



Kahramanmaraş Sütçü İmam University Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 22/01/2018
Kabul Tarihi : 19/09/2018

Received Date : 22/01/2018
Accepted Date : 19/09/2018

Graphene Katkılı Sıvılaştırılmış Fındık Kabuğu / Polyvinyl pyrrolidone (PVP) Nanoyüzeylerin Elektrosinning Tekniği ile Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu

Obtaining and Characterization a Graphene Added Liquid Hazelnut Shells / Polyvinyl pyrrolidone (PVP) Nano Surfaces by Electrosinning Technique

Mustafa YAZICI^{1*}, Ömer ÖNAL², Oğuzhan KONUŞ²

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

²Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı,
Kahramanmaraş, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Mustafa YAZICI, yazici@ksu.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, yüksek iletkenlik özelliğine sahip çok hafif ve çok mukavemetli bir madde olan grafen, sıvılaştırılmış Fındık Kabuğu / Polyvinyl pyrrolidone (PVP) karışımına katılarak Elektrosinning tekniği ile nano yüzeyler elde edilmiştir. Önce fındık kabuğu, fenol (phenol) ve diğer kimyasallarla muamele edilerek sıvılaştırılmış (Liquefied hazelnut shell, LHS), daha sonra etanol ile çözelti haline getirilen PVP ile sıvılaştırılmış fındık kabuğu çözeltisi belli oranlarda grafen ile katkılanarak homojen karışım elde edilmiştir. Elde edilen homojen karışımından yarı endüstriyel elektrosinning cihazında nanolüflü yüzeyler (nano malzemeler) üretilmiştir. Üretilen nano yüzeylerin yapısal, morfolojik, termal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Grafen oksit, grafen, grafen/fındık kabuğu, grafen pvp, grafen/fındık kabuğu/PVP örnekleri SEM, EDX, FTIR, Zeta Potansiyeli ve Raman analizleri ile karakterize edilmiştir.

ABSTRACT

In this study, graphene, which is a very light and very resistant material with high conductivity, was added to the mixture of Liquid Hazelnut Shell / Polyvinyl pyrrolidone (PVP) to obtain nano-surfaces by Electrosinning technique. First, the hazelnut shell is treated with phenol and other chemicals and the hazelnut shell is liquefied (Liquefied hazelnut shell). Then, PVP with ethanol was solubilized. It added graphene at a certain rate with this solution and the liquefied hazelnut shell solution to obtain a homogeneous mixture. From the obtained homogeneous mixture, nanofiber surfaces (nano materials) were produced in the semi-industrial electrosinning apparatus. The structural, morphological, thermal and electrical properties of the produced nanolayers have been investigated. The graphene oxide, graphene, graphene / hazelnut shell, graphene / PVP, graphene / hazelnut shell / PVP samples and nano surface material were characterized by SEM, EDX, FTIR, Zeta Potential and Raman analyzes.

Anahtar Kelimeler: Elektrosinning Method, Fındık Kabuğu, Grafen, Nanolif, Polivinilpirrolidon.

Keywords: Electrosinning Method, Graphene, Hazelnut Shell, Nanosurface, Polyvinyl pyrrolidone.

1. GİRİŞ

Grafen, karbon atomlarının, sp^2 hibritleşmesi yaptığı hegzagonal yapıda ve bir atom kalınlığındaki nano parçacıktır. Kullanım alanlarının çok olmasından dolayı günümüzün en popüler ve en çok araştırılan malzemelerinden biridir (Sengupta ve ark., 2011; Topçu, 2012). Grafen, sahip olduğu sıradışı elektrik iletkenliği, elektrokimyasal, optiksel, termal, mekanik özelliği ile eşine rastlanmayan iki boyutlu materyaldir (Topçu, 2012; Karteri ve ark., 2014; Karteri ve ark., 2015). Grafenin C-C bağları arasında kuvvetli kovalent bağlar olduğu için olağanüstü mekanik özelliklere sahiptir (Yazıcı, 2017). Tek katmanlı grafen yaklaşık 1100 GPa Young modülüne, 130 GPa çekme mukavemetine sahiptir. Bununla birlikte oda sıcaklığındaki iletkenliği $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olup oldukça geniş yüzey alanına (yaklaşık $2675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sahiptir (Topçu, 2012; Karteri ve ark., 2014; Karteri ve ark., 2015). Grafenin tek bir katmanının 0,42 nm olduğu düşünüldüğünde, çelikten 30 kat daha güçlü olması etkileyicidir. Grafen yüksek bir taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilite özelliklerinden dolayı ışık hızında elektrik akımı sağlayabilmektedir (Yazıcı, 2017). Grafen, karbon nanotüpler (CNTs) ve bakır, gümüş, altın, gibi metallere daha iyi iletken olup termal iletkenliğinin ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) yanı sıra, tek kat grafen %97,7 optik geçirgenliğe sahiptir (Topçu, 2012; Song ve ark., 2014). Grafen, geniş bir uygulama alanına sahiptir. Sıcaklık ve elektrik iletkenliğinde, nanokompozitleri güçlendirmede, saydam iletken filmlerde, elektronik devrelerde, kimyasal ve biyosensörlerde, ekranlar için saydam ve esnek elektrotlarda, enerji depolama cihazları gibi karbon temelli materyallerde ve daha birçok alanda grafen uygulaması mevcuttur (Park ve ark., 2009; Wang ve

ark., 2013 ; Ji ve ark., 2015). Bundan dolayı grafen ihtiyacı her geçen gün artmakla birlikte düşük maliyetli ve çok miktarda grafen üretimi önem kazanmaktadır (Song ve ark., 2014 ; Yuan ve ark., 2014).

Grafen oksit (GO), grafenin indirgenmemiş halidir. Grafenin tersine farklı oranlarda karbon oksijen ve hidrojen ihtiva eden GO'nun 19. yy başından bu yana Brodie, Staundenmaier, Offeman, Hummers yöntemleri ile sentezi yapılmaktadır. Sentez, kuvvetli asit ve oksidantlar ile grafitin yükseltgenmesi işlemine dayanmaktadır. Yükseltgenme derecesi yöntem, deney şartları ve grafit özelliklerine göre değişmektedir (Park ve Ruoff, 2009; Kim ve ark., 2010; Menchaca-Campos ve ark., 2013). GO üretim yöntemlerinin bazılarında zehirli kimyasallar kullanılmaktadır ve deney sırasında zehirli gaz meydana gelmektedir. Ancak çalışmamızda kullandığımız Hummers yönteminde ise grafit güçlü oksidasyon özelliğine sahip potasyum permanganat gibi kimyasallar ve yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit ile reaksiyona tabi tutulmaktadır (Topçu, 2012; Marcano, 2010; Arbuov ve ark., 2012).

