

**SÜLFÜRİK ASİTLE KATALİZLENMİŞ  
POLİAKRİLONİTRİL NANOLİFLERİN OKSİDATİF  
STABİLİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL SENSÖR  
OLARAK KULLANIMI**

**Seval AYDIN**



T.C.  
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SÜLFÜRİK ASİTLE KATALİZLENMİŞ POLIAKRİLONİTRİL  
NANOLİFLERİN OKSİDATİF STABİLİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL  
SENSÖR OLARAK KULLANIMI**

**Seval AYDIN**

ORCID ID: 0000-0003-1016-2719

Doç. Dr. Yakup AYKUT

ORCID ID: 0000-0002-5263-1985

(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2019

## TEZ ONAYI

Seval AYDIN tarafından hazırlanan “SÜLFÜRİK ASİTLE KATALİZLENMİŞ POLİAKRİLONİTRİL NANOLİFLERİN OKSİDATİF STABİLİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL SENSÖR OLARAK KULLANIMI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Yakup AYKUT  
ORCID ID: 0000-0002-5263-1985

**Başkan:** Doç. Dr. Yakup AYKUT  
ORCID ID: 0000-0002-5263-1985  
Bursa Uludağ Üniversitesi,  
Mühendislik Fakültesi,  
Tekstil Mühendisliği Bölümlü

İmza

**Üye:** Dr. Öğr. Üyesi Fatih SÜVARİ  
ORCID ID: 0000-0001-5708-7993  
Bursa Uludağ Üniversitesi,  
Mühendislik Fakültesi,  
Tekstil Mühendisliği Bölümlü

İmza

**Üye:** Dr. Öğr. Üyesi Meral AKKOYUN  
ORCID ID: 0000-0002-8113-5534  
Bursa Teknik Üniversitesi,  
Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,  
Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım  
Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN  
Enstitü Müdürü  
26/09/2019

## BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI


**U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

26/09/2019

İmza

  
Seval AYDIN

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### SÜLFÜRİK ASİTLE KATALİZLENMİŞ POLİAKRİLONİTRİL NANOLİFLERİN OKSİDATİF STABİLİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL SENÖR OLARAK KULLANIMI

Seval AYDIN

Bursa Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Doç. Dr. Yakup AYKUT

Elektro çekim metodu ile üretilmiş olan poliakrilonitril (PAN) nanolifleri farklı konsantrasyonlarda sulu sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) çözeltileri (hacimce %1, 2, 5, 10, 15, 20  $H_2SO_4/H_2O$ ) ile muamele edilmiş ve ardından nanolifler 100, 130, 160 ve  $180^{\circ}C$ 'deki sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. PAN nanoliflerin sülfürik asitle ön işlemi ile stabilizasyon sıcaklığının düşürülebileceği gözlemlenmiştir. Morfolojik analizlerin yanı sıra kimyasal ve termal analizlerde yapılmıştır. Nanolifler elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmak üzere üretim esnasında silindirik kalem grafit (PGE) yüzeye sarılarak sülfürik asitle muamele ve termal işlemleri gerçekleştirilmiştir. Tek sarmal DNA molekülleri nanolif kaplı PGE yüzeylere immobilize edilip elektrokimyasal yöntemle DNA moleküllerindeki guanin bazının oksidasyonu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda guanin oksidasyonu sinyalinin tespiti sülfürik asitle muamele edilen ve ardından fırınlanan numunelerde zorlaştığı görülmüştür. Sülfürik asitin, çalışılan fırınlama sıcaklıklarında yüzeyden tamamen buharlaşarak uzaklaşmaması DNA moleküllerinin elektrot yüzeyine tutunmasını zorlaştırdığından guanin oksidasyon sinyalinin tespitine engel olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca sülfürik asit elektro çekim çözeltisi olan PAN/DMF içerisine belirli oranlarda katılarak nanolifler hem direk hem de silindirik grafit yüzeye sarılarak üretilmiş ve  $180^{\circ}C$  de bir saat fırınlanmıştır. Guanin sinyal oksidasyonu bu numuneler için de incelenmiştir. Çözelti içerisindeki sülfürik asit miktarı artışı ile elde edilen sinyalin şiddeti önce artış sonra azalış gözlenmiştir. Sülfürik asit'in elektro çekim PAN/DMF çözeltisine katılması ile üretilen nanolifler ve PAN/DMF çözeltisinden elde edilen PAN nanoliflerin sülfürik asit ile işlem görmesi kıyaslandığında sülfürik asit'in çözeltiye katılması ile elde edilen nanoliflerin ısıtılma işlemi ve elde edilen nanoliflerin DNA oksidasyonunun elektrokimyasal ölçümlerle incelenmesinde daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Poliakrilonitril, nanolif, elektro çekim, katalizör, stabilizasyon, DNA biyosensör

2019, x +53 sayfa.

## ABSTRACT

MSc Thesis

### SULPHURIC ACID CATALYZED OXIDATIVE STABILIZATION OF POLYACRYLONITRILE NANOFIBERS AND THEIR ELECTROCHEMICAL SENSORY USAGE

Seval AYDIN

Bursa Uludağ University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Textile Engineering

**Supervisor:** Assoc. Prof. Dr. Yakup Aykut

Various concentration of sulfuric acid (1, 2, 5, 10, 15, 20 % (v/v) respect to water) treated as-spun PAN nanofibers are heat treated at 100, 130, 160 and 180 °C. The results revealed that addition of sulfuric acid could decrease the stabilization temperature at lower values. Beside the morphological investigations, chemical and thermal characterizations were conducted. Nanofibers were also coated on the cylindrical graphite electrode then treated with aqueous sulfuric acid solutions and heat for electrochemical analysis. Single strand DNA (ssDNA) molecules were immobilized on the heat treated electrodes and electrochemical measurements were applied by investigating guanine oxidation signal on immobilized ssDNA molecules. It was observed that guanine oxidation sensation was decreased and finally diminished with sulfuric acid treatment and a following heat treated samples. Because sulfuric acid did not evaporate significantly at the examined temperatures and the residual sulfuric acid on the electrode surfaces did not allow the attachment of the DNA molecules properly on the surface and hence guanine oxidation signal was not perceived appropriately by the electrodes. Additionally, sulfuric acid was added into PAN/DMF electrospinning solutions with a appropriate rates. As-spun nanofibers were obtained both directly and collecting on the cylindrical graphite surfaces then heat treated at 180 °C for 1 hour. Guaninine oxidaiton signal was also obserced by using these samples. Signal intensity first increased and decreased again by increasing sulfuric acit content. Heat treatment and electrochemical DNA biosensors results revealed that the nanofibers produced by the addition of sulfuric acid to the electrospinning PAN/DMF solution is more effective compared to the PAN nanofibers obtained from PAN/DMF solution a following with sulfuric acid treatment.

