



# TEKSTİL VE MÜHENDİS

## (Journal of Textiles and Engineer)



<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>

### Spunbond Dokusuz Tekstil Yüzeyi Üzerine Elektro Çekim Yöntemi ile Nano Boyutta Grafen Kaplanması ve Karakterizasyonu

### Coating of Graphene on the Spunbond Non-Woven Textile Surface Via Electrospinning Method in Nano Size and its Characterization

M. Hakkı ALMA<sup>1</sup>, Mustafa YAZICI<sup>2</sup>, Behzat YILDIRIM<sup>3</sup>, Tufan SALAN<sup>3</sup>, İsmail TİYEK<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Böl., Kahramanmaraş, Türkiye

<sup>2</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Böl., Kahramanmaraş, Türkiye

<sup>3</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD, Kahramanmaraş, Türkiye

<sup>4</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Böl., Kahramanmaraş, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 31 Aralık 2017 (31 December 2017)

#### Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):

M. Hakkı ALMA, Mustafa YAZICI, Behzat YILDIRIM, Tufan SALAN, İsmail TİYEK (2017): Spunbond Dokusuz Tekstil Yüzeyi Üzerine Elektro Çekim Yöntemi ile Nano Boyutta Grafen Kaplanması ve Karakterizasyonu, Tekstil ve Mühendis, 24: 108, 243-253.

For online version of the article: <https://doi.org/10.7216/1300759920172410803>



*Arastırma Makalesi / Research Article*

# SPUNBOND DOKUSUZ TEKSTİL YÜZEYİ ÜZERİNE ELEKTRO ÇEKİM YÖNTEMİ İLE NANO BOYUTTA GRAFEN KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

**M. Hakkı ALMA<sup>1</sup>**  
**Mustafa YAZICI<sup>2</sup>**  
**Behzat YILDIRIM<sup>3</sup>**  
**Tufan SALAN<sup>\*3</sup>**  
**İsmail TİYEK<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Böl., Kahramanmaraş, Türkiye

<sup>2</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Böl., Kahramanmaraş, Türkiye

<sup>3</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD, Kahramanmaraş, Türkiye

<sup>4</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Böl., Kahramanmaraş, Türkiye

*Gönderilme Tarihi / Received: 12.08.2016*

*Kabul Tarihi / Accepted: 24.10.2017*

**ÖZET:** Bu çalışmada, modifiye Hummers yöntemi ile elde edilen grafen oksitten (GO) kimyasal yöntemle indirgenmiş grafen oksit (RGO) üretilmiştir. Üretilen RGO, farklı konsantrasyonlarda deiyonize su, dimetilformamid (DMF), N-metil-2-pirolidon (NMP), Tetrahidrofur (THF), DMF/THF (1/1, ağırlık %) çözücülerinde dispers edilmiştir. Bu karışımlar çok iğneli elektro çekim yöntemiyle farklı parametrelerde spunbond dokusuz yüzey üzerine çekilmiştir. RGO'nun kullanılan çözücüler arasında DMF ile herhangi bir polimere gerek duyulmadan elektro çekim yöntemi kullanılarak nano boyutta kaplanmasının mümkün olduğu belirlenmiştir. Elde edilen yüzeylere yapılan spektroskopik, morfolojik ve termal analiz sonuçlarından RGO'nun başarılı bir şekilde spunbond yüzeye kaplanarak özelliklerini değiştirdiği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Grafen oksit, İndirgenmiş grafen oksit, çok iğneli elektroçekim, nano yüzey

## COATING OF GRAPHENE ON THE SPUNBOND NON-WOVEN TEXTILE SURFACE VIA ELECTROSPINNING METHOD IN NANO SIZE AND ITS CHARACTERIZATION

**ABSTRACT:** In this study, reduced graphene oxide (RGO) was produced via chemical method using graphene oxide (GO) obtained by modified Hummer's method. Produced RGO was dispersed in deionized water, dimethylformamide (DMF), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), tetrahydrofuran (THF), DMF/THF (1/1, wt%) solvents at different concentrations. These mixtures were spun on nonwoven spunbond surface using multi-needle electrospinning method at different spinning parameters. It was determined that RGO in DMF could be coated in nano size without any polymer addition using electrospinning method. According to results from spectroscopic, morphological and thermal analyses, it was determined that RGO was successfully coated on spunbond surface and changed the properties.

**Keywords:** Graphene oxide, reduced graphene oxide, multi-needle electrospinning, nano surface

\* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: tufansalan@gmail.com

DOI: 10.7216/1300759920172410803, www.tekstilvemuhandis.org.tr

## 1. GİRİŞ

Grafen; hegzagonal yapı içerisinde düzenli karbon atomlarının  $sp^2$  hibritleşmesi yaptığı, tek katmanlı, bir atom kalınlığında ve nanometre boyutunda bir materyaldir. Kullanım alanlarının gittikçe artmasıyla günümüzde araştırılan en önemli malzemelerden birisi haline gelmiştir [1, 2]. Tek atom kalınlığında olması ve kuvvetli bağ yapısı ile eşsiz moleküler bir yapı olan grafen, çok iyi optik, termal, elektrik, elektrokimyasal ve mekanik özelliklerin yanında geniş yüzey alanına sahiptir. [2-4].

Grafen; polimer destekleri, gaz sensörleri, kompozit malzemeler, biyolojik sensörler, hidrojen depolama aygıtları, alan etkili transistörler, şeffaf dokunmatik ekranlar, lityum iyon bataryaları ve ışık panelleri gibi alanlarda kullanılabilir [5-9]. Diğer yandan özellikle grafenin iletkenlik ve esneklik özellikleri; lif, iplik ve kumaş gibi esnek giyilebilir elektronik tekstil alanında uygulanabilir olduğunu göstermektedir [10-12]. Çok işlevli kumaşlar, medikal tekstiller ve giyilebilir elektronik tekstillerin elde edilmesinde grafen alternatif bir malzeme haline gelmiştir [13-15]. Grafen iletken nano tekstillerin mukavemet özelliklerini arttırması sayesinde nano-optoelektronik alanında da kullanım alanı bulmaktadır [16,17].

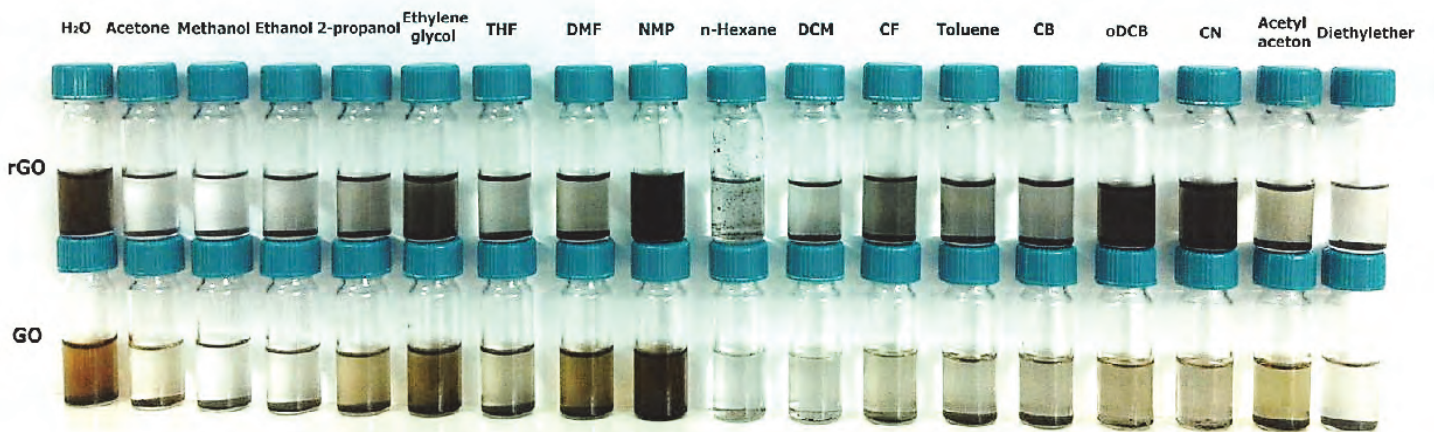
Grafen üretiminde kaydırma yöntemi, epitaksiyel büyüme yöntemi, silisyum karbon yöntemi ve kimyasal indirgeme yöntemi en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdendir [18-20]. Grafen kimyasal indirgeme yöntemi ile diğer yöntemlere göre daha basit ve ucuz olarak sentezlenebilmektedir. Bu yöntemde öncelikle grafitin kimyasal oksidasyon işlemi sonucunda oluşan ve hidroksil (-OH), epoksi (-COC), karbonil (-C=O), karboksil (-COOH) gibi fonksiyonel grupları içeren yapıya grafen oksit (GO) denilmektedir. Bu fonksiyonel gruplar nedeniyle GO hidrofilik bir yapıya dönüşmektedir [4, 5, 7, 18, 21, 22]. Bu yapı ise GO'nun iletkenliğini düşürerek elektronik uygulamalarda kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle GO'daki fonksiyonel

grupların indirgenme işlemi ile uzaklaştırılarak indirgenmiş grafen oksit (RGO) yapısına dönüştürülmesi gerekmektedir. Hidrazin hidrat ve sodyum borhidür gibi kimyasallar indirgenme işlemi için başlıca kullanılan indirgeyicilerdir [23].

