

PVA/GO ve PVA/rGO Polimerik Nanokompozit Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Canan AKSU CANBAY^{1*}, Nihan ÜNLÜ²

^{1,2} Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Elazığ/TÜRKİYE

¹ caksu@firat.edu.tr, ² nhnunu@gmail.com

(Geliş/Received: 08/07/2020;

Kabul/Accepted: 20/08/2020)

Öz: Son yıllarda çeşitli yapılarıdaki kompozit malzemeler içerisinde, özellikle polimerik nanokompozit malzemelerin önemi ve kullanım alanı giderek artmaktadır. Bu çalışmada Hummers metoduyla sentezlenen GO ve GO'nun indirgenmesiyle elde edilen rGO katkı maddeleri aynı oranda kullanılarak, PVA matrisli nanokompozit malzemeler üretilmiştir. Malzemelerin kimyasal analizi XRD ve EDX cihazları, morfolojik özellikleri ise SEM cihazı ile belirlenmiştir. FT-IR analizi malzemelerin yapısal karakterizasyonu, DSC/TGA ise termal karakterizasyonu için kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler: rGO, GO nanomalzemesi, polimerik kompozitler, PVA.

Production and Characterization of PVA/GO and PVA/rGO Polymeric Nanocomposite Materials

Abstract: In recent years, the importance and usage of polymeric nanocomposite materials among the composite materials in various structures have been increasing. In this study, nanocomposite materials with PVA matrix were produced by using rGO additive obtained by reduction of GO and GO additive synthesized by Hummers method. Chemical analysis of materials was determined by XRD and EDX devices, and morphological properties were determined by SEM device. FT-IR analysis was used for structural characterization of materials, DSC/TGA analyses were used for thermal characterization.

Key words: rGO, GO nanomaterial, polymeric composites, PVA.

1. Giriş

Nanomalzemesi yapılarında karbon atomu bulundurup bulundurmamalarına göre organik veya inorganik nanomalzemesi olmak üzere iki ayrı grupta incelenirler. Örneğin grafen, karbon atomlarının oluşturduğu altıgen yapıların bal peteği şeklinde dizilmesiyle oluşan düzlemsel ve bilimde çığır açan organik bir nanomalzemesidir. Yüksek mukavemeti, iyi iletkenliği ve yüksek termal kararlılığı sayesinde polimer kompozitlerinde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır [1]. 19.yy başlarından beri Hummers-Offeman, Brodie ve Staundenmaier gibi yöntemlerle sentezlenebilen grafen oksit (GO) nanomalzemesinin yapısında oksijen ve hidroksil grupları var olduğundan dolayı yüksek derecede hidrofilik özellik gösterir. Bu özellik sayesinde dengeli sulu kolloitler oluşturabilen GO, endüstriyel alanda oldukça avantajlı bir malzemedir [2]. Uygun çözücü içerisinde kolay dağılabilen GO dielektrik yapıda ve üstün mekanik özelliklere sahip bir materyaldir. "sp²" bağlarının kopmasıyla GO, elektriksel iletken özelliğinden yalıtkan özelliğe geçiş yapabilmektedir. Grafen oksitinin sahip olduğu üstün özelliklerden birisi de yapısındaki oksijen içeren grupların uzaklaştırılmasıyla grafen benzeri yapıya indirgenmesidir. Bu yöntemle elde edilen grafen benzeri yapı, indirgenmiş grafen oksit (rGO) olarak bilinmektedir. Hidrofobik özellik gösteren indirgenmiş grafen oksit, az katmanlı yapıya sahip olması sebebiyle grafen ile benzerlik gösterir [3]. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit nanomalzemesi sensörler, fotodetektörler, güneş panelleri ve enerji depolama aygıtları gibi birçok uygulama alanında yer almakla beraber polimerik kompozitlerde de dolgu maddesi olarak kullanılmaktadırlar.

Kompozit malzemelerin üretiminde matris olarak metal ve seramiklerden çok polimerler, özellikle de termoplastik yapıdaki polimerler kullanılmaktadır [4]. Polimerlerin kolay işlenebilmesi, esnek yapıya ve düşük yoğunluğa sahip olması, bu duruma sebep olarak düşünülmektedir [5]. Polimerik nanokompozit malzemelerin termal, elektriksel, yapısal gibi bazı özellikleri farklılık gösterebilir. Bu farklılaşma, polimerin ve dolgu malzemelerinin kimyasal özelliklerine, kullanılan polimerin kristalin oranına ya da polimer zincirlerinin düzenine bağlıdır [6].