**Keywords:** Polyacrylonitrile, nanofibers, electrospinning, catalyzer, stabilizaiton, DNA biosensor

**2019, x +53 pages.**

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında bilgi ve birikimleri ile bana yol gösteren, çalışmamın her adımında bizzat yanımda olan ve hiçbir yardımı esirgemeyen değerli danışman hocam Bursa Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Yakup AYKUT'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Tez çalışmamda yardımını esirgemeyen ve yol gösteren sayın Dr. Nilay ALADAĞ TANIK'a teşekkür ederim.

KUAP (MH) 2018/11 no'lu proje olarak bu çalışmayı destekleyen Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince her türlü bilgi ve yardımlarını bana sunan değerli arkadaşlarım Ayşe BOSTANCI ve Egemen KUTLU'ya teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım süresince yanımda olan tüm zorlukları benimle beraber göğüsleyen ve hayatımın her anında bana destek olan başta kıymetli eşim Tuğba AYDIN olmak üzere annem Lütfiye AYDIN, babam Fikri AYDIN ve kardeşim Sevcan AYDIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca sağladığı imkânlar ve yardımlar için BARUTÇU TEKSTİL'e teşekkür ederim.

Seval AYDIN  
26/09/2019

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	4
2.1. Polimer Nanolifler ve Üretim Yöntemleri .....	4
2.2. Elektro çekim yöntemi ile nanolif üretimi ve lif oluşumuna etki eden parametreler.4	
2.2.1. Çözelti parametreleri .....	5
2.2.2. Proses parametreleri .....	6
2.2.3. Ortam parametreleri .....	8
2.3. PAN Nanoliflerin Elektro Çekim Yöntemi İle Üretimi .....	8
2.4. PAN Nanoliflerin Stabilizasyonu.....	9
2.5. PAN'ın Katalizörler Kullanılarak Stabilizasyonu.....	10
2.6. DNA'nın Molekül Yapısı ve Hibridizasyon .....	10
2.7. Elektrokimyasal DNA Biyosensörler.....	11
2.8. Guanin Bazına Dayalı Elektrokimyasal DNA Biyosensörler .....	12
2.9. Elektrokimyasal DNA Biyosensörlerde Nanoliflerin Kullanımı .....	15
2.10. Elektrokimyasal DNA Biyosensörlerde PAN ve Türevi Nanoliflerin Kullanımı..	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	17
3.1. Materyal .....	17
3.1.1. Elektro çekim işleminde kullanılan kimyasallar .....	17
3.1.2. Elektro çekim cihazının ekipmanları .....	17
3.1.3. Termal işlemlerde kullanılan fırınlar .....	17
3.1.4. DNA biyosensör ölçümünde kullanılan cihazlar .....	17
3.2. Yöntem.....	17
3.2.1. PAN Nanoliflerin elektro çekim metoduyla üretilmesi .....	17
3.2.2. PAN nanoliflerin sülfürik asitle/su ile işlem görmesi ve fırınlanması.....	18
3.2.3. PAN/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> nanoliflerin üretimi ve fırınlanması.....	20
3.2.4. Nanoliflerin karakterizasyon işlemleri.....	21



3.2.5. Elektrokimyasal DNA biyosensörün ölçümü .....	21
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	22
4.1. PAN nanolifler üzerine sulu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dökülerek devamında yapılan işlemler .....	22
4.2. PAN/DMF çözeltisine H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> katılarak üretilen nanoliflerle yapılan işlemler .....	36
5. SONUÇ .....	45
KAYNAKLAR .....	47
ÖZGEÇMİŞ .....	53

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
%	Yüzde
°C	Santigrat derece
dak	Dakika
cm	Santimetre
gr	Gram
kV	Kilovolt
µA	Mikroamper
ml	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
Mw	Molekül Ağırlığı
V	Potansiyel (Volt)
% v/v	Yüzde hacim oranı

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
A	Adenin
ABS	Asetat Tampon Çözeltisi
Ag	Gümüş
AgCl	Gümüş Klorür
C	Cytosine (Sitozin)
CaCl <sub>2</sub>	Kalsiyum Klorür
CaCO <sub>3</sub>	Kalsiyum Karbonat
CNT	Karbon Nanotüp
CPE	Karbon Pasta Elektrot
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
DMF	N,N-Dimetilformamid
DPV	Diferansiyel Darbe Voltametri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Derivative thermogravimetry
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
Fe <sub>2</sub> V <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	Demir Tetrapolivanadat
G	Guanin
HDTMAB	Hegza Desil Trimetil Amonyum Bromür
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik Asit
H <sub>2</sub> O	Su
KMnO <sub>4</sub>	Potasyum Permanganat
LiCl	Lityum klorür
MA	Molekül Ağırlığı

Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Manganez oksit
NaCl	Sodyum Klorür
NaHCO <sub>3</sub>	Sodyum Bikarbonat
NaNO <sub>3</sub>	Sodyum Nitrat
NFs	Nanolifler
PAN	Poliakrilonitril
PAni	Polianilin
PBS	Fosfat Tampon Çözeltisi
pH	Asitlik Derecesi
PGE	Kalem grafit elektrot
RNA	Ribo Nükleik Asit
SA	Sülfürik Asit
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
ssDNA	Tek sarmal DNA
T	Timin
TBS	Tris-HCl Tampon
TGA	Termogravimetrik Analizör