Elektroçekim (elektrospining) yöntemi, nanolif üretim yöntemlerinin en etkili olanıdır. Elektrospining prosesi, tekstil ve makine mühendisliği, polimer kimyası, elektrik fiziği, akışkanlar dinamiği, temel fizik alanlarının tümünü içeren disiplinler arası bir yöntemdir (Yazıcı, 2017). Son zamanlarda elektrospining yöntemi ile üretilen nano liflere ve nano lif tabanlı malzemelere, Ar-Ge ve sanayide olan ilgi büyük ölçüde artmıştır. Bu lifler, hacime oranla geniş yüzey alanı, çok küçük gözenek boyutu, esnek yüzey fonksiyonelliği, mekanik özellikleri gibi üstün vasıflara sahiptir. Filtrasyon, kompozit, tıbbi, koruyucu elbiseler, optik sensörler, biyomedikal uygulamalar, ilaç salınım sistemleri, uzay güneş panelleri gibi geniş yelpazeli bir kullanım alanına sahip olması bu ilginin nedenini açıklamaktadır (Hu ve ark., 2015; Bhardwaj ve ark., 2010). Son yıllarda, elektro lif çekim yöntemi ile elde edilen nano lif esaslı materyallere olan ilgi hacime oranla geniş yüzey alanı, çok küçük gözenek boyutu, esnek yüzey fonksiyonelliği, üstün mekanik özellikleri gibi üstün özelliklerinden ve filtrasyon, kompozit, tıbbi gibi yaygın uygulama alanlarından dolayı oldukça artmıştır (Yazıcı, 2017). Bu sebepten dolayı elektrospining cihazı ile nanolif üretimi halen büyük bir ilgi toplamaktadır. Elektrospining yönteminin kullanım alanlarının her geçen gün artmasıyla araştırmacılar, farklı üretim yöntemleri ile ortaya çıkmaktadır. Bunlar tasarlanan sistem ya da parçaya göre isimlendirilebilmektedir. Çözelti ile elektrospining olarak bilinen yöntemde polimer uygun bir çözücü içinde uygun koşullarda çözülerek elektrospining işleminde kullanılır (Yazıcı, 2017). Elektrospining yöntemi ile çekimi yapılabilecek türden yeni polimerler sentezlemek ve sentezlenen bu polimerlerin bu yöntemle çekilip çekilmediği araştırmalara konu olmuştur.

Odun, en önemli yenilenebilir doğal ürünlerden biridir. Odunun kimyasal bileşimdeki makro moleküllerin organik reaktifler kullanılarak sıvılaştırma işlemi ile depolimerleştirilmesi sağlanır, bu sayede spesifik ve yeni çevre dostu polimerlerin sentezi için odun, potansiyel bir hammadde haline dönüştürülür (Wei ve ark., 2004; Kishi ve ark., 2006). Odunun sıvılaştırılması, fenol veya polihidrik alkoller ile asit katalizörlü koşullar altında gerçekleştirilir (Lin ve ark., 1994; Lin ve ark., 1995; Alma ve ark., 1998; Kobayashi ve ark., 2004). Sıvılaştırma ajanı olarak kullanılan fenol, odunu sıvılaştırma etkinliği yüksek olmasına rağmen, tepkimeye girmeyen fenolün reaksiyon karışımından uzaklaştırılması zordur ve reaksiyona girmeyen fenolü etkisiz hale getirmek için çok yüksek maliyet gerekir ve çevre kirliliğine yol açmaktadır. Bu nedenle, fenolün yerine çok fonksiyonlu alkoller (polietilen glikol, gliserol ve dietilen glikol) gibi kimyasallar ile çalışmalar yapılmaktadır (Kunaver ve ark., 2010; Krz'an ve ark., 2005; Zhang ve ark., 2007). Odun, yüksek oranda reaktif aromatik ve alifatik hidroksil grupları içeren bir materyal olup, yapışkanlar, köpükler veya diğer dökümlerin üretiminde bu hidroksil gruplar reaksiyon bölgeleri olarak kullanılmaktadır. Bu sayede odun atıklarının değerlendirilmesinde yeni bir uygulama alanı açılmış olmaktadır (Yao ve ark., 1996; Lee ve ark., 2002). Yeni tür polimerlerin hazırlanmasında sıvılaştırılmış odunun kullanılması sadece yenilenebilir kaynakların etkili kullanımı için değil aynı zamanda petrol kaynaklı ham maddelerin yerini alacaktır. Diğer taraftan sıvılaştırılmış odunun moleküler yapısı odun komponentinin reaktivitesi ve kimyasal kompozisyonunun çeşitliliğinden dolayı oldukça karmaşıktır. Günümüzde fenol türevleri kullanılarak da sıvılaştırma prosesi uygulanmaktadır. Kresol türevleri bu amaçla kullanılmaktadır. Bunun yanında sadece atık odun değil selüloz kökenli atıkların da sıvılaştırılması mümkündür. Odun türevi yani selüloz kökenli malzemelerin bir diğer adı da lignoselülozik materyallerdir. Lignoselülozikler, yüksek kristalinite derecelerinden dolayı plastiğin pek çok temel özelliklerinden farklıdır. Esterifikasyon, eterifikasyon, sıvılaştırma gibi yöntemlerle plastiğin özellikleri lignoselülozik malzemelere verilirse lignoselülozikler daha kullanışlı olmaktadır (Shiraishi ve ark., 1993). Şimdiye kadar farklı asitler, örneğin hidroklorik (Alma ve ark., 1995), sülfürik (Alma ve ark., 1997), okzalik (Alma ve ark., 1996) , fosforik asit (Lin, 1996) ve alkaliler (Alma ve ark., 1997) örneğin; NaOH, MgSO₄ gibi kimyasalların katalizör olarak kullanıldığı odun atıklarının fenolleştirilmesi ile ilgili pek çok çalışmalar yapılmıştır. Okzalik asit dışında katalizör olarak kullanılan asitler ile yapılan sıvılaştırma sonucu elde edilen fenollendirilmiş odundan elde edilen malzemelerin özellikleri ticari olarak üretilen novolak reçinesinin özelliklerine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Diğer yandan atık odunun sıvılaştırılmasında kullanılan bu kuvvetli asitler; hidroklorik, sülfürik ve fosforik asitlerin, reaksiyon da kullanılan ekipmanlarda korozyona, çevre kirliliğine sebep olduğu gibi insan sağlığını olumsuz etkilemektedir (Emsley ve Stevens, 1994).

Yaptığımız bu çalışmada, yüksek iletkenlik özelliğine sahip çok hafif ve çok mukavemetli bir madde olan ve geleceğin malzemesi olarak ifade edilen grafen, sıvılaştırılmış Fındık Kabuğu / Polyvinyl pyrrolidone (PVP) karışımına katılarak Elektrospinning tekniği ile nanoyüzeyler elde edilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

Çalışmada önce fındık kabuğu, fenol (phenol) ve diğer kimyasallarla muamele edilerek sıvılaştırılmıştır (Liquefied hazelnut shell, LHS). Sıvılaştırma işlemi biyokütlenin fenol, etilen glikol, gliserin gibi organik çözücülerde güçlü (H₂SO₄) ve zayıf

(C₂H₂O₄) asit veya alkali (NaOH) katalizörlerin varlığında 80-180°C sıcaklıkta veya katalizör kullanmadan 190-270°C sıcaklık aralığında atmosferik basınçta sıvı ürünlere dönüştürülmesidir. Fındık kabuğu atıkları önce öğütücü yardımı ile kırılarak farklı boyutlara getirilmiş, elenen örneklerden 60 mesh boyutunda olan örnek bir balon içinde fenol/fındık kabuğu oranı 3/1 olacak şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra kullanılan fenol miktarına göre %3 oranında sülfürik asit katalizör olarak ortama eklenerek bu karışım mikrodalga fırınında 350 W güçte sürekli karıştırma ile geri soğutma düzeneği altında 1 saat boyunca reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen sıvılaşmış ürün metil alkolde çözülerek elde edilen çözelti filtreleme işlemine tabi tutulmuştur. Sıvılaşmayan fındık kabukları ortamdan ayrılmıştır. Metanolde çözünmeyen bu atık kısım etüvde kurutulularak tartım işlemi yapılmıştır. Metanolde çözünen kısım (sıvılaşmış kısım) ise NaOH yardımı ile pH:7 oluncaya kadar sürekli karıştırma ile nötürleştirilmiştir. Daha sonra oluşan tuzların ayrılması için çözelti tekrar filtrelenmiş, son olarak döner buharlaştırıcı yardımı ile metanol uzaklaştırılarak sıvılaşmış Fındık Kabuğu (LHS) elde edilmiştir. Metanolde çözünmeyen atık fındık kabuğu yüzdesi (R) aşağıda verilen formüle göre hesaplanmıştır;

$$R (\%) = \left(\frac{W_1}{W_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Metanolde çözünen yani sıvılaşan fındık kabuğu yüzdesi (Y) ise aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenmiştir;

$$Y (\%) = \left(\frac{W_0 - W_1}{W_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Bu denklemlerde, W₀ ve W₁ sırasıyla fındık kabuğu atığının başlangıç ve sıvılaşmadan sonraki sıvılaşmayan madde miktarlarını (kuru ağırlık olarak) ifade etmektedir.

