T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUVVETE DUYARLI KARBON NANOTÜP/POLİMER BAZLI ELEKTROEĞİRİLMİŞ ESNEK NANOLİFLERİN SENTEZİ VE ELEKTROMEKANİK PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Şule Pınar CİNFER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Abdulkadir ŞANLI

Ocak, 2022

Sensitivity: Public

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUVVETE DUYARLI KARBON NANOTÜP/POLİMER BAZLI ELEKTROEĞİRİLMİŞ ESNEK NANOLİFLERİN SENTEZİ VE ELEKTROMEKANİK PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Şule Pınar CİNFER tarafından hazırlanan tez çalışması 13.01.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Abdulkadir ŞANLI
Türk-Alman Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Tarık EREN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Hasan Birol ÇOTUK, Üye
Marmara Üniversitesi _____

Sensitivity: Public

Danışmanım Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Kuvvete Duyarlı Karbon Nanotüp/Polimer Bazlı Elektroeğirilmiş Esnek Nanoliflerin Sentezi Ve Elektromekanik Performansının İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Şule Pınar CİNFER

İmza

Sensitivity: Public

Aileme

Sensitivity: Public

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bana yol göstermiş, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşmış ve yapmış oldukları değerli eleştiri ve yorumlarıyla farklı bakış açıları kazandırmış danışmanım Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ'a ve eş danışmanım Dr. Abdulkadir ŞANLI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Gösterdiği ilgi, sunmuş olduğu imkanlar ve paylaştığı bilgi birikimiyle tez çalışmama büyük katkıda bulunmuş olan Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü araştırma görevlisi Yüksek Kimyager Volkan UĞRAŞKAN'a, sundukları yardımlarla göstermiş oldukları destek için Metalurji ve Malzeme Mühendisi Berkay ÇAĞDAŞ'a ve YTÜ Biyoteknoloji Laboratuvarında çalışan arkadaşlarıma sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Proje Mühendisi olarak çalıştığım ARÇELİK firması Merkez AR-GE bünyesinde yer alan, Metal-Yüzey Ailesi'ne sunmuş olduğu imkanlar ve destekler için teşekkür ederim.

Son olarak ise; bütün başarılarımın temeli olan, çıktığım her yolda maddi ve manevi desteklerini bana daima hissettiren, karşılaştığım bütün zorlukları benimle birlikte göğüsleyen ve ilk öğretmenlerim olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Şule Pınar CİNFER

Sensitivity: Public

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ viii

ŞEKİL LİSTESİ xi

TABLO LİSTESİ xiii

ÖZET xiv

ABSTRACT xvi

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 5

1.3 Hipotez 6

2 ESNEK KUVVET SENSÖRLERİ 7

2.1 Esnek Kuvvet Sensörlerinin Çalışma Mekanizması 7

2.1.1 Piezoelektrik Tipi Kuvvet Sensörleri 9

2.1.2 Kapasitif Tipi Kuvvet Sensörleri 11

2.1.3 Piezorezistif Tipi Kuvvet Sensörleri 12

2.2 Esnek Kuvvet Sensörlerinde Kullanılan Malzemeler 13

2.2.1 Elastomer Substrat 14

2.2.2 Aktif İletken Malzemeler 15

2.3 Kuvvet Sensörlerinin Üretim Yöntemleri 23

2.3.1 Elektroeğirme Yöntemi 23

3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 31

3.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar 31

3.1.1 Kullanılan Malzemeler 31

3.1.2 Kullanılan Cihazlar 32

3.2 Deneysel Çalışmalar 32

3.2.1 TPU Çözeltisinin Elektroeğrilmesi 32

3.2.2 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (ÇDKNT) Çözeltisinin Optimize Edilmesi 33

3.2.3 Elektroeğrilmiş TPU üzerine Karbon Nanotüp Kaplama 34

3.3 Karakterizasyon Yöntemleri 35

3.3.1 Mikroskop İncelemeleri 35

3.3.2 Kimyasal Yapı Analizi 35

Sensitivity: Public

3.3.3 Elektriksel Ölçümler……36
4 SONUÇ VE ÖNERİLER 39
4.1 Mikroskobik Yapı Ölçümleri 39
4.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)……39
4.2 Kimyasal Yapı Analizi 42
4.2.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi……..42
4.2.2 Zeta Potansiyeli……46
4.2.3 UV-Vis Analizi……..50
4.3 Elektriksel Ölçümler 52
4.3.1 Direnç Ölçümleri…… .52
4.3.2 Numunelerin Piezorezistif Karakterizasyonları……...54
4.3.3 Yüzey Direnci Ölçümleri (Dört Nokta Prob)……57
4.4 Genel Sonuçlar 59
4.4.1 KNT Çözeltilerinin Değerlendirilmesi……..60
4.4.2 KNT Kaplanmış TPU Filmlerin Değerlendirilmesi……..62
4.5 Öneriler 64
KAYNAKÇA 65
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 73

SİMGE LİSTESİ

°	Derece
μ	Mikro
Ω	Ohm
Π	Piezoelektrik katsayısı
σ	Poisson’s oranı
℃	Santigrat Derece

KISALTMA LİSTESİ

A	Plakaların alanı
C	Kapasitans
cm	Santimetre
CTAB	Setrimonyum Bromür
ÇDKNT	Çift Duvarlı Karbon Nanotüp
d	Plakalar arası mesafe
Di	Oluşan yük yoğunluğu
d_{ijk}	Piezoelektrik katsayısı
dk	Dakika
DMF	Dimetil Formamid
dP	Uygulanan basınç
dX	Kantitatif çıkış sinyali
E	Young modülü
f_0	Rezonans frekansı
FT-IR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
GF	Gerinim Faktörü
GPa	Gigapaskal
K	Malzemenin sertlik sabiti
KMK	Kritik misel konsantrasyonu
KNT	Karbon Nanotüp
kV	Kilovolt
mg	Miligram
mg	Miligram
ml	Mililitre
mL	Mililitre
mm	Milimetre
MPa	Megapaskal

mV	Milivolt
NaDDS	Sodyum dodesilsülfat
nm	Nanometre
OLED	Organic Light Emitting Diode
P	Basınç
PANI	Polianilin
PDMS	Polidimetilsiloksan
PEDOT:PSS	Poli (3,4-etilendioksitiofen) poli (stirensülfonat)
PEN	Polietilen Naftalat
PET	Polietilen Tereftalat
pF	Pikofarad
PI	Poliimid
PPY	Polipirol
PU	Poliüretan
R_0	Başlangıç direnci
Ref.	Referans
rpm	Round per meter
S	Basınç hassasiyeti
s	Saniye
sa	Saat
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	Scanning electron microscope
SLS	Sodyum lauril sülfat
TDKNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
THF	Tetrahidrofuran
TPa	Terapaskal
TPU	Termoplastik Poliüretan
UV-vis	Ultraviolet–visible spectroscopy
V	Volt

X	Boyuna gerilme
x_{jk}	Dıştan gelen stres sinyali
YAA	Yüzey aktif ajan
Z	Piezoelektrik malzemenin kalınlığı
ΔR	Direnç değişimi
ε0	Dielektrik sabiti
εr	Plakalar arası mesafenin bağıl geçirgenliği
ρ	Malzemenin yoğunluğu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1 Basınç sınıflandırması ve ilgili uygulamalar 8
Şekil 2. 2 Piezoelektrik mekanizmasının şematik gösterimi 10
Şekil 2. 3 Kapasitif mekanizmasının şematik gösterimi 12
Şekil 2. 4 Piezorezistif mekanizmasının şematik gösterimi.....13
Şekil 2. 5 Termoplastik poliüretanın kimyasal yapısı [45] 15
Şekil 2. 6 Karbon nanotüplerin sarılma şekilleri [52] 16
Şekil 2. 7 Karbon nanotüp çeşitleri [54] 16
Şekil 2. 8 Çok duvarlı karbon nanotüplerin yapıları; a) Matruşka modeli, b) Parşömen modeli [55] 17
Şekil 2. 9 Farklı malzemelerin Young Modülü değerleri [57] 18
Şekil 2. 10 Kovalent fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin şematik gösterimi [67] 20
Şekil 2. 11 Yüzey aktif maddelerin şematik gösterimi.....21
Şekil 2. 12 Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması 22
Şekil 2. 13 Kritik misel konsantrasyonu ve yüzey gerilimi arasındaki ilişki 22
Şekil 2. 14 SDS'in kimyasal yapısı.....23
Şekil 2. 15 CTAB'ın kimyasal yapısı 23
Şekil 2. 16 Elektroeğirme cihazının şematik gösterimi.....24
Şekil 2. 17 Uygulanan voltajın Taylor konisi oluşumuna etkisi 26
Şekil 2. 18 Farklı toplayıcı çeşitleri [87] 27
Şekil 2. 19 Viskozitenin fiber oluşumuna etkisi.....28
Şekil 2. 20 Moleküler ağırlığın fiber oluşumuna etkisi; a) 9.000-10.000 g/mol, b)13.000-23.0000 g/mol, c) 31.000-50.000 g/mol [90].....30
Şekil 3. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan elektroeğirme cihazı..... 33
Şekil 3. 2 SDS içerikli numuneler 36
Şekil 3. 3 CTAB içerikli numuneler 37
Şekil 3. 4 Çekmeye bağlı direnç değişimi test sistemi; a) Mengeneye tutturulmuş numune, b) Mengeneye tutturulmuş numunenin gerilmiş hali 37
Şekil 4. 1 TPU filminin SEM görüntüleri; a) 5.000 büyütme, b) 35.000 büyütme.39
Şekil 4. 2 KNT:SDS içerikli filmlerin SEM görüntüleri; a)TPU/10KNT/100SDS, b)TPU/20KNT/200SDS, c)TPU/30KNT/300SDS, d)TPU/40KNT/400SDS, e)TPU/50KNT/500SDS, f)TPU/100KNT/1000SDS.....40

Şekil 4. 3 KNT:CTAB içerikli filmlerinin SEM görüntüleri; a)TPU/10KNT/50CTAB, b)TPU/20KNT/100CTAB, c)TPU/30KNT/150CTAB, d)TPU/40KNT/200CTAB, e)TPU/50KNT/250 CTAB, f)TPU/100KNT/1000CTAB.....41

Şekil 4. 4 TPU filminin FT-IR spektrumu 43

Şekil 4. 5 TPU/10KNT/100SDS, TPU/20KNT/200SDS, TPU/30KNT/300SDS, TPU/40KNT/400SDS, TPU/50KNT/500SDS ve TPU/100KNT/1000SDS filmlerinin FT-IR spektrumları 44

Şekil 4. 6 TPU/10KNT/50CTAB, TPU/20KNT/100CTAB, TPU/30KNT/150CTAB, TPU/40KNT/200CTAB, TPU/50KNT/200CTAB ve TPU/100KNT/500CTAB filmlerinin FT-IR spektrumları.....45

Şekil 4. 7 SDS1-1, SDS1-5 ve SDS1-10 çözeltilerinin Zeta Potansiyel grafikleri 46

Şekil 4. 8 10KNT/100SDS, 20KNT/200SDS, 30KNT/300SDS, 40KNT/400SDS 50KNT/500SDS ve 100KNT/1000SDS çözeltilerinin Zeta Potansiyel grafikleri 47

Şekil 4. 9 CTAB1-5 ve CTAB1-10 çözeltilerinin Zeta Potansiyel grafikleri.....48

Şekil 4.10 10KNT/100CTAB, 20KNT/200CTAB, 30KNT/300CTAB, 40KNT/400CTAB, 50KNT/500CTAB ve 100KNT/1000CTAB çözeltilerinin Zeta Potansiyel grafikleri.....49

Şekil 4. 11 SDS1-1, SDS1-5 ve SDS1-10 çözeltilerinin UV-vis spektrumu 50

Şekil 4. 12 CTAB1-1, CTAB1-5 ve CTAB1-10 çözeltilerinin UV-vis spektrumu ...51

Şekil 4. 13 Farklı KNT:SDS içerikli çözeltilerin UV-vis spektrumu.....51

Şekil 4. 14 Farklı KNT:CTAB içerikli çözeltilerin UV-vis spektrumu 52

Şekil 4. 15 KNT:SDS içerikli filmlerin direnç grafiği 53

Şekil 4. 16 KNT:CTAB içerikli filmlerin direnç grafiği 53

Şekil 4. 17 a)TPU/10KNT/100SDS ve b)TPU/20KNT/200 SDS, c)TPU/30KNT/300SDS, d)TPU/40KNT/400 SDS, e)TPU/50KNT/500SDS ve f)TPU/100KNT/1000 SDS filmlerinin gerilim/direnç değişimi grafikleri.....54

Şekil 4. 18 a)TPU/10KNT/50CTAB ve b)TPU/20KNT/100CTAB, c)TPU/30KNT/510CTAB, d)TPU/40KNT/200CTAB, e)TPU/50KNT/250CTAB ve f)TPU/100KNT/500CTAB filmlerinin gerilim/direnç değişimi grafikleri.....56

Şekil 4. 19 SDS içerikli numunelerin yüzey direnç grafiği.....58

Şekil 4. 20 CTAB içerikli numunelerin yüzey dirençlerinin grafiği 59

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. 1 Basınç/gerinim sensörlerinin vücut üzerindeki kullanım yerleri [5]....2

Tablo 1. 2 Esnek kuvvet sensörleri hakkında yapılan çalışmalar 5

Tablo 2. 1 Farklı sensör mekanizmalarının avantaj ve dezavantaj karşılaştırma tablosu [37]–[40] 9

Tablo 2. 2 Elektroeğirme prosesini etkileyen parametreler ve etkileri [75]–[83] 25

Tablo 3. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler 31

Tablo 3. 2 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar 32

Tablo 3. 3 ÇDKNT/SDS optimizasyonu için hazırlanan çözeltilerin ÇDKNT/SDS oranlarına karşılık SDS ve ÇDKNT miktarları.....33

Tablo 3. 4 ÇDKNT/CTAB optimizasyonu için hazırlanan çözeltilerin ÇDKNT/CTAB oranlarına karşılık CTAB ve ÇDKNT miktarları 34

Tablo 3. 5 SDS içerikli çözeltilerin bileşenleri ve miktarları 34

Tablo 3. 6 CTAB içerikli çözeltilerin bileşenleri ve miktarları.....35

Tablo 4. 1 FT-IR piklerinin dalgaboyları ve temsil ettikleri bağlar.....42

Tablo 4. 2 SDS içerikli numunelerin yüzey dirençleri 57

Tablo 4. 3 CTAB içerikli numunelerin yüzey dirençleri 58

ÖZET

Kuvvete Duyarlı Nanotüp/Polimer Bazlı Elektroeğrilmiş Esnek Nanoliflerin Sentezi ve Elektromekanik Performansının İncelenmesi

Şule Pınar CİNFER

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Eş-Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Abdulkadir ŞANLI

Esnek basınç/gerinim sensörleri son yıllarda geniş kullanım alanları sebebiyle birçok alanda karşımıza çıkmaktadır. Özellikle giyilebilir sensör ve E-deri olarak kullanımları ile dikkat çeken sensörler insan sağlığının izlenmesi konusunda önem kazanmıştır. Esnek basınç/gerinim sensörleri çalışma mekanizması açısından üç ana başlıkta incelenebilmektedir: piezoelektrik, kapasitif, piezorezistif. Bu mekanizmaların arasından piezorezistif sensörler üretim ve uygulama kolaylığı sebebiyle daha fazla tercih edilmektedir. Piezorezistif sensörler yapı olarak; esnek bir baz yapı ve iletken katkı maddelerinden oluşmaktadır. Sensör üzerine yüklenen basınç veya gerilme ile iletken yapının kendi arasındaki bağlantı noktaları ve dağılımı değişerek direnç değişimine sebep olur. Çalışma mekanizması, basınca veya gerilime bağlı olarak görülen bu direnç değişiminin sinyallere çevrilmesi ile tamamlanmaktadır.

Taban malzeme olarak elastomer malzemeler, iletken katkı malzemeler olarak ise karbon nanotüp (KNT), grafen gibi karbon bazlı metal nano iletkenler yoğun

olarak kullanılmaktadır. Sensör üretimi için en yaygın kullanılan yöntem; polimer çözeltisinin film haline getirildikten sonra karbon bazlı iletken çözelti içerisinde kaplanmasıdır. Karbon bazlı iletkenlerin çözelti içerisinde dağıtılması problem olmaktadır. Bu problemin çözmek için yüzey aktif ajanlar kullanılmaktadır. Homojen bir karbon bazlı çözelti üretmek için çoğunlukla anyonik yüzey aktif ajan olan sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılmakta olup çalışmalarda KNT/SDS oranı değişiklik göstermektedir. Sunulan tez çalışmasında KNT/SDS oranının homojen bir sensör için optimize edilmesi ve KNT/SDS oranının sabit tutularak konsantrasyonun sensör performansına etkisinin gözlemlenmesi amaçlanmıştır. Termoplastik poliüretan (TPU) çözeltisi elektroeğirme ile film haline getirilmiş ve belirlenmiş KNT/Yüzey Aktif Ajan (YAA) çözeltileri içerisine daldırılarak kaplanmıştır. Aynı deney prosesleri anyonik ve katyonik yüzey ajanları arasındaki farkı belirlemek amacıyla katyonik bir yüzey aktif ajan olan setrimonyum bromür (CTAB) ile de gerçekleştirilmiştir.

Karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar incelendiğinde pürüzsüz fiber üretiminin gerçekleştiği ve KNT'lerin başarılı bir şekilde fiberlerin üzerine kaplandığı belirlenmiştir. Filmlerin tümünde KNT konsantrasyonun artışına bağlı olarak direncin düştüğü görülmüştür. Çekmeye bağlı olarak direnç değişimleri incelendiğinde performansı en yüksek sensörün 5,84 GF ile TPU/50KNT/500SDS kodlu film olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektoreğirme, piezorezistif, sensör, yüzey aktif ajan.

ABSTRACT

Synthesis of Force Sensitive Carbon Nanotube/Polymer Based Electrospun Flexible Nanofibers and Investigation of Electromechanical Performance

Şule Pınar CİNFER

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Co-supervisor: Assist. Prof. Dr. Abdulkadir ŞANLI

Flexible pressure/strain sensors have emerged in many areas in recent years due to their wide usage areas. The sensors, which attract attention with their use as wearable sensors and E-skin, have gained importance in monitoring human health. Flexible pressure/strain sensors can be examined under three main headings in terms of their working mechanism; piezoelectric, capacitive, piezoresistive. Among these mechanisms, piezoresistive sensors are more preferred due to their ease of production and application. Piezoresistive sensors consist of a flexible base structure and conductive additives. With the pressure or tension loaded on the sensor, the connection points and distribution of the conductive structure change, causing a change in resistance. The working mechanism is completed by converting this resistance change due to pressure or voltage into signals.

Elastomer materials are used as the base material, and carbon-based metal nanoconductors such as carbon nanotube (CNT) and graphene are used extensively as conductive additive materials. The most common method for sensor fabrication is coating the polymer solution in a carbon-based conductive solution after filming. The dispersion of carbon-based conductors in solution is a problem. Surface active agents are used to overcome this problem. Sodium dodecylsulfate (SDS), an anionic surfactant, is mostly used to produce a homogeneous carbon-based solution, and the CNT/SDS ratio varies in studies. In the presented thesis, it is aimed to optimize the CNT/SDS ratio for a homogeneous sensor and to keep the CNT/SDS ratio constant and to observe the effect of concentration on sensor performance. Thermoplastic polyurethane (TPU) solution was formed into films by electrospinning and coated by immersion in optimized CNT/surfactant solutions. The same test processes were also carried out with cetrimonium bromide (CTAB), a cationic surfactant, to determine the difference between anionic and cationic surface agents.

When the results obtained from the characterization studies were examined, it was determined that smooth fiber production took place and CNTs were successfully coated on the fibers. In all of the films, it was observed that the resistance decreased depending on the increase in CNT concentration. When the resistance changes due to strain were examined, it was determined that the sensor with the highest performance was the TPU/50KNT/500SDS coded film with 5.84 GF.

Keywords: Electrospinning, piesorezistive, sensor, surfactant.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda yüksek performanslı akıllı malzeme gelişiminin hızlanmasıyla sensör teknolojisinin hayatımıza girişi ivme kazanmıştır. Basınç/gerinim sensörleri 1954 yılında Smith'in silikon ve germanyum basınç dirençlerini araştırmasıyla ortaya çıkmış ve giderek ilgi odağı olmuştur [1]–[3]. Esnek sensörler rijit sensörlere kıyasla yüksek hassasiyet, yüksek çözünürlük oranı, hızlı tepki süresi gibi avantajları nedeniyle oldukça geniş bir uygulama alanına sahip olmuşlardır. Özellikle giyilebilir sensör olarak karşımıza çıkan ve insan sağlığının izlenmesi için elektronik deri (E-deri) olarak kullanılan esnek basınç/gerinim sensörleri araştırmacılar için önemli bir konu olmuştur [1], [4]. Yeni nesil giyilebilir sensörler eş zamanlı olarak insan sağlığının gözlemlenebilmesi için vücut üzerine yerleştirilecek şekilde ayarlanabilmektedir. E-derinin, en hafif esintiyi dahi algılayabilen güçlü basınç algılama özelliğine sahip insan derisinin özelliklerini gösterebilmesi amaçlanmaktadır.

Esnek basınç/gerinim sensörleri iletken algılama maddelerinden ve esnek elastomerlerden oluşmaktadır. Sensörlerin üretimi ise iletken nanomalzemelerin elastomerlerin ağ yapısına entegre edilmesi mekanizmasına dayanmaktadır. İleten nanomalzemeler yüksek iletkenlik ve hassasiyet sağlamaları sebebiyle grafen, karbon nanotüp, metal nanoteller ve metal nanopartiküller gibi nano iletkenlerden oluşmaktadır. Esnek yapı olarak da yüksek elastikiyete sahip, biyouyumlu ve karbon bazlı malzemelere kimyasal olarak etkisiz olan elastomerler kullanılmaktadır. Karbon bazlı nano iletken malzemelerin, üretim sırasında aglomerasyon oluşturmaya yatkınlıkları sebebiyle dispersiyon kalitesini arttırmak amacıyla yüzey aktif ajanlar kullanılabilmektedir. Sensörler gerildiğinde veya üzerlerine basınç uygulandığında esnek ağ yapısının değişikliği nedeniyle uygulanan gerilim altında iletken maddeler arasındaki yolların azalmasıyla direnç

artar. Gerilimin serbest bırakılmasıyla ağ yapısı eski haline döner ve direnç azalır. Böylece sensörün maruz kaldığı hareket bu direnç değişiminin ölçülmesiyle belirlenmiş olur [4]. Basınç/gerinim sensörlerinin cinsi ve vücut üzerindeki kullanım yerleri Tablo 1. 1'de verilmiştir.

Tablo 1. 1 Basınç/gerinim sensörlerinin vücut üzerindeki kullanım yerleri [5]

Vücut Bölgesi	Sensör Cinsi	Fiziksel Sinyal Cinsi	Uygulama Alanı
Ayak	Basınç	Basınç dağılımı	Yüksek riskli diyabetik ayak ülseri taraması Sporcularda spor yaralarının önlenmesi
Bilek	Basınç	Kan basıncı Nabız Radyal arter	Hipertansiyon teşhisi Kardiyovasküler teşhis Kalp yetmezliği
El	Gerinim	El hareketleri	El hareket kabiliyeti
Kol Koltuk altı Diz Bel Omurga	Gerinim	Gerinim dağılımı	Parkinson hastalığı teşhisi Duruş ve hareket algılama Omurga yapısının değişimi Yaşlı ve kronik hastalığa sahip hastaların takibi
Yüz	Gerinim	Kas hareketleri (gülme, ağlama, göz kırpma)	Yüz ifade değişikliklerinin izlenmesi Doku sertleşmesinin teşhisi
Boyun	Basınç Gerinim	Nabız Ses titreşimleri Kas hareketleri (yeme, içme, yutkunma, solunum)	Hasarlı ses tellerinin teşhisi Solunum bozukluğu teşhisi Boğaz hastalıkları teşhisi

Esnek basınç/gerinim sensörleri çalışma mekanizmalarına bağlı olarak piezoelektrik, piezorezistif ve kapasitans şeklinde ayrılmaktadır. Piezoelektrik sensörler, basınca ve gerinime bağlı olarak gerçekleşen elektriksel yükün değişimini, kapasitif sensörler kapasitansın değişimini, piezorezistif sensörler ise

direncin değişimini referans alarak algılama işlemini gerçekleştirmektedir [1], [6]. Bu sensör mekanizmaları içerisinde basit algılama mekanizması, üretim kolaylığı ve düşük güç tüketimi kolaylığı nedeniyle piezorezistif basınç/gerinim sensörleri yaygın olarak kullanılmaktadır [6].

Esnek basınç sensörlerinin üretim yöntemi olarak 3 boyutlu yazıcılar [7], elektoreğirme [8], elektropüskürtme [8], [9], Dr. Blade [10], "roll to roll" baskı [11], mürekkep püskürtmeli baskı [12]–[15], polimerizasyon [16] ve karbonizasyon [16] gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu üretim yöntemlerinin arasında basit ve hızlı üretim mekanizmasına sahip olması, nanometreden mikrona kadar geniş bir aralığa sahip çapta fiber üretimi sağlaması, düşük maliyetli olması ve proses parametreleri değiştirilerek mikroyapının kolaylıkla değiştirilebilmesi sebebiyle elektroeğirme yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır [9], [17]–[20].

Zhou ve ark. [21], tasarlanmış bir çatlak yapısına dayanan bir gerinim sensörünü, termoplastik poliüretan (TPU) üzerine püskürtme ile karbon nanotüp (KNT) kaplamışlardır. İlk olarak, TPU granülleri, ağırlıkça %25'lik belirli bir oranda (%v 1:1) DMF/THF karışık solüsyonunda çözündürülmüştür ve elektroeğirme için elde edilen TPU çözeltisi kullanmıştır. İşlem sırasında 25 kV voltaj uygulanmıştır. Sonrasında KNT püskürtme tabancası ile TPU mat üzerine kaplanmıştır. Sensörün, büyük ölçüde genişletilmiş bir uygulanabilir algılama aralığı ve yüksek hassasiyet özelliklerini sergilediği açıklanmış [%100 gerinim içinde 428.5 GF (Gerinim Faktörü), %100-220 gerilim için 9268.8 ve %220-300 gerilim için 83982.8'den büyük], hızlı tepki süresi (yaklaşık 70 ms) ve üstün dayanıklılık (>10.000 germe-bırakma döngüsü) gösterdiği bildirilmiştir. Ürettikleri sensör daha sonra çeşitli insan hareketlerini ve fiziksel titreşim sinyallerini algılamak için akıllı cihazlarda, elektronik kaplamalarda ve giyilebilir sağlık ürülerinde potansiyel uygulamaları için uygun olduğu belirtilmiştir.

S. Kumar ve ark. [22] çalışmalarında piezodirençli gerinim algılama için çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDCNT) ile güçlendirilmiş termoplastik poliüretan (TPU) nanokompozitleri üretmişlerdir. Araştırmacılar, farklı oranlarda MWCNT'e sahip TPU nanokompozit filmleri çözelti karıştırma tekniği ile hazırlamışlardır.

