012). 11 - Thermoplastic polyurethane (TPU)-based polymer nanocomposites. In F. Gao (Ed.), *Advances in Polymer Nanocomposites* (pp. 321–350). Woodhead Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9780857096241.2.321>

- Meyva, Y., & Kaynak, C. (2015). Toughening of Polylactide by Bio-Based and Petroleum-Based Thermoplastic Elastomers. *International Polymer Processing*, 30(5), 593–602. <https://doi.org/10.3139/217.3113>
- Miller, A. T., Safranski, D. L., Smith, K. E., Sycks, D. G., Guldborg, R. E., & Gall, K. (2017). Fatigue of injection molded and 3D printed polycarbonate urethane in solution. *Polymer*, 108, 121–134. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.11.055>
- Mohammadi, M. S., Ahmed, I., Muja, N., Rudd, C. D., Bureau, M. N., & Nazhat, S. N. (2011). Effect of phosphate-based glass fibre surface properties on thermally produced poly(lactic acid) matrix composites. *J Mater Sci Mater Med*, 22(12), 2659–2672. <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4453-x>
- Odent, J., Raquez, J.-M., & Dubois, P. (2015). Highly Toughened Polylactide-Based Materials through Melt-Blending Techniques. In *Biodegradable Polyesters* (pp. 235–274). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527656950.ch10>
- Oliaei, E., & Kaffashi, B. (2016). Investigation on the properties of poly(l-lactide)/thermoplastic poly(ester urethane)/halloysite nanotube composites prepared based on prediction of halloysite nanotube location by measuring free surface energies. *Polymer*, 104, 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.092>
- Oliaei, E., Kaffashi, B., & Davoodi, S. (2016). Investigation of structure and mechanical properties of toughened poly(l -lactide)/thermoplastic poly(ester urethane) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(15), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.43104>
- Postiglione, G., Natale, G., Griffini, G., Levi, M., & Turri, S. (2015). Conductive 3D microstructures by direct 3D printing of polymer/carbon nanotube nanocomposites via liquid deposition modeling. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 76, 110–114. <https://doi.org/http://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.05.014>
- Sa'ude, N., Ibrahim, M. H. I., Ibrahim, M., & Badrishah, N. S. (2014). Sustainable Natural Bio Composite for FDM Feedstocks. In *Machine Design and Manufacturing Engineering III* (Vol. 607, pp. 65–69). Trans Tech Publications. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.607.65>
- Sathishkumar, T., Satheeshkumar, S., & Naveen, J. (2014). Glass fiber-reinforced polymer composites - a review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33(13), 1258–1275. <https://doi.org/10.1177/0731684414530790>
- Serra, T., Mateos-Timoneda, M. A., Planell, J. A., & Navarro, M. (2013). 3D printed PLA-based scaffolds. *Organogenesis*, 9(4), 239–244. <https://doi.org/10.4161/org.26048>
- Serra, T., Ortiz-Hernandez, M., Engel, E., Planell, J. A., & Navarro, M. (2014). Relevance of

- PEG in PLA-based blends for tissue engineering 3D-printed scaffolds. *Materials Science and Engineering: C*, 38, 55–62. <https://doi.org/http://doi.org/10.1016/j.msec.2014.01.003>
- Shi, Y.-Y., Du, X.-C., Yang, J.-H., Huang, T., Zhang, N., Wang, Y., ... Zhang, C.-L. (2014). Super Toughened Poly(L-lactide)/Thermoplastic Polyurethane Blends Achieved by Adding Dicumyl Peroxide. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(13), 1344–1353. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.909470>
- Shi, Y., Zhang, W., Yang, J., Huang, T., Zhang, N., Wang, Y., ... Zhang, C. (2013). Super toughening of the poly(l-lactide)/thermoplastic polyurethane blends by carbon nanotubes. *RSC Advances*, 3(48), 26271–26282. <https://doi.org/10.1039/C3RA43253J>
- Sin, L. T., Rahmat, A. R., Rahman, W. A. W. A., Sin, L. T., Rahmat, A. R., & Rahman, W. A. W. A. (2013). 5 – Mechanical Properties of Poly(lactic Acid). In *Poly(lactic Acid) PLA Biopolymer Technology and Applications* (pp. 177–219). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4459-0.00005-6>
- Stickel, J. M., & Nagarajan, M. (2012). Glass Fiber-Reinforced Composites: From Formulation to Application. *International Journal of Applied Glass Science*, 3(2), 122–136. <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2012.00090.x>
- Thomas, S., & Stephen, R. (Eds.). (2010). *Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470823477>
- Tsuji, H. (2013). Poly(Lactic Acid). In *Bio-Based Plastics: Materials and Applications* (pp. 171–239). John Wiley & Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118676646.ch8>
- Wallenberger, F. T., Watson, J. C., & Li, H. (2001). Glass Fibers. In *ASM Handbook, Vol.21: Composites* (pp. 27–34). ASM International.
- Weng, Z., Wang, J., Senthil, T., & Wu, L. (2016). Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing. *Materials & Design*, 102, 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.04.045>
- Yıldız, S., Karaağaç, B., & Ozkoc, G. (2014). Toughening of poly(lactic acid) with silicone rubber. *Polymer Engineering & Science*, 54(9), 2029–2036. <https://doi.org/10.1002/pen.23746>
- Yu, F., & Huang, H.-X. (2015). Simultaneously toughening and reinforcing poly (lactic acid)/thermoplastic polyurethane blend via enhancing interfacial adhesion by hydrophobic silica nanoparticles. *Polymer Testing*, 45, 107–113.
- Yu, R., Zhang, L., Feng, Y., Zhang, R., & Zhu, J. (2014). Improvement in toughness of polylactide by melt blending with bio-based poly(ester)urethane. *Chinese Journal of*

