




Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Farklı Dispersiyon Tekniklerinin Elektroğirilmiş Karbon Nanotüp/ Termoplastik Poliüretan Nanokompozitlerin Elektromekanik Özelliklerine Etkisinin Deneysel İncelenmesi

 Abdulkadir ŞANLI ^{a,*}

^aMekatronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Türk-Alman Üniversitesi, İstanbul, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: sanli@tau.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1009022

ÖZ

Bu çalışmada, elektroğirilmiş karbon nanotüp (KNT)/ termoplastik poliüretan (TPU) nanokompozitinin manyetik karıştırma (MK), ultrasonik banyo (UB) ve ultrasonikasyon (S) gibi farklı dispersiyon yöntemlerinin morfolojik ve elektromekanik özellikleri üzerindeki etkisi hakkında detaylı bir araştırma yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar KNT'de uygulanan dispersiyon yönteminin, numunelerin fiziksel, elektromekanik ve sensör özelliklerinde çok önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Mikroskopik incelemeler, ultrasonik kuvvetin pozitif etkisi sayesinde S numunelerin daha iyi dağılmış lifli yapılar verdiğini göstermektedir. Ayrıca özellikle S-örneklerinde, TPU çözeltisine KNT'lerin eklenmesiyle iletkenliğin lifli yapının daha iyi dağılmasına bağlı olarak yaklaşık 10 kat arttığı görülmüştür. Mekanik testlerden S numunelerinde kopma uzamasının MK numunelerine göre %31.6 ve çekme dayanımının ise yaklaşık %56 arttığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında, çekme gerinim testinden, tüm numunelerin iki lineer bölgede gerinime duyarlı tepkiler verdiği ve S numunelerinde MK ve UB numunelerine oranla daha yüksek sayıda nanofiber ağlardan dolayı daha hassas tepki verdiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar KNT dispersiyon tekniğinin, numunelerin sadece fiziksel özellikleri değil, aynı zamanda elektromekanik ve sensör özelliklerini de ciddi oranda etkilediğini gösterirken özellikle yüksek hassasiyetli, esnek gerinim sensörleri üretiminde KNT'lerin dağılımını kontrol etmenin önemine dair yeni bakış açıları kazandırmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Karbon nanotüp, Elektroğirme, Gerinim sensörü, Termoplastik poliüretan, Nanokompozit

Experimental Investigation of The Effects of Different Dispersion Techniques on The Electromechanical Properties of Electrospun Carbon Nanotube/ Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites

ABSTRACT

In this study, a detailed investigation on the influence of different dispersion methods that are magnetic stirring (MK), ultrasonic bath (UB), and ultrasonication (S) of the electrospun CNTs/ TPU nanocomposite on their morphological and electromechanical properties was conducted. Obtained results suggest that the dispersion method of the CNTs plays a significant role in their physical electromechanical and sensory properties tremendously. Microscopic investigations show that ultrasonicated samples give better dispersed fibrous structures owing to the positive effect of the ultrasonic force. It is also seen that especially for the S-samples, by addition of CNTs to the TPU solution conductivity increases almost 10 times which is attributed to the better dispersion of the fibrous structure. From the mechanical tests, it was observed that the elongation at break in S-samples increased

by 31.6%, and the tensile strength increased by approximately 56% compared to MK-samples. Subsequently, from the tensile strain test, it is observed that all probes give strain-sensitive responses in two linear regions and S-samples are the most sensitive among others that are due to higher total amount of nanofiber networks. All the results prove that the importance of good CNTs dispersion that affects not only physical properties but also their electromechanical and sensory properties. Results obtained from this study can shed a light on the importance of controlling the dispersion of the CNTs for fabricating highly sensitive, flexible strain sensors through electrospinning technology.

Keywords: Carbon nanotube, Elektrosinning, Strain sensor, Thermoplastic polyurethane, Nanocomposite

I. GİRİŞ

Son zamanlarda, insan hareketi izleme, rehabilitasyon, kişiselleştirilmiş sağlık izleme, yapısal sağlık izleme, insan-makine arayüzü ve eğlence teknolojisi vb. gibi çeşitli uygulamalar için esnek gerinim sensörleri büyük ilgi görmüştür [1]-[11]. Bu uygulamalar için yüksek mekanik özellikli, yüksek hassasiyetli, dayanıklı ve düşük üretim maliyetine sahip gerinime duyarlı sensörler gereklidir. Çözüm amaçlı kullanılan ticari gerinim sensörleri tipik olarak sadece küçük gerilimi (<5%) algılamakla birlikte, sınırlı hassasiyete (hassasiyet faktörü ~2), düşük esneklik ve yüksek maliyete sahiptirler [12]-[14]. Bu kısıtlamalar, yüksek iletkenlikte karbon tabanlı nano malzemelerinin kullanımına ilişkin taleplerin artmasına neden olur. Bu karbon tabanlı nanomalzemeler arasında, karbon nanotüpler (KNT) (ing. carbon nanotubes), diğer nanodolgulara oranla yüksek en boy oranları sayesinde çok düşük KNT yoğunluklarında bile nanokompozit ağ içinde iletken yolların oluşmasını sağladıkları için yaygın olarak kullanılmaktadırlar [15]-[17]. Bununla birlikte, KNT'lerin yüksek yüzey alanı ve aralarındaki güçlü Van der Waals etkileşimleri nedeniyle, polimer matrislerinde aglomerasyon veya kümelenme oluşturma eğiliminde olduklarından KNT tabanlı nanokompozitlerin üretilmesi oldukça zordur [18]. Bu nedenle, KNT/ polimer matrislerdeki aglomerasyonlar nanokompozitin mekanik, elektriksel ve sonuç olarak sensör özelliklerini önemli ölçüde bozduğundan etkili nanokompozit sentezinin yanı sıra KNT'ler için etkili, KNT'lerin yapısına zarar vermeyen bir dispersiyon tekniği gereklidir.

Literatürde gerinime duyarlı nanokompozitlerin üretimi için süzme yöntemi [19-20], baskı teknolojisi [21-22], aktarma ve mikro kalıplama yöntemleri [23], kaplama teknikleri [24-25], sıvı faz karışımı [26] ve kimyasal sentez [27-28] yöntemlerini içeren çalışmalar bulunmaktadır. Üretilen esnek yapıdaki gerinim sensörlerinin performans bakımından geniş bir algılama aralığı ve iyi esneklik gibi özelliklere ulaşmalarına rağmen üretim safhalarındaki karmaşıklık ve yüksek maliyet gereksinimleri bu sensörlerin geniş ölçekli uygulamalarındaki kullanımlarını büyük ölçüde kısıtlamıştır. Yukarıda belirtilen üretim yöntemlerinin yanında esnek, kuvvete duyarlı sensör üretim için alternatif bir imalat yöntemi olan elektroegirme tekniği son yıllarda göze çarpmaktadır. Elektroegirme, geniş bir yüzey alanı ve yüksek gözenekliliğe sahip iletken nanoliflerden oluşan bağlantısız polimer katmanlarının üretimi için geliştirilmiş basit ve çok yönlü bir yöntemdir [29]-[32]. Bu yöntemde elektroegirilmiş lifler genel olarak rastgele ya da tek biçimli matlar formunda topraklanmış döner ya da sabit bir toplayıcı üzerinde toplanmaktadır. Bu özelliklerdeki lifli yapılar, bu tekniğin ilaç taşınımı [33], yara örtüsü [34], filtrasyon [35] ve elektronik cihazlar [36] gibi uygulamalarında temel üretim yöntemi olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır. Bu teknik ayrıca lif ağ katmanları içeren piezorezistif kuvvet sensör üretimi için de uygulanmıştır [37]-[43]. Literatürde Yin vd. [37]'nin yaptığı çalışmada, indirgenmiş grafen oksit (ing. reduced GO (rGO)) ile dokunmuş kumaş tabanlı gerinim sensörünün % 57'ye kadar esneklik ve 3667'ye kadar yüksek bir hassasiyet faktörü gösterdiği gözlemlenmiştir. Liu vd. [39] çalışmalarında koagülasyon ve sıkıştırma kalıplama yöntemi kullanarak ayarlanabilir hassasiyette piezorezistif gerinim sensörü geliştirmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan altlık için TPU, dolgu malzemesi olarak ise karbon nanotüp (KNT) ve grafen kullanılmıştır. Elde edilen bulgulara göre grafen tabakaların aglomere yapıdaki KNT'lerin dağıtılmasına katkıda bulunmasının yanında KNT'lerin grafen tabakaları arasındaki geniş boşlukları bağlayıcı bir köprü görevi gördüğü gözlemlenmiştir. KNT tabanlı iletken ağların, gerinim sensörlerine düşük süzülme eşiği (ing. percolation threshold), iyi tersinirlik ve tekrarlanabilirlik sağladığını göstermiştir. Ren vd. [40]'nin çalışmalarında ise dikey ve paralel yönlerde hizalanmış, kıvrımlı yapıdaki elektroegirilmiş yatay-KNT/ TPU lifli yapıda yüksek bir esnekliğe sahip gerinim

sensörü geliştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, dikey yönde üretilen KNT/TPU lifli matların çok geniş bir gerinim aralığına (%0-900), hızlı tepki süresine (70 ms), düşük algılama sınırına (%0.5), yüksek bir kararlılık ve tekrarlanabilirliğe (%200 gerinimde 10.000 döngü) eriştikleri gözlemlenmiştir. Yakın bir zamanda, Wang vd. [42] farklı kolektör hızlarında üretilen elektroğirilmiş karbon karası/TPU kompoziti ile ayarlanabilir hassasiyet ve hızlı tepki süresine sahip yüksek dayanıklı sensör elde etmişlerdir. Li vd. [43] çalışmalarında elektroğirilmiş TPU numunesinin, KNT çözeltisine daldırılmasından sonra polyamid altlık üzerinde birbirine geçirilmiş elektrotlar (ing. interdigitated electrodes) üzerine uygulanmasıyla basınca duyarlı piezorezistif sensör üretmişlerdir. Ancak, bilgin dahilinde farklı dispersiyon tekniklerinin, elektroğirilmiş, esnek ve gerinime duyarlı sensörlerin morfolojik ve elektromekanik özellikleri üzerindeki etkilerini araştıran bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, -COOH fonksiyonlaştırılmış KNT/TPU nanokompozitinde, farklı KNT dispersiyon tekniklerinin elektroğirilmiş gerinime duyarlı esnek sensörlerin morfolojik ve elektromekanik özellikleri üzerindeki etkisinin detaylı bir araştırması yapılmıştır. Burada gerinime duyarlı numuneler, elektroğirilmiş KNT/TPU matının iki PDMS altlıkları arasına sandviçlenmesi ile üretilmiştir. -COOH fonksiyonlaştırılmış KNT/TPU numunelerindeki KNT'ler, manyetik karıştırma (MK), ultrasonik banyo (UB) ve ultrasonikasyon (S) olmak üzere üç farklı dispersiyon teknikleri ile hazırlanmışlardır. Numunelerin detaylı mikroskobik incelemesinden sonra, numunelerin elektromekanik özellikleri, piezoresistif özellikleri ve elektroğirilmiş sandviç yapıdaki KNT/TPU gerinim sensörünün çalışma mekanizması incelenmiştir.

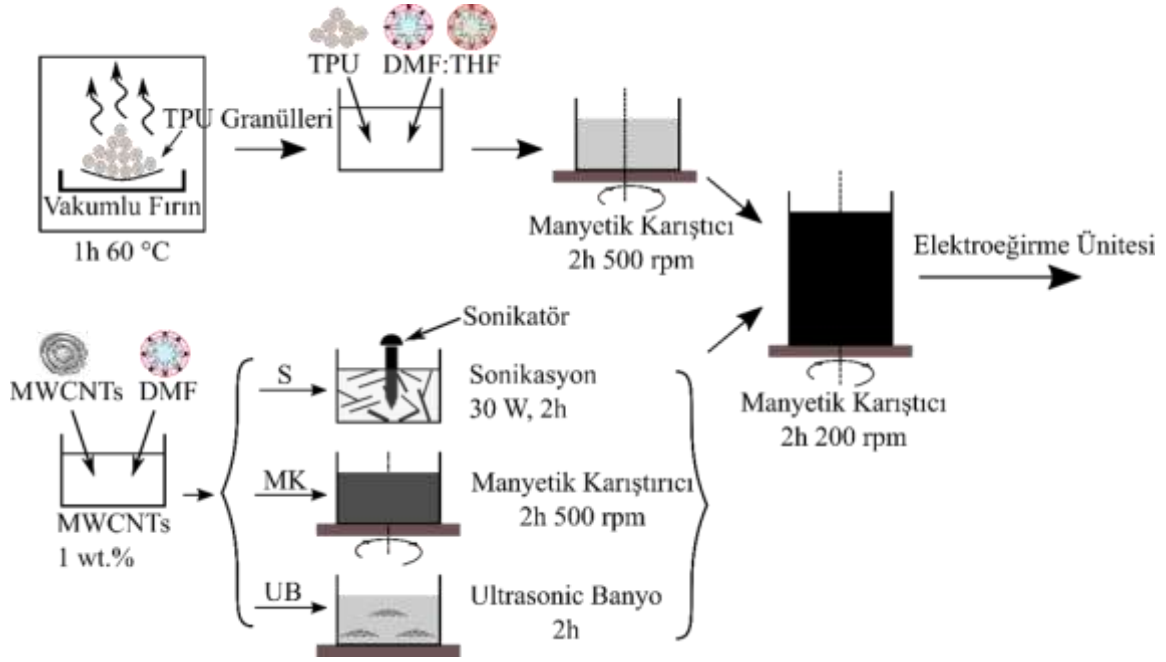
II. MATERYAL ve METOT

A. MATERYALLER VE KİMYASALLAR

%92'den fazla saflığa, 8-15 nm dış çapa ve <1µm uzunluğa sahip endüstriyel -COOH Fonksiyonlu KNT'ler Molchem Technologies (Londra, İngiltere)'den satın alınmıştır. Termoplastik poliüretan (TPU) (Ellastolan 1185A10) ise Biesterfeld GmbH (İstanbul, Türkiye)'den granül halinde, N,N-Dimetilformamid (DMF) ve Tetrahidrofuran (THF) Labor Teknik'ten, Polidimetilsiloksan (PDMS) (Dowsil Sylgard 184 Silikon Elastomer) ise C3 Teknoloji Bilişim Elektronik San. (İstanbul, Türkiye)'den temin edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar başka bir işleme tabi tutulmadan temin edildiği gibi kullanılmıştır.

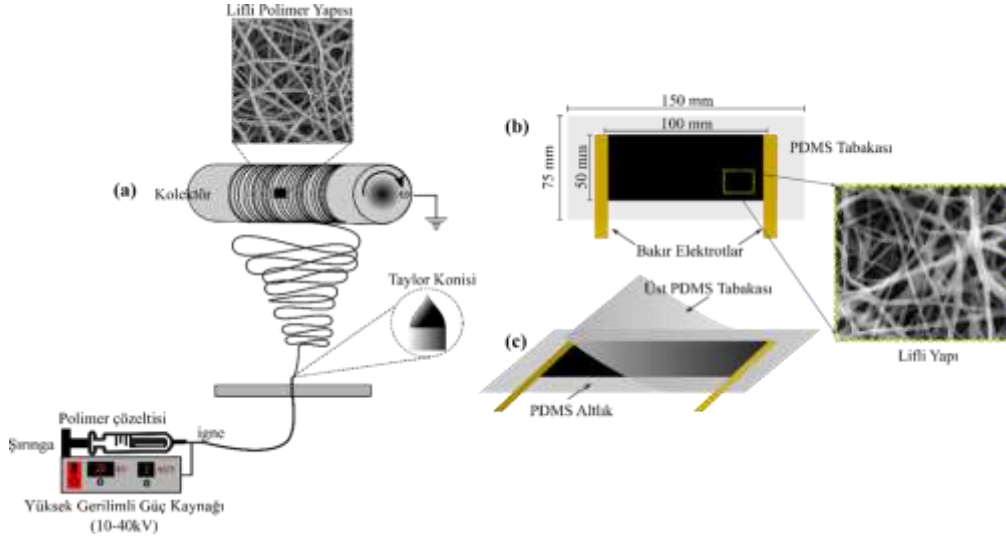
B. ELEKTROEĞİRİLMİŐ NANOKOMPOZİTİN ÜRETİMİ

Şekil 1'de gösterilen üretim sürecinin ilk adımı olarak, TPU granülleri, kullanımdan önce emilen nemi uzaklaştırmak için 1 saat boyunca 60 °C'de bir vakumlu fırında kurutulmuştur. Daha sonra, ağırlıkça %10'luk bir ağırlık konsantrasyonuna sahip 1 g TPU granülleri, 10 ml DMF:THF çözücüsü içinde çözündürülmüştür. Burada DMF/ THF'nin kütle oranı 2:3 olarak seçilmiştir. Karışım tam çözünme ve homojen bir elektroğirme çözeltisi sağlamak için oda sıcaklığında 2 saat manyetik karıştırıcısı yardımıyla karıştırılarak herhangi partikül katkı maddeleri olmadan saf TPU çözeltisi hazırlanmıştır.



Şekil 1. Farklı dispersiyon teknikleri kullanarak üretilen elektroğirilmiş KNT/TPU numunelerin şematik gösterimi.

Bu çalışma, temel olarak farklı KNT dispersiyon tekniklerinin elektroğirilmiş nanokompozitlerin elektromekanik özellikleri üzerinde etkilerini karşılaştırmayı amaçladığından, ağırlıkça %1 yoğunluğuna sahip KNT ilk olarak DMF çözeltisi içerisinde manyetik karıştırıcı (2h, 500 rpm), ultrasonik banyo (2h) ve sonikasyon (2h, 30W) olmak üzere üç farklı dispersiyon tekniği ile dağıtılmıştır. Daha sonra, elektroğirilmiş KNT/TPU lifli yapıdaki film üretimi için, hazırlanan KNT/TPU karışımı 10 ml şırınga içerisine çekildikten sonra şırınga pompasına yerleştirilmiştir. Besleme hızı ve besleme süresi sırasıyla 1.6 mL/h ve 4 saat olarak ayarlandıktan sonra ortam sıcaklığı 21 ± 2 °C olarak ölçülmüştür. Elektroğirilmiş lifli yapının oluşumu için şırınga ucuna 32 kV'lık bir yüksek bir DC gerilim uygulanmıştır. Yüksek gerilim ile yüklenmiş çözelti bir alüminyum folyo tabakası ile kaplanmış ve topraklanmış 280 rpm dönme hızındaki döner kolektöre doğru toplanmıştır. Son olarak, elde edilen numuneler manyetik karıştırıcı (MK), ultrasonik banyo (UB) ve sonikasyon (S) olarak etiketlenmiştir. Elektroğirme işleminden sonra KNT/TPU'lu lifli yapı, alüminyum folyodan büyük bir özenle kesilip 100×50 mm boyutlarındaki küçük membranlara bölünmüştür. Bu çalışmada, gerinime duyarlı esnek sensörün imalatı için, esnek ve ince tabakalı polidimetilsiloksan (PDMS) polimeri kullanılmıştır. PDMS bir elastomerdir ve oluşum sırasında PDMS ön polimerinin ve sertleştirme maddesinin farklı karışım oranları ile ayarlanabilen yüksek yalıtkanlık sabitine ve ayarlanabilir bir esnekliğe sahiptir [44]. Bu çalışmada, Sylgard 184 silikon elastomer baz ve kütleme ajanı ile birlikte gönderilen ürün, 10:1 (baz: çapraz bağlama kütleme maddesi) oranında manuel olarak karıştırılıp ortalama 2 saatlik kütleme süresinden sonra Şekil 2'de gösterildiği üzere alüminyum folyodan $100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ boyutlarındaki kesilen elektroğirilmiş tabakalar $150 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ boyutlarındaki PDMS altlığına uygulanmıştır. Daha sonra, elektriksel ölçüm için ince bakır elektrotlar sensör tabakasının her iki tarafına gelecek şekilde yapıştırılmıştır. Elektriksel ölçümler için elektrotların üzerine bağlantı kabloları uygulandıktan sonra numuneler ikinci bir PDMS polimer tabakası ile kapsüllenip kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 1. (a) Elektroegirme ünitesi ve elektroegirilmiş gerinime duyarlı lifli yapının PMDS altlıkları arasına sandviçlenmesinin (b) üstten ve (c) yandan görünümü.

C. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

Farklı dispersiyon tekniklerinin elektroegirilmiş KNT/TPU karışımının dağılım kalitesi ve homojenliği üzerine etkilerinin gözlemlenmek için, elektroegirilmiş nanokompozit numuneler silikon disk üzerinde uygulandıktan sonra taramalı elektron mikroskobu (ing. scanning electron microscope (SEM)) tablası üzerine monte edilmiştir. Numuneler daha sonra analiz sırasında yüklenmeyi önlemek için ince bir iletken tabakayla kaplanmıştır. Bu çalışmada Zeiss - Evo -MA10 taramalı elektron mikroskobu kullanılmış, SEM görüntüleri yüksek vakumda ve 10 kV hızlanma voltajında daldırma modlu lens detektörü aracılığıyla elde edilmiştir. Üretim kapsamında hazırlanan solüsyonların viskoziteleri DV-E model Brookfield Economic Viscometer ile ölçülmüştür. Çözelti iletkenlikleri, WTW Profiline Cond 3110 İletkenlik Ölçer ile ölçülmüştür. Çözelti iletkenliği, Set 1 Tetracon 325 Elektrot ile ölçülmüştür. Numunelerin hacim dirençleri, bir özdirenç test kiti (Keithley 8009) yardımıyla incelenmiştir. Elektriksel ölçümler için 10 cm x 10 cm boyutlarındaki numuneler kesilerek ölçüme hazırlanmıştır. Nanoliflerin direnci, -5V ve +5V voltajlı çok işlevli dijital bir test cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Piezorezistif testler için ise numunelerin çekme gerinimi deneyleri, 30 mm/dk çekme hızında evrensel çekme test makinesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

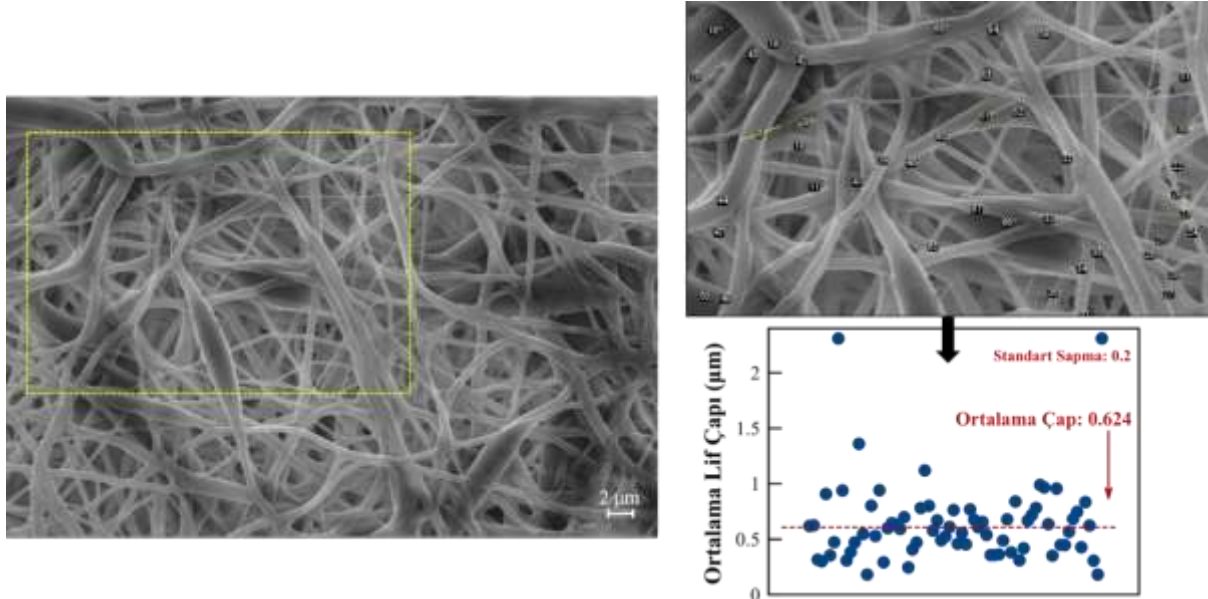
III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Farklı dispersiyon teknikleri ile üretilmiş elektroegirilmiş sandviç yapıdaki KNT/ TPU numunelerine ait mikroskobik testler, elektromekanik ve piezorezistif analizlerinin sonuçları aşağıda sunulmaktadır.

A. DISPERSİYON KALİTESİNİN MORFOLOJİK İNCELENMESİ

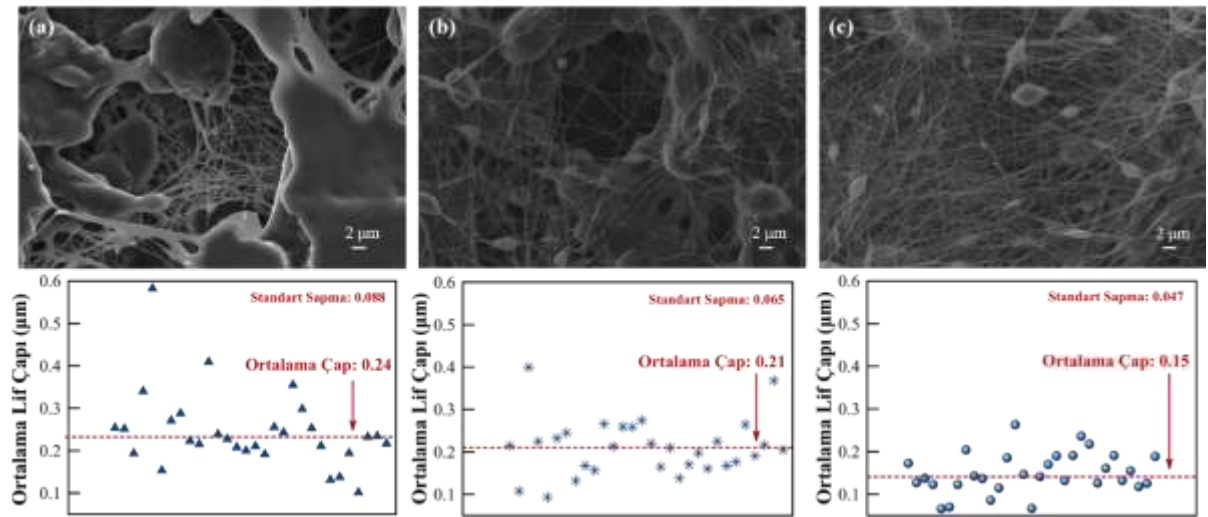
Şekil 3'te TPU için alınan SEM görüntülerinden, elektroegirilmiş saf TPU liflerinin ortalama 0.624 µm çapında rastgele ve homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. Farklı dispersiyon tekniklerinin nanolif dağılımı, ortalama kalınlık ve lifli yapının genel homojenliği üzerindeki etkisini görmek için, aynı ölçekte SEM görüntüleri alınarak ImageJ [45] yazılımı yardımıyla lif çapları ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

Şekil 4'te gösterilen SEM görüntülerinden MK numuneleri için dağılım kalitesinin düşük olduğu görülürken (Şekil 4a), UB numuneleri (Şekil 4b) ve S numuneleri (Şekil 4c) için bu dağılımın daha düzgün ve homojen hale geldiği görülmektedir.



Şekil 2. Elektroğirilmiş saf TPU çözeltisinin SEM görüntüsü ve hesaplanan ortalama lif çapı.

Bu sonuç nanotüpler arasındaki bağ kuvvetlerini kolayca yenebilen ve tüpleri ayıran ses dalgalarının baskın etkisine bağlanabilir. Yang vd. [46] ve Arrigo vd. [47] çalışmalarında ultrasonuz karbon nanotüp aglomeralarının partikül boyutunun ultrasonlu karbon nanotüp aglomeralarından daha büyük olduğunu göstererek ultrasonik salınımın karbon nanotüplerin dağılımı üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu raporlamışlardır. Ayrıca manyetik karıştırma işlemine tabi tutulan numunelerin SEM görüntülerinden (Şekil 4a) elde edilen ortalama lif kalınlığı ve standart sapmanın $0.24 \mu\text{m}$ ve $0.088 \mu\text{m}$ olduğu görülürken, sonikasyon işleminde bu değerlerin $0.15 \mu\text{m}$ ve $0.047 \mu\text{m}$ 'ye düştüğü (Şekil 4b) görülmektedir. Dolayısıyla sonikasyonlu numunelerde lifli yapıların daha homojen dağıldığını göstermektedir.

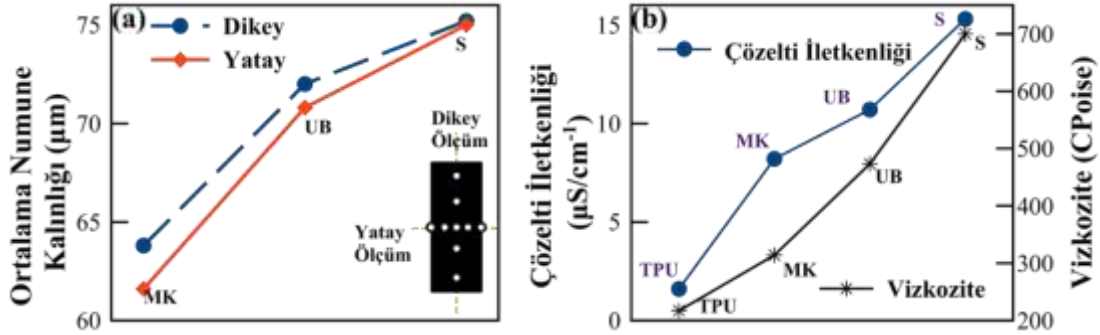


Şekil 3. Farklı dispersiyon teknikleri (a: Manyetik Karıştırıcı (MK), b: Ultrasonik Banyo (UB) ve c: Sonikasyon (S)) ile dağıtılan KNT'lerin elektroğirilmiş KNT/TPU numunelerinin SEM görüntüleri ve ortalama lif çapları.

B. FARKLI DİSPERSİYON TEKNİKLERİNİN ELEKTROĞİRİLMİŞ KNT/TPU NUMUNELERİNİN ELEKTROMEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

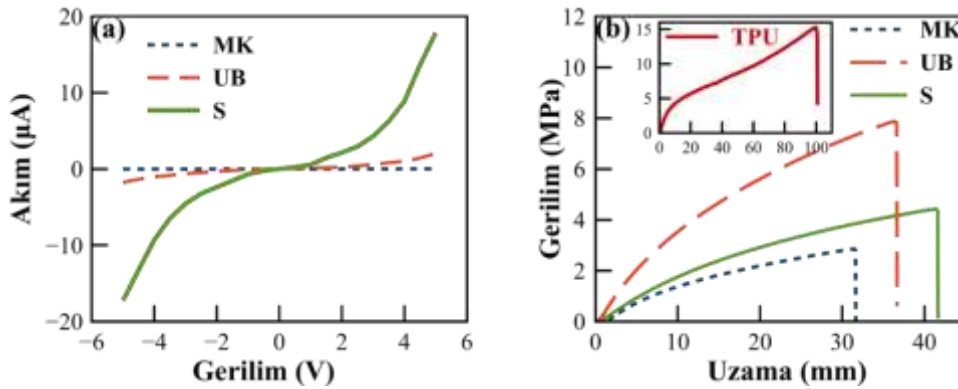
Farklı dispersiyon tekniklerinin numunelerin kalınlığı ve elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkilerini görmek için elektroğirilmiş numunelerin kalınlıkları hem yatay hem de dikey olarak 5 farklı noktadan ölçülmüştür. Şekil 5a'da görüldüğü gibi MK numuneleri dikey ölçümlerde $63 \mu\text{m}$ civarında

kalınlık verirken, S numuneleri için bu kalınlık 74 μm 'ye çıkmaktadır. Ayrıca, S numunelerinde dikey ve yatay kalınlık ölçümlerinin hemen hemen aynı olduğu görülebilir, bu da daha homojen lif dağılımına işaret etmektedir. Bunun dışında, farklı sonikasyon tekniklerinin elektroçirilmiş KNT/ TPU numunelerinin elektromekanik özellikleri üzerindeki etkilerinin analiz etmek için tüm numunelerin çözelti iletkenliği ve viskoziteleri ölçülmüştür.



Şekil 4. MK, UB ve S numunelerin (a) yatay ve dikey kalınlık ölçümleri, (b) çözelti iletkenlik ve viskozite değerleri.

Şekil 5b'de, saf TPU numunesi için çözelti iletkenliği ve viskozitesinin sırasıyla 1.6 $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ ve 217 CPoise olarak ölçülmüştür. KNT'lerin eklenmesiyle her iki parametrelerin de değerleri artmıştır. Özellikle S numuneleri için çözelti iletkenliğinin yaklaşık 10 kat arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç S numunelerinin daha iyi dağıldığını ve dolayısıyla daha yüksek çözelti iletkenliğinin yanı sıra daha iyi viskoziteye neden olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu bulgular Şekil 6a'da gösterilen elektriksel ölçümlerle de kanıtlanmıştır. Hacimsel öz direnç ölçümlerinden, S numunelerinin en düşük direnç değerleri, MK numunelerinin ise en yüksek direnç değerlerini gösterdiği görülmektedir. Bu sonuç, S numunelerinde KNT'lerin daha iyi dağıldığını ve dolayısıyla daha homojen KNT/ TPU nanolif ağ yapısının elde edildiğini göstermektedir. Bunun yanında, nanolifli numunelerin mekanik özelliklerini incelemek için saf TPU ve KNT/ TPU'nun gerilim-uzama eğrileri incelenmiştir (bkz. Şekil 6b). Tüm numunelerin tipik elastomer davranışı gösterdikleri görülmektedir. Şekil 6b'den elde edilen kopma uzaması ve çekme dayanımı değerleri Tablo 1'de listelenmiştir.



Şekil 5. MK, UB ve S numunelerin (a) Akım-gerilim eğrileri ve (b) Gerilim-uzama grafikleri.

Tablo 1. Saf TPU ve farklı dispersiyon teknikleri ile üretilmiş KNT/ TPU nanoliflerinin kopma uzaması ve çekme dayanımı değerleri.

Üretim Yöntemi	Kopma Uzaması (mm)	Kopma Uzaması (%)	Çekme Dayanımı (MPa)
Saf TPU	100.75	907	15
Manyetik Karıştırıcı (MK)	31.66	224	2.8

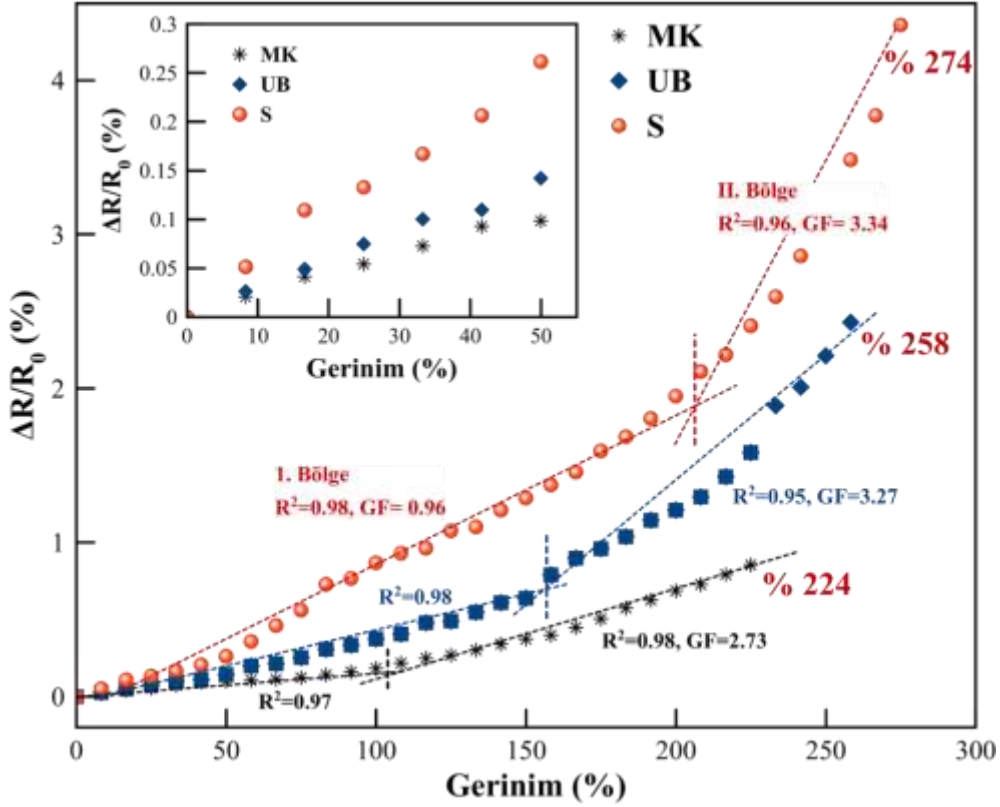
Ultrasonik Banyo (UB)	36.6	258	7.8
Sonikatör (S)	41.66	274	4.37

Elektroğirilmiş saf TPU numunesinin çekme dayanımı, 100.75 mm'lik kopma uzamasında yaklaşık 15 MPa olarak ölçülmüştür (bkz. Şekil 6b). Bunun yanında, MK, UB ve S Numunelerinin çekme dayanımları ve kopma uzamaları sırasıyla yaklaşık 2.8 MPa – 31.6 mm, 7.8 MPa – 36.6 mm ve 4.37 MPa – 41.2 mm olarak saptanmıştır. S numunelerindeki kopma uzamasının MK numunelerine oranla %31.6, çekme dayanımının ise yaklaşık %56'ya kadar arttığı gözlemlenmiştir. Bu bulgular, S numunelerinin görece daha yüksek esnekliğe sahip olduğunu göstermektedir. Saf TPU numunesi gerildiğinde, TPU zincirleri maksimum oranda moleküller arası etkileşim ile uzama yönüne doğru yönlendirilir. Kopma uzamasının KNT ile belirgin bir şekilde düşmesinin temel nedeni saf TPU'daki moleküler yapılanmanın KNT katkılanması ile bozulmasıdır [48]. Bu bozulma özellikle düşük KNT dağılım kalitesindeki numunelerde (bkz. MK numuneleri) daha belirgin olduğu görülmektedir.

B. FARKLI DİSPERSİYON TEKNİKLERİNİN ELEKTROĞİRİLMİŞ KNT/TPU NUMUNELERİNİN PİEZOREZİSTİF ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Bu çalışmanın son etabı olarak, elektroğirilmiş KNT/ TPU nanolif numunelerinin piezorezistif tepkilerinin incelemek için numuneler kopma noktasına varıncaya kadar oda sıcaklığında çekme testine tabi tutulmuştur. Şekil 7'de gösterilen elektroğirilmiş KNT/ TPU nanolif numunelerinin bağıl direnç değişimlerinden, tüm numunelerin gerinim altında iki farklı doğrusal tepki gösterdiği gözlemlenmektedir. Yani birinci lineer bölgelerin S, UB ve MK numuneleri için sırasıyla yaklaşık %200, %150 ve %100'e kadar olduğu saptanmıştır. Bunun yanında, bu çalışmada üretilen esnek KNT/ TPU nanolif numunelerin, ticari metalik gerinim pullarına kıyasla (Hassasiyet Faktörü: 2 [10]) çok daha yüksek gerinim aralığının yanı sıra daha hassas tepki verdiği gözlemlenmiştir. Esneklik (veya maksimum gerinim) açısından, S numuneleri diğer iki tekniğe kıyasla en yüksek gerinim aralığını (%224) gösterirken, Şekil 6b'deki mekanik testlerden de gösterildiği üzere bu durum KNT'lerin KNT/TPU fiber ağlarında daha iyi dağılmasıyla ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, MK ve UB numuneleri ile karşılaştırıldığında, S numunelerinin her iki bölgede de daha yüksek hassasiyet gösterdiği görülmüştür. Bu bulgu, S numunelerinde KNT'lerin daha homojen dağılıma sahip olduğunu göstermektedir.

Elektroğirilmiş KNT/ TPU nanolif numunelerinin piezorezistif mekanizması her iki bölgeler için şu şekilde açıklanabilir: I. bölgede numuneler harici yük ile çekme gerinimine bırakıldıklarında, iletken KNT/ TPU fiber ağları değişmeye başlar ve bağlanma noktaları arasında rastgele yönlendirilmiş ve hizalanmamış fiberler yönlenmeye başlar. II. bölgede, çekme gerilimi artmaya devam ettiğinde, lifler uzar, inceler ve dolayısıyla iletken KNT/ TPU numunesindeki fiber ağları arasındaki mesafeler artarak direncin artmasına neden olur [36], [40], [43]. Şekil 4'te de görüldüğü gibi, S numunelerindeki homojen fiber ağlarının sayısı, MK ve UB numunelerindeki toplam fiber ağ sayısından daha fazladır ve bu da gerinim duyarlılığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Genel olarak, gerilebilir gerinim sensörlerinin hassasiyeti hassasiyet ya da gösterge faktörü (ing. gauge factor (GF), $GF = (\Delta R/R_0)/\epsilon$) ile değerlendirilir ve dirençteki nispi değişimin mekanik zorlanmaya oranı olarak tanımlanır [49]. Numunelerin hassasiyet faktörleri incelendiğinde S numunelerinin MK ve UB numunelerine kıyasla II. lineer bölgede 3.34 hassasiyet faktörü ile en yüksek duyarlılığa sahip olduğu görülmektedir. Son olarak, S numunelerinde, %258'in üzerinde uygulanan çekme gerinimi ile iletken ağların bozulmaya başladığı ve dolayısıyla numunelerin kopup yalıtkan hale geldiği görülmektedir.



Şekil 7. Farklı dispersiyon teknikleri ile üretilmiş KNT/TPU nanoliflerinin çekme gerinimi altındaki bağıl direnç değişimleri. Ek şekil, numunelerin %50 gerinime kadarki bağıl direnç değişimlerini göstermektedir.

