



BOR VE GRAFEN KATKILI AMBALAJ MALZEMESİ GELİŞTİRİLMESİ

Berrin TONYALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2025

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Berrin TONYALI

22/07/2025

BOR VE GRAFEN KATKILI AMBALAJ MALZEMESİ GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Berrin TONYALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2025

ÖZET

Bu çalışma, PVA ve grafen türevleriyle geliştirilen kompozit sistemlerin anlaşılmasına katkı sunmayı ve çevreyle uyumlu yeni nesil ambalaj çözümlerinin geliştirilmesine bilimsel altyapı oluşturmayı hedeflemektedir. Bu kapsamda polivinil alkol (PVA) matrisli ve polietilen glikol (PEG) katkılı filmlere grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve bor katkılı indirgenmiş grafen oksit (B-rGO) takviyesi yapılarak bu kompozitlerin yapısal, termal, optik ve mekanik özellikleri sistematik olarak değerlendirilmiştir. Kütlece %10 PVA esaslı matris içerisine %20 oranında PEG ve %0,05–1,5 aralığında GO, rGO veya B-rGO katılanmıştır. GO, Hummers yöntemiyle sentezlenmiş; rGO, hidrotermal indirgeme ile elde edilmiş; B-rGO sentezinde ise borik asit ile eş zamanlı indirgeme ve bor katılama gerçekleştirilmiştir. GO, rGO ve B-rGO örneklerinin karakterizasyonu için FTIR, XRD ve XPS analizleri yapılmış, karakterizasyon sonuçları sentezlerin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini doğrulamıştır. PVA'ya GO, rGO ve B-rGO katkılarıyla çözelti dökümü yöntemiyle hazırlanan filmlerin FTIR, XRD, SEM ve DSC ile karakterizasyonu yapılmış, UV-Vis spektroskopisi ile optik bariyer performans açısından incelenmiş, mekanik analizler ile çekme dayanımı, kopma uzaması ve Young modülü belirlenmiştir. Karakterizasyon sonuçları katkıların yapıya entegre olmasını doğrularken, GO ve rGO katkılarında DSC analizinde belirgin değişimler gözlemlenmemiştir. Bütün katkıları ile UV bariyeri iyileştirilmiştir. GO katkısı, rijitliği artırmış, ancak yüksek oranlarda aglomerasyon nedeniyle tokluğu düşürerek kırılgan bir yapı oluşturmuştur. rGO katkısı, özellikle %1,5 konsantrasyonda yüksek rijitlik ve tokluğu bir arada sunarak yüksek mekanik performans sergilemiştir. B-rGO katkısı ise hem üstün mekanik denge hem de artırılmış termal kararlılık sergileyerek en umut verici sonuçları vermiştir. Üç sistemde de çekme dayanımı saf PVA düzeyine ulaşamamış, bu durum sınırlı stres transferi ile açıklanmıştır. Bu kompozit filmlerin kazandıkları mekanik ve bariyer özellikler sayesinde, çeşitli gıda ambalajlarında ve çok katmanlı ambalaj sistemlerinde işlevsel ara katmanlar olarak kullanılabilecekleri; böylece çevresel uyumluluk ve fonksiyonel performans açısından modern gıda ambalaj teknolojilerine yenilikçi ve uygulanabilir çözümler sunma potansiyeline sahip oldukları değerlendirilmiştir.

Bilim Kodu : 91213
Anahtar Kelimeler : Kompozit film, grafen türevleri (GO, rGO, B-rGO), gıda ambalajı, bor, optik bariyer ve mekanik performans
Sayfa Adedi : 126
Danışman : Prof. Dr. Fatih AKKURT
İkinci Danışman : Prof. Dr. Bilal DEMİREL

DEVELOPMENT OF BORON AND GRAPHENE ADDITIVE PACKAGING

MATERIAL

(M. Sc. Thesis)

Berrin TONYALI

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2025

ABSTRACT

This study aims to contribute to the understanding of composite systems developed with PVA and graphene derivatives and to provide a scientific basis for the development of environmentally compatible next-generation packaging solutions. In this context, graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (rGO), and boron-doped reduced graphene oxide (B-rGO) were incorporated into polyvinyl alcohol (PVA)-based films containing polyethylene glycol (PEG), and the structural, thermal, optical, and mechanical properties of these composites were systematically evaluated. A matrix containing 10 wt% PVA was supplemented with 20 wt% PEG and 0.05–1.5 wt% GO, rGO, or B-rGO. GO was synthesized by the Hummers method; rGO was obtained via hydrothermal reduction; and for B-rGO synthesis, simultaneous reduction and boron doping were performed using boric acid. FTIR, XRD, and XPS analyses were performed for the characterization of GO, rGO, and B-rGO samples, and the characterization results confirmed that the syntheses were successfully carried out. Films prepared by solution casting with GO, rGO, and B-rGO additives in PVA were characterized by FTIR, XRD, SEM, and DSC; their optical barrier performance was examined by UV-Vis spectroscopy; and mechanical analyses were performed to determine tensile strength, elongation at break, and Young's modulus. The characterization results confirmed the integration of the additives into the structure, while no significant changes were observed in the DSC analysis for GO and rGO additives. The UV barrier was improved with all additives. The GO additive increased rigidity but, due to agglomeration at high concentrations, decreased toughness, resulting in a brittle structure. The rGO additive, particularly at 1.5% concentration, exhibited high rigidity and toughness simultaneously, thus showing high mechanical performance. The B-rGO additive, on the other hand, provided both superior mechanical balance and enhanced thermal stability, yielding the most promising results. In all three systems, the tensile strength did not reach the level of pure PVA, which was explained by limited stress transfer. Thanks to the mechanical and barrier properties acquired by these composite films, it was evaluated that they can be used as functional interlayers in various food packaging and multilayer packaging systems; thus, they have the potential to offer innovative and applicable solutions to modern food packaging technologies in terms of environmental compatibility and functional performance.

Science Code : 91213

Key Words : Composite film, graphene derivatives (GO, rGO, B-rGO), food packaging, boron, optical barrier and mechanical performance

Page Number : 126

Supervisor : Prof. Dr. Fatih AKKURT

Co-Supervisor : Prof. Dr. Bilal DEMİREL

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimleriyle bana her zaman yol gösteren, akademik birikimi ve anlayışlı yaklaşımıyla desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Fatih AKKURT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecinde katkılarıyla çalışmama değer katan ikinci danışman hocam Prof. Dr. Bilal DEMİREL'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitim sürecim boyunca bilgi ve tecrübesiyle desteğini daima yanımda hissettiren değerli arkadaşım Araş. Gör. Dr. Mert Yekta DOĞAN'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımdayönlendirmeleriyle katkı sağlayan değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Nida ARASAN ve Araş. Gör. Okay Serkan ANGI'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimime verdikleri destekten dolayı şu anda görev yapmakta olduğum Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumuna teşekkür ederim.

Bu süreçte moral ve motivasyonlarıyla yanımda olduklarını hissettiren yakın çevreme gönülden teşekkür ederim.

Hayatımın her anında koşulsuz destekleriyle yanımda olan, sabırları ve sevgileriyle bana her zaman güç veren kıymetli aileme en derin minnetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GIDA AMBALAJLAMA	5
3. GIDA AMBALAJLAMADA POLİVİNİL ALKOL	9
3.1. PVA Filmlerinin Mekanik, Bariyer ve Fonksiyonel Özellikleri	11
3.2. PVA'nın Biyolojik Olarak Parçalanabilirliği ve Çevresel Avantajları	14
3.3. Gıda Ambalajında PVA'nın Kullanımının Zorlukları ve Performans Artırma Stratejileri	16
3.4. PVA'nın Geleneksel Ambalaj Malzemeleri ile Karşılaştırılması	18
4. NANO DOLGU MALZEMELERİ	23
4.1. Grafen Oksit, İndirgenmiş Grafen Oksit ve Bor Katkılı İndirgenmiş Grafen Oksit.....	23
4.1.1. Grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve bor katkılı indirgenmiş grafen oksit: özellikleri ve sentez yöntemleri	24
4.1.2. Grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve bor katkılı indirgenmiş grafen oksitin uygulama alanları	38
5. LİTERATÜR İNCELEMESİ	43
6. DENEYSEL.....	55
6.1. Nanomalzeme Sentezleri.....	55

	Sayfa
6.1.1. Hummers yöntemi kullanılarak grafit oksit sentezi.....	55
6.1.2. Hidrotermal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi	57
6.1.3. Hidrotermal yöntem ile bor katkılı indirgenmiş grafen oksit sentezi.....	58
6.2. Kompozit Film Sentezleri	59
6.2.1. Çözelti döküm yöntemiyle kompozit film üretimi	60
6.3. Numunelerin Karakterizasyonu ve Test Yöntemleri.....	63
6.3.1. Yapısal ve kimyasal karakterizasyon yöntemleri	63
6.3.2. Termal karakterizasyon yöntemleri	64
6.3.3. Fiziksel ve fonksiyonel özelliklerin belirlenmesi.....	64
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	65
7.1. FTIR Analizi	65
7.1.1. Sentez numuneleri	65
7.1.2. Kompozit film numuneleri	68
7.2. XRD Analizi.....	75
7.2.1. Sentez numuneleri	75
7.2.2. Kompozit numuneleri	78
7.3. XPS Analizi.....	80
7.3.1. Sentez numuneleri	80
7.4. SEM-EDS Analizi.....	85
7.4.1. Kompozit numuneleri	85
7.5. DSC Analizi	88
7.6. UV-Vis Analizi	89
7.5. Mekanik Analizler.....	97
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	105
KAYNAKLAR	109
EKLER.....	123

ÖZGEÇMİŞ	126
----------------	-----



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. PVA ve konvansiyonel plastiklerin özet karşılaştırma tablosu	21
Çizelge 4.1. Grafit, grafen ve grafen oksitin özelliklerinin karşılaştırması	26
Çizelge 4.2. GO sentez yöntemlerinin karşılaştırması.....	28
Çizelge 4.3. GO'dan rGO'ya dönüşüm için indirgeme teknikleri	33
Çizelge 4.4. GO'ya bor katkılama teknikleri	37
Çizelge 4.5. Literatür çalışmaları özet tablo	50
Çizelge 7.1. Grafit, GO, rGO ve B-rGO'ya ait FTIR spektrumları karşılaştırması.....	68
Çizelge 7.2. PVA spektrumlarında gözlenen karakteristik bantlar ve karşılık gelen titreşim modları	68
Çizelge 7.3. GO, rGO ve B-rGO'nun XRD desenlerinde gözlenen piklerin açıları ve hesaplanan değerler	78
Çizelge 7.4. PVA ve ve kütlece %0,1 katkılı PVA/GO, PVA/rGO, PVA/B-rGO kompozitlere ait T_g ve T_m değerleri	89
Çizelge 7.5. PVA ve PVA/GO kompozitlerin mekanik özellikleri	99
Çizelge 7.6. PVA ve PVA/rGO kompozitlerin mekanik özellikleri.....	100
Çizelge 7.7. PVA ve PVA/B-rGO kompozitlerin mekanik özellikleri	101

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. Grafit ve grafen.....	25
Şekil 4.2. Grafen ve grafen oksit	25
Şekil 4.3. Grafit oksitin eksfoliasyonu.....	30
Şekil 4.4. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit.....	30
Şekil 4.5. Bor katkılı indirgenmiş grafen oksit eldesinin şematik gösterimi	34
Şekil 7.1. Grafit, GO, rGO ve B-rGO'ya ait FTIR spektrumları	66
Şekil 7.2. PVA ve kütlece %0,1 katkılı PVA/GO, PVA/rGO, PVA/B-rGO katkılı kompozitlerin FTIR spektrumu.....	70
Şekil 7.3. PVA ve PVA/GO'ya ait FTIR spektrumu	72
Şekil 7.4. PVA ve PVA/rGO'ya ait FTIR spektrumu.....	73
Şekil 7.5. PVA ve PVA/B-rGO'ya ait FTIR spektrumu.....	74
Şekil 7.6. Grafite ait XRD desenleri	75
Şekil 7.7. GO, rGO ve B-rGO'ya ait XRD desenleri.....	76
Şekil 7.8. PVA ve kütlece %0,1 katkılı PVA/GO, PVA/rGO, PVA/B-rGO kompozitlerin XRD desenleri	79
Şekil 7.9. Grafite ait XRD genel tarama spektrumu	81
Şekil 7.10. GO'ya ait XRD genel tarama spektrumu.....	82
Şekil 7.11. rGO'ya ait XRD genel tarama spektrumu	83
Şekil 7.12. B-rGO'ya ait XRD genel tarama spektrumu	84
Şekil 7.13. PVA ve %0,1 katkılı kompozitlerin SEM görüntüleri x5000 (a) PVA, (b) PVA/GO, (c) PVA/rGO, (d) PVA/B-rGO	85
Şekil 7.14. PVA ve %0,1 katkılı kompozitlerin EDS spektrumları (a) PVA, (b) PVA/GO, (c) PVA/rGO, (d) PVA/B-rGO	87
Şekil 7.15. PVA ve kütlece %0,1 katkılı PVA/GO, PVA/rGO, PVA/B-rGO kompozitlere ait DSC eğrileri	88
Şekil 7.16. PVA ve PVA/GO UV-Vis geçirgenlik spektrumu	91
Şekil 7.17. PVA ve PVA/rGO UV-Vis geçirgenlik spektrumu.....	91

Şekil	Sayfa
Şekil 7.18. PVA/B-rGO UV-Vis geçirgenlik spektrumu.....	92
Şekil 7.19. PVA ve PVA/GO $\lambda_{\max}$ Değerleri	93
Şekil 7.20. PVA ve PVA/rGO $\lambda_{\max}$ Değerleri	94
Şekil 7.21. PVA/B-rGO $\lambda_{\max}$ Değerleri.....	95
Şekil 7.22. PVA ve kütlece %0,1 katkılı PVA/GO, PVA/rGO, PVA/B-rGO kompozitlerin UV-Vis geçirgenlik spektrumu.....	96



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Gıdada kullanılan çeşitli ambalajlar	5
Resim 2.2. Ambalaj atıkları	6
Resim 3.1. Beyaz granül polivinil alkol tozu.....	10
Resim 3.2. Polivinil alkol film.....	13
Resim 3.3. Polivinil alkolün suda çözünmesi	15
Resim 6.1. Grafit oksit sentez aşamaları.....	56
Resim 6.2. rGO sentez aşamaları	58
Resim 6.3. rGO, GO, B-rGO numuneleri	59
Resim 6.4. Film sentezinde ultrasonik işlem aşaması.....	61
Resim 6.5. Petrikabından çıkartılmış bir film örneği.....	62
Resim 6.6. Elde edilen kompozit filmler	62
Resim 7.1. Mekanik analiz için hazırlanan numune kesitleri	98
Resim 7.2. Mekanik ölçüm testi	98

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

Å	Angstrom (Uzunluk birimi, 10 ⁻¹⁰ metre)
µm	Mikrometre (Uzunluk birimi, 10 ⁻⁶ metre)
d	Düzlemler arası mesafe
eV	Elektronvolt (Enerji birimi)
GPa	Gigapaskal
MPa	Megapaskal
nm	Nanometre (Uzunluk birimi, 10 ⁻⁹ metre)
S/m	Siemens bölü metre (Elektriksel iletkenlik birimi)
W/m	Watt bölü metre-Kelvin (Termal iletkenlik birimi)
λ	Dalga boyu
λ _{max}	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
θ	Bragg Açısı

Kısaltmalar

Açıklamalar

B-rGO	Bor katkılı indirgenmiş grafen oksit
BET	Brunauer-emmett-teller (yüzey alanı ölçüm metodu)
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DMA	Dinamik mekanik analiz
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetrisi
EDX	Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
EFSA	Avrupa gıda güvenliği otoritesi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EMI	Elektromanyetik girişim
EPA	Amerikan çevre koruma ajansı
EVOH	Etilen-vinil alkol
FAO	Birleşmiş milletler gıda ve tarım örgütü

Kısaltmalar**Açıklamalar**

FDA	Amerikan gıda ve ilaç dairesi
FESEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FET	Alan etkili transistör
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FWHM	Bir pikin maksimum yüksekliğinin yarısındaki genişliği
GA	Büven aralığı
GO	Grafen oksit
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
IR	Kızılötesi
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
LIG	Lazerle indüklenmiş grafen
LOD	Tespit limiti
MMT	Montmorillonit
ORR	Oksijen indirgeme reaksiyonu
OTR	Oksijen iletim hızı
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PDA	Polidopamin
PE	Polietilen
PEG	Polietilen glikol
PET	Polietilen tereftalat
PI	Polimid
PLA	Polilaktik asit
PP	Polipropilen
PVA	Polivinil alkol
R2R	Roll-to-roll
Rgo	İndirgenmiş grafen oksit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik anali
TrGO	Isı ile indirgenmiş grafen oksit
UNEP	Birleşmiş milletler çevre programı
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi

Kısaltmalar**Açıklamalar****XPS**

X-ışını fotoelektron spektroskopisi

XRD

X-ışını kırınımı



1. GİRİŞ

Gıda ambalajı, gıda güvenliği, kalite ve raf ömrünün korunmasında temel bir rol oynamaktadır. Gıda ürünlerini bakteri, toz, kimyasal maddeler ve diğer dış kirleticilerden koruyarak, mikrobiyal kontaminasyon ve kimyasal etkileşimleri önlemede önemli bir bariyer işlevi görür. Ayrıca oksijen, nem, sıcaklık değişimleri ve UV ışınları gibi çevresel faktörlere karşı koruma sağlayarak raf ömrünü uzatır ve ürün kalitesinin korunmasına katkıda bulunur. Ambalaj aynı zamanda, taşıma ve depolama süreçlerinde ezilme, kırılma gibi fiziksel hasarların önüne geçerek ürün bütünlüğünü sağlar.

Ambalajlama uygulamaları, yalnızca ürün korumasıyla sınırlı kalmayıp, aynı zamanda tedarik zinciri boyunca gıda israfını azaltmada da kritik bir rol oynamaktadır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü [1] tarafından yayımlanan "The State of Food and Agriculture" raporuna göre, küresel ölçekte üretilen gıdanın yaklaşık %14'ü tedarik zincirinin çeşitli aşamalarında kayba uğramaktadır. FAO, bu kayıpların nedenleri arasında teknik eksikliklerin yanı sıra yetersiz işleme ve ambalajlama sistemlerini de vurgulamaktadır [1]. Benzer şekilde, Birleşmiş Milletler Çevre Programı'nın [2] "Food Waste Index Report"una göre, yalnızca ev, restoran ve perakende kaynaklı gıda atığı 2019 yılında 931 milyon ton olarak kaydedilmiş olup bu, toplam üretimin yaklaşık %17'sine tekabül etmektedir. Raporda, ambalaj kalitesindeki yetersizliklerin özellikle taze gıdaların raf ömrünü kısalttığı ve atığı artırdığı belirtilmektedir [2].

Bu bağlamda, gıda ambalajlama endüstrisi hem ürün güvenliğini sağlama hem de çevresel sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşma konusunda artan bir baskıyla karşı karşıyadır. Genellikle yenilenemeyen kaynaklardan üretilen geleneksel plastik ambalaj malzemeleri, çevre kirliliğine ve atık birikimine neden olmaktadır. Bu sorunlara çözüm olarak biyolojik olarak parçalanabilir, çevre dostu, yüksek performanslı alternatif malzemelerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Son yıllarda, biyobozunur polimerler arasında öne çıkan polivinil alkol (PVA), çevre dostu özellikleri ve film oluşturma kabiliyetiyle umut vadeden bir adaydır. Şeffaf, toksik olmayan ve suda çözünebilen yarı kristalin bir polimer olan PVA, hidrofilik doğası nedeniyle özellikle nemli ortamlarda mekanik mukavemet, termal kararlılık ve bariyer özellikleri bakımından yetersiz kalabilmektedir [3, 4]. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek amacıyla

nanoteknolojik yaklaşımlar devreye girmekte ve grafen bazlı nanodolguların PVA matrislerine entegre edilmesi yaygınlaşmaktadır.

Grafen ailesine ait dolgu maddeleri grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO), yüksek mekanik dayanım, gaz geçirimsizliği ve geniş yüzey alanı gibi özellikleri sayesinde polimer matrislerde performans artışı sağlamaktadır [4]. Literatürde GO ve rGO içeren PVA kompozitleri üzerine çeşitli çalışmalar bulunmakla birlikte, bu çalışmaların büyük kısmı enerji depolama ve sensör teknolojilerine odaklanmıştır. Buna karşın, özellikle bor katkılı indirgenmiş grafen oksit (B-rGO) içeren PVA kompozitlerinin gıda ambalajı uygulamaları açısından sistematik olarak araştırılmamış olması, bu alanda özgün çalışmalar için önemli bir fırsat sunmaktadır.

Grafen türevlerinin PVA filmlerine dahil edilmesi, sürdürülebilir ve fonksiyonel gıda ambalaj çözümleri geliştirmek adına umut vadeden bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir. Bu bağlamda, bu çalışmada aşağıdaki hedefler doğrultusunda sistematik bir araştırma yürütülmesi planlanmıştır:

- Sürdürülebilir Ambalaj Çözümlerinin Geliştirilmesi: Biyolojik olarak parçalanabilen PVA'nın özelliklerini geliştirerek, geleneksel ambalaj malzemelerine çevre dostu alternatiflerin geliştirilmesi noktasında katkıda bulunmak.
- Yeni Malzeme Kombinasyonları: PVA matrislerinde takviye edici maddeler olarak Grafen Oksit (GO), İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) ve Bor Katkılı İndirgenmiş Grafen Oksit (B-rGO)'in sistematik karşılaştırılması, nanodolgu kimyasının kompozit özellikleri üzerindeki etkilerine ilişkin fikir üretmek.
- Yapı-Özellik İlişkileri: Nanodolgu özellikleri (tip, konsantrasyon, dispersiyon) ile kompozit özellikleri arasındaki korelasyonların kurularak gelecekteki malzeme tasarım çalışmalarına rehberlik etmek.
- Uygulamaya Özel Optimizasyon: Mekanik ve UV koruma özelliklerinin kapsamlı karakterizasyonu ile belirli gıda ambalajlama uygulamaları için optimum formülasyonların belirlenmesini sağlamak.

Sürdürülebilir gıda ambalaj uygulamaları için grafen bazlı nanomalzemelerin (GO, rGO ve B-rGO) dahil edilmesiyle PVA filmlerinin iyileştirilmesinde sistematik olarak izlenilecek yol haritası şu şekildedir;

- Farklı nanodolgu konsantrasyonları ile PVA/GO, PVA/rGO ve PVA/B-rGO kompozit filmlerini sentezlemek ve karakterize etmek.
- Geliştirilen kompozit filmlerin mekanik özelliklerini değerlendirmek ve karşılaştırmak.
- Geliştirilen malzemelerin UV koruma kabiliyetlerini ve paketlenmiş gıdaları fotodegradasyondan koruma potansiyellerini araştırmak.
- Kompozit filmlerin performans özellikleriyle nanodolgu türü, konsantrasyonu ve dağılımını ilişkilendiren yapı-özellik ilişkilerini kurmak.

Bu araştırma, PVA ve grafen türevleri ile üretilen kompozitler hakkındaki anlayışımızı ilerletmeyi ve modern gıda koruma ve güvenlik standartlarının taleplerini karşılayan çevre dostu ambalajlama teknolojilerinin geliştirilmesine katkıda bulunmayı amaçlamaktadır.



2. GIDA AMBALAJLAMA

Gıda ambalajı gıda ürünlerinin tazeliğini, kalitesini ve güvenliğini koruma amacıyla dış etkenlere karşı fiziksel bir bariyer sağlayan temel bir uygulamadır. Ambalaj, ürün ile çevredeki kirlenmeler, mikroorganizmalar ve kimyasal tehlikeler arasında koruyucu bir ara katman oluşturarak bozulmayı ve gıda kaynaklı hastalıkları önlemeye katkıda bulunur. Uygun şekilde tasarlanmış ambalaj sistemleri; oksijen, nem ve diğer bozunma etkenlerinin ürünle temasını azaltarak hem raf ömrünü uzatır hem de gıdanın üretimden tüketime kadar güvenliğini sağlar [5].



Resim 2.1. Gıdada kullanılan çeşitli ambalajlar

Geleneksel gıda ambalajları uzun yıllardır polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polietilen tereftalat (PET) gibi petrol bazlı plastikler üzerine kuruludur. Ancak bu malzemeler, kullanım ömürlerinin sonunda doğada yüzlerce yıl boyunca çözünmeden kalabildikleri için çevresel açıdan ciddi sorunlara yol açmaktadır. Mikroplastiklere dönüşen bu parçacıklar, yalnızca okyanuslarda değil, toprakta, içme sularında ve besin zincirinde de yer almaya başlamış; insan sağlığı açısından potansiyel riskler oluşturmuştur [6, 7].

Plastik ambalaj atıkları, küresel plastik üretiminin büyük bir kısmını oluşturmakta ve özellikle tek kullanımlık ürünlerin artışıyla birlikte bu sorun daha da belirginleşmektedir. Ambalaj atıkları yalnızca çevreyi değil, aynı zamanda görsel estetiği ve ekolojik dengeyi de

tehdit eden ciddi kirliliklere yol açmaktadır (Resim 2.2). Yaban hayatı, bu atıkları yutmakta ya da plastik atıklara dolanmak suretiyle zarar görebilmektedir. Öte yandan, fosil yakıtlara dayalı plastik üretimi, su tüketimi ve sera gazı emisyonları yoluyla iklim değişikliğine de olumsuz katkıda bulunmaktadır.



Resim 2.2. Ambalaj atıkları

Geleneksel plastik ambalajların bir diğer sorunu da düşük geri dönüşüm oranlarıdır. Teknik olarak geri dönüştürülebilir olan bazı malzemeler (örneğin PET, HDPE), özellikle gıda ile temas eden ürünlerde kirlenme, çok katmanlı yapı ve ekonomik yetersizlikler nedeniyle genellikle geri dönüşüme kazandırılmamaktadır. Bu tür ambalajların büyük çoğunluğu ya depolama alanlarında birikmekte ya da yakılarak bertaraf edilmektedir. Yakma işlemleri ise kontrolsüz gerçekleştirildiğinde toksik bileşiklerin atmosfere yayılmasına yol açabilmektedir. Ayrıca, plastiklerin içinde bulunan katkı maddeleri (plastikleştiriciler, stabilizatörler, mürekkepler vb.) çevreye sızarak insan ve ekosistem sağlığını tehdit edebilmektedir [6].

Bu çevresel ve yapısal zorluklar, geleneksel ambalaj malzemelerinin yeniden değerlendirilmesini ve sürdürülebilir alternatiflerin geliştirilmesini gerekli kılmaktadır. Son yıllarda, düzenleyici kurumlar ve toplum genelinde artan çevre bilinci ile birlikte, plastik kirliliğine karşı önlemler daha fazla gündeme gelmiştir [6]. Bu bağlamda, biyolojik olarak

parçalanabilir veya kompostlanabilir malzemelerin kullanımı, geri dönüştürülebilir tek bileşenli ambalajların tercih edilmesi ve daha etkili atık yönetim sistemlerinin geliştirilmesi yönünde önemli adımlar atılmaktadır.

İdeal gıda ambalajı, kullanım sonrasında yeniden kullanılabilir, geri dönüştürülebilir veya çevreye zarar vermeden biyolojik olarak ayrışabilir nitelikte olmalıdır. Bu dairesel ekonomi yaklaşımı hem sürdürülebilir kaynak yönetimi hem de çevresel etkilerin azaltılması açısından büyük önem taşımaktadır. Bir sonraki bölümde, bu bağlamda çevresel avantajları ile dikkat çeken PVA polimerine odaklanılacaktır [4].





3. GIDA AMBALAJLAMADA POLİVİNİL ALKOL

PVA, sentetik bir polimer olup yüksek oranda suyla etkileşime giren hidrofilik yapısı, biyoyumlu ve toksik olmaması gibi özellikleriyle bilinir. Endüstride PVA genellikle vinil asetat monomerinin polimerleştirilmesi ve elde edilen polivinil asetatın baz katalizli hidrolizi yoluyla sentezlenir [8]. Bu süreç sonucunda, omurgası $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ tekrarlayan birimlerinden oluşan doğrusal ve esnek bir makromolekül elde edilir. Moleküler yapısındaki her bir tekrarlayan birimin üzerinde bulunan hidroksil ($-\text{OH}$) grupları, PVA'ya belirgin bir hidrofiliklik kazandıran başlıca fonksiyonel gruplardır. PVA, yarı kristalin yapıda olup yüksek hidroksil oranı sayesinde yoğun hidrojen bağı ağları kurabilir; bu da polimerin fiziksel dayanımına ve film oluşturma yeteneğine katkıda bulunur [9].

Bu hidroksil gruplarının bolluğu ve polimerin basit kimyasal yapısı, PVA'nın bir polimer matrisi olarak kullanımına son derece uygun bir zemin hazırlar. PVA matrisi, nanomalzemeleri (örneğin yüzeyinde $-\text{OH}$ veya $-\text{COOH}$ gibi polar gruplar bulunduran nano-dolgu parçacıkları) bünyesinde homojen biçimde dağıtabilir ve güçlü ara yüzey etkileşimleri geliştirebilir. Polimer zincirindeki $-\text{OH}$ grupları, nanomalzeme yüzeylerindeki fonksiyonel gruplarla hidrojen bağları oluşturarak sıkı bir tutunma sağlar [8]. Bu sayede nanomalzemenin PVA matrisi içinde aglomere olmadan dağılması kolaylaşır ve polimer-dolgu ara yüzeyinde yüksek aderans elde edilir. Nitekim literatürde, PVA matrisli nanokompozitlerde bu tür kuvvetli ara yüzey bağlanmasına bağlı olarak mukavemet, tokluk ve ısı kararlılık gibi özelliklerin iyileştiği rapor edilmiştir [9].

PVA'nın yapısının kazandırdığı nitelikler:

- PVA kokusuz, tatsız ve toksik olmayan bir maddedir, bu da gıda uygulamaları için çok önemlidir. Gıda sınıfı bir polimer olarak kabul edilir ve hatta bazı yenilebilir film formülasyonlarında ve farmasötik kapsüllerde kullanılır; bu da güvenliğini gösterir [10].
- Genellikle ham halde beyaz ila kirli beyaz, granül veya toz halinde bir katıdır ve suda çözülerek film dökümü yapılabilir (Resim 3.1). PVA, yüksek seviyede optik berraklığa (genellikle %90'dan fazla ışık geçirgenliği) sahip şeffaf filmler oluşturabilir [8].
- PVA, bir film haline getirildiğinde iyi mekanik mukavemete ve esnekliğe sahiptir. İyi bir çekme mukavemeti sergiler ve plastikleştirildiğinde yüksek uzama gösterir, bu da hem güçlü hem de bir miktar gerilebilir olabileceği anlamına gelir. Uygun şekilde

formüle edildiğinde, bazı geleneksel plastiklerle karşılaştırılabilir derecede yüksek tokluk ile dikkat çekmektedir [10, 11].

- Sahip olduğu –OH grupları arasındaki güçlü hidrojen bağları nedeniyle PVA yarı kristal bir yapıya sahiptir ve mükemmel oksijen bariyer özellikleriyle (kuru koşullarda) bilinir. PVA'nın oksijen gazı bariyeri, sentetik polimerlerin en iyileri arasındadır; etilen-vinil alkol (EVOH) veya kuru haldeyken metalize filmler gibi yüksek bariyerli malzemelerle karşılaştırılabilir. Bu, oksijeni dışarıda bırakması gereken (oksidasyonu veya aerobik mikrobiyal büyümeyi önlemek için) gıda ambalajları için oldukça çekici hale getirir [10, 11].
- PVA belli bir noktaya kadar termal olarak kararlıdır (geleneksel anlamda erimez ancak ayrışmadan önce yaklaşık 180–200 °C'de işlenebilir). Ekstrüde edilebilir veya filmlere solvent dökümü yapılabilir. Ancak saf PVA'nın termoformu veya ısıyla kapatılması zor olabilir çünkü erimeden önce bozulmaya meyillidir; bu nedenle genellikle ısıyla kapatılmış bir katmandan ziyade bir kaplama veya film olarak kullanılır [10, 11].
- PVA'nın önemli bir özelliği hidrofilikliğidir: suyu kolayca emer. Özellikle ılık suda tamamen hidrolize edilmiş sınıflarda PVA suda çözünür. Su afinitesi, nemli ortamda PVA'nın şişmesine yol açar. Bu şişme, özellikle gaz bariyeri ve mekanik mukavemet gibi özellikleri olumsuz etkileyebilir. Bu durum, çift yönlü bir etkiye sahiptir: Bir yandan PVA'nın hidrofilik yapısı, su emilimi sonucu polimerin şişmesine ve böylece mikroorganizmalar tarafından daha kolay biyolojik olarak parçalanmasına olanak tanıyarak çevresel açıdan avantaj sağlar; öte yandan ise bu özellik, herhangi bir modifikasyon uygulanmadığı takdirde yüksek nemli ortamlarda veya doğrudan ıslak gıdalarla temas eden uygulamalarda kullanımını ciddi şekilde sınırlandırır [11].



Resim 3.1. Beyaz granül polivinil alkol tozu

3.1. PVA Filmlerinin Mekanik, Bariyer ve Fonksiyonel Özellikleri

PVA filmleri, paketlenme için oldukça elverişli olan mekanik ve bariyer özelliklerinin bir kombinasyonuna sahiptir. Aşağıda bu özellikler ayrıntılı olarak yer almaktadır:

- **Mekanik Özellikler:** PVA, özellikle kuru ve tamamen hidrolize edilmiş, yüksek moleküler ağırlıklı bir formda olduğunda yüksek çekme mukavemeti ve tokluğu ile bilinir [12]. Kopma anında uzamayı artıran plastikleştiriciler (gliserol, polietilen glikol gibi) eklenerek esnek hale getirilebilir. Saf PVA filmleri genellikle güçlüdür ancak plastikleştirilmezse kırılgan olabilir; yine de değişikliklerle, yaygın ambalaj plastiklerine benzer bir esnekliğe ulaşabilirler. PVA ayrıca iyi bir aşınma direncine sahiptir. Yırtılma mukavemeti bazı poliolefinlerden daha düşük olabilir, ancak genel olarak kendi başına yapısal bir film olarak hizmet edebilir veya mukavemet için diğer katmanlara lamine edilebilir. Ayrıca çoğu gıda saklama koşulu için iyi bir termal stabiliteye sahiptir. Yani tipik sıcaklıklarda deforme olmaz veya mukavemetini kaybetmez, ancak kaynatma veya mikrodalga gibi yüksek ısı uygulamaları için genellikle tek başına kullanılmaz [13].
- **Gaz Bariyeri Özellikleri:** PVA'nın öne çıkan özelliklerinden biri, kuru koşullarda oksijene, karbondioksit ve aromalara karşı son derece düşük gaz geçirgenliğidir. Sıkı hidrojenle bağlanmış polimer zincirleri, film kuru olduğunda gaz moleküllerinin geçmesini çok zorlaştıran kıvrımlı bir yol oluşturur. Örneğin, PVA'nın oksijen iletim hızı (OTR), polietileninkinden çok daha düşük olabilir. Bu, PVA'yı oksijene duyarlı yiyecekleri korumak için bir bariyer tabakası olarak ideal hale getirir (yağların, vitaminlerin veya renk değişimlerinin oksidasyonunu önlemek gibi). PVA kaplamaları, sentetik bariyerlere çevre dostu bir alternatif olarak biyolojik olarak parçalanabilir filmlere veya kâğıtlara yüksek oksijen bariyeri performansı kazandırmak için kullanılır [10].
- **Nem ve Su Buharı Bariyeri:** PVA, hidrofobik plastiklere kıyasla zayıf performans gösterir. Su buharı, polimerin suyu emmesi ve ardından nemin film boyunca taşınması nedeniyle PVA üzerinden oldukça kolay bir şekilde iletilir. Nemli bir ortamda PVA şişebilir ve yapısı açılarak sadece su buharına değil aynı zamanda gazlara karşı da geçirgenliği önemli ölçüde artar. Bu nedenle, PVA tek başına bir nem bariyeri olarak uygun değildir. Örneğin nemli havada çıtır bir bisküviyi kuru tutmaz. Kuru yiyecekler veya nem bariyerinin başka bir katman tarafından sağlandığı bir iç katman için PVA'nın

gaz bariyeri kullanışlıdır. Ancak yüksek nemli yiyecekler veya yüksek nemli depolama için PVA'nın işlenmesi veya laminasyonu gerekir [10].

- Yağ ve Kimyasal Direnci: PVA, yağlarda çözünmemesi (hidrofilik olması) anlamında yağlara ve organik çözücülere karşı iyi bir dirence sahiptir. Ancak, polipropilen kadar iyi bir yağ bariyeri değildir, yağlar bazen zamanla PVA filmlerine nüfuz edebilir. Yine de PVA yiyecekleri belirli kimyasal maruziyetlerden koruyabilir ve hidrojen bağı yapabilenler (alkoller gibi) hariç olmak üzere birçok asit ve çözücüye karşı iyi bir bariyerdir [14].
- Optik Bariyer: PVA filmleri genellikle kristal berraklığında su beyazı renğinde ve parlaktır (Resim 3.4). Bu, mağaza raflarında ürün görünürlüğü için bir avantajdır, tüketiciler birincil film PVA ise gıdayı ambalajın içinden görebilir. Diğer bir yandan PVA'nın sınırlı UV bariyeri özelliklerinden kaynaklı UV bozulmasına duyarlı gıda ürünlerinin paketlenmesi için doğrudan uygulanmasını kısıtlı kılmaktadır. UV radyasyonu, gıdalarda çeşitli bozunma yollarını başlatabilir veya hızlandırabilir, bu da UV korumasını gıda bütünlüğünün korunmasında önemli bir faktör haline getirir. Esas olarak belirli UV dalga boylarında geçirgenlik ölçülerek UV-Vis spektrofotometrisi kullanılarak gerçekleştirilen PVA'nın UV bariyer performansının değerlendirilmesi, iyileştirme için umut verici yollar ortaya koymaktadır [15].
- Uyumluluk ve Güvenlik: PVA, yalnızca küçük miktarlarda yutulması açısından değil (yutulan haplarda kullanılır) aynı zamanda doğrudan gıda temasında ambalaj olarak da biyoyoumlu ve güvenlidir. Herhangi bir tat veya kokuya katkıda bulunmaz [10]. Ayrıca normal koşullarda yanıcı değildir. Kuru halde yanabilir, ancak yüksek oksijen indeksi ve kömürleştiği için birçok plastikten daha az yanıcıdır [16].
- İşlevsel Uyarlanabilirlik: PVA, gerektiğinde aktif katkı maddelerini dahil etmek için iyi bir matris görevi görür. Örneğin, PVA filmleri, yalnızca gıdayı sarmakla kalmayıp aynı zamanda raf ömrünü uzatmak için etkileşime giren (maddeleri serbest bırakarak veya emerek) aktif ambalaj oluşturmak için antimikrobiyal maddeler, antioksidanlar veya nanopartiküllerle yüklenebilir. PVA hidrofilik olduğundan, birçok katkı maddesini eşit şekilde dağıtabilir ve daha sonra işlevsel kaplamalar geliştirmede yararlı olan kararlı bir film olarak kuruyabilir [10].



Resim 3.2. Polivinil alkol film

Endüstriyel uygulamalarda PVA, genellikle çok katmanlı ambalaj yapılarında ince bir kaplama veya ara katman olarak değerlendirilmektedir. Bu yaklaşım, PVA'nın üstün oksijen bariyer özelliklerinden faydalanılmasına olanak sağlarken, suya karşı duyarlılığı gibi sınırlayıcı faktörlerin, sistemdeki diğer polimer katmanlar aracılığıyla telafi edilmesini mümkün kılar. Özellikle nem ve mekanik dayanım gerektiren koşullarda, dış katmanlarda polietilen (PE), polipropilen (PP) veya poliestere (PET) gibi hidrofobik polimerlerin kullanılmasıyla, PVA'nın işlevselliği optimize edilebilmektedir.

Bu bağlamda, örneğin ince bir PVA filmiyle kaplanmış mukavva malzeme, kuru gıdaların ambalajlanmasında hem etkili bir oksijen bariyeri sağlar hem de sürdürülebilirlik açısından avantaj sunar. PVA'nın biyolojik olarak parçalanabilir oluşu ve kâğıt alt tabakanın kompostlanabilirliği, çevre dostu ambalaj çözümlerine olanak tanır [17].

Genel olarak değerlendirildiğinde, PVA'nın yüksek şeffaflık, mekanik dayanım, gıda temasına uygunluk ve gaz bariyeri gibi özellikleri, gıda ambalajı uygulamalarının temel gereksinimleriyle büyük ölçüde örtüşmektedir. Bununla birlikte, suya karşı hassasiyet, bu polimerin doğrudan tek katmanlı ambalaj malzemesi olarak kullanılmasını sınırlamakta ve çok katmanlı sistemler aracılığıyla bu sınırlamaların aşılması hedeflenmektedir.

3.2. PVA'nın Biyolojik Olarak Parçalanabilirliği ve Çevresel Avantajları

PVA, ambalaj uygulamaları açısından en dikkat çekici avantajlarından birini biyolojik olarak parçalanabilir ve çevre dostu yapısıyla ortaya koymaktadır. PVA'nın biyolojik olarak parçalanabilirliğine çeşitli faktörler katkıda bulunur:

- **Suda Çözünürlük:** PVA filmi suyla temas ettiğinde tamamen çözünür ve çok daha küçük moleküllere ayrılır. Bir kez çözündüğünde (örneğin, atık suda veya toprak neminde), polimer artık katı plastik formunda değildir; bu, çöp veya mikroplastik olarak uzun vadeli birikmeyi önler. Mikroorganizmalar, çözünmüş veya dağılmış PVA parçalarını daha kolay tüketebilir. PVA çevrede sağlam bir plastik levha olarak kalmak yerine çözünür, dağılır ve mikroorganizmalar tarafından daha kolay tüketilebilir hale gelir [18].
- **Mikrobiyal Bozunma:** Çözünmeden sonra, çevrede bulunan bakteriler ve mantarlar PVA'nın moleküler zincirlerini metabolize edebilir. PVA'nın doğru koşullar altında mikroplar tarafından kolayca su ve karbondioksit parçalandığı bulunmuştur. Biyolojik olarak parçalanabilirlik için standart testleri karşılar (örneğin OECD 301), yani test koşulları altında birkaç hafta içinde yüksek oranı CO₂'ye dönüşür. Toprakta veya kompostta, PVA'nın varlığı polimeri etkili bir şekilde parçalayan mikrobiyal kolonileri destekleyebilir [18].
- **Nem:** Çalışmalar, PVA filmlerinin gerçekçi koşullarda dikkate değer derecede hızlı parçalandığını göstermiştir. Örneğin, bir laboratuvar toprak gömme testinde, PVA bazlı filmler nemli toprakta kaldıktan sadece 5 gün sonra orijinal ağırlıklarının yaklaşık %60'ını kaybetmiştir [10]. Bu, filmin fiziksel olarak parçalandığını ve bir hafta içinde kısmen mineralleştiğini gösterir, temelde sağlam kalacak olan polietilene kıyasla çok keskin bir tezat oluşturur. Bu kadar hızlı bir ağırlık kaybı, PVA'nın geleneksel plastiklere kıyasla ne kadar hızlı biyolojik olarak parçalanabileceğini gösterir.

PVA'nın parçalanma ürünleri basit olduğundan yani temel olarak karbondioksit, su ve mikroorganizmalardan gelen biyokütle olduğundan geride toksik kalıntı bırakmaz. Parçalanma seviyelerinde deniz yaşamı ve toprak organizmaları için toksik olmadığı kabul edilir. Düzenleyici kurumlar, Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA), Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA), PVA'yı kullanım için güvenli olarak kabul etmiştir ve parçalanma ürünlerinin zararsız olduğunu belirtmiştir [18].



Resim 3.3. Polivinil alkolün suda çözünmesi

Çevresel bir bakış açısından, ambalajlamada PVA kullanımını teşvik etmek kalıcı plastik atıkların birikimini azaltmaya yardımcı olabilir. PVA'dan yapılmış bir paket yanlışlıkla okyanusa düşerse, deniz hayvanları için bir tehlike olarak onlarca yıl dayanmak yerine çözülür ve mikroorganizmalar tarafından tüketilir. Aynı şekilde çöplüklerde veya kompostta, tipik plastiklerden çok daha hızlı parçalanma eğilimindedir. Bu özellikleri sayesinde PVA, sürdürülebilir ambalaj uygulamaları için oldukça uygun bir polimer olarak öne çıkmaktadır. Aynı zamanda, döngüsel ekonomi ilkelerine uygun ve biyolojik olarak parçalanabilir yaşam döngüsüne sahip malzemelere yönelik artan küresel talep ve düzenleyici baskılarla da örtüşmektedir.

