

**ELEKTROÇEKİM YÖNTEMİ İLE NANOFİBER
ÜRETİMİ VE UYGULAMALARI**

Yüksek Lisans Tezi

Rabia Berna DEMİREL

Eskişehir, 2016

**ELEKTROÇEKİM YÖNTEMİ İLE NANOFİBER ÜRETİMİ VE
UYGULAMALARI**

Rabia Berna DEMİREL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sibel EMİR DİLTEMİZ

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ağustos, 2016

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Rabia Berna DEMİREL'in "Elektroçekim Yöntemi İle Nanofiber Üretimi ve Uygulamaları" başlıklı tezi 11/08/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, **Kimya** Anabilim dalında Yüksek Lisans Yeterlik tezi olarak kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. Sibel EMİR DİLTEMİZ

Üye : Doç. Dr. Ayça ATILIR ÖZCAN

Üye : Prof. Dr. Ebru BİRLİK ÖZTÜRK

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

ELEKTROÇEKİM YÖNTEMİ İLE NANOFİBER ÜRETİMİ VE UYGULAMALARI

Rabia Berna DEMİREL

Kimya Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağustos, 2016

Danışman: Doç. Dr. Sibel EMİR DİLTEMİZ

Bu çalışmada toksik ve kanserojen bir bileşik olan para nitrofenol'ün (PNP) yüksek seçicilikte tayin edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla PNP hafızalı nanopartikül içeren nanofiber sistemleri geliştirilmiştir. PNP hafızalı nanopartikül içerikli nanofiber sistemleri elektroçekim yöntemi ile Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM) elektrodu üzerinde toplanmıştır. Elde edilen frekans verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Hazırlanmış olan QCM nanosensörün tayin sınırı 1,2 mM olarak hesaplanmıştır. Ayrıca PNP hafızalı nanopartikül içerikli nanofiber sistemlerin; PNP derişimi, karıştırma süresi ve pH parametrelerine bağılı olarak PNP adsorpsiyonları spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Spektrofotometrik ölçümlerde elde edilen tayin sınırı $5,8 \times 10^{-4}$ mM olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Para Nitrofenol (PNP), Elektroçekim, Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM), Tayin sınırı.

ABSTRACT

NANOFIBER PRODUCTION AND APPLICATIONS VIA ELECTROSPINNING METHOD

Rabia Berna DEMİREL

Department of Chemistry

Anadolu University, Graduate School of Sciences, August, 2016

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sibel EMİR DİLTEMİZ

In this study, it has targeted determination of para nitrophenol (PNP) which is a toxic and carcinogenic compounds at high selectivity. For this purpose, nanofiber systems containing PNP memory nanoparticles have been developed. Nanofiber systems containing PNP memory nanoparticles is coated onto Quartz Crystal Microbalance (QCM) electrode by the electrospinning method. Langmuir, Freundlich and Temkin models were applied to describe the adsorption isotherms. The dedection limit of QCM nanosensor has calculated as 1,2 mM. Also the PNP adsorption of nanofiber systems containing PNP memory nanoparticles was measured spectrophotometrically depending on amount of adsorbent, stirring time and pH parameters. The dedection limit of spectrophotometric measurements has calculated as $5,8 \times 10^{-4}$ mM.

Keywords: Para Nitrophenol (PNP), Electrospinning, Quartz Crystal Microbalance (QCM), Dedection Limit.

TEŞEKKÜR

“Elektroçekim Yöntemi İle Nanofiber Üretimi ve Uygulamaları” adlı bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde, Doç. Dr. Sibel EMİR DİLTEMİZ danışmanlığında yapılmıştır.

Yaptığım tüm çalışmalar boyunca değerli bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve birlikte çalıştığımız süre zarfında güzel kalbiyle hayatımın her aşamasına ışık tutmuş olan değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Sibel EMİR DİLTEMİZ’ e,

Bu süreçte yardımlarını esirgemeyen, desteklerini hep hissettiğim Sayın Prof. Dr. Rıdvan SAY’ a ve Sayın Prof. Dr. Arzu ERSÖZ’ e,

Tez çalışmam esnasında Fen Fakültesi olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığına, Kimya Bölümü imkânlarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölümü Başkanlığına ve Bölüm Başkanı Prof. Dr. İbrahim KANI’ ye,

Bu süreçte katkılarını ve yardımlarını esirgemeyen tüm arkadaşlarıma,

Hayatımın en önemli aşamalarında sevgi ve desteğini esirgemeyen, sabır ve hoşgörüsüyle daima yanımda bulunan değerli EŐİME,

Maddi ve manevi desteklerini hep hissettiğim, bu çalışmanın arkasındaki gizli kahramanlarım olan AİLEME sonsuz teşekkürlerimi iletirim.

Rabia Berna DEMİREL

Ağustos 2016

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığımı ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

.....

Rabia Berna DEMİREL

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Nanoteknoloji ve Nanomalzemeler.....	2
2.2. Nanofiberler ve Elektroçekim.....	2
2.2.1. Elektroçekim yöntemini etkileyen parametreler.....	12
2.2.1.1. Sistem parametreleri.....	13
2.2.1.1.1. Polimer çözeltisinin özellikleri.....	13
2.2.1.1.2. Molekül ağırlığı, çözeltinin viskozitesi ve polimer konsantrasyonu.....	13
2.2.1.1.3. Yüzey gerilimi.....	16
2.2.1.1.4. Çözeltinin elektriksel özellikleri.....	17
2.2.1.1.5. Çözücü dielektrik sabiti.....	18
2.2.1.2. İşlem parametreleri.....	18
2.2.1.2.1. Uygulanan voltaj.....	18
2.2.1.2.2. Çözelti akış hızı.....	19

2.2.1.2.3.	Pipet ucu ve toplayıcı arası mesafe.....	19
2.2.1.2.4.	Metal uç yarıçapı.....	21
2.2.2.	Elektroçekim tekniğinin avantaj ve dezavantajları.....	22
2.2.3.	Diğer nanofiber üretim teknikleri.....	23
2.2.3.1.	Çekme.....	23
2.2.3.2.	Kalıp sentezi.....	24
2.2.3.3.	Faz ayırma.....	25
2.2.3.4.	Kendiliğinden düzenlenme.....	26
2.2.3.5.	Eriyik üfleme yöntemi.....	26
2.3.	Moleküler Baskılama Tekniği.....	27
2.3.1.	Moleküler baskılama yöntemleri.....	29
2.3.1.1.	Kovalent baskılama.....	29
2.3.1.2.	Non-kovalent baskılama.....	30
2.4.	Kuvars Kristal Mikroterazi Tekniği.....	31
2.5.	Fenol ve Türevlerinin Canlılar Üzerine Etkisi.....	33
2.6.	Para Nitrofenol.....	34
3.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
3.1.	Materyal.....	37
3.1.1.	Kullanılan kimyasallar.....	37
3.1.2.	Kullanılan cihazlar.....	37
3.2.	Yöntem.....	38
3.2.1.	MIP nanopartiküllerinin hazırlanması ve karakterizasyonu.....	38
3.2.2.	PNP baskılı polimer içeren nanofiberlerin elektroçekim yöntemi ile hazırlanması ve karakterizasyonu.....	39
3.2.3.	PNP baskılı polimer içeren nanofiberler ile spektrofotometrik ölçümler.....	40
3.2.3.1.	PNP adsorpsiyonuna PNP derişiminin etkisi.....	40
3.2.3.2.	PNP Adsorpsiyonuna Karıştırma Süresinin Etkisi.....	41
3.2.3.3.	PNP Adsorpsiyonuna pH Etkisi.....	41
3.2.4.	QCM sensörlerin PNP baskılı polimer ile kaplanması ve yüzey karakterizasyonu.....	42

3.2.5. PNP baskılı polimer içeren nanofiber ile kaplanmış QCM elektrot ile sensör ölçümleri	43
4. BULGULAR.....	45
4.1. PNP Baskılanmış Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu	45
4.1.1. FTIR analizi.....	45
4.1.2. Zeta-Sizer ölçümleri	46
4.1.3. SEM analizleri.....	47
4.2. PNP Baskılı Polimer İçeren Nanofiberlerin Karakterizasyonu	48
4.3. PNP Baskılı Polimer İçeren Nanofiberler İle Spektrofotometrik Ölçümler ...	50
4.3.1. PNP Adsorpsiyonuna PNP Derişiminin Etkisi.....	50
4.3.2. PNP adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.....	51
4.3.3. PNP Adsorpsiyonuna pH etkisi	52
4.4. PNP Baskılı Polimer İçeren Nanopartikül İle Kaplanmış QCM Sensörlerin Bağlanma Etkileşimleri	54
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	62
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Elektroçekim yöntemi ve ana parçaları	5
Şekil 2.2. Taylor konisi.....	6
Şekil 2.3. Elektroçekim yöntemi ve Taylor konisi	7
Şekil 2.4. Metal iğne ucunda oluşan Taylor konisi. Taban çizgisi ile koni ucu arası ($90-\alpha$) 49,3 derecelik dikey bir açığa sahiptir.	7
Şekil 2.5. Damlacığın artan voltaj ile yarı küresel damladan (a), Taylor konisine geçişi (b,c,d), Taylor koni şekli (e,f) ve Taylor konisinden jet halinde akışı verilmiştir.....	8
Şekil 2.6. Whipping kararsızlığı	9
Şekil 2.7. Elektrostatik fiber çekim prosesinin anatomik şeması	10
Şekil 2.8. Elektroçekim Sisteminde Elektrik alan oluşumu	11
Şekil 2.9. Sabit toplayıcı ve yönlendirilmiş toplayıcılardan bazıları.....	12
Şekil 2.10. Elektroçekim ile farklı molekül ağırlıklarına sahip PVA polimerinden elde edilen fiberlerin SEM görüntüleri. a- 9000-10,000 g/mol; b- 13,000-23,000 g/mol; c- 31,000-50,000 g/mol (çözelti derişimi ağırlıkça % 25).....	15
Şekil 2.11. [A] Yüksek viskoziteye sahip çözeltide polimer zincirleri arasında dağılmış çözücü molekülleri, [B] düşük viskoziteye sahip çözeltide yüzey gerilimi sebebiyle bir araya toplanmış çözücü molekülleri.....	16
Şekil 2.12. (A) 0%; (C) 50%; (D) 75%; ve (E) 80% oranında deiyonize su içeren PVP polimer polimer çözeltilerinin nanofiber SEM görüntüleri	17
Şekil 2.13. Elektroçekim yöntemi ile yüksek elektriksel iletkenliğe sahip polimer çözeltisi için uçuş yolları gösterilmektedir	20

Şekil 2.14. İğne ucu ve toplayıcı arası mesafenin 28,23cm ve 11,77cm olduğu durumlardaki SEM görüntüleri	21
Şekil 2.15. Çekme işleminin şematik gösterimi	24
Şekil 2.16. Kalıp sentezi yöntemi ile nanofiber üretimi	25
Şekil 2.17. Faz ayırma yöntemi ile nanofiber üretimi	25
Şekil 2.18. Eriyik üfleme yönteminin şematik diyagramı	26
Şekil 2.19. a) kalıp ve monomerlerin etkileşimi b) polimerizasyon c) Kalıp molekülün polimerden uzaklaştırılması.	28
Şekil 2.20. MIP’de kalıp- monomer etkileşimleri: (a) kovalent etkileşim, (b) nonkovalent etkileşim, (c) iyonik etkileşim, (d)Van der Waals veya hidrofobik etkileşim, (e) Metal-ligand etkileşimi.....	29
Şekil 2.21. Kovalent ve Non-Kovalent moleküler baskılama yöntemleri (Hongyuan Yan ve Kyung Ho Row, 2006)	30
Şekil 2.22. İki elektrotun arasına yerleştirilmiş kuvars kristal şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.23. 1.Sensör modifikasyonu, 2.Çözelti enjeksiyonu, 3.Bağlanma, 4.Rejenerasyon, 5.Başlangıç frekansı.	33
Şekil 2.24. Fenolün nitrolanması ile orto ve para nitrofenol oluşumu	34
Şekil 3.1. PNP baskılı nanopartiküllerin hazırlanışının şematik gösterimi	38
Şekil 3.2. 2,75 V elektrik alan içerisinde, 1,5 ml/sa hızında, 13 cm uzaklıkta alüminyum folyo üzerinde elde edilen nanofiberler	40
Şekil 3.3. QCM elektrot üzerinde elektroçekim işlemi ile nanofiber oluşumunun şematik gösterimi	42
Şekil 3.4. QCM elektrot üzerinde elektroçekim işlemi ile nanofiber oluşumu ve kaplama sonrası QCM elektrodun fotoğrafı	43

Şekil 3.5. PNP baskılı nanopartikül içeren nanofiber ile kaplanmış QCM sensör ile QCM ölçümleri	44
Şekil 4.1. PNP baskılanmamış NIP nanopartiküllerinin FTIR spektrumu	45
Şekil 4.2. PNP baskılanmış MIP nanopartiküllerine ait FTIR spektrumu.....	46
Şekil 4.3. PNP baskılı nanopartiküllerin Zeta-Sizer analiz sonucu	47
Şekil 4.4. PNP baskılı nanopartiküllerin SEM görüntüsü	48
Şekil 4.5. PNP baskılı partikül ilave edilmemiş nanofiberlerin SEM görüntüsü	49
Şekil 4.6. PNP baskılı partikül ilave edilmiş nanofiberlerin SEM görüntüsü	49
Şekil 4.7. PNP' ün artan derişimine karşılık adsorplanan PNP miktarı	51
Şekil 4.8. Artan zamana karşı adsorblanan PNP miktarı.....	52
Şekil 4.9. pH 3, 7 ve 11' de adsorplanan PNP miktarı	53
Şekil 4.10. PNP baskılı partikül içeren nanofiber ile kaplı sensörün zamana karşı frekans değerlerindeki değişim.....	55
Şekil 4.11. PNP baskılı partikül içeren nanofiber ile kaplı QCM sensör üzerine adsorplanan PNP miktarının PNP derişimine karşı değişim grafiği	56
Şekil 4.12. PNP baskılı partikül içeren nanofiber ile kaplı QCM sensöre ait Scatchard eğrisi.....	57
Şekil 4.13. PNP baskılı polimerin Langmuir eğrisi.....	58
Şekil 4.14. PNP baskılı polimerin Freundlich eğrisi	59
Şekil 4.15. PNP baskılı polimerin Temkin eğrisi	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Farklı konsantrasyonlardaki PVA polimeri için fiberlerin ortalama çap değerleri	15
Çizelge 2.2. Artan elektrik alan değerlerine karşılık ortalama çap değeri.....	19
Çizelge 2.3. Para-nitrofenol özellikleri.....	34
Çizelge 3.1. PNP baskılı polimer içeren nanofiberlerin LOD ve LOQ değerleri.....	41
Çizelge 3.2. PNP baskılı polimer içeren nanofiber kaplı QCM sensörün LOD ve LOQ değerleri	44
Çizelge 4.1. pH 3, 7 ve 11' de okunan absorban değerleri	53
Çizelge 4.2. PNP baskılı QCM sensörün Scatchard, Langmuir, Freundlich ve Temkin analizlerinin karşılaştırılması	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AIBN	: 2,2'-azobisisobütironitril
EDMA	: Etilenglikoldimetakrilat
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektrometre
MAA	: MetakrilikAsit
MIP	: Molekül Baskılanmış Polimerler
PET	: Polietilen Tereftalat
PNP	: Para nitrofenol
PVA	: Polivinil alkol
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
UV-Vis	: Mor ötesi-Görünür Bölge
QCM	: Kuvars Kristal Mikroterazi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Para-nitrofenol (PNP) ve türevleri geniş çapta mantar ilaçları, böcek ilaçları, bitki öldürücüler, kauçuklar, sentetik boyalar ve patlayıcıların üretiminde önemli bir ön bileşik olarak kullanılmaktadır. Yüksek çözünürlük ve stabiliteleri nedeniyle doğal su ve atık su sistemlerinde potansiyel kirleticilerdir. Zehirli kirletici maddeler sucul ekosistemlerde yaşayan birçok organizma üzerinde ciddi etkilere neden olabilir. PNP toksisitesi, özellikle yeşil bitkiler ve yüzey sularında bulunan organizmalar için yüksek düzeydedir (Zheng, 2015). PNP solunum sistemi, sindirim sistemi ve deri yoluyla vücudu istila edebilir. Kan, karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemi üzerinde önemli olumsuz etkileri vardır. PNP, ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından kalıcı, biyo-birikimli ve toksik bir kirletici olarak kabul edilmektedir (U.S. Environmental Protection Agency, 1980). Son yıllarda kamu sağlığı ve çevre güvenliği giderek artan bir endişe haline gelmiştir. Bu sebeple PNP'ün endüstriyel atık sularından uzaklaştırılabilmesi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Gelişmiş oksidasyon yöntemleri, ekstraksiyon ve adsorpsiyon arıtma teknolojilerinden bazılarıdır. Adsorpsiyon basit ve kolay tasarımı nedeniyle diğer işlemlere nispeten daha yaygın olarak kullanılmakla birlikte en yaygın adsorban aktifleşmiş karbondur (Tang, 2006).

Bu çalışmada ise toksik ve kanserojen bir bileşik olan PNP'ün yüksek seçicilikte tayin edilerek ortamdan uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla moleküler baskılama tekniği kullanılarak PNP hafızalı nanopartiküllerden nanofiber sistemleri geliştirilmiştir.

Moleküler baskılanmış polimerler (MIPs), hedef moleküllere yüksek bağlanma kapasitesi ve seçicilik ile çapraz bağlanmış olan polimerlerdir. Mükemmel seçicilik yaratmak için kullanılan oldukça ekonomik ve basit bir yöntemdir (Chen, 2016). PNP baskılanmış polimerlerin PNP adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması için PNP hafızalı nanopartiküllerden nanofiberler elde edilmiştir. 1 mikrondan daha küçük çapa sahip olan nanofiberler geniş yüzey alanları sayesinde daha geniş çaplara sahip MIP parçacıklarını fiber aralarına hapsederek nanopartikül yüzeyinin büyük bir kısmının ortaya çıkmasını ve hedef moleküle daha kolay erişilebilirliği sağlamışlardır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nanoteknoloji ve Nanomalzemeler

Yunanca'da cüce anlamına gelen "Nano" kelimesi fiziksel bir büyüklüğün milyarda biri anlamına gelmektedir (Çıracı, 2005). Nanobilim ise malzemelerin atomik/moleküler/makromoleküler aralıkta işlenmesi ve değişen özelliklerinin incelenmesi olarak tanımlanabilir. 1 ile 100 nm arasında bir boyuta sahip yapı ve malzemeler ile ilgilenen bilim dalına nanoteknoloji adı verilmektedir. Nanobilim ve nanoteknoloji alanında temel olarak nano malzemelerin sentezi, üretimi, karakterizasyonu, keşfedilmesi ve malzemelerin uygulamaları ile ilgili araştırmalar gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmalar sayesinde eşsiz fiziksel/kimyasal özellikleri belirlenen nano malzemeler ile daha hafif, ekonomik ve dayanıklı yeni, üstün özelliklere sahip ürünler üretilebilmektedir (Schmid, 2008). Nano yapıda malzemeler aynı malzemenin büyük parçası ile karşılaştırıldığında boyutuna bağlı üstün ve yeni özelliklere sahip olmaktadır (Ateş ve ark., 2015). Kuantum etkisi olarak da bilinen bu durumda parçacıkların büyüklüğünün azalması ile malzemelerin fiziksel ve elektronik özelliklerinde farklılaşmalar gözlemlenebilir. Makro seviyedeki silikon yalıtkanen nano seviyeye ulaştığında iletken, normal şartlarda hiç reaksiyona girmeyen altın nano boyutta çok aktif bir element haline gelebilir (Ateş, 2015).

2.2. Nanofiberler ve Elektroçekim Yöntemi

Nano malzemeler, nano teknolojide kullanılan ve her bir boyutu nanometrik olan malzemeler olarak açıklanırsa, nanofiberler için bu boyut fiber çapı ile ilgili olacaktır ve çapı 1 µm den küçük olan fiberler nanofiber olarak tanımlanacaktır (Kılıç, 2008). 1 mikrondan daha küçük çapa sahip olan nanofiberler, nanobilim ve nanoteknolojinin liderlik köşesinde yer alan en önemli yapıları temsil etmektedirler (Ebadzadeh, 2010).

Fiberler mikrometreden nanometre boyutuna indirildiğinde, birim hacme oranla daha yüksek yüzey alanına, yüksek mekanik rijitliğe ve fiber boyunca artan gerilme dayanımına sahip olurlar.

Nanofiberler sayesinde katma değeri yüksek son ürünlerin elde edilmesi, geniş kullanım alanlarını mümkün kılmaktadır. Filtrasyon sistemleri, sensör yapımı, polimerik piller, katalizör desteği ve kompozit destekleyicisi alanlarında birçok uygulamaya sahiptirler (Li, 2004). Tekstilde yanmaz, su geçirmez, antibakteriyel, UV ışınlarına karşı

dayanıklı ve kendi kendine temizleme özelliğine sahip kumaşların ayrıca koruyucu maskelerin nanofiberlerden üretilmesi mümkündür (Kang, 2007; Lee, 2007). Zararlı maddeleri geçirmeyen ve mikrobiyolojik arıtma sağlayan, hava ve su filtreleri nanofiberler yardımıyla üretilmektedir (Zhanga, 2011). İnsana ait doku ve organlar biyolojik açıdan nanofiberli yapılardan oluşmaktadırlar. Buna örnek olarak kemik, diş, kıkırdak ve deri verilebilir. Tamamı nanometre boyutunda fiberli yapılardır. Bu sebeple nanofiberlerin günümüzdeki önemli araştırmalarından biride biyomühendislik alanındaki uygulamalardır (Aylık Nanoteknoloji ve Nanotıp Bilim Dergisi, Eylül 2011). Tıpta yara kapatmak ve kemik dokusu oluşturmak ya da etken maddesi cilt üzerinden vücuda nüfuz eden trans termal ilaçların ve ilaç taşıyıcı sistemlerin üretimi de nanofiberler yardımıyla geliştirilmektedir (Khil, 2003; Kenawy, 2009). Ayrıca Gıda zenginleştirmeleri için enkapsüle edilen vitamin ve antioksidanlar, daha az ve daha doğal bir katkı ile raf ömrü uzayan gıdalar ya da tüketiciye içindeki gıdanın durumunu bildiren akıllı ambalajlar da gıda sektöründe yapılan çalışmalara verilebilecek örnekler arasındadır (He, 2015; Pérez-Masiá, 2013).

1990'lı yıllardan beri nanoteknoloji alanındaki büyüme ve özellikle mikron altı boyutlara sahip fiberlerin oluşumu çok büyük oranda teknolojik avantajları mümkün kılmaktadır. Elektroçekim yöntemi ise basit olması ve çok yönlülüğü sayesinde polimer çözeltilerinden mikron altı çaplara sahip fiberleri oluşturmak için uygulanan en yaygın yöntemlerden birisidir (Kim, 2010).

1930' lardan beri bilinen elektroçekim yöntemi ile nano-ölçekli fiberler polimerlerden tek basamaklı işlem ile elde edilebilmektedir. Yöntem; polimer çözeltisi veya eriği ile doldurulmuş şırıngaya bağlı olan elektroda 5 ile 50kV arasında bir değerde yüksek voltaj uygulanarak, nanofiberlerin elektrostatik kuvvetler altında üretimi olarak özetlenebilir. Elektroçekim yöntemi ile üretilen nanofiberlerde kullanılan polimer çeşidinin oldukça fazla olması çok çeşitli malzeme üretiminin gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır. Bunun sonucunda bu yöntem ile oluşturulan nanofiberlerin kullanım alanları oldukça geniş olmaktadır.

Elektroçekim ile elde edilen nanofiberler, malzemelerin bilinen diğer formları ile karşılaştırıldığında üstün mekanik performansları, oldukça geniş yüzey alanları ve yüzey işlevlerindeki esneklik nedeniyle son 10 yıldır üzerinde yapılan araştırmalarda artış göstermektedir. Alışılmadık bu özellikler nanofiberleri gelişmiş birçok uygulama

için uygun bir aday haline getirmektedir. Biyomedikal mühendislik ve biyoteknoloji, çevre mühendisliği, enerji depolama, doku mühendisliği, ilaç dağıtımı, afinite membranlar ve enzim immobilizasyonu bu uygulama alanlardan bazılarıdır.

Elektroçekim literatürde ilk kez 1600 yıllarında, William Gilbert'in manyetizma çalışmalarını sürdürürken yüksek gerilime tabi tutulan sıvıların davranışlarında gösterdiği farklılaşmaları gözlemlemesi ile ortaya çıkmıştır. Çalışmada kuru bir yüzeyde bulunan su damlacıklarına yakın bir noktadan elektrostatik bir alan oluşturulmuştur. Oluşturulan elektrik alan sayesinde damlacıkların küresel konumdan konik bir yapıya geçişi ve ardından spiral bir yörüngede saçıldığı görülmüştür. Bu olay elektroçekim tarihinin başladığı noktadır.

1882 yılında Lord Rayleigh, elektrik yüklü damlaların elektroçekim anında gösterdiği düzensiz hareketler ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Rayleigh yalıtılmış yüklü bir damlacığın sahip olduğu yüke, kararlı olmasını sağlayan yüzey geriliminin üzerinde bir değer uygulandığında, damlacığın kararsız hale geldiğini ve ardından parçalanmanın başladığını gözlemlemiştir. Bu sonuçlara göre damlayı etkileyen iki kuvvet bulunmaktadır. Bunlardan biri elektrik kuvveti, diğeri elektrik kuvvetine zıt yönde yüzey gerilimi kuvvetidir. Elektrik kuvveti yüzey gerilimi kuvvetini yendiği anda damla çok ince jet yapılarına ayrılarak akmaya başlamaktadır (Aylık Nanoteknoloji ve Nanotıp Bilim Dergisi, Mayıs 2011).