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Elektro çekim yöntemiyle nanolif üretiminin şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.2. Elektro çekim yöntemiyle üretilen yüzey aktif madde katkılı PAN nanolifler ve liflerin çap dağılımları: (A,B,C) saf PAN, (D,E,F) PAN/Triton X-100, (G,H,I) PAN/SDS, ve (J,K,L) PAN/ HDTMAB. (Aykut ve ark. 2013).....	9
Şekil 2.3. DNA molekülünde bulunan adenin, guanin, sitozin ve timin bazları. (Tseng ve Yang 2013).....	11
Şekil 2.4. DNA molekülünün helisel sarmal yapısının şematik gösterimi. ....	11
Şekil 2.5. Tek sarmal ve çift sarmal DNA'ların elektrokimyasal ölçümlerinden elde edilen guanin oksidasyon sinyalinin şematik gösterimi (Aladağ Tanık 2016).....	13
Şekil 2.6. (A) Elektrokimyasal DPV yöntemi ile ölçüm yapılmış çift sarmal DNA/Altın nanoparçacık/PGE sistemi: (a) temodal olmadan, (b) temodal ile birlikte. B) Tedomal'un DNA'nın çentik kısmında etkileşimi (minör groove interaction), ve C) tedomal DNA'nın içerisinde (intercalation) (Jahandari ve ark. 2019).....	13
Şekil 2.7. Elektrokimyasal DPV yöntemi ile yapılmış ölçümler: a) guanine (20mM), b) adenine (20mM), ve c) guanine ve adenine herbirinden (20 mM) (Adarakatti ve ark. 2018) .....	14
Şekil 2.8. (A) PAN nanolif kaplı kalem grafitin ve (B) bu nanoliflerin yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleri (Cam ve ark. 2018) .....	15
Şekil 2.9. Numunler üzerine immobilize edilmiş ssDNA'lardaki guanin oksidasyonunun elektrokimyasal tespiti: (A) PGE, PAN ve PAN/PAni kompozit ve PAni kaplı PAN nanolifler, (B) PAni kaplı PAN nanoliflerin -18°C de günlere göre bekletildikten sonra alınan sonuçlar (Cam ve ark. 2018) .....	16
Şekil 3.1. Elektro çekim metoduyla çözültiden nanolif üretiminin şematik gösterimi ...	18
Şekil 3.2. Elektro çekim metodunun ve devamında PAN nanoliflerin sulu sülfürik asitle muamelesi ve ardından farklı sıcaklıklarda fırınlanmasının şematik gösterimi. ....	19
Şekil 3.3. Sulu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilerinin PAN nanoliflere döküldükten sonra fırınlanmasında kullanılan fırının fotoğrafı.....	19
Şekil 3.4. PAN/DMF çözeltilisine H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> katılması suretiyle elde edilen nanoliflerin fırınlanmasında kullanılan boru tipi fırının. ....	20
Şekil 3.5. Nanolif kaplı silindirik kalem grafit ve elektrokimyasal ölçüm sistemi.....	21
Şekil 4.1. Farklı sülfürik asit/su konsantrasyonlarında işlem gördükten sonra farklı sıcaklıklarda fırınlanmış PAN nanoliflerin fırınlanma sonrası fotoğrafları.....	22
Şekil 4.2. Farklı sülfürik asit/su konsantrasyonlardaki çözeltiler üzerine damlatılarak 100 °C sıcaklıklarda fırınlanmış PAN nanoliflerin fırınlanma sonrası SEM resimleri: (A1, A2) saf PAN NFs, (B1, B2) su ile işlem görmüş, (C1, C2) %1, (D1, D2) %2, (E1, E2) %5, (F1, F2) %10, (G1, G2) %15 ve (H1, H2) %20 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /su ile işlem görmüş....	23
Şekil 4.3. Farklı sülfürik asit/su konsantrasyonlardaki çözeltiler üzerine damlatılarak 130 °C sıcaklıklarda fırınlanmış PAN nanoliflerin fırınlanma sonrası SEM resimleri: (A1, A2) saf PAN NFs, (B1, B2) su ile işlem görmüş, (C1, C2) %1, (D1, D2) %2, (E1, E2) %5, (F1, F2) %10, (G1, G2) %15 ve (H1, H2) %20 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /su ile işlem görmüş....	24
Şekil 4.4. Farklı sülfürik asit/su konsantrasyonlardaki çözeltiler üzerine damlatılarak 160 °C sıcaklıklarda fırınlanmış PAN nanoliflerin fırınlanma sonrası SEM resimleri: (A1, A2) saf PAN NFs, (B1, B2) su ile işlem görmüş, (C1, C2) %1, (D1, D2) %2, (E1, E2) %5 ve (F1, F2) %10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /su ile işlem görmüş. ....	25
Şekil 4.5. Farklı sülfürik asit/su konsantrasyonlardaki çözeltiler üzerine damlatılarak 180 °C sıcaklıklarda fırınlanmış PAN nanoliflerin fırınlanma sonrası SEM resimleri:	

(A1, A2) saf PAN NFs, (B1, B2) su ile işlem görmüş, (C1, C2) %1 ve (D1, D2) %2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /su ile işlem görmüş.....	26
Şekil 4.6. ATR-FTIR spektralleri of (A) Saf PAN nanolifler; (B) PAN Nanoliflerin farklı sıcaklıklarda fırınlanmış halleri ve (C) üzerine su damlatıldıktan sonra PAN Nanoliflerin farklı sıcaklıklarda fırınlanmış halleri : (a) 100 °C, (b) 130 °C, (c) 145 °C, (d) 160 °C, and (e) 180 °C.....	28
Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlardaki sulu sülfürik asitle işlem görmüş PAN nanoliflerin 100, 130, 160 ve 180°C lerde fırınlanma sonrası ATR-FTIR spektra analizleri.....	30
Şekil 4.8. Azot gazı ortamında ölçümleri yapılmış Saf PAN ve %10 sülfürik asit/su çözeltisiyle işlem görmüş PAN nanoliflerin (A)TGA ve (B)DTG grafikleri. ....	31
Şekil 4.9. Test ortamına gaz beslemeden ölçümü yapılan saf PAN ve %10 sülfürik asit/su çözeltisiyle işlem görmüş PAN nanoliflerin (A) TGA ve (B) DTG grafikleri. ....	32
Şekil 4.10. 100, 130, 145, 160 ve 180 °C de fırınlandıktan sonra DNA immobilize edilip elektrokimyasal ölçümler yapılan farklı özellikteki PGEs lerin elektrokimyasal ölçüm sonuçları. Soldakiler: sadece PGEs, Ortadakiler: su damlatılmış PGEs, Sağdakiler: %1'lik sulu sülfürik asit damlatılmış PGEs. ....	33
Şekil 4.11. 100, 130, 145, 160 ve 180°C de fırınlandıktan sonra DNA immobilize edilip elektrokimyasal ölçümler yapılan farklı özellikteki PGEs lerin elektrokimyasal ölçüm sonuçları. Soldakiler: PAN nanolif kaplı, Ortadakiler: PAN nanolif kaplanmış ve su damlatılmış, Sağdakiler: PAN nanolif kaplanmış ve %1'lik sulu sülfürik asit damlatılmış.....	35
Şekil 4.12. Farklı oranlarda H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> katkılı PAN nanoliflerin SEM resimleri ve lif çap dağılım grafikleri: (A1, A2, A) SA-0, (B1, B2, B) SA-1 , (C1, C2, C) SA-2, ve (D1, D2, D) SA-3. ....	37
Şekil 4.13. 180°C'de 1 saat fırınlanmış PAN ve farklı miktarlarda H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> katkılı PAN nanoliflerin fotoğraf görüntüleri. ....	38
Şekil 4.14. 180°C de kuru hava beslenerek termal işlem görmüş nanoliflerin SEM görüntüleri ve lif çap dağılım grafikleri: (A1, A2, A) SA-0, (B1, B2, B) SA-1 , (C1, C2, C) SA-2, ve (D1, D2, D) SA-3.....	39
Şekil 4.15. Farklı miktarda H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren PAN nanoliflerin (A) Elektro çekim sonrası ve (B) 180 °C'de sıl işlem sonrası ATR-FTIR spektra analizleri: (a) PAN, (b) SA-1, (c) SA-2, ve (d) SA-3. ....	40
Şekil 4.16. Termogravimetrik analizör ile nanoliflerin termal analizleri: (A) TGA ve (B) (B) DTG. ....	42
Şekil 4.17. (A) Üzerine nanolif kaplanmamış PGE ve (B) yüzeye nanolifler kaplandıktan sonra PGE'nin çıkarılmış nanoliflerin SEM görüntüleri.....	43
Şekil 4.18. 180 °C'de ısı işlem görmüş PAN/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> nanoliflerle ssDNA'larda elektrokimyasal guanin oksidasyon sinyal analizleri: (a) PGE, (b) SA-1, (c) SA-2, ve (d)SA-3.....	43

