ماەنامە علمى پژوھشى

مهندسی ساخت و تولید ایران www.smeir.org

# مطالعه اثر افزودن نانوذرات سیلیکا بر خواص کششی و سختی سطح رزین های یخت نوری مورد استفاده در چاپ سهبعدی

زهرا شیربند<sup>1</sup>، سهیل داریوشی<sup>2</sup>، مرتضی بهزادنسب<sup>\*2</sup>

1- كارشناسي ارشد، مهندسي پليمر، پژوهشگاه پليمر و پتروشيمي ايران، تهران 2- استادیار، مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران \* تهران، صندوق پستى m.behzadnasab@ippi.ac.ir ،112/14975

اطلاعات مقاله	چکیدہ
مقاله پژوهشی کامل دریافت: 23 اردیبهشت 1399 داوری اولیه: 11 خرداد 1399 پذیرش: 26 تیر 1399	چاپگر سهبعدی یکی از فناوریهای نوظهور است و این قابلیت را ایجاد میکند که اجسام سهبعدی را با هر نوع پیچیدگی بتوان به صورت لایه به لایه تولید نمود. هدف از تحقیق پیشررو بررسی تغییر سختی سطح و خواص فیزیکی و مکانیکی قطعات چاپ شده با روش استریولیتوگرافی برپایه تابش پروژکتور در اثر افزودن نانو ذرات سیلیکا به رزین پلیمری با ساختمان متاکریلاتی میباشد. علت انتخاب این روش بین روشهای چاپ سه بعدی وضوح بالا، سرعت بالای چاپ و صنعتی بودن آن است. برای این منظور نانوذرات سیلیکا در
<b>کلیدواژگان:</b> چاپ سهبعدی خواص فیزیکی و مکانیکی رزین پخت نوری انانو کامپوزیتهای پلیمری اصلاح سطح	درصدهای وزنی 1، 3و 5 بهوسیله هموژنایزر اولتراسونیک به رزین اضافه شده است. بهمنظور بررسی و تشخیص خواص فیزیکی و مکانیکی نمونهها آزمونهای بارکول، کشش، میکروسکوپی الکترونی روبشی و طیفسنج مادون قرمز تبدیل فوریه انجام شد. باتوجه به نتایج بهدستآمده افزایش سختی سطح برای لایه آخر نمونه حاوی 5 درصد وزنی نانوذرات سیلیکا در مقایسه با نمونه خالص در حالت بدون پساپخت 76 درصد و پس از کامل شدن پساپخت (105 دقیقه) 16 درصد بوده است. همچنین بین درصدهای مختلف نانوذره، نمونه حاوی 3 درصد وزنی با افزایش 7/5 درصدی مدول کششی نسبت به نمونه خالص بهترین نتایج را داشت. در ادامه اصلاح سطح سیلای نانوذرات انجام شد و نتایج آزمونها نشان داد که در بین درصدهای تهیهشده مجدداً 3 درصد وزنی بهدلیل پخش بهتر ذرات در ماتریس ناتایچ بالاتری از خود به نمایش گذاشت و باعث بهبود 8/8 درصدی استحکام نسبت به نمونه خالص شد.

#### Effects of adding nano silica on hardness and tensile properties of stereolithography 3D printed parts

### Zahra Shirband, Soheil Dariushi, Morteza Behzadnasab

Department of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran. \* P.O.B. 14975/112 Tehran, Iran, m.behzadnasab@ippi.ac.ir

#### Article Information

### Abstract

Original Research Paper Received: 12 May 2020 First Decision: 31 May 2020 Accepted: 16 July 2020

Keywords: **3D** Printing Physical and Mechanical Properties Photosensitive Resins Polymeric Nanocomposites Surface modification

3D printing is one of the emerging technologies that can create any complex 3D objects by layer by layer printing approach. The purpose of the present study is to study the effects of adding silica nanoparticles to a methacrylate-based UV curable resin on hardness and physical and mechanical properties of the printed parts by projector-based stereolithography (DLP). The reasons for choosing stereolithography among other 3d printing methods are higher resolution, higher speed and higher capabilities for industrialization. Silica was chosen as the inorganic additive due to its ability to increase the physical and mechanical properties of the final parts as well as reducing the final price of printed parts. For this purpose, silica nanoparticles were added to the resin in 1, 3 and 5 wt. % with the help of the ultrasonic homogenizer. To investigate the physical and mechanical properties of the specimens, barcol hardness, tensile, Fourier transform infrared spectrometer and scanning electron microscopy tests were performed. In this study, silica nanoparticles were added to the resin at three different weight percentages with the best results showing at 3 wt. % of nano-silica with 5.7% increases in tensile modulus respectively due to better distribution. Furthermore results showed the surface modification of silica nanoparticles enhanced the specimen's strength further up to 8.8%. The surface hardness increase for the last layer of the samples containing 5% wt. silica nanoparticles in non-post cure state was 76% compared with the pure sample, and 16% after the post cure step (105 minutes). The results showed adding nanoparticles in order to increase hardness of the specimens is so effective.

#### 1- مقدمه

زمان، کمترین هزینه و صرفنظر از پیچیدگی های نمونه بتوان 🦳 فرایند ساخت لایه به لایه آن است. در واقع افزایشی بودن

امروزه چاپ سهبعدی این امکان را فراهم کرده که در کوتاهترین 🦳 تولید یک قطعه را انجام داد. اساسیترین اصل چاپ سه بعدی

#### Please cite this article using:

#### برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Z. Shirband, S. Dariushi, M. Behzadnasab, Effects of adding nano silica on hardness and tensile properties of stereolithography 3d printed parts, Iranian Journal of Manufacturing Engineering, Vol. 7, No. 10, pp. 1-11, 2020 (in Persian)