Elektriksel alan yardımı ile polimer temelli nanofiber üretimi ile ilgili ilk patent Anton Formhals tarafından 1934 yılında alınmıştır (Formhals, 1934). Formhals elektriksel alanın kullanılmasıyla suni ve sentetik filament üretimini tasarlamıştır. Çalışmada, etilen glikolde çözünen selüloz asetat polimerinin çözeltisine elektrik alan uygulanmış ve polimer çözeltisinden filamentler üretilmiştir. Çalışma esnasında polimer çıkışının gerçekleştiği küçük bir deliğe sahip şırınga ucu, metal alaşımların delinmesi ile elde edilmiş ve düzensiz akış problemlerini önleyecek şekilde tasarlanmıştır. Ayrıca Formhals'in patentinde gereken potansiyel farkın, polimerin viskozitesi ve moleküler ağırlığı gibi parametrelere bağlı olduğu vurgulanmıştır. Formhals'in çalışmalarının ardından nanofiber üretim yöntemi ile ilgili olarak birçok çalışma gerçekleştirilmiştir.

Elektroçekim nanofiber üretimi için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Bu yöntem elektrik alan kuvvetleri yardımı ile polimerlerden nanofiber oluşumunu sağlar.

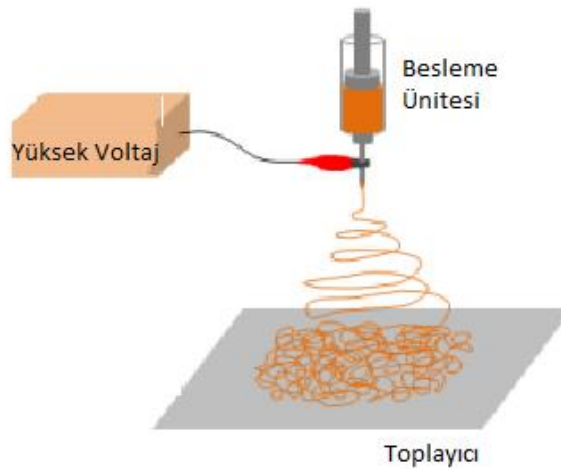
Elektroçekim düzenekleri genel olarak üç temel bölümü oluşturmaktadır. Birinci bölüm, içerisinde polimer çözeltisinin bulunduğu ve ucunda bulunan metal bölmeden polimerin çıkışının gerçekleştirildiği ince bir tüptür. Bu bölümde ya çözelti yer çekimi etkisiyle harekete başlatılır ya da bir şırınga pompası yardımıyla çözeltinin ilerlemesi sağlanır. İkinci bölüm, polimerin jet (fiskiye) yörüngesi boyunca, yüksek voltaj (5kV-30kV) sayesinde oluşturulan elektrik alan bölgesidir. Üçüncü bölüm ise, nanofiberlerin toplandığı metal bir düzenekten oluşmaktadır.

Bir elektro üretim sisteminin ana parçaları:

1. Yüksek voltaj güç kaynağı,
2. Besleme ünitesi (pompa, şırınga, metal iğne v.b.),
3. Toplayıcıdır (Şekil 2.1) (Terada, 2012).

Elektroçekim yönteminde, uygun bir çözücüde çözülen veya ısı yardımıyla eriyik haline getirilen polimer çözeltisi, ucunda metal iğnesi olan bir pipetin içerisine doldurulur.

Pipetin arka kısmında bulunan ve sürekli basınç uygulayan bir pompa yardımıyla fiber çekim çözeltisinin veya polimer eriğinin pipet boyunca ilerlemesi sağlanır. Daha sonra pipetin ucunda bulunan metal iğneye ve pipetin karşısına yerleştirilmiş olan toplayıcı levhaya anot ve katot elektrot uçları bağlanır. Zıt kutuplar sayesinde metal iğne ucu ve toplayıcı arasında elektriksel alan oluşmaktadır. Elektroçekim yöntemi iki farklı polaritede de çalışabilmektedir. Ancak şırınganın pozitif polariteye sahip olması ve toplayıcı levhanın topraklanması ile fiber özellikleri ve verimlilik bakımından daha iyi sonuçlar elde edilmiştir (Kılıç, 2008).



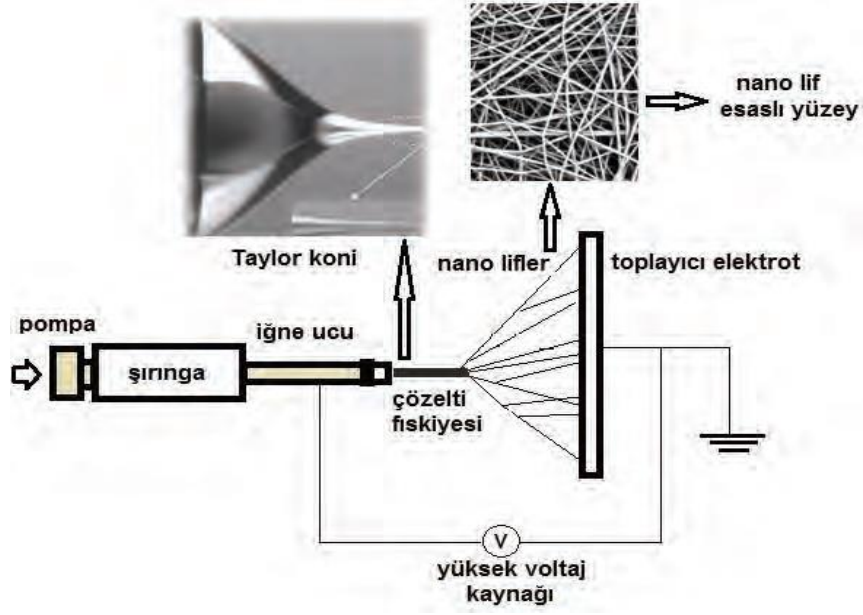
Şekil 2.1. Elektroçekim yöntemi ve ana parçaları

İki elektrot arasında giderek artan bir elektrik alan (1kV-30kV) uygulanarak iğne yüksek bir voltaj ile yüklenir. Kritik voltaj değerine kadar, yüzey gerilimi tarafından uygulanan kuvvetler nedeniyle besleyici ünitedeki iğnenin ucunda asılı duran polimer çözeltisi küresel bir damla şeklini alır. Bu sırada elektrik alan etkisi içerisinde kalan polimer iyonları pozitif kutuplanarak toprak doğrultusunda ilerlemeye başlar ve pozitif yükler metal iğne ucunda toplanır.

Elektriksel alan büyüklüğü ve çözelti akışı ayarlanarak nanofiberlerin çekim hızı kontrol edilir. Elektriksel alan uygulanmaması durumunda iğne ucundaki çözelti damlası yerçekimi sebebiyle yere damlayacaktır. Uygulanan potansiyel fark eşik değerine ulaştığı sırada, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Bu esnada küresel şekilde bulunan polimer çözeltisi artık koni şeklini alır. Bu koni şekline Taylor konisi adı verilir (Şekil 2.2 ve 2.3).

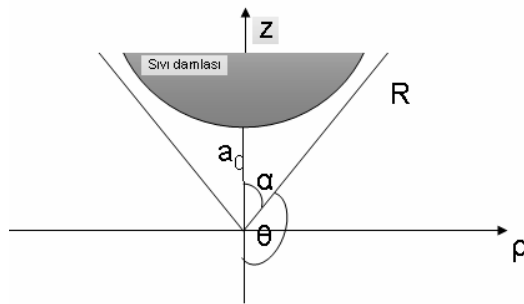


Şekil 2.2. Taylor konisi



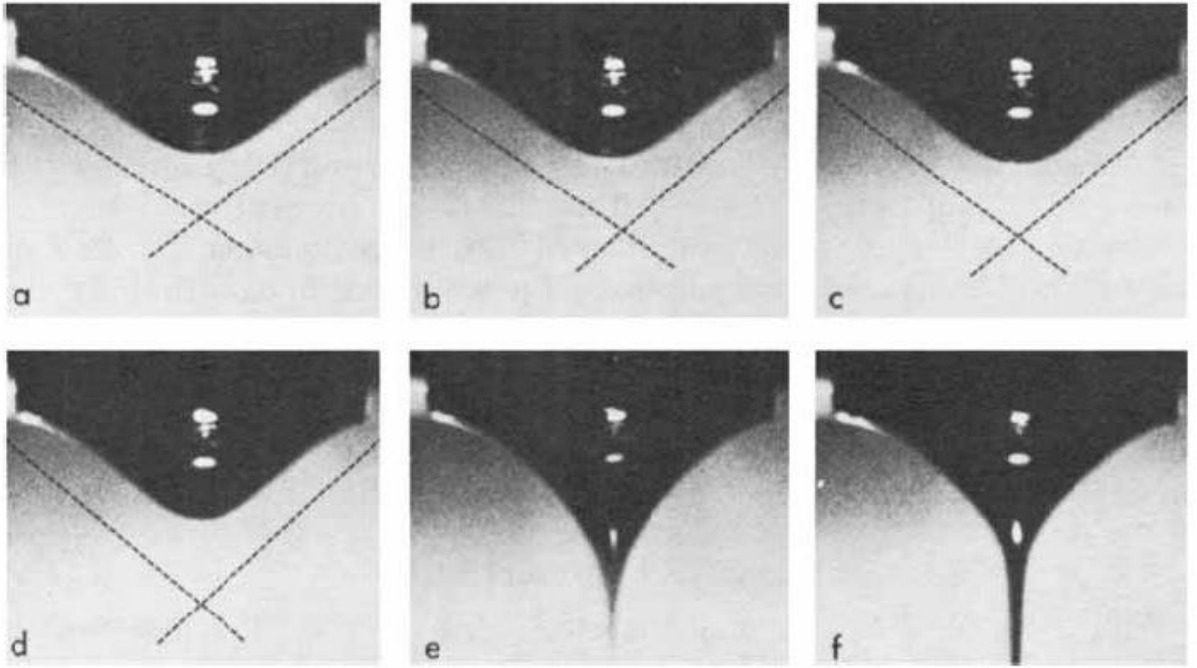
Şekil 2.3. Elektroçekim yöntemi ve Taylor konisi

Uygulanan elektriksel voltaj ile çözelti damlasının şekil değiştirmesi Taylor tarafından ilk kez 1960'lı yıllarda keşfedilmiştir. Taylor yaptığı çeşitli çalışmalarla elektrik yüklü sıvıların temel teorik prensiplerini açıklamıştır. Sıvı yüzeyinin elektrik alan etkisi ile yüklenmesi ve karşılıklı yüklerin birbirini itmesi sonucu bir dış kuvvet oluşur. Eşik değeri geçildikten sonra elektrostatik kuvvet ile damlacık koni sekline dönüşür ve fazla yükler koni ucunda bulunan yüklenmiş jetten karşıya doğru akar. Elektriksel kuvvetlerin yüzey gerilimine eş değer olduğu kritik noktada koni oluşur. Taylor bu koninin 49,3 derecelik bir yarım açığa sahip olduğunu hesaplamıştır (Şekil 2.4) (Taylor, 1964).



Şekil 2.4. Metal iğne ucunda oluşan Taylor konisi. Taban çizgisi ile koni ucu arası $(90-\alpha)$ 49,3 derecelik dikey bir açığa sahiptir.

Taylor'un geliştirdiği teoride, elektrik alan içerisinde bulunan viskozitesi yüksek damladan ince fiberlerin oluşumu elektriksel kuvvetler ile yüklenen damla yüzeyindeki maksimum kararsızlık nedeniyle gerçekleştiği açıklanmıştır. Voltaj yükseltildiğinde küresel bir şekilde bulunan damlacık kritik noktada yarı küresel şeklini bozarak jet oluşmadan önce koni biçimini alır. Elektriksel kuvvetlerin etkisi ile viskoz sıvının yüzey kıvrımlığı değişir (şekil 2.5) (Taylor,1964).



şekil 2.5. Damlacığın artan voltaj ile yarı küresel damladan (a), Taylor konisine geçişi (b,c,d), Taylor koni şekli (e,f) ve Taylor konisinden jet halinde akışı verilmiştir.

Başka bir deyişle polimer zltisine uygulanan potansiyel fark belirli bir eşik değeri yzerine (1kV-5kV) ıktığında, uygulanan elektrostatik kuvvet polimer iyonlarının yüzey gerilimini yener ve polimer jeti Taylor koni yapısını terk eder. Artık bir yüzey gerilimi bulunmayan polimer zltisi, çok ince olan jet çıkışından geçirilerek karşısına yerleştirilmiş topraklı hedefe doğru akmaktadır. Taylor konisi elektrik yüklü polimer zltisini oldukça hızlı bir şekilde çıkışına neden olur. Bu işlem 10^{-4} m gibi küçük bir çapta gerçekleşir.

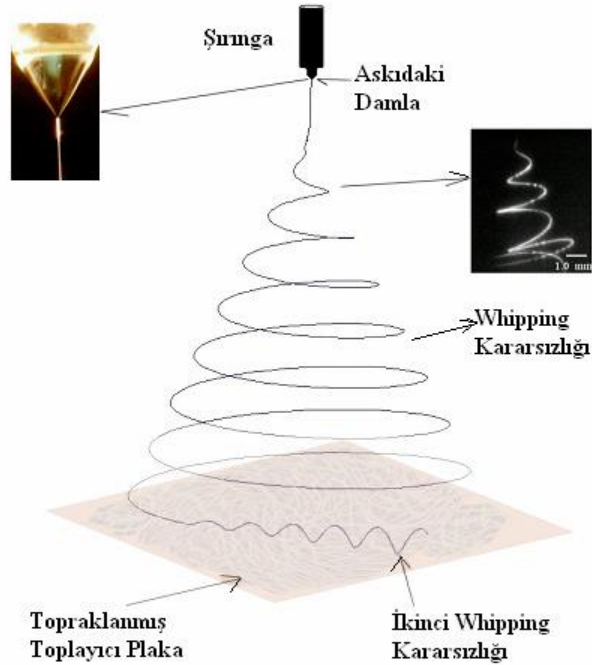
Yüklenmiş jet Taylor konisini terk ettikten sonra belirli bir mesafe boyunca kararlı şekilde hareket eder. Daha sonra jet yzerinde kararsızlık hali başlar. Sistem değişkenlerine ve kullanılan polimer zltisinin özelliğine bağlı olarak değişen 3

kararsızlık hali vardır. Kararsızlık hallerinden yalnızca biri oluşabileceği gibi jet bu kararsızlık hallerinin üçünü birden de gösterebilir.

Bu kararsızlık halleri;

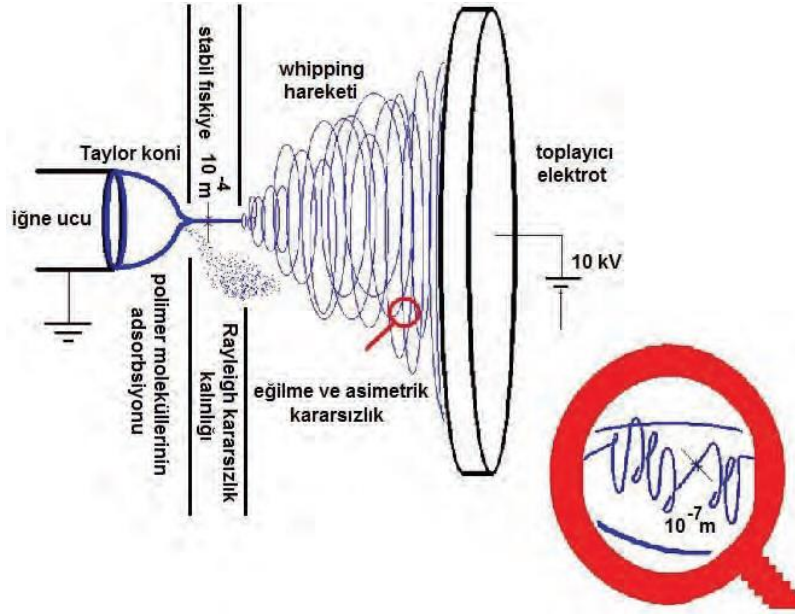
- a) Klasik Rayleigh kararsızlığı,
 - b) Eksenel simetrik elektrik alan akımlanması,
 - c) Whipping kararsızlığı
- olarak açıklanmıştır.

Elektroçekim işleminde en sık görülen kararsızlık hali whipping'dir. Whipping oluşum nedeni, jet üzerindeki yüklerin karşılıklı birbirini itmesi sonucu yüklerin bir arada olamaması nedeniyle merkezden radyal şekilde tork oluşmasıdır. Radyal yüklerin birbirlerini itmesi sonucunda, jet toplayıcıya yaklaştıkça temel jetten ayrılan daha küçük jetler oluşur. Oluşan jetlerin yeterince incilmesi ve viskoelastik kuvvetlerin yeterince sönümlenmesi yeni whipping kararsızlıkları oluşumuna yol açar. Bu kararsızlık hali ikinci whipping kararsızlığı olarak adlandırılır (Şekil 2.6) (Aylık Nanoteknoloji ve Nanotıp Bilim Dergisi, Mayıs 2011).



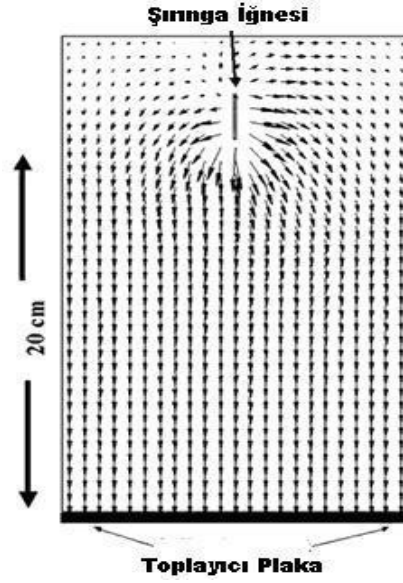
Şekil 2.6. Whipping kararsızlığı

Bu esnada besleme ünitesinden fişkıran polimer uzamakta ve çözücüsü uçmaktadır. Bu sayede fiber çapları küçülmekte ve küçülen çap sebebiyle yüklenme artmaktadır (Reneker, 1996). Yüklenmenin artmasıyla fiber çapları 10^{-7} m'ye ulaşmaktadır (Şekil 2.7) (Subbiah, 2005).



Şekil 2.7. Elektrostatik fiber çekim prosesinin anatomik şeması

M. Deitzel ve arkadaşları, bir elektroçekim sırasında polimer iyonlarının hareketleri boyunca gerçekleşen, elektrik alan yapısını bilgisayar ortamında simüle etmişlerdir. (Şekil 2.8) (Deitzel, 2001). Şekildeki elektrostatik alan yönelimleri ve ok uzunlukları, alan şiddetinin niteliksel bir göstergesidir. Daha uzun oklar daha yüksek alan şiddetine karşılık gelmektedir. Bunun yanında başlangıçta polimer iyonlarına etki eden elektrik alan şiddetinin büyüklüğü ile ilgili olarak, iyonların toplayıcı metal plaka yönünde olan akışı bir süre doğrusal gerçekleşir. Bu esnada polimer jeti içerisinde bulunan aynı yüklü iyonlar arasında elektrostatik etkileşimler oluşur. Bu durum kaotik ve spiral hareketlenmenin başlamasını tetikler.

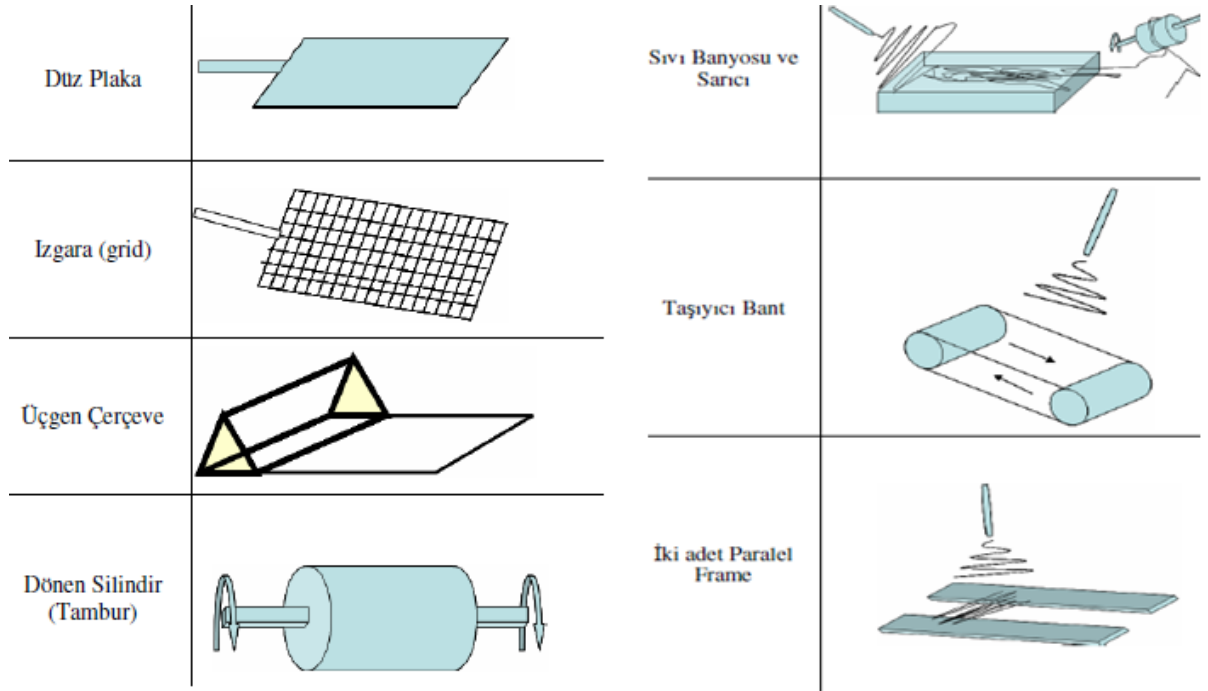


Şekil 2.8. Elektroçekim Sisteminde Elektrik alan oluşumu

Yüksek gerilim sayesinde kutuplanmış polimer molekülleri, metal iğne ve topraklı plaka arasında kaotik bir yörüngeyi izleyerek plaka yüzeyinde rastgele bir ağ şekli oluşturur. Topraklanmış yüzeyde biriken fiber yapıları sürekli olarak bu yüzeye doğru çekilmektedirler (Karatay, 2012).

Nanofiberler sabit bir toplayıcı üzerine rastgele düzenli şekilde toplanarak ya da hareketli bir toplayıcı üzerine yönlendirilmiş şekilde toplanarak elde edilebilirler. Geleneksel yöntem ile sabit bir toplayıcı üzerine rastgele düzenli halde toplanan nanofiberler yüksek gözenekli ve hacimli yapılara sahip olup çapları 10-1000 nm arasında değişmektedir. Bu yöntem ile oldukça hızlı olan fiber çekim işlemi sayesinde kuru nanofiber üretimi mili saniyeler içerisinde oluşturulmaktadır. (Zhang, 2008).

Toplayıcı üzerine yönlendirilmiş şekilde toplanarak elde edilen yönlü nanofiber yapılarından bazıları ise döner silindir (Pan, 2006), döner disk (Theron, 2001), döner silindir ile su banyosu (Cengiz, 2009) aralarında boşluk bulunan iletken metal plakalar/halkalar (Wu, 2007) ya da teller ile eşit aralıklı kaplanmış tambur (Katta, 2004) kullanılarak üretilebilirler (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Sabit toplayıcı ve yönlendirilmiş toplayıcılardan bazıları

Yukarıdaki yöntemler ile toplayıcı üzerine yönlendirilmiş nanofiber toplulukları rastgele düzenli şekilde toplanan nanofiber yapılarına göre daha yüksek mukavemete sahip, tek eksenli ve bağımsız diziler oluşturmaktadır. Bu nanofiber yapıları daha çok fiber kırılmalarının gözlenmeyeceği tıbbi uygulamalar için kullanılmaktadır. Bu şekilde üretilen elyaflar havada asılı bir şekilde üç boyutlu olarak üretilebilir. Bağımsız nanofiberler hizalanmış yapıları bozulmadan kolayca toplanabilirler (Doğan G., 2009).

2.2.1. Elektroçekim yöntemini etkileyen parametreler

Elektroçekim ile elde edilen nano ölçekli fiberlerin çap ve morfolojileri elektroçekim çözeltisinin bileşimine ve elektroçekim şartlarına bağlıdır. Elde edilen fiberlerin kütle oranına göre yüzey alanlarını en üst düzeye çıkarmak için, boncuklanma içermeyen daha küçük fiber çapları tercih edilmektedir.

Son zamanlarda elektroçekim yöntemi ile elde edilmiş nanofiberlerin çapları ve morfolojileri üzerindeki etkilerin sistematik araştırmaları büyük ilgi görmektedir. Elektroçekim yönteminin geniş endüstriyel uygulamalardaki üretiminin sağlanabilmesi için küçük ve eş boyutlu fiber yapılarının üretimine ihtiyaç duyulmaktadır. Elektroçekim sonucunda elde edilen fiber çapları, son ürünün fonksiyonel özelliklerini belirleyen önemli bir faktördür. Fiberlerin Taylor konisi yapısını terk ettikleri andaki

kararlılığı bazı değişkenlere bağlıdır. Elde edilen fiberlerin morfolojik yapı ve boyutlarını etkileyen değişkenler sistem ve işlem parametreleri olarak ikiye ayrılmaktadır.

Sistem parametreleri; polimer çözeltisinin özelliklerini oluşturan molekül ağırlığı, polimer konsantrasyonu, viskozite, iletkenlik ve yüzey geriliminden oluşmaktadır. Ayrıca çözücü tipinde fiber çap ve morfolojilerini etkileyen parametreler arasındadır.

