



**ŞEKİL HAFIZALI MALZEMELERİN 4B BASKI YÖNTEMİ İLE
ÜRETİLEBİLİRLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Nurdañ TATLISU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2025

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Nurdan TATLISU

16/07/2025

ŞEKİL HAFIZALI MALZEMELERİN 4B BASKI YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEBİLİRLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Nurdan TATLISU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2025

ÖZET

Günümüzde eklemeli imalat yöntemlerine olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Talep doğrultusunda kendini sürekli geliştiren sektör olan eklemeli imalat yöntemlerine yeni bir bakış açısı kazandıran dört boyutlu baskı yöntemleri ise hem ekonomik hem de karmaşık şekillerin kolaylıkla üretilebilirliğini sağladığından önemini gün geçtikçe hız kaybetmeden arttırmaktadır. Bu çalışmada şekil hafızalı foto polimer bir reçinenin 4B baskıda kullanılmak üzere dijital ışık işleme yöntemi ile üretilebilirliği incelenmek istenmiştir. Çalışma kapsamında; 0,35 mm, 0,2 mm ve 0,1 mm olmak üzere üç farklı kalınlıktaki numuneler, dijital ışık işleme cihazında üretilerek şekil hafıza özellikleri incelenmiştir. Farklı numunelerin göstermiş olduğu şekil hafıza parametreleri karşılaştırılmış ve en iyi sonucu ortaya koyan tasarım kalınlığı gösterilmiştir. XRD analizi sonucunda PMMA içerikli polimer reçinenin büyük oranda amorf yapılı olduğu ortaya çıkmıştır. Çalışma kapsamında aynı zamanda soğutma süresinin şekil hafıza özelliklerine etkisi de incelenmiştir. Bu bağlamda üç farklı kalınlığa sahip numuneler, geçici şekil verilmek üzere ilk olarak 10 saniye ardından 60 saniye soğuk suda bekletildikten sonra şekil sabitlik oranı ölçülerek karşılaştırılmıştır. Şekil hafıza testi sonuçları incelendiğinde şekil sabitlik oranı (Rf) değeri en yüksek 0,2mm, en düşük 0,35mm kalınlığındaki numune olarak belirlenmiştir. Şekil geri dönüşüm oranı (Rr) değeri için ise kalınlık arttıkça Rr değerinde doğrusal olarak bir artış gözlemlenmiştir. Sonuç olarak şekil sabitlik oranı ve şekil geri dönüşüm oranına malzemenin mikroyapısı, ısı transferi etkisi ve zincir hareketliliğinin büyük oranda etki ettiği sonucuna varılmıştır.

Bilim Kodu : 91448
Anahtar Kelimeler : 4B baskı, şekil hafızalı polimer, DSC, şekil sabitlik oranı (Rf), şekil geri kazanım oranı (Rr)
Sayfa Adedi : 63
Danışman : Prof. Dr. Oğuzhan YILMAZ

INVESTIGATION OF THE MANUFACTURABILITY OF SHAPE MEMORY MATERIALS WITH 4D PRINTING METHOD

(M. Sc. Thesis)

Nurdan TATLISU

GAZI UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2025

ABSTRACT

Nowadays, interest in additive manufacturing methods is increasing day by day. Four-dimensional printing methods, which provide a new perspective to additive manufacturing methods, which are a sector that constantly develops itself in line with demand, are increasing their importance day by day without losing speed since they are both economical and provide easy production of complex shapes. In this study, it was aimed to examine the manufacturability of a shape memory photopolymer resin to be used in 4D printing with the digital light processing method. Within the scope of the study; Samples with three different thicknesses, 0,35 mm, 0,2 mm and 0,1 mm, were produced in a digital light processing device and their shape memory properties were examined. The shape memory parameters shown by different samples were compared and the design thickness that showed the best result was shown. As a result of XRD analysis, it was revealed that the PMMA based polymer resin was largely amorphous. The effect of the cooling time on shape memory properties was also examined within the scope of the study. In this context, samples with three different thicknesses were kept in cold water for 10 seconds and then 60 seconds to be given temporary shape, and then the shape stability ratio was measured and compared. When the shape memory test results were examined, the highest value of shape stability ratio (R_f) was determined as the sample with a thickness of 0,2 mm and the lowest as the sample with a thickness of 0,35 mm. For the shape recovery ratio (R_r), a linear increase in the R_r value was observed as the thickness increased. As a result, it was concluded that the microstructure of the material, the heat transfer effect and the chain mobility greatly affected the shape stability ratio and shape recovery ratio.

Science Code : 91448

Key Words : 4D printing, DLP, shape memory polymer, shape recovery ratio, shape fixity ratio

Page Number : 63

Supervisor : Prof. Dr. Oğuzhan YILMAZ

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez konumun belirlenmesinde ve tez süreci boyunca sabırla zamanını ayırarak bilgileri ışığında yol gösteren, bana olan desteğini esirgemeyen, akademisyenlik kariyerini ve disiplinini örnek aldığım değerli danışmanım Prof. Dr. Oğuzhan YILMAZ' a çok teşekkür ediyorum.

Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalürji Malzeme Bölümü Isıl analiz laboratuvar biriminin sağlamış olduğu imkânlarla ve Öğr. Gör. Gözde ALTUNTAŞ hocama her türlü manevi desteği ve ısı analizlerin gerçekleştirilmesi hususundaki yardım ve desteklerinden ötürü teşekkürü borç bilirim.

Beykent Üniversitesi öğretim üyesi Doç. Dr. Meltem ERYILDIZ hocama, sorularıma bıkmadan cevap vererek bilgileri ışığında beni yönlendirdiği için kendisine derinden minnettarlık duyuyorum.

Teşekkürlerin en büyüğünü, süreç içerisinde her zaman desteğini esirgemeyen, inancımı yitireceğim noktada bana benden daha çok inanarak güç veren, en zor zamanlarımda elimden tutan, üzüntümle üzülp, başarımla mutlu olan canım anneciğime hayatımın sonuna kadar minnettarım. Hem lisans sürecimde hem de yüksek lisans boyunca hiçbir zaman başarısız olacağımı aklıma getirmeyen ve benimle daima gurur duyan başarılarımın arkasındaki görünmeyen destekçim sevgili babacığımıza varlığı ve desteği için minnettarlık duyuyorum. Sevgili ablacım, düştüğümde şimdi tam zamanı diyerek beni harekete geçiren akademik kariyeri ile bana örnek olan, her ne kadar yanımda olamasa da uzaktan da olsa her daim bana olan inancını içimde hissettirdiği için, kendisine derinden teşekkürlerimi sunuyorum.

Süreç içerisinde vakit ayıramama rağmen benden desteğini ve inancını asla yitirmeyen, nazımı çeken tüm değerli çalışma ve yakın arkadaşlarıma da teşekkürü borç bilirim.

Son olarak bu tez çalışmasını, aramıza yeni katılan, minicik göz bebekleriyle dünyayı keşfetmeye başlamış, gülüşü ile yaşama sevinci veren biricik yeğenime atfediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1. 3B Baskı Yöntemleri	5
2.1.1. Dijital ışık işleme yöntemi	7
2.2. 4B Baskı Yöntemi	9
2.2.1. 4B baskı ile 3B baskı yöntemleri arasındaki farklar	10
2.2.2. 4B baskı yönteminin zorlukları ve avantajları	13
2.2.3. 4B baskı yönteminin çalışma mekanizması	13
2.2.4. 4B baskının uyarılma mekanizması	14
2.3. Şekil Hafızalı Malzemeler	17
2.3.1. Şekil hafızalı alaşımlar	18
2.3.2. Şekil hafızalı polimerler	19
2.4. Literatürdeki Benzer Çalışmalar.....	22
3. MALZEME VE YÖNTEM	25
3.1. Malzeme	25
3.1.1. DLP yönteminde kullanılan PMMA içerikli reçine	25
3.1.2. Cihazlar ve sistemler	26

	Sayfa
3.2. Yöntem	30
3.2.1. Üretim.....	30
3.2.2. Yıkama ve kütleme işlemi	31
3.2.3. Bükme testi ile şekil hafıza özelliklerinin ölçümü	32
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	37
4.1. Malzeme PMMA içerikli Reçinenin Baskı Parametreleri	37
4.2. DSC Analizi.....	40
4.3. Termogravimetrik (TG) Analizi	41
4.4. DTG Analizi	42
4.5. XRD Analizi	43
4.6. Şekil Hafıza Testi	44
5. SONUÇLAR.....	51
KAYNAKLAR	53
EKLER.....	61
EK-1. Zortrax Inkspire DLP Yazıcı Modeli	62
ÖZGEÇMİŞ	63

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. 3B baskı ile 4B baskı yöntemlerinin karşılaştırılması	12
Çizelge 4.1. Değişken baskı parametrelerine göre elde edilen kalibrasyon modelleri...	38
Çizelge 4.2. Zortrax Inskpire 3B yazıcı modeli için Alias model PMMA içerikli reçineye ait baskı parametreleri	39
Çizelge 4.3. 0,35 mm kalınlığındaki numunelerin soğutma sürelerine göre 125°C'deki şekil geri dönüşüm aşamaları	45
Çizelge 4.4. 0,2 mm kalınlığındaki numunelerin soğutma sürelerine göre 125°C'deki şekil geri dönüşüm aşamaları	45
Çizelge 4.5. 0,1 mm kalınlığındaki numunelerin soğutma sürelerine göre 125°C'deki şekil geri dönüşüm aşamaları	46
Çizelge 4.6. 0,1mm kalınlığa sahip numunenin 10s ve 60s soğutma süresine ait şekil sabitlik oranı ile şekil geri kazanım oranları	47
Çizelge 4.7. 0,2mm kalınlığa sahip numunenin 10s ve 60s soğutma süresine ait şekil sabitlik oranı ile şekil geri kazanım oranları	47
Çizelge 4.8. 0,35mm kalınlığa sahip numunenin 60s ve 10s soğutma süresine ait şekil sabitlik oranı ile şekil geri kazanım oranları	47
Çizelge 4.9. Farklı kalınlıklara göre Rr değerlerinin karşılaştırılması	48
Çizelge 4.10. Farklı kalınlıklara göre Rf değerlerinin karşılaştırılması.....	48

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. 3B baskı yöntemleri	6
Şekil 2.2. DLP prosesi şematik gösterimi	8
Şekil 2.3. 3B baskı ve 4B baskı arasındaki farklar.....	11
Şekil 2.4. Termal uyaranlı şekil hafızası etkisinin moleküler mekanizması.....	15
Şekil 2.5. Mavi ve kırmızı renge duyarlı numune, mavi ışık altında u şekline ve kırmızı ışık altında n şekline dönüşümü	15
Şekil 2.6. Elektriksel alana karşı duyarlı polimer malzemenin iç yapısı	16
Şekil 2.7. Sıcaklığın artışının amorf (A) ve kristal yapı (B) üzerindeki etkisi.....	20
Şekil 2.8. Tek yönlü ve iki yönlü şekil hafıza etkisinin karşılaştırılması.....	21
Şekil 2.9. PLA/PMMA Şekil değiştirme mekanizması.....	23
Şekil 3.1. Reçine firmasına ait kalibrasyon modeli.....	26
Şekil 3.2. Zortrax inkspire 3D DLP yazıcı.....	27
Şekil 3.3. Anycubic yıkama ve kürlenme cihazı.....	28
Şekil 3.4. HITACHI 7020 DSC analiz cihazı	28
Şekil 3.5. XRD cihazı.....	29
Şekil 3.6. Vakumlu Etüv cihazı.....	30
Şekil 3.7. Numunelerin DLP ile üretimi, a) DLP cihaz üzerinde baskı işlemi, b) Tabla üzerindeki 3B baskısı alınmış numuneler	31
Şekil 3.8. Anycubic yıkama ve kürlenme cihazı a) Yıkama aparatı ile numunelerin izopropil alkol ile yıkanma aşaması, b) Kürlenme cihazı ve numunelerin kürlenme işlemi.....	32
Şekil 3.9. Bükme testi şematik gösterimi.....	32
Şekil 3.10. Geçici şekil sabitleme işlemi.....	33
Şekil 3.11. 180 derecelik açıda geçici şekil hafızası verilen 0,35mm numune.....	34
Şekil 3.12. Şekil sabitleme açısı ölçümü.....	34
Şekil 3.13. Şekil geri dönüşüm açısının belirlenmesi, a) hizalama adımı, b) referans çizgilerin çizilmesi, c)ölçümün dijital ortamda gerçekleştirilmesi	35

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. DSC analizi sonucu.....	40
Şekil 4.2. PMMA numunesine ait TG analizi ile kütle kaybı yüzdesi	41
Şekil 4.3. DTG analizi.....	42
Şekil 4.4. Farklı kalınlıklardaki PMMA numunelerine ait XRD analizi	43



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

m^2

Metrekare

m^3

Metreküp

Rf

Fixity Ratio

Rr

Recovery Ratio

Kısaltmalar

Açıklamalar

BJ

Bağlayıcı püskürtme

CAD

Bilgisayar Destekli Tasarım

CS

Sürekli akış modu

DLP

Dijital ışık işleme

DMLS

Doğrudan metal lazer sinterleme

DOD

Talep üzerine damla

EBF3

Elektron ışını serbest biçimli üretim

EBM

Elektron ışını eritme

Eİ

Eklemeli İmalat

FDM

Erimiş biriktirme modellemesi

FFF

Erimiş filament üretimi

LMBD

Lazer tabanlı metal biriktirme

LOM

Lamine nesne üretimi

MMA

Metil metakrilat

PMMA

Poli metil metakrilat

SLA

Stereolitografi

SLM

Seçici lazer ergitme

SLS

Seçici lazer sinterleme

SMP

Şekil Hafızalı Polimer

UAM

Ultrasonik eklemeli imalat

1. GİRİŞ

3B baskı yöntemleri geniş çalışma alanı ve esnek imalat koşulları sağlaması sebebiyle son yıllarda popülerliğini arttırarak korumaya devam etmektedir. 3B baskı, biyomedikalden otomotiv sektörüne, savunma sanayi alanından havacılık ve uzay bilimine kadar çeşitli alanlarda uygulanmaya devam etmektedir. Geleneksel imalat yöntemleriyle üretilmeyecek kadar karmaşık ve özelleştirilmiş parçaları kolaylık, esneklik ve çeşitli biyomalzemelerle üretme yeteneği nedeniyle 3B baskı yöntemleri, çok sayıda uygulamada tercih edilmektedir [1-4]. Malzeme kullanılabilirliği konusundaki verimliliği, yüzey kalitesi ve yüksek boyutsal doğruluğa sahip parça tasarımıdaki verimliliğiyle 3B baskı, diş hekimliğinden, biyomedikale elektroniğe ve en belirgin şekilde biyomimetikte ve ileri malzemelerde (advanced materials), kolaylık ve nesnelerin ustaca üretimi avantajları nedeniyle gün geçtikçe imalat konusunda tercih edilebilirliğini devam ettirmektedir. Ancak, 3D yazdırılmış parçanın statik ve cansız doğası ve teknolojinin anizotropik davranışı, 3D baskı teknolojisinde engel olarak hareket etti ve 4D baskı tarafından 3D'ye zamansal bir boyut eklenerek, akıllı malzemelerde dönüşümü tetiklemek için bir uyarıcı kullanarak tasarıma canlılık kazandırılarak ortadan kaldırıldı [2].

Eklemeli imalat teknolojisi ve akıllı malzemelerdeki bilimsel gelişmelerin birleşimi, yeni bir disiplinler arası araştırma alanı olan 4B baskı yöntemlerinin ortaya çıkmasını ve geliştirilmesini sağlamıştır. Bu teknoloji, çevreden gelen uyarılara tepki veren akıllı malzemelerin, kimyasal, şekil veya özellik bakımından zamanın etkisiyle bir dönüşüm gerçekleştirebilme yetenekleri sunar. Şekil hafızalı malzemeler nem, ışık, pH, elektrik veya manyetik alan gibi bir dış uyarıcının etkisiyle elde ettikleri geçici şekillerini korurlar. Uyarıcının etkisi ortadan kaldırıldıktan sonra ise başlangıçtaki kalıcı şekillerine dönebilme özelliğine sahiptirler [5]. Şekil hafızalı malzemelerin tamamı göz önünde bulundurulduğunda, SMP'ler daha hafif, daha düşük maliyetli, daha yüksek şekil deforme edilebilirliğe ve şekil geri dönüşüm oranına sahip olduğundan şekil hafızalı alaşımlar ve şekil hafızalı seramiklerle kıyaslandığında oldukça büyük avantaj sağlamaktadır [5]. Şekil hafızalı polimerler (SMP) ile ilgili yapılan araştırmalar, malzeme bilimi, yapay zeka, mekanik bilim, biyobilim ve fizik bilimi gibi yeni bir disiplinlerarası alana aittir [5]. Birden fazla disiplinden araştırmacılar, şekil hafızalı polimerlerin yeteneklerini göz önünde bulundurarak ticari veya özel 3D yazıcılardan imal edilen parçaların, uyaran-akıllı malzeme ilişkilerinin geniş bir yelpazesini araştırdılar [1]. Bu konuda bir çok araştırmaya rağmen 4D

baskı, endüstri için sağlam sistem uygulamalarını karşılamak konusunda hala ilave geliştirmelere ihtiyaç duymaktadır.

Araştırmanın amacı

Ekmeli imalat yöntemlerine zamanın bir fonksiyonu olarak yeni bir bakış kazandıran 4B baskı yöntemi ile alakalı literatürde sınırlı sayıda kaynak bulunmaktadır. Bu bağlamda, şekil hafızalı PMMA içerikli bir reçinenin şekil hafıza özelliklerinin belirlenmesi için bükme testlerinin gerçekleştirilmesi ve ardından bu özelliklerinin etkilenebileceği parametrelerin araştırılması bu tez kapsamında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak en uygun değerdeki kalınlık ve soğutma süresi elde edilmeye çalışılmıştır. Bu tez çalışmasında şekil hafızalı polimer reçinenin DLP ile üretilebilirliğinin incelenmesi ve tasarım perspektifinden ele alınması gereken üretim kalınlığının ve uyarıcı tarafından verilen geçici şeklin soğutma suyunda bekletilme süresinin PMMA içerikli reçinenin şekil hafıza özellikleri üzerine etkisini vurgulamayı amaçlamaktadır. İlk olarak, şekil hafızalı malzemeleri, şekil hafıza süreçlerini, dış uyaranları ve eklemeli imalatın temelleri anlatılarak konuya ait bir perspektif kazandırılmıştır. Daha sonrasında 4B baskı ile 3B baskı yöntemlerinin arasındaki farkları, zorluklarını ve sağladığı avantajları sınırlamaları vurgulayan 4B baskıyla ilgili önemli araştırma çalışmaları hakkında bugüne kadar yapılan benzer çalışmalar anlatılmıştır. Bu çalışma, önümüzdeki yıllarda yapılacak 4B baskı ve şekil hafızalı malzemeler ile alakalı araştırmaların, insan ve endüstri için kullanımını karşılayan akıllı ürünlerin geliştirilmesine yönelik bir çalışma eğilimindedir. Araştırma sonucunda, 4B yazdırılmış SMP' ler 180° şekil geri kazanımında yalnızca 16-18 saniye harcayarak %100'e oldukça yakın bir oranda iyi bir şekil geri kazanım oranı ortaya koymuştur. Bu da, üretilen SMP' lerin mükemmel şekil hafıza özellikleri nedeniyle birçok alanda potansiyel uygulamalara sahip olduğunu teyit ediyor ve diğer SMP' lerin şekil hafızası özelliklerinin optimizasyonu için dikkate değer bir rehberlik sağlıyor.

Araştırmanın hedefleri

- PMMA içerikli bir reçinenin DLP cihazında baskı işlemini gerçekleştirebilmesi için baskı parametrelerinin sistematik bir biçimde belirlenmesi,
- PMMA içerikli reçinenin şekil hafıza özelliklerinin tanımlanması,

- Farklı kalınlıklardaki PMMA içerikli numunelerin şekil hafıza özelliklerinin ilk duruma göre karşılaştırılması,
- Farklı kalınlıklardaki numunelerin karşılaştırılarak en uygun parça kalınlığının tespit edilmesi.
- DLP yönteminin 4B baskı uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırılması,

Bu araştırma tezi; giriş, literatür taraması, malzeme ve yöntem, deneysel sonuçlar ve tartışma, sonuç ve öneriler olmak üzere toplam beş bölümden oluşacak şekilde hazırlanmıştır. İlk bölümde şekil hafızalı malzemeler ile ilgili bilgi verilerek 3B baskı ile 4B baskı yöntemleri açıklanmıştır. Aynı zamanda bu araştırmanın hedefi, amaçları ve önemi kısaca açıklanarak tez çalışmasının içeriği açıklanmıştır. Literatür taraması bölümünde eklemeli imalatın temelleri ve eklemeli imalat yöntemleri hakkında bilgiler verilmiş ve tez çalışması kapsamında kullanılan DLP yönteminin baskı süreci anlatılmıştır. Ayrıca bölüm 2'de şekil hafızalı polimerlerin çeşitleri, yapısal özellikleri, termomekanik döngüsü ile ilgili literatürdeki bilgiler aktarılmıştır. Malzeme ve yöntem olarak belirtilen Bölüm 3'te, PMMA içerikli reçinenin DLP cihazına uygun olan baskı parametrelerinin belirlenme süreci ve yapılan işlemler anlatılmıştır. Bunlara ek olarak, PMMA içerikli reçineden elde edilen numunelerin şekil hafıza özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan bükme testi ve prosedürleri gösterilmiştir. DSC termal analiz yöntemi ile PMMA içerikli reçinenin camsı geçiş sıcaklığı belirlenmiştir. Tez aşamasında kullanılan ekipmanlar hakkında kısaca bilgiler verilmiştir. Bölüm 4'te ise camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için yapılan termal analizlerin, şekil hafıza özelliklerini belirleme için kullanılan bükme testi uygulamasının sonuçları, farklı kalınlıklardaki numuneler arasındaki karşılaştırmalar ve son olarak deneysel analiz sonuçlarından elde edilen veriler sunulmuştur. Son bölüm olan sonuç ve öneriler kısmında, tez kapsamında yapılan ısı analiz sonuçları ve bükme testi ile belirlenen şekil geri kazanım oranı ile şekil sabitlik oranları için elde edilen sonuçlar açıklanarak karşılaştırılması yapılmıştır. Son olarak bu çalışmanın bir adım daha öne gidebilmesi amacıyla ve bundan sonraki çalışmalara öncülük edebilmesi düşüncesiyle çeşitli öneriler sunulmuştur.