Literatürde, grafen ve türevleri için etkin çözücü seçiminde yüzey geriliminin önemli bir faktör olduğu vurgulanmıştır [24-28]. RGO ile kıyaslandığında yapısında oksijen içeren fonksiyonel grupların fazla olmasından dolayı GO'nun yüzey enerjisi daha yüksektir. GO'nun indirgenmesi ile oksijen içeren fonksiyonel gruplar bozunmaktadır. Bu sebeple RGO yüzeyinde polarite kaybı olmakta ve bu durum RGO'nun hidrofobik özelliğini arttırmaktadır. Tekstil yüzeylerinin fonksiyonelliği için çok önemli olan ıslanabilirlik ve temas açısı testleri kullanılarak GO ve RGO'nun yüzey enerjilerinin sırasıyla 62 mN/m ve 46 mN/m olduğu belirlenmiştir [25].

Konios ve arkadaşları [28] yaptıkları çalışmada GO ve RGO'nun dağılım kalitesini görüntülemek ve çökeltme derecelerini tespit etmek için sonikasyondan hemen sonra farklı çözücüler içerisinde GO ve RGO'yu iki hafta bekletmiş ve dijital fotoğraflarını çekmişlerdir (Şekil 1).

GO, sonikasyonun hemen sonrasında, dimetilformamid (DMF), N-metil-2-pirolidon (NMP), tetrahidrofuran (THF) ve su içerisinde çok iyi bir dağılım göstermektedir. RGO ve GO'nun dispersiyonu için en etkili çözücüler yüzey gerilim değerleri söz konusu değerlere benzer olan çözücülerdir. Oksijen içeren grupların varlığı sayesinde GO, RGO'ya göre daha yüksek polarite ve H-bağı bileşenlerine sahiptir. Çözücü ve çözünenin Hildebrand çözünürlük parametresi bakımından benzer değerlere sahip olması etkin bir çözücü seçmek için önemli bir kriterdir. Bu durum, GO'nun aksine RGO'nun klorlu çözücüler (diklorometan, klorobenzen, kloroform, o-klorobenzen, 1-kloronaftalin) içerisinde yüksek çözünürlük değerlerini açıklamaktadır [28].



Şekil 1. GO ve RGO'nun farklı çözücülerde ultrasonikasyondan iki hafta sonraki dijital görüntüleri [28]

Oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olan GO gibi RGO da NMP, deiyonize su, etilen glikol gibi çözücülerde çok iyi disperse olmaktadır. Bu nedenle, göreceli olarak su içerisinde dengede duran GO ve RGO, dispers olduğu zaman partiküllerin birbirlerine elektrostatik itme uyguladığı söylenebilmektedir. RGO polar olmayan çözücüler (kloroform, toluen, klorobenzen) ile GO'ya göre daha fazla etkileşim göstermektedir [28]. Benzer şekilde Dreyer ve arkadaşları [27] yaptıkları çalışmada GO'yu, su ve diğer 13 organik çözücü içerisinde 1 saat ultrasonikasyon işlemine tabi tutmuş ve üç hafta bekletmişlerdir. Bekletilen karışımların ultrasonikasyondan hemen sonra ve 3 hafta bekletildikten sonra dijital görüntüleri alınmıştır. Dispers olan karışımlardan su, etilen glikol, DMF, NMP ve THF'nin üç hafta sonunda hala çökmediğini rapor etmişlerdir.

Daha önce grafen konusunda yapılan çalışmalar incelendiğinde grafenin çözücü içerisinde dispers edilerek elektro çekim yöntemi ile spunbond yüzey üzerine nano boyutta çekilmesi ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada ilk kez farklı çözücüler içerisinde disperse edilmiş RGO elektroçekim tekniği ile nano yüzey üretiminde kullanılmıştır. Bunun için öncelikle modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezlenmiş ve ardından uygulanan kimyasal indirgeme yöntemi ile RGO elde edilmiştir. RGO'nun farklı çözücüler (NMP, THF, DMF, deiyonize su) içerisinde farklı konsantrasyonlarda dispersiyonları hazırlanmıştır. Bu karışımlar çok iğneli elektro çekim cihazı ile spunbond yüzey üzerine püskürtülerek grafen kaplı nano yüzeyler oluşturulmuştur.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Materyal

RGO sentezi için kullanılan grafit tozu (<20 µm), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, %30), sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, %96,4) ve etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)

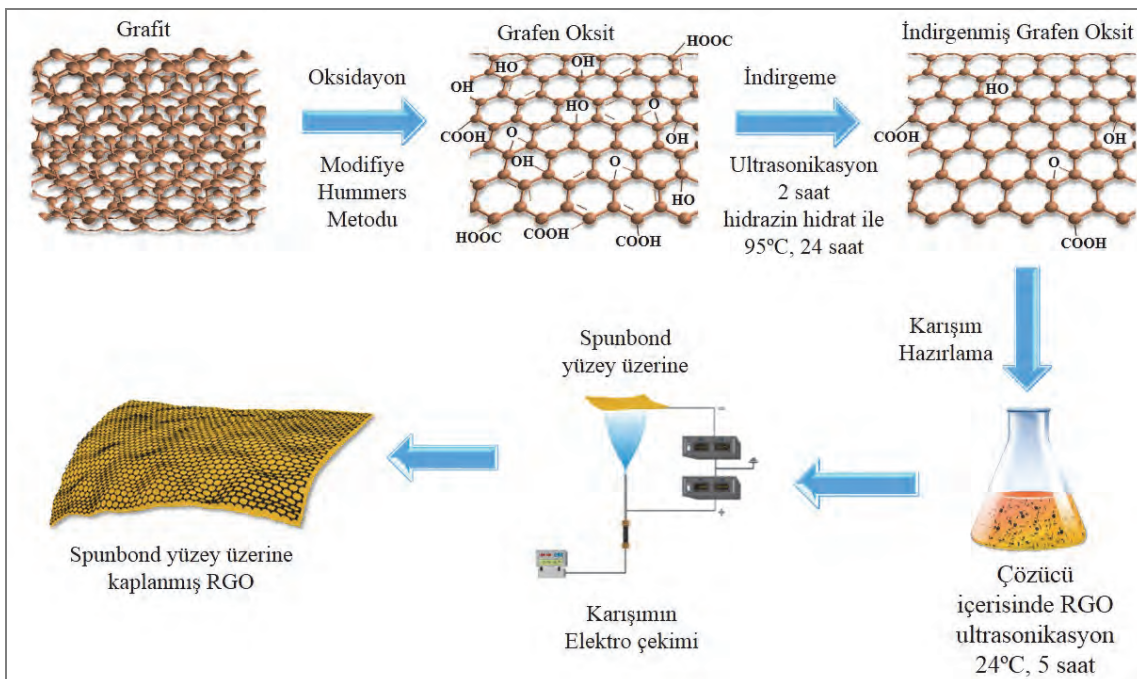
Sigma Aldrich firmasından, sodyum nitrat (NaNO<sub>3</sub>), potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>) ve hidrazin hidrat (H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, %80) ise Merck firmasından temin edilmiştir. Elektro çekim işlemlerinde kullanılan çözücülerden N-metil-2-pirolidon (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO, %99,8) Merck firmasından, tetrahidrofuran (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, %99,9) ve N,N-dimetilformamid (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO, %99,9) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kaplama işlemine 50 g/m<sup>2</sup> gramaja sahip poliester (Polietilen tereftalat) esaslı spunbond dokusuz yüzey kullanılmıştır.

### 2.2. Metot

Bu çalışmada gerçekleştirilen üretimin şematik gösterimi Şekil 2'de aşamalar halinde verilmiştir. Bu aşamalar ilerleyen bölümlerde ayrıntılı biçimde açıklanmıştır.

