



## Investigations of the Mechanical Properties of DLP 3D Printed Graphene/Poly-Amide Composites in different printing directions

Yasman Moghaddas Zadeh <sup>a</sup>, Mohammad Velashjerdi <sup>a\*</sup>, Meysam Soleymani <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department Materials science and engineering, Arak university, Arak, 38156-8-8349, Iran.

<sup>b</sup> Department Chemical engineering, Arak University, Arak, 38156-8-8349, Iran.

### Original Article

Use your device to scan  
and read the article online



**Citation:** Moghaddas Zadeh Y, Velashjerdi M, Soleymani M. Investigations of the Mechanical Properties of DLP 3D Printed Graphene/Poly-Amide Composites in different printing directions. *Mechanics of Advanced and Smart Materials*. 2024;4(2):189-206

 <https://10.61186/masm.4.2.189>

### KEYWORDS

Additive Manufacturing,  
Graphene Oxide,  
Digital Light Processing.

### ABSTRACT

In this research, the effect of addition of different percentages of graphene oxide to the polyamide base resin and the effect of different printing directions on the mechanical properties of 3D printed samples were investigated. At first, 0.3% and 0.7% of graphene oxide nanoparticles were mixed with resin via string and ultrasonic bath. Pure and composite polymer samples with different percentages of graphene oxide were printed by stereolithography (digital light processing) in three directions. The mechanical properties of the samples were evaluated using tensile, impact and hardness tests. scanning electron microscope (SEM) was used to check the fracture surfaces of the samples. The results of the mechanical properties tests indicate a decrease in strength with the addition of graphene oxide nanoparticles. With increasing the graphene oxide nanoparticles, the strength of the parts decreased by 30%. On the other hand, there was a 12% difference in tensile strength in pure polymer samples, which reached 17% with the addition of nanoparticles. Microscopic investigations showed the formation of clusters of graphene oxide nanoparticles in the composite samples, which led to stress concentration and cracking. The printing direction has a significant effect on the mechanical properties of the printed samples. Among the pure polymer samples although samples printed in the flat direction and among the composite samples, the nanocomposites printed in the vertical direction showed the best mechanical properties. Adding graphene oxide nanoparticles to the resin and increasing the percentage of nanoparticles in the direction of printing on the edge led to a decrease in hardness compared to the pure polymer sample.

### Extended Abstract

#### 1. Introduction

Considering the increasing progress of the additive printing industry, one of the challenges facing this industry is increasing the strength of polymer parts and isotropic mechanical properties in these parts. Among the various methods of additive manufacturing, the digital light processing method, due to its high precision, economical equipment cost, low consumption, and functional diversity, is one of the methods that researchers worldwide are paying attention to. One of the most significant challenges in additive manufacturing of engineering parts, particularly in the DLP method, is the layer-by-layer production. The layer-by-layer nature of parts leads to non-uniform mechanical properties, especially in terms of yield strength, fracture strength, and porosity. A significant portion of researcher's efforts in recent years has been dedicated to achieving uniformity in the mechanical properties of parts manufactured using this method.

\* Corresponding author. Tel.: +988632625820

E-mail [m-velashjerdi@araku.ac.ir](mailto:m-velashjerdi@araku.ac.ir)

DOI: <https://10.61186/masm.4.2.189>

Received: April 14, 2024; Received in revised form: April 22, 2024; Accepted: April 30, 2024

© Author



Despite the efforts made in the field of additive manufacturing equipment, the problem of inconsistency in the mechanical properties of parts still exists. In recent years, researchers have focused on the fabrication of composites with various nanomaterials to address this issue. Nanomaterials such as carbon nanotubes, graphene, graphite, ceramics, and metallic nanoparticles often exhibit unique mechanical, electrical, and thermal properties; therefore, incorporating nanomaterials into polymers for 3D printing can lead to the development of high-performance composites [7].

Among the nanomaterials used in this field, graphene oxide obtained through the Hummers process stands out due to its sheet-like structure, which allows for better adhesion to polymer layers compared to other nanoparticles, and on the other hand, due to its competitive price, does not lead to a significant increase in raw materials [11].

In a study conducted by Garcia, the effect of printing parameters such as layer thickness and exposure time on mechanical properties such as elastic modulus, ultimate tensile strength, and ultimate strain using DLP was investigated. According to the results obtained, decreasing the layer thickness from 50 micrometers to 10 micrometers led to an increase in uniformity and mechanical properties. These researchers also found an improvement in mechanical behavior by increasing the light exposure time from 1.6 seconds to 2 seconds.

In a similar study by Aznarte, the effect of layer thickness and light exposure time on the mechanical properties of samples printed with DLP was examined. In this research, various mechanical tests such as tensile testing and impact testing were conducted on samples that were simultaneously fabricated in three directions. These researchers achieved an average elastic modulus and maximum stress of 749.0 Gpa and 7.21 Mpa, respectively, and reported that reducing the thickness and increasing the exposure time.

Tsang et al. [15] shows that by adding graphene oxide to flexible commercial photopolymer resins, GO/elastomer nanocomposites could be produced through the digital light processing method. Results revealed that by adding up to 2.0 weight percent graphene oxide, the Young's modulus of the nanocomposites decreases; however, with further increase in graphene oxide content to 0.3 weight percent, the Young's modulus of the nanocomposites increases [15].

## 2. Materials and methods

To produce sample, the KAVOSH CERAM device from Kavosh Laser Company was utilized. This device, with a wavelength of 405 nanometers, features a single-beam projector from TEXAS INSTRUMENTS and the vertical axis of the device is capable of displacement with an accuracy of 10 micrometers. Inside the resin chamber, there is a mixer rotating at 100 RPM, which turns on for 10 seconds before the light is turned on to prevent graphene particles from settling.

The resin used in this research is a commercial black polyamide-based resin. GO was added to the resin in weight percentages of 0.3%, and 0.7%. In order to achieve the maximum properties of the composite, graphene oxide must have very good dispersion in the resin. The resins were thoroughly mixed with graphene oxide on a magnetic stirrer at a speed of 240 RPM for one hour, and then for better mixing and homogeneity, ultrasonication at 20 KHz for 15 minutes was performed. Due to the resin's sensitivity to light, all stages of mixing graphene oxide with resin and weighing were carried out in a darkroom. Prior to fabrication, the samples were adequately shaken and placed in an ultrasonic bath for 30 minutes.

## 3. Result and discussion

Based on the result it seems that the layered particles of graphene oxide in the resin acted as a barrier against ultraviolet light, by adding graphene oxide to the resin and increasing the percentage of graphene oxide, the absorption of light decreased, and then the photopolymerization and curing depth also decreased, which led to the lack of good adhesion between layers. As a result, the tensile strength is also reduced. On the other hand, despite the good dispersion of graphene oxide nanoparticles in the resin, due to the tendency of graphene oxide to accumulate, there was a possibility of light deflection and local stress concentration in the sample, which can be an obstacle to good adhesion between layers and a reason for reducing the tensile strength and ultimately premature failure of the samples. By adding graphene as a reinforcement to the resin and printing graphene nanocomposites, they succeeded in improving the mechanical properties of polymer nanocomposites. Considering the correctness of the results of each researcher, the reason for the discrepancy in the results is probably due to the very good dispersion of graphene oxide nanoparticles and their non-aggregation. Although, due to the absence of oxygen groups on the surface, graphene interacts less with the polymer than oxide graphene and has a greater tendency to accumulate; But these researchers succeeded in reducing the areas of stress concentration, light absorption and proper polymerization by creating a very good dispersion of graphene nanoparticles in the polymer matrix and no

accumulation of graphene nanoparticles, and finally good adhesion between the layers. As a result, the mechanical properties are increased. By adding graphene oxide to the samples, the results of the stress-strain graphs were very close to each other. This indicates the improvement of the isotropic properties despite the reduction of the overall strength of the samples.

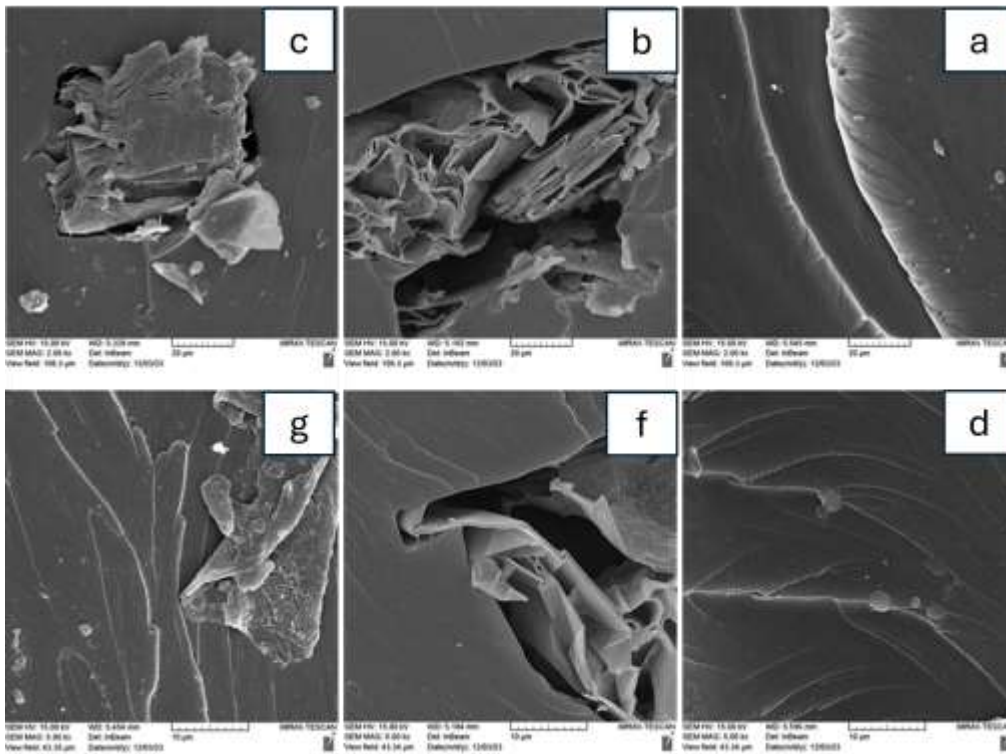


Figure 1. FE-SEM images of the fracture surfaces of printed samples in flat direction: (a) and (b) pure polymer, (c) and (d) nanocomposite polymer-0.3% graphene oxide, (f) and (g) nanocomposite polymer- 0.7% graphene oxide.