Fındık üretiminde dünya üzerinde %79 civarında bir orana sahip bulunan Türkiye; üretim ve ihracatta da ilk sırada yer almaktadır. Buna dayanarak Türkiye'nin fındık üretimi ve fındık ürünleri bakımından zengin kaynaklara sahip olduğunu söyleyebiliriz. Bunun sonucu olarak yüksek miktarda fındık üretimi yapılmakta; dolayısıyla yüksek miktarda fındık üretimi yüksek miktarda da kabuk artmasına neden olmaktadır. Artan bu fındık kabuklarının bir miktarı yakıt olarak kullanılırken, geri kalan kısmı ise çöp olarak doğaya atılmaktadır. Bu açıdan gerek ekonomiye katkı sağlaması gerekse yeni bir kullanım alanı bulunmasından hareketle atık fındık kabuklarından faydalanılmıştır.

Grafen oksit sentezi, Modifiye Hummers Metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ticari olarak temin edinilen 5 gr grafit ve 2,5 gr sodyum nitrat (NaNO₃, %99,5, Merck) buz banyosu içerisindeki 250 ml'lik beherin içerisine konuldu. 115 ml H₂SO₄ (%98,5, Merck) karışım üzerine ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımı ile bir saat karıştırıldı. Bu süre sonunda sıcaklık 40°C ve karıştırıcı 5 rpm olarak ayarlandı. 15 g potasyum permanganat (KMnO₄, Merck) behere çok yavaş bir şekilde ilave edildikten sonra bu şekilde 2 saat karıştırıldı. Karışım daha büyük behere alınarak 500 ml deiyonize su ilavesi, ardından geri soğutucuya bağlanarak 80°C 25 rpm de bir saat daha karıştırılmıştır. 18,4 ml hidrojenperoksit (H₂O₂, %35,7) karışıma ilave edildi, sıcaklık 40°C ye düşürüldü ve 2 saat süre ile karıştırıldı. Bu süre sonunda beherdeki karışım pH:7 olana kadar deiyonize su ile vakum altında süzme işlemi ile yıkandı. Saat camına alınan ürün 45°C deki etüvde 12 saat daha kurutuldu ve Grafen Oksit (GO) elde edildi.

RGO sentezi, üretilen GO'dan gerçekleştirildi. Bunun için, 900 ml deiyonize su içerisine 3 gr GO konularak, sıcaklık 35°C ve 300 rpm de 24 saat karıştırıldı. Ultrasonik banyoda, 120°C de 2 saat disperse edildi. Karışıma hidrazinhidrad ilave edilerek 90°C de 24 saat geri soğutucu altında indirgenme reaksiyonuna tabi tutuldu. Filtre kağıdından süzülen karışım, etanol ile üç kez yıkandıktan sonra pH:7 olana kadar deiyonize su ile yıkayıp 50°C de 24 saat etüvde bekletildi ve RGO sentezi gerçekleştirildi. Polivinilpirolidon (PVP), elektrospining yöntemi ile kolaylıkla nano yüzey oluşturulabilen, suda çözünebilen bir polimerdir. Grafen ve LHS'nin elektroçekim yapılmasını kolaylaştırması amacı ile kullanılmıştır.

Elektrospining işlemi yaptığımız cihaz, yarı endüstriyel bir cihazdır. Elektro çekim yöntemi, polimer esaslı nanolif üretimi için en etkin ve yaygın yöntemlerden birisidir. Elektro çekim; akışkanlar dinamiği, polimer kimyası, temel fizik, elektrik fiziği, malzeme ve makine mühendisliği gibi bilim alanlarını içeren multi-disipliner bir yöntemdir. Elektro çekim yönteminde elde edilen nanoyüzey özellikleri; çalışma alanının düzgünlüğü, kullanılan çözücünün özellikleri, polimer çözeltisinin viskozitesi ve dielektrik özellikleri, çözelti besleme hızı, voltaj değeri, kullanılan nozzle çapı ve formu ile nozzle-toplayıcı arasındaki mesafeye bağlı olarak değişmektedir. Elektrospining düzeneğinde, çözelti veya eriyik halindeki sıvı polimer, kılcal bir borudan beslenir. Polimer çözeltisine çok yüksek değerlerde voltaj ile muamele edilir. Böylece iğnenin ucunda asılı kalan çözelti damlacığının yüzeyi elektrikle yüklenir. Voltaj yükseldikçe polimer damlacığı koni şeklini alır, bu yapıya Taylor konisi denilmektedir. Uygulanan voltaj kritik değere ulaştığında, damlacıktaki yüklerin itme kuvvetlerinin, yüzey gerilimi kuvvetlerini yendiği zaman, Taylor konisinin ucundan ince bir jet oluşur ve jet yüzeyinde oluşturulan elektrik yüklerinin birbirini itmesi ilkesinden hareketle, jet uzayıp incelenerek topraklanmış toplayıcıya doğru hareketlenir. Polimer jeti, önce kararlı daha sonra kararsız (spiral) bir şekilde yol izlemektedir. Bu sırada, polimer çözeltisi içerisindeki çözücü buharlaşır ve nano boyutta çaplarda polimerik lif bırakır.

Oluşan bu nanofiberler, toplayıcı plaka üzerinde rastgele konumlanır ve bir dokusuz yüzey oluşturur (Yazıcı, 2017; Andradı, 2008).