IV. SONUÇ

Bu çalışmada, farklı sonikasyon teknikleri ile dağıtılan KNT'lerin, PDMS altlıkları arasında sandviç yapıdaki elektroğirilmiş KNT/TPU lifli yapısının mikroskobik ve elektromekanik özellikleri üzerindeki etkisi analiz edilmiştir. Tomografik görüntüler, KNT'lerin sonikasyon yoluyla dağıldığı numunelerin, ultrasonik kuvvetin pozitif etkisi sayesinde daha iyi dağılmış lifli yapılar verdiğini göstermektedir. Ayrıca kalınlık ve viskozite ölçümlerinden, S numuneleri için hem dikey hem de yatay ölçümlerin hemen hemen aynı olduğu gözlemlenirken, bu bulgunun homojen lif dağılımına işaret ettiği gözlemlenmiştir. Özellikle S numunelerinde TPU çözeltisine KNT'lerin eklenmesiyle iletkenliğin lifli yapının daha iyi dağılmasına bağlı olarak yaklaşık 10 kat arttığı görülmüştür. Mekanik testler S numunelerindeki kopma uzamasının MK numunelerine oranla %31.6, çekme dayanımının ise yaklaşık %56'a kadar arttığı göstermiştir. Bunun yanında, çekme gerinim testinden, tüm numunelerin iki lineer bölgede gerinime duyarlı yanıtlar verdiği ve S numunelerinde homojen olarak dağılmış daha yüksek fiber ağ miktarı nedeniyle MK ve UB numunelerine oranla daha hassas tepki verdiğini göstermiştir. Bu çalışma kapsamında elde edilen bulgular KNT'lerin dağılım kalitesinin, numunelerin sadece fiziksel özellikleri değil, aynı zamanda elektromekanik ve sensör özelliklerini de önemli ölçüde etkilediğini gösterirken, elde edilen sonuçların elektroğirme teknolojisi ile yüksek hassasiyete sahip, giyilebilir, esnek gerinim sensörlerinin üretilmesine ışık tutabileceğine inanılmaktadır.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Türk-Alman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2019BM016). Bu çalışmada Marmara Üniversitesi Teknoloji Fakültesi, Tekstil Mühendisliği bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Muhammet Uzun ve Öğr. Gör. Kübra Yıldız taramalı elektron mikroskobu testlerinin planlanmasında katkılar sunmuşlardır.

V. KAYNAKLAR

- [1] I. Kang, M.J. Schulz, J.H. Kim, V. Shanov V, D. Shi, “A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring,” *Smart materials and structures*, vol.15, no.3, pp.737, 2016.
- [2] H. Jo, J.W. Park, B.F. Spencer, H.J. Jung, “Development of high-sensitivity wireless strain sensor for structural health monitoring,” *Smart Structures and Systems*, vol.11, no.5, pp. 477-496, 2013.
- [3] A. Sanli, O. Kanoun, “Electrical impedance analysis of carbon nanotube/epoxy nanocomposite-based piezoresistive strain sensors under uniaxial cyclic static tensile loading,” *Journal of Composite Materials*, vol.54, no.6, pp. 845-855, 2020.
- [4] A. Sanli, “Investigation of temperature effect on the electrical properties of MWCNTs/epoxy nanocomposites by electrochemical impedance spectroscopy,” *Advanced Composite Materials*, vol.29, no.1, pp.31-41, 2020.
- [5] A. Sanli, A. Benchirouf, C. Müller, O. Kanoun, “Piezoresistive performance characterization of strain sensitive multi-walled carbon nanotube-epoxy nanocomposites,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol.254, pp.61-68, 2017.
- [6] A. Sanli, C. Müller, O. Kanoun, C. Elibol, M.F.X.Wagner, “Piezoresistive characterization of multi-walled carbon nanotube-epoxy based flexible strain sensitive films by impedance spectroscopy,” *Composites Science and Technology*, vol.122, pp.18-26, 2016.
- [7] A. Sanli, R. Ramalingame, O. Kanoun, “Piezoresistive pressure sensor based on carbon nanotubes/epoxy composite under cyclic loading,” *IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC)*, Houston, TX, USA, pp.14-17, 2018.
- [8] Y. Wang, L. Wang, T. Yang, X. Li, X. Zang, M. Zhu, ... & H. Zhu, “Wearable and highly sensitive graphene strain sensors for human motion monitoring,” *Advanced Functional Materials*, vol.24, no.29, pp.4666-4670, 2014.
- [9] T. Yamada, Y. Hayamizu, Y. Yamamoto, Y. Yomogida, A. Izadi-Najafabadi, D.N. Futaba, K. Hata K, “A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection,” *Nature nanotechnology*, vol.6, no.5, pp.296-301, 2011.
- [10] O. Kanoun, C. Müller, A. Benchirouf, A. Sanli, T.N. Dinh, A. Al-Hamry, ... & A. Bouhamed, “Flexible carbon nanotube films for high performance strain sensors,” *Sensors*, vol.14, no.6, pp.10042-10071, 2014.
- [11] Y. Qin, M. Qu, Y. Pan, C. Zhang, D.W. Schubert, “Fabrication, characterization and modelling of triple hierarchic PET/CB/TPU composite fibres for strain sensing,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol.129, pp.105724, 2020.
- [12] N. Hu, H. Fukunaga, S. Atobe, Y. Liu, J. Li, “Piezoresistive strain sensors made from carbon nanotubes based polymer nanocomposites,” *Sensors*, vol.11, no.11, pp.10691-10723, 2011.
- [13] J.J. Park, W.J. Hyun, S.C. Mun, Y.T. Park, O.O Park, “Highly stretchable and wearable graphene strain sensors with controllable sensitivity for human motion monitoring,” *ACS applied materials & interfaces*, vol.7, no.11, pp. 6317-6324, 2015.

- [14] L. Cai, L. Song, P. Luan, Q. Zhang, N. Zhang, Q. Gao, ... & W. Zhou, "Super-stretchable, transparent carbon nanotube-based capacitive strain sensors for human motion detection," *Scientific reports*, no.3, pp.3048, 2013.
- [15] J.K.W. Sandler, S. Pegel, M. Cadek, F. Gojny, M. Van Es, J. Lohmar, ... & M.S.P. Shaffer, "A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres," *Polymer*, vol. 45, no.6, pp.2001-2015, 2004.
- [16] D.S. McLachlan, C. Chiteme, C. Park C, K.E. Wise, S.E. Lowther, P.T. Lillehei, ... & J.S. Harrison, "AC and DC percolative conductivity of single wall carbon nanotube polymer composites," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 43, no.22, pp.3273-3287, 2005.
- [17] R. Karşlıoğlu, "MWCNT Oranının MWCNT ile güçlendirilmiş Al₂O₃ Matrisli Nanokompozitlerin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerine Etkisi," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, vol. 7, no.3, pp.1922-1930.
- [18] K. A. Narh, L. Jallo, K.Y. Rhee, "The effect of carbon nanotube agglomeration on the thermal and mechanical properties of polyethylene oxide," *Polymer Composites*, vol. 29, no.7, pp.809-817, 2008.
- [19] C. Yan, J. Wang, W. Kang, M. Cui, X. Wang, C.Y. Foo, ... & P.S. Lee, "Highly stretchable piezoresistive graphene–nanocellulose nanopaper for strain sensors," *Advanced materials*, vol. 26, no.13, pp.2022-2027, 2014.
- [20] H. Eom, J. Lee, A. Pichitpajongkit, M. Amjadi, J.H. Jeong, E. Lee, ... & I. Park, "Ag@ Ni core–shell nanowire network for robust transparent electrodes against oxidation and sulfurization," *Small*, vol. 10, no.20, pp.4171-4181, 2014.
- [21] S. Yao, Y. Zhu, "Wearable multifunctional sensors using printed stretchable conductors made of silver nanowires," *Nanoscale*, vol. 6, no.4, pp. 2345-2352, 2014.
- [22] H. Lee, B. Seong, H. Moon, D. Byun, "Directly printed stretchable strain sensor based on ring and diamond shaped silver nanowire electrodes," *Rsc Advances*, vol. 5, no.36, pp.28379-28384, 2015.
- [23] D.J. Cohen, D. Mitra, K. Peterson, M.M. Maharbiz, "A highly elastic, capacitive strain gauge based on percolating nanotube networks," *Nano letters*, vol. 12, no.4, pp.1821-1825, 2012.
- [24] W. Obitayo, T. Liu, "Effect of orientation on the piezoresistivity of mechanically drawn single walled carbon nanotube (SWCNT) thin films," *Carbon*, vol. 85, pp.372-382, 2015.
- [25] N. Hu, T. Itoi, T. Akagi, T. Kojima, J. Xue, C. Yan, ... & Y. Liu, "Ultrasensitive strain sensors made from metal-coated carbon nanofiller/epoxy composites," *Carbon*, vol. 51, pp.202-212, 2013.
- [26] C.S. Boland, U. Khan, C. Backes, A. O'Neill, J. McCauley, S. Duane,... & J.N. Coleman, "Sensitive, high-strain, high-rate bodily motion sensors based on graphene–rubber composites," *ACS nano*, vol. 8, no.9, pp.8819-8830, 2014.
- [27] Y. Wang, L. Wang, T. Yang, X. Li, X. Zang, M. Zhu, ... & H. Zhu, "Wearable and highly sensitive graphene strain sensors for human motion monitoring," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no.29, pp.4666-4670, 2014.
- [28] S.H. Bae, Y. Lee, B.K. Sharma, H.J. Lee, J.H. Kim, J.H. Ahn, "Graphene-based transparent strain sensor," *Carbon*, vol. 51, pp.236-242, 2013.