ساخت، این روش تولید را از تمامی روشهای تولید سنتی جدا کرده است. روش چاپ سه بعدی به نحوی است که لایه هایی با ضخامت کسری از میلیمتر را به صورت بخش بخش و به ترتیب روی هم میسازد در حالی که روش های متداول بر اساس برادهبرداری یا قالبریزی یا ریخته گری یا ... می باشند. در روشهای متداول محدودیتها و معایب بسیاری وجود دارند، به عنوان مثال در روش برادهبرداری که از یک قطعه بزرگتر به جسم نهایی میرسند ممکن است تـا 90٪ از مـاده هـدر رود و هزینهی زیادی برای تولیدکننده و در نتیجه مصرفکننده داشته باشد. در نتیجه روش چاپ سه بعدی یک روش بسیار کارآمد برای تولید قطعات با هندسه پیچیده و با اتلاف کمترین مقدار ماده میباشد[1]. در بین روشهای چاپ سهبعدی، روش لایه نشانی هم جوش به دلیل قیمت یایین مواد اولیه و دستگاه، یکی از متداول ترین روشهای چاپ سهبعدی میباشد. امـا ایـن روش به دلیل وضوح پایین (حدود 200 میکرومتر) و سرعت نسبتا پایین در چاپ سهبعدی در صنایع بسیاری مورد استفاده قرار نمی گیرد[2]. استریولیتو گرافی<sup>2</sup> روش متداول دیگری است که برای چاپ سه بعدی قطعات استفاده می شود. علت انتخاب این روش برای انجام این پژوهش بین روش های چاپ سهبعدی وضوح بالا در چاپ سهبعدی، سرعت بالای چاپ و صنعتی بودن آن میباشد. این روش که براساس پخت نوری رزین مایع می باشد که برای شروع پلیمریزاسیون از منبع نورفرابنفش همچون لیزر و یا لامپ استفاده می کند. تابش فرابنفش باعث جامدشدن رزین مایع مخصوص با قابلیت پخت نوری توسط فرايند تشكيل اتصالاتعرضي مي شود. اين تكنولوژي كاربردهاي بسیاری ازجمله چاپ نمونه اولیه قطعات تا چاپ بافت بدن دارد[3]. با ارزان و همه گیر شـدن دسـتگاههـای چـاپ اسـتریو لیتوگرافی نیاز به تهیه مواد اولیه با تنوع خواص کاربردی بالا روزبه روز بیشتر احساس میشود[4]. برای این منظور میتوان از رزین، الی آلی مختلف استفادہ نمود ولیکن ہمانند سایر روش های سنتی ساخت قطعه توسط رزین ها ، قطعات ساختهشده با پلیمرخالص معمولاً فاقد خواص مکانیکی مناسب جهتاستفاده مستقیم در مصارف صنعتی میباشند، درنتیجه ایسن روش نمی تواند توانایی های بالقوه خود را در صنعت بهنمایش بگذارد از اینزو نیاز ضروری برای توسعه چاپسه بعدی کامپوزیت های پلیمری با خواص و عملکرد بالاىمكانيكى وجودردارد. چاپسەبعدى كاميوزيت هاى پليمرى

برتریهای زیادی نسبت به روشهای سنتی تهیه کامپوزیتها دارد که میتوان به ظرافتبالا، مقرون بهصرفهبودن و قابلیت ایجاد اشکال پیچیده هندسی اشاره نمود[5].

بصورت کلی کامپوزیتها از ترکیب دو یا چند ماده ساخته می شوند. در این خانواده از مواد فاز تقویت کننده در فاز پیوسته که ماتریس نامیده می شود، پخش شده و با ایجاد یک هم افزایی موجب بهبود خواص محصول نهایی می گردد. علاوه بر آن تفاوت فاحش قیمت پر کننده های معدنی با رزین های آلی با قابلیت پخت نوری، محرک دیگری برای استفاده هرچه بیشتر این مواد برای مصارف معمول می باشد.

روشهای گوناگونی برای آماده سازی کامپوزیتها برای استريوليتو گرافي پيشنهاد داده شدهاست. انتخاب اين روشها وابسته به نوع ذره و رزین است. رزینهای مورد استفاده در چاپ سه بعدی باید دو ویژگی داشته باشند. اولا باید در هنگام یخت به مقدار مناسبی پلیمریزه شوند، ثانیا تحت شرایط چاپ به صورت خنثی باقی بمانند تا برای استفاده مجـدد در فراینـدچاپ بتوان از آنها استفاده کرد. پخشنور هنگامتابش، بالارفتن دما و اثراتی شبیه به آن ها نباید باعث پلیمریزاسیون ناخواسته مونومرها شود. از دیگر مواردی که در تهیه کامیوزیتها بایستی مورد توجه قرار گیرد ویسکوزیته و حفظ پایداری فاز پخش شده در هنگام چاپ است ایـن امـر بـه خصـوص در چاپگرهـای ارزان قیمت که منبع تابش در زیر حمام رزین قرارداد از اهمیت وافری برخوردار است. مشاهده شده است که تکرار حرکت رفت و برگشتی در فرایند چاپ سه بعدی به روش استریولیتوگرافی برخلاف روشهاى سنتى تهيه كامپوزيتها مىتواند موجب ايجاد گرادیان توزیع و در نتیجه گرادیان خواص در راستای محور Z گردد. افزایش ویسکوزیته و عبور از پنجره فرایندی میتواند موجب عدم جریان یابی مناسب و هم سطح شدن رزین برای ایجاد لایههای بعدی شده و فرایند چاپ مختل گردد. در نتیجه رعایت بازه ویسکوزیته در چاپ سه بعدی کامیوزیتها از اهمیت بالايي برخوردار است[6].

علاوه بر موارد فوق، در کنار ماهیت فیزیکی و شیمیایی پر کنندههای معدنی، ابعاد و توزیع اندازه ذرات نیز در فرایند چاپ سه بعدی از اهمیت بالایی برخوردار است چرا که در صورت افزایش ابعاد پرکننده معدنی در اثر انتخاب نادرست ابعاد و یا ایجاد کلوخه و کاهش میزان رزین مورد نیاز برای اتصال پرکنندهها به هم فرایند چاپ دچار اختلال می گردد.

در دهه اخیر استفاده از پرکنندهها در ابعاد نانو توجه محققان زیادی را به خود جذب کرده است، به این دلیل که نانو ذرات

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Fused deposition modeling <sup>2</sup> Stereolithography

ابعاد بسیار کوچکی دارند در نتیجه دارای نسبت سطح به جرم بسیار بالایی هستند که این امر باعث میشود که با افزودن مقادیر بسیار کمی از پرکننده خواص منحصر به فردی در محصول نهایی ایجاد شود[7].

اگر هر کدام از پرکنندههای افزوده شده به بستر ماتریسی دارای یک، دو و یا سه بُعد در ابعاد نانو باشد کامپوزیت بهدستآمده در دستهبندی نانوکامپوزیتها قرارمی گیرد[8].

با آنکه تحقیقات بسیار گسترده ای در زمینه مزایای استفاده از نانوذرات در بسترهای مختلف کامپوزیتی صورت پذیرفته است[9، 10] تحقیقات در زمینه استفاده از این مواد در چاپگرهای سه بعدی هنوز در اول راه قرار دارد و همانگونه که قبلا گفته شد به دلیل تفاوت فرایند تولید و نیروهای دخیل در این فرایند منحصر به فرد، امکان تعمیم نتایج تحقیقات قبلی به این روش وجود نداشته و نیازمند بازنگری و آزمایش میباشد[6].