Ancak, biyolojik bozunma oranını çevresel koşullara (suyun varlığı, mikrobiyal topluluk, sıcaklık vb.) bağlıdır. Çok kuru veya soğuk ortamlarda, PVA daha uzun süre dayanabilir, çünkü işlemi başlatmak için suya ihtiyaç duyar. Yine de genel olarak, poliolefinlerin esasen biyolojik olarak bozunmayan doğasıyla karşılaştırıldığında, PVA'nın karbon dioksit ve su gibi inorganik son ürünlere tamamen ayrışabilme yeteneği ona belirgin bir çevresel üstünlük kazandırmaktadır [10]. Polimerin uzun vadede çevreyi kirletmemesini sağlayarak kullanım ömrü sonu sorununu ele alır.

Sonuç olarak, PVA'nın suda çözünürlüğü ve mikrobiyal bozunabilirliği, onu yalnızca etkili bir ambalaj malzemesi değil, aynı zamanda doğada kalıcı iz bırakmayan sürdürülebilir bir seçenek haline getirmektedir. Bu özellikler, PVA'nın çevre dostu kompozit çözümler geliştirme çabalarında ideal bir matris olarak değerlendirilmesine olanak tanımaktadır.

3.3. Gıda Ambalajında PVA'nın Kullanımının Zorlukları ve Performans Artırma Stratejileri

PVA'nın birçok olumlu özelliği olmasına karşın şu anda birincil gıda ambalaj malzemesi olarak yaygın kullanımını sınırlayan zorluklar bulunmaktadır. En büyük zorluk, suya duyarlılığıdır. Biyolojik olarak parçalanabilirliğinin temelini oluşturan bu özellik, günlük koşullarda ambalaj bütünlüğünün korunması için bir engeldir. Aşağıda başlıca sorunlar ve bunların üstesinden gelmek için ilgili stratejiler özetlenmiştir:

- **Nem Hassasiyeti ve Çözünürlük:** Nemli bir ortamda (yüksek bağıl nem veya suyla doğrudan temas), PVA suyu emebilir bunun sonucunda şişerek mukavemetinin ve bariyer kabiliyetinin önemli bir kısmını kaybedebilir. Yeterince ıslanan bir PVA filminin çözünme eğilimi gösterdiği bildirilmiştir. Gıda ambalajı için bu, saf PVA filminin sıvıları veya ıslak yiyecekleri doğrudan tutamayacağı ve nemli iklimlerde bile kuru yiyecekleri yeterince koruyamayacağı anlamına gelir [10].

Modifikasyon stratejileri: Araştırmacılar, PVA'nın su direncini artırmak için geniş kapsamlı yöntemler geliştirmekteler. Bu yöntemler:

- **Kimyasal Çapraz Bağlama:** PVA zincirlerini çapraz bağlayarak (moleküller arasında kimyasal bağlar oluşturarak), polimer daha az suda çözünür hale gelir. Borat bileşikler, glutaraldehit veya poliasitler (örneğin poliakrilik asit) gibi çapraz bağlayıcılar, kolayca çözünmeyen bir ağ oluşturmak için PVA'nın -OH gruplarıyla reaksiyona girebilir. Örneğin, bir çapraz bağlayıcı eklemek, suda çözünmeyen bir film üretebilir (sadece hafifçe şişebilir). Çapraz bağlama, su emilimini önemli ölçüde azaltabilir ve böylece nemli koşullarda bariyer özelliklerini koruyabilir. Ancak bu yöntemin zorluğu, toksik kimyasallar kullanılmadan ve biyolojik bozunabilirlik kaybedilmeden uygulanabilmesidir. Daha yeni, daha çevre dostu çapraz bağlayıcılar (sitrik asit, vb.) ve ışınlama yöntemleri araştırılmaktadır [19].
- **Hidrofobik Polimerlerle Karıştırma:** PVA'yı daha suya dayanıklı biyopolimerlerle (PLA, polikaprolakton veya nişasta türevleri gibi) karıştırmak, çözünmeye daha az eğilimli bir kompozit elde edilmesini sağlayabilir. Hidrofobik bileşen, PVA'yı bir dereceye kadar nemden koruyabilir. Örneğin, bir PVA-PLA karışımı film, PLA'nın nem bariyerini ve

PVA'nın oksijen bariyerini kullanarak nemde daha iyi bütünlük sağlayabilir. Ancak, tekdüze bir karışım elde etmek zor olabilir ve bazen faz ayrımı meydana gelir [20].

- Laminatlar ve Kaplamalar: Pratik bir yaklaşım, PVA'yı bir sandviç yapıda kullanmaktır. Örneğin, iki hidrofobik katman (polyesterler veya poliolefinler gibi) arasına ince bir PVA katmanı kapsülleme işlemi ile PVA kullanımında kuru kalır ve oksijen bariyeri sağlar, ancak tüm yapı atıldığında, dış katmanlar kırılırsa veya kompostlanırsa, PVA daha sonra neme erişebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir. PVA'nın nem ve oksijen bariyeri dengesini elde etmek için PLA veya nişasta katmanlarıyla birleştirildiği çok katmanlı biyolojik olarak parçalanabilir filmler ortaya çıkıyor. Bir kâğıt parçası üzerine basit bir PVA kaplaması ve ardından ince bir hidrofobik üst kaplama ile lamine edilmesi bile PVA'yı kullanım ömrünün sonuna kadar koruyabilir [12].
- Nanokompozit Katkı Maddeleri: PVA'ya nanopartiküller veya lifler (örneğin nanokil, grafen oksit veya selüloz nanokristalleri) eklemek, su direncini ve bariyer özelliklerini önemli ölçüde iyileştirebilir. Yüksek en-boy oranlı nanodolgu maddeleri, su için kıvrımlı bir yol oluşturur ve ayrıca PVA matrisini fiziksel olarak tutarak şişmeyi azaltabilir. Örneğin, nanokil veya nano-silika içeren PVA, kil katmanları nem difüzyonunu engellediği için çok daha düşük su buharı iletim oranları göstermiştir. Bazı nanopartiküller ayrıca PVA'nın OH gruplarıyla etkileşime girerek etkili bir şekilde çapraz bağlayıcı gibi davrandığını göstermiştir. Bir çalışmada, nano ölçekli cam pullarının PVA'ya dahil edilmesi, saf PVA'ya kıyasla nem geçirgenliğini yaklaşık %80 oranında azaltmıştır. Ortaya çıkan kompozit film, nemli havada birçok bükme döngüsünden sonra bile bozulmadan kalmış ve bariyer performansını kaybetmediği bildirilmiştir [8]. Nanokompozitler bu nedenle PVA'yı gerçek dünya koşullarında daha dayanıklı hale getirmek için bir yol sunmaktadır.
- Isıl İşlem Kısıtlamaları: Kolayca ısıyla kapatılabilen poliolefinlerin aksine, PVA'nın erime noktası zordur, erime aralığının etrafında parçalanma eğilimindedir. Bu, bir torbayı ısıyla kapatmak gibi tipik ambalaj imalatı için bir zorluk teşkil eder. Çözüm olarak; erime noktasını düşüren PVA'nın kimyasal modifikasyonu (bir kopolimer yapmak) veya daha düşük sıcaklıklarda ısıyla kapatmayı sağlayan katkı maddeleri kullanmaktır [21]. Başka bir yaklaşım; PVA'yı, sızdırmazlığı sağlayan bir alt tabaka üzerinde kaplama şeklinde örneğin, bir poşetin iç kısmında ısıyla kapatılabilir bir katman olarak kullanmak bir yoldur [22].
- Maliyet ve Ölçeklenebilirlik: PVA günümüz piyasasında kilogram başına PE gibi emtia plastiklerinden daha pahalıdır. PVA'yı büyük ölçekli gıda ambalajlarında kullanmak,

kalın bölümlerde kullanılırsa maliyet açısından engelleyici olabilir. Ancak ince bir kaplama veya bir kompozitin parçası olarak maliyet etkisi daha küçüktür [10]. Biyolojik olarak parçalanabilir malzemelere olan talep arttıkça ve üretim ölçeklendikçe maliyetler düşebilir. Bazı ambalaj şirketleri hâlihazırda suda çözünen PVA poşetlerini (bulaşık makinesi kapsülleri vb. için) büyük ölçekte kullanıyor, bu da üretim zorluklarının yönetilebilir olduğunu gösteriyor [23].

- Geliştirilmiş Performans ve Sürdürülebilirlik: Su direncini iyileştirmek için yapılan bazı değişiklikler PVA'nın biyolojik olarak parçalanabilirliğini veya diğer özelliklerini tehlikeye atabilir. Örneğin, yoğun çapraz bağlama biyolojik olarak parçalanmasını çok yavaşlatabilir veya çok fazla hidrofobik polimer eklemek gaz bariyerini azaltabilir [24, 25]. Bu nedenle, bir zorluk, PVA'nın işlevsel ihtiyaçları karşılarken çevresel olarak üstün bir seçenek olarak kalmasını sağlamak için iyileştirmeleri dengelemektir. Devam eden araştırmalar, çapraz bağ yoğunluğunu optimize ederek veya PVA'yı bertaraf edilene kadar koruyacak kaplama kullanımı gibi yollar üzerine yoğunlaşıyor.

Bütün bunlar göz önünde bulundurularak değerlendirildiğinde, PVA'nın gıda ambalajında karşılaştığı en büyük engel su hassasiyetini kontrol etmektir. Yukarıdaki stratejiler; nanokompozitler, çapraz bağlama, karıştırma, çok katmanlı tasarımlar, PVA bazlı ambalajı yüksek nemli ürünler için bile uygulanabilir kılmaya yönelik başarılı laboratuvar ve pilot çalışmalar bulunmaktadır. Birçok PVA kompozit filmi artık biyolojik olarak parçalanabilirliğini korurken büyük ölçüde iyileştirilmiş su direnci sergilemektedir. Anında çözünmeyebilirler, ancak yine de haftalar veya aylar içinde çevrede parçalanabilmektedirler. Bu teknolojiler olgunlaştıkça ve düzenleyici otoriteler kalıcı plastiklerin kullanımını kısıtlamaya yönelik baskılarını artırdıkça PVA içeren ambalaj çözümlerinin pazarda daha geniş ölçekte benimsenmesi beklenmektedir.

3.4. PVA'nın Geleneksel Ambalaj Malzemeleri ile Karşılaştırılması

PVA bazlı ambalajlar geleneksel plastik ambalajlarla karşılaştırıldığında (PE, PET, PP vb.) özellikler ve performans açısından belirgin farklılıklar göze çarpmaktadır:

- Biyolojik olarak parçalanabilirlik: En çarpıcı fark, suda çözünebilir PVA'nın biyolojik olarak parçalanabilir olması polietilen (PE), polipropilen (PP) ve PET gibi yaygın ambalaj plastiklerinin ise biyolojik olarak parçalanabilir olmamasıdır. Geleneksel

plastikler, çöplüklerde veya okyanuslarda yüzyıllarca kalabilir. PVA ise nispeten hızlı bir şekilde doğal maddelere tamamen ayrışabilir [11]. Çevresel değerlendirmeler göstermektedir ki geri dönüşüm süreçleri çoğunlukla yeterince etkin uygulanamadığından, PE, PP ve PET atıkları önemli ölçüde plastik kirliliğine yol açmaktadır; buna karşılık, biyolojik olarak parçalanabilme niteliği sayesinde PVA, geri dönüşüm yapılmasa bile bu kirliliğin azaltılmasına yönelik alternatif bir çözüm sunar.

- **Bariyer Özellikleri:** PVA, PE ve PP gibi poliolefinlerin ulaşamayacağı üst düzey bir oksijen bariyeri (düşük nemde) sağlar. PE ve PP oksijeni engellemede oldukça zayıftır; yeterince geçirgendirler ve hassas yiyecekler poliolefinlere paketlenildiğinde genellikle ek bariyer katmanları (etilen vinil alkol veya metalize filmler gibi) gerektirir. PET orta düzeyde gaz bariyerine sahiptir (sınırlı bir süre için karbonatlı içecekler için yeterince iyidir), ancak PET dahi kuru koşullarda, PVA kadar oksijene karşı geçirgen değildir. Diğer yandan, nem bariyeri geleneksel plastiklerin üstün olduğu alandır: PE ve PP neredeyse su geçirmezdir (çok düşük su buharı iletimi), ancak PVA tek başına değildir. PET ayrıca düşük nem geçirgenliğine sahiptir. Bu nedenle oksijen korumasına ihtiyaç duyan kuru gıdalar için ince bir PVA tabakası çok daha kalın bir PE tabakasından daha iyi performans gösterebilir; ancak nemi dışarıda/içeride tutmak için polietilen değiştirilmemiş bir PVA filminden çok daha iyi performans gösterir. Bu tamamlayıcı fark, PVA'nın diğer malzemeler üzerinde bir kaplama olarak düşünülmesinin nedenidir böylece her biri diğerinin zayıflığını giderebilmektedir [14, 26].
- **Mekanik ve Termal Performans:** Poliolefinler (PE, PP) genellikle çok sert ve esnektir ve ıslak koşullarda bile bütünlüğünü korur. PVA kuru koşullarda nispeten güçlü olabilir, ancak ıslandığında gücünü kaybeder. Ayrıca PE / PP, basit erime davranışları nedeniyle kolayca ısıyla kapatılabilir ve ısıyla şekillendirilebilir, bu da onları üretim için çok uygun hale getirir [27]. PVA, sızdırmazlık için özel işleme ihtiyaç duyar, genellikle su bazlı yapışma veya başka bir sızdırmaz polimer ile laminasyon uygulanır [26]. PET, şişelerde ve filmlerde kullanılan daha yüksek erime noktalı bir polimerdir; sert ve güçlüdür ve PET ıslak olsa da güçlü kalır (hidrofobiktir). Bu nedenle, mekanik güvenilirlik ve işleme kolaylığı açısından, geleneksel plastiklerin hala bir avantajı vardır [28]. Yine de PVA'nın mekanik özellikleri, özellikle bir karışım veya kaplama formunda kullanıldığında çok sayıda uygulamada yeterli düzeyde mekanik performans sunabilmektedir.
- **Optik Özellikler:** PP genellikle yarı saydam olsa da bu polimerlerin tümü (PVA, PE, PET) şeffaf hale getirilebilir. PVA ve PET tipik olarak kristal berraklığındadır; PE, yoğunluğa bağlı olarak açık veya hafif bulanık olabilir; PP, yönlendirilmiş filmlerde

berraktır. Dolayısıyla görsel yönler karşılaştırılabilir [29, 30, 31, 32]. PVA kaplamalar, özellikle kâğıt ambalajların parlaklığını iyileştirebilir [33]. PVA, UV bariyer özellikleri açısından değerlendirildiğinde; özellikle bir miktar doğal UV Emilimi sunan PET gibi malzemelerle karşılaştırıldığında, saf polimerin doğal bir özelliği olmaktan ziyade, modifikasyonlar yoluyla özelliği iyileştirilebilir [34].

- Kullanım ve Uygulamalar: Konvansiyonel plastikler uzun bir geçmişe ve büyük bir yerleşik altyapıya sahiptir. Çoğu gıda ambalajında kullanımları yaygındır: Filmlerde ve şişelerde PE, küvetlerde ve kapaklarda PP, şişelerde ve filmlerde PET, vb. [35]. PVA, aksine şu anda gıdalar için daha özel uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin; yenilebilir filmler (hazır gıdalar veya nefes şeritleri için çözünebilir ambalajlar), çözünür poşetler (çoğunlukla gıdalardan ziyade deterjanlar için) ve bazı gıdaya uygun kaplamalarda bağlayıcı veya kaplama maddesi olarak yararlanılır [33, 36].
- Sürdürülebilirlik Profili: Geleneksel plastikler fosil yakıtlardan elde edilir ancak PET, bugünlerde kısmen biyo-bazlı olabilmekte ve PE de biyo-etanolden üretilmektedir [37]. Kullanım ömürlerinin sonu tipik olarak, bir miktar geri dönüşüm (PET ve HDPE) veya yakma ile çöp sahasını içermektedir. PVA ayrıca üretimde petrolden türetilmiştir, ancak kullanım ömrünün sonu biyolojik bozunma nedeniyle çevre açısından çok daha zararsızdır. Yaşam döngüsü yönleri karşılaştırılırsa: PVA'nın üretimi, PET veya diğerleriyle benzer enerji girdilerine sahip olabilir, ancak uzun vadeli atığa katkıda bulunmadığı için bertaraf etkisi çok daha küçüktür. Ayrıca, PVA atık suya girerse biyolojik olarak arıtılabilir ve uzaklaştırılabilirken, poliolefinlerden gelen mikroplastikler arıtma tesislerinden geçer [38].
- Düzenleyici Kabul: PE, PP ve PET gibi yaygın ambalaj polimerlerinin çoğu, ulusal ve uluslararası düzenleyicilerce (EFSA, FDA vb.) gıda temasına uygunluk onayı almıştır; PVA da belirli uygulamalar için benzer onaylara sahiptir (FDA 21 CFR 177 alt bölümü, AB Komisyon Tüzüğü (EU) No 10/2011). Ancak PVA'nın konvansiyonel plastiklerin yerine kullanılacağı her yeni uygulamada, yürürlükteki gıda-temas mevzuatına göre spesifik göç limitleri, kimyasal uygunluk ve duyuşal değerlendirmeler dâhil kapsamlı güvenlik testlerinin yeniden yapılması zorunludur [39].

Çizelge 3.1'de PVA ve Konvansiyonel Plastikler özet şeklinde karşılaştırılmıştır:

Çizelge 3.1. PVA ve konvansiyonel plastiklerin özet karşılaştırma tablosu

Özellik	PVA (Polivinil Alkol)	PE/PP (Poliolefinler)	PET (Polyester)
Biyobozunurluk	Suda çözünür ve biyolojik olarak parçalanabilir	Atık olarak kalır, biyolojik olarak parçalanamaz	Geri dönüştürülebilir olsa da bozunması çok yavaş
Oksijen Bariyeri	Mükemmel – çok düşük O ₂ geçirgenliği	Zayıf – yüksek O ₂ geçirgenliği	Orta – iyi, ancak PVA kadar düşük değil
Nem Bariyeri	Zayıf – yüksek su buharı iletimi (hidrofilik)	Mükemmel – çok düşük su buharı geçirgenliği	İyi – düşük su buharı iletimi
UV Bariyeri	Düşük	Düşük	Orta (320 nm'ye kadar)
Mekanik Dayanım	Yüksek çekme mukavemeti; kırılabilir	Yüksek tokluk ve esneklik (özellikle PE)	Yüksek mukavemet ve sertlik
Nemde Davranış	Suda çözünebilir veya şişebilir	Sudan etkilenmez (hidrofobik)	Sudan etkilenmez (hidrofobik)
Isıl Yapışma Kabiliyeti	Zor (belirgin bir erime noktası yok; özel işlem gerektirir)	Mükemmel (termoplastik, kolayca sızdırmaz)	İyi (termoplastik, ancak yüksek sıcaklık gerekir)
Kimyasal Stabilité	Orta – bazı çözücülerde çözünür, pH'a duyarlı	Çok yüksek – asit, baz ve çözücülere karşı dirençli	Dayanıklı, fakat bazlarda hidroliz olabilir
Termal Stabilité	~200 °C'de bozulur (işlem sıcaklığı sınırlı)	130–170 °C civarı işlenir; termal kararlılığı iyidir	240–260 °C arası işlenir; yüksek termal dayanım
Optik Özellikler	Genellikle şeffaf ve parlak	PE yarı şeffaf; PP daha iyi şeffaflık	Çok iyi şeffaflık ve parlaklık
Bozunma Sırasında Toksik Ürün Açığa Çıkışı	Düşük risk – kontrollü bozunmada zararsız; yanma ile hafif karbonil bileşikler oluşabilir	Orta risk – yakma sırasında toksik hidrokarbonlar, PAH (Polisiklik Aromatik Hidrokarbon)'lar açığa çıkabilir	Yüksek risk – asetaldehit, antimon, aromatik toksinler oluşabilir
Gıda Ambalajlarında Tipik Kullanımlar	Yenilebilir filmler, çözünür torbalar, bariyer için kâğıt/film kaplama	Çantalar, sargılar, kaplar, kapaklar vb.	Şişeler (içecekler), filmler, fırınlanabilir yemek tepsileri
Kullanım Ömrü Sonu	CO ₂ ve H ₂ O'da çözünür, mikroplastik kalıntı yok, geri dönüşüm yaygın değil	Genellikle çöplük; mikroplastiklere parçalanabilir, sınırlı geri dönüşüm (HDPE, PP)	Geri dönüştürülmezse uzun vadeli çevresel kalıcılık

Yukarıda sunulan karşılaştırmalı değerlendirme, PVA geleneksel plastik ambalaj malzemeleri olan PE, PP ve PET'e kıyasla birçok açıdan özgün avantajlar ve sınırlılıklar taşıdığını ortaya koymaktadır. Özellikle biyolojik olarak parçalanabilirlik, oksijen bariyeri performansı ve çevresel güvenlik profili açısından PVA'nın öne çıktığı; buna karşın nem bariyeri, ısıl işlem kolaylığı ve geri dönüşüm altyapısıyla entegrasyon gibi yönlerde ise mevcut poliolefin ve poliester sistemlerin gerisinde kaldığı görülmektedir. Bu farklar, malzeme seçiminde kullanım senaryosuna özel olarak çok boyutlu bir değerlendirme yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Bu çerçevede, PVA'nın zayıf yönlerini iyileştirmek ve güçlü özelliklerini daha geniş uygulama alanlarına taşımak amacıyla nanoteknolojik katkı maddeleriyle performansının artırılması, sürdürülebilir ve işlevsel ambalaj sistemlerinin

geliştirilmesi açısından umut verici bir strateji sunmaktadır. Bir sonraki bölümde, bu bağlamda PVA'nın nanadolgu malzemeleriyle oluşturduğu kompozit sistemlerin özellikleri detaylı şekilde ele alınacaktır.



4. NANO DOLGU MALZEMELERİ

PVA'nın zayıf bariyer, mekanik ve UV dayanım özelliklerini geliştirmek amacıyla, nanoteknoloji tabanlı katkı maddeleri kullanımı giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Özellikle son yıllarda, polimer matrislere entegre edilen nanomalzemelerin, düşük dolgu oranlarında bile çok yönlü iyileştirmeler sağlayabildiği gösterilmiştir. Nanomalzemeler, yüksek özgül yüzey alanları ve boyutları sayesinde polimer zincirleriyle güçlü ara yüzey etkileşimleri kurarak, kompozitlerin mekanik dayanımını, termal kararlılığını, gaz ve su buharı geçirgenliğini önemli ölçüde artırabilmektedir. Bu etkileşimler, nano dolguların şekli (levha, çubuk, küresel), yüzey fonksiyonelliği ve dağılım homojenliğine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Literatürde yer alan çok sayıda çalışmada, karbon nanotüpler, silika nanopartikülleri, kil türevleri (örneğin montmorillonit), selüloz nanokristalleri ve özellikle grafen türevlerinin, biyopolimer matrislere entegre edilmesiyle geliştirilen nanokompozitlerin; çekme dayanımı, elastik modül, optik geçirgenlik ve bariyer performansında önemli artışlar sağladığı ortaya konmuştur. Bu kapsamda, iki boyutlu yapıları sayesinde polimer zincirleri içinde efektif bir “labirent etkisi” oluşturarak difüzyon yollarını uzatan grafen türevleri, özellikle gıda ambalajları gibi düşük geçirgenliğin kritik olduğu uygulamalarda öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada, PVA matrisine katkılanmak üzere seçilen üç farklı grafen türevi (grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve bor katkılı indirgenmiş grafen oksit) hem literatürdeki performans avantajları hem de özgün özellikleri nedeniyle detaylı şekilde ele alınacaktır. Söz konusu nanomalzemelerin yapısal, kimyasal ve fiziksel karakteristikleri ile sentez teknikleri aşağıdaki alt başlıklarda ayrıntılı olarak incelenmiştir.

4.1. Grafen Oksit, İndirgenmiş Grafen Oksit ve Bor Katkılı İndirgenmiş Grafen Oksit

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği üzere, PVA film oluşturma kabiliyeti, biyobozunurluk ve iyi mekanik özellikleri nedeniyle ambalaj sektöründe yaygın olarak tercih edilen bir polimerdir. Ancak PVA, ultraviyole (UV) ışınlarla karşı sınırlı bariyer özelliklerine sahiptir. Ayrıca, zorlu paketleme koşullarına dayanım açısından orta düzeyde mekanik performans sergilemesi, kullanım alanlarını kısıtlayan başlıca dezavantajlar

arasında yer almaktadır. Bu tür sınırlamaların giderilmesi, PVA'nın ambalaj sektöründeki uygulama alanlarını genişletmek açısından büyük önem taşımaktadır.

Son yıllarda, iki boyutlu karbon allotroplarından biri olan grafen, olağanüstü mekanik dayanıklılığı, yüksek şeffaflığı ve gaz ile su buharına karşı gösterdiği üstün bariyer özellikleri sayesinde dikkat çeken bir nanomalzeme haline gelmiştir [40]. Bu benzersiz özellikler, grafen ve türevlerinin polimer bazlı ambalaj sistemlerinin performansını artırmak amacıyla kullanılmasına yönelik araştırmaları teşvik etmektedir.

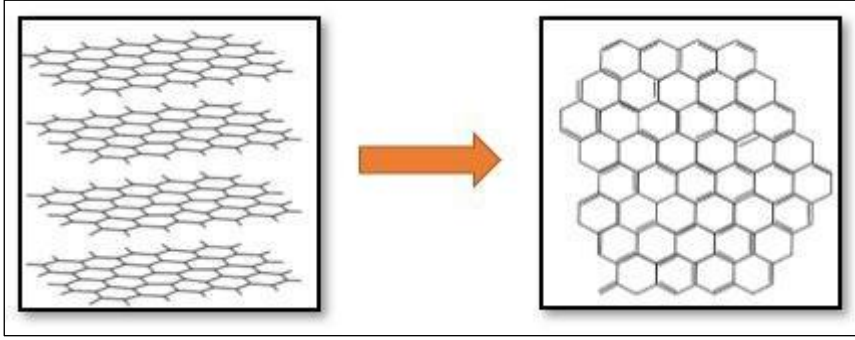
PVA-grafen nanokompozitlerinin geliştirilmesi, PVA'nın doğal özellikleri ile grafen türevlerinin üstün bariyer ve mekanik performansını birleştirerek sinerjik etkiler yaratmayı hedeflemektedir. Bu doğrultuda, GO, rGO ve B-rGO gibi grafen türevlerinin, PVA matrisi içerisinde nanodolgu maddesi olarak kullanılmasıyla oluşturulan kompozit filmlerin, saf PVA'ya kıyasla daha gelişmiş özellikler sergilemesi beklenmektedir. Böylece bu yeni nesil nano dolgulu kompozit filmler, daha geniş bir ambalaj uygulama yelpazesi için uygun hale gelebilecektir.

Bu bağlamda, çalışmada kullanılacak grafen türevleri alt başlıklarda detaylı olarak incelenmiştir.

4.1.1. Grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve bor katkılı indirgenmiş grafen oksit: özellikleri ve sentez yöntemleri

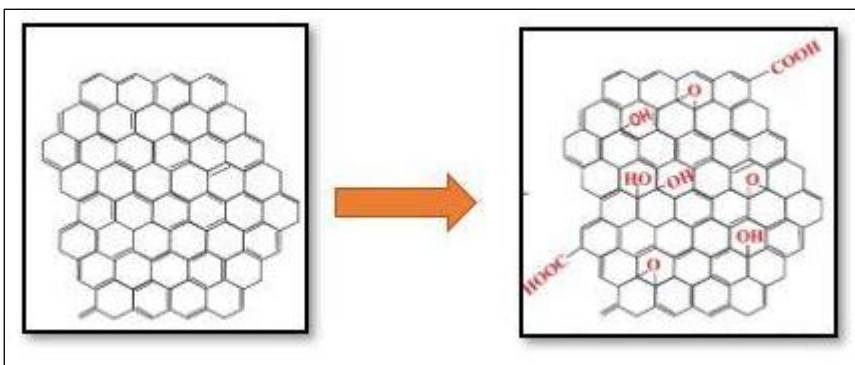
Grafen oksitin yapısal özellikleri

Grafit, karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesiyle oluşturduğu altıgen halkaların Van der Waals bağlarıyla üst üste istiflendiği çok katmanlı bir karbon allotropudur. Katmanlar arasındaki zayıf etkileşimler, grafitte hem mükemmel elektrik iletkenliği hem de belirgin bir kayganlık sağlar [41]. Tek katmanlı grafen ise grafitin bu katmanlarından yalnızca birini temsil eder ve atomik incelikte olmasına rağmen yaklaşık 1 TPa Young modülü, $\sim 10^6$ S/m elektriksel iletkenlik ve yüksek optik şeffaflık gibi olağanüstü mekanik, elektriksel ve optik özellikler sergiler [42]. Grafen, tipik olarak çok katmanlı grafit yapısının eksfoliasyon (katmanların ayrılması) yoluyla tek katmanlı hale getirilmesiyle elde edilir. Bu dönüşüm Şekil 4.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Grafit ve grafen

GO ise grafenin oksijen içeren fonksiyonel gruplarla yoğun biçimde oksitlenmiş formudur (Şekil 4.2). Bu oksijen fonksiyonel grupları; bazal düzlemde bulunan epoksi ve hidroksil grupları ile kenarlarda karbonil ve karboksil gruplarını kapsar. Bu fonksiyonel gruplar GO'yu hidrofilik hale getirir, suda ve diğer polar çözücülerde kolayca dağılabilmesini sağlar, işlenmesini ve PVA gibi hidrofilik polimer matrislerine dahil edilmesini kolaylaştırır. Genellikle Hummers ve Offeman (1958) tarafından geliştirilen klasik yöntemle hazırlanan tipik GO, ağırlıkça yaklaşık %30-40 oksijen içerir ve karbon/oksijen atom oranı 2:1 veya daha düşüktür. Bu kuvvetli oksidasyon işlemi karbon kafesinde yüksek yoğunluklu kusurlara yol açar. Bu yapısal kusurlar; boşlukları, beş veya yedi üyeli halka şeklindeki topolojik bozuklukları ve adatom bölgelerini içerir [43]. Grafit, grafen ve grafen oksitini karşılaştırmalı özellikleri Çizelge 4.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Grafen ve grafen oksit

Çizelge 4.1. Grafit, grafen ve grafen oksitin özelliklerinin karşılaştırması

Özellik	Grafit	Grafen	Grafen Oksit (GO)
Katman Yapısı	Çok katmanlı	Tek katman	Tek veya birkaç katman
Karbon Hibritleşmesi	sp ²	sp ²	sp ² ve kısmen sp ³
Yüzey Alanı	Düşük	~2600 m ² /g	1000-1500 m ² /g
Oksijen İçeriği	-	-	%30-40
Hidrofiliklik	Hidrofobik	Hidrofobik	Hidrofilik
Termal Stabilité	Yüksek	Çok yüksek	Düşük (~60–80 °C üzerinde ayrışma başlar)

Grafen oksitin kimyasal ve fiziksel özellikleri

GO, iki boyutlu yapısı nedeniyle yüksek özgül yüzey alanına sahiptir. Teorik olarak, tek katmanlı grafen veya GO'nun özgül yüzey alanı, BET yöntemiyle hesaplandığında yaklaşık 2600 m²/g düzeyindedir. GO örnekleri, optimize edilmiş pul pul dökülme koşullarında genellikle BET yüzey alanı olarak 1000–1500 m²/g değerleri göstermiştir [44]. Pratikte, GO tabakaları genellikle hidrojen bağlarıyla kısmen yeniden istiflenir, ancak iyi pul pul dökülmüş GO hâlâ geniş erişilebilir yüzey alanları sunmaktadır [45].

GO süspansiyonları, yüzeydeki protondan arındırılmış karboksilat grupları gibi negatif yüklü fonksiyonel gruplar arasında oluşan elektrostatik itmeler sayesinde kolloidal olarak stabil bir yapı sergiler. Kimyasal yapısı açısından GO hem hidrofilik hem de hidrofobik bölgeler içermesi nedeniyle amfifilik bir karakter sergiler; bozulmamış aromatik karbon bölgeleri hidrofobik özellik sağlarken, oksijenli fonksiyonel bölgeler (hidroksil, karboksil ve epoksit gibi) hidrofilik davranır [46]. Bu amfifilik yapı ve geniş yüzey alanı, GO'nun çeşitli polimer, metal ve seramik matrislerle güçlü ara yüzey etkileşimleri geliştirmesine olanak tanır ve bu özelliği kompozit malzeme üretimi, hedefli adsorpsiyon sistemleri ve kimyasal işlevselleştirme gibi çok sayıda uygulamada kullanılabilir hâle getirir [47].

Bununla birlikte, GO'nun kimyasal ve termal kararlılığı, indirgenmiş formlarına veya saf grafene kıyasla daha düşüktür. Ortamdan nem absorbe etme eğiliminde olan GO, hava atmosferinde genellikle 60–80 °C sıcaklık aralığında termal ayrışmaya başlar ve bu süreçte CO, CO₂ ve su buharı salımı gerçekleşir. Ani ısıtma koşullarında, bu gaz çıkışı GO tabakalarında ani bir pul pul dökülmeye neden olabilir. Ayrıca, hafif indirgeme koşullarında dahi zamanla oksijen içeriğinde azalma gözlemlenebilir. Buna karşın, grafen inert ortamlarda 500 °C ve üzeri sıcaklıklara kadar yapısal bütünlüğünü koruyabilmektedir [48].

Bu nedenle, GO'nun uzun süreli işlevselliği ve raf ömrü açısından uygun depolama ve işlem koşulları (nemden korunmuş ortamlar, doğrudan güneş ışığından uzak saklama ve düşük sıcaklıklarda kontrollü kurutma) kritik öneme sahiptir [49].

Tarihsel gelişim ve grafen oksitin sentez yöntemleri

GO, ilk olarak 19. yüzyılda sentezlenmiş olup zamanla farklı kimyasal yaklaşımlarla geliştirilmiştir. Aşağıda GO'nun tarihsel sentez süreçleri kronolojik sırayla ele alınarak, kullanılan reaktifler, reaksiyon koşulları ve elde edilen ürünlerin özellikleri özetlenmiştir:

Brodie'nin yöntemi (1859)

Brodie, grafit tozunu dumanlı nitrik asitte potasyum klorat (KClO_3) varlığında birkaç gün boyunca muamele ederek grafit oksidi ilk kez sentezledi. Bu işlem tekrarlanan döngüler gerektirir ve tipik olarak $\text{C/O} \approx 2,2$ oranına sahip ürünler verir; yöntem uzun reaksiyon süresi ve yüksek oranda klor dioksit (ClO_2) dumanı üretmesi nedeniyle sınırlamalara sahiptir [50].

Staudenmaier'in yöntemi (1898)

Staudenmaier, Brodie işlemine yoğun sülfürik asit (H_2SO_4) ve nitrik asit (HNO_3) karışımı ekleyerek ve potasyum klorat (KClO_3)'ı kontrollü dozlarla reaksiyona besleyerek verimi artırdığını bildirmiştir. Tek pota prosedürü, daha homojen oksidasyon sağlasa da klor dioksit (ClO_2) gazı üretimini tamamen önleyememiştir [51].

Hummers ve Offeman'ın yöntemi (1958)

Hummers ve Offeman, grafiti konsantre H_2SO_4 içinde KMnO_4 ve sodyum nitrat (NaNO_3) ile 8–12 saatte oksitleyen bir yöntem geliştirmiştir. Klorat oksidanlardan kaçınan bu süreçte azot oksitler (NO_x) oluşur ve elde edilen GO'nun tipik C/O oranı 2,2–2,3 arasındadır [52].

Tour'un iyileştirilmiş Hummers yöntemi (2010)

Tour ve çalışma arkadaşları, 2010 yılında klasik Hummers yöntemini geliştirerek daha güvenli ve verimli bir GO sentez yöntemi önermiştir. Bu iyileştirilmiş yöntemde, sodyum nitrat (NaNO_3) kullanımı tamamen kaldırılmış ve bunun yerine 9:1 oranında sülfürik asit

(H₂SO₄) ile fosforik asit (H₃PO₄) karışımı tercih edilmiştir. Bu değişiklik sayesinde, reaksiyon sırasında zararlı NO_x gazlarının oluşumu önlenmiştir. Ayrıca, potasyum permanganat (KMnO₄) miktarı artırılarak grafit oranı yükseltilmiş ve böylece daha düşük C/O oranına ($\leq 2,0$) sahip, daha homojen ve yüksek oksidasyon derecesine sahip GO elde edilmiştir [53].

Alternatif oksidasyon yöntemleri

Klasik Hummers yöntemi, GO üretiminde yaygın şekilde kullanılmasına rağmen, reaksiyon sırasında oluşan NO_x gibi toksik gazlar ve yapısal kusurlar gibi çeşitli sınırlamaları nedeniyle alternatif oksidasyon yaklaşımlarına olan ilgi giderek artmaktadır. Bu kapsamda geliştirilen elektrokimyasal oksidasyon yöntemi, grafitin düşük voltaj altında asidik elektrolit ortamında anodik olarak oksitlenmesine dayanmakta olup, kimyasal oksidan kullanımını ortadan kaldırması sayesinde çevre dostu bir seçenek sunmaktadır [43, 54, 55]. Mikrodalga destekli oksidasyon yöntemleri ise grafit ve oksitleyici reaktiflerin mikrodalga ışınlamı altında kısa sürede yüksek verimle reaksiyona girmesini sağlayarak işlem süresini önemli ölçüde kısaltmaktadır; ancak ürün homojenliği açısından bazı sınırlamalar mevcuttur [49]. Ayrıca GO'nun yeşil ve biyolojik yöntemlerle sentezlenebileceğini gösteren çalışmalar da mevcuttur. Ancak, bu yöntemlerin verimlilik, ürün kalitesi ve ölçeklenebilirlik açısından daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyduğu da belirtilmektedir.

Çizelge 4.2'de GO sentez yöntemlerinde çoğunlukla tercih edilen yöntemlerin karşılaştırılmasına yer verilmiştir.

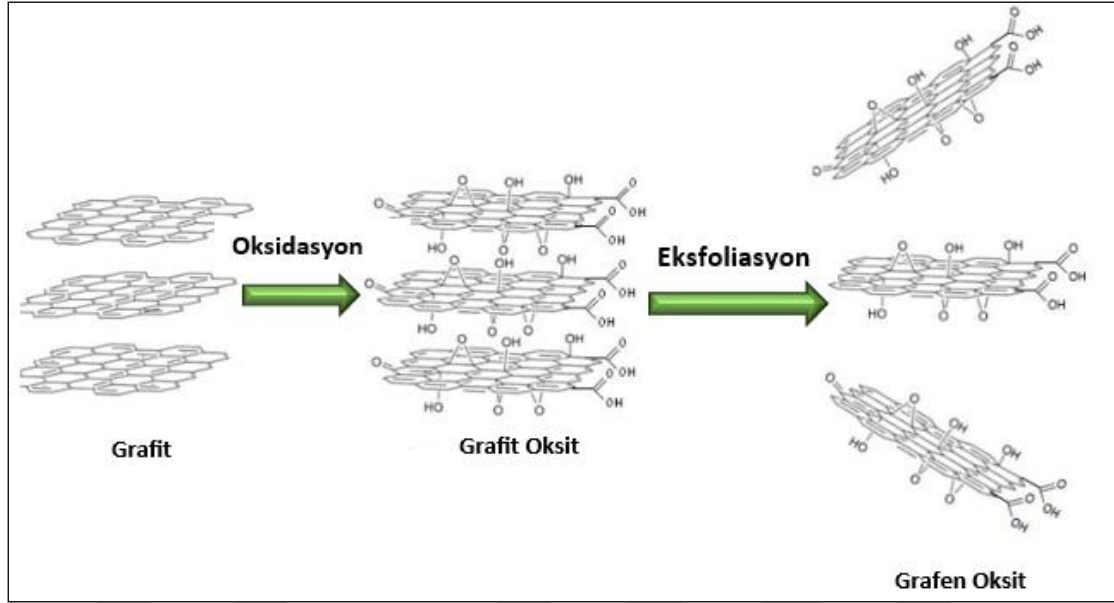
Çizelge 4.2. GO sentez yöntemlerinin karşılaştırması

Yöntem	Oksidanlar	Süre	Tipik C/O Oranı	Tehlike	Avantaj	Kaynak
Brodie (1859)	KClO ₃ / HNO ₃	Günler	$\approx 2,2$	ClO ₂ gazı oluşumu	İlk grafit oksit sentezi	[50]
Staudenmaier (1898)	KClO ₃ / H ₂ SO ₄ / HNO ₃	Günler	$\approx 2,1-2,9$	ClO ₂ gazı oluşumu	Tek pota prosedürü, daha iyi verim	[51]
Hummers & Offeman (1958)	KMnO ₄ / NaNO ₃ / H ₂ SO ₄	8–12 saat	2,2–2,3	NO _x gazı oluşumu	Kısa sürede yüksek verim	[52]
Tour (2010)	KMnO ₄ / H ₃ PO ₄ / H ₂ SO ₄	~ 12 saat	$\leq 2,0$	NO _x oluşmaz	Homojen oksidasyon, daha az tehlike	[53]
Elektrokimyasal (2022)	Anodik oksidasyon (akım)	Saatler	2,2–3,0 (değişken)	Düşük	Kimyasal oksidan gerekmez, çevre dostu	[54]

Çizelge 4.2, farklı GO sentez yöntemlerinin oksidan türü, reaksiyon süresi, elde edilen C/O oranı ve güvenlik profili açısından karşılaştırılmasını sunmaktadır. Geleneksel yöntemler arasında Brodie ve Staudenmaier metotları uzun reaksiyon süreleri ve toksik gaz üretimi nedeniyle sınırlı kalırken, Hummers yöntemi endüstride yaygın kullanım bulmuştur. Güncel iyileştirilmiş yöntemlerden biri olan Tour yöntemi, NO_x gazı üretimini ortadan kaldırarak daha güvenli bir alternatif sunarken, elektrokimyasal yöntem çevre dostu yapısıyla dikkat çekmektedir. Her yöntemin verimi, ürün kalitesi ve uygulanabilirliği, hedeflenen uygulamaya göre değerlendirilmeli ve sentez stratejisi buna göre optimize edilmelidir.

Eksfoliasyon ve ayrıştırma teknikleri

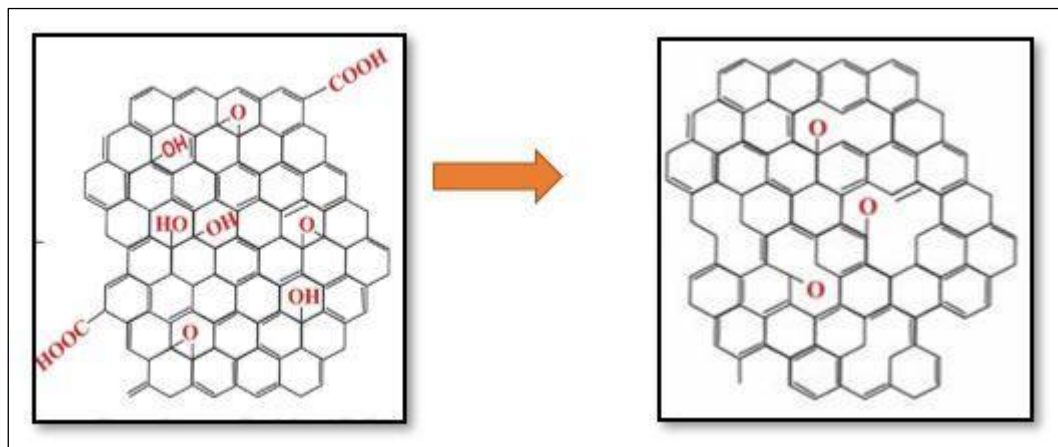
Grafit oksidin (GO) üretiminde, oksidasyon sonrası elde edilen tabakalı yapılar, polar çözücüler (genellikle su) içerisinde mekanik veya fiziksel yöntemlerle ayrıştırılarak tek veya az katmanlı GO nano tabakalarına dönüştürülür (Şekil 4.3). En yaygın kullanılan yöntemlerden biri ultrasonik sıvı faz eksfoliasyonudur. Bu teknikte, grafit oksit süspansiyonları 40–80 kHz frekans aralığında ultrasonik enerjiye maruz bırakılır; bu sayede tabakalar arası zayıf van der Waals bağları kırılarak %50'nin üzerinde verimle GO elde edilebilir [55]. Alternatif olarak, elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi, grafit elektrotların asidik bir elektrolit içinde düşük voltaj altında oksitlenmesine dayanır ve kimyasal oksidan gerektirmemesi sebebiyle çevre dostu bir yaklaşım olarak değerlendirilir [43]. Yüksek güçlü ultrasonikasyon sistemleri ise daha küçük parçacıklı ve homojen dağılımlı GO üretimini mümkün kılarsa da yapısal bütünlük üzerinde olumsuz etkiler oluşturabilir. Bazı çalışmalarda, eksfoliasyon verimini artırmak amacıyla grafit oksit önce sülfürik asit gibi kuvvetli asitlerle ön işlemden geçirilmekte ve ardından ultrasonik işleme tabi tutulmaktadır. Bu işlem, daha ince ve yüksek yüzey alanlı GO elde edilmesini kolaylaştırır, ancak asit kullanımının getirdiği çevresel ve güvenlik riskleri göz önünde bulundurulmalıdır [56]. Tüm bu yöntemlerle elde edilen GO süspansiyonları, daha sonra filtrasyon, santrifüjleme ya da dondurarak kurutma gibi yöntemlerle toz, jel veya film formuna dönüştürülerek uygulamaya uygun hale getirilir.