2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. 3B Baskı Yöntemleri

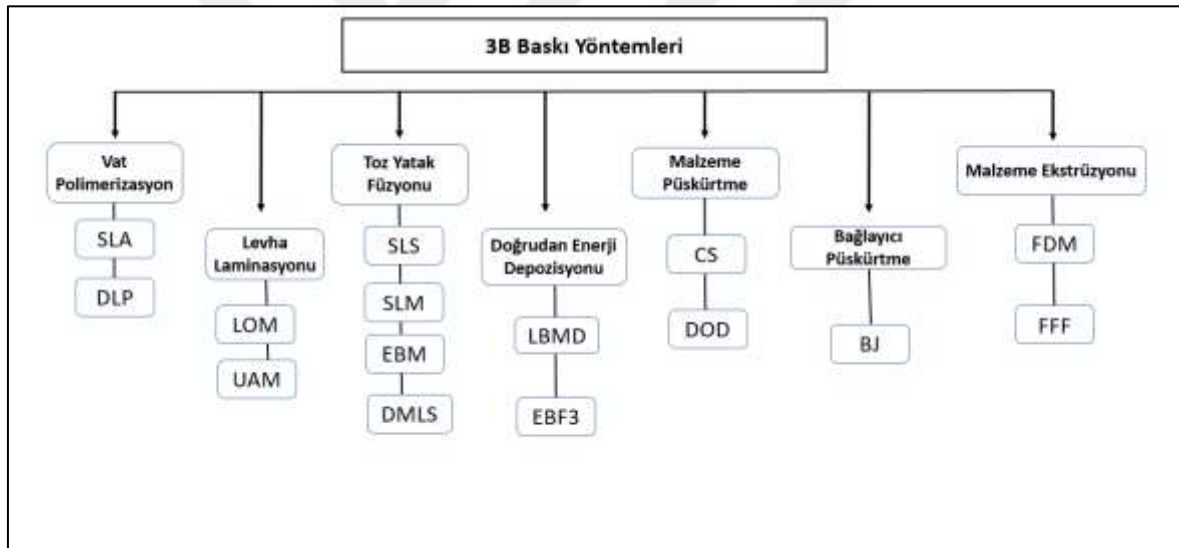
Bilgisayar destekli tasarım (CAD) programları yardımıyla kullanarak üç boyutlu bir nesneyi katman katman oluşturma'nın ilk biçimi, 1980'lerde modeller ve prototip parçalar oluşturmak için geliştirilen hızlı prototiplemedir. Bu teknoloji, mühendislerin istedikleri modeli imal edebilmelerini sağlamıştır. Hızlı prototipleme, eklemeli imalatın (Eİ) ilk süreçlerinden biridir. Başlangıçta, bu teknoloji sadece prototipleme için kullanılsa da daha sonra nihai son parça imalatında kullanıldı [11]. Hızlı prototiplemenin zaman ve maliyet azaltma ve insan etkileşimi gibi avantajları sayesinde ürün geliştirme döngüsü daha verimli hale gelmiştir. Bu avantajlarının yanı sıra, geleneksel imalat yöntemleri ile üretilmesi ve işlenmesi çok zor olabilecek birçok modeli oluşturma imkânı bulunmaktadır. Bilim insanları, tıp doktorları ve pazar araştırmacıları tarafından kullanılan bu yöntem ile bilim insanları ve araştırmacılar teorik anlayış ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere birçok modeli hızla üretebilir ve analiz edebilirler. Doktorlar vücutta oluşan hasarlı bir bölgenin modelini analiz etmek ve prosedürü daha iyi planlamak için hızlı prototiplemeden faydalanabilmektedir. Pazar araştırmacıları, bu teknoloji sayesinde üretmeyi planladıkları yeni ürün hakkında insanların ne düşündüğünü önceden görebilmektedir. Günümüzde, bu teknolojiler 3B baskı ve eklemeli imalat gibi isimler ile anılmakta olsa da hepsinin kökeni hızlı prototiplemeye dayanmaktadır [6,10,11]. 3B baskı yöntemlerine ait genel bir bakış Şekil 2.1' de yer almaktadır. [19]'dan uyarlanan bu şekilde, 3B baskı yöntemleri vat polimerizasyon, levha laminasyonu, toz yatak füzyonu, doğrudan enerji depozisyonu, malzeme püskürtme, bağlayıcı püskürtme ve malzeme ekstrüzyonu olmak üzere ISO/ASTM standardı 52900:15 sistemine göre sınıflandırılmaktadır.

Birçok çeşidi olan 3B baskı teknolojisini iki önemli kategori olan nozul tabanlı ve ışık tabanlı olarak ifade etmek mümkündür. Nozul tabanlı 3 boyutlu baskı, malzemelerin bir platforma püskürtüldüğü veya ekstrüde edildiği mürekkep püskürtmeli ve ekstrüzyon baskı gibi işlemleri içerir. Buna ek olarak, ışık tabanlı 3B baskı, seçici lazer sinterleme (SLS), seçici lazer eritme (SLM), DLP baskı ve lazer destekli baskı gibi yöntemleri içermektedir [23-24].

Stereolitografi yöntemi (SLA), UV ışını ile sertleşebilen malzemeler kullanılarak parça üretimi konusunda ilk kullanılan Eİ teknolojisidir. (Hull, 1986; Ngo et al., 2018). Zamandan

tasarruf sağlamak ve yüzey kalitesini arttırmak amacıyla, 3B modeller üretmek için SLA yönteminden yola çıkılarak dijital ışık işleme (DLP) adı verilen başka bir yöntem geliştirildi. Toz yataklı birleştirme yöntemleri ise başlıca; seçici lazer sinterleme (SLS), seçici lazer ergitme (SLM), elektron ışını ergitme (EBM) ve doğrudan metal lazer sinterleme (DMLS) olarak ayrılabilir.

Ekstrüzyon teknolojisindeki ana yöntemler, malzemelerin nasıl biriktirildiğine göre yönlendirilmiş enerji biriktirme (DED) ve malzeme ekstrüzyonu (ME) olarak kategorize edilir. Ayrıca püskürtme teknolojisi, malzeme püskürtme (MJ) ve bağlayıcı püskürtme (BJ) olmak üzere iki temel unsur olarak ayrılabilir. Püskürtme teknolojisinde malzeme ve bağlayıcı sırasıyla bir püskürtme sistemi tarafından yığılma yöntemi ile üretimi gerçekleştirmektedir [20].



Şekil 2.1. 3B baskı yöntemleri [19]

Eklemeli imalat yöntemiyle üretim aşamalarında ilk olarak üretilecek parçanın bilgisayar destekli tasarım (CAD) programları yardımıyla tasarımı gerçekleştirilmektedir. Daha sonra tasarlanan parça üretilecek her bir katmanın teknik bilgilerini içeren üçgenler ve dilimler halinde stereolitografi (STL) formatına dönüştürülür. Dönüştürülen stl dosyası 3B ara yüz yazılımına aktarıldıktan sonra üretimi gerçekleştirilir [23-26].

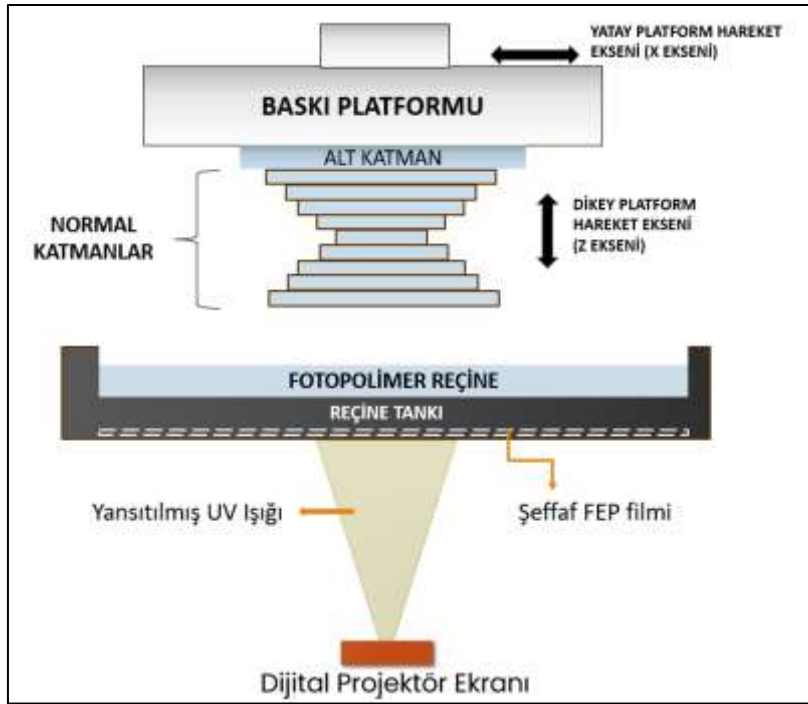
2.1.1. Dijital ışık işleme yöntemi

Eklemeli imalat yöntemleri arasında, ışığa duyarlı foto polimer reçinelerden yapılan parçalar genellikle stereolitografi (SLA) ve DLP dahil olmak üzere vat foto polimerizasyon teknikleri kullanılarak basılır. Akrilat monomer ve oligomer yapılardan oluşan şeffaf reçineler, kürlemeden sonra mükemmel mekanik özelliklere sahip olması ve optik şeffaflıkları nedeniyle sıklıkla DLP baskıda tercih edilmektedir. DLP baskı yönteminde birçok baskı parametreleri, üretilecek parçaların hem boyutsal hem de mekanik özelliklerini etkiler [23]. Dijital Işık İşleme (DLP) yöntemi ile stereolitografi (SLA) üretim sistemleri bakımından birbirine oldukça benzerdir. Benzerliği ayıran niteliklerden en önemlisi, stereolitografi yöntemi lazer ışını ilgili reçineye noktasal olarak ulaştırarak katılaştırmak için kullanırken, dijital ışık işleme yönteminde ilgili katman düzlemi olduğu gibi taranır ve UV ışını bir projektör vasıtasıyla katman üzerine yansıtılarak polimer reçine katılaştırılır. Işığı bir çapraz bağlama maddesi olarak kullanan DLP yöntemi, karmaşık 3D ve 4D yapıları hızla üretmek konusunda oldukça başarılı olduğu kanıtlanmıştır [15]. Bu yöntem, yüksek yüzey kalitesi, şekilden tasarıma yüksek boyutsal doğruluk sağlayabilir ve birçok baskı malzemelerini de kullanabilme imkânı sunar. Bir DLP yazıcı, yüzey projeksiyonuna dayalı bir üretim yöntemi kullandığından, SLA yöntemine göre çok daha hızlı baskı üretebilmektedir [15-22-30].

Çalışma prensibi

Dijital Işık İşleme (DLP), üç boyutlu parçalar üretmek için fotopolimerizasyon yöntemini kullanan bir Eİ teknolojisidir. DLP yazıcılar, üretilmesi planlanan parçanın enine kesitinin geometrisini içeren ilgili katmanı, reçinenin yüzeyine yansıtır. Bu yansıtma işlemi bir projektör vasıtasıyla reçine polimerizasyonu için yeterli UV ışığı sağlaması sonucunda gerçekleşmektedir. Açıkta kalan reçine, makinenin yapı platformu (Z eksen) "adım adım" yer değiştirirken aynı anda sertleşir. DLP baskı, FDM ve SLS gibi en yaygın baskı tekniklerine kıyasla düşük fiyatlı ve nispeten hassastır. Ayrıca, iyi bir baskı hızı, bu tekniği genel üretimde daha fazla uygulama için umut verici hale getirir. [30] DLP yönteminde sıvı formundaki foto polimer reçine, içerisinde bulunduğu tankın tabanında bulunan şeffaf yapıdaki esnek filmine (FEP filmi) ters biçimde temas eder. Bu sebeple baskı işlemi ters biçimde gerçekleşir. İlgili katmana ait desen, projektör edilmiş UV ışını yardımıyla FEP filmine yansıtılır. FEP filminde UV ışınının sertleştirdiği ilgili katman, baskı platformu FEP filmi ile temas ettiğinde, FEP filmi esneyerek üzerindeki katman vakum etkisiyle FEP

filminden ayrılıp baskı platformuna yapışır. Bu aşamada baskı platformunun yükselme hızı parametresi ve katman pozlama süresi oldukça önemlidir. Baskı platformunun FEP filmine vakum etkisini oluşturabilmesi için kullanılan reçineye göre değişen baskı platformunun ilgili parça tamamlanana dek bu işlemleri tekrar etmesiyle imalat süreci tamamlanır [9]. DLP yöntemine ait çalışma prensibi Şekil 2.2’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. DLP prosesi şematik gösterimi

Üretim parametreleri

Dijital ışık işleme yöntemi ile 3B baskılı nesnelerin mekanik özellikleri; baskı parametreleri, malzeme seçimi ve ardıl işlemlerinin tümünün birleşiminden karmaşık bir şekilde etkilenir. [34] Katman yüksekliği ve üretilecek parçanın baskı tablasındaki konumu gibi faktörler, basma mukavemetini ve kırılma dayanımını önemli ölçüde etkiler [34]. Daha yüksek katman kalınlıkları genellikle daha düşük basma mukavemetine neden olurken, baskı yönü iç gerilimleri etkileyerek anizotropik özelliklere yol açar [34]. Bu bağlamda, üç boyutlu yazdırılan malzemelerin baskı kalitesini etkileyen başlıca parametreler; boyutsal doğruluk, dayanıklılık, baskı hızı, katman kalınlığı ve kürlleme yöntemleri dikkate alınabilir [31]. Dijital ışık işleme yöntemi ile ilgili yapılan araştırmalar sonucunda, kürlleme sıcaklıklarının ve pozlama sürelerinin hassasiyetle kontrol edilmesiyle, 3B baskı süreci esnasında çarpılmaların ve büzülmelerin önlenebileceğini göstermektedir [9-23]. Akrilik esaslı reçine

için polimerizasyon sürecini baskıdan sonra tamamlamak için tepkimeye girmeyen monomerleri çapraz bağlamak amacıyla ısı veya ışıkla kütleme gibi son işlem uygulamalarına ihtiyaç duyulur ve bu da son mekanik özellikleri iyileştirir [31, 32, 33, 34].

Farklı ışıkla kütleme cihazlarıyla uygun şekilde kütleme, sertliği, eğilme mukavemetini ve biyouyumluluğu artırırken, değişen kütleme süreleri kırılma direncini etkileyebilir [34-35].

Burada üretim esnasında dikkat edilmesi gereken en önemli husus katman pozlama süresi olmakla birlikte, hatalı ayarlanan pozlama süresi sıvı reçineli 3D baskı yöntemlerinde karşılaşılan başarısız sonuçların başlıca nedenlerinden biri olmaktadır [9]. Pozlama süresinin gerektiğinden az ayarlanması, ilgili katmanın yeteri kadar kürlenememesine neden olacaktır. Yetersiz kütleme, parçanın ortasında katmanların birleşememesi sonucunda delaminasyonların oluşması, baskı modelindeki ayrıntıların ciddi şekilde kaybolması, modelin baskı platformuna zayıf yapışması veya tüm modelin baskı platformundan düşmesi gibi çeşitli durumlara sebep olabilmektedir. Bu durum oldukça büyük bir problemdir ki; düşen parça daha sonra reçine tankının tabanındaki FEP filmine temas eder ve baskı bitene kadar baskı platformu tarafından tekrar tekrar ezilir. Bunun sonucunda ise hem FEP filmi hem de LCD ekran zarar görebilir. Pozlama süresinin gereğinden fazla ayarlanması ise; UV ışınının reçine malzemesinin derinliklerine sızmasına ve dağılmasına neden olarak baskı modelinin sahip olduğu karmaşık detayların veya diğer ayrıntıların kaybolmasının yanı sıra imalatla en önemli husus olan boyutsal doğruluğun ve yüzey kalitesinin kaybolmasına sebep olacaktır [9]. Bunların yanı sıra, baskı sonrası yapılan ardıl işlemler, 3B yazdırılan reçinelerin sertliğini ve elastik mukavemetini etkilemektedir [22].

2.2. 4B Baskı Yöntemi

4B baskı, 3B baskıyı, zaman içinde dış uyaranlara yanıt olarak şekil veya özelliklerini değiştirebilen akıllı malzemelerle birleştiren yenilikçi bir teknolojidir. Bu yeni baskı teknolojisi mühendislik, sağlık ve endüstri gibi birçok alanda dinamik yapılar oluşturmak için farklı olanaklar sağlamıştır [13]. 4B baskı, 3B baskının ve dördüncü boyut olarak zamanın bir işlevidir [14]. Tıpkı bitkilerin zamanla uzayıp büyüyerek dinamik davranış göstermesi gibi 4B baskılı yapıların zamanla şekil ve fonksiyonlarında gösterdikleri dinamik davranışını ifade etmektedir. 4B baskı teknolojisinde, şekil hafızalı polimerler, şekil hafızalı kompozit malzemeler ve alaşımlar, hidrojel ve biyo-mürekkepler gibi çeşitli uyaranlara

duyarlı malzemeleri dahil ederek, 4D baskı teknolojisi, stent, kalp kapakçığı [51] tasarımı gibi biyomedikal uygulamalar için yeni tasarım imkanları ortaya koyarak insan vücudu ile uyum sağlayabilen dinamik modellerin üretilmesine olanak tanır [16].

4B baskının avantajları arasında başlıca, daha kısa sürede imalat, daha az atık malzeme ve programlanabilir malzeme davranışı verilebilir [8]. Birden fazla malzeme kullanılarak, fonksiyon değiştirme yeteneğine sahip, kendi kendini onarabilme yeteneği kazandırılan ve kendi kendini birleştirme eğilimi olan dinamik yapıları oluşturabilmek 4D baskı teknolojisi sayesinde mümkün hale gelmiştir. 4B baskı yöntemindeki bir diğer avantaj, matematiksel modelleme yardımıyla programlanan çok fonksiyonlu bir tasarım ile malzemenin 4B baskı yeteneğinin güçlendirilebilirliğinin sağlanmasıdır [14].

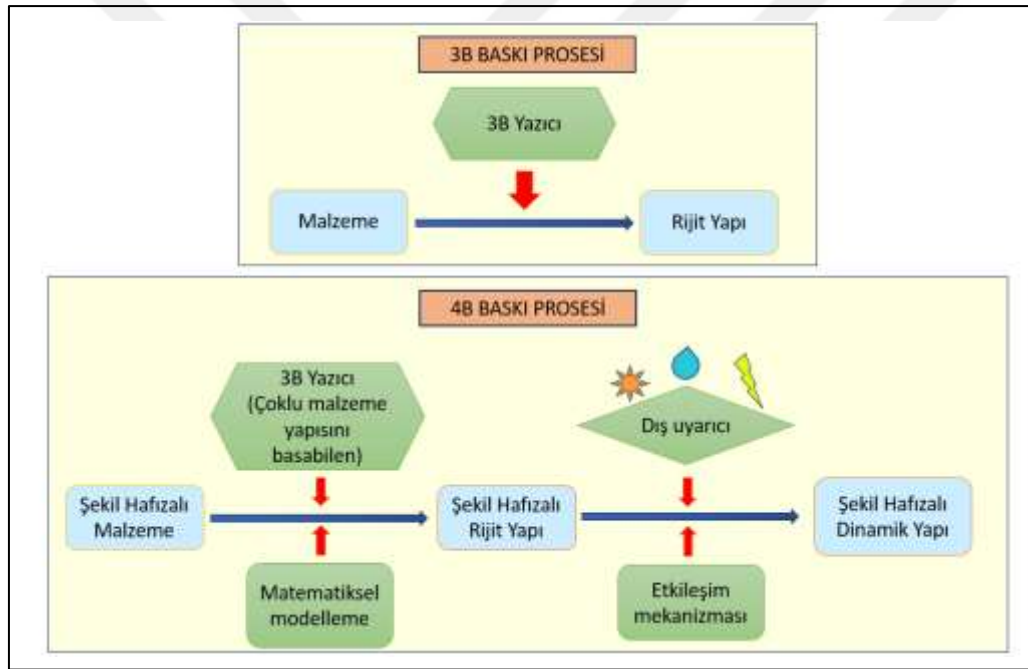
4B baskı yöntemleri, biyomedikal sektörü başta olmak üzere doku mühendisliği, ilaç dağıtım sistemleri, tıbbi cihazlar gibi sağlık hizmetlerinin işlevselliğini geliştirip artırmaktadır. İmplantasyon sırasında istenilen fonksiyona, yapıya veya modele evrilebilen yapıların oluşturulması 4B baskı ile mümkün olmaktadır. Bu kolay evrilebilirlik sayesinde, çevredeki dokuyla bütünleşebilirlik sağlanılarak hücre büyümesi sonucunda farklılaşma mümkün hale gelir [53].

4B baskı, nem, ışık, hücre içi basıncı, pH veya sıcaklık gibi dış etken maddelerin tetikleyici rolü üstlenmesi ile yüklerini serbest bırakan ve hedefine odaklı şekilde kontrollü ilaç dağıtımını sağlayan sistemlerin üretilmesinde başarılı sonuç gösterir [13, 57].