Polimerik nanokompozitler, temelde dolgu maddesi ve matris olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Dolgu maddesi olarak genellikle nano boyutlu tanecik, lif veya tüp formundaki bileşenler kullanılmaktadır. Matris

* Sorumlu yazar: caksu@firat.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0002-5151-4576, ² 0000-0002-5410-6551.

olarak adlandırılan nanokompozit bileşeni ise dolgu maddelerinin yerleştiği yapılardır. Polimer matrisli nanokompozit malzemelerin sentezinde yaygın olarak eriyikten harmanlama, çözücü metodu ve yerinde polimerizasyon olmak üzere üç yöntem kullanılmaktadır [7, 8]. Eriyikten harmanlama metodunda, genellikle çift vidalı ekstrüder makinası kullanılmaktadır. Ekstrüder cihazının içerisine giren polimer, basınç ve sıcaklık gibi bazı faktörlerin etkisiyle eritilerek nanotanecek, nanotüp ve nanolif gibi nanomalzemeler ile karıştırılır. Bu yöntem ile oluşan polimerik nanokompozit şerit, lif veya tüp formundadır [9]. Çözücü metodunda ise polimer malzemenin yapısına göre farklı çözücüler kullanılarak elde edilen polimer çözeltileri ile dolgu maddeleri karıştırılır ve nanokompozitler üretilir [10]. Yerinde polimerizasyon yönteminde dolgu maddesi olarak kullanılan nanomalzemeler, polimerizasyon sırasında sıvı haldeki polimer monomerine direkt olarak ilave edilir. Dolgu maddesi ile birlikte gerçekleştirilen polimerizasyon işleminde, dolgu maddelerinin polimerin yapı taşı olan monomerler ile bağlanmaları sağlanmaktadır [11].

Bu çalışmada polivinil alkol (PVA) matrisine aynı kompozisyonlarda farklı dolgu maddeleri {grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO)} eklenerek PVA/GO (100/0.03) ve PVA/rGO (100/0.03) polimerik nanokompozitler elde edilmiştir. Üretilen malzemelerin yapısal, termal, morfolojik ve kimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, dolgu malzemesi olarak kullanılan grafen oksit (GO) nanomalzemesinin sentezi, önceki çalışmamızda tarif edildiği gibi Hummers yöntemi ile gerçekleştirilmiştir [12]. Yine dolgu malzemesi olarak kullanılan indirgenmiş grafen oksit (rGO) nanomalzemesi, Hummers yöntemi ile elde edilen grafen oksitten kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir [13]. İndirgenmiş grafen oksit nanomalzemesinin üretimi için GO/Hidrazin Hidrat karışımı, 1/100 oranında alınmıştır.

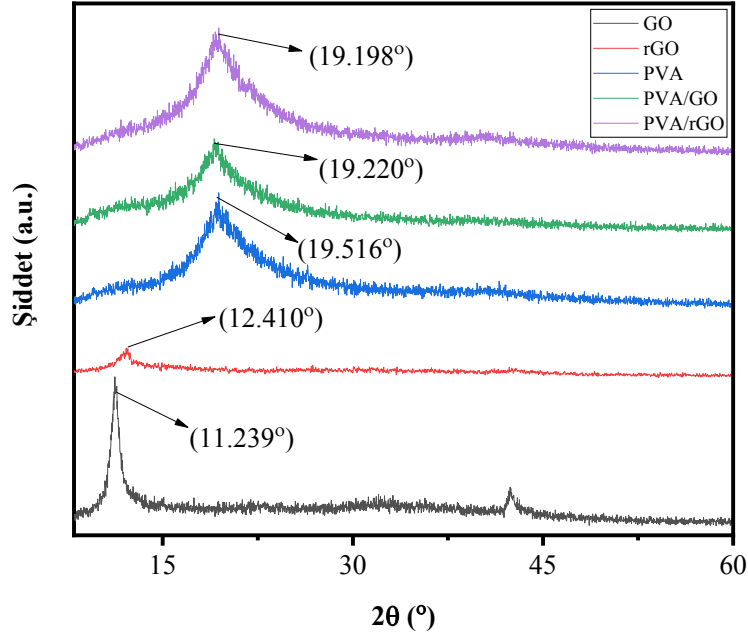
Üretilen nanokompozit malzemelerde matris olarak kullanılan PVA çözeltisi, önceki çalışmamızda bahsedildiği şekilde hazırlanmıştır [14]. PVA/GO nanokompozit malzemesinin üretimi için, hazırlanan 100 ml PVA çözeltisine 0.03 g GO ilave edilmiştir. Daha sonra karışım, bir ultrasonik karıştırıcıda 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Son olarak, elde edilen homojen karışımın kurumması için çözelti, 48 saat boyunca oda sıcaklığında bırakılmıştır. Bu işlemlerden sonra 100/0.03 oranındaki PVA/GO nanokompozit malzemesi elde edilmiştir. PVA/GO nanokompozitinin üretiminde kullanılan bu sentez adımları, PVA/rGO (100/0.03) nanokompozitinin sentezi için de uygulanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Karakterizasyon yöntemlerinden elde edilen sonuçlar dört ayrı bölümde verilmiştir.