#### 4. conclusion

In this research, the effect of adding different percentages of graphene oxide to polyamide resin and the effect of different printing directions on the mechanical properties of 3D printed samples were investigated. At first, 0.3% and 0.7% of graphene oxide nanoparticles were mixed in the matrix. Pure and composite polymer samples with different percentages of graphene oxide were printed by stereolithography (digital light processing) in three directions. Each of the parts was made simultaneously in three perpendicular directions.

The mechanical properties of the samples were evaluated using tensile, impact and hardness tests. Scanning electron microscope was used to check the fracture surfaces of the samples. The results of the mechanical properties tests indicate a decrease in strength with the addition of graphene oxide nanoparticles. With the increase of graphene oxide nanoparticles, the strength of the parts decreased by 30%. On the other hand, there was a 12% difference in tensile strength in pure polymer samples, which reached 17% with the addition of nanoparticles.

Microscopic investigations showed the formation of clusters of graphene oxide nanoparticles in the composite samples, which led to stress concentration and cracking. Also, the weak adhesion of graphene oxide nanoparticles with the polymer matrix was clearly visible in the microscopic images, which led to easier crack propagation and finally reduced the strength and toughness of the composite samples compared to the pure polymer samples. The results of the mechanical properties showed that adding graphene oxide nanoparticles to the resin and increasing the percentage of nanoparticles, in addition to reducing the strength and toughness, also leads to a decrease in impact resistance.

The results of this research showed that the printing direction has a significant effect on the mechanical properties of the printed samples. Among the pure polymer samples, the sample printed in the flat direction and among the composite samples, the nanocomposites printed in the vertical direction showed the best mechanical properties. Adding graphene oxide nanoparticles to the resin and increasing the percentage of nanoparticles in the direction of printing on the edge led to a decrease in hardness compared to the pure polymer sample. On the other

hand, in the direction of flat printing by adding 0.3% of graphene oxide nanoparticles and in the direction of vertical printing by adding 0.7% of graphene oxide nanoparticles, a higher hardness can be achieved than the pure polymer sample. In this study, it was shown that with the addition of nanoparticles, although the mechanical properties have decreased, but the anisotropy of these properties has increased significantly by adding different percentages.



## تأثیر افزایش اکسید گرافن و جهت چاپ بر خواص مکانیکی قطعات پلی آمید به روش پردازش نور دیجیتال

یاسمن مقدس زاده الف، محمد ولاشجردی ب\*، میثم سلیمانی ج

الف کارشناسی ارشد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران، [yas179mze@gmail.com](mailto:yas179mze@gmail.com)

ب استادیار، مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران، [m-velashjerdi@araku.ac.ir](mailto:m-velashjerdi@araku.ac.ir)

ج استادیار، مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران، [m-soleymani-chem@araku.ac.ir](mailto:m-soleymani-chem@araku.ac.ir)

چکیده	واژگان کلیدی
<p>در این پژوهش تأثیر افزودن درصد‌های مختلف اکسیدگرافن به رزین پایه پلی‌آمید و تأثیر جهات چاپ مختلف بر خواص مکانیکی نمونه‌های چاپ سه‌بعدی شده مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا ۰/۳ و ۰/۷ درصد نانوذرات اکسیدگرافن در ماتریس مخلوط شدند. نمونه‌های پلیمری خالص و کامپوزیتی با درصد‌های مختلف اکسیدگرافن به روش استریولیتوگرافی (پردازش نور دیجیتال) در سه جهت چاپ شدند. خواص مکانیکی نمونه‌ها با استفاده از آزمون‌های کشش، ضربه و سختی سنجی ارزیابی گردید. جهت بررسی سطوح شکست نمونه‌ها، میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون‌های خواص مکانیکی حاکی از افت استحکام با افزودن نانوذرات اکسید گرافن می‌باشد. با افزایش نانو ذرات اکسید گرافن استحکام قطعات به میزان ۳۰ درصد کاهش یافت. از طرفی در نمونه‌های پلیمری خالص به میزان ۱۲ درصد تفاوت در استحکام کششی وجود داشت که با افزودن نانو ذرات این میزان به ۱۷ درصد رسید. بررسی‌های میکروسکوپی، تشکیل کلوخه‌های نانوذرات اکسیدگرافن در نمونه‌های کامپوزیتی را نشان داد که منجر به تمرکز تنش و ترک شده است. بر این اساس جهت چاپ، تأثیر به سزایی بر خواص مکانیکی نمونه‌های چاپ شده دارد. در بین نمونه‌های پلیمری خالص، نمونه چاپ شده در جهت تخت و در بین نمونه‌های کامپوزیتی، نانو کامپوزیت‌های چاپ شده در جهت عمودی بهترین خواص مکانیکی را نشان دادند. افزودن نانوذرات اکسیدگرافن به رزین و افزایش درصد نانوذرات در جهت چاپ روی لبه منجر به کاهش سختی نسبت به نمونه پلیمری خالص شد.</p>	<p>ساخت افزایشی، گرافن اکساید، پردازش نور دیجیتال.</p> <p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۱/۲۶</p> <p>تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۰۲/۰۳</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۱۱</p>

### ۱- مقدمه

ساخت افزایشی یکی از جدیدترین فناوری‌های دو دهه اخیر است که انقلابی در بسیاری از زمینه‌های مهندسی، پزشکی، طراحی و ... ایجاد کرده است. در بین روش‌های متنوع ساخت افزایشی روش پردازش نور دیجیتال با توجه به دقت بالا، قیمت اقتصادی تجهیزات، استهلاک پایین و تنوع کارکرد یکی از روش‌های مورد توجه محققان در دنیا است [۱].

یکی از مهم‌ترین مشکلات در ساخت افزایشی قطعات از جمله در روش DLP<sup>۱</sup> تولید لایه‌های قطعات می‌باشد. لایه‌لایه بودن

<sup>۱</sup> Digital light Processing

قطعات منجر به خواص مکانیکی غیرهمسانگرد به‌ویژه در استحکام تسلیم، استحکام شکست و چقرمگی قطعات می‌گردد. بخش مهمی از تلاش‌های محققان در طی مهر و موم‌های اخیر همسانگردی خواص مکانیکی قطعات ساخته‌شده به این روش معطوف شده است. در مطالعه انجام شده توسط گارسیا و همکارانش اثر پارامترهای چاپ مانند ضخامت لایه و زمان قرار گرفتن در معرض تابش را بر روی خواص مکانیکی از جمله مدول الاستیک، استحکام کششی نهایی و کرنش نهایی با استفاده از DLP مورد مطالعه قرار گرفته و طبق نتایج به‌دست‌آمده با کاهش ضخامت لایه از ۵۰ میکرومتر به ۱۰ میکرومتر، همسانگردی و خواص مکانیکی افزایش یافت. این محققان با افزایش زمان نوردهی از ۱/۶ ثانیه به ۲ ثانیه نیز بهبود رفتار مکانیکی دستی یافتند [۲]. در مطالعه مشابهی توسط آرنارت و همکارانش اثر ضخامت لایه و زمان نوردهی بر خواص مکانیکی نمونه چاپ شده با DLP بررسی شده است. در این پژوهش به منظور بررسی خواص مکانیکی، آزمایش‌های مکانیکی مختلف مانند آزمون کشش و آزمون ضربه بر روی نمونه‌هایی انجام گرفته که به‌طور هم‌زمان در سه جهت ساخته شده‌اند. این محققان به میانگین مدول الاستیک و حداکثر تنش به ترتیب ۰/۷۴۹ گیگاپاسکال و ۲۱/۷ مگاپاسکال دست یافتند و گزارش کردند کاهش ضخامت و افزایش زمان قرارگیری در معرض خواص مکانیکی و همسانگردی قطعات را بهبود داده است. به‌واسطه نتایج حاصل از این پژوهش‌ها حداقل ضخامت لایه‌ها در چاپ افزایشی همواره به‌عنوان یکی از مزایای پرینترهای تجاری با کیفیت شده است [۳].

طی بررسی که توسط پترسون و همکارانش انجام شده است، مشاهده شد که محدوده شدت نور نیز بر خواص مکانیکی اثرگذار است. آن‌ها در این بررسی محدوده شدت نور را بین ۵۰ klx تا ۲۰۰ klx قرار دادند و مشاهده کردند که با افزایش شدت نور، خواص مکانیکی به مقدار قابل‌توجهی افزایش می‌یابد. نمونه‌های استوانه‌ای چاپ شده در ۵۰ klx، مدول ذخیره‌سازی ۵۴۸ مگاپاسکال را نشان داد در حالی که نمونه استوانه‌ای چاپ شده در ۲۰۰ klx، مدول ذخیره‌سازی ۹۳۴ مگاپاسکال را نشان داد. بالاترین مدول الاستیک نیز مربوط به نمونه ساخته شده در ۲۰۰ klx بود که مقدار ۶۳/۲۹ مگاپاسکال را نشان می‌داد [۴].

لیو و همکارانش نمونه‌های چاپ شده را در جهت‌گیری‌های مختلف ساخت از جمله روی لبه - تخت و ۹۰ درجه، چاپ سه‌بعدی تولید کردند و تحت بارهای کششی، ضربه‌ای و فشاری مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. نتایج نشان داد کماکان نمونه‌های چاپ شده روی لبه، UTS<sup>۲</sup> بیشتر و کرنش شکست کمتری نسبت به نمونه‌های چاپ شده سه‌بعدی تخت نشان دادند. حداکثر مدول یانگ در نمونه چاپ شده در جهت ۹۰ درجه مشاهده شد. آن‌ها همچنین مشاهده کردند که محور X و Y هیچ تأثیری بر مقاومت ضربه نداشته است [۵]. در پژوهشی دیگر مونزون و همکاران اثر جهت چاپ بعد از فرایند پس از پخت بر روی خواص مکانیکی دو نمونه که در دو جهت مختلف توسط DLP چاپ می‌شوند را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها در این بررسی دریافتند که بعد از فرایند پس از پخت، استحکام خمشی نهایی برای هر دو نمونه افزایش می‌یابد؛ ولی برای نمونه‌ای که به‌صورت عمودی چاپ شده است میزان این افزایش بیشتر از نمونه‌ای است که به‌صورت افقی چاپ شده است. استحکام خمشی نهایی بعد از فرایند پخت برای نمونه افقی به میزان ۴۱٪ افزایش یافت؛ ولی برای نمونه عمودی به میزان ۷۷٪ افزایش یافت [۶].