2.2.1. 4B baskı ile 3B baskı yöntemleri arasındaki farklar

3B baskı ile 4B baskı arasındaki farklılıklar arasında başlıca kullanılan malzeme türleri, tasarımsal yaklaşımlar, ürünlerin programlanabilir şekil ve fonksiyon değiştirebilirliği gibi etmenler bulunmaktadır [61]. Malzemeler bakımından ele alındığında, 3D baskı teknolojilerinde genellikle termoplastikler, metaller, seramikler ve nanomalzemeler kullanılmaktadır. 4D baskıda ise, uyaranlara karşı tepki verebilen, şekil ve fonksiyonunda değişiklik gösterebilen akıllı malzemeler ve tasarım amacına uygun özel olarak tasarlanmış kompozit yapılı malzemeler kullanılabilmektedir. 4B baskı ile 3B baskı yöntemlerinin arasındaki farklar şematik olarak Şekil 2.3 ile gösterilmiştir.

Tasarımsal yaklaşımda ise, 3B baskı süreci, rijit bir modelin geometrisini tanımlayan statik bir bilgisayar destekli yazılım programında tasarlanması ve ardından üretimine dayanır. Diğer taraftan, 4B baskı tasarımlarında, uyarıcı cinsine bağlı olarak veya zamanla gerçekleşecek değişimlerin hesap edilerek, tek veya çoklu deformasyon ve hareket gibi dinamik unsurları içeren tasarımlar gerçekleştirilmektedir. [62] Bunların dışında, 3B baskı teknolojisi; kuyumculuk, parça imalatı, tekstil sektörü, otomotiv, havacılık ve uzay sanayii, savunma sanayi ve biyomedikal sektörü gibi birçok alanda tercih edilmektedir. 4B baskı ise, programlanabilir akıllı malzeme sayesinde zamanla şekil, yapı ve fonksiyon değişikliğine müsaade etmesi sebebiyle, başta rejeneratif tıp, doku mühendisliği, yumuşak robotik sistemler, diş hekimliği ve ilaç sektörü gibi birçok disiplinde çalışma alanı sunmaktadır [61].



Şekil 2.3. 3B baskı ve 4B baskı arasındaki farklar [3]

4B baskının ana unsurları 3B baskı prosesi, dış uyarıcı etki, uyarana duyarlı malzeme, etkileşim mekanizması ve matematiksel modellemedir. Bu unsurlardan oluşan sistem, 4B baskıların zaman içerisinde istenilen ve tahmin edilebilir değişimini ortaya koymaktadır. 4B baskı sürecinde başlıca; malzeme seçimi, tasarım, üretim ve aktivasyon aşamaları bulunmaktadır.

İlk aşama olan malzeme seçimi; programlanarak kontrollü şekil dönüşümlerini gerçekleştirebilen dış uyarıcı etmenlere maruz kaldığında cevap verebilen malzemelerin

seçilmesidir. Bu malzemeler 4B baskıda kullanılabilen hidrojel, şekil hafızalı polimerler veya nem, pH, elektriksel alan gibi diğer uyaranlara duyarlı kompozit malzemeler olabilmektedir. İkinci olarak seçilen malzemenin üretilebilirliği göz önünde bulundurularak tasarım aşaması gelmektedir. Tasarım aşamasında parçanın üç boyutlu modeli bilgisayar destekli tasarım (CAD) programları vasıtasıyla bilgisayar ortamında oluşturulur. Tasarım yapılırken, parça içerisinde oluşabilecek stres, gerilim, büzülme ve belirli dış uyarıcı gibi etmenleri göz önünde bulundurularak malzemenin mekanik özelliklerini ve hedeflenen şekil veya fonksiyon dönüşümlerini gerçekleştirecek şekilde tasarım gerçekleştirilir. Tasarımı tamamlanan bu üç boyutlu parçayı üretebilmek için, imal edilecek parça için kullanılacak malzemeyi katman katman üst üste yığarak üç boyutlu parça haline getiren bir 3B yazıcı kullanılır. Bu bakımdan, 4B baskıda kullanılabilen eklemeli imalat yöntemleri başlıca; SLA, DLP, DIW'dir [57]. Baskısı tamamlanan üç boyutlu rijit parça, imal edilen uyarana karşı duyarlı malzeme sayesinde ısı, ışık veya manyetik alan gibi bir uyarıcı altında programlandıktan sonra, şekil veya fonksiyon dönüşümü başlatılarak ve zamanla dinamik dört boyutlu parça elde edilir [13].

Çizelge 2.1. 3B baskı ile 4B baskı yöntemlerinin karşılaştırılması [13]

Özellik	3B Baskı	4B Baskı
Çalışma prensibi	Rijit yapıların eklemeli imalatı	Şekil veya fonksiyon değiştirme özelliklerine sahip akıllı malzeme ile eklemeli imalat
Malzeme	Polimerler, metaller, kompozit malzemeler	Şekil hafızalı alaşımlar, şekil hafızalı polimerler, hidrojel, uyarıya duyarlı kompozitler
Modelleme Kabiliyeti	Rijit yapılı model ve yapılar	Zamanın fonksiyonu olarak şekil değiştirebilen dinamik model ve yapılar
Avantajları	Özgün tasarım, geometrik karmaşıklık, atık malzeme miktarı, tıbbi cihazların kolaylıkla üretimi	Programlanabilirlik, uyarana karşı tepkisel davranışa sahip ürün eldesi, akıllı ilaç, yumuşak robotik, kendi kendini yerleştiren biyomalzemelerden üretilen protezler, vb.
Sınırlamalar	Rijit yapılarla sınırlı, karmaşık tasarım süreci	Karmaşık tasarım ve programlama süreci, sınırlı malzeme seçenekleri, biyouyumluluk süreci

3B ve 4B baskı teknolojilerinin çalışma prensibi, malzeme türleri, üretim kabiliyeti, avantajları ve sınırlamalarını karşılaştırılarak Çizelge 2.1 ile sunulmuştur. Çizelgeden de anlaşıldığı üzere 3B baskı yöntemleri polimer ve metal gibi malzemeler ile rijit yapılar elde etmek mümkün iken, 4B baskı ile yenilikçi akıllı malzemeler kullanılarak dinamik yapılar elde etmek mümkündür. Her iki yöntemde de tasarım ve üretim açısından avantajlar

olduğu gibi karmaşık yapıları tasarımlar ve sınırlı malzeme seçeneği gibi bazı dezavantajlar da mevcuttur [13].

2.2.2. 4B baskı yönteminin zorlukları ve avantajları

4B baskı yöntemleri, konvansiyonel imalat yöntemleri ile karşılaştırıldığında, malzeme uyarlanabilirliği açısından sağladığı avantaj sayesinde malzemenin göstereceği tepkisinin istenilen şekilde programlanmasını kolay hale getirir. 4B baskı, birçok disiplinde başarılı sonuçlar göstermiştir. Biyobaskıda kullanılan 4B baskı yöntemleri, doku, organ, besin ve hücre gibi canlı dokularının 3B baskılarının üretilebilirliğini sağlayarak büyük avantaj göstermiştir [63, 64]. Dış hekimliği, yenilenebilir tıp, malzeme bilimi ve kimya bilimlerinde sıklıkla kullanılmaya başlanılan 4B biyobaskı teknolojisinin en büyük avantajı, elde edilen baskıların istenilen işleve göre programlanarak şekil ve fonksiyon değiştirebilmesidir [57,66].

2.2.3. 4B baskı yönteminin çalışma mekanizması

4B baskının çalışma prensibi uyarana karşı duyarlı malzemelerin, bu uyarıcı dış etkilere karşı nasıl bir tepki gösteriyor olmasına bağlıdır. Farklı uyaranlara karşı tepki gösteren malzemelerin özellikleri ve çalışma fonksiyonları dikkate alınarak istenilen işlev ve fonksiyona göre malzemeler programlanarak dört boyutlu üretimi gerçekleştirilir. Bilgisayar ortamında tasarımı gerçekleştirilen bir CAD modeli, üç boyutlu baskı yöntemleri kullanılarak, tek bir malzeme içeriğinden veya birden çok malzeme türü içeren kompozit malzemeden imal edilir. İmal edilen numune, önceden programlanmış bir geometrik kod, nesnenin tamamı veya farklı bileşenlerinin imal edildiği maddenin etkilendiği uyaranlara karşı nasıl tepki vereceği, malzemenin programlanma aşamasında belirlenir. 4B baskı teknolojisini sayesinde mühendisler, kullandıkları şekil hafızalı malzemenin ilgili uyarıcı etkene nasıl tepki gösterdiğini önceden belirleyerek imal edilecek nesnenin katlanma veya açılma gibi davranışlarını programlayabilmelerine olanak bulmaktadır [63].

Dört boyutlu baskıda, imal edilen parçanın fonksiyonunu değiştirebilmesi için dışarıdan etki edecek bir tür ortam enerjisi gerekmektedir. Bu fonksiyon değişimi esnasında, ortam enerjisi olarak birçok dış etken uyaran olarak kullanılabilir. En yaygın olarak kullanılan dış etkenler arasında; ısı, ışık ve manyetik alan içerisinde indüklenebilen ısıdır [65, 82].

2.2.4. 4B baskının uyarılma mekanizması

4B baskı ile imal edilen parçaların fiziksel özellikleri ve fonksiyonları bir veya birden çok uyarıcı etmene göre değiştirilebilir. Uyarıcı türleri dış uyarıcılar ve iç uyarıcılar olmak üzere iki alt bölümde incelenebilir. Dış uyarıcılar; nem, sıcaklık, ışık, elektrik alanı ve manyetik alanı olarak nitelendirilirken, temelde iç uyarıcı olarak hücre çekme kuvveti söylenebilir. Her uyarıcı yöntemin kendisine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır [57].

Nem/su uyarıcı

Su yani nem 4B baskı yönteminde uyarıcı etki olarak ilk kullanılan uyarıcı olma niteliğini taşır [57, 67, 68]. Su veya neme karşı duyarlı malzemeler, kolaylıkla deformasyona uğrayabilmeleri ve kullanım alanının geniş yelpazede olması gibi avantajlarından ötürü tercih edilmektedir. Bu malzemelerin çalışma prensibi; dışarıdan etken madde olarak nemi kullanarak, numune su ile temas ettiğinde deforma uğrar ve nemli ortam ortadan kaldırıldığında başlangıç şekline geri dönüşür. Bu şekil geri dönüşümünün başarılı sonuç verebilmesi, neme duyarlı malzemenin büzülme ve genleşme yeteneğinin dikkatli bir şekilde kontrol altına alınması gerekmektedir [57].

Isı uyarıcı

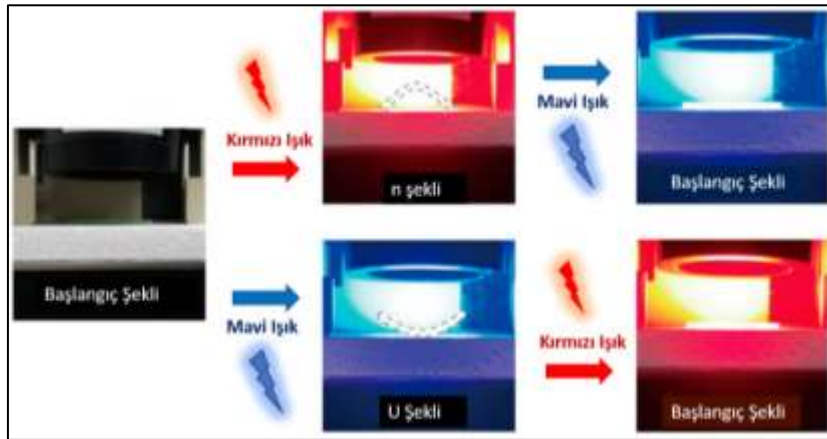
Şekil hafızalı malzemelerde en sık kullanılan uyarıcı etki sıcaklık olması nedeniyle, en çok araştırmalarda kullanılan şekil hafızalı malzeme ısıya karşı duyarlı şekil hafızalı polimerlerdir [57, 73, 74, 76, 77]. Kolay programlanabilirlik sunması en büyük avantajı olmakla birlikte, nispeten yavaş tepki vermesi de dezavantajları arasındadır [77]. Isı uyarıcı şekil hafızalı malzemelerin şekil hafızası döngüsü, önce şekil hafızalı malzemenin üretilen numunenin camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklık değerine ısıtıldıktan sonra başlangıç şekline istenilen geçici şekle deformasyonu gerçekleştirilir. Daha sonra bu geçici şekli sabitlemek için numune camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklık değerine soğutulur. Soğutulmuş sabitlenen geçici şekil tekrar camsı geçiş sıcaklığının üzerine ısıtıldığında elastikiyet kazanan numune başlangıç şekline geri dönüş sağlar. Şekil 2.4 ile termal uyarıcı etkisindeki ısı uyarıcı SMP'lerin moleküler mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Termal uyaranlı şekil hafızası etkisinin moleküler mekanizması [79]

Işık uyaranı

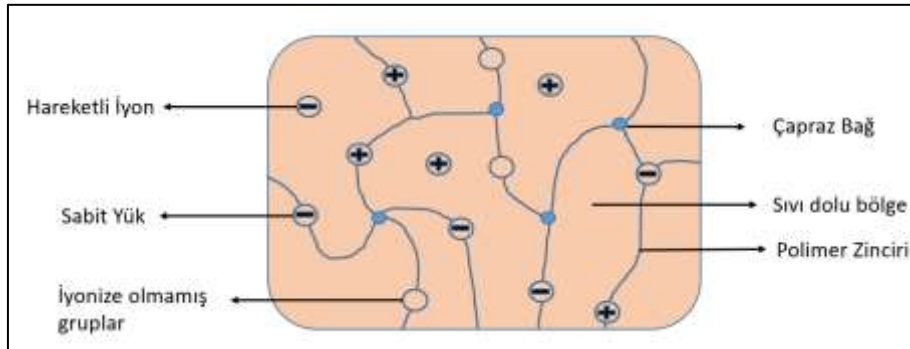
Işık uyaranlı malzemeler, herhangi bir fiziksel etkiye gerek duyulmadan maruz kaldığı ışıktan aldığı enerjiyle dönüşümünü tamamlar. Bu polimerlerin yapılarında, çapraz bağ oluşturan fotokromik maddeleri, ana polimer zincirine veya yan zincir segmentlerine bağlanmış olarak bulundurmaktadır. Bu fotokromik maddeler sayesinde ışığa karşı çeşitli işlevsel özellik gösterebilirler [72]. Işık uyaranlı şekil hafızalı polimerin fiziksel özellikleri, farklı dalga boylarına sahip dışarıdan etki eden bir ışık uyarıcısı yoluyla dönüşüme uğratılabilir. Sıcaklığa duyarlı malzemelerde olduğu gibi, sıcaklığın artmasıyla hücre yapısını olumsuz etkilemediğinden, ışığa duyarlı malzemeler biyomedikal ve ilaç sektöründe avantaj sağlayabilir [57]. Işığa karşı duyarlı malzemeden üretilen bir numuneye ait dönüşüm süreci Şekil 2.5 ile gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Mavi ve kırmızı renge duyarlı numune, mavi ışık altında u şekline ve kırmızı ışık altında n şekline dönüşümü [57,78]

Elektriksel alan uyararı

Işık uyaranlı malzemelerde olduğu gibi, elektrik alanı da fiziksel teması gerek kalmadan etki edebilen bir uyarıcı etkindir. Elektriksel alanı uyarıcı olarak, şekil hafızalı polimer malzemeyi iletken yapıdaki bir başka malzeme ile entegre etmek için dirençli bir tetikleyici üretir [80]. Elektriksel alana karşı duyarlı hidrojel, kimyasal serbest enerjiyi doğrudan mekanik işe çevirebilme kabiliyeti nedeniyle kullanım açısından cazip gelmektedir [80]. Burada, elektriksel alandan oluşan elektrik sinyali ile mekanik enerji uyarılır. Bu uyarıcı etki, sabit yük gruplarına sahip elektriksel alan uyarıcıya karşı duyarlı hidrojellerin dışarıdan bir elektrik alanının etkisi altında bırakıldıklarında formunu değiştirerek eğilebildiği bir çeşit sensör veya aktüatör görevi üstlenebilmektedir [80]. Elektriksel alan duyarlı hidrojellerin iç yapısı şematik olarak Şekil 2.6 ile gösterilmiştir. Elektrolit yapılardan ve sabit yükler içermesinin yanı sıra çapraz bağlı polimer ağlarını da bulundurmaktadır. Aynı zamanda içerisinde henüz iyonlaşmamış, elektriksel alan gibi uygun ortam ve şartlar sağlandığında iyonlaşmaya hazır fonksiyonel gruplar içermektedir. Dışarıdan uyarıcı etmen olarak elektriksel alan uygulandığında, hidrojel bir banyo çözeltisine bırakıldığında, deformasyon gerçekleşerek fonksiyonunda değişim gözlemlenir [80]. Elektriksel alan vasıtası ile şekil hafızalı polimer malzemelerin genişleme ve büzülme davranışlarının programlanabilmesi mümkündür [72].



Şekil 2.6. Elektriksel alana karşı duyarlı polimer malzemenin iç yapısı [80]

Manyetik alan uyararı

Manyetik alan etkisine karşı duyarlı malzemeler, polimer madde içerisine Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 gibi ferromanyetik bileşenlerin entegre edilmesi ile elde edilir. Manyetik alana maruz kalan polimer ısınma eğilimi gösterir. Bu manyetik alan etkisi ortadan kaldırıldığında ise tam tersi

davranış göstererek soğuma gösterir [73]. Manyetik alan etkisine karşı duyarlı polimer malzemelerin şekil hafıza özellikleri, başlıca manyetik alan etkisinin yön ve büyüklüğünün, polimer malzeme profilinin tamamında eş olarak bulunduğu bir manyetik deformasyon tepkisine bağlıdır. Manyetizasyon profilleri, polimer malzemenin matris içeriğine manyetik parçacıkların entegre edilmesi sonucu oluşur. Sert manyetik parçacıklar bir kez mıknatıslanıp tekrar bırakıldığında bile mıknatıslanma özelliğini koruduğundan, yüksek koersiviteye (manyetik alan kaldırıldığında manyetik özelliği koruma direnci) ve kalıcı mıknatıslanma özelliği bulunmaktadır [89].

pH uyararı

Bulunduğu ortamın sahip olduğu pH değerinin değişimi söz konusu olduğunda buna cevap verebilen şekil hafızalı polimerlerdir. Bu şekil hafızalı polimer grubu, etkileşim içerisinde olduğu sistemin, pH değerine bağlı olarak iyonlaşır ve hacimlerini değiştirir [69]. Bu iyonlaşma, şekil hafızalı polimerin yapısındaki fonksiyonel grupların birbiriyle olan etkileşimini uyardığından polimerin fonksiyonunu değiştirir. Bu tür şekil hafızalı polimer malzemeler, sindirim sistemi için gerekli birçok uygulamada tercih edilmektedir [85,86]. Bulunduğu sistemin pH değişikliklerini uyarıcı olarak algılar ve bu uyarıcıya protonları serbest bırakma veya alma yolu ile tepki gösterir. 10-5 pH gibi düşük pH değişikliklerini kısa sürede algılayabilir ve yüksek hassasiyetle göz ardı edilemeyecek miktarda şişebilmektedirler [69,87]. Bu tür malzemelerin iyonizasyon derecesi, pH'taki değişikliklere bağlı olarak değişim gösterir [69]. Polimeri oluşturan ana zincirin net yüküne ait bu değişiklik, polimerin elektrostatik itici kuvvetlerin devreye girmesi ile hacim deformasyonuna neden olur. Bu deformasyonun sonucunda hacim genişler ve bu olay ozmotik şişme kuvveti olarak adlandırılır. [69,88]. Bu deformasyon süreci tersine işleyebildiğinden, hidrojel şişme-büzülme hareketi bulunduğu çözeltinin pH seviyesi azaltılıp, artırılarak tersine programlanabilir [69].

2.3. Şekil Hafızalı Malzemeler

Akıllı malzeme olarak da bilinen şekil hafızalı malzemeler başlıca şekil hafızalı seramikler, şekil hafızalı alaşımlar, şekil hafızalı kompozitler ve şekil hafızalı polimerler olarak sınıflandırılmaktadır [12]. Bunların yanı sıra alt başlıklar halinde şekil hafızalı malzemeleri elektrodüyarlı polimerler [15], manyetik şekil hafızalı alaşımlar, akıllı inorganik polimerler,

şekil hafızalı alaşımlar, sıcaklığa duyarlı polimerler, ışığa duyarlı polimerler, suya duyarlı polimerler, fototepkili polimer ve elektroaktif polimerler olarak sıralamak da mümkündür [16].

Şekil hafızalı malzemeler, ısı, ışık, basınç, elektrik alanı, manyetik alan, pH veya çözücü gibi harici bir uyarıcı tarafından geçici hafızalandırılmış bir şekilden kalıcı şekline geri dönebilme yeteneğine sahip akıllı malzemeler olarak kabul edilir [1-4, 16].

SMP'ler iyi şekil değişimleri [17], düşük yoğunluk, özelleştirilebilir özellikler (örn. termal geçiş sıcaklığı (T_g), sertlik, biyolojik olarak parçalanabilirlik, vb.), şekil geri kazanım davranışının programlanabilirliği ve kontrol edilebilirliği ve düşük maliyetleri gibi avantajları sebebiyle en çok tercih edilen şekil hafızalı malzemeler arasındadır [17].