نانوذرات سیلیکا یکی از پرکنندههای رایج در صنعت کامپوزیت است که توانایی بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی در کنار ایجاد خواصی همچون ضد خش کردن را به محصول نهایی میدهد[11، 12].

گور و همکاران[13] توانستند با افزودن درصد بالایی از نانوذرات سیلیکا (30 درصد وزنی) با میانگین قطر 20 نانومتر به رزین آکریلیکی، رزینی را با خواص فیزیکی مکانیکی بهبود یافته برای کاربرد در روش استریولیتوگرافی تهیهکنند. مدول یانگ قطعات بدون يسايخت و يسايخت شده با نور فرابنفش با استفاده از آزمون کشش بهدستآمد، مقدار مدول یانـگ هـر دو گـروه از نمونهها با افزایش مقدار نانوذره افزایشیافت. این در حالی است که در اغلب مطالعات انجام گرفته در زمینه نانوکامیوزیتها مشاهده میشود که با افزایش درصد این افزودنیها به بیش از 3 درصد وزنی به دلیل ایجاد تجمع خواص کاهش پیدا میکند. مطالعات صورت گرفته در زمینه چایگرهای سه بعدی نیز از این قاعده مستثنی نیستند. بطور مثال، در تحقیق دیگری لیو و همکارانش[14] نانو ذراتسیلیکا اصلاح شدہ با گروہھای اپوکسی را در درصدهای گوناگون به رزین اپوکسی مورد استفاده در چاپسه بعدی افزودند و خواص فیزیکی و مکانیکی آن را بررسی کردند. طبق نتایج بدست آمده افزودن نانوذرات سیلیکا به مقدار 1 و 2 درصد وزنی باعث افزایش خواص مکانیکی قطعات تا 40 درصد گردید اما افزایش مقدار نانوذرات به مقدار 3 درصدوزنی و یا بیشتر باعث کاهش چشمگیری در خواص مکانیکی حتی به میزان کمتر از مقدار اولیه گردید. علت این

کاهش کلوخه شدن نانوذرات بیان شده است.

نانوذرات دیگری نیز برای افزایش خواص فیزیکی و مکانیکی در مقادیر کم به بستر رزین استریولیتوگرافی افزوده شده اند. بطور مثال لین و همکارانش[15] دریافتند افزودن نانوذرات گرافناکساید<sup>1</sup> به رزین حساس به نور مورد استفاده در روش استریولیتوگرافی باعث افزایش استحکام و چقرمگی نمونهها شد. دراین تحقیق با افزودن 0/2 درصدوزنی گرافن کساید، 62/2% استحكام و 12/8% ازديادطول تا شكست افزايش داشتهاست. طبق ادعای محققین افزایش چقرمگی در نمونه بهدلیل افزایش بلورینگی گرافن اکساید در کامیوزیت بودهاست. دوآن و همكارانش[16] با افزودن 0/25 درصد وزنے نانوذرات تیتانیومدی کسید<sup>2</sup> توانستند خواص فیزیکی و مکانیکی نمونههای چاپشده توسط روش استریولیتوگرافی را افزایش دهند. افزایش نانوذرات تیتانیوم دی کسید باعث شد استحكام كششى 89%، مدول كششى 18%، استحكام خمشى 6% و سختی به مقدار 5% افزایش یابد. بهبود نتایج نشان دهنده بهبود چقرمگی نمونیههای چاپشدهاست همچنین بهبود در یایداری حرارتی نیز با افزودن نانوذرات گزارش شده است. در مطالعه دیگری علاوه بر پیشنهاد ینجره ویسکوزیته قابل قبول برای چاپ با چاپگرهای رومیزی مرسوم، مشاهده شد که افزودن نانوذرات کربنات کلسیوم، به خصوص در صورت اصلاح سطحی نانوذرات تا 10 درصد وزنی به بستر رزین استریولیتوگرافی، میتواند خواص فیزیکی و مکانیکی قطعه حاصل را بطور چشمگیری افزایش دهد[6]. شرط رسیدن به خواص بهینه در نانوکامپوزیتها، پخش شدن فاز پرکننده در ابعاد نانو در فاز ماتریس میباشد. بنابراین تفاوت خواص و میزان پرکننده مورد نیاز برای تغییر خواص میتواند از تفاوت ذاتی الیگومرهای موجود در فرمولاسیون رزین و همچنین پرکننده و یا از تفاوت روش توزيع نشات گيرد.

بهدست آوردن مخلوطی همگن با ویسکوزیتهمناسب یکی از اولین فاکتورهای موثر در چاپ یک قطعه باکیفیت می باشد. همگنسازی از طریق روش هایی همانند اختلاط مکانیکی، اختلاط با اعمال تنش بالا<sup>3</sup>، اختلاط با امواج صوتی پرانرژی<sup>4</sup> یا همان فراصوت و یا ترکیبی از این روش ها به دست می آید [17]. استفاده از امواج صوتی پر انرژی بیشتر برای اختلاط مخلوط هایی با ویسکوزیته و در صدنانوذرات پایین استفاده

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Graphene oxide

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Titanium dioxide <sup>3</sup> Shear mixing

<sup>4</sup> Sonication

می شود [18]. در حالیکه اختلاط مکانیکی همراه با تنش بالا<sup>1</sup> بیشتر برای مخلوطهایی استفاده می شود که ویسکوزیته و در صدنانوی بالایی داشتهباشند.

تحقیقهای متعددی بر روی تهیه نانوکامپوزیتهای بر پایه ايوكسي و نانولوك كربني[19] و نانوسيليكا[14] با استفاده از ترکیب روشهای اختلاط مکانیکی و فراصوت جهت جلوگیری تشكيل كلوخه انجام شده است چراكه بهعلت تمايلزياد اين نانوذرات به جذب یکدیگر، امکان تشکیل کلوخه درآنها بسیار زیاد است[20]. مثالهايي وجود دارند كمحتى با استفاده از چندینروش اختلاط بهدلیل وجود جذب پایین بین رزین و نانو ذرات همچنان مخلوط ناهمگن باقی میماند اما با اصلاح سطحنانوذرات تاحدی می توان این مشکل را حل کرد. به کمک اصلاحسطح و پخش مناسب ذرات در رزین، یک سوسپانسیون سرامیکی مناسب حاصل می شود. در تحقیقی که در سال 2003 بر روی نانوسیلیکا و رزین آکریلیک انجام گرفت [21] محققین توانستند با اصلاح سطحآلی نانوذرات مخلوطی با پایداری بیشتر تهیه کنند. این اصلاح سطح با گروههای متاکریلات انجام گردید که امکان تشکیل باندهای کووالانسی بین نانوذره و رزین را فراهم می کرد. در پژوهشی دیگر با اصلاح سطح آلی نانو ذرات مونت موریلونیت<sup>2</sup> بهبود در حرکت آزادانه در زنجیرهای در حال رشد دیدهشد که باعث افزایش واکنش گرماده و سرعت یخت در سيستم گرديد[22].