علیرغم تلاش‌های صورت گرفته در حوزه تجهیزات ساخت افزایشی کماکان مشکل ناهمسانگردی خواص مکانیکی قطعات وجود داشته و در طی مهر و موم‌های اخیر محققان به ساخت کامپوزیت‌های با نانو مواد مختلف برای حل این مشکل پرداخته‌اند. نانومواد مانند نانولوله‌های کربنی، گرافن، گرافیت، سرامیک و نانوذرات فلزی اغلب خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند؛ بنابراین، افزودن نانومواد به پلیمرها برای چاپ می‌تواند باعث ایجاد کامپوزیت‌های کاربردی با کارایی بالا شود [۷]. اغلب در کامپوزیت‌های پلیمری تقویت شده با کربن، افزودن نانوپرکننده منجر به مواد قوی‌تر اما شکننده‌تر می‌شود. در چنین مواردی، اثر تقویتی افزایش استحکام کششی تحت‌الشعاع کاهش شکل‌پذیری قرار می‌گیرد که منجر به نگرانی در مورد چقرمگی کامپوزیت می‌شود. نانوذرات به دلیل دارا بودن مساحت سطحی نسبتاً بالا، در صورت اضافه شدن به پلیمرها می‌توانند موجب تغییرات مهمی در خواص گوناگون آن‌ها شوند که از آن جمله می‌توان به تغییر دمای تبلور، افزایش انتقال حرارتی، افزایش رسانایی الکتریکی، بهبود خواص مکانیکی، امکان ایجاد خواص آنتی‌باکتریال، بهبود ظاهر محصول نهایی و بهبود عملکرد قطعات چاپ سه‌بعدی اشاره نمود. مهم‌ترین مشکل افزودن نانوذرات به پلیمرها کلوخه‌ای شدن آن‌ها در طی فرآیند ساخت است. این امر می‌تواند منجر به تشکیل نانو کامپوزیت ناهمگن، عدم چسبندگی و افزایش زمان پخت و کاهش وضوح چاپ

<sup>2</sup> Ultimate tensile stress

اثر گردد. از طرفی از آنجاکه نانومواد ممکن است بر واکنش پلیمریزاسیون اشعه فرابنفش به دلیل تغییرات در خواص نوری تأثیر بگذارند منجر به تغییر در طیف جذب رزین شده و یا می‌توانند به‌عنوان مرکز پراکندگی نور عمل کنند [۸ و ۹].

در بین نانو مواد مورد استفاده در این حوزه اکسید گرافن که از طریق فرآیند هامرز به دست می‌آید به دلیل ساختار ورقه‌ای شکل در مقایسه با دیگر نانوذرات امکان اتصال بهتری برای لایه‌های پلیمری ایجاد کرده و از طرفی به دلیل قیمت رقابتی منجر به افزایش قابل ملاحظه مواد اولیه نیز نمی‌گردد [۱۰]. مهم‌ترین دلیل در انتخاب اکسید گرافن در این پژوهش قیمت اقتصادی آن و امکان اتصال از طریق گروه‌های عاملی به رزین پلی امید می‌باشد. این نانو ذره هادی جریان الکتریسیته بوده و امکان تولید قطعات پلیمری هادی جریان با استفاده از آن وجود دارد [۱۱].

لین و همکارانش نشان دادند که افزودن گرافن منجر به افزایش استحکام کششی، افزایش مدول، افزایش ازدیاد طول در هنگام شکست و افزایش شکل‌پذیری می‌شود. همچنین علاوه بر خواص مکانیکی، خواص الکتریکی نیز بهبود می‌یابد [۱۲]. در مطالعه‌ای مشابه که توسط وی و همکاران انجام شد نیز نتایجی مشابه با لین و همکاران حاصل شد [۱۳]. جیکوس و همکاران یک کامپوزیت گرافن/پلی‌لاکتید-هموگلیکولید<sup>۴</sup> قابل چاپ سه‌بعدی را که از جوهر مایع ساخته شده است، توسعه دادند. این جوهر مبتنی بر گرافن مایع از طریق یک فرآیند مبتنی بر اکستروژن به ساختارهای سه‌بعدی با ضخامت رشته‌ای از ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌متر به‌صورت سه‌بعدی چاپ شد. ساختارهای سه‌بعدی به‌دست‌آمده از نظر مکانیکی قوی بودند و رسانایی الکتریکی بالایی را نشان دادند. در این پژوهش رزین پلی امید را با اکسیدگرافن به مقدار ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی مخلوط گردید و اکسیدگرافن به‌طور همگن در رزین پراکنده شد و یک مخلوط سیاه را تشکیل داد این احتمال وجود دارد که وجود اکسیدگرافن می‌تواند باعث جلوگیری از نفوذ متقابل نور به رزین شود [۱۴].

تسانگ و همکارانش نشان دادند با افزودن اکسیدگرافن به رزین‌های فتوپلیمر انعطاف‌پذیر تجاری تا ۰/۲ درصد وزنی، مدول یانگ نانوکامپوزیت‌ها کاهش می‌یابد؛ ولی با افزایش بیشتر اکسیدگرافن تا ۰/۳ درصد وزنی، مدول یانگ نانوکامپوزیت‌ها افزایش یافت. همچنین افزایش درصد اکسیدگرافن بر ازدیاد طول محدود پلیمر منعطف تأثیر منفی گذاشت. از طرفی دیگر در این مقاله شاهد این بودند که نانو صفحات اکسیدگرافن به‌جای توزیع یکنواخت، تمایل به تجمع در ماتریس پلیمری دارند و این می‌تواند منجر به تمرکز تنش موضعی و درنهایت شکست زودرس شود [۱۵].

در بررسی انجام‌شده توسط زویینگ و همکارانش نمونه‌ها در سه ارتفاع لایه چاپی ۳۵، ۵۰ و ۱۰۰ میکرومتر برای بررسی تأثیر ضخامت لایه چاپی بر خواص مکانیکی ساخته شدند. کامپوزیت گرافن-رزین نیز با دو غلظت گرافن ۰/۵ و ۱ درصد وزنی برای ارزیابی وجود نانوذرات گرافن ساخته شد. نتایج نشان داد بیشترین مقاومت کششی برای ضخامت لایه ۳۵ میکرومتر است که این به دلیل آن است که استحکام اشیا چاپ شده سه‌بعدی با افزایش تعداد لایه‌ها، افزایش می‌یابد؛ زیرا هر چه ارتفاع لایه کمتر باشد تعداد لایه‌ها بیشتر می‌شود. همچنین برای نمونه رزین خالص با ضخامت لایه ۵۰ و ۱۰۰ میکرومتر، به ترتیب کاهش ۱۱/۶۲ درصدی و ۲۲/۱ درصدی در مقاومت کششی نسبت به نمونه رزین خالص با ضخامت لایه ۳۵ میکرومتر مشاهده شد [۱۶].

هانون و همکاران تأثیر افزودن گرافن بر خواص مکانیکی رزین را نیز مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها خواص مکانیکی شامل مدول یانگ، استحکام کششی نهایی، ازدیاد طول در UTS و ازدیاد طول در هنگام شکست نمونه را برای نمونه رزین خالص و نمونه کامپوزیت گرافن-رزین با ۰/۵ و ۱ درصد وزنی گرافن در ضخامت لایه‌های ۳۵، ۵۰ و ۱۰۰ میکرومتر به دست آوردند. طبق این نتایج مدول یانگ و UTS برای رزین خالص با ضخامت لایه ۳۵ میکرومتر از سایر نمونه‌ها بیشتر و برای کامپوزیت گرافن-رزین با ۱ درصد وزنی گرافن با ضخامت لایه ۱۰۰ میکرومتر از همه کمتر است. مقادیر ازدیاد طول در UTS و ازدیاد طول در هنگام شکست نیز برای رزین خالص با ضخامت لایه ۱۰۰ میکرومتر از سایر نمونه‌ها بیشتر و برای کامپوزیت گرافن-رزین با ۱ درصد وزنی گرافن با ضخامت لایه ۱۰۰ میکرومتر از همه کمتر است [۱۷].

<sup>3</sup> Hummers Process

<sup>4</sup> Graphene poly lactide hemoglobin composite

در مطالعه دیگر توسط لیم و همکارانش مشاهده شد که نمونه‌های چاپ شده با چاپ سه‌بعدی با افزودن ۱ و ۲ درصد وزنی گرافن در مقایسه با رزین خالص، دچار افت در استحکام کششی می‌شود. این محققان کاهش نفوذ نور توسط گرافن و از بین رفتن اتصال عرضی کامل رزین را دلیل این امر عنوان کردند [۱۸]. در پژوهش توسط وانگ و همکارانش که مشابه مطالعه انجام شده توسط لیم و همکارانش نتیجه‌ای مشابه حاصل شد [۱۹].

فنگ و همکارانش، یک نانوکامپوزیت با تقویت‌کننده گرافن را برای بهبود چقرمگی شکست ساختارهای شبکه‌ای ساختند. آن‌ها اثر افزودن ۰/۵ درصد وزنی گرافن را بر خواص مکانیکی و ترمومکانیکی رزین با استفاده از فرایند DLP بررسی کردند. در طی این تحقیقات مشاهده شد که با افزودن ۰/۵ درصد وزنی گرافن به رزین، مدول خمشی از ۲/۶۸ گیگاپاسکال که برای رزین خالص بود به ۳/۰۶ گیگاپاسکال افزایش می‌یابد. همچنین بهبود ۱۴ درصدی در استحکام خمشی و بهبود ۲۸ درصدی در چقرمگی شکست نسبت به رزین خالص نیز مشاهده شد [۲۰]. پژوهش انجام شده توسط تانگ و همکارانش نیز نتایج مشابهی با این پژوهش داشت [۲۱].