2.3.1. Şekil hafızalı alaşımlar

Şekil hafızalı alaşımlar söz konusu olduğunda düşük dönüşüm sıcaklıklarında gösterdiği yüksek şekil hafıza yeteneği nedeniyle başta Nikel-Titanyum alaşımı gelmektedir. Şekil hafızalı alaşımların şekil hafıza mekanizması malzemelerin martenzit faz dönüşüm sıcaklığına bağlı olarak gerçekleşmektedir [84]. Kolaylıkla şekil verilebilmekte olup, çubuk, tel, plaka, gibi formlarda imal edilmesi mümkündür. Ni-Ti alaşımlarına göre daha ekonomik olan bir diğer şekil hafızalı alaşım ise bakır esaslı alaşımlardır. Bakır esaslı alaşımlar kullanıcılara daha geniş sıcaklık aralığında çalışabilme imkânı sunmak ve nispeten daha düşük uzama eğilimi göstermesi gibi avantajlar sunmaktadır. Diğer bir şekil hafızalı alaşım türü olan demir esaslı alaşımlar ise, şekil geri kazanım yeteneğinin yapılan çalışmalar sonucunda diğer şekil hafızalı alaşımlara göre daha düşük seviyede başarı gösterdiği görülmüştür [90]. Şekil hafızalı alaşımlara uygulanan mekanik deformasyon yöntemleri ve ısıtıl işlem sonrasında programlandığı geçici şekline veya boyutuna dönüşebilir [91]. Bu alaşımlar; sağlık sektöründe örneğin, diş tellerinin imalatında ve ortopedik malzemeler üretiminde, savunma sanayi, otomotiv, havacılık ve uzay sanayi ve inşaat sektöründe altyapı çalışmalarında, akıllı malzeme sınıfında tercih edilmektedir [91,92]. Şekil hafızalı alaşımların başlıca karakteristik özelliği, dönüşüm sıcaklığı olarak bilinen kritik bir sıcaklığın altında gösterdiği şekil veya kristal yapının, üstüneyken gösterdiği şekil veya kristal yapıdan farklı olmasıdır [91]. Şekil hafızalı alaşımlar, dönüşüm sıcaklığın altında martensit formda bulunmaktadır. Bu sıcaklığın üzerinde ise östenit formdadır. Şekil hafızalı

alaşımların sahip olduğu bu özellik, malzemenin iç yapısındaki makro ve mikro yapıların faz dönüşümleriyle ilişkilidir. Şekil hafızalı alaşımların birbirinden farklı özellikler ortaya koymasında makro ve mikro yapılara ait faz dönüşümlerinin büyük etkisi vardır [91, 92, 93].

Şekil hafızalı alaşımların sahip olduğu iki önemli niteliği bulunmaktadır. Bunlardan ilki, şekil hafıza özelliğidir. Bir diğeri ise, süper-elastisite yeteneğidir. Süper-elastisite yeteneği, bir alaşımın karakteristik sıcaklık aralığında deformasyona uğradıktan sonra, alaşımın geri dönüş uzamasının yüksek seviyede (%5 e kadar) gösterebilme kabiliyetidir [90]. Şekil hafızalı alaşımlar şekil ve fonksiyon değiştirebilme yeteneği ile avantaj sağladığı gibi, seri uygulama ve büyük ölçekli çalışmalar söz konusu olduğunda çeşitli sorunlarla karşılaşabilmektedir [90].

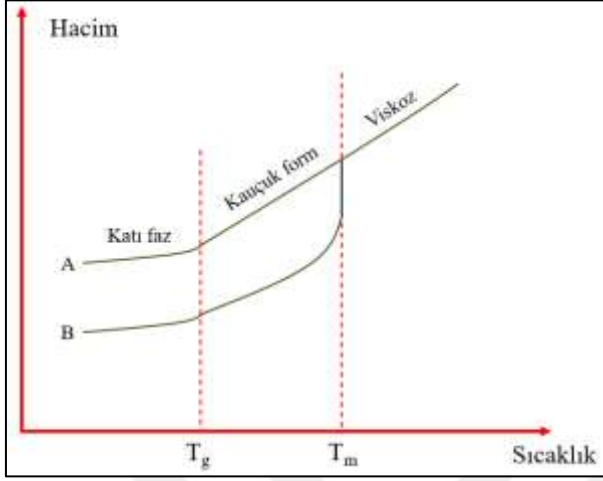
2.3.2. Şekil hafızalı polimerler

Şekil hafızalı polimerler (Shape Memory Polymers, SMP), bir kez kalıcı şekil verildikten sonra, sıcaklık, nem, manyetik alan ve ışık gibi dışarıdan nüfuz eden bir uyarıcı etkisiyle ilk formlarını hatırlayabilen ve başlangıç şekillerine geri dönebilen akıllı malzemelerdir. (Lendlein & Kelch, 2002). Şekil hafızalı polimerler, tekli şekil hafızası olarak adlandırılan bir orijinal ve bir geçici şekle sahip olmakla birlikte çoklu şekil hafızası davranışı da gösterebilmektedirler [39]. 1960'lı yıllarda, kaplama malzemesi olarak elektrik kablolar ve çeşitli borularda kullanılan, dış uyarıcı olarak ısı kullanılarak büzüşebilen kovalent çapraz bağlı polietilen film ve tüplerin üretilmesiyle şekil hafıza özelliğine sahip polimerlerin önemi anlaşılmıştır [29]. Aynı zamanda bu malzemeler duyarlı alaşım, manyetik nano parçacıklar ve seramik tozlar ile birlikte şekil hafızalı kompozit polimer malzeme olarak da şekil hafıza özellikleri iyileştirilerek kullanılmaktadır [40-41-42]. Bunlara ek olarak yüksek elastik deformasyon, ekonomik, düşük yoğunluk, işlenebilirlik, hem düşük hem de yüksek geri dönüşüm sıcaklık aralığına sahip olma gibi özellikleri dışında biyo-çözünürlülük gibi sağladığı avantajlar sayesinde gün geçtikçe kullanım alanı artmaktadır [40].

Isı uyarınlı şekil hafızalı polimerlerin yapısal özellikleri

Polimer malzemeler moleküler yapısına göre başlıca tamamen amorf, yarı kristalin ve kristal olmak üzere üçe ayrılmaktadır [43]. Şekil hafızalı polimerler mikroyapıları göz önünde bulundurulduğunda termomekanik davranışları değişkenlik göstermektedir. Amorf yapılı

polimer malzemeler sekonder veya camsı geçiş sıcaklığı olarak bilinen (T_g) sıcaklığının üzerinde kauçuk yapılı olarak da bilinen yumuşak bir geçiş eğilimi gösterirler [44,45].



Şekil 2.7. Sıcaklığın artışının amorf (A) ve kristal yapı (B) üzerindeki etkisi [44]

Amorf yapılı polimerler için elastik deformasyon sınırlı olmakla birlikte ilk forma geri dönüş mümkündür. (Callister & Rethwisch, 2020). Yarı kristalin polimerlerde ise camsı geçiş sıcaklığı (T_g) dışında, erime sıcaklığı (T_m) da şekil hafıza davranışına etki eden etmenlerdendir. Yarı kristalin polimerlerde, amorf yapılı bölgeler ise deforme olarak geçici şeklin oluşmasına sebep olurken, kristal yapıya sahip bölümler geçici şekli sabitleyici (anchor) konumunda rol oynar. (Liu et al., 2006).

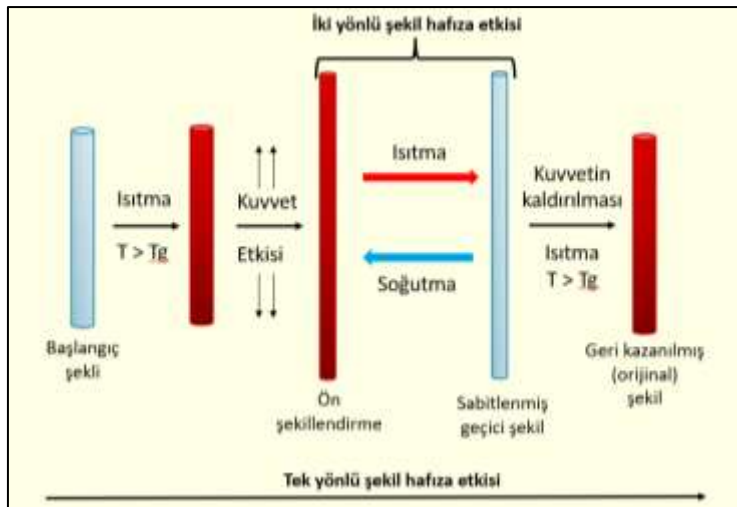
Şekil hafızalı polimerlerin termomekanik döngüsü

Şekil hafızalı polimerlerin şekil hafıza etkileri bakımından başlıca üç durum söz konusudur bunlar; tek yönlü, çift yönlü ve çok yönlü etki süreçleridir. İlk olarak tek yönlü şekil hafızalı polimerler dikkate alındığında, bu malzemeler, dış bir uyaran etkiye maruz kaldığında programlandığı geçici şeklini başlangıç şekline dönüştürebilir, fakat tekrar programlandığı geçici forma kendisini dönüştüremez [69,70]. Burada ŞHP, camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki bir değere ısıtılarak polimer malzeme kauçuk yapıya getirilir [57, 71]. Ardından şekil hafızalı polimere bir deformasyon yükü altında stres uygulanır [70]. Uygulanan yüklerle beraber şekil hafızalı polimer camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulur. Bu işlemin ardından yük kaldırılarak geçici şekli sabitleme işlemi gerçekleştirilmiş olur. Şekil sabitleme işleminin ardından herhangi bir dış kuvvet etkisi altında olmadan, şekil hafızalı polimer malzeme camsı geçiş sıcaklığına tekrar ısıtılmasıyla başlangıç şekline geri dönerek

kalıcı şeklini tekrar kazanır [70,72]. Burada malzemenin dönüşüm sıcaklığı için baz alınacak çeşitli sıcaklık değerleri mevcuttur. Dönüşüm sıcaklığı, erime geçişi dikkate alındığında şekil hafızalı malzeme erime sıcaklığına kadar ısıtılır ($T_D = T_E$). Kristalin faz içeren şekil hafızalı polimer malzemelerde ise, dönüşüm sıcaklığı sıvı kristal geçişi ($T_D = T_{SK}$) veya camsı geçiş sıcaklığı ($T_D = T_g$) olarak dikkate alınabilir [70].

İki yönlü geri dönüşümlü SMP'ler

İki yönlü geri dönüşümlü şekil hafızalı polimerler, foto-etkili ve sıvı kristal elastomerlerde görülebilmektedir [70]. Bu malzeme grupları yüksek sıcaklık uygulamalarında şekillendirildikten sonra soğutma işlemi ile sabitlenebilen malzemelerdir. Tek yönlü malzemeler ile farklı olarak iki yönlü geri dönüşümlü malzemeler, kristalleşme veya erime sıcaklığının üzerinde şekil değiştirme işlemini tersinir olarak gerçekleştirebilen çapraz bağlı yarı kristal polimer malzemelerdir [94]. Bu özellikleri sebebiyle, şekil dönüşümü bir kez programlandıktan sonra, başlangıç şekline geri dönüşüm süreci çok sayıda tekrar edilebilmektedir. Hidrojel malzemelere nazaran çalışabilmesi için herhangi bir çözücü ihtiyacı bulunmamaktadır. Bu akıllı malzemeler hem nemli hem de kuru ortamlarda dönüşüm sürecini tamamlayabilir [94]. Tek yönlü ve iki yönlü şekil hafıza etkisi karşılaştırmalı olarak Şekil 2.8 ile gösterilmiştir. Bu gruptaki polimerler, farklı türdeki iki dış uyaran etki etmesi ile iki veya daha fazla kalıcı şekil arasında dönüşüm sergileyebilir [75].



Şekil 2.8. Tek yönlü ve iki yönlü şekil hafıza etkisinin karşılaştırılması [70]

İki yönlü şekil hafıza etkili malzemeler başlıca ikiye ayrılmaktadır. Birincisi, dışarıdan uygulanabilecek bir gerilme kuvvetine ihtiyaç duyanlar, diğeri ise serbest koşullarda (gerilme kuvvetine ihtiyaç duymadan) tersinir olarak geri dönüşüm sürecini gerçekleştirebilen malzemelerdir. Dışarıdan gerilme kuvveti gereksinimine ihtiyaç duyan iki yönlü şekil hafıza etkili malzemeler, şekil değişimini sağlayan aktüasyon bölgelerinin harekete geçebilmesi için bir kuvvete ihtiyaç duyarlar. Bu gerilme kuvveti uygulanmadan aktüasyon işlemi gerçekleşmez [94]. Serbest koşullarda çalışabilen malzemelerde ise aktüasyon bölgesi, ilk başta gerildiği için şekil dönüşümü sürecinde ısıtma ve soğutma aşamaları tersinir olarak kristalleşme gösterir ve erir. Aktüasyon bölgelerine yön vererek destek sağlayan iskelet bölgeler sayesinde bu aktüasyon bölgeleri yönlendirilerek gerilmesi sağlanmış olur [94].

Üç yönlü geri dönüşümlü SMP'ler

Bir diğeri tek yönlü şekil hafıza etkisi ise üçlü şekil hafıza etkisidir [70]. Üç yönlü geri dönüşümlü şekil hafızalı polimerler, birbirinden farklı üç geçici şekil formunu, birbirinden farklı üç sıcaklık değerinde hafızasında tutabilen ve tekrar ısıtıldığında sırasıyla geri dönüşebilen akıllı malzemelerdir [75]. Bu malzemeler, geniş camsı geçiş sıcaklığı aralığına sahip olduğundan farklı sıcaklık aralıklarında farklı şekillerin sabitlenmesine ve geri kazanılmasına olanak tanımaktadır. Bu üç yönlü geri dönüşebilen malzemelerin tasarımında, birbirinden farklı geçiş sıcaklığına sahip segment yapıları kullanılır. Bu segmentler farklı sıcaklık değerlerinde şekil dönüşümlerini uyararak, akıllı malzemenin üç farklı formu hafızasında tutabilmesini sağlar. Bu malzemelerde şekil hafıza performansı, polimer zincirinin içerdiği çapraz bağ yoğunluğuna ve segment yapıların kristalinliğine bağlıdır [75].

2.4. Literatürdeki Benzer Çalışmalar

Güncel akademik çalışmalarda, dijital ışık işlemeli eklemeli imalat yöntemi ile şekil hafızalı polimer malzemelerin imalatı birçok araştırmacı tarafından ilgi odağı olmuştur.

Hongzhi Wu ve ark. (2019), DLP yönteminde kullanılmak üzere tert-Butyl acrylate/1, 6-hexanediol diacrylate (tBA/HDDA) ağları içeren yeni akrilat bazlı fotosensitif reçineler hazırlamışlardır. Bu malzemelerden elde edilen numunelerin çapraz bağ yoğunluğunun şekil hafıza yeteneğine ve mekanik özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Analiz sonuçlarında

çapraz bağlayıcı içeriği ağırlıkça %10 olan SMP 16 kez tekrarlanan şekil hafıza çevrimini tamamlayabildiği, %20 ağırlıkça çapraz bağ içerenin ise %96'nın üzerinde en başarılı şekil sabitlik oranını gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır. Bunların yanı sıra, 4B baskı ile imal edilen numuneler sadece 7-13 saniye süre içerisinde 180° şekil geri dönüşüm sağladığını göstermişlerdir [82].

Qingchuan Song ve ark. (2023), dijital ışık işleme yöntemini kullanarak polietilen glikol bazlı, camsı geçiş sıcaklığının altında ve üzerinde olmak üzere geniş sıcaklık aralığında malzemeye elastikiyet ve gerilebilir forma sahip olan geliştirilmiş bir şekil hafızalı elastomer malzeme hazırlamışlardır. Bu iki durumda elde ettikleri sonuç young modülünü önemli ölçüde değiştirmiştir. Young modülündeki bu belirgin fark, malzemeye mükemmel bir şekil hafıza yeteneği kazandırdığı sonucuna ulaşmışlardır [83].

Doostmohammadi ve arkadaşları (2024), polilaktik asit ve polimetil metakrilat PMMA polimerlerinden oluşan kompozit malzemenin, farklı oranlarda PLA ve PMMA katkılarına sahip numunelerin 4B baskı yöntemleriyle üretimi gerçekleştirilmiştir. Ardından, farklı oranlardaki bu numunelerin mekanik özelliklerinin ve şekil hafıza davranışlarının geliştirilmesi üzerine çalışmışlardır. Farklı oranlarda karıştırılan PLA/PMMA karışımları, çok ölçekli sayısal modelleme ve optimizasyon gibi sayısal ve deneysel analizlere tabi tutularak, şekil sabitleme oranı (R_f) ve şekil geri kazanım (R_r) oranlarında açık ara fark gözlemlenmiştir. Şekil 2.9' de PLA/PMMA numunesine ait şekil değiştirme mekanizması gösterilmektedir. PLA/PMMA karışımlarının malzemenin meknik dayanımını artırdığı ve şekil hafıza özelliklerinde de büyük ölçüde iyileşmeler gösterdiği sonucuna ulaşmıştır [58].



Şekil 2.9. PLA/PMMA Şekil değiştirme mekanizması [58]

4B baskı söz konusu olduğunda literatürde çoğunlukla farklı iki bileşenden oluşan veya birden çok malzemenin farklı oranlarda birleştirilmesiyle dört boyutlu parça üretimi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Özellikle ısıya karşı duyarlı şekil hafızalı malzemeler

üzerine yapılan çalışmalarda farklı genleşme katsayısına sahip birden çok malzeme kullanılarak malzemelerin ısıya vereceği farklı tepkiler göz önünde bulundurularak çeşitli tasarımlar gerçekleştirildiği görülmüştür. Bu durum her ne kadar avantaj sağlasa da maliyet ve tasarım esnekliği bakımından dezavantajları da olmaktadır. Bu sebeple bu tez çalışmasında tek bir malzeme kullanılarak, birçok malzeme ile elde edilmek istenen dördüncü boyut etkisi, farklı malzeme kalınlıkları dikkate alınarak gerçekleştirilmesi araştırılmıştır. Farklı kalınlıklarda elde edilen ve aynı malzemeden imal edilen numunelerin programlanabilirlikleri karşılaştırılmıştır. Buna ek olarak geçici şekli sabitleme süresinin, şekil sabitlik oranına (R_f) etkisi de incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda geçici şeklin sabitleme süresinin şekil geri kazanım oranında oldukça etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzeme

Bu bölümde DLP cihazında üretimleri gerçekleştirilen polimer numunelerin, reçine özellikleri, numunelerin termal özellikleri ve şekil hafıza özelliklerinin incelenmesi aşamalarında kullanılan DLP 3B yazıcı, kürleme ve yıkama-kürleme cihazları ve diğer cihazlar anlatılmıştır. Ayrıca şekil hafıza özelliklerini belirlemede kullanılan Rf ve Rr oranlarının ölçüm yöntemlerinin nasıl yapıldığına dair çalışmalar bu bölümde gösterilecektir.

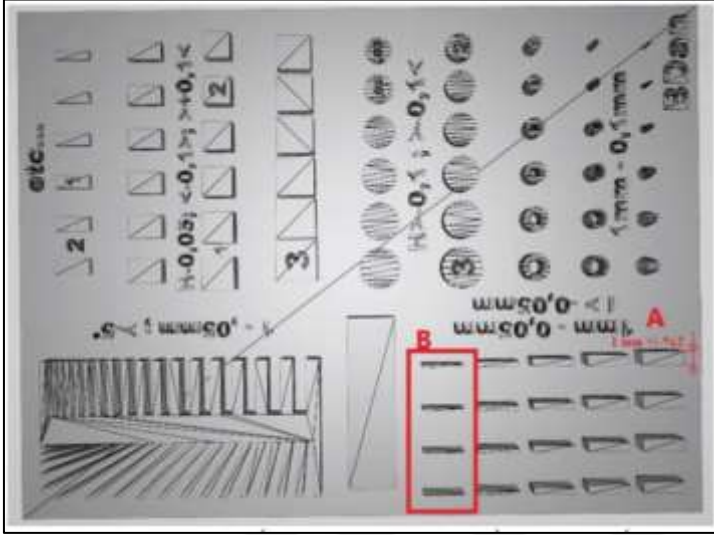
3.1.1. DLP yönteminde kullanılan PMMA içerikli reçine

Numunelerin imalatı için seçilen PMMA bazlı akrilik reçine, analiz sonuçlarının özellikle 4B baskı yöntemlerinin kullanımının yoğunlaştığı biyomedikal ve diş hekimliği literatürüne hitap edecek şekilde yoğunlaştırılması; implant ve diş estetiği gibi parçalara uygunluğu düşünülerek aşınma ve yanma dayanımı gibi özelliklere sahip olması göz önünde bulundurularak seçilmiştir. Kullanılan akrilik reçine içeriğinde metil metakrilat monomeri, metil metakrilat oligomeri ve fosfin oksit bulunmaktadır [48]. PMMA, metil metakrilat monomerinin polimerizasyonu sonucunda elde edilen bir polimerdir. Eklemeli imalat yöntemleri ile üretimi genellikle radikal polimerizasyon teknikleri ile yapılır. Metil metakrilat polimerinin cam şeffaflığına yakın olup optik özellikleri oldukça yüksektir. Bunun dışında; çevre koşullarına karşı dirençli, neme duyarlılığı düşük, boyut kalitesi yüksek ve sert malzemedir [59].

PMMA içerikli reçinenin baskı parametrelerinin belirlenmesi

Bu çalışmada kullanılan PMMA içerikli reçine Zortrax Inkspire DLP 3B yazıcısına özel olarak tanımlı bir reçine olmadığından PMMA içerikli reçineye ait baskı parametreleri deneysel yollarla elde edilmiştir. Bu kapsamda öncelikle reçine firmasına ait kalibrasyon modelinin STL dosyası indirildi. Ardından açık sistemli yazıcı modelleri için reçine firmasının tavsiye ettiği baskı parametreleri kullanılarak deneysel çalışmalara başlandı. Reçine firmasına ait kalibrasyon modeli Şekil 3.1 ile gösterildiği gibidir. Kalibrasyon modelinde elde edilmesi gereken iki önemli husus vardır. Bunlardan ilki “A” harfi ile

gösterilen dikdörtgen şeklin kalınlığının 1mm olmasıdır. İkinci husus ise “B” harfi ile gösterilen sütundaki çizgilerin B harfine yakın olan ilk iki çizginin tam ve eksiksiz çıkmasıdır.