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 4.1. PAN nanoliflerin sülfürik asit ve fırınlanma sıcaklığına bağlı morfolojik değişim (lif yapısının bozulması) meyilleri .....	27
--	----

## 1. GİRİŞ

Poliakrilonitril (PAN), özelliklerinden dolayı birçok uygulamada kullanılan bir homopolimerdir. Özelliklerini artırmak için PAN, uygun atmosfer koşullarında termal işleme tabi tutulmaktadır. Ön oksidasyona uğramış PAN lifleri, yüksek termal kararlılığı ile birlikte güç tutuşur kumaşların yapımında koruyucu kumaşlar, otomobil ve hava araçları aksamalarında kullanılabilirler (Shi ve ark. 2011, White 2005, Yusof ve Ismail 2012).

Diğer taraftan PAN karbon tabanlı malzemeler için prekürsör olarak lif formunda üretilip kullanılmaktadır (Aykut ve ark. 2012, Fitzer ve Müller 1975). PAN esaslı karbon lifleri üretebilmek için önce PAN lifleri istenen özelliklerde üretilir ve uygun atmosfer ortamında ısıl işleme tabi tutulur. PAN lifleri hava gazı ortamında ön oksidasyona (stabilizasyon) ve ardından inert gaz ortamında yüksek sıcaklıklarda karbonizasyon işlemine tabi tutulur (Zhang ve ark. 2014).

Karbon lifi üretimi esnasında stabilizasyon ve karbonizasyon sıcaklıklarını düşürebilmek için kobalt, nikel, çinko ve manganez gibi katalizör maddeler lif içerisine katılarak termal işleme tabi tutulur (Aykut 2012, Aykut ve ark. 2013a, Kim ve Kim 2015, Li ve ark. 2009). Stabilizasyon sıcaklığını düşürmek için asitlerin de kullanıldığı literatürde yapılan çalışmalarda görülmektedir. Ouyang ve arkadaşları itakonik asit ile modifiye edilmiş PAN'ın stabilizasyon mekanizmasını incelemişlerdir, itakonik asidin katılımıyla PAN'daki nitril gruplarının siklizasyonunun tetiklenmesinin daha düşük sıcaklıklarda olduğunu rapor etmişlerdir (Ouyang ve ark. 2008). Başka bir çalışmada sülfürik asidin de PAN'ın stabilizasyon ve karbonizasyon sıcaklığını düşürmede kullanıldığı rapor edilmiştir (Burlant ve Parsons 1956, Yusof ve Ismail 2012).

Nanomalzemeler, cihazlarda kullanıldığında cihaz performansının artırılmasına önemli katkılar sağlarlar. Nanomalzemelerin spesifik yüzey alanları çok yüksek olduğundan temas ettiği hedefle yüksek miktarda etkileşim sağlarlar. Örneğin, immobilize edilen enzim, parçacık veya diğer moleküller nanomalzeme, mikro ve makro yapılara kıyasla daha fazla miktarda olur. Nanomalzemenin yapısına bağlı olarak içerisine yüklenmiş olan bir ilacın kontrollü salınımı sağlanabilir (He ve ark. 2014, Singh ve Lillard 2009). Eğer nanomalzeme fotovoltaiik etkiye sahip bir cihazın içerisinde kullanılmışsa daha

fazla foton yüzeyle etkileşeceğiinden ışıktan enerji dönüşümü daha fazla olacaktır (Davenas ve ark. 2008, Wang ve ark. 2012). Nanomalzemelerin biyosensörlerde kullanımı üzerinede literatürde çalışmalar mevcuttur (Kell ve ark. 2011).

Nanoliflerin boyunun enine oranının çok yüksek olması toplam yüzey alanını artırmaktadır; filtrasyon, biyomedikal cihazlar ve enerji uygulamaları başta olmak üzere birçok uygulamada kullanılmaktadırlar (El-Newehy ve ark. 2011, Ma ve ark. 2005, Yanılmaz ve ark. 2016). Elektro çekim teknolojisi ile polimer, seramik, karbon ve kompozit gibi birçok malzemeden yüksek miktarlarda nanolif üretilmektedir (Aykut ve ark. 2013b, Aykut ve ark. 2012b, Wu ve ark. 2010). Elektro çekim yöntemi ile saf PAN ve farklı metaryellerle katkı yapılmış PAN nanolifler, karbon nanolifleri için prekürsör olarak veya birçok uygulamalar için üretilip kullanılmıştır (Cam ve ark. 2018, Ji ve ark. 2008, Zhang ve ark. 2014).