3.1. X-ışını kırınım (XRD) analizi

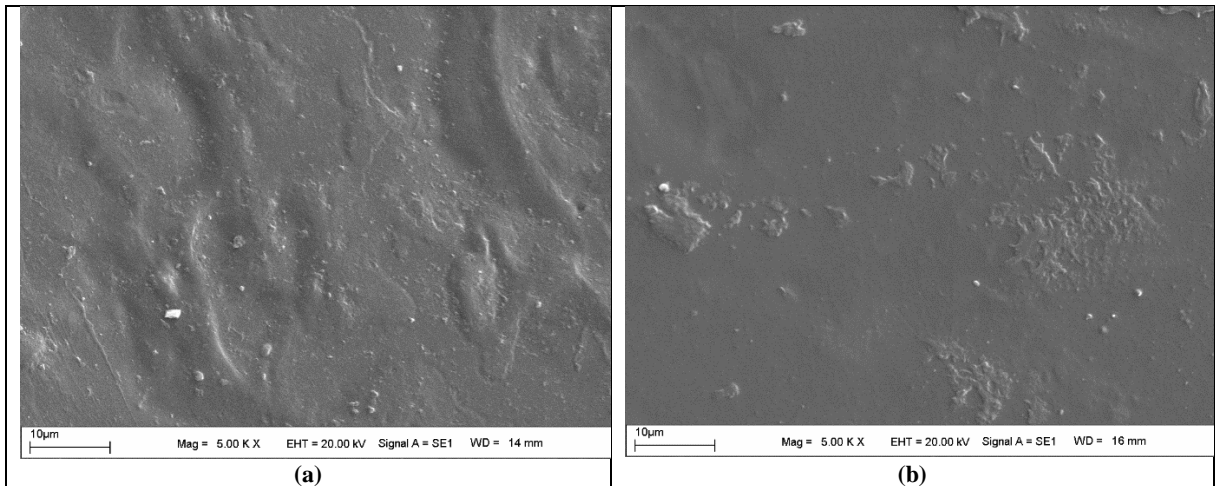
Sentezlenen nanomalzemelerin ve polimerik nanokompozitlerin düzlemler arası mesafesini ve kristal özelliklerini belirleyebilmek için Bruker marka, D8 Advance model X-ışını difraktometre cihazı kullanılmıştır. XRD spektroskopisinden elde edilen karakteristik pikler Şekil 1'de verilen grafik üzerinde gösterilmiştir. GO nanomalzemesinin $2\theta = 11.239^\circ$ 'de gözlenen kırınım piki (001) düzlemine aittir ve bu düzlemler arası mesafe $d = 0.79$ nm olarak tespit edilmiştir [15, 16]. rGO nanomalzemesi için bu değer $2\theta = 12.410^\circ$ 'de görülmüştür ve $d = 0.41$ nm'dir. Elde edilen bu sonuç, GO katmanları arasındaki mesafenin, rGO katmanları arasındaki mesafe kadar yakın olmadığını ifade etmektedir [17]. Bu duruma, oksidasyon işlemi esnasında oluşan fonksiyonel grupların ve su moleküllerinin, GO katmanları arasına girerek d mesafesini artırması sebep olarak gösterilebilir. İndirgenmiş grafen oksit katmanları arasındaki bu mesafenin GO katmanları arasındaki mesafeye oranla küçük çıkması, GO'nun indirgenme işleminden sonra yapısında bulunan COOH, CO, OH, H₂O gibi fonksiyonel grupların tamamen yok olmamakla birlikte uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [18, 19]. GO nanomalzemesi için yaklaşık $2\theta = 42^\circ$ 'de oluşan (100) düzlemine ait kırınım pikinin daha az yoğunlukta olması literatür ile uyumludur [17, 20]. PVA polimerinin karakteristik piki $2\theta = 19.516^\circ$ 'de gözlenmiştir. Bu pik (101) düzlemine ait olup düzlemler arası d mesafesi 0.45 nm olarak belirlenmiştir [21]. Düzlemler arası d mesafesi sırasıyla 0.46141 ve 0.46194 nm olan PVA/GO ve PVA/rGO nanokompozitlerinin kırınım pikleri 19.220° ve 19.198° 'de gözlenmiştir. GO ve rGO nanomalzemelerinin PVA matrisine dâhil edilmesi ile GO ve rGO karakteristik pikinin tamamen kaybolduğu ve tek bir pikin oluştuğu Şekil 1'de görülmektedir. Bu sonuç, GO ve rGO parçacıklarının PVA matrisine homojen bir şekilde dağıldığını ifade eder. GO ve rGO eklenmesiyle karakteristik piklerin genişlemesi ve keskinleşmesi kristalitenin arttığını göstermektedir [22].



Şekil 1. GO, rGO, PVA, PVA/GO ve PVA/rGO malzemelerinin XRD spektrumları.

3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)/enerji yayımlı X-ışını (EDX) analizi

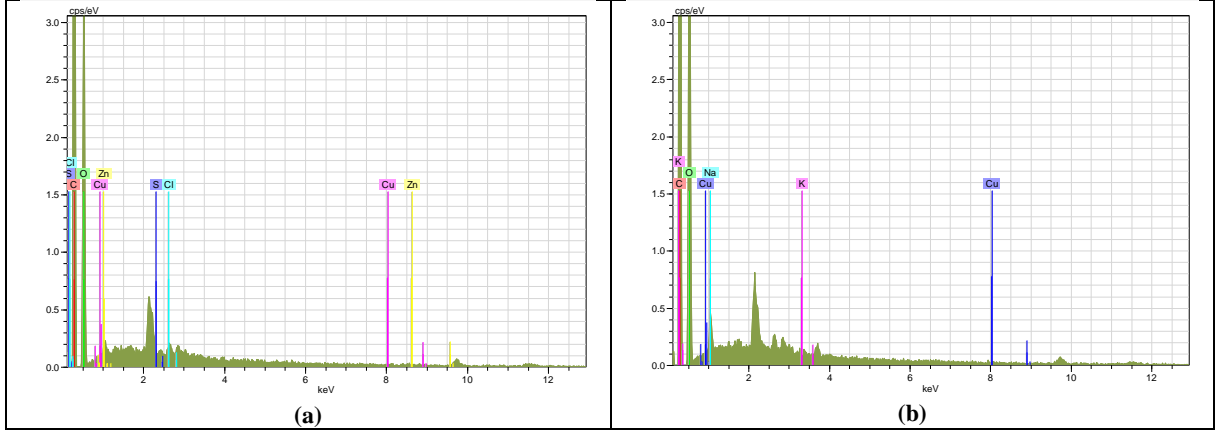
Sentezlenen malzemelerin yüzey morfolojisini incelemek için Zeiss marka, EVO MA10 model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Ayrıca bu malzemelerin kimyasal kompozisyonlarının belirlenmesi ve kimyasal bileşim elementlerinin doğrulanması SEM'e bağlı enerji dağılımlı X-ışını analizi ile yapılmıştır. PVA/GO ve PVA/rGO nanokompozitlerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla 5.00 KX büyütme ile alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 2a ve 2b'de verilmiştir. Elde edilen bu görüntüler her iki malzemenin de PVA matrisinde hemen hemen homojen dağıldığını, fakat PVA/GO nanokompozit malzemenin yüzey pürüzlülüğünün diğer malzemeye göre daha fazla olduğunu göstermektedir.



Şekil 2. PVA/GO (a) ve PVA/rGO (b) malzemelerinin SEM görüntüleri.

Malzemelerin EDX ile yapılan elemental analiz sonuçları Şekil 3'te verilmektedir. Daha önceki bir çalışmamızda verilen PVA polimerinin EDX analiz sonuçlarına göre, ağırlıkça %55.81 ve %43.13 olan karbon

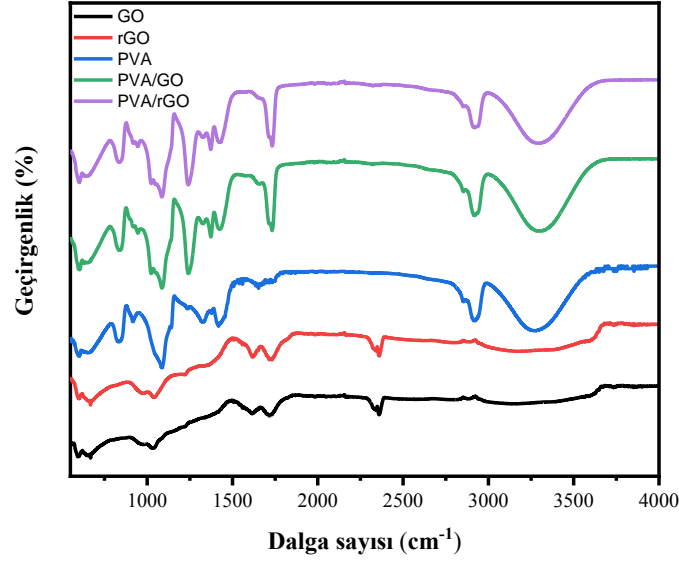
(C) ve oksijen (O) atomu varlığı PVA/GO nanokompozitinde %49.88 ve %46.54, PVA/rGO nanokompozitinde ise %47.83 ve %50.52 olacak şekilde belirlenmiştir [14]. PVA polimerinde ağırlıkça %1.06 olan kükürt (S) atomu, PVA/GO nanokompozitinde %0.89'a düşerken bu atom PVA/rGO nanokompozitinde gözlenmemiştir. Ayrıca bakır (Cu) atomu her iki nanokompozit malzemede de ağırlıkça %0.41 değerinde tespit edilmiştir. Sadece PVA/GO malzemesinde ağırlıkça %1.81 oranında çinko (Zn) atomu, %0.41 oranında klor (Cl) atomu gözlenirken, sadece PVA/rGO malzemesinde ağırlıkça %0.92 oranında sodyum (Na) atomu, %0.26 oranında potasyum (K) atomu belirlenmiştir.



Şekil 3. PVA/GO (a) ve PVA/rGO (b) malzemelerinin EDX spektrumları.

3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre (FT-IR) analizi

Üretilen malzemelerin kimyasal karakterizasyonu ve yapılarındaki fonksiyonel grupların analizi için Thermo Scientific marka, ID5 ATR model örnek tutuculu FT-IR cihazı kullanılmıştır. Analiz sonucu elde edilen grafikler Şekil 4'te toplu bir şekilde verilmektedir. Şekle göre GO ve rGO nanomalzemeleri için 3000-3500 cm^{-1} 'de gözlenen geniş pik, absorbe edilen suya ait -OH gerilmesini ifade etmektedir [23]. PVA ana zincirindeki hidroksil gruplarına ait -OH grubu germe bandı, 3270 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. PVA/GO nanokompoziti için bu değer 3263 cm^{-1} , PVA/rGO için 3255 cm^{-1} dalga sayısına kaydıği görülmektedir. Bu durum GO ve rGO ilavesiyle, PVA zincirindeki hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağının azaldığını göstermektedir [24]. Karbonil grubundaki C=O bağına ait gerilme titreşimi GO'nun FT-IR spektrumunda 1733 cm^{-1} 'de, rGO nanomalzemesi için 1711 cm^{-1} 'de, PVA için ise 1730 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [25]. Bu pik PVA/GO ve PVA/rGO nanokompozitleri için sırasıyla 1722 ve 1711 cm^{-1} dalga sayısında meydana gelmiştir. Nanokompozit malzemelerde görülen bu gerilme pikinin PVA'da oluşan pike göre daha şiddetli çıkması C=O ve -OH arasındaki hidrojen bağının kurulduğunu ifade eder. Dolayısıyla PVA matrisindeki hidroksil grubu ile GO ve rGO yapılarında kalan oksijen içeren fonksiyonel gruplar arasında hidrojen bağının oluştuğunu söyleyebiliriz [26, 27]. C=C bağına ait gerilme titreşimi rGO için 1614 cm^{-1} 'de olup, GO için 1626 cm^{-1} dalga sayısı civarında gözlenen pike göre daha güçlüdür. Bu durum, sp^2 kafesinin iyileşmesini gösterir [23, 28]. PVA'nın karakteristik bantlarından olan C=C gerilme bandı (1630 cm^{-1} dalga sayısında), PVA/GO ve PVA/rGO nanokompozitleri için sırasıyla 1638 ve 1635 cm^{-1} 'de oluşmuştur. Bu gerilme bandının hemen hemen aynı dalga sayısı civarında gözlenmesi sebebiyle eklenen GO ve rGO katkı malzemelerinin, PVA yapısını bozmadığı anlaşılmaktadır [29]. Epoksi grubuna ait olan C-O gerilmesi GO ve rGO malzemeleri için sırasıyla 1227 ve 1226 cm^{-1} dalga sayısında geniş bir pik verirken, alkoksil gruplarına ait olan C-O gerilmesi 1021 ve 1027 cm^{-1} civarında daha belirgin bir pik gözlenmektedir. Tüm bu sonuçlar, indirgenme reaksiyonundan sonra indirgenmiş grafen oksidin başarıyla elde edildiğini göstermektedir [30, 31]. C-O gerilme titreşimi PVA, PVA/GO ve PVA/rGO malzemeleri için 1080 cm^{-1} civarında gözlenmiştir [32]. Ayrıca alkil gruplarından olan C-H bağına ait gerilme titreşimi GO, rGO, PVA, PVA/GO ve PVA/rGO malzemeleri için sırasıyla 2897, 2903, 2910, 2907 ve 2899 cm^{-1} 'de meydana gelmiştir [32, 33].