Şekil 3.1. Reçine firmasına ait kalibrasyon modeli [60]

Bu kapsamda yapılan ilk denemede; üç boyutlu DLP yazıcının lazere maruz kalma süresi ve gücüne göre baskı parametrelerini belirlemek için başlangıç olarak ışıqlama süresi (exposure time) 3 saniye ve taban ışıqlama süresi (bottom layer exposure time) 30 saniye alınarak baskı alındı. Daha sonrasında Şekil 3.1’de istenilen baskı kalitesi elde edilene kadar aşamalı olarak pozlama süresi üçer saniye arttırılarak devam edildi. Aynı zamanda, herhangi bir katmanın FEP filmine yapışma durumu olmayana dek taban ışıqlama süresi de birer kez arttırılarak parametreler belirlenmeye devam edildi. Bu esnada katman sayısının etkisi de gözlemlenerek 10 pcs ile başlanan deneylere beş katman eklenerek devam edildi.

3.1.2. Cihazlar ve sistemler

Dijital ışıqlama cihazı

30 x 10 x 0,35 mm³, 30 x 10 x 0,2 mm³ ve 30 x 10 x 0,1 mm³ boyutlarında tasarlanan test numuneleri, Gazi Üniversitesi İleri imalat teknolojileri laboratuvarında bulunan Zortrax Inkspire markasına ait DLP teknolojisi kullanılarak imal edildi. Çalışmada kullanılan DLP cihazı Şekil 3.2 ve teknik bilgiler ise Ek- 1 de verilmiştir.



Şekil 3.2. Zortrax inkspire 3D DLP yazıcı

Anycubic yıkama ve kürleme cihazı

Bu çalışmada kullanılan yıkama ve kürleme cihazı Anycubic Wash and Cure 2.0 olup Şekil 3.3 ile gösterilmiştir. DLP yazıcı türleri için ardıl işlemlerden en önemlisi yıkama ve kürleme işlemidir. 3B yazıcıda sertleştirilen reçine modelinin fazla reçinelerinden tamamen arınması ve ardından mukavemetinin arttırılması için kürlenmesi baskının hem yüzey hem de dayanıklılığını arttırmak konusunda son derece önemlidir. Reçineli 3B baskıların ne kadar süreyle kürleneceğini bilmek kaliteli baskı almak için oldukça önemlidir. Kürleme, reçine 3D baskı işleminin önemli bir parçası olsa da, UV lazerler veya 3D yazıcı donanımına yerleştirilmiş pozlamalar ile, üreticilerin bitmiş baskıları sonradan kürlemesi de yaygındır. Kürleme sonrası reçine 3D baskılar, kullanıcıların baskılarının mekanik özelliklerini geliştirmelerine ve mukavemet, sertlik ve hatta sıcaklık direnci açısından üstün performans elde etmelerine olanak tanır [18]. 3B baskı yöntemleriyle üretilen parçalar, 3D yazıcıdan çıkmaya hazır olduğunda, kürlenmemiş artık reçinenin parçanın yüzeyine yapışması olası bir durumdur. Bu sebeple, parça kürleme işlemine alınmadan önce üzerindeki artık reçineyi parçadan temizlemek hem boyut kalitesi hem yüzey kalitesi açısından oldukça önemlidir.

Kürlemeden önce bu reçine kalıntısını çıkarmanın en yaygın ve uygun fiyatlı yollarından biri, bir izopropil alkol banyosu kullanmaktır. Fazla reçine 3B baskılı parçadan tamamen temizlendiğinde, varsa destek yapıları çıkartılabilir.



Şekil 3.3. Anycubic yıkama ve kürleme cihazı

DSC analizi test cihazı

PMMA içerikli reçineden elde edilen numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Şekil 3.4’de fotoğrafı verilen, HITACHI DSC 7020 cihazı ile ölçülmüştür. Analizler, $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ’lık ısıtma hızında koruma gaz ortamı olarak azot atmosferinde PMMA içerikli reçine için, $30\text{-}190^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. HITACHI 7020 DSC analiz cihazı

XRD analizi test cihazı

Farklı kalınlıklardaki PMMA içerikli reçineden elde edilen numunelerin kristal yapısının incelenmesi amacıyla X ışını kırınımı difraksiyonları Şekil 3.5'te gösterilen, D8 ADVANCE BRUKER marka cihaz ile analiz edilmiştir. Ölçümler, Cu K α radyasyonu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ile $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$ aralığında, $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızıyla alınmıştır. Numuneler analiz öncesinde yüzeyleri uygun olmayan ışın saçınımlarını engellemek amacıyla düzgün olacak şekilde hazırlanmıştır. XRD analizi sonucunda PMMA içerikli reçinenin kristalin veya amorf yapıda olma ihtimalleri incelenmiştir.



Şekil 3.5. XRD cihazı

Vakumlu Etüv cihazı

Numunelerin şekil hafıza analizi için gerekli (T_g) sıcaklığının üzerine ısıtılması işlemi Mikrolab vakum ayarlı ve sıcaklık kontrollü etüv fırın yardımıyla gerçekleştirildi. (Şekil 3.6) Etüv fırın 125°C 'de sıcaklık kontrollü bir şekilde ve hava ortamında tutularak, tüm numuneler 10dk boyunca bekletilmiştir.



Şekil 3.6. Vakumlu Etüv cihazı

3.2. Yöntem

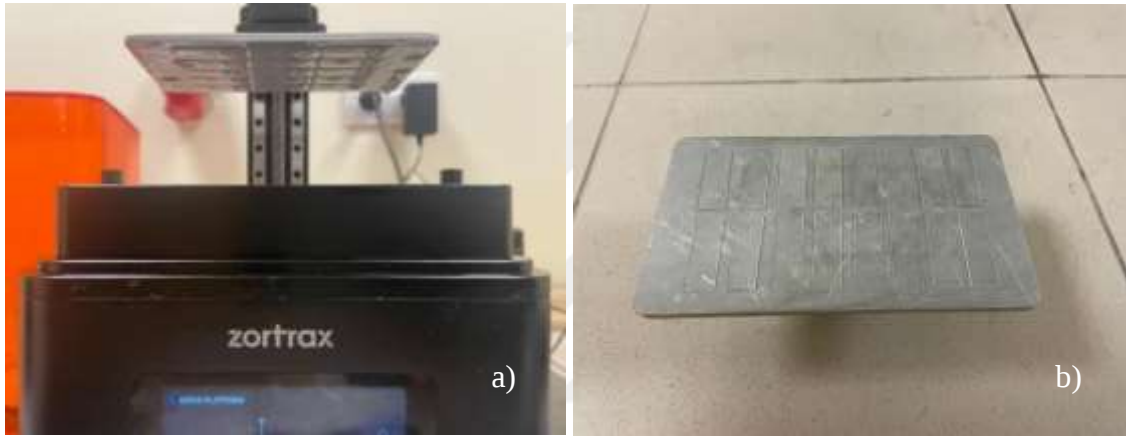
Bu bölümde üretim, üretim sonrası yapılan işlemler ve bükme testi aşamaları anlatılmıştır.

3.2.1. Üretim

Bu çalışmada Eİ yöntemleri içerisinde PMMA içerikli sıvı reçineyi, bir üretim platformu üzerinde projeksiyon yardımıyla yansıtılmış UV ışın kaynağı kullanarak sertleştirme ile tüm katmanları birleştiren dijital ışık işleme (DLP) yöntemi kullanılmıştır. Şekil hafızalı PMMA içerikli numunelerin eklemeli imalat yöntemleri ile üretilebilirliğinin testi ve imal edilen numunelerin 4B baskıya uygunluğunun incelenebilmesine ek olarak şekil hafıza özelliklerinin yeterli düzeyde olup olmadığını kontrol etmek amacıyla PMMA içerikli reçine numunelerinin üretimi gerçekleştirildi.

3D CAD programı yardımıyla tasarımı yapılan farklı kalınlıktaki numuneler, üretilmek üzere DLP cihazının uyumlu olduğu Z-SUİT yazılım programı yardımıyla baskı parametreleri ve üretim platformundaki pozisyonlandırmaları, destek yapılarının oluşturulması ve diğer baskı ayarları yapılarak zcodex formatında kaydedildi. Numuneler Şekil 3.2 ile gösterilen ve teknik özellikleri Ek-2’de verilen dijital ışık işleme yöntemiyle çalışan Zortrax Inkspire (Gazi, Ankara, Türkiye) DLP cihazı ile üretildi. Üretim esnasında kullanılan baskı parametreleri kullanılan yazıcı modeli ve reçineye göre değişiklik göstermektedir. Bu çalışma kapsamında 4B baskı üretiminde kullanılan PMMA bazlı reçinenin baskı

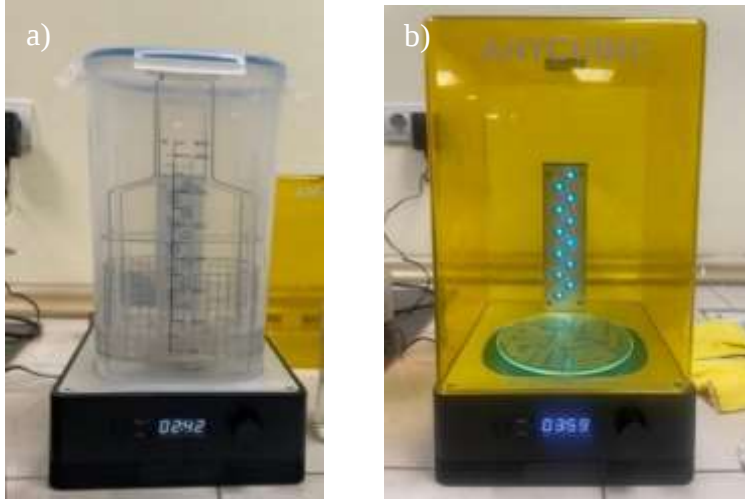
parametreleri kullanılan DLP yazıcı modelinin hafızasında programlı halde bulunmadığından, baskı parametreleri reçine firmasının önermiş olduğu kalibrasyon modeli kullanılarak bulunmuştur. Kalibrasyon modeli kullanılarak DLP yazıcıya uyarlanan baskı parametreleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bu parametreler kullanılarak, numunelerin üretimi 0.05 katman kalınlığında gerçekleştirilmiştir. İmal edilecek numuneler, baskı süresini minimum seviyede tutacak, izotropik mekanik özellikleri koruyacak şekilde konumlandırılmıştır. DLP cihazında üretilen numunelerin üretim tablası üzerinde baskı işleminin tamamlandığı ve herhangi bir ardıl işlem uygulanmadan hemen önceki hali Şekil 3.7 (b)’de verilmiştir.



Şekil 3.7. Numunelerin DLP ile üretimi, a) DLP cihaz üzerinde baskı işlemi, b) Tabla üzerindeki 3B baskısı alınmış numuneler

3.2.2. Yıkama ve kürlenme işlemi

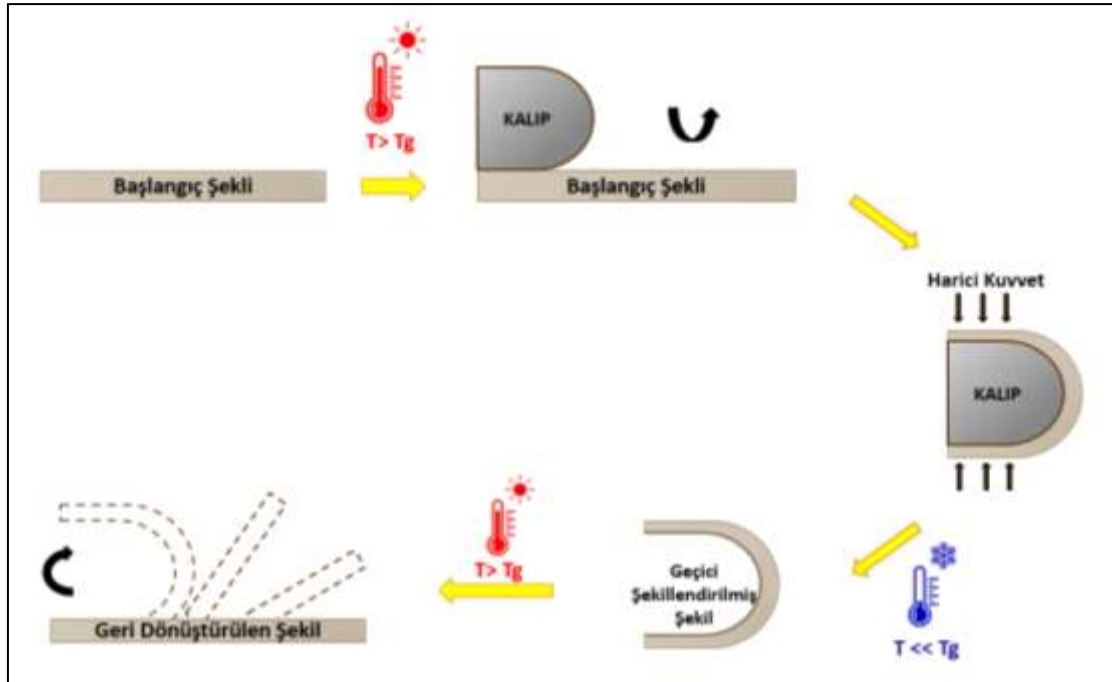
İmal edilen PMMA içerikli numuneler Şekil 3.8 (a) ile gösterilen yıkama cihazında saf izopropil alkol yardımıyla fazla ve kürlenmemiş reçinelerinden arındırıldı. Bu işlem yaklaşık 15 dk sürmüştür. Ardından içerisindeki süzgeç yardımıyla numuneler çıkartılarak Şekil 3.8. (b) ile belirtilen kürlenme cihazında reçine firmasının önermiş olduğu kürlenme süresi olan 10 dk boyunca kürlenerek mukavemet kazandırıldı.



Şekil 3.8. Aycubic yıkama ve kürleme cihazı a) Yıkama aparatı ile numunelerin izopropil alkol ile yıkanma aşaması, b) Kürleme cihazı ve numunelerin kürlenme işlemi

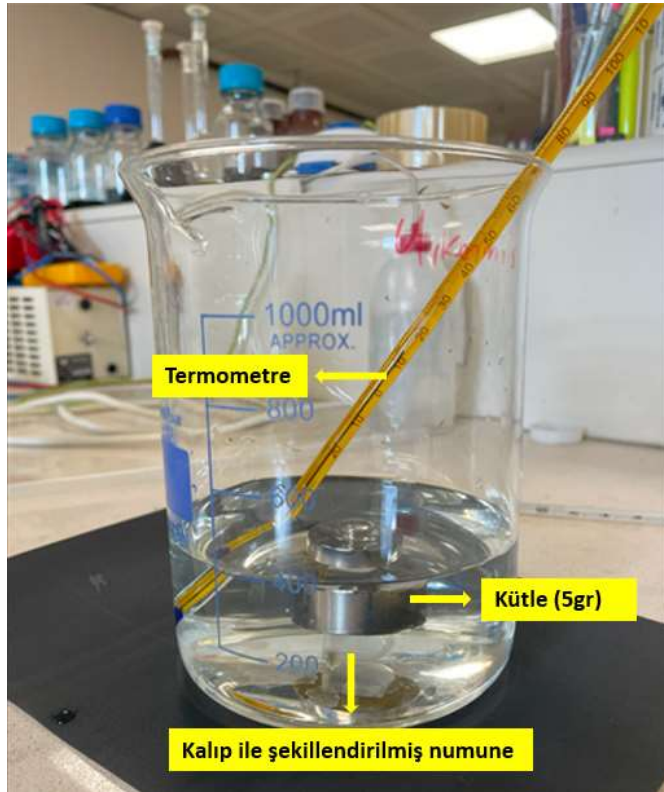
3.2.3. Bükme testi ile şekil hafıza özelliklerinin ölçümü

Şekil hafıza testi (3mm x 1mm x 0,35mm), (3mm x 1mm x 0,2mm) ve (3mm x 1mm x 0,1mm) ölçülere sahip numuneler üzerinden gerçekleştirildi. Bükme testine ait şematik gösterim Şekil 3.9 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Bükme testi şematik gösterimi

Öncelikle camsı geçiş sıcaklığının üzerine ($\sim 107^{\circ}\text{C} + 18^{\circ}\text{C}$) etüv fırın ile ısıtılan numuneler bu sıcaklıkta 10 dk bekletildi. Daha sonra numuneler maksimum şekil hafıza yeteneğini görebilmek adına ikiye katlanarak maksimum katlanma açısı elde edildi. Numuneler ikiye katlandığı için maksimum açı 180° olarak kabul edilmiştir [95]. Soğuk su ($10^{\circ}\text{C} \pm 3$) içerisinde ilk analizler için 10s, sonraki analizler için ise 60s bekletilen numuneler kalıp yardımı ile şekillendirildikten sonra 5gr'lık kütle ile sabitlendi. (Şekil 3.10)



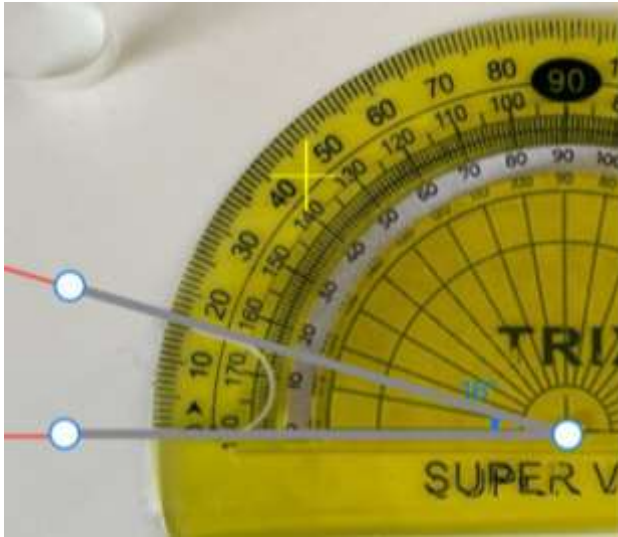
Şekil 3.10. Geçici şekil sabitleme işlemi

Geçici şekil kazandırılmış numuneler, camsı geçiş sıcaklığının üzerine ($\sim 107^{\circ}\text{C} + 18^{\circ}\text{C}$) tekrar ısıtılarak geri dönüşüm yetenekleri incelendi. İlk denemede 0,35mm kalınlığındaki numune 125°C 'de kalıp üzerinde şekillendirildikten sonra, 10°C soğuk su içerisinde geçici şekli sabitlenmiştir. (Şekil 3.11)



Şekil 3.11. 180 derecelik açıda geçici şekil hafızası verilen 0,35mm numune

Elde edilen geçici şekil, tekrar camısı geçiş sıcaklığı üzerine (125°C) ısıtıldığında bekletildiğinde ilk haline başarılı bir şekilde dönüşünü tamamladığı görülmüştür. Şekil sabitleme açısının ölçümü için iletke kullanıldı. Aynı zamanda iletke üzerinde dik konumda hizalanarak fotoğraflanan geçici şekle sahip numuneler, gerçek boyutuna ölçeklendirildikten sonra dijital ortamda da ölçülerek geri dönüşüm açıları kaydedildi. (Şekil 3.12)



Şekil 3.12. Şekil sabitleme açısı ölçümü

Benzer şekilde şekil geri kazanım açısı ölçülürken, referans çizgiler kullanıldı ve hizalayıcı yardımı ile dik bir şekilde fotoğraflandıktan sonra, ölçüm cetveli kullanılarak referans çizgiler eklendi. Ardından görüntüler dijital ortamda gerçek boyutuna ölçeklendikten sonra

ölçüm işlemleri tamamlandı. Ölçüm aşamaları ve sonuçları Şekil 3.13 (a, b ve c) ile gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Şekil geri dönüşüm açısının belirlenmesi, a)hizalama adımı, b)referans çizgilerin çizilmesi, c)ölçümün dijital ortamda gerçekleştirilmesi



4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Malzeme PMMA içerikli Reçinenin Baskı Parametreleri

PMMA içerikli reçinenin baskı parametreleri belirlenirken ilk olarak reçine firmasının önermiş olduğu parametreler ile kalibrasyon modelinin baskısı alındı. Çizelge 4.1’de 1. Deneme olarak gösterilen sonuçlar göz önüne alındığında, model tablaya yapışmadığından dolayı istenilen sonuç elde edilememiştir. Bunun sebebinin alt katman sayısı ile ilgisini görebilmek için alt katman sayısı 15 pcs’ye çıkartılarak 2.deneme gerçekleştirilmiştir. 2. Denemenin sonucunda bir miktar iyileşme görülmüş olsa da baskı yine FEP filmine yapıştığından dolayı başarısız sonuçlanmıştır. Bir sonraki denemede baskının tablada sabit kalması için alt katman pozlama süresi 33 saniyeye çıkartılarak sonuçlar incelenmiştir. Bunun sonucunda tablaya yapışma probleminin ortadan kalktığı görülmüş olmasına rağmen, Şekil 3.1 ile verilen kalibrasyon modelinde istenilen detayların oluşmadığı görülmüştür. Bu sebeple alt katmanın pcs sayısı 15’e yükseltilerek tekrar baskı alındığında baskıda oluşması istenilenden fazla çizgilerin oluştuğu görüldü.