Elektrokimyasal genetik biyosensörler, DNA ve RNA gibi molekülleri gözlemlemek için geliştirilmişlerdir. (Labuda ve ark. 2010). Genetik biyosensörler; gıda endüstrisi, medikal ve çevre gibi geniş uygulama alanlarına sahiptirler (Zhai ve ark. 1997). Genetik moleküllerin bünyesindeki bazlar okside olarak nükleik asitte hasarlara yol açabilmektedirler (Halliwell 2000, Kanvah ve ark. 2010). Bazlar içerisinde oksidasyona en meyilli bazın guanin olduğu literatürde yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Halliwell 2000). Elektrokimyasal ölçümlerde oksidasyon sinyalinin daha belirgin olarak elde edilebilmesi için biyosensörlerde kullanılan elektrotlar, nanomalzemelerle modifiye edilmektedirler (Hallaj ve ark. 2009). PAN nanoliflerin grafit elektrot yüzeylerine kaplanarak guanin oksidasyon sinyalinin tespiti Tanik ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Aladag Tanik ve ark. 2018). PAN/PANI kompozit nanoliflerinde guanin oksidasyon sinyalini gözlemlemek amaçlı kullanımı Cam ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır (Cam ve ark. 2018).

Yapılan bu tez çalışmasında, PAN nanolifler üretilerek farklı konsantrasyonlardaki sulu sülfürik asitle işleme tabi tutulduktan sonra stabilizasyon için ısıl işlem uygulanmıştır. Sülfürik asit konsantrasyonu ve fırınlama sıcaklığının nanoliflerdeki renk değişimine ve morfolojik değişimine olan etkileri fotoğraf ve SEM resimleri ile incelenmiştir. Nanoliflerin termal kararlılıkları TGA ile gaz beslemeden ve ortama azot gazı besleyerek ayrı ayrı incelenmiştir. Kimyasal analizler ise ATR-FTIR yöntemi ile



yapılmıştır. PAN nanolifler, silindirik kalem grafit yüzeye elektro çekim esnasında sarılarak aynı şekilde asit ve termal işleme tabi tutulmuştur. Tek sarmal ssDNA molekülleri yüzeye immobilize edilip DNA'lardaki guanin oksidasyonunu gözlemlemek üzere elektrokimyasal ölçüme tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar bu tezde sunulmuş ve içerisinde tartışılmıştır.

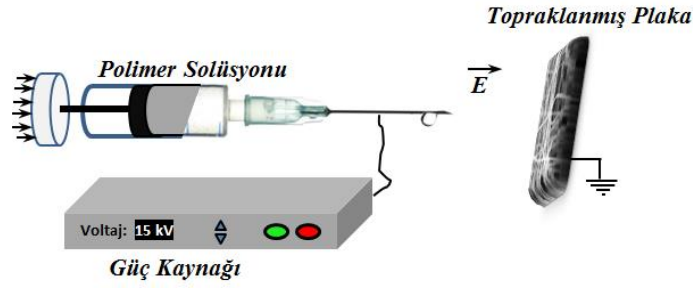
## **2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI**

### **2.1. Polimer Nanolifler ve Üretim Yöntemleri**

Gramaj olarak aynı miktarda mikro liflerle kıyaslandığında daha yüksek yüzey alanına sahip olan nanolifleri başta biyomedikal uygulamalar olmak üzere, teknik tekstiller, enerji ve kompozit malzemeler gibi birçok alanda uygulanabilirliği araştırma konusu olmuştur. Termoplastik veya termoset polimerler elektro çekim (Teo ve Ramakrishna 2006), fibrilasyon (Ifuku ve ark. 2010), melt blown (Ellison ve ark. 2007) gibi çeşitli yöntemler kullanılarak nanolif formunda üretilebilmektedirler. Elektro çekim yöntemi ile farklı özelliklerdeki polimerlerden istenen niteliklerde nanolifler üretilebilmektedir. Elektro çekim yönteminde; çözelti elektro çekim (Wongsasulak ve ark. 2007), eriyik elektro çekim (Lyons ve ark. 2004), kabarcık elektro çekim (Liu ve ark. 2011), iğnesiz elektro çekim (Niu ve ark. 2011) işlemleri başta olmak üzere çeşitli türleri mevcuttur. Bu çalışmada üretilen nanolifler çözelti elektro çekim yoluyla üretilmiştir.

### **2.2. Elektro çekim yöntemi ile nanolif üretimi ve lif oluşumuna etki eden parametreler**

Elektro çekim işlemiyle polimerler başta olmak üzere, seramik (Aykut ve ark. 2012), metal (Wu ve ark. 2010) ve karbon (Zhang ve ark. 2014) nanolifler üretilebilmektedir. Seramik, metal ve karbon nanoliflerin üzerine prekürsör maddeler eklenerek elektro çekim işlemi uygulandıktan sonra ısı işleme maruz bırakılarak istenen özelliklerde nanolifler elde edilebilmektedir. Diğer taraftan polimer nanoliflerde genel olarak elektro çekim sonrası ısı işleme gerek yoktur. Polimerlerden elektro çekimle nanolif oluşturabilmek için öncelikle polimerin akıcı hale getirilmesi gerekmektedir. Bu da iki şekilde olabilir; ya polimer uygun bir çözücüde çözündürülmeli ya da eğer polimer termoplastik ise eritilmelidir. Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi elektro çekim işleminde akışkan hale getirilen polimer (polimer çözeltisi veya eriyiği) iletken bir çıkışı olan borudan sürekli beslenip, bu iletken boruya yüksek voltaj uygulaması ile boru çıkışındaki damlacığın belirli mesafede konumlandırılmış ve topraklanmış yüzeye fırlatılması suretiyle nanolifler üretilmektedir.



**Şekil 2.1.** Elektro çekim yöntemiyle nanolif üretiminin şematik gösterimi

Elektro çekim metodunda üretilen nanoliflerin morfolojik yapısı ve çap büyüklüğü başta olmak üzere nanoliflerin morfolojik özellikleri; çözelti, üretim ve ortam parametrelerindeki değişimden etkilenmektedir.

### 2.2.1. Çözelti parametreleri

Elektro çekimle nanolif üretiminde çözültideki polimerin molekül ağırlığı, çözelti konsantrasyonu, viskozitesi, yüzey gerilimi ve elektrik iletkenliği gibi çözelti parametrelerinin üretilen nanolif morfolojik özellikleri üzerine etkileri vardır.