#### 2.2.1. Grafen Oksit Sentezi

Grafitten GO elde edilmesi için kimyasal yöntemlerden modifiye Hummers metodu kullanılmıştır [2, 20, 21, 29, 30]. Bu çalışmada, ilk olarak 5 g grafit tozu, 2,5 g sodyum nitrat (NaNO<sub>3</sub>) ve 115 mL sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) buz banyosunda yaklaşık 5 °C'de 2 saat karıştırılmıştır. Bu karışıma 15 g potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>) yavaşça ilave edilerek 35 °C'yi geçmeyecek şekilde 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma 500 mL deiyonize su eklenerek 35 °C'de 2 saat işleme devam edilmiştir. Son olarak karışıma konsantrasyonu %30 olan 10 mL hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ilave edilmiş ve 1 saat daha karıştırılmıştır. Bu işlemlerin sonunda karışım, yeterli miktarda deiyonize su ile filtrelenerek süzöntü pH 7 oluncaya kadar yıkanmıştır. Filtre kağıdı üzerinde kalan koyu kahverengi görünümüne yoğun çamur şeklindeki malzeme 50 °C'de etüvde 24 saat kurutularak toz halinde GO elde edilmiştir.



Şekil 2. Spunbond yüzeyin RGO ile kaplanmasının şematik gösterimi

### 2.2.2. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi

İndirgeme işlemi için 3 g toz halindeki GO üzerine 900 mL deiyonize su eklenip 35 °C'de manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldıktan sonra ultrasonik banyoda 2 saat daha karıştırılmıştır. Elde edilen karışıma 90 mL hidrazin hidrat ( $H_6N_2O$ , %80) eklenerek 95 °C'de gece boyunca geri soğutma düzeneği altında ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş yağ banyosunda karıştırılmıştır. Son olarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılan karışım aseton ve deiyonize su ile yıkanmış ve filtrelenmiştir. Filtre kağıdı (1  $\mu$ m gözenek boyutlu) üzerinde kalan siyah görünümüne yoğun çamur şeklindeki malzeme etüvde 40 °C'de 24 saat kurutulmuş ve toz halde RGO elde edilmiştir [9, 28, 31, 32].

### 2.2.3. Elektro Çekim İşlemleri

RGO'nun dispers edilebildiği çözücüler giriş bölümünde literatür ile birlikte verilmiştir. Bu çözücüler içerisinde deiyonize su, DMF, NMP, THF, ve THF/DMF kullanılarak RGO'nun farklı konsantrasyonlardaki dispersiyonları hazırlanmıştır. Bu çözücülerin dipol momenti, yüzey gerilimi, Hildebrand parametreleri ve çözünürlüğü Tablo 1'de verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere RGO'nun çözünürlüğünde en etkin çözücüler sırasıyla NMP, deiyonize su, DMF ve THF iken yüzey gerilimi

ve Hildebrand parametresine göre deiyonize su, dipol momentine göre ise DMF öne çıkmaktadır.

Elektro çekim işlemlerinde farklı çözücüler kullanılarak hazırlanan karışımlar için voltaj (potansiyel fark), besleme hızı, iğne ucu-toplayıcı mesafesi gibi parametreler sürekli değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Bu denemeler ile elektro çekim cihazında RGO kaplı nano yüzey üretimi için kullanılacak en uygun çözücüler araştırılmıştır. Denemelere ait çalışma parametreleri Tablo 2'de verilmiştir.

Karışımlar için öncelikle RGO ve çözücüler teker teker Tablo 2'deki karışım konsantrasyonlarına göre tartılmış ve birbirine karıştırılmıştır. Ardından manyetik karıştırıcıda 300 rpm ile oda sıcaklığında birer saat karıştırılmış ve ultrasonik homojenizatör (ses gücü 180 W, frekans 40 Hz) ile 5 saat boyunca işlem görmüştür. Karışım son olarak tekrar manyetik karıştırıcıda 80 °C'de 1 saat karıştırılmış ve elektro çekim için hazır hale getirilmiştir. Yapılan bu işlemlerin görüntüleri Şekil 3'te verilmiştir.

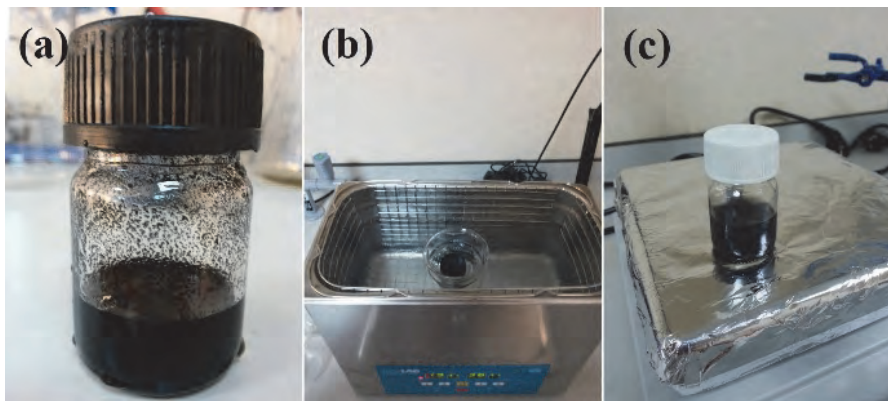
Hazırlanan karışımlar İnovenso marka NanoSpinner PilotLine model yarı endüstriyel çok iğneli elektro çekim cihazında (Şekil 4) farklı parametrelerde, toplayıcıya yerleştirilen 50 g/m<sup>2</sup> grama sahip poliester spunbond yüzey üzerine püskürtülmüştür.

**Tablo 1.** RGO için farklı çözücülerin dipol momenti, yüzey gerilimi, Hildebrand parametresi ve çözünürlüğü [28]

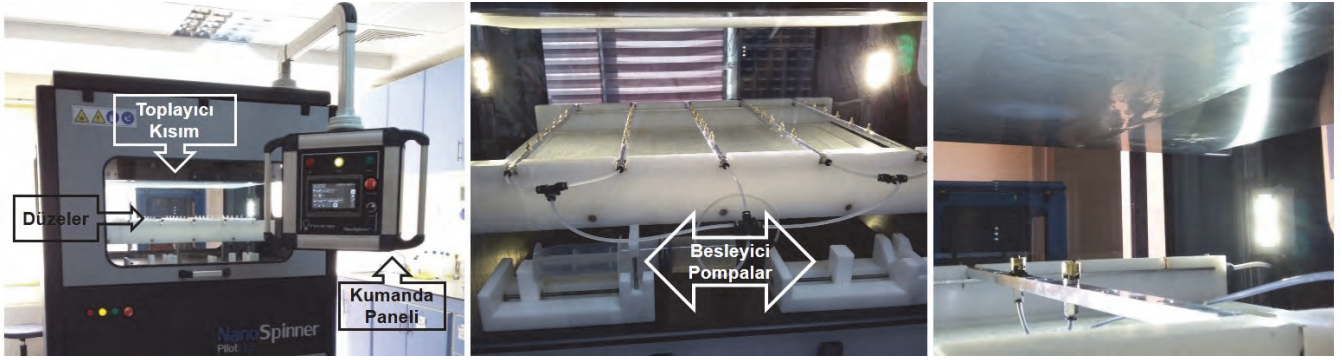
Çözücüler	Dipol momenti	Yüzey gerilimi (mN/m)	Hildebrand parametresi $\delta_T$ (MPa <sup>1/2</sup> )	RGO çözünürlüğü ( $\mu$ g/mL)
DMF	3.82	37.1	24.9	1.73
THF	1.75	26.4	19.5	1.44
NMP	3.75	40.1	23	9.4
Deiyonize su	1.85	72.8	47.8	4.74

**Tablo 2.** Elektro çekim işlemlerinde denemesi yapılan çözücü ve parametreler

Kullanılan çözücü	Karışımdaki RGO miktarı (%)	Parametreler		
		Voltaj (kV)	Besleme hızı (mL/h)	Mesafe (cm)
Deiyonize su	3-5-7	27-33	4,1 – 5,6	9 - 15
DMF	3-5-7	20-24	1,0 – 4,5	16 - 20
NMP	1-3-5	25-35	3,4 – 4,8	12 - 18
THF	3-4-7	34-39	1,5 – 3,7	10 - 18
THF+DMF (1/1, ağı. %)	3-5-7	33-40	0,8 – 3,9	8 - 16



**Şekil 3.** Karışımın hazırlık süreci; a) çözücü içerisinde RGO, b) ultrasonik banyoda dispersiyon oluşturulması, c) karışımın manyetik karıştırıcıda hazırlanması



Şekil 4. Yarı endüstriyel çok iğneli elektro çekim cihazı

### 2.2.4. Karakterizasyon

Spunbond yüzeyler ve RGO numunelerinin görüntüleri Zeiss EVO LS10 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiş ve Enerji Dağılımlı X-ray (EDX) analizi Bruker 123 eV Quantax Microanalysis System cihazı ile yapılmıştır. Üretilen RGO, RGO kaplanmış ve kaplanmamış yüzeylerin Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi Agilent Carry 630 ATR/FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Raman spektroskopisi analizleri, GO için 20 mW, RGO için 50 mW ve spunbond yüzeyler için 75 mW lazer gücünde, 785 nm lazer kaynağı ile çalışan i-RAMAN Plus cihazında yapılmıştır. X Işınları Kırınımı Spektroskopisi (XRD) analizleri dalga boyu  $\lambda=0,154$  nm olan  $CuK_{\alpha}$  radyasyonu ile 40kV ve 30 mA altında Philips X'Pert PRO diffractometer cihazı ile yapılmıştır. Son olarak RGO kaplanmış ve kaplanmamış yüzeylerin ısı özelliklerini belirlemek için Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Exstar TG/DTA 6300 cihazında 0-800 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk sıcaklık artış hızında yapılmıştır. Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (dTGA) sonuçları ise Exstar TG/DTA 6300 cihazının yazılımı kullanılarak TGA eğrilerinden elde edilmiştir.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

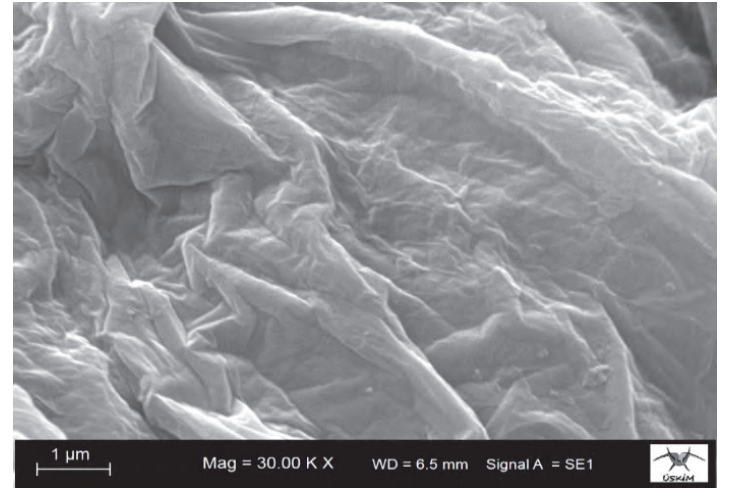
### 3.1. RGO Analiz Sonuçları

Çalışmada sentezlenen GO'ya ait SEM görüntüsü Şekil 5'te, elektro çekim işlemlerinde kullanılan RGO numunesinin SEM görüntüsü Şekil 6'da verilmiştir. Ayrıca, GO ve RGO numunelerine ait Raman, XRD ve FTIR spektroskopisi analizlerinden elde edilen sonuçlar da Şekil 7'de verilmiştir.

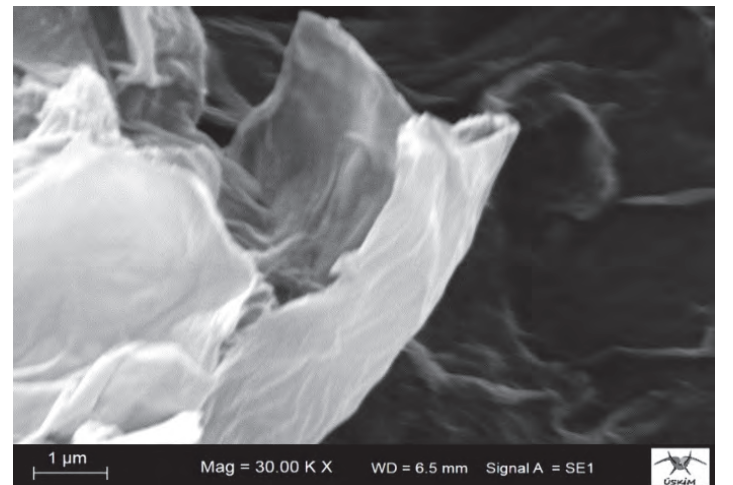
GO ve RGO'ya ait SEM görüntülerinde, GO'daki buruşuk yüzeylerin indirgeme reaksiyonu sonucunda açıldığı ve yüzeylerin daha düzgün hale geldiği görülmektedir [19, 32, 33]. Ayrıca RGO'ya ait görüntüde birbirine benzer ve rastgele dağılmış ince katmanlar görülmektedir [31].

Karbon yapı malzemelerin kristal yapılarının incelenmesinde Raman spektroskopisi kullanılmaktadır. GO ve RGO'ya ait Raman spektrumları Şekil 7a'da verilmiştir. Raman spektrumunda RGO yapısına ait D piki  $1310\text{ cm}^{-1}$  ve G piki ise  $1588$

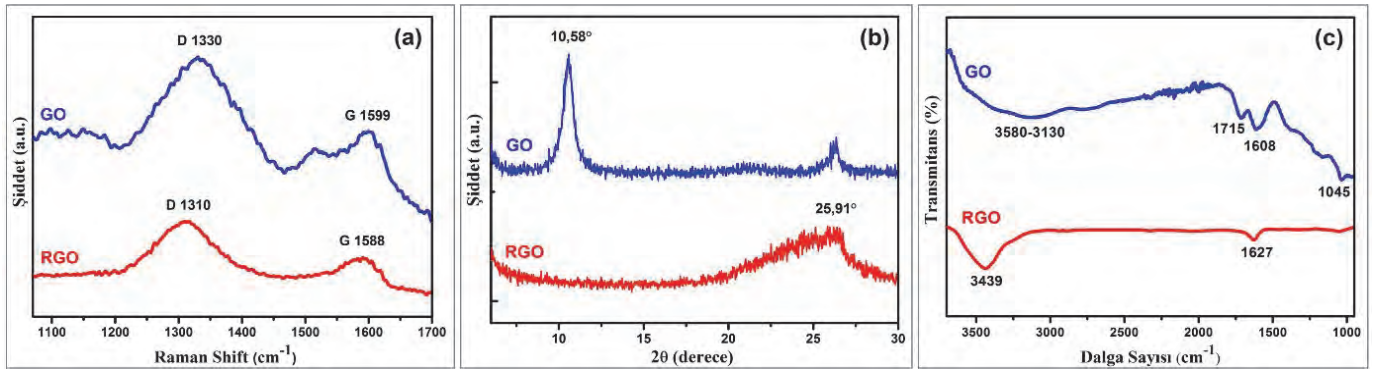
$\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir [19]. Spektrumlar incelendiğinde GO'nun  $I_D/I_G$  oranı 1,101 olarak hesaplanırken RGO yapısının  $I_D/I_G$  oranı ise 1,119 olarak artış göstermiştir. Bu durum indirgenme reaksiyonu sonucu GO yapısından uzaklaşan fonksiyonel grupların yerine yeni  $sp^2$  yapılarının oluştuğunu ve düzenli yapı miktarının arttığını göstermektedir [9, 19, 30, 35, 36, 37].



Şekil 5. GO'nun SEM görüntüsü



Şekil 6. RGO'nun SEM görüntüsü



Şekil 7. GO ve RGO'nun analiz sonuçları; a) Raman spektrumları, b) XRD spektrumları c) FTIR spektrumları

XRD analizi ile GO ve RGO tabakaları arasındaki değişiklik ve kristal özellikleri incelenmiştir. Şekil 7b'de RGO'nun XRD grafiği verilmiştir. RGO'nun XRD piki  $2\theta=25,91^\circ$  değerlerinde ve d mesafesi ise 0,36 nm olarak tespit edilmiştir [32, 37]. Önceki çalışmada RGO verilerinden elde edilen hesaplamalarda RGO'nun kristal kalınlığının 8,53 nm olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca GO'nun indirgeme reaksiyonu ile katmanlar arasındaki fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaştırıldığı ve katmanların birbirine yaklaştığı belirtilmiştir. Bu değerlerin literatür içinde uyumlu olduğu rapor edilmiştir [9].

Son olarak, GO ve RGO'nun FTIR spektrumu Şekil 7c'de verilmiştir. Spektrumda  $3439\text{ cm}^{-1}$ 'de -OH ve  $1627\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C bağı görülmektedir. İndirgenme reaksiyonları ile GO yapısında var olan yaklaşık olarak  $3580\text{-}3130\text{ cm}^{-1}$ 'de hidroksil (-OH),  $1715\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil (C=O),  $1608\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik (C=C) ve  $1045\text{ cm}^{-1}$ 'de alkoksi (C-O) gibi fonksiyonel grupların indirgenerek yapıdan uzaklaştırıldığı ve yerine RGO yapısında -OH ve C=C bağlarının oluştuğu tespit edilmiştir [9, 19, 28, 33, 34].

### 3.2. Elektro Çekim İşlemi Sonuçları

Elektro çekim cihazı ile yapılan denemelerde tüm karışımlarda belirli bir süreden sonra çökmeler gözlemlenmiştir. Deiyonize su ile yapılan çekimde karışım çok kısa bir sürede çökmüş ve düze uçlarını tıkamıştır. RGO, NMP içerisinde diğer çözücülere göre daha iyi dispers olmasına rağmen RGO/NMP karışımı oldukça yoğun bir kıvamda olduğundan ancak %1'lik konsantrasyonda 35 kV voltaj ile ince bir jet oluşturmuş ve toplayıcı üzerine daha küçük bir çapta kaplama elde edilmiştir. RGO/THF karışımında ise kısa sürede çökme gözlemlenirken birlikte %4'lük konsantrasyonda ince bir jet ile toplayıcıya atılmış fakat uzun süre çalışmamıştır. Ağırlıkça 1/1 oranındaki THF/DMF çözücülerini ile RGO dispers edildiğinde RGO/NMP karışımına benzer bir şekilde yoğun bir kıvam oluşmuştur. İnce bir jet ile %3'lük konsantrasyonda 33 kV voltaj ile çok kısa bir süre çekimi gerçekleştirilmiştir. Kısa bir süre sonra düze ucunda tıkanmalar meydana gelmiştir.

Yapılan denemeler sonucunda DMF çözücüsü ile RGO'nun elektro çekim cihazında çekilmesinin diğer çözücülere kıyasla

daha iyi olduğu belirlenmiştir. Ancak çok uzun süreli çalışmalarda karışımda çökmeler meydana gelebilmektedir. Farklı konsantrasyonlarda RGO/DMF karışımları denenmiş ve en uygun konsantrasyonun %7 olduğu belirlenmiştir. RGO, DMF çözücüsü ile %7'lik konsantrasyonda farklı elektro çekim parametreleri denenerek çalışılmıştır. Denemeler sonucunda DMF çözücüsü için 2 düze ile optimum elektro çekim parametreleri, besleme hızı 2 mL/h, iğne ucu-toplayıcı arasındaki mesafe 20 cm ve uygulanan voltaj ise 24 kV olarak belirlenmiştir. Bu parametrelere uygun olarak toplayıcı üzerine yerleştirilen  $50\text{ g/m}^2$  gramaja sahip poliester spunbond yüzey üzerine, sadece %7'lik konsantrasyona sahip RGO/DMF karışımı ile elektro çekim cihazında nano yüzey elde edilebilmiştir. Bu nedenle yalnızca başarılı bir şekilde elde edilebilen bu yüzeyin analizleri yapılmıştır. Makalenin bundan sonraki bölümlerinde referans spunbond dokusuz yüzey "S-REF" olarak kodlanırken, RGO/DMF karışımı ile kaplanmış yüzey "S-RGO" olarak kodlanmıştır.

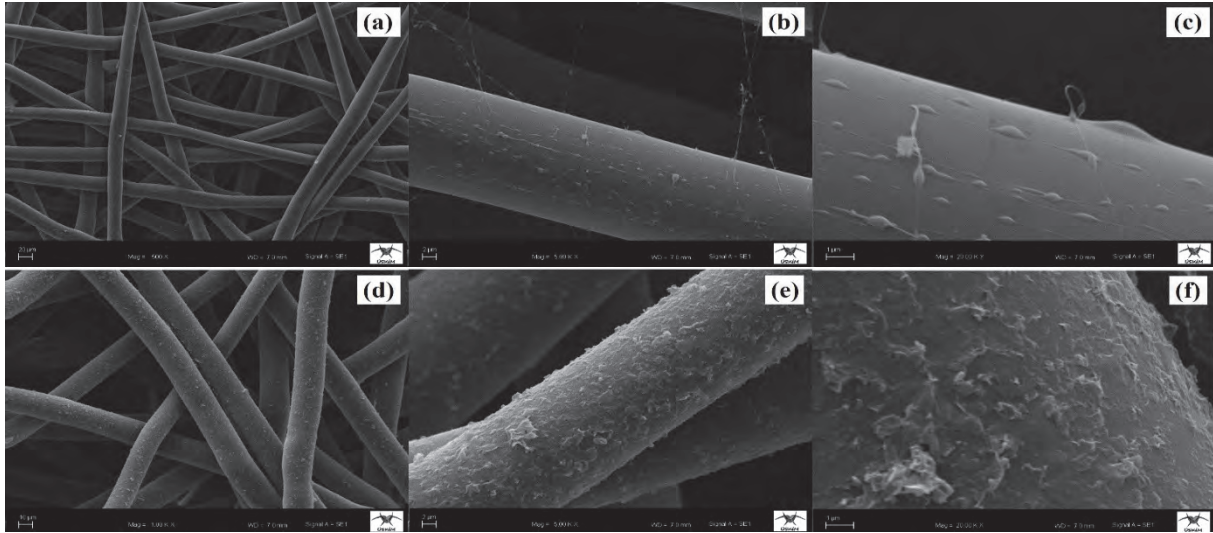
### 3.3. RGO Kaplanmış Spunbond Yüzeylerin Analizleri

#### 3.3.1. SEM/EDX Analizleri

RGO kaplanmış ve kaplanmamış spunbond yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 8'de verilmiştir. SEM görüntüleri alınan spunbond liflerin 20 farklı noktadan lif çapları ölçülmüş ve  $20,56 \pm 1,94\ \mu\text{m}$  arasında değişen çaplara sahip liflerden oluştuğu tespit edilmiştir. Mikrometre büyüklüğündeki spunbond liflerin üzerine nanometre boyutundaki RGO'nun kaplandığı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.

RGO kaplanmamış (Şekil 8a, 8b, 8c) ve kaplanmış spunbond yüzeyler (Şekil 8d, 8e, 8f) incelendiğinde, kaplama yapılmamış liflerin pürüzsüz bir yüzeyi olmasına rağmen kaplama yapılmış numunelerde RGO'nun yüzeyi örterek, nispeten daha pürüzlü bir görünümde olduğu anlaşılmaktadır. Sonuç olarak grafenin sadece çözücü kullanılarak elektro çekim yöntemi ile yüzeye kaplanabildiği sonucuna varılmıştır.

SEM cihazına entegre olan EDX cihazı elemental analiz sonuçları ile tespit edilen karbon, oksijen ve diğer elementlerin miktarı (ağırlıkça %) ile karbon/oksijen oranı Tablo 3'te verilmiştir.



Şekil 8. S-REF (a, b, c) ve S-RGO (d, e, f) yüzeylerin SEM görüntüleri

Tablo 3. RGO, RGO kaplanmış ve kaplanmamış EDX analizi sonuçları

Elementler	RGO		S-REF		S-RGO	
	% ağı. (Ortalama)	Standart sapma (σ)	% ağı. (Ortalama)	Standart sapma (σ)	% ağı. (Ortalama)	Standart sapma (σ)
Karbon (C)	89,68	± 1,94	70,84	± 4,46	75,75	± 2,66
Oksijen (O)	6,72	± 1,06	25,39	± 5,29	20,46	± 2,07
Diğerleri (S, N)	3,6	± 1,33	3,77	± 0,89	3,79	± 0,60
C/O	13,35	± 2,74	2,79	± 0,73	3,70	± 0,52

En yüksek karbon oranına RGO'da rastlanırken onu sırasıyla S-RGO ve S-REF numuneleri takip etmiştir. Oksijen oranı ise en yüksek S-REF'te görülürken onu sırasıyla S-RGO ve RGO takip etmiştir. RGO ve Spunbond referans numunelerinde bulunan karbon ve oksijen miktarları literatür ile uyumluluk göstermektedir [23, 32, 37, 38]. RGO kaplanmış spunbond yüzeyin ağırlıkça karbon oranında artış görülürken oksijen oranında azalma görülmüştür. S-RGO numunesinin S-REF numunesine göre C/O oranındaki artış, RGO'nun 13,35'lik C/O oranından kaynaklanmaktadır. RGO kaplanmış spunbond yüzeyin C/O oranının referans numuneye göre yaklaşık %32'lik artış bu durumu doğrular niteliktedir. RGO'da görülen ağırlıkça %89,68'lik karbon oranı, spunbond üzerine kaplanarak yüzeyin karbon oranının yükselmesine neden olmuştur. Bu beklenen bir durumdur.