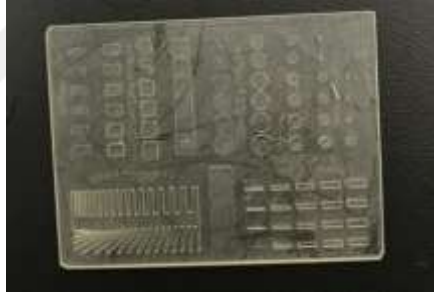
Alt katman sayısının arttırılması istenilmeyen bir sonuç verdiğiinden dolayı tekrar 10 pcs olarak ayarlanıp katman pozlama süresi 7 saniyeye yükseltilerek bir deneme daha gerçekleştirildi. Bu denemenin başarılı olması beklenirken ilk denemeye yakın bir sonuç vermesinin sebebi reçine sıcaklığının 20°C’ye soğumuş olmasından kaynaklanmaktadır. Bu denemeden sonra reçine sıcaklığı 4. Denemede olduğu gibi 25°C’nin altına düşürülmeden devam edildi. Sekizinci denemede reçine sıcaklığı 25°C iken baskı işlemi başlatıldı ve pozlama süresi 8 saniyeye yükseltildi. Bunun sonucunda alt katman sayısı ve alt katman pozlama süresinin uygun olabileceği anlaşılarak sadece pozlama süresi arttırılıp bir baskı daha alındı. Yedinci denemenin sonucunda Şekil 3 ile verilen kalibrasyon modelinde istenilen sonuçların tamamı elde edilmiş oldu. Alt katman sayısı 15 pcs’ ye yükseltilerek bir deneme daha gerçekleştirildi fakat istenilmeyen çizgilerin oluşması sonucunda 7. Denemenin doğru sonucu verdiği bir kez daha anlaşılmış oldu.

Yapılan deneme sonuçları kalibrasyon modelleri ve baskı parametre detayları ile birlikte Çizelge 4.1 ile gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Değişken baskı parametrelerine göre elde edilen kalibrasyon modelleri

Deneme	Kalibrasyon Modeli	Seçilen Parametreler
1		Katman pozlama zamanı: 6s Alt katman sayısı: 10 pcs Alt katman pozlama süresi: 30s
2		Katman pozlama zamanı: 6s Alt katman sayısı: 15 pcs Alt katman pozlama süresi: 30s
3		Katman pozlama zamanı: 6s Alt katman sayısı: 10 pcs Alt katman pozlama süresi: 33s
4		Katman pozlama zamanı: 6s Alt katman sayısı: 15 pcs Alt katman pozlama süresi: 33s
5		Katman pozlama zamanı: 7s Alt katman sayısı: 10 pcs Alt katman pozlama süresi: 33s Reçine sıcaklığı: 20°C

Çizelge 4.1. (devam) Değişken baskı parametrelerine göre elde edilen kalibrasyon modelleri

Deneme	Kalibrasyon Modeli	Seçilen Parametreler
6		Katman pozlama zamanı: 8s Alt katman sayısı: 10 pcs Alt katman pozlama süresi: 33s Reçine sıcaklığı: 25°C
7		Katman pozlama zamanı: 9s Alt katman sayısı: 10 pcs Alt katman pozlama süresi: 33s Reçine sıcaklığı: 25°C
8		Katman pozlama zamanı: 9s Alt katman sayısı: 15 pcs Alt katman pozlama süresi: 33s Reçine sıcaklığı: 25°C

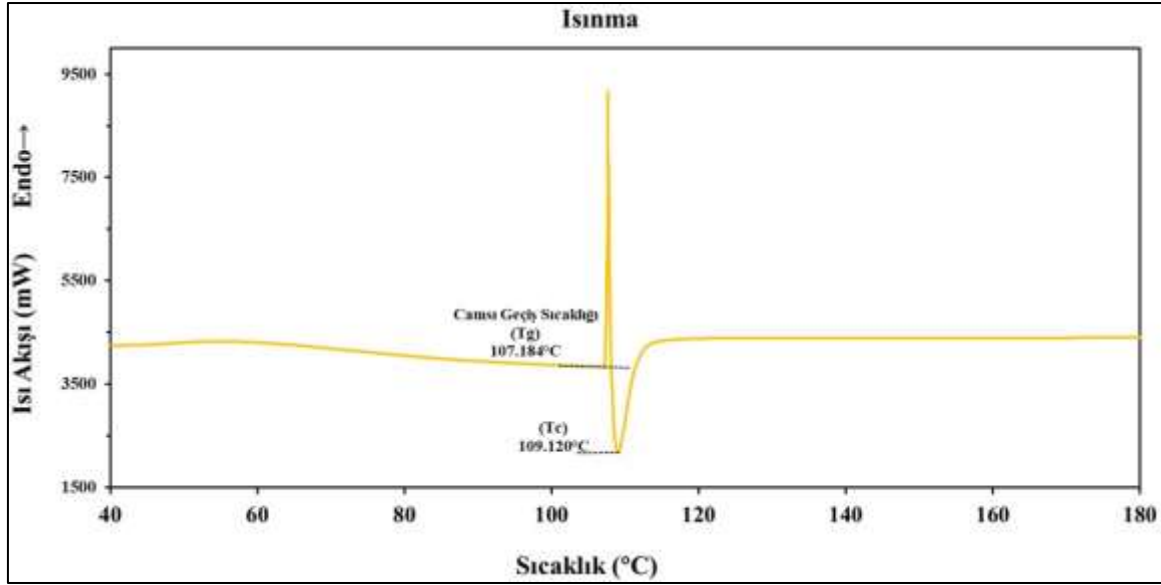
Sonuç olarak elde edilen baskı parametreleri 25°C sıcaklığa sahip PMMA içerikli reçine için Çizelge 4.2 ile verilmiştir.

Çizelge 4.2. Zortrax Inspire 3B yazıcı modeli için Alias model PMMA içerikli reçineye ait baskı parametreleri

Baskı Parametreleri	Parametre değerleri
Katman kalınlığı	0.05 mm
Katman pozlama süresi	9.00 s
Alt katman pozlama süresi	33.00 s
Alt katman sayısı	10 pcs
Işıksız kalma süresi	3.00s

4.2. DSC Analizi

Şekil hafıza özelliklerinin test edilebilmesi için PMMA içerikli reçinenin termal aktivasyon sıcaklığını belirlemek üzere DSC analizi gerçekleştirildi. PMMA içerikli reçineden elde edilen numuneye ait DSC analizinin grafiği Şekil 4.1. ile verilmiştir. DSC grafiği, (40 –180) °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen bir ısınma çevrimini göstermektedir.

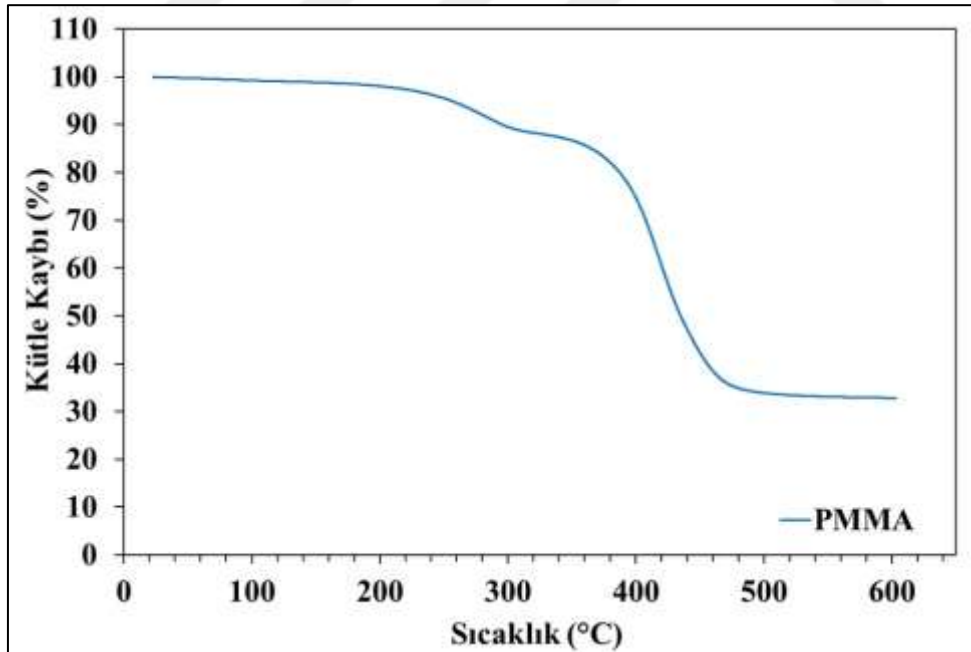


Şekil 4.1. DSC analizi sonucu

Camsı geçiş sıcaklığı, polimer malzemelerin sert ve kırılğan yapıdan kauçuksu olarak belirtilen esnek ve şekillendirilebilir hale geçtiği bir sıcaklık değerini ifade eder. Bir polimerin Tg sıcaklığı, polimerin ısıtıldıktan sonra ani soğutulmasıyla amorf yapıya geçerek camsı, yani sert ve kırılğan bir davranış sergilemeye başladığı sıcaklık olarak tanımlanır. Polimer malzemelerin zincirlerini bir arada tutan zayıf ikincil bağlar kırılarak, makromoleküllerin hareket etmesine olanak tanır [47]. Camsı geçiş sıcaklığı (Tg), DSC eğrisinde ısı akışındaki eğim değişimine göre belirlenmiş olup, eğri boyunca ilk oluşan ısı akısı kayması 107.184°C esas alınmıştır. DSC analizine göre; 107.184 °C üzerindeki sıcaklıkta şekil sabitleme veya geri dönüş işlemlerinin yapılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Amorf malzemeler, belirgin bir erime noktası eğiliminden ziyade geniş bir yumuşama gösterdikleri sıcaklık aralığına sahiptir. DSC eğrisinde belirgin bir erime sıcaklığının görülmemesi polimer malzemenin büyük oranda amorf yapıda olduğuna işaret etmektedir [46].

4.3. Termogravimetrik (TG) Analizi

Polimer numunenin termogravimetrik eğrisinde, numunenin 20°C'den sonra yaklaşık olarak 600°C'ye kadar kütleinde %77,22'ye yakın kaybın olduğu görüldü. 20°C ile 600°C sıcaklık aralığında numunenin iki basamakta kalıntı bırakarak kütle kaybının gerçekleştiği görüldü. TG analizinden elde edilen sonuçlara göre polimer numunenin bozunma başlangıç sıcaklığı 90% kütle kaybı durumunda 295,546°C olarak belirlenmiştir. Ağırlık kaybı ilk olarak yaklaşık 295 °C sıcaklık değerinde başlamaktadır. Bu sıcaklık, numunenin bozunmaya karşı dirençli olduğunu göstermektedir. 50% kütle kaybı görülen sıcaklık değeri ise analiz sonuçlarında 434,928°C olarak belirlenmiştir. 434,928 °C sıcaklığında numunenin toplam kütleinin %50'si kaybedildiği görülmektedir. Bu sıcaklık, polimer numunenin ana zincir yapısının parçalanmaya başladığına işaret etmektedir. 600°C sonunda %32,78 oranında polimer malzeme bozulmadan kaldığı görülmektedir. Bu durum malzeme içerisinde termal olarak bozunmayan inorganik fazların veya katkıların bulunması sonucunda ortaya çıktığı düşünülmektedir [98]. PMMA içerikli reçineden elde edilen numuneye ait termal gravimetrik analiz eğrisi Şekil 4.2. ile gösterilmektedir.



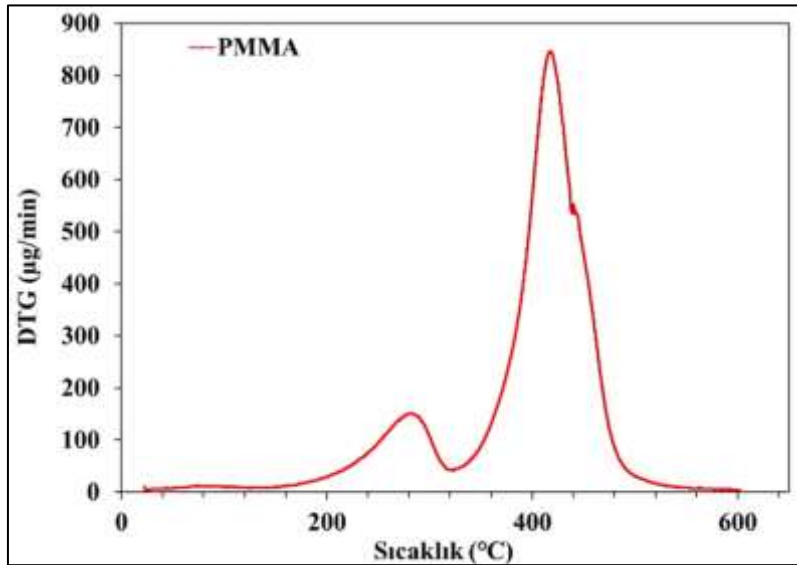
Şekil 4.2. PMMA numunesine ait TG analizi ile kütle kaybı yüzdesi

Sonuç olarak TGA analizine göre, malzemenin bozunma başlangıç sıcaklığı 295,5 °C olup, bu sıcaklıkta polimer malzemenin kütlece %90'ı korunmuştur. Ana zincir bozunmasının gerçekleştiği sıcaklık ise 434,9 °C olarak gözlenmiştir. 600 °C'ye kadar ısıtılma tabi

tutulan numunede, %32,78 oranında kalıntı kalmıştır. Bu da malzeme içinde termal olarak bozunmayan inorganik katkıların veya karbon bazlı yapılar gibi yüksek sıcaklıkta stabil fazların bulunduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, polimer malzemenin yüksek ısıl stabiliteye sahip olduğunu ve katkısız polimerlere kıyasla daha geç bozunduğunu ortaya koymaktadır.

4.4. DTG Analizi

PMMA polimer numunesine ait DTG (Diferansiyel Termogravimetrik Analiz) eğrisi Şekil 4.3 ile verilmiştir. DTG eğrisi, sıcaklık artışına bağlı olarak ağırlık kaybı hızının ($\mu\text{g}/\text{dk}$) değişimini göstermektedir. Bu analiz, termal bozunmanın hangi sıcaklıkta en hızlı gerçekleştiğini ve kaç farklı bozunma aşamasının olduğunu belirlemek açısından çok değerlidir. DTG analizinde PMMA polimerinin iki aşamalı termal bozunma gösterdiği gözlemlenmiştir. İlk pik noktası 287.014°C sıcaklık değerinde gerçekleşmiştir. Bu bölge düşük sıcaklıkta uçucu bileşiklerin veya yardımcı fazların uzaklaştığına işaret etmektedir. Polimer numuneye ait ana bozunma ise 420.3°C 'de maksimuma ulaşan ikinci pik ile gözlemlenmiştir. Bu sıcaklık, polimerin ana zincir yapısının parçalandığı ve ağırlık kaybı hızının maksimuma ulaştığı sıcaklıktır.

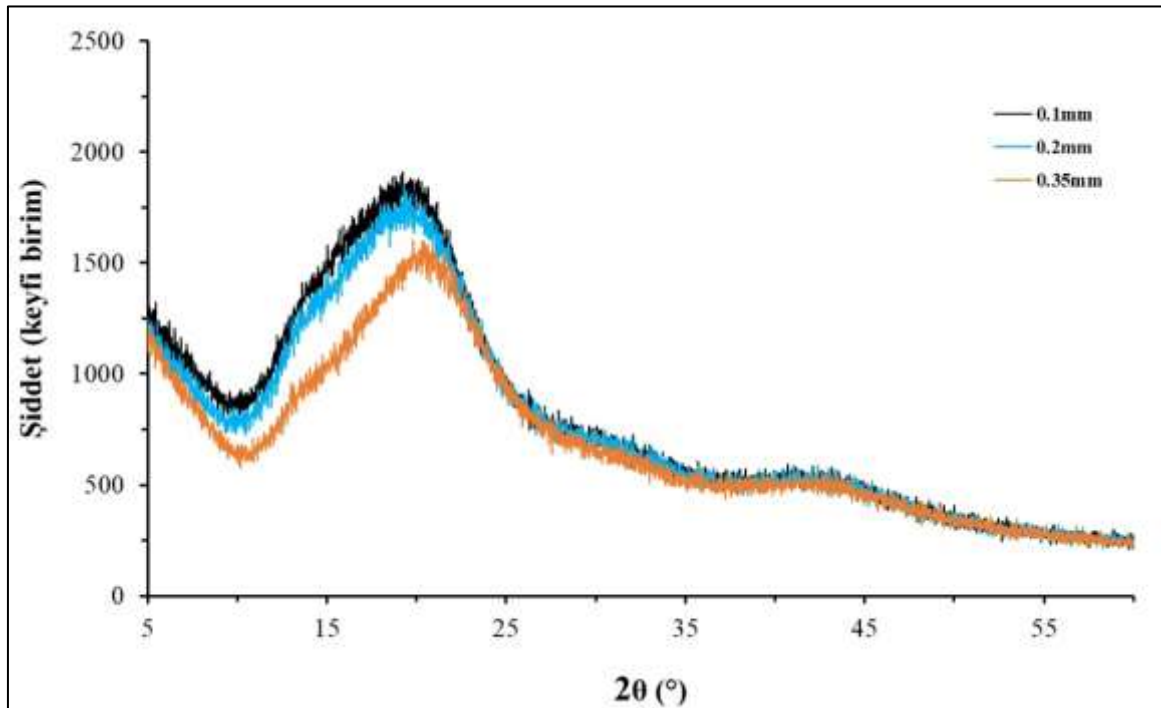


Şekil 4.3. DTG analizi

Elde edilen DTG eğrisi, malzemenin çok basamaklı bir bozunma mekanizmasına sahip olduğunu ortaya koymakta ve termal stabilite açısından yüksek dayanım sergilediğini göstermektedir [99].

4.5. XRD Analizi

Farklı kalınlıklara sahip numunelerin kristal yapısını belirlemek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. 0,1mm, 0,2mm ve 0,35mm kalınlığa sahip numunelerin X ışını kırınım desenleri Şekil 4.4’de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı kalınlıklardaki PMMA numunelerine ait XRD analizi

XRD analizlerinde (10° – 30°) arasında geniş ve belirgin bir tepe (halo) gözlemlenmektedir. Bu karakteristik desen, tipik olarak yarı kristalin polimerlerde veya amorf–kristalin karışımı yapılarda gözlenen bir davranıştır. Net, sivri pike sahip olmaması ise yüksek oranda amorf yapı olduğunu göstermektedir. PMMA'nın kırınım deseni, $19,23^{\circ}$ (yoğun) ve $41,06^{\circ}$ de (düşük yoğunluk) iki geniş tepe göstermektedir. 0,1 mm için kırınım modeli $19,23^{\circ}$ (yoğun) ,0,2 mm için $19,31^{\circ}$, 0,35mm için $19,82^{\circ}$ civarında oluşan geniş halo, polimer zincirleri arasında düzenlenme eğiliminin olduğunu ortaya koymakla beraber, bu düzenli yapıların mevcut amorf yapıyı bozacak kadar belirgin olmadığı görülmektedir. Bu durum, metil metakrilat içeren polimer malzemelerin literatürde ifade edildiği gibi genellikle amorf

yapıya sahip olduğunu desteklemektedir [52]. PMMA'nın 0,1mm, 0,2mm ve 0,35mm kalınlıklardaki numunelerine ait desenler incelendiğinde, farklı kalınlıklarının PMMA'nın yapısal özelliklerini etkilemediği anlaşılmıştır. 0,1mm kalınlıktaki numunenin, 19.82° civarındaki tepesinin diğer kalınlıklardaki numunelere kıyasla daha yüksek şiddette olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, kalınlığın azaltılmasının zincir yönlenmesini kolaylaştırarak kısmi düzenlenmeyi desteklediği şeklinde yorumlanabilir. Bunun yanı sıra, malzeme kalınlığı 0,35 mm'ye arttırıldığında, XRD analizinde kırınım şiddetinde azalma gözlemlenmiş ve amorf karakter yapısının daha baskın hale geldiğini göstermektedir. Bu durum, malzeme kalınlığının artmasıyla birlikte düzenli yapılar gölgeleniyor ve zincirler arası etkileşimlerin homojenliği bozarak kısmi düzenlenmeyi azalttığını düşündürmektedir. Elde edilen çıkarımlara benzer bir sonuç, K. Janus ve ark. tarafından kısmen kristalin yapıya sahip polimer malzeme P3HT üzerinde de gözlemlenmiştir [54]. P3HT polimeri kullanılan çalışmada, XRD analizinde film kalınlığı arttıkça XRD kırınım şiddetinin azaldığı ve bu durumun amorf karakterin baskın hale gelmesi sonucunda ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır.

Tüm numunelerde tepe konumları yaklaşık olarak 19° olup aynı yerde olduğundan faz yapısı aynı diyebiliriz. Ancak piklerin genişliği ve şiddetinin farklı olması numunelerin kristalinlik oranlarının farklı olduğunu göstermektedir. 0,1 mm kalınlıklı numune daha sivri ve en yüksek tepe şiddetini gösterdiğinden, yüksek kristallik oranına sahiptir. 0,35 mm daha yayvan bir tepeye sahip ve düşük şiddete sahip olduğundan, daha düşük kristallik gösterir. 0,2 mm kalınlıklı numune ise hem şiddet hem kristalinlik bakımından 0,1mm ve 0,35mm numunelerinin tam ortasında yer almaktadır. Tüm sonuçlar gözönünde bulundurulduğunda, kalınlık arttıkça, XRD şiddeti azalmakta ve pikler daha yayvan hale gelmektedir. Bu durum kristalin yapının azaldığına ek olarak X-ışını nüfuzunun daha düşük olduğu anlamına da gelmektedir [55]. Bu grafikler numune kalınlığının kristal yapı üzerine etkili olabileceğini göstermektedir.