TPU matrisinde KNT yapısının düzgün dağılımının üstün elektriksel iletkenliği sağlayacağı bildirilmiştir. KNT/TPU nanokompozitler, KNT konsantrasyonuna bağlı olarak farklı hassasiyetler ve ölçülebilir gerinim aralıkları sergilemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda, çekme deneyleri, ağırlıkça %0,3, %0,5 ve %1,0 MWCNT katkılı TPU nanokompozitleri için sırasıyla %15, %35 ve %45'e kadar gerinim faktörü (GF) ile yaklaşık doğrusal piezodirenç tepkisi göstermiştir. Daha fazla germe ile TPU nanokompozitleri, ağırlıkça %0.3, 0.5 ve 1.0 MWCNT için sırasıyla %35, %95 ve %185 gerinimde 6395, 6423 ve 7935'lik gerilime bağlı GF gösterdiği bildirilmiştir.

Ren ve ark. [23] karbon nanotüp (KNT)/termoplastik poliüretan (TPU) bileşimli gerinim sensörünü üretmek için elektro-eğirme tekniğiyle TPU yapı hazırlamışlardır. Ardından deiyonize suya KNT ve KNT dağılımını iyileştirmek için yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfat (SDS) ilave edip, ultrasonik banyoda süspansiyon elde etmişlerdir. KNT:SDS oranı 1:10 olarak uygulanmıştır. TPU matlar iyi dağılmış KNT süspansiyonuna daldırılmış ve 50 dakika boyunca ultrasonikasyon ile işlenmiştir. Sonrasında çalışmada elde edilen KNT/TPU filmlerinin algılama özellikleri sırasıyla incelenmiştir. KNT/TPU filmlerin, ultra yüksek bir gerilebilirliğe (%900) ve mükemmel dayanıklılığa (%200 gerilimde 10.000 döngü) sahip olduğu bildirilmiştir. Çalışmanın devamında KNT/TPU mats gerinim sensörü daha sonra ince insan hareketlerini izlemek için uygulanmış ve mükemmel algılama performansları göstererek insan aktivitelerinin izlenmesi ve kişisel sağlık bakımı gibi potansiyel uygulamalar için iyi bir aday olarak çalışmada bildirilmiştir.

Piezoelektrik, kapasitif ve piezorezistif sensörler ile ilgili yapılmış benzer çalışmalar Tablo 1. 2'de verilmiştir.

Tablo 1. 2 Esnek kuvvet sensörleri hakkında yapılan çalışmalar

Kullanılan Malzeme	Çalışma Mekanizması	Gerilebilirlik	Minimum Algılama	Maksimum Algılama	GF (Gerinim Faktörü)	Ref., Yıl
ÇDKNT/PU	Piezorezistif	%400	%15,5	%400	69	[24], 2013
ÇDKNT/ Kauçuk	Piezorezistif	%620	%8,3	%620	43	[25], 2014
ÇDKNT, PEDOT:PSS /PU	Piezorezistif	%100	%1,6	%100	62	[26], 2015
TDKNT	Piezorezistif	%280	%5	%200	0.82	[27], 2011
KNT/TPU	Piezorezistif	%300	%30	%300	428.5	[21], 2019
TDKNT/ Ekofleks	Kapasitif	%50	-	%50	0.96	[28], 2011
KNT/PDMS	Kapasitif	%300	%1	%300	0.97	[29], 2013
ZnO/KNT	Piezoelektrik	%1,2	%0,2	%1,2	80	[30], 2013
ZnSnO3	Piezoeletrik	%0,8	%0,2	%0,8	1813	[31], 2011

1.2 Tezin Amacı

Karbon bazlı esnek basınç/gerinim sensörlerinin üretiminde karbon nanomalzemelerin aglomerasyona olan yatkınlığı sensörlerin hassasiyeti ve doğruluğu için önemli bir sorun olmaktadır. Karbon nanomalzemelerin dispersiyonunu geliştirebilmek amacıyla yüzey aktif ajanlar kullanılmaktadır. Yaygın olarak anyonik yüzey aktif ajan olan sodyum dodesil sülfat (SDS) tercih edilmektedir. Farklı oranlarda kullanılan SDS ile üretilen esnek gerinim/basınç sensörlerine dair çalışmalar bulunmakla birlikte optimum bir karbon nanotüp/SDS oranı belirlenmemiştir. Sunulan tez çalışmasında termoplastik poliüretan (TPU) elastomer taban malzemesi elektroeğirme yöntemiyle film

haline getirilmiş, ardından optimum karbon nanotüp/SDS oranı belirlenerek ultrasonik banyo içerisinde TPU film üzerine kaplama yapılmıştır. Aynı oranda konsantrasyon artışı gerçekleştirilerek sensörün direncine olan etkisi incelenmiştir. Aynı deney prosesleri katyonik bir yüzey aktif ajan olan setrimonyum bromür (CTAB) ile gerçekleştirilmiştir.

Sunulan tezde anyonik ve katyonik yüzey aktif ajanlarla kuvvete duyarlı KNT/TPU sensörlerin üretilmesi ve elektromekanik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Sunulan tez çalışmasında,

- Optimum SDS/KNT ve CTAB/KNT oranı belirlenmiş,
- SDS/KNT ve CTAB/KNT konsantrasyonlarının artışının sensör direncine etkisi belirlenmiş,
- SDS ve CTAB yüzey aktif ajanların sensör verimliliği açısından karşılaştırılması

gerçekleştirilmiştir. Yüzey aktif ajanların konsantrasyonlarının ve farklı yüzey aktif ajanların etkisinin sistematik olarak incelenmesi planlanmıştır.

2
ESNEK KUVVET SENSÖRLERİ

2.1 Esnek Kuvvet Sensörlerinin Çalışma Mekanizması

Son yıllarda yüksek performanslı akıllı malzemeler üzerindeki ilginin ve araştırmaların artmasıyla sensör teknolojisi de hayatımıza girmiştir. Esnek kuvvet sensörlerinin gelişimi 1950 yıllarında Silikon ve Germanyumun basınç direnci özelliklerinin incelenmesiyle keşfedilmiş ve geliştirilmeye başlanmıştır. Özellikle esnek kuvvet sensörleri yüksek esneklik, yüksek hassasiyet ve gelişmiş mekanik ve elektriksel özelliklere sahip olmalarından dolayı ilgi odağı olmuştur. Bu özellikler esnek kuvvet sensörlerine elektronik cilt, giyilebilir sağlık gözlemleme sistemi, robotlar, OLED (organic light-emitting diode) ekranlar, kişisel elektronik cihazlar, yapay zekâ ve endüstriyel üretim gibi geniş kullanım alanları sağlamaktadır [32]. Kuvvet sensörlerinin çalışma mekanizması, sensörlerin belirli kuvvetler altında elektriksel sinyal üretme prensibine dayanır. İdeal bir sensör, ölçülen değere karşı hassas, ortamdaki diğer etmenlere karşı duyarsız olmalıdır. Bu özellik "sensörün seçiciliği" olarak adlandırılmaktadır. Bu özelliğe ek olarak ideal bir sensör, ölçüm yaptığı özellikten kalıcı olarak etkilenmemelidir [32]–[36]. Kuvvet sensörlerinin verimliliğini değerlendirmek için hassasiyet, yanıt süresi, stabilite, gerilebilirlik, algılama sınırı ve doğrusallık gibi belirli parametreler bulunmaktadır. Hassasiyet, $S = dX/dP$ şeklinde tanımlanmaktadır. X, kantitatif çıkış sinyalini, P ise uygulanan basıncı temsil etmektedir. Hassasiyet, cihazın ölçüm doğruluğunu ve verimliliğini belirlediği için önemli bir parametredir. Tepki süresi, kuvvet girişinden sinyal çıkışına kadar geçen süredir. Bütün alanlarda kullanılacak sensörlerin yanıt sürelerinin kısaltılmasının gerekliliğiyle birlikte özellikle gerçek zamanlı algılamalarda kullanılan esnek kuvvet sensörlerin performansının değerlendirilmesinde etkili bir rol oynar. Algılama sınırı, "eşik basıncı" da denilen ayırt edilebilir bir sinyal üreten en düşük kuvvettir. Doğrusallık, kuvvet sensörünün performansının bir doğru üzerinde ilerleyebilme derecesini

belirtmektedir. Kuvvet sensörlerinin tepkileri, doğrusal çalışma aralığında daha doğru ve güvenilirdir [34].

Dokunma, hareket etme ve insan vücudu kan dolaşımı ile üretilen basınçlar genellikle düşük basınç (1-10 kPa) ve orta basınç (10-100 kPa) sınıflarında yer alır. 100 kPa altındaki basınçlar dört aralıkta sınıflandırılmaktadır; ultra düşük basınç (<1 Pa), hafif basınç (1 Pa-1 kPa), düşük basınç (1-10 kPa) ve orta basınç (10-100 kPa) [5], [34].



Şekil 2. 1 Basınç sınıflandırması ve ilgili uygulamalar

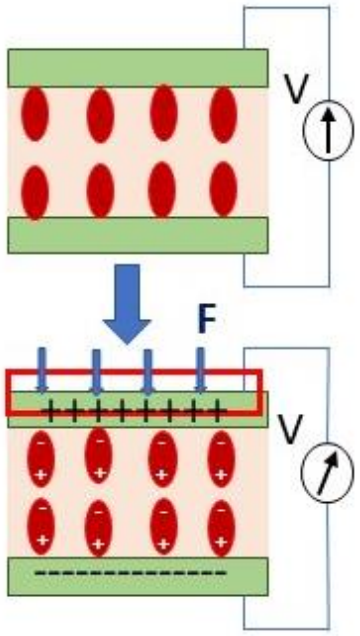
Basınç/gerinim sensörleri sinyal iletim mekanizmalarına göre piezorezistif, piezoelektrik ve kapasitans olmak üzere 3 ana başlıkta incelenir. Bunların yanında yaygın kullanılmamakla birlikte triboelektrik, rezonant ve optik mekanizmalar da bulunmaktadır. Piezorezistif mekanizma, basınç ile oluşturulan direnç değişiminin elektrik sinyallerine dönüştürülmesiyle gerçekleşmektedir. Kapasitans sensörlerde sinyal kapasitansın değişmesiyle elde edilmektedir. Piezoelektrik mekanizmada ise mekanik etkiyle oluşan potansiyel fark incelenmektedir [34], [36]. Farklı sensör mekanizmalarının avantajları ve dezavantajları Tablo 2. 1'de verilmiştir.

Tablo 2. 1 Farklı sensör mekanizmalarının avantaj ve dezavantaj karşılaştırma tablosu [37]–[40]

Sensör Mekanizmaları	Avantajlar	Dezavantajlar
Piezoelektrik	– Esneklik – Kimyasal stabilite – İyi frekans yanıtı – Yüksek hassasiyet – Basit elektronik yapı	– Yüksek sıcaklık hassasiyeti – Orta güç tüketimi – Orta karmaşıklık
Kapasitif	– İyi frekans yanıtı – Yüksek hassasiyet – Düşük sıcaklık hassasiyeti – Düşük güç tüketimi – Düşük maliyet	– Yüksek histerezis – Kapasitans kaçağı – Gürültü hassasiyeti – Karmaşık elektronik yapı
Piezorezistif	– Yüksek hassasiyet – Gürültüye karşı dayanıklı – Basit elektronik yapı – Düşük karmaşıklık – Düşük maliyet – Esneklik – Geniş ölçüm aralığı	– Düşük tekrarlanabilirlik – Histerezis – Doğrusal olmayan yanıt – Yüksek güç tüketimi

2.1.1 Piezoelektrik Tipi Kuvvet Sensörleri

Piezoelektrik mekanizma, esnek kuvvet sensörleri içinde yaygın olarak kullanılan bir iletim yöntemidir. Mekanik enerjiyi ve elektrik enerjisini birbirine dönüştürebilen piezoelektrik hassas malzemelerden oluşmaktadırlar. Piezoelektrik, uygulanan mekanik streslere yanıt olarak kristaller ve belirli seramikler gibi katı malzemelerde üretilen elektrik yüklerini ifade eder. Malzeme üzerine dıştan bir basınç geldiğinde fonksiyonel malzeme içerisinde pozitif ve negatif yük ayrımı meydana gelir. Şekil 2. 2'de görüldüğü gibi malzemenin karşılıklı yüzeyinde zıt yönlerde pozitif ve negatif gruplar birikerek potansiyel fark oluşturur. Oluşan potansiyel fark ile dıştan gelen basıncın etkisi incelenmektedir [10], [13].



Şekil 2. 2 Piezoelektrik mekanizmasının şematik gösterimi

Piezoelektrik sensörler için aktif ve pasif olmak üzere iki farklı algılama prensibi bulunmaktadır. Pasif dokunsal algılama, doğrudan piezoelektrik etkiden yararlanır. Dıştan gelen basınç altında oluşan elektrik yoğunluğu Denklem 2. 1'de belirtilmiştir. Bu denklemde D_i, oluşan yük yoğunluğunu, d_{ijk}, malzemenin piezoelektrik katsayısı, x_{jk}, dıştan gelen stres sinyalini ifade etmektedir [14].

$$D_i = d_{ijk}\, x_{jk} \tag{2.1}$$

Aktif dokunsal algılama zıt piezoelektrik etkisinden faydalanır. Dıştan bir stres uygulandığında rezonans frekansı strese doğrusal olarak yönlenir. Rezonans frekansı Denklem 2. 2'de ifade edildiği gibi hesaplanabilmektedir. f_0, rezonans frekansı; Z, piezoelektrik malzemenin kalınlığını; K, malzemenin sertlik sabitini, ρ ise malzemenin yoğunluğunu belirtmektedir [14].

$$f_0 = \frac{1}{2Z}\sqrt{\frac{K}{\rho}} \tag{2.2}$$

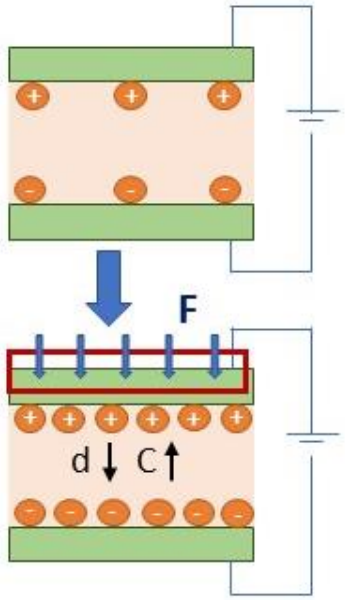
Esnek piezoelektrik basınç sensörleri, kolay malzeme hazırlığı, düşük maliyeti, kolay elektrik sinyali alımı gibi avantajları nedeniyle oldukça ilgi görmektedir [8].

2.1.2 Kapasitif Tipi Kuvvet Sensörleri

Kapasitans, bir malzemenin elektrik yükünü depo etme kabiliyetini belirtmektedir. Yaygın olarak kullanılan paralel plaka kapasitöründe kapasitans Denklem 2.3'te verilen denklem ile gösterilmektedir. Bu denklemde C, kapasitansı; ε_r, plakalar arasındaki malzemenin bağıl geçirgenliğini; ε_0, dielektrik sabitini; A plakaların alanını ve d ise plakalar arasındaki mesafeyi temsil etmektedir. Denklemdeki üç değişkenden, ε_r her zaman sabitken, A ve d dış etkilere bağlı olarak kolayca değiştirilebilir. Kapasitans, plakalar arasındaki mesafeyle ters orantılı iken, dielektrik sabiti, bağıl geçirgenlik ve alan ile doğru orantılıdır. Uygulanan bir basınç plakalar arasındaki mesafenin değişmesine ve buna bağlı olarak kapasitansın değişmesine sebep olur. Bu değişiklik genellikle birkaç pikofarad (pF) düzeyindedir. Paralel plakaların kapasitansındaki bu küçük değişiklik nedeniyle, bu sensörler düşük hassasiyet sergileme eğilimindedirler. Yüksek mekanik hassasiyete sahip olmak için düşük bir mekanik modül gereklidir. Bu nedenle, PDMS (Polidimetilsiloksan), Ecoflex ve PU (Poliüretan) gibi küçük modüllü elastomerik dielektrikler, dielektrik katman için ideal malzemelerdir [5], [38], [41].

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \tag{2.3}$$

Kapasitif basınç sensörleri, doğrusal sinyal tepkilerine, iyi bir stabiliteye ve düşük güç tüketimine sahip olmalarına rağmen, genellikle dielektrik katmanın Young modülü kısıtlaması nedeniyle zayıf hassasiyete sahiptirler. Daha yüksek hassasiyetler ancak daha yüksek voltaj kaynakları kullanılarak elde edilebilmektedir [33], [42].



Şekil 2. 3 Kapasitif mekanizmasının şematik gösterimi

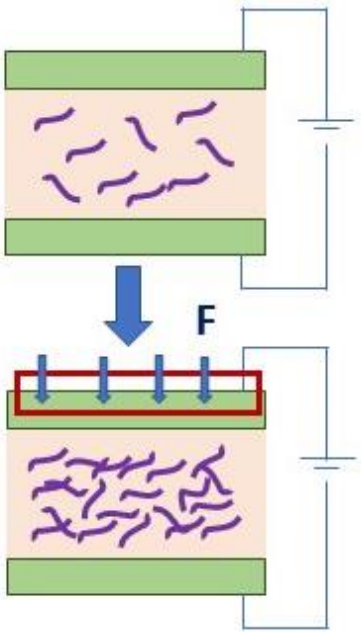
2.1.3 Piezorezistif Tipi Kuvvet Sensörleri

Piezorezistif basınç sensörlerinin çalışma mekanizması, uygulanan basınç ile elektrik direncinin değiştiği piezorezistif etkiye dayanmaktadır. Piezorezistif basınç sensörlerinin yapısı, aktif iletken elektrotlar ile kaplanmış karşılıklı iki elastomer tabakadan oluşmaktadır. Dıştan gelen bir basınç altında iletken elektrotların dağılımı ve temas durumu değişerek sensörün elektriksel direncinde değişimler meydana gelir. Piezorezistif sensörlerin çalışma mekanizması, iletken elektrotların temas noktalarının sayılarını arttırarak elektrik direncini düşürmeyi amaçlar. Bu nedenle, esnek bir piezorezistif basınç sensörünün performansı hem iletken elektrotların hem de elastomer tabakaların deformasyon davranışı ve iletken yolların sayısına bağlıdır. Piezorezistif etki ve piezorezistif sensörlerin basınç hassasiyeti aşağıdaki denklemler ile ifade edilmektedir [33], [36].

$$S = \frac{\Delta R/R_0}{\Delta P} \tag{2.4}$$

$$\frac{\Delta R}{R_0} = (1 + 2\sigma + \pi E)X \tag{2.5}$$

Bu denklemde S, basınç hassasiyetini; R, direnci; ΔR, direnç değişimini; R_0, başlangıç direncini; P ise basıncı belirtmektedir. π, piezorezistif katsayısını; σ, malzemenin Poisson's oranını; E, Young modülünü; X, boyuna gerilmeyi ifade etmektedir.



Şekil 2. 4 Piezorezistif mekanizmasının şematik gösterimi

Piezorezistif sensörler, kapasitif ve piezoelektirik sensörlere kıyasla kolay üretim, düşük enerji tüketimi, geniş basınç algılama aralığı ve düşük maliyet gibi avantajlara sahip olmaları nedeniyle daha fazla rağbet görmüştür. Bu avantajların yanı sıra sahip oldukları içsel esneklikleri, gerilebilirlikleri ve kimyasal dirençleri sebebiyle elektronik deri, insan-makine arayüzleri ve sağlık izleme sistemi alanlarında kullanılabilirliği ön plandadır [5].

2.2 Esnek Kuvvet Sensörlerinde Kullanılan Malzemeler

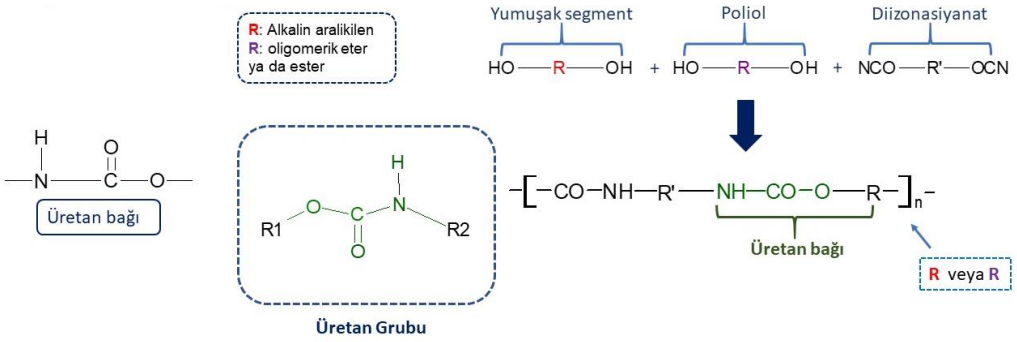
Esnek kuvvet sensörlerinde üstün elektriksel özellikler ve dış etkiyle kolayca etkileşime geçebilen bir iletim yöntemi oluşturmak en önemli iki unsurdur. Bu özelliklerin yanı sıra yüksek gerilebilirlik, yüksek hassasiyet ve geniş algılama aralığı gibi özellikler de performansın artırılması için gerekli parametrelerdir. Sensörlerin kullanım alanlarına bağlı olarak talep edilen parametreler de değişmektedir. Farklı parametreler için de farklı malzemelere gereksinim duyulmaktadır. Bu parametrelerin sağlanabilmesinde malzeme seçimi en büyük paya sahiptir. Esnek kuvvet sensörlerinin yapısı genel olarak aktif iletken malzeme ile takviye edilmiş elastomer substrattan oluşmaktadır. Aktif malzemeler dış basınç ile uyarılan ve iletim yolu oluşturarak sinyal çıkışı sağlayan temel malzemelerdir. Bu nedenle elektriksel özellikleri, mekanik uyumluluğu ve

kimyasal direnci yüksek malzemeler olmalıdır. Karbon nanotüp (KNT), grafen gibi karbon bazlı ve metal nano iletkenler, polipirol (PPY), poli (3,4-etilendioksitiofen) poli (stirensülfonat) (PEDOT: PSS), polianilin (PANI) gibi yarı iletken ve iletken polimerler yaygın olarak kullanılan aktif malzemelerdir. İletken ve yarı iletken polimerler her ne kadar elektronik deri uygulamalarına uygun mekanik özellikler sergileseler de elektronik performansları ve kararlılıkları metal nano iletkenlerden çok düşük kalmaktadır. Karbon bazlı KNT ve grafen gibi malzemeler gelişmiş elektriksel ve mekanik özelliklerinin yanında yüksek kimyasal stabilite ve uyumluluğa da sahiplerdir [6], [36], [43]. Elastomer substrat ise sensöre elastikiyet veren kısmı oluşturmaktadır. Polidimetilsiloksan (PDMS), polietilen tereftalat (PET), poliimid (PI), polietilen naftalat (PEN) ve poliüretan (PU) elastomerler yaygın olarak kullanılmaktadır [43], [44].

2.2.1 Elastomer Substrat

2.2.1.1 Termoplastik Poliüretan

Poliüretan, üretan gruplarının birleşmesiyle oluşan, çoğunluğu termoset davranış sergileyen polimerlerdir. Poliizosiyanatların hidroksil içeren bileşiklerle reaksiyona girmesiyle oluşurlar. İzosiyanat ve poliol (ikiden fazla hidroksil grup içeren bileşikler) tipleri, kombinasyonları, zincir uzantılarının cinsi, NCO/OH molar oranı, yumuşak segment konsantrasyonu ve poliolün molar ağırlığı gibi parametrelerin değiştirilmesile farklı özellikler elde edilebilir. Polimer zincirleri lineer yapıdadır. Fiziksel bağlar ve sert segment oluşumuyla çapraz bağlanma gerçekleşir. Tersinir çapraz bağlanma sergileyen bölgeler sert segmentlerin erime noktasının üzerinde kaybolarak soğuduklarında tekrar şekillenirler. Sıcaklık etkisiyle eriyip soğuduklarında sertleşerek termoplastik davranış sergilerler. Güçlü moleküller arası bağlara sahiptirler ve biyouyumludurlar. Kolay işlenebilirler. Sahip oldukları kimyasal stabilite ve mekanik özellikler, iyi bir fiber yapısı oluşturmalarını sağladıklarından nano ağ oluşumu için tercih edilen bir malzemedir. Yüksek performanslı hava filtreleri, sensörler, koruyucu tekstiller ve yara pansuman malzemeleri gibi farklı alanlarda kullanımları mevcuttur [45]–[48].



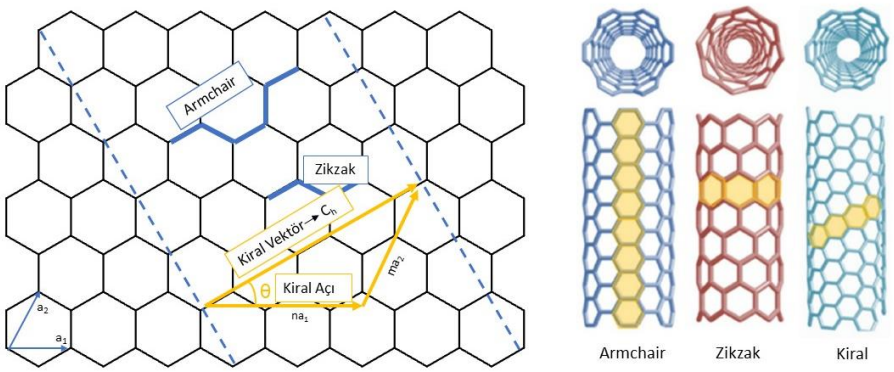
Şekil 2. 5 Termoplastik poliüretanın kimyasal yapısı [45]

2.2.2 Aktif İletken Malzemeler

2.2.2.1 Karbon Nanotüp

Geleneksel basınç ve gerinim sensörleri, düşük hassasiyet, kısıtlı ölçüm aralığı, düşük gerilebilirlik gibi bazı kısıtlamalara sahiptir. Bu kısıtlamaları ortadan kaldırmak için esnek basınç sensörleri geliştirilmiştir. Esnek basınç sensörlerinde çoğunlukla grafen, karbon nanotüpler (KNT), nanopartiküller ve nanoteller gibi akıllı malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler arasında 1991 yılında Iijima tarafından keşfedilen karbon nanotüpler olağanüstü kimyasal, mekanik, elektriksel ve termal özellikler sergiledikleri için geniş alanlarda kullanım için ilgi görmüştür.