İşlem parametreleri ise uygulanan voltaj değeri, polimer çözeltisinin akış hızı, pipet ucu ve toplayıcı arası mesafe, polimer jetinin ilk çıkışının gerçekleştiği metal uç yarıçapı ve ortam parametrelerinden (sıcaklık, nem, yer çekimi ve hava sürtünmesi) oluşmaktadır. (Ramakrishna, 2005).

2.2.1.1. Sistem parametreleri

2.2.1.1.1. Polimer çözeltisinin özellikleri

Elektroçekim işlemini ve fiber morfolojisini en fazla etkileyen parametreler polimer çözeltisinin özellikleridir. Nanofiber üretimi sırasında istenmeyen bir durum olan boncuk oluşumunda yüzey gerilimi önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca çözelti viskozitesi ve çözeltinin elektriksel özellikleri, polimer jetinin uzamasını belirler. Tüm bu özellikler, elde edilen fiber çapları üzerinde oldukça etkilidir.

2.2.1.1.2. Molekül ağırlığı, çözeltinin viskozitesi ve polimer konsantrasyonu

Polimer zincirlerinin uzunluğu, polimerin molekül ağırlığı ile ilgilidir ve molekül ağırlığı polimer çözeltisinin viskozitesini etkileyen önemli bir parametredir.

Elektroçekim esnasında polimer jetinin iğne ucunu terk etmesi ve polimer çözeltisinin toplayıcıya doğru ilerlemesi sırasında polimer gerilir ve uzar. Bu gerilme ve uzama anında polimer zincirlerinin birbirine dolanması ile jetin ayrılıp kopması engellenir ve jetin sürekliliği sağlanır. Bu sebeplerden dolayı, monomerik çözeltilerden elektroçekim ile fiber eldesi mümkün olmamaktadır. Bu yöntem ile fiber elde edilebilmesi için polimerin yeterli derecede molekül ağırlığına sahip olması ve çözeltinin uygun viskozitede olması gerekmektedir.

Elektroçekim sırasında boncuklu fiberlerin oluşması baskın olarak yüzey geriliminin bir etkisidir. Düşük viskozitelerde çözücü moleküllerinin miktarı daha fazla olacağından yüzey geriliminin artması boncuklu yapıların oluşumuna yol açmaktadır.

Viskozitenin artması ile jet üzerindeki yükler çözeltinin tam olarak gerilme ve uzamasını sağlayacaktır.

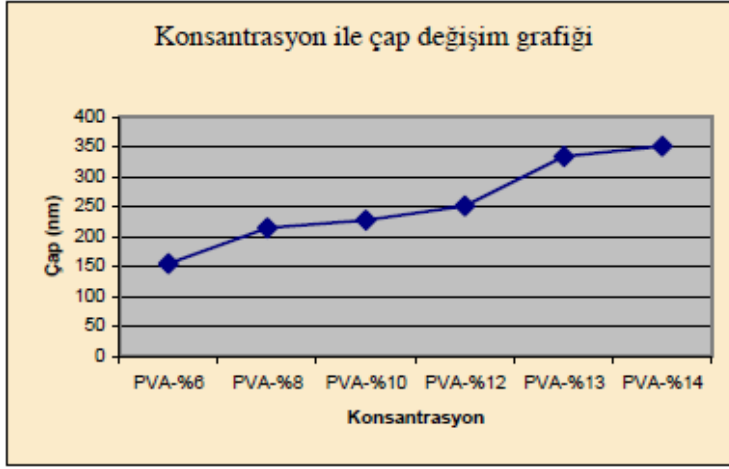
Çözeltinin uygun viskozitede olabilmesi için uygulanan bir diğer yol polimer konsantrasyonu ile ilgilidir. Konsantrasyonun artırılması ile polimer zincirleri birbirine daha çok dolanır ve neticede sürekli bir jet sağlanmış olur. Polimer konsantrasyonun çok düşük olması ise polimerin fiber şekline dönüşmesini engellemekte ve yüzeye damlacıklar şeklinde düşmesine yol açmaktadır. Yüksek polimer konsantrasyonunda boncuklanma sıklıkla görülmez ancak yüksek polimer konsantrasyonu daha büyük fiber çaplarına neden olabilir (Munir, 2009).

Yüksek polimer konsantrasyonu aynı zamanda bükülme kararsızlığının pipet ucundan daha uzak bir bölgede gerçekleşmesini sağlar. Bu durum, jetin izlediği dairesel yörüngeçapını azaltır ve sonuç olarak elde edilen fiber topluluğu daha küçük bir alana yayılmış olur.

Fakat polimer konsantrasyonunun belirli bir değerin üzerine çıkması molekül zincirlerinin düzenli olmayan yerleşimine neden olmakta bu durumda iletkenliği azaltmaktadır. Azalan elektriksel kuvvetler viskoziteyi ve yüzey gerilimini aşamadığı için polimer akışı sağlanamamaktadır.

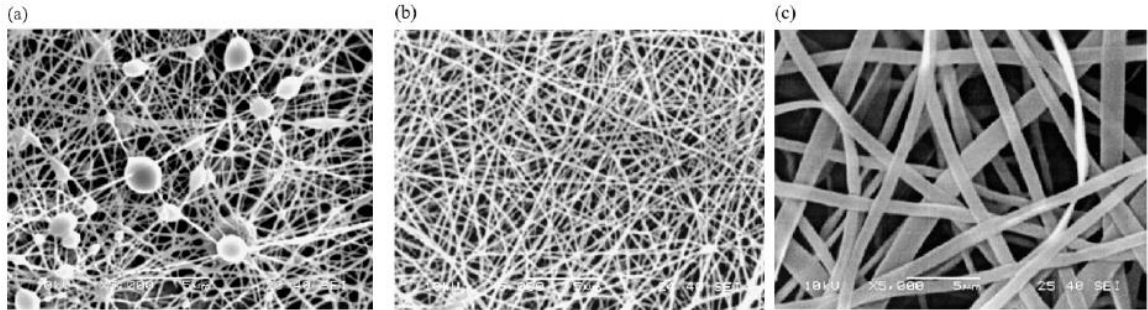
Viskozitenin çok yükseltilmesi çözeltinin pompalanmasını da zorlaştıracaktır. Ayrıca yüksek viskozite sebebiyle işlem başlamadan çözeltinin şırınga ucunda kuruması gözlenebilir. Aynı zamanda viskozitenin çok artırılması, elde edilecek fiber çaplarında artıracaktır (Çizelge 2.1) (İkiz, 2009).

Çizelge 2.1. Farklı konsantrasyonlardaki PVA polimeri için fiberlerin ortalama çap değerleri



Toplayıcı üzerinde oluşan fiberlerin çap dağılımını çözelti ile jet üzerinde bulunan yüklerin etkileşimi belirlemektedir. Elektroçekim sırasında ana polimer daha küçük çapa sahip fiber elde edilebilecek ikinci bir jet oluşturabilir. Bu durum bazı çalışmalarda fiber çap dağılımlarında görülen değişiklikleri açıklayabilir. Fakat çözelti viskozitesi yeterli derecede yüksekse ikinci bir jet oluşumu gözlenmez ve daha büyük çapa sahip fiberler elde edilir.

Yapılan bir çalışmada Koski ve ark. polivinil alkol (PVA) molekül ağırlığını 9000 ve 186,000 g/mol arasında değiştirerek fiberler içerisindeki boncuklanmayı araştırmışlardır. Artan molekül ağırlığı ile boncuk oluşumunun yok edildiği fakat aynı zamanda daha yüksek çaplara sahip fiberlerin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. (Şekil 2.10) (Koski, 2004).



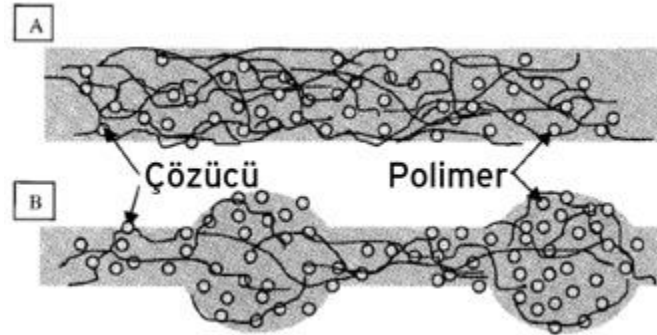
Şekil 2.10. Elektroçekim ile farklı molekül ağırlıklarına sahip PVA polimerinden elde edilen fiberlerin SEM görüntüleri. a- 9000-10,000 g/mol; b- 13,000-23,000 g/mol; c- 31,000-50,000 g/mol (çözelti derişimi ağırlıkça % 25)

2.2.1.1.3. *Yüzey gerilimi*

Yüzey gerilimi sıvı yüzeyini gergin tutan kuvvet olarak tanımlanabilir. Sıvının içerisinde bulunan bir molekül diğer sıvı moleküller tarafından çevrelenmiştir ve simetri sebebiyle kuvvet bileşkesi sıfırdır. Fakat sıvının yüzeyinde bir molekül, denkleşmemiş kuvvet alanlarına sahip olacağından molekül sıvı içerisine çekilir ve yüzeyi gergin bir hal alır. Elektroçekim yüklü polimer çözeltilisinin kendisine ait olan yüzey gerilimini aşması sonucu başlamaktadır.

Çözelti viskozitesi düşük ise yani çözelti içerisinde yüksek oranda çözücü molekülleri varsa, jet yapısı boyunca yüzey gerilimi kuvvetlerinin baskın bir etkisi olmaktadır. Bunun üzerine çözücü moleküller kendi yüzey gerilimlerini azaltabilmek için bir araya gelir ve boncuklaşmaya sebep olurlar. Bu sebeple polimer jeti toplayıcı plakaya doğru ilerlerken yüksek yüzey gerilimi nedeniyle boncuklaşma meydana getirebilir ve bu durum aynı zamanda jetin oluşmasında engelleyebilir.

Eğer viskozite oranı yüksek ise çözücü molekülleri arasında etkileşim oranı daha yüksek olacağından çözelti yüklerin etkisi nedeniyle gerilir ve uzar. Bu esnada çözücü moleküller, polimer zincirleri arasında dağılır ve bu durum çözücü moleküllerin yüzey gerilimi sebebiyle toplanma olasılıklarını düşürür. (Şekil 2.11) (Nie, 2008).

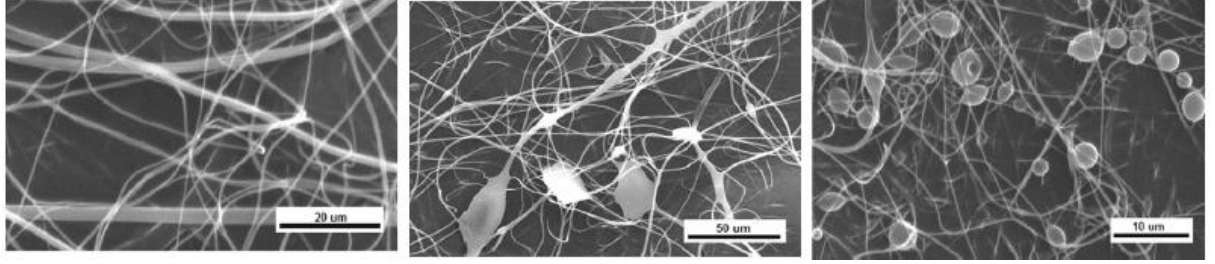


Şekil 2.11. [A] Yüksek viskoziteye sahip çözeltide polimer zincirleri arasında dağılmış çözücü molekülleri, [B] düşük viskoziteye sahip çözeltide yüzey gerilimi sebebiyle bir araya toplanmış çözücü molekülleri

Yüzey gerilimini düşürebilmek için düşük yüzey gerilimine sahip çözücülerin kullanılmasının yanısıra çözeltilere yüzey aktif maddelerde eklenebilir.

Yapılan bir çalışmada elektroçekim ile elde edilen nanofiberlerin çapları ve morfolojileri iyonik tuzlar ve yüzey aktifler eklenerek kontrol edilmiş, çözeltiye tuz

ilavesi ile boncuklanma içermeyen daha küçük çaplara sahip nanofiberler oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlarda, Etanol içerisinde çözülen polivinilpirolidon (PVP) çözeltisi içerisinde deiyonize su eklenerek fiber çapları 700nm den 100nm ye kadar düşürülmüştür. Fakat eklenen su, fiber morfolojisi içerisinde boncuklanmaya sebep olmuştur (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. (A) 0%; (C) 50%; (D) 75%; ve (E) 80% oranında deiyonize su içeren PVP polimer polimer çözeltilerinin nanofiber SEM görüntüleri

Bunun üzerine çözelti içerisinde tuz eklenmiş ve boncuklanma yapısı başarılı bir şekilde önlenerek ortalama 300nm den daha küçük fiber çapları elde edilmiştir.

Polimer çözeltisinin bileşimi, fiberlerin çap ve morfolojisini etkileyen çözeltinin yüzey gerilimine ve elektriksel iletkenliğine etki etmektedir. Ayrıca değişen EtOH-su oranı çözelti buhar basıncının değişimi boyunca buharlaşma hızına ve dolaylı olarak yüzey gerilimi ve iletkenlik değişimine etki etmiştir (Nartetamrongsutt, 2013).

2.2.1.1.4. Çözeltinin elektriksel özellikleri

Birçok organik çözücü belirli oranda iletkenidir. Elektroçekim işleminde elektriksel iletkenliği yüksek olan çözücülerin kullanılması boncuksuz, düzgün morfolojiye sahip fiberler elde edilmesini sağlarken, sıfır iletkenliğe sahip olan çözücüler kullanıldığında fiber oluşumu gözlenmez.

Elektroçekim, çözelti üzerinde bulunan yüklerin birbirini itmesi ve polimer jetinin gerilip uzaması prensibine dayanmaktadır. Çözeltinin iletkenliği artırıldığında, jet daha fazla yük taşıyacağı için daha düzgün fiber eldesi sağlanmaktadır.

Çözeltideki yük artışı aynı zamanda yüklerin birbirlerini itmesi sonucu oluşan bükülme kararsızlığını pipet ucuna daha yakın bir bölgede başlatmaktadır. Bu durum toplayıcı plaka üzerinde biriktirilen fiber alanının artmasına sebep olmaktadır.

2.2.1.1.5. *Çözücü dielektrik sabiti*

Kullanılan çözücülerin yüksek dielektrik sabitine sahip olmaları boncuk oluşumunu ve fiber çaplarını azaltır. N,N-dimetilformamid gibi yüksek dielektrik sabitine sahip çözücülerin kullanılması düzgün morfolojide fiber oluştururken aynı zamanda jetin bükülme kararsızlığını da artırmaktadır. Bu durum polimer jetinin kat edeceği yolu artırarak fiber çaplarını düşürmektedir (Çay, 2015).

2.2.1.2. *İşlem parametreleri*

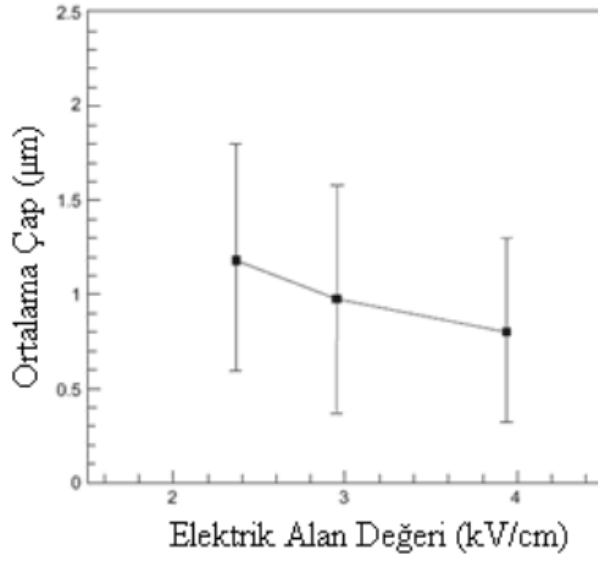
İşlem parametrelerinin fiber morfolojisi üzerindeki etkisi sistem parametrelerine kıyasla daha azdır.

2.2.1.2.1. *Uygulanan voltaj*

Elektroçekim işleminde fiber oluşumu için minimum değerde bir voltaja ihtiyaç duyulmaktadır. Daha düşük çapta ve boncuksuz fiber eldesi için voltaj miktarı belirli seviyeye kadar artırılmaktadır.

Bir çalışmada PLA nanofiberine artan oranlarda elektrik alan uygulanmış ve özellikle 4kV/cm'de 250-1250 nm arası fiber üretimi yapılmıştır. Artan elektrik alan değerlerine karşılık ortalama çap değerinde düşüş gözlenmiştir (Çizelge 2.2) (Zhou, 2006).

Çizelge 2.2. Artan elektrik alan değerlerine karşılık ortalama çap değeri



2.2.1.2.2. Çözelti akış hızı

Yapılan çalışmalarda en düşük fiber çaplarının en düşük akış hızlarında oluştuğu gözlemlenmiştir. Fakat çözeltinin akış hızı, şırıngayı terk eden fiber jeti ile yer değiştirebilecek bir hıza sahip olmadığı sürece Taylor konisi şekli korunamamaktadır (Taylor, 1964).

Yapılan bir çalışmada PS çözeltisi için pompa hızının ve dolayısı ile akış hızının fiber boyut ve morfolojisine etkileri incelenmiştir. 0.10 mL/dk ve daha yüksek akış hızlarında boncuk oluşumu gözlenmiştir. Artan akış hızı ile hem fiber çaplarında hem de fiberler üzerinde bulunan gözeneklerin çaplarında artış gözlemlenmiştir (Megelski, 2002).

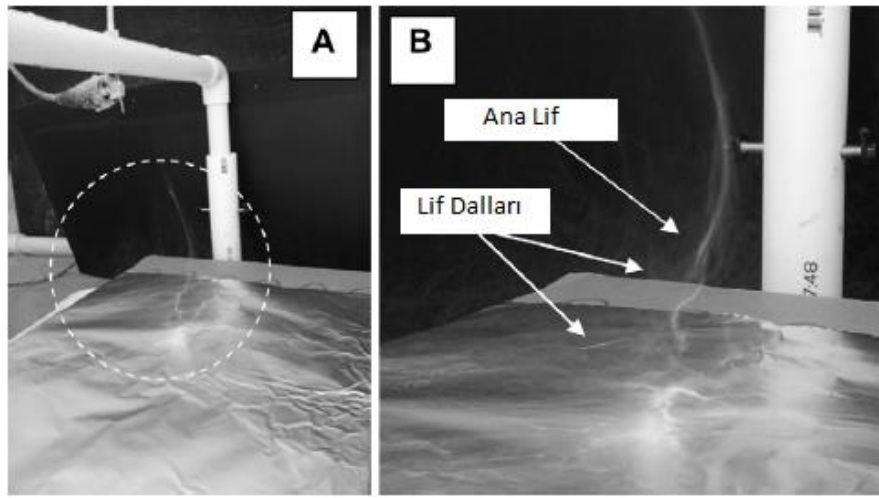
2.2.1.2.3. Pipet ucu ve toplayıcı arası mesafe

Pipet ucu ve toplayıcı arası mesafenin artırılması fiber çaplarının belirli oranlarda düşmesini sağlamaktadır.

Pipet ucu ve toplayıcı yüzey arasındaki mesafenin azaltılması çözücünün buharlaşması için gerekli olan sureyi azaltmaktadır. Bu sebeple fiberler metal yüzeye kurumadan düşmekte ve ivmelenmesi tamamlanmadığından daha küçük fiber çaplarına ayrılması engellenmektedir. Pipet ucu ve toplayıcı yüzey arasındaki mesafenin

artırılması ise polimer fiberlerinin boşlukta kalma sürelerini artıracığından fiberlere uygulanan elektriksel kuvvetlerin etkileme süreleri artacaktır. Bu durum çözücünün daha fazla buharlaşmasına ve fiber çaplarının azalmasına neden olmaktadır. Azalan fiber çapları üzerindeki elektriksel kuvvetlerin güçlenmesi ile daha da küçük fiber çaplarının oluşması sağlanmaktadır.

Elektroçekim yöntemi ile yüksek elektriksel iletkenliğe sahip polimer çözeltisi için uçuş yolları Şekil 2.13. gösterilmektedir. A da görülen ana fiber yapısının B deki yakından gösteriminde ana fiber daha küçük çaplara sahip fiber parçalarına ayrılmıştır (Nartetamrongsutt, 2013).

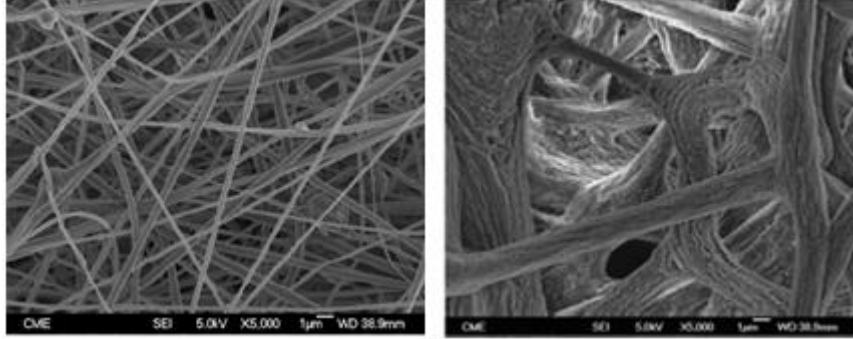


Şekil 2.13. Elektroçekim yöntemi ile yüksek elektriksel iletkenliğe sahip polimer çözeltisi için uçuş yolları gösterilmektedir

Çözeltinin konsantrasyonu ve iğne ucu ile toplayıcı arası mesafenin çok yüksek olması durumunda uygulanan voltajın fiber çapları üzerindeki etkisi önemini yitirmektedir (İKİZ, 2009).

Polimer çözeltisi ve toplayıcı arası mesafe üzerine gerçekleştirilen bir çalışmada uygun voltaj değeri ve akış hızında elde edilen en iyi sonuç, iğne ucu ile toplayıcı arası mesafenin 28,23cm olduğu şartlarda elde edilmiştir. İğne ucu ile toplayıcı arası mesafe çözeltinin yeteri kadar buharlaşmasına izin vermiş ve küçük çaplara sahip fiberler elde edilmiştir. Nanofiberlerin morfolojik yapısı bakımında elde edilen en kötü sonuç ise iğne ucu ile toplayıcı arası mesafenin 11,77cm olduğu şartlarda gerçekleştirilmiştir. Polimer çözeltisinin buharlaşması engellenerek fiberlerin füzyonuna olanak

verilmemiştir. Bunun sonucunda fiber-fiber etkileşimleri gözlenmiştir (Şekil 2.14) (Essalhi, 2013).



Şekil 2.14. İğne ucu ve toplayıcı arası mesafenin 28,23cm ve 11,77cm olduğu durumlardaki SEM görüntüleri

Yapılan bir diğer çalışmada ise iğne ucu-toplayıcı arası mesafenin düşürülmesi ve voltajın artırılması, fiber çaplarını artırmasına rağmen çap çeşitlilik aralığını daraltmış ve fiber deformasyonlarını ortadan kaldırmıştır. Daha düşük hacimdeki akış hızı ise boncuksuz ve aynı zamanda eş boyutlu fiberlerin oluşumunu sağlamıştır (Zdraveva, 2011).

2.2.1.2.4. Metal uç yarıçapı

Geniş metal uç çapları, polimer çözeltisinin metal ucun küçük açıklığı içerisinde çok daha kolay bir şekilde akışına izin verir. Bu durum yüklü jetler nedeniyle daha fazla püskürtmeye neden olacaktır. Daha yüksek yüklere sahip jetler toplayıcı plakaya daha kısa sürede ulaşır ve sonuç olarak daha büyük çaplı fiberler oluşmaktadır.

Şırınganın ucunda bulunan metal ucun çapındaki düşüş daha küçük çapta fiberlerin oluşmasını sağlar. Bu durumda jet oluşumu için daha fazla yük gerekeceğinden jetin hızında azalma gözlenir. Daha düşük hıza sahip jet yol boyunca gerilir ve uzar. Böylece oluşan fiber çaplarında düşüş gözlenir. Çok küçük çapa sahip metal uçlarda tıkanmalar meydana gelebilir (Sutasinpromprae, 2006).

2.2.2. Elektroçekim tekniğinin avantaj ve dezavantajları

Nanofiberler, çekme; kalıp sentezi, faz ayırma, kendiliğinden düzenlenme, eriyik üfleme ve elektroçekim tekniği gibi çok farklı yöntemle üretilebilirler. Elektroçekim tekniği diğer nanofiber üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında, çok çeşitli polimer çözeltilerinin kullanılabilmesi ve eriyikten nanofiber elde edilmesinde, basit ve çok yönlü tekniğe sahip olması nedeniyle son yıllarda ön plana çıkartılmıştır.

Elektroçekim tekniğinin aşağıda bazı üstün özellikleri sıralanmıştır;

- Düşük üretim maliyetlerine sahip olması,
- Basit bir düzeneğe sahip olması,
- Tekrar edilebilirliğinin yüksek olması,
- Proses parametrelerinin kolayca değiştirilebilmesi,
- Fiber çaplarının kontrol edilebilmesi ve
- Diğer yöntemlere göre daha geniş çeşitliliğe sahip polimerlerin kullanılabilmesidir.