4.6. Şekil Hafıza Testi

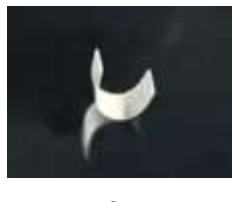
Bu bölümde, DLP yöntemiyle 4B baskı ile imal edilen 0,1mm, 0,2mm ve 0,35mm kalınlıklardaki polimer numunelere ait şekil hafıza testlerinin sonuçları Çizelge 4.3,4.4,4.5 ile gösterilmiştir. Testlerin sonucuna göre tüm kalınlık değerlerine ait şekil sabitlik oranları (R_f) ve şekil geri kazanım oranları (R_r) 10s ve 60s soğutma sürelerine göre karşılaştırılarak

parametreler analiz edilmiştir. Şekil hafıza döngüsü 125°C ($\sim 107^{\circ}\text{C} + 18^{\circ}\text{C}$) de geçici şeklin kazandırılması, 10°C 'de sabitleme ve 125°C 'de geri kazanım aşamalarından oluşmaktadır.

Çizelge 4.3. 0,35 mm kalınlığındaki numunelerin soğutma sürelerine göre 125°C 'deki şekil geri dönüşüm aşamaları

Soğutma Süresi	60s	 0s	 15s	 25s	 30s
	10s	 0s	 10s	 20s	 25s

Çizelge 4.4. 0,2 mm kalınlığındaki numunelerin soğutma sürelerine göre 125°C 'deki şekil geri dönüşüm aşamaları

Soğutma Süresi	60s	 0s	 10s	 14s	 18s
	10s	 0s	 8s	 12s	 16s

Çizelge 4.5. 0,1 mm kalınlığındaki numunelerin soğutma sürelerine göre 125°C'deki şekil geri dönüşüm aşamaları

Soğutma Süresi	60s	 0s	 6s	 10s	 14s
	10s	 0s	 4s	 8s	 10s

Şekil hafızalı polimerler, camsı geçiş sıcaklığının üzerinde entropik elastik özellik göstermektedir [97]. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde amorf yapıda bulunan bir şekil hafızalı polimer dış kuvvetin etkisiyle deformasyona uğrarken, polimeri oluşturan zincirlerin yüksek hareketliliği ilk başta düzensiz halde bulunan malzemenin deformasyon edilmek istenen tarafa doğru meyiletmesine neden olur ve bu durum entropik elastikiyet olarak adlandırılır [97]. Başlangıçta dağınık halde bulunan polimer zincirlerinin kuvvetin etkisiyle hizalanmaya başlaması sonucunda polimer zincirleri daha düzenli hale gelerek SHP'nin entropisi azalır. Bu enerjik durum, SHP'nin camsı geçiş sıcaklığının altına soğutulması kristelleşme veya camlaşma (vitrifikasyon) ile sabitlenmiş olur [97].

Şekil hafıza testinde geçici şeklin programlanması esnasında, numune kalıp yardımıyla daha düşük entropiye sahip geçici formuna sabitlendiğinde, enerji depolar. Bu enerji, malzemeye dışarıdan etki edecek bir uyarana maruz bırakıldığında serbest hale gelecektir. SMP geçici formuna sabitlendikten sonra tekrar camsı geçiş sıcaklığının üzerine ısıtıldığında, başlangıç formuna dönüşümü gerçekleşir. Bu geri dönüşüm süreci, şekil hafızalı numunenin yüksek entropiye sahip başlangıç formuna dönmeyi tercih etmesi ile tamamlanmış olur [97]. Şekil hafıza testi sonuçlarına bakıldığında, ilk olarak 10s soğutma sıvısında bekletilen numuneler 60s soğutma sıvısında bekletilen numunelere göre daha kısa sürede geri dönüşümünü tamamladığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, 60s soğuk suda bekletilen numunelerin geçici şekil sabitleme oranlarının daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı soğutma sürelerine ait sonuçlar farklı kalınlıklardaki numuneler arasında incelendiğinde ise orantılı olarak kalınlık arttıkça şekil geri dönüşüm hızında azalma ortaya çıkmıştır. Benzer sonuçlara literatürde rastlanmış olmakla birlikte, J. Teoh ve ark. tarafından farklı kalınlıklardaki şekil

hafıza testi sonuçlarında 0,3mm ve 2mm kalınlığındaki numuneleri karşılaştırdığında, kalın olan numuneler daha ince olanlara kıyasla daha geç aktifleşerek daha uzun sürede geri dönüşüm sağladığı sonucuna varmıştır [56]. Farklı kalınlıklara ait numunelerin şekil geri dönüşüm oranları ve şekil sabitleme oranları 10s ve 60s soğutma sürelerine göre Çizelge 4.6,4.7 ve 4.8 de verilmiştir.

Çizelge 4.6. 0,1mm kalınlığa sahip numunenin 10s ve 60s soğutma süresine ait şekil sabitlik oranı ile şekil geri kazanım oranları

0.1 mm kalınlıktaki numune	10s		60s	
	Rr	Rf	Rr	Rf
1. Numune	90,000	93,334	88,334	95,556
2. Numune	88,889	93,334	88,334	94,445
3. Numune	91,667	91,667	88,889	93,334
4. Numune	95,000	92,778	87,223	93,889
5. Numune	94,445	91,667	92,778	92,778
Ortalama	92,00	92,556	89,116	94,00
Standart Sapma	2,39	0,75	1,911	0,95

Çizelge 4.7. 0,2mm kalınlığa sahip numunenin 10s ve 60s soğutma süresine ait şekil sabitlik oranı ile şekil geri kazanım oranları

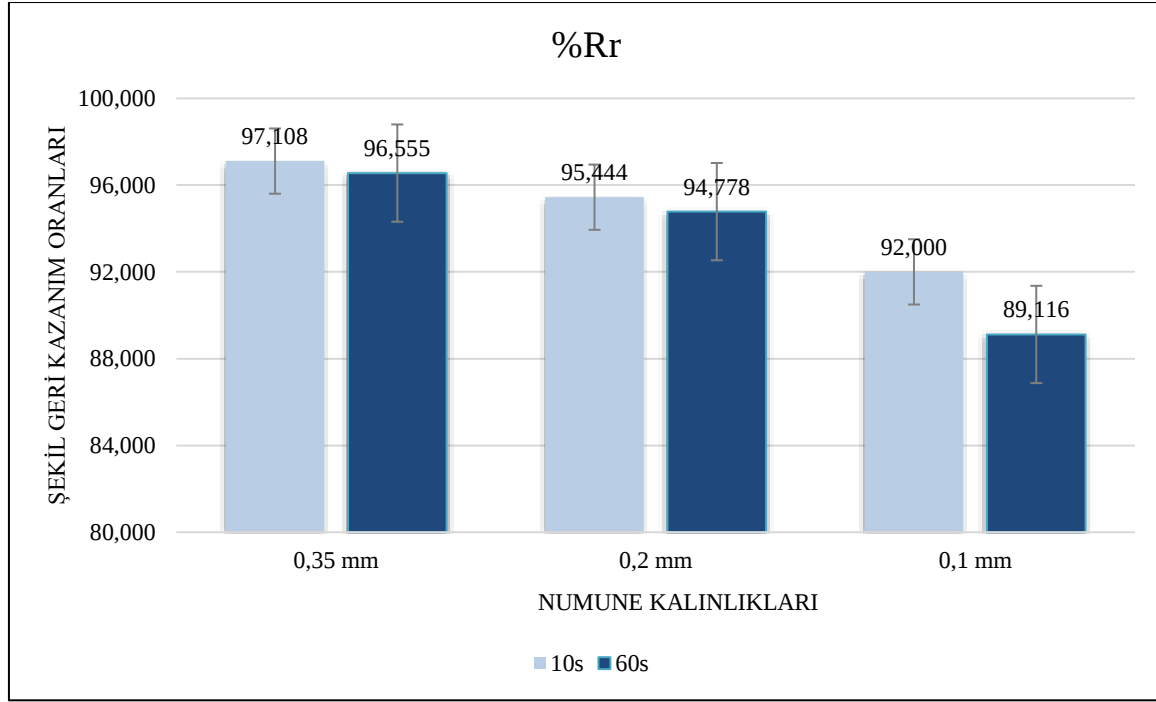
0.2 mm kalınlıktaki numune	10s		60s	
	Rr	Rf	Rr	Rf
1. Numune	95,00	93,889	95,00	95,556
2. Numune	93,334	93,889	95,556	95,556
3. Numune	97,778	93,889	95,556	95,00
4. Numune	97,778	96,110	93,889	95,00
5. Numune	93,334	96,660	93,889	98,889
Ortalama	95,444	94,887	94,778	96,00
Standart Sapma	1,99	1,23	0,753	1,46

Çizelge 4.8. 0,35mm kalınlığa sahip numunenin 60s ve 10s soğutma süresine ait şekil sabitlik oranı ile şekil geri kazanım oranları

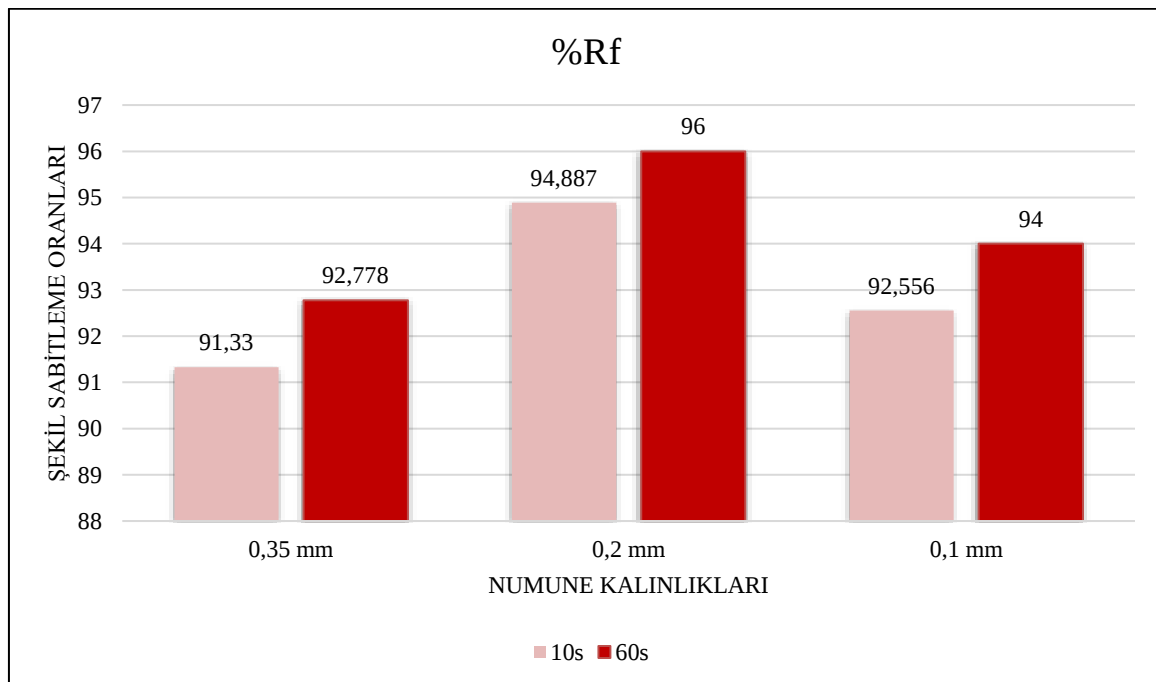
0,35mm kalınlıktaki numune	10s		60s	
	Rr	Rf	Rr	Rf
1.Numune	95,00	90,00	92,778	92,223
2.Numune	96,660	90,550	96,667	91,667
3.Numune	97,220	93,880	97,778	92,778
4.Numune	98,330	91,110	97,778	95,556
5.Numune	98,330	91,110	97,778	91,667
Ortalama	97,108	91,33	96,555	92,778
Standart Sapma	1,23	1,34	1,93	1,44

Çizelge 4.9 ve 4.10’da ise şekil sabitlik oranı ile şekil geri kazanım oranları sütun grafiği yardımı 10s ve 60s soğuk suda geçici şekil sabitleme işlemine tabi tutulma sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.9. Farklı kalınlıklara göre Rr değerlerinin karşılaştırılması



Çizelge 4.10. Farklı kalınlıklara göre Rf değerlerinin karşılaştırılması



Şekil geri dönüşüm oranları ve şekil sabitlik oranları karşılaştırıldığında, 10s soğutma süresinde bekletilen numuneler dikkate alındığında, 0,2mm kalınlığındaki numunenin Rf değerinin en yüksek, 0,1mm kalınlığındaki numunenin orta, 0,35mm kalınlığındaki değerin ise en düşük olduğu görülmüştür. Buna karşın 60s soğutma sırasında bekletilen numunelerin Rf değerlerinde artış gözlenmiştir. 0,2mm ve 0,1mm kalınlığındaki numunelerden elde edilen sonuçlar birbirine yakın çıkmıştır. 0,35mm kalınlığındaki numune ise en düşük Rf değerini göstermiştir.

Şekil geri dönüşüm oranları (%Rr) dikkate alındığında, kalınlığın artması ile beraber Rr değerinde belirgin biçimde artış görülmektedir. Bu durum, kalınlık arttıkça numunelerin iç kısımlarında ısı iletimin yetersizliği nedeniyle homojen şekil geri kazanımının zorlaşmasından kaynaklanmaktadır [56]. Malzeme kalınlığı arttıkça ısı iletimi zorlaşacağından malzemenin iç kısımlarında hala serbest halde olan amorf yapılı zincirler daha çabuk hareket haline gelerek kolaylıkla ilk haline geri dönebilme eğilimi göstermiştir. Kalınlığın artması polimer zincir yapılarının yukarıda bahsedilen entropik elastikiyetini etkileyerek entropinin artmasına neden olmuştur. [97] Entropi değerinin artması ile polimer zincirlerin depolamış olduğu enerji artar ve başlangıç şekline geri dönüşümü kolaylaşmış olur.

Şekil sabitlik oranları (Rf) dikkate alındığında 0,2mm kalınlığındaki numunenin Rf değerinin en yüksek çıkmasının nedeni, malzeme kalınlığının geçici şekli hafızaya almak için yeterli zincir yapısına sahip olmasından ileri gelmektedir. Numune kalınlığı soğumanın homojen dağılması için yeterlidir ve yönlenme sabitlemesi (Rf) bakımından ideal dengeyi sağlamaktadır.

Diğer tarafta 0,1mm kalınlığa sahip numunede ısı transferi çok hızlı gerçekleşerek soğuduğundan ana zincirler uygulanan kuvvet yönünde hizalanarak entropi değeri düşerek hızlı bir şekilde sabitleşir ve geçici şekli hafızada tutabilme potansiyeli 0,35mm numuneye göre daha yüksek olmaktadır. 0,2 mm numuneden daha düşük olmasının nedeni ise, malzeme kalınlığı çok ince olduğu için deformasyon uygulanabilecek zincir sayısı yetersizdir. Bu durum 0,1mm kalınlıktaki numune için soğuma esnasında entropi değerinin düşmesi ile birlikte enerji depolama sürecini zayıflattığından deformasyon uygulanırken 0.2mm kalınlıktaki numuneye nazaran yeterli elastik gerilimin birikmesini sağlayamaz. Bunun sonucunda şekil sabitleme oranı 0,2mm kalınlıklı numuneden düşük çıkmaktadır.

Sonuç olarak 0,1mm kalınlığındaki numuneler yüksek soğuma hızına sahip olsa da, kısıtlı elastik deformasyon kabiliyeti ve düşük zincir yönlenmesi neticesinde, şekil sabitleme oranı (R_f) 0,2 mm kalınlığındaki numunelerden daha düşük çıkmıştır. 0,35mm kalınlığındaki numunelerde ise iç bölgeler kalınlığın etkisiyle geç soğuması nedeniyle zincir yönlenmelerinin sabitlenmesine engel olmaktadır. Bu durum geçici şeklin sabitlenmeden bir miktar gevşeyip açılmasına neden olmaktadır.



5. SONUÇLAR

Elde edilen sonuçlara bakıldığında, eklemeli imalat yöntemlerinden dijital ışık işleme prosesinin 4B baskı yöntemlerinin uygulanabilirliği açısından başarılı sonuçlar verdiği ortaya çıkmıştır. Literatürde, DLP yöntemini yüksek çözünürlük ile parça üretimi sağladığı ve çoklu malzeme kullanımı gibi avantajlar sağladığı belirtilmekte olup, çalışma süresince elde edilen sonuçlarda bu bilgileri desteklemektedir [96]. Gerek boyut hassasiyet gerekse yüzey kalitesi açısından istenilen ölçüde baskı işlemi gerçekleştirilebilmiştir. 4B baskı yöntemlerinde karmaşık model tasarımı ve imal edilen parçaların programlanabilirliği oldukça önemlidir. Şekil hafızalı malzemelerden elde edilen karmaşık ve detay içeren tasarımlı parçaların eklemeli imalat yöntemleri ile kolayca üretilebilir olması, şekil hafızalı malzemelerin kullanımını kolaylaştırdığından oldukça önemlidir ve kullanıcılara büyük avantaj sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında, başta eklemeli imalat yöntemlerinden dijital ışık prosesinin en temel parametreleri lazere maruz kalma süresi, alt katman lazere maruz kalma süresi, ve yıkama kütleme gibi ardıl işlemler olan dijital ışık işlemeli 3B baskı yönteminin temellerinin incelenmesi, bu eklemeli imalat yönteminin 4B baskı yöntemleri ile şekil hafızalı malzemelerin üretilebilirliğinin araştırılması adına, Zortrax Inkspire markasına ait, 405 nm dalga boyuna sahip UV ışığı ve (74 x 132) x 175 mm baskı hacim ölçülerine sahip dijital ışık işleme (DLP) cihazı kullanılarak 0,1 mm, 0,2 mm ve 0,35 mm kalınlık ölçülerine sahip üç numune PMMA içerikli PMMA içerikli reçine kullanılarak imal edilmiştir.

İmal edilmek üzere kullanılan PMMA içerikli reçinenin baskı parametrelerinin belirlenmesi adına toplam 8 adet deneme yapılmış olup, 7 deneme başarısız sonuçlanmıştır. Denemelere reçine firmasının önerdiği parametreler ile başlandı. Bu parametrelere göre alınan baskı tamamlanamadan üretim tablasından düştüğü için alt katman pozlama süresi kademeli olarak artırıldı. Arttırıldıkça parçanın baskı tablasına tutunması kolaylaştığı için bu süreç gözlemlenerek bir sonraki adımda daha başarılı olması beklenirken tam tersi iki deneme de başarısız sonuçlandı. Bu denemelerin başarısız sonuçlanmasında en büyük sebeplerden biri ortam sıcaklığının oda sıcaklığı 25°C den düşük olduğundan kaynaklandığı, aynı parametrelerle alınan fakat reçine ve tabla sıcaklığının 25°C ve üzerinde tutulması sonucunda başarılı sonuç göstermesi sonucunda anlaşılmıştır. Baskı parametreleri belirlendikten sonra numunelerin imalatı gerçekleştirildi. Elde edilen numuneler daha sonra

fazla reçinesinden arındırılmak üzere yıkama cihazına alınarak izopropil alkol yardımıyla temizlenmiş ardından mukavemeti arttırılmak üzere kütleme cihazında 10 dk süreyle kürlenmiştir. Bu numuneler kullanılarak, PMMA içerikli şekil hafızalı malzemeye ait DSC, DTA, XRD ve şekil hafıza özelliklerini belirlemek amacıyla bükme testi uygulanmıştır. Bükme testi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 10s soğutma sıvısı içerisinde bekletilen numuneler daha sonra 60s soğuk su içerisinde bekletilerek soğutma süresinin şekil sabitlik oranına etkisi incelenmek istenmiştir.

Şekil hafıza özellikleri belirlenmek üzere imal edilen numuneler etüv fırında camsı geçiş sıcaklığının üzerine ısıtılarak, kalıp yardımıyla geçici şekillendirilip, ardından soğutma işlemine tabi tutulmuştur.

Literatürde malzeme kalınlığının azaltılması, şekil hafıza özellikleri bakımından avantaj sağladığı bazı çalışmalarda gösterilmiştir. Ancak bu çalışmada malzeme kalınlığının fazla inceltilmesinin gösterebileceği olumsuz sonuçlar da ortaya konulmuştur.

Sonuç olarak, şekil hafızalı malzemeler ile programlanabilir bir tasarım yapmak amacıyla çıkılan bir yolda öncelikli olarak tasarım amacına en uygun çalışma kalınlıkları belirlenmeli, bu malzeme ile ilgili en uygun kalınlık değeri, soğutma sıcaklığı ve geri dönüşüm sıcaklığı belirlendikten sonra imalat sürecine başlanılmalıdır.

Bu çalışma, farklı soğutma sıcaklıkları ve süreleri de göz önünde bulundurularak tekrar edilebilir. Aynı zamanda malzeme içeriği değiştirilerek başka malzemelerin eklenmesinin PMMA bazlı reçineden elde edilen sonuçları ne kadar etkilediği veya iyileştirip iyileştirmediği araştırılabilir. Son olarak katman kalınlığı ve lazere maruz kalma süresi gibi baskı parametreleri de değiştirilerek 3B baskı parametrelerinin şekil hafıza özelliklerine etkileri de ortaya konulabilir. Bu çalışmalar gibi gelecekte yapılacak araştırmalar neticesinde belirlenecek standart ölçü, sıcaklık ve baskı parametreleri doğrultusunda, şekil hafızalı malzemelerin 4B baskı yöntemleri ile üretilebilirliğinin mümkün olduğu ve geliştirilebilirliğe açık bir alan olarak ortaya çıkmış olacaktır.