با مطالعه منابع در خصوص تفاوت در جهت چاپ صرفاً به نمونه‌های پلیمری خالص پرداخته شده و در نمونه‌های کامپوزیتی تأثیر جهت چاپ مطالعه‌ای انجام نشده است. در خصوص افزایش نانوذرات اکسید گرافن به رزین در طی فرآیند DLP بین محققان مختلف نتایج یکسانی گزارش نشده است و از طرفی تاکنون در خصوص افزودن درصد‌های مختلف اکسید گرافن در جهت‌های مختلف ساخت افزایشی به روش DLP مطالعه‌ای صورت نگرفته است. هدف این پژوهش مطالعه اثر افزودن نانوذرات اکسید گرافن و بررسی تأثیر آن بر روی همسانگردی و بهبود خواص مکانیکی قطعات ساخته شده در جهات مختلف در روش DLP است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

به منظور تولید قطعات به روش DLP از دستگاه KAVOSH CERAM شرکت کاوش لیزر استفاده گردید. این دستگاه با طول موج ۴۰۵ نانومتری دارای یک پروژکتور تک فام از شرکت TEXAS INSTRUMENT است و محور عمودی دستگاه با دقت ۱۰ میکرومتر قابلیت جابجایی دارد. در داخل محفظه رزین به منظور اختلاط نانوذرات با رزین یک میکسر با دور ۱۰۰ RPM وجود دارد که بعد و از قبل از روشن شدن DLP به مدت ۱۰ ثانیه روشن می‌گردد تا از ته‌نشین شدن ذرات گرافن جلوگیری کند. رزین مورد استفاده در این پژوهش، رزین تجاری بر پایه پلی‌آمید مشکی رنگ می‌باشد که از شرکت کاوش لیزر تهیه شده است. اکسیدگرافن مورد استفاده در این پژوهش از شرکت دانش‌بنیان فراز اندیشه فاتک تهیه گردیده است.

از آنجایی که هدف اصلی از این پژوهش، مقایسه خواص مکانیکی قطعات چاپ شده پلیمری خالص با قطعات چاپ شده کامپوزیتی با درصد‌های مختلف اکسیدگرافن توسط دستگاه DLP می‌باشد؛ اکسیدگرافن در درصد‌های ۰، ۳/۰ و ۷/۰ درصد وزنی به رزین افزوده شد. برای دستیابی به حداکثر خواص کامپوزیت، اکسیدگرافن باید پراکندگی بسیار خوبی در رزین داشته باشد. به همین منظور رزین‌ها بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۲۴۰ دور بر دقیقه به مدت یک ساعت با اکسیدگرافن کاملاً مخلوط شدند سپس به منظور اختلاط و همگنی بهتر با پروپ‌تراسونیک<sup>۵</sup> ۲۰ کیلوهرتز به مدت ۱۵ دقیقه تراسونیک گردید. با توجه به حساسیت رزین به نور، تمامی مراحل اختلاط اکسیدگرافن با رزین و توزین در درون تاریکخانه انجام گرفت. قبل از ساخت نیز نمونه‌ها به میزان کافی تکان داده شده و در درون حمام تراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند.

جهت ارزیابی و بررسی ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌های پلیمری خالص و کامپوزیتی ساخته شده توسط دستگاه DLP نمونه‌های تست کشش مطابق با استاندارد ASTM D638 آماده شد و ابعاد آن‌ها مشابه با Type V در این استاندارد در نظر گرفته شد. ابعاد نمونه‌های تست ضربه مطابق با استاندارد ASTM D256 به صورت نمونه‌های ایزود<sup>۶</sup> در نظر گرفته شد.

<sup>۵</sup> Ultrasonic Probe

<sup>۶</sup> Izod

جدول ۱ شماره اختصاری نمونه‌های چاپ شده در این پژوهش

کد	جهت ساخت افزایشی	درصد اکسیدگرافن	درصد وزنی پلی آمید
P1	لبه	۰	۱۰۰
P2	تخت	۰	۱۰۰
P3	عمودی	۰	۱۰۰
L1	لبه	۰/۳	۹۹/۷
L2	تخت	۰/۳	۹۹/۷
L3	عمودی	۰/۳	۹۹/۷
H1	لبه	۰/۷	۹۹/۳
H2	تخت	۰/۷	۹۹/۳
H3	عمودی	۰/۷	۹۹/۳

برای ساخت نمونه‌ها ابتدا نمونه‌های آزمون کشش و آزمون ضربه مورد نیاز پژوهش بر اساس ابعاد استاندارد توسط نرم‌افزار CAD طراحی شد و به فرمت STL تبدیل شد. سپس فایل حاصل در برنامه اسلایسر پرینتر بارگذاری شد در ادامه با ایجاد برش، G-Code مد نظر با در نظر گرفتن ساپورت‌ها و پارامترهای چاپ مانند زمان تابش و ضخامت هر لایه تهیه شد. در این پژوهش زمان تابش شش لایه اول ۴۰ ثانیه، زمان تابش لایه‌های بعدی ۳ ثانیه و ضخامت هر لایه چاپ ۱۰ میکرون در نظر گرفته شد.



شکل ۱ نحوه قرارگیری نمونه‌ها در طراحی در نرم‌افزار اسلایسر (الف) آزمون کشش، (ب) آزمون ضربه.



شکل ۲ نمونه‌های تولید شده با استفاده از ساخت افزایشی (الف) نمونه کشش با بدون اکسیدگرافن در سه جهت، (ب) نمونه ضربه بدون اکسیدگرافن، (ج) نمونه کشش با ۰/۳ درصد اکسیدگرافن، (د) نمونه ضربه با ۰/۳ درصد اکسیدگرافن، (ه) نمونه تست کشش با ۰/۷ درصد اکسیدگرافن، (و) نمونه تست ضربه با ۰/۷ درصد اکسیدگرافن

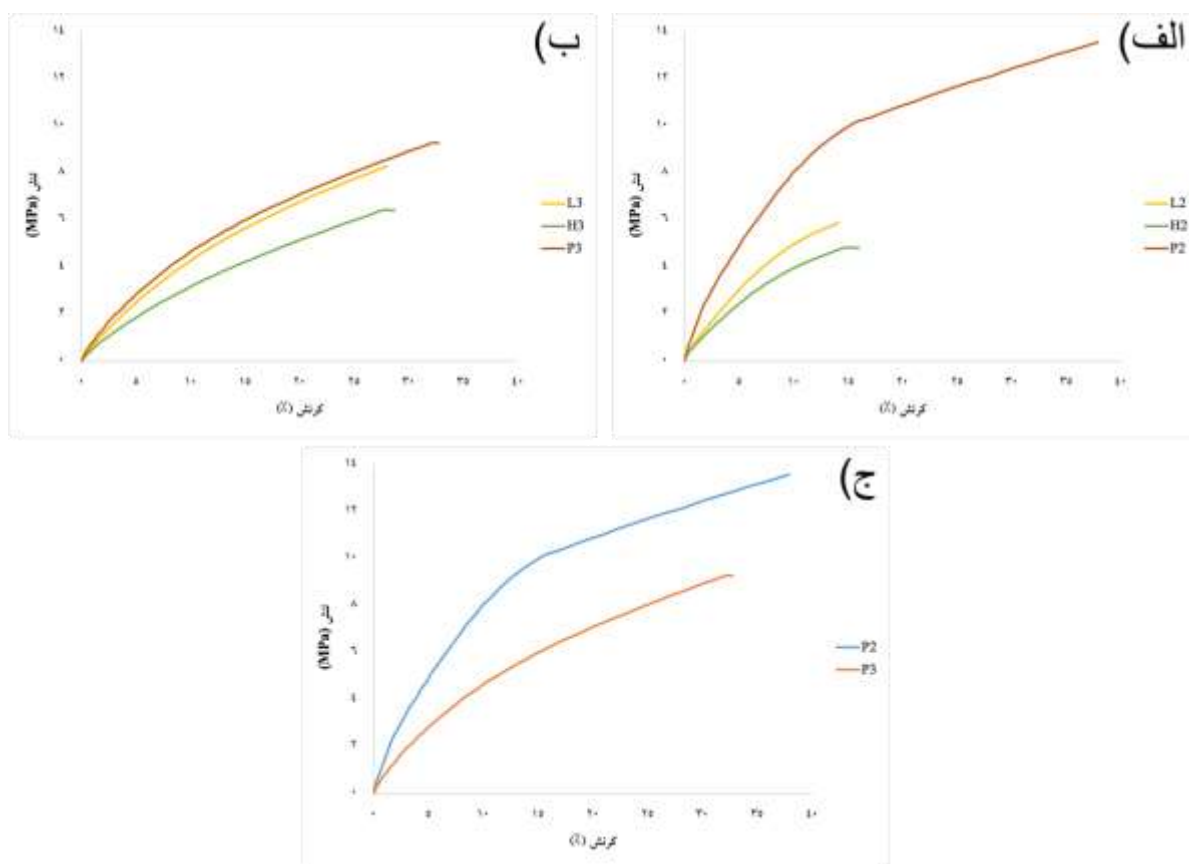
آزمون کشش با سرعت ۱ میلی متر بر دقیقه توسط دستگاه Zwick/Roell انجام شد. آزمون ضربه توسط دستگاه Zwick/Roell با نیرو چکش ۱۵ ژول انجام شد. جهت بررسی سختی نمونه‌های پلیمری خالص و کامپوزیتی ساخته شده توسط دستگاه DLP و مقایسه آن‌ها، سختی سنجی توسط دستگاه دیجیتالی Zwick/Roell Shore D روی نمونه‌های آزمون ضربه انجام شد.

از هر کدام از ترکیب‌های تهیه شده، ۳ نمونه در سه جهت مختلف (روی لبه، تخت و عمودی) برای آزمایش کشش و ۳ نمونه در سه جهت مختلف (روی لبه، تخت و عمودی) برای آزمایش ضربه توسط چاپگر DLP زده شد.

سختی سنجی بر ۷ نقطه از نمونه‌های شکسته شده آزمون ضربه انجام شد. در ادامه سطح شکست نمونه‌های آزمون کشش جهت مشاهدات ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان مورد بررسی قرار گرفت. جهت بررسی سطح شکست و نحوه قرارگیری نانوذرات اکسید گرافن بین لایه‌های چاپ شده کامپوزیت، تصاویر FE-SEM از سطح شکست تعدادی از نمونه‌های آزمون کشش توسط سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

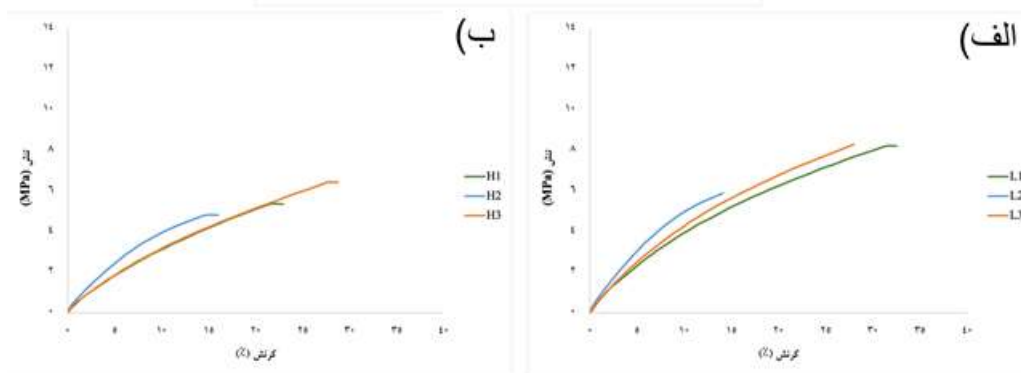
به منظور بررسی اثر افزودن اکسید گرافن به خواص مکانیکی نمونه‌ها با درصدهای مختلف نمونه‌ها از جهات مختلف در یک زمان چاپ شدند و سپس تحت آزمون کشش قرار گرفتند. شرایط حاصل از آزمون کشش نمونه‌ها در ادامه آمده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است، به طور کلی با افزودن اکسید گرافن و افزایش درصد آن، استحکام کششی نمونه‌ها در تمامی جهات کاهش یافته است. با افزودن ۰/۳ درصد اکسید گرافن و ۰/۷ درصد اکسید گرافن به ترتیب ۰/۷٪ و ۰/۸٪ کاهش در استحکام کششی نسبت به نمونه پلیمری خالص، در جهت چاپ تخت مشاهده شد. میزان کاهش استحکام کششی با افزودن اکسید گرافن و افزایش درصد آن در جهت چاپ عمودی و بر روی لبه خیلی کمتر از جهت چاپ تخت بود.



شکل ۳ نمودار تنش کرنش مربوط به نمونه‌های مختلف با درصدهای مختلف اکسید گرافن و در جهات متفاوت ساخت الف) نمونه با ۰/۳ درصد اکسید گرافن ب) نمونه با ۰/۷ درصد اکسید گرافن و ج) نمونه پلیمر خالص

به نظر می‌رسد ذرات لایه‌ای اکسیدگرافن در رزین به‌عنوان مانعی در برابر نور فرابنفش عمل کرده، با افزودن اکسیدگرافن به رزین و افزایش درصد اکسیدگرافن، جذب نور کاهش پیدا کرد و به دنبال آن فتوپلیمریزاسیون و عمق پخت نیز کاهش یافت که منجر به عدم چسبندگی خوب بین لایه‌ها شده است. در نتیجه استحکام کششی نیز کاهش یافته است. از طرفی دیگر با وجود ایجاد پراکندگی خوب نانوذرات اکسیدگرافن در رزین، با توجه به تمایل اکسیدگرافن به تجمع، احتمال انحراف نور و تمرکز تنش موضعی در نمونه وجود داشت که می‌تواند مانعی برای چسبندگی خوب بین لایه‌ها و دلیلی بر کاهش استحکام کششی و در نهایت شکست زودرس نمونه‌ها باشند.

نتایج حاصل با نتایج حاصل از پژوهش‌های مشابهی که توسط تسانگ [۱۵]، ماناپات [۲۲] و لویز [۲۳] انجام شد، کاملاً مطابقت داشت. همچنین در پژوهش‌های مشابه دیگری توسط زویینگ [۱۶]، هانون [۱۷]، لیم [۱۸]، وانگ [۱۹] و تانگ [۲۱] با در نظر گرفتن افزودن گرافن به‌عنوان تقویت‌کننده توسط این محققان نیز نتایج مشابهی حاصل شد. در مقابل نتایج حاصل از پژوهش حاضر با نتایج حاصل از پژوهش‌هایی که توسط لین [۱۲] و وی [۱۳] انجام شد، مطابقت نداشت. آن‌ها با افزودن گرافن به‌عنوان تقویت‌کننده به رزین و چاپ نانوکامپوزیت‌های گرافنی، موفق به بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری شدند. با در نظر گرفتن فرض صحت نتایج هر یک از محققین دلیل عدم تطابق نتایج، احتمالاً به پراکندگی بسیار خوب نانوذرات اکسید گرافن و عدم تجمع آن‌ها بر می‌گردد. با اینکه گرافن به علت عدم حضور گروه‌های اکسیژنی در سطح نسبت به اکسیدگرافن برهم‌کنش کمتری با پلیمر ایجاد می‌کند و تمایل بیشتری به تجمع دارد؛ ولی این محققین با ایجاد پراکندگی بسیار خوب نانوذرات گرافن در ماتریس پلیمری و عدم تجمع نانوذرات گرافن موفق به کاهش مناطق تمرکز تنش، جذب نور و پلیمریزاسیون مناسب و در نهایت چسبندگی خوب بین لایه‌ها شدند. در نتیجه خواص مکانیکی افزایش یافته است. با افزودن اکسیدگرافن به نمونه‌ها نتایج نمودارهای تنش کرنش تا حدی زیادی به یکدیگر نزدیک شدند. این امر حاکی از بهبود خواص همسانگردی علیرغم کاهش استحکام کلی نمونه‌ها می‌باشد. نمودارهای ارائه‌شده در شکل ۴ نتایج کشش نمونه‌های مختلف در جهات مختلف را با افزودن اکسیدگرافن نشان می‌دهد.

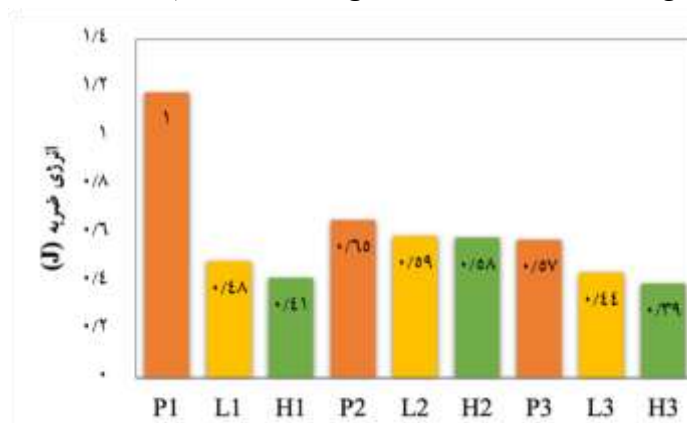


شکل ۴ نتایج حاصل از تست کشش در نمونه‌های با درصد متفاوت اکسیدگرافن در جهات مختلف الف) ۰/۳ درصد وزنی اکسیدگرافن ب) ۰/۷ درصد وزنی اکسیدگرافن

از دیاد طول نمونه‌ها در حداکثر تنش کششی که نمونه‌ها قادر به تحمل آن بودند نیز مورد بررسی قرار گرفت. به‌طور کلی افزودن اکسیدگرافن، اثر منفی بر چقرمگی داشت. در جهت چاپ تخت، افزودن ۰/۳ درصد اکسیدگرافن و افزودن ۰/۷ درصد اکسیدگرافن به ترتیب منجر به کاهش ۰/۲۴٪ و ۰/۲۲٪ در از دیاد طول شد؛ در صورتی که در جهت چاپ عمودی این مقادیر به ترتیب ۰/۵٪ و ۰/۴٪ بود که بسیار کمتر از جهت چاپ تخت می‌باشد. در بین نمونه‌های پلیمری خالص، نمونه چاپ شده در جهت تخت و در بین نمونه‌های کامپوزیتی، نمونه کامپوزیتی با ۰/۳ درصد اکسیدگرافن چاپ شده در جهت روی لبه و نمونه کامپوزیتی با ۰/۷ درصد اکسیدگرافن چاپ شده در جهت عمودی بیشترین از دیاد طول را داشتند در حالی که کمترین از دیاد طول برای نمونه‌های

کامپوزیتی چاپ شده در جهت تخت بود. به منظور محاسبه چقرمگی تا نقطه شکست سطح زیر منحنی‌های رسم شده در شکل ۳ توسط نرم‌افزار Origin محاسبه شد. با افزودن ۰/۳ درصد اکسید گرافن، چقرمگی در جهت چاپ تخت به میزان چشمگیری کاهش یافت؛ ولی میزان این کاهش در جهت چاپ عمودی کمتر و برابر با ۰/۵۲٪ بود. با افزایش درصد اکسید گرافن تا ۰/۷ درصد، میزان کاهش چقرمگی نسبت به نمونه پلیمری خالص، بیشتر شد به طوری که میزان این کاهش در جهت چاپ تخت نسبت به جهت چاپ عمودی قابل توجه‌تر بود. در رابطه با تأثیر جهت چاپ بر هر کدام از ترکیب‌ها نیز، نمونه پلیمری در جهت چاپ تخت، نمونه کامپوزیتی با ۰/۳ درصد اکسید گرافن در جهت چاپ روی لبه و نمونه کامپوزیتی با ۰/۷ درصد اکسید گرافن در جهت چاپ عمودی، بیشترین چقرمگی را از خود نشان دادند در صورتی که نمونه‌های کامپوزیتی چاپ شده در جهت تخت، دارای کمترین چقرمگی بودند.

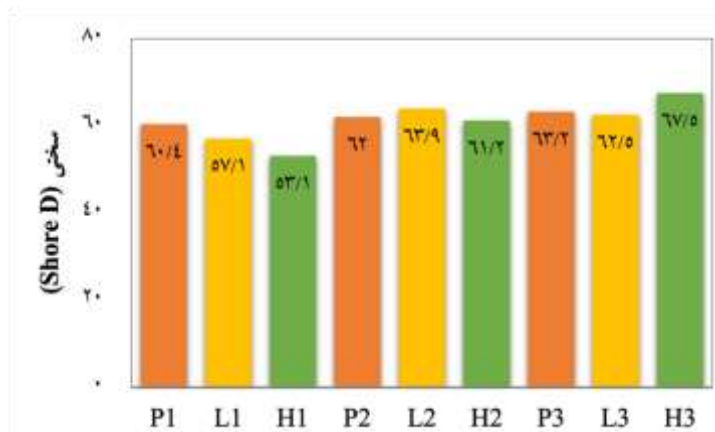
به منظور ارائه نتایج حاصل از آزمون ضربه آیزود و مقایسه آسان‌تر انرژی ضربه نمونه‌های پلیمری خالص نسبت به نمونه‌های کامپوزیتی با درصد‌های مختلف اکسید گرافن و همچنین میزان انرژی ضربه در جهات چاپ مختلف به صورت نمودار در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است با افزودن ۰/۳ درصد اکسید گرافن به رزین، انرژی ضربه در دمای محیط در هر سه جهت چاپ کاهش یافت به طوری که میزان این کاهش در جهت چاپ روی لبه از بقیه جهات بیشتر و برابر با ۰/۵۲٪، در جهت چاپ تخت ۰/۶٪ و در جهت چاپ عمودی ۰/۱۳٪ بود. با افزایش درصد اکسید گرافن تا ۰/۷ درصد، میزان کاهش انرژی ضربه در هر سه جهت چاپ افزایش بیشتری یافته به طوری که میزان این کاهش نسبت به نمونه پلیمری خالص در جهت چاپ روی لبه ۰/۵۹٪، در جهت چاپ تخت ۰/۷٪ و در جهت چاپ عمودی ۰/۱۸٪ بود. نتایج حاصل از تست ضربه همخوانی خوبی با تست کشش داشته و به نظر می‌رسد حضور نانوذرات اکسید گرافن عمق پخت و چسبندگی بین لایه‌ها در نمونه‌های کامپوزیتی کاهش یافته و همچنین با توجه به مورفولوژی اکسید گرافن و احتمال تجمع نانوذرات اکسید گرافن و ایجاد تنش موضعی در نمونه‌های کامپوزیتی، منجر به کاهش مقاومت نمونه‌های کامپوزیتی در برابر ضربه شده است. دلیل تفاوت در روند نتایج در تست ضربه با آزمون کشش احتمالاً مربوط به تفاوت در نحوه انجام این دو تست با سرعت بارگذاری متفاوت می‌باشد. در تست کشش فرآیند آهسته بارگذاری منجر به تغییر بیشتری در مقدار چقرمگی شده که این امر در تست ضربه با سرعت بارگذاری بالاتر مشاهده نمی‌شود. با توجه به این موضوع مطالعات شکست نگاری از سطح این نمونه‌ها انجام گرفت.



شکل ۵ انرژی ضربه نمونه‌های پلیمری خالص و کامپوزیتی با درصد‌های مختلف اکسید گرافن.

نتایج حاصل از آزمون ضربه و چقرمگی حاصل از کشش هر دو حاکی از آن هستند که با افزودن ۰/۳ درصد اکسید گرافن به ماتریس پلیمری و افزایش درصد اکسید گرافن تا ۰/۷ درصد، چقرمگی کاهش می‌یابد. ولی در رابطه با اثر جهت چاپ در صورت در نظر نگرفتن نمونه‌های پلیمری خالص به علت از بین رفتن نمونه پلیمری خالص آزمون کشش در جهت روی لبه و مقایسه نمونه‌های کامپوزیتی، نتایج حاصل از آزمون ضربه، بیشترین چقرمگی را برای نمونه‌های کامپوزیتی چاپ شده در جهت تخت گزارش کرده است در صورتی که با توجه به چقرمگی حاصل از کشش بیشترین چقرمگی برای نمونه کامپوزیتی با ۰/۳ درصد اکسید گرافن در جهت چاپ روی لبه گزارش شده است و با افزایش درصد اکسید گرافن تا ۰/۷ درصد، نمونه کامپوزیتی چاپ شده در جهت عمودی بیشترین چقرمگی را از خود نشان داده است.

به منظور بررسی سختی به دلیل امکان تغییر شکل پلاستیک در نمونه‌های تست کشش از نمونه‌های تست ضربه و در فواصل دور از محل برخورد چکش تست سختی سنجی انجام شد. شکل ۵ به صورت نمودار سختی میانگین هر یک از نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزودن ۰/۳ درصد اکسیدگرافن به پلیمر، سختی در دو جهت چاپ روی لبه و عمودی کاهش یافت؛ ولی در جهت چاپ تخت افزایش ناچیزی در سختی مشاهده شد. بیشترین میزان کاهش سختی با افزودن ۰/۷ درصد اکسیدگرافن و در جهت چاپ روی لبه اتفاق افتاد در صورتی که در جهت چاپ تخت میزان این کاهش ناچیز بود. همچنین مشاهده شد که با افزودن ۰/۷ درصد اکسیدگرافن به پلیمر و انجام فرایند چاپ در جهت عمودی می‌توان سختی را تا حدودی افزایش داد. از آنجایی که میزان سختی نشان‌دهنده پیشرفت فرایند پلیمریزاسیون می‌باشد؛ می‌توان نتیجه گرفت که با افزودن ۰/۷ درصد اکسیدگرافن و انجام فرایند چاپ در جهت عمودی، می‌توان بهترین پیشرفت در فرایند پلیمریزاسیون را شاهد بود. با توجه به رابطه ریچاردسون، با افزایش سختی، استحکام نیز افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از آزمون کشش نشان داد با افزودن ۰/۷ درصد نانوذرات اکسیدگرافن، به علت کاهش جذب نور و در نهایت کاهش پلیمریزاسیون، استحکام کششی کاهش می‌یابد در صورتی که سختی این نمونه چاپ شده در جهت عمودی نسبت به نمونه پلیمری خالص روندی افزایشی داشت. از آنجایی که میزان پلیمریزاسیون در سطح نمونه‌ها به علت قرارگیری در محیط نور فرابنفش به صورت کامل اتفاق می‌افتاد و آزمون سختی نیز از سطح نمونه‌ها گرفته می‌شود، نمونه کامپوزیتی پلیمر-۰/۷ درصد اکسیدگرافن چاپ شده در جهت عمودی بیشترین سختی را از خود نشان داد. در مقابل پلیمریزاسیون در عمق این نمونه به صورت کامل اتفاق نیفتاد و در نهایت استحکام کششی نسبت به نمونه پلیمری خالص کاهش یافت.



شکل ۶ سختی نمونه‌های پلیمری خالص و کامپوزیتی با درصد‌های مختلف اکسیدگرافن.

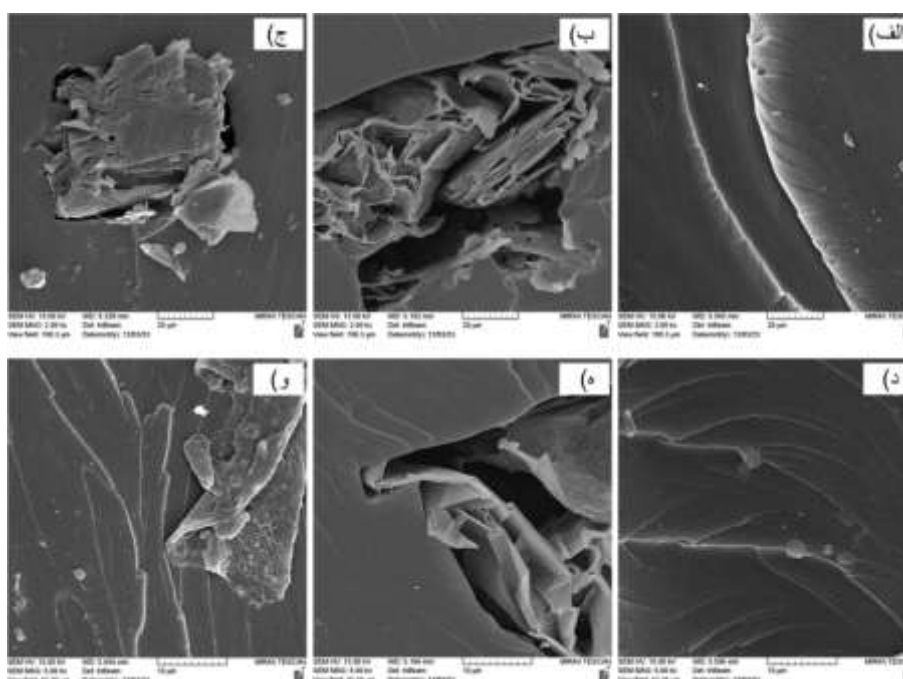
بررسی سطح شکست نمونه‌های پلیمری خالص و کامپوزیتی با درصد‌های مختلف اکسیدگرافن چاپ شده، پس از آزمون کشش از سه نمونه پلیمر خالص، کامپوزیت پلیمر-۰/۳ درصد اکسیدگرافن و کامپوزیت پلیمر-۰/۷ درصد اکسیدگرافن که هر سه در جهت تخت چاپ شده بودند انجام گرفت. همچنین به منظور بررسی اثر جهت چاپ بر رفتار شکست نمونه‌های چاپ شده توسط دستگاه DLP، از نمونه‌های کامپوزیتی پلیمر-۰/۷ درصد اکسیدگرافن چاپ شده در دو جهت روی لبه و عمودی نیز تصاویر FE-SEM تهیه شد.