Elektroçekim tekniği tüm bu avantajlarına rağmen fiberlerin yapısı ve dizilimi bakımından rastgelelik içermektedir. Oluşturulan fiber ağ yapısı; çözelti derişimi, elektrik alan şiddeti ve pipet ucu-toplayıcı arası mesafeye bağlı düzensiz bir yapı oluşturmaktadır. Çok sayıda hassas parametrenin sisteme etki etmesi sebebiyle karmaşık bir üretime sahiptir. Düzgün dizilimli ve kontrollü fiberler elde etmek için yapılan çalışmalarda kullanılan mekanik düzenekler, fiber yapılarının oldukça düşük çaplara sahip olmasına neden olmuştur. Bu hassasiyette toplayıcı düzeneklerden elde edilen fiberlerde, uygulama bakımından bir takım problemlerle karşılaşmaktadır. Düşük ürün miktarı sistemin endüstriyel anlamda yaygınlaşmasını engellemiştir. Ayrıca metal ucun tıkanması, çözücünün buharlaşması, düşük molekül oryantasyonu ve yetersiz mekanik özellikler diğer problemleri oluşturmaktadır.

Jirsak ve arkadaşları tarafından 2005 yılında patenti alınarak geliştirilen (Jirsak, 2005) ardından Elmarco firması tarafından ticarileştirilmiş silindirik düzeneğe sahip elektro fiber çekim tekniği hariç, yapılmış çalışmaların çoğu laboratuvar düzeyinde kalmıştır.

Tüm bu sebepler nedeniyle elektroçekim yöntemi kullanılarak elde edilen fiber yapılarının kullanılabilirliğinin artırılması aktif bir araştırma alanı olarak literatürde oldukça önemli bir yere sahiptir.

2.2.3. Diğer nanofiber üretim teknikleri

Nanofiberlerden üretilen çok farklı özelliklere sahip malzemeler, çeşitli fiber üretim yöntemleri sayesinde üretilmektedir. Tüm yöntemler içerisinde en uygun olanı hiç şüphesiz elektroçekim yöntemidir.

Tarihsel gelişimine göre nanofiber yapıları aşağıdaki yöntemlerle üretilmektedirler;

- Çekme,
- Kalıp Sentezi,
- Faz Ayırma,
- Kendiliğinden Düzenlenme,
- Elektro Çekim,
- Eriyik Üfleme,
- Bikomponent Fiber Üretimi

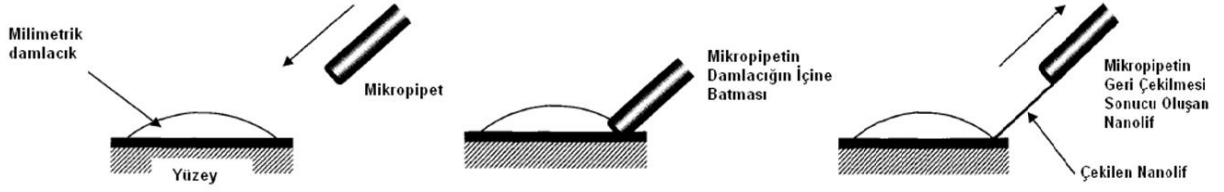
2.2.3.1. Çekme

Bu yöntem ile uzun ve tek nanofiberler üretilmektedir. İşlemden birkaç mikrometre çapa sahip bir mikropipet, sıvı damlacığı şeklinde olan polimer çözeltisinin yüzeyle temas ettiği çizgiye daldırılmaktadır. Ardından bir mikromanipulator yardımıyla mikropipet yaklaşık olarak 1×10^{-4} m/s hızla çözelti damlacığından uzaklaştırılır. Bu işlem defalarca tekrar edilir ve belirli miktarlarda nanofiber üretimi sağlanır (Şekil 2.15).

Bu yöntemde çözücünün buharlaşması ile viskozite artar ve bunun sonucunda fiberlerde parçalanma gerçekleşir. Bu durumu önleyebilmek için viskoelastik çözeltiler kullanılır ve kohezif kuvvetler parçalanmayı önler. Moleküler düzeyde çekme işlemi kuru eğirme olarak adlandırılabilir.

Yöntemin dezavantajları;

- Membran üretimi bu yöntem ile çok zordur.
- 100 nm den büyük fiber çapları elde edilebilmektedir.
- Nanofiber çapları kontrol edilemez.
- İşlemin süresiz olması sebebiyle pratik bir uygulama alanı bulunmamaktadır.

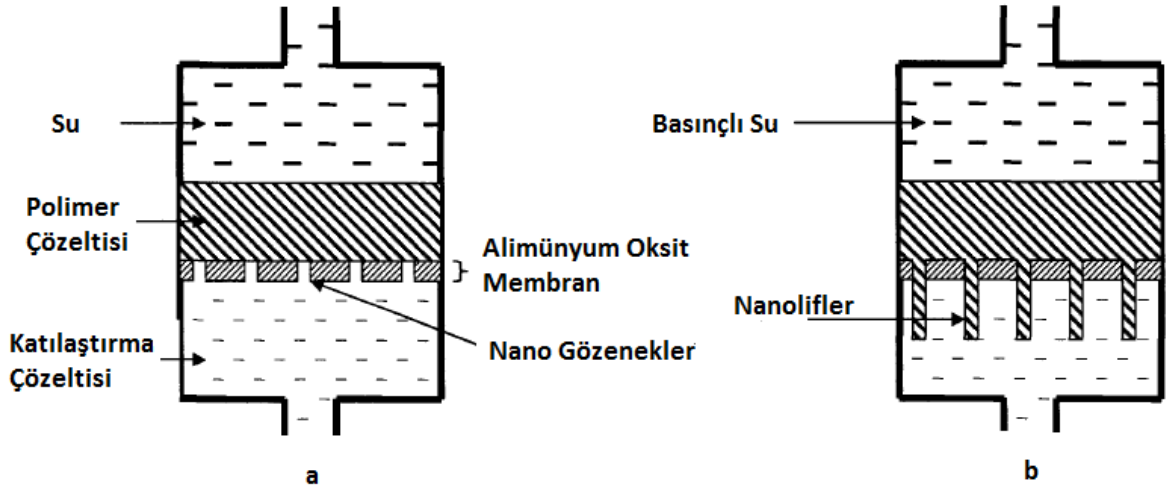


Şekil 2.15. Çekme işleminin şematik gösterimi

Çekme işleminde geleneksel mikropipet kullanımının yanında son zamanlarda atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ucu veya taramalı elektron mikroskobu (STM) ucu kullanılarak da nanofiber üretimleri gerçekleştirilmektedir. Bu nanorobotik sistemlerin geliştirilmesi ile daha güvenilir, tekrarlanabilir ve daha uzun nanofiberlerin elde edilmesi sağlanmıştır (Nain, 2006).

2.2.3.2. Kalıp sentezi

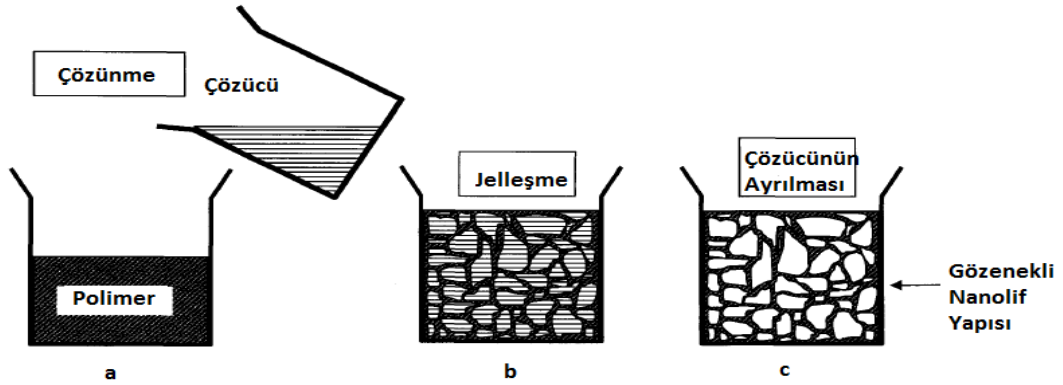
Bu yöntemde bir kalıp yardımı ile nanofiberler elde edilir. Nano gözenekli zarlara sahip metal oksit membranın gözenekleri içerisinde polimer çözeltisi geçirilerek nanofiberler elde edilirler. Kullanılan Membran kalınlıkları 5-50 mm olup silindirik gözeneklere sahiptirler. Membrandan polimer çözeltisinin geçişi su basıncı ile sağlanmaktadır. Polimer membranın altında bulunan katılaştırıcı sıvı ile karşılaşır karşılaşmaz nanofiberlerin oluşumu gerçekleşir (Şekil 2.16). Nanofiberlerin çaplarını membran içerisinde bulunan gözeneklerin çapları belirlemektedir. Elde edilen fiber çapları 1-100nm arasında değişmektedir (Feng, 2002).



Şekil 2.16. Kalıp sentezi yöntemi ile nanofiber üretimi

2.2.3.3. Faz ayırma

Faz ayırımında temel prensip fiziksel anlamda iki farklı fazın (polimerce zengin-polimerce fakir) uyumsuzluğuna bağlı olarak ayrışması esasına dayanmaktadır. Karmaşık ve zaman alıcı olan bu teknik, polimerin çözülmesi, jelleşme, çözücünün ayrılması ve dondurarak soğuk kurutma aşamalarından oluşmaktadır (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Faz ayırma yöntemi ile nanofiber üretimi

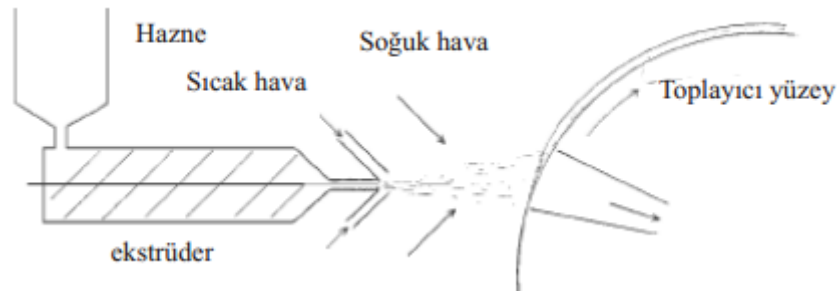
Bu yöntem ile fiber çaplarını kontrol etmek çok zordur. Yöntem sadece belirli polimerler ile sınırlıdır. 50-500 nm çap aralığında nanofiber üretilebilmektedir (Ma, 1999).

2.2.3.4. Kendiliğinden düzenlenme

Bu teknikte, atom veya moleküller H-bağı, hidrofobik kuvvetler gibi non-kovalent ve zayıf etkileşimlerle kendiliğinden belirli yapılara düzenlenirler. Nanoboyutta fiberler, küçük molekül yapılarından basit blokların kurulmasıyla oluşturulmaktadır. Yöntem düşük üretim gücüne sahip olmakla birlikte uzun ve karmaşıktır. Elde edilen fiber çapları 7-100 nm aralığındadır (Cui, 2009).

2.2.3.5. Eriyik üfleme yöntemi

Klasik meltblown yöntemi küçük çaplı fiberlerin büyük miktarlarda üretimi için kullanılmaktadır. Bu metodun en büyük özelliği eritilmiş polimerden mikrofiberli tülbent oluşturmak için yüksek hıza sahip sıcak hava akımıyla çekim işleminin gerçekleştirilmesidir (Şekil 2.18) (Demirözgün, 2011).



Şekil 2.18. Eriyik üfleme yönteminin şematik diyagramı

Nano boyutta fiberlerin üretimi için meltblown sistemi yeniden tasarlanmış, metal uç çapları küçültülerek sayılar artırılmıştır. Geliştirilmiş olan yeni plaka sayesinde daha düzgün nanofiber üretimi yapılmaktadır.

Yöntemin dezavantajları olarak, fiber mukavemetlerinin düşük olması, fiber çaplarının tek bir fibere ve fiberler arasında değişiklikler göstermesi ve üretim ekipmanı maliyetlerinin oldukça yüksek olması sayılabilir.

2.3. Moleküler Baskılama Tekniği

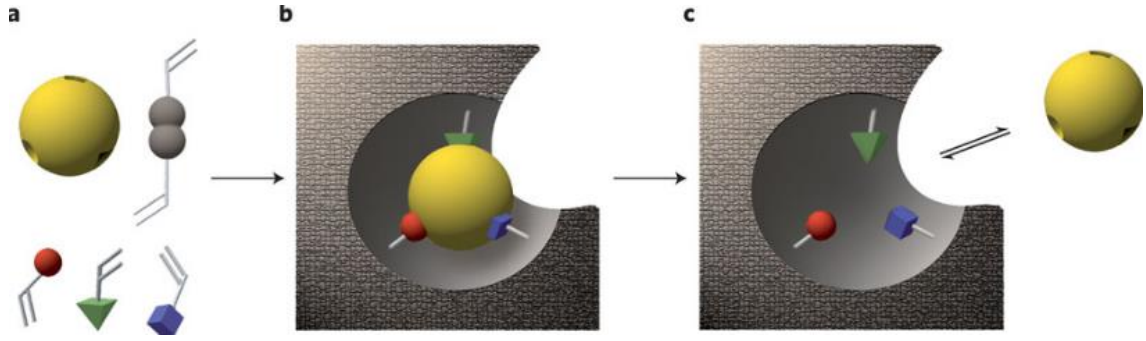
Moleküler baskılama yöntemi 1972 yılında ilk defa Günter Wulff ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır ve polimerlere ait fonksiyonel grupların düzenlenmesi ile yüksek seçicilikte bağlanma bölgelerinin elde edilmesi amacıyla kullanılmıştır (Wulff ve ark., 1987).

Moleküler baskılanmış polimerler (MIPs), hedef moleküllere yüksek bağlanma kapasitesi ve seçicilik ile çapraz bağlanmış olan polimerlerdir. Bu teknik son yıllarda saflaştırma, ayırma ve ilaç salınımı ile ilgili potansiyel uygulamaları nedeniyle giderek daha önemli hale gelmektedirler. Mükemmel seçicilik yaratmak için kullanılan oldukça ekonomik ve basit bir yöntemdir (Chen, 2016).

Moleküler baskılanmış polimerler plastik monomerlerin ucuz olması nedeniyle düşük maliyetlidir ve kolay üretilmektedirler. Bunun yanında ısıya ve basınca karşı olan dirençleri, mekanik özellikleri, asitlere, bazlara, metal iyonlarına ve organik çözücülere karşı olan kararlılıkları yüksektir. Bazı yapıları bir kaç yıl süresince işlevlerini koruyabilirler.

Baskılanmış polimerler; kromatografik destek malzemeleri, katalitik aktiviteli polimerler veya yapay enzimler, biyolojik reseptörleri taklit edebilen yapılar ve biyosensörler olarak kullanılabilirler. (Çavuş, 2011).

Moleküler baskılama tekniğinde analite ait seçici tanıma bölgeleri hazırlanmaktadır ve hazırlanan bu taşıyıcılar analite yani hedef moleküle yüksek afinite göstermektedir. Yöntemde ilk olarak ilgilenilen kalıp molekül seçilen polimer ile karıştırılır ve monomerler kalıbın etrafında bir ağ oluşturur. Daha sonra uygun çözücü ile kalıp polimerden ayrılır ve geriye molekül ile uyumlu yük dağılımına ve uygun hafızaya sahip moleküler oyuklar ya da boşluklar kalır (Şekil 2.19). Kalıp molekül bu bağlanma bölgelerine yaklaştığında polimere bağlanma gerçekleşir. Bağlanma bölgelerine kalıp molekülden farklı bir molekül yaklaştığında bağlanma gerçekleşmez. Bu sayede oluşturulan boşluklara yalnızca uygun geometrik şekle ve kimyasal gruba sahip moleküller yerleşebileceği için, karışım içerisinde belirli yapıların ayrılabilmesi için kullanılabilirler (Anand, 2015).



Şekil 2.19. a) kalıp ve monomerlerin etkileşimi b) polimerizasyon c) Kalıp molekülün polimerden uzaklaştırılması.

Moleküler baskılama işlem basamakları;

Ön kompleksleşme: Kalıp molekül ve fonksiyonel grup taşıyan monomer ya da monomerler arasında kovalent ya da non-kovalent (iyonik, hidrofobik etkileşimler, metal koordinasyon bağı ve hidrojen bağı) etkileşimler ile bağlanma gerçekleşir.

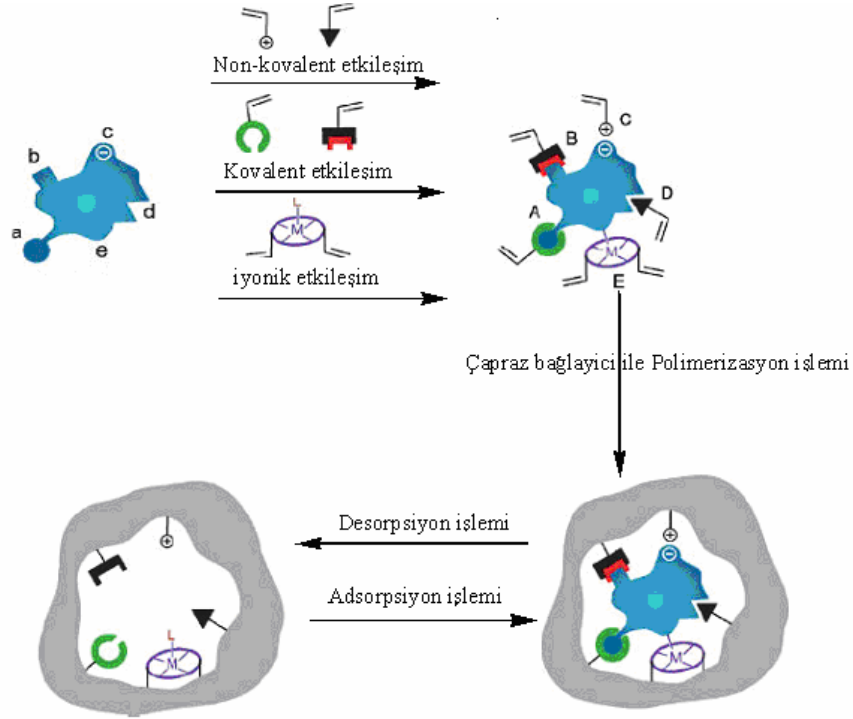
Polimerizasyon: Bu aşamada bağlanmanın gerçekleştiği eşli yapılar polimer ağı içerisinde dondurulur. Yapı işlevsel monomerden polimerleştirilir. Fonksiyonel monomere ait fonksiyonel parçalar şekil ve büyüklük bakımından kalıp molekülün tamamlayıcısıdır.

Kalıp molekülün polimerden uzaklaştırılması: Kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır ve polimerde hedef moleküle ait boşluklar oluşturulur. Uygun koşullar altında, bu boşluklar hedef molekülün yapısal ve diğer fizikokimyasal özelliklerini tanıyarak molekülü etkin ve seçici olarak bağlamaktadır.

Moleküler baskılama işlemi için fonksiyonel monomerlerin, çapraz bağlayıcı sayesinde kalıp molekül ile karışması sağlanır. Kalıp molekül öncelikle fonksiyonel monomerlerle etkileşime girmekte ve ardından çapraz bağlayıcı ile bağlanmaktadır. Polimerleşmenin gerçekleşmesinin ardından makro gözenekli matriks içerisinde kalıp molekül yıkama işlemi ile uzaklaştırılır. Geride hedef molekül için spesifik bağlanma alanlarına sahip MIP oluşmaktadır (Çavuş, 2011).

2.3.1. Moleküler baskılama yöntemleri

Moleküler baskılama yöntemi, kalıp molekül ile monomerler arasında oluşturulan bağ yapılarına göre başlıca kovalent ve non-kovalent baskılama olarak sınıflandırılmaktadır. Diğer baskılama çeşitleri Şekil 2.20’de görülmektedir(Chen, 2016).



Sekil 2.20. MIP’de kalıp- monomer etkileşimleri: (a) kovalent etkileşim, (b) nonkovalent etkileşim, (c) iyonik etkileşim, (d) Van der Waals veya hidrofobik etkileşim, (e) Metal-ligand etkileşimi

2.3.1.1. Kovalent baskılama

Fonksiyonel monomerler ile kalıp molekül polimerizasyon basamağından önce birbirine kovalent bağlar ile bağlanır. Kopolimerizasyon esnasında ortama fazla miktarda çapraz bağlayıcı ilave edilir ve kovalent bağlarla bağlı hedef molekülü içeren polimer matriksi oluşturulur. Polimerizasyonun ardından kalıp molekül için spesifik yuvaların oluşturulması amacıyla kovalent bağlar kırılır. Tekrar bağlanma basamağında bazı kimyasal reaksiyonlar ile bağlanma gerçekleşir. (Şekil 23)

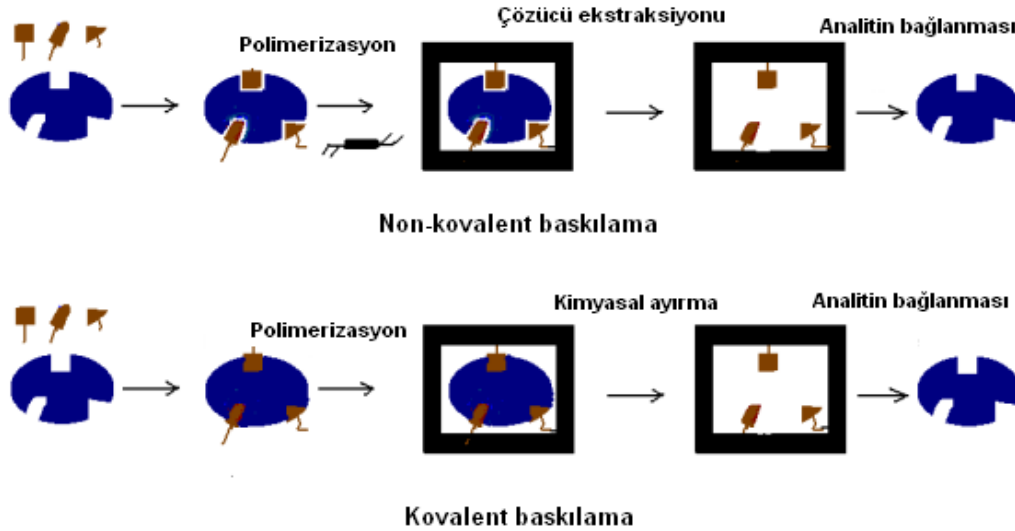
Kovalent baskılamada polimerizasyon süresince oluşabilecek tanımlı olmayan bölgelerin sayısı minimuma indirilir ve bağlanma bölgeleri daha homojen bir formda

oluşturulabilir. Kalıp molekül ve monomerler arasında oluşan bağlar nedeniyle tekrar bağlanma ya da hedef molekülün kalıptan ayrılmasında yaşanabilecek zorluklar yöntemin dezavantajlarını oluşturmaktadır. (Tang, 2016)

2.3.1.2. Non-kovalent baskılama

Bu bağlanmada, fonksiyonel monomerler ile kalıp molekül non-kovalent etkileşimler (hidrojen bağı, iyonik bağ, elektrostatik ve hidrofobik etkileşimler) ile birbirine bağlanır (Şekil 2.21). Bu bağlanma tipi kovalent bağlanmaya kıyasla daha zayıf olduğundan uygun çözücüler yardımıyla kalıp molekül polimerden kolayca uzaklaştırılabilir. Zayıf bağlanmaya rağmen çok yönlü bağlanmalar oluşturmaktadır. Non-kovalent bağlanma polimerizasyondan önce kovalent olmayan etkileşimlerle hedef molekül çevresinde fonksiyonel monomerlerin düzenlenmesini sağladığı için sorunsuz ve kolay bir yöntemdir.

MIP oluşumu için çok basit bir yöntem olmasının yanında serbest monomer fazlalığı ve rastgele birleşmeler nedeniyle polimerik matriks içerisinde tanımlı ve seçici olmayan bölgelerde oluşabilmektedir(Tang, 2016).



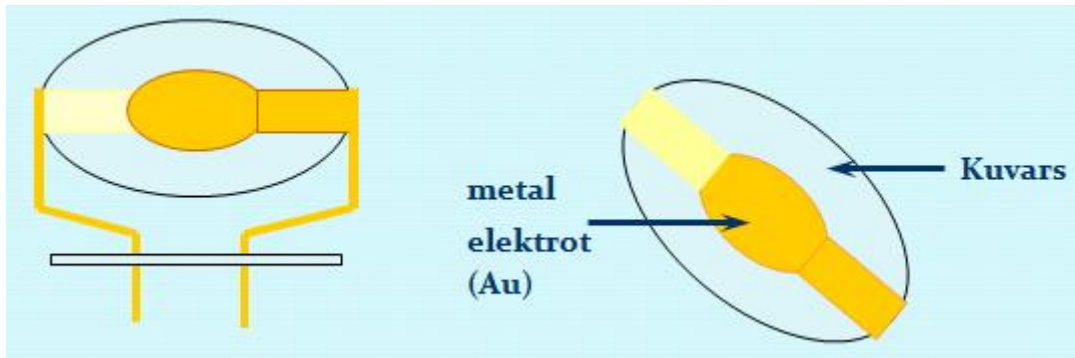
Şekil 2.21. Kovalent ve Non-Kovalent moleküler baskılama yöntemleri (Hongyuan Yan ve Kyung Ho Row, 2006)

2.4. Kuvars Kristal Mikroterazi Tekniği

“Kuvars Kristal Mikroterazi” (QCM) tekniği, piezoelektrik özelliğe sahip kuvars kristalinin titreşim özelliğinden yararlanılarak çalışılan bir sensör sistemidir. ‘Piezo’ latince’ de bastırmak anlamına gelmekte ve bu ön ekten ‘piezoelektrik’ kavramı türetilmektedir. Piezoelektrik özellik, bazı kristal/seramik malzemelere mekanik bir basınç uygulanması ile malzemenin elektrik alan veya elektrik potansiyel yaratmasıdır. Başka bir deyişle, mekanik enerjiyi elektrik enerjisine, elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürebilen malzemelerin sahip olduğu bir özelliktir. Bu özelliğe sahip kristal elektrik devresine bağlandığında kristalin alanına, kalınlığına, kütle ve şekline bağlı olarak sabit bir frekansta titreşim yapmaktadır. Duyarlı kütle sensörlerinin yapılması bu özellik sayesinde gerçekleştirilir.