Çalışmamızda %50LHS-%10RGO-%40PVP; %5RGO-%95PVP; %50LHS-%50PVP gibi üç farklı karışımın elektrospining çekimi yapılmış ve nanoyüzey oluşumu başarı ile gerçekleştirilmiştir. Bu oranları elde etmek için pek çok deneysel çalışma yapılmış ve karakterizasyon testlerinin sonuçlarına göre en uygun oranların bu üç oran olduğu tespit edilmiştir. Herhangi bir oranda LHS-RGO karışımından nano yüzey elde edilememiştir. %50LHS-%10RGO-%40PVP nanoyüzeyi; %85 çözücü, %15 çözünen madde kullanılarak hazırlanmıştır. Cam şişe içerisine 0,2 gr RGO, çözücü karışımında (EtOH/DMF) oda sıcaklığında 2 saat ultrasonik banyoda bekletildi. Farklı bir cam şişeye 0,8 gr PVP ve aynı çözücü karışımı alınarak oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile çözünmesi sağlanmıştır. Çözündükten sonra 1 gr LHS, PVP çözeltisine ilave edilerek birlikte bir saat karıştırıldı. RGO karışımı ultrasonik banyodan alınarak PVP-LHS çözeltisine ilave edilerek iki saat ultrasonik banyoda ardından bir saat manyetik karıştırıcıda tutulduktan sonra enjektöre alınarak elektrospining için cihaza yerleştirildi. Cihaz çalışma şartları; 22 kV voltaj, 5,5 ml/saat çözelti beslemesine ve nozzle-kumaş arası mesafe ise 15 cm olarak ayarlanmıştır. %5RGO-%95PVP nanoyüzeyi için; %85 çözücü, %15 çözünen madde kullanılarak hazırlandı. Cam şişe içerisine 0,1 gr RGO, çözücü karışımında (EtOH/DMF) oda sıcaklığında 2 saat ultrasonik banyoda bekletildi. Farklı bir cam şişeye 1,9 gr PVP ve çözücü karışımına (EtOH/DMF) ilave edilerek çözünmesi sağlandı. PVP çözündükten sonra RGO çözeltisi PVP çözeltisine eklendi, son çözelti, bir saat ultrasonik banyoda ardından bir saat daha manyetik karıştırıcıda tutuldu ve elektrospining yapılmak üzere enjektöre alınıp ve cihaza yerleştirildi. %50LHS-%50PVP nanoyüzeyi için; %85 çözücü, %15 çözünen madde kullanılarak hazırlandı. Cam şişe içerisine 1 gr PVP ve çözücü karışımı (EtOH/DMF) ilave edilip manyetik karıştırıcıda çözündükten sonra 1 gr LHS ilave edildi. Son çözelti, bir saat ultrasonik banyoda, bir saat de manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra enjektöre alındı ve elektrospining cihazına yerleştirildi. Cihaz çalışma şartları; 22 kV voltaj, 5,5 ml/saat çözelti beslemesine, nozzle-kumaş arası mesafe ise 15 cm olarak ayarlanmıştır.

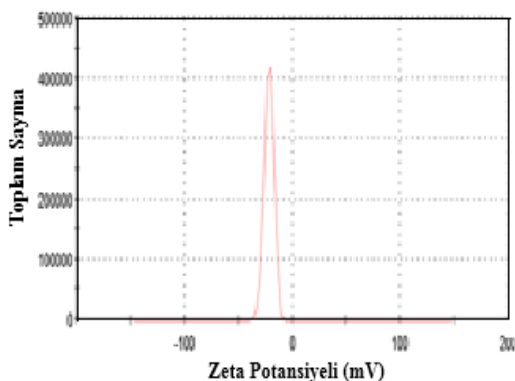
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen, grafen, LHS ve nanoyüzeylerin zeta potansiyeli ve iletkenlik değerleri Tablo 1’de verilmiştir.

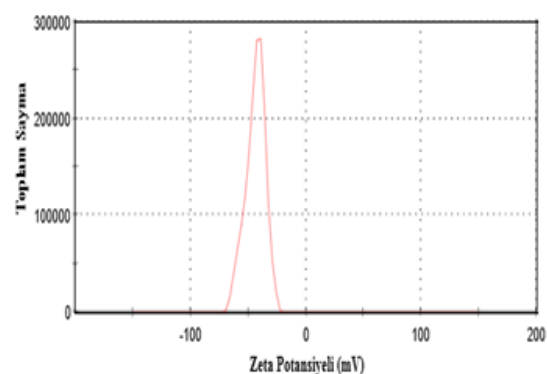
Tablo 1. Numunelerin Zeta Potansiyel Ölçümleri

Numuneler	Zeta P.(mV)	İletkenlik(mS/cm)	Std. Sapma
Grafen	-21,6	0,0465	4,40
LHS	-43,4	0,1580	8,90
%50LHS-%10RGO- %40PVP	-17,4	0,0401	7,86
%50LHS-%50PVP	-17,3	0,0363	3,56
%5RGO-%95PVP	-3,84	0,0476	4,18
%20RGO-%80LHS	-36,6	0,0546	5,84

Zeta potansiyeli ölçümleri Malvern Instruments / Zetasizer Nano ZS90 cihazı ile yapıldı. Çözücü olarak su kullanılmıştır. Zeta potansiyeli değeri genellikle, pH arttıkça pozitif değerden negatif değere doğru değişim göstermektedir. Bu değişim esnasında belirli bir pH değerine gelindiğinde zeta potansiyeli değeri sıfıra eşit olur. Bu nokta “izoelektrik nokta” olarak isimlendirilir ve kolloidal sistemin stabilitesinin en düşük olduğu yeri işaret eder. Bu noktada tanecikler yüksüz gibi davranırlar. %5RGO-%95PVP, diğer numuneler içerisinde bu izoelektrik noktaya en yakın değerdedir. Zeta değeri +/- 30mV arası olan kolloidal çözeltiler kararsız olarak kabul edilir. Zeta potansiyeli kolloidal yapıdaki çözeltinin pH, molarite ve çözücü çeşidinden etkilenmektedir. Numunelerin zeta potansiyeli grafikleri aşağıda verilmiştir (Şekil 1-6).

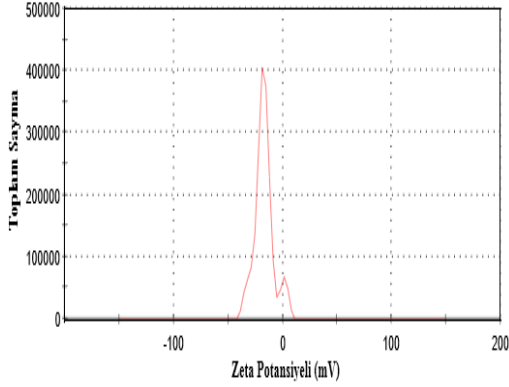


Şekil 1. Grafen

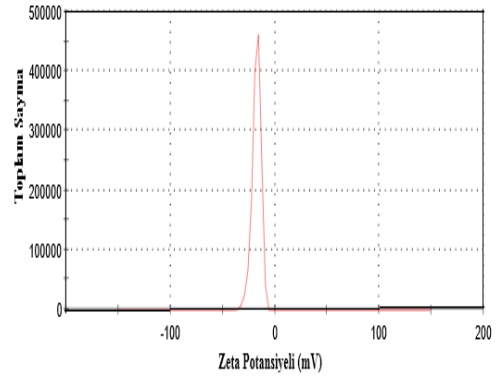


Şekil 2. LHS

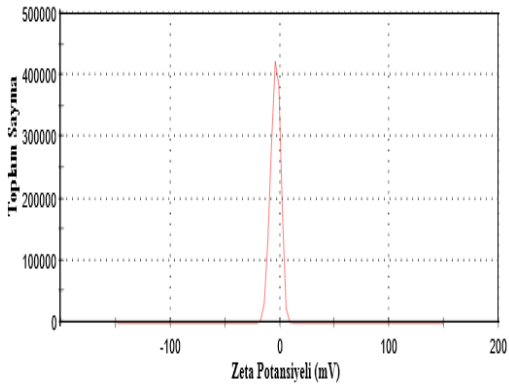
Sonuçlar incelendiğinde potansiyel arttıkça iletkenlik genellikle artmaktadır. LHS nin zeta potansiyeli değeri ve iletkenliğinin grafenden yüksek değerde çıkmasının sebebi LHS nin reçine kıvamında kalmasını sağlayan, sıvılaştırma sırasında reaksiyona girmemiş fenolden ileri geldiği düşünülmektedir. RGO-LHS karışımının zeta potansiyel değeri her iki maddenin tek başına zeta potansiyel değerlerinin arasında bir değerdedir. Bu veriler kendi arasında tutarlı olduğu gibi %50LHS-%10RGO-%40PVP ile %50LHS-%50PVP numunelerinin zeta değerleri arasında da bir uyum söz konusudur. %50LHS-%10RGO-%40PVP numunesindeki RGO miktarı az olduğundan ve PVP'nin zeta değerini engelleyici rolünden dolayı değerlerin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir.