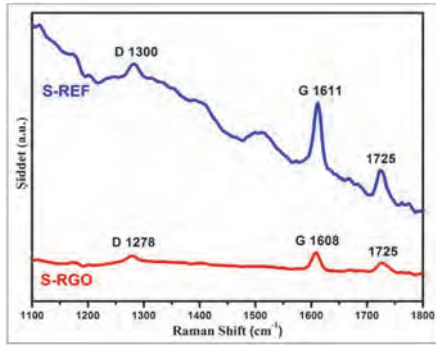
### 3.3.2. Raman Spektroskopisi Analizleri

Spunbond dokusuz yüzey ve RGO kaplanmış yüzeyin Raman spektrumları Şekil 9'da verilmiştir. Şekilden anlaşılacağı üzere RGO kaplanması sonrası yüzeyin spektrumu farklılaşmıştır. Saf poliester dokusuz yüzeyin (S-REF) spektrumunda 1611  $\text{cm}^{-1}$  ve 1725  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki görülen karakteristik pikler sırasıyla C=O ve benzen halkası gerilme titreşimlerine aittir. Diğer önemli bir pik ise 1300  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen ve metilen grubuna

işaret eden  $\text{CH}_2$  dalgalanma titreşimine aittir. Son olarak yaklaşık 1500  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında bulunan pikin ise metilen grubundaki C-H deformasyon titreşimine ait olduğu tespit edilmiştir [39].

Grafendeki temel Raman bandı olan G bandı iki kat dejenere olmuş düzlem içi  $\text{sp}^2$  C-C gerilme modu olarak bilinmektedir. Bu bant amorf karbon, karbon nanotüp ve grafit gibi bütün  $\text{sp}^2$  karbon sistemlerinde görülmektedir. Diğer yandan G bandının aksine D bandı ise yapıdaki kusurlara bağlı düzensizlikten kaynaklanmaktadır. Bu kusurlar;  $\text{sp}^3$  kusuru, boşluk bölgeleri, tanecik sınırları veya hatta bir kenar gibi grafenin simetrisinin kırılması şeklinde olabilmektedir [40]. RGO kaplı dokusuz yüzeyde ise bir  $\text{sp}^2$  hibritleşmiş karbon yapısına sahip olan RGO'nun Şekil 7a'daki Raman spektrumunda görülen düzensiz yapıya ait D bandı (1310  $\text{cm}^{-1}$ ), saf poliester (PET) yapısının benzer bandının (1300  $\text{cm}^{-1}$ ) daha düşük dalga sayısına (1278  $\text{cm}^{-1}$ ) kaymasına sebep olmuştur. Benzer biçimde grafene ait diğer önemli bant olan ve 1588  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen (Şekil 7a) ve düzenli yapıyı ifade eden G bandı da yine saf poliester spunbond yüzeyin bu dalga sayısına yakın olan karakteristik pikini (1611  $\text{cm}^{-1}$ ) daha düşük bir dalga sayısına (1608  $\text{cm}^{-1}$ ) kaydırmıştır. RGO ile kaplama işlemi sonrası S-RGO spektrum piklerinin şiddetlerinin S-REF spektrum piklerinin şiddetlerine nazaran daha düşük olduğu gözlenmiştir [41].

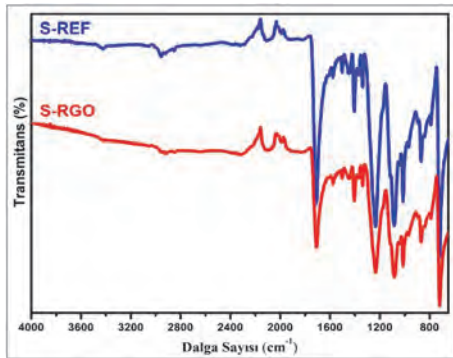




Şekil 9. Referans ve RGO kaplanmış spunbond dokusuz yüzeylerin Raman spektrumları

### 3.3.3. FTIR Spektroskopisi Analizleri

Poliester (PET) ve RGO kaplı spunbond yüzeylere ait ATR-FTIR spektrumu Şekil 10'da verilmiştir. Referans spunbond numunesi ile karşılaştırıldığında RGO kaplı numunede piklerin şiddetleri azalarak daha düşük transmittans değerine indiği görülmektedir. Bu durum spunbond yüzeye RGO'nun kaplandığını göstermektedir. Spektrumlar incelendiği zaman poliester aine karakteristik pikler tespit edilmiştir.



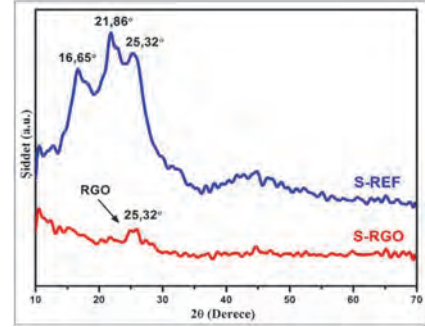
Şekil 10. Referans ve RGO kaplanmış spunbond dokusuz yüzeylerin FTIR spektrumları

Temel adsorpsiyon pikleri  $3423 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki -OH hidroksil,  $2800\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri,  $1709 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki C=O ester karbonil bağı

gerilmesi,  $1234 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1084 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki ester gruplarına ait C=O gerilmesi ve son olarak  $1013 \text{ cm}^{-1}$  ve  $720 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki sırasıyla düzlem içi ve düzlem dışı benzen titreşimleri olarak belirlenmiştir [42, 43].

### 3.3.4. XRD Spektroskopisi Analizleri

Referans ve RGO kaplı dokusuz yüzey örneklerinin XRD ölçümüne ait spektrumları Şekil 11'de görülmektedir.

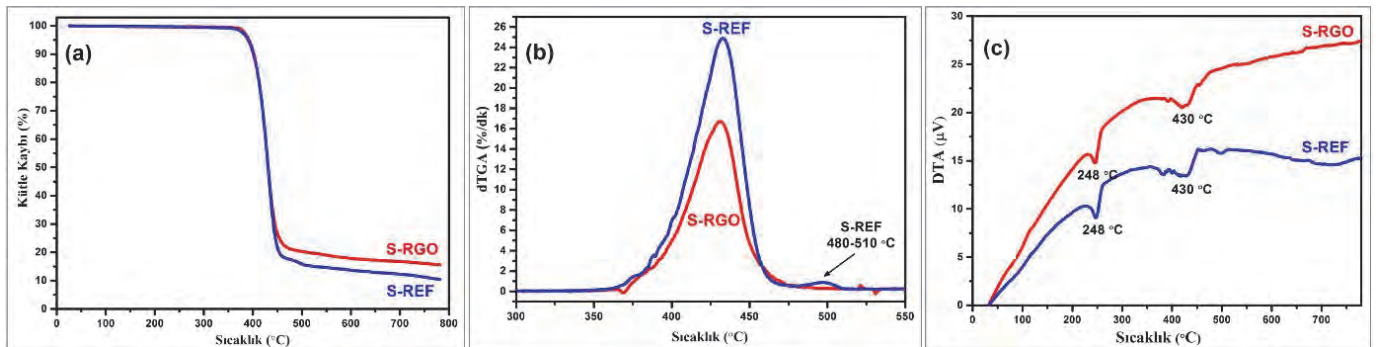


Şekil 11. Referans ve RGO kaplanmış spunbond dokusuz yüzeylerin XRD spektrumları

Poliester spunbond polimeri  $2\theta = 16,65^\circ$ ,  $21,86^\circ$  ve  $25,32^\circ$ 'de polietilen tereftalatın kristal yapısından kaynaklanan geniş saçılma pikleri vermiştir. Fakat spunbond yüzeyler RGO ile kaplandıktan sonra poliester yapının XRD kalıbı oldukça farklılaşmış ve  $2\theta = 16,65^\circ$  ve  $21,86^\circ$ 'deki pikler kaybolmuştur. Bununla birlikte daha önce Şekil 5'de verilen ve RGO'ya ait olan  $2\theta = 25,91^\circ$ 'de bulunan pikin çok az kayarak  $2\theta = 25,32^\circ$ 'de poliester piki ile çakıştığı tespit edilmiştir [44]. Yüzey üzerine kaplanmış olan RGO'nun spunbond yüzeyde görülen ve kendi yapısında olmayan  $16,65^\circ$  ve  $21,86^\circ$  piklerini engellediği anlaşılmaktadır. Bu durum RGO'nun spunbond yüzey üzerine kaplanmasından kaynaklanmaktadır.

### 3.3.5. Termal Analizler

Spunbond dokusuz yüzey üzerine kaplanmış RGO'nun yüzey üzerindeki termal etkisinin incelenmesi için TGA, dTGA ve DTA analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 12'de verilmiştir.