Piezoelektrik özellik gösteren farkı türde kristallerin olmasına rağmen kimyasal, fiziksel ve elektriksel özellikleri nedeniyle kuvars kristaller tercih edilmektedir. Çok ince kesilen kuvarsın her iki yüzeyine termal buharlaştırma ile altın, gümüş, nikel, alüminyum ve platin gibi metaller kaplanır. Fakat genellikle aktif olmamaları sebebiyle altın elektrotlar tercih edilmektedir.

QCM ise piezoelektrik sensörlerin en önemli uygulamalarından birisidir. Bu cihaz elektrokimyasal bir işlemden oluşturulan kütle değişimlerini rezonans frekansında sapmaya dönüştürmektedir. QCM’ in en önemli özelliği elektrokimyasal reaksiyon boyunca yüksek kütle hassasiyetine sahip olmasıdır. QCM özel biçimde kesilmiş piezoelektrik etkiye sahip kuvars kristaller içermektedir (Şekil 2.22). Uygun elektronik devreye bağlanan elektrotlara alternatif gerilim (AC) uygulandığında kuvars belirli bir frekansta rezonans yapmaktadır.



Şekil 2.22. İki elektrotun arasına yerleştirilmiş kuvars kristal şematik gösterimi.

Genellikle QCM aparatları kuvars elektrot, osilatör ve frekans sayıcıdan oluşmaktadır. Alternatif, yüksek akımlı elektrik alan uygulandığında, QCM mekanik rezonansa salınım yapar. Rezonatör yani kuvars kristal üzerinde yapılan bir değişiklik osilasyon frekansında hızlı ve ani bir değişim oluşturur (Karanfil, 2013).

Küçük kütle değişimlerine karşı duyarlı olan kuvars kristal rezonans frekansı 1959'da ilk kez Sauerbrey tarafından açıklanmıştır. Piezoelektrik kristallerin yüzeyine bağlanan kütle değişimi ve osilasyon frekansı arasında bağlantı kurmak amacıyla oluşturulmuştur. Kristal üzerine uygulanan kütledeki artış kristalin sahip olduğu rezonans frekansını azaltacaktır. Sauerbrey bu oranı (1)'de verilmiş olan eşitlikle ifade etmiştir (İlhan, 2015).

Sauerbrey denklemi:

$$\Delta f = f_c - f_0 = \frac{2f_0^2 \Delta M}{A(p_q \mu_q)^{1/2}} \quad (2.1)$$

f_c =Kuvars kristal ve yüzeyindeki film tabakasıyla osilasyon frekansı

f_0 = Kuvars kristal doğal titreşim frekansı

Δm =Kütledeki değişim

$p_q = 2.648 \text{ g/cm}^3$ kuvars kristal/piezoelektrik katman yoğunluğu

$\mu_q = 2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm.s}^2$ Kuvars kristal içindeki akustik dalga yayılma hızı

A = Kuvars kristal yüzey alanı

Δf = Frekans değişimi

Sauerbrey denkleminde K sabit bir sayı olacak şekilde yazılırsa,

$$\Delta m = -K \cdot \Delta f,$$

$\Delta f = f_c - f_0$, için

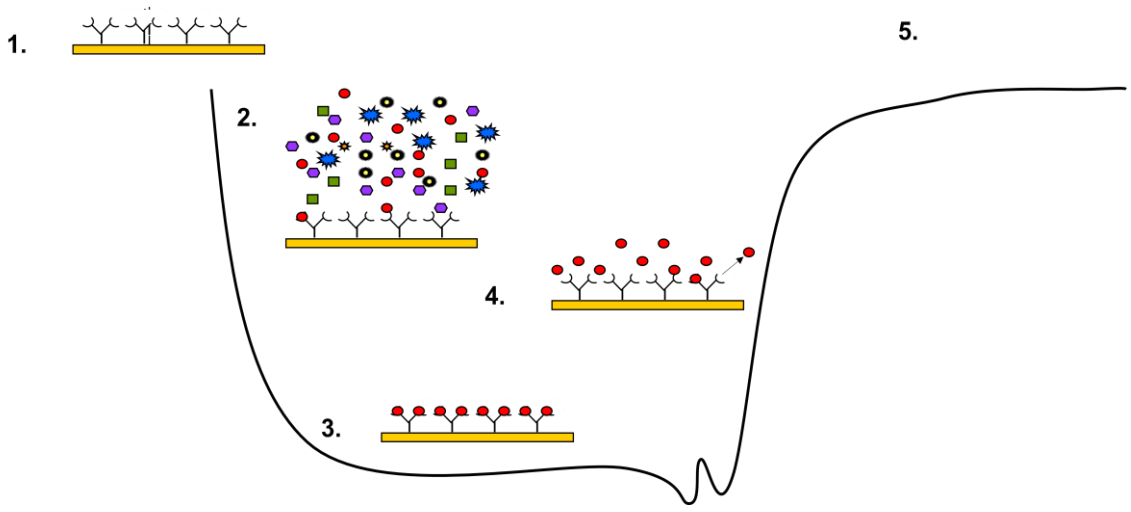
$$\Delta m = K \cdot (f_0 - f_c) \text{ olacaktır,}$$

Buna göre kütledeki değişim (Δm) arttığında, eşitliğin bozulmaması için f_c değerinin azalması gerekir (f_0 , sabit). Dolayısıyla kütle arttığında frekansta azalma gözlenecektir.

Kuvars kristal sensörlerde Sauerbrey denkleminin uygulanabilmesi için;

- 1- Ölçülecek kütle katı olmalıdır,
- 2- Ölçülecek kütle kristal yüzeyinde homojen olarak dağılmalıdır,
- 3- Frekans değişimi, $\Delta f / f < 0.02$ olmalıdır.

Şekil 2.23' de QCM sensörlerde çözeltinin kuvars elektroda enjeksiyonu ve sonrasında rejenerasyonu ile frekansda gerçekleşen değişim gösterilmiştir.



Şekil 2.23. 1.Sensör modifikasyonu, 2.Çözelti enjeksiyonu, 3.Bağlanma, 4.Rejenerasyon, 5.Başlangıç frekansı.

2.5. Fenol ve Türevlerinin Canlılar Üzerine Etkisi

Aromatik bileşikler içerisinde en önemli organik olan fenollerin (C_6H_5OH) hidroksil grubu doğrudan benzen halkasına bağlıdır ve benzenin hidroksil türevleri şeklinde adlandırılır (Dinçyürek Ö., 2006).

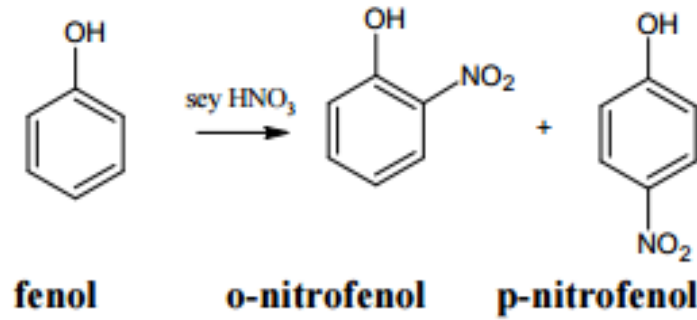
Toksik özellik gösteren fenol ve fenollü bileşiklerin yüksek derişimleri neredeyse her sektöre ait atık sularda sıkça ortaya çıkmakta ve tat/koku olarak algılanabilmektedir. Fenol ihtiva eden atık sular çok zehirli olmakla birlikte fenol derişimi litrede 2 mg' ın üzerine çıktığında balıklar için de zehirleyici bir etki yaratmaktadır. Ayrıca su içerisinde klorla birleştiğinde şiddetli bir kokuya sahip klorofenol bileşimini oluşturmakta ve suda kötü bir tat meydana getirmektedir. Bu bileşik su canlılarına doğrudan zehirleyici olarak etki etmekte ve balıkların yenen etlerinde dahi istenmeyen kokuların oluşmasına neden

olmaktadır. Bunun yanı sıra fenol ve türevleri büyük oranda yükseltgenebilir olmaları sebebiyle sudaki çözülmüş oksijeni kullanarak suyun oksijenini azaltırlar.

Protoplazmaik bir zehir olan fenoller tüm hücre türlerine zarar verebilirler. Öldürücü orandaki miktarı deri tarafından absorplanabilir. Fenol bulunduran suların tüketilmesi ağır böbrek bozukluklarına, şiddetli sarsıntılara hatta ölümlere yol açabilir. Zehirli maddeler olan fenol ve türevlerinin hayvansal doku yüzeylerinde yakıcı etkileri de bulunmaktadır. Bu sebeple kullanımı esnasında deriye temasından kaçınılmalı ve solunmamalıdır (Türkoğlu, 2010).

2.6. Para-Nitrofenol

Fenol, seyreltik nitrik asitle nitrolandığında orto ve para nitrofenol karışımı elde edilir (Şekil 2.24). Çizelge 2.3.' de para-nitrofenol' ün özellikleri verilmiştir (Eichenbaum, 2009).



Şekil 2.24. Fenolün nitrolanması ile orto ve para nitrofenol oluşumu

Çizelge 2.3. Para-nitrofenol özellikleri

Genel Adı	4-Nitrofenol
Kimyasal kısaltması	PNP
CAS kayıt numarası	100-02-7
Molekül formülü	C ₆ H ₅ NO ₃
Molekül ağırlığı	139,11 g/mol
Ticari ismi	p-Nitrofenol

Para-nitrofenol (PNP) ve türevleri geniş çapta mantar ilaçları, böcek ilaçları, bitki öldürücüler, kauçuklar, sentetik boyalar ve patlayıcıların üretiminde kullanılmaktadır. Yüksek çözünürlük ve stabilitesi nedeniyle doğal su ve atık su sistemlerinde potansiyel kirleticilerdir. Diğer fenol türevleri gibi PNP' de zehirlidir ve toksisitesi, özellikle yeşil bitkiler ve yüzey sularında bulunan organizmalar için yüksek düzeydedir. Bu nedenle, sulardan PNP' ün uzaklaştırılması çok önemli ve gereklidir (Zheng, 2015). PNP' ün endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılabilmesi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Gelişmiş oksidasyon yöntemleri, ekstraksiyon ve adsorpsiyon arıtma teknolojilerinden bazılarıdır. Adsorpsiyon basit ve kolay tasarımı nedeniyle diğer işlemlere nispeten daha yaygın olarak kullanılmakla birlikte en yaygın adsorban aktifleşmiş karbondur (Tang, 2006).

PNP solunum sistemi, sindirim sistemi ve deri yoluyla vücudu istila edebilir. Kan, karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemi üzerinde önemli olumsuz etkileri vardır. Anemiye, ciltte ve gözlerde tahrişe ve sistemik zehirlenmelere yol açabilir. Vücuttaki su kütlelerinde nitrofenol varlığı vücudun kendi kendini temizleme yeteneğini azaltabilir (Yanga, 2014).

Dizel motorların ağır kullanımı nedeniyle büyük miktarlarda havaya yayılan Dizel Egzoz Parçacıkları (DEP), hava kirliliğini giderek artan bir sorun haline getirmiştir. 1 kg DEP içerisinde 169 mg PNP bulunduğu rapor edilmiştir (Noya, 2008). Toksik ve kanserojen bir bileşik olan PNP insan sağlığına ciddi şekilde zarar vermektedir.

Erkek üreme sisteminde ciddi fonksiyon bozukluğuna sebep olduğundan hormonal bozucu etkisi önem arz etmektedir. Kadınlarda kürtaj oranının artması ile birlikte içerisinde PNP bulduran DEP' in spermatogenezi engellediği rapor edilmiştir.

DEP nedeniyle havaya yayılan PNP' ün yanında pestisit olarak tarımda kullanılan, deri sektöründe mantar ilacı olarak kullanılan, pigment üretiminde ve organik sentezlerde kullanılan PNP hayvanlara ve insanlara fazladan zarar vermektedir. İnsanların ve hayvanların sinir sisteminde, böbrek, karaciğer ve kanlarında hasara neden olan bu tehlikeli atık toksik bir kirletici olarak kabul edilmektedir. (U.S. Environmental Protection Agency, 1980).

Yuling ve arkadaşları (2013) DEP kaynaklı PNP sorununu çözebilmek için yetişkin erkek fareler üzerinde kuersetin maddesinin yararlı etkileri üzerine çalışmalar

yapmışlardır. Güçlü bir antioksidan olan kuersetin, PNP kaynaklı üreme toksisitesi etkilerinin zayıflamasını sağlamıştır.

Göz ardı edilemeyecek tüm zararlarının yanında çeşitli ağrı kesici ve ateş düşürücü ilaçların (Parasetamol, Asetanilidin ve fenasetin gibi) hazırlanmasında önemli bir ara üründür. Ayrıca fotoğraf geliştirici, korozyon önleyici, anti-korozyon yağlayıcı ve saç boyama-maddesi olarak da uygulanmaktadır (Yanga, 2014).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Etilenglikoldimetakrilat (EDMA) Fluka AG firmasından (Buchs, Switzerland) alınmış ve hidrokinonin inhibitörüyle vakum altında distile edilmiştir. Kullanılmadan önce 4 °C’ de saklanmıştır. Metakrilik asit (MAA), hegzadekan, 2,2’-azobisisobütironitril (AIBN), sodyum dodesil sülfat (SDS), para nitrofenol (PNP) ve polivinil alkol (PVA, MN ≈ 72,000) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Deneyde kullanılmış olan su; yüksek akışlı selüloz membrana sahip Barnstead (Dubuque, IA) Ropure LP® ters ozmoz ünitesi içerisinde işlenmiş ve Barnstead D3804 NANOpure® organik/koloidal uzaklaştırma ve dolgulu iyon değişimi sistemi kullanılarak saflaştırılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Saf su iletkenliği 18 megaohm/cm’ dir.

Cam malzemelerin tümü kullanım öncesi seyreltik nitrik asitle yıkanmıştır. Kullanılan diğer kimyasallar analitik saflıktadır ve Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

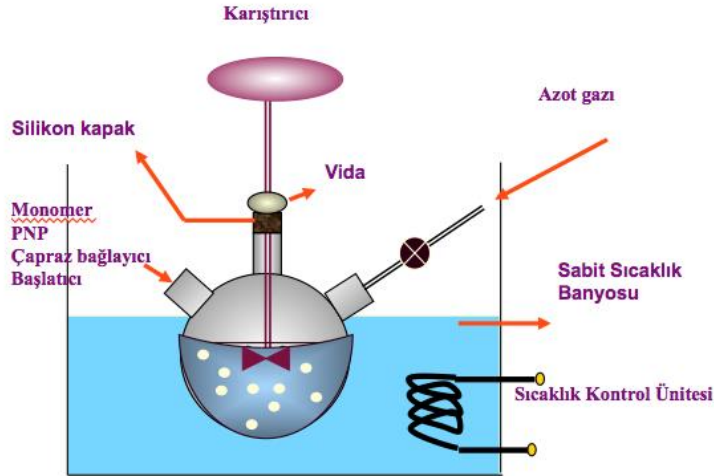
3.1.2. Kullanılan cihazlar

FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100FT-IR Spektrometre cihazı ile alınmıştır. InoLab WTW Series pH730 modeline sahip pH metre ile pH ölçümleri yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu olarak Oxford Instruments-7430 Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FEG-SEM) kullanılmıştır. Zeta Sizer Nano Series (Nano - ZS) Malvern Instrument cihazı kullanılarak nanopartiküllerin boyut analizleri gerçekleştirilmiştir. Santrifuj işlemleri için Cenrifuge MPW-251 kullanılmıştır. Homojenizasyon işlemi için ise Bandelin UW 2070 homojenizatörü kullanılmıştır. Elektroçekim işlemi PlasmaTechnology marka nanofiber üretim cihazı ile QCM ölçümleri ise Maxtek model mikroterazi sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometrik ölçümler için UV-2101 PC, UV-VisScaning model UV spektroskopisi cihazı kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. MIP nanopartiküllerinin hazırlanması ve karakterizasyonu

MIP nanopartikülleri Belmont ve ark. yapmış olduğu miniemülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanmıştır (Belmont ve ark. 2007). 1,72 mmol Metakrilik asit (MAA), 6,9 mmol Etilenglikoldimetakrilat (EDMA), 80 µL hegzadekan ve 30 mg 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN), 1 mmol, 3 ml' lik para nitrofenol (PNP) çözeltisine eklenerek organik faz elde edilmiştir. Ardından 15 ml su içerisinde hazırlanan 38,5 mg sodyum dodesil sülfat (SDS) sulu fazı içerisine damla damla eklenmiş ve kalıp molekülün çözünebilmesi için 1 dk homojenizatör yardımıyla karıştırılmıştır. Polimerizasyon işleminin gerçekleşebilmesi için hazırlanmış olan polimer karışımı 100 °C' de su banyosu içerisinde 18 saat boyunca karıştırılarak bekletilmiştir. Polimerleşmenin ardından karışımdan SDS' nin uzaklaştırılabilmesi için 3 defa 3 saat süreyle diyaliz edilmiştir. Ortamdan kalıp molekülün uzaklaştırılabilmesi için ise 3 defa 2 saat boyunca metanol:asetik asit (4:1) çözeltisiyle ve son olarak 3 kez 2'şer saat saf metanol ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. PNP baskılı nanopartiküllerin hazırlanışının şematik gösterimi

Nanopartiküllerin karakterizasyonu için FT-IR, zeta-sizer ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Partikül boyutları 30 µg/ml suda süspansiyon yapılarak Malvern Instrument zeta Sizer cihazıyla ölçülmüştür. Para nitrofenol baskılı ve baskılanmamış

MIP nanopartiküllerinin SEM görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (FESEM ZEISS ULTRA PLUS) ile alınmıştır. FTIR ölçümleri, 2 mg para nitrofenol baskılı ve baskılı olmayan nanopartiküllerin 98 mg potasyum bromür ile karıştırılması ve ince bir toz şekline dönüşene kadar öğütülüp preslenerek pelet formuna dönüştürülmesiyle gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100FT-IR Spektrometre ile alınmıştır.

3.2.2.PNP baskılı polimer içeren nanofiberlerin elektroçekim yöntemi ile hazırlanması ve karakterizasyonu

PNP baskılı polimer içeren nanofiberlerin hazırlanması Chronakis ve ark. yapmış olduğu yöntem ile gerçekleştirilmiştir (Chronakis ve ark. 2006). Öncelikle PNP içermeyen nanofiberler oluşturulmuştur. Bu amaçla; 3 ml diklorometan (DCM) ve 3 ml trifloroasetik asit (TFA) karıştırılmış ve ardından karışıma 0,5 gr polietilen tereftalat (PET), 0,05 gr polivinil alkol (PVA) ve NaCl eklenerek 2 saat boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir. 2 saat sonunda, bir şırınga pompasına (KDS-200, Focus Co., Ltd., USA) yerleştirilen plastik şırınga içine doldurularak elektroçekim işlemi gerçekleştirilmiştir. Yüksek voltajlı güç kaynağının pozitif elektrodu, şırınganın ucunda bulunan metal (0.8 mm) uca tutturulmuştur. Çözeltinin pompa içerisinde ilerleme hızı 1,5 ml/sa olarak ayarlanmıştır. Toplayıcı elektrot olarak kullanılan alüminyum folyo yatay konumda şırınga ucundan 13 cm uzaklığa yerleştirilmiştir. Sisteme oda sıcaklığında uygulanan voltaj 2,75 V' dur (Şekil 2.25). Alüminyum folyo üzerinde elde edilen fiberlerden eser miktarda bulunan çözücünün uzaklaştırılabilmesi için fiberler kurumaya bırakılmış ve daha sonra sıyrılarak toplanmıştır.

PNP baskılı polimer içeren nanofiberlerin hazırlanmasında yukarıdaki bahsedilen işlemler aynen tekrarlanmış, PET-PVA karışımına 1mg PNP baskılı nanopartikül ilave edilerek homojen karışım elde edebilmek için 1 saat boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir. Ardından aynı parametre ve şartlarda elektroçekim işlemi gerçekleştirilmiştir. PNP baskılı polimer içeren nanofiberler alüminyum folyo üzerinde oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.2. *2,75 V elektrik alan içerisinde, 1,5 ml/sa hızında, 13 cm uzaklıkta alüminyum folyo üzerinde elde edilen nanofiberler*

PNP baskılı polimer içeren ve içermeyen nanofiberlerin SEM görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (FESEM ZEISS ULTRA PLUS) ile alınmıştır.

3.2.3. PNP baskılı polimer içeren nanofiberler ile spektrofotometrik ölçümler

Bu bölümde PNP baskılı polimer içeren nanofiberlerin sulu çözeltilerden PNP adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi için spektrofotometrik ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla alüminyum folyo üzerinde toplanan nanofiberler sıyrılarak toplanmış ve 0,1 g olacak şekilde tartılmıştır. PNP adsorpsiyonuna PNP derişimi, karıştırma süresi ve pH etkisini incelemek amacıyla hazırlanan PNP baskılı polimer içeren nanofiberler kesikli sistem deneyleri için kullanılmıştır.

3.2.3.1. PNP adsorpsiyonuna PNP derişiminin etkisi

PNP baskılı polimer içeren nanofiberlerin PNP adsorpsiyon miktarına PNP derişim miktarının etkisini belirlemek amacıyla PNP'nin 1-100 ppm derişim aralığında sulu çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin 10'ar ml'sine PNP baskılı polimer içeren nanofiberlerden 0,02 gr eklenmiştir. Çözeltiler 3 saat boyunca oda sıcaklığında 350 rpm karıştırma hızında karıştırılmış ve ardından santrifüjlenerak nanofiberler çözelti ortamından uzaklaştırılmıştır. Karıştırma öncesi ve sonrası çözeltilerin PNP adsorpsiyon miktarı UV-Vis Spektrofotometre ile PNP'nin 405 nm dalga boyundaki absorpsiyon şiddetindeki değişim kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen veriler kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir.

3.2.3.2. PNP adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

PNP baskılı polimer içeren nanofiberlerin PNP adsorpsiyon miktarına karıştırma süresinin etkisini belirlemek amacıyla 0,02 gr PNP baskılı polimer içeren nanofiber 5 ayrı 10 ml' lik PNP çözeltisine eklenmiştir. Çözeltiler 10-960 dk'lık farklı süre aralıklarında 350 rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Ardından çözeltiler santrifüjlenerek PNP baskılı polimer içeren nanofiberler uzaklaştırılmış ve PNP adsorpsiyon şiddeti UV-Vis Spektrofotometre ile ölçülmüştür. Çözeltilerin karıştırma öncesi ve sonrası absorbans şiddetindeki değişimler belirlenerek adsorpsiyon-zaman grafiği oluşturulmuştur.

3.2.3.3. PNP adsorpsiyonuna pH etkisi

PNP baskılı polimer içeren nanofiberlerin PNP adsorpsiyon miktarına pH'ın etkisini belirlemek amacıyla 10 ppm derişimde 25 ml' lik 3 ayrı çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin pH'ı 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak pH-metre ile 3, 7 ve 11' e ayarlanmıştır. Çözeltilerin 10 ml' sine 0,01 gr PNP baskılı polimer içeren nanofiber ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 3 saat süreyle karıştırılmıştır. Karıştırma öncesi ve sonrası PNP adsorpsiyon şiddetindeki değişme UV-Vis spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir.

Spektrofotometrik ölçümlerin ardından PNP baskılı nanofiberlerin PNP molekülünü bağlama miktarı, kör çözeltilinin 3 istatistiki verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Bulunan LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,027 ppm ve 0,081 ppm' dir.

Çizelge 3.1. PNP baskılı polimer içeren nanofiberlerin LOD ve LOQ değerleri

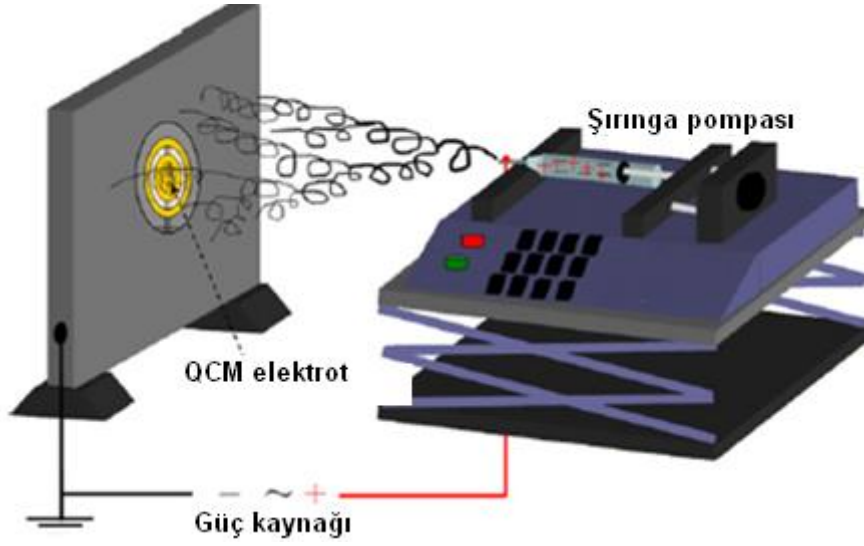
Kör için Standart Sapma	Gözlenebilirlik Sınırı (LOD)	Tayin Sınırı (LOQ)
1×10^{-4}	0,027 ppm	0,081 ppm

3.2.4. QCM sensörlerin PNP baskılı polimer ile kaplanması ve yüzey karakterizasyonu

PNP baskılı polimer içeren nanofiberlerin QCM elektrotlar üzerine kaplanması amacıyla öncelikle elektrotlar 1:1:5 oranında deiyonize su (%33), H₂O₂ (%33) ve NH₃

(%33) içeren çözelti ile temizlenmişlerdir. Kristaller 30 sn süreyle çözelti içine daldırılmış ve deiyonize su ile yıkandıktan sonra kurutulmuştur.