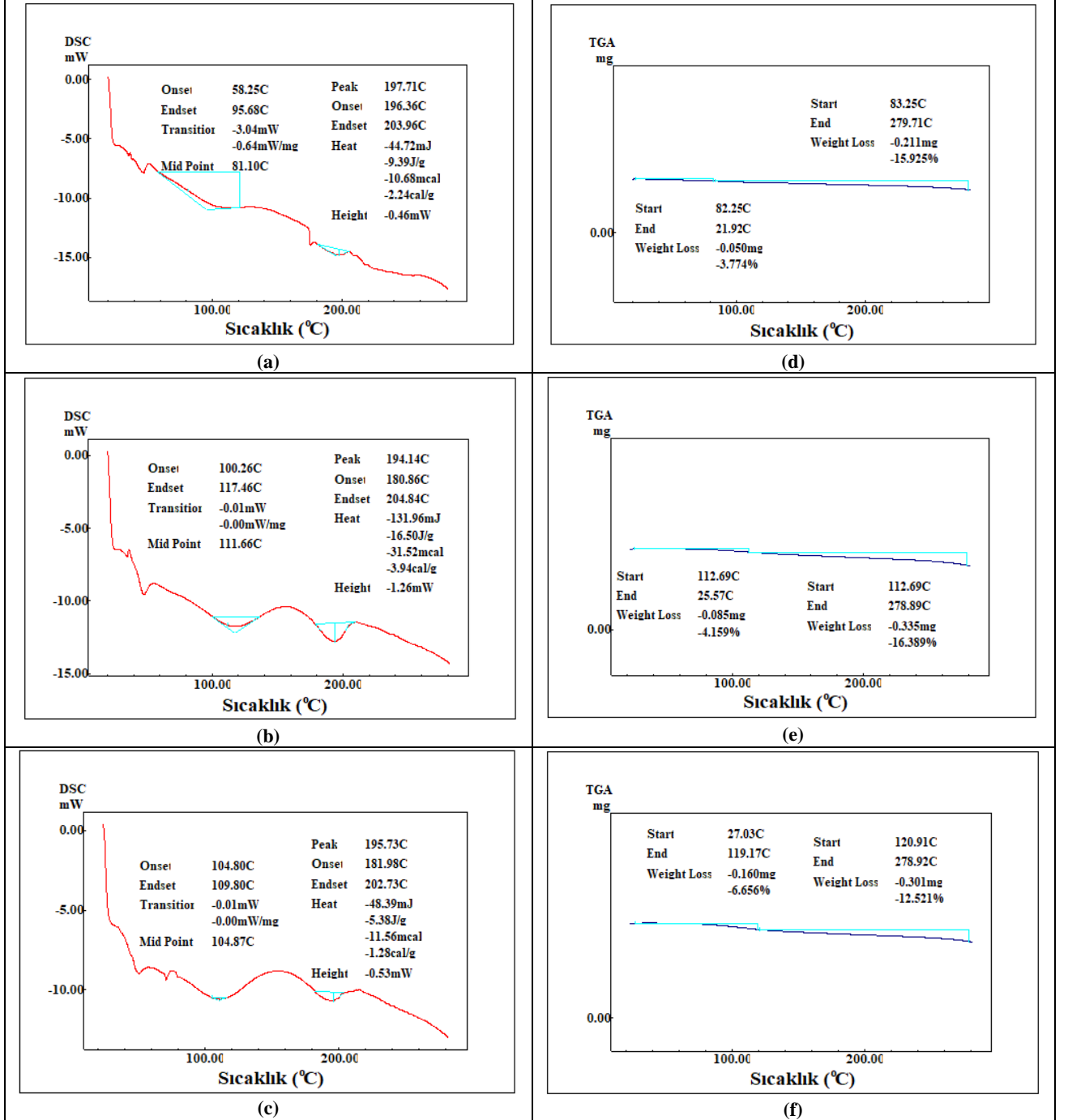
Şekil 4. Sentezlenen malzemelerin FT-IR spektrumları.

3.4. Termal analiz (DSC, TGA)

Sentezlenen polimerik nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) gibi termal özelliklerini tayin etmek amacıyla DSC-60A model, Shimadzu marka diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı, bu malzemelerin T_g ve T_m sıcaklıklarına kadar yaşadıkları kütle kayıplarını incelemek için Shimadzu marka, DTG-60AH model termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır. Malzemelerin termal ölçümleri aynı ısı koşullar altında $10\text{ }^\circ\text{C}$ artış hızı ile $280\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar, argon atmosferinde alınmıştır.

PVA, PVA/GO ve PVA/rGO malzemelerine ait DSC diyagramları sırasıyla Şekil 5a, 5b ve 5c'de verilmektedir. GO nanomalzemesi, PVA matrisine dâhil edildiğinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) $81.10\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $111.66\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye, rGO nanomalzemesi ilavesiyle ise bu değer $104.87\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıktığı tespit edilmiştir. PVA zincirlerinin hareketliliğinin, kristal yapıdaki rGO ve GO tabakaları ile kısıtlanması bu değer artmasına sebep olarak düşünülmektedir. Bu sebeple, PVA zincirlerinin hareketini kısıtlayan rGO ve GO levhaları ile PVA matrisi arasında güçlü bir ara yüzey etkileşiminin olduğu söylenebilir [34]. PVA/GO ve PVA/rGO nanokompozitlerinde, erime sıcaklıkları sırasıyla $205.90\text{ }^\circ\text{C}$ ve $195.73\text{ }^\circ\text{C}$ iken, PVA polimerinde bu değer $197.71\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir.

Şekil 5d, 5e ve 5f'de verilen TGA eğrileri sırasıyla PVA, PVA/GO ve PVA/rGO malzemelerine aittir. Şekil 5d'deki grafiğe göre başlangıçta 1.325 mg alınan PVA polimeri T_g sıcaklığına kadar kütlesinin %3.774 kadarlık bir kısmını kaybetmiştir. Şekil 5e'de, 2.044 mg PVA/GO nanokompozit malzemesinin T_g sıcaklığı olan $111.66\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar %4.159'luk bir kütle kaybı tespit edilmiştir. Şekil 5f'de ise TGA ölçümü için 2.404 mg alınan PVA/rGO nanokompoziti T_g sıcaklığına gelene kadar yaklaşık %6.656 değerinde bir kütle kaybı yaşamıştır. Bu kütle kayıpları, polimer içerisinde fiziksel olarak tutulmuş su moleküllerinin meydana getirdiği nemin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci kütle kaybı analizi, malzemelere ait olan T_m sıcaklıklarının da içerisinde olduğu aralıklarda alınmıştır. PVA, PVA/GO ve PVA/rGO malzemeleri için erime sıcaklıkları civarında yaşanan kütle kayıpları sırasıyla %15.925, %16.389 ve %12.521 olarak belirlenmiştir. PVA yapısının bozunmasıyla alakalı olan bu kütle kaybı bölgesinde, PVA polimerindeki ana ve yan zincirler birbirlerinden ayrılmaktadır [35, 36].