#### a) Polimer Molekül ağırlığı

Elektro çekimde lif çapını etkileyen en önemli parametrelerden birinin polimer molekül ağırlığı olduğu tespit edilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler, daha yüksek dereceli zincir dolaşmalarına sahiptir ve sonuç olarak bu polimerlerden daha kalın elyaf çapları oluşacaktır (Ojha ve ark. 2008).

#### b) Çözelti konsantrasyonu

Elektro çekim işleminde, lif oluşumunun gerçekleşmesi için optimum çözelti konsantrasyonu gereklidir. Çok düşük ve çok yüksek konsantrasyonlar, üniform nanolif oluşumuna olumsuz etki yapmakta hatta bazı durumlarda nanolif oluşumuna imkân vermemektedir. Literatürde yapılan çalışmalar nanolif çapının, artan çözelti konsantrasyonu ile birlikte arttığını ortaya koymaktadır (Petras ve ark. 2011, Zhu ve ark. 2017).

### ***c) Çözelti viskozitesi***

Çözelti viskozitesi; çözeltilerde bulunan polimerin molekül ağırlığı, miktarı ve çözeltini sıcaklığına bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Elektro çekim işleminde çok düşük viskoziteli çözeltilerde boncuklu yapıların oluşumu gözlemlenirken, yüksek viskoziteli çözeltiler nanolif oluşumunu zorlaştırmaktadır ve viskozitenin artmasıyla nanolif çapının arttığı yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Ojha ve ark. 2008, Petras ve ark. 2011).

### ***d) Çözelti yüzey gerilimi***

Hazırlanan çözeltinin yüzey gerilimi üretilen nanolifin morfolojisine etki etmektedir. Elektro çekimle üretilmek istenen polimerin çözeltilerdeki miktarı ile yüzey gerilimi kontrol edilebileceği gibi çözeltilere katılacak olan yüzey aktif maddelerle de çözelti yüzey gerilimi kontrol edilebilir. Polieterimid/1,1,2-Trichloroethane elektro çekim çözeltilisine eklenen iki farklı (Triton X-100 and Hegzadesil trimetil amonyum bromür) yüzey aktif madde ile çözeltinin yüzey gerilimi farklılaştırılarak nanolifler üretiminde boncuklanma sorunu ortadan kaldırılmak istenmiştir (Abutaleb ve ark. 2017). Eklenen yüzey aktif maddelerin çözeltinin yüzey gerilimini düşürdüğü ve üretilen nanoliflerde boncuklaşmanın azaldığı gözlemlenmiştir.

### ***e) Çözelti elektrik iletkenliği***

Çok düşük elektrik iletkenliğine sahip polimer çözeltilerinde elektro çekim esnasında taylor konisi oluşamayacağı için nanolif elde edilememektedir ve çözelti elektrik iletkenliği arttıkça nanolif çapı azalmaktadır (Angamma ve Jayaram 2011).

## **2.2.2. Proses parametreleri**

Elektro çekim metodunda üretilen nanoliflerin morfolojik özellikleri proses parametrelerinden olan voltaj, düze (iğne) ucu ile toplayıcı plaka arası mesafe, düze iç çapı, çözelti besleme oranı-akış hızı, ve toplayıcı plaka cinsi gibi parametrelerden etkilenmektedir.

### ***a) Uygulanan voltaj***

Uygulanan voltaj elektro çekimin temel taşlarından, lifin oluşumunu ve çapını etkileyen önemli bir parametredir. Birçok çalışma, uygulanan voltajdaki artışın lif çapını azalttığını göstermiştir (Lyons ve ark. 2004, Zhou ve ark. 2019). Diğer taraftan Liu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kabarcık elektro çekim prosesinde konvensiyonel elektro çekime kıyasla uygulanan voltajın artması ile ortalama nanolif çapında artış gözlemlenmiştir (Liu ve ark. 2011).

### ***b) Düze (iğne) ucu ile toplayıcı plaka arası mesafe***

Elektro çekim çözeltisinin düzeden çıktığı uç ile nanoliflerin toplandığı toplayıcı plaka arası mesafe azaldığında nanoliflerin çapları artmaktadır. Hekmati ve diğerlerinin yaptığı çalışmada poliamit 6/formik asit çözeltilerinden elde edilen nanoliflerde düze ucu ile toplayıcı plaka arası mesafenin azaldığında nanoliflerin çaplarının arttığı rapor edilmiştir (Hekmati ve ark. 2013).

### ***c) Düze (iğne) iç çapı***

İpek nanoliflerinin üretiminde düze çapı ile elde edilen nanolif çapı arasında bir korelasyon olduğu ve düze çapının artması ile elde edilen nanoliflerin çaplarının arttığı rapor edilmiştir (Kizildag ve ark. 2012).

### ***d) Çözelti besleme oranı***

Elektro çekim prosesinde çözelti besleme oranı arttıkça elde edilen liflerin çapları artmaktadır (Zong ve ark. 2002). Diğer taraftan çözelti akış oranının çok fazla artması oluşan liflerin toplayıcı plakaya ulaşana kadar kurummasını engelleyeceğinden kısmi olarak yaş nanolifler toplayıcı plakada toplanacak ve web içerisinde lifler birbiri içerisine geçerek lif yapıları bozulabilecektir (Üstün 2011).