- Polymer Science*, 32(8), 1099–1110. <https://doi.org/10.1007/s10118-014-1487-9>
- Zhang, C., Wang, W., Huang, Y., Pan, Y., Jiang, L., Dan, Y., ... Peng, Z. (2013). Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by expoxidized natural rubber. *Materials & Design*, 45, 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.09.024>
- Zhang, L., Xiong, Z., Shams, S. S., Yu, R., Huang, J., Zhang, R., & Zhu, J. (2015). Free radical competitions in polylactide/bio-based thermoplastic polyurethane/ free radical initiator ternary blends and their final properties. *Polymer*, 64, 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.03.032>
- Zhao, F., Huang, H.-X., & Zhang, S.-D. (2015). Largely toughening biodegradable poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane blends by adding MDI. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(48), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.42511>
- Zhou, Y., Luo, L., Liu, W., Zeng, G., & Chen, Y. (2015). Preparation and Characteristic of PC/PLA/TPU Blends by Reactive Extrusion. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. CEVDET KAYNAK
Proje No:	315M556
Proje Başlığı:	PLA / Cam Elyaf Kompozit Filamentlerin 3D Yazıcı / Eklemeli Üretim Tekniğinde Kullanılabilirliği
Proje Türü:	1002 - Hızlı Destek
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/06/2016 - 15/06/2017
Onaylanan Bütçe:	30000.0
Harcanan Bütçe:	29999.69
Öz:	<p>Bu projenin birinci bölümünün amacı, özünde çok gevrek bir malzeme olan polilaktitin (PLA) E-cam elyafları (GF) ile takviye edilerek ve termoplastik poliüretan elastomer (TPU) ile harmanlanarak optimum mekanik özelliklerinin (mukavemet-modül-tokluk) elde edilebilirliğini araştırmaktır. Kompozitler ve harmanlar, çift vidalı ekstrüder kullanılarak eriyik karıştırma yöntemi ile üretilmiş ve numuneler enjeksiyon kalıplama yöntemi ile şekillendirilmiştir. SEM analizleri sonucunda görülmüştür ki ağırlıkça %15 GF takviyesi ve ağırlıkça %10 TPU fazları ayrı ayrı ve bir arada kullanıldıkları durumlarda PLA matrisinde homojen bir dağılım sergilemişler ve özelliklerde belirgin iyileşmelere sebep olmuşlardır. Mekanik testler, tek başına TPU harmanlamanın süneklik ve kırılma tokluğu değerlerinde muazzam artışlarla sonuçlandığını, GF takviyelerinin ise mukavemet ve elastik modül değerlerinde önemli artışlara neden olduğunu göstermiştir. GF ve TPU birlikte eklendiğinde, GF takviyelerinin çatlak sapması (crack deflection), matris-elyaf ayrışması (debonding) ve elyaf çıkması (pull-out) toklaştırma mekanizmalarının en az TPU harmanlamanın elastomerik toklaştırma (rubber toughening) mekanizması kadar etkili olduğu gözlenmiştir. Ek olarak, DSC termogramları, özellikle GF takviyelerinin ve mikron boyutlu TPU fazlarının heterojen çekirdekler gibi davranarak PLA'nın kristallenme miktarının yaklaşık iki kat arttırdığını ortaya koymuştur.</p> <p>Bu projenin ikinci bölümünün amacı ise, geleneksel enjeksiyon kalıplama tekniği ile şekillendirilmiş polilaktit (PLA) esaslı malzemelerin 3D yazıcı / eklemeli üretim tekniğine karşı performansını karşılaştırmaktır. Karşılaştırmalar yalnızca saf PLA için değil aynı zamanda termoplastik poliüretan elastomer (TPU) harmanı ve E-cam elyafı (GF) takviyeli kompozitler için gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon kalıplama ve 3D yazıcı teknikleri ile şekillendirilmiş numunelerin performansları, özellikle mukavemet-modül-tokluk mekanik özelliklerini kıyaslamak amacıyla çekme, eğme ve kırılma tokluğu testleri ile karşılaştırılmıştır. Makroskopik inceleme, kırılma yüzeyi incelemesi ve ısı özellikler fotografik görüntüleme, SEM, DSC ve TGA analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Saf PLA ve PLA/TPU harmanları için 3D yazıcı tekniği ile şekillendirmenin genel olarak oldukça iyi sonuçlar verdiği gözlemlenirken, GF takviyesinin oryantasyonundaki farklılıklardan dolayı PLA/GF ve PLA/TPU/GF kompozit numunelerin mekanik performansında belirli kayıplar olabildiği gözlemlenmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	3D yazıcı tekniği, enjeksiyon kalıplama, polilaktit, cam elyaf, termoplastik poliüretan elastomer
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır