



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİAKRİLİK KAUCUĞUN EKLEMELİ ÜRETİMİ VE SENSÖR
UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Semih CEYHAN

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2022

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİAKRİLİK KAUCUĞUN EKLEMELİ ÜRETİMİ VE SENSÖR
UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Semih CEYHAN
(19234899001)
ORCID:**

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus GÜMÜŞ
ORCID:**

Ağustos 2022

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 19234899001 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Semih CEYHAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “POLİAKRİLİK KAUCUĞUN EKLEMELİ ÜRETİMİ VE SENSÖR UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus GÜMÜŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Dr. Öğr. Üyesi Fatma DEMİRCİ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ.....
Bursa Uludağ Üniversitesi

Teslim Tarihi :
Savunma Tarihi : 29.08.2022



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Semih CEYHAN

İmzası :

X

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, tez yazım sürecinde ve kendisine ihtiyaç duyduğum her anda yardımlarını esirgemeyen ve bu süreçte üzerimde çok fazla emeği olan çok değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus Gümüş'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans sürecimi iş hayatımla bir arada yürütmeme imkân sağlayan, gerek ders gerekse tez yazım sürecinde bana gerekli kolaylığı gösteren, her türlü makine, teçhizat ve laboratuvar imkanlarını kullanmamda her zaman yardımcı olan, bir üyesi olmaktan büyük mutluluk duyduğum iş yerim SKT Yedek Parça ve Makina San. ve Tic. A.Ş.'ye ve birlikte çalıştığım kıymetli yönetici ve iş arkadaşlarıma teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Ayrıca piezorezistif özelliklerin belirlenmesinde test cihazlarının kullanımına olanak sağlayan Siberetik Makine & Otomasyon Uygulamaları'na teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan, bana duydukları güveni her zaman hissettiren, başta kardeşlerim Ayşegül ve Mehmet Taha olmak üzere tüm aileme teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Ağustos 2022

Semih CEYHAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiv
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Eklemeli Üretim	1
1.1.1 Eklemeli üretimin tarihçesi	1
1.1.2 Eklemeli üretim prensibi ve türleri	4
1.1.2.1 Malzeme ekstrüzyonu (material extrusion).....	4
1.1.2.2 Bağlayıcı püskürtme (binder jetting)	5
1.1.2.3 Malzeme püskürtme (material jetting)	6
1.1.2.4 Toz yataklı birleştirme (powder bed fusion).....	6
1.1.2.5 Yönlendirilmiş enerjili biriktirme (directed energy deposition)	7
1.1.2.6 Tabaka laminasyonu (sheet lamination).....	7
1.1.2.7 Tekne fotopolimerizasyonu (vat photopolymerization).....	8
1.1.3 Yeni bir teknik olarak çözelti beslemeli malzeme ekstrüzyonu	8
1.2 Kauçuk Malzemeler	10
1.3 Piezorezistif Malzemeler	12
2. MALZEME VE YÖNTEM	15
2.1 Malzemeler	15
2.2 Kauçuk Çözeltilerinin Hazırlanması	15
2.3 3B-Baskılama İle Numunelerin Üretimi	16
2.4 Yoğunluk Ölçümleri.....	18
2.5 Çapraz Bağlanma Derecelerinin Belirlenmesi	19
2.6 Poisson Oranlarının Belirlenmesi.....	20
2.7 Direnç Değerlerinin Ölçümü	21
2.8 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi	21
2.9 Piezorezistif Özelliklerin Belirlenmesi	21
3. BULGULAR	23
3.1 Çapraz Bağ Yoğunluğu	23
3.2 Elektriksel Direnç Özellikleri.....	24
3.3 Poisson Oranı	26
3.4 Mekanik Özellikler.....	28
3.5 Mekanik Histerezis Sonuçları	33
3.6 Piezorezistif Sonuçlar	37
3.6.1 Numune türünün etkisi	37

3.6.2 Gerinim oranlarının etkisi	38
3.6.3 Hamur türünün etkisi	39
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	42
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ.....	54



KISALTMALAR

ABS	: Akrilonitril Bütadien Stiren
ACM	: Poliakrilik kauçuk
ASTM	: American Society for Testing Materials (Amerikan Test Materyalleri Topluluğu)
BA	: Bütil akrilat
BJP	: Bağlayıcı püskürtme yöntemi
BPM	: Balistik parçacık üretimi
CAD	: Bilgisayar Destekli Tasarım
CNC	: Bilgisayarlı Sayısal Kontrol
CNT	: Karbon nano tüp
DCM	: Diklorometan
DED	: Yönlendirilmiş enerji biriktirme
DLF	: Yönlendirilmiş ışık üretimi
DMD	: Doğrudan metal biriktirme
DMF	: Dimetilformamid
DMLM	: Doğrudan metal lazer eritme
DMLS	: Doğrudan metal lazer sinterleme
EA	: Etil akrilat
EBAM	: Elektron ışını eklemeli üretimi
EBM	: Elektron ışını eritme
FDM	: Kaynaşmış biriktirme modellemesi
FKM	: Florelastomer kauçuk
GF	: Gauge Faktör
GN	: Grafen nano tabaka
HNBR	: Hidrojene nitril kauçuk
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standardizasyon Kuruluşu)
LENS	: Lazerle tasarlanmış net şekillendirme
LOM	: Lamine nesne üretimi
LSF	: Lazerle katı şekillendirme
MEA	: Metoksi etil akrilat
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
NBR	: Nitril kauçuk
NR	: Tabi kauçuk
PANI	: Polianilin
PBF	: Toz yatağı füzyonu
PC	: Polikarbonat
PET	: Polietilen tereftalat
PLA	: Polilaktik Asit
PSU	: Polisülfon
PVDF	: Poliviniliden florür
SC-3DP	: Çözelti Beslemeli 3 Boyutlu Baskı

SLA	: Stereolitografi
SLM	: Seçici lazer eritme
SLS	: Seçici lazer sinterleme
STL	: Stereolitografi
TPU	: Termoplastik poliüretan
UAM	: Ultrasonik eklemeli üretim
UV	: Ultraviyole



SEMBOLLER

d	: Yoğunluk (g/cm^3)
dk	: Dakika
G	: Numunenin havadaki ağırlığı
G'	: Numunenin sudaki ağırlığı
kHz	: Kilohertz
l	: Uzunluk
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
MPa	: Megapascal
phr	: Yüz birim kauçuk için gerekli madde miktarı
R	: Direnç
R	: İdeal gaz sabiti
T	: Sıcaklık
ν	: Poisson oranı
ν_e	: Çapraz bağ yoğunluğu
V	: Volt
V_1	: Çözücünün molar hacmi
$W_{\bar{\theta}}$	: Kuru polimerin ağırlığı
W_s	: Şişmiş numunenin ağırlığı
Δw	: Enerji kaybı
δ_1	: Çözücünün çözünürlük parametresi
δ_2	: Polimerin çözünürlük parametresi
$^{\circ}\text{C}$	: Derece santigrat
$^{\circ}$	: Derece
ε	: Gerinim
$\dot{\varepsilon}$	: Gerinim hızı
ε_e	: Enine gerinim
ε_b	: Boyuna gerinim
Φ_2	: Şişmiş numunedeki polimerin hacim kesri

ρ : Yoğunluk
 χ : Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Kauçuk karışımlarına ait reçeteler.....	16
Çizelge 2.2 : Test numunelerinin 3B baskı parametreleri.	17
Çizelge 3.1 : Numunelerin v_e değerleri.	24
Çizelge 3.2 : Polimerik malzemeler için GF literatür kıyaslaması.....	41



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : 3 boyutlu baskı tekniğinin yıllara göre kullanım alanları.....	3
Şekil 1.2 : 3 boyutlu baskı için yıllara göre yaygın olarak kullanılan malzemeler.	3
Şekil 1.3 : 3 boyutlu baskının yıllara göre üretim parçalarında kullanım oranları.	4
Şekil 1.4 : ACM kauçuğun genel kimyasal yapısı.....	11
Şekil 1.5 : Piezorezistif malzemelerin çalışma prensibi.	12
Şekil 2.1 : Laboratuvar tipi açık karıştırıcı.	15
Şekil 2.2 : Filament beslemeli 3B yazıcı ve enjektör pompası.....	17
Şekil 2.3 : 3B baskılama ile üretilen numunelerin dolgu desenleri ve stereo mikroskop altındaki gerçek görüntüleri.	18
Şekil 2.4 : 3B baskılama ile üretilen numunelerin üretim adımları.	18
Şekil 2.5 : Yoğunluk ölçümlerinde kullanılan hassas terazi ve yoğunluk kiti.	19
Şekil 2.6 : Poisson oranı şematik gösterimi.....	20
Şekil 3.1 : Numunelerin direnç değerleri.....	25
Şekil 3.2 : Numunelerin Poisson oranları.	27
Şekil 3.3 : Numunelerin çekme dayanımı değerleri.	30
Şekil 3.4 : Numunelerin yüzde uzama değerleri.....	31
Şekil 3.5 : Numunelerin elastik modül değerleri.	33
Şekil 3.6 : Numunelerin histerezis eğrileri ve histerezis kaybı değerleri, $\epsilon=0,2$ ve $\dot{\epsilon}=1//dk$	35
Şekil 3.7 : ACM-01_Tip 3 numunesinin farklı gerinim hızlarındaki histerezis kaybı değerleri, $\epsilon=0,2$	36
Şekil 3.8 : Histerezis kaybı değerlerine hamur türünün etkisi, numune: TİP 3, $\epsilon=0,2$ ve $\dot{\epsilon}=1//dk$	37
Şekil 3.9 : ACM-01 hamuruna ait numunelerin farklı gerinim hızlarında $\Delta R/R_0$ – veri sayısı grafikleri, sabit $\epsilon=0,1$. a) $\dot{\epsilon}=0,1//dk$, b) $\dot{\epsilon}=1//dk$, c) $\dot{\epsilon}=10//dk$, d) GF-numune türü grafiği, $\dot{\epsilon}=0,1//dk$, $1//dk$, $10//dk$	38
Şekil 3.10 : ACM-01 hamuruna ait numunelerin farklı gerinim oranlarında $\Delta R/R_0$ – veri sayısı grafikleri, sabit $\dot{\epsilon}=1//dk$ a) $\epsilon=0,02$, b) $\epsilon=0,1$, c) $\epsilon=0,2$, d) GF-numune türü grafiği, $\epsilon=0,02$, $0,1$ ve $0,2$	39
Şekil 3.11 : Tip 3 numunesinin farklı hamurlar ile farklı gerinim hızlarında $\Delta R/R_0$ – veri sayısı grafikleri, sabit $\epsilon=0,1$. a) $\dot{\epsilon}=0,1//dk$, b) $\dot{\epsilon}=1//dk$, c) $\dot{\epsilon}=10//dk$, d) GF-gerinim hızı grafiği, $\dot{\epsilon}=0,1//dk$, $1//dk$, $10//dk$	40
Şekil 3.12 : Tip 3 numunesinin farklı hamurlar ile farklı gerinim oranlarında $\Delta R/R_0$ – veri sayısı grafikleri, sabit $\dot{\epsilon}=1//dk$ a) $\epsilon=0,02$, b) $\epsilon=0,1$, c) $\epsilon=0,2$, d) GF-gerinim grafiği, $\epsilon=0,02$, $0,1$ ve $0,2$	41

POLİAKRİLİK KAÜÇÜĞÜN EKLEMELİ ÜRETİMİ VE SENSÖR UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Eklemeli üretim, sağladığı avantajlardan dolayı kullanımı giderek artan bir üretim yöntemidir. Farklı teknikler ile metaller, seramikler, gıdalar ve termoplastikler yaygın olarak bu yöntemle üretilmektedir. Ancak kauçukların bu yöntemle üretimi sıvı silikon kauçuk ile sınırlıdır. Bu tez çalışmasında sıcaklık ile kürlenene kauçukların eklemeli üretimi ilk defa gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan poliakrilik hamurlar malzeme ekstrüzyonu temeline dayanan eklemeli üretim yöntemi ile 3B baskılanarak farklı dolgu desenlerinde numuneler üretilmiştir. Bunun için açık milde hazırlanan hamurların uçucu bir organik çözücünde çözeltileri hazırlanmış ve bir pompa ile basınç uygulanarak 3B yazıcı nozulüne beslenerek bir tabla üzerinde tasarlanan modelde baskılanmıştır. Sonrasında belli bir süre belli bir sıcaklıkta kürlenene numunelerin çapraz bağlanması gerçekleştirilerek 3B yazıcı ile baskılanmış çapraz bağlı kauçuk numuneler hazırlanmıştır. Üç farklı oranda çapraz bağlayıcı sistem içeren hamur kullanılmıştır. Her bir hamur türünden farklı strand açıları içeren 4 farklı dolgu modeli kullanılarak numuneler üretilmiştir. Ayrıca geleneksel üretim yöntemleriyle karşılaştırmak amacıyla her bir hamurdan çözeltiden dökme yöntemi ile de numuneler üretilmiştir. Numunelerin çapraz bağlanma yoğunlukları Flory-Rehner eşitliği ile belirlenmiş, elektriksel dirençleri ölçülmüş ve çekme testleri ile mekanik özellikleri incelenmiştir. Son olarak ise yükleme-boşaltma çevrimleri ile farklı gerinim hızlarında ve gerinim oranlarında elektriksel direnç değişim ($\Delta R/R_0$) değerleri ölçülerek piezorezistif performansları belirlenmiş ve Gauge faktör (GF) değerleri hesaplanarak gerinim sensörü olarak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan dolgu tipinin çapraz bağlanma yoğunluğu üzerine bir etkisinin olmadığı, ancak hamur türüne bağlı olarak değişiklik gösterdiği anlaşılmıştır. Çapraz bağlayıcı oranı arttıkça çapraz bağlanma yoğunluğunun da arttığı görülmüştür. Elektriksel direnç değerlerinin çapraz bağlanma yoğunluğuna ve dolgu tipine göre değişiklikler gösterdiği tespit edilmiştir. Çapraz bağlanma yoğunluğu arttıkça direnç değerlerinin azaldığı, 45°/45° strand açısına sahip dolgu deseninin en yüksek direnç değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Çapraz bağlanma yoğunluğu arttıkça çekme dayanımı ve elastik modül değerlerinin arttığı, kopma uzamalarının ise azaldığı görülmüştür. 45°/45° strand açısına sahip dolgu deseninin en düşük çekme dayanımı ve kopma uzaması gösterdiği görülmüştür. Yükleme-boşaltma çevrim testlerinden elde edilen mekanik sonuçlardan, çapraz bağlanma yoğunluğu arttıkça histerezis değerlerinin arttığı tespit edilirken, dolgu desenlerinin ve gerinim hızlarının da histerezis üzerine etkilerinin olduğu tespit edilmiştir. Yükleme-boşaltma testlerinden, GF değerleri üzerine dolgu tipi, gerinim hızı ve gerinim oranının etkisi olduğu görülmüştür. En yüksek GF değeri en düşük çapraz bağlanma yoğunluğunda, 45°/45° strand açısıyla üretilen numunede $\epsilon=0,2$ ve $\dot{\epsilon}=10/\text{dk}$ parametreleri ile 26558 olarak hesaplanmıştır. Bu numunenin gerinime karşı direnç değişimlerinin yüksek hassasiyete ve tekrarlanabilirliğe sahip olduğu anlaşılmış

ve bir çok teknolojik uygulamada gerinim sensörü olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Eklemeli üretim, 3B baskılama, akrilik kauçuk, gerinim sensörü, piezorezistif, mekanik özellikler.



ADDITIVE MANUFACTURING OF POLYACRYLIC RUBBER AND INVESTIGATION OF ITS SENSOR APPLICATIONS

SUMMARY

Additive manufacturing is a production method that is increasingly used due to the advantages it provides. With different techniques, metals, ceramics, foods and thermoplastics can be produced by this method. However, the production of rubbers by this method is limited to liquid silicone rubber. In this thesis, additive production of temperature-cured rubbers was carried out for the first time. The prepared polyacrylic pastes were 3D printed with the additive production method based on material extrusion, and samples in different filling patterns were produced. For this, the solutions of the doughs prepared on the open shaft were prepared in a volatile organic solvent and fed into the 3D printer nozzle by applying pressure with a pump and printed on the model designed on a table. Afterwards, cross-linking of the samples cured at a certain temperature for a certain period of time was carried out, and cross-linked rubber samples printed with a 3D printer were prepared. Paste containing three different ratios of crosslinker system was used. Samples were produced using 4 different filling models with different strand angles from each dough type. In addition, samples were produced from each paste by pouring solution method in order to compare with traditional production methods. The cross-linking density of the samples was determined by the Flory-Rehner equation, their electrical resistance was measured and their mechanical properties were examined by tensile tests. Finally, the piezoresistive performances were determined by measuring the electrical resistance change ($\Delta R/R_0$) values at different strain rates and strain rates with the load-discharge cycles, and their usability as strain sensors was investigated by calculating the Gauge factor (GF) values. From the results obtained, it was understood that the filling type did not have an effect on the crosslinking density, but it varied depending on the dough type. It was observed that the crosslinking density increased as the crosslinker ratio increased. It has been determined that the electrical resistance values vary according to the crosslinking density and filler type. It was determined that the resistance values decreased as the crosslinking density increased, and the filling pattern with a $45^\circ/45^\circ$ strand angle had the highest resistance value. As the crosslinking density increased, the tensile strength and elastic modulus values increased, while the elongation at break decreased. It was observed that the filling pattern with a $45^\circ/45^\circ$ strand angle showed the lowest tensile strength and elongation at break. From the mechanical results obtained from the loading-unloading cycle tests, it was determined that the hysteresis values increased as the crosslink density increased, while the filling patterns and strain rates also had an effect on the hysteresis. From the loading-unloading tests, it was observed that the filler type, strain rate and strain rate had an effect on the GF values. The highest GF value was calculated as 26558 with $\epsilon=0.2$ and $\dot{\epsilon}=500$ mm/min parameters in the sample produced with the lowest crosslinking density and $45^\circ/45^\circ$

strand angle. It has been understood that the strain resistance changes of this sample have high sensitivity and repeatability, and it has been concluded that it can be used as a strain sensor in many technological applications.

Keywords: Additive manufacturing, 3D printing, acrylic rubber, strain sensor, piezoresistive, mechanical properties.



1. GİRİŞ

Eklemeli üretim yöntemlerinin zaman ve malzeme tasarrufu, tasarım esnekliği, uygulama kolaylığı ve farklı üretim parameterlerinin sağladığı avantajlar nedeni ile son yıllarda kullanımı artarak devam etmektedir. Diğer taraftan yeni teknolojik uygulamalarda giyilebilir elektroniklerin ve sensörlerin kullanımı da yaygınlaşmaktadır. Sensörler ve giyilebilir elektroniklerde esneklik, tekrarlanabilirlik ve hassasiyet, aranan başlıca özelliklerdir. Bu açıdan elastomerik malzemelerin bu tür uygulamalarda kullanımı önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında yeni gelişen üretim teknolojisi olan eklemeli üretim tekniği kullanılarak, farklı yapılarda akrilik kaçuk (ACM) esaslı sensörler üretilmiş ve farklı teknolojilerde kullanılmak üzere gerinim sensörü olarak kullanılabilirliği piezorezistif özellikleri incelenerek araştırılmıştır.

1.1 Eklemeli Üretim

Üç boyutlu (3D) baskı ya da hızlı prototipleme olarak da bilinen eklemeli üretim, tasarlanan bir nesnenin bir platform üzerine katman katman biriktirilmesi ile gerçekleşir. Bu yöntemin ilk ortaya çıkışı 1986 yılında Charles Hull tarafından alınan bir patentle olmuştur (Hull ve Arcadia, n.d.). Daha sonraki yıllarda temel prensibi benzer olan bir çok farklı yöntem geliştirilmiştir. Son yıllarda yeni olarak geliştirilen yöntemlerin çeşitliliğine bağlı olarak bir çok yeni terim ve tanımlama ortaya atılmıştır. Bu durum ise anlam kargaşasına neden olduğu için ASTM ve ISO bu yöntemlerin isimlendirmesinde bir standardizasyona gitmiştir. Bu kısımda eklemeli üretimin tarihçesi, prensibi, yöntemleri, önemi ve güncel gelişmeleri başlıklar halinde verilecektir.

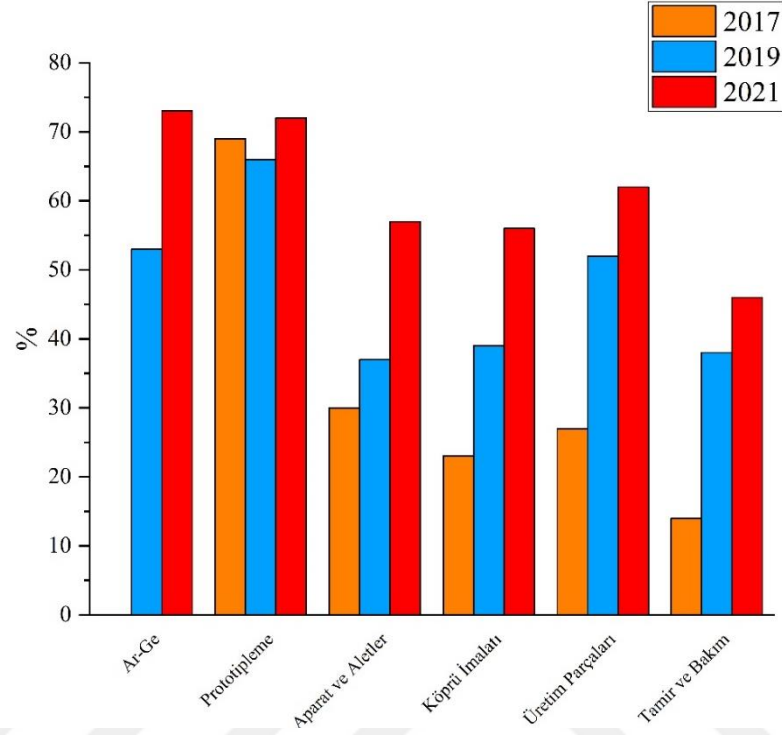
1.1.1 Eklemeli üretimin tarihçesi

Charles W. Hull'un 1984'te, çalışan ilk robotik 3 boyutlu yazıcıyı geliştirmesiyle eklemeli üretim yöntemlerinin gelişme süreci de başlamıştır. Charles W. Hull, sıvı polimerlerin ultraviyole (UV) ışık altında sertleşmesi prensibine dayanan

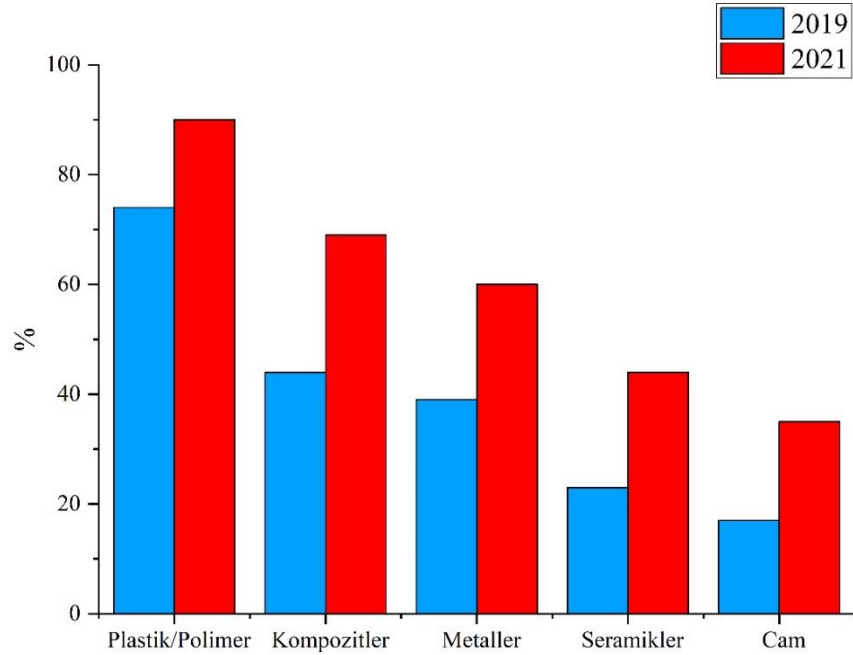
stereolitografi yöntemini (STL) icat ederek patentini almıştır (Hull ve Arcadia, n.d.). 1986 yılında Carl Deckard, Joe Beaman ve Paul Forderhase, Charles W. Hull'un fikirlerini geliştirerek ABD'de seçici lazer sinterleme (SLS) üzerine bir patent almışlardır (el Moumen ve diğ, 2019). 1989 yılında ise S. Scott ve Lisa Crump, en yaygın eklemeli üretim tekniklerinden biri olan kaynaşmış biriktirme modellemesi (FDM) yöntemini geliştirmiş ve patentini alarak ticarileştirmiştir (*United States Patent (19) Crump (54) APPARATUS AND METHOD FOR CREATING THREE-DIMENSIONAL OBJECTS*, n.d.). Yine 1990'lı yılların başında William Masters tarafından patenti alınan balistik parçacık üretimi (BPM) ve Michael Feygin'in 1995 yılında patent başvurusunda bulunduğu, sac malzemeden enine kesit dilimlerin oluşturulup ardından katı bir nesne oluşturmak için bu katmanların istiflenip birleştirildiği lamine nesne üretimi (LOM) teknikleri diğer eklemeli üretim yöntemlerindendir (Su ve Al'Aref, 2018). 2000'li yıllardan itibaren eklemeli üretim yönteminde daha büyük gelişmeler görülmüştür. Özellikle sağlık alanında yapılan uygulamalar eklemeli üretim ve 3 boyutlu baskıyı daha da tanınır hale getirmiştir. Bunlara örnek olarak; 2002 yılında ilk 3B baskılı minyatür böbrek üretimi, 2008 yılında ilk 3 boyutlu protez bacak üretimi, 2009 yılında ilk 3B baskılı kan damarı üretimi, 2012 yılında Hollanda'da ilk 3B baskılı çene üretimi ve 2016'da ilk 3B baskılı kemiğin basılması verilebilir (*Methods of 3D Printing*, 2019). Son yıllarda 3B yazıcıların yaygınlaşarak fiyatlarının düşmeye başlaması, bu cihazları bireysel kullanıma uygun hale getirmiştir. Bununla birlikte baskı kalitesi ve üretim kolaylığının da artmasıyla geleneksel üretim yöntemlerine bir alternatif olmasını sağlamıştır. Yapılan bir araştırmaya göre 2021'de 13,84 milyar dolar olan küresel 3B baskı pazar hacminin 2022'de 16,75 milyar dolara ulaşması beklenmektedir. Yine bu pazarın 2022'den 2030'a kadar yıllık ortalama %20,8'lik bir büyümeyle 2028 yılına kadar 76,17 milyar dolara ulaşması beklenmektedir (Url-1).

Geçtiğimiz yıllarda eklemeli üretimin mevcut durumu ve gidişatı ile ilgili yapılan bir ankete göre şu sonuçlar alınmıştır: 2021 yılı itibarıyla 3B baskı yönteminin %73'lük oranla halen en çok Ar-Ge çalışmaları için kullanıldığı ortaya konulmuştur. Bunu %72 ile prototipleme ve %62 ile parça üretimi izlemektedir. Yapılan bu çalışmada, üreticilerin üretim parçaları üretmek için 3D baskıyı gün geçtikçe daha sık kullandığı da ortaya konulmuştur. Şekil 1.1'de 3 boyutlu baskının yıllara göre hangi alanlarda kullanıldığına dair veriler verilmektedir. Aynı çalışmada 3 boyutlu baskı için ne tür

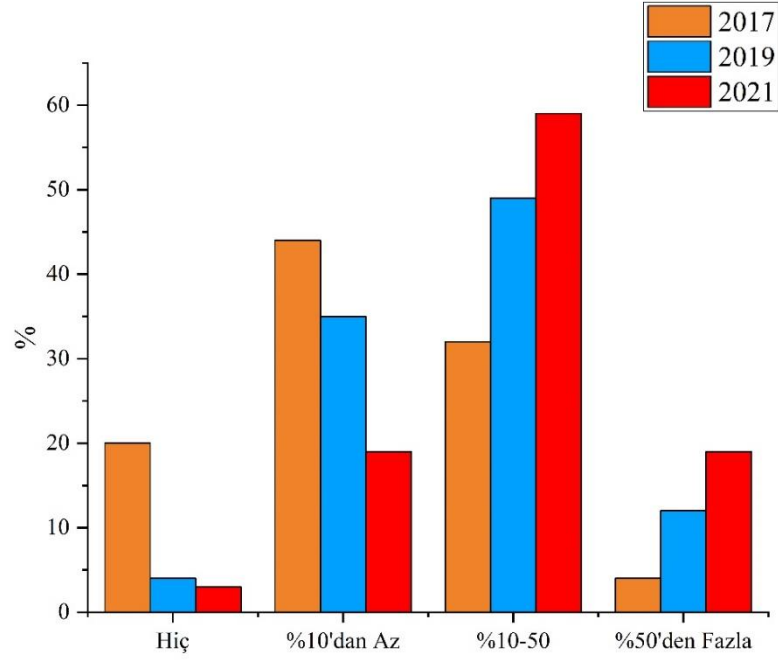
malzemelerin yaygın olarak kullanıldığı ve bu malzemelerde görülen kayda değer büyüme (Şekil 1.2) ile 3 boyutlu baskı yöntemiyle üretilen üretim parçalarının yıllara göre yaklaşık yüzdeleri (Şekil 1.3) raporlanmıştır (Url-2).



Şekil 1.1 : 3 boyutlu baskı tekniğinin yıllara göre kullanım alanları.



Şekil 1.2 : 3 boyutlu baskı için yıllara göre yaygın olarak kullanılan malzemeler.



Şekil 1.3 : 3 boyutlu baskının yıllara göre üretim parçalarında kullanım oranları.

1.1.2 Eklemeli üretim prensibi ve türleri

Eklemeli üretim yöntemi, tasarlanmış bir 3B modelin katmanlar şeklinde katılaştırılarak biriktirilmesi ile parçalar üreten bir yöntemdir. Polimerler, metaller ve seramikler bu yöntemlerde hammadde olarak kullanılabilir. Seçilen malzemeye göre uygulama yöntemi farklılık gösterebilir. Her farklı yöntem, farklı bir biriktirme tekniği kullanır. Son yıllarda bu tekniklerin artması ile ASTM, sınıflandırmada bir standardizasyona gitmiş ve bu teknikleri yedi isim altında sınıflandırmıştır. Bu teknikler aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

1.1.2.1 Malzeme ekstrüzyonu (material extrusion)

Malzeme ekstrüzyonu yöntemi polimer bazlı malzemelerin imalatında en çok kullanılan yöntemdir. Genellikle kaynaşmış birikim modellemesi (Fused Deposition Modelling, FDM) yöntemi olarak bilinse de bu aslında malzeme ekstrüzyonu tekniklerinden biridir. Bu yöntemde polimer, nozül adı verilen ısıtılmış bir ekstrüzyon kafasından eriyik hale getirilerek ekstrüde edilir ve bir platform üzerinde katman katman biriktirilerek istenen parçanın şeklinde soğutularak katılır. Malzeme birikimini kolaylaştırmak için FDM işlemi, polimerik malzemelerin erime noktasına yakın bir sıcaklıkta gerçekleşir (Lalegani Dezaki ve diğ, 2021). Bu yöntemde yaygın

olarak kullanılan malzemeler PC, PLA, ABS, PET ve TPU gibi polimerlerdir (Gumus ve diğ, 2022). Ekonomik olmasının yanında çeşitli renklerde üretime izin vermesi, ev veya ofis ortamında kullanmaya uygun yapısı ve üretilen parçaların iyi yapısal özelliklere sahip olması bu yöntemin önemli avantajları arasındadır. Üretilen parçaların yüzey kalitesi, sağlamlık ve yoğunluk gibi özellikleri baskı parametreleri değiştirilerek ayarlanabilmektedir. Bu parametreler katmanların kalınlığı, baskı yönü, baskı açısı, dolgu oranı, dolgu deseni, baskı sıcaklığı ve baskı hızıdır (Gumus ve diğ, 2022). Sood ve arkadaşları (Sood ve diğ, 2010) ile Chacon ve arkadaşları (Chacón ve diğ, 2017) yaptıkları çalışmalarda baskı parametrelerinin, bu yöntemle üretilen ürünlerin fiziksel davranışları üzerindeki etkilerini incelemiştir. Üretilen parçaların kalitesi hız, basınç, katman kalınlığı, sıcaklık, baskı açısı ve polimer tipi gibi birçok proses değişkenine bağlıdır.

1.1.2.2 Bağlayıcı püskürtme (binder jetting)

Bağlayıcı püskürtme yöntemi (BJP), genellikle metaller için kullanılan bir eklemeli üretim yöntemidir; fakat bu yöntemde polimerik ve seramik malzemelerin kullanımı da mümkündür. Bu yöntemde katmanları birbirine bağlamak için lazer yerine bir mürekkep kullanılır. Bu mürekkebi enjekte eden bilgisayar kontrollü bir de kafa bulunur (Dehghanghadikolaei ve diğ, 2018). Mürekkebin püskürtülmesi 2 boyutlu bir yazıcıyla sağlanır ve üretilecek ürün katmanlar halinde yükselerek üretilir. İki eksenle hareket eden yazıcı kafası, hassas bir şekilde sıvı bağlayıcıyı yani mürekkebi yüzey üzerinde biriktirir. Baskı esnasında kesintisiz bir malzeme tedariki gerektiği için, rulo benzeri bir dağıtıcıyla kullanılacak tozun sürekli olarak tedariki sağlanır. İstenen kalınlıktaki toz tabakası hazırlandıktan sonra baskı kafası, bağlayıcıyı buraya püskürterek malzemeye tutturur. Bu işlem sonrasında toz yatağı düşürülerek yeni bir tabaka oluşturulur. Bu yöntemin kullanıldığı bazı ekipmanlar bir sonraki katmana geçmeden önce bağlayıcı mürekkebi içeren solventi bir floresan veya elektrik lambası kullanarak kurutur. Üretim bu şekilde tekrarlanmak suretiyle katman katman devam eder (Jandyal ve diğ, 2022). Bu yöntemde son adım olarak üretilen parça bir fırında belirli bir ısıda kürlenmeye bırakılır. Kürlenme sıcaklığı, kullanılan malzeme ve yapıştırıcı tipine göre değişiklik gösterir. Özellikle bazı seramik malzemelerde, yüksek sıcaklıkta fırınlama yapılması bir ihtiyaçtır. Bu işlem ile üretilen parçaların yoğunluğu,

toz malzemenin parçacık boyutuna bağlıdır. Toz boyutu küçüldükçe yoğunluk yükselir (Wong, 2012).

1.1.2.3 Malzeme püskürtme (material jetting)

ASTM standartlarına göre malzeme püskürtme yöntemi, kullanılan malzemenin damlacıklar şeklinde biriktirildiği bir 3 boyutlu baskı yöntemidir. Bu yöntemde bir yazıcı kafası, ultraviyole (UV) ışık altında katılan, ışığa duyarlı bir malzemenin damlacıklarını dağıtırak katmanlar halinde bir parça oluşturur (Shahrubudin ve diğ, 2019). Malzeme püskürtme yöntemi, kullanılan tozu katı bir nesneye bağlamak için erimiş bir malzemeyi ya da bir bağlayıcıyı kontrollü bir şekilde püskürtmek için ince memeleri kullanır. Yöntem tüm lazer eritme proseslerine çok benzese de farklı olarak bağlayıcı toz partiküllerini bir arada tutar (Bikas ve diğ, 2016).

Düzgün yüzey kalitesine ve yüksek boyutsal hassasiyete sahip parçalar oluşumuna imkân vermesi malzeme püskürtme yönteminin önemli avantajlarındandır. Bu yöntemde polimer, seramik, kompozit, ve hibrit malzemeler gibi çeşitli malzemeler kullanılabilir (Tofail ve diğ, 2017). Malzeme püskürtme yönteminin fotokürlenebilir bir reçinenin püskürtülmesi ve UV ışığı ile sertleştirilmesi gibi yaygın kullanılan çeşitlerinin yanı sıra, ortam sıcaklıklarında katılan termal olarak erimiş malzemelerin püskürtülmesi de yer almaktadır (“Laser Metal Deposition & 3D Printing Solutions”, 2022).

1.1.2.4 Toz yataklı birleştirme (powder bed fusion)

Toz yataklı birleştirme yöntemi, toz halindeki malzemeyi eritmek veya birbirine kaynaştırmak için bir elektron ışını veya lazer kullanır. Bu yöntemde kullanılan en yaygın malzemelere örnek olarak metaller, seramikler, polimerler, kompozit ve hibrit malzemeler verilebilir (Duman ve Özsoy, 2022).

Bu işlemde, lazer ışın kaynağı tozları katman katman birleştirerek üç boyutlu kesitler oluşturur. Bir huni, toz halindeki malzemeyi dağıtır ve daha sonra bir rulo yardımıyla bir platform alanı oluşturmak için toz yatağı üzerine eşit olarak dağıtır. Toz yataklı birleştirmenin en bilinen teknikleri, seçici lazer sinterleme (SLS), elektron ışını eritme (EBM), seçici lazer eritme (SLM), doğrudan metal lazer eritme (DMLM) ve doğrudan metal lazer sinterleme (DMLS) teknikleridir (Jandyal ve diğ, 2022).

1.1.2.5 Yönlendirilmiş enerjili biriktirme (directed energy deposition)

Yönlendirilmiş enerji biriktirme yöntemi (DED), genellikle yüksek performanslı alaşım malzemeler üretmek için kullanılır. Lazerle tasarlanmış net şekillendirme (LENS), lazerle katı şekillendirme (LSF), yönlendirilmiş ışık üretimi (DLF), doğrudan metal biriktirme (DMD) ve elektron ışını eklemeli üretimi (EBAM) çeşitleri en bilinen teknikleridir. Bu yöntem toz veya tel halindeki bir malzemeyi ve alt tabakayı aynı anda eritmek için elektron ışını veya lazer formunda bir enerji kaynağı kullanır. Erimiş malzeme biriktirilerek yine erimiş durumdaki alt tabakaya kaynaştırılır ve lazer ışınının hareketi sonrasında katılaşır (Ngo ve diğ, 2018). Alternatif eklemeli üretim yöntemlerinden farklı olarak, parça üretmekten ziyade daha çok bakım ve onarım faaliyetleri için kullanılır. Yönlendirilmiş enerjili biriktirme yöntemi, prensip olarak malzeme ekstrüzyonuna benzer; ancak meme belirli bir eksene sabitlenmemiştir ve birden fazla yönde hareket etme kabiliyeti vardır (Shahrubudin ve diğ, 2019).

1.1.2.6 Tabaka laminasyonu (sheet lamination)

Tabaka laminasyonu yöntemi, daha sonradan kesilmek üzere, istenen biçimdeki ürünü elde etmek için ince malzeme tabakalarının katman katman yapıştırılması prensibine dayanır. Her bir tabaka, elde edilmek istenen nihai ürünün enine kesit katmanlarından biri olarak kabul edilebilir. Tabaka laminasyonunda malzeme tabakaları lazerle kesilebilir veya ultrason ile birleştirilebilir. Bu yöntemin lamine parça üretimi (LOM) ve ultrasonik eklemeli üretim (UAM) olmak üzere iki temel tekniği vardır. Lamine parça üretiminde laminasyon için yapıştırıcılar kullanılırken, ultrasonik eklemeli üretimde laminasyon işlemi için ultrasonik yapıştırma metodu kullanılır (Khosravani ve Reinicke, 2020).

Lamine parça üretimi, tabakalar arasındaki bağlanma mekanizmasına göre yapışkan bağlama, termal bağlama ve sıkıştırma şeklinde sınıflandırılabilirken ultrasonik eklemeli üretim ise CNC frezeleme ve ultrasonik metal kaynağı içeren bir laminasyon işlemi olarak düşünülebilir (Lee ve diğ, 2017).

Tabaka laminasyonu yönteminde polimer, metal, seramik ve kâğıt, gibi çeşitli malzemeler kullanılabilir. Bu malzemelerden her birinin tabakalarını birleştirmek için ona uygun bir yöntem kullanılmalıdır. Tabaka laminasyonu yönteminin avantajları arasında düşük maliyet, yüksek hız ve malzeme taşıma kolaylığı sayılabilir. Bu eklemeli üretim yönteminin en önemli dezavantajı ise karmaşık geometriler üretmeye

uygun olmaması ve yüzey çözünürlüğünün iyi olmaması olarak söylenebilir (Khosravani ve Reinicke, 2020).

1.1.2.7 Tekne fotopolimerizasyonu (vat photopolymerization)

Tekne fotopolimerizasyonu veya bilinen diğer adıyla stereolitografi (SLA) yöntemi, en yaygın eklemeli üretim yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde ışığa duyarlı bir reçine, bir UV lazer kullanılarak sertleştirilir veya katılaştırılır. SLA, karmaşık geometriler içeren parçalar üretmek için kullanılan hızlı ve ucuz bir tekniktir. Bu yöntemde besleme stoğu sıvı halde bulunur. Bir lazer veya UV ışını uygulanarak reçine polimerleştirilerek katılaşır ve tabakaları oluşturur. Bu işleme kütleme denir. Diğer eklemeli üretim yöntemlerinde olduğu gibi bir katman katılandıktan sonra, platform aşağı inerek bir sonraki katman katılandırılarak biriktirilir. Bu yöntemde kullanılan malzemeler genellikle epoksi, akrilat reçineler veya termoplastik elastomerlerdir. Tekne fotopolimerizasyonunun genel avantajları; karmaşık geometrilerdeki yüksek doğruluk, iyi seviyede yüzey kalitesi ve geniş yapı alanlarına imkan vermesidir (Dehghanghadikolaei ve diğ, 2018).

1.1.3 Yeni bir teknik olarak çözelti beslemeli malzeme ekstrüzyonu

Son yıllarda, özellikle farklı bileşenler içeren polimerik malzemelerin eklemeli üretiminde, karışımın kolay hazırlanmasına olanak sağlayan yeni bir teknik kullanılmaktadır. Henüz pek yaygın olmayan bu tekniğin temel prensibi, bileşenlerin polimer çözeltisi içinde iyice karıştırıldıktan sonra, viskoz sıvı haldeki karışımın bir enjektörden pompa yardımı ile nozüle beslenmesine dayanmaktadır. Nozülün platform üzerine tasarlanan 3B modele göre sıvı katman katman akıtılmaktadır. Burada önemli olan husus oda sıcaklığında yüksek buhar basıncına sahip olan sıvıların çözücü olarak kullanılmasıdır. Uçuculuğu yüksek olan çözücü, sıvının nozülün akıtılmasından çok kısa bir süre sonra buharlaşarak katmanın katılaşmasını sağlamaktadır. Bu şekilde her bir katman hızlıca katılaşan bir önceki katman üzerine biriktirilmektedir. Daha önce belirtildiği gibi bu tekniğin en önemli avantajı karışımın bir çözelti ortamında kolayca hazırlanabilmesidir. Örneğin, katkı içeren bir polimerik malzeme, filament beslemeli malzeme ekstrüzyonu ile üretilcek olduğunda, öncelikle katkılı polimerin bir çift vidalı ekstrüderden hazırlanması, sonrasında ise filament haline getirilmesi gerekmektedir. Yani malzeme hem kompozit hem de filament

hazırlama gibi zahmetli ve pahalı süreçlerle üretilmektedir. Ayrıca kompozit hazırlama, filament çekme ve 3B baskılama aşamalarında polimerik malzeme üç ayrı termal prosese maruz kalmaktadır. Her bir termal prosese bozunmalara uğrayarak nihai ürünün mekanik özelliklerinin çok düşük olmasına neden olmaktadır. Bir diğer husus ise ekstrüzyon yöntemi ile yüksek oranda metal toz katkılı polimerler gibi malzemelerin hazırlanmasının kısıtlı olmasıdır. Ancak bu tür polimerik karışımlar çözelti ortamında kolayca hazırlanabilmektedir. Bu durum ise yöntemin bir diğer avantajıdır. Bunlara ilave olarak polisülfon gibi çok yüksek proses sıcaklıkları gerektiren polimerler ile polianilin gibi erime sıcaklığından önce bozulan polimerlerin eklemeli üretimine olanak sağlamaktadır (Miao ve diğ, 2018).

Literatürde bu yöntemin kullanıldığı çalışmalar oldukça azdır. Bu durum yöntemin geliştirilmeye açık olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu yöntem literatürde araştırmacılar tarafından ‘çözeltiden dökme 3B baskılama (solvent-cast 3D printing)’ olarak adlandırılmaktadır. Ancak tekniğin uygulamasında çözeltinin dökümünden ziyade çözeltinin bir nozülde ekstrüzyonu söz konusudur. Bu nedenle bu tekniğin ‘çözelti ekstrüzyon 3B baskılama’ ya da ‘çözelti beslemeli 3B baskılama’ olarak ifade edilmesinin daha doğru olacağını düşünmekteyiz.

Bu tekniği ilk olarak Guo ve arkadaşları (2013) uygulamışlardır. Bu çalışmada polilaktik asit’in (PLA) diklorometan (DCM) içindeki çözeltisi 0,2 mm çaptaki nozülde ekstrüde edilerek 3B baskılaması gerçekleştirilmiştir. En iyi performansı kütlece %30’luk PLA çözeltisiyle elde etmişlerdir. Yine Gua ve arkadaşları 2015 yılında PLA çözeltisine çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) katarak çözelti beslemeli 3B baskılam yöntemi ile çok fonksiyonlu bir sensör üretmişlerdir (Guo ve diğ, 2015). Bir başka çalışmada Xu vd. PLA’nın DCM içindeki çözeltisine çok yüksek oranda (kütlece %98) çelik toz katarak metalik bir sıvı hazırlamışlar ve bu karışımı bir mikronozülde ekstrüde ederek numuneler üretmişlerdir. Sonrasında sinterleyerek polimeri termal bozunma ile uzaklaştırmışlar ve tamamen metalden oluşan bir parçaya dönüştürmüşlerdir (Xu ve diğ, 2017). Miao ve arkadaşları polisülfon (PSU) ve polianilinin (PANI) DCM:dimetilformamid (DMF) (5:1) çözücü sistemi içindeki çözeltilerini bir nozülde ekstrüde ederek 3B baskılamışlar ve iletken kompozit üretmişlerdir. Çözücü sistemindeki DCM hızlı buharlaşması sayesinde sıvının ekstrüzyondan sonra hemen katılaşmasını sağlarken, kaynama noktası yüksek olan DMF katmanların birbirine yapışmasını ve yüzeylerin pürüzsüz olmasını sağlamıştır

(Miao ve diğ, 2018). Bir başka çalışmada ise Ma vd. polipirol ve PLA'nın 1,4-dioksan içindeki çözeltilerini hazırlamışlar ve 3B baskılayarak biomedikal uygulamalar için iletken bir membran üretmişlerdir (Ma ve diğ, 2019). Nonato ve arkadaşları ZnO nanolif içeren PLA kompozitlerinin kloroform içindeki çözeltilerini kullanarak 3B olarak baskılamışlardır (Nonato ve diğ, 2019). Bir başka çalışmada Singh ve arkadaşları (2019) poli(benzimidazol)'den çözelti beslemeli 3B baskılama yöntemiyle numune üretmeyi başarmışlar ve eriterek 3B baskılaması mümkün olmayan bu polimerden mekanik olan isotropik membranlar üretmişlerdir. De Andrade ve arkadaşları (2020) yine PLA çözeltisinden 3B baskılı filmler üretmişlerdir. Dong vd. yine aynı yöntemle doku hasarı uygulamaları için gözenekli yapıda Mg iskeletler üretmişlerdir (Dong ve diğ, 2020). Singh ve arkadaşları (2021) stent uygulamaları ve doku mühendisliği için karbonil demir katkılı polikaprolakton'dan numuneleri yine aynı yöntemle üretebilmişlerdir.

Sonuç olarak çözelti beslemeli 3B baskılama yöntemi özellikle ısıtma işlemi uygulanarak baskılaması yapılamayan polimerleri veya eriyikten hazırlanması zor olan kompozitleri üretmek için alternatif bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır.

1.2 Kauçuk Malzemeler

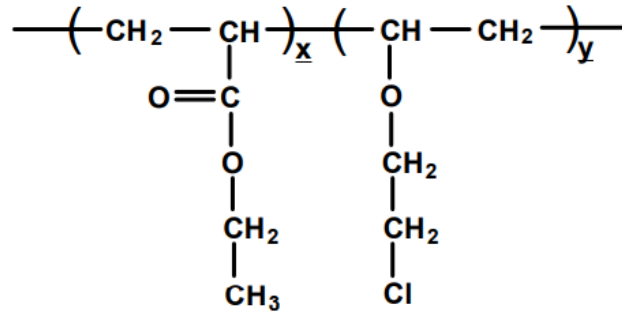
ACM olarak adlandırılan poliakrilik kauçuk, genellikle otomotiv endüstrisinde kullanılan uygun maliyetli, yüksek ısı ve yağ direncine sahip bir kauçuk tipidir. Yağ dayanımı konusunda oldukça iyi olan ACM kauçuk, 150 °C ile 175 °C arasındaki çalışma sıcaklığında iyi performans sergiler. Bu özelliği sebebiyle nitril kauçuğun (NBR) yerine tercih edilebilir bir kauçuktur. ACM kauçukların bir diğer avantajı maliyet olarak hidrojene nitril (HNBR) ve floroelastomer kauçuktan (FKM) daha uygun olmasıdır. ACM kauçuk hidrokarbon solventlere karşı dayanıklıdır ve içerdiği klor sayesinde iyi alev direnci gösterir. Ayrıca tabi kauçukla (NR) kıyaslandığında oksidasyona karşı da daha dayanıklıdır. Bu nedenle poliakrilik kauçuk, ihtiyaç duyulan bir uygulamanın tüm gereksinimlerini karşıladığı takdirde bu kauçukların yerine kullanılabilir (Klingender, n.d.).

ACM kauçuğun avantaj ve dezavantajları kısaca şu şekilde özetlenebilir:

- Sahip olduğu yüksek polariteden dolayı çok iyi yağ ve ısı direnci

- Yüksek oksijen ve ozon dayanımı
- Düşük gaz geçirgenliği
- İyi elastikiyet özellikleri
- Zayıf su, asit ve alkali direnci
- Zayıf düşük sıcaklık direnci (Savran, n.d.)

ACM kauçuklar etil akrilat (EA), bütül akrilat (BA) ve metoksi etil akrilat (MEA) monomerlerinden bir veya daha fazlasını içerebilir. Bu monomerler reaktif halojenler, epoksi veya karboksil grupları veya bunların kombinasyonları da olabilen kurlenme bölgeleriyle birleştirilir. ACM kauçuğun genel kimyasal yapısı Şekil 1.4’te verilmiştir (Simpson ve Richard B, 2002).



Şekil 1.4 : ACM kauçuğun genel kimyasal yapısı.

ACM kauçuklar için genel olarak klor bazlı pişirici sistemi kullanılır. Bunun dışında farklı pişirici sistemleri de kullanılabilir fakat; en yaygın olanı bir kükürt verici ile sodyum sabunu ve potasyum stearat kullanılan ve duiron sistemi olarak da bilinen sabun-kükürt sistemidir. Bu sistemde bulunan klor kurlenme birimleri ile iyi fiziksel özellikler ve ısı direnci elde edilebilir; fakat kalıcı deformasyon özellikleri tatmin edici değildir.

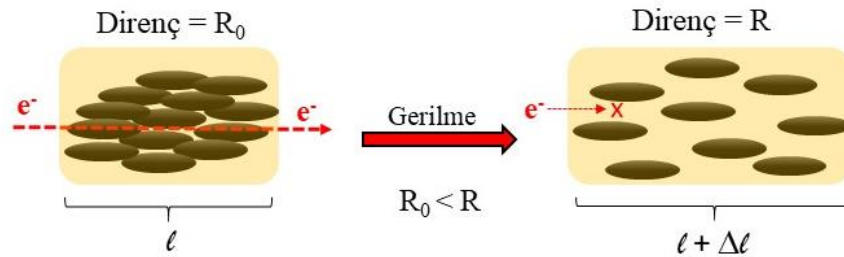
ACM kauçuk ısıl dayanım gerektiren motor contalarında (Kwon ve diğ, 2014), tokluk sağlama kabiliyetinden dolayı optik lenslerde (B. H. Lee ve diğ, 2015) ve yağ dayanımından dolayı yağ keçelerinde (Abdel-Hakim ve diğ, n.d.) olmak üzere büyük oranda otomotiv sektöründe kullanılmaktadır. Bunların dışında ACM kauçuğun akıllı malzemeler gibi ileri uygulamalarda kullanımları oldukça az çalışılmıştır. Bu alanda gösterilebilecek nadir çalışmalardan bir tanesi şekil hafızalı malzemeler üzerine Hu ve arkadaşları (Hu ve diğ, 2018) ile Li ve arkadaşları (C. L. Li ve diğ, 2019) tarafından

yapılan çalışmalar verilebilir. Bunların dışında sensörler, aktivatörler vb. akıllı malzemeler uygulamalarında kullanıldığına literatürde rastlanılmamıştır.

1.3 Piezorezistif Malzemeler

Piezorezistif malzemeler, bir mekanik etki altında uğradıkları boyutsal değişimle orantılı olarak direnç değerlerinde değişiklik gösteren akıllı malzemelerdir. Tersinir olarak gerçekleşen direnç değişimleri anlamlandırılarak gerinim sensörü olarak sıklıkla kullanılmaktadır (Wan ve diğ, 2021). Gerinim sensörleri biyomedikal cihazlar (Nag ve Mukhopadhyay, 2022), otomotiv (Maharjan ve diğ, 2022), havacılık (Meng ve Zhao, 2016) ve robotik sistemler (Yong ve diğ, 2022) gibi çeşitli alanlarda çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler.

Piezorezistif malzemelerin çalışma prensibi, özellikle düşük gerinimlerde tünel etkisi ve kompozit malzemenin direncinin artmasına neden olan, gerilme esnasında iletken dolgunun ayrılması ile açıklanmıştır. İletken elastomer deforme olduğunda partiküller arasındaki mesafe değişir ve bunun sonucunda öz direnç de değişerek malzeme piezorezistif davranış sergiler (Georgopoulou ve Clemens, 2020). Şekil 1.5'te bu mekanizma açıklanmıştır.



Şekil 1.5 : Piezorezistif malzemelerin çalışma prensibi.

Bu sensörlerin en önemli parametresi Gauge Factor (GF) parametresi ile ölçülen hassasiyettir. GF, bağıl direnç değişiminin gerinime oranı olarak tanımlanır ($(R/R_0) / \epsilon$). Piezorezistif sensörler, çeşitli üretim teknikleri uygulanarak alt tabaka malzemesi ve algılama elemanı olmak üzere iki kısımdan oluşur. Sensörlerin iyi bir performans sergilemesi hem alt tabakanın hem de algılama elemanının performansına ve bunların sinerjik etkileşimlerine bağlıdır. Alt tabaka malzemesi için, sensörlerin performansını etkileyen ve bu iki parametreden her birini azaltarak duyarlılığın artacağı Young

modülü ve Poisson oranı olmak üzere iki önemli parametre vardır (Taherkhani ve diğ., 2020). Genel olarak gerinim algılama aralığı ve hassasiyet, bu sensörlerin kalitesini değerlendirmek için kullanılan iki önemli parametredir. Zhang ve arkadaşlarının (S. Zhang ve diğ., 2017) yaptıkları çalışmalar geleneksel metalik gerinim ölçerlerin düşük bir GF ve sınırlı bir algılama aralığı (< 5 gerinim) sunduğunu gösterirken, yarı iletken sensörlerin yüksek GF'ler ancak sınırlı bir algılama aralığı sunduğunu ortaya koymuşlardır (Abshirini ve diğ., 2019).

Endüstriyel üretimde artan otomasyon seviyesiyle birlikte, piezorezistif sensörler için küresel pazar da genişlemektedir. Ancak özellikle metal ve yarı iletken malzemelerden yapılan geleneksel piezorezistif sensörler genellikle sınırlı hassasiyet göstermektedir. Ayrıca bu tip sensörlerin esnekliği ve gerinim aralığı dar olduğundan, yüksek gerinim alanlarında gerekli olan performansı sergilemekte de zorlanmaktadır. Bu gibi nedenlerden dolayı, artan endüstriyel ihtiyaçları karşılamak amacıyla gelişen teknolojiye daha uygun esnek gerinim sensörleri geliştirilmeye ihtiyaç duyulmuştur (Xiang ve diğ., 2020). Esnekliklerinden dolayı elastomerler bu tür uygulamalara oldukça uygundurlar. Bu nedenle elastomerlerik malzemelerin piezorezistif özellikleri oldukça ilgi çekmektedir. İstenen mekanik özelliklere sahip elastomeri iletken bir hale getirmek için genellikle inorganik veya organik dolgu maddeleri kullanılır. İletken dolgu maddelerine örnek olarak grafen, karbon nanotüpler ve karbon siyahı gibi karbon bazlı malzemeler, gümüş ve altın nanoteller gibi metalik dolgu maddeleri ve iyonik bazlı malzemeler verilebilir (Georgopoulou ve Clemens, 2020). Literatürde bu alanda çalışılmış bazı elastomerlere rastlanılmaktadır ancak üretim kolaylığından dolayı en çok çalışılan malzeme silikon kauçuktur. Bunun örneği olarak Ying Huang ve arkadaşları silikon kauçuk, karbon siyahı ve nano boyutta SiO_2 kullanarak (Y. Huang ve diğ., 2011), Pei Huang ve arkadaşları iletken karbon fiber parçacıkla doldurulmuş silikon kauçuk ile çalışarak (P. Huang ve diğ., 2018), Taherkhani ve arkadaşları da silikon kauçuk ve kıyılmış karbon fiber karışımı kullanarak piezoresistif malzemeler üretmiş ve bunları raporlamıştır (Taherkhani ve diğ., 2020). Bunların yanında farklı kauçuk tipleriyle yapılan çalışmalar da mevcuttur. Selvan ve arkadaşlarının çalışmaları, tabi kauçuk ile çok duvarlı karbon nanotüplerden türetilen piezorezistif malzemelerin farklı tipteki sensörlerde kullanıldığını ve bu sensörlerin birtakım avantajlar sağladığını kanıtlamaktadır (Selvan ve diğ., 2016). Farklı bir çalışma olarak Al-Ghamdi ve arkadaşları bütadien kauçuk ile grafen nano tabakalar

(NBR/GN) ile oluşturduğu nanokompozitlerin yüzey morfolojisini incelemiştir. Yaptığı çalışmalarda grafen nano tabakalarının NBR matrisine dahil edilmesinin, nanokompozitlerin mekanik özelliklerini ve elektriksel iletkenliğini önemli ölçüde arttırdığını ortaya koymuştur. Elde ettiği sonuçlarla, NBR/GN nanokompozitlerinin uzay aracı, uçak, mikroelektronik ve yapısal uygulamalar için çok etkili, hafif mikrodalga koruyucu malzemeler olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur (Al-Ghamdi ve diğ, 2016).

Bu incelemeler esnasında ACM kauçuğun piezorezistif bir sensör olarak kullanımına dair herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ancak birkaç çalışmada, gerinim sensörü olarak kullanılan malzemelerde az oranda akrilik kauçuğun farklı amaçlarla kullanıldığı çalışmalara rastlanılmaktadır. Örneğin bir çalışmada Chen ve arkadaşları, hazırladıkları gerinim sensöründe kendi kendini iyileştirme özelliği ve yüzeylere tutunma yeteneği kazandırmak için akrilik elastomeri düşük bir oranda dolgu olarak kullanmışlardır (Chen ve diğ, 2022). Bir diğer çalışmada ise gerinim sensörü olarak geliştirilen poli(vinilden florür) (PVDF)/CNT kompoziti için akrilik kauçuk granüllerini arayüz bağlayıcısı olarak kullanmışlardır. Bu arayüz sayesinde CNT'lerin PVDF yüzeylerine yapışmasını sağlamışlardır (Ke ve diğ, 2019). ACM'nin piezorezistif gerinim sensörü çalışmaları bunlarla sınırlıdır. Buradan anlaşılabileceği gibi ACM'nin matriks fazı olarak kullanılmasıyla hazırlanan piezorezistif gerinim sensörü literatürde yer almamaktadır. Bu nedenle bu tez çalışması hem eklemeli üretim yöntemiyle üretilmesi hem de ACM kauçuk kullanılarak piezorezistif sensör üretimi konusunda ilk çalışma olacaktır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzemeler

Kauçuk numunelerin hazırlanmasında poliakrilik kauçuk (ACM) (Zeon Chemical, HyTemp® 4051), FEF N-550 türündeki karbon siyahı (Orion, Purex HS 45), diuron [N'-(3,4-diklorofenil)-N,N-dimetilüre] (RheinChemie, Diuron-80/ACM) ve sodyum stearat (RheinChemie, Nast-80) kullanılmıştır. Karışım çözeltisinin hazırlanmasında aseton ($\geq 99\%$, teknik, VWR Chemicals) kullanılmıştır.

2.2 Kauçuk Çözeltilerinin Hazırlanması

Kauçuk karışımı öncelikle Şekil 2.1’de gösterilen laboratuvar tipi açık karıştırıcı ile hazırlanarak hamur olarak elde edilmiştir. Karışım hazırlanırken ilk olarak polimer 2-3 dk süreyle laboratuvar tipi açık karıştırıcının milleri arasında ezilerek polimerdeki zincir yapılarının açılması sağlanmıştır. Bu işleme mastikasyon denilmektedir. Daha sonra dolgu, yavaşça polimere eklenerek, kauçuk üretiminde sağ-sol ve rulo olarak bilinen çapraz karıştırma işlemi yapılmış ve homojen bir ham karışım elde edilmiştir. Son olarak çapraz bağlayıcı ve hızlandırıcı kimyasallar ham karışıma ilave edilmiş ve bu kimyasalların homojen bir şekilde dağılması için hem çapraz karıştırma hem de mil aralıkları çok düşük seviyelere getirilerek sıfır çekme işlemi yapılmış ve karışım milden alınmıştır. Yapılan bu işlem sonrasında vulkanize olmaya hazır halde bir son karışım elde edilmiştir.



Şekil 2.1 : Laboratuvar tipi açık karıştırıcı.

Farklı çapraz bağlanma yoğunluklarında numuneler elde etmek için farklı oranda çapraz bağlayıcı içeren üç farklı reçete hazırlanmıştır. ACM-01, ACM-02 ve ACM-03 olarak kodlanan reçetelerin içerikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Kauçuk karışımlarına ait reçeteler.

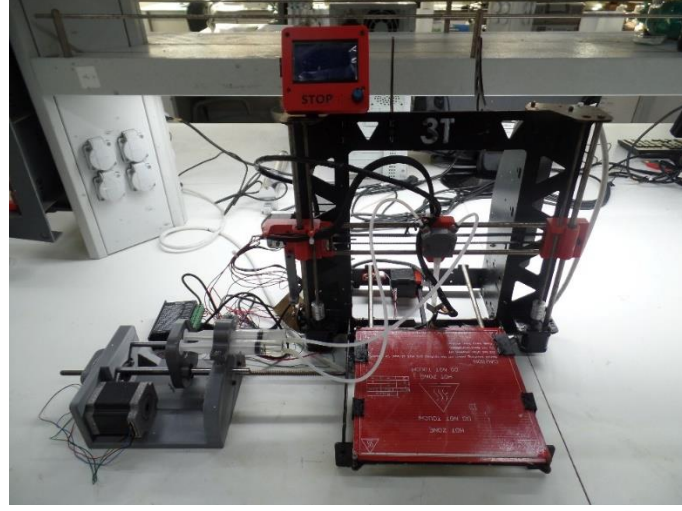
Hammadde (phr)	ACM-01	ACM-02	ACM-03
Polimer	100,0	100,0	100,0
Karbon Siyahı	70,0	70,0	70,0
Hızlandırıcı	1,0	2,0	0,50
Çapraz Bağlayıcı	1,5	3,0	0,75
Toplam	172,5	175	171,25

Bir sonraki aşamada, hazırlanan hamurların asetondaki çözeltileri 3B baskılamada kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Bunun için her bir hamurun %25 (m/v) oranındaki aseton içindeki çözeltileri kapalı cam şişede 24 saat karıştırılarak hazırlanmıştır.

2.3 3B-Baskılama İle Numunelerin Üretimi

Hazırlanan polimer çözeltileri bir enjektöre alındıktan sonra bir enjektör pompası (NE-1010, New Era Pump Systems Inc.) ile 3B yazıcı nozulüne gönderilerek belirlenen tasarımlarda üretilmiştir. Üretimde filament beslemeli açık kaynak bir 3B yazıcı modifiye edilerek kullanılmıştır. Ekstrüder kısmı modifikasyon ile çözelti beslemeye uygun hale getirilmiştir. Bunun için Reprap J-Kafa ısıtıcı uç ağzı (İNT-EL Elektronik) ekstrüder tutucusuna monte edilmiştir. Çapı 1,2 mm olan bir nozul kullanılmıştır. Bir polietilen borunun bir ucu şırınga ucuna diğer ucu ise ekstrüder girişine takılmıştır (Şekil 2.2). Bu sayede şırınga pompasının uyguladığı basınçla gönderilen polimer çözeltisinin ekstrüdere ulaşması sağlanmıştır. Ekstrüder g-kod komutuna göre hareket ederken polimer çözeltisinin nozülünden tabla üzerine akıtılması sağlanmıştır. Nozülünden çıkan çözeltide çözücü olarak bulunan asetonun hızla buharlaşması ile katılaşma sağlanmış ve tasarlanan modeller tabla üzerinde katman katman biriktirilmiştir.

Numunelerin 3B katı modeli ücretsiz bir yazılım olan Tinkercad (Autodesk) kullanılarak oluşturulmuştur. Katı modeller ücretsiz bir yazılım olan Repetier-Host programı kullanılarak farklı dolgu desenlerinde dilimlenerek G-kod’a çevrilmiştir. Baskı parametreleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

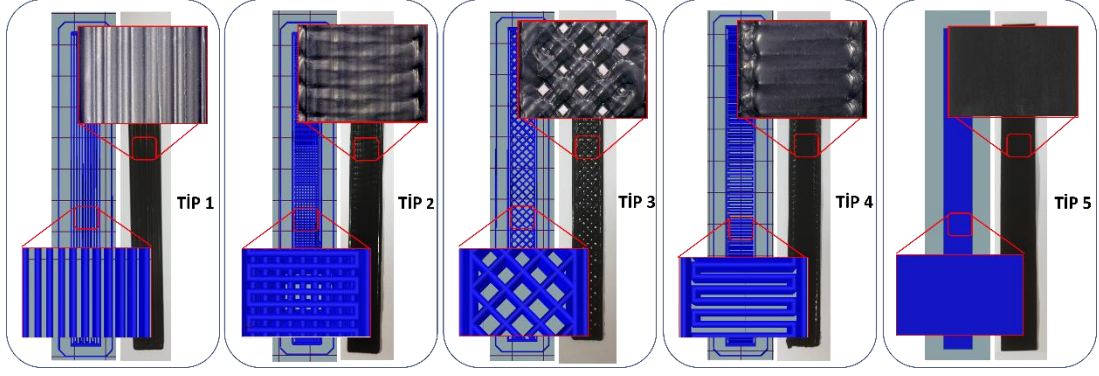


Şekil 2.2 : Filament beslemeli 3B yazıcı ve enjektör pompası.

Çizelge 2.2 : Test numunelerinin 3B baskı parametreleri.

	Tip 1	Tip 2	Tip 3	Tip 4
Dolgu Tipi	Rectilinear (90° / 90°)	Rectilinear (0° / -90°)	Grid (45° / 45°)	Rectilinear (0° / 180°)
Enjektör Hızı (ml/dk)	0,07	0,07	0,07	0,07
Dolgu oranı (%)	100	100	100	100
Katman Kalınlığı (mm)	0,3	0,3	0,3	0,3
Nozzle Sıcaklığı (°C)	25	25	25	25
Tabla Sıcaklığı (°C)	25	25	25	25
Baskı hızı (mm/s)	12,5	12,5	12,5	12,5

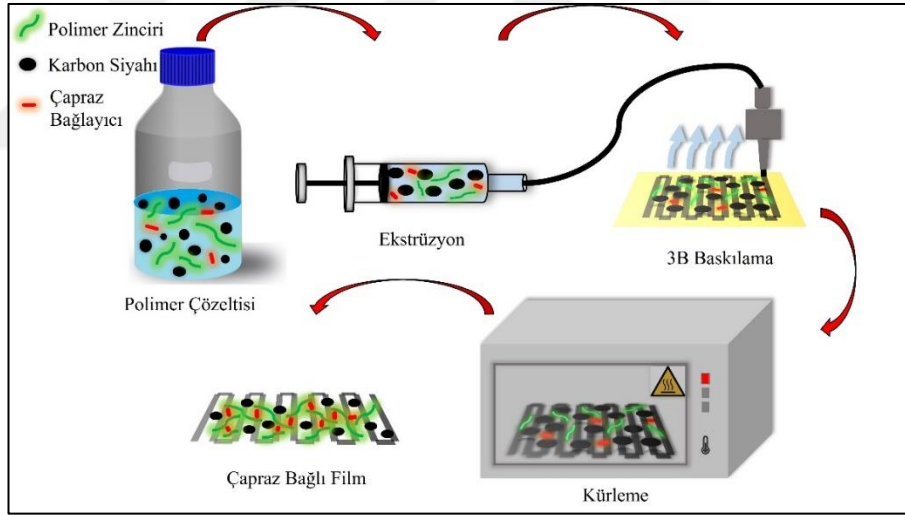
Numuneler 4 farklı dolgu deseninde üretilmiştir. Desenler arasındaki temel fark ardışık katmanlardaki strand açılarıdır. Ardışık katmanlardan ilkinin x-eksenine göre strand açısı/sonrakinin strand açısı şu şekildedir: 90°/90°, 0°/-90°, 45°/45° ve 0°/180°. Çalışma boyunca bu numune tipleri sırasıyla Tip 1, Tip 2, Tip 3 ve Tip 4 olarak isimlendirilmiştir. Bunlara ek olarak, literatürde en çok kullanılan yöntem olan çözültiden dökme yöntemiyle de farklı bir numune tipi hazırlanmış olup, bu numune standart numune ölçülerine sahip ancak herhangi bir dolgu geometrisine sahip değildir. Bu numune ise Tip 5 olarak isimlendirilmiştir. Numunelerin dolgu desenleri ve stereo mikroskop (Zeiss, Smartzoom 5) ile kaydedilmiş gerçek görüntüleri Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : 3B baskılama ile üretilen numunelerin dolgu desenleri ve stereo mikroskop altındaki gerçek görüntüleri.

Numuneler üretildikten sonra oda sıcaklığında 24 saat bekletilerek çözücünün tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Sonrasında çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi için numuneler bir etüvde (Jeiotech) 180 °C sıcaklıkta 30 dakika bekletilerek kürlenmiştir.

Numunelerin üretim adımları Şekil 2.4’te gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : 3B baskılama ile üretilen numunelerin üretim adımları.

2.4 Yoğunluk Ölçümleri

Hazırlanan hamur karışımlarının her biri için yoğunluk ölçümü, TS EN ISO 1183-1 Standardı Metot A’ya göre yoğunluk kitli hassas terazi (Mettler Toledo) kullanılarak yapılmıştır (Şekil 2.5). Yoğunluk kitli terazide numunenin hem havadaki hem de saf sudaki ağırlığı ölçülerek aşağıdaki formüle göre otomatik olarak hesaplanmıştır.

$$d = G / (G - G') \quad (2.1)$$

Eşitlikte d numune yoğunluğu, G numunenin havadaki ağırlığı, G' ise numunenin sudaki ağırlığıdır.

Ölçümler her karışım için 3 adet numune ile oda sıcaklığında ($23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$) yapılarak bulunan değerlerin ortalaması alınmıştır (“TSE EN ISO 1183-1_Plastikler-Gözeneksiz plastiklerin yoğunluk tayin metotları-Bölüm 1 Daldırma metodu, sıvı piknometre metodu ve titrasyon metodu”, 2013).



Şekil 2.5 : Yoğunluk ölçümlerinde kullanılan hassas terazi ve yoğunluk kiti.

2.5 Çapraz Bağlanma Derecelerinin Belirlenmesi

Numunelerin çapraz bağlanma dereceleri bir çözücü içindeki şişme davranışları belirlenerek hesaplanmıştır. Bunun için kuru haldeki numuneler hassas terazide tartıldıktan sonra kapaklı cam şişelere alınarak 5 mL tolüen içinde 25°C sıcaklıkta karışmaya bırakılmış ve belirli aralıklarla ağırlıkları ölçülmüştür. Ağırlık ölçümlerine numuneler sabit tartıma gelene kadar devam edilmiştir. Ağırlık ölçümleri için şişmiş numuneler bir pens yardımı ile çözücü içinden alınıp üzerlerindeki ıslaklık filtre kağıdı ile hafifçe bastırılarak alınmış ve ağırlık ölçümleri hızlı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlanma yoğunlukları aşağıda verilen Flory-Rehner eşitliğine (2.2) göre hesaplanmıştır (Finch, 1990):

$$v_e = -\frac{1}{V_1} \left[\frac{\ln(1-\Phi_2) + \Phi_2 + \chi_2^2}{\Phi_2^{1/3}} \right] \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte v_e çapraz bağlanma yoğunluğu (molcm^{-3}), V_1 çözücünün molar hacmi (tolüen için $106,2 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ alınmıştır), Φ_2 şişmiş numunedeki polimerin hacim kesri ve χ ise Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresidir.

χ ve Φ_2 değerleri aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmıştır (Lin ve diğ, 2015):

$$\chi = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte δ_1 ve δ_2 sırasıyla çözücünün ve polimerin çözünürlük parametresidir. Bu değerler sırasıyla $18,2 \text{ MPa}^{1/2}$ ve $18,7 \text{ MPa}^{1/2}$ olarak alınmıştır (Jha ve Bhowmick, 1998). Eşitlikteki R ideal gaz sabiti ($8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) ve T ise Kelvin cinsinden sıcaklıktır.

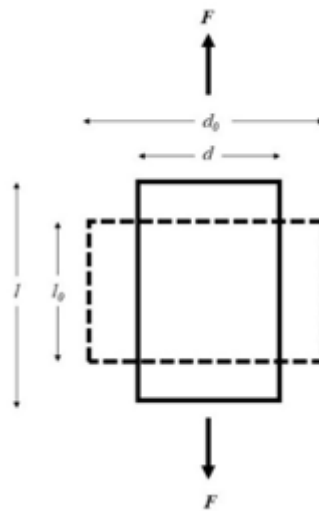
$$\Phi_2 = \frac{\rho_1 W_0}{\rho_1 W_0 + \rho_2 W_s - \rho_2 W_0} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte ρ_1 ve ρ_2 sırasıyla çözücünün ve polimerin yoğunlukları (gcm^{-3}), W_0 şişme deneyinden önceki kuru polimerin ağırlığı ve W_s ise şişmiş numunenin ağırlığıdır. Bu eşitlikte herbir hamur için belirlenen yoğunluklar kullanılmıştır. ACM-01, ACM-02 ve ACM-03 hamur karışımları için yoğunluklar sırasıyla $1,329 \text{ gcm}^{-3}$, $1,318 \text{ gcm}^{-3}$ ve $1,326 \text{ gcm}^{-3}$ olarak alınmıştır.

2.6 Poisson Oranlarının Belirlenmesi

Numunelerin poisson oranlarını belirlemek için ilk haldeki ve 0,1 gerinim uygulanmış haldeki dijital resimleri alınmış ve endeki boyutsal değişim ImageJ yazılımı ile belirlenmiştir. Poisson oranı aşağıdaki eşitlik (2.5) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\nu = -\frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_b} \quad (2.5)$$



Şekil 2.6 : Poisson oranı şematik gösterimi.

Bu eşitlikte ν Poisson oranı, ε_e enine gerinim ve ε_b ise boyuna gerinimdir. Gerinim değerleri aşağıdaki eşitlikler ile belirlenmiş ve ölçüm Şekil 2.6’da verilmiştir.

$$\varepsilon_e = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d-d_0}{d_0} \quad (2.6)$$

$$\varepsilon_b = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l-l_0}{l_0} \quad (2.7)$$

2.7 Direnç Değerlerinin Ölçümü

Numunelerin direnç değerleri iki-nokta tekniği ile Keithley kaynak ölçüm ünitesi (source meter unit) (2400 SourceMeter) kullanılarak ve proplar numunelerin iki ucuna temas ettirilerek ölçülmüştür.

2.8 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

Numunelerin mekanik özellikleri çekme testleriyle çekme dayanımı, kopma uzaması ve elastik modül değerleri belirlenerek incelenmiştir. Çekme testleri, universal mekanik test cihazı ile (SHIMADZU-AGS-X) 1kN yük hücresi kullanılarak 50 mm/dk çekme hızında gerçekleştirilmiştir. Çeneler arası mesafe 50 mm olarak ayarlanmıştır. Testler 5 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve ortalama sonuçlar standart sapma değerleri ile birlikte verilmiştir.

2.9 Piezorezistif Özelliklerin Belirlenmesi

Piezorezistif testler için universal mekanik test cihazının yalıtkan kauçuk kaplı pabuçları bakır bantlar yapıştırılarak hem çene hem de elektrot olarak kullanılmıştır. Bakır bantlar iletken teller ile bir LCR (RSPRO, LCR-6200) metreye bağlanarak test düzeneği hazırlanmıştır. Numuneler çenelere her iki ucunda 25 mm yükseliğinde yerleştirilerek sıkıştırılmıştır. Böylece çeneler arası mesafe 50 mm olarak ayarlanmıştır. Testler, çevrim modunda farklı çekme hızlarında (0,1/dk, 1dk ve 10/dk) ve farklı uzama oranlarında (1 mm, 5 mm ve 10 mm) 10 çevrim yükleme-boşaltma uygulanırken direnç değişimleri DCR modunda, 100,0 kHz frekansta ve 1,0 V potansiyelde LCR metreye kayıt edilerek gerçekleştirilmiştir. Her bir çevrimde yükleme ve boşaltmadan sonra 5 saniye bekleme süresi uygulanmıştır. Sonuçlar

$\Delta R/R_0$ -veri sayısı grafikleri çizilerek ve gauge faktörleri (GF) hesaplanarak değerlendirilmiştir. GF değerleri aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$GF = \frac{\Delta R}{R_0 \varepsilon} \quad (2.8)$$

Eşitlikte ΔR direnç değişimini, R_0 numunenin başlangıç direncini, ε ise gerinimi ifade etmektedir.



3. BULGULAR

3.1 Çapraz Bağ Yoğunluğu

Çapraz bağ yoğunluğu (v_e), bir kauçuğun herhangi bir çözücü içinde çözünmeyerek şişen kısmının birim hacim başına düşen aktif ağ zincirlerinin sayısı veya çapraz bağlar arasında bulunan ortalama moleküler ağırlık olarak tanımlanmaktadır. Çapraz bağ yoğunluğu belirleme yöntemlerinden biri bir çözücü içindeki polimerin şişme davranışının belirlenmesine dayanır ve Flory-Rehner eşitliği (2.2) kullanılarak hesaplanır. Yapılan çalışmalarda elastik toparlanma kuvvetleri ve çapraz bağlanma noktaları arasındaki polimer zincirleri uzunluklarının ters orantılı olduğu ortaya konulmuştur. Bu nedenle çözücü içerisinde daha yüksek şişme görülen numunelerde v_e değerinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Karaağaç ve diğ, 2017). v_e ile mekanik özellikler arasında doğrudan bir ilişki vardır. v_e değeri arttıkça elastik modül ve çekme dayanımı değerleri artarken, kopma uzaması değerleri azalmaktadır (Kruzelak ve diğ, 2020). Piezorezistif özellik gösteren malzemelerin sensör uygulamalarında kullanım yerini belirlemek için mekanik özellikler önem arz etmektedir. Örneğin insan cildi üzerindeki hareketleri tespit edecek bir gerinim sensörünün elastik modül değeri cildinkinden daha düşük olmalıdır (Mai ve diğ, 2019). Ayrıca v_e değerinin piezorezistif sensör hassasiyetinin üzerine de etkisi olabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle numunelerin v_e değerlerini belirlemek için toluen içinde şişme deneyleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 3.1’de verilmiştir. Hesaplamalarda ACM-01, ACM-02 ve ACM-03 hamur karışımlarının deneysel olarak belirlenen yoğunlukları sırasıyla $1,329 \text{ gcm}^{-3}$, $1,318 \text{ gcm}^{-3}$ ve $1,326 \text{ gcm}^{-3}$ olarak alınmıştır.

Her bir hamur türü kendi içinde değerlendirildiğinde numune tipine göre v_e değerlerinin deneysel hata sınırları içerisinde aynı oldukları söylenebilir. Ancak hamur türleri kıyaslandığında v_e değerlerinin artan kütleme ajanı miktarı ile arttığı açıkça görülmektedir. Bu sonuçlardan v_e değerlerinin numune tipine bağlı olmadığı; ancak hamur türüne, dolayısıyla çapraz bağlayıcı ajan miktarına bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Çapraz bağlayıcının artan miktarı ile v_e değerlerinin artması beklenen

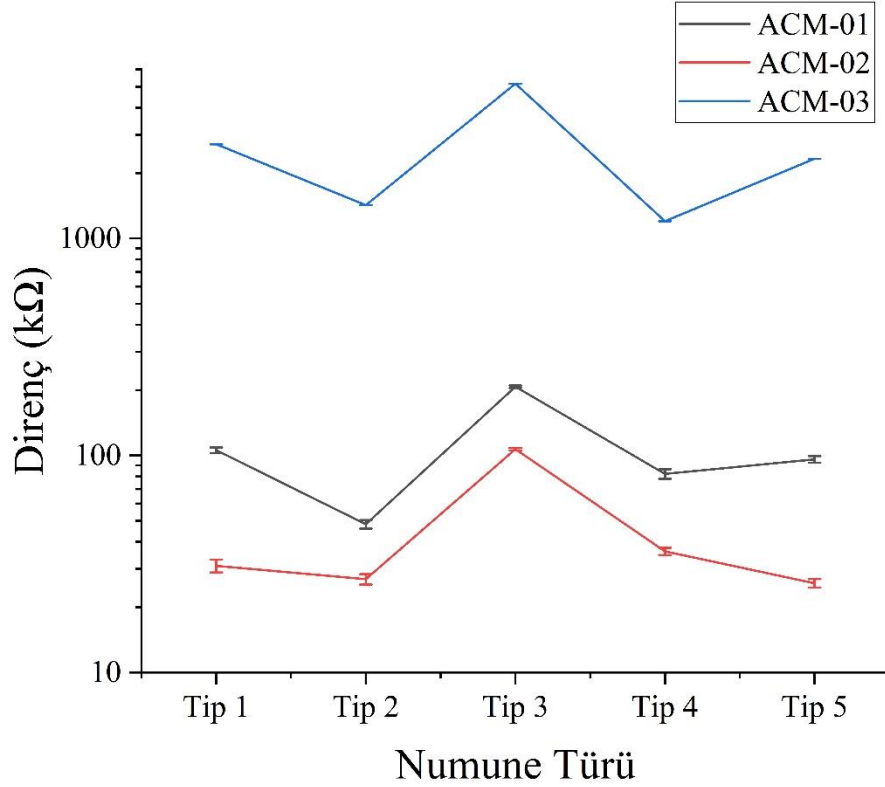
bir durumdur ve literatürde benzer sonuçlara rastlanmaktadır (Yao ve diğ, 2022). ACM-01, ACM-02 ve ACM-03 numnelerinin ortalama çapraz bağlanma yoğunlukları sırasıyla $8,4\pm1,1\times10^{-4}$ mol/cm³, $10,2\pm1,1\times10^{-4}$ mol/cm³ ve $4,4\pm1,1\times10^{-4}$ mol/cm³ şeklindedir.

Çizelge 3.1 : Numunelerin v_e değerleri.

Numune	W_s	$W_{\ddot{o}}$	ϕ_2	v_e (mol/cm ³)
ACM-01_Tip 1	0,1019	0,0428	0,3209	0,0009
ACM-01_Tip 2	0,1477	0,0571	0,2914	0,0007
ACM-01_Tip 3	0,0994	0,0403	0,3079	0,0008
ACM-01_Tip 4	0,1044	0,0423	0,3077	0,0008
ACM-01_Tip 5	0,1565	0,0677	0,3322	0,0010
ACM-02_Tip 1	0,0864	0,0412	0,3748	0,0012
ACM-02_Tip 2	0,1500	0,0664	0,3432	0,0010
ACM-02_Tip 3	0,0951	0,0414	0,3365	0,0010
ACM-02_Tip 4	0,1013	0,0419	0,3169	0,0009
ACM-02_Tip 5	0,1249	0,0541	0,3345	0,0010
ACM-03_Tip 1	0,1479	0,0450	0,2224	0,0004
ACM-03_Tip 2	0,1586	0,0576	0,2716	0,0006
ACM-03_Tip 3	0,1366	0,0459	0,2486	0,0005
ACM-03_Tip 4	0,1522	0,0416	0,1974	0,0004
ACM-03_Tip 5	0,2773	0,0709	0,1834	0,0003

3.2 Elektriksel Direnç Özellikleri

Kauçuk karışımlarında dolgu olarak kullanılan karbon siyahı kimyasal yapısından dolayı elektriksel iletkenlik özelliğine sahiptir. Buna bağlı olarak kullanıldıklarında malzemelere iletkenlik kazandırmaktadır (H. Huang ve diğ, 2022). Polimerik malzemelerde iletkenlik uygulama alanına göre istenen ya da istenmeyen bir özellik olabilmektedir. Bu nedenle malzemelerin karakteristik bir özelliği olan direnç değerlerinin belirlenmesi önem arz etmektedir. Hazırlanan numunelerin elektriksel iletkenliklerini değerlendirmek için direnç değerleri belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 : Numunelerin direnç değerleri.

Sonuçlar incelendiğinde direnç değerlerinin hem numune tipine hem de hamur türüne göre değişiklik gösterdiği açıkça görülmektedir. Öncelikle numune tipleri kıyaslandığında bütün hamur türleri için en yüksek direnç değerine TİP 3'ün sahip olduğu görülmektedir. Diğer numune türlerinde ise direnç değerlerinin birbirine yakın olduğu söylenebilir. Bu durumun ortaya çıkması akımın iki elektrot arasında takip etmesi gereken yolun uzunluğu ile ilişkilendirilebilir. TİP 3 hariç diğer numunelerde iki elektrot arasında hiç yapısal boşluk yoktur. Yani akım bir elektrottan diğerine numune kesiti boyunca en kısa yoldan iletilir. Ancak TİP 3 dolgu modelinin zig-zag yapısından dolayı akımın bir uçtan diğerine ulaşmak için takip etmesi gereken yolun boyu diğerlerinden uzundur. Buna bağlı olarak direnç değeri de diğerlerinden fazladır. Direncin uzunluk ile arttığı literatürden bilinmektedir. Shui ve Chung tarafından yapılan çalışma bu sonucu desteklemektedir. Bu çalışmada farklı çaplardaki karbon liflerin iletkenlikleri incelenmiş ve artan lif çapı ile elektriksel direnç değerlerinin azaldığı sonucuna varılmıştır (Heaney, 2004).

Hamur türlerinin direnç değerleri üzerine etkisine bakıldığında ise artan çapraz bağlanma oranı ile direnç değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum ya çapraz bağlayıcı ajan miktarının artması ile ya da çapraz bağlanma oranının artması ile

açıklanabilir. Çapraz bağlayıcı ajan yapısında iletkenliğe etki edebilecek bileşenin iyonik yapısından dolayı sodyum stearat olabileceği düşünülmektedir. Ancak sodyum stearatın iletkenliğe etki ettiğine dair herhangi bir bilgiye literatürden ulaşılamamıştır. Çapraz bağlanma yoğunluğunun artması ile azalan elektriksel direnç, matriksi oluşturan polimer zincirlerinin birbirine yaklaşması ve mikroskobik düzeydeki karbon siyahı taneciklerinin birbirleri ile olan temas yüzeylerinin artması ile açıklanabilir. Zhang ve Feng yaptıkları bir çalışmada karbon siyahı takviyeli silikon kauçukların elektriksel dirençlerinin çapraz bağlanma yoğunluğu ile değişimini araştırmışlar ve benzer şekilde artan çapraz bağlanma yoğunluğu ile direnç değerlerinin azaldığını bulmuşlardır. Bu sonucu da iletkenlik mekanizması olan elektron tünelleme olayının karbon siyahı tanecikleri arasındaki mesafeye olan bağlılığı ile açıklamışlardır. Elektron tünelleme mekanizmasında akım değeri tanecikler arasındaki mesafeyle üssel olarak değişmektedir. Artan çapraz bağlanma derecesi ile tanecikler arası mesafenin azaldığı ve böylece direnç değerlerinde düşmelerin olduğunu belirtmişlerdir (J. Zhang ve Feng, 2003).

3.3 Poisson Oranı

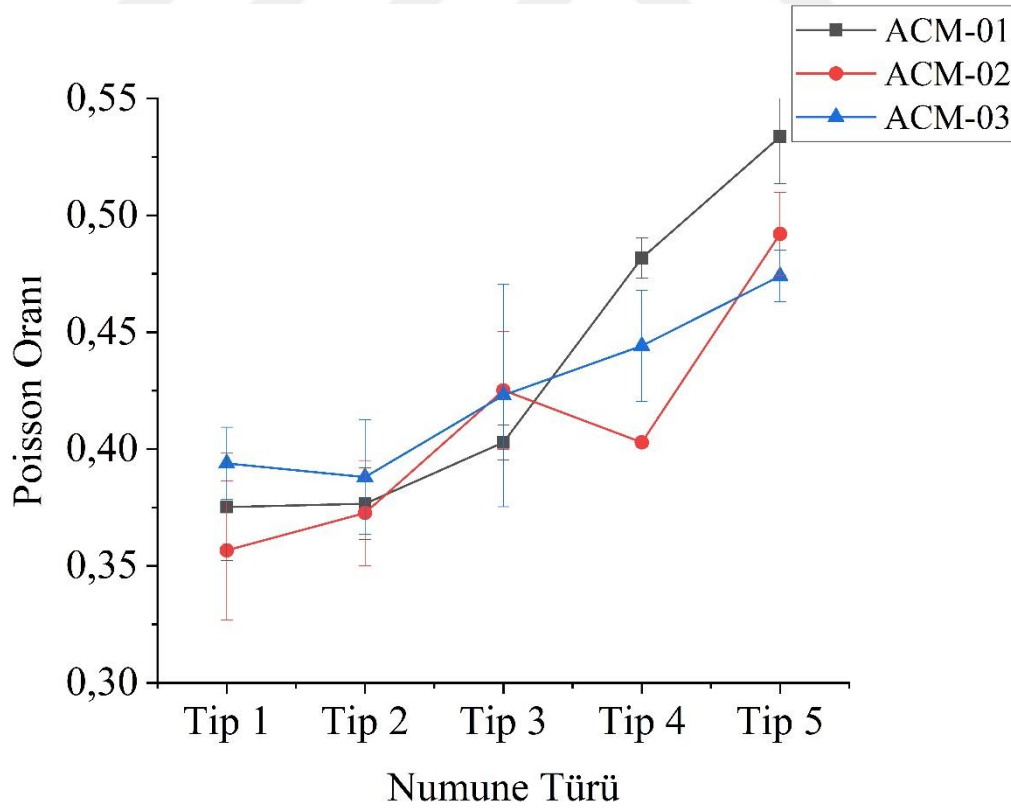
Bir piezorezistif malzemenin elastik özelliklerini belirleyen en temel özelliklerden biri de Poisson oranıdır. Poisson oranı, boyuna yönde gerilime maruz kalan bir malzeme için, yanıl kasılma geriniminin boyuna çekme gerinimine oranı olarak tanımlanır. Yani özetle, numunenin genişlikteki daralmasının boydaki uzamasına oranı olarak açıklanabilir.

Poisson oranının piezorezistif tepki üzerinde etkisi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle numunelerin poisson oranları belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 3.2’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde 3B ile baskılanan numunelerde azalan strand açıları ile Poisson oranlarının arttığı görülmektedir. Bu durum baskılama esnasında kayma kuvveti yönünde polimer zincirlerinin hizalanması ile açıklanabilir. TİP 4’de polimer zincirleri çekme yönüne dik ve yanıl yöne paralel olarak hizalandığından deformasyon esnasında yanıl yönde daha fazla boyutsal değişime neden olmuş olabilir. Bu etki strand açısı arttığında azaldığı için en düşük Poisson oranının TİP 1’de görülmesine neden olmuştur. Bonada vd. tarafından yapılan bir çalışmada üç farklı dolgu deseninde numuneler üretilmiş ve Poisson oranlarının azalan kafes açıları ile arttığı bildirilmiştir (Bonada ve diğ., 2021). TİP 5’de ise polimer zincirlerinin gelişigüzel olarak her yönde

hızalanmasına rağmen yüksek Poisson oranı göstermesi zincir dolaşmaları ile açıklanabilir. Bu numunede herhangi bir kayma kuvveti olmadığı için zincir dolaşmaları en fazladır. Zincir dolaşmaları sayesinde farklı yönlerde düzenlenmiş zincirlerin deformasyon kuvveti altında birbirlerini etkileyerek her yönde daha fazla deformasyona uğramalarına neden olmuş olabilir. Böylece çekme kuvveti etkisiyle mecburen uzayan malzeme yanal daralmaya da daha fazla maruz kalarak yüksek Poisson oranının oluşmasına neden olmuş olabilir.

Hamur türünün Poisson oranı üzerine bir etkisinin olmadığı elde edilen sonuçlardan söylenebilir.

Esnek ve gerilebilir piezorezistif sensörlerin performansı hem esnek alt tabakanın hem de algılama elemanının optimizasyonuna ve bunların sinerjik etkileşimlerine bağlıdır. Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bir substratın Poisson oranı azaldıkça sensörlerin piezodirenç duyarlılığının arttığı ortaya konulmuştur. Ayrıca negatif Poisson oranına (auxetic) sahip substratların, daha yüksek piezodirençli hassasiyet sergilediği de belirtilmiştir (Y. Li ve diğ, 2016).



Şekil 3.2 : Numunelerin Poisson oranları.

3.4 Mekanik Özellikler

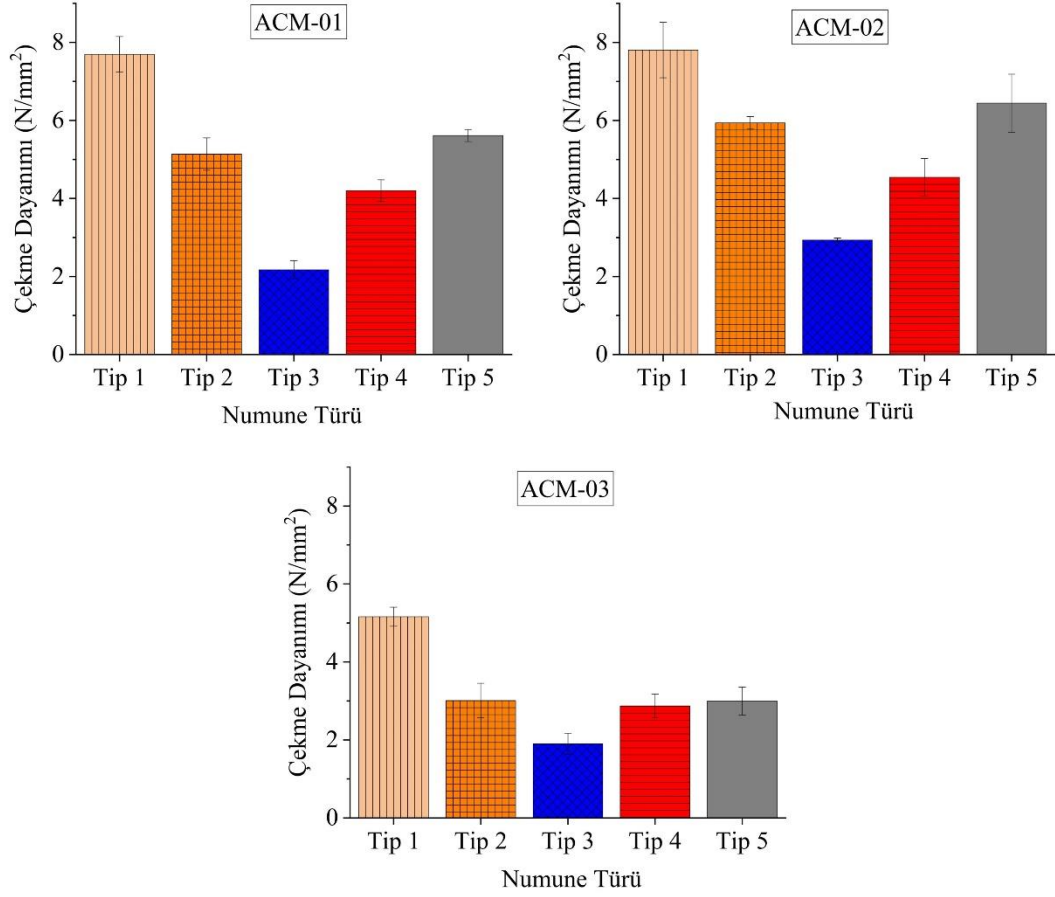
Malzemelerin mekanik özelliklerinin bilinmesi kullanım alanlarındaki sınırları belirlemektedir. Örneğin piezorezistif malzemelerde uygulanacak maksimum gerinim tersinir bir hassasiyet olması için akma gerinimi değerinin altında olmalıdır. Bir başka açıdan ise elastik modül değeri substrat malzemesininkinden düşük olmalıdır. Mesela deriye uygulanarak insan hareketlerini algılayacak bir sensörün elastik modül değeri derinin elastik modül değerinden düşük olmalıdır (Mai ve diğ., 2019). Üretilen numunelerin mekanik özellikleri çekme testi ile araştırılarak çekme dayanımı, kopma uzaması ve elastik modül değerleri belirlenmiştir.

Literatürden v_e ile mekanik özellikler arasında doğrudan bir ilişki olduğu bilinmektedir. Genel olarak çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasıyla çekme dayanımı ve elastik modül değerleri artarken, kopma uzaması değerleri azalmaktadır. Zhao vd. yaptıkları bir çalışmada doğal kauçuğun mekanik özellikleri üzerine v_e etkisini araştırmışlar ve belli bir değere kadar artan v_e ile çekme dayanımının arttığını, kopma uzamasının ise sürekli azaldığını bildirmişlerdir (Zhao ve diğ., 2011).

Numunelerin çekme dayanımı değerleri Şekil 3.3’de verilmiştir. Öncelikle numune tipleri ele alındığında her üç hamur karışımı için de benzer eğilimlerin olduğu görülmektedir. Numune tipleri karşılaştırıldığında TİP 1 en yüksek çekme dayanımına sahipken TİP 3 en düşük değere sahiptir. Her üç hamur için de çekme dayanımları sıralaması TİP 1 > TİP 5 > TİP 2 > TİP 4 > TİP 3 şeklindedir. Burda ilgi çeken sonuç eklemeli üretim ile elde edilen TİP 1’in çekme dayanımının dökme yöntemi ile elde edilen TİP 5’ten büyük olmasıdır. Bu durum ekstrüzyon esnasında uygulanan kesme kuvveti etkisi ile polimer zincirlerinin baskı yönünde hizalanmasıyla açıklanabilir. TİP 1’de baskı yönü çekme kuvveti doğrultusunda olduğundan polimer zincirleri de çekme kuvveti yönünde yönlenmişlerdir. Polimer zincirlerinin aynı yönde yönlenmesi aralarındaki etkileşimi artırmaktadır. Böylece çekme kuvvetine karşı dayanımı diğer numune türlerinden daha fazladır. TİP 2 hem çekme kuvvetine paralel ve dik olan ardışık katmanlardan oluşurken TİP 4 sadece çekme yönüne dik katmanlardan oluşmaktadır. Yani TİP 2, TİP 1 ve TİP 4’ün bir karışımıdır. Bu nedenle TİP 2’nin çekme dayanımı değeri TİP 1 ve TİP 4’ün arasındadır. En az çekme dayanımının TİP 3’e ait olması yapının boşluklu olması ile ilişkilidir. Diğerlerinin aksine, TİP 3’ün boşluklu yapısından ileri gelen katmanlar arası birleşmenin az olmasından dolayı

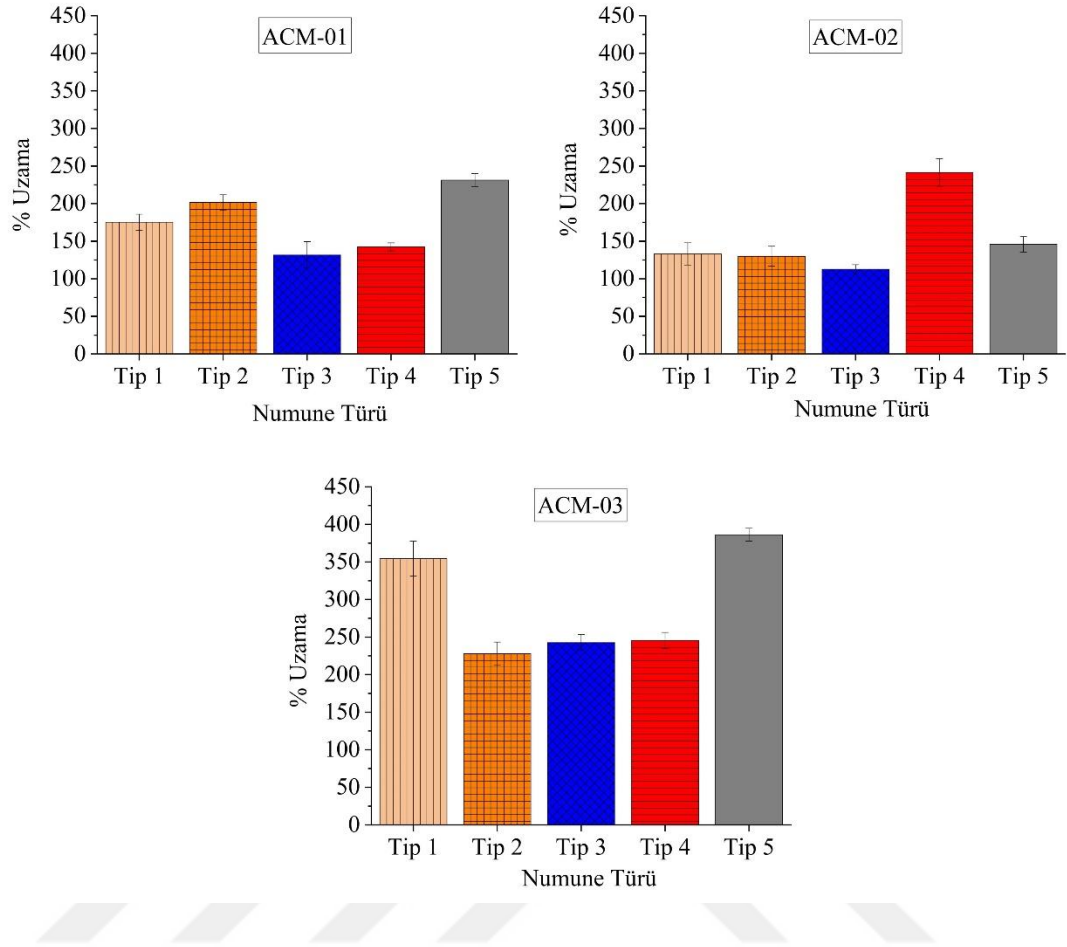
malzeme boyunca yük aktarımı daha az olmakta böylece daha az dayanım göstermektedir. Rismalia ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada dolgu deseninin mekanik özelliklere etkisini araştırmışlar ve bu amaçla ızgara, tri-hekzagonal ve eşmerkezli olmak üzere üç farklı dolgu deseni denemişlerdir. Bunlardan eşmerkezli olan çekme yönüne paralel olarak TİP 1'e benzerdir. Diğer ikisi ise açısall dolgu desenine sahiptir. Araştırmacılar eşmerkezli desenin en iyi mekanik özelliklere sahip olduklarını bulmuşlar ve bu sonucu baskı yönünün çekme kuvveti yönüyle aynı olmasına bağlamışlardır (Rismalia ve diğ, 2019). Ayrıca Mullaveettil vd. yaptıkları bir çalışmada doğrusal dolgu deseninin çapraz desenlerden daha yüksek çekme dayanımı gösterdiğini bildirmişlerdir (Mullaveettil ve diğ, 2021). Bu bulgular bizim sonucumuzu desteklemektedir.

Çekme dayanımı değerlerine hamur türünün etkisi incelendiğinde ise çapraz bağlayıcı oranı arttıkça çekme dayanımı değerlerinin de arttığı görülmektedir. Yani en büyük çekme dayanımı ACM-02'de görülürken en küçük çekme dayanımı ise ACM-03'te görülmektedir. Bu durum v_e ile açıklanabilir. Elastomerlerde v_e arttıkça polimer zincirleri arasındaki bağlanma sayısı artmakta böylece kuvvet değerleri de artmaktadır. Literatürde artan v_e ile artan çekme dayanımlarının olduğu bildirilmektedir (Tu ve diğ, 2021a).



Şekil 3.3 : Numunelerin çekme dayanımı değerleri.

Numunelerin yüzde uzama değerleri Şekil 3.4’te verilmiştir. Numune tipinin etkisi incelendiğinde her bir hamur türünde farklı eğilimler olduğu görülmektedir. Örneğin ACM-01 ve ACM-03 hamurlarında en fazla uzamayı TİP 5 gösterirken ACM-02 hamurunda TİP 4 göstermektedir. Diğer taraftan ACM-01 ve ACM-02 hamurlarında en az uzama TİP 3’de görülürken ACM-03 hamurunda TİP 2 en az uzama değerine sahiptir. Ancak ACM-01 ve ACM-03 hamurları kıyaslandığında TİP 2 hariç diğer numune türlerinin uzama davranışlarında benzerlik söz konusudur. ACM-02’de ise numunelerin uzama eğilimleri diğer hamur türlerinden tamamen farklıdır. Bu sonuç bize daha düşük v_e oranlarında numune türlerinin daha tahmin edilebilir bir davranış sergileyebileceğini göstermektedir. Literatürdeki çalışmalardan çekme yönünde dolgu ile baskılanmış örneklerin açısız olarak (ızgara modeli) baskılananlara göre daha fazla uzama gösterdikleri rapor edilmiştir (Fekete ve diğ, 2021).



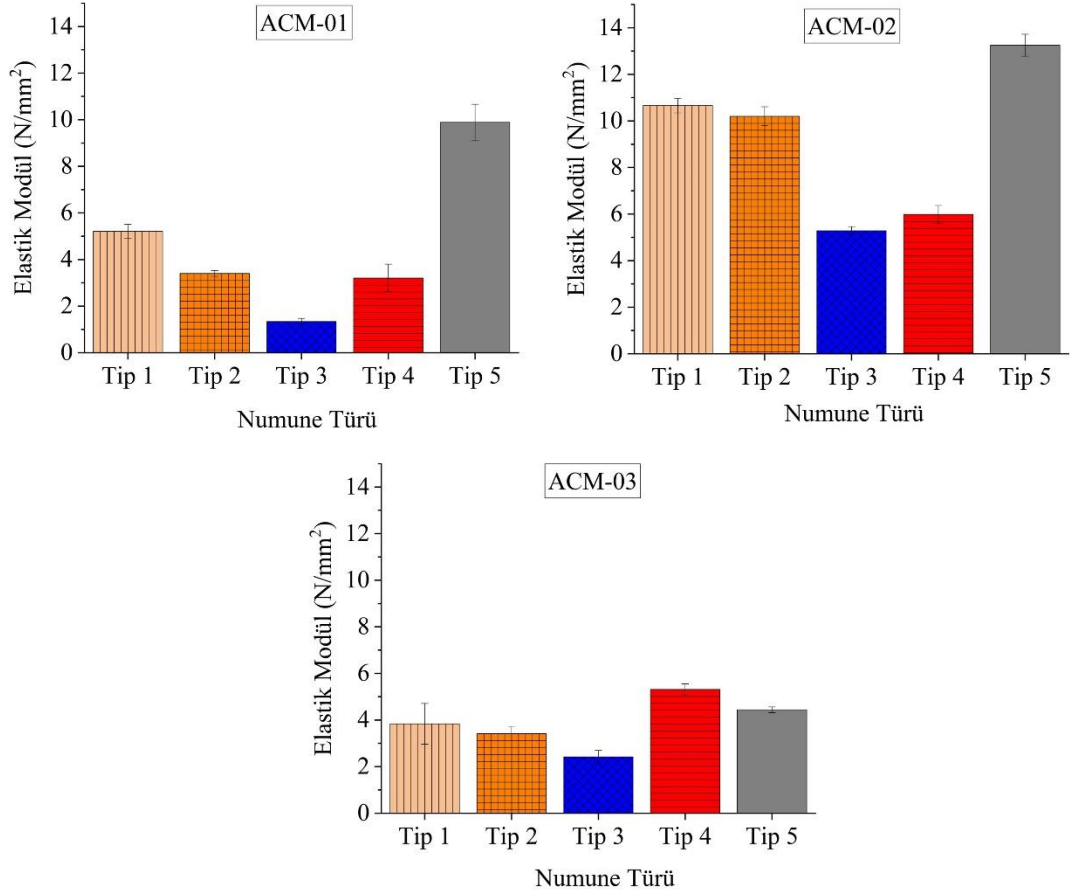
Şekil 3.4 : Numunelerin yüzde uzama değerleri.

Hamur türünün yüzde uzama üzerine etkisine bakıldığında v_e etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Artan v_e değerleri ile birlikte % uzama değerlerinde azalmaların olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç zincirler arası çapraz bağlar arttıkça zincirlerin çekme kuvveti altında birbirleri üzerinden kaymaları engellenmekte ve bu şekilde uzama değerleri azalmaktadır. Artan v_e değerleri ile azalan uzama yüzdeleri literatürde de verilmektedir (Khonakdar ve diğ, 2003; Tu ve diğ, 2021b; Zhao ve diğ, 2011).

Numunelerin elastik modül değerleri Şekil 3.5'te verilmiştir. Numune tiplerinin elastik modül üzerine etkisine bakıldığında her hamur türü için büyük ölçüde benzer değişim eğilimlerinin olduğu görülmektedir. En büyük modül değerinin ACM-03 hariç TİP 5 numunelerine ait olduğu görülürken bütün hamur türleri için en küçük değerin TİP 3 numunelerine ait olduğu görülmektedir. Dolgu desenleri ile elastik modül arasındaki ilişkide katmanlar arasındaki yapışmanın rolü söz konusudur. Katmanlar arası yapışmanın yüksek olduğu dolgu desenlerinde modül değerlerinin yüksek olduğu

literatürde bildirilmiştir (Aw ve diğ, 2018). TİP 3 deseninde katmanlar arasındaki yapışma en azdır. Bu desenin en düşük elastik modül değerine sahip olması bu şekilde açıklanabilir. TİP 1 ve TİP 4 kıyaslandığında ise TİP 1’de katmanlar arası yapışmanın daha yüksek olduğu söylenebilir. Bunun nedeni TİP 1 deseninde kafeslerin dönme sayısı daha azdır. Her bir dönme noktasında nozulün hareketinden kaynaklanan açısall boşluklar oluşmaktadır. Bu boşluklar Şekil 2.3’de TİP 4 numunesinin mikroskop görüntüsünde açıkça görülmektedir. Dönme sayısı arttıkça katmanlar arası yapışma bu boşluklardan dolayı zayıflamaktadır. Böylece TİP 4’ün katmanlar arası yapışması, TİP 1’den daha zayıftır ve daha düşük modül değeri bu şekilde açıklanabilir. TİP 2’nin modül değerleri beklenildiği gibi TİP 1 ve TİP 4 arasındadır. Kulkarni ve arkadaşları $0^{\circ}/90^{\circ}$, $15^{\circ}/-75^{\circ}$, $30^{\circ}/-60^{\circ}$, $45^{\circ}/-45^{\circ}$ ve $60^{\circ}/-30^{\circ}$ olmak üzere farklı kafes açılarındaki dolgu desenlerinin elastik modül üzerine etkilerini araştırmışlar ve en düşük modül değerini $45^{\circ}/-45^{\circ}$ kafes açısında bulurken en yüksek değer $0^{\circ}/90^{\circ}$ kafes açısı ile elde edilmiştir (Moscato ve diğ, 2016). Bu bulgular bizim sonuçlarımız ile örtüşmektedir. TİP 5’de herhangi bir katman olmadığı için katmanlar arası yapışma sorunu söz konusu olmadığından en yüksek modül değeri sahibidir.

Elastik modül değerlerine hamur türünün etkisi incelendiğinde, v_e değerleri ile elastik modül değerlerinin doğru orantılı olduğu görülmektedir. Bu sonuç klasik kauçuk elastiklik teorisi ile uyusmaktadır. Bu teoriye göre v_e arttıkça zincirlerin konformasyonel entropisi azalmakta ve zincir hareketliliğinin kısıtlanması ile polimerik malzemede yük altındaki boyutsal değişim azalmaktadır. Böylece elastik modül değerleri artarak sert bir yapı kazanmaktadırlar (Kato ve diğ, 2019). Hatta çapraz bağ sayısı ile elastik modül arasındaki ilişki doğrusal olduğundan v_e değerleri elastik modül değerlerinden hesaplanabilmektedir (Flory ve Rehner, 1943). Bizim sonuçlarımız literatür ile uyumludur.



Şekil 3.5 : Numunelerin elastik modül değerleri.

3.5 Mekanik Histerezis Sonuçları

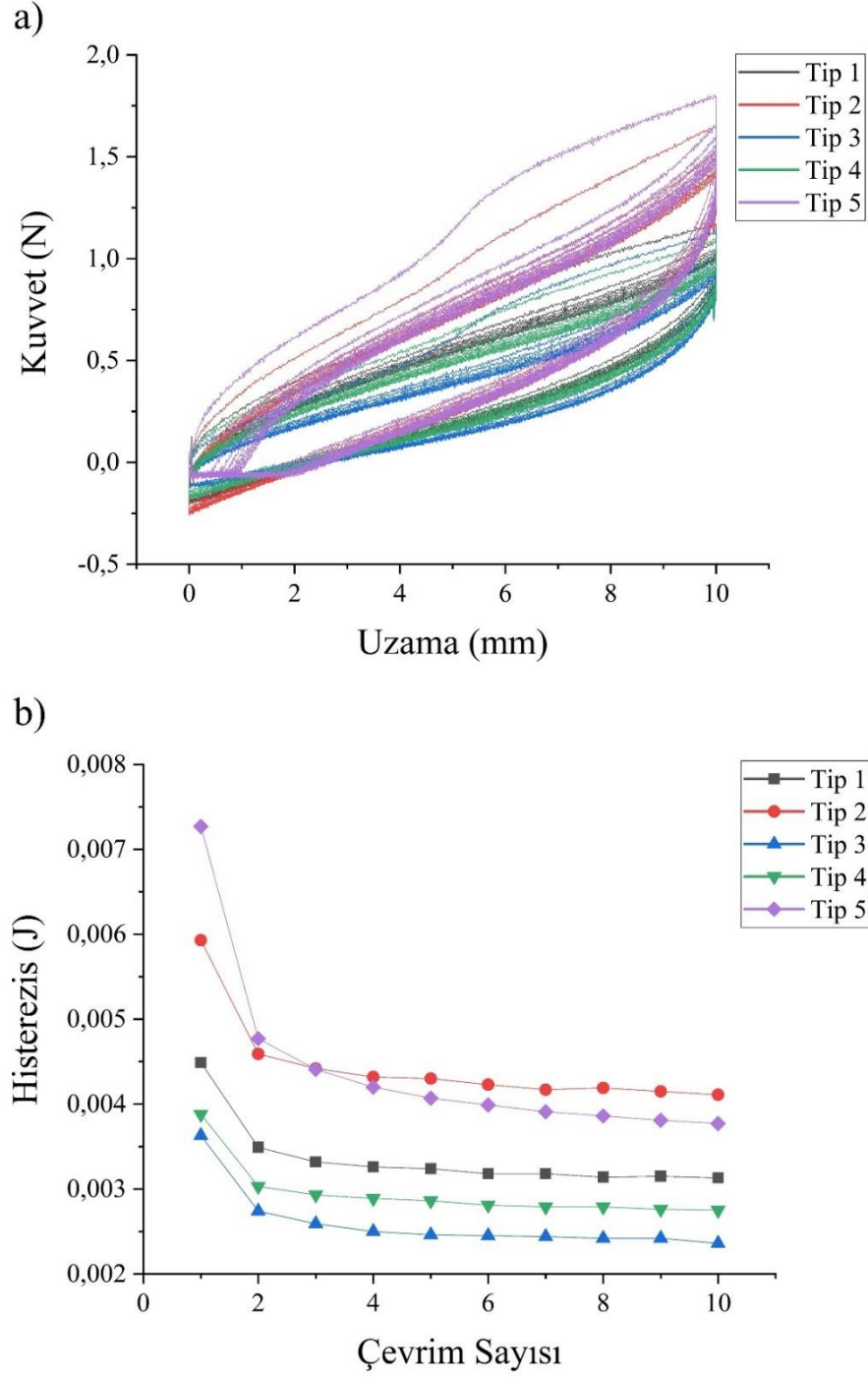
Histerezis genel olarak bir sistemin durumunun zamanla değişimini ifade eder. Bir polimerin mekanik histerezisi ise çevrimsel deformasyon sonucunda meydana gelen kısmı enerji kayıplarıdır. Bu enerji kaybı ısı olarak yayılabilir veya yapısal değişimler için harcanabilir. Bunlara bağlı olarak enerjinin bir kısmı geri kazanılabilir bir kısmı ise kalıcı olarak kaybedilebilir. Küçük gerinimlerde deformasyon tersinirdir ve enerji kaybı ısı olarak yayılır. Bunun nedeni deformasyon hızı ile polimerin durulma hızının birbirine eşit olmasıdır. Büyük gerinimlerde ise polimer domainlerinin hasar görmesinden dolayı yapıda kalıcı değişimler meydana gelir. Böyle bir durumda enerji kayıpları kalıcıdır ve deformasyon tersinmezdir (GORCE ve diğ, 1993).

Piezorezistif sensörler için deformasyon hızı ile durulma hızının birbirine mümkün olduğunca yakın olması istenir. Böylece sinyal ile gerinim arasındaki doğrusallık artarak hassasiyete ve tekrarlanabilirliğe katkı sağlar. Bu nedenlerle $\epsilon=0,2$ gerinim ve farklı gerinim hızlarında ($\dot{\epsilon} = 0,1, 1$ ve $10/\text{dk}$) yükleme-boşaltma çevrimleri ile

numunelerin histerezis eğrileri elde edilmiş ve histerezis (enerji) kayıpları (Δw) eğrilerin arasında kalan alandan hesaplanmıştır.

Elastomerik malzemeler yükleme-boşaltma çevrimleri sonucunda histerezis oluşumunun yanı sıra gerilim yumuşaması (stress softening) ve çevrim yumuşaması (cyclic softening) davranışı da sergileyebilirler. Mullins etkisi olarak da bilinen gerilim yumuşaması genellikle ilk döngüde görülür. Bu olayın ortaya çıkması gerilmenin etkisi ile elastomer mikroyapısındaki sert alanların (domain) yumuşak alanlara dönüşmesi böylece yumuşak alanların hacimsel oranının artması veya kalıcı hasarların oluşması ya da her ikisinin birden meydana gelmesi ile açıklanmaktadır. Çevrim yumuşaması ise gerilim değerinin her çevrim sonunda azalması olarak tanımlanabilir ve malzemenin yorulmasıyla ilişkilidir (Cantournet ve diğ, 2009).

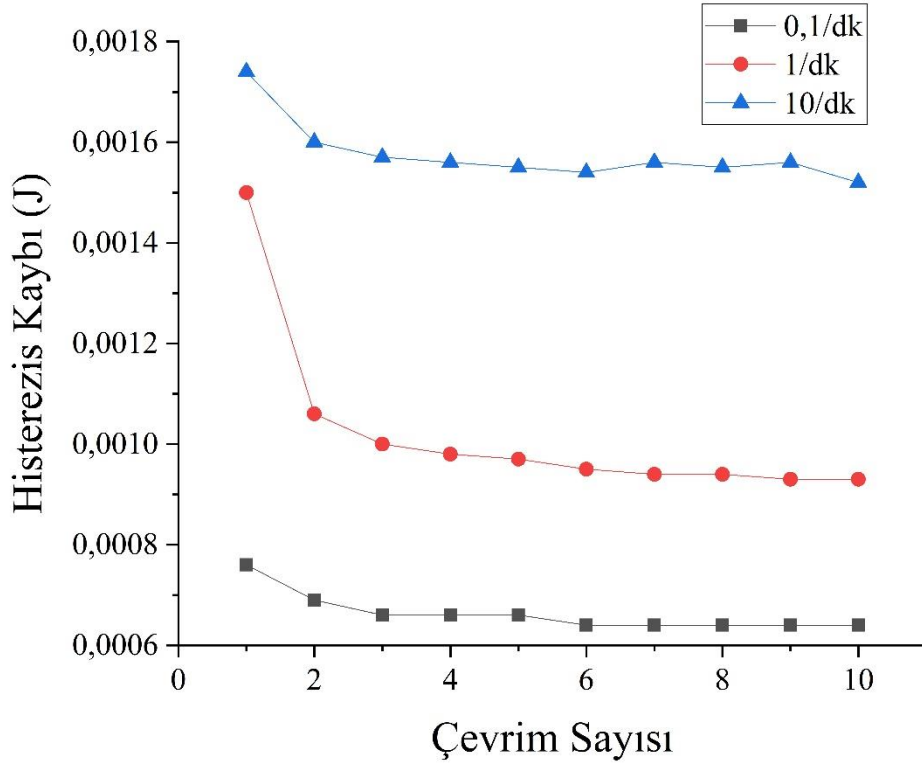
Şekil 3.6'da ACM-01 hamuruna ait farklı tiplerdeki numunelerin 10 çevrim olarak uygulanan yükleme-boşaltma çevrimleri sonucu elde edilen histerezis eğrileri ve histerezis kaybı değerleri verilmiştir. Numuneler arasında en az histeri kaybı gösteren TİP 3 iken en fazla kaybın TİP 2'de olduğu görülmektedir. Aynı tür hamur oldukları göz önünde bulundurulursa histerezis kaybı üzerine numune geometrisinin etkisi olduğu açıkça söylenebilir. Bu sonuçlar TİP 3'ün durulma yani deformasyon geri kazanım hızının daha büyük olduğunu ve sensör uygulamalarında daha iyi tepkiler verebileceğini göstermektedir. Ayrıca tüm numunelerde ilk çevrim sonunda Δw değerlerinde ani düşüşler olduğu görülmektedir. Bu durum Mullins etkisi ile açıklanabilir. Benzer davranışlar silikon kauçuk ile yapılan bir çalışmada da rapor edilmiştir (Yang ve diğ, 2022). Numuneler kıyaslandığında çevrim yumuşamasının TİP 5'te en fazla olduğu TİP 1, TİP 3 ve TİP 4'te ise oldukça az olduğu anlaşılmaktadır. Bu ise sensör performansında TİP 5'in daha kötü bir tekrarlanabilirliğe sahip olacağını göstermektedir.



Şekil 3.6 : Numunelerin histerezis eğrileri ve histerezis kaybı değerleri, $\epsilon=0,2$ ve $\dot{\epsilon}=1//dk$.

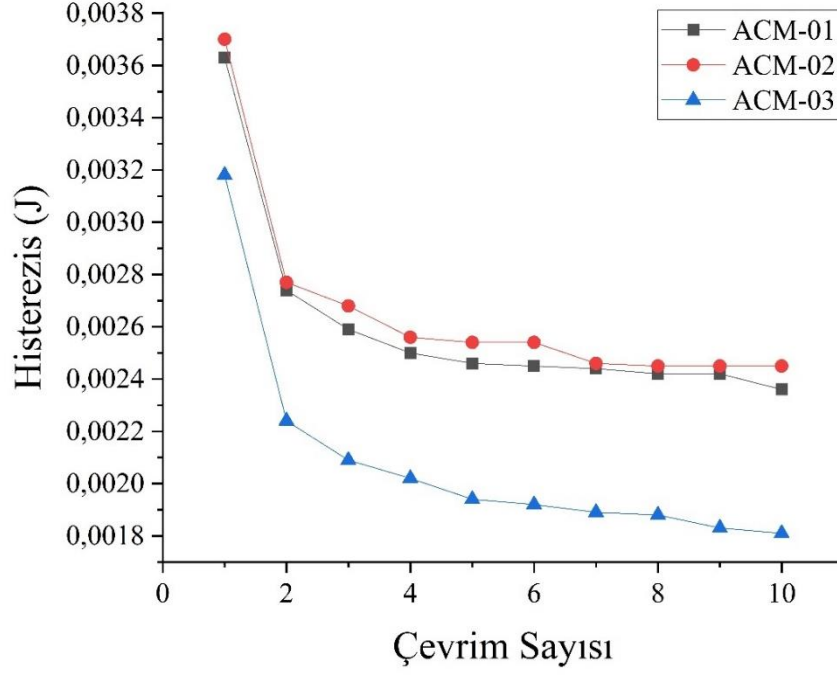
Gerinim hızı histerezis kaybı üzerine etkisi olan bir faktördür. Gerinim hızının etkisi ACM-01 hamuru TİP 3 numunesi üzerinde farklı hızlarda incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.7’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde artan gerinim hızı ile Δw değerlerinin de arttığı görülmektedir. Numunenin durulma hızının sabit olduğu göz önünde bulundurulduğunda artan gerinim hızı ile birlikte durulma hızı arasındaki fark

açıldığından Δw değerlerinin arttığı söylenebilir. Artan gerinim hızlarıyla artan histerezis değerleri literatürde de bildirilmiştir (Kar ve Bhowmick, 1997; Yang ve diğ, 2022).



Şekil 3.7 : ACM-01_Tip 3 numunesinin farklı gerinim hızlarındaki histerezis kaybı değerleri, $\epsilon=0,2$.

Histerezis kaybı değerlerine hamur türünün etkisi TİP numuneleri ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.8’de verilmiştir. ACM-01 ve ACM-02 hamurlarının histerezis değerlerinin hemen hemen aynı olduğu, ancak ACM-03 hamurunun ise oldukça küçük olduğu grafikten görülmektedir. Histerezis davranışının v_e ile ilişkili olduğu literatürden bilinmektedir (Huan ve diğ, 2017). Sonuçlardan v_e ile histerezis kaybının doğru orantılı olduğu anlaşılmaktadır. Diğer bir ifade ile numunelerin v_e değerlerini göz önünde bulundurduğumuzda tutarlı olduğu görülmektedir. ACM-01 ve ACM-02 hamurlarının v_e değerleri birbirine yakın olduğundan histerezis davranışları da yakındır, ACM-03 en az v_e değerine sahip olduğundan histerezis kaybı da en azdır.



Şekil 3.8 : Histerezis kaybı değerlerine hamur türünün etkisi, numune: TİP 3, $\epsilon=0,2$ ve $\dot{\epsilon}=1/\text{dk}$.

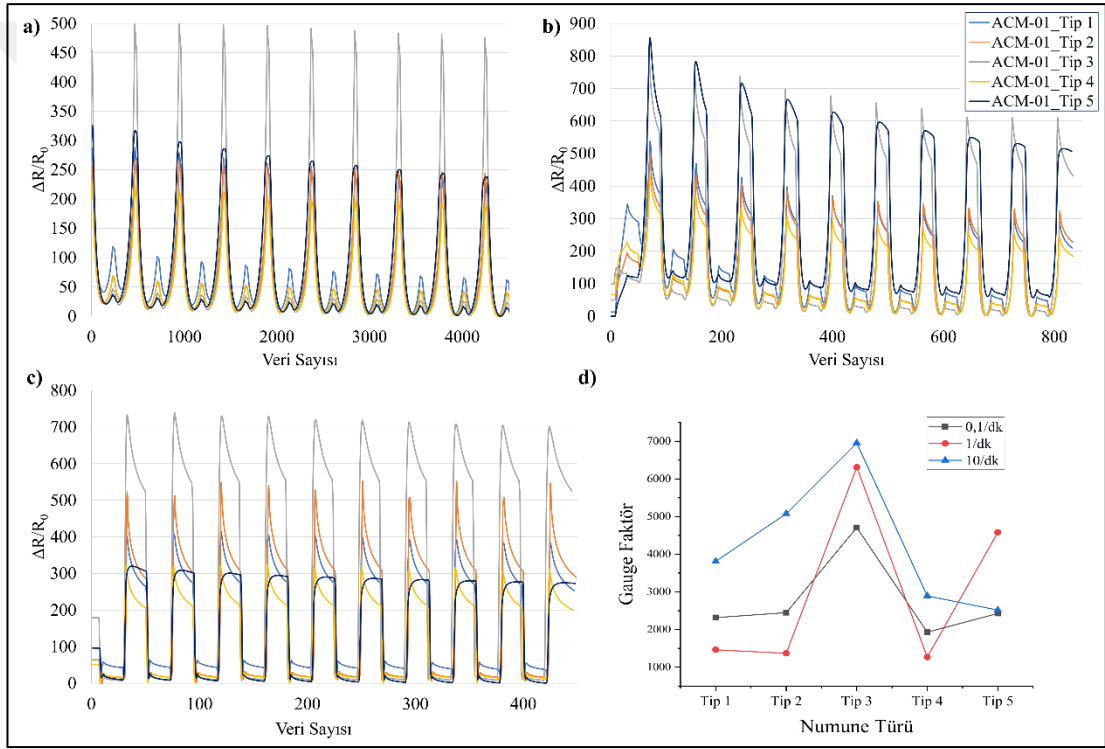
3.6 Piezorezistif Sonuçlar

3.6.1 Numune türünün etkisi

Piezorezistif etki, malzemenin gerinim esnasında elektriksel direnç değerlerinde doğrusal bir değişim göstermesidir. Bu nedenle piezorezistif etki $\Delta R/R_0$ değerlerinin yükleme-boşaltma esnasında belirlenmesi ile incelenmektedir. $\Delta R/R_0$ değerleri ne kadar büyük ise numunenin hassasiyetinin de o kadar fazla olduğu söylenebilir. $\Delta R/R_0$ değerleri üzerine malzemenin elektriksel ve mekanik özelliklerinin yanı sıra gerinim hızı ve gerinim oranı gibi test parametreleri de etki etmektedir.

İlk olarak $\Delta R/R_0$ değerlerinin numune tipine göre değişimi ACM-01 hamuruna ait numunelerin sabit $\epsilon=0,1$ gerinim ve farklı gerinim hızlarında ($\dot{\epsilon}=0,1, 1$ ve $10/\text{dk}$) yükleme-boşaltma testleri 10 çevrim boyunca incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.9’da verilmiştir. GF değerleri sensör hassasiyetinin bir ölçüsüdür ve değeri arttıkça sensör hassasiyeti de artmaktadır. GF değerleri ise 10. çevrimdeki değerlerden hesaplanmıştır. Her üç gerinim hızında en yüksek GF değerinin TİP 3’e ait olduğu görülmektedir. Bu sonuç TİP 3’ün en yüksek dirence sahip olması ile açıklanabilir. Numunelerin başlangıç ($\epsilon=0$) elektriksel dirençleri artarken GF değerlerinin de arttığı literatürde bir çok çalışmada bildirilmiştir (Hempel ve diğ, 2012). Bunların dışındaki

diğer numuneler $\dot{\epsilon}=0,1/\text{dk}$ hızında hemen hemen aynı GF değerlerine sahiptir. Ancak $\dot{\epsilon}=1/\text{dk}$ değerinde TİP 5 diğerlerinden farklılaşarak artış göstermiştir. $\dot{\epsilon}=10/\text{dk}$ hızında ise azalarak en düşük performansı sergilemiştir. Bu durum TİP 5'in direnç tepkisinin $\dot{\epsilon}$ ile çok değişken olduğunu ortaya koymaktadır. Literatürde gerinim hızı ile artan GF değerlerine rastlanıldığı gibi (Korrapati ve diğ, 2022), gerinim hızından bağımsız piezorezistif tepkilere sahip malzemeler de rapor edilmiştir (Narongthong ve diğ, 2020). Bir diğer dikkat çeken husus ise çevrim sayısı arttıkça TİP 3 $\Delta R/R_0$ maksimum değerleri büyük oranda sabit kalırken TİP 5'deki azalmaların büyük olduğudur. Buna göre TİP 3'ün daha kararlı bir tepki davranışına sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca bu durum daha önce tartışılan çevrim yumuşaması ile açıklanabilir.

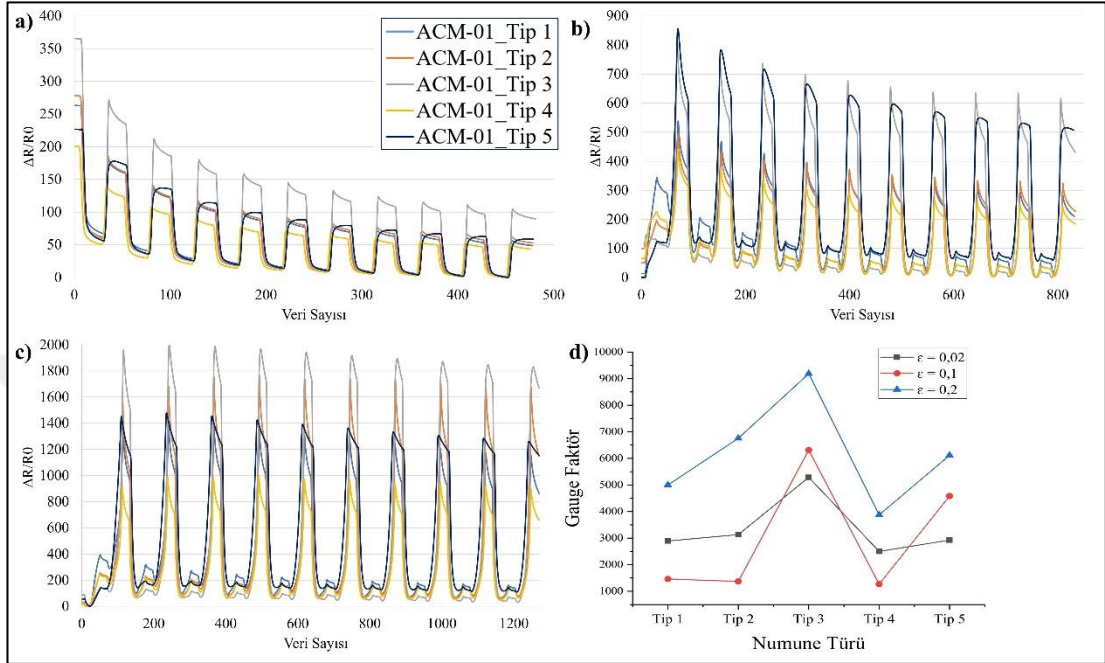


Şekil 3.9 : ACM-01 hamuruna ait numunelerin farklı gerinim hızlarında $\Delta R/R_0$ – veri sayısı grafikleri, sabit $\epsilon=0,1$. a) $\dot{\epsilon}=0,1/\text{dk}$, b) $\dot{\epsilon}=1/\text{dk}$, c) $\dot{\epsilon}=10/\text{dk}$, d) GF-numune türü grafiği, $\dot{\epsilon}=0,1/\text{dk}$, $1/\text{dk}$, $10/\text{dk}$.

3.6.2 Gerinim oranlarının etkisi

Sensör performansı gerinim oranlarına göre de değerlendirilmektedir. Düşük gerinimlerde yüksek GF değerleri istenen bir özelliktir. Bu özelliğe sahip gerinim sensörleri nabız atışları gibi çok küçük titreşimleri bile algılayabilmektedir. ACM-01 hamuruna ait numunelerin farklı gerinimlerdeki ($\epsilon=0,02$, $0,1$ ve $0,2$) direnç değişimleri $\dot{\epsilon}=1/\text{dk}$ sabit gerinim hızında 10 çevrim boyunca incelenmiş, elde edilen sinyaller ve

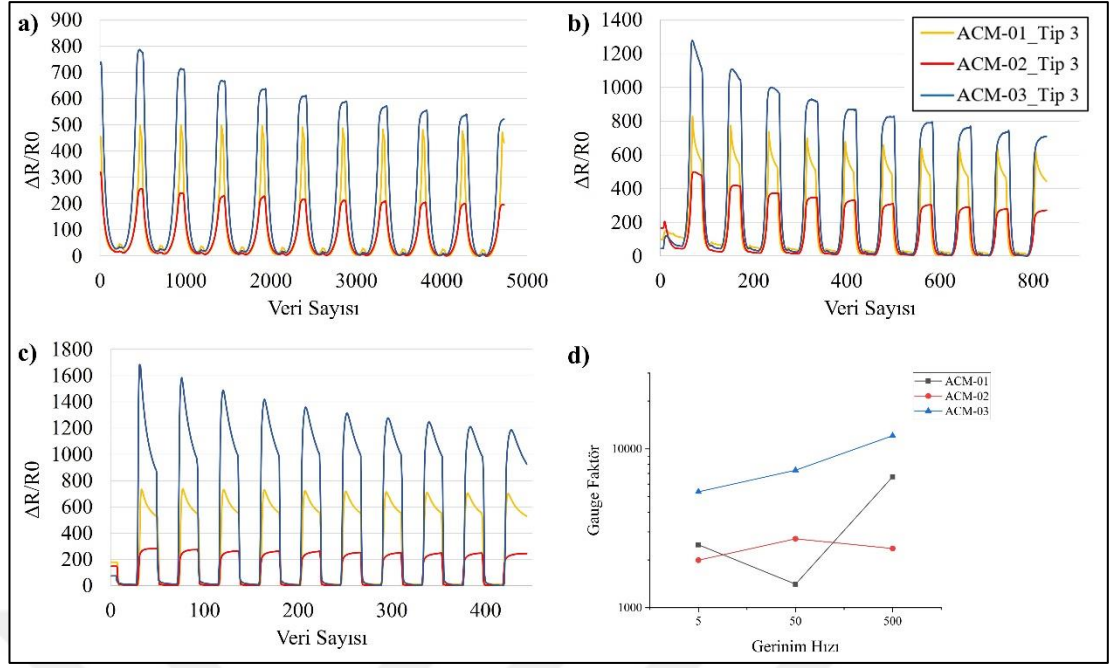
GF değerleri şekil 3.10 da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde bütün numuneler için GF değerlerine en büyük gerinim olan $\epsilon=0,2$ altında ulaşıldığı görülmektedir. Numune tipleri kıyaslandığında yine TİP 3 en yüksek GF değerine sahiptir. Bu durum daha önce tartışıldığı gibi TİP 3'ün yüksek direnci ile açıklanabilir.



Şekil 3.10 : ACM-01 hamuruna ait numunelerin farklı gerinim oranlarında $\Delta R/R_0$ – veri sayısı grafikleri, sabit $\dot{\epsilon}= 1/\text{dk}$ a) $\epsilon=0,02$, b) $\epsilon=0,1$, c) $\epsilon=0,2$, d) GF-numune türü grafiği, $\epsilon=0,02$, $0,1$ ve $0,2$.

3.6.3 Hamur türünün etkisi

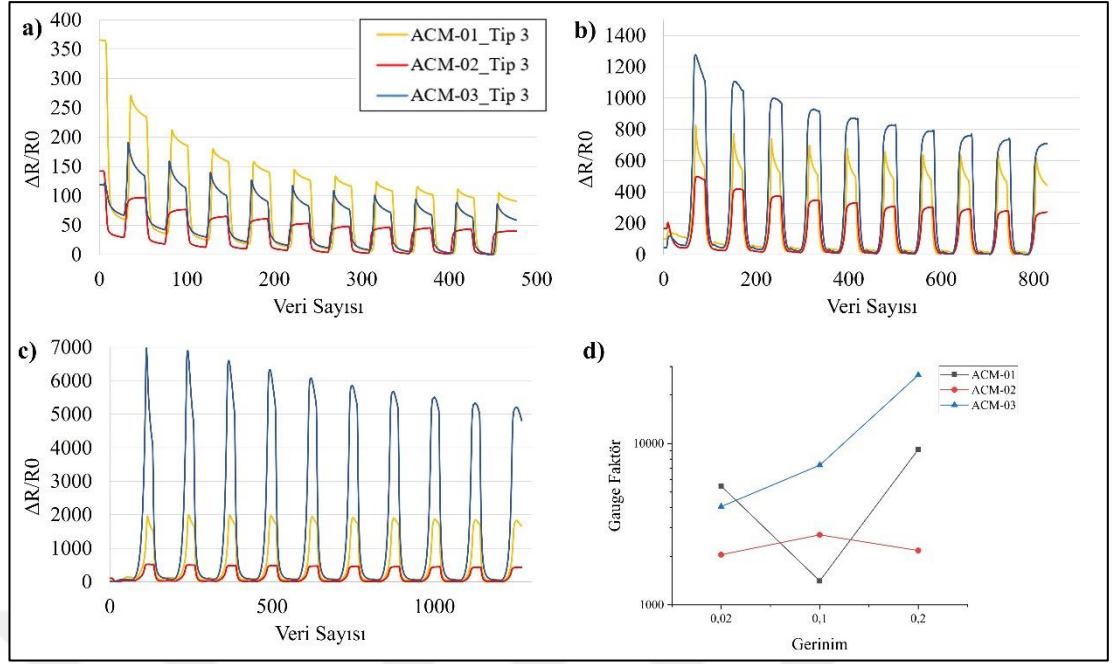
Buraya kadar yapılan çalışmalarda en yüksek GF değeri TİP 3 ile elde edildiğinden, piezorezistif özelliklere hamur türünün etkisi bu numune ile araştırılmıştır. Hamur türünün etkisi farklı gerinimlerde ve farklı gerinim hızlarında ayrı ayrı incelenmiştir. Hamur türünün etkisi sabit gerinim ($\epsilon=0,1$) ve farklı gerinim hızlarında ($\dot{\epsilon}=0,1$, 1 ve $10/\text{dk}$) incelenmiş, elde edilen sinyaller ve GF değerleri Şekil 3.11’de verilmiştir. Bütün hızlarda ACM-03’ün en yüksek GF değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum ACM-03’ün en yüksek direnç değerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi artan başlangıç elektriksel dirençleri ile GF değerlerinin arttığı literatürdeki bir çok çalışmada bildirilmiştir. Ayrıca artan hız ile ACM-01’in GF değerleri artarken, ACM-02 hıza bağlı olarak çok fazla değişim göstermemiştir. Bir diğer dikkat çeken husus ise ACM-03 sinyalleri çevrim sayısı ile git gide azalırken ACM-01 ve ACM-02 daha kararlı bir davranış göstermişlerdir.



Şekil 3.11 : Tip 3 numunesinin farklı hamurlar ile farklı gerinim hızlarında $\Delta R/R_0$ – veri sayısı grafikleri, sabit $\epsilon=0,1$. a) $\dot{\epsilon}=0,1/\text{dk}$, b) $\dot{\epsilon}=1/\text{dk}$, c) $\dot{\epsilon}=10/\text{dk}$, d) GF-gerinim hızı grafiği, $\dot{\epsilon}=0,1/\text{dk}$, $1/\text{dk}$, $10/\text{dk}$.

Farklı gerinimlerde ($\dot{\epsilon}=1/\text{dk}$ sabit gerinim hızında) hamur türünün etkisi incelendiğinde (Şekil 3.12) düşük gerinimde ($\epsilon=0,02$) en yüksek GF ACM-01’de görülürken, $\epsilon=0,1$ ve $0,2$ değerlerinde yine ACM-03 en yüksek değerlere sahiptir. GF-gerinim hızı (Şekil 3.11d) ve GF-gerinim (Şekil 3.12d) kıyaslandığında bütün GF değerlerinin hemen hemen aynı oldukları söylenebilir. En yüksek GF değeri $\epsilon=0,2$ ’de ACM-03 hamuru ve TİP 3 numunesi ile $\text{GF}=26558$ olarak belirlenmiştir. Bu sonuç polimerik malzemelerde şu ana kadar rapor edilen en yüksek GF değeridir. Literatür kıyaslaması Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Sonuç olarak ACM-03_TİP 3 numunesinin gerinim sensörü olarak biyomedikal cihazlar, giyilebilir elektronikler, robotik ve askeri uygulamalar gibi yüksek hassasiyet gerektiren alanlarda kullanılma potansiyeli olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.12 : Tip 3 numunesinin farklı hamurlar ile farklı gerinim oranlarında $\Delta R/R_0$ – veri sayısı grafikleri, sabit $\dot{\epsilon} = 1/\text{dk}$ a) $\epsilon=0,02$, b) $\epsilon=0,1$, c) $\epsilon=0,2$, d) GF-gerinim grafiği, $\epsilon=0,02, 0,1$ ve $0,2$.

Çizelge 3.2 : Polimerik malzemeler için GF literatür kıyaslaması.

Malzeme	GF	Referans	Yıl
Geniş alanlı silikon oksikarbür ince filmler	5000	(Ricohermoso ve diğ., 2022)	2022
Grafen-PDMS/CNT köprüleme	>8767.54	(Wang ve diğ., 2022)	2022
Grafen	18000	(IEEE Robotics and Automation Council. ve diğ., n.d.)	2012
Silikon Nanoteller	5000	(Neuzil ve diğ., 2010)	2010
SnS ₂ , GaSe, GeSe, tek katmanlı WSe ₂ , tek katmanlı MoSe	3933	(Yan ve diğ., 2021)	2021
B-Katkılı SiC Nanobeltler	1800	(X. X. Li ve diğ., 2020)	2020
Ferromanyetik La _{0.7} Sr _{0.3} CoO ₃ filmler	7000	(Rata ve diğ., 2008)	2008
Karbon siyah dolgulu poliakrilik kauçuk	26558	Bizim çalışmamız	2022

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında çapraz bağlanma için vulkanizasyon işlemi gerektiren kauçukların eklemeli üretimi literatürde ilk defa gerçekleştirilmiştir. Kauçuk ana polimeri olarak poliakrilik kullanılmıştır. Kauçuk hamurunda dolgu olarak karbon siyahı ve çapraz bağlama ajanı olarak üç farklı oranda diuron sistemi kullanılmıştır. 4 farklı dolgu deseninde baskılama yapılmış ve bir de çözeltiden dökme yöntemi kullanılmıştır. Çapraz bağlanma yoğunluklarının çapraz bağlayıcı sistem miktarı ile arttığı belirlenmiştir. Elektriksel direnç değerlerinin hamur türüne yani çapraz bağlanma oranına ve numune tipine bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Çapraz bağlanma yoğunluğu arttıkça direnç değerlerinin azaldığı tespit edilmiş ve en yüksek direnç değerlerinin ACM-01 hamuruna ait olduğu anlaşılmıştır. TİP 3 numunesinin direnç değeri en yüksek çıkarken diğer numune tiplerinin direnç değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Mekanik testlerden çekme dayanımı, kopma uzaması ve elastik modül değerlerinin hem hamur türüne hem de numune tipine bağlı olduğu anlaşılmıştır. En yüksek çekme dayanımına ACM-02_TİP 1 numunesine sahip iken, en düşük kopma dayanımının ise ACM-03_TİP 3 numunesine ait olduğu belirlenmiştir. Çapraz bağlanma yoğunluğu artarken kopma uzaması değerlerinin azaldığı ve en yüksek kopma uzamasına ACM-03_TİP 1 kodlu numunenin sahip olduğu anlaşılmıştır. Elastik modül değerlerinin ise yine hamur türüne ve numune tipine bağlı olarak değiştiği, en yüksek elastik modül değerinin ACM-02_TİP 5, en düşüğünün ise ACM-01_TİP 1 kodlu numunelere ait olduğu görülmüştür. Yükleme-boşaltma çevrim testleri ile belirlenen piezorezistif tepkilerin hem hamur türüne hem de numune tipine bağlı olduğu anlaşılmıştır. GF değerlerinin çapraz bağlanma yoğunluğu artarken düşmekte, elektriksel direnç değerleri artarken ise artmakta olduğu anlaşılmıştır. Gerinim hızı ve gerinim oranı gibi test parametrelerinin de GF üzerinde etkisi olduğu ve artan gerinim hızı ve oranlarında GF değerlerinin de arttığı görülmüştür. Buna bağlı olarak en yüksek GF değeri ACM-03_TİP 3 numunesi ile $\epsilon=0,2$ gerinim oranında ve $\dot{\epsilon}=10/dk$ gerinim hızında 26558 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar GF değerinin şu ana kadar literatürde bildirilen en yüksek değer olduğu tespit

edilmiştir. Sonuç olarak ACM-03_TİP 3 numunesinin çok yüksek hassasiyet gerektiren giyilebilir elektronikler, robotik ve askeri uygulamalarda gerinim sensörü olarak kullanılabileceği önerilmiştir.



KAYNAKLAR

- Abdel-Hakim, A., El-Mogy, S. A. ve Abou-Kandil, A. I.** (n.d.). Novel modification of styrene butadiene rubber/acrylic rubber blends to improve mechanical, dynamic mechanical, and swelling behavior for oil sealing applications. *POLYMERS & POLYMER COMPOSITES*. doi:10.1177/09673911211031351
- Abshirini, M., Charara, M., Marashizadeh, P., Saha, M. C., Altan, M. C. ve Liu, Y.** (2019). Functional nanocomposites for 3D printing of stretchable and wearable sensors. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 9(8), 2071–2083. doi:10.1007/s13204-019-01032-2
- Al-Ghamdi, A. A., Al-Ghamdi, A. A., Al-Turki, Y., Yakuphanoglu, F. ve El-Tantawy, F.** (2016). Electromagnetic shielding properties of graphene/acrylonitrile butadiene rubber nanocomposites for portable and flexible electronic devices. *Composites Part B: Engineering*, 88, 212–219. doi:10.1016/j.compositesb.2015.11.010
- Aw, Y. Y., Yeoh, C. K., Idris, M. A., Teh, P. L., Hamzah, K. A. ve Sazali, S. A.** (2018). Effect of printing parameters on tensile, dynamic mechanical, and thermoelectric properties of FDM 3D printed CABS/ZnO composites. *Materials*, 11(4). doi:10.3390/ma11040466
- Bikas, H., Stavropoulos, P. ve Chryssolouris, G.** (2016). Additive manufacturing methods and modeling approaches: A critical review. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 83(1–4), 389–405. doi:10.1007/s00170-015-7576-2
- Bonada, J., Pastor, M. M. ve Buj-Corral, I.** (2021). Influence of infill pattern on the elastic mechanical properties of fused filament fabrication (Fff) parts through experimental tests and numerical analyses. *Materials*, 14(18). doi:10.3390/ma14185459
- Cantournet, S., Desmorat, R. ve Besson, J.** (2009). Mullins effect and cyclic stress softening of filled elastomers by internal sliding and friction thermodynamics model. *International Journal Of Solids And Structures*, 46(11–12), 2255–2264. doi:10.1016/j.ijsolstr.2008.12.025
- Chacón, J. M., Caminero, M. A., García-Plaza, E. ve Núñez, P. J.** (2017). Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal

- selection. *Materials & Design*, 124, 143–157. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.065>
- Chen, H., Ge, P., Yan, Z., Chen, M., Dai, X., Zhuo, H., ... Zhang, T.** (2022). 3D Printable, Biomimetic Adhesive, and Self-healing Acrylic Elastomers for Customized Attachable Strain Sensor. *Chemical Engineering Journal*, 430. doi:10.1016/j.cej.2021.133111
- de Andrade, M. F. C., Nonato, R. C., Bottini, R. ve Morales, A. R.** (2020). Quality evaluation of solvent-cast 3D printing of poly(lactic acid) films. *Bulletin of Materials Science*, 43(1). doi:10.1007/s12034-019-2025-8
- Dehghanghadikolaei, A., Namdari, N. ve Fotovvati, B.** (2018.). *Additive Manufacturing Methods A Brief Overview Continuum mechanics of fluids View project Damage induced surface texturing of polymer composites View project*. <https://www.researchgate.net/publication/327701079> adresinden erişildi.
- Dong, J., Li, Y., Lin, P., Leeftang, M. A., van Asperen, S., Yu, K., ... Zhou, J.** (2020). Solvent-cast 3D printing of magnesium scaffolds. *Acta Biomaterialia*, 114, 497–514. doi:10.1016/j.actbio.2020.08.002
- Duman, B. ve Özsoy, K.** (2022). A deep learning-based approach for defect detection in powder bed fusion additive manufacturing using transfer learning. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37(1), 361–375. doi:10.17341/GAZIMMFD.870436
- el Moumen, A., Tarfaoui, M. ve Lafdi, K.** (2019). Additive manufacturing of polymer composites: Processing and modeling approaches. *Composites Part B: Engineering*, 171, 166–182. doi:10.1016/j.compositesb.2019.04.029
- Fekete, I., Ronkay, F. ve Lendvai, L.** (2021). Highly toughened blends of poly(lactic acid) (PLA) and natural rubber (NR) for FDM-based 3D printing applications: The effect of composition and infill pattern. *Polymer Testing*, 99, 107205. doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107205>
- Finch, C. A.** (1990). Polymer handbook: Third edition Edited by J. Brandrup and E. H. Immergut, Wiley-Interscience, Chichester, 1989. pp. 1175, parts VII. *British Polymer Journal*, 23(3), 277. doi:<https://doi.org/10.1002/pi.4980230318>
- Flory, P. J. ve Rehner, J.** (1943). Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics*, 11(11), 521–526. doi:10.1063/1.1723792
- Georgopoulou, A. ve Clemens, F.** (2020, 28 Temmuz). Piezoresistive Elastomer-Based Composite Strain Sensors and Their Applications. *ACS Applied Electronic Materials*. American Chemical Society. doi:10.1021/acsaelm.0c00278

- GORCE, J. N., HELLGETH, J. W. ve WARD, T. C.** (1993). Mechanical Hysteresis Of A Polyether Polyurethane Thermoplastic Elastomer. *Polymer Engineering And SCIENCE*, 33(18), 1170–1176. doi:10.1002/pen.760331804
- Gumus, O. Y., Ilhan, R. ve Canli, B. E.** (2022). Effect of Printing Temperature on Mechanical and Viscoelastic Properties of Ultra-flexible Thermoplastic Polyurethane in Material Extrusion Additive Manufacturing. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 31(5), 3679–3687. doi:10.1007/s11665-021-06510-9
- Guo, S. Z., Gosselin, F., Guerin, N., Lanouette, A. M., Heuzey, M. C. ve Therriault, D.** (2013). Solvent-cast three-dimensional printing of multifunctional microsystems. *Small*, 9(24), 4118–4122. doi:10.1002/sml.201300975
- Guo, S. Z., Yang, X., Heuzey, M. C. ve Therriault, D.** (2015). 3D printing of a multifunctional nanocomposite helical liquid sensor. *Nanoscale*, 7(15), 6451–6456. doi:10.1039/c5nr00278h
- Heaney, M. B.** (2004). *Electrical Conductivity and Resistivity*.
- Hempel, M., Nezich, D., Kong, J. ve Hofmann, M.** (2012). A Novel Class of Strain Gauges Based on Layered Percolative Films of 2D Materials. *NANO LETTERS*, 12(11), 5714–5718. doi:10.1021/nl302959a
- Hu, S. K., Chen, S., Zhao, X. Y., Guo, M. M. ve Zhang, L. Q.** (2018). The Shape-Memory Effect of Hindered Phenol (AO-80)/Acrylic Rubber (ACM) Composites with Tunable Transition Temperature. *MATERIALS*, 11(12). doi:10.3390/ma11122461
- Huan, Y., Liu, J., Wang, J., Wu, F. ve Yang, X. N.** (2017). Physical properties and morphology of crosslinked polyurethane synthesized from para-phenylene diisocyanate and polyether polyol. *Journal Of Applied Polymer Science*, 134(37). doi:10.1002/APP.45241
- Huang, H., Zhou, X., Liu, Z. ve Wang, F.** (2022). Influence of carbon black and carbon nanotube on mechanical and piezoelectric properties of γ -C2S–PZT composite. *Ceramics International*, 48(15), 22411–22418. doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.243
- Huang, P., Xia, Z. ve Cui, S.** (2018). 3D printing of carbon fiber-filled conductive silicon rubber. *Materials and Design*, 142, 11–21. doi:10.1016/j.matdes.2017.12.051
- Huang, Y., Liu, P., Zhang, Y., Qiu, H. ve Ge, Y.** (2011). Piezoresistive characteristic of conductive rubber for flexible tactile sensor. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 26(3), 443–448. doi:10.1007/s11595-011-0246-9

- Hull, C. W. ve Arcadia, C.** (n.d.). *United States Patent (19) Hull (54) (75) (73) 21) 22 (51) 52) (58) (56) Apparatus For Production Of Three-Dimensional Objects By Stereo Photography.*
- IEEE Robotics and Automation Council, IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems. ve IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems.** (n.d.). *25th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems : MEMS 2012, Paris, France, 29 January-2 February 2012.*
- Jandyal, A., Chaturvedi, I., Wazir, I., Raina, A. ve Ul Haq, M. I.** (2022). 3D printing – A review of processes, materials and applications in industry 4.0. *Sustainable Operations and Computers*, 3, 33–42. doi:10.1016/j.susoc.2021.09.004
- Jha, A. ve Bhowmick, A. K.** (1998). Influence of dynamic vulcanization and phase interaction on the swelling behavior of the thermoplastic elastomeric blends of nylon-6 and acrylate rubber in various solvents and oil. *Journal Of Applied Polymer Science*, 69(12), 2331–2340. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19980919)69:12<2331::AID-APP4>3.0.CO;2-9
- Kar, K. K. ve Bhowmick, A. K.** (1997). High-strain hysteresis of rubber vulcanizates over a range of compositions, rates, and temperatures. *Journal Of Applied Polymer Science*, 65(7), 1429–1439.
- Karaağaç, B., Ercan Kalkan, M. ve Deniz, V.** (2017). End of life tyre management: Turkey case. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 19(1), 577–584. doi:10.1007/s10163-015-0427-2
- Kato, K., Ikeda, Y. ve Ito, K.** (2019). Direct Determination of Cross-Link Density and Its Correlation with the Elastic Modulus of a Gel with Slidable Cross-Links. *ACS Macro Letters*, 8(6), 700–704. doi:10.1021/acsmacrolett.9b00238
- Ke, K., Wang, Y., Li, Y., Yang, J., Pötschke, P. ve Voit, B.** (2019). Nuomici-Inspired Universal Strategy for Boosting Piezoresistive Sensitivity and Elasticity of Polymer Nanocomposite-Based Strain Sensors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(38), 35362–35370. doi:10.1021/acsami.9b13510
- Khonakdar, H. A., Morshedien, J., Wagenknecht, U. ve Jafari, S. H.** (2003). An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer*, 44(15), 4301–4309. doi:https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00363-X
- Khosravani, M. R. ve Reinicke, T.** (2020). On the environmental impacts of 3D printing technology. *Applied Materials Today*, 20. doi:10.1016/j.apmt.2020.100689
- Klingender, R. C.** (n.d.). *Handbook of Specialty Elastomers.*

- Korrapati, M., Chauhan, S., Tang, Y. ve Gupta, D.** (2022). Microstructured Scales in Porous Piezoresistive Vibration Sensor with Strain-Rate-Adaptive Gauge Factor. *Macromolecular Materials and Engineering*, n/a(n/a), 2200132. doi:<https://doi.org/10.1002/mame.202200132>
- Kruzelak, J., Kvasnicakova, A., Hlozekova, K. ve Hudec, I.** (2020). Influence of dicumyl peroxide and Type I and II co-agents on cross-linking and physical-mechanical properties of rubber compounds based on NBR. *PLASTICS RUBBER AND COMPOSITES*, 49(7), 307–320. doi:10.1080/14658011.2020.1747159
- Kwon, Y. D., Roh, K. T., Kim, S. S. ve Doh, J. H.** (2014). Regression of the Recovery Rate of ACM Rubber Gasket for Long-Term Performances. *JOURNAL OF TESTING AND EVALUATION*, 42(3), 557–567. doi:10.1520/JTE20120354
- Lalegani Dezaki, M., Mohd Ariffin, M. K. A. ve Hatami, S.** (2021, 2 Nisan). An overview of fused deposition modelling (FDM): research, development and process optimisation. *Rapid Prototyping Journal*. Emerald Group Holdings Ltd. doi:10.1108/RPJ-08-2019-0230
- Laser Metal Deposition & 3D Printing Solutions. (2022). 25 Temmuz 2022 tarihinde <https://hybridmanutech.com/> adresinden erişildi.
- Lee, B. H., Chang, Y. W. ve Lim, H. M.** (2015). Preparation and Characterizations of Polymethylmethacrylate (PMMA)/Acrylate Rubber (ACM) Blend for Light Diffuser Applications. *Elastomers And Composites*, 50(1), 49–54. doi:10.7473/EC.2015.50.1.049
- Lee, J. Y., An, J. ve Chua, C. K.** (2017, 1 Haziran). Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Applied Materials Today*. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.apmt.2017.02.004
- Li, C. L., Ji, X. X., Lyu, Y. ve Shi, X. Y.** (2019). A strengthening approach for damping property and shape memory property of acrylic rubber/polylactide blends. *Journal Of Elastomers And Plastics*, 51(7–8), 626–643. doi:10.1177/0095244318808032
- Li, X. X., Gao, F. M., Wang, L., Chen, S. L., Deng, B., Chen, L., ... Wu, T.** (2020). Giant Piezoresistance in B-Doped SiC Nanobelts with a Gauge Factor of-1800. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 12(42), 47848–47853. doi:10.1021/acsami.0c13800
- Li, Y., Luo, S., Yang, M. C., Liang, R. ve Zeng, C.** (2016). Poisson Ratio and Piezoresistive Sensing: A New Route to High-Performance 3D Flexible and Stretchable Sensors of Multimodal Sensing Capability. *Advanced Functional Materials*, 26(17), 2900–2908. doi:10.1002/adfm.201505070
- Lin, Q., Lu, Y. B., Ren, W. T. ve Zhang, Y.** (2015). The grafting reaction of epoxidized natural rubber with carboxyl ionic liquids and the ionic

conductivity of solid electrolyte composites. *RSC Advances*, 5(109), 90031–90040. doi:10.1039/c5ra13457a

Ma, C., Jiang, L., Wang, Y., Gang, F., Xu, N., Li, T., ... Sun, X. (2019). 3D printing of conductive tissue engineering scaffolds containing polypyrrole nanoparticles with different morphologies and concentrations. *Materials*, 12(15). doi:10.3390/ma12152491

Maharjan, S., Samoei, V. K., Amili, O., Sano, K., Honma, H. ve Jayatissa, A. H. (2022). Design and Fabrication of a Graphene/Polyvinylidene Fluoride Nanocomposite-Based Airflow Sensor. *ACS Omega*, 7(9), 7981–7988. doi:10.1021/acsomega.1c07101

Mai, H., Mutlu, R., Tawk, C., Alici, G. ve Sencadas, V. (2019). Ultra-stretchable MWCNT-Ecoflex piezoresistive sensors for human motion detection applications. *Composites Science And Technology*, 173, 118–124. doi:10.1016/j.compscitech.2019.02.001

Meng, X. W. ve Zhao, Y. L. (2016). The Design and Optimization of a Highly Sensitive and Overload-Resistant Piezoresistive Pressure Sensor. *Sensors*, 16(3). doi:10.3390/s16030348

Methods of 3D Printing. (2019).

Miao, Z., Seo, J. ve Hickner, M. A. (2018). Solvent-cast 3D printing of polysulfone and polyaniline composites. *Polymer*, 152, 18–24. doi:10.1016/j.polymer.2018.05.055

Moscato, S., Bahr, R., Le, T., Pasian, M., Bozzi, M., Perregrini, L. ve Tentzeris, M. M. (2016). Infill-Dependent 3-D-Printed Material Based on NinjaFlex Filament for Antenna Applications. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 15, 1506–1509. doi:10.1109/LAWP.2016.2516101

Mullaveettil, F. N., Dauksevicius, R. ve Wakjira, Y. (2021). Strength and elastic properties of 3D printed PVDF-based parts for lightweight biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 120, 104603. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104603

Nag, A. ve Mukhopadhyay, S. C. (2022). Fabrication and implementation of carbon nanotubes for piezoresistive-sensing applications: A review. *Journal Of Science-Advanced Materials And Devices*, 7(1). doi:10.1016/j.jsamd.2021.100416

Narongthong, J., Wiessner, S., Hait, S., Sirisinha, C. ve Stockelhuber, K. W. (2020). Strain-rate independent small-strain-sensor: Enhanced responsiveness of carbon black filled conductive rubber composites at slow deformation by using an ionic liquid. *Composites Science And Technology*, 188. doi:10.1016/j.compscitech.2019.107972

- Neuzil, P., Wong, C. C. ve Reboud, J.** (2010). Electrically Controlled Giant Piezoresistance in Silicon Nanowires. *Nano Letters*, 10(4), 1248–1252. doi:10.1021/nl9037856
- Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T. Q. ve Hui, D.** (2018, 15 Haziran). Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.compositesb.2018.02.012
- Nonato, R. C., Mei, L. H. I., Bonse, B. C., Chinaglia, E. F. ve Morales, A. R.** (2019). Nanocomposites of PLA containing ZnO nanofibers made by solvent cast 3D printing: Production and characterization. *European Polymer Journal*, 114, 271–278. doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.02.026
- Rata, A. D., Herklotz, A., Nenkov, K., Schultz, L. ve Dorr, K.** (2008). Strain-induced insulator state and giant gauge factor of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ films. *Physical Review Letters*, 100(7). doi:10.1103/PhysRevLett.100.076401
- Ricohermoso, E., Klug, F., Schlaak, H., Riedel, R. ve Ionescu, E.** (2022). Microstrain-range giant piezoresistivity of silicon oxycarbide thin films under mechanical cyclic loads. *Materials & Design*, 213. doi:10.1016/j.matdes.2021.110323
- Rismalia, M., Hidajat, S. C., Permana, I. G. R., Hadisujoto, B., Muslimin, M. ve Triawan, F.** (2019). Infill pattern and density effects on the tensile properties of 3D printed PLA material. *Journal of Physics: Conference Series*, 1402(4), 044041. doi:10.1088/1742-6596/1402/4/044041
- Savran, H. Ö.** (n.d.). *Elastomer Teknolojisi - I.*
- Selvan, N. T., Eshwaran, S. B., Das, A., Stöckelhuber, K. W., Wießner, S., Pötschke, P., ... Heinrich, G.** (2016). Piezoresistive natural rubber-multiwall carbon nanotube nanocomposite for sensor applications. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 239, 102–113. doi:10.1016/j.sna.2016.01.004
- Shahrubudin, N., Lee, T. C. ve Ramlan, R.** (2019). An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications. *Procedia Manufacturing* içinde (C. 35, ss. 1286–1296). Elsevier B.V. doi:10.1016/j.promfg.2019.06.089
- Simpson ve Richard B.** (2002). *Rubber Basics*. <http://www.rapra.net> adresinden erişildi.
- Singh, J., Pandey, P. M., Kaur, T. ve Singh, N.** (2021). A comparative analysis of solvent cast 3D printed carbonyl iron powder reinforced polycaprolactone polymeric stents for intravascular applications. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 109(9), 1344–1359. doi:10.1002/jbm.b.34795
- Singh, M., Haring, A. P., Tong, Y., Cesewski, E., Ball, E., Jasper, R., Johnson, B. N.** (2019). Additive Manufacturing of Mechanically Isotropic Thin

Films and Membranes via Microextrusion 3D Printing of Polymer Solutions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(6), 6652–6661. doi:10.1021/acsami.8b22164

Sood, A. K., Ohdar, R. K. ve Mahapatra, S. S. (2010). Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts. *Materials & Design*, 31(1), 287–295. doi:https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.06.016

Su, A. ve Al'Aref, S. J. (2018). History of 3D printing. *3D Printing Applications in Cardiovascular Medicine* içinde (ss. 1–10). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-803917-5.00001-8

Taherkhani, B., Azizkhani, M. B., Kadkhodapour, J., Anaraki, A. P. ve Rastgordani, S. (2020). Highly sensitive, piezoresistive, silicone/carbon fiber-based auxetic sensor for low strain values. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 305. doi:10.1016/j.sna.2020.111939

Tofail, S. A. M., Koumoulos, E. P., Bandyopadhyay, A., Bose, S., O'Donoghue, L. ve Charitidis, C. (2017). Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. 25 Temmuz 2022 tarihinde <https://www.materialstoday.com/amorphous/articles/s1369702117301773/> adresinden erişildi.

TSE EN ISO 1183-1 (2013) Plastikler- Gözeneksiz plastiklerin yoğunluk tayin metotları-Bölüm 1 Daldırma metodu, sıvı piknometre metodu ve titrasyon metodu. (n.d.).

Tu, J., Shi, X., Jing, Y., Zou, H., Kadlcak, J., Yong, Z., ... Liu, G. (2021a). Relationships of tensile strength with crosslink density for the high-carbon black-filled EPDM compounds with various softeners. *Polymer Engineering & Science*, 61(8), 2213–2221. doi:https://doi.org/10.1002/pen.25750

Tu, J., Shi, X., Jing, Y., Zou, H., Kadlcak, J., Yong, Z., ... Liu, G. (2021b). Relationships of tensile strength with crosslink density for the high-carbon black-filled EPDM compounds with various softeners. *Polymer Engineering & Science*, 61(8), 2213–2221. doi:https://doi.org/10.1002/pen.25750

United States Patent (19) *Crump (54) Apparatus And Method For Creating Three-Dimensional Objects*. (n.d.).

Wan, C. C., Zhang, L. Y., Yong, K. T., Li, J. ve Wu, Y. Q. (2021). Recent progress in flexible nanocellulosic structures for wearable piezoresistive strain sensors. *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY C*, 9(34), 11001–11029. doi:10.1039/d1tc02360h

Wang, L., Zhang, F., Su, W. G., Xu, X. Y., Li, A. Q., Li, Y. L., ... Sun, Y. (2022). Green Manufacturing of Flexible Sensors with a Giant Gauge Factor: Bridging Effect of CNT and Electric Field Enhancement at the

- Percolation Threshold. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(22). doi:10.1021/acsami.2c04296
- Wong, K.** (2012). K.V. Wong, A.Hernandez, “A Review of Additive Manufacturing,” ISRN Mechanical Engineering, Vol 2012 (2012), Article ID 208760, 10 pages. *ISRN Mechanical Engineering*, 2012. doi:10.5402/2012/208760
- Xiang, D., Zhang, X., Han, Z., Zhang, Z., Zhou, Z., Harkin-Jones, E., ... Li, Y.** (2020). 3D printed high-performance flexible strain sensors based on carbon nanotube and graphene nanoplatelet filled polymer composites. *Journal of Materials Science*, 55(33), 15769–15786. doi:10.1007/s10853-020-05137-w
- Xu, C., Bouchemit, A., L’Espérance, G., Laberge Lebel, L. ve Therriault, D.** (2017). Solvent-cast based metal 3D printing and secondary metallic infiltration. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(40), 10448–10455. doi:10.1039/c7tc02884a
- Yan, W. J., Fuh, H. R., Lv, Y. H., Chen, K. Q., Tsai, T. Y., Wu, Y. R., ... Wu, H. C.** (2021). Giant gauge factor of Van der Waals material based strain sensors. *Nature Communications*, 12(1). doi:10.1038/s41467-021-22316-8
- Yang, T. T., Shui, Y., Wei, C. S., Huang, L. Z., Yang, C. W., Sun, G. A., ... Liu, D.** (2022). Effect of cyclic straining with various rates on stress softening/hysteresis and structural evolution of filled rubber: A time-resolved SANS study. *Composites Part B-Engineering*, 242. doi:10.1016/j.compositesb.2022.110100
- Yao, B., Liu, Z., Liu, X., Sun, F., Cao, Z., Ren, Y., ... Li, X.** (2022). Improvement of Mechanical and Thermal Properties of Cationic Waterborne Polyurethane by Using an Amino-Rich Multifunctional Macromolecular Crosslinking Agent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(16), 5484–5492. doi:10.1021/acs.iecr.1c04988
- Yong, S., Chapman, J. ve Aw, K.** (2022). Soft and flexible large-strain piezoresistive sensors: On implementing proprioception, object classification and curvature estimation systems in adaptive, human-like robot hands. *Sensors And Actuators A-Physical*, 341. doi:10.1016/j.sna.2022.113609
- Zhang, J. ve Feng, S. Y.** (2003). Effect of crosslinking on the conductivity of conductive silicone rubber. *Journal Of Applied Polymer Science*, 89(13), 3471–3475. doi:10.1002/app.12560
- Zhang, S., Cai, L., Li, W., Miao, J., Wang, T., Yeom, J., ... Wang, C.** (2017). Fully Printed Silver-Nanoparticle-Based Strain Gauges with Record High Sensitivity. *Advanced Electronic Materials*, 3(7). doi:10.1002/aelm.201700067
- Zhao, F., Bi, W. N. ve Zhao, S. G.** (2011). Influence of Crosslink Density on Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates. *Journal Of*

Macromolecular Science Part B-Physics, 50(7), 1460–1469.
doi:10.1080/00222348.2010.507453

Url-1 <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/3d-printing-industry-analysis>>, erişim tarihi 25.07.2022.

Url-2 <www.jabil.com/blog/3d-printing-trends-show-positive-outlook.html >, erişim tarihi 25.07.2022.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Semih CEYHAN
Doğum Tarihi ve Yeri :
E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Yüksek Lisans** : 2022, Bursa Teknik Üniversitesi, Polimer Malzeme Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Patent:** Akrilik Kauçuk (ACM) Esaslı Piezorezistif Gerinim Sensörü (Başvuru aşamasında)