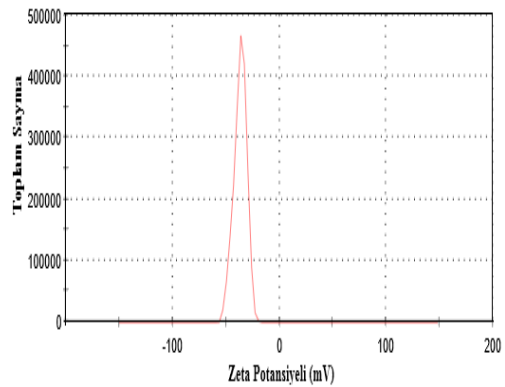
Şekil 3. %50LHS-%10RGO-%40PVP



Şekil 4. %5LHS-%50PVP

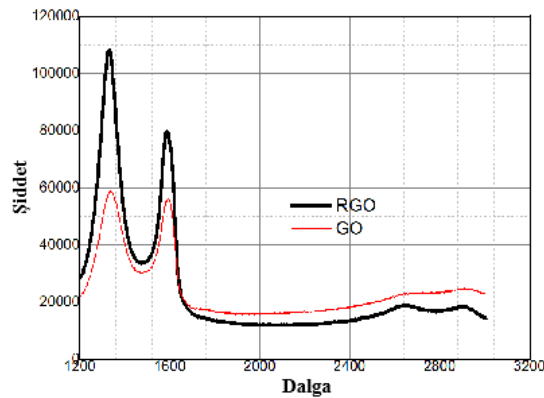


Şekil 5. %20RGO-%80LHS



Şekil 6. %5RGO-%95PVP.

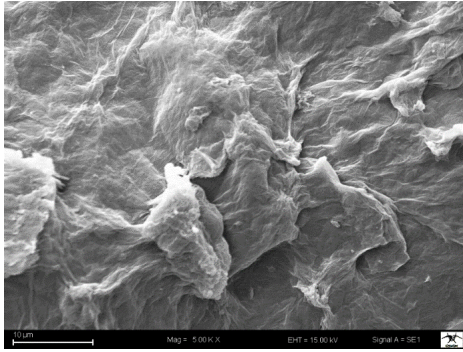
Raman spektroskopisi ile GO ve RGO'nun yapısal özellikleri analiz edildi. Grafitten sentezlenen GO'nun yapısındaki değişimi gösteren Raman spektroskopisindeki G (sp²) bandı düzenli/aromatik yapıları ifade ederken D (sp³) bandı ise aromatik yapıdaki düzensizlikleri, amorf yapıları ve oksidasyon sonucunda oluşan alifatik yapıları göstermektedir (Shahriary ve Athawale, 2014; Zhou ve ark., 2009; Ryu ve Shanmugharaj, 2014). GO ve RGO yapılarının raman spektroskopisi grafiği Şekil 7'de verilmiştir.



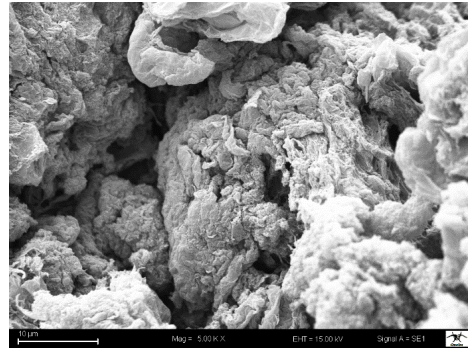
Şekil 7. GO ve RGO'nun Raman Spektroskopisi

Raman spektrumunda beklendiği gibi D piki 1330 cm^{-1} ve G piki de 1601 cm^{-1} de görülmektedir. D pikinin şiddeti (ID) düzensiz yapıların derecesini, G pikinin şiddeti (IG) düzenli yapıların şiddet değerini vermektedir. Literatürde belirtildiği gibi karbon esaslı materyallerin ID/IG oranı 0,95-1,22 aralığında olması beklenmektedir (Ferrari, 2007; Chen ve ark., 2010). Çalışmamız da ise GO yapısının ID/IG oranı 1,20 bulunmuştur. Dolayısıyla, Raman spektroskopisi, sentezlenen GO ve RGO yapısını doğrulamaktadır.

SEM cihazı ile $10\text{ }\mu\text{m}$ (5.00kx) büyütülerek GO ve RGO nun yapılarının katmanlı haldeki görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 8 ve 9) SEM görüntülerindeki tabakalı halde bulunan GO yapılarının literatürle uyumlu olarak birkaç katman ile bazen de dağınık halde üst üste binmiş GO yapıları olduğu gözlenmektedir (Shahriary ve Athawale, 2014; Loryuenyongve ark., 2013). Yaptığımız bu çalışmada 5 g grafit tozundan 9,32 g GO elde edilmiştir.

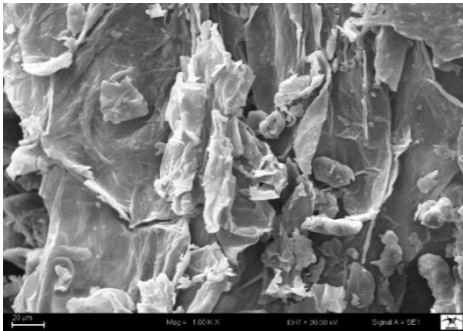


Şekil 8. GO'nun SEM Görüntüsü

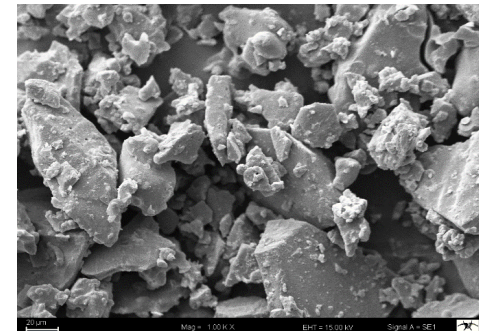


Şekil 9. RGO'nun SEM Görüntüsü

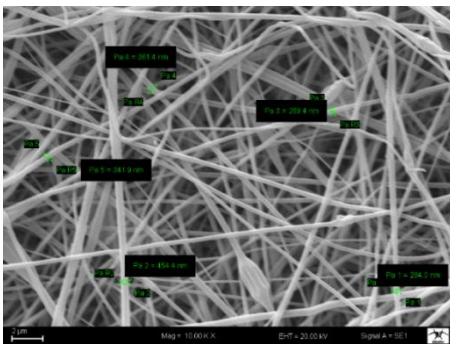
Fındık kabuğu ve LHS'nin $20\text{ }\mu\text{m}$ (1.00kx) büyütme yapılarak elde edilen SEM görüntüleri Şekil 10 ve Şekil 11'de verilmiştir. Görüntülerden fındık kabuğunun odunsu yapısı sıvılaştırma işleminden sonra yerini tamamen daha düzgün ve düzenli bir yapı olan LHS ye bıraktığı ve daha parlak ve kristalimsi bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Ayrıca bu SEM görüntülerinden sıvılaştırma işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği anlaşılmaktadır.