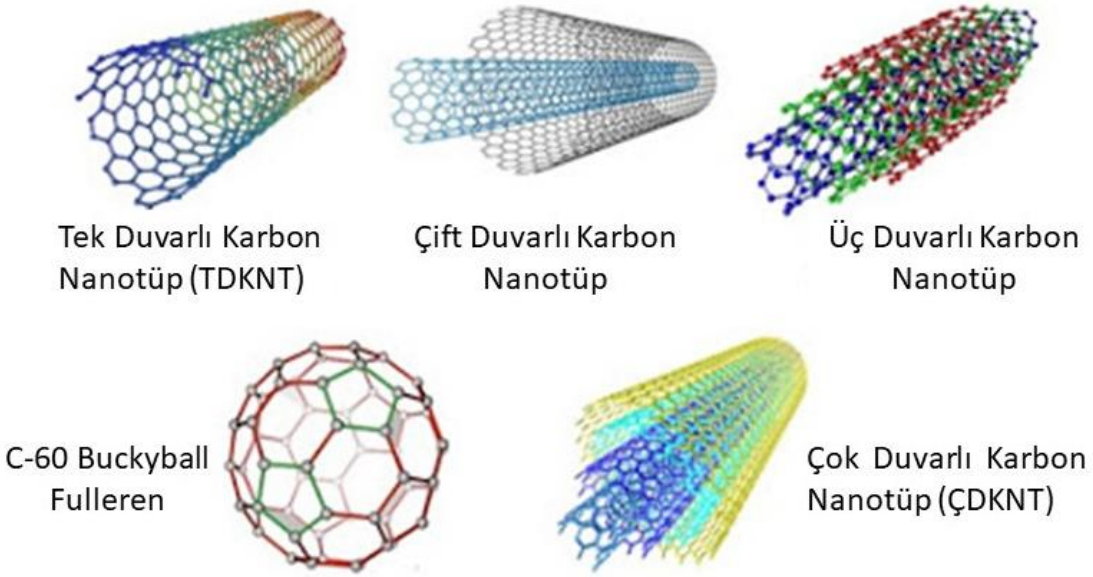
Grafit, tek bir atomik kristal grafen tabasından oluşmaktadır. Bu grafen tabakasının silindir şeklinde sarılmasıyla karbon nanotüpler oluşmaktadır. Karbon nanotüpler, altıgen karbon halkalardan oluşmuş duvarlardan meydana gelen içi boş silindirlerdir. Grafen tabakalarının sarılma şekli Şekil 2. 6'da gösterildiği gibi m ve n indisleriyle belirtilmektedir. m ve n sayıları, bal peteği kristal kafesindeki iki yöndeki birim vektörlerin sayısını göstermektedir. m=0 iken nanotüpler "zikzak" şeklinde düzenlenir. m=n düzeninde sarılmış yapı "koltuk" nanotüp, m≠n düzeninde ise "kiral" nanotüp olarak adlandırılır. Koltuk ve zikzak modellerinde grafen tabakanın dairesel şekilde birleşmesiyle oluşurken, kiral modelde ise helisel şekilde birleşmesiyle oluşur [49]–[51].



Şekil 2. 6 Karbon nanotüplerin sarılma şekilleri [52]

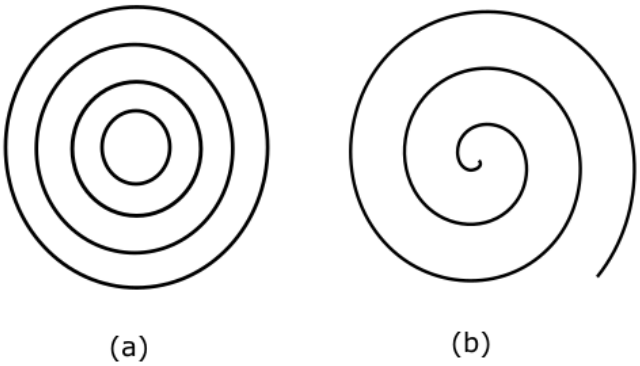
Karbon nanotüpler sahip oldukları duvar sayısına bağlı olarak üçe ayrılırlar;

a) Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT): tek bir grafen tabakasının sarılmasıyla meydana gelirler. Çapları 1-2 nm arasında olup, uzunlukları ise sentezlenme yöntemlerine bağlı olarak değişmektedir.
b) Çift duvarlı karbon nanotüpler: dış tüpün iç tüpü çevrelediği iki eşmerkezli karbon nanotüpten oluşmaktadır.
c) Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT): aralarındaki mesafe yaklaşık 0.34 nm olan birden fazla grafen tabakasının sarılmasıyla oluşmaktadır. Çapları 2 ile 50 nm arasında değişkenlik göstermektedir [49], [53].



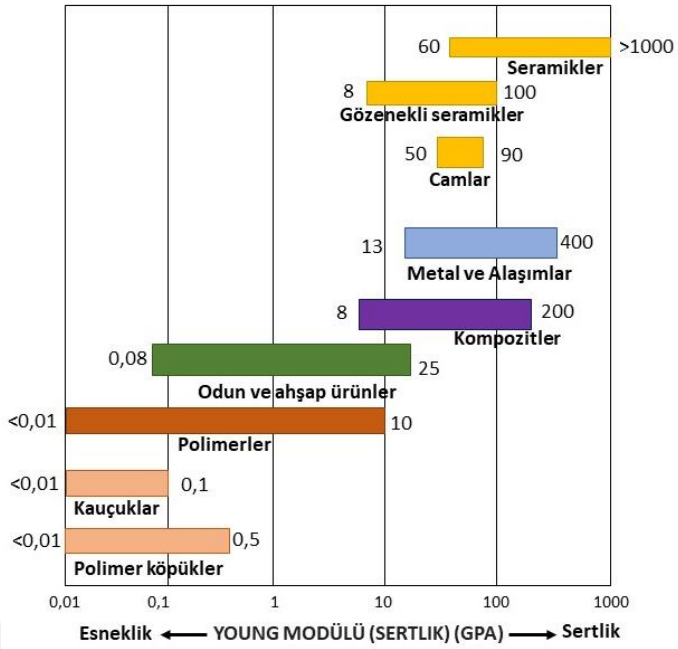
Şekil 2. 7 Karbon nanotüp çeşitleri [54]

Çok duvarlı karbon nanotüpler Şekil 2. 8'te görüldüğü gibi sarılma yapıları açısından ikiye ayrılmaktadır. "Matruşka modeli" adı verilen model, iç içe geçmiş farklı çaplarda eş eksenli karbon nanotüplerden oluşmaktadır. "Parşömen modeli" ise tek bir grafen tabakasının kendi içerisine doğru spiral bir şekilde sarılmasıyla meydana gelmektedir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin sahip olduğu çoklu katmanlar malzemenin mukavemetini yükselterek kimyasal etkileşimlere karşı direncini artırmaktadır [55].



Şekil 2. 8 Çok duvarlı karbon nanotüplerin yapıları; a) Matruşka modeli, b) Parşömen modeli [55]

Karbon nanotüpler sahip oldukları karbon-karbon bağları sebebiyle mekanik olarak doğadaki en güçlü, tokluğu ve dayanımı en yüksek malzemelerdir. Yapılan araştırmalarda bu malzemelerin esnek olduğu, eğme ile kırılmadığı görülmüştür. Young modülü değerleri 270-950 GPa arasında değişirken çekme dayanımları 11-63 GPa arasındadır. Çok duvarlı karbon nanotüplerde bu değerler daha da yükselmektedir. Treacy ve ark. [56] yapmış olduğu çalışmada çok duvarlı karbon nanotüplerin Young modülünün 1-1.8 TPa olduğunu belirlemişlerdir. Bu değer, Şekil 2. 9'de verilmiş olan malzemelerin Young modüllerinin sıralanmış olduğu tabloda en üst sırada yer almaktadır [49], [53]. Karbon atomları arasındaki sp^2 bağları elmasta bulunan sp^3 bağlarından daha güçlü olduğundan karbon nanotüpler Kevlar elyafı ve çelikten daha yüksek gerilme mukavemetine sahiptirler. Eksenel basınç kuvvetlerine maruz kaldıklarında karbon nanotüplerin yapısı bozulmadan eğilebilir, kıvrılabilir ve ardından eski formlarına dönebilirler. Belli bir elastikiyet sınırından sonra ise geçici olarak deforme olabilirler [55].



Şekil 2. 9 Farklı malzemelerin Young Modülü değerleri [57]

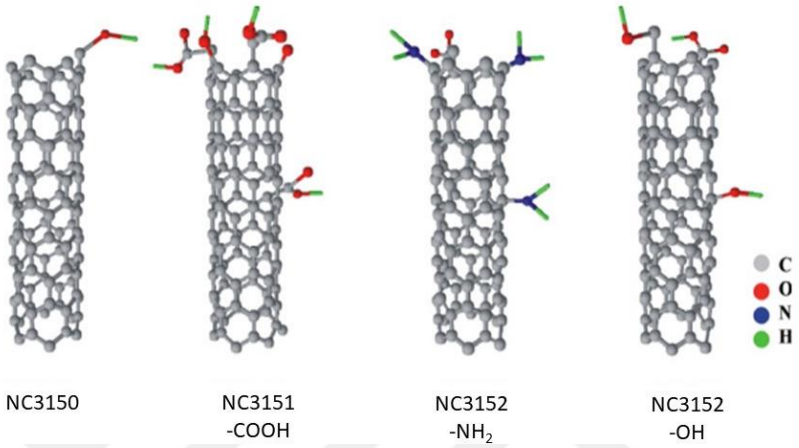
Karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri çapları; yapılarındaki hataları, kiraliteleri ve sarmallıklarıyla doğrudan bağlantılıdır. Tek duvarlı karbon nanotüpler metalik veya yarı iletken olabilirler. (n.m) indislerine sahip bir karbon nanotüp n=m olduğunda metalik, n≠m, nm≠0 ve (n-m) 3'ün katı olduğunda ise yarı iletken özellik sergiler. Karbon nanotüplerdeki elektronlar, atomlardaki elektronlar gibi yalnızca belirli enerji seviyelerinde olabilir. Hekzagonal şekilde birleşmiş karbon atomlarında, her bir karbon üç komşu karbonla bağ yapar. Bu durumda valans bandında (değerlik bandı), bir elektron bulunur. Valans elektronlarının atomlar arasında yer değiştirmesine izin veren enerji seviyesi iletim bandı olarak adlandırılır. İletim bandı, değerlik bandının hemen üzerinde ise valans elektronların akışı kolaylıkla sağlanabilir ve bu durumda malzeme metalik özellik gösterir. İletim bandı ve değerlik bandı arasında bir enerji boşluğu varsa malzeme yarı iletken davranış sergiler. Yarı iletken özellikte, valans elektronun iletim bandına geçebilmesi için ısı, ışık gibi dışardan ek bir enerjiye ihtiyaç vardır. Valans bandındaki serbest elektronların davranışına bağlı olması sebebiyle karbon nanotüplerin iletkenlik davranışı kiralitelerine ve çaplarına bağlıdır [49], [53], [55], [58]. Çok duvarlı karbon nanotüpler her zaman metaliktir ve eş eksenli olarak düzenlenmiş çeşitli tek duvarlı karbon nanotüplerden oluşması nedeniyle iletkenlik mekanizmaları oldukça karmaşıktır.

Çok duvarlı karbon nanotüplerdeki elektron taşınmasının tek duvarlı karbon nanotüplerdekine benzer bir şekilde olduğu, geçen akımın çoğunun dış katmanla sınırlı kaldığı görülmüştür [59].

Karbon Nanotüplerin Dispersiyonu

Karbon nanotüplerin sahip oldukları nano ölçekli boyutları ve yüksek en/boy oranı (>1000) aglomerasyon ve sıkı paketlenme olasılığını arttırmaktadır. Yüksek en/boy oranına sahip olmaları yüzey alanlarının artması anlamına gelmekle birlikte, yüzey alanının artması agregasyonlar arasındaki çekici kuvvetleri yani Van der Walls bağlarını da artırdığından dispersiyonu zorlaştırır [60]. Bu demetlenme ve aglomerasyonlar KNT kompozitlerin mekanik ve elektriksel özelliklerinde düşüşe sebep olmaktadır. Bu yüzden karbon nanotüplerin dispersiyonu KNT kompozitlerde önemli bir yere sahiptir [60]–[63]. Karbon nanotüplerin dispersiyonu için iki farklı yaklaşım bulunmaktadır: mekanik yöntemler ve yüzey enerjilerini değiştirmek için kullanılan fiziksel (kovalent olmayan) ya da kimyasal (kovalent) işlemler. Ultrasonikasyon, yüksek kesmeli karıştırıcı gibi mekanik yöntemler karbon nanotüpleri birbirlerinden ayırmalarıyla birlikte proses süresinin ve gücün artmasıyla tüpleri parçalayarak en/boy oranını azaltabilirler. Kimyasal yöntemler ise ıslanabilirlik, aglomerasyon, kimyasal uyumluluk gibi özelliklerini geliştirmek için kullanılan yüzey fonksiyonelleştirme yöntemleridir. Fonksiyonelleştirme işlemi ile karbon nanotüplerin dağılabilirliği, reaktiviteleri, işlenebilirliği ve biyouyumluluğu artırılabilmektedir [64]. Kovalent olmayan yüzey işlemleri, grafen tabakalardaki Π bağlarının yapılarını bozmadan yüzeye çeşitli fonksiyonel gruplar adsorbe edilebilirliği nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir [61]. Yapıları bozulmadığından dolayı modifikasyon sonrasında orijinal özelliklerde de bir değişim görülmez. Bununla birlikte, bu fonksiyonelleştirme işleminde kullanılabilecek yüzey aktif maddeler ve polimerler sınırlıdır ve dispersiyonları stabil değildir. Fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin tekrar modifiye edilmesi zordur. Kovalent fonsiyonelleştirme, karbon nanotüplerin çözünürlüğünü, dağılabilirliğini ve kimyasal uyumluluğunu büyük ölçüde iyileştirebilmektedir. Kovalent fonksiyonelleştirme, karbon nanotüplerin temel yapılarındaki Π bağlarının bozulup, fonksiyonel grup ile arasında en az bir çift elektron paylaşan kovalent bağı oluşturarak fonksiyonel

grubun bağlanması ile gerçekleşir. Karbon nanotüpün özelliklerini değiştiren ve iyileştiren de yapıda gerçekleşen bu bozulma ve yeniden yapılanmadır. Karbon nanotüplerin kovalent fonksiyonelleştirmesi karboksil, hidroksil ve amin gibi gruplarının bağlanmasıyla gerçekleştirilebilmektedir [65]–[67]. Kovalent fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin şematik görüntüsü Şekil 2. 10'de verilmiştir.



Şekil 2. 10 Kovalent fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin şematik gösterimi [67]

Yüzey Aktif Ajanlar

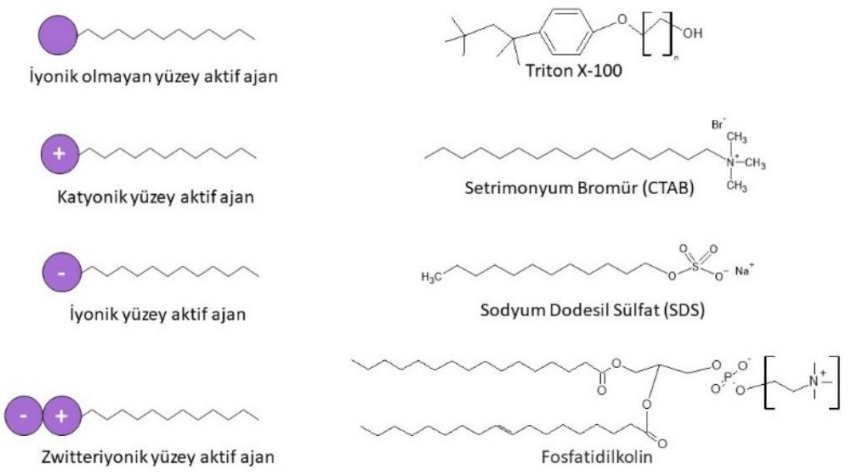
Karbon nanotüplerin Van der Walls bağlarının tüpler arasındaki çekimi artırmasıyla neden olduğu aglomerasyon sulu ve/veya organik ortamlarda çözünürlüğü ve dağılabilirliği büyük ölçüde düşürmektedir. Bu problemin üstesinden gelmek için kovalent ve kovalent olmayan yaklaşımlar kullanılmaktadır. Kovalent olmayan fonksiyonelleştirme yüzey aktif maddelerin ve polimerlerin adsorpsiyonu mekanizmasına dayanmaktadır. Kovalent olmayan fonksiyonelleştirme karbon nanotüplerin Π-elektron ağını değiştirmemesi ve böylelikle nanotüplerin elektriksel özelliklerini koruması sebebiyle kovalent fonksiyonelleştirmeye karşı üstünlük sağlamaktadır [63].

Yüzey aktif maddeler, hidrofilik ve hidrofobik olarak ikili karakteristik özelliklere sahiptirler. Şematik gösterimi Şekil 2. 11'de verilen yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısmı, polar çözücülere karşı yüksek afinite gösteren polar bir bölge iken hidrofob veya lipofil de denilen bölge apolar özellik sergilemektedir [68].



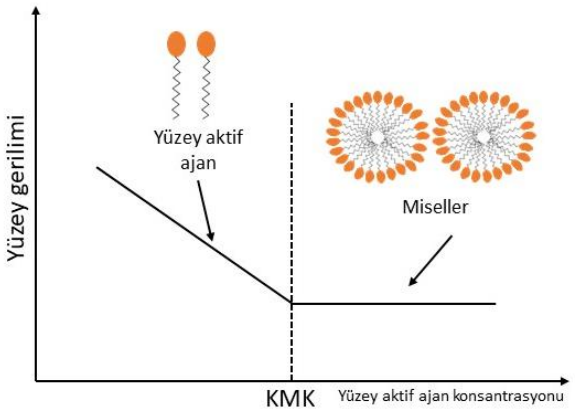
Şekil 2. 11 Yüzey aktif maddelerin şematik gösterimi

Yüzey aktif maddeler, anyonik (negatif yüklü), katyonik (pozitif yüklü), amfoterik (pozitif ve negatif yüklü) ve noniyonik (yüksüz) olmak üzere 4 sınıfa ayrılmaktadır. Anyonik yüzey aktif maddeler, su içerisinde çözündüklerinde negatif yüklü yüzey aktif madde iyonu oluştururlar. Anyonik yüzey aktif maddelerin çoğu karbosilat, sülfat ve sülfonat iyonlarıdır. Katyonik yüzey aktif maddeler iyi emülsifiye edici ajanlardır. Baş kısım pozitif olarak yüklenir. Zwitteriyonik (çift kutuplu) olarak da bilinen amfoterik yüzey aktif maddeler aynı moleküle bağlı hem anyonik hem de katyonik merkezlere sahiptir. Pozitif yük neredeyse her zaman amonyum iken negatif yük karboksilat, sülfat ve sülfonat olarak değişebilmektedir. Diğer yüzey aktif maddelere oranla kullanımı daha az olmakla birlikte hepsiyle uyumludurlar ve yüksek konsantrasyonlu elektrolit, asit ve alkali ortamında çözünürler. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler, hidrofilik grupları sebebiyle sulu çözeltilerde iyonlaşmayan alkol, ester ya da eter gibi çözünmeyen yapıdalardır. İyonik olmayan yüzey aktif maddelerin büyük bir kısmı etilen oksidin polikondenzasyonu ile elde edilen polietilen glikol ile hidrofilik hale getirilir [68].



Şekil 2. 12 Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması

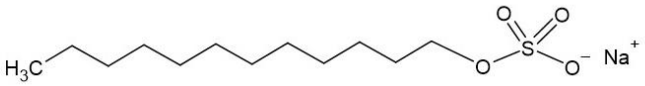
Yüzey aktif maddeler çözeltinin yüzey gerilimini düşürerek sistemin serbest enerjisini azaltır. Çözelti içerisindeki yüzey aktif maddenin konsantrasyonu arttırıldığında yüzey aktif moleküller birleşerek misel adı verilen kümeler oluşur. Yüzey aktif moleküllerin baş kısımları polar bir kabuk oluştururken polar olmayan kuyruklar iç kısımda kalır. Misel oluşumunun başladığı konsantrasyon kritik misel konsantrasyonu (KMK) olarak tanımlanır. Yüzey aktif ajanın konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonun üzerine çıktığında misel miktarı artar ve sistemin serbest enerjisindeki azalma sonlanır. Misel oluşumunun başlayabileceği minimum sıcaklığa kritik misel sıcaklığı veya Krafft sıcaklığı adı verilir. Krafft sıcaklığının altında misel oluşumu gerçekleşmez [68], [69].



Şekil 2. 13 Kritik misel konsantrasyonu ve yüzey gerilimi arasındaki ilişki

2.2.2.2 Sodyum Dodesil Sülfat (NaDDS veya SDS)

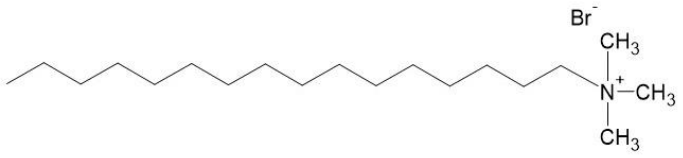
Sodyum lauril sülfat (SLS) olarak da bilinen SDS en yaygın çalışılan anyonik (negatif yüklü) yüzey ajanıdır. Moleküler formülü $C_{12}H_{22}SO_4Na$ olup yapısı Şekil 2. 14'de verilmiştir. Toz ya da pelet formunda bulunabilen organik bir bileşiktir. Bir sülfat grubuna bağlı 12 karbonlu zincirden oluşan amfifilik özelliklere sahip baş ve kuyruk kısmından oluşmaktadır. Karbon nanotüplerin askıda durmasını sağlayan SDS düşük konsantrasyonlarda ise ultrasonikasyon işleminden sonra dahi karbon nanotüp aglomerasyonu görülebilir. SDS konsantrasyonunun arttırılması ve optimize edilmesiyle homojen bir karbon nanotüp çözeltisi görünümü elde edilebilir [70], [71].



Şekil 2. 14 SDS'in kimyasal yapısı

2.2.2.3 Setrimonyum Bromür (CTAB)

CTAB, üç metil ve bir amonyum grubuna sahip bir baştan ve 16 karbonlu bir kuyruktan oluşan önemli bir katyonik (pozitif yüklü) yüzey aktif ajandır. Kaplama, stabilizasyon ve pasifleştirme ajanı olarak kullanılmaktadır. CTAB ile modifikasyon malzemelerin algılama performanslarını arttırarak hassasiyet ve algılama limitlerini geliştirebilmektedir [72], [73].



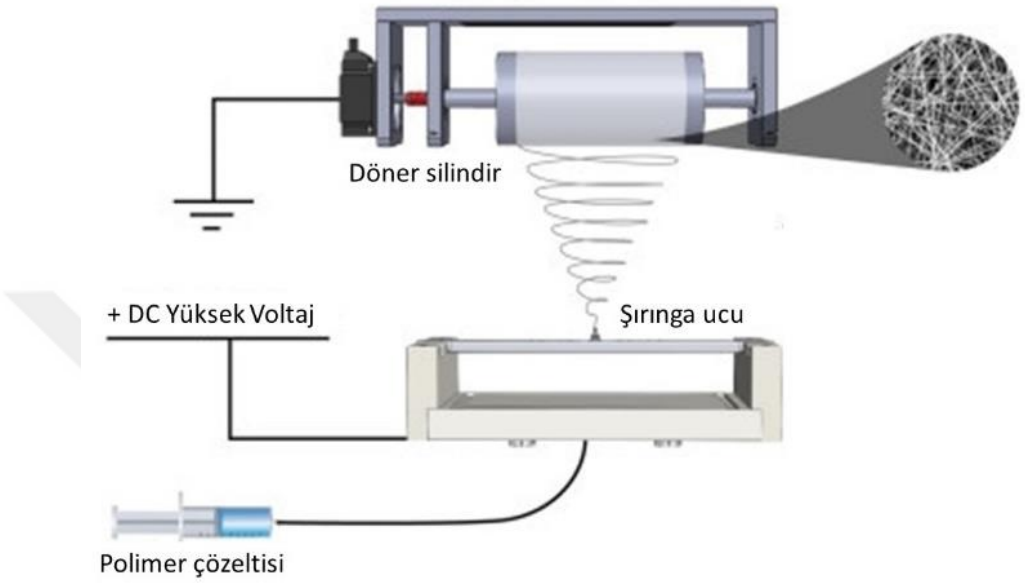
Şekil 2. 15 CTAB'ın kimyasal yapısı

2.3 Kuvvet Sensörlerinin Üretim Yöntemleri

2.3.1 Elektroeğirme Yöntemi

Elektroeğirme yöntemi ilk olarak 1934 yılında Anton Formhals tarafından üretilen, polimerik lifleri ve nanolifleri elektrostatik yöntemler kullanarak eğirme

yöntemidir. Yüksek voltajlı elektrostatik üretim ve nano boyutlu malzemelerin önemi o yıllarda henüz bilinmediğinden dolayı rağbet görmemiş, Darrell ve ark.'nın 1996 yılında mikrometreden nanometreye kadar değişen çaplarda polimerik lif üretimi için etkili ve basit bir yöntem olduğunu keşfetmesinden sonra endüstriyel ve akademik alanda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 2. 16 Elektroeğirme cihazının şematik gösterimi

Elektroeğirme cihazının düzeneği Şekil 2. 16'te belirtildiği gibi, metalik iğneli şırınga, şırınga pompası, yüksek voltajlı güç kaynağı ve topraklanmış bir toplayıcıdan oluşmaktadır. Proses uygulamasında bir polimer, sol-jel veya kompozit çözeltisi şırıngaya alınır ve şırınga pompası ile metalik iğne ucuna doğru itilir. Metalik iğneye yüksek voltaj uygulanmasıyla iğne ucundan çıkan çözelti elektrostatik itme ile ivme kazanarak Taylor konisi adı verilen yapı ve ardından jet oluşturarak toplayıcı üzerinde birikir [74].

Elektro eğirme prosesini etkileyen parametreler Tablo 2. 2'de gösterildiği gibi 3 başlıkta sınıflandırılmaktadır; cihaz parametreleri, çözelti parametreleri ve çevresel parametreler. Cihaz parametreleri; uygulanan elektrik akımını, iğne çapını, akış hızını ve iğne ile toplayıcı arasındaki mesafeyi, çözelti parametreleri; polimer konsantrasyonunu, viskoziteyi ve çözelti iletkenliğini, çevresel parametreler ise; ortam sıcaklığını ve nemi içermektedir. Bütün bu parametreler pürüzsüz ve boncuksuz elektro eğrilmiş fiber oluşumunu etkilemektedir [75].

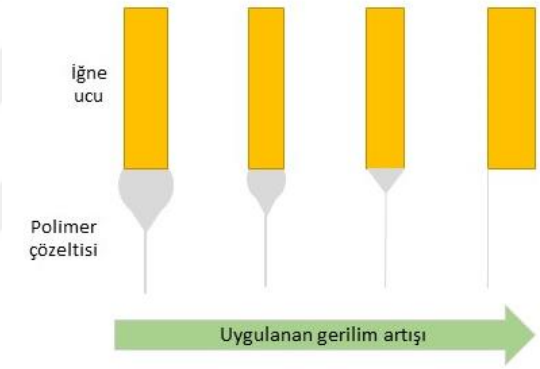
Tablo 2. 2 Elektroeğirme prosesini etkileyen parametreler ve etkileri [75]–[83]

Elektroeğirme Parametreleri		Etkileri
Cihaz Parametreleri		
Akım	↑	Fiber çapı azalır. Akım çok yüksek olduğunda çoklu jetlerden kaynaklı boncuklu yapı oluşumu gerçekleşir.
	↓	Fiber çapı artar. Sınırın altına jet formasyonu durur.
Akış hızı	↑	Fiber çapı artar. Akış hızı çok fazla olduğunda ıslak fiber oluşumu gerçekleşir.
	↓	Fiber çapı azalır. Akış hızı çok fazla azaldığında Taylor konisi nozül içerisinde kalır.
Mesafe	↑	Fiber çapı azalır.
	↓	Fiber çapı artar. Mesafe çok fazla azaldığında boncuklu yapı oluşur.
Çözelti Parametreleri		
Konsantrasyon/ Viskozite	↑	Fiber çapı artar, boncuklu yapı azalır. Viskozite çok arttığında elektroeğirme yapılamaz.
	↓	Fiber çapı azalır, boncuklu yapı oluşumu başlar. Polimer yeterince iletken ise elektropüskürtme gerçekleşebilir.
Dielektrik	↑	Fiber çapı artar. Minimum iletkenlik gereklidir.
	↓	Fiber çapı azalır. Yüksek iletkenliğe sahip çözeltilerde stabil olmayan çoklu jet oluşumu gerçekleşebilir.
Yüzey gerilimi	↑	Jet stabilitesini düşürerek elektroeğirme işlemini zorlaştırır.
	↓	Çok düşük yüzey gerilimlerinde kesikli jet oluşumu ve polimer damlamaları görülür.
Moleküler ağırlık	↑	Fiber çapı artar. Boncuklu yapı azalır.
	↓	Fiber çapı azalır. Moleküler ağırlık çok düştüğünde boncuklu yapı oluşumu görülür.
Çevresel Parametreler		
Sıcaklık/Nem	↑	Fiber çapı azalır. Çok fazla arttıklarında verimli fiber oluşumu gerçekleşmez. Porlu bir yapı oluşur.
	↓	Fiber çapı artar.