Şekil 4.3. Grafite oksitin eksfoliasyonu

İndirgenmiş grafen oksitin yapısal özellikleri

rGO, GO'nun oksijen fonksiyonel gruplarının kimyasal veya termal yöntemlerle uzaklaştırılmasıyla elde edilir [57]. Bu işlem sp^2 karbon ağını kısmen eski haline getirirken, delikler, boşluklar ve restore edilmiş grafen bölgeleri ile karmaşık bir morfoloji oluşturur [58]. Hidroksil grupları çoğunlukla uzaklaştırılabilirken, epoksi gruplar (özellikle bazal düzlemdeki izole konumlarda) ve kenar karbonil/karboksiller tam olarak giderilemeyebilir (Şekil 4.4) [59].



Şekil 4.4. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit

İndirgenmiş grafen oksitin kimyasal ve fiziksel özellikleri

rGO'nun elektriksel iletkenliği GO'ya kıyasla belirgin olarak yükselir, ancak kusurlar nedeniyle ideal grafenin iletkenliğine ulaşmaz. Termal stabilitesi ise GO'dan yüksektir; genellikle 200 °C'nin üzerinde oksijen içeren fonksiyonel grupların ayrışması başlar. rGO, oksijen gruplarının azalmasıyla daha hidrofobik hale gelir ve bu durum dispersiyon stabilitesini azaltarak tabakaların yeniden istiflenme eğilimini artırır. Bu nedenle rGO'nun performansı ve kalitesi, indirgeme yöntemlerinin kombinasyonu ve kontrolü ile optimize edilir [59].

İndirgenmiş grafen oksite dönüşüm için indirgeme teknikleri

rGO sentezinde kullanılan indirgeme yöntemleri, nihai malzemenin yapısal bütünlüğü, elektriksel iletkenlik ve yüzey özellikleri üzerinde kritik etkiler gösterir. Yaklaşımlar, farklı işlem parametreleri ve reaktif kombinasyonlarıyla özgün avantajlar sunar. Temel teknikler aşağıda özetlenmiştir [59]:

Hidrazin indirgemesi

GO süspansiyonunun hidrazin hidrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ile 80–100 °C'de 1–2 saat muamelesini içerir. Yüksek konjugasyon ve elektriksel iletkenlik sağlar, ancak hidrazinin toksisitesi ve azot kalıntısı gibi dezavantajları vardır.

L-askorbik asit indirgemesi

Daha çevre dostu bir yöntem olarak GO'nun 90 °C'de yaklaşık 3 saat boyunca L-askorbik asit ile indirgenmesini kapsar. Düşük toksisiteye sahip bu yöntem, hidrazin yöntemine kıyasla daha düşük indirgeme etkinliği gösterir.

Termal indirgeme

GO'nun inert atmosferde (örneğin, argon gazı altında) 400 °C üzerinde ısıtılarak oksijen gruplarının uzaklaştırılmasını sağlar. Yüksek deoksijenasyon derecesi elde edilir, ancak hızlı gaz salınımı yapısal kusurlara yol açabilir.

Hidrotermal/solvotermal indirgeme

Otoklavda yüksek basınç ve sıcaklık (120–200 °C) altında gerçekleştirilen bu yöntemle, su veya solvent içinde rGO elde edilir. Sonuç olarak hidrojel veya köpük benzeri yapılar oluşabilir ve orta düzeyde oksijen içeriğine sahiptir.

Elektrokimyasal indirgeme

GO kaplı elektrot üzerine asidik elektrolit içinde potansiyel uygulanarak oksijen grupları uzaklaştırılır. Film ve yüzeylerde seçici ve kontrollü indirgeme imkânı sağlar.

Fototermal/mikrodalga indirgeme

GO süspansiyonuna mikrodalga enerjisi veya UV ışığı uygulanarak hızlı ve enerji verimli indirgeme elde edilir. Yöntemin homojenlik kontrolü zordur ancak kısa sürede indirgeme imkânı sağlar.

Alternatif indirgeme yöntemleri

Biyolojik veya "yeşil" indirgeme yöntemleri, bitki özleri (örneğin çay ekstraktı, aloe vera), amino asitler, polifenoller gibi doğal indirgeme ajanları ile yapılan işlemleri kapsar. Bu tür yöntemler çevre dostu ve toksik olmayan alternatifler sunar. Düşük sıcaklıklarda çalışır ve biyoyoumlu rGO üretimi için cazip hale gelir [60].

İndirgeme teknikleri üzerine yapılan araştırmalar halen gelişme aşamasındadır; özellikle çevre dostu ve yüksek verimli yöntemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar, rGO üretiminde daha kontrollü ve sürdürülebilir yaklaşımlar sunmayı hedeflemektedir.

rGO üretiminde kullanılan indirgeme yöntemleri, elde edilen malzemenin yapısal kusur miktarı, yüzey kimyası ve elektriksel iletkenliği üzerinde doğrudan etkilidir. Bu bağlamda, kimyasal, termal, hidrotermal, elektrokimyasal ve fototermal yaklaşımlar başlıca indirgeme stratejileri olarak öne çıkmaktadır. Her bir yöntemin işlem sıcaklığı, reaksiyon süresi, indirgeme verimliliği ve çevresel etkileri farklılık göstermektedir. Tablo 4.3'te, Pei ve Cheng (2012) çalışmasına dayalı olarak yaygın indirgeme yöntemleri, işlem koşulları, elde edilen

tipik C/O oranları ve bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları karşılaştırmalı biçimde özetlenmiştir [59].

Çizelge 4.3. GO'dan rGO'ya dönüşüm için indirgeme teknikleri

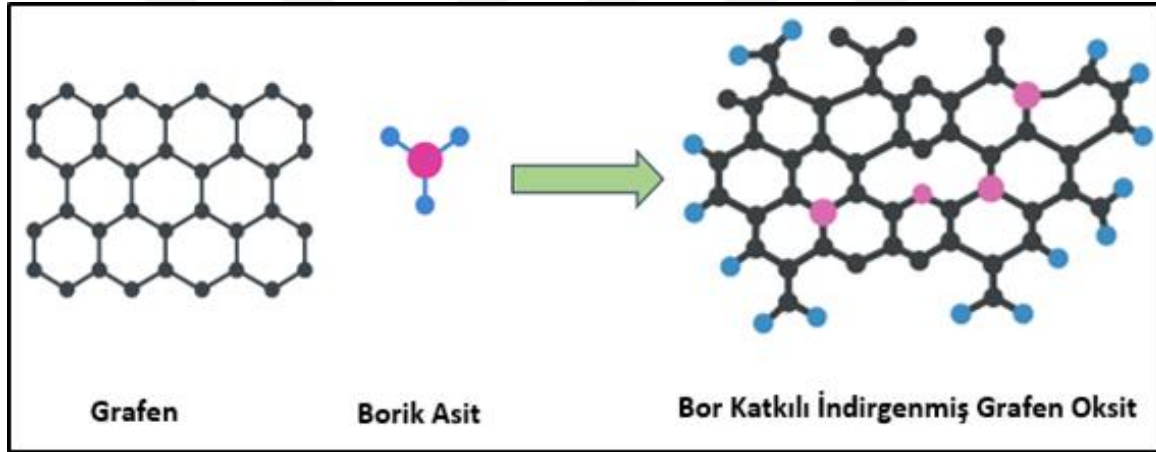
Yöntem	Uygulama Koşulları	C/O Oranı	Başlıca Avantajlar	Başlıca Dezavantajlar
Hidrazin indirgemesi	80–100 °C, 1–2 saat	~10,3	Yüksek indirgeme verimi, iyi elektriksel iletkenlik	Toksik yapı, azot kalıntısı
L-askorbik asit indirgemesi	90 °C, yaklaşık 3 saat	~12,5	Çevre dostu, toksik değil, yaygın bulunabilirlik	Orta düzey indirgeme etkinliği
Termal indirgeme	>400 °C, inert atmosfer, 30–60 dk	~14,1	Neredeyse tam indirgeme, yüksek yapısal saflık	Enerji yoğun işlem, yapısal bozulma riski
Hidrotermal indirgeme	120–200 °C, otoklavda, su veya çözücü ortam	~5–8 (kısmi indirgeme)	3D yapılar, istiflenmenin azalması	Sınırlı indirgeme derecesi
Elektrokimyasal indirgeme	RT–60 °C, 1–2 saat, asidik elektrolit	~23,9	Reaktifsiz, seçici, yüzeyel uygulamalara uygun	Kalınlık sınırlı, yüzeyle sınırlı indirgeme
Fototermal/mikrodalga indirgeme	500 W mikrodalga (~1–2 dk) veya UV ışığı	~5–7 (yaklaşık)	Hızlı ve enerji verimli işlem	Düşük homojenlik, kontrol zorluğu

Çizelge 4.3'te verilen bu karşılaştırma, rGO sentezinde uygulanacak indirgeme yönteminin, hedeflenen uygulamaya uygun şekilde dikkatle belirlenmesi gerektiğini göstermektedir. Örneğin, yüksek elektriksel iletkenliğin hedeflendiği uygulamalarda termal indirgeme öne çıkarken; çevre dostu üretim süreçlerinin öncelikli olduğu durumlarda L-askorbik asit gibi yeşil kimyasallar kullanılmaktadır.

İndirgeme stratejileri hâlen gelişmekte olan bir alandır ve yöntemlerin verimlilik, çevresel etki ve yapısal kontrol bakımından optimize edilmesine yönelik araştırmalar devam etmektedir. Genellikle, daha yüksek kalitede rGO elde etmek için birden fazla indirgeme yönteminin kombinasyonu kullanılır. Araştırmacılar, agresif termal işlemlerle elde edilen yüksek iletkenlik ile yumuşak kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerin sağladığı yapısal bütünlük/işlevselleştirme arasında denge kurmak için yöntemi özenle seçmektedirler. rGO'nun kusurlarını onarma veya grafene yakın performans elde etme amaçlı katkılama ve indirgeme sonrası işlemler geliştirme çabaları hâlen canlı bir araştırma alanıdır.

Bor katkılanmış indirgenmiş grafen oksitin yapısal özellikleri

Grafen malzemelerinin elektronik ve yapısal özelliklerini iyileştirmek amacıyla heteroatom katkılanması yaygın bir strateji olarak kullanılmaktadır. Bor katkılı indirgenmiş grafen oksit (B-rGO), grafen oksidin yapısına bor atomlarının entegre edilmesiyle elde edilir. Bor, sp^2 hibritleşmiş karbon ağına p-tipi yarı iletkenlik kazandırarak elektriksel iletkenliği artırır [61]. Bor atomları, karbon atomlarının yerine geçerek yapısal düzende yer değiştirir ve bu değişiklikler XPS, EDX ve Raman spektroskopisi gibi tekniklerle tespit edilebilir [62]. Özellikle, borun kristal yapıya entegrasyonu BC_3 birimlerinin oluşumuyla gerçekleşir; bu da grafen kafesinde yerel yük dağılımı bozulmalarına ve malzemenin özelliklerinde farklılaşmalara yol açar [63] (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Bor katkılı indirgenmiş grafen oksit eldesinin şematik gösterimi

Bor katkılanmış indirgenmiş grafen oksitin kimyasal ve fiziksel özellikleri

B-rGO, indirgeme düzeyine bağlı olarak düşük oksijen içeriğine sahiptir. Tipik bor katkı oranları %1–5 aralığında değişmekle birlikte kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi yöntemlerle bu oran %7'nin üzerine çıkabildiği rapor edilmiştir [61].

Bor katkısı ayrıca kimyasal reaktiviteyi etkiler. Elektron açısından zayıf bor bölgeleri, oksijen indirgeme reaksiyonları gibi elektrokimyasal uygulamalarda aktif merkezler olarak görev yapabilir [62]. Termal olarak, B-rGO'nun kararlılığı katkı oranı düşük olduğunda katkısız rGO'ya benzerdir; bor kafes içinde yüksek sıcaklıklara kadar kalabilir. Ancak B–C bağlarının C–C bağlarına göre daha zayıf olması nedeniyle mekanik dayanımda küçük

azalmalar gözlenebilir [63]. Yüzey morfolojisi bakımından B-rGO, katkısız rGO ile benzer şekilde tipik olarak buruşuk ve az katmanlı yapıdadır. SEM görüntüleri, yalnızca elementel haritalama ile ayırt edilebilecek düzeyde farklılık gösterir [62].

Sentez ve katkılama yöntemleri

B-rGO elde etmek için iki genel yaklaşım vardır: İndirgeme işlemi sırasında grafen oksidi borla yerinde katkılama veya indirgenmiş grafene bor (sentez sonrası) katkılama. Bu kategoriler içinde, bir dizi özel teknik gösterilmiştir:

İndirgeme sırasında yerinde kimyasal katkılama

Uygun bir yol, GO'nun kimyasal indirgenmesini bor içeren bir indirgeyici madde veya yardımcı reaktif kullanarak gerçekleştirmektir, böylece bor, GO indirgenirken eklenir. Örneğin, amonyak boran (NH_3BH_3), orta sıcaklıkta ($\sim 80^\circ\text{C}$) GO için indirgeyici madde olarak işlev görebilir. Bu tek adımlı işlem, C/O oranı >14 ve önemli B katılımına sahip B, N-kodlanmış rGO üretir [64]. Yerinde katkılama genellikle hidrotermal indirgemelerde elde edilir. Borik asit (H_3BO_3) gibi bir bor kaynağının bir GO süspansiyonuna eklenmesi ve hidrotermal olarak işlenmesi bir yerinde katkılama örneğidir. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada, GO borik asitle karıştırılmış ve mikrodalga destekli hidrotermal indirgemeye tabi tutulmuştur. Sonuçta kafeste eşit şekilde katkılanmış $\sim 6,5\%$ B içeren B-rGO elde edilmiştir. Mikrodalga hidrotermal yöntemi, hızlı ısıtma ve yüksek basınç sağladığı, borun dahil edilmesini kolaylaştırırken GO'yu kısa sürede (dakikalar) azalttığı için etkilidir. Bir diğer kimyasal yaklaşım ise organoboron bileşikleriyle solvotermaldir. Örneğin, GO termokimyasal olarak indirgendiğinde karbon matrisine bor aktarabilen trietilboran veya diğer bor reaktifleri kullanmak solvotermal bir işlemdir. Yerinde katkılamanın temel avantajı, borun atom seviyesinde iyi dağılmasıdır. GO tabakası oksijenden sıyrılırken, bor atomları ortaya çıkan boşluklara veya çift bağlara bağlanabilir. Bu, düşük seviyeli olsa bile genellikle oldukça düzgün bir bor ikamesiyle sonuçlanır. Olumsuz tarafı, çözelti fazı kimyasında, maksimum katkılama seviyesinin sınırlı olabilmesidir [65].

Termal katkılama (yüksek sıcaklık tavlama)

Yüksek sıcaklıklar bor atomlarını karbon kafesine itebilir. Yaygın bir strateji, bor içeren bir buhar veya katının varlığında GO'yu veya rGO'yu tavlamaştır. Wang ve diğerleri (2013) tarafından yapılan bir deneyde, grafit oksit çeşitli sıcaklıklarda bor triflorür (BF_3) gazında hızla ısıtılmış ve elde edilen grafende ~23 ila 590 ppm (0,0023–0,059% B) arasında ayarlanabilir bor katkılama seviyeleri elde edildiği gözlemlenmiştir. [66] Başka bir teknik, bor ile karbotermal reaksiyondur. GO bor içeren bir karbon öncüsüyle (borik asitli bir reçine gibi) karıştırılır ve piroliz edilir, ortaya çıkan karbon etkili bir şekilde katkılanır. Yüksek sıcaklık yolları iyi ikame edilmiş bor üretme eğilimindedir (çoğunlukla grafitli B–C bağları olarak) ancak aynı zamanda önemli karbon çerçeve yeniden yapılanmasına da neden olabilir. Sonuç olarak, yüksek sıcaklık- B katkılaması artan kusur yoğunluğuyla gelebilir [65]. Yine de termal katkılama, grafen malzemelerinde daha yüksek B konsantrasyonlarına (>%5) ulaşmanın birkaç yolundan biridir. Borun grafen kafesindeki çözünürlüğünün çok yüksek olmadığını belirtmekte fayda var, bu nedenle bir noktadan sonra fazla bor kümeler oluşturabilir veya diboron trioksit (B_2O_3) olarak dışarı atılabilir. Yer değiştirmeli katkılamayı maksimize edebilmek için işlem sıcaklığının ve sistemdeki borun kimyasal potansiyelinin hassas şekilde kontrolü kritik önem taşır [61].

Kimyasal buhar biriktirme (cvd) ve plazma katkılama

Bu yöntemler, grafen tabakalarının büyümesi sırasında doğrudan katkılanması için daha yaygındır, ancak rGO veya grafit oksit türevi malzemelere de uygulanmışlardır. CVD katkılamasında, B katkılı grafen biriktirmek için yüksek sıcaklıkta bir karbon ve bor kaynağı birlikte sokulur. Örneğin, bakır katalizörlü bir CVD fırınında bor içeren bir öncü (fenilboronik asit gibi) kullanmak, B katkılı grafen tabakaları üretebilir [67]. rGO'nun sentez sonrası katkılama için plazma işlemi de etkili bir yaklaşımdır. rGO'yu bor içeren bir plazmaya (örneğin bor triflorür veya bor triklorür plazması) maruz bırakmak bor atomlarını yüzeye yerleştirebilir. Bu yöntemler ile katkılama elde edebilir ancak tekdüzellik için kontrol edilmesi daha zordur. Bir avantajı, yeniden dağıtmaya gerek kalmadan önceden oluşturulmuş grafen yapılarını (rGO filmleri veya lifleri gibi) potansiyel olarak katkılayabilmeleridir. Bir çalışmada; bor katkılı bir rGO elektrodu oluşturmak için bir rGO kağıdında plazma katkılama yapılmıştır. CVD ve plazma teknikleri genellikle yeterince

yüksek enerjide yapılırsa ikame edici katkılama sağlar ancak gerçek kafes ikamesi yerine bor bileşikleri ile yüzeyi işlevselleştirebilirler [68].

Çizelge 4.4'te, B-rGO sentezinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerin karşılaştırmalı özeti verilmiştir. Her yöntemin uygulama koşulları, katkılama verimliliği ve yapısal etkileri açısından avantaj ve sınırlılıkları çizelge halinde sunulmuştur.

Çizelge 4.4. GO'ya bor katkılama teknikleri

Yöntem	Bor Konsantrasyonu (ağırlıkça%)	Avantajlar	Dezavantajlar
Yerinde Kimyasal Katkılama	1,6–1,9	Homojen dağılım, düşük sıcaklık, basit ekipman	Sınırlı B seviyesi, çözelti kalıntısı
Mikrodalga Hidrotermal	≈6,5	Kısa süreli işlem, hızlı ısıtma	Kontrol zorluğu, sınırlı hacim
Termal Katkılama	>5	Yüksek B ikamesi, yüksek kristalinite	Yüksek sıcaklık, yapısal kusurlar
CVD	≤7,1	İyi kontrol, yüksek iletkenlik	Yüksek sıcaklık gereksinimi, ekipman maliyeti
Plazma Katkılama	Düşük (yüzeyssel)	Sentez sonrası katkılama, yüzey fonksiyonelleştirme	Düşük penetrasyon, tekdüzellik zayıf

Çizelge 4.4'te verilen bu karşılaştırma, uygun katkılama stratejisinin seçiminde sıcaklık, süre, katkı homojenliği ve yapısal bozulma gibi parametrelerin dikkate alınmasının önemini vurgulamaktadır. Yöntemlerin farklılıklarına rağmen, ortak bir tema, grafenin bor katkısının düşük seviyede olma eğiliminde olması ancak özellikleri belirgin şekilde değiştirmeye yetecek kadar olmasıdır [65].

Bor katkılama teknikleri hâlen gelişme aşamasındadır; özellikle yüksek verimli, düşük sıcaklıklı ve kontrollü katkılama sağlayan yeni nesil sentez stratejileri üzerine çalışmalar artarak devam etmektedir. GO sentezi sırasında yerinde bor katkısı veya bor ve diğer elementlerle birlikte katkılama gibi gelecekteki teknikler, B-rGO'nun işlevselliğini daha da artırabilir ve bu malzemelerin ileri kimya mühendisliği uygulamalarına entegre edilmesine olanak tanıyabilir.

4.1.2. Grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve bor katkılı indirgenmiş grafen oksitin uygulama alanları

GO, rGO ve B-rGO; ambalajdan biyomedikale, enerjiden sensör ve çevre teknolojilerine kadar çok yönlü, yüksek performanslı işlevler sunar. GO'nun oksijenli kimyası bariyer, adsorpsiyon ve yüzey fonksiyonelleştirme avantajı getirirken; rGO iletkenliğiyle enerji-sensör-biyotıp uygulamalarının temelini oluşturur. Bor katkısı ise grafenin elektronik yapısını p-tip yönünde ayarlayarak elektrokataliz, hızlı enerji depolama ve seçici kimyasal tanıma gibi gelişmekte olan alanlarda yeni fırsatlar yaratır.

Biyomedikal alan

GO/rGO nanotaşıyıcılar yüksek ilaç yükleme ve uyarıcı-duyarlı salım kabiliyeti ile antikanser ve gen tedavilerinde umut verir [69]. GO, biyopolimer iskelelerle güçlü bağlar oluşturarak iskelelerin mekanik dayanımını ve elektriksel iletkenliğini artırır. Bu özellikler, hücre-çevre etkileşimlerine karşı elektrik üretimini destekler ve doku rejenerasyonunu teşvik eder [47]. rGO'nun iletkenliği sinir-kardiyak iskelelerde hücre iletişimini destekler; GO/rGO kaplamaları oksidatif stres yoluyla etkili antimikrobiyal yüzeyler oluşturur [69, 70]. B-rGO, bor-diol afinitesi sayesinde enzimsiz glukoz sensörleri ve diyabetik yara örtülerinde seçici glukoz tanıma avantajı sağlar [62].

Enerji depolama

rGO ağları lityum-iyon piller ve süperkapasitörlerde elektron-iyon taşınımını hızlandırarak kapasiteyi ve döngü kararlılığını belirgin ölçüde iyileştirir; bor katkısı ek psödokapasitif katkı ve ORR (oksijen indirgeme reaksiyonu) etkinliği sağlar. Ayrıca, elektron-eksik bor merkezleri B-rGO'yu oksijen indirgeme reaksiyonunda platinsiz (metal-içermeyen) katalizör adayı hâline getirir; bu özellik, yakıt hücresi katotlarında ve hızlı şarj gerektiren pil tasarımlarında değerlendirilmektedir [58, 61, 66].

Sensör teknolojileri

Esnek rGO-FET (alan etkili transistör)'ler ve kimyasal direnç temelli yapılar, gaz algılama hassasiyetini milyonda birin (ppm) altına indirebilmektedir. Bu düzeyde yüksek hassasiyet (sub-ppm duyarlılık); zehirli gazlara karşı erken ve güvenli müdahale, çevre ve hava kalitesi

denetimlerinde yasal sınırlarla uyum, endüstriyel ortamlarda gaz sızıntılarının anlık tespiti, tıbbi uygulamalarda nefes bazlı hastalık teşhisi ve düşük enerji tüketimli taşınabilir ya da giyilebilir izleme sistemlerinin geliştirilmesine olanak tanır [72]. GO ise geniş özgül yüzey alanı sayesinde çok sayıda biyomolekül immobilize ederek sinyal yoğunluğunu artırdığı ve böylece daha hassas biyosensörler oluşturmaktadır [43]. B-rGO, glukozla özel bağlanma özelliği sayesinde enzimsiz glukoz sensörlerinde daha net ve güvenilir sinyal alınmasını sağlar [62].

Çevresel uygulamalar

GO, karboksil-hidroksil bölgeleriyle ağır metalleri ve aromatik boyaları etkin biçimde tutar; manyetik GO kompozitleri kolay geri kazanım sağlar. GO/rGO destekli $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ fotokatalizörler organik kirleticileri güneş ışığı altında hızla parçalar; nano-gözenekli GO membranlar tuzlu sudan iyonları yüksek verimle ayırır [43].

Ambalaj teknolojileri (Gıda, Farmasötik, Endüstriyel)

GO ve rGO, polimer esaslı ambalaj malzemelerinde nanoyapılı katkı olarak kullanılarak gıda, ilaç ve endüstriyel ürünlerin paketlenmesinde önemli iyileştirmeler sağlamaktadır. Özellikle ambalaj filmlerinin gaz ve nem bariyeri özellikleri ile mekanik dayanımları üzerinde bu malzemelerin belirgin etkileri görülmüştür.

Gaz ve Nem Bariyeri: GO/rGO katkılı nanokompozit kaplamalar, ambalajlarda oksijen ve su buharı geçişini büyük ölçüde azaltarak ürünlerin raf ömrünü uzatır. Grafen tabakalarının geçirimsiz yapısı, gaz molekülleri için daha dolambaçlı bir difüzyon yolu yaratarak bariyer kalitesini artırır [40]. Bu sayede, nem ve oksijen bariyeri güçlendirilmiş kompozit filmler gıda ve ilaçların bozulmasını yavaşlatmada etkilidir.

Mekanik Dayanım ve Termal Kararlılık: GO'nun tabaka yapısı ve yüksek mukavemeti, polimer ambalaj filmlerine eklendiğinde malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirir. Nanokompozit filmler esneme ve darbelere karşı daha dayanıklı hale gelir. Bu tür güçlendirme, ambalaj malzemelerinin darbe direnci ve bütünlüğünü artırarak taşıma ve depolama sırasında koruma performansını yükseltir. Ayrıca, GO/rGO katkısı polimer

matriksin termal dayanımını da artırabilir, böylece sıcaklık dalgalanmalarına karşı ambalajın stabilitesini iyileştirir [40].

UV Koruma ve Antimikrobiyal Etki: GO, aromatik yapısı sayesinde UV ışınlarını absorbe etme kapasitesine sahiptir ve düşük yüklemelerde bile ambalaj filmlerinin görünür bölgedeki saydamlığını büyük ölçüde koruyarak UV bariyeri oluşturabilir [40]. Bu özellik, ışığa duyarlı gıda ve farmasötik ürünlerin bozulmasını engellemek için önem taşır. Öte yandan, GO ve türevlerinin antimikrobiyal yüzey etkisi, ambalaj içeriğini mikroorganizmalara karşı korumada kullanılabilir. Literatürde GO kaplamalı yüzeylerin temas bazlı antibakteriyel aktivite gösterdiği, bakteri hücre zarlarını fiziken tahrip edebildiği bildirilmektedir [71]. Bu sayede, GO katkılı aktif ambalajlar gıda ürünlerinde küf ve bakteriyel büyümeyi engelleyerek raf ömrünü uzatabilecek potansiyele sahiptir.

Bor katkılı grafen türevlerinin ambalaj alanında kullanımı henüz sınırlı olmakla birlikte, bor katkısının grafene kazandırdığı p-tipi iletkenlik ve güçlü UV soğurma yeteneği gibi özelliklerin gelecekte akıllı ambalaj uygulamalarında fayda sağlayabileceği öngörülmektedir [61]. B-rGO katkısının ambalaj filminde sensörük veya katalitik fonksiyonlar ekleyerek gıdaların tazelik indikasyonu veya kendini sterilize eden yüzeyler oluşturması araştırmaya değer yeni alanlardır.

Bu bölümde, PVA esaslı ambalaj filmlerinin performansını artırmak amacıyla grafen türevleri GO, rGO ve B-rGO kapsamlı biçimde değerlendirilmiştir. Bu kapsamda söz konusu nanomalzemelerin yapısal, kimyasal ve fiziksel özellikleri detaylı biçimde incelenmiş; sentez yöntemleri, katkılama stratejileri ve elde edilen yapısal etkiler karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır. Ayrıca, bu malzemelerin çok yönlü uygulama potansiyelleri literatür verileri doğrultusunda irdelenmiştir.

GO'nun hidrofilik yapısı, yüksek yüzey alanı ve oksijenli fonksiyonel grupları, adsorpsiyon, bariyer oluşturma ve yüzey fonksiyonelleştirme gibi uygulamalarda önemli avantajlar sunmaktadır. rGO ise artırılmış elektriksel iletkenliği ve termal kararlılığı sayesinde enerji depolama, sensör teknolojileri ve biyomedikal alanlarda dikkat çekici performans sergilemektedir. B-rGO, grafenin elektronik yapısını p-tipi yönünde modifiye ederek elektrokatalitik aktiviteyi artırmakta ve seçici kimyasal tanıma gibi gelişmiş işlevsellikler kazandırmaktadır. Tüm bu grafen türevlerinin, PVA gibi biyobozunur polimerlerle birlikte

kullanıldığında, ambalaj sektöründe hem yapısal hem de fonksiyonel iyileştirmeler sağlayabileceği değerlendirilmektedir.

Bu bağlamda, GO, rGO ve B-rGO gibi grafen türevlerinin çok çeşitli uygulama alanlarında sunduğu potansiyel işlevsellik ayrıntılı biçimde ele alınmıştır. Ancak bu malzemelerin gerçek dünya uygulamalarındaki başarısı, büyük ölçüde uygun bir polimer matris içindeki dağılımları ve etkileşimlerine bağlıdır. Dolayısıyla, PVA gibi film oluşturun ve çevre dostu polimerlerle oluşturulan nanokompozit sistemler, bu malzemelerin performansını belirleyen kritik yapılardır. Bir sonraki bölümde, PVA ağırlıklı ve diğer polimer matrisler ile grafen türevi ve diğer nanodolgu malzemelerinin birlikte kullanıldığı nanokompozit sistemlere yönelik literatür çalışmaları detaylı biçimde değerlendirilmiş; mevcut bulgular ışığında bu sistemlerin fonksiyonel ve yapısal katkıları tartışılmıştır.



5. LİTERATÜR İNCELEMESİ

Nanomalzemelerin polimer matrislerle birleştirilmesiyle elde edilen nanokompozit sistemler, mekanik dayanım, termal stabilite, bariyer özellikleri ve işlevsellik açısından önemli iyileştirmeler sunarak ileri malzeme çözümleri arasında öne çıkmaktadır. PVA, biyolojik olarak parçalanabilirliği, biyouyumluluğu ve film oluşturma yeteneği nedeniyle bu tür sistemlerde yaygın olarak kullanılan bir matristir. Ancak, PVA'nın hidrofilik doğası, özellikle nemli ortamlarda mekanik ve bariyer performansını sınırlayabilmektedir. Bu dezavantajlar grafen, karbon nanotüpler, nanoselüloz, metal oksit nanoparçacıkları ve kil mineralleri gibi nanodolgu malzemeleriyle yapılan modifikasyonlarla önemli ölçüde azaltılabilmektedir [40, 73].

Bu bölümde, söz konusu nanomalzemelerle takviye edilmiş polimer tabanlı nanokompozitlerin mekanik, termal, antibakteriyel, bariyer özelliklerindeki gelişmeleri ve migrasyon değerlendirmelerini içeren güncel literatür bulguları yer almaktadır.

Grafen bazlı polimer kompozitler düşük dolgu yüklemelerinde bile üst düzey elektriksel, mekanik ve termal performans sergiler. GO veya karboksilatlanmış grafen gibi işlevselleştirilmiş formların, PVA gibi polar matrislerde iyi dağılarak arayüzey bağını ve özellik kazanımlarını en üst düzeye çıkarttığı bildirilmiştir [73]. Grafen eklemek mekanik özelliklerini önemli ölçüde geliştirir. Yılmaz ve diğerlerinin (2021) yaptıkları çalışmada grafen/epoksi nanokompozitlerin maksimum gerilme değerinin, %1'lik grafen katkısında katkısız epoksiye göre %33,84 oranında artarak yaklaşık 20 MPa olarak elde edildiğini bildirmişlerdir [74]. Shui ve arkadaşları (2024), PVA kompozitlerinin grafen ile özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yaptıkları çalışmada ağırlıkça %3 karboksilat ile işlevselleştirilmiş grafene sahip PVA'nın, saf PVA'ya kıyasla çekme ve kopma dayanımında yaklaşık 2 kat artış gösterdiğini bildirmiştir. Ayrıca grafen ağının termal iletkenliğini artırarak ısı dağılımına yardımcı olma özelliği ile %3'lük karboksilatlı grafenin, PVA'nın termal stabilitesini önemli ölçüde iyileştirdiği görülmüştür. Genel olarak grafen/PVA filmlerinin, ısı altında bütünlüğünü baz polimerden daha iyi koruyabildiği vurgulanmıştır. Aynı çalışmada bu işlevselleştirilmiş grafen/PVA filmlerinin, *E. coli*'ye karşı çok iyi derecede antibakteriyel aktivite sergilediği ve daha yüksek grafen içeriğinde inhibisyonun iyileştiği bildirilmiştir [73]. Hu ve arkadaşları (2010) grafenin oksit formunun antibakteriyel aktivitesini araştırmışlardır. Grafen tabakalarının membran stresine (membran stresi hücre

ölümünün birincil nedenidir) neden olabilecek keskin kenarlara sahip olduğunu, mikropların (bakteri gibi) membran bütünlüğünü bozduğunu ve ribonükleik asit sızıntısına neden olduğunu, bunun da grafenin antibakteriyel aktivitesine yol açabileceğini belirtmişlerdir [75]. Kumar ve arkadaşları (2015) grafenin indirgenmiş oksit formunun antibakteriyel aktivitesini araştırmışlardır. Grafenin bakterilere (gram-pozitif bakteriler ve gram-negatif bakteriler) karşı inhibitör bir etki gösterdiğini bildirmişlerdir [76].

Grafenin en çarpıcı etkilerden biri bariyer özellikleri üzerindedir. Grafenin geçirimsiz yapısı, gazlar ve nem için kıvrımlı bir yol oluşturarak geçirgenliği önemli ölçüde azaltır. Ashfaq ve diğerlerinin çalışmasında (2023) PVA/grafen filmlerinin, saf PVA'ya göre önemli ölçüde daha düşük su buharı iletim hızı ve daha düşük oksijen iletimine sahip olduğu görülmüştür [73]. Grafenin geçirimsizliği gaz ve nemin yanında UV ışını ve kimyasallara karşı da dirençli bir özellik sağlamaktadır. Presatya ve diğerlerinin (2023) korozyon koruması için kaplama olarak bir polyeugenol/grafen kompoziti kullandıkları çalışmada; polimer matrisindeki grafen kaplamaların nem/O₂ girişini engelleyerek metal korozyon koruma verimliliğini %37'den %78'e çıkardığı görülmüştür. Antikoroziv bir kaplama olarak kullanılan bu grafen/polimer film saf polimerden büyük ölçüde daha iyi performans göstermiş ve yaklaşık %1,25 yüklemde korozyon koruma verimliliğini iki katından fazla artırdığı tespit edilmiştir. Grafen dolgulu kaplamanın ayrıca daha hidrofobik olduğu ve metal yüzeyle su temasını en aza indirdiği bildirilmiştir [77].

Karbon nanotüpler (KNT'ler), polimer kompozitlerde yaygın olarak kullanılan başka bir karbon allotropudur. KNT-polimer kompozitler, mekanik, elektriksel ve termal özelliklerde üst düzey gelişmeler göstermiş, havacılık, elektronik, enerji ve sensörlerdeki zorlukların kilidini açmıştır [78]. Düşük fraksiyonlarda bile (ağırlıkça %<1-5), KNT'ler polimer sertliğini ve mukavemetini büyük ölçüde artırabilir [79]. Sankar ve arkadaşları (2016), bir silikon polimer olan polidimetilsiloksana 0,3 g (ağırlıkça yaklaşık %0,1-0,2) çok duvarlı KNT eklenmesiyle elde edilen kompozitin çekme mukavemeti ve Young modülünde önemli iyileşmeler gözlemlediklerini bildirmiştir [80].

KNT'ler ayrıca yüksek termal iletkenliğe sahiptir ve polimerlerde ısı ileten yollar oluşturabilir. Hizalanmış KNT'lere sahip epoksinin, termal arayüz malzemeleri için büyük ölçüde geliştirilmiş termal iletkenlik gösterdiği görülmüştür. Rastgele dağılmış KNT'lerin dahi bir polimerin ısıyı dağıtma kabiliyetini arttırdığı bildirilmiştir. Bu özellik, yalnızca

nanokompozitlerin termal yönetim uygulamalarında (örneğin elektronik paketleme sistemlerinde) etkin şekilde kullanılmasına olanak tanımakla kalmaz, aynı zamanda polimerin termal bozunmasını geciktirir. Böylece, ısı kaynaklı moleküler zincir kırılmaları önlenerek, kompozit malzemenin genel termal kararlılığı anlamlı düzeyde artırılmış olur [78].

KNT'lerin biyoyumluluğu hala inceleme altındadır, ancak umut verici biyomedikal kompozit kullanımları vardır. Çalışmalar, düşük miktarlarda KNT'nin dahil edilmesinin (özellikle işlevselleştirilmişse veya biyopolimerlere gömülüyse) hücre canlılığını önemli ölçüde azaltmadığını göstermektedir. Lan ve diğerlerinin yürüttüğü çalışmada (2019) PVA / KNT / bifazik kalsiyum fosfat iskelesinin, KNT ile kemik yükü taşıma için mekanik sertliğinin iyileştiği ve kemik hücresi sağkalımı üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olmadığını bildirmiştir [81].

Nanomalzemeler arasında, sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen ve çevresel uyumluluğuyla öne çıkan nanoselüloz da önemli bir yer tutmaktadır. Nanoselüloz, bitkilerden veya bakterilerden elde edilen nano-fibril formdaki (kristal nanokristaller veya daha uzun nanolifler) selülozu ifade eder. Düşük yoğunluğu, yüksek özgül mukavemeti ve sertliği ile öne çıkan nanoselüloz; biyolojik olarak parçalanabilir bir nanomalzemedir. PVA, nişasta veya polilaktik asit (PLA) gibi polimerlerle birleştirildiğinde nanoselüloz, biyolojik olarak parçalanabilirliği korurken mekanik özellikleri ve bariyer performansını önemli ölçüde iyileştirebilir [82]. Nanoselüloz, yüksek bir Young modülüne (kristalli selüloz için yaklaşık 140 GPa) sahiptir ve polimer içinde süzülen bir lif ağı oluşturur, böylece yük transferini artırır [83]. Mahardika ve diğerlerinin yürüttüğü çalışmada (2024); ağırlıkça %4 selüloz nanofiberli PVA filmleri (ananas yaprağından elde edilen selüloz nanofiberler), saf PVA'ya kıyasla çekme mukavemetinde yaklaşık %28 ve kopma uzamasında yaklaşık %18 artış olduğunu bildirmişlerdir. Bu, PVA ve selüloz nanofiberler arasındaki iyi hidrojen bağına bağlanmış ve sert ancak sünek bir ağ oluşturulduğu vurgulanmıştır. Kompozitin kristallliği ve yoğunluğunun artarak mukavemet kazanımlarına katkıda bulunduğu düşünülmüştür. Bununla birlikte, diğer dolgu maddelerinde olduğu gibi aşırı nanoselüloz topaklanmaya ve mukavemetin azalmasına neden olmuştur. Genellikle %2-5 civarında optimal bir yükleme, kırılma olmadan takviyeyi en üst düzeye çıkarma eğilimindedir. Çalışmada ayrıca selüloz nanofiberlerin eklenmesinin, PVA filminin kristal indeks ve termal stabilitesinin iyileştirilmesine katkıda bulunduğu bildirilmiştir [84].

Nanoselülozün diğer önemli bir avantajı, gazlara ve aromalara karşı zorlu bir bariyer olan yoğun bir ağ oluşturma yeteneğidir. Literatürde yaygın olarak bildirilen nanoselüloz ilaveleri, O₂ ve CO₂'ye karşı etkili bariyerler ve ayrıca gıda ambalajı için kritik olan gelişmiş yağ/gres direnci sağlamıştır. Burada problem olabilecek sorunlardan biri, nanoselülozün hidrofilik olmasıdır. Yüksek nem altında suyu emebilir ve şişebilir, bu da bariyer performansına zarar verir. Bu nedenle mevcut araştırmalar, nemli koşullarda bariyeri korumak için yüzey asetilasyonuna veya nanoselülozün hidrofobik biyopolimerlerle harmanlanması üzerine yoğunlaşmaktadır. Yine de birçok kuru veya orta nem uygulaması için nanoselüloz kompozitler, etkili bariyer özelliklerine sahip petroplastik filmlere biyolojik olarak parçalanabilen bir alternatif sunar [83].

Nanoselüloz gıdalarda stabilizatör olarak kullanılan doğal olarak biyouyumlu bir malzemedir. PVA veya diğer biyopolimerlerle kompozitleri yenilebilir filmler, ilaç dağıtımı ve doku mühendisliği için geliştirilmiştir. Bakteriyel nanoselüloz/PVA membranların yapay cilt ve yara örtüleri için kullanılabilirlikleri araştırılmıştır ve nefes alabilen nemi koruyan yüzey sağlayarak iyileşmeyi destekledikleri bildirilmiştir. Nanoselülozün yüksek yüzey alanı, antimikrobiyallerin veya biyoaktif bileşiklerin yüklenmesine izin vermektedir. Başka bir çalışmada bal yüklü bir kitosan/PVA/nanoselüloz filmin yara iyileşmesi için sürekli antimikrobiyal salınım gösterdiği bildirilmiştir. Nanoselüloz bazlı dokular ve nanoparçacık içeren hibritler, antimikrobiyal dirençle mücadelede etkili çözümler sunmakta ve biyomedikal uygulamalarda geniş bir potansiyele sahiptir [85].

Nanoselüloz ayrıca kâğıt veya plastik kaplamalarda kullanılır. Kâğıt üzerindeki ince bir nanoselüloz tabaka, hava geçirgenliğini büyük ölçüde azaltır ve yağ direncini artırır, bu da yağlı gıdaların paketlenmesi için plastik laminatlara bir alternatif olarak uygun hale gelir [86].

Metal oksit-polimer nanokompozitler de çok yönlü bir sınıftır; ZnO ve TiO₂ UV koruması ve antimikrobiyal aktivite sağlar bu yüzden aktif paketlenme ve biyomedikal filmler için idealdir, SiO₂ ve Al₂O₃ gibi diğerleri ise öncelikle mekanik ve termal iyileştirme sağlar. Oksit seçimi ve yüzey modifikasyonu çok önemlidir ki kompozitin mukavemete, bariyere veya belirli bir fonksiyonel özelliğe (manyetizma veya fotokataliz gibi) öncelik verip vermediğini belirler [87]. Rahmadiawan ve diğerlerinin (2025), çeşitli bitki kaynaklarından elde edilen ve antioksidan özelliği ile geleneksel tıpta ve gıdada doğal katkı maddesi olarak kullanılan

uncaria gambir (UG) ve çinko oksit (ZnO) ile entegre edilmiş PVA'dan oluşan yeni bir kompozit malzemenin geliştirilmesini hedefledikleri çalışmada; UG ve ZnO'nun sinerjik etkileri, film özelliklerini geliştirme yeteneklerine odaklanmışlardır. Çalışma UV-VIS spektrofotometresi analizi ile, kompozit filmin tüm UV (UV-A ve UV-B) ve mavi ışık dalga boylarını etkili bir şekilde bloke ettiğini göstermiştir. Mekanik özellikler önemli ölçüde geliştirilmiş, saf PVA'ya kıyasla çekme dayanımı %56 ve elastikiyet %38 oranında artmıştır. Ek olarak, su temas açısı ölçümleri, saf PVA'nın 34,4° olan temas açısının PVA/UG/ZnO kompozitlerinde 84,4°'ye yükseldiğini göstermiştir. Bu artış, malzemenin yüzey hidrofobikliğinde kayda değer bir iyileşmeye işaret etmekte olup özellikle nem direncinin kritik öneme sahip olduğu uygulama alanlarında kompozitlerin potansiyel kullanımını artırmaktadır [88]. TiO₂ ise bir fotokatalizör ve UV engelleyicidir. Polimerlerde, TiO₂ kendi kendini temizleme özellikleri (UV altında, TiO₂ organik kirleri parçalayan radikaller üretir) ve UV koruması sağlayabilir [89]. Nguyen ve arkadaşları (2022), PVA/TiO₂ nanokompozitlerinin kendi başlarına düşük çekme mukavemetine ve zayıf su direncine sahip olduğunu, ancak nanoselüloz ile birleştirildiğinde hibrit filmin mukavemet ve bariyer özelliklerinin belirgin şekilde iyileştiğini bildirmişlerdir. Bu TiO₂'nin öncelikle mekanik bir takviyeden ziyade genellikle UV/su buharı bariyeri ve antimikrobiyal özellikler açısından işlevsel bir katkı maddesi olduğunu göstermektedir [90].