Şekil 5. Sentezlenen malzemelerin termal analiz (DSC, TGA) eğrileri.

5. Sonuçlar

Bu çalışmada Hummers yöntemiyle sentezlenen GO nanomalzemesi ve bu malzemenin indirgenmesi ile elde edilen rGO nanomalzemesi polimerik nanokompozitlerde dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. PVA matrisli nanokompozitler, çözücü metodu kullanılarak üretilmiştir. Polimerik nanokompozitlerin karakterizasyonu için XRD, SEM/EDX, FT-IR ve TGA/DSC analiz yöntemleri kullanılmıştır. XRD analizi ile üretilen malzemelere ait karakteristik pikler ve düzlemler arası mesafeler belirlenmiştir ve bu verilerin literatür ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Bu analiz sonucuna göre kullanılan her iki nanomalzemenin de PVA matrisine dâhil edilmesiyle nanomalzemelere ait olan karakteristik pikin kaybolduğu ve PVA polimerinin (101) düzlemine ait olan $2\theta=19-20^\circ$ de tek bir pikin oluştuğu gözlenmiştir. Dolayısıyla dolgu maddesi olarak kullanılan GO, rGO nanomalzemelerinin PVA matrisi ile uyum sağladığı ve bu malzemelerin PVA yapısını bozmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Polimerik nanomalzemelerin SEM görüntüleri de polimer matris ile dolgu malzemeleri arasında hemen hemen homojen bir dağılım elde edildiğini göstermektedir. Aynı oranda (100/0.03) üretilen PVA/GO ve PVA/rGO nanokompozitlerinin yapısındaki elementler ve kimyasal/fiziksel bağlar EDX ve FT-IR ile analiz edilmiştir. Elde edilen EDX analiz sonucuna göre malzemelerin yapılarında tespit edilen elementler ve bulunma oranları beklentilerimiz doğrultusundadır. FT-IR analiziyle belirlenen fonksiyonel gruplar, elde edilen tüm malzemelerin başarı ile sentezlendiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca son olarak termal analiz ile malzemelerin termal parametreleri incelenmiştir. PVA matrisli nanokompozit malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı, PVA polimerininkine göre daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç, PVA zincirlerinin hareketini kısıtlayan rGO ve GO levhaları ile PVA matrisi arasında güçlü bir ara yüzey etkileşiminin oluştuğunu ifade etmektedir. Elde edilen tüm analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, PVA polimerinin hidrofilik yapısından dolayı GO ve rGO dolgu malzemeleri ile yeteri kadar etkileşip nanokompozit oluşturabileceği ve oluşan bu nanokompozitin uygun endüstriyel alanlarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi **FÜBAP; FF.20.11** numaralı proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Miller JC, Seratto R. ve Cardences JMR. The handbook of nanotechnology. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [2] Park S ve Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes, Nature nanotechnology, 2009; 4 (4): 217-224.
- [3] Topçu A. A green pathway for the production of chemically exfoliated graphene sheets with the assistance of microwave irradiation, Master of Science, Koç University, Material Science and Engineering, İstanbul, 2012.
- [4] Bağcı İ. Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2006.
- [5] Şen F. Palancıoğlu, H. Aldaş, K., Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 2010; 7(1): 111-118.
- [6] Ajayan PM, Schadler, L.S. Braun, P.V., Nanocomposite Science and Technology, Newyork, USA, Wiley, 2003.
- [7] Chen B. Polymer-Clay Nanocomposites: an Overview with Emphasis on Interaction Mechanisms, British Ceramic Transactions, 2004; 103 (6): 241-249.
- [8] Brody AL. Nano, Food Packaging Technology, Food Technology, 2003; 57 (12): 52-54.
- [9] Erdem N, Erdoğan UH ve Akşit A. Nanokompozit polipropilen filamentlerin üretimi ve özellikleri, Tekstil ve Mühendis, 2008; 15(96): 14-22.
- [10] Kim HW, Lee HH, Knowles JC. Electrospinning biomedical nanocomposite fibers of hydroxylapatite/poly (lactic acid) for bone regeneration, Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2006;79A (3): 643-649.
- [11] Yang F, Ou Y, Yu Z. Polyamide 6/silica nanocomposites prepared by in situ polymerization Journal of Applied Polymer Science, 1998; 69(2): 355-361.
- [12] Ünlü N, Aksu Canbay C. The production and characterization of graphene oxide. AIP Conference Proceedings, Bodrum, 2178, 030031 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5135429>.
- [13] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y,... Ruoff RS. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. Carbon, 2007;45(7):1558-1565. doi: 10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [14] Ünlü N, Aksu Canbay C. Production of Cross-linked Poly (Vinyl Alcohol) (PVA) and Its Spectroscopic, Thermal and Superficial Characterization, Journal Of Materials And Electronic Devices, Niğde, 2020; 3(1): 28-32.
- [15] Zhao C, Xing L, Xiang J, Cui L, Jiao J, Sai H, Li Z, Li F. Formation of uniform reduced graphene oxide films on modified PET substrates using drop-casting method, Particuology, 2014,17: 66–73.