Şekil 12. Referans (S-REF) ve RGO kaplanmış (S-RGO) spunbond dokusuz yüzeylerin; a) TGA eğrileri, b) dTGA eğrileri, c) DTA eğrileri

Referans ve RGO kaplı poliester spunbond yüzeylerin TGA termal analiz sonucu Şekil 12a'da verilmiştir. Şekilde verilen TGA grafiğine göre ise referans numune saf poliester yapısından dolayı tek bir temel bozunma aralığına sahiptir. Numune yaklaşık 370°C'de bozunmaya başlamış ve bu bozunma 475 °C'ye kadar etkili biçimde sürmüştür. Spunbond referans numunesinin yarılanma ömrü 432 °C'de ölçülürken, 800 °C sonunda bozunmadan kalan madde miktarı %8,8 olarak ölçülmüştür. Diğer yandan RGO kaplı spunbond nano yüzey örneği de 442 °C'ye kadar referans numunesi ile benzer bir bozunma eğilimi gösterirken bu sıcaklıktan sonra RGO kaplı örneğin eğrisi referanstan ayrılarak farklılaşmıştır. RGO kaplı nano yüzeyin 800 °C sonunda kalan madde miktarı ise %15,7 ile referans numunesinden yaklaşık iki kat daha fazla olarak bulunmuştur. Bu durum RGO'nun poliester spunbond yüzey üzerine kaplanmış olduğunu ve bu sayede termal özelliklerine olumlu yönde etki ettiğini göstermiştir.

Şekil 12b'de verilen dTGA eğrilerinden elde edilen verilere göre referans ve RGO kaplı numunelerin maksimum bozunma sıcaklık değerleri birbirine çok yakın olmakla birlikte bozunma hızlarının oldukça farklılık gösterdiği anlaşılmaktadır. Buna göre referans numunesi en yüksek oranda bozunduğu sıcaklıkta (432 °C) 24,84 %/dk bozunma hızına sahip olurken RGO kaplı nano yüzey örneği 430 °C sıcaklıkta 16,65 %/dk'lık bozunma hızı göstermiştir. Bu durum RGO katkısının malzemenin ısı bozunma özelliğine olumlu yönde etkisini açık bir biçimde göstermektedir. Referans yüzeyin dTGA eğrisinde tespit edilen 480-510 °C'de görülen pik RGO kaplamasıyla yok olmuştur. RGO'nun referans malzemedeki 480-510 °C'de meydana gelen ağırlık kaybını engellediği tespit edilmiştir. Bu sonuç RGO'nun dokusuz spunbond yüzey üzerine kaplandığını doğrulamıştır.

Referans ve RGO kaplı poliester spunbond yüzeylerin DTA termal analiz sonucu Şekil 12c'de verilmiştir. DTA eğrileri incelendiğinde her iki örnekte de 248 °C'de poliester için erime piki görülmekte iken, 430 °C'de ise yine poliester için bozunma piki tespit edilmiştir. Verilen grafikteki 50-800 °C sıcaklık aralığında RGO kaplanmış spunbond numunesinin bozunması için gerekli olan enerji miktarı, referans numunesine göre artış göstermiştir. Bu durum, TGA ve dTGA sonuçlarına benzer şekilde RGO'nun dokusuz yüzey üzerine kaplandığını ve elde edilen nano yüzeyin ısı özelliğini olumlu yönde etkilediğini göstermiştir.

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada farklı çözücülerde dispers edilmeye çalışılan RGO spunbond dokusuz tekstil yüzey üzerine elektro çekim yöntemi ile kaplanmaya çalışılmıştır. Sonuçlara göre DMF'nin en uygun çözücü olduğu belirlenmiş ve bu çözücü içerisinde dispers edilen RGO spunbond yüzey üzerine başarılı bir şekilde kaplanmıştır.

Elde edilen nano yüzey malzemenin mikroskobik, spektroskopik ve ısı analiz sonuçları RGO malzemesinin spunbond yüzeye başarılı bir şekilde kaplanarak yüzey özelliklerini değiştirdiğini

göstermiştir. Üretilen nano yüzeylerin SEM mikrogramları poliester lifleri üzerine RGO'nun düzgün bir biçimde kaplandığını göstermiştir. Raman spektroskopisi sonuçlarına göre poliester için karakteristik pikler RGO pikleri ile çakışmış ve kaplanmış yüzeyin pik şiddetlerinde düşüş meydana gelmiştir. FTIR sonuçlarına göre yüzeye RGO kaplanması poliester için fonksiyonel grup piklerinin transmittans değerlerinde düşüşe sebep olmuştur. XRD sonuçlarından; spunbond yüzeyde görülen ancak RGO'nun yapısında olmayan piklerin RGO tarafından engellendiği dolayısıyla spunbond yüzeyin RGO ile kaplandığı anlaşılmıştır. Ayrıca termal analizlerde poliester spunbond yüzeyin RGO ile kaplama işlemi sonrasında ısı özelliklerinin değiştiği belirlenmiştir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda RGO kaplaması malzemeye etkisini daha iyi göstermiştir. Bu sonuçlar, RGO'nun başarılı bir şekilde spunbond yüzey üzerine kaplandığını doğrulamıştır.

Bu çalışmada RGO'nun polimer ve benzeri malzemeler kullanılmadan tek başına çözücü içerisinde dispers halde elektro çekim işlemi ile malzemelerin kaplanmasına uygun olabileceği anlaşılmıştır. Ancak uzun çalışma sürelerinde istenmeyen aksaklıklar meydana gelerek elektro çekim işlemlerinde problemler oluşabilmektedir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda bu problemlerin ortadan kaldırılmasına yönelik çözümlere odaklanarak araştırmalar yapılması gerekmektedir. Örneğin; RGO nano partiküllerinin çökmesini önleyecek yüzey aktif maddeler gibi yardımcı kimyasallar veya RGO'nun iyi dispers olduğu birden fazla çözücü karışımları kullanılabilir. Ayrıca bu karışımların homojenizasyonunu belirlemek için zeta potansiyeli gibi farklı ölçüm tekniklerinden faydalanılabilir.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Kurumu) tarafından 114M527 proje numarasıyla desteklenmiştir. Desteklerinden ötürü TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

#### KAYNAKLAR

1. Sengupta R., Bhattacharya M., Bandyopadhyay S., Bhowmick A.K., (2011), *A Review on The Mechanical and Electrical Properties of Graphite and Modified Graphite Reinforced Polymer Composites*, Progress in Polymer Science, 36(5), 638–670.
2. Yazıcı, M., Tiyek, İ., Ersoy, M. S., Alma, M. H., Dönmez, U., Yıldırım, B., Salan, T., Karataş, Ş., Uruş, S., Karteri, İ., ve Yıldız, K., (2016), *Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu*, Gazi Üniversitesi Journal of Science Part C, 4(2), 613-623.
3. Song, J., Wang, X., and Chang, C.T., (2014), *Preparation and Characterization of Graphene Oxide*, Journal of Nanomaterials, Artical ID 276143, Vol.2014, 6 pages.
4. Ersoy M.S., Dönmez U., Yıldız K., Salan T., Yazıcı M., Tiyek İ., Alma M.H., (2015), *Graphene Applied Textile Materials for Wearable E-Textiles*, 5th International Istanbul Textile Congress 2015: Innovative Technologies "Inspire To Innovate, pp. 82-86, 11th -12th September 2015, Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey,