شکل ۶ سطوح شکست نانوکامپوزیت‌ها با درصد‌های مختلف اکسیدگرافن چاپ شده در جهت تخت را نشان می‌دهد که پراکندگی نانوذرات اکسیدگرافن در ماتریس پلیمری را به خوبی مشخص می‌کند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در هر دو نمونه کامپوزیتی، نانوذرات اکسیدگرافن تجمع کرده و تشکیل کلوخه داده‌اند به طوری که با افزایش درصد نانوذرات اکسیدگرافن از ۰/۳ درصد به ۰/۷ درصد، تعداد کلوخه‌های تشکیل شده افزایش یافته است. کلوخه شدن اکسیدگرافن منجر به تمرکز تنش و ایجاد ترک می‌شود. به نظر می‌رسد ترک‌های ایجاد شده در نمونه کامپوزیتی پلیمر-۰/۷ درصد اکسیدگرافن، به دلیل تعداد بیشتر کلوخه‌ها و فاصله کمتر میان آن‌ها، راحت‌تر انتشار پیدا کرده و بدین ترتیب خواص مکانیکی آن نسبت به نمونه کامپوزیتی پلیمر-۰/۳ درصد اکسیدگرافن، بیشتر کاهش یافته است. افزایش تعداد کلوخه‌ها علاوه بر کاهش خواص مکانیکی، شکست را به سمت

تردی بیشتر خواهد برد. همچنین مشاهده شد که با افزایش درصد اکسید گرافن از ۰/۳ درصد به ۰/۷ درصد، سطح شکست ناهموارتر و خشن تر شده است که این موضوع به صورت میکروسکوپی نیز قابل مشاهده بود.

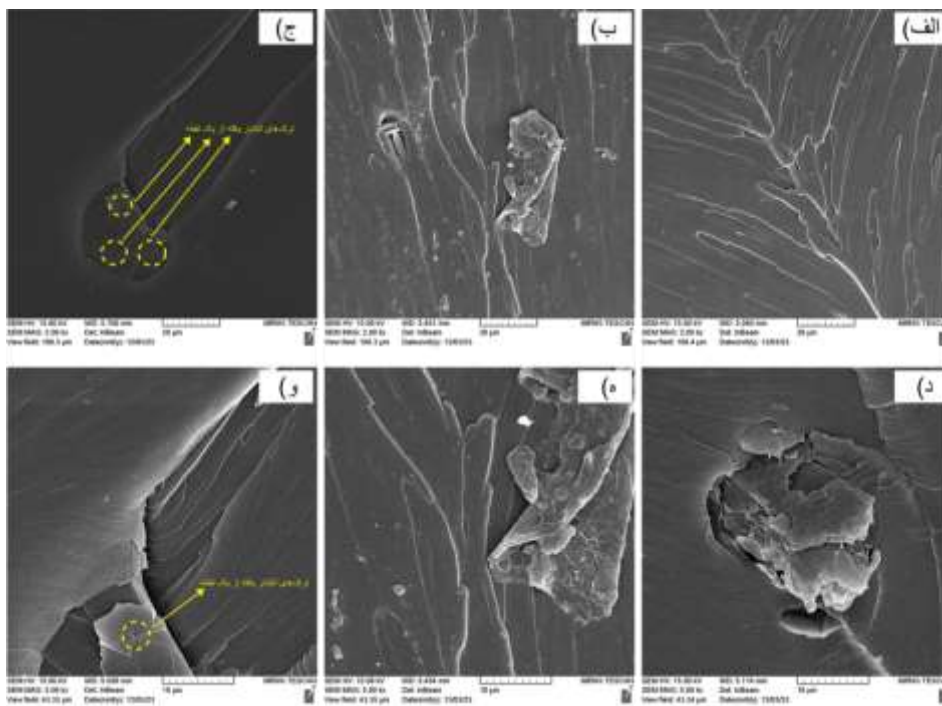
با توجه به شکل ۶ (الف) و (د) سطح شکست پلیمر خالص برخلاف سطح شکست نانوکامپوزیت‌ها، سطحی صاف و یکنواخت است که نشانه شکست ترد می‌باشد و جهت ترک‌ها منظم هستند. سطح شکست صاف پلیمر خالص که نشان‌دهنده عدم حضور نانوذرات اکسید گرافن در ماتریس پلیمری می‌باشد به صورت میکروسکوپی نیز قابل مشاهده بود. کاملاً واضح است که ترک‌های اولیه در سطح شکست پلیمر خالص بدون برخورد با مانع، به سرعت انتشار یافته و به مسیر خود ادامه داده‌اند. ریزترک‌های متعدد و ادغام و گسترش آن‌ها به وضوح در سطح شکست پلیمر خالص مشخص است. با ادغام و گسترش سریع ریزترک‌ها، سطح آزاد افزایش یافته که به معنای جذب انرژی بیشتر می‌باشد و این می‌تواند دلیلی بر چقرمگی و استحکام بالاتر پلیمر خالص نسبت به نانوکامپوزیت‌ها باشد که با نتایج حاصل از آزمون کشش مطابقت دارد.

شکل ۶ (ب) و (ه) مربوط به نانوکامپوزیت پلیمر-۰/۳ درصد اکسید گرافن می‌باشد. مناطق تیره رنگ نشان‌دهنده عدم چسبندگی خوب اکسید گرافن با ماتریس پلیمری است؛ بنابراین به جای انحراف ترک و بسته شدن مسیر آن و یا حتی عبور ترک از میان نانوذرات اکسید گرافن، ترک به راحتی از فصل مشترک اکسید گرافن و پلیمر عبور کرده و به مسیر خود ادامه می‌دهد. با افزایش درصد اکسید گرافن تا ۰/۷ درصد، همان‌طور که در شکل ۶ (ج) و (و) مشخص است، ترک‌ها و ریزترک‌ها افزایش یافته و همانند نانوکامپوزیت پلیمر-۰/۳ درصد اکسید گرافن، به علت کلوخه شدن اکسید گرافن و عدم چسبندگی مناسب اکسید گرافن با ماتریس پلیمری، ترک‌ها و ریزترک‌ها به جای متوقف و یا منحرف شدن، از ناحیه فصل مشترک اکسید گرافن و پلیمر عبور کرده و به مسیر خود ادامه داده‌اند. با افزایش ترک‌ها و ریزترک‌ها در نانوکامپوزیت پلیمر-۰/۷ درصد اکسید گرافن، انتظار می‌رود به علت سطوح آزاد بیشتر و جذب انرژی بیشتر، خواص مکانیکی نسبت به نانوکامپوزیت پلیمر-۰/۳ درصد اکسید گرافن بهتر باشد در صورتی که نتیجه عکس حاصل شد و خواص مکانیکی با افزایش درصد اکسید گرافن، کاهش یافت. دلیل این امر می‌تواند اثر غالب تجمع نانوذرات اکسید گرافن و عدم چسبندگی مناسب اکسید گرافن با ماتریس پلیمری نسبت به اثر افزایش سطوح آزاد باشد که با افزایش درصد اکسید گرافن، تعداد کلوخه‌ها و میزان عدم چسبندگی اکسید گرافن با ماتریس پلیمری، افزایش یافته است. همچنین مشاهده شد که برخلاف پلیمر خالص، الگوی ترک‌ها و ریزترک‌ها در سطح شکست نانوکامپوزیت‌ها نامنظم‌تر است.



شکل ۱ تصاویر FE-SEM از سطوح شکست نمونه‌های چاپ شده در جهت تخت: (الف) و (د) پلیمر خالص، (ب) و (ه) نانوکامپوزیت پلیمر-۰/۳ درصد اکسید گرافن، (ج) و (و) نانوکامپوزیت پلیمر-۰/۷ درصد اکسید گرافن.

نتایج حاصل از شکست‌نگاری در این پژوهش با نتایج حاصل از تحقیقات ماناپات [۲۲] و پالاگاناس [۲۴] مطابقت داشت. آن‌ها کلوخه شدن نانوذرات اکسیدگرافن، چسبندگی ضعیف بین لایه‌ها و برهم‌کنش ضعیف اکسیدگرافن با ماتریس پلیمری را بعد از افزودن درصد‌های مختلف اکسیدگرافن تأیید کردند که در نهایت منجر به تمرکز تنش و کاهش خواص مکانیکی شد. در پژوهشی دیگر که توسط زویینگ و همکاران [۱۶] انجام شد، با بررسی میزان ناهمواری و ترک‌های موجود در سطح شکست دریافت شد که سطح شکست نمونه کامپوزیتی، ناهموارتر از سطح شکست پلیمر خالص است. همچنین ترک‌ها و ریز ترک‌های بیشتری در سطح شکست نمونه کامپوزیتی مشاهده شد پس انرژی بیشتری در طول انتشار ترک اتلاف شده است؛ بنابراین نمونه کامپوزیتی، چقرمگی بیشتری نسبت به نمونه پلیمری خالص نشان داد که با نتایج حاصل از پژوهش حاضر مطابقت ندارد. عدم این تطابق احتمالاً به پراکندگی نانوذرات تقویت‌کننده مربوط است. زویینگ و همکاران شاهد توزیع و پراکندگی نسبتاً خوبی از نانوذرات گرافن در ماتریس پلیمری بودند در صورتی که در پژوهش حاضر با وجود قابلیت برهم‌کنش بهتر اکسیدگرافن نسبت به گرافن، عدم پراکندگی مناسب نانوذرات اکسیدگرافن و تشکیل کلوخه به‌وضوح در شکل ۶ مشخص می‌باشد. در دیگر پژوهشی مشابه توسط الکسوپولس و همکاران [۲۵] دریافت شد که در نمونه پلیمری خالص ترک‌ها پس از شروع، بسیار سریع و بدون برخورد با مانع در ماتریس منتشر می‌شوند؛ ولی در نمونه‌های کامپوزیتی، نانوذرات گرافن به‌عنوان مانعی برای رشد سریع ترک به‌حساب می‌آیند. آن‌ها همچنین دریافتند که بر اثر پراکندگی خوب نانوذرات تقویت‌کننده، موانع انتشار ترک افزایش می‌یابد. در نتیجه انرژی بیشتری هنگام شکست مصرف شده و چقرمگی شکست افزایش می‌یابد. آن‌ها شاهد پراکندگی خوب در درصد‌های پایین نانوذرات گرافن و در نتیجه بهبود چقرمگی شکست بودند. در صورتی که در پژوهش حاضر، حتی در درصد کم نانوذرات اکسیدگرافن هم بهبودی در چقرمگی مشاهده نشد. با وجود آنکه اکسیدگرافن نسبت به گرافن برهم‌کنش بهتری با پلیمر دارد؛ ولی کاهش چقرمگی در پژوهش حاضر به علت عدم پراکندگی خوب نانوذرات اکسیدگرافن در ماتریس پلیمری می‌باشد. از مشاهدات دیگر این پژوهشگران، وجود تعداد ترک‌های بیشتر و کاهش چقرمگی در درصد‌های بالاتر نانوذرات گرافن بود که می‌تواند اثر غالب تجمع نانوذرات اکسیدگرافن و تشکیل کلوخه نسبت به اثر افزایش سطوح آزاد با افزایش درصد تقویت‌کننده که از پژوهش حاضر حاصل شد را تأیید کند.