برای ایجاد درک بهتری از عوامل موثر بر میزان پرکننده لازم برای رسیدن به خواص بهینه در بازه ویسکوزیته مناسب برای چاپگرهای سه بعدی رایج رومیزی با مکانیسم تابش از زیر، در این پروژه رزین پخت نوری رایج پایه متاکریلاتی با نانوذرات سیلیکا دارا و فاقد اصلاح سطحی در درصدهای پرکننده مرسوم تهیه و تاثیر آن بر خواص پخت نوری و همچنین خواص فیزیکی و مکانیکی آنها مورد مطالعه قرار گرفت.

# 2- بخش تجربی

### 2-1- مواد و تجهيزات مورد استفاده

در این قسمت به شرح مواد و وسایل مورد استفاده پرداخته می شود. رزین استفاده شده در این تحقیق، رزینی با ساختمان متاکریلاتی حساس به نورفرابنفش با نام تجاری Maancure 2500 تولید شده توسط شرکت مان بسپار ایرانیان می باشد. نانوذره سیلیکا در ابعاد 15-20 نانومتر از شرکت فدک جهت

افزودن به رزین تهیه شد. نانو ذرات در حلال استون تولید شده توسط شرکت مرک آلمان پخش شدند و به منظور اصلاح سطح آنها از 3- (تری متوکسی سیلیل) پروپیلمتاکریلات ساخت شرکت سیگما آلدریچ استفاده شد. چاپ قطعات توسط یک چاپگر سهبعدی ساخت ایران از نوع PLP با نام 2000 انجام شد. برای فرآیند پساپخت قطعات چاپ شده، از محفظه VU شد. برای فرآیند پساپخت قطعات چاپ شده، از محفظه VU نانومتر و 12 عدد LED با قدرت 3 وات با طول موج 385 نانومتر و 12 عدد DLP وات با طول موج 405 نانومتر استفاده شد. به منظور یافتن بهترین زمان پساپخت سختی سطح توسط دستگاه بارکول اندازه گیری شد. برای تعیین استحکام، مدول و شد. نمونههای دمبلی شکل پس از چاپ و پساپخت با سرعت شد. نمونههای دمبلی شکل پس از چاپ و پساپخت با سرعت کشش Santam 2000 ماخت.

### 2-2- روش آماده سازی نمونهها

در این پژوهش نمونههایی حاوی سه درصد وزنی مختلف نانوذرات سیلیکا تهیه شدند. در ابتدا با توجه به گزارش مبنی بر اینکه مقدارهای بالاتر از 2 درصد وزنی از نانو ذرات سیلیکا به دلیل کلوخه شدن باعث کاهش خواص مکانیکی میشوند[14]، در مرحله اول نمونههای حاوی 1 و 3 درصد ساخته شد. اما باتوجه به اینکه در 3 درصد وزنی بهبود خواص مشاهده شد، نمونه 5 درصد نیز ساخته شد [23] که در این نمونه کلوخه شدن نانوذرات و کاهش خواص مشاهده گردید. وجود روند افزایشی و سپس کاهشی (وجود نمونه بهینه درمیانه محدوده انتخاب شده) نشان از انتخاب صحیح محدوده درصد نانوذرات دارد.

# 2-2-1- تهیه رزین حاوی نانو ذره بدون اصلاح سطح

مراحل افزودن نانو ذره بدین تر تیب میباشد:

ابتدا مقدار گرم مورد نیاز از نانو سیلیکا برای تهیه رزین حاوی نانو ذره با درصد وزنی مشخص، محاسبه و وزن گردید. سپس نانو ذره وزن شده به حدود 200 میلی متر استون مرک اضافه گردید. محلول بهدست آمده تحت اولتراسونیک قرار گرفت (3 دوره 10 دقیقه ای با شرایط 0/3 ثانیه خاموش 7/7 ثانیه روشن با قدرت 80 وات [24] توسط دستگاه هموژنایزر اولتراسونیک مدل HD3200 ساخت شرکت Bandelin کشور آلمان). در مرحله بعد رزین به محلول اولتراسونیک شده اضافه گردید. در نهایت رزین حاوی استون و نانو ذره بر روی گرمکن برقی قرار گرفت. دمای گرمکن برقی طوری تنظیم گردید که دما مخلوط

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Homogenizer 2 Montmorillonite

70 درجه سانتی گراد باشد.

پس از چند ساعت توسط وزن کردن مخلوط، از تبخیر کامل استون اطمینان حاصل گردید و درنهایت رزین در خلاء قرار گرفت تا باقی مانده احتمالی استون نیز تبخیر گردد.

# 2-2-2- تهیه رزین حاوی نانو ذره اصلاح سطح شده

مراحل اصلاح و افزودن نانو ذره بدين ترتيب ميباشد:

ابتدا مقدار گرم مورد نیاز از نانو سیلیکا برای تهیه رزین حاوی نانو ذره با درصد وزنی مشخص، محاسبه و وزن گردید. سپس نانو ذره وزن شده به حدود 200 میلی متر استون مرک اضافه گردید. محلول بهدست آمده تحت فراصوت قرار گرفت (3 دوره 10 دقیقه ای با شرایط 3/0 ثانیه خاموش 7/0 ثانیه روشن با قدرت 80 وات). سپس ارگانو سیلان به اندازهی نصف وزن نانوذرات به مخلوط فوق اضافه گردید و به مدت 24 ساعت در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت[25]. در مرحله بعدی به منظور باز شدن کلوخه های احتمالی تشکیل شده در محلول پس از 24 ساعت قرار گیری بر روی همزن مغناطیسی، محلول دوباره تحت اولتراسونیک به مدت 10 دقیقه با شرایط بیان شده قرار گرفت سپس رزین به محلول اولتراسونیک شده اضافه گردید.

در نهایت رزین حاوی استون و نانو ذره اصلاح شده بر روی گرمکن برقی قرار گرفت. دمای گرمکن برقی طوری تنظیم گردید که دما محلول 70 درجه سانتی گراد باشد. پس از چند ساعت توسط وزن کردن محلول، تبخیر کامل استون حاصل گردید. برای اطمینان از تبخیر کامل استون ، رزین در خلاء قرار گرفت تا باقی مانده استون نیز تبخیر گردد.