2.3.1.1 Cihaz Parametreleri

Uygulanan Akımın Etkisi

Yüksek voltajlı bir güç kaynağından polimer çözeltisine metalik iğne yoluyla akım uygulanmasıyla polimer çözeltisi Taylor konisi oluşturarak akış sağlamakta ve kritik bir voltajda ultra ince nano lifler oluşturmaktadır. Uygulanan akım Taylor konisinin oluşumunu ve yapısını etkilemektedir. Şekil 2. 17'de akıma bağlı olarak Taylor konisinin değişimi şematik olarak gösterilmiştir. Uygulanan voltajın kritik değeri, kullanılan polimere göre değişkenlik göstermektedir. Uygulanan voltajın artmasıyla birlikte daha küçük çaplı nano fiberler oluşmaktadır. Voltajın kritik değerin üstüne çıkmasıyla Taylor konisinin boyutunda düşüş, polimer jetinin hızında ise artış olmaktadır. Jet hızındaki bu artış, oluşan nano fiberlerin çapının artmasına ve boncuklu yapı oluşturmasına sebep olmaktadır [75], [77], [84].



Şekil 2. 17 Uygulanan voltajın Taylor konisi oluşumuna etkisi

Çözelti Akış Hızının Etkisi

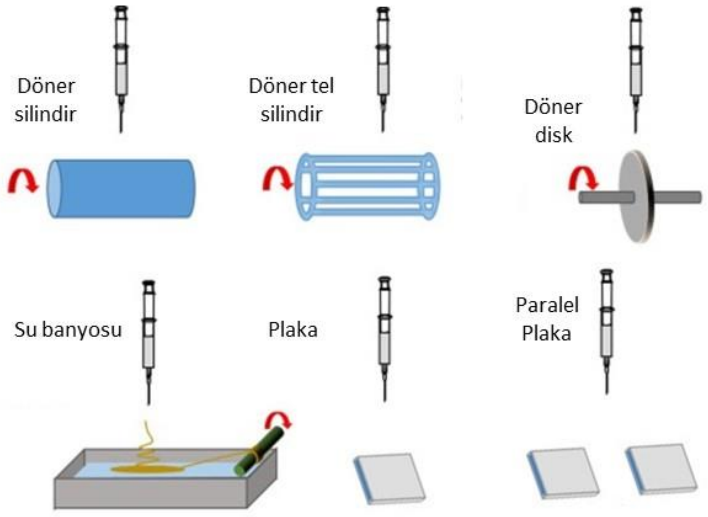
Polimerik çözeltinin akış hızı, elektro eğrilmiş fiberlerin morfolojik yapısını etkilemektedir. Kritik akış hızına kadar boncuksuz nanofiber yapısı elde edilebilmektedir. Kritik akış hızının üzerinde, boncuklu nanofiber oluşumu gözlenmektedir. Kritik değer polimerik çözeltiye bağlı olarak değişmektedir. Homojen bir akış sağlamak için minimum değerin kullanılması gerekmektedir. Ek olarak akış hızının artmasıyla fiber çapının da arttığı görülmüştür. Fiber çapındaki artışın ve boncuklu yapı oluşumunun, akış hızının artmasıyla çözücünün buharlaşma süresinin azalmasından kaynaklandığı belirlenmiştir [75], [85].

İğne ile Toplayıcı Arasındaki Mesafenin Etkisi

Nanofiberlerin boyutu ve morfolojisi çözeltinin birikme süresine ve çözücü/dağıtıcının buharlaşma süresine bağlı olduğundan dolayı iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafeden etkilenmektedir. Yüklenmiş çözeltinin yol alacağı mesafe azaldığında, çözücünün buharlaşması için gereken süre kısaldığından dolayı lifler arasındaki bağlantı noktalarında boncuklu yapılar oluşabilmektedir. Uzaklık arttığında ise ortalama fiber çapı azalarak boncuklu yapı oluşumu başlamaktadır [75], [77], [86]. Pürüzsüz ve tekdüze fiberler elde edebilmek için kritik mesafeyi belirlemek gerekmektedir. Bunun yanı sıra, aradaki mesafe elektroeğirme veya elektrosprey işleminin gerçekleşeceğini belirlemektedir. Elektroeğirme yöntemiyle üretim yapıldığında polimer çözeltisi film halinde oluşmaktadır. Elektrosprey yönteminde ise püskürtme ile kaplama işlemi gerçekleşmektedir [77].

Toplayıcı Cinsinin Etkisi

Elektroeğirme işlemi sırasında toplayıcılar yüklü lifleri toplamak için iletken alt tabaka olarak kullanılırlar. İğne ile toplayıcı arasında potansiyel fark oluşturmak için toplayıcı olarak iletken bir malzeme kullanılmaktadır. Çoğunlukla alüminyum folyo kullanılmasına ek olarak döner silindir, tel örgü, plaka, paralel plakalar, döner disk, döner tel silindir ve sıvı banyosu gibi toplayıcı sistemler mevcuttur [86], [87].

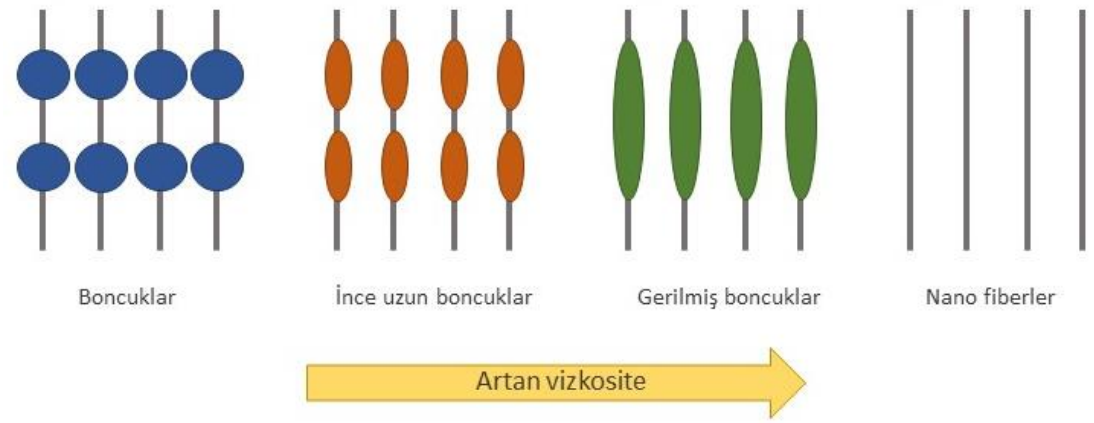


Şekil 2. 18 Farklı toplayıcı çeşitleri [87]

2.3.1.2 Çözelti Parametreleri

Konsantrasyon ve Viskozitenin Etkisi

Elektroeğirme prosesinde lif oluşumu, yüklenmiş polimer jetlerinin tek eksenli olarak gerilmesiyle oluşmaktadır. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu ve viskozitesi, yüklenmiş polimer jetlerinin gerilimini büyük oranda etkilemektedir. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu proseste önemli etkiye sahip viskozite ve yüzey gerilimini belirlemektedir. Konsantrasyon azaldıkça fiber çapının küçülmesinin yanında kritik konsantrasyonun altına düşüldüğünde polimer çözeltisi, düşük viskozite ve yüksek yüzey gerilimine sahip olması sebebiyle uygulanan akımın etkisiyle toplayıcıya ulaşmadan parçalara ayrılarak dağılır. Bu kesikli atım elektroeğirme yerine elektrosprey işleminin gerçekleşmesine veya boncuklu yapının oluşmasına neden olur [88]. Konsantrasyon ve viskozitenin artırılmasıyla liflerin çapında artış boncuklarda büyüme ve boncuklar arası ortalama uzaklıkta artış görülür. Çözeltinin konsantrasyonu arttıkça boncukların şekli küreselden iğ benzeri bir şekle dönüşür. Konsantrasyonun daha da arttırılması ile yüzey gerilimini aşarak pürüzsüz fiberler üretilebilmektedir. Ancak kritik konsantrasyonun üzerine çıkıldığında yüksek konsantrasyon, çözeltinin iğne ucundan akışını zorlaştırarak boncuklu yapı oluşumuna sebep olur [77], [85], [86], [88], [89].



Şekil 2. 19 Viskozitenin fiber oluşumuna etkisi

Çözücünün Dielektrik Özelliğinin Etkisi

Elektroeğirme işlemi, iğne ucuna doğru enjekte edilen polimer damlasına elektrik yükünün transferiyle polimerin lifleşmesi mekanizmasına dayandığı için çözeltinin

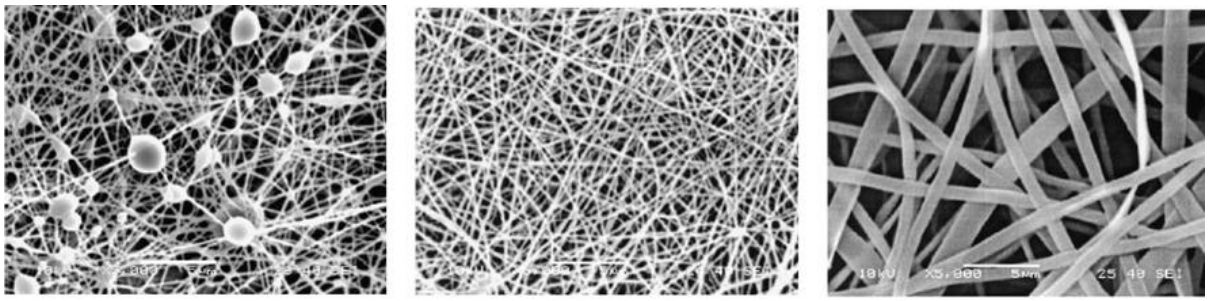
elektriksel özellikleri önemli bir parametredir. İletkenlik, polimerin elektroeğrilme ve elektrospreylenme özelliklerini kontrol etmektedir. Polimer çözeltisinin iletkenliği polimere, çözücüye ve tuz katkılarına bağlıdır. Bunun yanında üretilen liflerin çapı ve boncuklanma eğilimi çözeltinin dielektrik özellikleri arttıkça azalmaktadır. Polimer çözeltisinin dielektirik özelliklerini artırmak için Asetik Asit, Toluen, Tetrahidrofuran, Aseton, Kloroform, Dimetilformamid, Etanol gibi çözücüler kullanılabilir. Doğal polimerler genellikle polielektrolitiktir. Bu özellikleri içerdikleri iyonların polimer jetinin yük taşıma kapasitelerini artırarak elektrik alanı altında sentetik polimerlerin aksine zayıf lif üretimine neden olur. Çözeltinin elektriksel iletkenliği iyonik tuz katkılarıyla da ayarlanabilir. Tuz ilavesi polimer çözeltisi içerisindeki iyonları arttırarak sıvının yüzey yük yoğunluğunun ve uygulanan elektrik alanı tarafından üretilen elektrostatik kuvvetin arttırılmasını sağlar. Böylelikle polimer çözeltisinin iletkenliğini arttırmış olur. Bununla birlikte polimer konsantrasyonunun artması ile elektriksel iletkenlik düşebilir [75], [85], [86], [88].

Yüzey Geriliminin Etkisi

Çözeltinin yüzey gerilimi elektroeğirme prosesinde önemli bir etkiye sahiptir. Çözeltinin yüzey geriliminin artmasıyla boncuklu yapının arttığı, azaldığında ise boncuklu yapının düz liflere dönüştüğü görülmektedir. Düşük yüzey gerilimi, elektroeğirme prosesinin daha düşük elektrik alanında gerçekleşmesine yardımcı olurken, yüksek yüzey gerilimi, polimer jetinin kararsızlığına ve buna bağlı olarak fiber oluşumu yerine damlacık püskürtme işleminin gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Farklı çözücülerle yüzey gerilimi değiştirilebilmektedir [85], [89].

Moleküler Ağırlığın Etkisi

Polimerin moleküler ağırlığı, çözeltinin viskozitesini belirleyen polimer zincirlerinin dolaşıklığını belirtmektedir. Çok düşük moleküler ağırlığa sahip çözeltilerde elektroeğirme yerine elektrosprey eğilimindeyken yüksek moleküler ağırlığa sahip çözeltilerde ortalama lif çapı artarak pürüzsüz lifler elde edilmektedir. Lif üretimi için istenen viskoziteyi sağlamaları sebebiyle yaygın olarak yüksek moleküler ağırlıklı polimerler kullanılmaktadır [85], [89].



Şekil 2. 20 Moleküler ağırlığın fiber oluşumuna etkisi; a) 9.000-10.000 g/mol, b) 13.000-23.0000 g/mol, c) 31.000-50.000 g/mol [90]

2.3.1.3 Çevresel Parametreler

Ortam Sıcaklığının ve Nemin Etkisi

Ortam sıcaklığı ve nemi, fiber çapı ve morfolojisi üzerinde etkiye sahiptir. Sıcaklık ve nem çözücünün buharlaşma süresinin etkilediğinden fiber özelliklerini de etkilemektedir. Sıcaklığın artması nanolifler üzerinde çözücünün buharlaşma hızını arttırma ve çözelti viskozitesini azaltma olarak iki zıt etkiye sahiptir. Ancak iki etki de ortalama fiber çapında azalmaya neden olmaktadır. Nemin düşük olduğu durumlarda da buharlaşma hızının artmasıyla ortalama fiber çapı incelmektedir. Yüksek nemli ortamlarda polimer jet üzerindeki yüklerin nötralize olabilmesi ve gerdirme kuvvetlerinin küçük olması nedeniyle ortalama fiber çapında artış gözlemlenmektedir [75], [83], [85], [89].

3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Malzemeler e Cihazlar

3.1.1 Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalar; TPU çözeltisinin hazırlanması, elektroeğirme ile film haline getirilmesi ve karbon nanotüp (KNT) çözeltisi içerisinde ultrasonik banyoda kaplanması aşamalarını içermektedir. Çalışma kapsamında kullanılan malzemeler Tablo 3. 1'de verilmiştir.

Tablo 3. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme Adı	Marka	Kod	Kullanım Amacı
Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (ÇDKNT)	Molchem Technologies	CAS: 308068-56-6	İletkenliği sağlamak amacıyla kullanılmıştır.
Termoplastik Poliüretan (TPU)	BASF Polyurethanes GmbH	Elastollan® 1185 A	Esnek taban malzemesi olarak kullanılmıştır.
Dimetil Formamid (DMF)	Merck	CAS: 98-12-2	TPU'yu çözmek amacıyla kullanılmıştır.
Sodyum Dodesil Sülfat (SDS)	Akbel Kimya	AK-HMD-0160	ÇDKNT'lerin dağılımını homojenize etmek amacıyla yüzey aktif ajan olarak kullanılmıştır.
Setrimonyum Bromür (CTAB)	Alfa Aesar	A15235 CAS: 57-09-0	ÇDKNT'lerin dağılımını homojenize etmek amacıyla yüzey aktif ajan olarak kullanılmıştır.
Ultra saf su	Direct-Q, Merck	25°C, 0.05 mS/cm	ÇDKNT ve yüzey aktif ajanların dağıtıcı ortamı olarak kullanılmıştır

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalar kapsamında kullanılan cihazlar ve bilgileri Tablo 3. 2'de verilmiştir.

Tablo 3. 2 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

Cihaz Adı	Marka/Model	Kullanım Amacı
Elektroeğirme cihazı	INOVENSO/ NS24XP	TPU çözeltisinin film haline getirilmesi için kullanılmaktadır.
Manyetik karıştırıcı	UC152D/ Stuart	TPU çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmaktadır.
Ultrasonik banyo	ISOLAB	ÇDKNT yapıların çözelti içerisinde dağıtılması ve dağıtılmış ÇDKNT yapıların TPU film üzerine kaplanmaları prosesinde kullanılmaktadır.
Etüv	Memmert/ UN 110	ÇDKNT kaplanmış TPU filmlerin kurutulmasında kullanılmaktadır.
Santrifüj cihazı	HERMLE/ Z206A	ÇDKNT çözeltisindeki ÇDKNT yapıların analiz amaçlı kullanılmak üzere çöktürülmesinde yararlanılmıştır.
Hassas terazi	Mettler Toledo	Kimyasalların hassas tartımında kullanılmaktadır.

3.2 Deneysel Çalışmalar

3.2.1 TPU Çözeltisinin Elektroeğrilmesi

Deneysel çalışmalar öncesinde TPU 3 saat etüvde 100°C'de kurutulmuştur. DMF çözücüsü içerisinde 60°C'de %15 TPU çözündürülmüştür. Ardından TPU çözeltisi 15 kV gerilimle akış hızı 3 ml/sa, döner tambur ve iğne ucu arası mesafe 20 cm ve döner tambur hızı 700 rpm olacak şekilde elektroeğirme işlemi gerçekleşmiştir. İğne ucu 20 mm/s hızla 40 mm sağa ve sola doğru hareket etmektedir. Ortam sıcaklığı 25 ± 2°C ve nem ise %60±5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Elektroeğirme işlemi 2 saat boyunca devam etmiştir. Elde edilen film 3×6 cm ölçülerinde kesilmiştir.



Şekil 3. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan elektroeğirme cihazı

3.2.2 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (ÇDKNT) Çözeltisinin Optimize Edilmesi

SDS ve CTAB içerikli olmak üzere iki farklı ÇDKNT içeren çözeltilerin hazırlanması planlanmıştır. Yüzey aktif ajan/ÇDKNT oranını stabilize etmek için SDS ile hazırlanan çözeltilere ait bilgiler Tablo 3. 3'de, CTAB ile hazırlanan çözeltilere ait bilgiler ise Tablo 3. 4'de verilmiştir.

Tablo 3. 3 ÇDKNT/SDS optimizasyonu için hazırlanan çözeltilerin ÇDKNT/SDS oranlarına karşılık SDS ve ÇDKNT miktarları

Numune Adı	ÇDKNT/SDS	SDS (mg)	ÇDKNT (mg)	Ultra saf su (ml)
SDS1-1	1:1	10	10	100
SDS1-5	1:5	10	50	100
SDS1-10	1:10	10	100	100

Tablo 3. 4 ÇDKNT/CTAB optimizasyonu için hazırlanan çözeltilerin ÇDKNT/CTAB oranlarına karşılık CTAB ve ÇDKNT miktarları

Numune Adı	ÇDKNT/CTAB	CTAB (mg)	ÇDKNT (mg)	Ultra saf su (ml)
CTAB1-1	1:1	10	10	100
CTAB1-5	1:5	10	50	100
CTAB1-10	1:10	10	100	100

Yüzey aktif ajan içermeyen KNT ve ultra saf su içerikli çözelti KNT olarak adlandırılmıştır. Hazırlanan çözeltiler 60 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek homojen olarak dağıtılmıştır. Ardından 1500 rpm hızda 30 dakika santrifüj edilmiştir. Stabilize etmek için 0.2 μm por boyutuna sahip PTFE membran filtreden geçirilerek Zeta Potansiyel analizi gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyel değerlerinden en kararlı olanları belirlenerek deneylere devam etmiştir.

3.2.3 Elektroeğrilmiş TPU üzerine Karbon Nanotüp Kaplama

ÇDKNT ve yüzey aktif ajanların optimize edilmesinin ardından belirlenen oranlar kullanılarak konsantrasyon değişiminin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla sabit ÇDKNT/YAA oranında farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. SDS ile hazırlanan çözeltiler ve adlandırmaları Tablo 3. 5'de, CTAB ile hazırlanan çözeltiler ve adlandırmaları Tablo 3. 6'da verilmiştir.

Tablo 3. 5 SDS içerikli çözeltilerin bileşenleri ve miktarları

Numune Adı	ÇDKNT (mg)	SDS (mg)	Ultra Saf Su (ml)
TPU/10KNT/100SDS	10	100	100
TPU/20KNT/200SDS	20	200	100
TPU/30KNT/300SDS	30	300	100
TPU/40KNT/400SDS	40	400	100
TPU/50KNT/500SDS	50	500	100
TPU/100KNT/1000SDS	100	1000	100

Tablo 3. 6 CTAB içerikli çözeltilerin bileşenleri ve miktarları

Numune Adı	ÇDKNT (mg)	CTAB (mg)	Ultra Saf Su (ml)
TPU/10KNT/50CTAB	10	50	100
TPU/20KNT/100CTAB	20	100	100
TPU/30KNT/150CTAB	30	150	100
TPU/40KNT/200CTAB	40	200	100
TPU/50KNT/250CTAB	50	250	100
TPU/100KNT/500CTAB	100	500	100

Hazırlanan çözeltiler 60 dakika ultrasonik banyo içerisinde homojen olarak dağıtılmıştır. Ardından 3×6 cm ölçülerinde kesilmiş olan TPU filmler ultrasonik banyoda bekletilen çözeltilerin içerisine daldırılmıştır. Ultrasonik işlem 60 dakika boyunca devam ettirilmiştir. 60 dakika sonunda filmler saf suyla yıkanmış ve 60°C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan filmler 2×5 cm ölçülerinde kesilmiştir.

3.3 Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1 Mikroskop İncelemeleri

3.3.1.1 SEM

Fiberlerin ve karbon nanotüplerin mikroyapılarını görmek amacıyla SEM analizi (Zeiss Supra 55 VP) uygulanmıştır. Tüm numuneler analiz öncesinde altın ile kaplanmıştır. Analiz 10 kV ve 13 mm WD (Work Distance) ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.2 Kimyasal Yapı Analizi

3.3.2.1 FTIR

TPU filmlerin ÇDKNT ile kaplanması sonrasında film ve ÇDKNT arasındaki bağları görebilmek amacıyla Bruker marka Tensor 27 model cihaz ile FTIR analizi gerçekleştirilmiştir.

3.3.2.2 Zeta Potansiyeli Ölçümü

ÇDKNT/YAA içeren çözeltilerin kararlılıklarını belirlemek amacıyla UV-Vis (Nano Plus) cihazı ile analizi yapılmıştır. Tablo 3. 3, Tablo 3. 4, Tablo 3. 5, Tablo 3. 6'da verilen çözeltiler 6000 rpm'de 30 dakika santrifüj edilmelerinin ardından 0.2 μm PTFE filtre şırıngadan geçirilerek analiz edilmiştir.

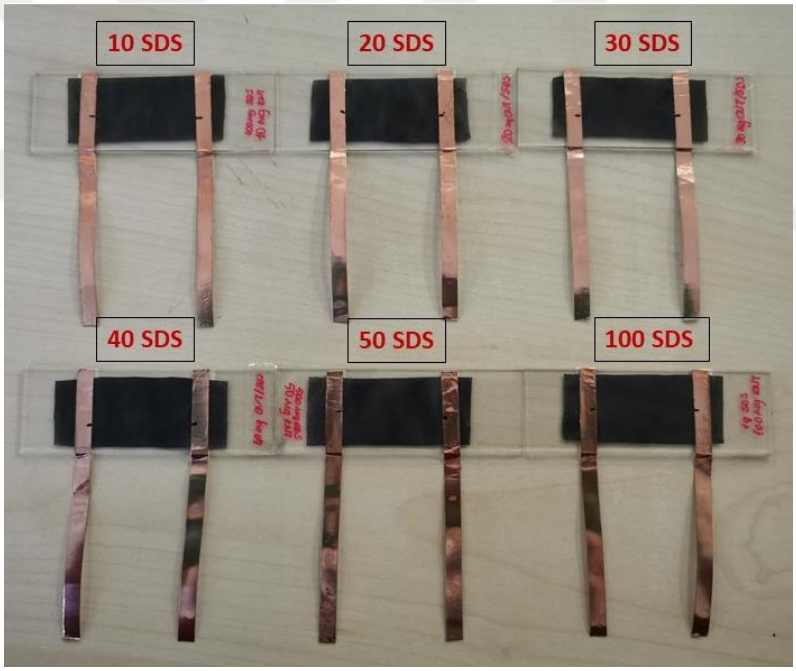
3.3.2.3 UV-Vis Ölçümü

ÇDKNT/YAA çözeltilerinin içindeki KNT dağılım verimliliğini belirlemek amacıyla UV-Vis analizi yapılmıştır. Analiz, Shimadzu marka UV-3600 Plus model cihazda 200-800 nm aralığında gerçekleştirilmiştir. Tablo 3. 3, Tablo 3. 4, Tablo 3. 5, Tablo 3. 6'da verilen çözeltiler 6000 rpm'de 30 dakika santrifüj edilmelerinin ardından 0.2 µm PTFE şırıngadan geçirilerek analiz edilmiştir.

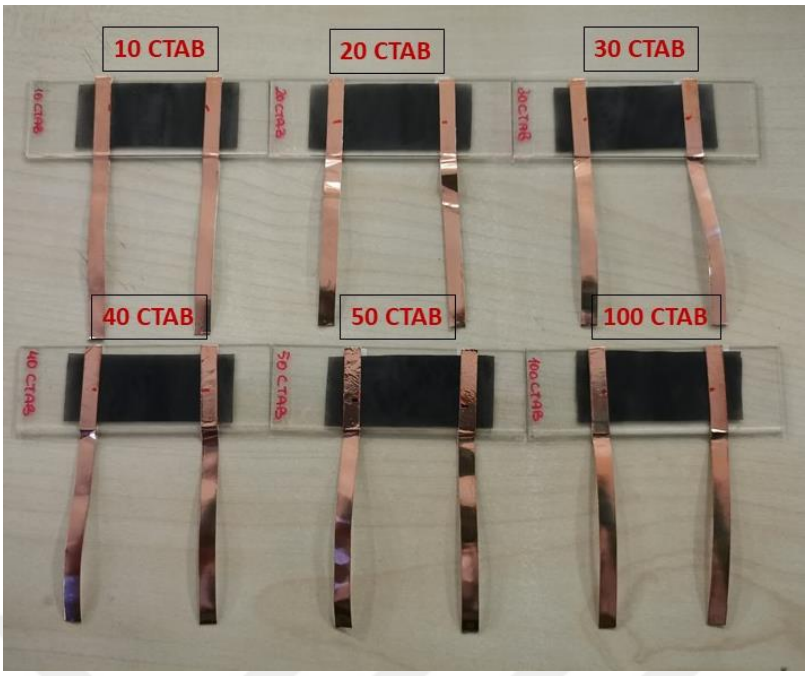
3.3.3 Elektriksel Ölçümler

3.3.3.1 Direnç Ölçümleri

Elektriksel ölçümleri gerçekleştirmek için filmlerin üzerine aralarında 3 cm mesafe olacak şekilde bakır bantlar yapıştırılmıştır. ÇDKNT ile kaplı TPU filmlerin elektriksel direncini ölçmek amacıyla Fluke 179 multimetre cihazı kullanılmıştır. Numunelerin görselleri Şekil 3. 2 ve Şekil 3. 3'te verilmiştir.