### ***e) Toplayıcı plaka cinsi ve yapısı***

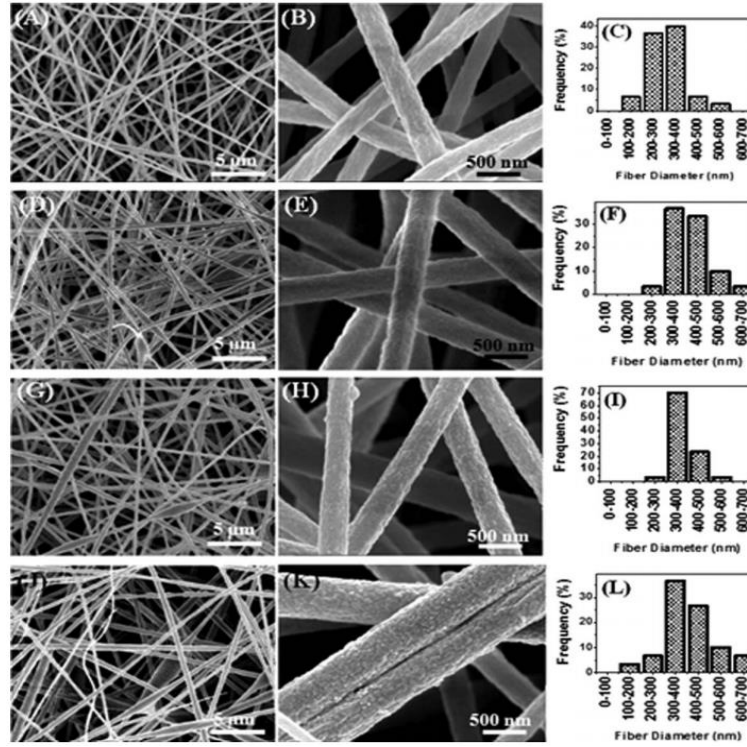
Elektro çekimde toplayıcı yüzeyin şekli, konumlandırılma şekli ve cinsi de nanolif oluşumuna etki etmektedir. Standart elektro çekimde nanolifler web içerisinde rasgele konumlanırken yan yana konumlandırılmış iletken çubuklar arasında çubuklara dik yönde oryante olmuş nanolifler üretilebilmektedir (Katta ve ark. 2004). Yüzeyi gözenekli toplayıcı plakaların kullanımıyla, gözenekli web formunda ve istenilen desende nanolif yüzeyler üretilebilmektedir (Martins ve ark. 2011).

### **2.2.3. Ortam parametreleri**

Elektro çekim prosesinde nanolif oluşumuna ve üretilen nanoliflerin morfolojik özelliklerine sıcaklık ve nem gibi ortam parametreleri de etki etmektedir. Nem, nanolif oluşumu esnasında çözücünün uzaklaşarak kuru nanoliflerin toplayıcı plaka üzerinde toplanmasına etki eder. Nem fazla ise çözücünün buharlaşmasını zorlaştıracaktır. Poliamid nanoliflerin üretiminde, ortam neminin artması ile nanolif çapının arttığı rapor edilmiştir (Fukushima ve ark. 2010). Ortam sıcaklığının artması ise viskoziteyi azaltacağından üretilen nanoliflerin çapı azalacaktır (Yang ve ark. 2017).

### **2.3. PAN Nanoliflerin Elektro Çekim Yöntemi İle Üretimi**

Poliakrolonitril'in farklı çözücülerde çözdürülmesi ile elde edilen çözeltiden elektro çekimle çeşitli uygulamalar için PAN nanolif üretimi üzerine literatürde birçok çalışma mevcuttur. LiCl, NaNO<sub>3</sub>, NaCl, ve CaCl<sub>2</sub> gibi çeşitli inorganik tuzların elektro çekim PAN/DMF çözeltisine eklenmesi ile elde edilen PAN nanoliflerin morfolojik özellikleri Qin ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Qin ve ark. 2007). Tuz tipine bağlı olarak ortalama lif çapındaki düşüş, fazladan aza doğru LiCl > NaNO<sub>3</sub> > CaCl<sub>2</sub> > NaCl olacak şekilde gerçekleşmiştir. Ultra incelikte gözenekli PAN lifler önce PAN/NaHCO<sub>3</sub> kompozit nanoliflerin üretimi ve ardından NaHCO<sub>3</sub>'ün HCl çözeltisi ile çözülmesi ve reaksiyonu sonucu liflerden uzaklaştırılması ile elde edilmiştir (Ma ve ark. 2009). Gözenekli PAN liflerin PAN/DMF/su çözelti kullanılarak tek adımda üretilmesi Yu ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Yu ve ark. 2010).



**Şekil 2.2.** Elektro çekim yöntemiyle üretilen yüzey aktif madde katkılı PAN nanolifler ve liflerin çap dağılımları: (A,B,C) saf PAN, (D,E,F) PAN/Triton X-100, (G,H,I) PAN/SDS, ve (J,K,L) PAN/ HDTMAB. (Aykut ve ark. 2013)

Farklı iyonik karakteristiklerdeki yüzey aktif maddelerin PAN/DMF elektro çekim çözeltisine eklenmesi ile üretilen PAN nanoliflerin morfolojik özellikleri Aykut ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Aykut ve ark. 2013). Triton X-100 (iyonik olmayan yüzey aktif madde), sodyum dodesil sülfat (SDS) (anyonik yüzey aktif madde), ve hegzadesil trimetil amonyum bromür (HDTMAB) (katyonik yüzey aktif madde) kullanılmıştır. Üretilen nanoliflerin ortalama çapları yüzey aktif madde tipine bağlı olarak saf PAN nanoliflerde 329 nm iken Triton- X-100’da 437 nm, SDS’de 372 nm ve HDTMAB’da 451 nm olmuştur.

#### 2.4. PAN Nanoliflerin Stabilizasyonu

Poliakrilonitril karbon nanolifler elde edilmek üzere (Lee ve ark. 2012) veya yanmaya karşı direnç kazandırılmak üzere (Shi ve ark. 2011) ısı işleme tabi tutularak stabilizasyonları gerçekleştirilmektedir. Homopolimer PAN ve PAN kopolimerini 300°C’ye kadar farklı sıcaklıklarda stabilizasyonu Dalton ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Dalton ve ark. 1999). Karbon nanolif prekürsörü olarak PAN nanolifler 250-

280°C arasında 1-3 saat satbilizasyonu Wu ve arkadaşları tarafından incelenmiştir ( Wu ve ark. 2012). Çalışmada 280°C de bekletilen PAN nanoliflerde hidrojen giderme (dehydrogenation) ve siklizasyon (intra-cyclization) reaksiyonlarının hemen hemen tamamlandığı belirtilmiştir. Bir başka çalışmada PAN nanoliflerin oksidatif stabilizasyonu Zhang ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Zhang ve ark. 2007). Satabilizasyon sıcaklığı 250°C den 300°C ye doğru arttırıldığında stabilizasyon öncesi beyaz olan nanoliflerin stabilizasyon sıcaklığı arttıkça sarıdan kahverengiye doğru geçiş yaptığı gözlemlenmiştir.