به منظور تشخیص اصلاح سطح انجام شده بر روی نانوذرات سیلیکا آزمون طیف سنجی تبدیل مادون قرمز فوریه انجامشد. در این آزمون از دستگاه طیف سنجی Bruker IFS 48 کشور آلمان با منشور 5-KRS و زاویه برخورد 45 درجه استفادهشد.

**2-2-3- چاپ تست مدل به منظور یافتن زمان بهینه تابش** برای چاپ قطعاتی با دقت و ظرافت مناسب زمان بهینه تابش برای رزین اندازه گیری شد. معیار انتخاب بهترین زمان تابش وضوح و کامل بودن تست مدلی است که انتخاب شده است. برای انجام اینکار تست مدل در زمانهای مختلف تابش چاپ گردیده است و در زمانی که تست مدل به طور کامل چاپ گردید آن زمان به عنوان زمان تابش بهینه انتخاب شد. اینکار هر بار برای درصدهای مختلف نانو ذره در رزین تکرار گردید. در

شكل 1 تصوير تست مدل ديده مىشود.



Fig. 1 Test model to find the optimal exposure time  $\mathbf{\hat{h}}$  شکل 1 تست مدل به منظور یافتن زمان بهینه تابش

2-2-4- چاپ نمونهها و نحوه انجام آزمون بارکول

به منظور بررسی تاثیر اضافه کردن نانو ذرات سیلیکا بر سختی سطح قطعات و نیز یافتن بهترین زمان پساپخت، تست سختی سطح بارکول انجام گردید. در این روش مقدار سختی سطح نمونهها توسط نفوذ سمبه فولادى تيز به داخل نمونه اندازه گيرى می شود. بازه اندازه گیری در این روش بین OB تا 100B میباشد. مقدار سختی سطح در روش بارکول میتواند به عنوان معیاری از درجه پخت در نظر گرفته شود که باعث می شود این روش بیشتر برای اندازه گیری سختی سطح پلاستیکهای سخت بخصوص رزينهاى گرماسخت تقويت شده مورد استفاده قرار گیرد [26]. این آزمون توسط دستگاه بار کول ساخت شرکت Gardner آمریکا مدل GYZJ 934-1 انجام شد. برای انجام این آزمون نمونه هایی در ابعاد 20×20×5 میلے متر مکعب چاپ شدند و به منظور انجام یسایخت تحت نور فرابنفش قرار گرفتند. با توجه به اینکه میزان دریافت نور در آخرین لایهای<sup>۲</sup> که چاپ می شود و اولین لایه ای که ساخته می شود<sup>2</sup> متفاوت است آزمون بارکول برای هر دو سطح انجام شد. در این آزمون پنج نقطه در مکانهای مختلف هر نمونه تعیین و سختی آنها اندازه گیری شد. سپس میانگین نتایج بدست آمده محاسبه و بعنوان سختی سطح قطعه ثبت شد.

### 2-2-5- چاپ نمونههای تست کشش

برای تعیین استحکام، مدول و ازدیاد طول در نقطه شکست، بر روی نمونهها آزمون کشش انجام شد. نمونههای دمبلی شکل مطابق استاندارد ISO-527 چاپ شده و سپس تحت فرایند پساپخت قرار گرفتند.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Last <sup>2</sup> First

### حد

# 3- نتيجەگىرى

# 3-1- زمان بهينه تابش

همان طور که در بخش قبل بیان شد برای چاپ قطعاتی با دقت و ظرافت مناسب زمان بهینه تابش برای رزین با درصدهای مختلف نانو ذره باید اندازه گیری شود. این زمان نباید آنقدر کوتاه باشد که باعث پایین بودن استحکام قطعه شود و نه آنقدری زیاد باشد که پخش نور در رزین باعث کاهش دقت و ظرافت قطعه گردد. زمانهای بهینه برای چاپ قطعات با رزینهای حاوی درصد مختلف نانو ذره در جدول 1 بیان گردید. همانطور که نتايج نشان ميدهند با افزايش مقدار نانو ذره به دليل پراكنش و پخش بیشتر نور زمان بهینه تابش افزایش می یابد. زمان تابش بهینه برای نمونههای حاوی نانوذرات اصلاح نشده و اصلاح شده یکسان درنظر گرفته شدند. در شکلهای 2 تـا 4 تصاویر نمونـه های چاپ شده برای به دست آوردن زمان بهینه پخت در نمونه های فاقد پرکننده نشان داده شدهاند.



Fig. 2 uncompleted 3D printed test models with pure resin by optimal exposure time 1.4 sec شکل 2 تست مدل چاپ شده به صورت ناقص از رزین خالص با زمان تابش بهينه 1/4 ثانيه



Fig. 3 Uncompleted 3D printed test models with pure resin by optimal exposure time 1.6 sec

شكل 3 تست مدل چاپ شده به صورت ناقص از رزين خالص با زمان تابش بهينه 1/6 ثانيه



Fig. 4 Completed 3D printed test models with pure resin by optimal exposure time 2.2 sec

شکل 4 تست مدل چاپ شده به صورت کامل از رزین خالص با زمان تابش بهينه 2/2 ثانيه

	۔ول I زمان بھینہ تابش
Table 1 The optimum exposure time	
زمان بھینہ تابش (ثانیہ)	نانو ذره سيليكا
2/2	%O

#### 2/2 %1 2/3%3 2/4 %5

### 3-2- پساپخت و سختی نمونههای چاپ شده

پس از چاپ قطعات توسط دستگاه چاپگر سهبعدی، قطعات باید به منظور رسیدن به خواص مکانیکی مناسب و کامل شدن پخت یک مرحله پساپخت را پشت سر بگذارند. پساپخت نمونههای رزین خالص و رزین های حاوی نانو ذرات به صورت تابش دو طرفه نور فرابنفش به قطعه چاپ شده انجام گردید. به منظور يافتن زمان بهينه يسايخت، آزمون سختي سطح باركول انجام گردید. آزمون سختی سطح بار کول بروی نمونههای چاپ شده از رزین خالص و رزین حاوی 5 درصد وزنی نانوذرات شد. در هر دسته (با و بدون نانو ذرات) 10 گروه نمونه ساخته شد که در زمانهای 0 تا 135 دقیقه در بازههای 15 دقیقهای پساپخت شدند. از هر گروه حداقل 3 نمونه تهیه و آزمایش شد که تکرار یذیری نتایج بررسی شود. نتایج ایـن آزمـون.هـا کـه در مجمـوع شامل انجام 90 آزمون بر روی لایه اول و لایه آخر نمونه ها بود در شکل 5 نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود در ابتدا نتایج سختی هم برای رزین خالص و هم برای رزین حاوی نانوذرات در لایه اول چاپ بیشتر از لایه آخر می باشد، علت این است که لایه اول بیشتر از لایه آخر تحت نور فرابنفش قرار گرفته است، بدین صورت که حین چاپ لایه اول در زمان تابش نور برای چاپ لایههای بعدی همچنان تحت تابش نور فرابنفش قرار مي گيرد (شكل 6).