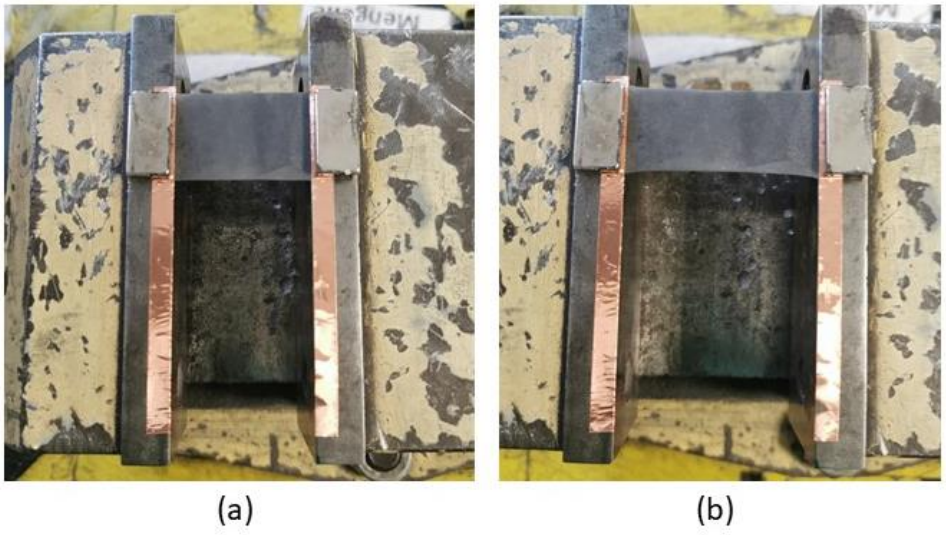
Şekil 3. 2 SDS içerikli numuneler



Şekil 3. 3 CTAB içerikli numuneler

3.3.3.2 Çekme Oranı/Direnç İlişkisi

Gerilmeye bağlı direnç değişimini görmek amacıyla multimetre ölçümünde kullanılmış olan numuneler Şekil 3. 4'te gösterildiği gibi çenelerin arasında 3 cm mesafe olacak şekilde iki ucundan mengeneye sabitlenmiştir. Mengene yavaşça açılarak direnç değişimi manuel olarak ölçülmüştür. Direnç ölçümü, Fluke 179 multimetre cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 4 Çekmeye bağlı direnç değişimi test sistemi; a) Mengeneye tutturulmuş numune, b) Mengeneye tutturulmuş numunenin gerilmiş hali

3.3.3.3 Yüzey Direnci Ölçümleri (Dört Nokta Prob)

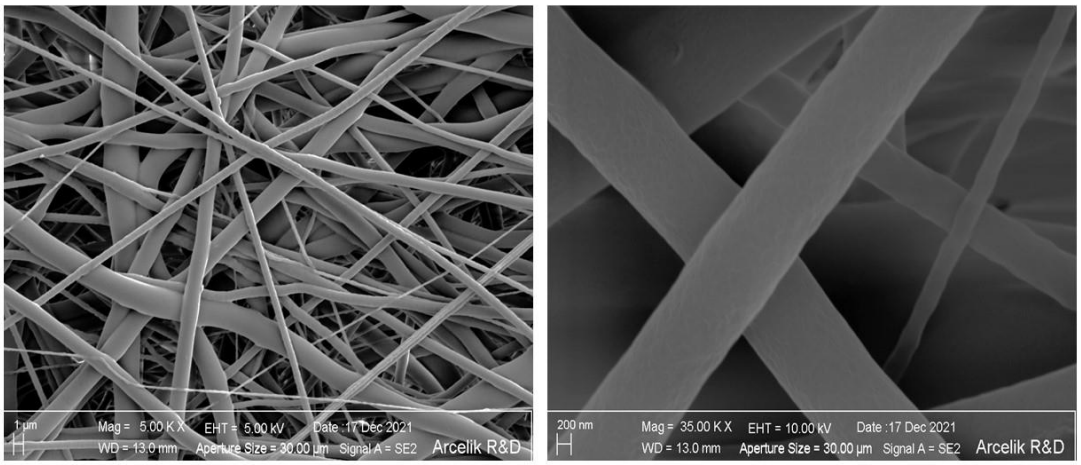
Yüzey direnci ölçümleri; direnç ölçümleri için hazırlanmış numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bakır teller arasında kalan bölgeden 10 farklı yerden alınan ölçümlerin ortalaması hesaplanmıştır. Ölçümler Keithley 2400 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

4
SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Mikroskobik Yapı Ölçümleri

4.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

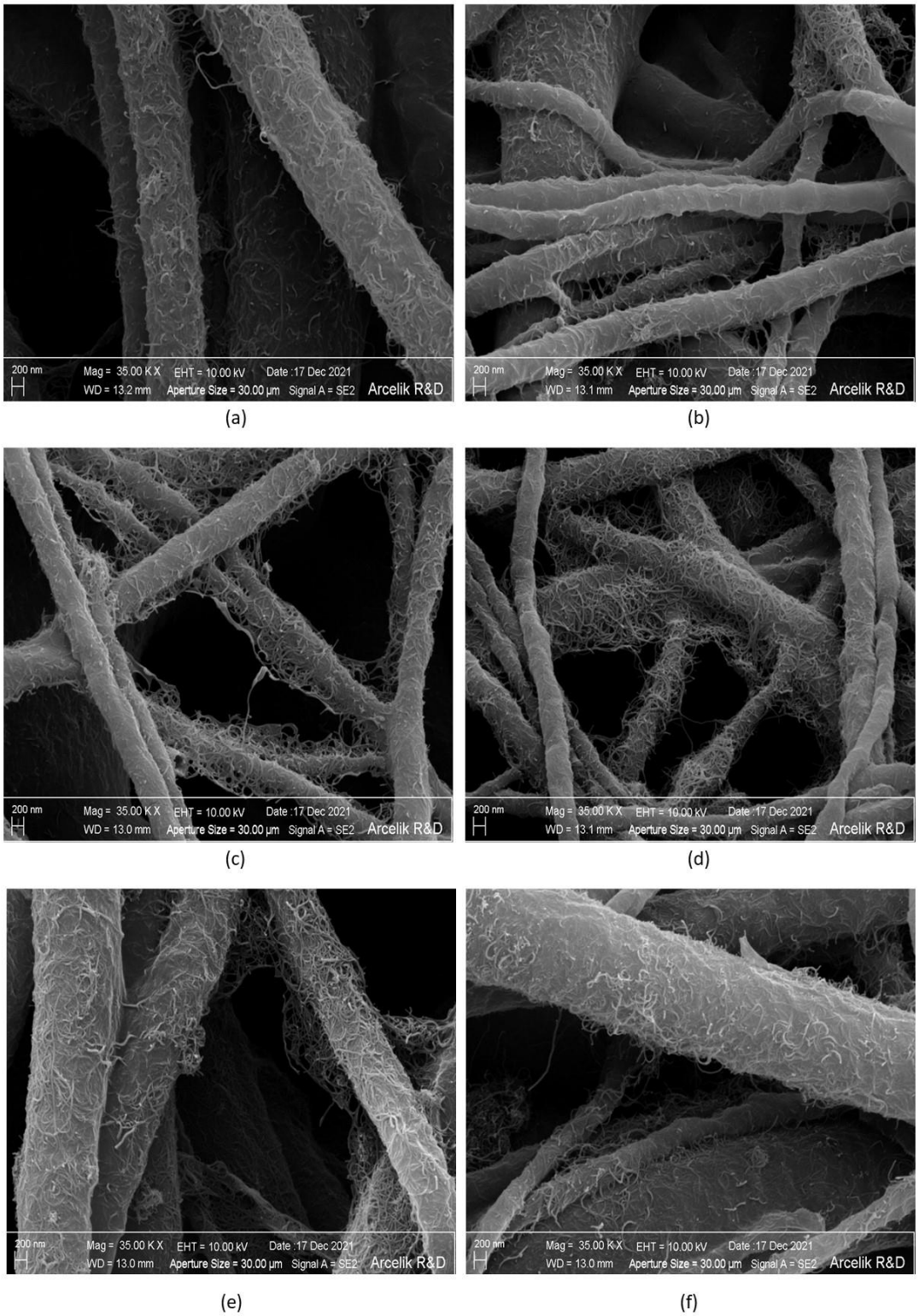
TPU filminin SEM görüntüleri Şekil 4. 1'de verilmiştir. Elde edilen görüntülerde pürüzsüz fiber oluşumunun sağlandığı görülmektedir. Fiber çaplarının genel olarak homojen olduğu, bununla birlikte bazı fiberlerde belirli bölgelerde kalınlaşmaların oluştuğu belirlenmiştir



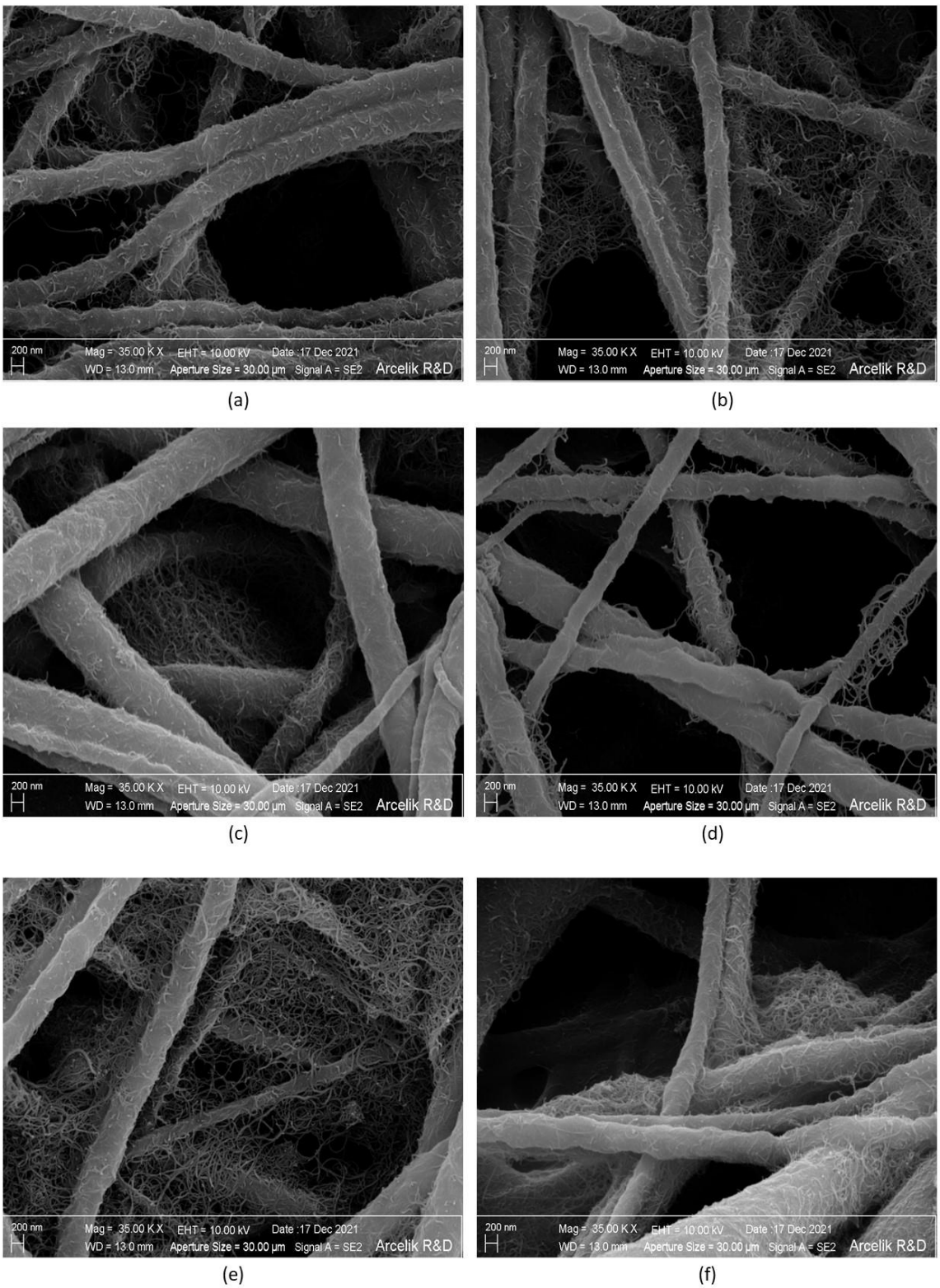
(a) (b)

Şekil 4. 1 TPU filminin SEM görüntüleri; a) 5.000 büyütme, b) 35.000 büyütme

Karbon nanotüp kaplanmış filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4. 2 ve Şekil 4. 3 numaralı görsellerde verilmiştir. Karbon nanotüplerin TPU fiberlerine başarılı olarak tutunduğu görülmektedir. Karbon nanotüp konsantrasyonları ile fiberler üzerine tutunma miktarları arasında bir ilişki belirlenememiştir. Bütün filmlerde homojen bir tutunma gözlenmekle birlikte belirli noktalarda karbon nanotüp kümelenmeleri görülmektedir.



Şekil 4. 2 KNT:SDS içerikli filmlerin SEM görüntüleri; a)TPU/10KNT/100SDS, b)TPU/20KNT/200SDS, c)TPU/30KNT/300SDS, d)TPU/40KNT/400SDS, e)TPU/50KNT/500SDS, f)TPU/100KNT/1000SDS



Şekil 4. 3 KNT:CTAB içerikli filmlerinin SEM görüntüleri; a)TPU/10KNT/50CTAB, b)TPU/20KNT/100CTAB, c)TPU/30KNT/150CTAB, d)TPU/40KNT/200CTAB, e)TPU/50KNT/250 CTAB, f)TPU/100KNT/1000CTAB

4.2 Kimyasal Yapı Analizi

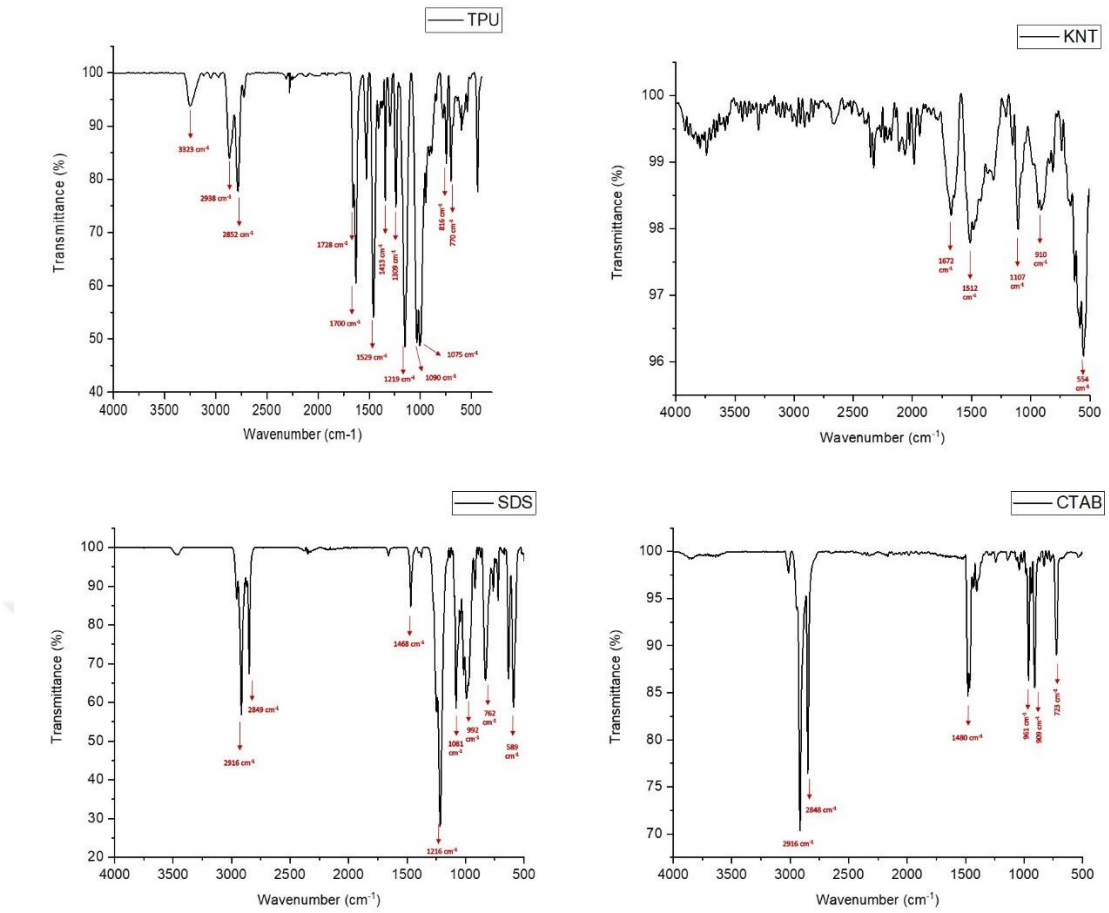
4.2.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

TPU lifleri ve KNT yapılar arasındaki arayüz etkileşimini analiz etmek için KNT/TPU filmler FT-IR cihazında incelenmiştir. TPU filminin FT-IR spektrumu Şekil 4. 4'de verilmiştir. Saf TPU lifleri için, 3323 cm^{-1} dalgaboyundaki tepe noktası, üretan yapısının karakteristik N-H bandıdır ve 1728 cm^{-1} değerindeki pik ise üretan bağlarındaki (–H–N–COO) serbest karbonil grubunun belirtecidir. Ayrıca, 1529 cm^{-1} dalgaboyundaki pik, C–H ile ilişkilidir. Ek olarak, C–O ve C–O–C bantları sırasıyla 1219 ve 1075 cm^{-1} dalgaboyunda mevcuttur. Literatürdeki FT-IR spektrumunda da benzer dalgaboylarında pikler görülmüş olup, tez çalışması kapsamında elde edilmiş olan TPU FT-IR spektrumunu doğrulamaktadır.

Şekil 4. 5 ve Şekil 4. 6'de verilmiş olan karbon nanotüp kaplanmış filmlerin FT-IR spektrumları TPU filminin spektrumlarıyla eşleşmektedir. Kaplanmış filmlerde TPU piklerinin sağa doğru kaymasıyla batokromik kaymanın (kırmızı kayma) gerçekleştiği görülmektedir. Benzer bir çalışma Ren ve ark. [23] ile Li ve ark. [91] tarafından gerçekleştirilmiş ve FT-IR spektrumlarında aynı şekilde kırmızı kaymanın oluştuğu gözlemlenmiştir. Kırmızı kaymanın iletken ve yarı iletken malzemelerin elektron konjugasyonunu artırıcı etkilerinden kaynaklanabileceğini belirten çalışmalar bulunmaktadır [92]–[94]. Bu kaymanın karbon nanotüplerin elektron konjugasyonunu artırıcı etkisinden kaynaklandığı söylenebilmektedir [95].

Tablo 4. 1 FT-IR piklerinin dalgaboyları ve temsil ettikleri bağlar

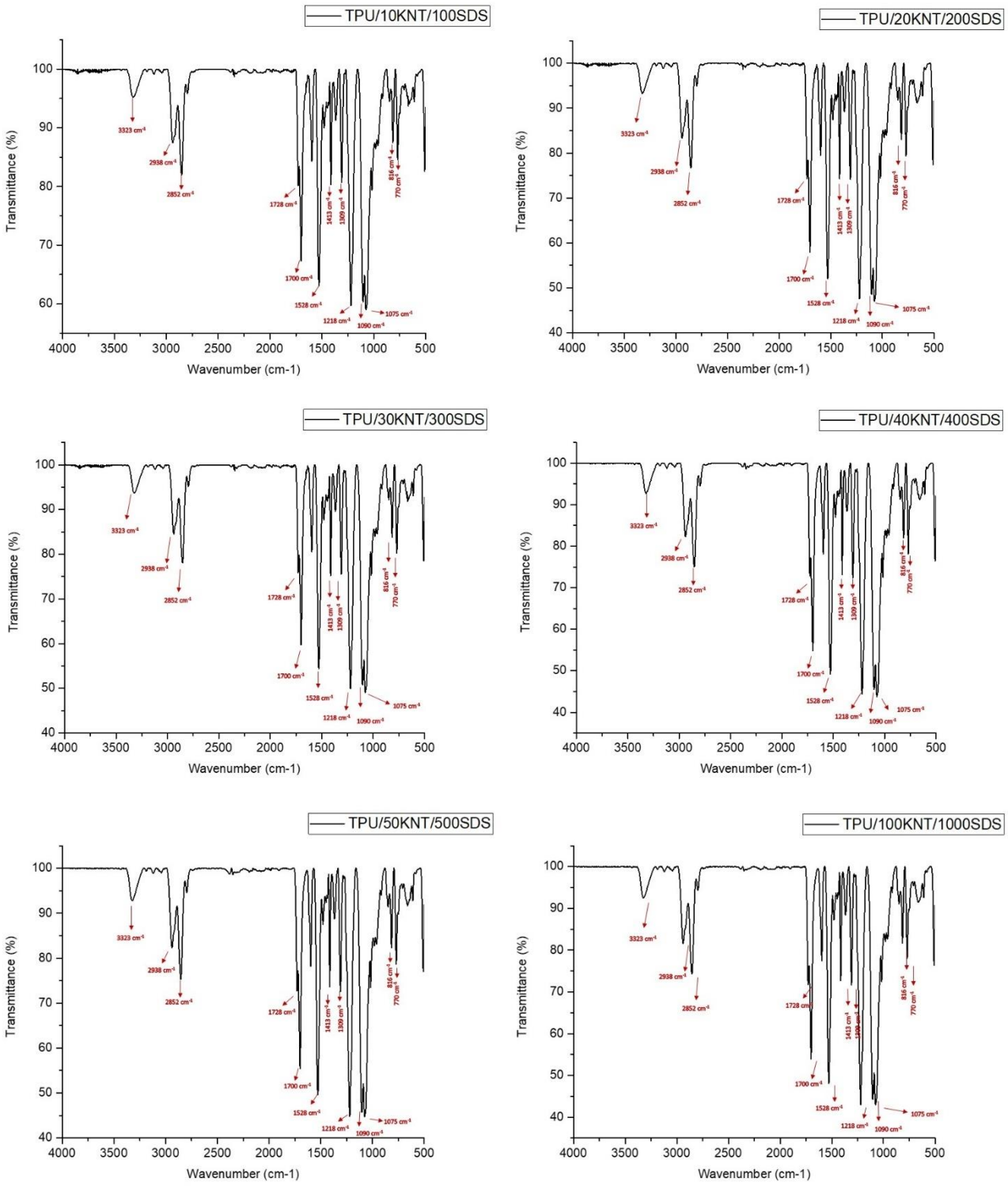
Dalgaboyu (cm-1)	Bağ Türü
3323	N-H
2953	-CH
1728	-H-N-COO
1529	N-H
1075	C-O-C
1700	C-O
1309	CH-COC



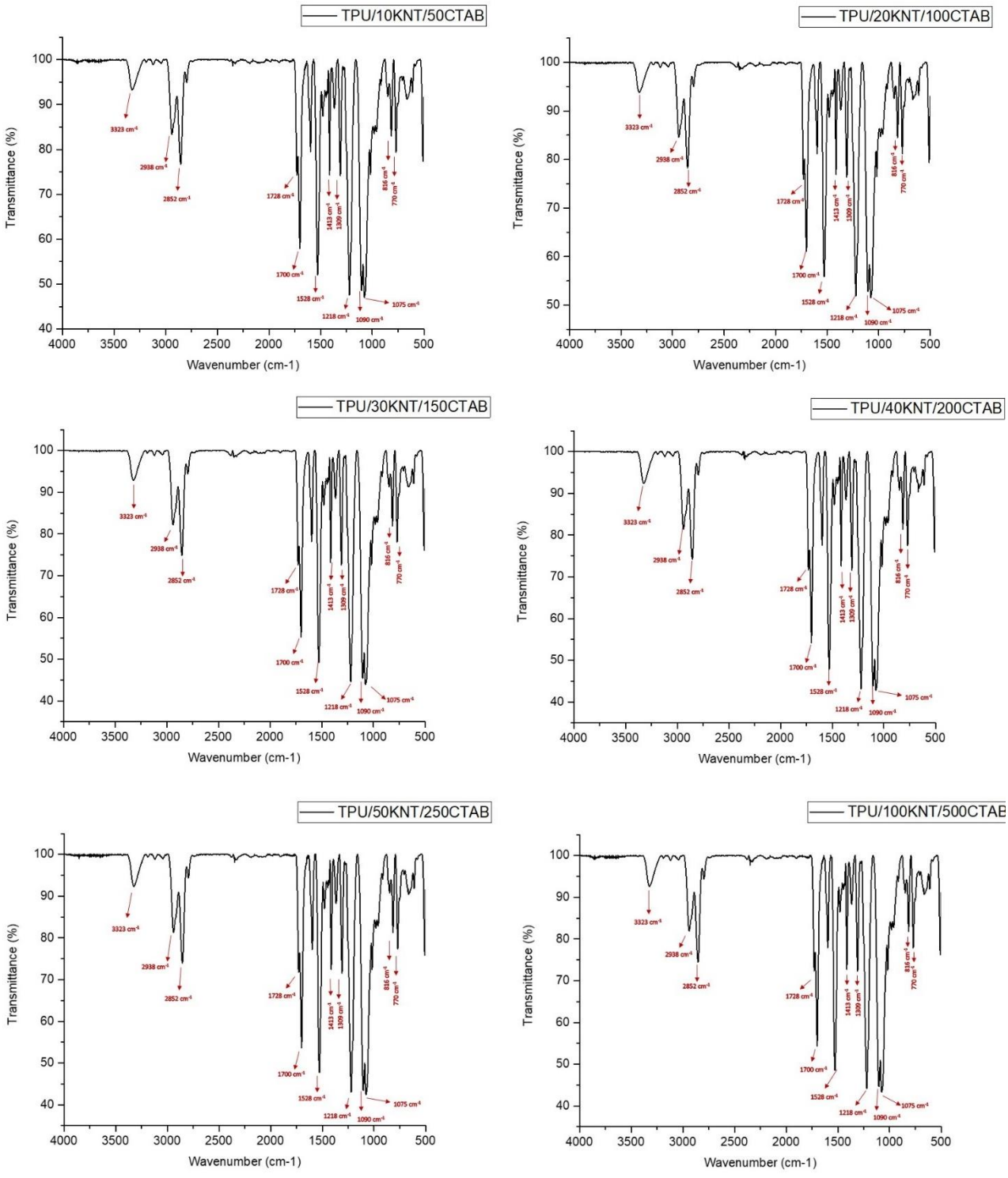
Şekil 4. 4 TPU filminin FT-IR spektrumu

SDS ve CTAB tozlarının spektrumlarında 2916, 2849 ve 1968 cm^{-1} dalgaboylarında görülen pikler polar ortam karakteristiğini belirten CH_2 bağlarının gerilme ve bükülme hareketlerini temsil etmektedir . 1081 cm^{-1} dalgaboylarında görülen pik C-C bant gerilmesine karşılık gelirken, 589 cm^{-1} dalgaboylarında görülen pik ise CH_2 grubunun asimetrik C-H bükülmesini belirtmektedir. CTAB tozunun spektrumunda 1480 cm^{-1} dalgaboylarında görülen pik C-N gerilimini temsil etmektedir. KNT tozunun spektrumunda 1672 cm^{-1} dalgaboylarında görülen pik karbonil yapıyı temsil ederken 910 cm^{-1} dalgaboyunda görülen pik C-O gerilim titreşimlerini belirtmektedir.