KAYNAKLAR

1. Demoly, F., Dunn, M. L., Wood, K. L., Qi, H. J., André, J. C. (2021). The status, barriers, challenges, and future in design for 4D printing. *Materials & Design*, 212, 110193.
2. Subash, A., Kandasubramanian, B. (2020). 4D printing of shape memory polymers. *European Polymer Journal*, 134, 109771.
3. Momeni, F., Liu, X., Ni, J. (2017). A review of 4D printing. *Materials & design*, 122, 42-79.
4. Sheoran, A. J., Kumar, H., Arora, P. K., Moona, G. (2020). Bio-medical applications of additive manufacturing: a review. *Procedia Manufacturing*, 51, 663-670.
5. Duan, H., Gu, J., Zeng, H., Khatibi, A. A., Sun, H. (2023). A thermoviscoelastic finite deformation constitutive model based on dual relaxation mechanisms for amorphous shape memory polymers. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 14(2), 243-264.
6. Wong, K. V., Hernandez, A. (2012). A review of additive manufacturing. *International scholarly research notices*, 2012(1), 208760.
7. Mousapour, M. (2020). *Multi-metal 3D printing with extrusion method*, Master Thesis, Aalto University, School of Engineering, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Espoo, Finland.
8. Türk, A. G., Dündar Çömlekoğlu, M., ve Çömlekoğlu, M. E. (2022). Eklemeli Bilgisayar Destekli Üretim Yöntemleri. *Ege Üniversitesi Dış Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 43(Supp: Özel Sayı), 85-94.
9. ASTM F2792-12a, Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, (2012), ASTM International.
10. Ashley, S. (1991). Rapid prototyping systems. *Mechanical engineering*, 113(4), 34.
11. Flowers, J., Moniz, M. (2002). Rapid prototyping in technology education: rapid prototyping, while costly, can afford students a unique opportunity to bring their ideas to reality. *The Technology Teacher*, 62(3), 7-12.
12. Wang, K., Jia, Y., G., Zhao, C., Zhu, X. X. (2019). Multiple and two-way reversible shape memory polymers: Design strategies and applications. *Progress in Materials Science*, 105, 100572.
13. Ramezani, M., Mohd Ripin, Z. (2023). 4D printing in biomedical engineering: advancements, challenges, and future directions. *Journal of functional biomaterials*, 14(7), 347.
14. Saritha, D., Boyina, D. (2021). A concise review on 4D printing technology. *Materials Today: Proceedings*, 46, 692-695.

15. Doğaner, F., Uluğtekin, E. D. (2025). New Generation Biomaterials Used In Medical Applications And Current Developments. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 18(1), 50-63.
16. Haleem, A., Javaid, M., Singh, R. P., Suman, R. (2021). Significant roles of 4D printing using smart materials in the field of manufacturing. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 4(4), 301-311.
17. Zhang, L., Jiang, Y., Xiong, Z., Liu, X., Na, H., Zhang, R., Zhu, J. (2013). Highly recoverable rosin-based shape memory polyurethanes. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(10), 3263-3267.
18. Internet, URL: <https://www.wevolver.com/article/knowning-how-long-to-cure-resin-prints>, Son Erişim Tarihi: 04.10.2024.
19. Mousapour, M. (2020). *Multi-metal 3D printing with extrusion method*, Master Thesis, Aalto University, School of Engineering, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Espoo, Finland.
20. Gardan, J. (2017). Additive manufacturing technologies: state of the art and trends. *Additive Manufacturing Handbook*, 149-168.
21. Salmi, M., Ituarte, I. F., Chekurov, S., Huutilainen, E. (2016). Effect of build orientation in 3D printing production for material extrusion, material jetting, binder jetting, sheet object lamination, vat photopolymerisation, and powder bed fusion. *International Journal of Collaborative Enterprise*, 5(3-4), 218-231.
22. Prabhakar, M. M., Saravanan, A. K., Lenin, A. H., Mayandi, K., Ramalingam, P. S. (2021). A short review on 3D printing methods, process parameters and materials. *Materials Today: Proceedings*, 45, 6108-6114.
23. Swetha, S., Sahiti, T. J., Priya, G. S., Harshitha, K., Anil, A. (2024). Review on digital light processing (DLP) and effect of printing parameters on quality of print. *Interactions*, 245(1), 178.
24. Zhang, J., Hu, Q., Wang, S., Tao, J., Gou, M. (2019). Digital light processing based three-dimensional printing for medical applications. *International journal of bioprinting*, 6(1), 242.
25. Calignano, F., Manfredi, D., Ambrosio, E. P., Biamino, S., Lombardi, M., Atzeni, E., Fino, P. (2017). Overview on additive manufacturing technologies. *Proceedings of the IEEE*, 105(4), 593-612.
26. Tamer, T., Eren, Ö., Alkan, H. (2019). 3 boyutlu yazıcıların medikal uygulamaları ve ayak bileği ortez üretimi. Uluslararası Bilim, Teknoloji ve Sosyal Bilimlerde Güncel Gelişmeler Sempozyumu, 376-391.
27. Ünlü, N. (2021). *Yüksek sıcaklık uygulamaları için şekil hafızalı nanokompozit malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

28. Hoşgör, Z. (2004). *Uv-ışınları ile sertleşebilen fosfin oksit bazlı reçinelerin sentezi, karakterizasyonu ve sol-jel kaplamalarda kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye.
29. Lendlein, A., Kelch, S. (2002). Shape-memory polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(12), 2034-2057.
30. Jadhav-Sarnaik, P., Balwan, A. R., Shinde, V. D. (2020). Review Paper on Parameters Affecting The Quality of: Print in DLP System. *International Research Journal of Modernization in Engineering Technology and Science*, 2(9), 440-444.
31. Alshamrani, A. A., Raju, R., Ellakwa, A. (2022). Effect of Printing Layer Thickness and Postprinting Conditions on the Flexural Strength and Hardness of a 3D-Printed Resin. *BioMed Research International*, 2022(1), 8353137.
32. Reymus, M., Fabritius, R., Keßler, A., Hickel, R., Edelhoff, D., Stawarczyk, B. (2020). Fracture load of 3D-printed fixed dental prostheses compared with milled and conventionally fabricated ones: the impact of resin material, build direction, post-curing, and artificial aging—an in vitro study. *Clinical oral investigations*, 24(2), 701-710.
33. Scotti, C. K., Velo, M. M. D. A. C., Rizzante, F. A. P., de Lima Nascimento, T. R., Mondelli, R. F. L., Bombonatti, J. F. S. (2020). Physical and surface properties of a 3D-printed composite resin for a digital workflow. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 124(5), 614-e1.
34. Swetha, S., Sahiti, T. J., Priya, G. S., Harshitha, K., Anil, A. (2024). Review on digital light processing (DLP) and effect of printing parameters on quality of print. *Interactions*, 245(1), 178.
35. Lambart, A. L., Xepapadeas, A. B., Koos, B., Li, P., Spintzyk, S. (2022). Rinsing postprocessing procedure of a 3D-printed orthodontic appliance material: Impact of alternative post-rinsing solutions on the roughness, flexural strength and cytotoxicity. *Dental Materials*, 38(8), 1344-1353.
36. Huang, S., Zhang, H., Sheng, J., Agyenim-Boateng, E., Wang, C., Yang, H., Zhang, J. (2023). Digital light processing 4D printing multilayer polymers with tunable mechanical properties and shape memory behavior. *Chemical Engineering Journal*, 465, 142830.
37. İnternet, URL: https://www.atamanchemicals.com/polymethylmethacrylate_u29824/?lang=TR, Son Erişim Tarihi: 06.10.2014.
38. Çakmak, E. G. (2013). Şekil hafızalı poliüretanların performanslarına zincir uzatıcı miktarı etkisinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
39. Lendlein, A., Kelch, S. (2002). Shape-memory polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(12), 2034-2057.
40. Memiş, N. K., Kaplan, S. (2018). Şekil hafızalı polimerler ve tekstil uygulamaları. *Tekstil ve Mühendis*, 25(111), 264-283.

41. Farajzadeh Ahari, M., Mirsayar, M. (2025). Magnetic shape memory polymers: a state-of-the-art review. *Smart Materials and Structures*. 34(5), 053001.
42. Park, J., Park, S. Y., Lee, D., Song, Y. S. (2020). Shape memory polymer composites embedded with hybrid ceramic microparticles. *Smart Materials and Structures*, 29(5), 055037.
43. Callister, W. D., Rethwisch, D. G. (1999). *Materials science and engineering: an introduction*, New York: Wiley. 123-133.
44. İnternet: Anık, S., Akkurt, S. (1978). Plastik Malzemenin Viskoelastik Davranışları. Sakarya Üniversitesi Açık Erişim. URL: <https://acikerisim.sakarya.edu.tr/bitstream/handle/20.500.12619/96419/SDMM6.1.pdf> Son Erişim Tarihi: 02.03.2025.
45. Liu, C., Qin, H., Mather, P. T. (2006). Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 17(16), 1543-1558.
46. Giles Jr, H. F., Mount III, E. M., & Wagner Jr, J. R. (2004). *Extrusion: the definitive processing guide and handbook*. William Andrew, Newyork.
47. Typek, J., Guskos, N., Szymczyk, A., Petridis, D. (2008). FMR and DSC study of maghemite nanoparticles in PMMA polymer matrix. *Journal of non-crystalline solids*, 354(35-39), 4256-4261.
48. Dokuz Kimya, (t.y.), Güvenlik Bilgi F ormu, Alias, *Alias Basic Fotopolimer Reçine Malzeme Güvenlik Bilgi Formu (SDS)*, Alias 3D Printing Company, (Erişim: kişisel arşiv).
49. Decker, C. (1996). Photoinitiated crosslinking polymerisation. *Progress in polymer science*, 21(4), 593-650.
50. Decker, C. (1994). Photoinitiated curing of multifunctional monomers. *Acta polymerica*, 45(5), 333-347.
51. Hussein, N., Voyer-Nguyen, P., Portnoy, S., Peel, B., Schrauben, E., Macgowan, C., Yoo, S. J. (2020). Simulation of semilunar valve function: computer-aided design, 3D printing and flow assessment with MR. *3D Printing in Medicine*, 6, 1-9.
52. Hashem, M., Rez, M. F. A., Fouad, H., Elsarnagawy, T., Elsharawy, M. A., Umar, A., Assery, M. K., Ansari, S. G. (2017). Influence of titanium oxide nanoparticles on the physical and thermomechanical behavior of poly methyl methacrylate (PMMA): a denture base resin. *Science of Advanced Materials*, 9(6), 938-944.
53. Zhang, C., Cai, D., Liao, P., Su, J. W., Deng, H., Vardhanabhuti, B., Ulery, B. D., Chen, S.-Y., Lin, J. (2021). 4D Printing of shape-memory polymeric scaffolds for adaptive biomedical implantation. *Acta biomaterialia*, 122, 101-110.
54. Janus, K., Chlebosz, D., Janke, A., Goldeman, W., Kiersnowski, A. (2023). Contributions of polymer chain length, aggregation and crystallinity degrees in a model of charge carrier transport in ultrathin polymer films. *Macromolecules*, 56(3), 964-973.

55. Yamada, H., Suryanarayanan, R. (2006). Calculation of the penetration depth of X-rays in intact pharmaceutical film-coated tablets by microdiffractometry. *Pharmaceutical research*, 23, 2149-2157.
56. Teoh, J. E. M., Zhao, Y., An, J., Chua, C. K., Liu, Y. (2017). Multi-stage responsive 4D printed smart structure through varying geometric thickness of shape memory polymer. *Smart Materials and Structures*, 26(12), 125001.
57. Chu, H., Yang, W., Sun, L., Cai, S., Yang, R., Liang, W., Yu, H., Liu, L. (2020). 4D printing: a review on recent progresses. *Micromachines*, 11(9), 796.
58. Doostmohammadi, H., Kashmarizad, K., Baniassadi, M., Bodaghi, M., Baghani, M. (2024). 4D printing and optimization of biocompatible poly lactic acid/poly methyl methacrylate blends for enhanced shape memory and mechanical properties. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 160, 106719.
59. Çalışkan, A., Yılmaz, H., Yılmaz, Ü. T., Ünal, H. İ. (2014). Poli(metil metakrilat)/Nevşehir pomzası kompozitlerinin elektoreolojik özelliklerinin incelenmesi. *V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi*, 57, Tokat.
60. İnternet, URL: <https://www.dokuzkimya.com/blogs/news/3d-printer-pozlama-suresi-bulma?srsltid=AfmBOor81zG2Z0GSNRs8kORwMBXyBj6pIsIDp1R1vnw87WdzfUxhfVCR> , Son Erişim Tarihi: 13.05.2025.
61. Mallakpour, S., Tabesh, F., Hussain, C. M. (2021). 3D and 4D printing: From innovation to evolution. *Advances in colloid and interface science*, 294, 102482.
62. Erdoğan, H. B. (2019). Biyomedikal Uygulamalarda 4B Baskı İşlemi: Şekil Hafızalı Malzemelerin Katmanlı İmalat Yöntemiyle Üretilmesi. *International Journal of 3D Printing Technologies and Digital Industry*, 3(1), 86-93.
63. Hussain, I., Singh, K., Kalidasan, B., Ali, M., Meng, K. J., Aslam, M. K., Zhang, K. (2025). The rise of 4D printing Technology: 2D MXenes for different applications. *Chemical Engineering Journal*, 160856.
64. Mahmood, A., Akram, T., Shenggui, C., Chen, H. (2023). Revolutionizing manufacturing: a review of 4D printing materials, stimuli, and cutting-edge applications. *Composites Part B: Engineering*, 266, 110952.
65. dos Santos, B. M. B., Littlefair, G., Singamneni, S. (2023). From 3D to 4D printing: A review. *Materials Today: Proceedings*.
66. An, J., Chua, C. K., Mironov, V. (2016). A perspective on 4D bioprinting. *International Journal of Bioprinting*, 2(1), 80.
67. Lewis, J. A., Nuzzo, R. G., Mahadevan, L., Gladman, A. S., Matsumoto, E. A. (2016). Biomimetic 4D printing. *Nat. Mater*, 15, 413-418.
68. Lui, Y. S., Sow, W. T., Tan, L. P., Wu, Y., Lai, Y., Li, H. (2019). 4D printing and stimuli-responsive materials in biomedical aspects. *Acta biomaterialia*, 92, 19-36.

69. Mutlu, D., Karagöz, İ. (2023). Akıllı Malzeme Olarak Polimerler Ve Uygulamaları. *Konya Journal of Engineering Sciences*, 11(1), 274-299.
70. Erkeçoğlu, G. S. (2017). *Manyetik Nanoparçacıklı Şekil Hafızalı Polimerler*, Yüksek Lisans Tezi, Yeditepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
71. Gopinath, S., Adarsh, N. N., Radhakrishnan Nair, P., Mathew, S. (2023). Recent trends in thermo-responsive elastomeric shape memory polymer nanocomposites. *Polymer Composites*, 44(8), 4433-4458.
72. Xie, T. (2011). Recent advances in polymer shape memory. *Polymer*, 52(22), 4985-5000.
73. van Manen, T., Janbaz, S., Zadpoor, A. A. (2018). Programming the shape-shifting of flat soft matter. *Materials Today*, 21(2), 144-163.
74. Li, W., Liu, Y., Leng, J. (2014). Shape memory polymer nanocomposite with multi-stimuli response and two-way reversible shape memory behavior. *RSC advances*, 4(106), 61847-61854.
75. Wang, K., Jia, Y. G., Zhao, C., Zhu, X. X. (2019). Multiple and two-way reversible shape memory polymers: Design strategies and applications. *Progress in Materials Science*, 105, 100572.
76. Hu, J., Zhu, Y., Huang, H., Lu, J. (2012). Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications. *Progress in polymer science*, 37(12), 1720-1763.
77. Champeau, M., Heinze, D. A., Viana, T. N., de Souza, E. R., Chinellato, A. C., Titotto, S. (2020). 4D printing of hydrogels: a review. *Advanced Functional Materials*, 30(31), 1910606.
78. Jeong, H. Y., Woo, B. H., Kim, N., Jun, Y. C. (2020). Multicolor 4D printing of shape-memory polymers for light-induced selective heating and remote actuation. *Scientific reports*, 10(1), 6258.
79. Behl, M., Lendlein, A. (2007). Shape-memory polymers. *Materials today*, 10(4), 20-28.
80. Li, H., Yuan, Z., Lam, K. Y., Lee, H. P., Chen, J., Hanes, J., Fu, J. (2004). Model development and numerical simulation of electric-stimulus-responsive hydrogels subject to an externally applied electric field. *Biosensors and Bioelectronics*, 19(9), 1097-1107.
81. dos Santos, B. M. B., Littlefair, G., Singamneni, S. (2023). From 3D to 4D printing: A review. *Materials Today: Proceedings*.
82. Wu, H., Chen, P., Yan, C., Cai, C., Shi, Y. (2019). Four-dimensional printing of a novel acrylate-based shape memory polymer using digital light processing. *Materials and Design*, 171, 107704.

83. Song, Q., Chen, Y., Slesarenko, V., Zhu, P., Hamza, A., Hou, P., Helmer, D., Kotz-Helmer, F., Rapp, B. E. (2023). 4D printed shape-memory elastomer for thermally programmable soft actuators. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 15(34), 40923-40932.
84. Bedeloğlu, A. (2011). Şekil Hafızalı Alaşımlar ve Tekstil Malzemelerindeki Uygulamaları. *Tekstil ve Mühendis*, 18(83), 27-37.
85. Ünlü, N. (2021). *Yüksek Sıcaklık Uygulamaları İçin Şekil Hafızalı Nanokompozit Malzemelerin Üretimi Ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
86. Kuhn, W., Hargitay, B., Katchalsky, A., Eisenberg, H. (1950). Reversible dilation and contraction by changing the state of ionization of high-polymer acid networks. *Nature*, 165(4196), 514-516.
87. Zhao, Y., Lei, M., Liu, S. X., Zhao, Q. (2018). Smart hydrogel-based optical fiber SPR sensor for pH measurements. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 261, 226-232.
88. Aguilar, M. R., Elvira, C., Gallardo, A., Vazquez, B., Román, J. S. (2007). Smart polymers and their applications as biomaterials. *Topics in tissue engineering*, 3(6), 1-27.
89. Yao, H., Yu, M., Fu, J., Zhu, M., Li, Y., Li, S., Qi, S. (2023). Shape memory polymers enable versatile magneto-active structure with 4D printability, variable stiffness, shape-morphing and effective grasping. *Smart Materials and Structures*, 32(9), 095005.
90. Bedeloğlu, A. (2011). Şekil Hafızalı Alaşımlar ve Tekstil Malzemelerindeki Uygulamaları. *Tekstil ve Mühendis*, 18(83), 27-37.
91. Çakmak, Ö., Kaya, M. (2017). Akıllı malzeme şekil hafızalı alaşımların termodinamiği. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(2), 541-555.
92. Jani, J. M., Leary, M., Subic, A., Gibson, M. A. (2014). A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design (1980-2015)*, 56, 1078-1113.
93. Otsuka, K., Ren, X. (2005). Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in materials science*, 50(5), 511-678.
94. Murcia, A. P., Gomez, J. M. U., Sommer, J. U., Ionov, L. (2021). Two-way shape memory polymers: evolution of stress vs evolution of elongation. *Macromolecules*, 54(12), 5838-5847.
95. Cersoli, T., Cresanto, A., Herberger, C., MacDonald, E., Cortes, P. (2021). 3D Printed Shape Memory Polymers Produced via Direct Pellet Extrusion†. *Micromachines* 2021, 12, 87.
96. Sydney Gladman, A., Matsumoto, E. A., Nuzzo, R. G., Mahadevan, L., Lewis, J. A. (2016). Biomimetic 4D printing. *Nature materials*, 15(4), 413-418.

97. Sánchez, C. P., Jérôme, C., Noels, L., Vanderbemden, P. (2022). Review of thermoresponsive electroactive and magnetoactive shape memory polymer nanocomposites. *ACS omega*, 7(45), 40701-40723.
98. İnternet: Elsevier, (t.y.), *Thermogravimetric analysis*. ScienceDirect Topics. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/thermogravimetric-analysis> Son Erişim Tarihi: 05.05.2025.
99. Camilo, A. P. R., de Almeida, P., Petzhold, C. L., Felisberti, M. I. (2018). Thermal degradation of poly (alkyl methacrylate) synthesized via ATRP using 2, 2, 2-tribromoethanol as initiator. *Polymer Degradation and Stability*, 158, 1-13.





EK-1. Zortrax Inkspire DLP Yazıcı Modeli



ZORTRAX INKSPIRE

- Zortrax Inkspire, SLA'dan 8 kata kadar daha hızlı, SLA'dan 9 kat daha doğru baskılar almanızı sağlayacak UV LCD teknolojisini kullanan bir 3D Yazıcıdır.
- 74 x 132 x 175 mm'lik bir baskı hacmine sahiptir.
- Baskı malzemesi olarak 405 nm dalga boyunda ışıkla kürlenebilen reçineleri kullanabilirsiniz. 3. Parti malzeme kullanımı serbesttir.

Zortrax Inkspire Teknik Özellikler

- Teknoloji: LCD (UV reçine kürlleme, SLA benzeri teknolojidir)
- Kürlleme: 405 nm UV Işık
- Baskı Hacmi: (74 x 132) x 175 mm
- Katman Kalınlıkları: 25, 50, 100 microns
- Baskı Hızı: 20-36 mm/h
- Malzemeler: Zortrax Resin BASIC, Zortrax Resin PRO, Zortrax Resin FLEXIBLE, Zortrax Resin DENTAL Model
- Diğer Marka Malzeme Kullanımı: EVET
- Güç Kullanımı: 75 W
- Dosya Formatı .stl, .obj, .dxf, .3mf, .zcodex
- Kutu içeriği: 3D Printer, Z-SUITE, Starter Kit, Zortrax Photopolymer Resin BASIC (500 ml)
- Bağlantı: Wi-Fi, Ethernet, USB
- Ekran: Dokunmatik, 4" IPS 800 x 480



Gazili olmak ayrıcalıktır