Montmorillonit gibi katmanlı silikat killeri, polimer özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği gösterilen en eski nanodolgular arasındadır. PVA veya diğer matrislerdeki montmorillonit (MMT) kili son derece düşük gaz geçirgenliği sağlayabilir. Killer, gaz akışını engelleyen bir tuğla duvar gibi davranır. Dabbaghianamiri ve diğerlerinin yürüttüğü çalışmada (2020); PVA ve MMT ile büyük ölçüde kısıtlı polimer etkilerine atfedilebilecek son derece yüksek oksijen bariyeri, yüksek şeffaflık ve neme karşı düşük hassasiyet sergileyen bir nanokompozit film elde edilmiştir [91].

Gelişmiş mekanik mukavemet, bariyer ve termal stabilitenin sinerjisi, kil-polimer nanokompozitleri yüksek performanslı paketlenme için ideal hale getirir. Abdullah ve diğerlerinin yürüttüğü çalışmada (2019); düşük O₂ geçirgenliğine sahip bir PLA/MMT film kullanarak avokadoların uzun raf ömrü sergilediğini gözlemlemişlerdir [92].

Polimer ve nanomalzemelerin oluşturdukları kompozitleri migrasyon yönünden değerlendirmek de güvenlik açısından büyük önem arz etmektedir. Grafen nanopartikülleri,

trombosit benzeri yapıları ve güçlü polimer etkileşimleri nedeniyle, genellikle PVA dahil polimer matrislerinden çok düşük migrasyon oranları gösterir. Deneysel çalışmalar, grafenin mükemmel dağılımını ve PVA zincirleri ile güçlü etkileşimini doğrulamakta, bu da normal koşullar altında ihmal edilebilir veya tespit edilebilir olmayan nanopartikül salınımı ile sonuçlanmamaktadır. Bott ve diğerleri (2014), gerçekçi koşullar altında poliolefin polimerlerinden ihmal edilebilir miktarda grafen salınımı bildirmiştir bu da PVA gibi hidrofilik polimerlerde benzer şekilde minimum göçün beklenmesi anlamına gelmektedir [93]. Genel olarak bir kompozit matris olarak PVA nanopartikülleri etkili bir şekilde yakalayan ve önemli göç olasılığını azaltan güçlü moleküller arası etkileşimlere (özellikle hidrojen bağı) sahiptir. PVA kompozitlerindeki grafen, KNT, nanoselüloz, silika ve kil, standart ve hatta agresif koşullar altında sürekli olarak çok düşük veya ihmal edilebilir migrasyon gösterir. Dikkate değer istisna, iyonlar olarak hafif göçün meydana gelebileceği, ancak tipik olarak belirlenmiş düzenleyici güvenlik sınırlarının altında kaldığı asidik koşullar altında ZnO gibi metal oksit nanopartikülleridir [94]. Genel olarak çalışmalar, bu nanomalzemeleri içeren PVA kompozitlerinin, formülasyonların iyi kontrol edilmesi koşuluyla, düzenleyici migrasyon sınırlarına güvenli bir şekilde uyabileceğini doğrulamaktadır. Özellikle hidrofobik polimerlerde (LDPE, PP, PET) nanopartiküller çok düşük düzeylerde migrasyon göstermektedir ve genellikle yasal sınırların çok altındadır [91, 93].

Literatür çalışmalarından görüldüğü üzere nanomalzeme takviyeli polimer kompozitler, hedeflenen uygulamalara malzeme özelliklerini uyarlamak için çok yönlü bir platformu temsil etmektedir. Grafen ve karbon nanotüpler, yüksek bariyerli ambalajlar ve çok fonksiyonlu kaplamalar sağlayarak üst seviyede güç, iletkenlik ve bariyer performansı sağlamaktadır. Nanoselüloz, gıda ve tıbbi kullanımlara uygun güçlü, daha iyi bariyer, biyolojik olarak parçalanabilen filmler için çevreci bir yol önerir. ZnO ve TiO₂ gibi metal oksitler, polimerlerde UV koruması, antibakteriyel etki ve katalitik işlevler sunar, aktif ambalajlarda ve çevresel iyileştirmede kullanılır. Kil nanopartiküller, düşük maliyetle gaz bariyerini ve termal kararlılığı büyük ölçüde iyileştirir ve bazı ticari ambalajlarda zaten kullanılmaktadır.

Uluslararası ve yerel araştırmalar ticari olarak uygulanabilir nanokompozitlere doğru ilerlemeyi hızlandırmaktadır. İleriye dönük olarak nanodolgu dağılımı, kompozit ölçeklenebilirlik ve güvenliğin sağlanması gibi zorluklar devam etmektedir. Bununla

birlikte, literatür nanomalzemelerin polimerlere dahil edilmesinin, her iki bileşen tarafından tek başına ulaşılamayan sinerjik özelliklere sahip kompozitleri ürettiğini göstermektedir. Bu gelişmiş malzemeler, paketlenme (daha uzun raf ömrü, biyolojik olarak parçalanabilen filmler), ilaç (iskeleler, antimikrobiyal kaplamalar), su arıtma (yüksek akı, kirlenmeye dayanıklı membranlar), elektronik (esnek devreler, sensörler) ve koruyucu kaplamalarda yenilikçi çözümler sunmaktadır. Araştırmaların, nanokompozit teknolojisinin malzeme tasarımında yüksek performans ve sürdürülebilirlik arasındaki boşluğu daha da kapatması beklenmektedir.

Çizelge 4.5'te PVA bazlı matrislerde grafen türevleri kullanılarak geliştirilen nanokompozit sistemlere ilişkin güncel çalışmalar özetlenmiş; kullanılan malzemeler, uygulanan yöntemler, elde edilen bulgular ve uygulama potansiyelleri ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Çizelge 4.5. Literatür çalışmaları özet tablo

Kaynak (Yazar, Yıl)	Çalışmanın Konusu	Kullanılan Malzemeler	Metodoloji	Temel Bulgular	Avantaj/Dezavantajlar	İlgili Notlar
Y.-F. Huang ve diğerleri, 2014 [95]	Boron çapraz bağlı grafen oksit/PVA nanokompozit jel elektrolitlerin süperkapasitör performansı üzerindeki etkisi	Grafen Oksit (GO), Polivinil Alkol (PVA), Bor (B), KOH çözeltisi	Donma çözülme yöntemi ile çapraz bağlı GO-PVA jel elektrolit sentezi; FTIR, DMA, SEM, TEM, TGA, CV, EIS analizleri; Süperkapasitör montajı ve elektrokimyasal testler	FTIR analizleri bor çapraz bağlarının oluşumunu, DMA ise boronik yapının GO katmanlarına eklendiğini göstermiştir. Bor çapraz bağlanması, termal stabilite ve mekanik dayanımı artırmış; GO ve bor sinerjisi ile iyon iletkenliği iyileştirmiş; Süperkapasitörlerde yüksek spesifik kapasitans ve çevrim kararlılığı elde edilmiştir.	Esnek süperkapasitörler için uygun, yüksek mekanik dayanım ve iyon iletkenliği; Üretim süreci karmaşık ve endüstriyel ölçeklenebilirlik çalışmaları gerekli	*Roll-to-roll üretim yöntemine uygunluk; Süperkapasitörler için alternatif katı hal elektroliti olarak potansiyel kullanım
D. G. Özdemir, 2023 [96]	Polivinil alkol (PVA)/Grafen Oksit (GO) tabanlı biyosensör uygulaması için nanolif membran tasarımı ve üretimi	Polivinil Alkol (PVA), Grafen Oksit (GO)	Elektro-eğirme yöntemi ile nanolif üretimi; SEM, FTIR, TGA, mekanik ve antibakteriyel testler; Viskozite ve elektrik iletkenliği ölçümleri	Çözelti parametreleri nanolif çapını ve yüzey özelliklerini etkiledi; Elektro-eğirme ile üretilen nanolif membran biyosensör olarak uygun bulundu; Mekanik testlerde ve antibakteriyel deneylerde olumlu sonuçlar elde edildi	Biyomedikal sensörler için uygun, iyi mekanik ve antibakteriyel performans; Optimum çözelti konsantrasyonunun belirlenmesi önemli	Biyosensör ve yara iyileştirme uygulamalarında kullanılabilir; Termal stabilite ve elektrik iletkenliği için daha fazla test önerilmektedir
C. A. Canbay & N. Ünlü, 2020 [97]	PVA/GO ve PVA/rGO polimerik nanokompozit malzemelerinin üretimi ve karakterizasyonu	Polivinil Alkol (PVA), Grafen Oksit (GO), İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO)	Hummers yöntemi ile GO sentezi ve kimyasal indirgeme ile rGO üretimi; Çözücü metodu ile PVA/GO ve PVA/rGO nanokompozit sentezi; XRD, SEM/EDX, FTIR, TGA/DSC analizleri	PVA matrisinde GO ve rGO'nun homojen dağılımı gözlemlenmiştir; GO ve rGO katkıları, PVA'nın yapısal ve termal özelliklerini değiştirmiştir; PVA/GO ve PVA/rGO nanokompozitleri termal olarak daha kararlı hale gelmiştir	PVA bazlı nanokompozitlerin geliştirilmesiyle termal özellikler iyileştirildi; Üretim süreci çözücü bazlı olduğu için çevresel etki değerlendirmesi yapılmalı	GO ve rGO katkılı PVA nanokompozitlerin sensör, enerji depolama ve fotonik uygulamalarda kullanımı değerlendirilebilir
Z. Mohamed ve diğerleri, 2025 [98]	Üçü bir arada: Polivinil alkol/indirgenmiş-grafen oksit/demir hidroksit (PVA/rGO/ α -FeOOH) nanokompozit filmlerinin yüksek çekme dayanımı/nano mekanik yapısı, ısı iletkenliği ve yeşil elektromanyetik girişim EMI kalkanlama özellikleri	Polivinil Alkol (PVA), İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO), Demir Hidroksit (α -FeOOH)	Hummer yöntemi ile GO sentezi ve hidrotermal indirgeme ile rGO üretimi; Kimyasal çöktürme yöntemiyle α -FeOOH sentezi; Çözelti döküm yöntemiyle PVA/rGO/ α -FeOOH filmlerinin hazırlanması; SEM, XPS, FTIR, TGA, Raman spektroskopisi, mekanik ve elektriksel testler	Ağırlıkça %4 rGO/FeOOH içeren filmler, 6,92 S/m ile en yüksek elektriksel iletkenliği ve 2,23 Wm ⁻¹ K ⁻¹ ile PVA'ya göre 9 kat daha yüksek termal iletkenlik göstermiştir. Bu, kimyasal bozulmayı azaltarak uzun süreli kullanım stabilitesini artırmıştır. Ayrıca, %4 oranında en iyi dağılım ve arayüzey etkileşimiyle çekme Young modülü 1,10±0,17 GPa ve çekme mukavemeti 43,25±3,35 GPa'ya ulaşarak mekanik özellikler iyileştirilmiştir.	Yüksek EMI koruma kapasitesi, iyi mekanik ve termal stabilite; Düşük perkolasyon eşiği (ağırlıkça %1,31) ile yüksek iletkenlik; Daha büyük ölçekli üretimde optimizasyon gerektirmektedir.	Askeri, telekomünikasyon ve sağlık sektörleri için EMI koruma malzemesi olarak kullanılabilir; Elektromanyetik absorpsiyon mekanizması ile 'yeşil' EMI kalkanı olarak sınıflandırılabilir

Çizelge 4.5. (devam) Literatür çalışmalarını özet tablo

J. Hu ve diğerleri, 2022 [99]	Bor fosfit (BP) ile modifiye edilmiş indirgenmiş grafen oksit (rGO) katkılı PVA kompozitinin termal yönetim performansı	Polivinil Alkol (PVA), İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO), Bor Fosfit (BP), Polidopamin (PDA)	Hummers yöntemi ile GO sentezi ve hidrotermal indirgeme ile rGO üretimi; Erimiş tuz yöntemi ile BP sentezi, BP yüzeyinin PDA ile modifikasyonu; PVA/BP@PDA/rGO kompozit filmlerinin hazırlanması; SEM, XRD, FTIR, TGA, Raman spektroskopisi, mekanik ve termal testler	%4 rGO/BP@PDA içeren filmler, 6–12 W/mK aralığında in-plane termal iletkenlik artışı; yaklaşık 1 V düzeyine kadar çıkabilen piezoelektrik yanıt; Young modülü ve çekme dayanımında belirgin yükselme göstermiştir. BP@PDA katkısı rGO'nun homojen dağılımını sağlamıştır.	Yüksek termal iletkenlik; Esnek ve mekanik olarak dayanıklı yapı, Üretim sürecinde optimizasyon gerekliliği	Elektronik cihazlarda termal yönetim için uygun; elektronikler için potansiyel uygulamalar
K. Liang ve diğerleri, 2024 [100]	GO/PVA nanokompozit jel elektrolitlerinin bor çapraz bağlayıcı ile modifikasyonunun hem mekanik hem de termal özelliklere, ayrıca iyon iletkenliğine ve süperkapasitör performansına etkisi	Polivinil Alkol (PVA), Grafen Aerogel (GA), Sodyum tetraborat (Çapraz bağlayıcı)	Hidrotermal indirgeme ve geleneksel dondur-kurut (freeze-drying) yöntemiyle GA sentezi; tek yönlü dondurma yöntemiyle anizotropik gözenekli GA üretimi; FTIR, XRD, XPS, TGA, SEM, Raman spektroskopisi, mekanik ve termal testler	Yönlendirilmiş dondurma ile üretilen anizotropik GA yüksek termal iletkenlik sağlamıştır; ağırlıkça %0,85 GA yüklemesiyle düşük yoğunluk (0,82 g/cm ³) ve yüksek entalpi (165 J/g) elde edilmiştir; Düşük GA yüklemesine rağmen termal yönetimde yüksek performans sağlanmıştır	Düşük yoğunluk, yüksek termal iletkenlik ve entalpi; Çevre dostu çapraz bağlayıcıların kullanımı, Daha düşük grafen aerogel içeriğiyle etkin termal yönetim sağlanması	Havacılık ve uzay teknolojileri için termal yönetim malzemesi olarak potansiyel kullanım; Elektronik cihazların aşırı ısınmasını önlemek için uygulanabilir
A. Ismardi ve diğerleri, 2024 [101]	ZnO-PVA-Grafen nanokompozitlerinin modifiye edilmiş elektrot olarak kadmiyum tespiti için kullanımı	ZnO nanoparçacıkları, PVA, Grafen nanoparçacıkları	Çözelti döküm yöntemiyle ZnO-PVA-Grafen sentezi; FESEM, XRD, UV-Vis, Raman, PL, I-V ve elektrokimyasal analizler	%1,5 ZnO-PVA-Grafen kompoziti, Cd tespiti için 0,989 R ² ve 9,88 ppm LOD ile en iyi performansı göstermiştir.	Yüksek elektriksel iletkenlik ve hassasiyet; Kadmiyum tespiti için güçlü performans, Grafen agregasyonunu önlemek için optimizasyon gerekli	Elektrokimyasal ağır metal tespiti için uygulanabilir; Geliştirilmiş sensör sistemleri için potansiyel kullanım
L. Zhao ve diğerleri, 2024 [102]	Lazerle indüklenen grafenin suya tepki veren, şişmeyen PVA jelleri aracılığıyla arayüzey transferi ile sağlanan kalp pili için sağlam, geriyelebilir biyoelektronik arayüzler	Lazer-indüklü Grafen (LIG), Polivinil Alkol (PVA) hidrojel, Polimid (PI)	LIG üretimi için lazer işlemi; PVA jel kaplamasıyla biyoyoumlu kompozit oluşturma, SEM, Raman, XRD, elektrokimyasal, mekanik, biyoyoumluk testleri	LIG-PVA-H kompozitleri 119,7 Ω/sq ile yüksek iletkenlik göstermiştir; %420 geriyelebilirlik sağlamıştır; Kardiyak pacing ve elektrokardiyogram kaydında başarılı olmuştur	Yüksek esneklik ve mekanik stabilite; Uzun süreli elektrokimyasal stabilite, Üretim süreci için optimizasyon gerekli	Uzun dönem implantasyon, giyilebilir/implant edilebilir kardiyovasküler tedavi ve izleme sistemlerinde kullanım arayüzü sunar
J. Duan ve diğerleri, 2024 [103]	Üstün güneş-termal dönüşümü ve enerji depolaması için PVA-Grafen kaplı Cu(OH) ₂ @Cu köpük yoğun kompozit faz değişim malzemeleri	Polivinil Alkol (PVA), Grafen, Cu (OH) ₂ , Cu Köpük, Styrene-Butadiene-Styrene (SEBS)	Hummers yöntemiyle GO sentezi ve L-askorbik asit indirgeme ile rGO üretimi; Cu köpük üzerinde mikro/nanoyapılı grafen-PVA nanosheet/Cu (OH) ₂ sentezi; Vakum emdirme yöntemiyle PWS absorpsiyonu; XRD, SEM, FTIR, DSC, UV-Vis analizleri, termal çevrim testleri	PRG-CCF/PWS 160,25 J/g entalpi değeriyle 200 termal çevrimden sonra çok iyi derecede stabilite göstermiştir; 120 mW/cm ² simüle edilmiş güneş ışınlamı altında 1.37 J/s ısı depolama oranı ve %90,25 fototermal dönüşüm verimi sağlamıştır; PVA-Grafen kaplı Cu köpük, sıvı kaçaklarını önleyerek yüksek stabilite sağlamıştır.	Yüksek termal iletkenlik, gelişmiş ısı depolama ve dönüşüm kapasitesi; Stabil yapı ile sıvı kaçaklarının önlenmesi, Yüzey kaplama süreci optimizasyon gerektirebilir.	Güneş enerjisi depolama, ısı yönetimi ve sürdürülebilir enerji sistemlerinde potansiyel kullanım; Yüksek performanslı faz değişim malzemeleri için yeni bir strateji sunuyor.

Çizelge 4.5. (devam) Literatür çalışmaları özet tablo

G. Unnikrishnan ve diğerleri, 2024 [104]	Grafen oksit/Ag2O-PVA/kitosan hibrit polimer kompozitlerinin yara iyileşme uygulamalarında kullanımı	Polivinil Alkol (PVA), Kitosan, Grafen Oksit (GO), Gümüş Oksit (Ag2O)	Modifiye Hummers yöntemi ile GO sentezi; Çözücü döküm yöntemiyle GO-Ag2O-PVA/kitosan kompozit film sentezi; FESEM, FTIR, SEM, XRD, Raman, AFM, TGA, hemoliz, antibakteriyel ve sitotoksitesite testleri	GO-Ag2O katkılı kompozit film, $0,16 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ile iyi iletkenlik göstermiştir; MTT testi ile biyoyumluluk ve hücre proliferasyonu sağlanmıştır; Kompozit, E. coli ve S. aureus'a karşı antibakteriyel etkinlik göstermiştir; Düşük hemoliz oranı (<2%) göstermiştir	Elektriksel uyarılabilirlik ve antibakteriyel özellikler; biyoyumlu; Non-hemolitik ve yüksek termal kararlılık; GO tabakalarının istiflenmesi ve Ag2O agregasyonu optimize edilmeli; Swelling azaltmak için çapraz bağ yoğunluğu veya hidrofobik katkılar önerilebilir	Yara iyileşmesi için yenilikçi bir polimer kompozit; Giyilebilir biyomedikal cihazlar için potansiyel kullanım
D.-N. Lam ve diğerleri, 2024 [105]	Güçlendirilmiş PVA filmlerinin mekanik dayanımının artırılması ve optik özelliklerinin ayarlanması: Grafen oksit, selüloz nanokristalleri ve PVA moleküler ağırlığının etkileri	Grafen Oksit (GO), Selüloz Nanokristalleri (CNCs), Polivinil Alkol (PVA)	Modifiye Hummers yöntemiyle GO sentezi; CNC'lerin atık kâğıttan sürdürülebilir üretimi, PVA çözelti döküm yöntemiyle GO-CNC-PVA film üretimi; FTIR, SEM, XRD, Raman analizleri; UV koruma, şeffaflık ve çekme mukavemeti testleri	Ağırlıkça düşük PVA ile optimize edilen film (%1,00 GO, %3,52 CNC) %82,3 UVA ve %91,7 UVB bariyeri sağlamıştır; %43,9 şeffaflık ve %33,5 POTSI göstermiştir; Ağırlıkça yüksek PVA ile optimize edilen film (%0,6 GO, %1,86 CNC) daha yüksek şeffaflık (%50,8) ancak daha düşük UVA (%69,2) ve UVB (%77,9) koruma sağlamıştır	GO konsantrasyonu UV korumasını artırırken şeffaflığı azaltmaktadır; CNC konsantrasyonu ise mekanik özellikleri artırırken optik özelliklere az etki ediyor; GO aşırı kullanıldığında aglomerasyon oluşarak mekanik stabiliteyi düşürebilir	Gıda ambalajı, UV-korumalı film ve esnek elektronik kaplamalar için optimize edilmiş PVA/GO/CNC filmleri geliştirme potansiyeli gösteriyor
A.M. Ali ve diğerleri, 2024 [106]	Dental doku mühendisliği için geliştirilen Kitosan (CTS)-PVA- Grafen oksit (GO) kompozit iskelelerin mekanik dayanımı, biyobozunma hızı, su emme (swelling) ve termal kararlılık özelliklerine etkisinin incelenmesi	Polivinil Alkol (PVA), Kitosan (CTS), Grafen Oksit (GO)	Modifiye Hummers ile GO sentezi; Çözelti döküm yöntemiyle CTS/PVA/GO nanokompozit filmlerinin sentezi; Raman, XRD, FTIR, SEM, EDX, TGA analizleri; mekanik testler, biyobozunma ve şişme değerlendirmeleri	GO eklenmesi ile termal stabilize, biyobozunma direnci ve su direnci artırmıştır; GO eklenmesiyle elastik modül önemli ölçüde artmıştır, ancak çekme dayanımı belirli konsantrasyonlarda azalmıştır; GO yüksek dozda aglomerasyon ve mekanik zayıflama görülmüştür	GO eklenmesi ile termal dayanımı ve biyobozunma özellikleri iyileşmiştir; Kontrollü mekanik özellik ayarı; Yüksek GO içeriği mekanik stabiliteyi ve esneklik dengesini bozabilir	Diş sert doku mühendisliği için potansiyel uygulamalar; GO'nun kritik konsantrasyonlarının belirlenmesi önerilmektedir, Şişme problemi için çapraz bağlama vb.
Priya ve diğerleri, 2023 [107]	Sitrik asit kullanılarak çapraz bağlanmış fonksiyonelleştirilmiş grafen takviyeli PVA bazlı kompozitin su emme davranışı	Polivinil Alkol (PVA), Nitrik asit (HNO_3), Fonksiyonelleştirilmiş Grafen (f-G), Sitrik Asit (Çapraz Bağlayıcı)	Nitrik asit (HNO_3) ile fonksiyonelleştirilmiş grafen eldesi; Sitrik Asit ile çapraz bağlama ve çözelti döküm yöntemiyle kompozit film üretimi; ASTM D5229 standardına göre su emme testi	Su emme oranı ilk 20–40 dakika çok hızlı, ardından 50–60 dakika boyunca azalma ve 80–100 dakika sonra dengelenme göstermiştir; Fonksiyonelleştirilmiş grafen oranı arttıkça su emme miktarı da artmıştır; Maksimum su emme oranı %5,0 f-G içeriğinde gözlemlenmiştir	Çapraz bağlanmış PVA'nın hidrofobikliği artmıştır; Su direncini artırarak biyomedikal ve paketleme uygulamalarına uygunluk sağlanmıştır; Daha yüksek grafen içeriği aglomerasyon ile mekanik stabiliteyi bozabilir	Biyobozunur polimerlerde nem kontrolü için yeni bir yaklaşım sunuyor; Çevre dostu ve dayanıklı kompozit malzemeler için uygulanabilir

P. Salazar-Bravo ve diğeri, 2023 [108]	Tarımsal atık (şeker kamışı posası) kaynaklı selüloz nanokristaller (CNC) ve ısı ile indirgenmiş grafen oksit (TrGO) takviyesiyle, gıda ambalajı uygulamaları için elektrospun PVA membranlarının termal dayanımı, mekanik sertlik, UV bariyeri ve nem emme özelliklerinin iyileştirilmesi	Polivinil Alkol (PVA), Selüloz Nanokristaller (CNC), Termal İndirgenmiş Grafen Oksit (TrGO)	Modifiye Hummers ile GO sentezi ve termal indirgeme ile rGO sentezi; Elektrospinning yöntemi ile PVA/CNC/rGO nanokompozit membranlarının sentezi; XRD, FTIR, SEM, TEM, TGA, UV-Vis spektroskopisi ile karakterizasyon; optik ve nem emilimi Mekanik özelliklerin nanoindentasyon yöntemiyle değerlendirilmesi	CNC'nin doğru izolasyonu ve dağılımı, PVA matrisinde termal stabiliteyi ve mekanik özellikleri geliştirmiştir; UV koruma kapasitesi artmıştır (%6 iyileşme); Nem emilimi %4,8'den %0,05'e düşmüştür	Yüksek termal stabilite, mekanik dayanım ve UV koruması; Nem bariyeri özelliği gelişmiştir, rGO, CNC konsantrasyonunun artışı aglomerasyon riski taşımaktadır	Gıda ambalajı malzemesi olarak büyük potansiyele sahip; PVA'nın geleneksel polimer ambalaj malzemelerine çevreci bir alternatif olarak kullanımına yönelik önemli katkılar sağlıyor
--	--	---	---	---	---	---

Çizelge 4.5. (devam) Literatür çalışmaları özet tablo

Literatür incelemeleri sonucunda, PVA matrisi ile GO, rGO, lazerle indüklenmiş grafen vb. grafen türevlerinin kombinasyonunun çok çeşitli uygulama alanlarında değerlendirildiği görülmektedir. Bu çalışmalar genellikle enerji depolama, sensör teknolojileri, biyomedikal uygulamalar ve elektromanyetik koruma gibi alanlara odaklanmakta; gıda ambalajı özelinde ise sınırlı sayıda ve çoğunlukla tek bir grafen türevinin kullanıldığı çalışmalar yer almaktadır. Bu bağlamda, çalışmamız hem birden fazla grafen türevini (GO, rGO, B-rGO) sistematik şekilde karşılaştırmayı hem de bu malzemeleri gıda ambalajına özgü performans kriterleri (mekanik ve UV koruma özellikleri) çerçevesinde analiz ederek literatüre yeni ve özgün bir katkı sunmayı hedeflemektedir.

Literatür çalışmaları, bu araştırma kapsamında izlenecek yöntemsel yaklaşımın dayandığı bilimsel temelleri ortaya koymaktadır. Bir sonraki bölümde ise bu doğrultuda geliştirilecek polimer nanokompozit sistemlerin sentezine ve karakterizasyonuna ilişkin deneysel metodoloji ayrıntılı olarak sunulmuştur.

6. DENEYSEL

6.1. Nanomalzeme Sentezleri

Sentez süreçlerinde uygulanan yöntemler, malzemelerin özelliklerini doğrudan etkilediği için her bir adım titizlikle planlanmış ve uygulanmıştır. Bu kapsamda, GO üretiminde modifiye Hummers yöntemi, rGO ve B-rGO sentezinde ise hidrotermal yöntem tercih edilmiştir. Bor katkılı rGO sentezinde ayrıca hidrotermal yöntem borik asit ilavesiyle tek potada katkılama ve indirgeme sağlanmıştır. Deneyler, kimyasal güvenlik kurallarına uygun biçimde ve gerekli havalandırma sistemlerine sahip laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmiştir.

6.1.1. Hummers yöntemi kullanılarak grafit oksit sentezi

Bu çalışmada, GO sentezlenmesi için modifiye Hummers yöntemi kullanılmıştır. Deney prosedüründe kullanılan kuvvetli oksitleyici ve aşındırıcı özelliklere sahip olan kimyasallara karşı tüm deney aşamalarında koruyucu eldiven, laboratuvar önlüğü, koruyucu gözlük kullanılarak gerekli güvenlik önlemleri alınmıştır.

Senteze ait aşama görüntüleri ise Resim 6.1’de verilmiştir. Kullanılan kimyasallar ve izlenen prosedür aşağıda anlatılmıştır:

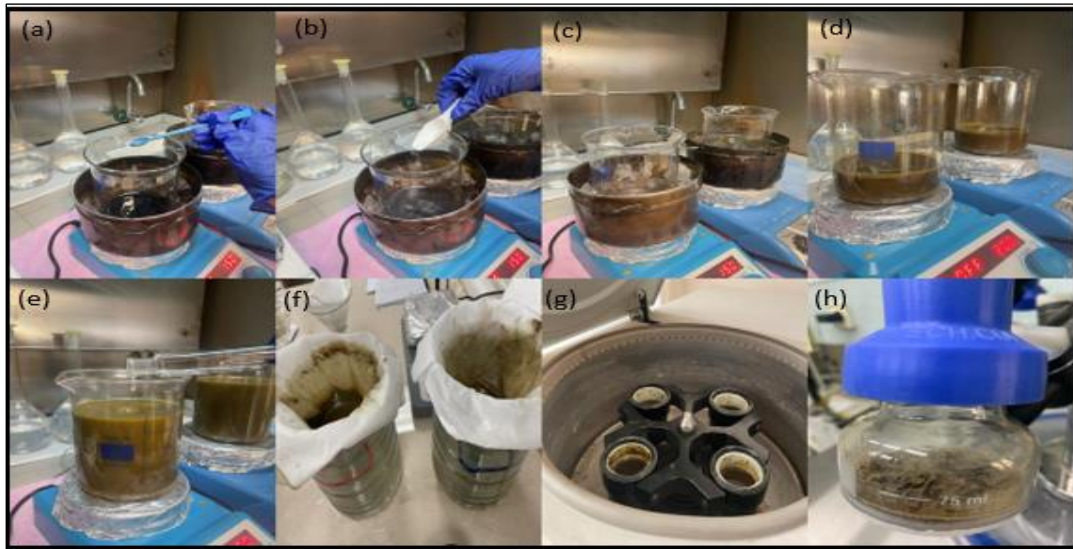
Kullanılan kimyasallar

- Grafit tozu
- Sodyum nitrat (NaNO_3)
- Potasyum permanganat (KMnO_4)
- Sülfürik asit (%98 H_2SO_4)
- Hidrojen peroksit (%30 H_2O_2)

Deney prosedürü

1. 1 g grafit tozu önceden buz banyosunda soğutulmuş 25 ml %98 H_2SO_4 içerisine eklenir.

2. Üzerine 0,5 gram NaNO_3 yavaşça eklenir ve çözülmesi sağlanarak sıcaklık $5-10\text{ }^\circ\text{C}$ arasında tutulur.
3. Daha sonra, 3 gram KMnO_4 yavaşça eklenir ve reaksiyon buz banyosunda karıştırılarak devam ettirilir.
4. Karışım oda sıcaklığına getirilip 30 dk süreyle karıştırılır. Bu süreçte karışımın rengi koyu kahverengi-yeşile döner.
5. Ardından karışıma 45 ml deiyonize su yavaş yavaş eklenerek, oda sıcaklığında 30 dakika daha karıştırılır.
6. Son aşamada, karışıma 150 mL deiyonize su ve 8,5 mL %30'luk H_2O_2 çözeltisi eklenerek reaksiyon durdurulur ve karışımın rengi sarıya döner. Bu renk değişimi, grafitin grafit oksite dönüştüğü oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiğinin göstergesidir.
7. Oluşan grafit oksitten metal iyonlarını uzaklaştırmak için numune %5'lik HCl çözeltisi ile filtre kâğıdı üzerinde beş kez yıkanır.
8. Ürün, pH nötr oluncaya kadar deiyonize suyla yıkanır.
9. Süzme işlemi sırasında ürün kaybını önlemek için numune santrifüj edilir ve ardından son kez arıtılır.
10. Son aşamada ürün, dondurarak kurutma (freeze-drying) yöntemiyle düşük basınç ve sıcaklık altında kurutulur ve grafit oksit elde edilir [100].



Resim 6.1. Grafit oksit sentez aşamaları (a) Buz banyosunda H_2SO_4 'e grafit ekleme aşaması, (b) Buz banyosunda NaNO_3 ekleme aşaması, (c) Buz banyosunda KMnO_4 ekleme karıştırma aşaması, (d) Oda sıcaklığında karıştırma aşaması, (e) Deiyonize su ve H_2O_2 eklenerek reaksiyonun sonlandırılması aşaması, (f) Yıkama aşaması, (g) Santrifüj aşaması, (h) Freeze-drying aşaması

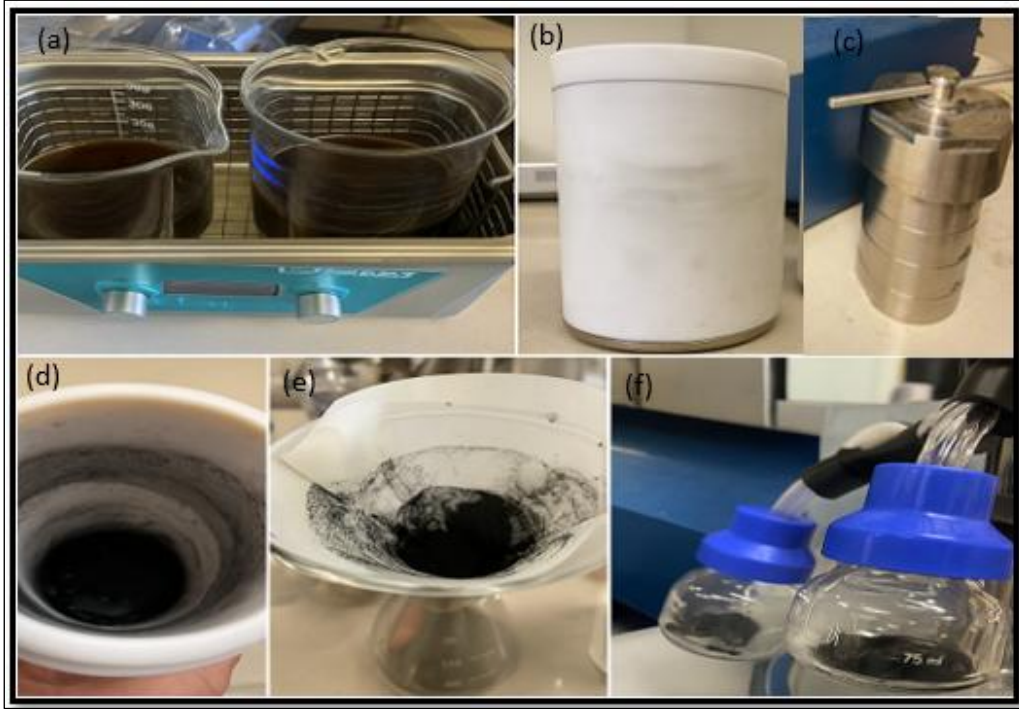
6.1.2. Hidrotermal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi

Hidrotermal süreçte oksijenli fonksiyonel gruplar (epoksi, hidroksil, karboksil) parçalanarak sistemden ayrılır, karbon yapısı kısmen eski haline döner. Yöntem; kimyasal indirgeme ajanı kullanılmadığı için çevre dostudur ve yüksek kalitede rGO üretilebilir. Güvenlik için yüksek basınçlı sistemler dikkatli kullanılmalıdır, teflon kaplı otoklav gereklidir (saf çelikle reaksiyon olabilir).

İndirgeme aşama görüntüleri Resim 6.2’de yer almaktadır.

Deney prosedürü

1. Bir behere 100 mg grafit oksit alınır. Üzerine 100 ml deiyonize su eklenerek 30 dakika ultrasonik işlem uygulanır, grafen oksit elde edilir.
2. GO süspansiyonu bir teflon kaplı otoklav kabına alınır, kabın yaklaşık %60’ı doldurulur (genleşme için boşluk bırakılmalıdır).
3. Otoklav, 180°C’de 18 sa ısıtılır.
4. Reaksiyon sonunda otoklav oda sıcaklığına kadar soğutulur.
5. Oluşan rGO çökeltisi süzülür ve 5 defa deiyonize su ile yıkanır.
6. Son aşamada ürün, dondurarak kurutma yöntemiyle düşük basınç ve sıcaklık altında kurutulur ve indirgenmiş grafen oksit elde edilir.



Resim 6.2. rGO sentez aşamaları (a) Ultrasonik banyo aşaması, (b) Otoklav kabına alma aşaması, (c) Teflon kabı sıkma aşaması, (d) Otoklavı oda sıcaklığında ısıtma aşaması, (e) Süzme aşaması, (f) Freeze-drying aşaması

6.1.3. Hidrotermal yöntem ile bor katkılı indirgenmiş grafen oksit sentezi

Bor katkılı indirgenmiş grafen oksit sentezi hidrotermal yöntem ile bor katkılama ve indirgeme işlemi aynı anda yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

- Borik asit (H_3BO_3)

Deney prosedürü

1. Bir behere 100 mg grafit oksit alınır. Üzerine 100 ml deiyonize su eklenerek 30 dakika ultrasonik işlem uygulanır, GO elde edilir.
2. H_3BO_3 : GO ağırlık oranı 1:1 olacak şekilde hazırlanacak karışım için, H_3BO_3 önce 60 °C sıcaklıktaki 10 mL saf su içerisinde homojen bir çözelti elde edilene kadar karıştırılır. Daha sonra bu çözelti GO'ya ilave edilir ve homojen bir karışım elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılır.

3. Elde edilen süspansiyon bir teflon kaplı otoklav kabına alınır, kabın yaklaşık %60'ı doldurulur (genleşme için boşluk bırakılmalıdır).
4. Otoklav, 180°C'de 18 saat ısıtılır.
5. Reaksiyon sonunda otoklav oda sıcaklığına kadar soğutulur.
6. Oluşan çökelti süzülür, kalan borik asit ve safsızlıkları gidermek için yaklaşık 70°C deiyonize su ile 5 defa yıkanır.
7. Son aşamada ürün, dondurarak kurutma yöntemiyle düşük basınç ve sıcaklık altında kurutulur ve bor katkılı indirgenmiş grafen oksit elde edilir.

Sentez aşamaları sonucu elde edilen numuneler Resim 6.3'te yer almaktadır.



Resim 6.3. rGO, GO, B-rGO numuneleri

6.2. Kompozit Film Sentezleri

Film üretiminde çözelti döküm, dönel kaplama (spin coating) ve püskürtme kaplama (spray coating) gibi pek çok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler, film kalınlığı, homojenlik ve uygulama alanı açısından farklı avantajlar sunsa da özellikle laboratuvar ölçeğinde esnek ve kaliteli kompozit filmler elde etmek için çözelti döküm yöntemi pratikliği ve erişilebilirliği ile öne çıkmaktadır. Bu yöntemin öne çıkan avantajı, düşük sıcaklık ve enerji gereksinimi ile hızlı ve homojen film üretimine olanak sağlamasıdır. Ayrıca, nano katkılarının polimer matrisinde etkin şekilde dağılması ve film kalınlığının kolayca kontrol edilebilmesi açısından da üstündür. Ancak çözelti hazırlığında tam homojenlik sağlanmalı, kabarcık ve aglomerasyon oluşumuna karşı ultrasonik dağıtıcı gibi ekipmanlar kullanılması önemlidir [4]. Bu çalışmada çözelti döküm yöntemiyle kompozit filmler üretilmiştir.

6.2.1. Çözelti döküm yöntemiyle kompozit film üretimi

PVA-grafen kompozit filmler çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu yöntem, PVA gibi suda çözünebilen bir polimerin çözeltisinin bir yüzeye dökülüp kurutulması esasına dayanır. Basit, enerji tüketimi düşük ve nano bileşenler gibi ek bileşenlerin çözeltiye kolayca entegre edilmesine olanak tanıyan bir yöntemdir. İşlem sırasında, çözeltinin homojen olmasına dikkat edilmelidir. Aksi halde filmde kabarcıklar ya da düzensizlikler oluşabilir. Çözeltinin su tutma kapasitesini artırıp esnek filmler elde etmek amacıyla plastikleştirici olarak polietilen glikol (PEG) kullanılmıştır.

Kullanılan kimyasallar ve izlenen prosedür aşağıda anlatılmıştır:

Kullanılan kimyasallar

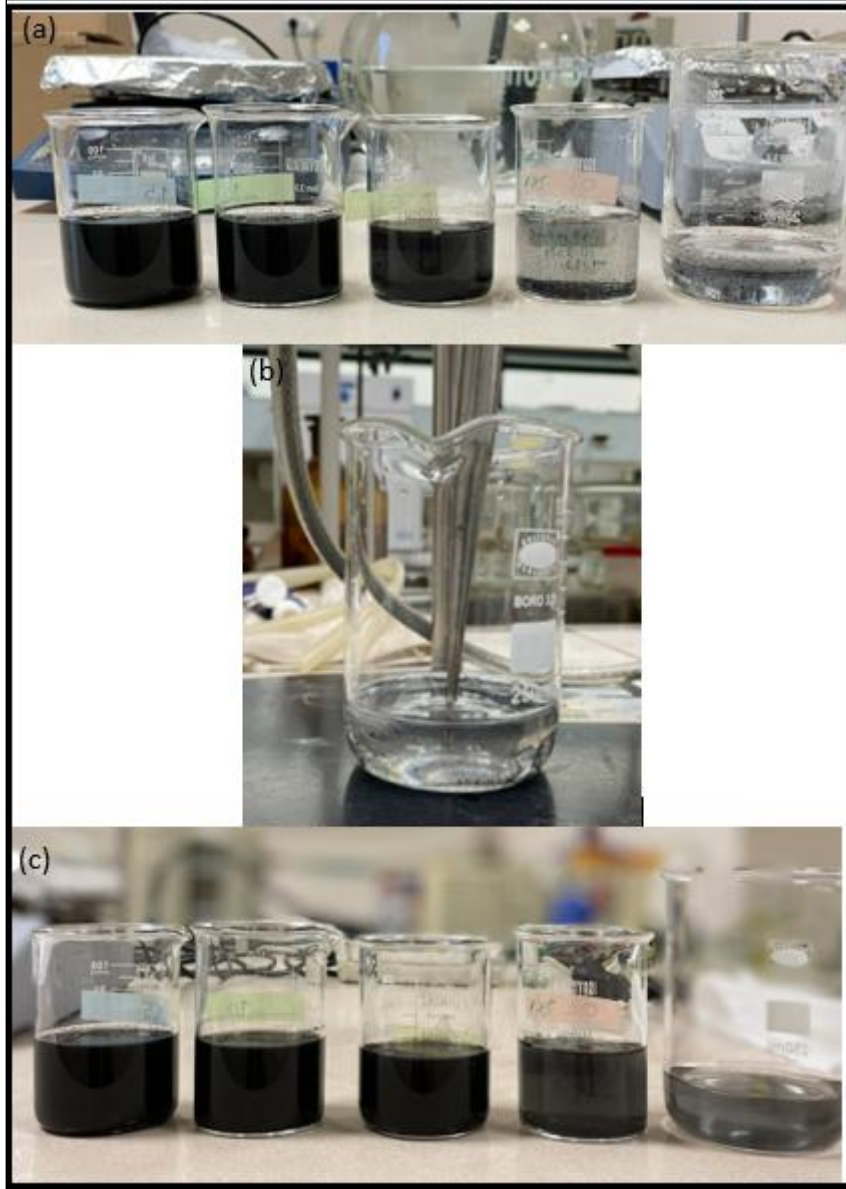
- Polivinil alkol (PVA)
- Polietilen glikol (PEG)

Deney prosedürü

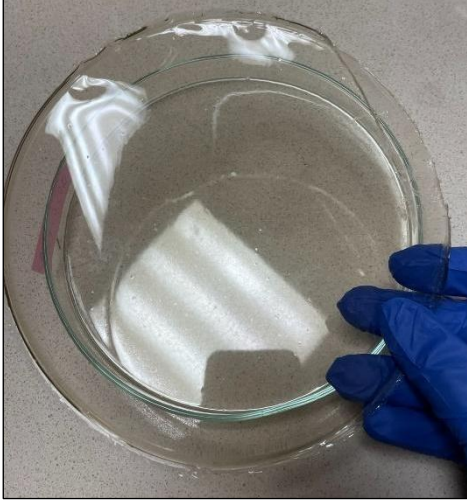
1. PVA kütlege %10 oranında suda, yaklaşık bir saat boyunca 60 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülür.
2. Çözülmeden sonra kütlege %20 oranında PEG eklenir işleme yaklaşık yarım saat daha devam edilir. Bu adımdan sonra kontrol numunesi PVA için 4. Adımdan itibaren takip eden adımlar uygulanır.
3. Grafen bazlı katkılama numuneleri için; sıcaklık 40°C'ye düşürülür. Grafen katkıları 5 farklı konsantrasyonda olmak üzere (kütlege %0,05/0,1/0,5/1,0/1,5) çözeltilere eklenir. Önce manyetik karıştırıcıda 20 dakika boyunca karıştırılan karışımlar sonrasında ultrasonik homojenizatörde yarım saat boyunca dağıtılır. Homojenizatör kullanımı nano katkıların dağılımı için önemlidir (Şekil 6.4).
4. Homojen hale getirilen çözelti, sıcaklığın 40°C'ye gelmesi için 5–10 dakika soğumaya bırakılır (hafif soğutulmuş, hâlâ akışkan ama daha viskoz çözelti daha homojen film oluşumu sağlar).
5. Çözelti, cam petri kabına dökülür ve eşit kalınlıkta yayılması sağlanır.
6. Dökülen çözelti, 40°C sıcaklıkta 36 saat kurutulur.

7. Kuruyan film, yüzeyden dikkatlice sıyrılarak alınır (Resim 6.5).

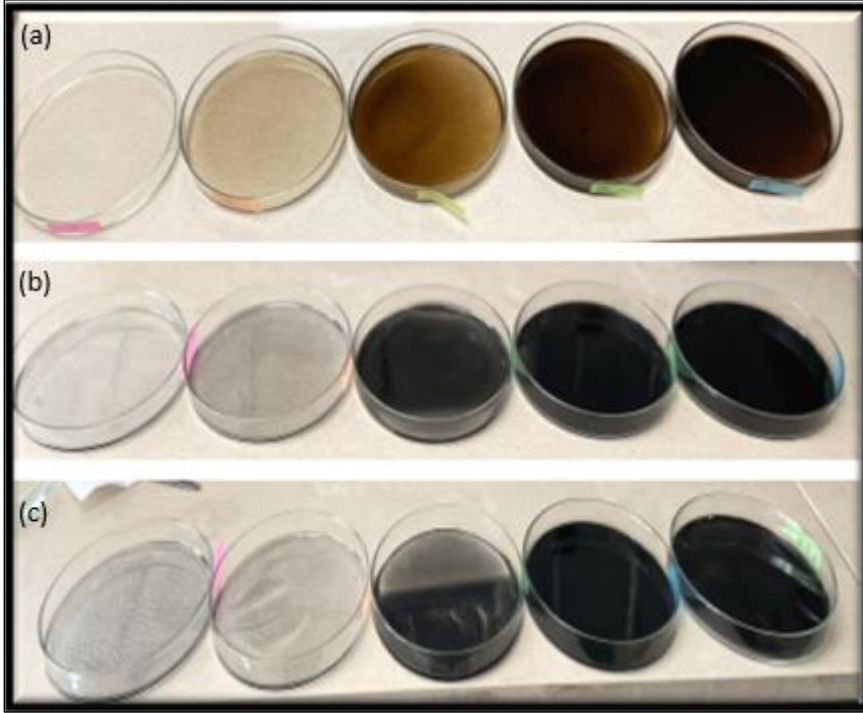
Elde edilen nanokompozit filmler Resim 6.6’da yer almaktadır.



Resim 6.4. Film sentezinde ultrasonik işlem aşaması (a) Ultrasonik işlem öncesi numuneler, (b) Ultrasonik işlem aşaması, (c) Ultrasonik işlem sonrası numuneler



Resim 6.5. Petrikabından çıkartılmış bir film örneği



Resim 6.6. Elde edilen kompozit filmler (a) PVA/GO filmler, (b) PVA/rGO filmler, (c) PVA/B-rGO filmler

6.3. Numunelerin Karakterizasyonu ve Test Yöntemleri

Bu çalışmada sentezlenen nanomalzemelerin ve kompozit filmlerin yapısal, kimyasal, termal ve fonksiyonel özellikleri çeşitli ileri analiz ve test yöntemleriyle kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. Yapısal ve kimyasal analizlerde FT-IR, XRD, XPS ve SEM gibi teknikler kullanılarak numunelerin moleküler bağ yapısı, kristal özellikleri, yüzey elementel dağılımı ve morfolojisi detaylı olarak incelenmiştir. Termal özelliklerin değerlendirilmesinde ise diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile camsı geçiş sıcaklığı ve erime noktası parametreleri belirlenmiştir. Ayrıca, kompozit filmlerin mekanik dayanımı ve UV bariyer özellikleri ilgili standart test yöntemleriyle analiz edilerek malzemelerin uygulama potansiyeline yönelik kapsamlı veriler elde edilmiştir.

6.3.1. Yapısal ve kimyasal karakterizasyon yöntemleri

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Numunelerdeki moleküler bağları ve fonksiyonel grupları tanımlamak için Shimadzu IRSpirit-X cihazı ile Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Spektrumlar $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ aralığında taranmıştır.

X-Işını difraksiyonu (XRD)

Numunelerin kristal yapılarının incelenmesi ve katmanlar arasındaki değişikliği tespit etmek amacıyla X-Işını Difraksiyonu analizleri, Rigaku SmartLab model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerde kullanılan X- ışını Cu-K α 'dır ve dalga boyu $\sim 1.54\text{ Å}$ 'dır.

X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Sentez numunelerinin yüzey kimyasal bileşimi, PHI 5000 VersaProbe cihazı X-ışını fotoelektron spektroskopisi yöntemiyle değerlendirilmiştir. Analizlerde Al K α X-ışını kaynağı kullanılmıştır. Survey (genel tarama) modunda yapılan ölçümlerde C1s ve O1s başta olmak üzere yüzeydeki elementlerin bağlanma enerjileri belirlenmiş, yüzey kimyasal bileşimi kantitatif olarak değerlendirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS)

Kompozit numunelerin dağılım karakteristikleri ve elementel bileşimleri Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi analizleri ile kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Kompozit filmler, Hitachi SU-8700 alan emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak incelenmiştir.

6.3.2. Termal karakterizasyon yöntemleri

Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC)

DSC analizleri, Perkin Elmer DSC 4000 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin termal davranışlarını belirlemek amacıyla DSC analizleri, 10 °C/dk ısıtma hızıyla ve 20 ml/dk saf N₂ koruyucu gaz akışı altında gerçekleştirilmiştir. 30–250 °C aralığında tarama yapılmış ve elde edilen termo-gramlardan camsı geçiş (T_g) ve erime (T_m) sıcaklıkları okunarak katkı maddelerinin polimer matrise etkileri değerlendirilmiştir.

6.3.3. Fiziksel ve fonksiyonel özelliklerin belirlenmesi

UV-Vis spektroskopisi

Katkı türüne bağlı geçirgenlik değişimleri ve λ_{max} (maksimum absorpsiyon dalga boyu) kaymaları üzerinden yapısal etkileşimler ile konjugasyon sistemlerindeki değişimleri değerlendirmek üzere UV-Vis spektroskopik analizleri, 200–700 nm dalga boyu aralığında, transmittans modunda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler Shimadzu UV-1900'i cihazı kullanılarak kuartz küvetler içerisinde yapılmıştır.

Mekanik testler

Kompozit film örneklerinin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla, Shimadzu AG-I universal test cihazı kullanılarak 50 mm/dak sabit çekme hızıyla testler yürütülmüştür. Deney sonucunda elde edilen çekme dayanımı, kopma uzaması ve Young modülü değerleri, filme uygulanan katkı düzeylerine göre karşılaştırılarak malzemelerin mekanik davranışı detaylı bir şekilde analiz edilmiştir.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

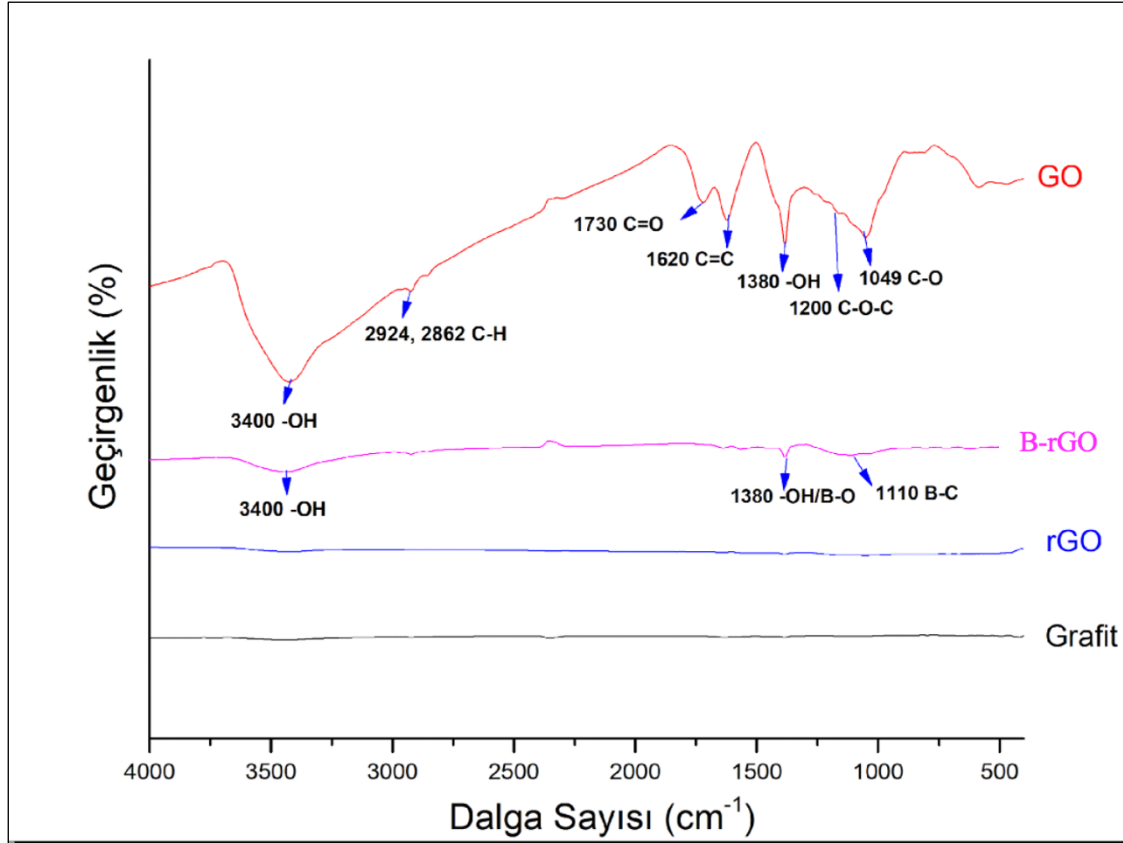
Uygulanan yapısal, kimyasal, termal ve fonksiyonel testler sonucunda elde edilen veriler, sentezlenen nanomalzemelerin ve polimer nanokompozit filmlerin özelliklerini detaylı biçimde ortaya koymuştur. Bu bölümde, FTIR, XRD, XPS ve SEM analizleriyle belirlenen yapısal ve kimyasal özellikler; DSC ile elde edilen termal davranışlar ile mekanik ve optik testlerden elde edilen bulgular bütüncül olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırılarak malzemelerin performansına etki eden başlıca parametreler ve geliştirilme potansiyelleri tartışılmıştır.

7.1. FTIR Analizi

Bu çalışmada; grafit, grafitten modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen GO, hidrotermal yöntemle sentezlenen rGO ve B-rGO örneklerinin ve PVA-nanokompozit filmlerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

7.1.1. Sentez numuneleri

Sentez numunelerine ait FTIR Spektrumları Şekil 7.1’de verilmiştir. FTIR spektrumları, sentezlenen farklı karbon temelli nanomalzemelerin yüzey fonksiyonel gruplarını ve kimyasal değişimlerini açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 7.1. Grafit, GO, rGO ve B-rGO'ya ait FTIR spektrumları

Grafit örneğinde herhangi bir belirgin FTIR bandı gözlenmemiştir. Grafitin yüksek yapısal simetrisi ve dipol moment değişimi göstermeyen düzlemsel sp^2 hibrit karbon yapısı, FTIR sinyallerinin oluşmasını engeller bu yüzden FTIR açısından IR-inaktif olarak kabul edilmektedir [109]. Ancak oksijenli fonksiyonel grupların (hidroksil, epoksi vb.) eklenmesiyle grafit okside olduğunda, FTIR spektrumunda belirgin pikler gözlenmeye başlamaktadır [110].

GO örneğinde karakteristik fonksiyonel grup sinyalleri belirgin şekilde tespit edilmiştir:

- $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$: Geniş bant, hidroksil (-OH) gruplarına aittir.
- ~ 2924 ve 2862 cm^{-1} : Alifatik C-H gerilme titreşimlerine işaret eder; bu bantlar GO'nun kısmi alifatik doğasını yansıtır.
- $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$: Karboksil gruplarının C=O gerilme titreşimi.
- $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$: Aromatik C=C titreşimleri, ayrıca absorbe olmuş suyun bükülme titreşimi de bu bölgede ortaya çıkabilmektedir.
- $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$: O-H bükülme titreşimi.

- $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 1049 \text{ cm}^{-1}$: Sırasıyla C–O–C (epoksi) ve C–O (alkoksi) gerilme titreşimleri.

Bu bulgular, Hummers yöntemi ile sentezlenen GO'nun literatürde sıkça raporlanan spektral özellikleri ile uyumlu olup GO'nun bol miktarda oksijenli fonksiyonel grup içerdiğini doğrulamaktadır [110, 46].

GO örneğinde $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ civarında beklenen C–O–C (epoksi grubu) gerilme bandı, FTIR spektrumunda belirgin şekilde tespit edilmemiştir. Bu durum, literatürde bazı GO örneklerinde epoksi gruplarının ring-opening reaksiyonları ile başka fonksiyonel gruplara dönüşmesi veya sinyalin bükülme titreşimleriyle çakışarak spektral olarak bastırılması şeklinde açıklanmaktadır [46, 111]. Ayrıca FTIR cihazının çözünürlüğü, numune hazırlama koşulları ve GO'nun kısmi indirgenmesi gibi faktörler de bu pik kaybına neden olmuş olabilir.

rGO örneğinde spektrum neredeyse düz olarak görülmektedir. Bu durum:

- Oksijenli grupların büyük ölçüde giderildiğini,
- Grafen yapısının indirgenerek yeniden düzenli hale geldiğini gösterir.

Elde edilen bulgular, literatür ile uyumlu olup başarılı bir hidrotermal indirgeme işlemine işaret eder ve oksijen içeriğinin azaldığını doğrulamaktadır [111].

B-rGO spektrumunda:

- $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$: Kısmen korunan –OH grupları görülmektedir.
- $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$: O–H bükülme titreşimleriyle çakışabilecek, aynı zamanda B–O ile ilgili titreşim olabilir.
- $\sim 1110 \text{ cm}^{-1}$: Bu bant literatürde B–C bağlarına karşılık gelmekte olup, bor katkısının yapıya başarıyla dahil olduğuna işaret etmektedir. B–C bağına atfedilen $\sim 1110 \text{ cm}^{-1}$ bandının sivri değil de genişletilmiş olması, bor katkısı sonrası oluşan yapısal düzensizlikle ilişkilidir. Heterojen katkı bölgeleri nedeniyle FTIR spektrumunda geniş bantlar ve düşük şiddetli sinyaller ortaya çıkması literatürde daha önce de rapor edilmiştir [65, 112]. B–C titreşimi bor katkısının başarılı olduğunu ve karbon matrisine

kimyasal olarak entegre olduğunu göstermektedir. Bu pik, yalnızca bor katkılı örnekte gözlemlendiğinden katkılama özgü bir ayırt edici bant olarak değerlidir.

Grafik üzerinden genel karşılaştırmalı değerlendirmesi Çizelge 7.1’de yer almaktadır:

Çizelge 7.1. Grafit, GO, rGO ve B-rGO’ya ait FTIR spektrumları karşılaştırması

Örnek	Fonksiyonel Grup Sinyalleri	Oksijen İçeriği	Değerlendirme
Grafit	Yok / Belirsiz	Çok düşük	Saf karbon
GO	Zengin (OH, COOH, C–O–C)	Yüksek	Başarılı oksidasyon
rGO-H	Yok / Çok zayıf	Düşük	Başarılı indirgeme
B-rGO-H	OH + B–C	Orta	Başarılı bor katkılama

Yukarıdaki FTIR bulguları, ilgili her örneğin yapısal özelliklerine karşılık gelen karakteristik pikleri başarıyla yansıtmaktadır. Bu spektral değişiklikler, kullanılan sentez ve indirgeme yöntemlerinin materyalin yüzey kimyasını nasıl etkilediğini doğrudan göstermektedir. Özellikle B-rGO örneğinde bor katkısının FTIR ile doğrulanabilir olması, katkılamanın yapıya etkisini kanıtlayan önemli bir bulgudur.

7.1.2. Kompozit film numuneleri

PVA matrisi içerisine farklı oranlarda GO, rGO ve B-rGO ilavesiyle hazırlanan kompozit filmlerin yapısal etkileşimleri ve fonksiyonel grup değişimleri, FTIR ile analiz edilmiştir. FTIR spektrumları, katkı malzemelerinin polimer matrisiyle olan etkileşimlerini, fonksiyonel grup yapılarındaki değişimi ve indirgeme/katkılama süreçlerinin etkisini değerlendirmek amacıyla incelenmiştir. Değerlendirmelerde, %20 PEG katkısı göz önünde bulundurulmuştur.

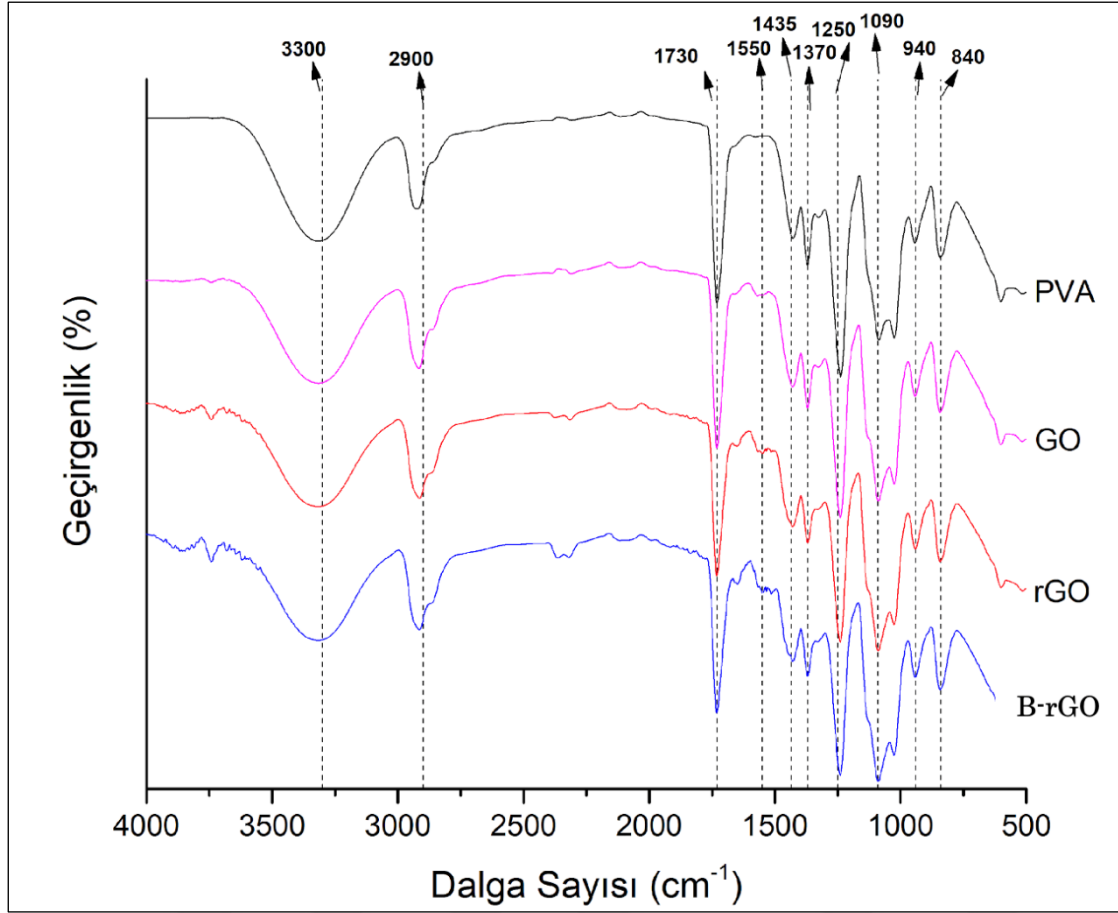
Çizelge 7.2. PVA spektrumlarında gözlenen karakteristik bantlar ve karşılık gelen titreşim modları [113, 114]

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup/ Titreşim	Gözlem ve Yorum
3300 cm ⁻¹	–OH gerilme titreşimi	Bu geniş ve yoğun pik, PVA zincirinde bulunan –OH gruplarına karşılık gelir. Bu grup, moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağlarının varlığını gösterir. Spektrumun bu bölgesi, polimerin hidrofilik doğasını ve su ile etkileşimini de yansıtır.

Çizelge 7.2. (devam) PVA spektrumlarında gözlenen karakteristik bantlar ve karşılık gelen titreşim modları [113, 114]

2900 cm ⁻¹	CH ₂ asimetrik gerilmesi	Bu pik, alifatik CH ₂ gruplarının titreşiminden kaynaklanır ve PVA'nın ana karbon zincirinin yapısal sağlamlığını gösterir. Asimetrik gerilme genellikle simetriğe göre daha yüksek frekanslıdır.
1730 cm ⁻¹	C=O karbonil gerilmesi	Bu pik, PVA'nın üretim sürecinden kaynaklanan kısmen hidrolize olmamış polivinil asetat (PVAc) kalıntılarına işaret eder.
1650 cm ⁻¹	Su emilimi kaynaklı O–H bükülmesi	Bu bölgede görülen emilim genellikle PVA'nın çevreden su adsorbe etmesinden kaynaklanır. Bu özellik, PVA'nın nemi tutan (higroskopik) yapısını kanıtlar.
1435 cm ⁻¹	CH ₂ bükülmesi	CH ₂ gruplarının düzlem içi bükülme hareketine karşılık gelir. PVA zincirinin hareketli bölümlerindeki esnekliği temsil eder.
1370 cm ⁻¹	-OH bükülmesi, CH bükülmesi	OH ve CH gruplarının bağ açısı değişimlerine karşılık gelen bir bölgedir. Bu da zincirdeki yerel esneklik ve etkileşimlerin göstergesidir.
1250 cm ⁻¹	C–O gerilmesi (kristal yapı)	Bu pik, PVA'nın daha düzenli, kristalin bölgelerindeki C–O bağlarına karşılık gelir. Spektrumda bu pikin yüksekliği, kristallik derecesini değerlendirmek için kullanılır.
1090 cm ⁻¹	C–O gerilmesi, C–O–C, OH bükülmesi (amorfor yapı)	Bu bant, PVA amorf yapıya ait C–O titreşimlerini ve OH gruplarının bükülmelerini, PEG'in eter iskelesini gösterir. 1250 cm ⁻¹ ile karşılaştırıldığında bu pik, daha düzensiz (amorfor) yapıların varlığına işaret eder.
940 cm ⁻¹	CH ₂ bükülmesi	Zincir üzerindeki CH ₂ gruplarının yer değiştirmesini gösterir. Bu da polimer zincirinin dinamik davranışlarına dair ipuçları verir.
840 cm ⁻¹	C–C gerilmesi	Karbon iskeleti boyunca gerçekleşen gerilmeye karşılık gelir. Bu da polimerin temel omurga yapısının tanımlanmasında kullanılır.

3300 ve 2900 cm⁻¹ dalga sayılarındaki belirgin olarak gözlemlenen bantlar (Şekil 7.2.) PEG ve PVA'nın ana yapısal fonksiyonel gruplarını temsil eden ortak bantlardır. Literatürde PVA ve PEG'in FTIR spektrumlarında benzer bantlara sahip olduğunu ve bu bantların polimerlerin fonksiyonel gruplarını yansıttığını göstermektedir. Özellikle ~3300 cm⁻¹ bandı, hidrojen bağlarının varlığını ve bu polimerlerin hidrofilik doğasını gösterirken, ~2900 cm⁻¹ bandı metilen gruplarının varlığına işaret etmektedir [115].



Şekil 7.2. PVA ve kütlece %0,1 katkılı PVA/GO, PVA/rGO, PVA/B-rGO katkılı kompozitlerin FTIR spektrumu

FTIR spektrumunda saf PVA ve katkılı kompozitlerin 0,1 konsantrasyonu baz alınarak katkılar ile gözlemlenen değişiklikler aşağıda yorumlanmıştır:

- 3300 cm^{-1} civarında gözlenen –OH gerilme titreşimi, PVA örneğinde en şiddetli şekilde ortaya çıkarken, GO katkısıyla hafif bir azalma gösterir. rGO’da bu bant daha da zayıflamış, B-rGO’da ise belirgin şekilde azalmış ancak hala gözlemlenebilir durumdadır. Bu, katkılar ilerledikçe hidrojen bağlarının azaldığını, ancak B-rGO’da tamamen kaybolmadığını göstermektedir.
- 2900 cm^{-1} bandı, C–H gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Bu pik PVA’da orta şiddette iken, katkılar ile hafif zayıflama gözlemlenir.
- 1730 cm^{-1} civarındaki C=O gerilme titreşimi, PVA örneğinde belirgin bir pik olarak gözlemlenmektedir. Bu pik, GO katkısıyla daha da şiddetlenmekte olup, GO’nun yapısındaki karboksilik grupların katkısını yansıtır. rGO ve B-rGO ile bu bant şiddet

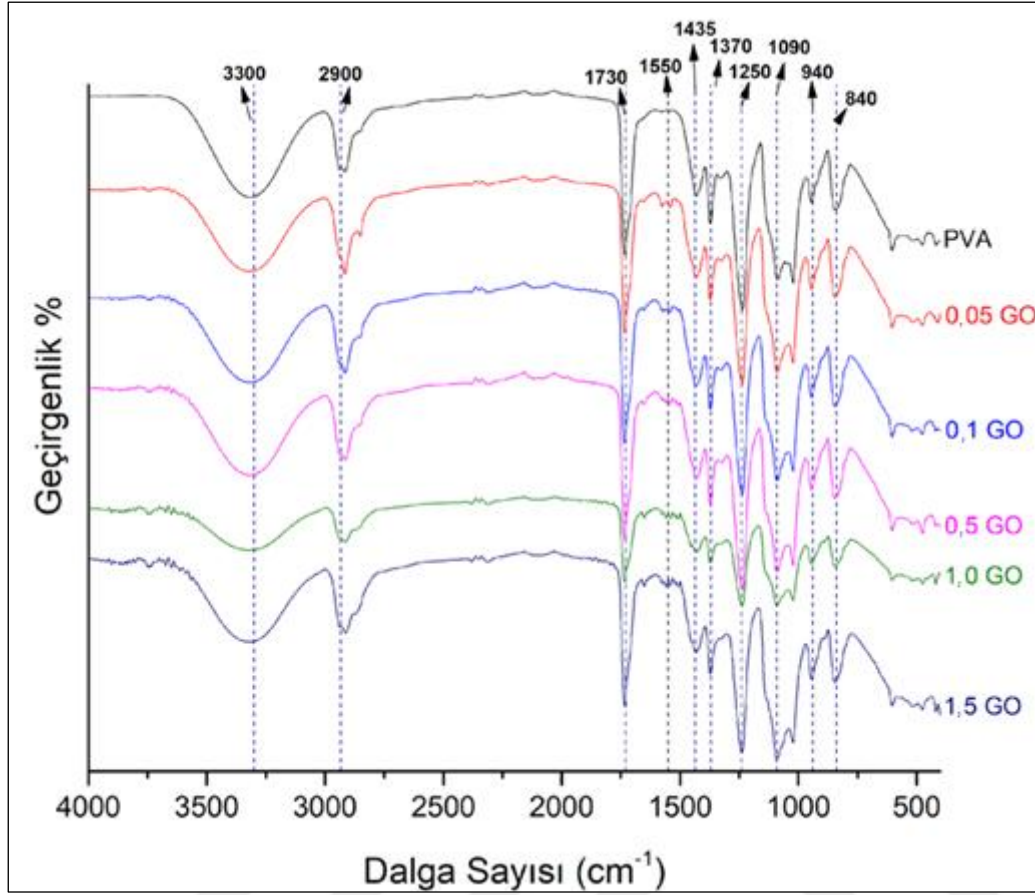
kaybetmekle birlikte tamamen ortadan kalkmaz; bu da indirgeme işlemi sonrası yapıda hâlâ bir miktar karbonil grubu kaldığını göstermektedir.

- 1550 cm^{-1} bölgesinde gözlenen $\text{C}=\text{C}$ aromatik halka titreşimi, GO'da oldukça zayıftır. Ancak rGO ve özellikle B-rGO katkısıyla bu pik belirgin şekilde artar. Bu durum, indirgenme işlemleri sonrasında sp^2 hibritleşmiş aromatik yapıların yeniden kazandığını göstermektedir.
- 1435–1370 cm^{-1} aralığında $\text{C}-\text{H}$ bükülmeleriyle ilişkili bantlar, tüm örneklerde gözlemlenmiştir.
- 1250–1090 cm^{-1} aralığındaki $\text{C}-\text{O}$ ve $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilme bantları, PVA ve GO örneklerinde oldukça güçlüdür. rGO katkısıyla bu bantlar zayıflarken, B-rGO örneğinde belirgin bir şekilde azalmıştır. Ancak B-rGO'da tamamen kaybolmamış, düşük şiddette de olsa gözlemlenmeye devam etmektedir. Bu, oksijenli fonksiyonel grupların indirgenme derecesini göstermektedir.
- 940 ve 840 cm^{-1} civarındaki bantlar PVA'nın kristalin yapısına işaret eder. Bu bantlar PVA'da oldukça belirgin iken, katkılar ile zayıflamıştır. Bu da katkı maddelerinin kristalin yapıların bozulmasına etkiği ettiğini göstermektedir.

Gözlemler ve değerlendirmeler literatür ile de örtüşmektedir [116, 117].

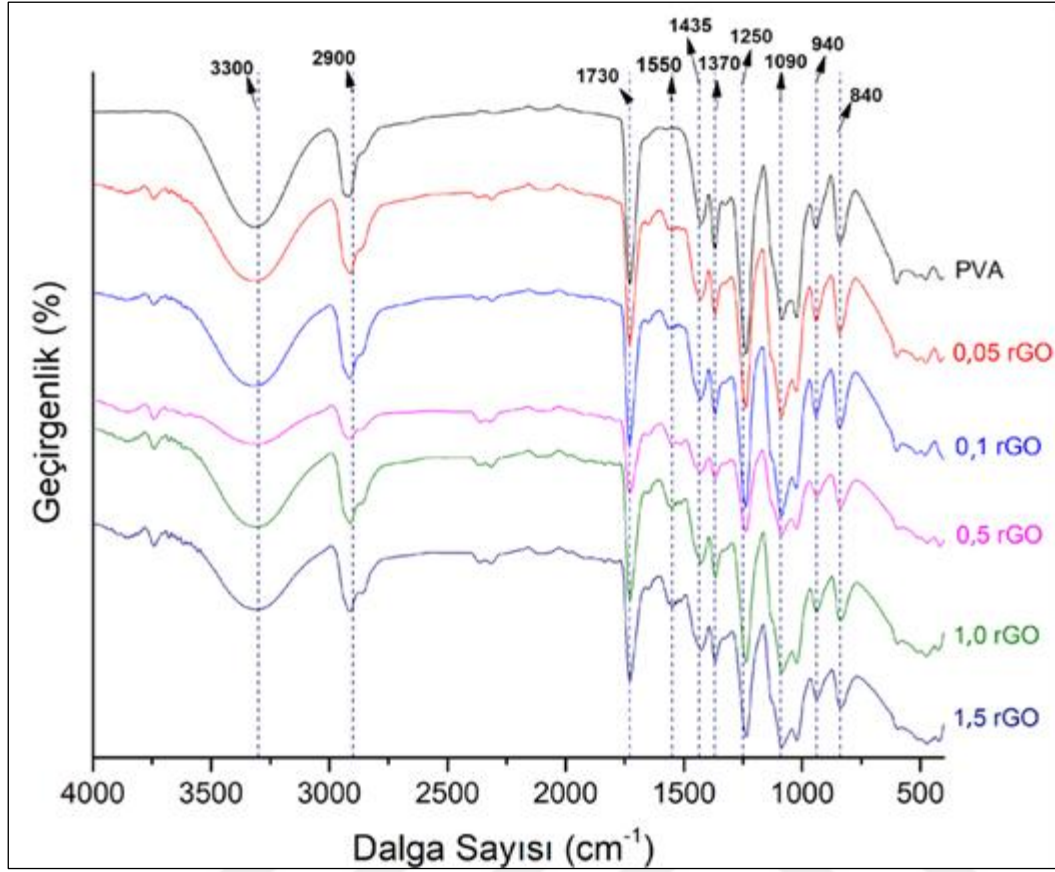
2360 cm^{-1} civarında gözlenen zayıf bantlar ise literatürde atmosferik CO_2 'nin numune yüzeyine adsorpsiyonu ile ilişkilendirilmiştir [118]. Bu bant, GO katkılı örneklerde zayıfken, rGO ve B-rGO örneklerinde daha belirgin hale gelmiştir. Bu durum, indirgeme sonrası yapının daha açık ve aktif hale gelmesiyle, yüzeyin CO_2 gibi molekülleri adsorbe etme kapasitesinin arttığını göstermektedir.

Şekil 7.3, Şekil 7.4 ve Şekil 7.5'te sırasıyla PVA-GO, PVA-rGO, PVA-B-rGO kompozitlerinin FTIR spektrumları yer almaktadır. Katkı oranlarının düşük tutulmuş olması nedeniyle, FTIR spektrumlarında baskın olarak PVA'nın karakteristik bantları gözlenmiş ve bu yapı, genel spektral davranışı domine etmiştir. Bu durum, katkılarının sınırlı konsantrasyonda kullanılması ve PVA/PEG matriksinin belirgin kimyasal yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Dolayısıyla katkılara özgü değişiklikler, çoğu zaman yalnızca bant şiddeti veya küçük frekans kaymaları şeklinde gözlenebilmektedir [119].



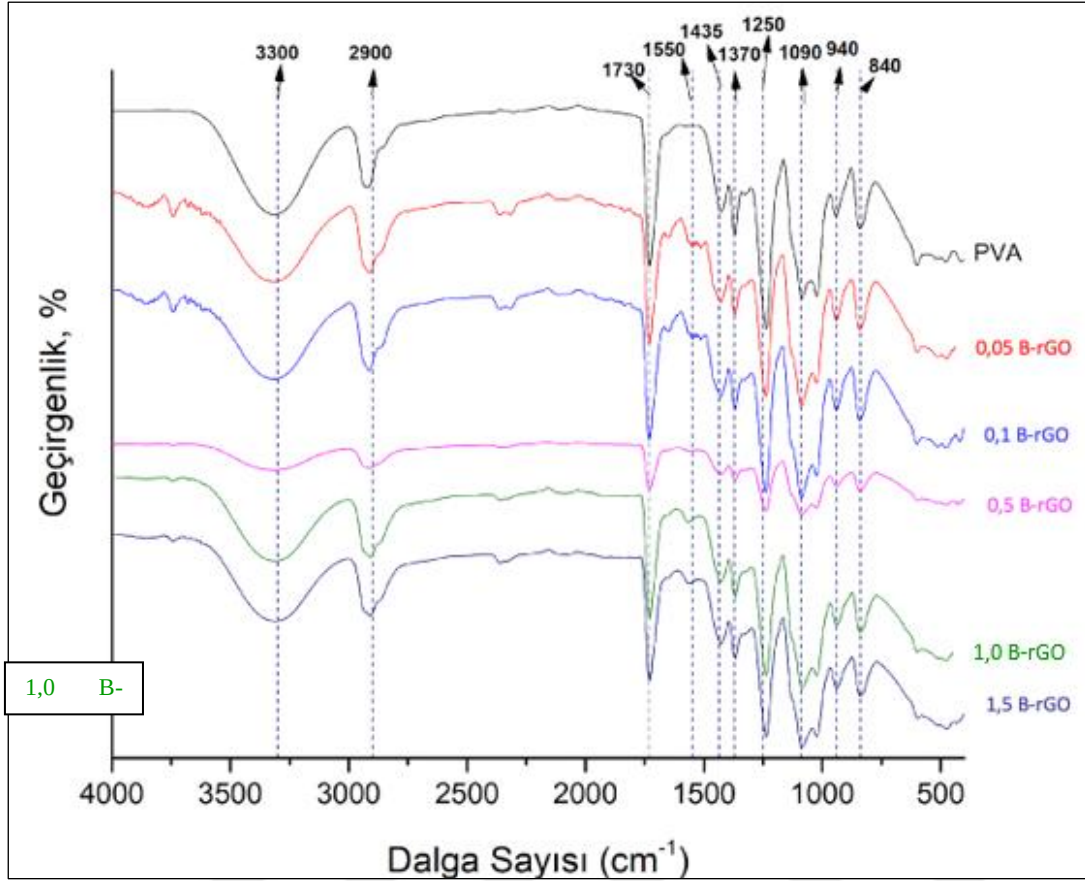
Şekil 7.3. PVA ve PVA/GO'ya ait FTIR spektrumu

Şekil 7.3'te GO'nun hidrojen bağları oluşturma potansiyeli, düşük oranlarda (%0,05–0,5) katkıda fayda sağlarken, yüksek oranlarda (%1,0–1,5) aglomerasyondan kaynaklı etkileşim azalmaktadır. PVA'nın kristalin yapısı, GO katkısıyla bozulmaktadır. %1,0 ve üzeri katkılarda kristallik bandı belirgin şekilde zayıflar. Fonksiyonel gruplar arası etkileşimler en yoğun olarak 0,1–0,5 % GO'da gözlemlenir, bu oranlar en uygun dağılıma işaret etmektedir. FTIR verileri, sadece katkı varlığını değil, GO'nun yapısal dönüşümünü de işaret etmektedir [120].



Şekil 7.4. PVA ve PVA/rGO'ya ait FTIR spektrumu

Şekil 7.4'te rGO katkısı, GO'ya kıyasla FTIR spektrumlarında oksijenli grupların azalması, aromatik yapıların artması ve hidrojen bağlarının zayıflaması ile kendini göstermektedir. rGO'nun artan katkısıyla FTIR piklerinin zayıfladığı ve bazı fonksiyonel grupların kaybolduğu gözlemlenmekte, bu durum rGO'nun indirgenmiş bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir [121].



Şekil 7.5. PVA ve PVA/B-rGO'ya ait FTIR spektrumu

Şekil 7.5'te PVA/B-rGO kompozitinde, oksijenli grupların azaldığı, FTIR'de -OH , C=O ve C-O-C piklerinin belirgin biçimde azaldığı görülmektedir. Literatürde de belirtildiği üzere aromatik sp^2 yapılar geri kazanılmış ve stabil hâle gelmiş, C=C pikleri daha belirgin konumdadır [122].

Bu çalışmada gerçekleştirilen FTIR analizleri, %20 PEG içeren PVA matrisi içerisine farklı oranlarda eklenen GO, rGO ve B-rGO katkılarının yapısal etkilerini açıkça ortaya koymuştur. PVA/GO, PVA/rGO ve PVA/B-rGO kompozitleri arasında FTIR spektrumlarında temel bantlar benzerlik göstermektedir. Katkıların varlığı, spektrumlarda özellikle -OH ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$), C-H ($\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$), C=O ($\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$), C=C ($\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$), ve C-O/C-O-C ($\sim 1250\text{--}1090 \text{ cm}^{-1}$) bantlarında şiddet değişimleri ve frekans kaymaları şeklinde gözlenmiştir. GO katkısı, matrise oksijenli fonksiyonel gruplar kazandırarak hidrojen bağlarını ve karbonil pikini belirginleştirirken; rGO ve B-rGO katkıları indirgenme derecelerine bağlı olarak bu grupların yoğunluğunu azaltmıştır. Özellikle B-rGO sisteminde -OH ve C=O bantlarındaki zayıflama, yüzeydeki oksijenli grupların büyük ölçüde elimine

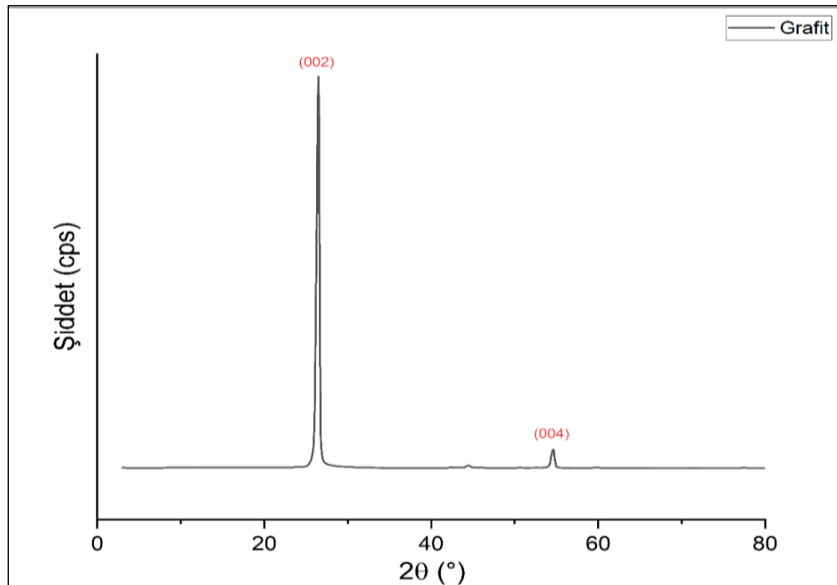
olduğunu göstermektedir. Buna karşılık, C=C aromatik halka titreşiminde artış gözlenmiş ve bu durum, indirgenme sonucunda sp^2 hibritleşmiş yapıların geri kazandığını işaret etmektedir. Ayrıca, 840 cm^{-1} bölgesinde kristalin yapıya ait bantların GO, rGO ve B-rGO katkılarıyla zayıflaması, katkıların PVA zincir düzenini bozarak sistemi daha amorf hale getirdiğini ortaya koymuştur. FTIR verileri genel olarak, katkıların yalnızca varlığını değil, aynı zamanda indirgenme derecelerini ve fonksiyonel grup dönüşümlerini de yansıtmıştır. Bu sayede katkıların moleküler düzeydeki etkileri net biçimde tanımlanmıştır.

Bu bulgular, ilerleyen bölümlerde diğer karakterizasyon yöntemleriyle de desteklenerek yapı-özellik ilişkileri daha kapsamlı biçimde değerlendirilecektir.

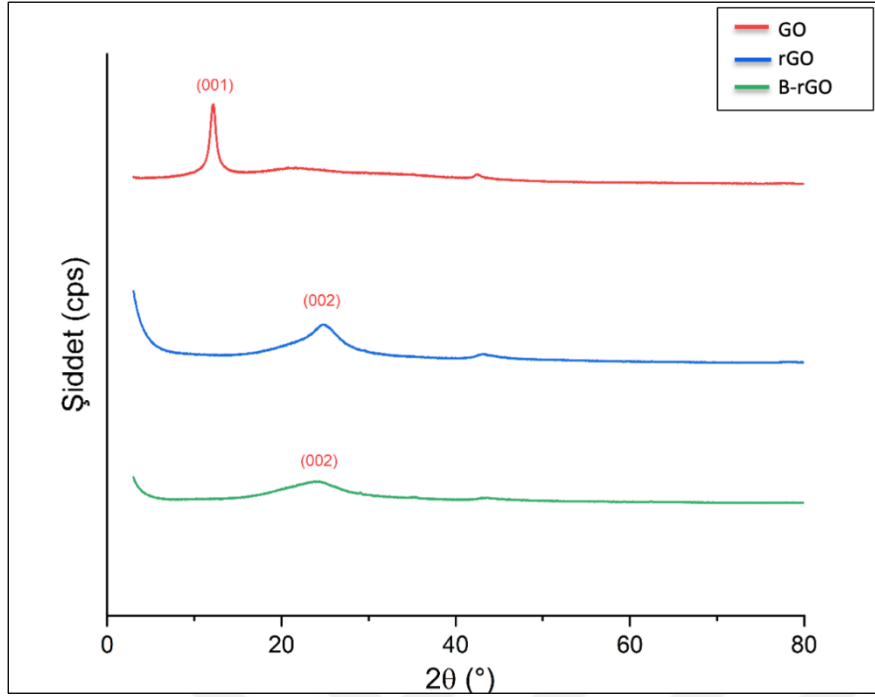
7.2. XRD Analizi

7.2.1. Sentez numuneleri

Grafit, XRD deseninde karakteristik olarak $2\theta \sim 26,48^\circ$ ve $54,6^\circ$ civarında gözlemlenen keskin kırınım pikleri sergilemektedir. Bu pikler, sırasıyla grafitin (002) ve (004) düzlemleriyle ilişkilendirilir ve tipik olarak düzlemler arası mesafe $d \sim 3,4\text{ Å}$ ve $1,7\text{ Å}$ 'dir [123]. Çalışmada ölçülen $2\theta \sim 26,48^\circ$ ve $d \sim 3,4\text{ Å}$ değeri literatürle örtüşmektedir (Şekil 7.6).



Şekil 7.6. Grafitte ait XRD desenleri



Şekil 7.7. GO, rGO ve B-rGO'ya ait XRD desenleri

GO için $2\theta \sim 12,16^\circ$ piki ve düzlemler arası d mesafesi $7,3 \text{ \AA}$ olarak tespit edilmiştir. Literatürde de GO nanomalzemelerinin üretim yöntemine ve oksidasyon derecesine bağlı olarak $9-12^\circ$ arasında bir ana pik ((001) düzlemi) sergilediği bildirilmiştir [124]. Bu durum grafit düzlemleri arasına oksijen içeren fonksiyonel grupların (hidroksil, karbonil, karboksil, epoksi, vb.) girdiğini veya yapısal kusurların oluşarak doğal grafitin GO'ya dönüştüğünü göstermektedir [125].