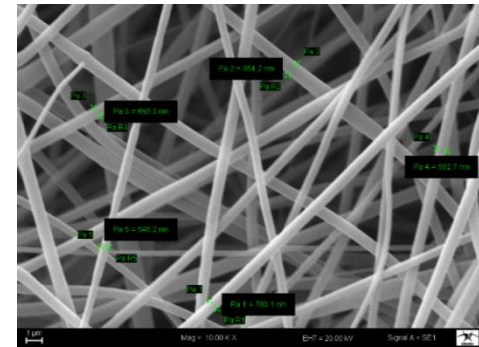
Şekil 10. Fındık Kabuğunu SEM Görüntüsü



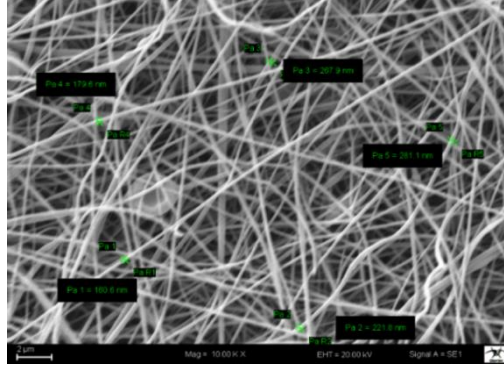
Şekil 11. LHS'nin SEM Görüntüsü



Şekil 12. %50LHS-%10RGO-%40PVP SEM Görüntüsü



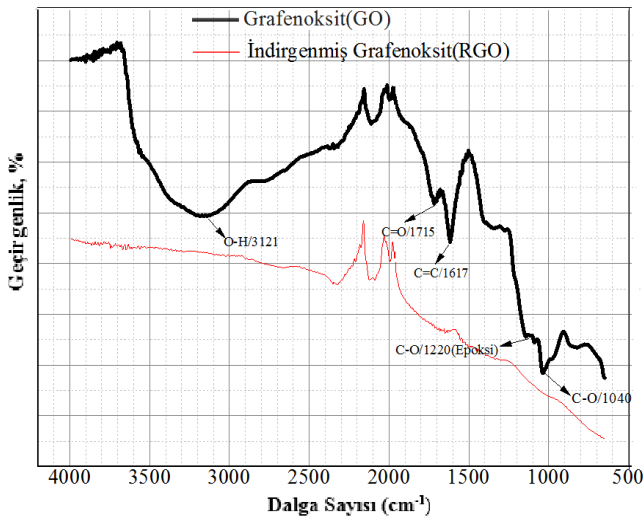
Şekil 13. %50LHS-%50PVP SEM SEM Görüntüsü



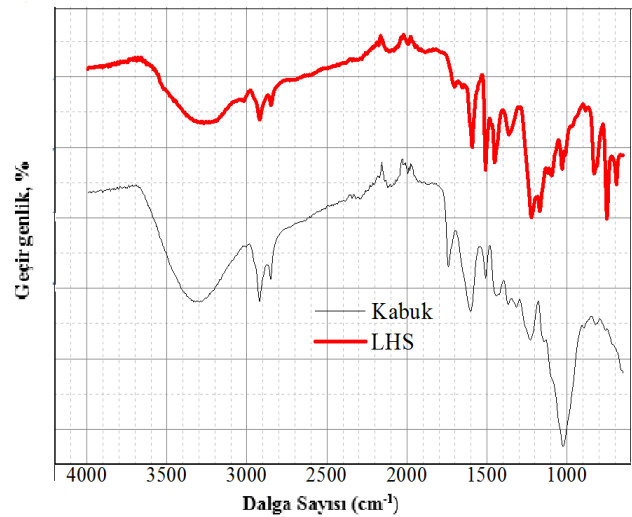
Şekil 14. %5 RGO-%95 PVP SEM Görüntüsü

Elektrospining yöntemi ile elde edilen nano yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 12, Şekil 13 ve Şekil 14’de verilmiştir. Görüntüler, 2µm (10.00kx) ve 1 µm (10.00kx) büyütme oranlarında alınmıştır. Şekil 12’deki görüntüde kalınlığı 250-450 nm arasında değişen lifler üretilmiştir. Sadece grafen ve LHS nin her hangi bir oranda karışımından lif çekilememesine rağmen PVP katalizörlüğünde grafen ve LHS karışımından elektro çekimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen liflerde yer yer boncuklanma gözlenmesine rağmen LHS ve grafen kullanarak nano yüzey oluşumu başarı ile gerçekleştirildiği SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. LHS ve grafenin PVP ile ikili karışımlarının, elektrospining yöntemi ile çekilebildiği optimum oranlar belirlendikten sonra üretilen nano yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 13 ve Şekil 14’te verilmiştir. %50LHS-%50PVP karışımında nano yüzeyinde oluşan liflerin kalınlığı 600-900 nm, %5 RGO-%95 PVP karışımında nano yüzeyinde oluşan liflerin kalınlıkları ise 160- 280 nm arasında değişmektedir. Grafen-PVP nanoyüzeyinin daha ince liflere sahip olmasının sebebi LHS nin elektro çekim yatkınlığının olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

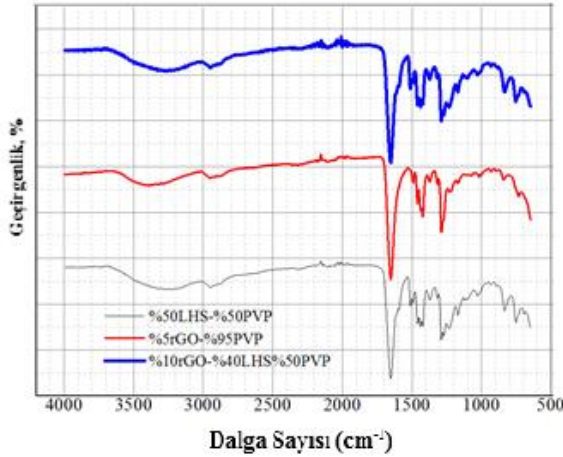
GO, RGO, LHS ve nanoyüzeylerin FT-IR grafikleri Şekil 15 ve Şekil 16’da verilmiştir. GO’nun FT-IR spektrumunda, karboksilik asit, hidroksil, epoksi ve alkoksi gruplarının gözlemlendi. Karboksil gruplarına ait olan C=O gerilmesi 1715 cm⁻¹ de, karboksil grubuna ve hidroksil gruplarına ait olan OH gerilmeleri 3121 cm⁻¹ de gözlemlendi. Ayrıca, GO yapısında olması gereken epoksi gruplarına ait olan C-O gerilmesi 1220 cm⁻¹ de geniş bir pik verirken, alkoksi gruplarına ait olan C-O gerilmesi ise 1040 cm⁻¹ de bir pik vermektedir. FT-IR sonuçları grafen oksidin oluştuğunu ortaya koymaktadır (Zhou ve ark., 2009; Ryu ve Shanmugharaj, 2014; Karteri ve ark., 2014; Song ve ark., 2014). RGO ya ait grafik incelendiğinde hiçbir pikin oluşmadığı gözlemlenmektedir. Bu da grafen sentezinin başarı ile gerçekleştirildiğinin bir göstergesidir. LHS ve Fındık kabuğunun FT-IR grafiği aşağıda gösterildiği gibidir. Ortak piklerden 3300 cm⁻¹ civarında görünen hidroksil (OH) piki fındık kabuğunda daha şiddetlidir. Bu, sıvılaşma reaksiyonu sırasında fındık kabuğundaki OH gruplarının bir kısmının reaksiyona girerek sayısının azaldığını göstermektedir. Yine ortak piklerden olan 2800-2900 cm⁻¹ pikler alifatik C-H piklerdir. 1740 cm⁻¹ ester karbonil piki olabilir. 1600 cm⁻¹ C=C aromatik gerilme pikidir. 1215 cm⁻¹ keton C-C gerilmeleri olabilir. Spesifik LHS piklerinden; 820 cm⁻¹ aromatik C-H, 720 cm⁻¹ C-H eğilme pikleri olabilir.