PNP baskılı polimer içeren nanofiber ile kaplanmış QCM nanosensörünün elde edilebilmesi için, PNP baskılı partikül içeren polimer karışımı plastik enjektör içine doldurularak, şırınga pompasına yerleştirilmiş ve oda sıcaklığında, 2,75 V' da, 1,5 ml/s hızında 13 cm uzaklığa yerleştirilen QCM elektrot üzerine toplanmıştır (Şekil 3.3 ve 3.4). Elektrodun kuvars kısımlarının nanofiberler ile etkileşiminin önlenmesi amacıyla elektrodun altın dışındaki kısımları alüminyum folyo ile kaplanmıştır.



Şekil 3.3. QCM elektrot üzerinde elektroçekim işlemi ile nanofiber oluşumunun şematik gösterimi



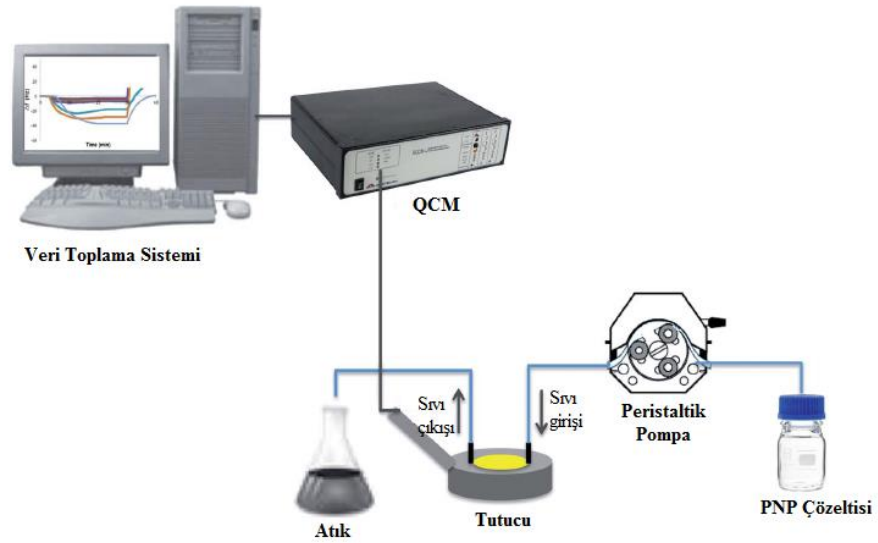
Şekil 3.4. *QCM elektrot üzerinde elektroçekim işlemi ile nanofiber oluşumu ve kaplama sonrası QCM elektrodun fotoğrafı*

3.2.5. PNP baskılı polimer içeren nanofiber ile kaplanmış QCM elektrot ile sensör ölçümleri

Öncelikle PNP'nin sulu ortamda 1000 ppm stok çözeltisi hazırlanmış ve stok çözültiden su ile seyreltme işlemi yapılarak 0,5 ppm' den 100 ppm' e kadar artan derişimlerde standart çözültüler elde edilmiştir. Ardından PNP baskılı polimer içeren nanofiber ile kaplanmış QCM elektrot ile PNP derişim taraması gerçekleştirilmiştir. PNP baskılı polimer içeren nanofiber kaplı QCM elektrot tutucuya yerleştirilmiş ve peristaltik pompa yardımıyla oda sıcaklığında su ile yıkama yapılarak kararlı hale gelmesi sağlanmış ve sabit rezonans frekansı (F_0) belirlenmiştir. Ardından 0,5 ppm' lik ilk PNP çözültisi elektrot üzerinden geçirilmiş ve sensörün frekansı kararlı olana kadar (F_1) izlenmiştir (Şekil 3.5). Tüm PNP konsantrasyonları için frekans kayması,

$\Delta F = F_0 - F_1$ denkleminde hesaplanmıştır. Tüm ara basamaklarda kalıbın uzaklaştırılabilmesi için her derişim yükleme sonrası elektrotlar, H₂O ve 0.1 mM glisin / 10 mM HCl ile yıkanmıştır ve sensör frekansı yaklaşık F_0 değerine gelene kadar yıkama işlemi sürdürülmüştür.

Elektrodun tekrarlanabilirliğinin ölçülmesi amacıyla aynı işlemler tekrarlanmış ve 0,25 ppm' den 50 ppm' e kadar PNP derişim taraması gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. PNP baskılı nanopartikül içeren nanofiber ile kaplanmış QCM sensör ile QCM ölçümleri

Kaynak: Atay, 2016, 8, 153

Hazırlanan nanosensörün PNP molekülünü bağlama miktarı kör çözeltinin 3 istatistik verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Bulunan LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,395 nM ve 1,2 mM' dır. Çizelge 5,1' de hesaplanan gözlenebilirlik (LOD) ve tayin (LOQ) sınırı verilmektedir.

Çizelge 3.2. PNP baskılı polimer içeren nanofiber kaplı QCM sensörün LOD ve LOQ değerleri

Kör için Standart Sapma	Gözlenebilirlik Sınırı (LOD)	Tayin Sınırı (LOQ)
1×10^{-5}	0,395 nM	1,2 mM

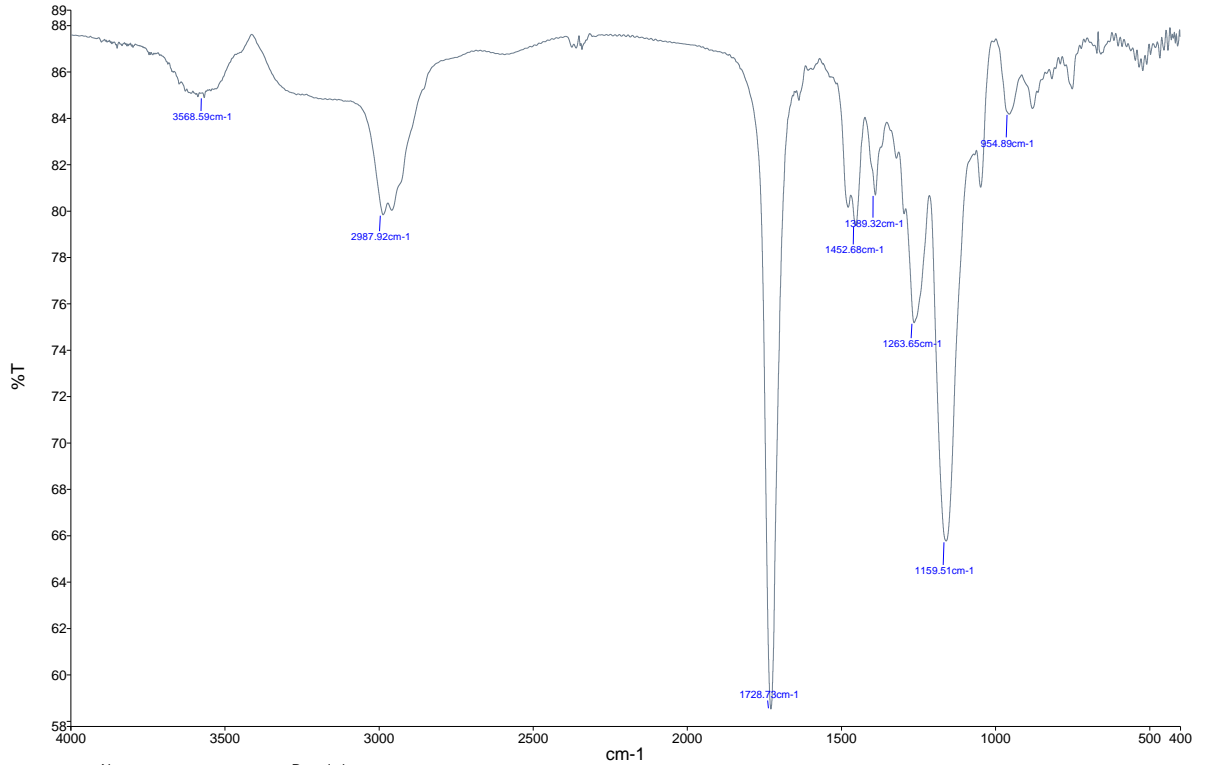
4. BULGULAR

4.1. PNP Baskılanmış Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu

PNP baskılanmış nanopartiküller iki faz miniemülsiyon polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu teknikte polimerizasyon işlemi stabil yağ fazından sulu faza yürütme işlemi ile gerçekleştirilir.

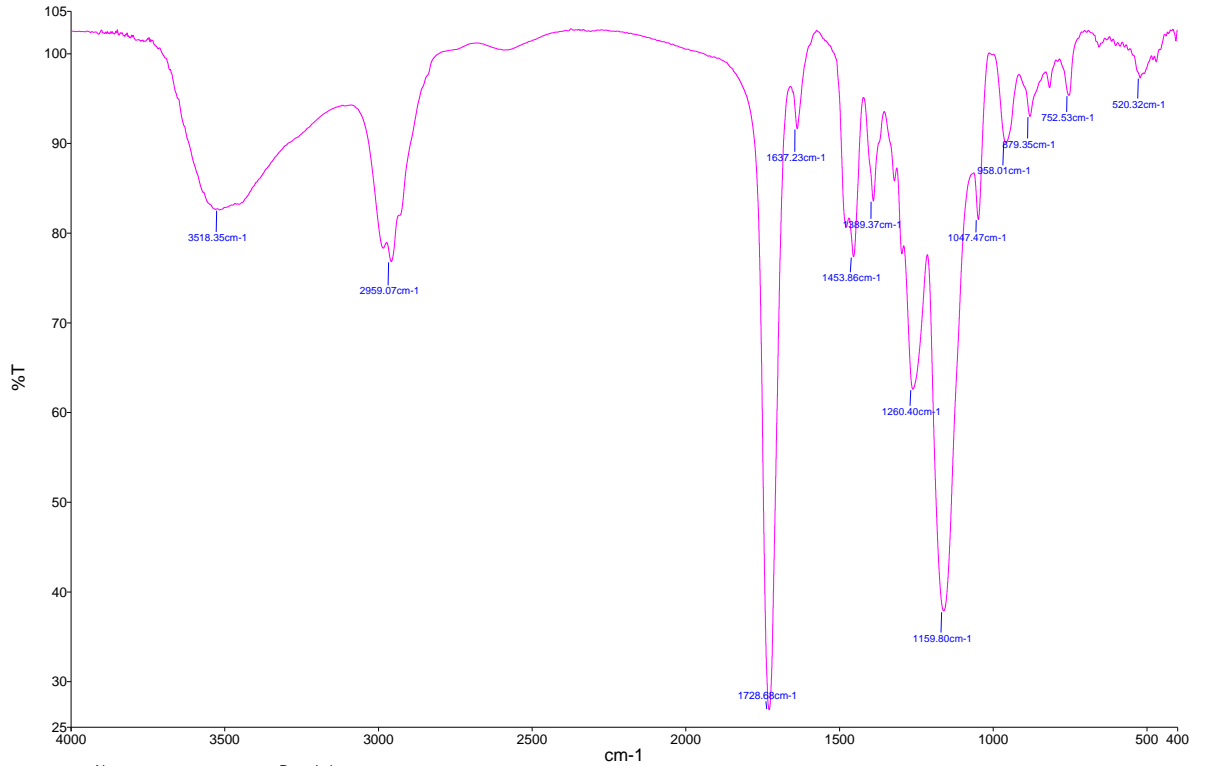
4.1.1. FTIR analizi

PNP baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin FTIR karakterizasyonları, FTIR spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kurutulmuş olan polimer KBr ile karıştırılarak tablet haline getirilmiş ve FTIR spektrumu alınmıştır. PNP baskılanmamış polimerin hazırlanması için aynı yöntem kullanılmış ancak karışıma PNP eklenmemiştir (NIP). Şekil' 4.1 ve 4.2' de PNP baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin FTIR spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.1. PNP baskılanmamış NIP nanopartiküllerinin FTIR spektrumu

PNP baskılanmamış NIP nanopartiküllerinin FTIR spektrumunda görülen karakteristik pikler; 3568 cm⁻¹'de karboksilik aside ait olan O-H bandına, 2980 cm⁻¹' de C-H gerilmesine ve 1728 cm⁻¹'de karbonil pikine (C=O) aittir.

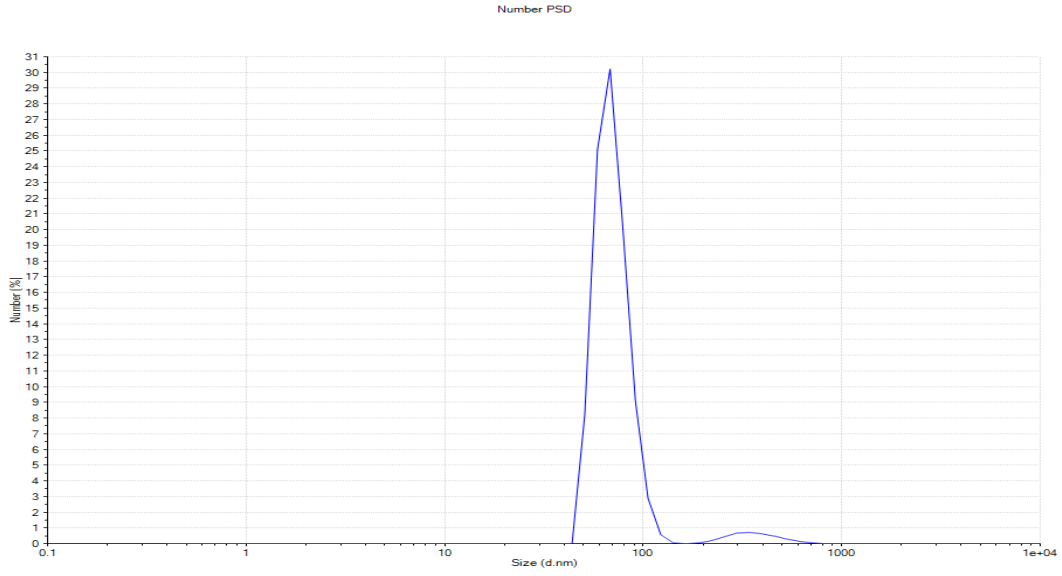


Şekil 4.2. PNP baskılanmış MIP nanopartiküllerine ait FTIR spektrumu

Şekil 4.2’ de görülen PNP baskılanmış MIP’ a ait karakteristik pikler ise; 3518 cm^{-1} ’de OH gerilmesine, 2959 cm^{-1} ’de C-H gerilmesine, 1728 cm^{-1} ’de karbonil pikine ait gerilmeler görülmektedir. PNP baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında PNP baskılanmış polimerin FTIR spektrumunda 1637 cm^{-1} ’ de bir pik gözlenmiştir. Bu pikin PNP’ de bulunan benzen halkasına ait C=C eğilme bantları olduğu düşünülmektedir.

4.1.2. Zeta-Sizer ölçümleri

PNP baskılı nanopartiküllerinin boyut analizi için, partiküller 30 $\mu\text{g/ml}$ oranında deiyonize su içerisinde süspanse edilmiştir. Ardından Zeta Sizer cihazında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Işık saçılması tekniği yardımıyla ölçüm yapan Zeta boyut analizi, nanopartiküllerin hidrodinamik boyutunu, zeta potansiyelini ve molekül ağırlığını tayin edebilen bir sistemdir. Şekil 4.3’ de MIP’ lerin Zeta-Sizer analiz sonucu yer almaktadır.

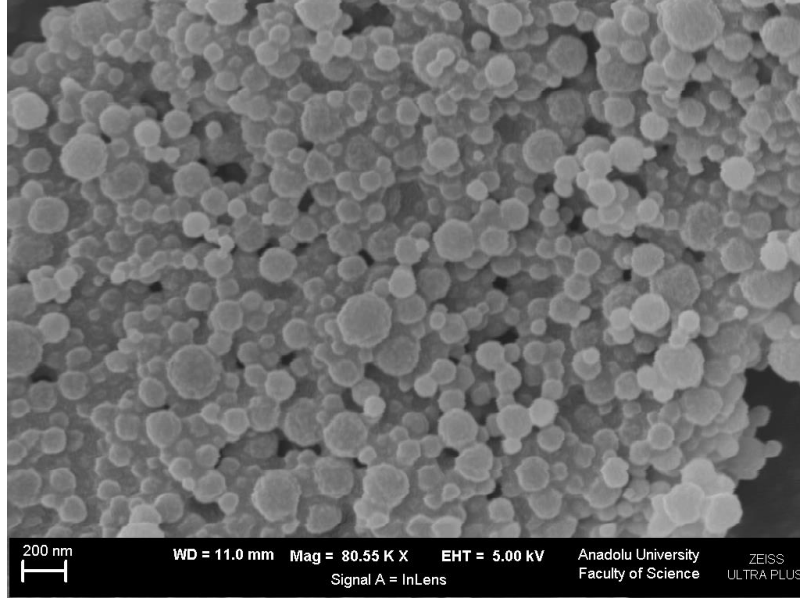


Şekil 4.3. PNP baskılı nanopartiküllerin Zeta-Sizer analiz sonucu

Elde edilen nanopartiküllerin boyutları 200 nm civarında bulunmuştur.

4.1.3.SEM analizleri

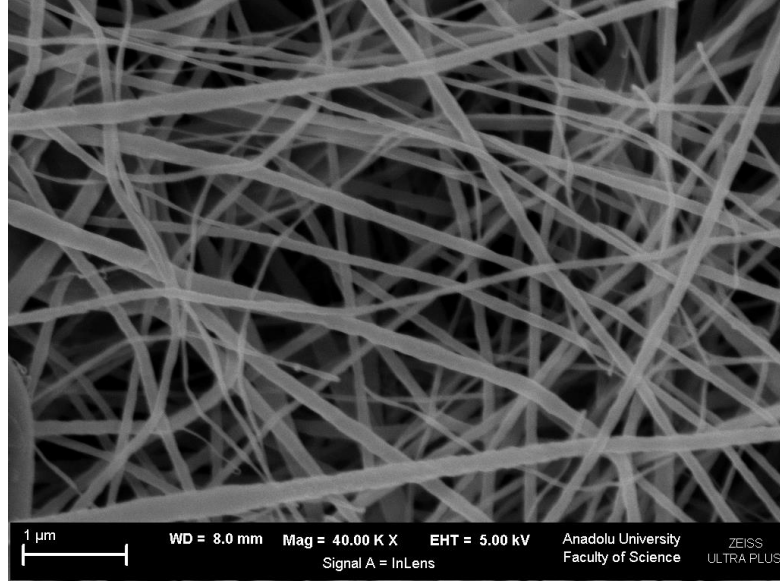
SEM analizlerinde PNP baskılanmış nanopartiküllerin boyut ve morfolojileri hakkında bilgiler elde edilmiştir. SEM karakterizasyonu öncesi PNP baskılı nanopartiküller kurutulmuş ve nanopartiküllerin altın ile kaplama işleminden sonra yüzey analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4' de PNP baskılı nanopartiküllerin SEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.4. PNP baskılı nanopartiküllerin SEM görüntüsü

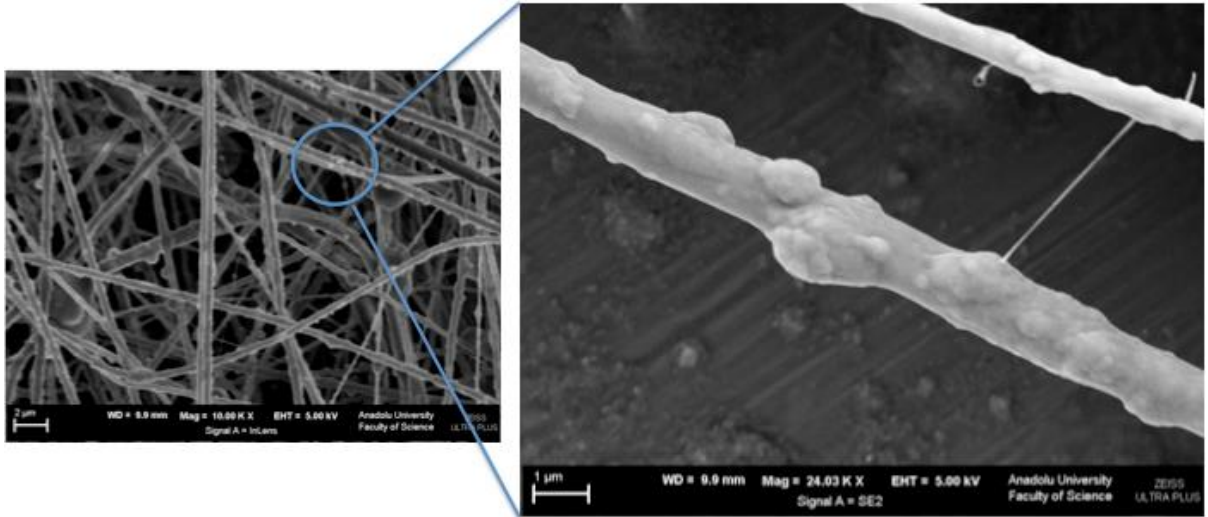
4.2. PNP Baskılı Polimer İçeren Nanofiberlerin Karakterizasyonu

PNP baskılı nanopartikül içeren nanofiberlerin yüzey morfolojileri SEM ile karakterize edilmiştir. PNP baskılı nanopartikül içeren nanofiberler kurutma işleminden sonra altın ile kaplanmış ve SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.5’ de kontrol amacıyla hazırlanan ve PNP baskılı partikül ilave edilmemiş nanofiberlerin SEM görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 4.5. PNP baskılı partikül ilave edilmemiş nanofiberlerin SEM görüntüsü

Ardından polimer karışımı içerisine 1mg PNP baskılı nanopartikül eklenmiş ve nanofiber oluşturma işlemi tekrarlanmıştır. Elde edilen nanofiberlerin SEM görüntüleri Şekil 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.6. PNP baskılı partikül ilave edilmiş nanofiberlerin SEM görüntüsü

4.3. PNP Baskılı Polimer İçeren Nanofiberler İle Spektrofotometrik Ölçümler

UV visible cihazında maksimum absorplanan PNP dalga boyu 317 nm olarak belirlenmiştir. Daha sonra artan derişimlerde PNP çözeltileri tayin edilerek cihazda bir kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Gerçekleştirilecek tüm tayinlerin sayısal verileri, elde edilen bu grafik üzerinden hesaplanmıştır. Analizlerde, adsorpsiyon işlemi sonrası cam küvetlerde numuneler tayin edilmiş ve deiyonize su referans olarak kullanılmıştır. Cihazdan alınan veriler, çözeltilerde kalan PNP konsantrasyonunu vermektedir. Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu bilindiğinden, adsorban tarafından adsorplanmış PNP konsantrasyonu da kolaylıkla hesaplanmıştır. Adsorpsiyon hesaplamaları aşağıda ki eşitlik yardımıyla yapılmıştır.

$$Q = \frac{V \times (C_i - C_s)}{m} \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte;

C_i: Çözeltinin başlangıç derişimini (mg/L)

C_s: Çözeltinin adsorpsiyon sonrası derişimini (mg/L)

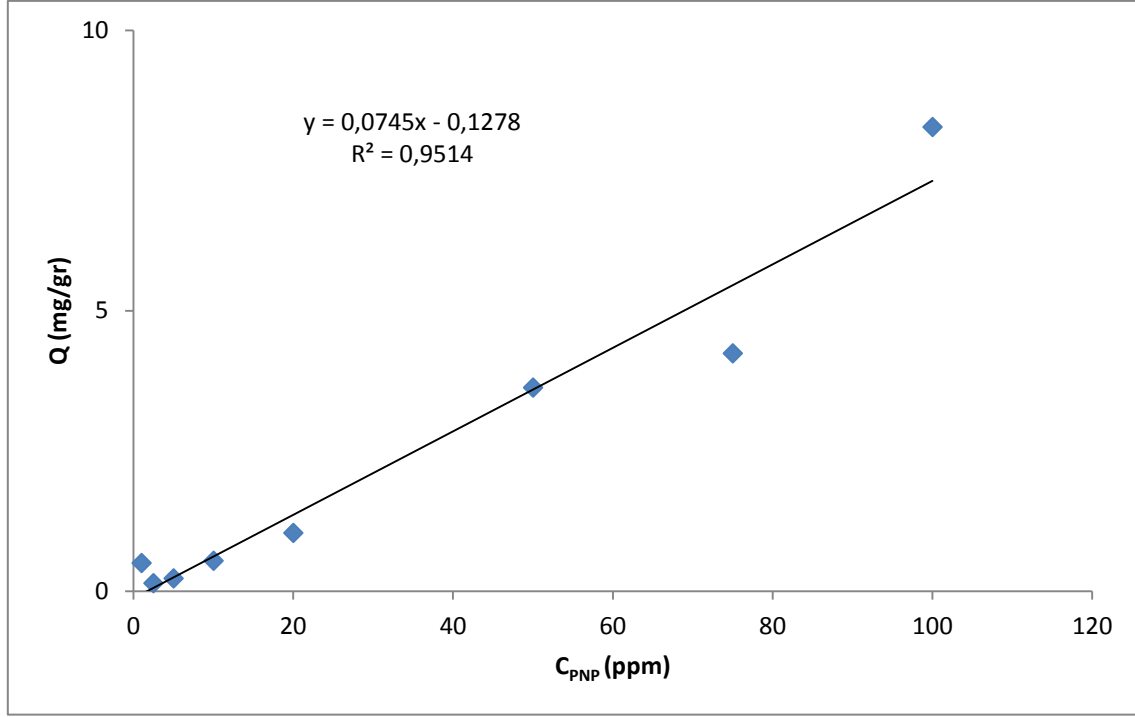
V: Çözelti hacmini (mL)

m: PNP baskılı polimer içeren nanofiber kütlesini (gr)

Q: Birim adsorban üzerine adsorplanmış madde miktarını (mg/gr) göstermektedir.