Hidrotermal indirgenme işleminden sonra rGO piki $2\theta \sim 23,72^\circ$ civarında gözlemlenmiş ((002) düzlemi, yeniden oluşan tepe noktası fakat grafitte göre daha geniş) ve bu, $d \sim 3,8 \text{ \AA}$ katmanlar arası mesafeye karşılık gelmektedir. GO'da gözlemlenen $7,3 \text{ \AA}$ 'lık d mesafesinden bu seviyeye düşüş, indirgeme işlemleri sırasında oksijenli fonksiyonel grupların uzaklaşmasıyla katmanlar arası boşluğun daralmasından kaynaklanmaktadır [59].

Hidrotermal indirgenme ve bor katkılama ile sentezlenen B-rGO piki ise $2\theta \sim 24,64^\circ$ değerinde ((002) düzlemi) ve d mesafesi $6,62 \text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir. Hidrotermal indirgeme ve bor katkılama süreçleri sonrası yapısal düzensizliğin artması, kristalitenin azalması ve FWHM (bir pikin maksimum yüksekliğinin yarısındaki genişliği) değerinin genişlemesi nedeniyle bu pik grafikte zayıf, geniş bir tepe olarak görünmüştür. Bu durum literatürde B-rGO benzeri yapılar için de rapor edilmiştir [126]. Ayrıca bor katkısının

katmanlar arası bağlantıları sıkılaştırması ve yapısal kararlılığı artırması durumu literatürle uyumludur [65].

İndirgeme işlemi yetersiz kaldığında veya indirgeme kademeli gerçekleştiğinde, XRD deseninde GO'ya ait 10° civarında zayıf bir tepe varlığını sürdürebilir. Bu, indirgenmenin tam gerçekleşmediğinin bir göstergesidir [46]. Çalışmada bu pik gözlemlenmemiş ve indirgemenin başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür.

Grafit, yüksek kristallik ve iyi düzenlenmiş bir yapıya sahip olduğu için GO'dan daha düşük katmanlar arası mesafe değerine sahiptir. Grafitin oksitlenmesi ile grafen katmanları arasına giren oksijen grupları katmanlar arasındaki mesafeyi arttırdığı için GO numunesinin katmanlar arası mesafesi yükselmektedir. Bu katmanlar arası mesafe indirgeme sırasında oksijenlerin yapıdan ayrılmasıyla ise düşüş göstermektedir [127]. Bu analiz sonuçları, literatür bulgularıyla desteklenmektedir.

Katmanlar arası mesafe (d) Bragg yasası (Eşitlik 7.1) kullanılarak bulunur;

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (7.1)$$

- n merteye sayısı (genellikle 1 olarak alınır).
- λ X-ışınının dalga boyu.
- d Kristaldeki düzlemler arası mesafe.
- θ Düzlemle yansıyan X-ışınının (Bragg açısı) yaptığı açı.

Kristal boyutu Scherrer denklemi (Eşitlik 7.2) kullanılarak bulunur;

$$L_c = K\lambda/\beta \cos(\theta) \quad (7.2)$$

- L_c Kristal boyutu (koherans uzunluğu, yani kristalit boyutu).
- K bir şekil faktörü (genellikle 0.9-1.0),
- λ X ışını dalga boyu ($1.5406 \text{ \AA}$),
- B zirvenin FWHM'si (radyan cinsinden),
- θ 2θ tepe konumunun yarısı.

Katman sayısı (Eşitlik 7.3) aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır;

$$N=Lc/d \quad (7.3)$$

Çizelge 7.3. GO, rGO ve B-rGO'nun XRD desenlerinde gözlenen piklerin açıları ve hesaplanan değerler

Örnek	2θ	FWHM (°)	Katmanlar arası mesafe (d) (Å)	Kristal boyutu (Lc) (nm)	Katman sayısı (N)
Grafit	26,48	0,3929	3,4	20,8	62 katman
GO	12,16	0,806	7,3	9,9	14 katman
rGO	23,72	7,19	3,8	1,13	3 katman
B-rGO	24,64	6,62	3,6	1,23	3-4 katman

Tablodaki verilere göre;

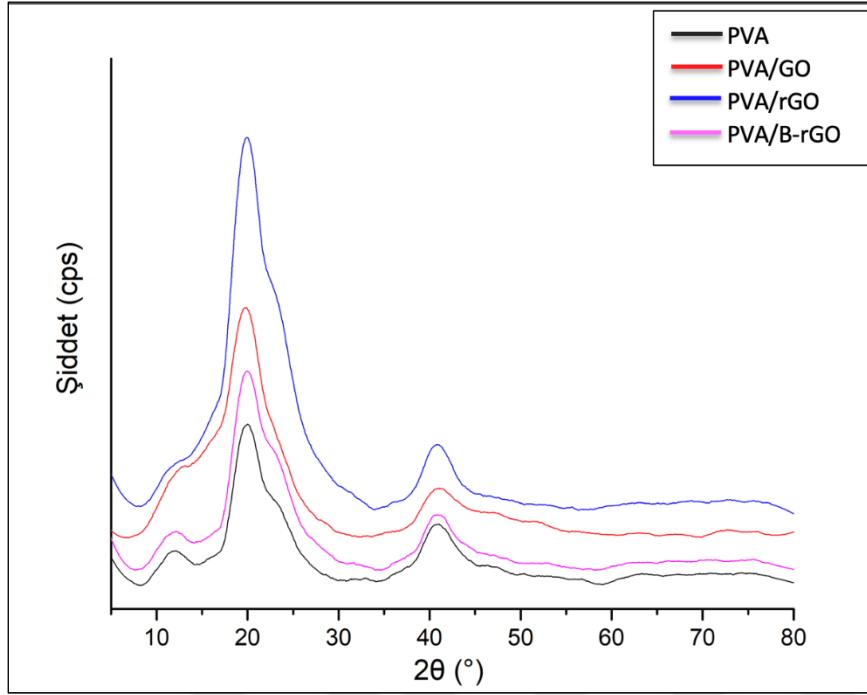
- Grafit için dar pik, ~0,34 nm arası d değeri ve çok katmanlı yapı,
- GO için düşük 2θ (10–12°) ve ~0,7 nm d değeri,
- rGO ve B-rGO için 2θ'nin 23–25° civarına kayması ve d'nin ~0,36–0,38 nm civarına düşmesi,
- Katman sayılarının grafen türevlerinde daha düşük, grafitte ise onlarca katman şeklinde çıkması

Literatürdeki bilgiler ile örtüşmektedir [59, 65, 127].

7.2.2. Kompozit numuneleri

X-ışını kırınımı (XRD) analizi, GO, rGO ve B-rGO katkılarının (ağırlıkça %0,1) PVA matrisi içerisindeki kristal yapı ve dağılım davranışları üzerindeki etkilerini ortaya koymuştur.

Saf PVA'nın XRD deseninde 2θ ~19–20° civarında belirgin bir pik, 2θ ~11,6° ve 2θ ~40–41° civarında daha zayıf iki pik daha gözlemlendiği literatürde belirtilmiştir [128]. Bu, PVA'nın yarı kristal yapısına işaret etmektedir. PVA/PEG karışımları da 20° civarında karakteristik pik göstermektedir [129]. İncelenen saf PVA ve kütlece %0,1 katkılı PVA-GO, PVA-rGO ve PVA-B-rGO kompozitlerine ait XRD desenleri Şekil 7.8'de yer almaktadır.



Şekil 7.8. PVA ve kütlece %0,1 katkılı PVA/GO, PVA/rGO, PVA/B-rGO kompozitlerin XRD desenleri

GO'nun karakteristik kırınım piki $2\theta \sim 10-12^\circ$ aralığında yer almaktadır. PVA-GO kompozitinde bu bölgede beklenen sinyalin neredeyse kaybolmuş olması, GO'nun PVA matrisiyle güçlü fiziksel etkileşimler kurarak bu zayıf kristalin yapıyı bastırdığını göstermektedir. Ayrıca, PVA'nın $\sim 19-20^\circ$ civarındaki pikin genişlemesi ve şiddetindeki artış, GO'nun PVA zincirlerinin düzenli paketlenmesini engelleyerek kristal çekirdeklenmesini artırdığını, ancak bu kristallerin düzensiz ve küçük yapıda kaldığını düşündürmektedir.

rGO katkısıyla kompozitte $2\theta \sim 24-26^\circ$ aralığında geniş bir bant gözlemlenmiş ve bu bant, PVA'nın ana piki ile örtüşerek daha geniş ve yüksek şiddetli bir kompozit pik oluşturmuştur. Bu yapı, rGO'nun katkı fazı olarak sistemde çok sayıda kristal çekirdeği oluşturduğunu, ancak bu çekirdeklerin düzensiz ve küçük kristalitler olarak yapılandığını düşündürmektedir [130]. Ayrıca, $2\theta \sim 12^\circ$ civarındaki sinyalin PVA-rGO kompozitinde de belirgin şekilde zayıfladığı görülmektedir. Bu durum, rGO'nun da PVA zincirleri üzerinde yapısal düzensizlik oluşturarak bu zayıf kristalin yapının bozulmasına neden olduğunu düşündürmektedir [130].

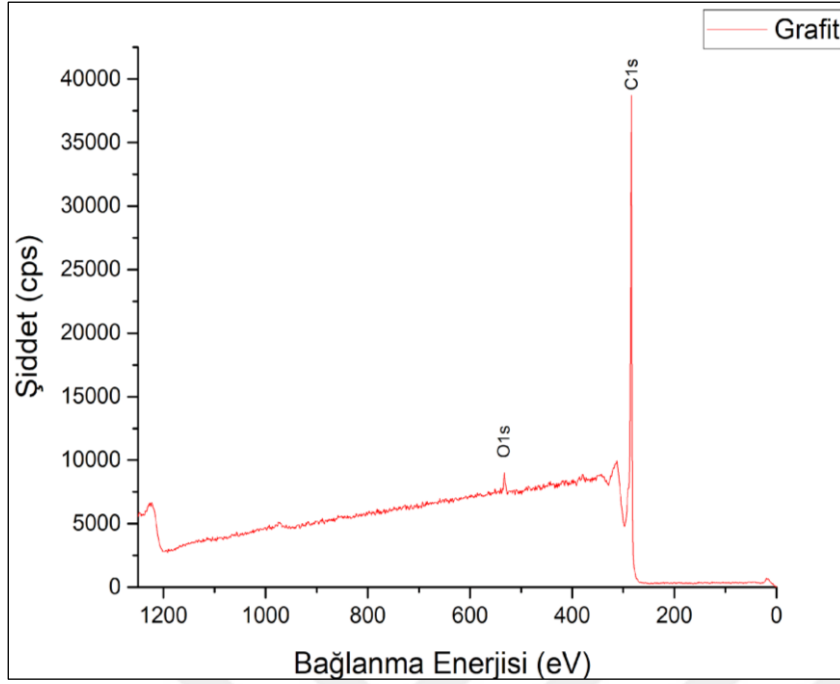
B-rGO katkılı kompozitlerde de 24–26° aralığında saçılma bandı gözlenmiştir. Bu bant PVA'nın ana pikiyle örtüşerek benzer genişlikte bir yapı oluşturmuştur. Pik şiddetinin çok az artması, daha az kristal çekirdeği bulunduğunu; pikin genişliğinin ise PVA ile neredeyse aynı kalması, katkının kristalit boyutunu belirgin şekilde artırmadığını düşündürmektedir [130]. Ayrıca, 2 θ 12° civarındaki sinyalin B-rGO katkılı sistemde PVA'ya oldukça benzer şekilde korunmuş olması, bor katkısının PVA zincirlerinin hizalanmasını bozmadığını ve kristal yapının sürdüğünü göstermektedir. Bu yapı, B-rGO'nun PVA ile daha dengeli ve yönlü bir etkileşim kurarak zayıf kristalin alanları koruduğunu desteklemektedir.

Sonuç olarak, XRD analizleri GO, rGO ve B-rGO katkılarının PVA matrisi içindeki kristal yapıyı farklı şekillerde etkilediğini göstermiştir. GO katkısı, zincir düzenini bozarak küçük ve dağınık kristal alanları oluşturmuş; rGO, daha fazla çekirdeklenme sağlamış fakat düzensiz yapıyı tam olarak giderememiştir. B-rGO ise zincir hizalanmasını koruyarak kristallliği büyük ölçüde koruyan ve katkı etkisini sınırlı tutan bir yapı sergilemiştir. Bu yapısal farklılıkların kompozitlerin mekanik ve optik gibi performans parametreleri üzerinde belirleyici etkileri olabileceği değerlendirilmektedir.

7.3. XPS Analizi

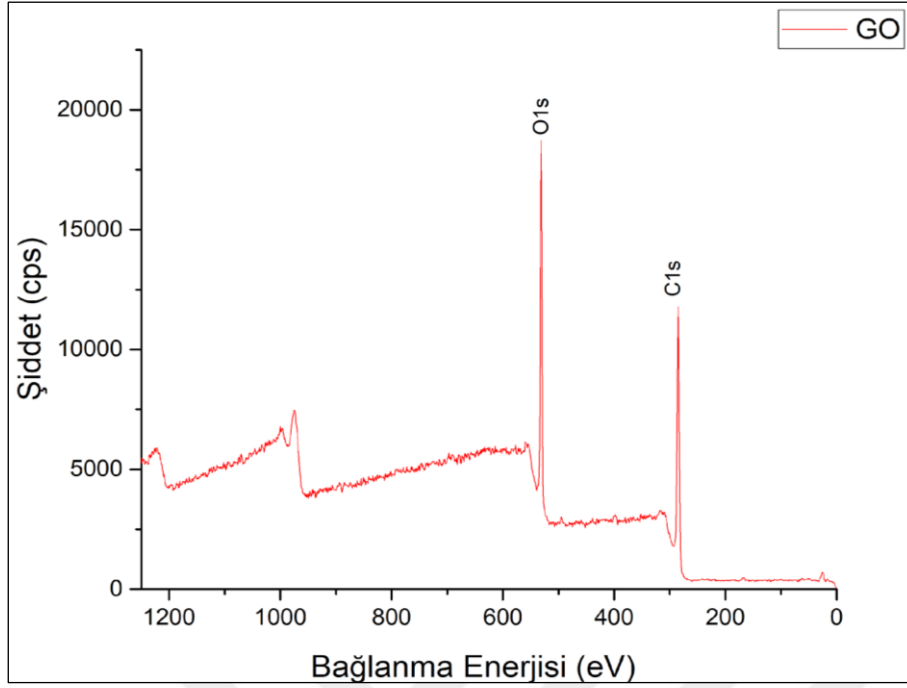
7.3.1. Sentez numuneleri

XPS ile elde edilen spektrumlar üzerinden atomik yüzdelere hesaplanarak C/O oranları ve indirgenme düzeyleri karşılaştırılmıştır.



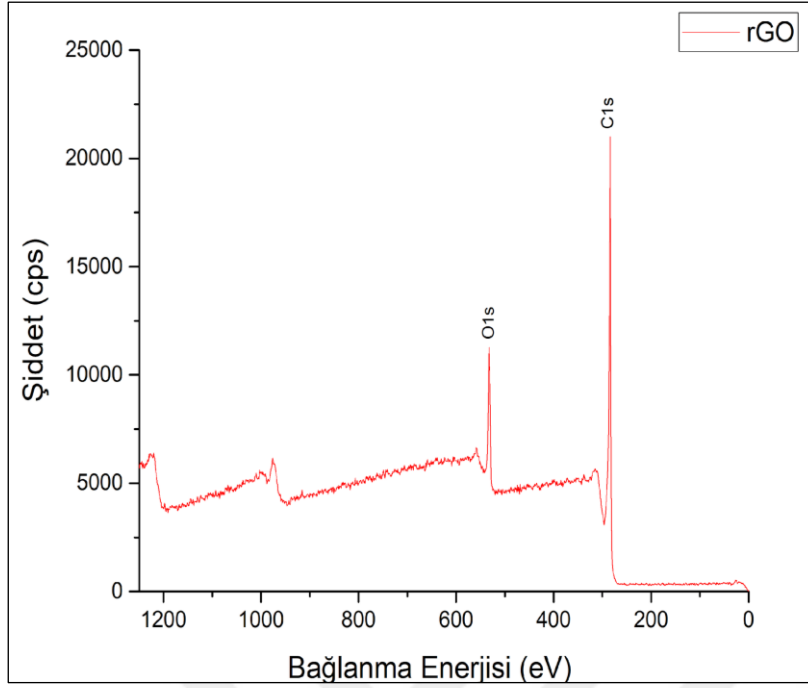
Şekil 7.9. Grafite ait XPS genel tarama spektrumu

Grafite örneğinin genel tarama spektrumuna göre (Şekil 7.9) C1s piki (~284.5 eV) çok belirgin ve yoğundur; bu da sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının ağırlıklı olduğunu göstermektedir. O1s piki ise (~531–533 eV) oldukça zayıftır, bu da grafitin oksijen içeriğinin çok düşük olduğunu doğrulamaktadır. Yüzeydeki atomik bileşim %98,1 karbon (C1s) ve %1,9 oksijen (O1s) olarak ölçülmüştür. Bu değerler, grafit yüzeyinin büyük ölçüde saf karbon atomlarından oluştuğunu ve yalnızca sınırlı düzeyde yüzey oksidasyonu içerdiğini göstermektedir. Morgan (2021) tarafından karbon bazlı malzemelerin XPS karakterizasyonuna yönelik yapılan çalışmada, grafit ve grafen benzeri malzemelerin C1s spektrumlarının genellikle tek bir sp^2 pikinden oluştuğu ve yüzey oksidasyonunun analiz kalitesine bağlı olarak çok düşük düzeylerde görüldüğü belirtilmiştir [131]. Ayrıca Xie ve Chan (2022) tarafından yapılan bir başka çalışmada da hem grafen hem de grafit örneklerinde C1s spektrumunun 284.5–284.8 eV civarında dar bir pik şeklinde gözlemlendiği ve yüksek saflık durumunda oksijenli bileşiklerin spektruma katkı vermediği vurgulanmıştır [132].



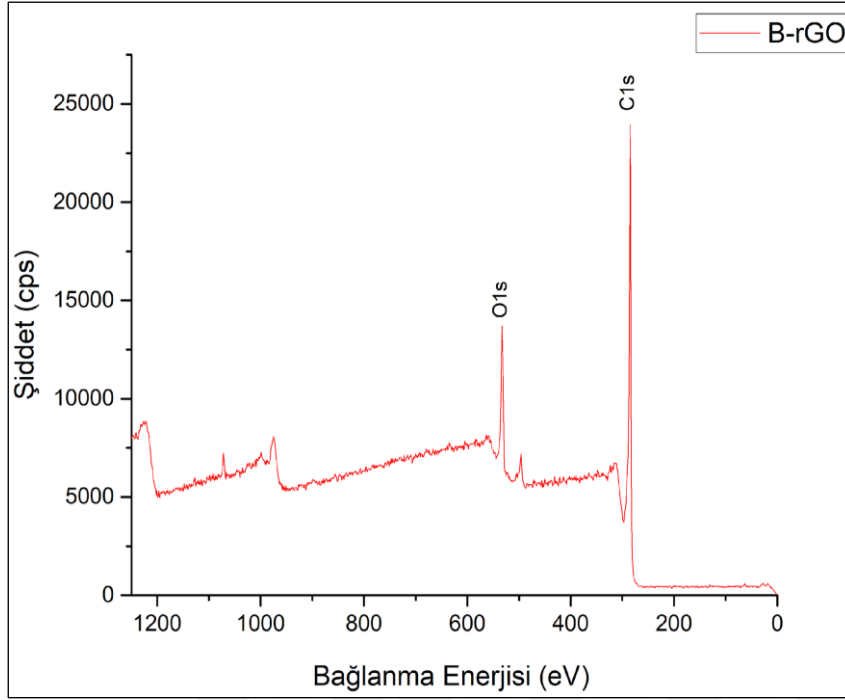
Şekil 7.10. GO'ya ait XPS genel tarama spektrumu

GO'ya ait genel tarama spektrumunda (Şekil 7.10), C1s (~284.5 eV) piki görülmüştür; ancak grafitte göre daha düşüktür. Buna karşın O1s piki (~531 eV) grafitte göre çok daha yoğundur, bu da GO'nun oksijen içeren fonksiyonel gruplar (epoksit, hidroksil, karboksil) ile zenginleştiğine işaret etmektedir. Yüzeydeki elementlerin atomik oranları C1s: %66,3, O1s: %31,5, N1s: %2,0 ve S2p: %0,3 olarak ölçülmüştür. Sonuçlar, oksidasyon sürecinin etkili olduğunu göstermekte ve literatür ile uyum göstermektedir [133].



Şekil 7.11. rGO'ya ait XPS genel tarama spektrumu

rGO'ya ait genel tarama spektrumunda (Şekil 7.11), C1s pikinin belirgin şekilde yüksek, O1s pikinin daha düşük olması indirgemeye işaret etmektedir. C1s: %86,0 ve O1s: %13,7 değerleri, yaklaşık olarak C/O oranının 6,3 olduğunu göstermektedir. Bu, GO'ya göre çok daha düşük oksijen içeriği anlamına gelir. Yapının önemli ölçüde indirgenmiş olduğu ve oksijenli fonksiyonel grupların büyük ölçüde uzaklaştırıldığı anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar, literatürde bildirilen başarılı indirgeme düzeyleri ile de uyumludur [134].



Şekil 7.12. B-rGO'ya ait XPS genel tarama spektrumu

B-rGO'ya ait XPS genel tarama spektrumunda (Şekil 7.12) görülen C1s (~284.5 eV) belirgin ve baskın bir piktir. Bu, yapının büyük ölçüde sp^2 hibritleşmiş karbonlardan oluştuğunu ve başarılı bir indirgeme gerçekleştiğini göstermektedir. O1s (~531 eV) ise GO'ya kıyasla daha düşük, ancak rGO ile benzer düzeyde; bu da indirgeme sırasında oksijenli grupların büyük ölçüde uzaklaştırıldığını ancak yapıda hâlâ az miktarda oksijenli fonksiyonel grup kaldığını göstermektedir. Yüzeydeki elementlerin atomik oranları C1s: %85,1 ve O1s: %13,6 değerleri, yaklaşık olarak C/O oranının 6,3 olduğunu göstermektedir bu da klasik rGO değerleri ile uyumludur. Spektrumda açık bir B1s piki (~190–193 eV) görülmemiştir. XPS gibi yüzey analiz tekniklerinde aşağıdaki sebeplerden kaynaklı bor gözlemlenmeyebilir.

- Bor atomları yüzey yerine tabaka içine gömülü olabilir.
- Gerçek bağlanma sadece belirli bölgelerde (örneğin kenarlar, kusurlar) gerçekleşmiş olabilir.
- Sentez esnasında borun bir kısmı bağ yapmamış veya yıkanmış olabilir.
- XPS'in algılama sınırı ve duyarlılığı elementin bağ türüne göre değişir.

B1s bölgesinde net bir sinyal elde edilememesi, söz konusu sınırlayıcı faktörlerle ilişkilendirilmektedir.

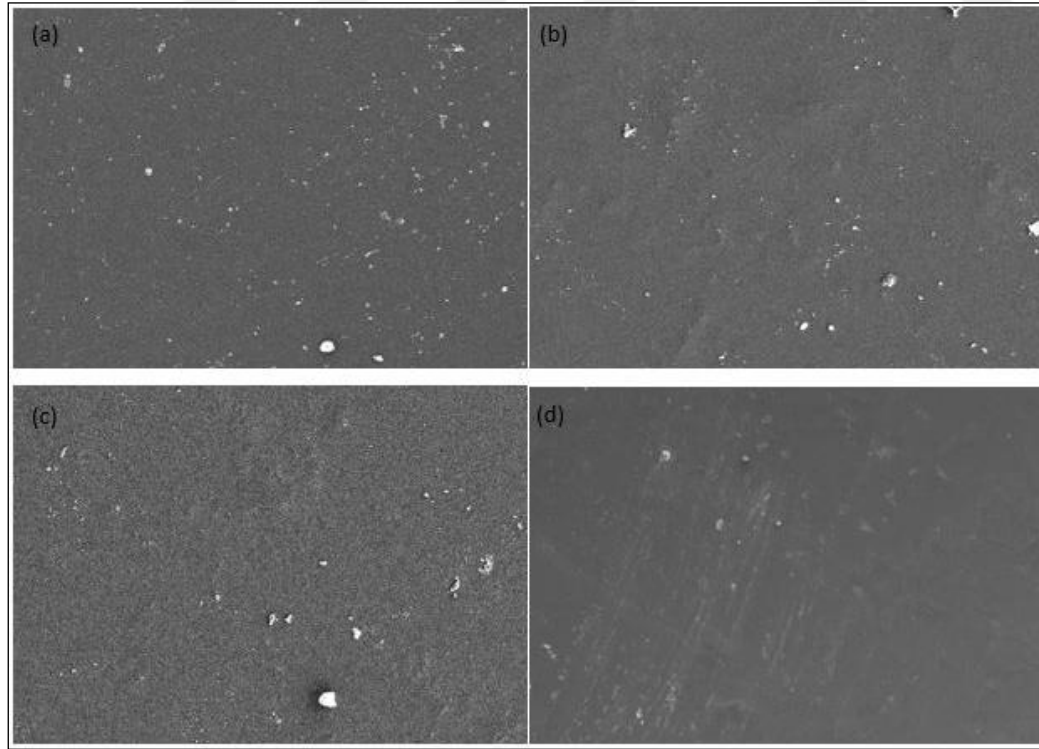
Sonuç olarak, XPS verileri kullanılan sentez ve indirgeme yöntemlerinin grafen bazlı yapıların yüzey kimyasını kontrol etmede etkili olduğunu ve yapıların hedeflenen şekilde modifiye edildiğini göstermektedir.

7.4. SEM-EDS Analizi

7.4.1. Kompozit numuneleri

Bu çalışmada, PVA matrisi içerisinde %0,1'lik GO/rGO/ B-rGO dağılım karakteristikleri ve elementel bileşimleri SEM ve EDS analizleri ile kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

%0,1 katkı oranlarındaki GO, rGO ve B-rGO'nun PVA matrisi içindeki dağılımını ve yüzey morfolojisini karşılaştırmalı olarak değerlendirmeye olanak tanımıştır.



Şekil 7.13. PVA ve %0,1 katkılı kompozitlerin SEM görüntüleri x5000 (a) PVA, (b) PVA/GO, (c) PVA/rGO, (d) PVA/B-rGO

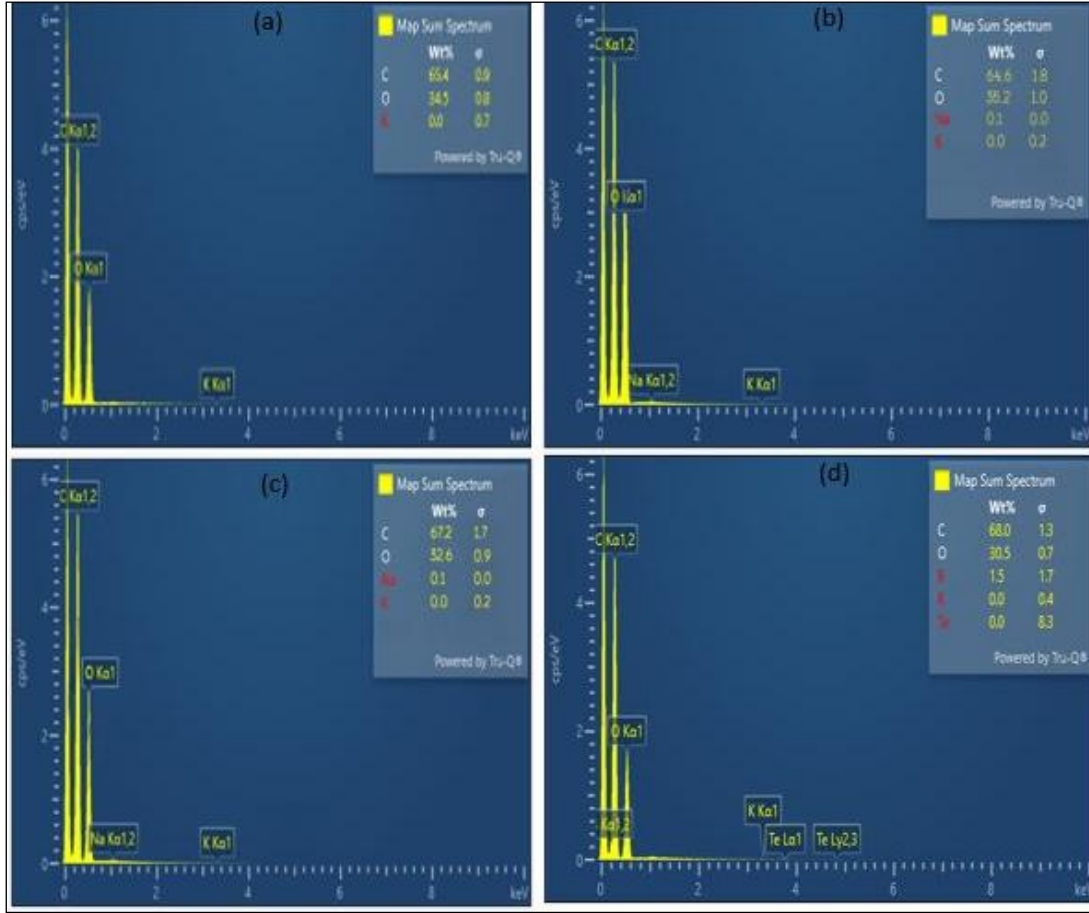
Saf PVA numunesine ait SEM görüntülerinde (Şekil 7.13a), yüzeyin oldukça düzgün ve homojen bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Matris üzerinde büyük bir partikül, aglomerasyon veya belirgin bir yüzey pürüzlülüğü tespit edilmemiştir. Yüzeyde, mikrometre düzeyinde dağılmış bazı parlak lekeler veya nodüler yapılar dikkati çekmektedir. Bu oluşumlar: kuruma/film oluşturma sürecinde PEG'in kısmi faz ayrışmasıyla yoğunlaştığı bölgeler olabilir ya da PVA nodüllerinin yüzeyde lokal birikimi şeklinde açıklanabilir. Bu yapıların boyut ve dağılım bakımından düzenli olmaması ve düşük yoğunluklu olması, genel homojenliği bozacak nitelikte bir faz ayrımı olmadığını göstermektedir.

GO katkılı yapının SEM görüntülerinde (Şekil 7.13b) saf PVA'ya kıyasla daha pürüzlü ve dalgalı bir yüzey yapısı sergilediği gözlemlenmiştir. GO'nun matriste homojen dağıldığı, görüntülerde büyük yığınlara rastlanmamasından anlaşılmaktadır.

rGO katkılı PVA filminin SEM görüntülerinde (Şekil 7.13c) yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve yer yer mikrometre boyutuna yakın koyu bölgelerin ortaya çıktığı tespit edilmiştir. rGO'nun, içerdiği daha az oksijenli grup nedeniyle PVA matrisiyle etkileşiminin daha zayıf olması beklenmektedir [135]. Bu da çözeltide karıştırma sırasında rGO'nun birbirleriyle daha fazla etkileşip bazı bölgelerde küçük aglomereler oluşturmaya neden olabilir. Görüntülerde tespit edilen koyu yığınlar, ışın demetini daha fazla soğurdukları için dolgu yüklü alanlar olarak değerlendirilebilir. Ancak bu alanların boyutları genellikle $\sim 1-3 \mu\text{m}$ aralığında olup çok büyük boyutlu kümeler şeklinde değildir.

PVA/B-rGO kompozitin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 7.12d), PVA/B-rGO filminde, rGO'lu filme kıyasla belirgin aglomerasyon bölgeleri saptanmamıştır. Dolgunun genel dağılımı oldukça uniform görünmüş; film yüzeyinde keskin faz ayrımları veya boşluklar gözlenmemiştir. Bu da B-rGO'nun matrise iyi entegre olduğunu göstermektedir.

Saf PVA ve kütlece %0,1 PVA/GO, PVA/rGO, PVA/B-Rgo kompozitlerin kimyasal bileşimleri EDS analizleriyle incelenmiştir. Tüm numunelerde temel olarak karbon (C) ve oksijen (O) elementleri belirlenmiş; katkı olarak eklenen elementler de kompozisyon üzerinde gözlenmiştir. PVA ve %0,1 katkılı kompozitlerin EDS spektrumları Şekil 7.13'te yer almaktadır.



Şekil 7.14. PVA ve %0,1 katkılı kompozitlerin EDS spektrumları (a) PVA, (b) PVA/GO, (c) PVA/rGO, (d) PVA/B-rGO

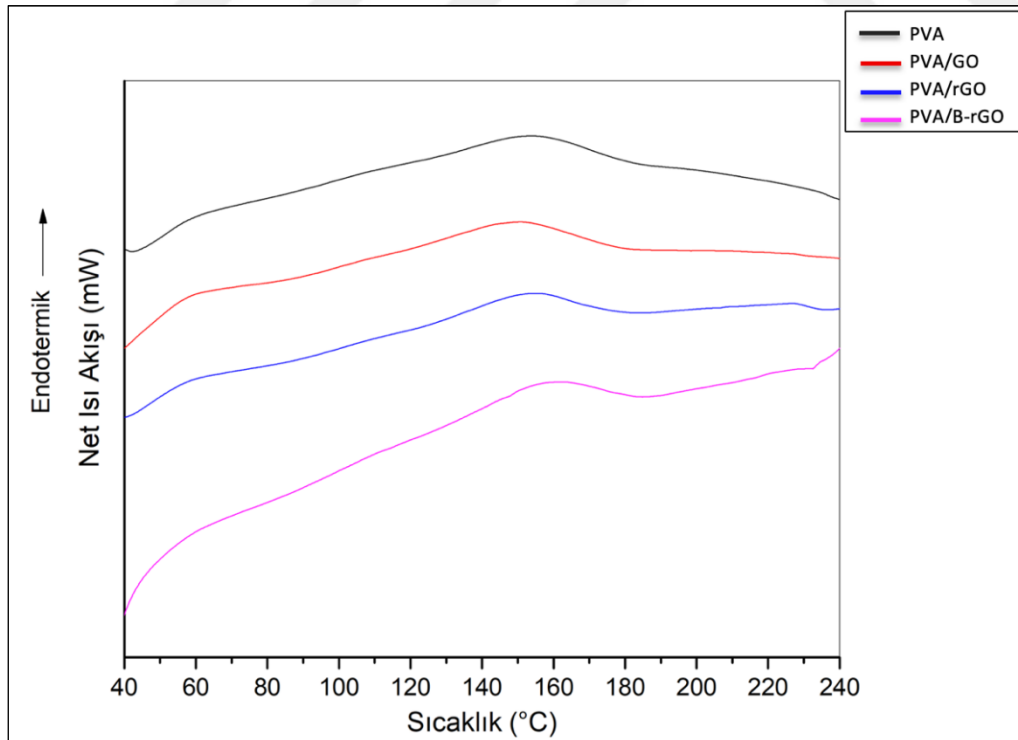
Saf PVA numunesinde ve PVA/GO kompozitinde, EDS analizinde karbon ve oksijen elementleri yoğun olarak tespit edilmiştir (Şekil 7.14a ve 7.14b). GO katkılı numune, katkının yapısında saf PVA zincirine göre daha fazla oksijenli grup bulundurmasından kaynaklı oksijen yüzdesini bir miktar arttırması beklenmiş ve oksijen oranının %34,5'ten %35,2'ye çıktığı görülmüştür. Bu değişim, GO katkısının kimyasal yapıya uygun bir şekilde O kazandırdığını göstermektedir. PVA/rGO kompozitinin EDS sonuçlarında ise (Şekil 7.14c) beklendiği üzere PVA/GO'ya göre daha düşük oksijen içeriği göstermiştir. rGO, GO'nun indirgenmiş hali olduğundan yapısında daha az oksijen fonksiyoneli barındırmaktadır. rGO katkılı filmin spektrumunda atomik O yüzdesi ~%32 ölçülmüştür; bu değer GO'lu filmin %35 seviyesinden belirgin şekilde düşüktür. C/O atom oranı rGO'lu filmde ~2,1 olarak hesaplanmıştır ki bu, GO'lu filmdeki ~1,8 değerine kıyasla bariz bir artıştır. Söz konusu artış, indirgeme işleminin etkisiyle oksijen gruplarının bir kısmının uzaklaştırıldığı bir göstergesidir. PVA/B-rGO kompozitinde ise (Şekil 7.15d) ana elementler karbon ve oksijen olmuştur. Bu numune, katkı olarak bor elementi %1,5

oranında tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, borun matrise başarıyla entegre edildiğini doğrulamaktadır. Tüm EDS analizlerinde, kompozitlerin ana yapı taşlarının karbon ve oksijen olduğu doğrulanmıştır. Bor katkılı kompozitte ise borun varlığı başarılı bir katkı işlemini göstermektedir. EDS analizlerinden elde edilen bu bulgular, kompozitlerin hedeflenen kimyasal yapıya büyük ölçüde sahip olduğunu ve katkı maddelerinin matrise entegre olabildiğini göstermektedir.

SEM–EDS sonuçlarına göre %0,1 katkılı GO, rGO ve B-rGO’nun PVA matrisi içinde başarıyla yer aldığını değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, literatürde benzer PVA matrisli GO/rGO/B-rGO nanokompozit çalışmalarında bildirilenlerle uyumludur [65, 135].

7.5. DSC Analizi

Kompozit numunelerin termal davranışlarını belirlemek amacıyla DSC analizleri gerçekleştirilmiş elde edilen termo-gramlardan camsı geçiş (T_g) ve erime (T_m) sıcaklıkları okunarak katkı maddelerinin polimer matrise etkileri değerlendirilmiştir.



Şekil 7.15. PVA ve kütlece %0,1 katkılı PVA/GO, PVA/rGO, PVA/B-rGO kompozitlere ait DSC eğrileri

Çizelge 7.4. PVA ve ve kütlece %0,1 katkılı PVA/GO, PVA/rGO, PVA/B-rGO kompozitlere ait T_g ve T_m değerleri

Numune	T_g (°C)	T_m (°C)
PVA	~54°C	~154
GO	~55°C	~153
rGO	~53°C	~154
B-rGO	~54°C	~161

Şekil 7.15 ve Çizelge 7.4'te verilen PVA ve %0,1'lik GO, rGO ile B-rGO yüklemesi içeren kompozitlerin DSC analizleri neticesinde elde edilen bulgular; cam geçiş sıcaklığının (T_g) 53-55 °C aralığında sabit kaldığını göstermektedir. Saf PVA'da T_g ~54 °C olarak tespit edilirken, PVA-GO kompozitinde yalnızca ~55 °C düzeyinde hafif bir artış izlenmiştir; bu durum, GO'nun -OH ve -COOH fonksiyonel grupları aracılığıyla PVA zincirleri arasında nispeten zayıf da olsa yeni hidrojen bağları oluşturmaya rağmen, %0,1'lik düşük dolgu oranı nedeniyle toplam serbest hacimde anlamlı bir daralma meydana gelmediğini işaret etmektedir. rGO katkılı kompozitte ise indirgenme sırasında oksijenli grup yoğunluğunun azalması sonucu ara yüzey etkileşimleri zayıflamış ve T_g bir miktar (~53 °C) düşüş kaydetmiştir. B-rGO içeren örneklerde ise borun hem -OH hem de B-O...H etkileşimlerini kuvvetlendirdiği, zincir hareketini kısmen kısıtlayarak T_g 'yi saf PVA düzeyinde (~54 °C) stabilize ettiği gözlemlenmiştir.

Erime sıcaklığı (T_m) bakımından GO ve rGO takviyeli PVA filmlerinde T_m 'nin saf PVA'ya (~153–154 °C) eşdeğer olarak muhafaza edildiği, dolayısıyla düşük nanodolgu oranlarının kristalin düzen üzerinde belirgin bir müdahalede bulunmadığı anlaşılmaktadır. Buna karşın, B-rGO katkılı nanokompozitte T_m 'nin 161 °C'ye kadar yükselerek kristal çekirdeklenmesinin bor katkısı aracılığıyla kolaylaştığı sonucuna varılmıştır [136, 137].

Diğer katkı oranlarında da belirgin değişiklikler gözlemlenmemiş, DSC eğrileri EK 1'de yer almaktadır.

7.6. UV-Vis Analizi

Ultraviyole (UV) ışınları, elektromanyetik spektrumun 100–400 nm aralığında yer almakta olup gıdaların fiziksel ve kimyasal stabilitesini bozabilecek enerjiye sahiptir. Bu nedenle, gıda ambalajlarında özellikle 280–400 nm arasındaki UV-B ve UV-A dalga boylarına karşı etkili bariyer özellikleri istenmektedir. Saf PVA, yüksek şeffaflığı ve biyobozunur yapısıyla

evre dostu bir ambalaj malzemesi olarak öne çıkmasına rağmen, 250 nm ve üzerindeki dalga boylarında oldukça zayıf UV absorpsiyonu göstermektedir. Bu durum, PVA filmlerinin doğrudan UV geçirgen olması anlamına gelir ve gıdaların:

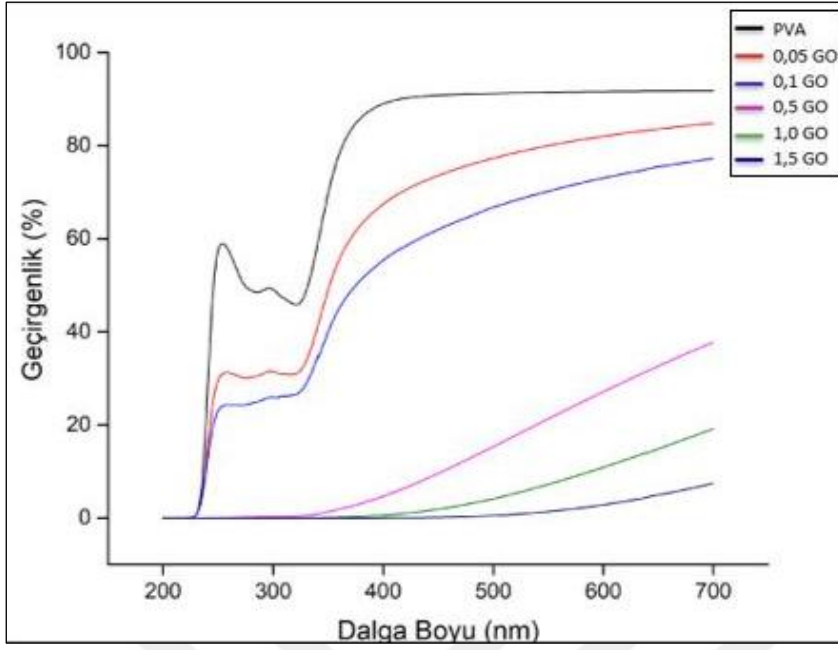
- Lipid oksidasyonu (yağların bozulması),
- Vitamin kaybı (zellikle A, C, E),
- Renk ve aroma bozulması gibi sorunlarla karėı karėıya kalmasına neden olabilmektedir [138].

Bu bağlamda, PVA matrisine GO, rGO ve B-rGO eklenerek özellikle 280–400 nm aralığındaki UV ışınlarına karėı etkin bir koruyucu bariyer oluğturma potansiyeli UV analizleri ile incelenmiğtir.

Bu alığma kapsamında saf PVA, PVA matrisli GO, rGO ve B-rGO ilavesiyle hazırlanan kompozitlerin UV ışığına karėı gösterdiği geçirgenlik performansları analiz edilmiğtir. PVA matrisine %20 oranında eklenen PEG katkısının, UV-Vis spektrumunda ölçüm bölgesi (250–800 nm) zerinde ihmal edilebilir düzeyde etkisi olduğu literatürden bilinmektedir [139]. Bu nedenle analiz yorumları PEG etkisi göz ardı edilerek yapılmığtır.

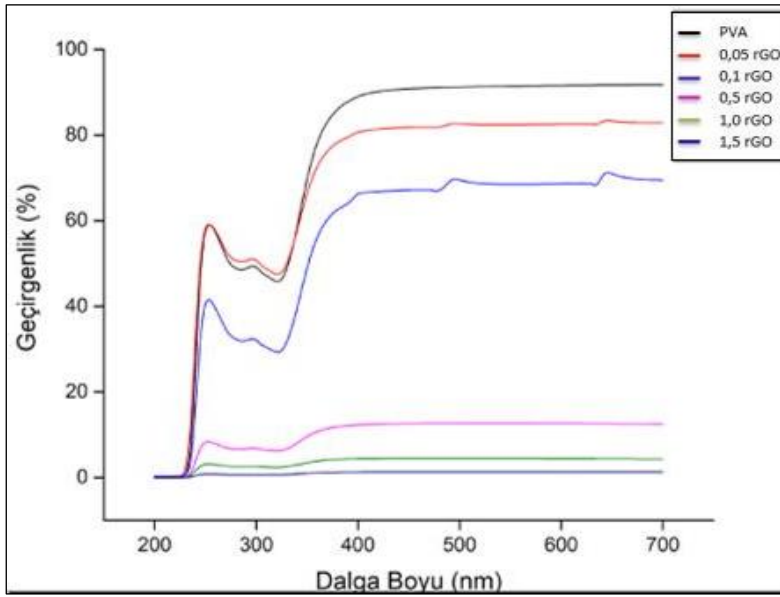
Saf PVA rneğinin UV-Vis spektrumunda, yaklaşık 250 nm zayıf bir absorpsiyon bandı gzlemlenmiğ; film genelinde ise %90’a yakın yüksek optik geçirgenlik elde edilmiğtir. Bu sonuç, PVA’nın yüksek ėeffaflıkta ve dğk UV absorpsiyonuna sahip bir polimer olduğunu desteklemektedir [140].