Hammaddelerde görülen pikler literatür ile eşleşmektedir. Şekil 4. 5 ve Şekil 4. 6'da verilmiş olan KNT/YAA çözeltiler ile kaplanmış olan filmlerin FT-IR spektrumlarında KNT, SDS ve CTAB hammaddelerine ait herhangi bir pik gözlemlenmemiştir. Hammaddelerin az miktarda kullanılması sebebiyle kaplanmış filmlerde FT-IR piki görülmediği düşünülmektedir.



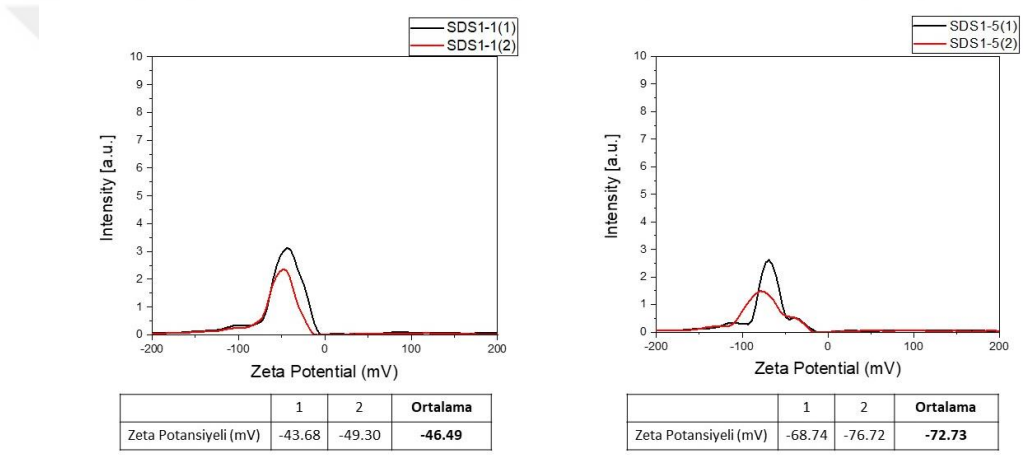
Şekil 4. 5 TPU/10KNT/100SDS, TPU/20KNT/200SDS, TPU/30KNT/300SDS, TPU/40KNT/400SDS, TPU/50KNT/500SDS ve TPU/100KNT/1000SDS filmlerinin FT-IR spektrumları



Şekil 4. 6 TPU/10KNT/50CTAB, TPU/20KNT/100CTAB, TPU/30KNT/150CTAB, TPU/40KNT/200CTAB, TPU/50KNT/200CTAB ve TPU/100KNT/500CTAB filmlerinin FT-IR spektrumları

4.2.2 Zeta Potansiyeli

Şekil 4. 7'de SDS1-1, SDS1-5 ve SDS1-10 çözeltilerinin Zeta Potansiyel grafikleri ve değerleri verilmiştir. Zeta potansiyel değerinin -30 mV'un altında ve +30 mV'un üstünde bir değerde olması yapının kararlı olduğunu göstermektedir [90]. Bu veri doğrultusunda diğer oranlardaki çözeltilerden daha düşük bir Zeta potansiyeline sahip olması sebebiyle SDS1-10 çözeltisi en kararlı oran olarak belirlenmiştir. Sabiha ve ark. yapmış olduğu çalışmada SDS içerikli KNT çözeltilerin negatif Zeta Potansiyel değerlere sahip olmasının SDS yüzey aktif ajanının anyonik olmasından kaynaklandığını belirtmektedir [96]. Bu nedenle SDS içerikli deneylerin devamı (KNT:SDS=1:10) oranında gerçekleştirilmiştir.

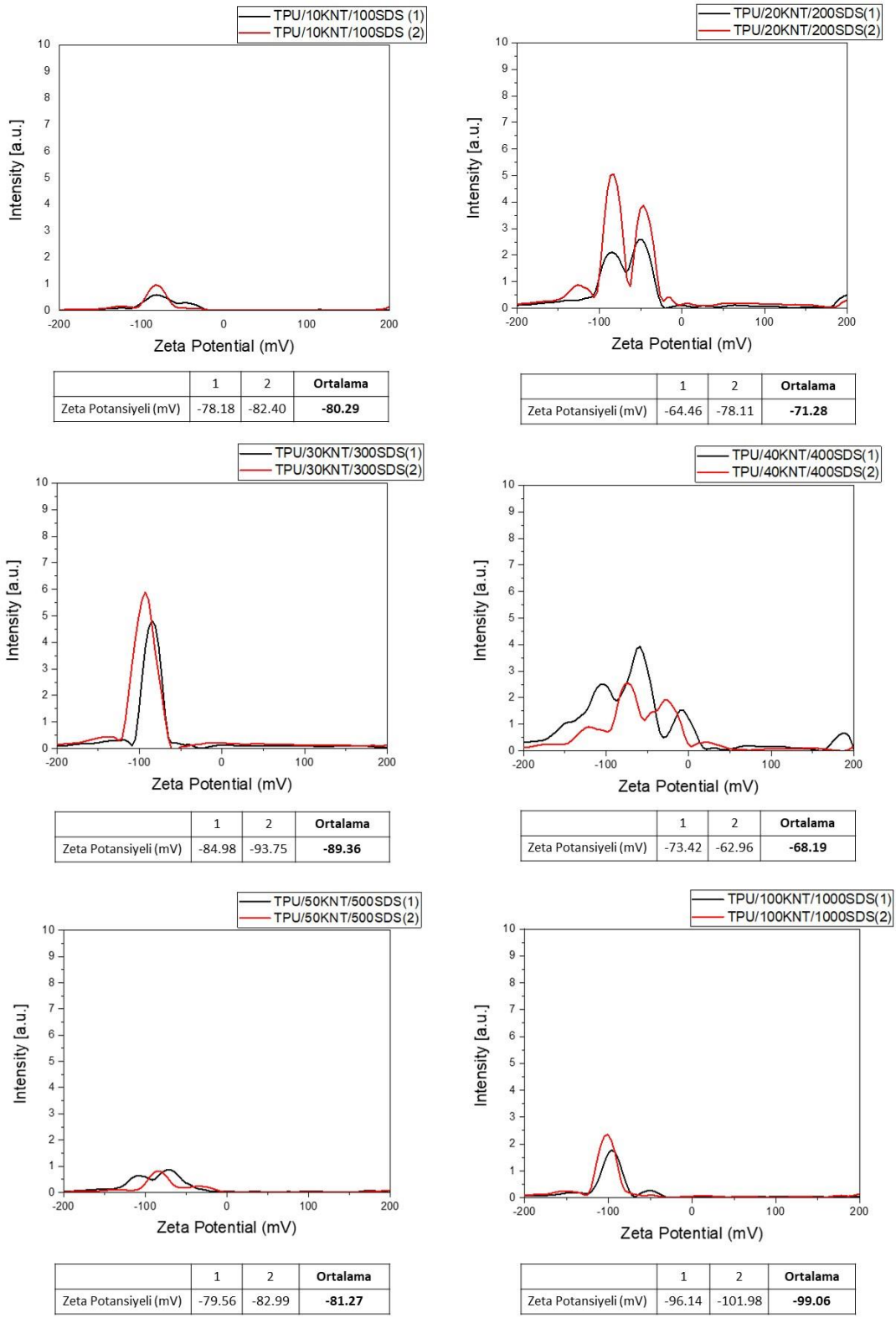


	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	-43.68	-49.30	**-46.49**

	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	-68.74	-76.72	**-72.73**

	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	-78.18	-82.40	**-80.29**

Şekil 4. 7 SDS1-1, SDS1-5 ve SDS1-10 çözeltilerinin Zeta Potansiyel grafikleri



	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	-78.18	-82.40	**-80.29**

	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	-64.46	-78.11	**-71.28**

	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	-84.98	-93.75	**-89.36**

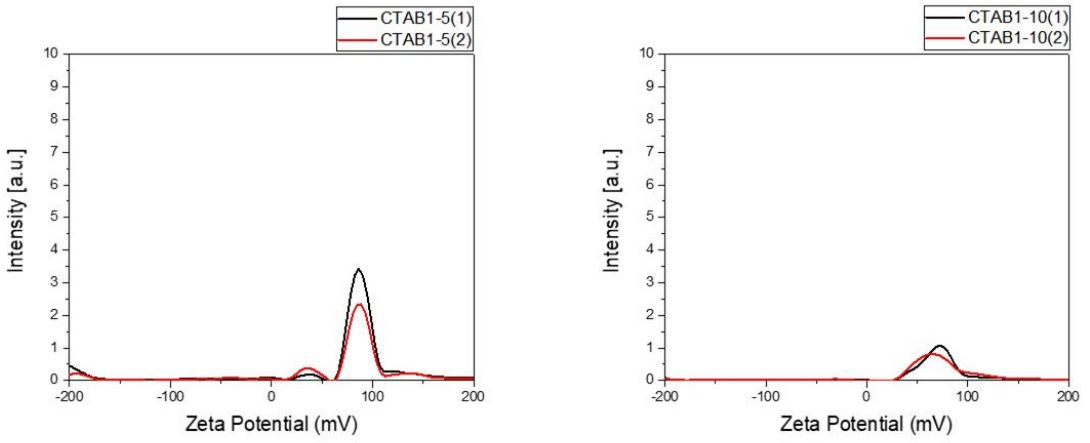
	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	-73.42	-62.96	**-68.19**

	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	-79.56	-82.99	**-81.27**

	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	-96.14	-101.98	**-99.06**

Şekil 4. 8 10KNT/100SDS, 20KNT/200SDS, 30KNT/300SDS, 40KNT/400SDS 50KNT/500SDS ve 100KNT/1000SDS çözeltilerinin Zeta Potansiyel grafikleri

Şekil 4. 8'de SDS içerikli KNT çözeltilerinin Zeta potansiyel değer ve grafikleri verilmiştir. Konsantrasyon artışına bağlı olarak lineer bir artma veya azalma görülmemektedir. SDS içerikli çözeltiler arasında -99.06 mV ile en düşük değere sahip olması sebebiyle 100KNT/1000SDS çözeltisinin olduğu görülmektedir.

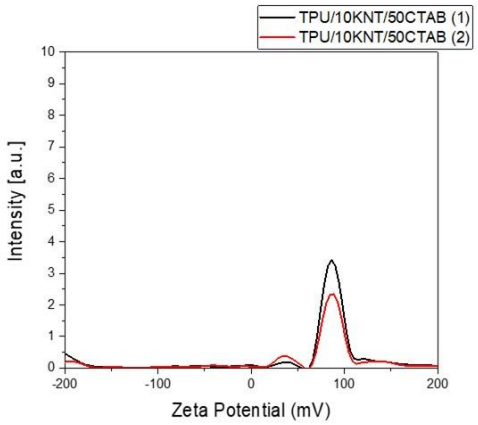


	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	86.62	86.92	**86.77**

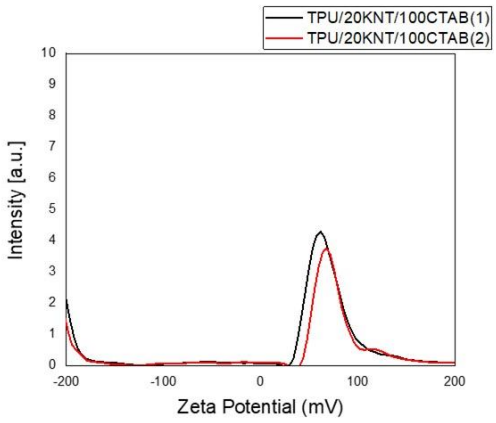
	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	71.00	65.99	**68.50**

Şekil 4. 9 CTAB1-5 ve CTAB1-10 çözeltilerinin Zeta Potansiyel grafikleri

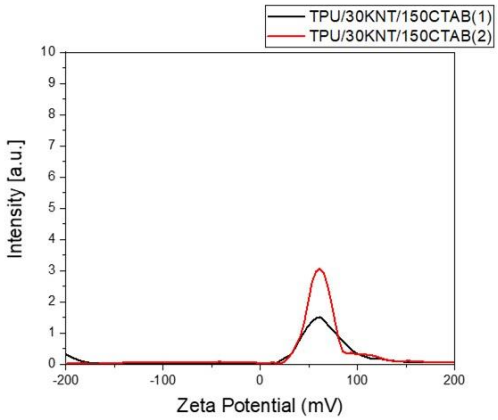
Kararlı oranın belirlenebilmesi amacıyla CTAB1-1, CTAB1-5 ve CTAB1-10 çözeltilerinin UV analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4. 9'da CTAB1-5 ve CTAB1-10 çözeltilerinin Zeta potansiyel değerleri ve grafikleri verilmiştir. CTAB1-1 çözeltisinin yüzey yük yoğunluğunun yetersiz olması sebebiyle ölçüm alınamamıştır. CTAB1-5 ve CTAB1-10 çözeltilerinin arasında ise +30 mV'tan daha yüksek olması sebebiyle 86.77 mV ile 1:5 CTAB çözeltisi en kararlı oran olarak belirlenmiş ve CTAB içerikli deneyler (KNT:CTAB=1:5) oranıyla devam etmiştir. Benzer bir çalışma Cruz ve ark. [97] tarafından yapılmış ve CTAB konsantrasyonunun artmasıyla Zeta Potansiyel değerinin pozitif değerlerde artış gösterdiğini ve bunun CTAB'ın katyonik yüzey aktif ajan olmasından kaynaklandığını belirtmiştir.



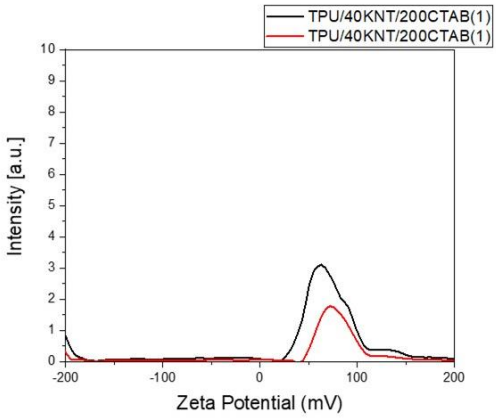
	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	86.62	86.92	**86.77**



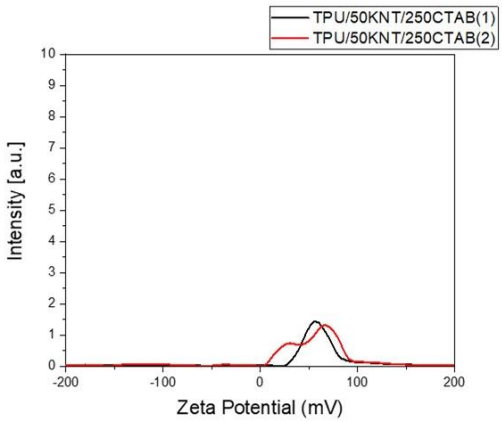
	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	63.33	68.36	**65.84**



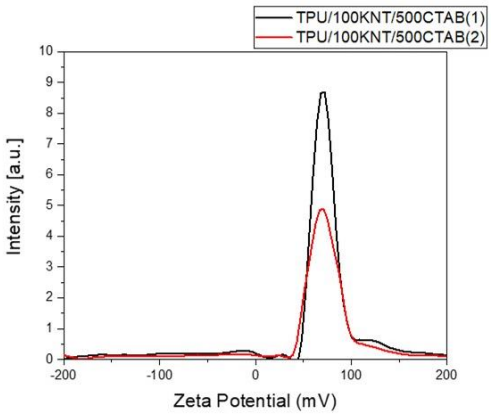
	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	61.95	61.02	**61.48**



	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	66.56	75.39	**70.97**



	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	57.79	61.67	**59.73**



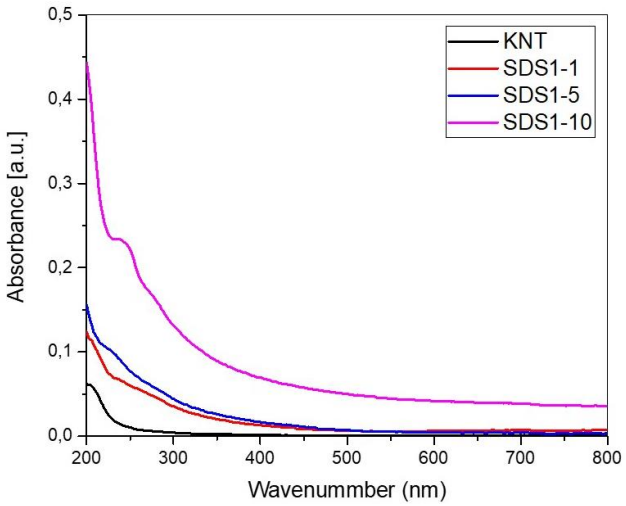
	1	2	Ortalama
Zeta Potansiyeli (mV)	70.66	70.47	**70.56**

Şekil 4. 10 10KNT/100CTAB, 20KNT/200CTAB, 30KNT/300CTAB, 40KNT/400CTAB, 50KNT/500CTAB ve 100KNT/1000CTAB çözeltilerinin Zeta Potansiyel grafikleri

Şekil 4. 10 numaralı görselde CTAB içerikli KNT çözeltilerinin Zeta potansiyel grafikleri ve değerleri verilmiştir. SDS içerikli çözeltilerde görüldüğü gibi CTAB içerikli çözeltilerde de lineer bir artma veya azalma görülmemiştir. En kararlı çözeltinin 86.77 mV ile 10KNT/100CTAB olduğu görülmektedir.

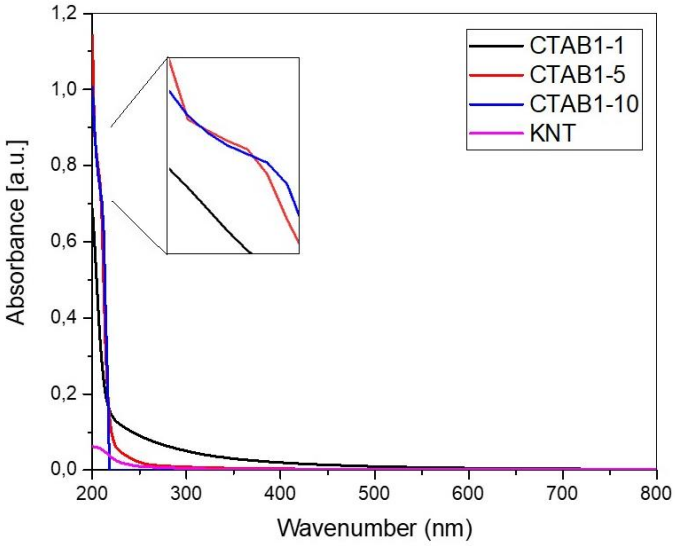
4.2.3 UV-Vis Analizi

Bireysel karbon nanotüpler UV-vis bölgesinde aktiftir ve karakteristik bantlar sergiler. Aglomere karbon nanotüpler ise 200-1200 nm dalgaboylarında aktif davranış sergilememektedir. Bu nedenle, çözelti içerisinde dağılmış bireysel karbon nanotüplerin miktarı ile absorbsiyon yoğunluğu arasında ilişki kurmak mümkündür [98].



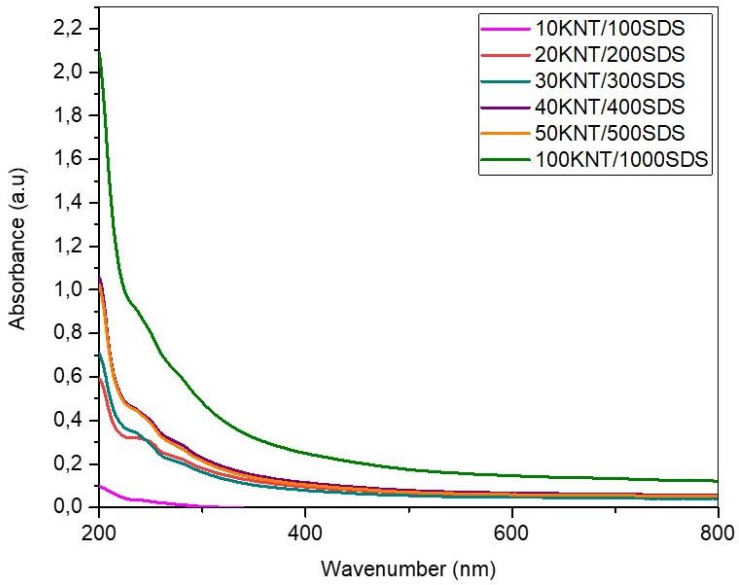
Şekil 4. 11 SDS1-1, SDS1-5 ve SDS1-10 çözeltilerinin UV-vis spektrumu

Sunulan tez çalışmasında karbon nanotüp çözeltilerinin dağılımlarının verimliliğini belirlemek amacıyla çözeltilerin UV-vis analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4. 11'de KNT, 1:1 SDS, 1:5 SDS ve 1:10 SDS çözeltilerinin UV-vis grafikleri verilmiştir. KNT çözeltileri içerisindeki tekil KNT oranının SDS konsantrasyonun artışı ile artış gösterdiği görülmüştür. 1:10 SDS çözeltisinin absorbsiyon yoğunluğunun en yüksek olması (KNT:SDS=1:10) oranının dağılımının tekil karbon nanotüp miktarı açısından diğer oranlardan daha verimli olduğu görülmektedir.



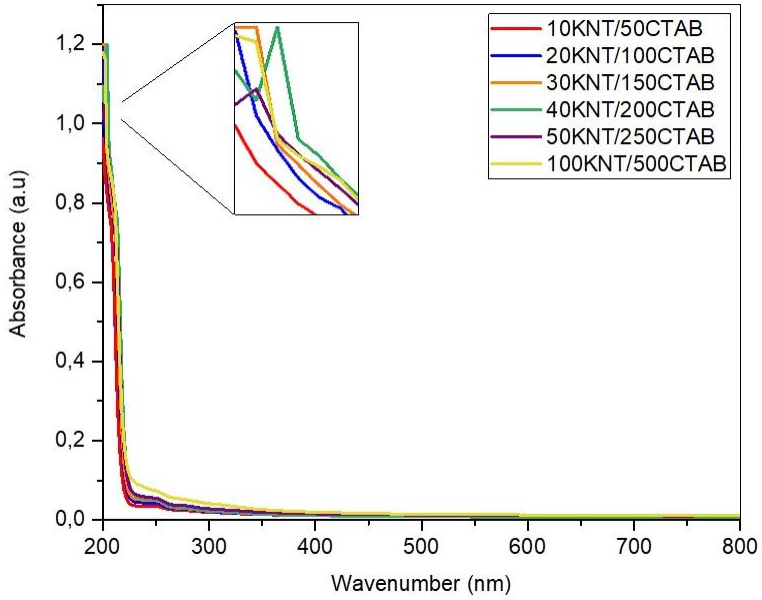
Şekil 4. 12 CTAB1-1, CTAB1-5 ve CTAB1-10 çözeltilerinin UV-vis spektrumu

Şekil 4. 12'de 1:1 CTAB, 1:5 CTAB ve 1:10 CTAB çözeltilerinin UV-vis grafikleri verilmiştir. KNT çözeltileri içerisindeki tekil KNT oranının CTAB konsantrasyonun artışı ile artış gösterdiği görülmüştür. 1:5 CTAB çözeltisinin absorbsiyon yoğunluğunun en yüksek olması tekil karbon nanotüp miktarının da en yüksek olduğunu belirttiğinden (KNT: CTAB=1:5) oranının tekil karbon nanotüp miktarı açısından diğer oranlar arasında en verimli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 13 Farklı KNT:SDS içerikli çözeltilerin UV-vis spektrumu

Şekil 4. 13'de SDS içerikli çözeltilerin UV-vis grafikleri verilmiştir. KNT:SDS konsantrasyonlarının artışıyla doğrusal olarak tekil KNT miktarında da artış görülmektedir. Attal ve ark. [99] yapmış olduğu çalışmada da KNT oranının artmasıyla tekil KNT miktarının arttığı görülmektedir. 100KNT/1000SDS çözeltisi içerisindeki tekil KNT miktarının diğer çözeltiler içerisindeki KNT miktarından daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 14 Farklı KNT:CTAB içerikli çözeltilerin UV-vis spektrumu

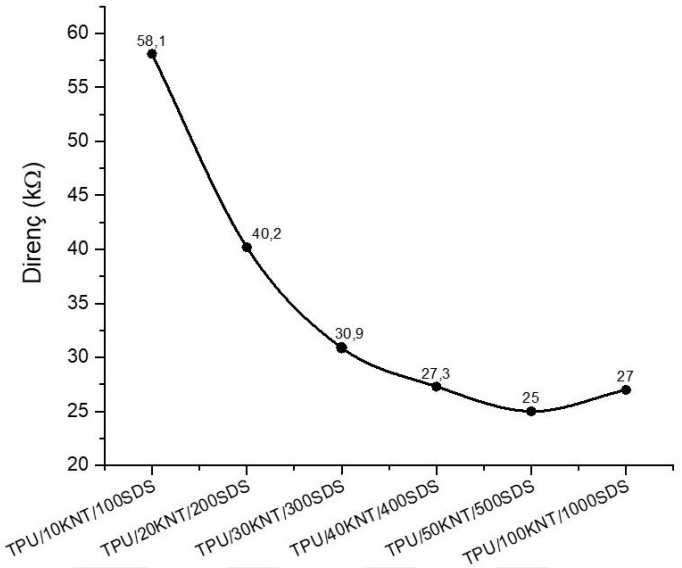
Şekil 4. 14'de CTAB içerikli çözeltilerinin UV-vis grafikleri verilmiştir. Absorbans değerlerinin birbirlerine çok yakın olmasıyla birlikte KNT:CTAB konsantrasyonlarının artmasıyla absorbans değerlerinde artış görülmektedir. 30KNT/150CTAB ve 40KNT/200CTAB çözeltileri içerisindeki tekil KNT miktarının diğer çözeltiler içerisindeki KNT miktarından daha fazla olduğu görülmektedir.