5. Hsiao, M.C., Liao, S.H., Lin, Y.F., Wang, C.A., Pu, N.W., Tsai H.M., and Ma, C.C.M., (2011), *Preparation and Characterization of Polypropylene-Grafted-Termally Reduced Graphite Oxide with an Improved Compatibility with Polypropylene-Based Nanocomposite*, *Nanoscale*, 3, 1516-1522.
6. Wang, S., Sun, H., Tade H.M., and Tade, M.O., (2013), *Adsorptive Remediation of Environmental Pollutants Using Novel Graphene-Based Nanomaterials*, *Chemical Engineering Journal*, 226, 336-347.
7. Ryu S.H., and Shanmugaraj, A.M., (2014), *Influence of Long-Chain Alkylamine-Modified Graphene Oxide on The Crystallization, Mechanical and Electrical Properties of Isotactic Polypropylene Nanocomposites*, *Chemical Engineering Journal*, 244, 553-560.
8. Yuan, B., Bao, C., Song, L., Hong, N., Liew K.M., and Hu, Y., (2014), *Preparation of Functionalized Graphene Oxide/Polypropylene Nanocomposite With Significantly Improved Thermal Stability and Studies on The Crystallization Behavior And Mechanical Properties*, *Chemical Engineering Journal*, 237, 411-420.
9. Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Karataş, Ş., Alma, M. H., Yazıcı, M., ve Ersoy, M. S., (2016), *Kimyasal Yöntem ile İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu*, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 20(2), 349-357.
10. Shanmugaraj, A.M., Yoon, J. H., Yang, W., and Ryu, S.H., (2013), *Synthesis, Characterization, and Surface Wettability Properties of Amine Functionalized Graphene Oxide Films with Varying Amine Chain Lengths*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 401, 148-154.
11. Yun, Y.J., Hong, W.G., Kim, W.J., Yun Y., and Kim, B.H., (2013), *A Novel Method For Applying Reduced Graphene Oxide Directly To Electronic Textiles From Yarns To Fabrics*, *Advanced Materials*, 25, 5701-5705.
12. Javed, K., Galiba, C.M.A., Yanga, F., Chenb, C.M., and Wang, C., (2014), *A New Approach To Fabricate Graphene Electro-Conductive Networks on Natural Fibers By Ultraviolet Curing Method*, *Synthetic Metals*, 193, 41-47.
13. Dong, Z., Jiang, C., Cheng, H., Zhao, Y., Shi, G., Jiang L. and Qu, L., (2012), *Facile Fabrication of Light, Flexible and Multifunctional Graphene Fibers*, *Advanced Materials*, 24, 1856-1861.
14. Xu, Z., Zhang, Y., Li P., and Gao, C., (2012), *Strong, Conductive, Lightweight, Neat Graphene Aerogel Fibers with Aligned Pores*, *American Chemical Society*, 6(8), 7103-7113.
15. Ma, F., Yuan N., and Ding, J., (2013), *The Conductive Network Made Up by The Reduced Graphene Nanosheet/Polyaniline/ Polyvinyl Chloride*, *Journal of Applied Polymer Science*, 128(6), 3870-3875.
16. Shin, M.K., Lee, B., Kim, S.H., Lee, J.A., Spinks, G.M., Gambhir, S., Wallace, G.G., Kozlov, M.E., Baughman R.H., and Kim, S.J., (2012), *Synergistic Toughening Of Composite Fibres by Self-Alignment of Reduced Graphene Oxide and Carbon Nanotubes*, *Nature Communications*, 3, 650.
17. Li, X., Sun, P., Fan, L., Zhu, M., Wang, K., Zhong, M., Wei, J., Wu, D., Cheng Y., and Zhu, H., (2012), *Multifunctional Graphene Woven Fabrics*, *Scientific Reports*, 2: 395.
18. Park, S., and Ruoff, R., (2009), *Chemical Methods for The Production of Graphene*, *Nature Nanotechnology*, 4, 217-224.
19. Loryuenyong, V., Totepvimarn, K., Eimburanaprat, P., Boonchompoo W., and Buasri A., (2013), *Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Sheets via Water-Based Exfoliation and Reduction Methods*, *Hindawi-Advances In Materials Science and Engineering*, no. 2013, p. Article ID 923403.
20. Ditttrich, B., Wartig, K.A., Hofmann, D., Mülhaupt, R., Scharrel, B., (2013), *Flame Retardancy Through Carbon Nanomaterials: Carbon Black, Multiwall Nanotubes, Expanded Graphite, Multi-Layer Graphene and Graphene In Polypropylene*, *Polymer Degradation and Stability*, 98(8), 1495-1505.
21. Zhou Y., Bao Q., Tang L.A.L., Zhong Y., Loh K.P., (2009), *Hydrothermal Dehydration For The "Green" Reduced of Exfoliated Graphene Oxide To Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties*, *Chemistry of Materials*, 21(13), 2950-2956.
22. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W. and Tour J.M., (2010), *Improved Synthesis of Graphene Oxide*, *American Chemical Society ACS Nano*, 4(8), 4806-4814.
23. Pei, S., and Cheng, H.M., (2012), *The Reduction of Graphene Oxide*, *Carbon*, 50(9), 3210-3228.
24. Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z.Y., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y.K., Boland, J.J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A.C., Coleman, J.N., (2008), *High-Yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite*, *Nature Nanotechnology*, 3(9), 563-568.
25. Wang, S.R., Zhang, Y., Abidi, N., Cabrales, L., (2009a), *Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films*, *Langmuir* 25, 11078-11081.
26. Khan, U., Porwal, H., O'Neill, A., Nawaz, K., May, P., Coleman, J.N., (2011), *Solvent-Exfoliated Graphene at Extremely High Concentration*, *Langmuir*, 27(15), 9077-9082.
27. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., and Ruoff, R.S., (2010), *The Chemistry of Graphene Oxide*, *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.
28. Konios, D., Stylianakis, M.M., Stratakis, E., and Kymakis, E., (2014), *Dispersion Behaviour of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 108-112.
29. Tiyek İ., Yazıcı M., Alma M.H., Dönmez U., Yıldırım B., Salan T., Uruş S., Karataş Ş., Karteri İ., (2016), *Nanolif Yapılı Poli (Akrilonitril-Vinil Asetat)/ Grafen Oksit Yapıların Karakterizasyonu*, *Tekstil ve Mühendis*, 23(102), 81-92.
30. Chen J., Yao B., Li C., Shi G., (2013), *An Improved Hummers Method for Eco-Friendly Synthesis of Graphene Oxide*, *Carbon*, 64, 225-229.
31. Shalaby, A., Nihtianova, D., Markov, P., Staneva, A.D., Iordanova, R.S., and Dimitriev, Y.B., (2015), *Structural Analysis of Reduced Graphene Oxide By Transmission Electron Microscop*, *Bulgarian Chemical Communications*, 47(1), 291-295.
32. Park, S., An, J., Potts, J.R., Velamakanni, A., Murali, S., and Ruoff, R.S., (2011), *Hydrazine-Reduction of Graphite and Graphene Oxide*, *Carbon*, 49(9), 3019-3023.

33. Arbuzov, A.A., Tarasov P.B., and Muradyan, V.E., (2012), *Synthesis of Few-Layer Graphene Sheets via Chemical and Thermal Reduction of Graphite Oxide*, In Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (1(1), 1-4, 01NDLCN07-01NDLCN07), Sumy State University Publishing, Ukraine.
34. Feng, H., Cheng, R., Zhao, X., Duan X., and Li, J., (2013), *A Low-Temperature Method To Produce Highly Reduced Graphene Oxide*, Nature Communications, 4, 1539.
35. Chen, W., Yan, L. ve Bangal, P. R., (2010), *Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds*, The Journal of Physical Chemistry C., 114(47), 19885-19890.
36. Ferrari, A.C., (2007), *Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects*, Solid State Communications, 143, 47-57.
37. Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh H. and Kim, H.S., (2015), *Fast And Fully-Scalable Synthesis of Reduced Graphene Oxide*, Scientific Reports, 5, 2015.
38. Bhattacharya, S.S., and Chaudhari, S.B., (2015), *Effect of Addition of Silica Nanoparticles on Mechanical Properties of Polypropylene Filament*. In International Conference on Application of Nanomaterials in Textile (pp. 64-70).
39. Radoičić, M.B., Milošević, M.V., Miličević, D.S., Suljovrujić, E.H., Ćirić-Marjanović, G.N., Radetić, M.M., and Šaponjić, Z.V., (2015), *Influence of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles On Formation Mechanism of PANI/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coating on PET Fabric and Its Structural and Electrical Properties*. Surface and Coatings Technology, 278, 38-47.
40. Beams, R., Caçado, L. G., & Novotny, L., (2015). *Raman characterization of defects and dopants in graphene*. Journal of Physics: Condensed Matter, 27, 083002. (26pp).
41. Li, Z., Kinloch, I.A., Young, R.J., Novoselov, K.S., Anagnostopoulos, G., Parthenios, J, Galiotis, C., Papagelis, K., Lu, C-Y., Britnell, L., (2015), *Deformation of Wrinkled Graphene*, American Chemical Society Nano, 9(4), 3917-3925.
42. Andanson, J.M., and Kazarian, S.G., (2008), *In situ ATR - FTIR Spectroscopy of Poly (ethylene terephthalate) Subjected to High - Temperature Methanol*, In Macromolecular Symposia, 265, 195-204.
43. Berendjchi, A., Khajavi, R., Yousefi, A.A., and Yazdanshenas, M.E., (2016), *Improved Continuity of Reduced Graphene Oxide on Polyester Fabric by Use of Polypyrrole To Achieve A Highly Electro-Conductive and Flexible Substrate*, Applied Surface Science, 363, 264-272.
44. Wang, H., Li, Z., Liu, Y., Zhang, X., and Zhang, S., (2009b), *Degradation of Poly (Ethylene Terephthalate) Using Ionic Liquids*, Green Chemistry, 11(10), 1568-1575.