4.3.1. PNP adsorpsiyonuna PNP derişiminin etkisi

PNP' ün 10 ml' lik tüm çözeltilerine PNP baskılanmış polimer içeren nanofiberler' den 0,02 gr eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıda 3 saatlik karıştırma işleminin ardından, karıştırma öncesi ve sonrası tüm çözeltilerin absorbands değerleri 317 nm' de UV-Visible Spektrofotometrede ölçülmüştür. Ölçümler sırasında UV-Visible cihazının konsantrasyon miktarlarını okuyabilmesi için yeterli oranda seyreltmeler yapılmıştır. Bu ölçümler kullanılarak şekil 4.7' de verilen kalibrasyon grafikleri çizilmiştir.

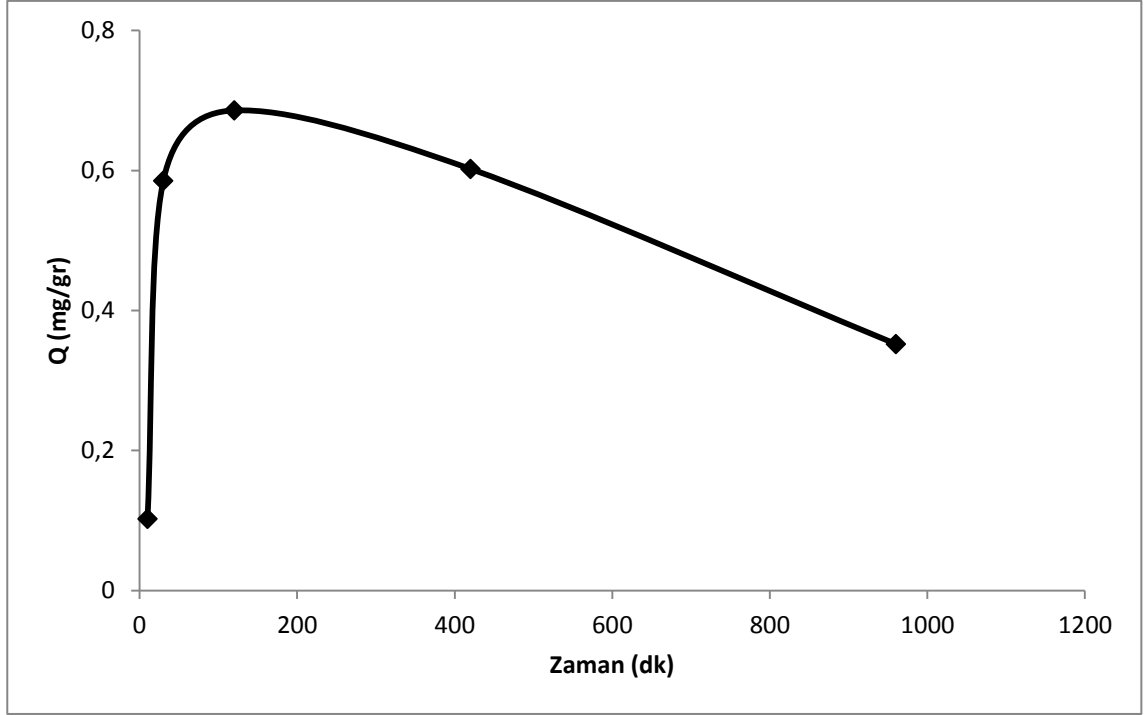


Şekil 4.7. PNP' ün artan derişimine karşılık adsorplanan PNP miktarı

Şekil 4.7' de görüldüğü üzere PNP' ün artan derişimine karşılık adsorblanan madde miktarında artış gözlenmiştir.

4.3.2. PNP adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

0,02 gr PNP baskılı polimer içeren nanofiberler 5 ayrı 10 ml' lik PNP çözeltisine eklenmiş ve 10. dk' dan 960. dk' ya kadar 5 farklı sürede manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışan çözeltilerin santrifüjleme işleminden sonra absorbans değerleri UV-Visible Spektrofotometre ile ölçülmüştür. Ölçümler sırasında UV-Visible cihazının konsantrasyon miktarlarını okuyabilmesi için yeterli oranda seyreltmeler yapılmıştır. Karıştırma öncesi ve sonrası absorbans değerleri okunarak numunelerin adsorbansları ve çözelti içerisinde kalan PNP konsantrasyonları spektrofotometre ile tayin edilmiştir. Bu ölçümler kullanılarak şekil 4.8' de artan zamana karşı adsorblanan PNP miktarlarına ait grafikler çizilmiştir.



Şekil 4.8. Artan zamana karşı adsorblanan PNP miktarı

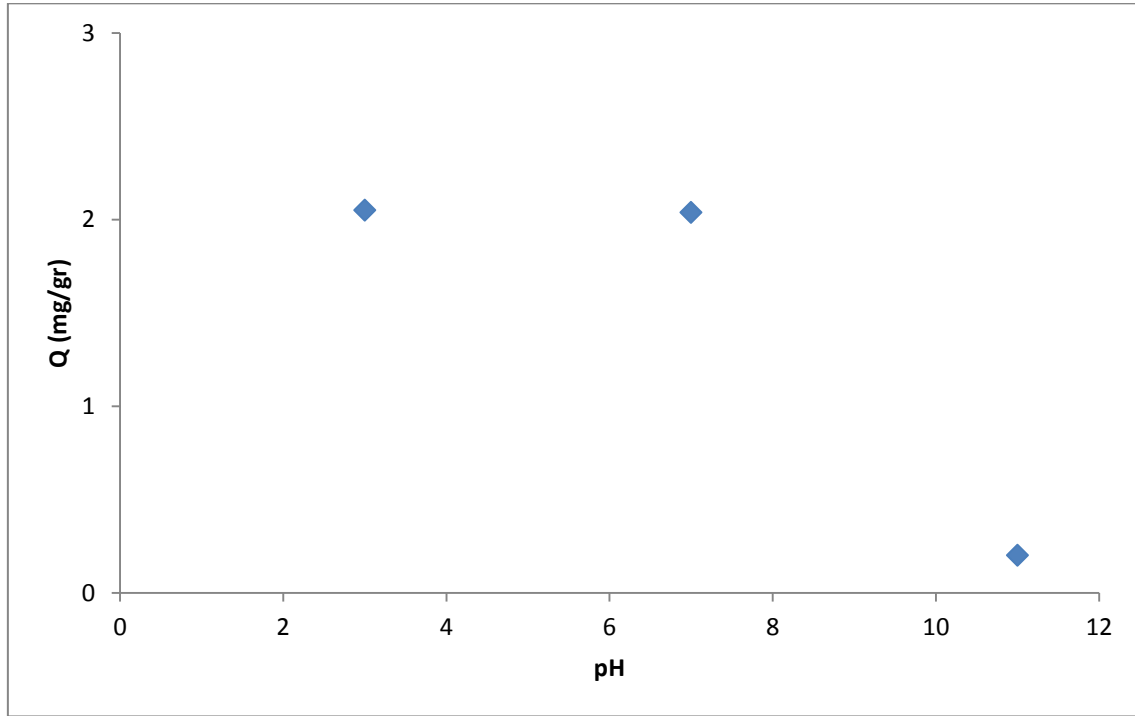
Absorblanan miktar 10., 30., ve 120. dk' larda giderek artış göstermiştir. Ancak 420. ve 960. dk' larda ΔA 'da düşüş gözlenmiştir. Bunun nedeni doygunluğa ulaşan fiberlerin 420. dk' dan itibaren salınım yapmaya başlamasıdır.

4.3.3. PNP adsorpsiyonuna pH etkisi

10 ppm, 25 ml' lik 3 ayrı çözeltinin pH' ları, HCl ve NaOH kullanılarak pH metre yardımıyla 3, 7 ve 11' e ayarlanmıştır. Çözeltilerin 10 ml' sine 0,01 gr adsorban (PNP baskılı polimer içeren nanofiberler) ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcıda 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışma öncesi ve sonrası absorbans değerleri kalibrasyon grafiğinden ölçülmüş ve çizelge 4.1' deki değerler elde edilmiştir. Ölçümler sırasında UV-Visible cihazının konsantrasyon miktarlarını okuyabilmesi için yeterlioranda seyreltmeler yapılmıştır. Şekil 4.9' da pH 3, 7 ve 11' de okunan absorbans değerlerini veren grafikler çizilmiştir.

Çizelge 4.1. pH 3, 7 ve 11' de okunan absorbans değerleri

pH	Karıştırma öncesi absorpsiyon	Karıştırma sonrası absorpsiyon	ΔA	ΔC
3	0,996	0,926	0,07	1,026
7	0,316	0,246	0,07	1,02
11	0,158	0,151	0,007	0,101



Şekil 4.9. pH 3, 7 ve 11' de adsorplanan PNP miktarı

PNP adsorpsiyonuna pH etkisi incelendiğinde adsorpsiyonun asidik bölgede bazik bölgeye göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. PNP katısı suda çözünebilir zayıf asit özelliğindedir ($pK_a=7,15$). Çözelti asidik bölgede iken molekül formunda bulunan PNP nedeniyle, pozitif ya da yüksüz konumda bulunan PNP baskılı fiberlerin adsorpsiyon miktarı yüksektir. Çözelti bazik bölgeye yaklaştığında PNP molekülleri büyük oranda PNP anyonlarına iyonlaşmakta ve fiberler üzerindeki net yük negatif olmaktadır. Bu durum PNP anyonları ve nanofiber yüzeyleri arasında elektrostatik itmeye neden olmakta ve adsorpsiyon miktarında düşüş gözlenmektedir (Tang, 2006).

4.4. PNP Baskılı Polimer İçeren Nanopartikül İle Kaplanmış QCM Sensörlerin Bağlanma Etkileşimleri

Hedef molekülün PNP baskılı nanofiberlere bağlanması ile kristalin frekansına yansıyan kütlesinde değişim (Δm) oluşmaktadır. Δm ve frekans kayması (ΔF) arasındaki ilişki aşağıda verilen eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$\Delta F = Cx\Delta m \quad (4.2)$$

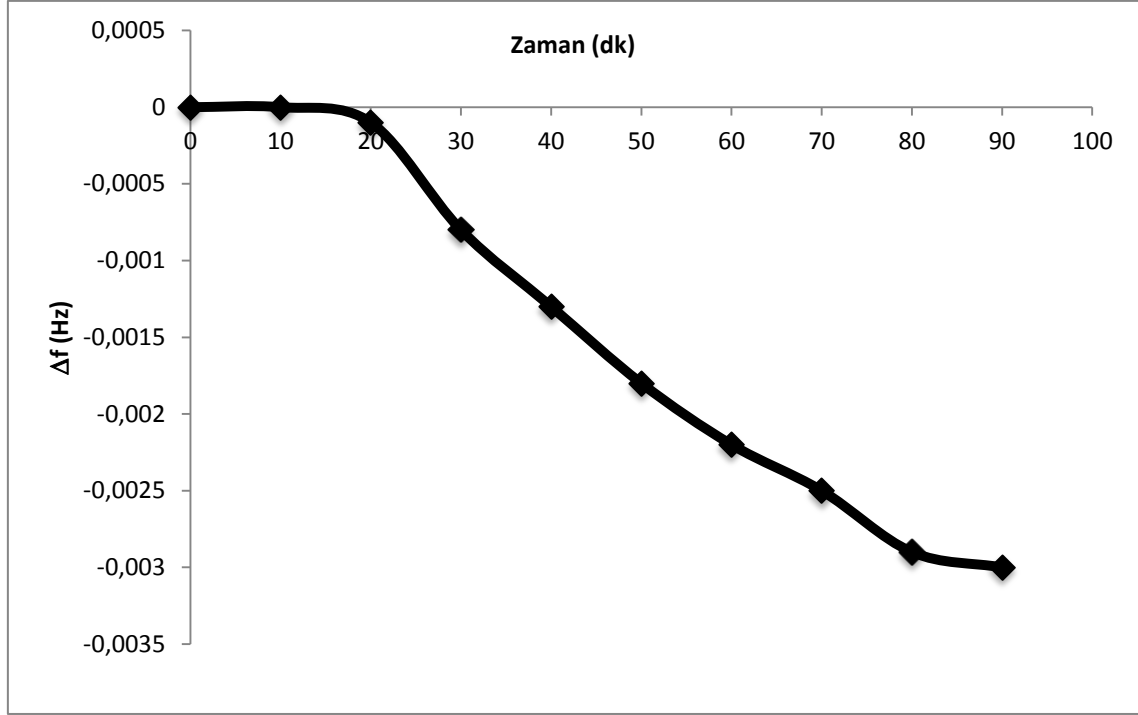
Bu eşitlikte;

ΔF : frekans değişimi

Δm : kuvars üzerine bağlanan madde miktarı

C: 5 mHz kristal için 56,6 Hzcm² μ g⁻¹

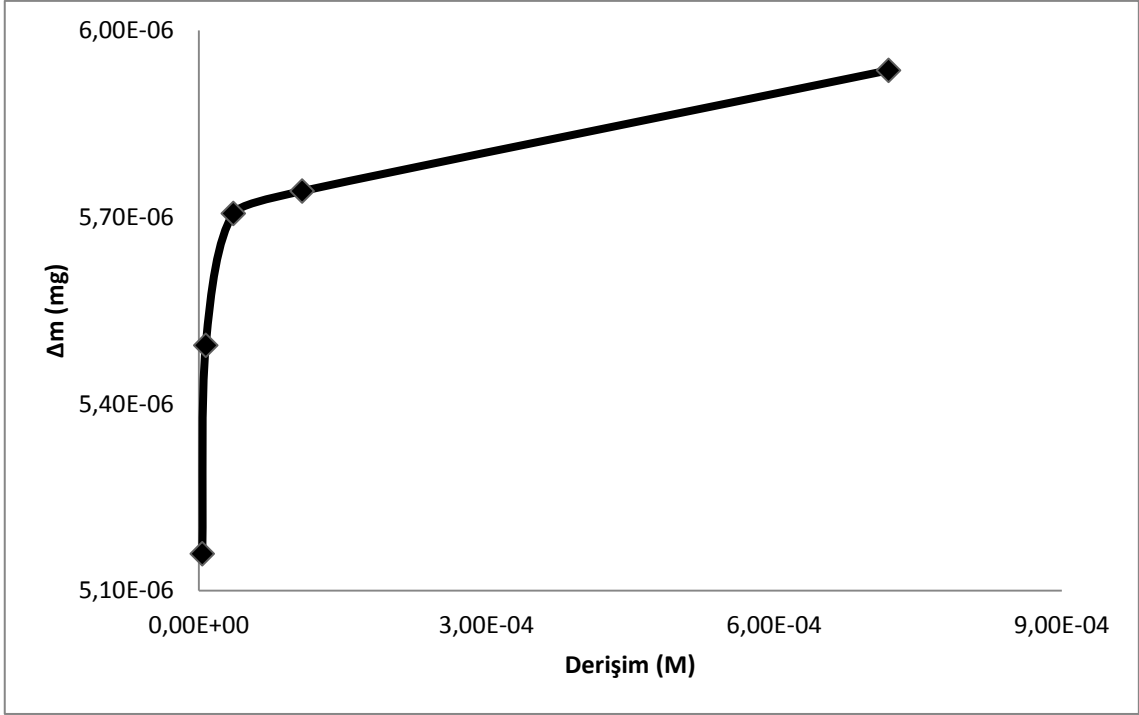
PNP baskılı partikül içeren nanofiber kaplı QCM sensörün frekansı kararlı hale geldiğinde PNP çözeltileri 0,5-100 ppm aralığında artan derişimlerde tutucu üzerinden bir peristaltik pompa aracılığı ile geçirilmiştir. Her bir PNP çözeltilisinin ilave edilmesinin ardından frekansın sabit bir değere ulaşması beklenmiş ve ardından yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Artan PNP ilavesi ile sensörün frekans değerinde derişim ile orantılı azalma gözlenmiştir.



Şekil 4.10. PNP baskılı partikül içeren nanofiber ile kaplı sensörün zamana karşı frekans değerlerindeki değişim

Şekil 4.10' da gözlenen frekans değişimleri, kuvars kristal üzerine kaplanmış PNP baskılı nanofiberlere PNP moleküllerinin tutunduğunu göstermiştir.

Şekil 4.11' de artan PNP derişimine karşılık PNP baskılı partikül içeren nanofiber kaplı QCM sensör üzerine adsorplanan PNP miktarını gösteren grafik verilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere PNP derişimi arttıkça adsorplanan PNP derişimi de artmakta ve bir müddet sonra doygunluk değerine ulaşmaktadır.



Şekil 4.11. PNP baskılı partikül içeren nanofiber ile kaplı QCM sensör üzerine adsorplanan PNP miktarının PNP derişimine karşı değişim grafiği

Baskılı nanofiberler ve PNP kalıp arasında oluşan bağlanma etkileşimleri Scatchard analiz yöntemi ile elde edilmiştir. Scatchard analizinde aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır (Atay, 2016).

$$\frac{\Delta m}{[C]} = -\frac{\Delta m}{K_D} + \frac{\Delta m_{max}}{K_D} \quad (4.3)$$

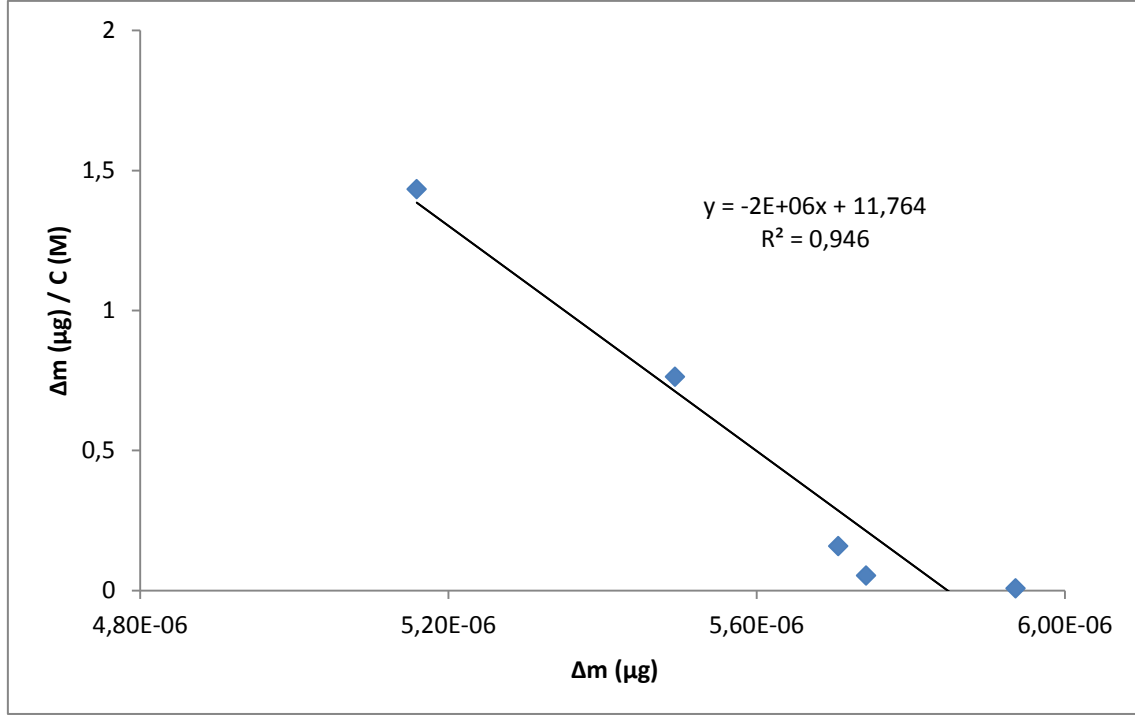
Bu esitlikte;

Δm : kuvars üzerine bağlanan madde miktarı

C: serbest PNP derişimi

K_D : Geri yöndeki tepkimenin denge sabiti

Δm_{max} : QCM sensörün birim alanındaki maksimum kütle artışı



Şekil 4.12. PNP baskılı partikül içeren nanofiber ile kaplı QCM sensöre ait Scatchard eğrisi

$$\frac{\Delta m}{C} = -2 \times 10^6 \Delta m + 11,76 \quad (4.4)$$

Eşitliğinden PNP baskılı partikül içeren nanofiber ile kaplı QCM sensöre PNP bağlanması için bağlanma sabiti (K_A) $2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ ve ligand değişim bölgelerin sayısı, Q_{\max} 11,76 olarak bulunmuştur. Bulunan K_A değeri bağlanma bölgelerinin sahip olduğu afinitenin oldukça kuvvetli olduğunu göstermektedir. Yüksek spesifiteye ve tayin duyarlılığına sahip olan biyolojik sensörlerin K_A değerleri 10^5 - 10^{11} M^{-1} arasındadır. PNP baskılı QCM sensörünün K_A değerinin $2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ değerinde olması geliştirilen sistemin neredeyse biyolojik sensörler kadar seçici bir sensör olduğunu göstermektedir (Diltemiz, 2010), (Amanda, 2004).

Baskılı polimer içerikli nanofiberler ve PNP arasında bulunan bağlanma etkileşimleri/eşitlikleri ayrıca Langmuir, Freundlich ve Temkin analiz yöntemiyle de incelenmiştir.

PNP baskılı polimerin Langmuir eğrisi aşağıda verilen eşitlik yardımıyla çizilmiştir (Atay, 2016).

$$\Delta m = \frac{\Delta m_{max} \times C}{K_L} + C \quad (4.5)$$

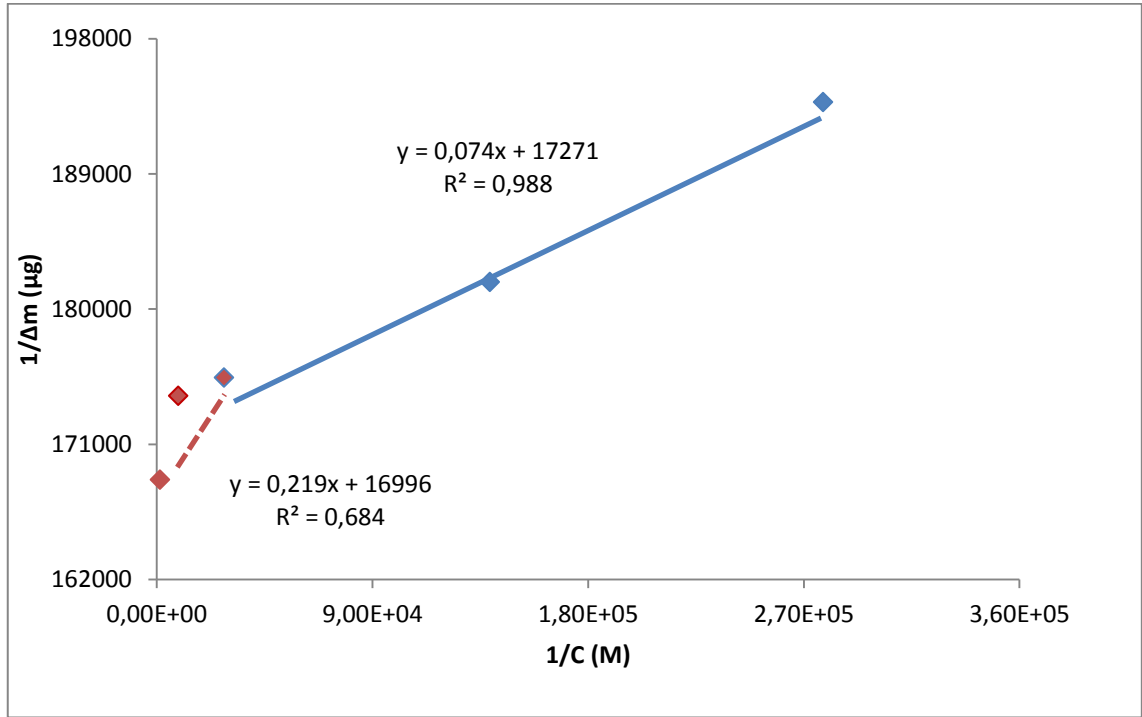
Bu eşitlikte;

K_L : Homojen bir adsorban için Langmuir sabiti

C : Serbest PNP derişimini

Δm_{max} : QCM sensörün birim alanındaki maksimum kütle artışı

Δm : QCM sensörün birim alanındaki kütle artışı miktarı



Şekil 4.13. PNP baskılı polimerin Langmuir eğrisi

Eşitlikten K_L değeri, $2,33 \times 10^5$ M ve Δm_{max} değeri $5,8 \times 10^{-5}$ olarak bulunmuştur. Bulunan K_L değeri bağlanma bölgelerinin hedef molekül PNP' ye yüksek afinite gösterdiğini işaret etmektedir.