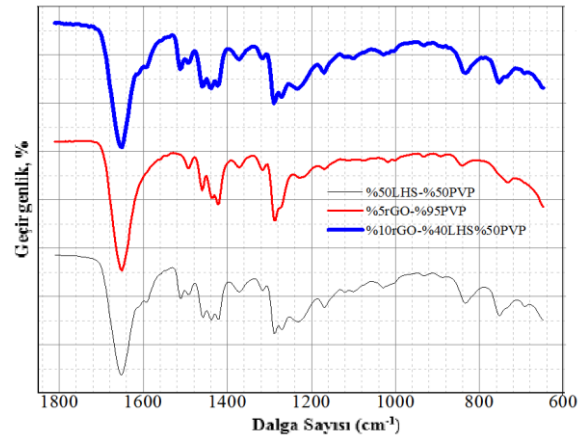
Şekil 15. GO ve RGO ’nun FT-IR Grafiği



Şekil 16. LHS ve Fındık kabuğunun FT-IR Grafiği



Şekil 17. %50LHS-%50PVP, %5 RGO-%95 PVP, %10RGO-%40LHS-%50 PVP'nin FT-IR Grafığı



Şekil 18. %50LHS-%50PVP, %5 RGO-%95 PVP, %10RGO-%40LHS-%50 PVP'nin FT-IR Grafığı

Elde ettiğimiz nano liflerin FT-IR ölçümleri Şekil 17 ve Şekil 18'de verilmiştir. Grafiklere göre; 3300 cm^{-1} OH piklerini, 2980 cm^{-1} civarındaki pikler alifatik C-H ları gösterirken, 1650 cm^{-1} aromatik C=C piki, 1440 cm^{-1} civarında görülen üçe yarılmış pikler benzene ait C=C titreşimlerini, 1290 cm^{-1} C-H düzlem içi eğilmeleri, 820 cm^{-1} düzlem dışı C-H gerilmelerini göstermektedir. Karışımdaki malzemeler birbirlerine mekanik olarak tutunduklarından dolayı FT-IR pikleri büyük ölçüde benzerlik göstermektedir. LHS'nin bulunduğu numunenin FT-IR spektrumunda birkaç küçük farklılık vardır bunun dışında üç numunenin FT-IR analiz sonuçları birbirine yakın olduğu görülmektedir.

4. SONUÇ

Çalışmada Modifiye Hummers Metodu kullanılarak sentezlenen Grafen oksitin indirgenmesiyle elde edilen grafen, sıvılaştırılmış Fındık Kabuğu / Polyvinyl pyrrolidone (PVP) karışımına katılarak Elektrospinning tekniği ile nanoyüzeyler elde edilmiştir. Üretilen nününelerin iletkenlik ölçümleri Zeta potansiyeli ölçümü ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan potansiyel arttıkça iletkenliğin genellikle arttığı anlaşılmaktadır. LHS'nin zeta potansiyeli değeri ve iletkenliğinin grafenden yüksek değerde çıkmasının sebebi LHS'nin reçine kıvamında kalmasını sağlayan, sıvılaştırma sırasında reaksiyona girmemiş fenolden ileri geldiği düşünülmektedir. RGO-LHS karışımının zeta potansiyel değeri her iki maddenin tek başına zeta potansiyel değerlerinin arasında bir değerdedir. Bu veriler kendi arasında tutarlı olduğu gibi %50LHS-%10RGO-%40PVP ile %50LHS-%50PVP numunelerinin zeta değerleri arasında da bir uyum söz konusudur. GO ve RGO' in yapısal özellikleri Raman spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Grafitten sentezlenen GO'nun yapısındaki değişimi gösteren Raman spektroskopisindeki G (sp^2) bandı düzenli/aromatik yapıları ifade ederken D (sp^3) bandı ise aromatik yapıdaki düzensizlikleri, amorf yapıları ve oksidasyon sonucunda oluşan alifatik yapıları göstermektedir. Raman spektrumunda beklendiği gibi D piki 1330 cm^{-1} ve G piki de 1601 cm^{-1} de görülmektedir. Çalışmamızda GO yapısının ID/IG oranı 1,20 bulunmuştur. Dolayısıyla, Raman spektroskopisi, sentezlenen GO ve RGO yapısını doğrulamakta olup literatürde verilen (0, 95-1, 22) aralığı ile uyumludur. Fındık kabuğu ve LHS'nin SEM görüntülerinden fındık kabuğunun odunsu yapısı sıvılaştırma işleminden sonra yerini tamamen daha düzgün ve düzenli bir yapı olan LHS'ye bırakarak daha parlak ve kristalimsi bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Elektrospining yöntemi ile sadece Grafen ve LHS'nin herhangi bir oranda karışımından lif çekilemediği görülmüştür. PVP katalizörlüğünde ise bu iki maddeden elektro çekimi gerçekleştirilmiştir. Nanoyüzey oluşumu başarı ile gerçekleştirildiği SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. GO'in FT-IR spektrumunda, karboksil gruplarına ait olan C=O gerilmesi 1715 cm^{-1} de, karboksil grubuna ve hidroksil gruplarına ait olan OH gerilmeleri 3121 cm^{-1} de gözlemlendi. Ayrıca, GO yapısında olması gereken epoksi gruplarına ait olan C-O gerilmesi 1220 cm^{-1} de geniş bir pik verirken, alkoksil gruplarına ait olan C-O gerilmesi ise 1040 cm^{-1} de bir pik vermektedir. FT-IR sonuçları grafen oksidin oluştuğunu ortaya koymaktadır. RGO ya ait grafik incelendiğinde hiçbir pikin oluşmadığı gözlemlenmektedir. Bu da grafen sentezinin başarı ile gerçekleştirildiğini göstermektedir. LHS ve Fındık kabuğuna ait ortak piklerden 3300 cm^{-1} civarında görülen hidroksil(OH) piki fındık kabuğunda daha şiddetlidir. Bu, sıvılaştırma reaksiyonu sırasında fındık kabuğundaki OH gruplarının bir kısmının reaksiyona girerek sayısının azaldığını göstermektedir. Yine ortak piklerden olan $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ pikler alifatik C-H piklerdir. 1740 cm^{-1} ester karbonil piki olabilir. 1600 cm^{-1} C=C aromatik gerilme pikidir. 1215 cm^{-1} keton C-C gerilmeleri olabilir. Spesifik LHS piklerinden; 820 cm^{-1} aromatik C-H, 720 cm^{-1} C-H eğilme pikleri olabilir. Elde ettiğimiz nününelerin FT-IR ölçümlerine göre; 3300 cm^{-1} OH piklerini, 2980 cm^{-1} civarındaki pikler alifatik C-H ları gösterirken, 1650 cm^{-1} aromatik C=C piki, 1440 cm^{-1} civarında görülen üçe yarılmış pikler benzene ait C=C titreşimlerini, 1290 cm^{-1} C-H düzlem içi eğilmeleri, 820 cm^{-1} düzlem dışı C-H gerilmelerini göstermektedir. Karışımdaki malzemeler birbirlerine mekanik olarak tutunduklarından dolayı FT-IR pikleri büyük ölçüde benzerlik göstermektedir. LHS nin bulunduğu numunenin FT-IR spektrumunda birkaç küçük farklılık vardır bunun dışında üç numunenin FT-IR analiz sonuçları birbirine yakın olduğu görülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- Alma, M.H., Maldas, D., Shiraishi, N. (1998). Liquefaction of several biomass wastes into phenol in the presence of various alkalis and metallic salts as catalysts, *Journal of Polymer Engineering*, 18, 161–178.
- Alma, M.H., Shiraishi, N. (1997). Preparation Of Sulfuric Acid-Catalyzed Phenolated Wood Resin. *J. Polym. Eng.*, 18, 179-196.
- Alma, M.H., Yoshioka, M., Yao, Y., Shiraishi, N. (1996). The Preparation and Flow Properties of HCl Catalyzed Phenolated Wood and its Blends with Commercial Novolak Resin. *Holzforschung*, 50, 85–90.
- Alma, M.H., Yoshioka, M., Yao, Y., Shiraishi, N. (1995). Some characterizations of hydrochloric acid catalyzed phenolated wood-based materials, *Wood Sci. Technol.*, 30, 39-47.
- Andrady, A. L. (2008). Science and Technology of Polymer Nanofibers. ISBN: 978-0-471-79059-4.
- Arbuzov, A.A., Tarasov, B.P., Muradyan, V.E. (2012). Synthesis of few-layer graphene sheets via chemical and thermal reduction of graphite oxide. Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, Sumy State University Publishing, Sumy, Ukraine,
- Bhardwaj, N., Kundu, S. C. (2010). 19. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28, 325–347.
- Chen, W., Yan, L., 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.
- Çalioğlu, F. (2013). Silindri Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Nano Lif Üretimi, *Journal of Textiles & Engineers/Tekstil ve Mühendis*, 20, 91
- Emsley, A.M., Stevens, G.C. (1994). Kinetics and mechanisms of the low temperature degradation of cellulose. *Cellulose*, 1: 1, 26–56.
- Ferrari, A.C. (2007), Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143: 1, 47-57.
- Hu, X., Yu, Y., Wang, Y., Zhou, J., Song, L. (2015). Separating NanoGraphene Oxide From The Residual Strong-Acid Filtrate of The Modified Hummers Method With Alkaline Solution. *Applied Surface Science*, 329, 83-86.
- Ji, X., Cui, L., Xu, Y., Liu, J. (2015). Non-covalent interactions for synthesis of new graphene based composites. *Composites Science And Technology*, 106, 25-31.
- Karteri, İ., Karataş, Ş., Al-Ghamdi, A., Yakuphanoglu, F. (2015). The electrical characteristics of thin film transistors with graphene oxide and organic insulators. *Synthetic Metals*, 199, 241–245.
- Karteri, İ., Karataş, Ş., Yakuphanoglu, F. (2014). Electrical characterization of graphene oxide and organic dielectric layers based on thin film transistor, *Applied Surface Science*, 318, 74-78.
- Kim, H., Abdala, A.A., Macosko, C.W. (2010). Graphene/Polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 43:16, 6515–6530.
- Kishi, H., Fujita, A., Miyazaki, H., Matsuda, S., Murakami, A. (2006). Synthesis of wood based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 2285-2291.
- Kobayashi, M., Asano, T., Kajiyama, M., Tomita, B.J. (2004). Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. *Wood Sci.*, 50, 407-414.
- Krz' an, A., Kunaver, M., Tisler, V. (2005). Wood Liquefaction Using Dibasic Organic Acids and Glycols. *Acta Chim. Slov.*, 52, 253-258.
- Kunaver, M., Jasiukaityte, E., Cuk, N., Guthrie, J.T. (2010). Liquefaction of Wood, Synthesis and Characterisation of Liquefied Wood Polyester Derivative. *J. Appl. Polym. Sci.*, 115, 1265-1271.
- Lee, S.H., Teramoto, Y., Shiraishi, N. (2002). Biodegradable Polyurethane Foam from Liquefied Waste Paper and Its Thermal Stability, Biodegradability, and Genotoxicity. *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 1482-1489.