- [29] Y. İköz, "Effect of Process Parameters on Morphology of Electrospun PVA Nanofibers," *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, vol. 15, , no.3, pp.363-369, 2009.
- [30] F.C. Çalhoğlu, H.K. Güler, "Production of essential oil-based composite nanofibers by emulsion electrospinning," *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 26, no.7, pp.1178-1185, 2020.
- [31] N. Bhardwaj, S.C. Kundu, "Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique," *Biotechnology advances*, vol. 28, no.3, pp.325-347, 2010.
- [32] M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, ... & J.H. Wendorff JH, "Nanostructured fibers via electrospinning," *Advanced materials*, vol. 13, no.1, pp.70-72, 2001.
- [33] G. Liu, Z. Gu, Y. Hong, L. Cheng, C. Li, "Electrospun starch nanofibers: Recent advances, challenges, and strategies for potential pharmaceutical applications," *Journal of Controlled Release*, vol. 252, pp.95-107, 2017.
- [34] G.H. Kim, H. Yoon, "A direct-electrospinning process by combined electric field and air-blowing system for nanofibrous wound-dressings," *Applied Physics A*, vol.90 , no.3, pp.389-394, 2008.
- [35] X.H. Qin, S.Y. Wang, "Filtration properties of electrospinning nanofibers," *Journal of applied polymer science*, vol. 102, no.2, pp.1285-1290, 2006.
- [36] Y. Wang, J. Cheng, Y. Xing, M. Shahid, H. Nishijima, W. Pan, "Stretchable Platinum Network-Based Transparent Electrodes for Highly Sensitive Wearable Electronics," *small*, vol. 13, no.27, pp.1604291, 2017.
- [37] B. Yin, Y. Wen, T. Hong, Z. Xie, G. Yuan, Q. Ji, H. Jia, "Highly stretchable, ultrasensitive, and wearable strain sensors based on facilely prepared reduced graphene oxide woven fabrics in an ethanol flame," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no.37, pp.32054-32064, 2017.
- [38] Y. Jia, X. Yue, Y. Wang, C. Yan, G. Zheng, K. Dai, ... & C. Shen, "Multifunctional stretchable strain sensor based on polydopamine/reduced graphene oxide/electrospun thermoplastic polyurethane fibrous mats for human motion detection and environment monitoring," *Composites Part B: Engineering*, vol. 183, pp.107696, 2020.
- [39] H. Liu, Y. Li, K. Dai, G. Zheng, C. Liu, C. Shen, ... & Z. Guo, "Electrically conductive thermoplastic elastomer nanocomposites at ultralow graphene loading levels for strain sensor applications," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, , no.1, pp. 157-166, 2016.
- [40] M. Ren, Y. Zhou, Y. Wang, G. Zheng, K. Dai, C. Liu, C. Shen, "Highly stretchable and durable strain sensor based on carbon nanotubes decorated thermoplastic polyurethane fibrous network with aligned wave-like structure," *Chemical Engineering Journal*, vol. 360, pp. 762-777, 2019.
- [41] F. Fang, H. Wang, H. Wang, X. Gu, J. Zeng, Z. Wang, ... & M. Chen, "Stretchable MXene/ Thermoplastic Polyurethanes based Strain Sensor Fabricated Using a Combined Electrospinning and Electrostatic Spray Deposition Technique," *Micromachines*, vol. 12,no.3, pp. 252, 2021.
- [42] X. Wang, X. Liu, D.W. Schubert, "Highly sensitive ultrathin flexible thermoplastic polyurethane/carbon black fibrous film strain sensor with adjustable scaffold networks," *Nano-micro letters*, vol. 13, no.1, pp.1-19, 2021.

- [43] S. Li, R. Li, O.G. González, T. Chen, X. Xiao, “Highly sensitive and flexible piezoresistive sensor based on c-MWCNTs decorated TPU electrospun fibrous network for human motion detection,” *Composites Science and Technology*, vol. 203, pp. 108617, 2021.
- [44] G. Liu, Y. Chen, M. Gong, X. Liu, Z.K. Cui, Q. Pei, ... & Q. Zhuang, “Enhanced dielectric performance of PDMS-based three-phase percolative nanocomposite films incorporating a high dielectric constant ceramic and conductive multi-walled carbon nanotubes,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, , no.40, pp. 10829-10837, 2018.
- [45] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis,” *Nature Methods*, vol. 9, , no.7, pp. 671–675, 2012.
- [46] K. Yang, Z. Yi, Q. Jing, R. Yue, W. Jiang, D. Lin D, “Sonication-assisted dispersion of carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant SDBS: The role of sonication energy,” *Chinese science bulletin*, vol. 58, no. 17, pp. 2082-2090, 2013.
- [47] R. Arrigo, R. Teresi, C. Gambarotti, F. Parisi, G. Lazzara, N.T. Dintcheva, “Sonication-induced modification of carbon nanotubes: Effect on the rheological and thermo-oxidative behaviour of polymer-based nanocomposites,” *Materials*, vol. 11, no.3, pp.383, 2018.
- [48] J.T. Choi, D.H. Kim, K.S. Ryu, , H.I. Lee, H.M. Jeong, C.M. Shin, ... & B.K. Kim, “Functionalized graphene sheet/polyurethane nanocomposites: effect of particle size on physical properties,” *Macromolecular Research*, vol. 19, , no. 8, pp. 809-814, 2011.
- [49] H. Liu, Q. Li, S. Zhang, R. Yin, X. Liu, Y. He , ... & Z. Guo, “Electrically conductive polymer composites for smart flexible strain sensors: a critical review,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, , no. 45, pp.12121-12141, 2018.