4.3 Elektriksel Ölçümler

4.3.1 Direnç Ölçümleri

SDS içerikli filmlerin direnç grafiği Şekil 4. 15'de verilmiştir. KNT:SDS konsantrasyonunun artmasıyla direnç değerlerinde düşüş gözlenmektedir. TPU/40KNT/400SDS, TPU/50KNT/500SDS ve TPU/100KNT/1000SDS filmlerinde yakın değerler elde edilmesi TPU/50KNT/500SDS filminin sınır değer olması şeklinde yorumlanabilmektedir. İncelenen literatür çalışmalarında da

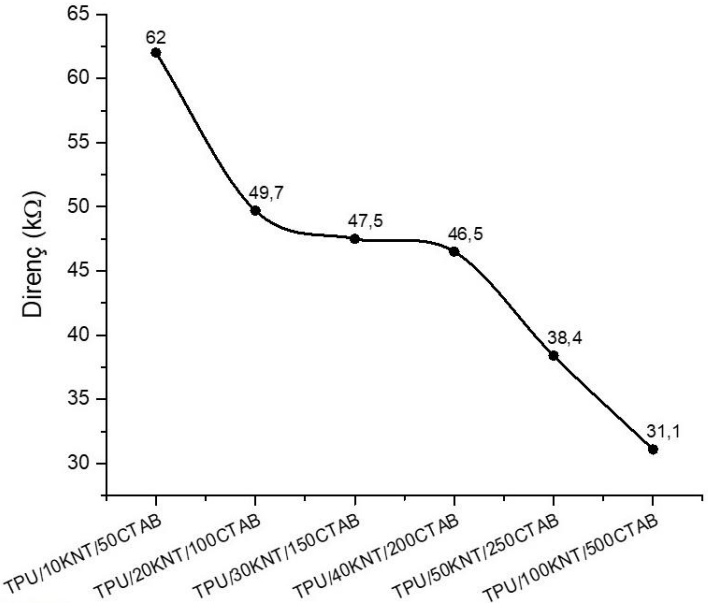
benzer bir şekilde KNT miktarının artışı ile direncin düştüğü, iletkenliğin yükseldiği ve belli bir eşik değeri sonrasında daha fazla değişimin gözlemlenmediği görülmüştür [100]–[102].



Şekil 4. 15 KNT:SDS içerikli filmlerin direnç grafiği

CTAB içerikli filmlerin direnç grafiği

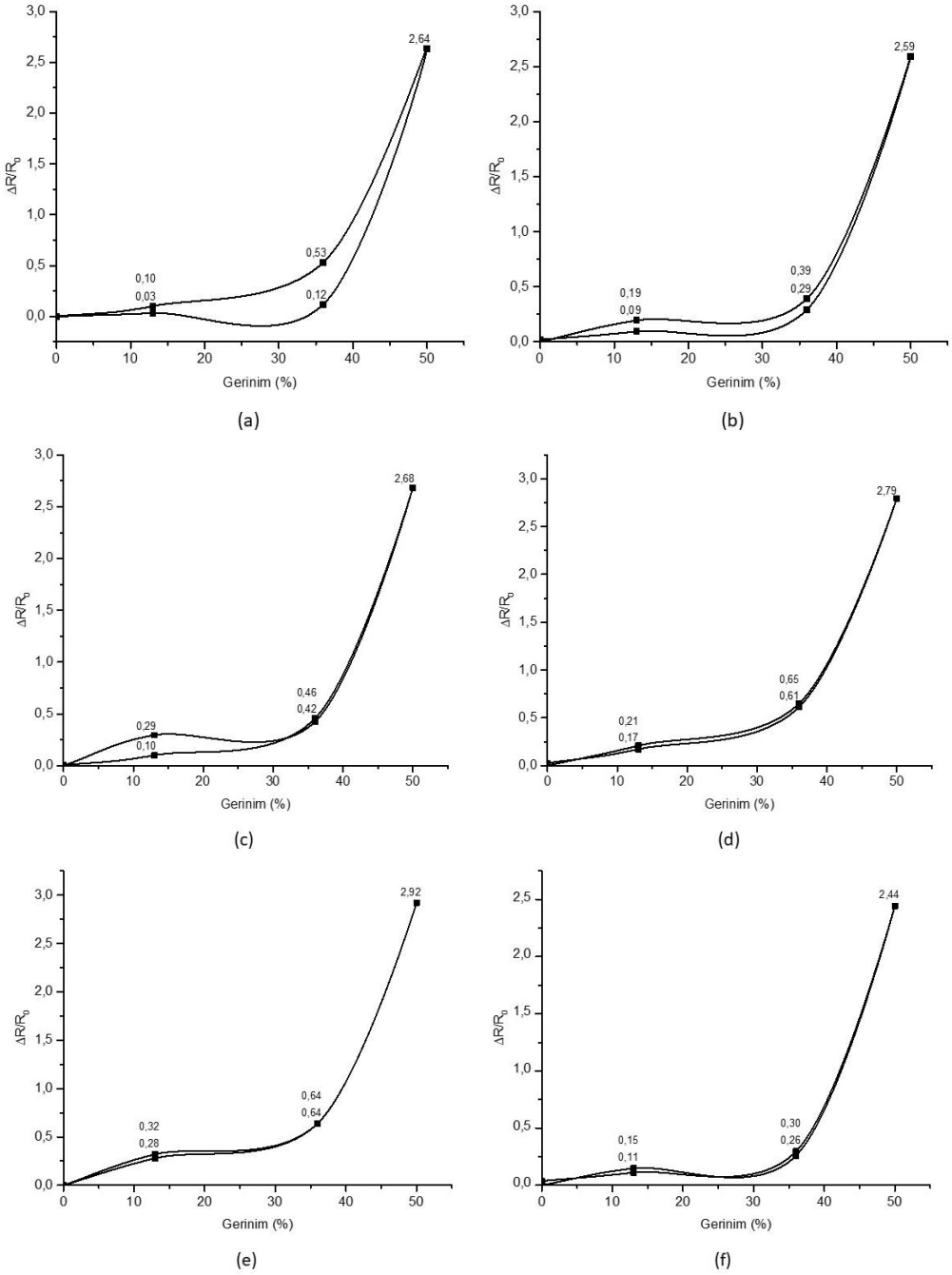
Şekil 4. **16**'da verilmiştir. KNT:CTAB konsantrasyonunun artmasıyla direnç değerlerinde düşüş gözlenmektedir. Belirli bir noktadan sonra direncin sabitlendiği bir eşik değeri görülememektedir.



Şekil 4. 16 KNT:CTAB içerikli filmlerin direnç grafiği

4.3.2 Numunelerin Piezorezistif Karakterizasyonları

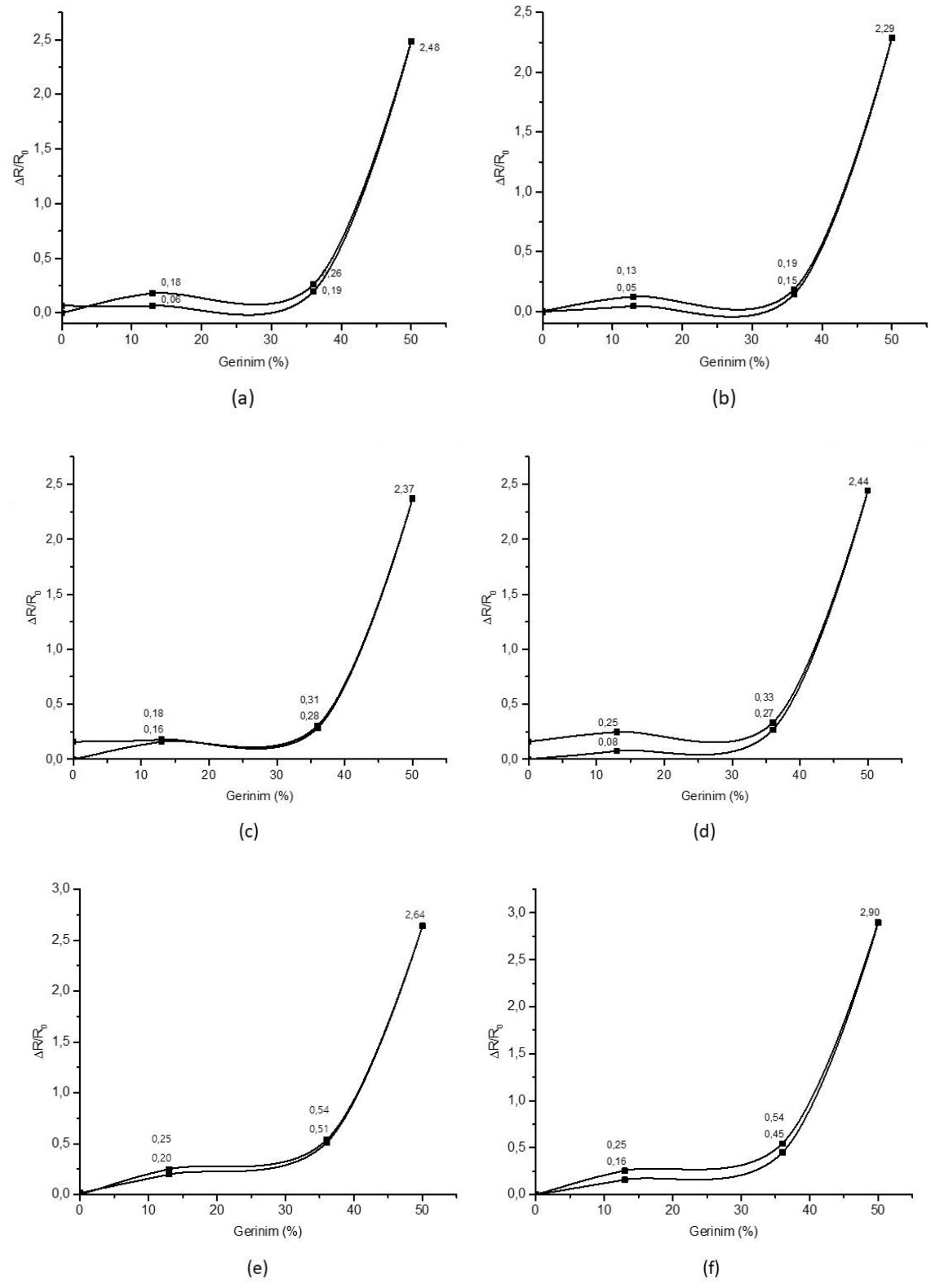
Tez kapsamında üretilen numunlerin gerinim altındaki direnç değişimlerini gözlemlemek için numuneler 1 mm/s hız ve %50 gerinim değeri ile gerindikten sonra numunelerin direnç değerleri kaydedilmiştir.



Şekil 4. 17 a)TPU/10KNT/100SDS ve b)TPU/20KNT/200 SDS, c)TPU/30KNT/300SDS, d)TPU/40KNT/400 SDS, e)TPU/50KNT/500SDS ve f)TPU/100KNT/1000 SDS filmlerinin gerilim/direnç değişimi grafikleri

Şekil 4. 17'de KNT:SDS içerikli filmlerin gerinime bağlı olarak elde edilen bağıl direnç değişimleri ve histerezisleri verilmiştir. Gerilme sırasında karbon nanotüpler, geniş algılama aralığı ve yüksek GF üreten köprü görevi görmektedir [23]. GF($\frac{\Delta R/R0}{\Delta L/L0}$) = 5,84 ile en yüksek direnç değişimi **TPU/50KNT/500SDS** filminde görülmektedir. TPU/50KNT/500SDS filmlerin gerinim altında en yüksek hassasiyet göstermesinin temel nedeni CNT yapıların homojen bir şekilde dağılmasıdır. Gerinim altında, CNT yapılar arasındaki mesafe arttığından numunenin direnci de artmaktadır. Bunun yanında düşük gerinim aralıklarında (<30%) gözle görülen bir değişiklik görülmemiştir. Fakat 30% gerinim değerinden sonra daha yüksek bir hassasiyet gözlemlenmiştir.

Termoplastik elastomerler için histerezisin kaçınılmaz olmasının yanında esnek kuvvet sensörlerinin performanslarının değerlendirilmesinde de önemli bir yere sahiptir. TPU doğal viskoelastisite özelliğine sahip olması sebebiyle nispeten düşük mekanik histerezise sahiptir [21], [23]. Grafiklerde SDS içerikli bütün filmlerin düşük histerezise sahip olduğu görülmekle birlikte en düşük histerezisin **TPU/50KNT/500SDS** filmine ait olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 4. 18 a)TPU/10KNT/50CTAB ve b)TPU/20KNT/100CTAB, c)TPU/30KNT/510CTAB, d)TPU/40KNT/200CTAB, e)TPU/50KNT/250CTAB ve f)TPU/100KNT/500CTAB filmlerinin gerilim/direnç değişimi grafikleri

Şekil 4. 18'da KNT:CTAB içerikli filmlerinin gerinime bağlı olarak elde edilen direnç değişimleri (% $\Delta R/ R_0$) ve histerezisleri verilmiştir. GF=5,8 ile en yüksek direnç değişimi **TPU/100KNT/500CTAB** filminde görülmektedir.

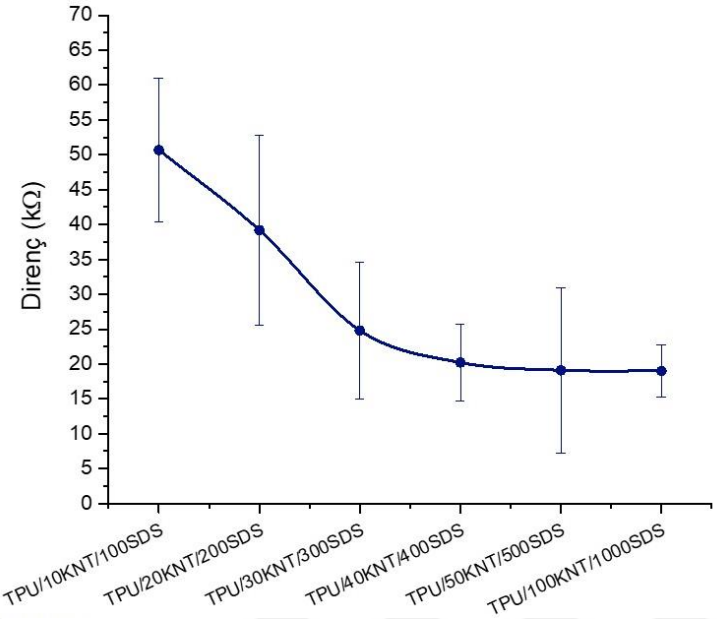
Tüm CTAB içerikli numunelerin histerezislerinin düşük olmasının yanında en düşük histerezisin **TPU/50KNT/250CTAB** filmine ait olduğu görülmektedir.

4.3.3 Yüzey Direnci Ölçümleri (Dört Nokta Prob)

Bu kısımda SDS ve CTAB içerikli numunelerin yüzey dirençleri dört nokta prob yardımı ile 10 noktadan ölçülüp ortalama değerleri Tablo 4. 2 ve Tablo 4. 3'de verilmiştir.

Tablo 4. 2 SDS içerikli numunelerin yüzey dirençleri

	Yüzey Direnci (kΩ)										ORTALAMA (kΩ)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
TPU/10KNT/100SDS	69	56	44	50	43	30	56	53	51	55	50,7±10,26
TPU/20KNT/200SDS	38	27	24	44	30	30	36	61	38	64	39,2±13,64
TPU/30KNT/300SDS	43	44	23	25	23	21	24	22	15	18	25,8±9,78
TPU/40KNT/400SDS	30	18	20	16	20	11	17	28	21	21	20,2±5,5
TPU/50KNT/500SDS	12	14	18	8	16	9	44	37	15	18	19,1±11,88
TPU/100KNT/1000SDS	17	19	17	19	13	24	22	16	18	25	19±3,71

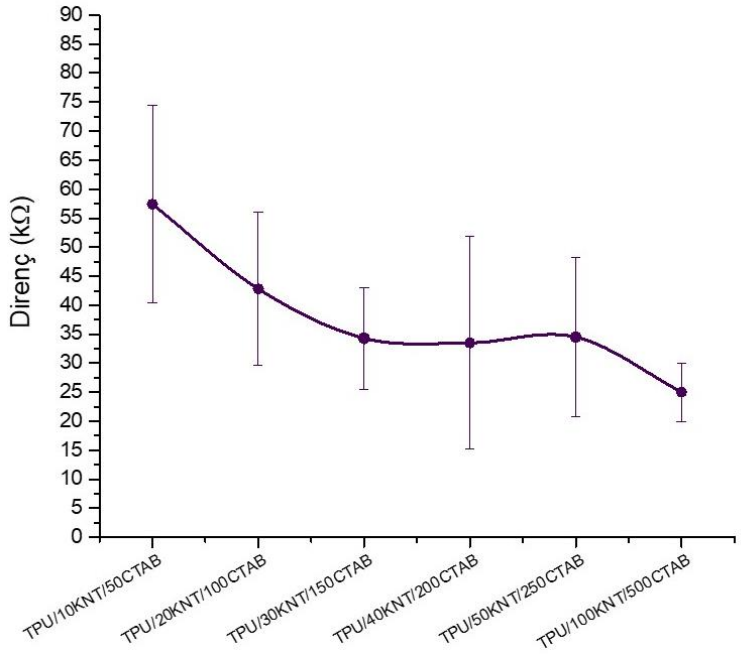


Şekil 4. 19 SDS içerikli numunelerin yüzey direnç grafiği

Numune direnç değerlerinde de gösterildiği üzere KNT:SDS içerikli filmlerin yüzey dirençleri de konsantrasyonunun artmasıyla düşüş göstermektedir. Numunelerin farklı noktalarında ölçülmüş değerlerde farklılıklar görülmektedir. Bu farklılıkların SEM görüntülerinde bahsedilen belirli noktalardaki KNT aglomerasyonundan kaynaklandığı söylenebilmektedir. TPU/50KNT/500SDS değerinin daha fazla düşüş görülmeyecek eşik değeri olduğu söylenebilmektedir.

Tablo 4. 3 CTAB içerikli numunelerin yüzey dirençleri

	Yüzey Direnci (kΩ)										ORTALAMA (kΩ)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
TPU/10KNT/50CTAB	41	46	56	46	77	79	53	87	45	44	57,4±17,03
TPU/20KNT/100CTAB	62	29	44	68	42	48	36	31	35	33	42,8±13,18
TPU/30KNT/150CTAB	36	28	27	52	27	41	27	28	33	44	34,3±8,79
TPU/40KNT/200CTAB	67	67	28	22	24	27	17	20	28	35	33,5±18,33
TPU/50KNT/250CTAB	62	51	31	33	24	26	22	30	27	17	32,3±13,8
TPU/100KNT/500CTAB	29	22	21	18	26	18	25	29	32	30	25±5,05



Şekil 4. 20 CTAB içerikli numunelerin yüzey dirençlerinin grafiği

CTAB içerikli filmlerin yüzey dirençleri KNT:CTAB konsantrasyonunun artmasıyla düşüş göstermektedir. Numunelerin farklı noktalarında ölçülmüş değerlerde farklılıklar görülmektedir. Bu farklılıkların SEM görüntülerinde bahsedilen belirli noktalardaki KNT aglomerasyonundan kaynaklandığı söylenebilmektedir. TPU/30KNT/150CTAB, TPU/40KNT/200CTAB ve TPU/50KNT/250CTAB filmlerinin direnç değerleri yakın olmasına rağmen TPU/100KNT/500CTAB filminin direnç değerinde düşüş görülmesi sebebiyle bu değerlerin eşik değeri olduğu söylenememektedir.

4.4 Genel Sonuçlar

Sunulan tez çalışmasında esnek kuvvet sensörü üretimi amaçlanmıştır. İletken katkı malzemesi olarak KNT kullanılmış olup, KNT'nin dağılım kalitesini artırmak amacıyla SDS ve CTAB yüzey aktif ajanları ve polimer olarak ise TPU kullanılmıştır. TPU, DMF içerisinde çözüldükten sonra elektroeğirme yöntemiyle film haline getirilmiştir.

KNT/YAA oranlarının optimize edilmesi için 1:1, 1:5, 1:10 oranlarında saf su ile KNT/YAA çözeltileri 2 saat ultrasonik banyo içerisinde bekletilmiştir. 30 dk

santrifüj sonrasında 0.2 μm gözenek boyutuna sahip PTFE filtreden geçirilerek UV-vis ve Zeta Potansiyel analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda SDS içerikli KNT çözeltileri için 1:10, KNT:SDS oranı; CTAB içerikli KNT çözeltileri için ise 1:5, KNT:CTAB oranı stabilitesi ve KNT dağılım oranı yüksek oranlar olarak belirlenmiştir.

KNT/YAA oranının optimize edilmesinin ardından 10, 20, 30, 40, 50, 100 mg KNT içerecek şekilde SDS ve CTAB ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 1 saat ultrasonik banyoda homojen olarak dağıtılmasının ardından elektroeğirme işlemiyle üretilmiş TPU filmler çözeltilerin içerisine daldırılmış ve ultrasonikasyon işlemi 1 saat daha devam etmiştir. Daha sonrasında filmler çözelti içerisinden çıkarılarak saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

Hazırlanan sensörlerin kalite, verim ve performansını ölçmek amacıyla SEM, FT-IR, Zeta Potansiyel, UV-vis ve direnç ölçümü analizleri gerçekleştirilmiştir. KNT'lerin TPU fiberler üzerine tutunumunu ve dağılımını incelemek amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir. TPU filmlerin KNT bağlanması sonrasındaki bağ değişimlerini görmek amacıyla FT-IR analizi, çözeltilerin stabilitelerini ve KNT dağılım verimliliğini belirlemek amacıyla UV-vis ve Zeta potansiyel analizi, üretilen filmlerin elektriksel direncini belirlemek amacıyla multimetre ve yüzey direnci ölçümü, gerilmeye bağlı olarak gerçekleşen direnç değişimini görmek amacıyla ise gerilme testi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar aşağıdaki başlıklarda özetlenmiştir.

4.4.1 KNT Çözeltilerinin Değerlendirilmesi

KNT çözeltilerinin stabilitelerinin ve dağılımlarının verimliliğini belirlemek amacıyla UV-vis ve Zeta Potansiyel analizleri gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada belirli KNT/YAA oranları analiz edilerek optimize edilmiştir. Analizler sonucunda;

- 1:1, 1:5 ve 1:10 KNT:SDS oranlarına ait UV-vis grafiklerinde 1:10 orana sahip çözeltilerin absorbans değerinin en yüksek olduğu belirlenmiştir. Absorbans değerinin yüksek olması tekil KNT miktarının yüksek olduğunu gösterdiğinden 1:10 oranının dağılım verimliliğinin en yüksek olduğu görülmektedir.

- Aynı SDS oranlarında gerçekleştirilen Zeta Potansiyel analizlerinin sonucunda ise 1:10 SDS çözeltisinin -89.33 mV değer ile diğer oranlardan daha düşük bir değere sahip olması diğer oranlardan daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.
- 1:1, 1:5 ve 1:10 KNT:CTAB oranlarının UV-vis grafiklerinde 1:1 oranına sahip çözeltinin absorbans değerinin en yüksek olduğu belirlenmiştir. Absorbans değerinin yüksek olması tekil KNT miktarının yüksek olduğunu gösterdiğinden, 1:1 oranının dağılım verimliliğinin en yüksek olduğu görülmektedir.
- Aynı SDS oranlarında gerçekleştirilen Zeta Potansiyel analizlerinin sonucunda ise SDS1-5 çözeltisinin +86.77 mV değer ile diğer oranlardan daha yüksek bir değere sahip olması, diğer oranlardan daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. UV-vis değerlerinde 1:1 oranının dağılım kalitesinin daha yüksek olmasına karşın, 1:5 oranı Zeta potansiyel değerleri açısından diğer oranlardan daha iyi olduğu için stabil bir çözelti elde etmek amacıyla CTAB içerikli deneylere 1:5 oranıyla devam edilmiştir.

KNT:Yüzey Aktif Ajan oranları SDS ve CTAB çözeltilerinin optimize edilmesinin ardından aynı oranlarda hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin de UV-vis ve Zeta potansiyel analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda;

- Artan KNT:SDS konsantrasyonu ile doğru oranda absorbans değerinin arttığı görülmektedir. Çözeltiler içerisinde en yüksek absorbans değerini 100KNT/1000SDS çözeltisi göstermektedir.
- Artan konsantrasyon ile Zeta potansiyel değerleri arasında doğrusal bir artış veya azalma görülmemektedir. SDS içerikli çözeltiler arasında -99.06 mV ile en düşük değere sahip olması sebebiyle en stabil çözeltinin 100KNT/1000SDS olduğu belirlemiştir.
- Artan KNT:CTAB konsantrasyonu ile doğru oranda absorbans değerinin arttığı görülmektedir. Absorbans değerinin KNT yapısındaki yük taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olduğundan, absorbans yoğunluğunun artmasının KNT konsantrasyonunun artışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çözeltiler içerisinde en yüksek absorbans değerinin 30KNT/150CTAB ve 40KNT/200CTAB çözeltisine ait olduğu görülmektedir.

– Artan konsantrasyon ile Zeta potansiyel değerleri arasında doğrusal bir artış veya azalma görülmemektedir. CTAB içerikli çözeltiler arasında 86.77 mV ile en yüksek değere sahip olması sebebiyle en stabil çözeltinin 10KNT/50CTAB olduğu görülmektedir.

4.4.2 KNT Kaplanmış TPU Filmlerin Değerlendirilmesi

KNT ile kaplanmış TPU filmlerin yapılarını ve performanslarını değerlendirmek amacıyla SEM ve FT-IR analizleri gerçekleştirilmiş olup, direnç ve yüzey direnci değerleri belirlenmiştir:

– SEM analizleri sonuçlarına göre; TPU filmin düzgün ve pürüzsüz fiber yapısına sahip olduğu görülmekle birlikte bazı bölgelerde fiber çapında kalınlaşmalar gözlemlenmiştir.
– KNT ile kaplanmış bütün numunelerin SEM görüntülerinde kaplamanın başarılı olduğu görülmektedir. Fiberler üzerinde KNT yapıların homojen olarak kaplandığı gözlemlenmiştir. Bazı bölgelerde KNT yapıların aglomerasyon oluşturduğu görülmektedir.
– Kaplanmamış TPU filminin FT-IR spektrumundaki pikler, yapının TPU yapısı olduğunu doğrulamaktadır. KNT kaplanmış filmlerde ise belirli piklerin grafiğin sağına doğru kaymasıyla batokromik kaymanın (kırmızı kayma) olduğu görülmektedir. Bu kaymanın iletken özellikteki karbon nanotüpün elektron konjugasyonunu artırıcı özelliğe sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
– SDS içerikli filmlerin direnç ölçümlerinde KNT artışına bağlı olarak direnç değerlerinin düştüğü görülmektedir. Yüzey direnci ölçümlerinde de aynı şekilde KNT konsantrasyonunun artışına bağlı olarak yüzey direnci değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Farklı noktalardan ölçülmüş değerler arasında görülen farklılıkların, SEM görüntülerinde belli bölgelerde görülen KNT aglomerasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Direnç ve yüzey direnci değerlerinin birbirlerine yakın olması değerlerin doğruluğunu göstermektedir. TPU/40KNT/400SDS, TPU/50KNT/500SDS ve TPU/100KNT/1000SDS numunelerinin birbirlerine yakın değerler göstermesinden dolayı TPU/50KNT/500SDS numunesinin KNT oranı ve

SDS konsantrasyonu artışıyla daha fazla düşüş göstermeyecek bir eşik değerlerinde olduğu yorumu yapılabilmektedir.