PVA matrisine GO eklenmesiyle UV-Vis spektrumlarında belirgin değiğiklikler meydana gelmiğtir. GO katkısı arttıkça, filmlerin optik geçirgenliği %90 seviyelerinden %0’a kadar dğğ gstermiğtir (ėekil 7.16). Özellikle 280–400 nm arası (UV-B ve UV-A) gıda ambalajı için kritik UV koruma alanı olarak kabul edililen bölgede etkisi net olarak grlmğtir.



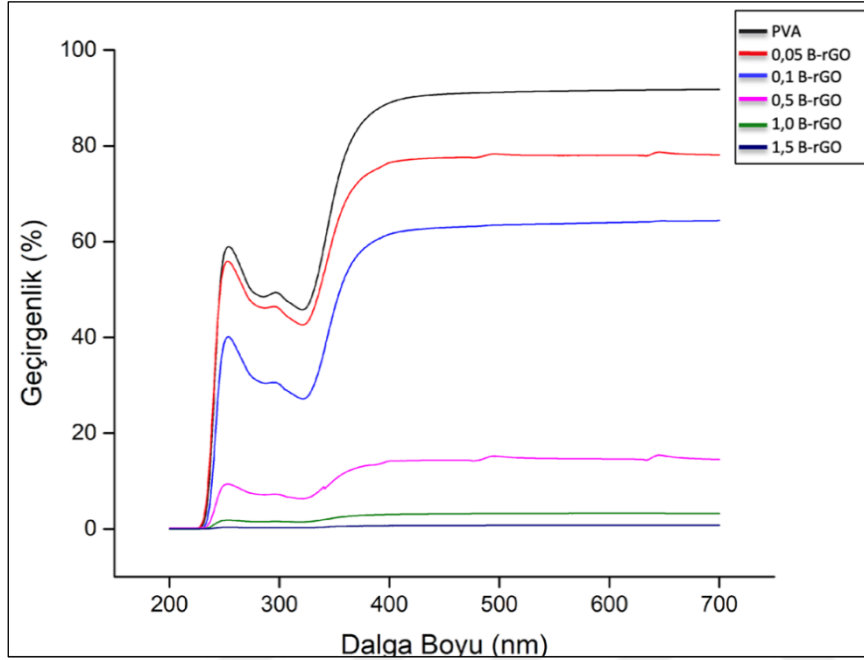
Şekil 7.16. PVA ve PVA/GO UV-Vis geçirgenlik spektrumu

rGO katkılı PVA kompozitlerinde; rGO oranı arttıkça, film örneklerinin optik geçirgenliği önemli ölçüde azalmıştır (Şekil 7.17). rGO katkısında da gıda ambalajı için kritik UV koruma alanının etkisi net olarak görülmüştür. Özellikle %0,5–1,5 rGO içeren filmlerde, geçirgenliğin ciddi oranda azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 7.17. PVA ve PVA/rGO UV-Vis geçirgenlik spektrumu

B-rGO katkılı kompozitler incelendiğinde: B-rGO ilavesiyle, filmlerin optik geçirgenliği %90 seviyelerinden %0–5 aralığına kadar düşmüştür (Şekil 7.18). B-rGO katkısında da gıda ambalajı için kritik UV koruma alanının etkisi net olarak görülmüştür.

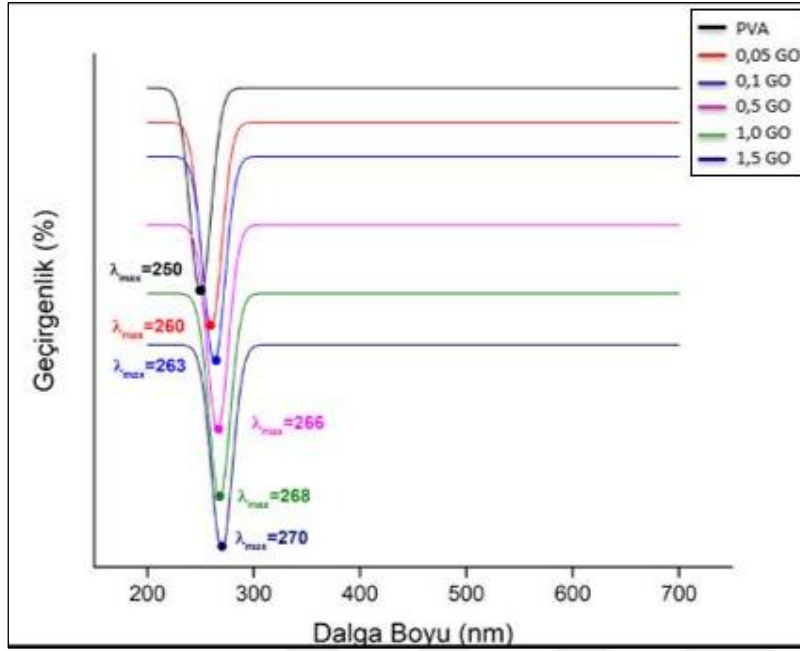


Şekil 7.18. PVA/B-rGO UV-Vis geçirgenlik spektrumu

Kırmızıya kayma (bathochromic shift), UV-Vis spektroskopisinde maksimum absorpsiyon dalga boyunun ($\lambda_{\max}$) daha uzun dalga boylarına doğru kayması olarak tanımlanır. Bu optik davranış, genellikle $\pi-\pi^*$ geçişlerinin artması ve sp^2 hibritleşmiş karbon yapılarındaki konjugasyon alanlarının genişlemesi ile ilişkilidir [141].

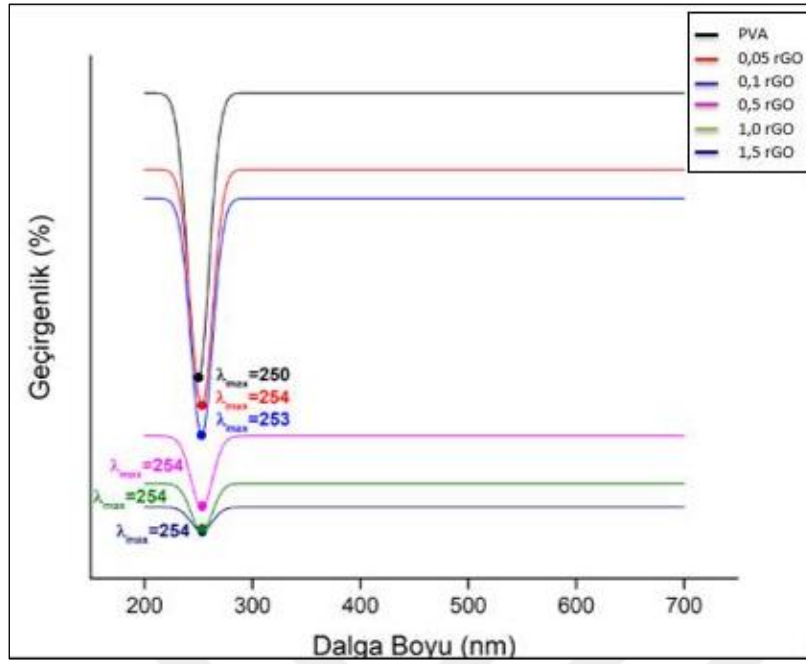
GO katkısında $\lambda_{\max}$ değerinin daha uzun dalga boylarına kayması, daha düşük enerjili fotonlarla absorpsiyon gerçekleştiğini gösterir. Bu da optik bant aralığının daraldığını, yani elektronların daha az enerjiyle uyarılabildiğini ifade eder. Bu etki, GO'daki oksijenli gruplar nedeniyle bozulan ancak genişleyen konjugasyon sistemiyle ilişkilidir. Öte yandan, rGO katkısı, GO'ya kıyasla daha sabit $\lambda_{\max}$ değerleri ile spektral olarak daha kararlı bir yapı sergilemiş ve bu da oksijenli fonksiyonel grupların azaldığına işaret etmektedir. B-rGO katkısı, rGO'ya benzer bir UV-Vis profil sunmakla birlikte, bor katkısı nedeniyle geçirgenlikte hafif bir düşüş gözlemlenmiş; ancak $\lambda_{\max}$ kayması minimum düzeyde kalmıştır.

GO, rGO ve B-rGO için $\lambda_{\max}$ değerlerinde kırmızıya kaymalar Şekil 7.18, Şekil 7.19 ve Şekil 20’de yer almaktadır:



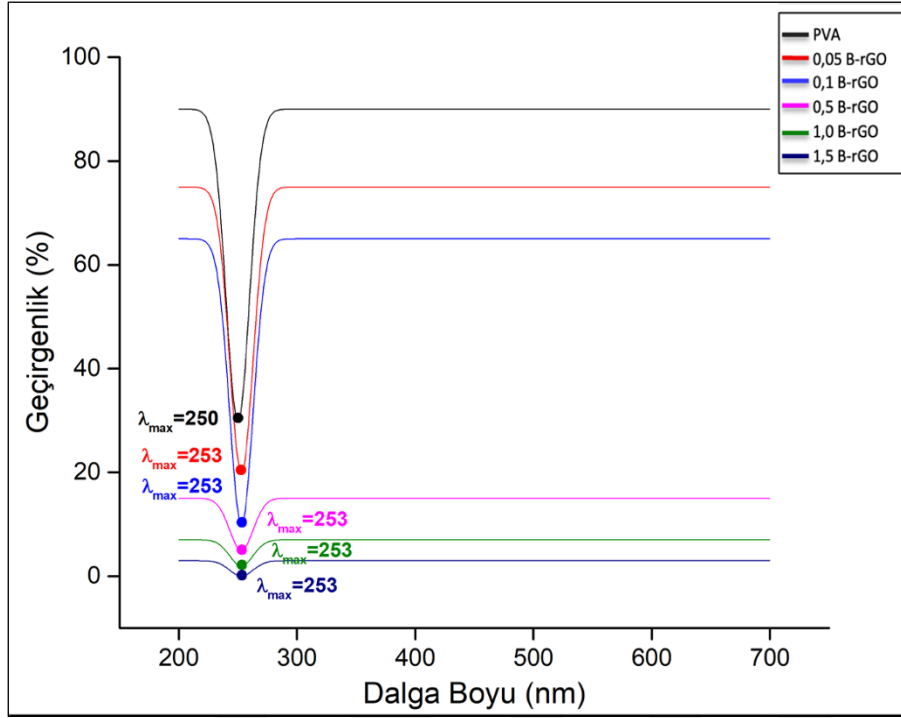
Şekil 7.19. PVA ve PVA/GO $\lambda_{\max}$ Değerleri

$\lambda_{\max}$ (maksimum absorpsiyon dalga boyu) değerleri, saf PVA’da yaklaşık 250 nm civarındayken, GO içeriğiyle birlikte (ağırlıkça %0,05-1,5) sırasıyla 260, 263, 266, 268 ve 270 nm’ye kaymıştır (Şekil 7.19). GO’daki oksijenli gruplar nedeniyle oluşan sp^2/sp^3 düzensizliği, aromatik yapıların daha yaygın ama daha düzensiz bir konjugasyon göstermesine neden olur. Bu da $\pi-\pi^*$ geçişlerinin daha düşük enerjiyle gerçekleşmesini sağlar [142]. rGO ve B-rGO gibi indirgenmiş sistemlerde ise π sistemleri daha düzenli ve kararlı bir yapı sunduğundan $\lambda_{\max}$ daha sabit kalır.



Şekil 7.20. PVA ve PVA/rGO $\lambda_{\max}$ Değerleri

GO katkısıyla karşılaştırıldığında, $\lambda_{\max}$ değerlerinde daha sınırlı değişiklikler meydana gelmiş; bu değerler 253–254 nm civarında sabitlenmiştir (Şekil 7.20). Bu durum, indirgeme işlemi sonucu oksijenli fonksiyonel grupların azalması ve konjuge π sisteminin kısmen yeniden oluşmasıyla, rGO'nun absorpsiyon karakterinin GO'ya kıyasla daha dengeli ve kararlı hale geldiğini göstermektedir. Nitekim literatürde de rGO'nun UV-Vis spektrumunun daha net ve stabil bir profil sergilediği rapor edilmiştir [143].



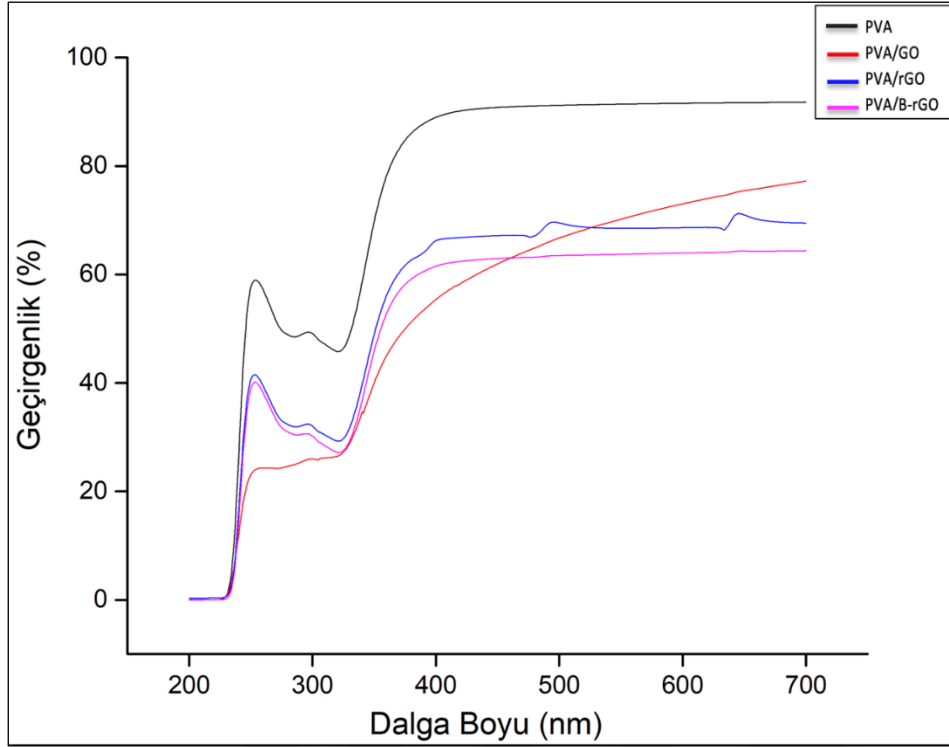
Şekil 7.21. PVA/B-rGO $\lambda_{\max}$ değerleri

$\lambda_{\max}$ (maksimum absorpsiyon dalga boyu) değerleri 253 nm civarında sabit kalmış ve bu yönüyle rGO katkılı sistemlere benzer bir spektral davranış sergilemiştir (Şekil 7.21).

Literatür bulgularıyla uyumlu olarak bor katkısı, sp^2 karbon yapıların elektron yoğunluğunu artırarak UV ışığının absorpsiyon kapasitesinde sınırlı bir artışa neden olmuştur. Ancak indirgenmiş yapıdaki π -konjugasyon sisteminin zaten oldukça düzenli olması nedeniyle, $\lambda_{\max}$ pozisyonunda belirgin bir kayma oluşmamıştır [61]. B-rGO katkısı ile hazırlanan kompozit filmlerin daha koyu renkli görünüm kazandığı gözlemlenmiş, bu görsel değişim, spektrofotometrik olarak da doğrulanmış ve geçirgenlikteki düşüşle uyumlu bulunmuştur.

Bu sonuçlar, GO'nun π sisteminde geniş ama düzensiz konjugasyon yapısına sahip olduğunu; rGO ve B-rGO'nun ise daha düzenli, kararlı yapılar sunduğunu ortaya koymaktadır.

Saf PVA ve kütlece %0,1 katkılı kompozitlerin UV geçirgenlik grafiği Şekil 7.22'de yer almaktadır.



Şekil 7.22. PVA ve kütlece %0,1 katkılı PVA/GO, PVA/rGO, PVA/B-rGO kompozitlerin UV-Vis geçirgenlik spektrumu

Şekil 7.22'e göre; PVA'ya kütlece %0,1 katkılarıyla dahi UV geçirgenliğinde belirli düşüşler gözlemlenmiştir. Görünür bölgede ise şeffaflıkta önemli kayıplar olmadığı tespit edilmiş ve görsel olarak da bu sonuçlar doğrulanmıştır.

GO katkılı PVA kompozitlerinde, katkı oranı arttıkça UV geçirgenliğinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Özellikle %0,1 GO oranında hem UV koruma hem de kabul edilebilir görsellik sağlanabilmiştir. Ancak %0,5 ve üzeri katkılarda, UV koruması önemli ölçüde artarken, görünür şeffaflık düşmüş ve film giderek daha opak hâle gelmiştir. Bu da ambalajın içeriğinin görsel olarak algılanmasını zorlaştıran bir faktördür.

rGO katkılı kompozitlerde, benzer şekilde düşük katkı seviyelerinde, UV geçirgenliği saf PVA'ya göre belirgin seviyede gerilerken, görünür şeffaflık yüksek düzeyde kalmış ve film hafif gri ancak yarı şeffaf yapısını korumuştur. rGO'nun spektral kararlılığı sayesinde λ_{max} değerleri daha sabit kalmakta ve görünür alandaki şeffaflık, GO'ya kıyasla daha az etkilenmektedir.

B-rGO katkılı sistemlerde, %0,1 oranında UV geçirgenlik önemli ölçüde gerilemiş; görünür şeffaflık orta seviyeye inmiştir. Film görünüm olarak belirgin koyulaşma göstermekte, bu durum renkli veya yarı opak ambalaj gerektiren uygulamalar için daha uygun hale getirmektedir. Daha yüksek B-rGO oranlarında ise film opaklaşmakta ve görsel şeffaflık ciddi şekilde azalmaktadır.

%0,1 katkı düzeyi, GO, rGO ve B-rGO sistemleri arasında UV bariyer etkisi ile görsel şeffaflık arasında optimum denge sağlayan oran olarak öne çıkmaktadır. rGO, bu oranlarda en yüksek görünür şeffaflığı sunarken, B-rGO katkısı ise daha belirgin koyuluk yaratmakta ancak UV absorpsiyon bakımından güçlü bir bariyer oluşturmaktadır.

Bu bulgular, grafen türevi katkı malzemelerinin, PVA bazlı kompozit filmlerin optik özelliklerini etkin şekilde modifiye edebildiğini ve özellikle UV koruyucu uygulamalar için bu sistemlerin potansiyel taşıdığını ortaya koymakta; aynı zamanda literatürle de uyum göstermektedir.

7.5. Mekanik Analizler

Bu çalışmada %0–1,5 aralığında GO, rGO ve B-rGO katkısı içeren PVA esaslı kompozit filmlerin mekanik özellikleri incelenmiştir.

Hazırlanan numuneler 2 cm genişliğinde ve 6 cm boyunda olacak şekilde kesilmiş ve çeneler arası mesafe yaklaşık 4 cm olacak şekilde tutturulmuştur (Resim 7.1 ve Resim 7.2). Hazırlanan her bir numuneden 3'er test, 50 mm/dk çekme hızında uygulanmıştır. Aşağıdaki sonuçlar hem deneysel veriler hem de literatür ile karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır. Veriler %95 güven aralığına (GA) göre değerlendirilmiştir. Testler ASTM D882 standartları ile uyumlu olarak gerçekleştirilmiştir.



Resim 7.1. Mekanik analiz için hazırlanan numune kesitleri



Resim 7.2. Mekanik ölçüm testi

Çizelge 7.5. PVA ve PVA/GO kompozitlerin mekanik özellikleri

GO (%)	Çekme Dayanımı (MPa± GA)	Kopma Uzaması (%)	Young Modülü (GPa)	Genel Yorum
0.00 (Saf PVA)	30,00±0,84	92,1±4,3	0,85±0,063	Zayıf ve gevrek yapı
0,05	30,03±1,32	92,6±2,22	1,82±0,072	Yüksek tokluk, rijit ve esnek yapı
0,1	28,50±1,2	106,0±9,34	1,90±0,104	En dengeli yapı
0,5	19,00±0,9	30,4±2,91	1,79±0,151	Aglomerasyon etkisi-rijit, düşük toklukta yapı
1,0	19,40±1,54	27,3±2,1	1,90±0,152	Rijit, kırılğan yapı
1,5	20,00±1,8	18,5±1,74	2,05±0,193	Çok rijit ve kırılğan yapı

Çizelge 7.5’deki sonuçlar incelendiğinde gözlemler ve yorumlar şu şekildedir;

GO katkılı PVA kompozitlerinde, katkı oranı arttıkça mekanik özelliklerde belirgin değişiklikler gözlemlenmiştir. Düşük oranlarda (%0,05, 0,10), GO’nun sahip olduğu fonksiyonel gruplar sayesinde matrisle kurduğu güçlü hidrojen bağları, Young modülünde sırasıyla %114 ve %123 oranında ciddi artışlar sağlamış; rijitlik belirgin şekilde artarken, çekme dayanımı ve kopma uzaması neredeyse sabit kalmış/hafifçe artmıştır. Bu aralık, rijitlik ve tokluk arasında optimum dengenin sağlandığı en verimli katkı aralığı olarak değerlendirilebilir.

%0,50 katkı oranında, GO’nun yüksek fonksiyonel grup yoğunluğuna ve yüzey enerjisine bağlı olarak matris içinde homojen şekilde dağılmakta zorlandığı ve katkılar arasında artan etkileşimler nedeniyle aglomerasyon eğiliminin güçlendiği anlaşılmaktadır. Bu durum, matris-katkı arayüzünde zayıf yük transferine neden olmuş; bu da çekme dayanımında %36,7 ve kopma uzamasında %67 oranında belirgin bir düşüşe yol açmıştır. Ancak, GO’nun yapıya entegre olmasıyla birlikte zincir hareketliliğinin kısıtlanması ve lokal sertlik bölgelerinin oluşması, Young modülünde %110 oranında artışla kendini göstermiştir. Lokal sertlik bölgelerinin oluşumu literatürde de bildirilmiştir [144]. Bu sonuç, yapının rijitliğini koruduğunu, fakat tokluk ve mekanik dayanım açısından kırılğan bir profile dönüştüğünü göstermektedir.

%1,0 ve %1,5 katkı oranlarında ise çekme dayanımı sırasıyla %35 ve %33,3 oranında azalmış, kopma uzaması %70’e varan düşüşlerle birlikte minimum seviyelere inmiştir. Buna karşın, Young modülünde sırasıyla %123 ve %141 artış gözlemlenmiştir. Bu durum, katkı oranı %1,0 ve %1,5 seviyelerine ulaştığında, çekme dayanımı ve Young modülünde önceki

düşüşe kıyasla yeniden bir artış eğilimi oluştuğunu göstermektedir. Bu eğilim, yüksek katkı düzeyinde GO levhalarının aralarındaki mesafenin azalmasıyla birlikte kısmen düzenli bir yapısal ağ oluşturmaları ve bu sayede yük transfer kabiliyetinin yeniden artması ile açıklanabilir [145]. GO, bu oranlarda artık aktif takviye fazı gibi davranmakta; rijitliği belirgin şekilde artırmaktadır. Buna karşın, kopma uzamasındaki düşüş eğilimi bu oranlarda da devam etmiştir. Bu durum, GO'nun fazlalığı nedeniyle polimer zincirlerinin hareket kabiliyetinin kısıtlanması, plastik deformasyon kapasitesinin azalması ve mikroyapıda daha sert/gevrek bölgelerin oluşması ile ilişkilendirilebilir [144]. Sonuç olarak, kompozit yapı %1,0 ve %1,5 katkı oranlarında daha rijit, ancak belirgin şekilde daha kırılğan ve düşük tok bir karakter sergilemiştir.

Bu gözlem, GO katkılı sistemlerde katkı oranı arttıkça yapısal bütünlüğün ve esnekliğin zayıfladığını, buna karşın rijitliğin yükseldiğini göstermektedir. Bu nedenle, optimal katkı oranının belirlenmesi, istenen mekanik performansın elde edilebilmesi açısından kritik bir parametredir.

Çizelge 7.6. PVA ve PVA/rGO kompozitlerin mekanik özellikleri

rGO (%)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Young Modülü (GPa)	Genel Yorum
0.00 (Saf PVA)	30,00±0,84	92.1±4,3	0.85±0,063	Zayıf ve gevrek yapı
0.05	19,54±0,93	93,28±4,9	2,23±0,111	Esnek ve rijit yapı
0.10	20,55±1,11	91,11±5,44	1,61±0,104	Orta dayanımlı rijit ve esnek yapı
0.50	17,98±1,34	52,26±4,71	1,01±0,065	Zayıf yapı- Aglomerasyon etkisi
1.00	20,52±1,63	77,30±6,6	1,67±0,142	Dengeli, dayanıklı yapı
1.50	22,07±1,61	98,37±8,7	1,64±0,135	Yüksek tokluk, esnek ve rijit yapı-Yüksek performanslı yapı

Çizelge 7.6'daki sonuçlar incelendiğinde gözlemler ve yorumlar şu şekildedir;

rGO katkılı kompozitlerde %0,05 ve 0,10 oranındaki katkılar, yüksek rijitlik ile esnekliğin birlikte sağlandığı dengeli bir yapı profili sunmuştur. %0,05 katkısında Young modülünde %162'lik ciddi bir artış elde edilirken, çekme dayanımı %34,9 oranında azalmış; kopma uzaması ise sabit kalmıştır. Bu durum, katkının rijitliği artırdığını fakat matrisle yeterli yük transferini sağlayamadığını, buna karşın esnekliğin korunduğunu düşündürmektedir. %0,10 oranında ise çekme dayanımındaki azalma %31,5, buna karşılık modülde %89 artış

gözlemlenmiş; kopma uzaması yine sabit kalarak yapının tok karakterini koruduğu anlaşılmıştır.

%0,50 oranında ise hem çekme dayanımı hem de kopma uzaması yaklaşık %40 oranında düşmüş, modül artışı ise yalnızca %18 ile sınırlı kalmıştır. Bu durum, katkının bu seviyede sistem içinde tam homojen dağılmadığını ve ara yüzey bağlarının yeterince güçlü kurulumadığını göstermektedir. rGO, GO'ya kıyasla daha düşük yüzey enerjisi sayesinde yüksek katkı oranlarında daha homojen bir dispersiyon eğilimi göstermektedir [146]. Ancak bu avantaj, %0,50 oranında tam olarak etkili olmamış, yer yer oluşan aglomerasyonlar nedeniyle yük transferi zayıflamış ve mekanik zayıflıklar ortaya çıkmıştır. Bu katkı seviyesinde rijitlik korunmuş olsa da tokluk ve dayanım özelliklerinde düşüş gözlenmiştir.

%1,0 katkı oranında modül %96 oranında artarken, çekme dayanımı %31,6 düşmüş, kopma uzaması ise %16 azalmıştır. Bu yapı, yüksek rijitlik sağlayan fakat sınırlı tokluk sunan bir karakterdedir. %1,5 katkısında ise sistem yeniden dengelenmiştir. Çekme dayanımı %26,4 düşerken, uzama %6,8 artmış ve modülde %92,9 artış sağlanmıştır. Bu oran, rijitlik, esneklik ve kısmen toparlanan dayanım sayesinde rGO katkılı sistemler içinde en dengeli ve yüksek performanslı yapı olarak öne çıkmaktadır.

Çizelge 7.7. PVA ve PVA/B-rGO kompozitlerin mekanik özellikleri

B-rGO (%)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Young Modülü (GPa)	Genel Yorum
0.00	30.00±0,84	92.1±4,3	0.85±0,063	Zayıf ve gevrek yapı
0.05	17.82±0,91	87.8±2,63	1.74±0,066	Esnek ve rijit yapı
0.10	19.67±1,13	119.47±5,1	1.92±0,098	Dengeli yapı
0.50	16.17±1,4	90.45±6,3	1.33±0,108	Zayıf yapı- Aglomerasyon etkisi
1.00	19.76±1,54	99.52±7,41	1.79±0,101	Dengeli, dayanıklı yapı
1.50	19.90±1,33	99.23±7,9	1.78±0,094	Yüksek tokluk, esnek ve rijit yapı-yüksek performanslı

Literatürde B-rGO üzerine yapılan çalışmalar sınırlı olmakla birlikte, bu yapının GO ile benzer fonksiyonel gruplar taşıdığı ve benzer yüzey etkileşimleri sergilediği görülmektedir [147]. Ancak bor katkısı, B-rGO'nun elektron yoğunluğunu ve yüzey enerjisini değiştirerek GO'dan farklı özellikler göstermesine neden olmaktadır. Bu yönüyle B-rGO, GO'ya yapısal olarak benzese de performans açısından ayrışan bir katkı malzemesi olarak değerlendirilmektedir. Literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmakla birlikte, B-rGO'nun yüzey fonksiyonelliği, elektron yoğunluğu ve kısmen korunan konjuge yapısı sayesinde,

mekanik performans açısından rGO'ya benzer davranışlar gösterdiği bildirilmektedir [148]. Bu çalışmada elde edilen mekanik veriler de B-rGO katkısının oranına bağlı olarak mekanik özellikler üzerinde belirgin etkiler yarattığını ortaya koymuştur.

Çizelge 7.7'deki sonuçlar incelendiğinde gözlemler ve yorumlar şu şekildedir:

B-rGO katkılı kompozitlerde, katkı oranına bağlı olarak rijitlik, esneklik ve tokluk arasında dikkat çekici bir denge gözlemlenmiştir. %0,05 katkı oranında çekme dayanımı %40,6 oranında azalmış, kopma uzaması %4,7 düşmüş; buna karşın Young modülünde %104'lük artış elde edilmiştir. Bu yapı, esnekliğin kısmen korunabildiği, ancak yük taşıma kapasitesinin zayıf kaldığı, rijit fakat düşük toklukta bir sistem sunmuştur. %0,10 katkı oranı hem rijitliğin hem de esnekliğin birlikte sağlandığı dengeli yapı olarak öne çıkmaktadır. Çekme dayanımı bu seviyede %34,4 oranında düşük seyretmiş; buna karşın kopma uzaması %29,7, Young modülü ise %125 oranında artmıştır. Bu veriler, bor katkılı rGO'nun yüksek yüzey fonksiyonelliği sayesinde ara yüzey etkileşimlerini artırarak matrise daha homojen dağıldığını ve deformasyon altında enerjiyi daha verimli şekilde yayabildiğini göstermektedir.

%0,50 katkı oranında ise çekme dayanımı %46,1 düşmüş, kopma uzaması %1,8 azalmış; modül artışı ise %56,5 artış ile sınırlı kalmıştır. Bu düşüşler, bu seviyede katkı-katkı etkileşimlerinin artması nedeniyle lokal aglomerasyon bölgelerinin oluştuğunu ve bu durumun mekanik zayıflıklara yol açtığını düşündürmektedir. Bu durum, dispersiyonun katkı oranına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.

%1,00 oranında modül %110,6 artmış, çekme dayanımı %34,1 düşük seyretmiş; buna karşılık uzama %8,1 oranında artmıştır. Bu toparlanma eğilimi, katkıların daha iyi dağılarak ara yüzey etkileşimlerini yeniden güçlendirmesiyle ilişkilendirilebilir. Ayrıca bu katkı düzeyinde zincir hareketliliğinin sınırlı kalmasına rağmen deformasyon sırasında oluşan gerilmenin daha dengeli dağılabildiği değerlendirilebilir. %1,50 oranı ise yüksek performanslı yapı olarak öne çıkmaktadır: çekme dayanımı %33,7 daha düşük olsa da kopma uzamasındaki %7,7'lik artış ve modülde %109,4'lük yükseliş, rijitlik ve esnekliğin birlikte sağlandığını göstermektedir. Bu oran, B-rGO katkısının hem mekanik denge hem de yapısal kararlılık açısından en uygun katkı seviyesi olduğunu ortaya koymuştur.

Bu çalışmadaki tüm kompozit örneklerde, PVA matrisine %20 oranında PEG plastikleştirici ilave edilmiştir. Literatürde PEG'in plastikleştirici etkisi incelendiğinde; PEG'in polimer zincirleri arasındaki etkileşimleri zayıflatarak zincir mobilitesini artırdığı gözlemlenmiştir. Bu durum kopma uzamasında artışa neden olurken, kristalitenin azalmasıyla birlikte çekme dayanımı ve Young modülünde düşüş meydana getirmektedir [149, 150, 151]. GO, rGO ve B-rGO nanotakviyelerin katkısıyla rijitlik sağlanmıştır. Bu nedenle, elde edilen mekanik veriler PEG katkısının dengeleyici etkisini ve nanotakviyelerin bu etkiyi optimize ettiğini göstermektedir.

Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde; kopma uzamasında sadece GO takviyesinde %0,5 katkısı itibarıyla düşüş gerçekleşmiştir. Katkılar ile çekme dayanımı düşmesine rağmen Young modülü ve kopma uzamasının genelde arttığı veya korunduğu gözlemlenmiştir. Das ve Prusty (2013), aglomerasyonun çekme dayanımını düşürdüğü, ancak modülün artabileceğini rapor etmişlerdir [152]. Bu durum;

- Aglomerasyonun çift etkisinden kaynaklanabilir; katkılar düzgün dağılmadığında aglomeralar oluşur, yük transferi bozulur, çekme dayanımı düşer. Diğer yandan bu aglomeralar yerel sertlik artışı sağlar, Young modülü artar.
- Kristalleşme / Zincir Hizalanması Etkisi olabilir; nanoparçacıklar belirli oranlarda kristal yapının düzenini değiştirebilir, uzama artabilir veya en azından korunabilir.
- Ara Yüzey Etkileşimlerinden kaynaklanabilir; PVA katkı malzemeleri ile hidrojen bağları kurarak matrisin deformasyona karşı daha rijit olmasını sağlar, Young modülü artar. Ancak bu bağlar çekme sırasında kırılmaya daha yatkın olabilir, dayanım azalır.

Şeklinde açıklanabilir.

GO, rGO ve B-rGO katkı malzemeleri; matrisle kurdukları ara yüzey etkileşimi ve dispersiyon karakteristikleri bakımından farklı davranışlar sergilemiş, bu da kompozitlerin mekanik performansları üzerinde belirleyici olmuştur. GO, sahip olduğu yoğun oksijenli fonksiyonel gruplar sayesinde PVA matrisiyle güçlü bağlar kurabilmekte; ancak bu yüksek yüzey enerjisi, özellikle %0,5 katkı oranından itibaren aglomerasyon eğilimini artırmakta ve homojen dağılmayı zorlaştırmaktadır. Bu durum, GO katkılı sistemlerde mekanik dayanım ve kopma uzaması gibi özelliklerde belirgin düşümlere, dolayısıyla tokluk kaybına yol açmıştır.

rGO, indirgenmiş yapısı nedeniyle daha az fonksiyonel gruba sahip olup bağlanma potansiyeli sınırlı olduğu için düşük katkı oranlarında iyi dispersiyon gösteremezken, düşük yüzey enerjisi sayesinde yüksek katkı oranlarında daha iyi dispersiyon göstermektedir. rGO'nun düşük yüzey enerjisinden kaynaklı homojen dispersiyonu, özellikle kopma uzaması ve tokluk açısından olumlu etkiler oluşturmuş; %1,0 ve %1,5 katkı oranlarında rijitlik ve esneklik bir arada korunarak dengeli mekanik yapılar elde edilmiştir.

B-rGO ise bor katkısı sayesinde hem aglomerasyon eğilimi baskılanmakta hem de PVA matrisiyle fiziksel bağlanma desteklenmektedir. Özellikle %0.10 ve %1.50 katkı oranlarında elde edilen yüksek kopma uzaması ve Young modülü değerleri, rijitlik–esneklik dengesinin başarılı şekilde sağlandığını göstermektedir.

Sonuç olarak, katkı türüne ve oranına bağlı olarak GO, rGO ve B-rGO'nun kompozitler üzerinde farklı etkiler yarattığı görülmüştür. GO katkısı rijitliği artırmasına rağmen toklukta zayıflamalara neden olurken; rGO ve özellikle B-rGO katkıları, aglomerasyonun önüne geçildiği oranlarda hem esnekliği hem de mekanik bütünlüğü koruyarak yüksek performanslı yapılar ortaya koymuştur. Bu veriler, PVA temelli sistemlerde optimum katkı tipi ve oranının dikkatle belirlenmesinin, hedeflenen mekanik özellikler açısından kritik olduğunu ortaya koymaktadır.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

GO, modifiye Hummers metodu ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir; FTIR analizleri bol miktarda oksijenli fonksiyonel grubun varlığını, XRD ölçümleri katmanlar arası mesafenin arttığını ve XPS analizleri de yüzeydeki yüksek oksijen oranını (%31,5) teyit etmiştir. Bu yüksek fonksiyonelliğe sahip GO, PVA matrisine eklendiğinde; tüm konsantrasyonlarda yapılan FTIR analizleri, özellikle %0,1–0,5 aralığında GO ile PVA arasında yoğun hidrojen bağı etkileşimleri olduğunu göstermiştir. Bu iyi etkileşim, %0,1 katkı oranında yapılan SEM analizlerinde GO'nun matris içinde homojen dağıldığının gözlemlenmesiyle morfolojik olarak da doğrulanmıştır. EDS analizi ise kompozitteki oksijen oranının saf PVA'ya göre arttığını göstererek GO'nun varlığını kimyasal olarak teyit etmiştir. 0,1% konsantrasyondaki XRD analizi, GO'nun karakteristik pikinin kaybolduğunu ve PVA pikini genişlettiğini ortaya koymuş, bu da GO'nun polimer içinde iyi dağıldığını ancak kristal düzenini bozduğunu teyit etmiştir. Tüm konsantrasyonlarda yapılan DSC analizleri, GO'nun kompozitin termal özelliklerini (T_g ve T_m) önemli ölçüde değiştirmediğini göstermiştir. Optik olarak GO katkısı filmlerin UV geçirgenliğini tüm oranlarda etkin bir şekilde düşürürken, mekanik testler GO'nun rijitliği (Young Modülü) artırdığını, fakat %0,5 ve üzeri oranlarda belirginleşen aglomerasyonun çekme dayanımı ve kopma uzamasını ciddi şekilde düşürerek malzemeyi daha kırılgan hale getirdiğini kanıtlamıştır. GO katkısının yapıya entegre olduğu, tüm karakterizasyon ve performans verileriyle uyumludur.

rGO, GO'nun hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde indirgenmesiyle elde edilmiştir. Bu durum FTIR spektrumunda oksijenli grupların kaybolması, XRD deseninde katmanlar arası mesafenin düşmesi ve XPS ile oksijen oranının %13,7'ye gerilemesiyle doğrulanmıştır. Bu yapı PVA matrisine eklendiğinde; tüm konsantrasyonlardaki FTIR spektrumları, artan rGO katkısıyla oksijenli grupların azaldığını ve aromatik C=C yapılarının arttığını, hidrojen bağlarının ise GO'ya kıyasla zayıfladığını göstermiştir. Bu zayıf etkileşim, %0,1 konsantrasyondaki SEM görüntülerinde gözlemlenen kısmi aglomerasyon (topaklanma) ile de desteklenmiştir. EDS analizi ise GO kompozitine kıyasla daha düşük bir oksijen oranı tespit ederek indirgemenin başarılı olduğunu kompozit yapıda da kanıtlamıştır. 0,1% konsantrasyondaki XRD analizi, rGO'nun PVA'nın ana pikiyle örtüşen geniş bir bant oluşturarak çok sayıda düzensiz kristal çekirdeği meydana getirdiğini göstermiştir. Tüm oranlarda yapılan DSC analizleri T_m 'yi değiştirmezken, T_g 'de zayıf etkileşimler nedeniyle hafif bir düşüşe işaret etmiştir. Optik olarak filmlerin UV geçirgenliği etkin bir şekilde

düşürülürken, mekanik özellikler %0,5 oranında aglomerasyon kaynaklı zayıflık göstermiş, ancak %1,5 gibi yüksek bir oranda ulaşılan iyi dispersiyon sayesinde yüksek rijitlik ve tokluk (yüksek kopma uzaması) ile yüksek performanslı bir yapı sunmuştur.

B-rGO, borun karbon matrisine kimyasal entegrasyonu ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir; bu durum FTIR'da B-C bağının tespit edilmesiyle kanıtlanmıştır. Yüzeye hassas XPS analizinde bor gözlenmemesi ise katkının yüzeyden ziyade tabakalar içinde yer aldığına işaret etmektedir. Bu başarılı katkılama, %0,1 oranındaki kompozitin SEM analizlerinde B-rGO'nun rGO'ya kıyasla daha homojen dağılmasıyla ve en önemlisi EDS analizinde %1,5 oranında bor elementinin doğrudan tespit edilmesiyle morfolojik ve kimyasal olarak doğrulanmıştır. Tüm konsantrasyonlardaki FTIR analizleri oksijenli grupların belirgin şekilde azaldığını doğrulamıştır. %0,1 konsantrasyondaki XRD analizi, B-rGO'nun diğer katkılardan farklı olarak PVA'nın kristal yapısını büyük ölçüde koruduğunu ve daha dengeli bir etkileşim kurduğunu ortaya koymuştur. Tüm konsantrasyonlarda yapılan DSC analizlerindeki en dikkat çekici bulgu, B-rGO'nun erime sıcaklığını (T_m) 161 °C'ye yükselterek malzemenin termal kararlılığını artırması olmuştur. Optik olarak B-rGO en etkili UV engelleyici olarak öne çıkarken, mekanik testler B-rGO'nun rijitliği (Young modülü) ve esnekliği (kopma uzaması) aynı anda artırarak en dengeli performansı sunduğunu göstermiştir.

Karakterizasyon teknikleri, B-rGO'nun matrise entegrasyonunu farklı hassasiyetlerde doğrulamıştır. FTIR analizleri B-C bağının varlığını, EDS ise kompozit içinde borun bulunduğunu kimyasal olarak kanıtlarken, yüzeye hassas XPS analizinde bor tespit edilememiştir. Bu durum, sadece kimyasal bağların değil, nano yapıları dolgu maddelerinin fiziksel dağılım ve yöneliminin de performans artışında kritik rol oynadığını göstermektedir. Üç farklı kompozit sisteminde de çekme dayanımı saf PVA düzeyine ulaşmamış olsa da özellikle %1,5 rGO ve %0,1 B-rGO gibi belirli oranlarda hem yüksek rijitlik (artan Young modülü) hem de yüksek tokluk (artan kopma uzaması) bir arada gözlemlenmiştir. Bu durum, bu kompozitlerin sadece rijit değil, aynı zamanda esnek ve darbeye dayanıklı bir karakter sergilediğini göstermektedir. Çekme dayanımındaki genel düşüşün ise GO'da aglomerasyon kaynaklı yük transfer kaybından, rGO ve B-rGO'da ise yüzey fonksiyonelliği sınırlı olduğu için polimer matrisiyle stres transferinin tam olarak sağlanamamasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Bununla birlikte, temel matris olarak kullanılan PVA'nın doğası gereği hidrofilik (su seven) ve higroskopik (nem tutan) bir yapıya sahip olduğu unutulmamalıdır. Bu durum, üretilen filmlerin yüksek nemli ortamlarda veya doğrudan su ile temas eden uygulamalarda mekanik bütünlüğünü ve bariyer özelliklerini kaybetme riski taşıdığını göstermektedir. rGO ve B-rGO gibi daha hidrofobik katkıların bu zafiyeti bir miktar azaltma potansiyeli bulunsa da malzemenin suya olan hassasiyeti, gıda ambalajı uygulamaları için dikkate alınması gereken kritik bir sınırlamadır.

Bu çalışmada geliştirilen PEG katkılı PVA esaslı GO, rGO ve B-rGO takviyeli kompozit filmler; sahip oldukları optik, mekanik ve potansiyel bariyer özellikleri sayesinde, nem kontrolü sağlanabilen çeşitli gıda ambalajı uygulamalarında potansiyel taşımaktadır.

- GO katkılı filmler, oksijenli fonksiyonel grupları sayesinde PVA matrisiyle güçlü etkileşimler kurarak, yüksek UV bariyeri sağlamıştır. Bu özellik, literatürde de bildirildiği üzere yüksek oksijen bariyeri potansiyeliyle birleştiğinde; form sabitliği gerektiren steril gıda paketlemelerinde etkili olabilecek bir yapı sunmuştur.
- rGO katkılı kompozitler ise, etkili UV koruması sağlarken GO'ya kıyasla daha yüksek görünür bölge şeffaflığı sunmasıyla, ışığa duyarlı ancak içeriğin görünmesinin istendiği ürünlerin korunmasında avantaj sunabilir.
- B-rGO katkılı filmler ise hem yüksek rijitlik hem de yüksek kopma uzaması sunarak dikkat çekmiş; bu da malzemenin darbelere karşı enerji absorbe etme kapasitesine sahip olduğunu ve esneklik gerektiren şarküteri ürünleri, donuk gıdalar ya da vakumlu ambalaj çözümlerinde, eğer dış bir su geçirmez katmanla desteklenirse, değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Ayrıca bu kompozit filmler çok katmanlı gıda ambalaj filmlerinde iç fonksiyonel katmanlar olarak başarılı şekilde kullanılabilir. Dış katmanların su geçirmezliği sağladığı bu tür yapılarda, kompozit katmanlar oksijen bariyeri, UV koruması veya mekanik destek gibi görevler üstlenebilir.