- Lin, L. (1996). Characterization of phenolated wood and study on the liquefaction mechanism of lignin PhD Thesis, Kyoto University, Kyoto, Japan.
- Lin, L., Yoshioka, M., Yao, Y., Shiraishi, N. (1995). Preparation and properties of phenolated wood/phenol/formaldehyde co-condensed resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 1297-1304.
- Lin, L., Yoshioka, M., Yao, Y., Shiraishi, N. (1994). Liquefaction of Wood in the Presence of Phenol Using Phosphoric Acid as a Catalyst and the Flow Properties of the Liquefied Wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 52, 1629-1636.
- Loryuenyong, V., Totepvimarn, K., Eimburanaprat, P., Boonchompoo, W., 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*, Article ID 923403, 5.
- Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *American Chemical Society ACS Nano*, 4: 8, 4806-4814.
- Menchaca-Campos, C., García-Pérez, C., Castañeda, I., García-Sánchez, M.A., Guardián, R., Uruchurtu, J. (2013). Nylon/Graphene oxide electrospun composite coating. *Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Polymer Science*, Article ID 621618.
- Park, S., Ruoff, R. (2009). Chemical methods for the production of graphene. *Nature Nanotechnology*, 4, 217-224.
- Ryu, S.H., Shanmugaraj, A.M. (2014). Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isostatic polypropylene nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 244, 552-560.
- 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.
- Shahriary, L., Athawale, A.A. (2014). Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 02: 01, 58-63.
- Shiraishi, N., Kajita, H., Norimoto, M. (Eds), (1993). Recent Research on Wood and Wood-Based Materials. *Elsevier Applied Science*, London, ISBN: 978-1-4831-7821-9, 1-85861-004-4.
- Song, J., Wang, X., Chang, C.T. (2014). Preparation and characterization of graphene oxide. *Journal of Nanomaterials*, Article ID 276143.
- Song, N., Yang, J., Ding, P., Tang, S., Liu, Y., Shi, L. (2014). Effect of covalent-functionalized graphene oxide with polymer and reactive compatibilization on thermal properties of maleic anhydride grafted polypropylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53:51, 19951-19960.
- Topçu, A. A. (2012). 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.
- Wang, Q., Du, Y., Feng, Q., Huang, F., Lu, K., Lui, J., Wei, Q. (2013). Nanostructures and surface nanomechanical properties of polyacrylonitrile/graphene oxide composite nanofibres by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 128, 1152-1156.
- Wei, Y.P., Cheng, F., Li, H.P., Yu, J.G. (2004). Synthesis and properties of polyurethane resins based on liquefied wood. *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 351-356.
- Yao, Y., Yoshioka, M., Shiraishi, N. (1996). Water-Absorbing Polyurethane Foams From Liquefied Starch, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 1939-1949.
- Yazıcı M. (Yürütücü) (2017). Elektromanyetik Kalkanlama Amaçlı Grafen Katkılı Spunbond ve Meltblown Tekstil Yüzeylerinin Üretilmesi ve Grafenin Kalkanlanma Verimine Etkisinin Araştırılması, Tübitak Proje No: 114M527.
- Yuan, B., Bao, C., Song, L., Hong, N., Liew, K.M., 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.
- Zhang, T., Zhou, Y., Liu, D., Petrus, L. (2007). Qualitative analysis of products formed during the acid catalyzed liquefaction of bagasse in ethylene glycol. *Bioresource Technology*, 98, 1454-1459.

Zhou Y., Bao Q., Tang,L.A.L., Zhong,Y., Loh, K.P. (2009). Hydrothermal dehydration for the “green” reduced of exfoliated grephene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chemistry of Materials*, 21: 13, 2950-2956.