این نتایج نشان میدهند که افزودن نانوذرات باعث افزایش سختی سطح نمونهها گردیده که البته در زمانهای اولیه يسايخت اين تفاوت بسيار چشمگير مي باشد اما با افزايش زمان یسایخت این اختلاف کمتـر مـی گـردد. همچنـین یـس از 105 دقیقه تابش نور فرابنفش در هر دو نمونه، خطی شدن سختی سطح و ثابت شدن مقدار آن مشهود است. در نتیجه زمان يسايخت 105 دقيقه به عنوان زمان بهينه يسايخت براي تمام نمونهها در درصدهای مختلف نانو ذره در نظر گرفته شد.

3-3- نتايج آزمون طيفسنج مادون قرمز تبديل فوريه به منظور بررسى موفقيت آميز بودن اصلاحسطح نانوذرات آزمون

Silane Surface modified SiO 2.5 2.0 1.5 1.0 1720 2925 0 C-0 =CH2 0.5 2500 3000 3500 500 1000 1500 2000 Wavenumber(cm-1)

Fig. 8 Adsorption peaks of silica nanoparticles with and without surface modification and liquid 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate

شکل 8 طیفهای جذب نانوذرات بدون اصلاح سطح، 3-(تری متوکسی سیلیل) پروپیلمتاکریلات و نانوذرات اصلاح شده

> 4-3- نتایج آزمون کشش 3-4-1- مدول کششی نمونهها

با استفاده از نتایج تست کشش میتوان مدول، استحکام کششی و ازدیاد طول تا شکست را اندازه گرفت. در شکل 9 نتایج مدول بدست آمده از تست کشش دیده میشود، در این شکل حرف S پس از درصد نمایانگر نانوذرات اصلاح سطح شده میباشد. با توجه به نتایج بدست آمده مدول رزین حاوی 3درصد وزنی نانوذرات سیلیکا بدون اصلاح سطح بالاترین مقدار را داراست. در رزین 1 درصد بدون اصلاح و اصلاح شده بدلیل پایین بودن مقدار نانو ذرات و درنتیجه آن پایین بودن ویسکوزیته رزین، ته نشینی رخ میدهد و در اینجا افزودن نانو ذرات نه تنها مدول را افزایش نمیدهد بلکه باعث کاهش آن نسبت به نمونه خالص نیز میشود.



**شكل 9** نتايج مدول كششى

با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی (شکلهای 10و11) دیده میشود که در رزین حاوی 5 درصد وزنی پخش نانوذرات طیف سنجی تبدیل مادون قرمز فوریه گرفتهشد. در شکل 7 ساختار مولکولی 3-(تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات به نمایش درآمدهاست همچنین طیفهای جذب نانوذرات بدون اصلاح سطح، 3-(تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات و نانوذرات اصلاح شده در شکل 8 آورده شده اند.

پیک جذب در 1720 مربوط به گروه کربونیل استری[28] و پیک جذب در 2925 مربوط به گروه متیلن[29] موجود در 3-(تری متوکسی سیلیل) پروپیلمتاکریلات میباشد که در ابتدا در طیف مربوط به سیلیکا دیدهنشدند اما پس از اصلاح سطح توسط سیلان مورد نظر پیکها در طیف نانوسیلیکا اصلاح شده ظاهرشدند که نشان دهنده سطح اصلاح شده نانوذرات سیلیکا میباشد.



Fig. 5 Surface hardness printed for pure resins and resin 5% .wt شکل 5 سختی سطح نمونههای چاپ شده برای رزین خالص و رزین5%



**Fig. 6** A schematic of the ultraviolet light gradients received by a sample during printing



Fig. 7 Molecular structure of 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate شکل 7 ساختار مولکولی 3-(تری متوکسی سیلیل) پروپیلمتاکریلات

-CH-

به دلیل بالا بودن درصد آن به طور مناسب انجام نگرفته و در نتیجه مدولی پایینتر از رزین 3 درصد وزنی (با پخش بهتر) بدست آمدهاست.



**شکل 10** تصاویر میکروسکوپ الکترونی از قطعه چاپ شده رزین5%



**شکل 11** تصاویر میکروسکوپ الکترونی از قطعه چاپ شده رزین%3

اصلاح سطح به منظور افزایش سازگاری سطح نانوذرات و رزین

انجام می گیرد که این کار منجربه بهبود اتصال بین سطح نانوذرات و رزین می شود [30]. نتایج مدول در نمونه های حاوی نانوذرات اصلاح شده به غیر از آدرصد که کمترین مقدار را دارد در 3 و 5 درصد به یکدیگر نزدیک هستند. در واقع با اصلاح سطح بخش دیگری به سیستم اضافه می شود که این بخش بین سطح نانوذرات و رزین پلیمری قرار می گیرد. به دلیل منعطف بودن این بخش ار گانو سیلانی افزایش مدول نسبت به حالت خالص بسیار ناچیز است [31].

البته لازم به ذكر است كه افزودن نانوذرات باعث كاهش آزادی حرکت زنجیرهای پلیمری می شود [32] که این امر با اصلاح سطح شدت مى يابد، اصلاح سطح ذرات معدنى توسط عاملهای سازگارکنندهی ارگانو سیلانی یک راه متداول برای بهبود چسبندگی سطح و پایداری نانوذرات میباشد [33] درنتيجه حركت زنجيرها در مرحله چاپ و پساپخت محدود می گردد که این محدودیت می تواند باعث کاهش میزان رشد زنجیرها شده و اثرکاهشی بر مدول داشته باشد ولیکن همزمان بهدلیل بهبود اتصال نانوذرات و زنجیرهای پلیمر و درنتیجه كاهش آزادى حركت زنجيرها مدول مى تواند افزايش يابد. همچنین با اصلاح سطح بخش دیگری به سیستم اضافه می شود، این بخش بین سطح نانوذرات و رزین پلیمری قرار می گیرد که منعطف بودن این بخش ارگانوسیلانی نیز میتواند اثرکاهشی بر مدول داشتهباشد [31]. درنتیجهی برهم افزایی موارد بیان شده، اثر افزایش بسیار کمی در مدول نسبت به نمونه خالص دیده مىشود.