Çalışma ve literatür araştırmaları kapsamında ileri ki çalışmalara yönelik öneriler:

- Ultrasonikasyon süresi 30–60 dakikaya çıkarılabilir. GO, rGO ve B-rGO'nun çözelti içinde daha iyi dağılmasını sağlamak aglomerasyonları önleyerek homojen yük aktarımı sağlar; ancak yapısal bozulma riskinden dolayı aşırıya kaçılmamalıdır.
- PEG oranı %20'den %15 seviyelerine düşürülebilir. Bu sayede malzemenin kendi rijitliği artırılarak çekme dayanımı açısından daha dengeli bir mekanik yapı sağlanabilir.
- Sitrik asit gibi gıda ambalajı için biyouyumlu ve doğada çözünür yüzey fonksiyonlandırıncılar veya PVA zincirleri arasında çapraz bağlar oluşturacak ajanlar kullanılabilir. Bu yöntemler, malzemenin hem mekanik dayanımını iyileştirebilir hem de suya karşı direncini artırabilir.

Geliştirilen GO, rGO ve B-rGO katkılı kompozit filmler, yalnızca gıda ambalajı değil; aynı zamanda medikal malzeme ambalajları, kozmetik ürün paketlemeleri, ilaç taşıyıcı sistemler, tek kullanımlık steril tekstiller, fotokatalitik kaplamalar ve çevre dostu sensör platformları gibi çeşitli alanlarda da değerlendirme potansiyeline sahiptir. Özellikle grafen türevlerinin UV bariyeri ve gaz geçirgenliğini azaltıcı etkileri, ışığa duyarlı ürünlerin korunmasında; esnek ve dayanıklı yapıları ise darbe riski yüksek tüketim mallarının paketlenmesinde avantaj sağlayabilir. Ayrıca iletkenlik özelliği kazandırılmış rGO ve B-rGO katkılı filmler, ürünlerin kablosuz olarak tanımlanmasını ve izlenmesini sağlayan, gıda ve lojistik sektörlerinde izlenebilirlik ve güvenlik açısından önem taşıyan radyo frekansı ile tanımlama teknolojisine entegre edilebilecek ince ve esnek anten yapıları için uygun altyapı sunabilir. Bu kapsamda, geliştirilen kompozitler akıllı ambalaj çözümlerinde de kullanılabilecek yenilikçi malzemeler arasında yer almaktadır.

KAYNAKLAR

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2019). The State of Food and Agriculture 2019. Moving forward on food loss and waste reduction, *FAO*, Rome, 32.
2. United Nations Environment Programme. (2021). Food Waste Index Report 2021, *UNEP*, Nairobi, 14.
3. Hussain, R., Batool, S. A., Aizaz, A., Abbas, M. and Rehman, M. A. U. (2023). Biodegradable packaging based on poly(vinyl alcohol) and carboxymethyl cellulose films incorporated with ascorbic acid for food packaging applications. *American Chemical Society Omega*, 8(45), 42301–42310.
4. Rossa, V., Ferreira, L. E. M., Vasconcelos, S. da C., Shimabukuro, E. T. T., Madriaga, V. G. da C., Carvalho, A. P., Pergher, S. B. C., Silva, F. de C., Ferreira, V. F., Conte Junior, C. A. and Lima, T. de M. (2022). Nanocomposites based on the graphene family for food packaging: Historical perspective, preparation methods, and properties. *Royal Society of Chemistry Advances*, 12(14084), 14084–14111.
5. Alamri, M. S., Qasem, A. A., Mohamed, A. A., Hussain, S., Ibraheem, M. A., Shamlan, G. and Qasha, A. S. (2021). Food packaging's materials: A food safety perspective. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(8), 4490-4499.
6. Ncube, L. K., Ude, A. U., Ogunmuyiwa, E. N., Zulkifli, R. and Beas, I. N. (2020). Environmental impact of food packaging materials: A review of contemporary development from conventional plastics to polylactic acid based materials. *Materials*, 13(21), 4994.
7. Yurtsever, M. (2019). Nano-ve mikroplastik'lerin insan sağlığı ve ekosistem üzerindeki olası etkileri. *Menba Kastamonu Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 5(2), 17-24.
8. Hajeessa, K. S., Hussein, M. A., Anwar, Y., Tashkandi, N. and Al-Amshany, Z. M. (2018). Nanocomposites containing polyvinyl alcohol and reinforced carbon-based nanofiller: A super effective biologically active material. *Nanobiomedicine*, 5, 1–11.
9. Elbakyan, L., Zaporotskova, I. and Hayrapetyan, D. (2024). Nanocomposite material based on polyvinyl alcohol modified with carbon nanotubes: mechanism of formation and electronic energy structure. *Journal of Composites Science*, 8(2), 54.
10. Channa, I. A., Ashfaq, J., Gilani, S. J., Chandio, A. D., Yousuf, S., Makhdoom, M. A. and Jumah, M. N. B. (2022). Sustainable and eco-friendly packaging films based on poly (vinyl alcohol) and glass flakes. *Membranes*, 12(7), 701.
11. Liu, B., Zhang, J. and Guo, H. (2022). Research progress of polyvinyl alcohol water-resistant film materials. *Membranes*, 12(3), 347.

12. Barbato, A., Apicella, A., Malvano, F., Scarfato, P. and Incarnato, L. (2023). High-barrier, biodegradable films with polyvinyl alcohol/polylactic acid + wax double coatings: Influence of relative humidity on transport properties and suitability for modified atmosphere packaging applications. *Polymers*, 15(19), 4002.
13. Uçpınar Durmaz, B. and Aytaç, A. (2019). Poly (vinyl alcohol) and casein films: The effects of glycerol amount on the properties of films. *Research on Engineering Structures and Materials*, 5(2), 155–165.
14. Huang, S., Wang, X., Zhang, Y., Meng, Y., Hua, F. and Xia, X. (2023). Water and oil-grease barrier properties of PVA/CNF/MBP/AKD composite coating on paper. *Scientific Reports*, 13(1), 12292.
15. Li, Y., Chen, Y., Wu, Q., Huang, J., Zhao, Y., Li, Q. and Wang, S. (2022). Improved hydrophobic, UV barrier and antibacterial properties of multifunctional PVA nanocomposite films reinforced with modified lignin contained cellulose nanofibers. *Polymers*, 14(9), 1705.
16. Sun, X., Huang, Y., Sun, P., Wang, H. and Xiong, H. (2020). Thermal degradation and flammability of polyvinyl alcohol-based materials: A review. *Polymer Degradation and Stability*, 179, 109234.
17. Rhim, J.-W. and Ng, P. K. W. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4), 411–433.
18. İnternet: MonoSol, About Polyvinyl Alcohol Films. Web: <https://www.monosol.com/about-pva/>, Son Erişim Tarihi: 27.03.2025.
19. Lim, M., Kim, D. and Seo, J. (2016). Enhanced oxygen-barrier and water-resistance properties of poly (vinyl alcohol) blended with poly (acrylic acid) for packaging applications. *Polymer International*, 65(4), 400-406.
20. Fan, Z., Fu, L., Lan, L., Dan, Y., Jiang, L. and Huang, Y. (2025). Effect of poly (vinyl alcohol)-g-poly (lactic acid) on the oxygen barrier performance of poly (lactic acid)-based film. *International Journal of Biological Macromolecules*, 290, 138819.
21. İnternet: Kuraray Co., Ltd. (1997). *PVA-based thermoplastic copolymer, and its production process and use* (European Patent No. EP0761711A2). European Patent Office. Web: <https://patents.google.com/patent/EP0761711A2>, Son Erişim Tarihi: 27.03.2025.
22. İnternet: Hird, B. (1955). *Heat-sealable coating consisting of polyvinyl alcohol, urea, and dextrose* (U.S. Patent No. US2760942A). U.S. Patent and Trademark Office. Web: <https://patents.google.com/patent/US2760942A>, Son Erişim Tarihi: 27.03.2025.
23. Kim, S. and Park, J. (2020). Comparative life cycle assessment of multiple liquid laundry detergent packaging formats. *Sustainability*, 12(11), 4669.
24. Chen, L., Imam, S. H., Gordon, S. H. and Greene, R. V. (1997). Starch-polyvinyl alcohol crosslinked film—performance and biodegradation. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 5(2), 111-117.

25. Ahn, K., Park, K., Sadeghi, K. and Seo, J. (2024). New surface modification of hydrophilic polyvinyl alcohol via predrying and electrospinning of hydrophobic polycaprolactone nanofibers. *Foods*, 13(9), 1385.
26. Idris, A., Muntean, A., Mesic, B., Lestelius, M. and Javed, A. (2021). Oxygen barrier performance of poly (vinyl alcohol) coating films with different induced crystallinity and model predictions. *Coatings*, 11(10), 1253.
27. Safandowska, M., Makarewicz, C. and Rozanski, A. (2024). Tuning barrier properties of low-density polyethylene: impact of amorphous region nanostructure on gas transmission rate. *Molecules*, 29(20), 4950.
28. Celik, Y., Shamsuyeva, M. and Endres, H. J. (2022). Thermal and mechanical properties of the recycled and virgin PET—part I. *Polymers*, 14(7), 1326.
29. Zhang, Y., Remadevi, R., Hinestroza, J. P., Wang, X. and Naebe, M. (2020). Transparent ultraviolet (UV)-shielding films made from waste hemp hurd and polyvinyl alcohol (PVA). *Polymers*, 12(5), 1190.
30. Andreassen, E., Larsen, Å., Nord-Varhaug, K., Skar, M. and Øysæd, H. (2002). Haze of polyethylene films—effects of material parameters and clarifying agents. *Polymer Engineering & Science*, 42(5), 1082-1097.
31. Lin, Y. J., Dias, P., Chum, S., Hiltner, A. and Baer, E. J. P. E. (2007). Surface roughness and light transmission of biaxially oriented polypropylene films. *Polymer Engineering & Science*, 47(10), 1658-1665.
32. Carratalà, A., Dionisio Calado, A., Mattle, M. J., Meierhofer, R., Luzi, S. and Kohn, T. (2016). Solar disinfection of viruses in polyethylene terephthalate bottles. *Applied and environmental microbiology*, 82(1), 279-288.
33. Bhardwaj, S. and Bhardwaj, N. K. (2019). Mixing of oxidized starch and polyvinyl alcohol for surface sizing of paper. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 34(3), 343-353.
34. Cao, X., Li, X., Wu, R., Liu, B. and Lin, W. (2024). Enhancing the performance of biodegradable lignin nanoparticle/PVA composite films via phenolation pretreatment of lignin using a novel ternary deep eutectic solvent. *Coatings*, 14(12), 1544.
35. Marsh, K. and Bugusu, B. (2007). Food packaging—roles, materials, and environmental issues. *Journal of Food Science*, 72(3), R39-R55.
36. Rolsky, C. and Kelkar, V. (2021). Degradation of polyvinyl alcohol in US wastewater treatment plants and subsequent nationwide emission estimate. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(11), 6027.
37. Tsiropoulos, I., Faaij, A. P. C., Lundquist, L., Schenker, U., Briois, J. F. and Patel, M. K. (2015). Life-cycle impact assessment of bio-based plastics from sugarcane ethanol. *Journal of Cleaner Production*, 90, 114–127.

38. Acarer, S. (2023). Microplastics in wastewater treatment plants: Sources, properties, removal efficiency, removal mechanisms, and interactions with pollutants. *Water Science & Technology*, 87(3), 685–710.
39. Gupta, R. K., Pipliya, S., Karunanithi, S., Eswaran U, G. M., Kumar, S., Mandliya, S. and Kovács, B. (2024). Migration of chemical compounds from packaging materials into packaged foods: Interaction, mechanism, assessment, and regulations. *Foods*, 13(19), 3125.
40. Ashfaq, J., Channa, I. A., Memon, A. G., Chandio, I. A., Chandio, A. D., Shar, M. A. and Devanesan, S. (2023). Enhancement of thermal and gas barrier properties of graphene-based nanocomposite films. *American Chemicam Society Omega*, 8(44), 41054-41063.
41. Geim, A. K. and Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183-191.
42. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. and Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887), 385–388.
43. Jiříčková, A., Jankovský, O., Sofer, Z. and Sedmidubský, D. (2022). Synthesis and applications of graphene oxide. *Materials*, 15(3), 920.
44. Ortiz-Anaya, I. and Nishina, Y. (2024). Refined surface area determination of graphene oxide using methylene blue as a probe molecule: a comparative approach. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 97(11), 118.
45. Guo, F., Creighton, M., Chen, Y., Hurt, R. and Külaots, I. (2014). Porous structures in stacked, crumpled and pillared graphene-based 3D materials. *Carbon*, 66, 476–484.
46. 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.
47. Liu, J., Cui, L. and Losic, D. (2013). Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications. *Acta Biomaterialia*, 9(12), 9243–9257.
48. Zhou, Y., Bao, Q., Tang, L. A. L., Zhong, Y. and Loh, K. P. (2009). Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chemistry of Materials*, 21(13), 2950–2956.
49. Bondareva, J. V., et al. (2024). Tracking the quality of graphene oxide suspension during long-term storage. *Surfaces and Interfaces*, 40, 104842.
50. Brodie, B.C. (1859). On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249-259.
51. Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481-1487.
52. Hummers, W. S., Jr. and Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339.

53. 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 Nano*, 4(8), 4806–4814.
54. Yu, Q., Wei, L., Yang, X., Wang, C., Chen, J., Du, H., Shen, W., Kang, F. and Huang, Z.-H. (2022). Electrochemical synthesis of graphene oxide from graphite flakes exfoliated at room temperature. *Applied Surface Science*, 598, 153788.
55. Aksoy, C. and Anakli, D. (2019). Synthesis of graphene oxide through ultrasonic assisted electrochemical exfoliation. *Open Chemistry*, 17(1), 581–586.
56. Tyurnina, A. V., Tzanakis, I., Morton, J., Mi, J., Porfyrakis, K., Maciejewska, B. M., Grobert, N. and Eskin, D. G. (2020). Ultrasonic exfoliation of graphene in water: A key parameter study. *Carbon*, 168, 737–747.
57. Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T. and Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558–1565.
58. Huang, H.-H., De Silva, K. K. H., Kumara, G. R. A. and Yoshimura, M. (2018). Structural evolution of hydrothermally derived reduced graphene oxide. *Scientific Reports*, 8, 6849.
59. Pei, S. and Cheng, H. M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210–3228.
60. Soni, J., Teli, P. and Agarwal, S. (2024). Recent advances in the green reduction of graphene oxide and its potential applications. *Current Nanoscience*, 20(2), 146–156.
61. Ngidi, N. P., Ollengo, M. A. and Nyamori, V. O. (2020). Tuning the properties of boron-doped reduced graphene oxide by altering the boron content. *New Journal of Chemistry*, 44(39), 16864–16876.
62. Mannan, M. A., Hirano, Y., Quitain, A. T., Koinuma, M. and Kida, T. (2018). Boron doped graphene oxide: synthesis and application to glucose responsive reactivity. *Journal of Material Sciences & Engineering*, 7(5), 1–6.
63. Van Khai, T., Na, H. G., Kwak, D. S., Kwon, Y. J., Ham, H., Shim, K. B. and Kim, H. W. (2012). Comparison study of structural and optical properties of boron-doped and undoped graphene oxide films. *Chemical Engineering Journal*, 211, 369–377.
64. Hu, Y. and Gao, H. (2023). Chemical synthesis of reduced graphene oxide: A review. *Minerals, Mining and Materials*, 2, 8–11.
65. Junaid, M., Md Khir, M. H., Witjaksono, G., Tansu, N., Mohamed Saheed, M. S., Kumar, P., Ullah, Z., Yar, A. and Usman, F. (2020). Boron-doped reduced graphene oxide with tunable bandgap and enhanced surface plasmon resonance. *Molecules*, 25(16), 3646.

66. Wang, L., Sofer, Z., Šimek, P., Tomandl, I. and Pumera, M. (2013). Boron-doped graphene: Scalable and tunable p-type carrier concentration doping. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(44), 23251–23257.
67. Wang, H., Zhou, Y., Wu, D., Liao, L., Zhao, S., Peng, H. and Liu, Z. (2013). Synthesis of boron-doped graphene monolayers using the sole solid feedstock by chemical vapor deposition. *Small*, 9(8), 1373–1378.
68. Kim, C., Kim, J.-G., Kim, N. D. and Kim, M. J. (2023). Arc discharge synthesis of graphene with enhanced boron doping concentration for electrochemical applications. *Applied Surface Science*, 637, 157825.
69. Magaz, A., Braceras, I., Lapaz, A. M., Rubio, M. E., Wimpenny, I., Santamaría, J. C. and Saiz-Fernández, E. (2021). Graphene oxide and electroactive reduced graphene oxide-based composite fibrous scaffolds for engineering excitable nerve tissue. *Materials Science & Engineering C*, 119, 111632.
70. Chowdhury, A., Kelsall, C. J., de Camargo, M. S. and Taresco, V. (2016). Study of the antibacterial mechanism of graphene oxide using Raman spectroscopy. *Scientific Reports*, 6, 28443.
71. Perreault, F., Fonseca de Faria, A., Nejati, S. and Elimelech, M. (2015). Antimicrobial properties of graphene oxide nanosheets: Why size matters. *American Chemical Society Nano*, 9(7), 7226–7236.
72. Singh, E., Meyyappan, M. and Nalwa, H. S. (2017). Flexible graphene-based wearable gas and chemical sensors. *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*, 9(40), 34544–34586.
73. Shui, Y.-J., Yao, W.-H., Lin, J.-H., Zhang, Y., Yu, Y., Wu, C.-S., Zhang, X. and Tsou, C.-H. (2024). Enhancing polyvinyl alcohol nanocomposites with carboxy-functionalized graphene: An in-depth analysis of mechanical, barrier, electrical, antibacterial, and chemical properties. *Polymers*, 16(8), 1070.
74. Yılmaz, H., Altın, Y. and Bedeloğlu, A. (2021). Grafen takviyeli epoksi nanokompozitlerin özelliklerinin incelenmesi. *Politeknik Dergisi*, 24(6), 1719–1727.
75. Hu, W., Peng, C., Luo, W., Lv, M., Li, X., Li, D., Huang, Q. and Fan, C. (2010). Graphene-based antibacterial paper. *American Chemical Society Nano*, 4(7), 4317–4323.
76. Kumar, D., Raghavan, C. M., Sridhar, C., Shin, J.-H., Ryu, S. H., Jang, K. and Shin, D.-S. (2015). Microwave-assisted synthesis, characterization of reduced graphene oxide, and its antibacterial activity. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 36(7), 1795–1802.
77. Prasetya, N. B. A., Ajizan, A. I., Widodo, D. S., Ngadiwiyan, N. and Gunawan, G. (2023). A polyeugenol/graphene composite with excellent anti-corrosion coating properties. *Materials Advances*, 4(1), 248–255.

78. Fenta, E. W. and Mebratie, B. A. (2024). Advancements in carbon nanotube-polymer composites: Enhancing properties and applications through advanced manufacturing techniques. *Heliyon*, 10(16), 45-52.
79. Mallick, S. and Ghosh, S. (2021). Fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: An overview. *Polymers*, 13(7), 1047.
80. Sankar, N., Reddy, M. N. and Prasad, R. K. (2016). Carbon nanotubes dispersed polymer nanocomposites: Mechanical, electrical, thermal properties and surface morphology. *Bulletin of Materials Science*, 39(1), 47–55.
81. Lan, W., Zhang, X., Xu, M., Zhao, L., Huang, D., Wei, X. and Chen, W. (2019). Carbon nanotube reinforced polyvinyl alcohol/biphasic calcium phosphate scaffold for bone tissue engineering. *Royal Society of Chemistry Advances*, 9(67), 38998–39010.
82. Fotie, G., Limbo, S. and Piergiovanni, L. (2020). Manufacturing of food packaging based on nanocellulose: Current advances and challenges. *Nanomaterials*, 10(9), 1726.
83. Wang, J., Gao, Q., Wang, Y., Liu, X. and Nie, S. (2022). Strong fibrous filaments nanocellulose crystals prepared by self-twisting microfluidic spinning. *Industrial Crops and Products*, 178, 114599.
84. Mahardika, M., Masruchin, N., Amelia, D., Ilyas, R. A., Septevani, A. A., Syafri, E., Hastuti, N., Karina, M., Khan, M. A., Jeon, B.-H. and Sarij, N. H. (2024). Nanocellulose reinforced polyvinyl alcohol-based bio-nanocomposite films: Improved mechanical, UV-light barrier, and thermal properties. *Royal Society of Chemistry Advances*, 14(32), 23232–23239.
85. Kupnik, K., Primožič, M., Kokol, V. and Leitgeb, M. (2020). Nanocellulose in drug delivery and antimicrobially active materials. *Polymers*, 12(12), 2825.
86. Hubbe, M. A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L. and Rojas, O. J. (2017). Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review. *BioResources*, 12(1), 2143–2233.
87. Sultan, M., Youssef, A. and Baseer, R. A. (2024). Fabrication of multifunctional ZnO@ tannic acid nanoparticles embedded in chitosan and polyvinyl alcohol blend packaging film. *Scientific Reports*, 14(1), 18533.
88. Rahmadiawan, D., Abral, H., Pratama, M. A., Kim, H. J., Railis, R. M., Kurniawan, R. and Mahardika, M. (2025). Synergistic effects of Uncaria gambir and zinc oxide in polyvinyl alcohol films for enhanced UV and blue light shielding, antimicrobial properties, and hydrophobicity: improving application performance in sustainable packaging and protective eyewear. *Royal Society of Chemistry Advances*, 15(4), 2766-2778.
89. Yang, E., Hao, D., Wang, P., Luo, X., Tian, Y. and Jiang, L. (2025). Facile formation of durable SiO₂–TiO₂ coatings on plastic films for self-cleaning and antifogging. *Applied Materials & Interfaces*, 17(2), 3973–3981.

90. Nguyen, S. V. and Lee, B.-K. (2022). PVA/CNC/TiO₂ nanocomposite for food-packaging: Improved mechanical, UV/water vapor barrier, and antimicrobial properties. *Carbohydrate Polymers*, 292, 120064.
91. Dabbaghianamiri, M., El-shazly, M. D. and Beall, G. W. (2020). Self-assembled Montmorillonite clay-poly vinyl alcohol nanocomposite as a safe and efficient gas barrier. *Results in Materials*, 7, 100101.
92. Abdullah, Z. W., Dong, Y., Han, N. and Liu, S. (2019). Water and gas barrier properties of polyvinyl alcohol (PVA)/starch (ST)/glycerol (GL)/halloysite nanotube (HNT) bionanocomposite films: Experimental characterisation and modelling approach. *Composites Part B: Engineering*, 174, 107033.
93. Bott, J., Störmer, A. and Franz, R. (2014). A model study into the migration potential of nanoparticles from plastics nanocomposites for food contact. *Food Packaging and Shelf Life*, 2(2), 73–80.
94. Chong, W. J., Shen, S., Li, Y., Trinchi, A., Pejak Simunec, D., Kyratzis, I. L., Sola, A. and Wen, C. (2023). Biodegradable PLA-ZnO nanocomposite biomaterials with antibacterial properties, tissue engineering viability, and enhanced biocompatibility. *Smart Materials in Manufacturing*, 1, 100004.
95. Huang, Y.-F., Wu, P.-F., Zhang, M.-Q., Ruan, W.-H. and Giannelis, E. P. (2014). Boron cross-linked graphene oxide/polyvinyl alcohol nanocomposite gel electrolyte for flexible solid-state electric double layer capacitor with high performance. *Electrochimica Acta*, 132, 103–111.
96. Özdemir, D. G. (2023). *Polivinil alkol (Pva)/grafen oksit (Go) tabanlı biyosensör uygulaması için kullanılabilir membran tasarımı ve üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 22-35.
97. Aksu Canbay, C. and Ünlü, N. (2020). PVA/GO ve PVA/rGO polimerik nanokompozit malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 32(2), 53–60.
98. Mohamed, Z., Al-Asbahi, B. A., Al-Hada, N. M. and El-Shamy, A. G. (2025). Three in one: A high tensile/nano mechanical nature, thermal conductivity, and green electromagnetic interference (EMI) shielding properties of polyvinyl alcohol/reduced-graphene oxide/iron hydroxide (PVA/rGO/ α -FeOOH) nanocomposite films. *Surfaces and Interfaces*, 57, 105761.
99. Hu, J., Hou, X., Yang, T., Wang, Y., Si, K. and Xia, H. (2022). Thermal management performance of polyvinyl alcohol composite with boron phosphide decorated reduced graphene oxide. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 155, 106847.
100. Liang, K., Zhang, H., Wang, Q. and Cheng, Z. (2024). PVA-assisted graphene aerogels composite phase change materials with anisotropic porous structure for thermal management. *Carbon*, 230, 119639.

101. Ismardi, A., Gunawan, T. D., Suhendi, A. and Fathona, I. W. (2024). Study of graphene incorporation into ZnO-PVA nanocomposites modified electrode for sensitive detection of cadmium. *Heliyon*, 10(11), e31565.
102. Zhao, L., Chang, Z., Guo, B., Lu, Y., Lu, X., Ren, Q., Lv, A., Nie, J., Ji, D., Rotenberg, M. Y., Wang, B., Zhang, Y. and Fang, Y. (2024). Robust, stretchable bioelectronic interfaces for cardiac pacing enabled by interfacial transfer of laser-induced graphene via water-response, nonswellable PVA gels. *Biosensors and Bioelectronics*, 261, 116453.
103. Duan, J., Yan, X., Lei, K., Cheng, J., Wang, Y., Su, Q., Xu, S., Li, J. and Ma, Q. (2024). PVA-graphene coated Cu(OH)₂@Cu foam intensive composite phase change materials for superior solar-thermal conversion and energy storage. *Journal of Energy Storage*, 97, 112778.
104. Unnikrishnan, G., Muthuswamy, S., Kolanthai, E., Megha, M., Thomas, J., Haris, M., Gopinath, G. and Ayyasamy, S. (2024). Synthesis and analysis of multifunctional graphene oxide/Ag₂O-PVA/chitosan hybrid polymeric composite for wound healing applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 277, 134301.
105. Lam, D.-N., Nguyen, N. T. T., Thien, D. V. H., Nguyen, C.-N., Huang, C.-J. and Van-Pham, D.-T. (2024). Enhancing the mechanical strength and tuning the optical properties of reinforced PVA films: The effects of graphene oxide, cellulose nanocrystals, and PVA molecular weight. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 8, 100533.
106. Ali, A. M., Elshabrawy, S. M. and Kamoun, E. A. (2024). Evaluation of the mechanical properties and degradation behavior of chitosan-PVA-graphene oxide nanocomposite scaffolds in vitro. *Journal of Taibah University Medical Sciences*, 19(3), 585–597.
107. Priya, R., Saxena, R. and Singh, V. K. (2023). Water absorption behavior of functionalized graphene reinforced PVA based composite crosslinked using citric acid. *Materials Today: Proceedings*, In Press.
108. Salazar-Bravo, P., Torres-Huerta, A. M., Domínguez-Crespo, M. A., Brachetti-Sibaja, S. B., Licona-Aguilar, A. I., Rodríguez-Salazar, A. E. and Willcock, H. (2023). Electrospun PVA membranes reinforced with cellulose nanocrystals and thermally reduced graphene oxide: Thermal, mechanical and UV-protection properties. *Industrial Crops and Products*, 197, 116614.
109. İnternet: LibreTexts, IR-Active and IR-Inactive Vibrations. Web: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_%28Wade%29_Complete_and_Semesters_I_and_II/Map%3A_Organic_Chemistry_%28Wade%29/11%3A_Infrared_Spectroscopy_and_Mass_Spectrometry/11.03%3A_IR-Active_and_IR-Inactive_Vibrations, Son Erişim Tarihi: 02.02.2025.

110. Cheng, M.-m., Huang, L.-j., Wang, Y.-x., Zhao, Y.-c., Tang, J.-g., Wang, Y., Zhang, Y., Hedayati, M., Kipper, M., Wickramasinghe, S. R. and Hide, H. (2019). Synthesis of graphene oxide/polyacrylamide composite membranes for organic dyes/water separation in water purification. *Journal of Materials Science*, 54, 6974–6988.
111. Jeong, H.-K., Lee, Y. P., Jin, M. H., Kim, E. S., Bae, J. J. and Lee, Y. H. (2009). Thermal stability of graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, 470(4–6), 255–258.
112. Bhardwaj, J. S. and Agarwal, P. (2024). Synthesis of boron-doped reduced graphene oxide as electrode material for supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(30), 1944.
113. Kwon, H.-J., Hong, S.-M., Park, S.-M. and Lee, C. W. (2024). Characterization of acid-modified polyvinyl alcohol and its application to barrier-coated paper for eco-friendly food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 43, 101271.
114. Jipa, I. M., Stoica, A., Stroescu, M., Dobre, L.-M., Dobre, T., Jinga, S. and Tardei, C. (2012). Potassium sorbate release from poly(vinyl alcohol)–bacterial cellulose films. *Chemical Papers*, 66(2), 138–143.
115. Çoban, M. B., Diken, M. E., Doğan, S. and Kara Subaşat, H. (2023). Structural, thermal, optical and antibacterial properties of co-doped (Dy/Eu): PEG + PVA novel transparent hybrid films. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33(9), 1–19.
116. Johra, F. T., Jung, W. G. and Lee, J. W. (2015). Hydrothermally reduced graphene oxide as a supercapacitor. *Applied Surface Science*, 357, 223–230.
117. Wang, T., Li, Y., Geng, S., Tang, X., Li, J., Wang, Y., Zhu, M., Guo, Y., Zhang, H. and Yang, H. (2015). Preparation of flexible reduced graphene oxide/poly(vinyl alcohol) film with superior microwave absorption properties. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5(108), 88958–88964.
118. Kubovics, M., Trigo, A., Sánchez, A., Marbán, G., Borrás, A., Moral-Vico, J. and Domingo, C. (2022). Role of graphene oxide aerogel support on the CuZnO catalytic activity: enhancing methanol selectivity in the hydrogenation reaction of CO₂. *ChemCatChem*, 14(18), 1–11.
119. Heiba, Z., Mohamed, M. B. and Ahmed, S. I. (2021). Exploring the physical properties of PVA/PEG polymeric material upon doping with nano gadolinium oxide. *Alexandria Engineering Journal*, 61(1), 425–434.
120. Xiao, X., Wu, G., Zhou, H., Qian, K. and Hu, J. (2017). Preparation and property evaluation of conductive hydrogel using poly(vinyl alcohol)/polyethylene glycol/graphene oxide for human electrocardiogram acquisition. *Polymers*, 9(7), 259.
121. Nadekar, B., More, P. S., Gilani, S. J., Kholam, Y. B., Umar, A., Rana, A. u. H. S. and Palaniswami, M. (2025). Polyvinyl alcohol–polyethylene glycol embedded reduced graphene oxide electronic nose sensor for seafood monitoring. *Crystals*, 15(5), 405.

122. Uslu, I., Daştan, H., Altaş, A., Yayli, A., Atakol, O. R. H. A. N. and Aksu, M. L. (2007). Preparation and characterization of PVA/Boron polymer produced by an electrospinning technique. *e-Polymers*, 7(1), 133.
123. Chawla, K., Pooja, Sharma, S., Lal, N., Rathore, B. S. and Lal, C. (2024). Synthesis of graphene oxide by modified new hummer method. *Macromolecular Symposia*, 413(5), 2400179.
124. Sargın, F., Ak Azem, F., Kanbur, K., Birlik, İ. and Türk, A. (2024). Hidrotermal yöntemle üretilen indirgenmiş grafen oksit/bor katkılı ZnO kompozit maddesinin süper kapasitör performansı. *NÖHÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 13(4), 1139–1149.
125. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R. and Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906–3924.
126. Tanriverdi, A. (2015). *Hidrotermal yöntemle üretilen indirgenmiş grafen oksit/bor katkılı ZnO kompozit maddesinin süper kondansatör performansı*. Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş. 79.
127. Özal, T. (2023). *Farklı yöntemlerle sentezlenen indirgenmiş grafen oksitlerin karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 92.
128. Tsiptsias, C., Fardis, D., Ntampou, X., Tsivintzelis, I. and Panayiotou, C. (2023). Thermal behavior of poly(vinyl alcohol) in the form of physically crosslinked film. *Polymers*, 15(8), 1843.
129. Shojaee Kang Sofla, M., Mortazavi, S. and Seyfi, J. (2019). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blends plasticized and compatibilized by glycerol/polyethylene glycol. *Carbohydrate Polymers*, 232, 115784.
130. Cullity, B. D. and Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray diffraction* (3rd ed.). New York: Prentice Hall, 45-52.
131. Morgan, D. J. (2021). Comments on the XPS analysis of carbon materials. *C*, 7(3), 51.
132. Xie, W. and Chan, C.-M. (2022). Surface analysis of graphene and graphite. In *Applications and use of diamond (Working title)*. New York: IntechOpen, 85-96.
133. Stankovich, S., Piner, R. D., Chen, X., Wu, N., Nguyen, S. T. and Ruoff, R. S. (2006). Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry*, 16(2), 155–158.
134. Pei, S. and Cheng, H.-M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210–3228.

135. Cobos, M., Fernández, M. J. and Fernández, M. D. (2018). Graphene based poly(vinyl alcohol) nanocomposites prepared by in situ green reduction of graphene oxide by ascorbic acid: Influence of graphene content and glycerol plasticizer on properties. *Nanomaterials*, 8(12), 1013.
136. Morimune, S., Nishino, T. and Goto, T. (2012). Poly (vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites prepared by a simple eco-process. *Polymer Journal*, 44(10), 1056-1063.
137. Gahramanlı, L., Muradov, M., Eyvazova, G., Bağırov, M. B., Memmedyarov, S., Aliyeva, G., Hacıyev, E., Memmedov, F. and Bellucci, S. (2023). Research on the effect of thermal annealing and GO concentration change on the structural, electrical, and optical properties of GO / PVA nanocomposites. *Chemistry Engineering*, 7(5), 92.
138. Riahi, Z., Khan, A., Ebrahimi, M., Rhim, J.-W., Shin, G. H. and Kim, J. T. (2025). Exploring sustainable carbon dots as UV-blocking agents for food preservation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 24(3), e70192.
139. Ahmed, R. M., Ibrahim, A. A. and El-Said, E. A. (2020). Enhancing the optical properties of polyvinyl alcohol by blending it with polyethylene glycol. *Acta Physica Polonica A*, 137(3), 317–323.
140. Jeong, J.-P., Yoon, I., Kim, K. and Jung, S. (2024). Structural and physiochemical properties of polyvinyl alcohol–succinoglycan biodegradable films. *Polymers*, 16(13), 1783.
141. Çıplak, Z., Karabudak Yıldız, N. and Çalimli, A. (2015). Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23(4), 361–370.
142. Ärström, J. and Altalouli, L. (2020). *Chemical reduction of graphene oxide using different reducing agents*. Bachelor's Thesis, Chalmers University of Technology, Department of Chemistry and Chemical Engineering. Gothenburg. 36.
143. İnternet: Farmer, S., Kennepohl, D., Soderberg, T. and Reusch, W., 14.8: Interpreting Ultraviolet Spectra- The Effect of Conjugation. Web: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_\(Morsch_et_al.\)/14%3A_Conjugated_Compounds_and_Ultraviolet_Spectroscopy/14.08%3A_Interpreting_Ultraviolet_Spectra-_The_Effect_of_Conjugation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_(Morsch_et_al.)/14%3A_Conjugated_Compounds_and_Ultraviolet_Spectroscopy/14.08%3A_Interpreting_Ultraviolet_Spectra-_The_Effect_of_Conjugation), Son Erişim Tarihi: 12.03.2025.
144. Kranbuehl, D. E., Cai, M., Glover, A. J. and Schniepp, H. C. (2011). Measurement of the interfacial attraction between graphene oxide sheets and the polymer in a nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(6), 3740–3744.
145. Mo, S., Peng, L., Yuan, C., Zhao, C., Tang, W., Ma, C., Shen, J., Yang, W., Yu, Y., Min, Y. and Epstein, A. J. (2015). Enhanced properties of poly(vinyl alcohol) composite films with functionalized graphene. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5(118), 97533–97540.

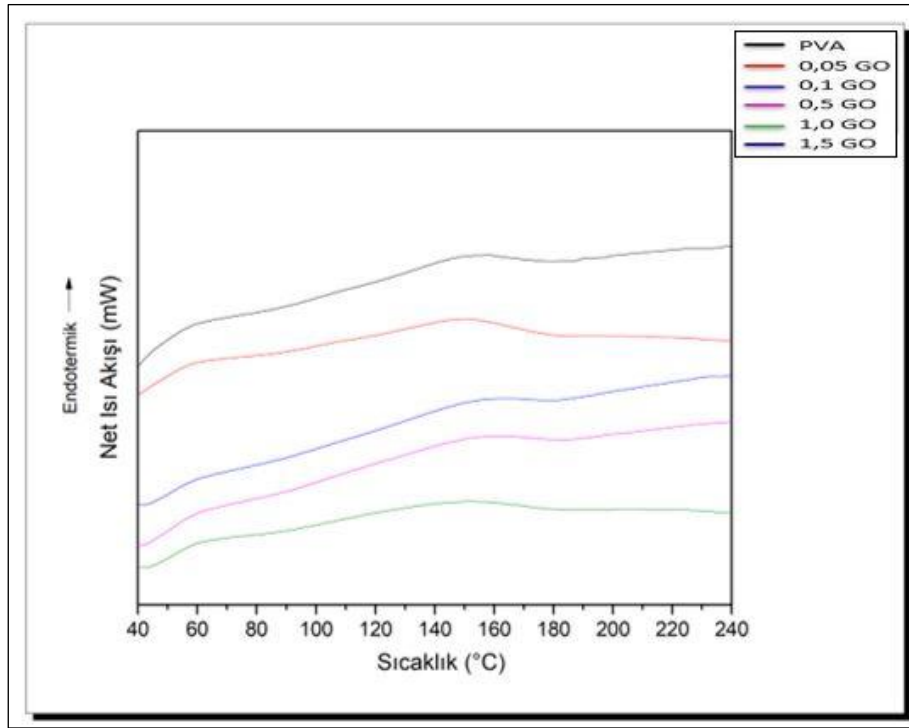
146. Johnson, D. W., Dobson, B. P. and Coleman, K. S. (2015). A manufacturing perspective on graphene dispersions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(5–6), 367–382.
147. Van Khai, T., Na, H. G., Kwak, D. S., Kwon, Y. J., Ham, H., Shim, K. B. and Kim, H. W. (2012). Comparison study of structural and optical properties of boron-doped and undoped graphene oxide films. *Chemical Engineering Journal*, 211, 369–377.
148. Panchakarla, L. S., Subrahmanyam, K. S., Saha, S. K., Govindaraj, A., Krishnamurthy, H. R., Waghmare, U. V. and Rao, C. N. R. (2009). Synthesis, structure, and properties of boron- and nitrogen-doped graphene. *Advanced Materials*, 21(46), 4726–4730.
149. Mohammed, M. I. and El-Sayed, F. (2023). PEG's impact as a plasticizer on the PVA polymer's structural, thermal, mechanical, optical, and dielectric characteristics. *Optical and Quantum Electronics*, 55, 1141.
150. Li, F.-J., Zhang, S.-D., Liang, J.-Z. and Wang, J.-Z. (2015). Effect of polyethylene glycol on the crystallization and impact properties of polylactide-based blends. *Polymers for Advanced Technologies*, 26(5), 482–490.
151. Bijarimi, M., Ahmad, S., Rasid, R., Khushairi, M. A. and Zakir, M. (2016). Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) blends: Mechanical, thermal and morphological properties. *AIP Conference Proceedings*, 1727(1), 020002.
152. Das, T. K. and Prusty, S. (2013). Graphene-based polymer composites: A review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(4), 319–331.



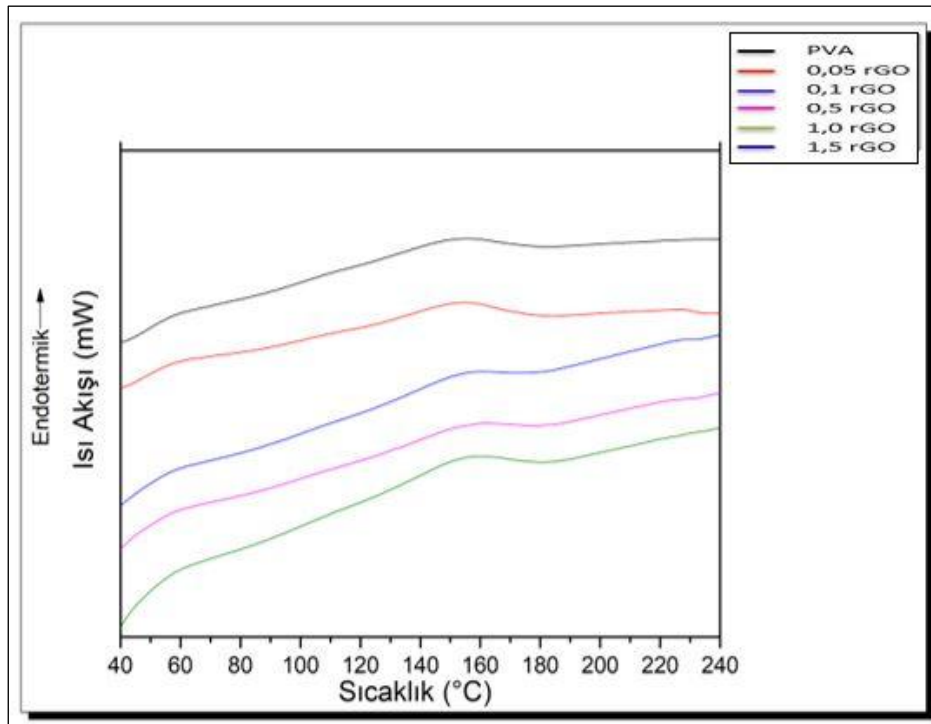


EKLER

EK-1. PVA/GO, PVA/rGO ve PVA/B-rGO'ya ait DSC eğrileri

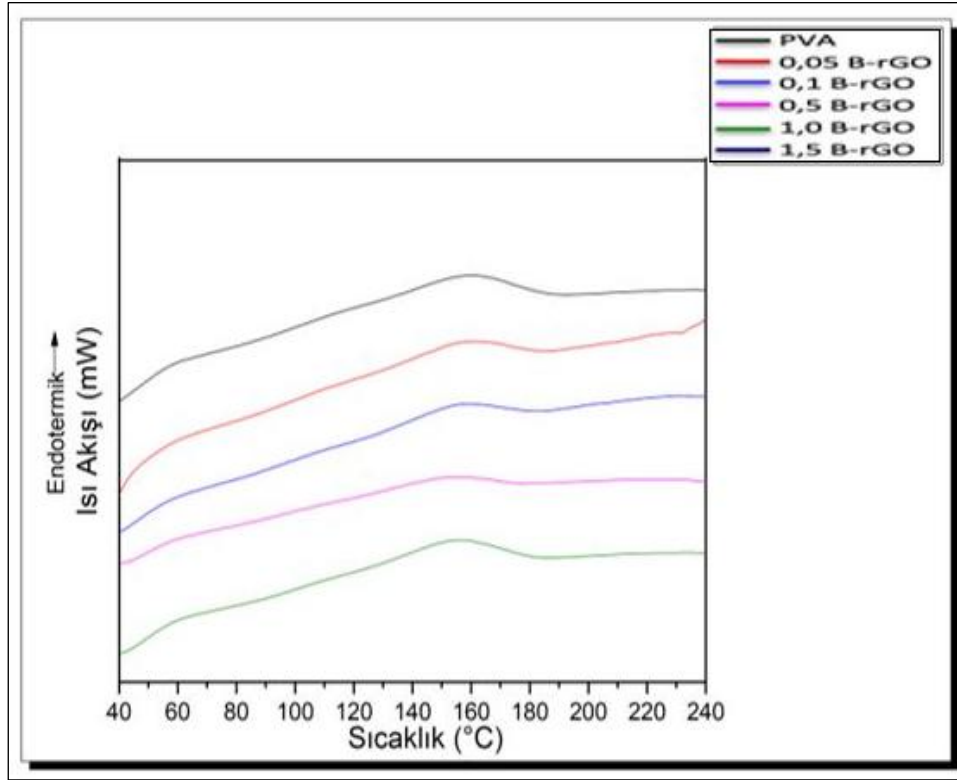


Şekil 1.1. PVA ve PVA/GO'ya ait DSC eğrileri



Şekil 1.2. PVA ve PVA/rGO'ya ait DSC eğrileri

EK-1. (devam) PVA/GO, PVA/rGO ve PVA/B-rGO'ya ait DSC eğrileri



Şekil 1.3. PVA ve PVA/B-rGO'ya ait DSC eğrileri



Gazili olmak ayrıcalıktır...