- [16] Huizar-Félix AM, Cruz-Silva R, Barandiarán JM, García-Gutiérrez DI, Orue I, Merida D, Sepúlveda-Guzmán S. Magnetic properties of thermally reduced graphene oxide decorated with PtNi nanoparticles, *J. Alloy. Comp.* 678, 2016; 541–548.
- [17] Tiyek İ, Dönmez U, Yıldırım B, Karataş Ş, Alma MH, Yazıcı M, ve Ersoy MS. Kimyasal Yöntem ile İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2016; 20(2): 349-357.
- [18] Schniepp HC, Li JL, McAllister MJ, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson DH, Prud'Homme RK, Car R, Saville DA, Aksay IA. “Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006; 110 (17): 8535–8539.
- [19] Pandey D, Reifengerger R, Piner R. “Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets”, *Surface Science*, 2008; 602 (9): 1607.
- [20] Saxena S, Tyson TA, Shukla S, Negusse E, Chen H, Bai J. Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide, *Appl. Phys. Lett* 2011, doi:10.1063/1.3607305.
- [21] Aslam M, Kalyar MA, Raza ZA. Synthesis and structural characterization of separate graphene oxide and reduced graphene oxide nanosheets. *Mater. Res. Express* 3, 105036, 2016.
- [22] Feng Y, Zhang X, Shen Y, Yoshino K, Feng W. A mechanically strong, flexible and conductive film based on bacterial cellulose/graphene nanocomposite, *Carbohydr. Polym.* 2012, 87, 644.
- [23] Luo X, Wang C, Luo S, Dong R, Tua X, Zeng G. “Adsorption of As (III) and As (V) from water using magnetite Fe₃O₄-reduced graphite oxide-MnO₂ nanocomposites”, *Chemical Engineering Journal*, 2012; 187: 45–52.
- [24] Yang X, Li L, Shang S, Tao X-M. Synthesis and characterization of layer-aligned poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites. *Polymer*, 2010; 51: 3431–3435.
- [25] Li N, Zheng M, Chang X, Ji G, Lu H, Xue L, Pan L, Cao J. “Preparation of magnetic CoFe₂O₄-functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties”, *Journal of Solid State Chemistry*, 2011; 184: 953–958.
- [26] Gahlot S, Sharma PP, Kulshrestha V and Jha PK. SGO/SPES-Based Highly Conducting Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Application, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014; 6:5595–5601.
- [27] Cano M, Khan U, Sainsbury T, O'Neill A, Wang Z, McGovern IT, Maser WK, Benito AM and Coleman JN. Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains, *Carbon*, 2013; 52: 363–371.
- [28] Eko Andrijanto, Shoerya Shoelarta, Gatot Subiyanto, Sadur Rifki. “Facile synthesis of graphene from graphite using ascorbic acid as reducing agent”, *AIP Conference Proceedings* 1725, 020003 (2016); doi: 10.1063/1.4945457.
- [29] Tang G, Jiang ZG, Li X, Zhang HB, Dasari A, Yu ZZ. Three dimensional graphene aerogels and their electrically conductive composites. *Carbon* 2014; 77: 592–599.
- [30] Zhao Y, Zhan L, Tian J, Nie S and Ning Z. Enhanced electrocatalytic oxidation of methanol on Pd/polypyrrole-graphene in alkaline emdium, *Electrochim. Acta.*, 2011, 56: 1967–1972.
- [31] Shen J, Shi M, Li N, Yan B, Ma H, Hu Y and Ye M. Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite. *Nano. Res.*, 2010, 3: 339–349.
- [32] Chhatri A, Bajpai J, Bajpai AK, Sandhu SS, Jain N, Biswas J. Cryogenic fabrication of savlon loaded macroporous blends of alginate and polyvinyl alcohol (PVA). Swelling, deswelling and antibacterial behaviors. *Carbohydr Polym* 2011; 83: 876–82.
- [33] Mino Naebe, Jing Wang, Abbas Amini, Hamid Khayyam, Nishar Hameed, Lu Hua Li, Ying Chen, Bronwyn Fox. “Mechanical Property and Structure of Covalent Functionalised Graphene/ Epoxy Nanocomposites”, *Scientific Reports*, 2014, DOI: 10.1038/srep04375.
- [34] Li C, Vongsivut J, She X, Li Y, She F, Kong L. New insight in non-isothermal crystallization of PVA-graphene composites, *Phys. Chem.Chem. Phys.* 16 (2014) ;22145–22158.
- [35] Anbarasan R, Pandiarajaguru R, Prabhu R, Dhanalakshmi V, Jayalakshmi A, Dhanalakshmi B, Nisha SU, Gandhi S, Jayalakshmi T. Synthesis, characterizations, and mechanical properties of structurally modified poly(vinylalcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, 2010; 117: 2059–2068.
- [36] Shao C, Kim HY, Gong J, Ding B, Lee DR, Park SJ. Fiber mats of poly(vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning. *Materials Letters*, 2002;57:1579– 1584.