### 3-4-3-استحكام كششى

در شکل 12 استحکام نمونه ها با هم مقایسه شده است. همان طور که مشاهده می شود استحکام نمونه چاپ شده با رزین حاوی 3درصد وزنی نانوذرات بدون اصلاح سطح بالاتر از نمونه های دیگر می باشد که علت آن پخش بهتر و ویسکوزیته مناسب است. در رزین حاوی 5درصد وزنی نانوذرات بدون اصلاح سطح به دلیل پخش نامناسب نانو ذره و ایجاد کلوخه، در قطعه هنگام کشش نقص ایجاد شده و نتایج استحکام آن پایین تر از نمونه های دیگر می باشد.

همچنین مشاهده می گردد که استحکام نمونه حاوی 1 % وزنی نانوذرات اصلاح سطح شده برابر با استحکام نمونه خالص است درحالی که انتظار میرفت به دلیل پایین بودن مقدار نانوذرات و ته نشینی در رزین باعث افت آن نسبت به حالت خالص گردد، اما به دلیل بهبود جزیی حاصل از اصلاح سطح



Fig. 12 Tensile strength results



**شکل 13** نتایج ازدیاد طول تا شکست

### 4- جمع بندی

این تحقیق به منظور بررسی تغییرات خواص کششی و سختی سطح رزینهای پخت نوری برای استفاده در چاپ سه بعدی توسط افزودن نانوذرات سیلیکا صورت گرفتهاست. باتوجه به نتایج بهدستآمده نمونههای حاوی 3درصد وزنی نانوذرات سیلیکا با افزایش 5/7 درصدی مدول کششی و 2/3 درصدی استحکام نسبت به نمونههای خالص بهترین نتایج را داشتند.

در بین نمونههای حاوی نانوذرات اصلاح سطح شده نیز نمونه حاوی 3 درصد وزنی نانوذره اصلاح شده، بهترین نتایج را نشان داد. استحکام این نمونه نسبت به نمونه خالص 8/8 درصد افزایش نشان داد. البته تغییر در مدول نسبت به نمونه خالص ناچیز بود. همچنین مشاهده شد اعمال اصلاح سطح باعث افزایش ازدیارطول تا شکست نمونهها نسبت به نمونههای بدون اصلاح شدهاست.

همانطور که نتایج نشان داد افزودن نانوذرات سیلیکا

تغییری در مقدار استحکام روی ندادهاست. در 3 و 5 درصد وزنی نانوذرات اصلاح سطح شده افزایش استحکام دیده می شود که نتایج 3 درصد وزنی بالاتر است.

همان طور که در قبل نیز بیان شد نانوذرات به دلیل نسبت سطح به جرم بالایی که دارند خواص منحصر به فردی از خود نشان میدهند در نتیجه پخش بهتر نانوذرات و باز شدن کلوخههای بزرگ و تبدیل آنها به ذرات ریزتر باعث میشود که سطح بیشتری از نانوذرات بتواند در تماس با ماتریس پلیمری قرار بگیرد. این افزایش سطح باعث افزایش تعداد گروههای فعال در سطح نانوذرات در تماس با عوامل بیرونی میشود [7] که این امر افزایش واکنش پذیری و بهبود اصلاح سطح را نتیجه میدهد درنتیجه استحکام افزایش بیشتری داشته است.

همچنین در قبل نیز اشاره شد که با اصلاح سطح عضو دیگری به سیستم اضافه می شود که این عضو بین سطح نانوذرات و رزین پلیمری قرار می گیرد. به دلیل منعطف بودن این عضو مدول کم می شود اما چون توانایی نمونه برای افزایش کرنش بیشتر می شود، استحکام نهایی نمونه نیز افزایش می یابد.

### 3-4-3- ازدیاد طول تا شکست

نتایج ازدیاد طول تا شکست نمونههای چاپ شده با رزینهای مختلف در شکل 13 ارائه شدهاند. مطابق انتظار با افزایش درصد وزنی نانو ذرات بدون اصلاح سطح، ازدیاد طول تا شکست نمونهها کاهش یافته است. افزودن نانوذرات به دلیل کاهش چقرمگی نمونه باعث کاهش ازدیاد طول تا شکست در نمونههای حاوی نانوذرات شده است درنتیجه با افزایش میزان نانو ذرات ازدیاد طول تا شکست کاهش مییابد[31].

ازدیاد طول تا شکست نمونه حاوی 3 درصد وزنی نانوذرات اصلاح شده بیشتر از نمونههای دیگر و نزدیک به رزین خالص میباشد که این امر نشان میدهد افزودن نانو به مقدار بهینه همراه با اصلاح سطح باعث شکنندهتر شدن نمونه نشدهاست، همچنین به دلیل پخش بهتر نانوذرات در 3% وزنی، اصلاح سطح بهتر بوده و اصلاح سطح بهتر به دلیل حضور پر رنگ تره بخش منعطف ارگانو سیلانی باعث شده تا چقرمگی نمونه نسبت به نمونههای بدون اصلاح سطح افزایش یابد درنتیجه نمونه کرنش بیشتری را تحمل میکند[31].

همچنین با مقایسهی نتایج نمونههای حاوی نانوذرات اصلاح سطح شده با حالت بدون اصلاح سطح این نتیجه حاصل می شود که اصلاح سطح، ازدیادطول تا شکست را افزایش داده و نمونه چقرمه تر رفتار می کند[31]. Oct. 2005.