PNP baskılı polimerin Freundlich eğrisi aşağıda verilen eşitlik yardımıyla çizilmiştir (Atay, 2016).

$$\ln \Delta m = \frac{1}{n} \ln C + \ln K_F \quad (4.6)$$

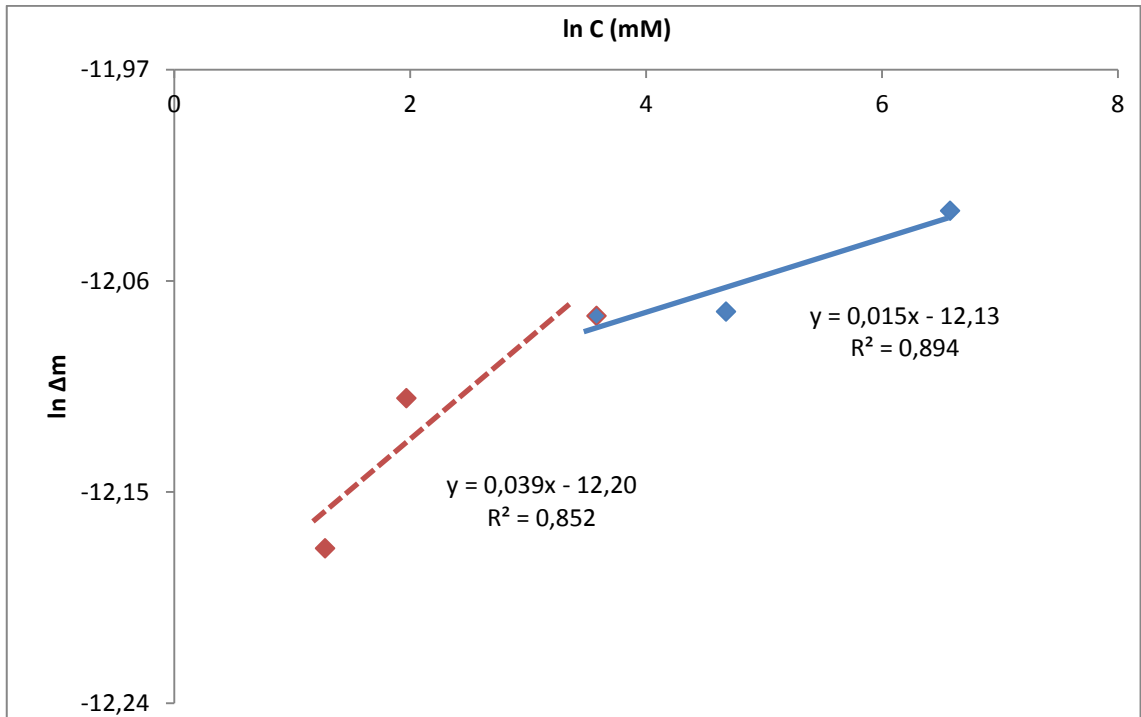
Bu eşitlikte;

K_F : Heterojen bir adsorban için Freundlich sabiti

C : Serbest PNP derişimini

Δm : QCM sensörün birim alanındaki kütle artışı miktarı

n : Adsorpsiyon kuvvetinin büyüklüğü ve adsorban alanı enerji dağılımı ile ilgilidir.



Şekil 4.14. PNP baskılı polimerin Freundlich eğrisi

Eşitlikten K_F değeri, $5,39 \times 10^{-12}$ M ve n değeri 66,6 olarak bulunmuştur.

PNP baskılı polimerin Temkin eğrisi aşağıda verilen eşitlik yardımıyla çizilmiştir.

$$\Delta m = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (4.7)$$

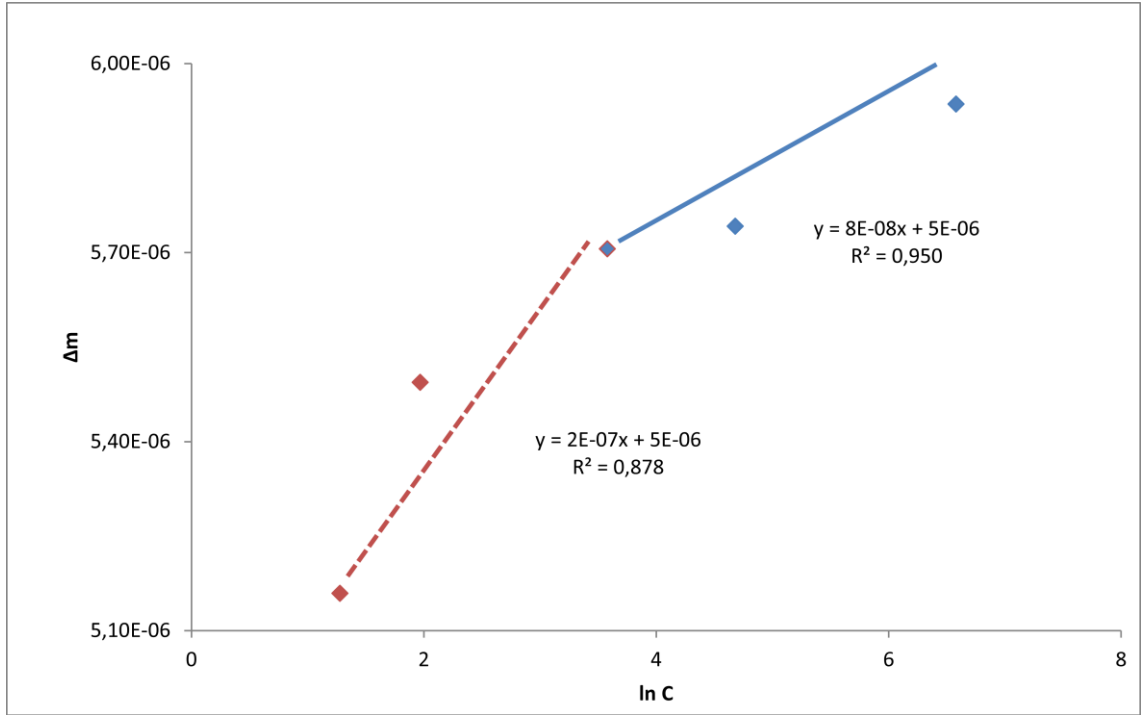
Bu eşitlikte;

K_T : Temkin izotermi bağlanma sabiti (L/gr)

C_e : Serbest PNP derişimini

Δm : QCM sensörün birim alanındaki kütle artışı miktarı

B : Adsorpsiyonun ısı ile ilgili sabiti (J / Mol)



Şekil 4.15. PNP baskılı polimerin Temkin eğrisi

Çizelge 4.2. PNP baskılı QCM sensörün Scatchard, Langmuir, Freundlich ve Temkin analizlerinin karşılaştırılması

Scatchard		Langmuir		Freundlich		Temkin	
R²	0,946	R²	0,988	R²	0,894	R²	0,95
K_D	5×10^{-7}	Δm_{\max}	$5,80 \times 10^{-5}$	1/n	0,015	B	8×10^{-8}
K_A	2×10^6	K_L	$2,33 \times 10^5$	K_F	$5,39 \times 10^{-12}$	K_T	$1,4 \times 10^{27}$

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Para-nitrofenol (PNP) ve türevleri geniş çapta mantar ilaçları, böcek ilaçları, bitki öldürücüler, kauçuklar, sentetik boyalar ve patlayıcıların üretiminde kullanılmaktadır. Yüksek çözünürlük ve stabiliteyi nedeniyle doğal su ve atık su sistemlerinde potansiyel kirleticilerdir (Zheng, 2015). PNP solunum sistemi, sindirim sistemi ve deri yoluyla vücudu istila edebilir. Kan, karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemi üzerinde önemli olumsuz etkileri vardır. Anemiye, ciltte ve gözlerde tahrişe ve sistemik zehirlenmelere yol açabilir. Erkek üreme sisteminde ciddi fonksiyon bozukluğuna sebep olduğundan hormonal bozucu etkiside önem arz etmektedir. Toksik ve kanserojen bir bileşik olan bu tehlikeli atık insan, hayvan ve çevre sağlığına ciddi şekilde zarar vermektedir (Yanga, 2014).

PNP'ün uzaklaştırılması amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada öncelikle PNP baskılı polimer içeren nanofiberler oluşturulmuştur. Bu aşamada suda elektrostatik olarak eğrilebilen PVA ve PET polimerleri kullanılmıştır. SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere elde edilen nanofiberler rastgele şekilde dağılmış olan düzgün morfolojide ve yoğun nanofiberler içermektedir. PET/PVA fiberlerinden daha geniş çaplara sahip olan MIP parçacıklarının fiber aralarına hapsolması sağlanarak nanopartikül yüzeyinin büyük bir kısmının ortaya çıkması ve hedef moleküle erişilebilirlik sağlanmıştır.

PNP hafızalı nanopartikül içerikli nanofiber sistemlerin; PNP derişimi, karıştırma süresi ve pH parametrelerine bağlı olarak PNP adsorpsiyonları spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. PNP' ün artan derişimine karşılık adsorblanan madde miktarında artış gözlenmiştir. PNP adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi incelendiğinde adsorblanan miktarın 10., 30., ve 120. dk' larda giderek artış gösterdiği, 420. ve 960. dk' larda azalma yönünde ilerlediği gözlenmiştir. Bunun nedeni fiberlerin 420. dk' da doygunluğa ulaşması ve 420. dk' dan itibaren salınım yapmaya başlamasıdır. PNP adsorpsiyonuna pH etkisi incelendiğinde ise adsorpsiyonun asidik bölgede bazik bölgeye göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Spektrofotometrik ölçümlerin ardından PNP baskılı nanofiberlerin PNP molekülünü bağlama miktarı, kör çözeltinin 3 istatistiki verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Bulunan LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,027 ppm ve 0,081 ppm' dir.

PNP' ün adsorpsiyonu ile ilgili literatürde pek çok çalışma yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada camsı karbon elektrot üzerinde oluşturulan katyonik tetra- (N, N, N-trimetil aminoetil) ftalosiyanın, kobalt (II)/asit ile muamele edilmiş karbon nanotüplerinin PNP için seçiciliği üzerine çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlardan hesaplanmış olan LOD değeri 0,27 ppm (S/N = 3) olarak hesaplanmıştır (Wu, 2016). Başka bir çalışmada ise geliştirilmiş olan boronat afinite sorbentinin PNP için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,002 ppm ve 0,0079 ppm' dir (Zhang, 2015). Yapılan bir diğer çalışmada 1000 mg/L PNP başlangıç konsantrasyonunda ve optimum şartlarda adsorpsiyon verimliliği % 98,75 ve denge adsorpsiyon miktarı 247,85 mg/g olarak bulunmuştur (Tang, 2006).

Spektrofotometrik çalışmaların ardından yüksek seçicilikte PNP tayini için QCM nanosensörü geliştirilmiştir. PNP baskılı nanopartikül içeren nanofiberler QCM elektrot üzerine kaplanmıştır. PNP baskılı polimer içeren nanofiberler ve PNP arasında bulunan bağlanma etkileşimleri; Scatchard, Langmuir, Freundlich ve Temkin analiz yöntemiyle incelenmiştir. Scatchard eşitliğinden PNP baskılı partikül içeren nanofiber kaplı QCM sensöre PNP bağlanması için bağlanma sabiti (K_A) $2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ bulunmuştur. Bulunan K_A değeri bağlanma bölgelerinin sahip olduğu afinitenin oldukça kuvvetli olduğunu göstermektedir. Grafiğin doğrusallıktan sapmaması adsorpsiyon işleminin Langmuir' e daha uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca Langmuir, Freundlich ve Temkin eğrileri karşılaştırıldığında en yüksek korelasyon katsayısının (R^2) Langmuir eğrisine ait olduğu görülmektedir. Bu durum QCM nanosensörü üzerinde tek tabakalı ve homojen bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Hazırlanan nanosensörün PNP molekülünü bağlama miktarı kör çözeltinin 3 istatistikî verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Bulunan LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,395 nM ve 1,2 mM' dır. Çizelge 5,1' de hesaplanan gözlenebilirlik (LOD) ve tayin (LOQ) sınırı verilmektedir. Literatürde PNP' ün QCM ile tayinine ait bir çalışmaya rastlanmamıştır. Literatürde ilk kez QCM ile PNP tayini gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Amanda, J. H., Douglas A.S., Shuming N., and Richard P.V., (2004), Using Solution-Phase Nanoparticles, Surface-Confined Nanoparticle Arrays and Single Nanoparticles as Biological Sensing Platforms, *Journal of Fluorescence*, 14, No. 4, July, 335-367
- Anand, M. S., Satyendra K. M., Banshi D. G., (2015). Fiber optic SPR sensor for the detection of melamine using molecular imprinting, *Sensors and Actuators B* 212, 404–410
- Atay, S., Piskin K, Yılmaz F., Çakır C, Yavuz H., Denizli A., (2016). Quartz crystal microbalance based biosensors for detecting highly metastatic breast cancer cells via their transferrin receptors, *Anal. Methods*, 8, 153–161
- Ateş, H. (2015). Nano Parçacıklar ve Nano Teller. *GU J Sci Part:C3(1):437-442*
- Ateş, H., Bahçeci, E. (2015). Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri, *GU J Sci, Part C*, 3(2):483-499
- Aylık Nanoteknoloji ve Nanotıp Bilim Dergisi, (2011), Eylül
- Aylık Nanoteknoloji ve Nanotıp Bilim Dergisi, (2011). Mayıs
- Belmont, A., Jaeger S., Knopp D., Niessner R., Gauglitz G., Haupt K. (2007), Molecularly imprinted polymer films for reflectometric interference spectroscopic sensors, *Biosensors and Bioelectronics* 22, 3267–3272
- Cengiz, F., Jirsak O., Dayık M., (2009). “Ortam Rutubetinin Silindirli Elektro Fiber Çekim Yöntemi ile Nanofiber Üretimi Üzerine Etkilerinin İncelenmesi” *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(3) 24-32
- Chen, W., Meng Z., Xue M., Shea K.J., (2016). Molecular imprinted photonic crystal for sensing of biomolecules, *De Gruyter Open, Mol. Impr.*; 4: 1–12
- Chronakis, I. S., Jakob A., Hagström B., and Ye L., (2006). Encapsulation and Selective Recognition of Molecularly Imprinted Theophylline and 17 β -Estradiol

Nanoparticles within Electrospun Polymer Nanofibers, Langmuir, 22, 8960-8965

Cui, H., Webber, M. J., Stupp, S. I., (2009). Self-Assembly of Peptide Amphiphiles: From Molecules to Nanostructures to Biomaterials, Peptide Science, 94, s.1

Çavuş, A., (2011). Yüksek Lisans Tezi, İnsülin Baskılanmış Poli (Hema-Mah) Kriyojellerin Hazırlanması

Çay, A., Kumbasar P.E.A., Akduman Ç., (2015). Effects Of Solvent Mixtures On The Morphology Of Electrospun Thermoplastic Polyurethane Nanofibres, Tekstil ve Konfeksiyon 25(1), Ege University, Faculty of Engineering, Department of Textile Engineering, 35100, İzmir, Turkey

Çıracı, S., Süzer, Ş. Erdemir, A., Dağ, Ö., Bengü, E., Bayındır, M., İlday, Ö., Senger, T., Dana, A., Aydınlı, A., Gemici, Z., Yılgör, İ., Özgür, H., Yeşilyurt, Ö., Durgun, E., Kocabaş, A., Köylü Ö., Gürsen, İ. (2005). Türkiye'de Nanoteknoloji, Bilim ve Teknik Dergisi - Yeni Ufuklara, 469, 1-23.

Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J.D., Hirvonen, J.K., Beck Tan, N.C., (2001). Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers, Elsevier Polymer vol. 42, s.8163-8170

Demirözgün, A. , Demircan B., Şevkan A., (2011). Mikrofiberlerin Üretim Yöntemleri, Özellikleri ve Kullanım Alanları, The Journal of Textiles and Engineer, yıl 18 - sayı 83 sayfa 39

Diltemiz, S.E., Özcan, A.A., Yalçınkaya, Ö., (2010). TNF- α Tayini İçin Reflektometrik İnterferans Spektroskopisi Temelli Sensör Geliştirilmesi, Anadolu University Journal Of Science and Technology A, Applied Sciences and Engineering Cilt/Vol.:11-Sayı/No: 2 : 141-147

Dinçyürek ,Ö., (2006). Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atık Sulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi.

- Doğan, G., Basal G. (2009). “Elektrofiber Yöntemine Göre Çekilen Biyopolimer Nanofiberlerin İlaç Salınım Sistemleri, Yara Örtüsüne Doku İskelesi Olarak Kullanımı” *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(2) 58-70
- Ebadzadeh, T, Shojaee N, Aghaei A. (2010), “Effect of concentration and heating conditions on microwave-assisted hydrothermal synthesis of ZnO nanorods.” *Mater Charact*;61:1418–23.
- Eichenbaum, G., Johnson M., Kirkland, D., O’Neill, P., Stellar S., Bielawne, J., R., Areia, D., Bryant, S., Weiner, S., Desai-Krieger, D., Guzzie-Peck, P., Evans C., Tonelli, A., (2009). Assessment of the genotoxic and carcinogenic risks of p-nitrophenol when it is present as an impurity in a drug product, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 55 33–42
- Essalhi, M., Khayet, M., Cojocar, C., García-Payo, M.C. and Arribas, P., (2013). Response Surface Modeling and Optimization of Electrospun Nanofiber Membranes, *The Open Nanoscience Journal*, 7, 8-17
- Feng, L., Li S., Li H., Zhai J., Song Y., Jiang L., (2002). “Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 1221–1223.
- Formhals, A., (1934). Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads, US Patent 1, 975, 504.
- He, X., Zhu G., Zheng H., Xu S., Yuan B., Feng Y., (2015). Facile synthesis of polyaniline-coated SiO₂ nanofiber and its application in enrichment of fluoroquinolones from honey samples, *Talanta* 140, 29–35
- İkiz, Y., (2009). Elektro Çekim Yöntemi İşlem Parametrelerinin PVA Nanofiber Morfolojisine Etkileri, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt 15, Sayı 3
- İlhan, B., (2015). Merkez Metal Atomu İçeren Ve İçermeyen Oktakis Ftalosiyanın Maddeleri Kullanılarak Üretilen İnce Filmlerin Uçucu Organik Buharlar İle Etkileşme Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi.

- Jirsak, O., Sanetnik, F., Lukas, D., Kotek, V., Martinova, L. and J. Chaloupek, (2005), C. R. Patent, WO2005024101.
- Kang, Y. K., Park, C. H., Kim, J. And Kang, T. J., (2007). Application of Electrospun Polyurethane Web to Breathable Water-proof Fabrics, *Fibers and Polymers*, vol. 8, pp. 564-570.
- Karanfil, G., (2013). Kafeik Asit için QCM Nanosensör Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi.
- Karatay, O. (2012). Elektroçekim Sistemi Tasarımı Ve Nanofiber Üretimi, Doktora Tezi
- Katta, P., Alessandro M., Ramsier R.D., Chase G.G., (2004), “Continuous Electrospinning of Aligned Polymer Nanofibers onto a Wire Drum Collector”, *Nano Letters*, 4 (11), 2215-2218.
- Kenawy, E., Abdel-Haya F., El-Newehya M., Wnekb G., (2009). Processing of polymer nanofibers through electrospinning as drug delivery systems, *Materials Chemistry and Physics* 113, 296–302.
- Khil, M.S., Cha, D.I., Kim, H.Y., Kim, I.S. and N. Bhattarai, (2003). Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing, *J. Biomed. Mater. Res. Part B:Appl. Biomater.*, vol. 67B,pp. 675-679.
- Kılıç, A. (2008). Eriyikten Elektroretim Yöntemiyle Polipropilen Nanofiber Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Kılıç, A., Oruç, F., Demir, A., (2008). Effects of polarity on electrospinning process, *Textile Research Journal*, 78(6), 532-539.
- Kim, HY., (2010). Method of manufacturing a continuous filament by electrospinning. US Patent 7,799,262
- Koski, A., Yim, K. and Shivkumar, S. (2004). Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters*, 58, pp. 493-497

- Lee, S. and S.K. Obendorf, (2007). Use of Electrospun Nanofiber Web for Protective Textile Materials as Barriers to Liquid Penetration, *Textile Research Journal*, vol. 77, pp. 696-702.
- Li, D., Xia Y. (2004). "Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel", *Adv. Mater.* 16 1151–1170.
- Ma, PX., Zhang R. (1999). "Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix". *J Biomed Mat Res* 46, 60–72.
- Megelski, S., Stephens J. S., D. Chase B., and Rabolt J. F., (2002). Micro and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers, *Macromolecules*, 35, 8456-8466
- Munir, M., Suryamas A., Iskandar F, Okuyama K., (2009). "Scaling law on particle-to-fiber formation during electrospinning", *Polymer*; 50: 4935e43.
- Nain, A. S., Amon, C., Sitti, M., (2006). Proximal Probes based Nanorobotic Drawing of Polymer Micro/Nanofibers, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, VOL. 5, NO. 5, September
- Nartetamrongsutt, K., George G. Chase, (2013). The influence of salt and solvent concentrations on electrospun polyvinylpyrrolidone fiber diameters and bead formation, *Chemical and Biomolecular Engineering*, The University of Akron, Akron, OH, USA, *Polymer* 54, 2166e2173
- Nie, H., He, A., Zheng, J., Xu, S., Li, J., Han, C. C. (2008). Effects of chain conformation and entanglement on the electrospinning of pure alginate, *Biomacromolecules*, 9 (5), 1362-1365.
- Noya, Y, Mikami Y, Taneda S, Mori Y, Suzuki AK, Ohkura K, Yamaki K, Yoshino S, Seki K. (2008). Improvement of an efficient separation method for chemicals in diesel exhaust particles: analysis for nitrophenols. *Environ Sci Pollut Res* 15:318–321.
- Pan, H., Li L., Hu L., Cui X., (2006). "Continuous aligned polymer fibers produced by a modified electrospinning method", *Polymer*, 47, 4901–4904.

- Pérez-Masiá, R., López-Rubio, A., Lagarón, J.M., (2013). Development of zein-based heat-management structures for smart food packaging, *Food Hydrocoll.* 30 182.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. C., Ma, Z. (2005). *Electrospinning and nanofibers* 382 s. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore.
- Reneker, D. H., Chun, I., (1996). Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning, *Nanotechnology.* (7), 216-223.
- Schmid, G. (2008). *Nanotechnology Volume 1: Principles and Fundamentals.* Weinheim : Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-31732-5.
- Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S. And Ramkumar, S. S., (2005). Electrospinning of nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 96(2), 557–569.
- Sutasinpromprae, J., Jitjaicham S., Nithitanakul M., (2006). Chidchanok Meechaisue and Pitt Supaphol, Preparation and characterization of ultrafine electrospun polyacrylonitrile fibers and their subsequent pyrolysis to carbon fibers, *Society of Chemical Industry, Polym Int* 55:825–833 (2006)
- Tang, D., Zheng Z., Lin K., Luan J., Zhang Jibiao Z., (2007). Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials* 143, 49–56
- Tang, Y., Lan J., Gao X., Liu X., Zhang D., Wei L., Gao Z., Li J., (2016). Determination of clenbuterol in pork and potable water samples by molecularly imprinted polymer through the use of covalent imprinting method, *Food Chemistry* 190, 952–959
- Taylor, G. I., (1964). Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 280, 383-397.
- Terada, D., Kobayashi H., Zhang K., Tiwari A., Yoshikawa C. and Hanagata N., (2012). “Transient charge-masking effect of applied voltage on electrospinning

- of pure chitosan nanofibers from aqueous solutions”, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 13, 015003 (9pp)
- Theron, A., Zussman E., Yarin A.L., (2001). “Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibres”, *Nanotechnology*, 12, 384-390.
- Türkoğlu, S., (2010). *Sudaki Fenolik Kirleticilerin Farklı Adsorplayıcılara Adsorpsiyonu Ve Katının Mikrodalga Rejenerasyonu*, Yüksek Lisans Tezi
- U.S. Environmental Protection Agency, (1980). 4-Nitrophenol, health and environmental effects, profile No.135. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.
- Wu, H., Guo, L., Zhang, J., Miao S., Hea, C., Wang, B., Wua, Y., Chen, Z. (2016). “Polyelectrolyte-free layer by layer self-assembled multilayer films of cationic phthalocyanine cobalt(II) and carbon nanotube for the efficient detection of 4-nitrophenol”, *Sensors and Actuators B* 230, 359–366
- Wu, Y., Carnell L.A., Clark R.L., (2007). “Control of electrospun mat width through the use of parallel auxiliary electrodes”, *Polymer*, 48, 5653-5661.
- Wulff, G., Poll, H.G. (1987). Influence of the structure of the binding sites on the selectivity for racemic resolution. *Makromol. Chem.*, 188: 741-748.
- Yan, H. and Row K. H., (2006). Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer, *Int. J. Mol. Sci.*, 7, 155-178
- Yanga, P., Xua A., Xiab J., Hea J., Xinga H., Zhanga X., Weia S., Wang N., (2014). Facile synthesis of highly catalytic activity Ni–Co–Pd–P composite for reduction of the p-Nitrophenol, *Applied Catalysis A: General* 470, 89– 96
- Yuling, M., Longlong T., Huimin W., Weidong Z., CAIQIAO Z., (2013). Supplementation With Quercetin Attenuates 4-Nitrophenol-Induced Testicular Toxicity in Adult Male Mice, *THE ANATOMICAL RECORD* 296:1650–1657
- Zdraveva, E., Pejnovic N., Mijovic B., (2011). Electrospinning of Polyurethane Nonwoven Fibrous Mats, *TEDI - International Interdisciplinary Journal of*

- Zhang, Y.Z., Su B., Ramakrishna S., Lim C.T., (2008). “Chitosan Nanofibers from an Easily Electrospinnable UHMWPEO-Doped Chitosan Solution System”, *Biomacromolecules*, 9, 136–141.
- Zhang, C., Wang X., Lin J., Ding B., Jianyong, Pand N., (2011). Nanoporous polystyrene fibers functionalized by polyethyleneimine for enhanced formaldehyde sensing, *Sensors and Actuators B* 152, 316–323
- Zhang, Y., Mei M., Huang, X., Yuan, D.,(2015). Extraction of trace nitrophenols in environmental water samples using boronate affinity sorbent, *Analytica Chimica Acta* xxx 1e10
- Zheng, Y., Shu J., Wang Z., (2015). AgCl@Ag composites with rough surfaces as bifunctional catalyst for the photooxidation and catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Materials Letters* 158, 339–342
- Zhou, H., Green, T.B., Joo, Y.L., (2006). The Thermal Effects on electrospinning of polylactic acid melts, *Polymer*, 47, 7497-7505