- CTAB içerikli filmlerin direnç ve yüzey direnci ölçümlerinde de KNT artışına bağlı olarak direnç değerlerinde düşüş görülmektedir. SDS içerikli numunelerde belirtildiği gibi, CTAB içerikli numunelerde görülen yüzey direnci değişiminin de KNT aglomerasyonundan kaynaklandığı söylenebilmektedir. TPU/30KNT/150CTAB, TPU/40KNT/200CTAB ve TPU/50KNT/250CTAB değerleri birbirlerine yakın değerler olmasına rağmen TPU/100KNT/500CTAB değeri bu değerlerden daha düşük bir dirence sahip olduğundan CTAB içerikli numune parametreleri arasında eşik değeri olarak yorumlanabilecek bir parametre belirlenememiştir.
- GF (Gerinim Faktörü) değeri, sensörlerin hassasiyetleri ve performanslarının değerlendirilmesi açısından önemli bir parametredir. SDS ve CTAB içerikli sensörlerde elde edilmiş maksimum GF değerleri birbirlerine yakınlık göstermektedirler. GF değerleri 4,58 ve 5,84 arasında değişkenlik göstermektedir. En düşük GF değeri TPU/20KNT/100CTAB numunesinde görülürken en yüksek GF değeri ise TPU/50KNT/500SDS numunesinde görülmektedir. Tablo 1. 2'de verilmiş literatür çalışmalarında bu değerlere yakın çalışmalar bulunmakla birlikte daha yüksek değerlere sahip çalışmalar da mevcuttur.
- Aynı zamanda histerezisler de yanıt doğruluğu açısından değerlendirilebilecek bir diğer parametredir. SDS ve CTAB içerikli sensörlerin histerezislerinin birbirlerine yakın olduğu görülmekle birlikte SDS içerikli numunelerde histerezislerin daha düşük olduğu gözlemlenmektedir. Histerezislerin düşük olması yanıt doğruluğunun yüksek olduğunu göstermektedir. Bu nedenle SDS içerikli sensörlerin performanslarının CTAB içerikli sensörlerin performanslarına kıyasla daha iyi olduğu söylenebilmektedir.

4.5 Öneriler

Genel sonuçlar değerlendirildiğinde gelecek çalışmalarda iyileştirme sağlaması amacıyla TPU fiber çaplarında homojen yapı elde edilmesi gerekmektedir. Çözelti viskozitesi, ortam sıcaklığı ve nemi gibi parametreler optimize edilerek homojen bir fiber çapı elde edilebileceği öngörülmektedir. Ek olarak kaplama dağılımında daha stabil bir yapı sergilemesi sebebiyle SDS yüzey aktif ajan ile çalışılması gerektiği düşünülmektedir. Ultrasonik banyo süresinin polimer ve karbon nanotüp yapısına olan etkisini incelemek amacıyla ek bir çalışma yapılarak bu sürenin optimize edilmesi gerekmektedir. Kaplama verimini belirlemek amacıyla farklı kaplama yöntemlerinin çalışılması ve karşılaştırılması konu ile ilgili daha kapsamlı bilgi edinilmesini sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

[1] F. Xu *ve diğ.*, "Recent developments for flexible pressure sensors: A review," *Micromachines*, sayı. 9, no. 11, syf. 1–17, 2018, doi: 10.3390/mi9110580.

[2] B. Abdelaziz, K. Fouad, ve S. Kemouche, "The Effect of Temperature and Doping Level on the Characteristics of Piezoresistive Pressure Sensor," *J. Sens. Technol.*, sayı. 04, no. 02, syf. 59–65, 2014, doi: 10.4236/jst.2014.42007.

[3] C. S. Smith, "Piezoresistance Effect in Germanium and Silicon," *Phys. Rev.*, sayı. 94, syf. 42–49, 1954, http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.94.42.

[4] T. Li *ve diğ.*, "A flexible strain sensor based on CNTs/PDMS microspheres for human motion detection," *Sensors Actuators, A Phys.*, sayı. 306, p. 111959, 2020, doi: 10.1016/j.sna.2020.111959.

[5] T. Q. Trung ve N. E. Lee, "Flexible and Stretchable Physical Sensor Integrated Platforms for Wearable Human-Activity Monitoringand Personal Healthcare," *Adv. Mater.*, sayı. 28, no. 22, syf. 4338–4372, 2016, doi: 10.1002/adma.201504244.

[6] J. He *ve diğ.*, "Recent advances of wearable and flexible piezoresistivity pressure sensor devices and its future prospects," *J. Mater.*, sayı. 6, no. 1, syf. 86–101, 2020, doi: 10.1016/j.jmat.2020.01.009.

[7] Y. S. Rim, S. H. Bae, H. Chen, N. De Marco, ve Y. Yang, "Recent Progress in Materials and Devices toward Printable and Flexible Sensors," *Adv. Mater.*, sayı. 28, no. 22, syf. 4415–4440, 2016, doi: 10.1002/adma.201505118.

[8] B. W. An, S. Heo, S. Ji, F. Bien, ve J. U. Park, "Transparent and flexible fingerprint sensor array with multiplexed detection of tactile pressure and skin temperature," *Nat. Commun.*, sayı. 9, no. 1, syf. 1–10, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04906-1.

[9] Y. Huang, X. Fan, S. C. Chen, ve N. Zhao, "Emerging Technologies of Flexible Pressure Sensors: Materials, Modeling, Devices, and Manufacturing," *Adv. Funct. Mater.*, sayı. 29, no. 12, syf. 1–24, 2019, doi: 10.1002/adfm.201808509.

[10] D. Chavez *ve diğ.*, "High sensitivity of flexible graphene composites decorated with V2O5 microbelts for NO2 detection," *Mater. Res. Bull.*, vol. 133, no. August 2020, p. 111052, 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.111052.

[11] C. Yeom, K. Chen, D. Kiriya, Z. Yu, G. Cho, ve A. Javey, "Large-area compliant tactile sensors using printed carbon nanotube active-matrix backplanes," *Adv. Mater.*, sayı. 27, no. 9, syf. 1561–1566, 2015, doi: 10.1002/adma.201404850.

[12] H. Okimoto *ve diğ.*, "Tunable carbon nanotube thin-film transistors produced exclusively via inkjet printing," *Adv. Mater.*, sayı. 22, no. 36, syf. 3981–3986, 2010, doi: 10.1002/adma.201000889.

[13] M. Ha *ve diğ.*, “Nn100966S(1).Pdf,” *ACS Nano*, sayı. 4, no. 8, syf. 4388–4395, 2010,.

[14] K. Wang *ve diğ.*, “Fully Printed Separated Carbon Nanotube Thin Film Transistor Circuits and Its Asyflication in Organic Light Emitting Diode Control,” *Nano Lett.*, sayı. 11, syf. 5301–5308, 2011.

[15] J. Li *ve diğ.*, “Ink-jet printed thin-film transistors with carbon nanotube channels shaped in long strips,” *J. Appl. Phys.*, sayı. 109, no. 8, 2011, doi: 10.1063/1.3569842.

[16] X. Zang *ve diğ.*, “Laser-Induced Molybdenum Carbide–Graphene Composites for 3D Foldable Paper Electronics,” *Adv. Mater.*, sayı. 30, no. 26, syf. 1–8, 2018, doi: 10.1002/adma.201800062.

[17] J. Hong, M. Yeo, G. H. Yang, ve G. Kim, “Cell-Electrospinning and Its Application for Tissue Engineering,” 2019.

[18] S. K. Nune, K. S. Rama, V. R. Dirisala, ve M. Y. Chavali, *Chapter 11 - Electrospinning of collagen nanofiber scaffolds for tissue repair and regeneration*. Elsevier Inc., 2017.

[19] S. G. Kumbar, R. James, S. P. Nukavarapu, ve C. T. Laurencin, “Electrospun nanofiber scaffolds :,” sayı. 034002, 2008, doi: 10.1088/1748-6041/3/3/034002.

[20] T. A. Arica, T. Isık, T. Guner, N. Horzum, ve M. M. Demir, “Advances in Electrospun Fiber-Based Flexible Nanogenerators for Wearable Applications,” sayı. 2100143, 2021, doi: 10.1002/mame.202100143.

[21] Y. Zhou *ve diğ.*, “Significant stretchability enhancement of a crack-based strain sensor combined with high sensitivity and superior durability for motion monitoring,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, sayı. 11, no. 7, syf. 7405–7414, 2019, doi: 10.1021/acsami.8b20768.

[22] S. Kumar, T. K. Gupta, ve K. M. Varadarajan, “Strong, stretchable and ultrasensitive MWCNT/TPU nanocomposites for piezoresistive strain sensing,” *Compos. Part B Eng.*, sayı. 177, no. July, p. 107285, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107285.

[23] M. Ren *ve diğ.*, “Highly stretchable and durable strain sensor based on carbon nanotubes decorated thermoplastic polyurethane fibrous network with aligned wave-like structure,” *Chem. Eng. J.*, sayı. 360, Kasım 2018, syf. 762–777, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.12.025.

[24] P. Slobodian, P. Riha, R. Benlikaya, P. Svoboda, ve D. Petras, “A flexible multifunctional sensor based on carbon nanotube/polyurethane composite,” *IEEE Sens. J.*, sayı. 13, no. 10, syf. 4045–4048, 2013, doi: 10.1109/JSEN.2013.2272098.

[25] S. Tadakaluru, W. Thongsuwan, ve P. Singjai, “Stretchable and flexible high-strain sensors made using carbon nanotubes and graphite films on natural rubber,” *Sensors (İsviçre)*, sayı. 14, no. 1, syf. 868–876, 2014, doi: 10.3390/s140100868.

[26] E. Roh, B. Hwang, D. Kim, B. Kim, ve N. Lee, “Sensor for Human À Machine

Interfaces Comprising a Nanohybrid of Carbon," *ACS Nano*, no. 6, syf. 6252–6261, 2015.

[27] T. Yamada *ve diğ.*, "A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection," *Nat. Nanotechnol.*, sayı. 6, no. 5, syf. 296–301, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.36.

[28] D. J. Lipomi *ve diğ.*, "Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes," *Nat. Nanotechnol.*, sayı. 6, no. 12, syf. 788–792, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.184.

[29] L. Cai *ve diğ.*, "Super-stretchable, transparent carbon nanotube-based capacitive strain sensors for human motion detection," *Sci. Rep.*, sayı. 3, syf. 1–9, 2013, doi: 10.1038/srep03048.

[30] Q. Liao, M. Mohr, X. Zhang, Z. Zhang, Y. Zhang, ve H. J. Fecht, "Carbon fiber-ZnO nanowire hybrid structures for flexible and adaptable strain sensors," *Nanoscale*, sayı. 5, no. 24, syf. 12350–12355, 2013, doi: 10.1039/c3nr03536k.

[31] W. Zhang, R. Zhu, V. Nguyen, ve R. Yang, "Highly sensitive and flexible strain sensors based on vertical zinc oxide nanowire arrays," *Sensors Actuators, A Phys.*, sayı. 205, syf. 164–169, 2014, doi: 10.1016/j.sna.2013.11.004.

[32] R. Liu, "Recent Developments for Flexible Pressure Sensors : A Review," syf. 1–17, 2018, doi: 10.3390/mi9110580.

[33] S. Park, J. Kim, M. Chu, ve M. Khine, "Flexible Piezoresistive Pressure Sensor Using Wrinkled Carbon Nanotube Thin Films for Human Physiological Signals," sayı. 1700158, syf. 1–7, 2017, doi: 10.1002/admt.201700158.

[34] Y. Zang, F. Zhang, C. Di, ve D. Zhu, "Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications," *Mater. Horizons*, sayı. 2, no. April, syf. 140–156, 2015, doi: 10.1039/C4MH00147H.

[35] S. Sikarwar, Satyendra, S. Singh, ve B. C. Yadav, "Review on pressure sensors for structural health monitoring," *Photonic Sensors*, sayı. 7, no. 4, syf. 294–304, 2017, doi: 10.1007/s13320-017-0419-z.

[36] T. Zhao, T. Li, L. Chen, L. Yuan, X. Li, ve J. Zhang, "Highly Sensitive Flexible Piezoresistive Pressure Sensor Developed Using Biomimetically Textured Porous Materials," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, sayı. 11, syf. 29466–29473, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b09265.

[37] J. Li, L. Fang, B. Sun, X. Li, ve S. H. Kang, "Review—Recent Progress in Flexible and Stretchable Piezoresistive Sensors and Their Applications," *J. Electrochem. Soc.*, sayı. 167, no. 3, p. 037561, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab6828.

[38] L. Zou, "Novel Tactile Sensor Technology and Smart Tactile Sensing Systems : A Review," syf. 1–24, 2017, doi: 10.3390/s17112653.

[39] A. M. Almassri *ve diğ.*, "Pressure Sensor : State of the Art , Design , and Application for Robotic Hand," sayı. 2015, 2015.

[40] R. Dahiya, C. Oddo, A. Mazzoni, ve H. Jörntell, “Biomimetic Tactile Sensing,” syf. 1–19.

[41] A. Manuscript, “Recent progress in flexible pressure sensor arrays: from design to applications,” 2018, doi: 10.1039/C8TC02946F.

[42] R. Li *ve diğ.*, “Research progress of flexible capacitive pressure sensor for sensitivity enhancement approaches,” *Sensors Actuators, A Phys.*, sayı. 321, p. 112425, 2021, doi: 10.1016/j.sna.2020.112425.

[43] A. S. Fiorillo, C. D. Critello, ve S. A. Pullano, “Sensors and Actuators A : Physical Theory , technology and applications of piezoresistive sensors : A review,” *Sensors Actuators A. Phys.*, sayı. 281, syf. 156–175, 2018, doi: 10.1016/j.sna.2018.07.006.

[44] W. Chen ve X. Yan, “Journal of Materials Science & Technology Progress in achieving high-performance piezoresistive and capacitive flexible pressure sensors : A review,” *J. Mater. Sci. Technol.*, sayı. 43, syf. 175–188, 2020, doi: 10.1016/j.jmst.2019.11.010.

[45] Akduman C. ve Kumbasar E. P. A., “Electrospun Polyurethane Nanofibers,” *Intech*, p. 13, 2012.

[46] A. Pedicini ve R. J. Farris, “Mechanical behavior of electrospun polyurethane,” *Polymer (Guildf).*, sayı. 44, no. 22, syf. 6857–6862, 2003, doi: 10.1016/j.polymer.2003.08.040.

[47] A. Kultys, M. Rogulska, ve H. Głuchowska, “The effect of soft-segment structure on the properties of novel thermoplastic polyurethane elastomers based on an unconventional chain extender,” *Polym. Int.*, sayı. 60, no. 4, syf. 652–659, 2011, doi: 10.1002/pi.2998.

[48] C. Akduman ve E. P. A. Kumbasar, “Electrospun Polyurethane Nanofibers,” *Asp. Polyurethanes*, 2017, doi: 10.5772/intechopen.69937.

[49] K. S. Ibrahim, “Carbon nanotubes-properties and applications: a review,” *Carbon Lett.*, sayı. 14, no. 3, syf. 131–144, 2013, doi: 10.5714/cl.2013.14.3.131.

[50] P. J. F. Harris ve P. J. F. Harris, “Carbon nanotube composites Carbon nanotube composites,” sayı. 6608, no. 2004, 2013, doi: 10.1179/095066004225010505.

[51] E. N. Ganesh, “Single Walled and Multi Walled Carbon Nanotube Structure , Synthesis and Applications,” no. 4, syf. 311–320, 2013.

[52] V. Negri, J. Pacheco-Torres, D. Calle, ve P. López-Larrubia, *Carbon Nanotubes in Biomedicine*, sayı. 378, no. 1. Springer International Publishing, 2020.

[53] B. Bera, “A Review on Polymer, Graphene and Carbon Nanotube: Properties, Synthesis and Applications,” *Imp. J. Interdiscip. Res. (IJIR*, sayı. 3, no. 10, syf. 61–70, 2017.

[54] “Karbon nanotüp.” http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/karbon-nanotup-carbon-nanotube.html.

[55] N. Gupta, S. M. Gupta, ve S. K. Sharma, “Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications,” *Carbon Lett.*, sayı. 29, no. 5, syf. 419–447, 2019, doi: 10.1007/s42823-019-00068-2.

[56] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, ve J. M. Gibson, “Exceptionally high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes,” *Nature*, sayı. 381, no. 6584. syf. 678–680, 1996, doi: 10.1038/381678a0.

[57] A. Beutel, “Optimal Mix Design for Epoxy Resin Polymer Concrete Miss Amy Beutel Course ENG4111 Research Project Part 1 & Bachelor of Civil Engineering (Honours),” no. Ekim, 2015.

[58] P. R. Bandaru, “Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures,” sayı. 7, no. 3, 2007, doi: 10.1166/jnn.2007.307.

[59] S. Sensors, “Flexible Carbon Nanotube Films for High Performance Strain Sensors,” syf. 10042–10071, 2014, doi: 10.3390/s140610042.

[60] P. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, ve J. Kim, “Composites : Part A Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites : A review,” *Compos. Part A*, sayı. 41, no. 10, syf. 1345–1367, 2010, doi: 10.1016/j.compositesa.2010.07.003.

[61] L. Vaisman, H. D. Wagner, ve G. Marom, “The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes,” sayı. 130, no. 2006, syf. 37–46, 2007, doi: 10.1016/j.cis.2006.11.007.

[62] O. V Kharissova, B. I. Kharisov, E. Gerardo, ve D. C. Ortiz, “RSC Advances,” syf. 24812–24852, 2013, doi: 10.1039/c3ra43852j.

[63] B. Sohrabi ve N. Nayeri, “Dispersion of Carbon Nanotubes Using Mixed Surfactants : Experimental and Molecular Dynamics Simulation Studies,” 2014.

[64] N. Pelinovskaya, J. Bottero, ve A. Masion, *Fabrication of Graphene or Graphene Fabrication*. 2016.

[65] Z. Syrgiannis, M. Melchionna, ve M. Prato, “Covalent Carbon Nanotube Functionalization Defect-Group Functionalization,” no. 1, syf. 1–8, 2014, doi: 10.1007/978-3-642-36199-9.

[66] V. T. Le, C. L. Ngo, Q. T. Le, ve T. T. Ngo, “Surface modification and functionalization of carbon nanotube with some organic compounds,” doi: 10.1088/2043-6262/4/3/035017.

[67] J. Rausch, R. C. Zhuang, ve E. Mäder, “Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, sayı. 41, no. 9, syf. 1038–1046, 2010, doi: 10.1016/j.compositesa.2010.03.007.

[68] N. Dave ve T. Joshi, “A Concise Review on Surfactants and Its Significance,” sayı. 13, no. 3, syf. 663–672, 2017.

[69] K. S. Lee ve J. H. Lee, *Hybrid Chemical EOR Using Low-Salinity and Smart Waterflood*. 2019.

[70] M. Alaf, U. Toçoğlu, F. Kayiğ, ve H. Akbulut, “Karbon Nano Tüplerin

Dispersiyonuna SDS Yüzey Aktif Maddesinin Etkisi Effect of SDS Surfactant on Dispersion of Carbon Nano Tubes," sayı. 7575, syf. 16–19, 2016.

[71] T. P. Niraula, A. Bhattarai, ve S. K. Chatterjee, "Sodium dodecyl sulphate : A very useful surfactant for Scientific Invetigations Sodium dodecylsulphate : A very useful Surfactant for Scientific Investigations," no. Ocak, 2014.

[72] D. Heltina, U. Indonesia, ve U. Riau, "Modification of Carbon Nanotube for Synthesis of Titania Nanotube (Tint) -Carbon Nanotube (Cnt) Composite," sayı. 1, no. 1, syf. 29–35, 2016.

[73] N. Ain, A. Anas, Y. W. Fen, N. A. Yusof, N. Alia, ve S. Omar, "Cetyltrimethylammonium Bromide / Hydroxylated Graphene Quantum Dots Thin Film for Potential."

[74] Z. Su, J. Ding, ve G. Wei, "Electrospinning: A facile technique for fabricating polymeric nanofibers doped with carbon nanotubes and metallic nanoparticles for sensor applications," *RSC Adv.*, sayı. 4, no. 94, syf. 52598–52610, 2014, doi: 10.1039/c4ra07848a.

[75] A. Haider, S. Haider, ve I. K. Kang, "A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology," *Arab. J. Chem.*, sayı. 11, no. 8, syf. 1165–1188, 2018, doi: 10.1016/j.arabjc.2015.11.015.

[76] S. Suresh, A. Becker, ve B. Glasmacher, "Impact of apparatus orientation and gravity in electrospinning—a review of empirical evidence," *Polymers (Basel).*, sayı. 12, no. 11, syf. 1–15, 2020, doi: 10.3390/polym12112448.

[77] T. J. Sill ve H. A. von Recum, "Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering," *Biomaterials*, sayı. 29, no. 13, syf. 1989–2006, 2008, doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.01.011.

[78] A. W. Tan, B. Pingguan-murphy, A. W. Tan, ve B. Pingguan-murphy, "Advances in fabrication of TiO2 nanofiber/nanowire arrays toward the cellular response in biomedical implantations: a review," Mayıs 2015, 2013, doi: 10.1007/s10853-013-7659-0.

[79] L. Nyangasi, D. Andala, C. Onindo, A. Wanyonyi, ve J. Chepngetich, "Processing parameters for electrospinning poly (methyl methacrylate) (PMMA)/ titanium isopropoxide composite in a pump-free setup" no. 0, syf. 1–11, 2018.

[80] N. Bhardwaj ve S. C. Kundu, "Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique," *Biotechnol. Adv.*, sayı. 28, no. 3, syf. 325–347, 2010, doi: 10.1016/j.biotechadv.2010.01.004.

[81] A. P. S. Immich, J. A. Tornero, F. C. Casas, ve M. J. L. Arias, "Electrospun PLLA Membranes for Caffeine Delivery : Diffusional Approach," sayı. 10, no. 12, syf. 563–574, 2017.

[82] L. A. Mercante, V. P. Scagion, F. L. Migliorini, L. H. C. Mattoso, ve D. S. Correa, "Trends in Analytical Chemistry Electrospinning-based (bio) sensors for food and agricultural applications : A review," *Trends Anal.*

Chem., sayı. 91, syf. 91–103, 2017, doi: 10.1016/j.trac.2017.04.004.

[83] Q. P. Pham, U. Sharma, ve A. G. Mikos, "Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review," *Tissue Eng.*, sayı. 12, no. 5, syf. 1197–1211, 2006.

[84] A. Thie, *Encyclopedia of Nanotechnology*. 2012.

[85] Z. L. ve C. Wang, *Zhenyu Li, Ce Wang*. 2013.

[86] M. S. Islam, B. C. Ang, A. Andriyana, ve A. M. Afifi, "A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications," *SN Appl. Sci.*, sayı. 1, no. 10, syf. 1–16, 2019, doi: 10.1007/s42452-019-1288-4.

[87] C. Salas, *Solution electrospinning of nanofibers*. Elsevier Ltd., 2017.

[88] N. K. Quang, "IOP Conference Series : Materials Science and Engineering The Influence of Polymer Solution on the Properties of Electrospun 3D Nanostructures The Influence of Polymer Solution on the Properties of Electrospun 3D Nanostructures," 2017, doi: 10.1088/1757-899X/209/1/012092.

[89] G. F. El Fawal, "Polymer Nanofibers Electrospinning: A review," *Egypt. J. Chem.*, sayı. 63, no. 4, syf. 1279–1303, 2020, doi: 10.21608/ejchem.2019.14837.1898.

[90] A. Koski, K. Yim, ve S. Shivkumar, "Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning," *Mater. Lett.*, sayı. 58, no. 3–4, syf. 493–497, 2004, doi: 10.1016/S0167-577X(03)00532-9.

[91] Y. Li *ve diğ.*, "Continuously prepared highly conductive and stretchable SWNT/MWNT synergistically composited electrospun thermoplastic polyurethane yarns for wearable sensing," *J. Mater. Chem. C*, sayı. 6, no. 9, syf. 2258–2269, 2018, doi: 10.1039/c7tc04959e.

[92] V. Ugraskan ve F. Karaman, "Polyaniline/Graphitic Carbon Nitride Nanocomposites with Improved Thermoelectric Properties," *J. Electron. Mater.*, sayı. 50, no. 6, syf. 3455–3461, 2021, doi: 10.1007/s11664-021-08856-1.

[93] V. Ugraskan, E. Tari, ve O. Yazici, "Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrene Sulfonate)/Boron Carbide Hybrid Composites with Improved Thermoelectric Performance," *J. Electron. Mater.*, sayı. 50, no. 10, syf. 5618–5624, 2021, doi: 10.1007/s11664-021-09092-3.

[94] Z. Zhang, M. Rouabhia, ve S. E. . Moulton, *Conductive Polymers: electrical interactions in cell biology and medicine*. 2017.

[95] M. Rohlfing, "Redshift of excitons in carbon nanotubes caused by the environment polarizability," *Phys. Rev. Lett.*, sayı. 108, no. 8, syf. 1–5, 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.087402.

[96] M. A. Sabiha, R. M. Mostafizur, R. Saidur, ve S. Mekhilef, "Experimental investigation on thermo physical properties of single walled carbon nanotube nanofluids," *Int. J. Heat Mass Transf.*, sayı. 93, syf. 862–871,

2016, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.10.071.

[97] E. F. de la Cruz, Y. Zheng, E. Torres, W. Li, W. Song, ve K. Burugapalli, "Zeta potential of modified multi-walled carbon nanotubes in presence of poly (vinyl alcohol) hydrogel," *Int. J. Electrochem. Sci.*, sayı. 7, no. 4, syf. 3577–3590, 2012.

[98] J. Yu, N. Grossiord, C. E. Koning, ve J. Loos, "Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution," *Carbon N. Y.*, sayı. 45, no. 3, syf. 618–623, 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2006.10.010.

[99] S. Attal, R. Thiruvengadathan, ve O. Regev, "Determination of the concentration of single-walled carbon nanotubes in aqueous dispersions using UV-visible absorption spectroscopy," *Anal. Chem.*, sayı. 78, no. 23, syf. 8098–8104, 2006, doi: 10.1021/ac060990s.

[100] M. Kim, J. Jung, S. Jung, Y. H. Moon, D. H. Kim, ve J. H. Kim, "Piezoresistive behaviour of additively manufactured multi-walled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites," *Materials (Basel).*, sayı. 12, no. 16, 2019, doi: 10.3390/ma12162613.

[101] R. M. Sankar, K. S. Meera, A. B. Mandal, ve S. N. Jaisankar, "Thermoplastic polyurethane/single-walled carbon nanotube composites with low electrical resistance surfaces," *High Perform. Polym.*, sayı. 25, no. 2, syf. 135–146, 2013, doi: 10.1177/0954008312459545.

[102] S. Kumar, T. K. Gupta, ve K. M. Varadarajan, "Strong, stretchable and ultrasensitive MWCNT/TPU nanocomposites for piezoresistive strain sensing," *Compos. Part B Eng.*, sayı. 177, syf. 107285, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107285.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

[1] Ş. P. Cinfer, A. Şanlı ve A. B. Yoruç Hazar, «Karbon Nanotüplerin Dimetilformamid İçerisindeki Dağılımına Konsantrasyonun ve Ultrasonikasyon Zamanının Etkisi,» 9. Ulusal Moleküler Biyoloji ve Biyoteknoloji Kongresi, 2022.