- [13] M. Gurr, D. Hofmann, M. Ehm, Y. Thomann, R. Kubier, and R. Mülhaupt, "Acrylic nanocomposite resins for use in stereolithography and structural light modulation based rapid prototyping and rapid manufacturing technologies," *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 18, No. 16, pp. 2390–2397, 2008.
- [14] H. Liu and J. Mo, "Study on nanosilica reinforced stereolithography resin," J. Reinf. Plast. Compos., Vol. 29, No. 6, pp. 909–920, 2010.
- [15] D. Lin *et al.*, "3D stereolithography printing of graphene oxide reinforced complex architectures," *Nanotechnology*, Vol. 26, No. 43, p. 434003, 2015.
- [16] Y. Duan, Y. Zhou, Y. Tang, and D. Li, "Nano-TiODN2/DN-modified photosensitive resin for RP," *Rapid Prototyp. J.*, Vol. 17, No. 4, pp. 247–252, Jun. 2011.
- [17] J. Z. Manapat, Q. Chen, P. Ye, and R. C. Advincula, "3D Printing of Polymer Nanocomposites via Stereolithography," *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 302, No. 9, pp. 1–13, 2017.
- [18] "A Primer on Ultrasonication." [Online]. Available: https://opsdiagnostics.com/notes/ranpri/rpsonication 101.htm. [Accessed: 20-Sep-2019].
- [19] J. H. Sandoval and R. B. Wicker, "Functionalizing stereolithography resins: Effects of dispersed multi-walled carbon nanotubes on physical properties," *Rapid Prototyp. J.*, Vol. 12, No. 5, pp. 292–303, 2006.
- [20] A. C. De Leon, Q. Chen, N. B. Palaganas, J. O. Palaganas, J. Manapat, and R. C. Advincula, "High performance polymer nanocomposites for additive manufacturing applications," *React. Funct. Polym.*, Vol. 103, pp. 141–155, 2016.
- [21] G. C. Xu, A. Y. Li, L. De Zhang, G. S. Wu, X. Y. Yuan, and T. Xie, "Synthesis and characterization of silica nanocompositein situ photopolymerization," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 90, No. 3, pp. 837–840, Oct. 2003.
- [22] C. Esposito Corcione, R. Striani, F. Montagna, and D. Cannoletta, "Organically modified montmorillonite polymer nanocomposites for stereolithography building process," *Polym. Adv. Technol.*, Vol. 26, No. 1, pp. 92–98, 2015.
- [23] Z. Weng, Y. Zhou, W. Lin, T. Senthil, and L. Wu, "Structure-property relationship of nano enhanced stereolithography resin for desktop SLA 3D printer," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, Vol. 88, pp. 234–242, 2016.
- [24] S. M. Mirabedini, M. Behzadnasab, and K. Kabiri, "Effect of various combinations of zirconia and organoclay nanoparticles on mechanical and thermal properties of an epoxy nanocomposite coating," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, Vol. 43, No. 11, pp. 2095–2106, Nov. 2012.
- [25] M. Behzadnasab, S. M. Mirabedini, K. Kabiri, and S. Jamali, "Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO2 nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution," *Corros. Sci.*, Vol. 53, No. 1, pp. 89–98, Jan. 2011.

نتوانسته است خواص کششی نمونههای رزینهای پخت نوری برای استفاده در چاپ سه بعدی را به طور چشمگیری افزایش دهد هرچند که باعث تضعیف خواص نیز نشده است. اما افزایش سختی سطح برای لایه آخر و اول نمونه حاوی 5 درصد وزنی نانوذرات سیلیکا در مقایسه با نمونه خالص در حالت بدون پساپخت به ترتیب 76 و 46 درصد و پس از کامل شدن پساپخت (105 دقیقه) 16 و 15 درصد بودهاست. از اینرو میتوان نتیجه گرفت افزودن نانوذرات سیلیکا به منظور افزایش مقاومت سطحی قطعه بسیار حائز اهمیت است.

### 5- مراجع

- [1] C. Munson, *Make to Demand with 3-D Printing: The Next Big Thing in Inventory Management?* Pearson Education, 2013.
- [2] I. Gibson, D. W. Rosen, and B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies*. Boston, MA: Springer US, 2010.
- [3] V. Dijk, "Additive manufacturing: will it be a potential game changer for the aerospace manufacturing industry? a qualitative study of technology adoption," 2016.
- [4] P. J. Bártolo, Stereolithography Materials, Processes and Applications. Boston, MA: Springer US, 2011.
- [5] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, and D. Hui, "3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective," *Compos. Part B Eng.*, Vol. 110, pp. 442–458, 2017.
- [6] M. Behzadnasab, M. Hosseini, "Optimization of Physical-Mechanical Properties of light cure Resins for use in 3D printing by micro and nano additives for industrial applications," *Iran. J. Manuf. Eng.*, Vol. 6, No. 8, pp. 33–42, 2020.
- [7] M. Naito, T. Yokoyama, K. Hosokawa, and K. Nogi, Nanoparticle Technology Handbook. 2018.
- [8] P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, "Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities," *Materials Research*, Vol. 12, No. 1. Universidade Federal de Sao Carlos, pp. 1–39, 2009.
- [9] R. K. G. Sati N. Bhattacharya, Musa Rasim Kamal, Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice. Carl Hanser Publishers, 2008.
- [10] Y.-W. M. Aravind Dasari, Zhong-Zhen Yu, Polymer Nanocomposites: Towards Multi-Functionality. Springer, 2016.
- [11]X. F. Yao, H. P. Zhao, and H. Y. Yeh, "Micro/nanoscopic Characterizations of Epoxy-Silica Nanocomposites," *J. Reinf. Plast. Compos.*, Vol. 25, No. 2, pp. 189–196, Jan. 2006.
- [12] M. Sangermano, G. Malucelli, E. Amerio, A. Priola, E. Billi, and G. Rizza, "Photopolymerization of epoxy coatings containing silica nanoparticles," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 54, No. 2, pp. 134–138,

Adv. Nanocomposites - Synth. Charact. Ind. Appl., 2011.

- [31] O. Aso, J. I. Eguiazábal, and J. Nazábal, "The influence of surface modification on the structure and properties of a nanosilica filled thermoplastic elastomer," *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 67, No. 13, pp. 2854–2863, 2007.
- [32] G. Taormina, C. Sciancalepore, M. Messori, and F. Bondioli, "3D printing processes for photocurable polymeric materials: technologies, materials, and future trends," *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.*, Vol. 16, No. 3, pp. 151–160, 2018.
- [33] J. S. Yun, T. W. Park, Y. H. Jeong, and J. H. Cho, "Development of ceramic-reinforced photopolymers for SLA 3D printing technology," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, Vol. 122, No. 6, p. 629, Jun. 2016.

- [26] C. A. Harper and E. M. Petrie, *Plastics Materials* and *Processes*. 2003.
- [27] Y. Yang, L. Li, and J. Zhao, "Mechanical property modeling of photosensitive liquid resin in stereolithography additive manufacturing: Bridging degree of cure with tensile strength and hardness," *Mater. Des.*, Vol. 162, pp. 418–428, 2019.
- [28] "IR table." [Online]. Available: https://www.chem.ucla.edu/~bacher/General/30BL/I R/ir.html. [Accessed: 22-Feb-2020].
- [29] [H.-L. Su, J.-M. Hsu, J.-P. Pan, and C.-S. Chern, "Silica nanoparticles modified with vinyltriethoxysilane and their copolymerization withN,N'-bismaleimide-4,4'-diphenylmethane," J. Appl. Polym. Sci., Vol. 103, No. 6, pp. 3600–3608, Mar. 2007.
- [30] L. S. Wang and R. Y. Hong, "Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Nanoparticles,"