شکل ۷ تصاویر FE-SEM از سطوح شکست نانوکامپوزیت‌های پلیمری-۷٪ درصد اکسیدگرافن چاپ شده در جهت: (الف) و (د) روی لبه، (ب) و (ه) تخت، (ج) و (و) عمودی.

شکل ۷ اثر جهت چاپ بر رفتار شکست نانوکامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد. بیشترین تعداد ترک و ریزترک در نانوکامپوزیت چاپ شده در جهت عمودی مشاهده شد که عمق بیشتری نیز نسبت به ترک‌ها و ریزترک‌ها در دو جهت چاپ دیگر دارند. همچنین در سطح شکست نانوکامپوزیت چاپ شده در جهت عمودی، ترک‌های انتشار یافته از یک نقطه به اطراف مشاهده شد که می‌تواند به علت تجمع نانوذرات اکسید گرافن باشد که منجر به ایجاد ناحیه نقص و تمرکز تنش می‌شود. با توجه به موارد ذکر شده سطح آزاد در نانوکامپوزیت چاپ شده در جهت عمودی بیشتر از دو جهت دیگر است؛ بنابراین با جذب انرژی بیشتر، خواص مکانیکی بهتری نسبت به کامپوزیت‌های چاپ شده در دو جهت دیگر دارد. در مقابل کمترین تعداد ترک و ریزترک در نانوکامپوزیت چاپ شده در جهت تخت مشاهده شد که نشان‌دهنده خواص مکانیکی ضعیف‌تر نسبت به دو جهت دیگر می‌باشد. با توجه به استحکام و چقرمگی محاسبه شده برای جهات چاپ مختلف، نتایج حاصل از شکست‌نگاری با نتایج حاصل از آزمون کشش مطابقت دارد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر افزودن درصد‌های مختلف نانوذرات اکسید گرافن به رزین بر پایه پلی‌آمید و اثر جهات چاپ مختلف بر نمونه‌های چاپ شده توسط چاپگر DLP مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد به‌طور کلی با افزودن نانوذرات اکسید گرافن به رزین و افزایش درصد نانوذرات، به علت کاهش جذب نور، عمق پخت و پلیمریزاسیون، افزایش مناطق تمرکز تنش و انتشار ترک بدون برخورد با مانع، خواص مکانیکی از جمله استحکام کششی و چقرمگی و همچنین مقاومت به ضربه کاهش می‌یابد. در بین نمونه‌های پلیمری خالص، نمونه چاپ شده در جهت تخت و در بین نمونه‌های کامپوزیتی، نانوکامپوزیت‌های چاپ شده در جهت عمودی بهترین خواص مکانیکی را نشان دادند در حالی که نانوکامپوزیت‌های چاپ شده در این جهت کمترین مقاومت به ضربه را داشتند که به علت ماهیت آزمون ضربه می‌باشد. پراکندگی ضعیف نانوذرات اکسید گرافن در ماتریس پلیمری و در نهایت تشکیل کلوخه و همچنین برهم‌کنش ضعیف نانوذرات اکسید گرافن با پلیمر دلایل اصلی کاهش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد. تجمع نانوذرات اکسید گرافن و عدم چسبندگی مناسب اکسید گرافن با ماتریس پلیمری نسبت به افزایش سطوح آزاد و انرژی جذب شده، اثر غالب بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها دارند. افزودن نانوذرات اکسید گرافن به رزین و افزایش درصد نانوذرات در جهت چاپ روی لبه اثر کاملاً منفی بر سختی داشت در صورتی که در جهت چاپ تخت و جهت چاپ عمودی می‌توان با افزودن به ترتیب ۰/۳ درصد اکسید گرافن و ۰/۷ درصد اکسید گرافن، سختی را افزایش داده است.

### Authorship Contribution Statement

**Yasaman Moghadas Zadeh** **Biography:** MSC student of arak university, material science and technology

**Contribution Statement:** 3D printing, Polymer composite.

**Dr. Mohammad Velashjerdi** **Biography:** assistant Professor at Department Materials science and engineering, Arak university.

**Contribution Statement:** 3D printing, advance material

**Dr. Meysam Soleymani** **Biography:** assistant Professor Department Chemical engineering, Arak University

**Contribution Statement:** Nanotechnology, Advance polymer

## ۵- مراجع

- [1] Ngo, Tuan D., et al. "Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges." *Composites Part B: Engineering* 143 (2018): 172-196.
- [2] Aznarte Garcia, Elisa, Ahmed Jawad Qureshi, and Cagri Ayranci. "A study on material-process interaction and optimization for VAT-photopolymerization processes." *Rapid Prototyping Journal* 24.9 (2018): 1479-1485.
- [3] Aznarte, E., C. Ayranci, and A. J. Qureshi. "Digital light processing (DLP): Anisotropic tensile considerations." 2017 International Solid Freeform Fabrication Symposium. University of Texas at Austin, 2017.
- [4] Peterson, Gregory I., et al. "Production of materials with spatially-controlled cross-link density via vat photopolymerization." *ACS applied materials & interfaces* 8.42 (2016): 29037-29043.
- [5] Liu, Haorui, et al. "Effect of the build orientation on the mechanical behaviour of polymers by stereolithography." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vol. 612. No. 3. IOP Publishing, 2019.
- [6] Monzón, Mario, et al. "Anisotropy of photopolymer parts made by digital light processing." *Materials* 10.1 (2017): 64.
- [7] Wang, Xin, et al. "3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective." *Composites Part B: Engineering* 110 (2017): 442-458.
- [8] Weng, Zixiang, et al. "Structure-property relationship of nano enhanced stereolithography resin for desktop SLA 3D printer." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 88 (2016): 234-242.
- [9] Mohan, Velram Balaji, et al. "Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations." *Composites Part B: Engineering* 142 (2018): 200-220.
- [10] Zaaba, N. I., et al. "Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence." *Procedia engineering* 184 (2017): 469-477.
- [11] Garcia, Elisa Aznarte, Cagri Ayranci, and Ahmed Jawad Qureshi. "Material property-manufacturing process optimization for form 2 vat-photo polymerization 3D Printers." *Journal of Manufacturing and Materials Processing* 4.1 (2020): 12.
- [12] Lin, Dong, et al. "3D stereolithography printing of graphene oxide reinforced complex architectures." *Nanotechnology* 26.43 (2015): 434003.
- [13] Wei, Xiaojun, et al. "3D printable graphene composite." *Scientific reports* 5.1 (2015): 1-7.
- [14] Jakus, Adam E., et al. "Three-dimensional printing of high-content graphene scaffolds for electronic and biomedical applications." *ACS nano* 9.4 (2015): 4636-4648.
- [15] Tsang, Chi Him Alpha, et al. "GO-modified flexible polymer nanocomposites fabricated via 3D stereolithography." *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 13 (2019): 736-743.
- [16] Feng, Zuying, et al. "Graphene-reinforced biodegradable resin composites for stereolithographic 3D printing of bone structure scaffolds." *Journal of Nanomaterials* 2019 (2019): 1-13.
- [17] Hanon, Muammel M., et al. "Investigations of the mechanical properties of DLP 3d printed graphene/resin composites." *Acta Polytech. Hung* 18.8 (2021): 143-161.
- [18] Lim, S. M., B. S. Shin, and K. Kim. "Characterization of products using additive manufacturing with graphene/photopolymer-resin nano-fluid." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 17.8 (2017): 5492-5495.

- [19] Wang, Dingyi, et al. "3D printing of graphene-doped target for "matrix-free" laser desorption/ionization mass spectrometry." *Chemical communications* 54.22 (2018): 2723-2726.
- [20] Tang, Long-Cheng, et al. "The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites." *Carbon* 60 (2013): 16-27.
- [21] Abbandanak, Seyyed Navid Hosseini, Seyyed Mohammad Hossein Siadati, and Reza Eslami-Farsani. "Graphene Surface Treatment Effects on Mechanical Behavior of Basalt Fibers\Epoxy Composites." *Iran. J. Polym. Sci. Technol.(Persian)* 31 (2018): 155-170.
- [22] Manapat, Jill Z., et al. "High-strength stereolithographic 3D printed nanocomposites: graphene oxide metastability." *ACS applied materials & interfaces* 9.11 (2017): 10085-10093.
- [23] de Armentia, S. Lopez, et al. "3D printing of a graphene-modified photopolymer using stereolithography for biomedical applications: A study of the polymerization reaction." *International Journal of Bioprinting* 8.1 (2022).
- [24] Palaganas, Jerome O., et al. "3D printing of covalent functionalized graphene oxide nanocomposite via stereolithography." *ACS applied materials & interfaces* 11.49 (2019): 46034-46043.
- [25] Alexopoulos, Nikolaos D., et al. "Fracture related mechanical properties of low and high graphene reinforcement of epoxy nanocomposites." *Composites Science and Technology* 150 (2017): 194-204.