## **2.5. PAN'ın Katalizörler Kullanılarak Stabilizasyonu**

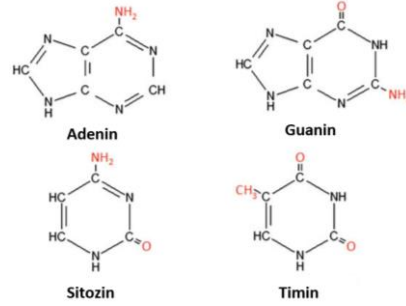
Poliakrilonitrilden elde edilen liflere eklenecek diğer maddeler veya uygulanan modifikasyon işlemlerinin PAN'ın satbilizasyonunda katalitik etki yaptığı literatürde yapılan çalışmalarla gözlemlenmiştir. Sulu KMnO<sub>4</sub> çözeltisi emdirilen PAN liflerin farklı sıcaklıklardaki stabilizasyonunda katalitik etki yaptığı ve gerekli olan stabilizasyon sıcaklığını düşürdüğü rapor edilmiştir (Jie ve Wangxi 2005). Yapısına grafen oksit katılımı ile PAN nanoliflerin oksidatif stabilizasyonu Gergin ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Gergin ve ark. 2017). Diğer taraftan PAN nanolif yapısına dâhil edilen CaCO<sub>3</sub> nanoparçacıkların, PAN nanoliflerin ısıl işleminde oksidatif stabilizasyonunu azaltıcı etki yaptığı Liu ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Liu ve ark. 2013). Öte yandan yapılan bir çalışmada poliakrilonitrilden karbon lif üretiminde oksidasyon adımının eliminasyonunu ve direkt karbonizasyona geçilmesi amacıyla PAN inert atmosfer ortamında ısıtılarak siklizasyona tabi tutulmuş, ardından sülfürik asitte çözdürülmüş ve nitrik asitle oksidasyona tabi tuturulmuştur (Huang ve ark. 2018). Elde edilen yapıdan PAN ile birlikte çözdürülerek modifiye PAN lifleri üretilmiştir.

## **2.6. DNA'nın Molekül Yapısı ve Hibridizasyon**

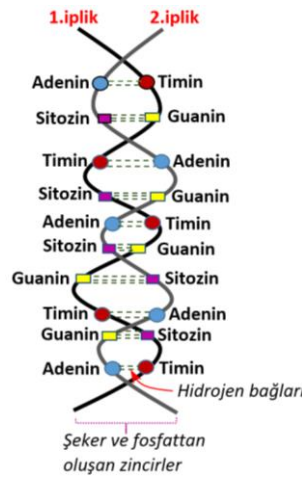
DNA molekülü yapısındaki karşılıklı iki zincir üzerinde adenin (A), timin (T), guanin (G) ve sitozin (S) bazları bulunmaktadır (Tseng ve Yang 2013). Bu bazların kimyasal yapısı Şekil 2.3'te verilmiştir. Karşılıklı zincirlerdeki adeninin timinle iki hidrojen bağı ve guaninin sitozinle üç hidrojen bağı yaparak Şekil 2.4'te ((Watson ve Crick, 1953) kaynağından esinlenilmiştir) görüldüğü gibi karşılıklı zincirler sarmal yapıyı meydana



getirmektedir. DNA zincirlerinin bu zayıf hidrojen bağları vasıtasıyla karşılıklı bu zincirlerin bütünleşerek tek bir yapı oluşturmalarına DNA hibridizasyonu denilmektedir (Aladağ Tanik 2016). DNA'nın Şekil 2.4'teki şematik yapısı literatürdeki kaynaklardan esinlenerek çizilmiştir (Giannakopoulos ve ark. 2013, Aladağ Tanik 2016).



**Şekil 2.3.** DNA molekülünde bulunan adenin, guanin, sitozin ve timin bazları. (Tseng ve Yang 2013)



**Şekil 2.4.** DNA molekülünün helisel sarmal yapısının şematik gösterimi.

## 2.7. Elektrokimyasal DNA Biyosensörler

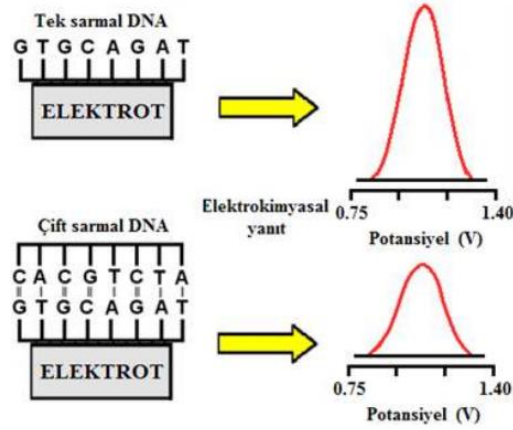
DNA moleküllerinin tespiti, hasarlarının analizi ve onarımlarının gözlemlenmesinin elektrokimyasal yöntemlerle yapılması üzerine çalışmalar mevcuttur. Bu kapsamda elektrokimyasal DNA biyosensörlerin tıp başta olmak üzere çevre bilimi, tarım ve hayvancılık gibi bir çok alanda uygulamaları bulunmaktadır (Ferapontova 2018). Örneğin, kanser teşhisi konusunda elektrokimyasal DNA biyosensörlerin geliştirilmesi üzerine literatürde birçok çalışma mevcuttur (Benvidi ve ark. 2015, Wang ve Kawde

2001). Genetiği değiştirilmiş gıdaların tespitinin, elektrokimyasal DNA biyosensörler ile yapılması üzerine çalışmalar mevcuttur (Manzanares-Palenzuela ve ark. 2015).

Nanomalzemeler, elektrokimyasal DNA biyosensörlerin daha hassas ölçüm yapması için yoğunlukla kullanılmaktadır. Karbon nanotüpler, DNA hibridizasyonu analizleri başta olmak üzere DNA biyosensörü olarak direkt veya başka malzemelerle birlikte kullanılmaktadır. Cai ve arkadaşları yaptıkları çalışmada karboksilik asitle modifiye edilmiş CNT'lere kovalent olarak immobilize edilmiş DNA'lar ile elektrokimyasal DNA biyosensörlerde kullanımında hibridizasyonun daha hassas tespit edilebildiğini rapor etmişlerdir (Cai ve ark. 2003). Tungsten disülfid/çok duvarlı karbon nanotüp kompozit yapılar hidrotermal yöntemle üretilmiş ve DNA elektrokimyasal biyosensör olarak kullanılmıştır (Liu ve ark. 2016). Niyobyum ve vanadyum katkılı titanyum dioksit nanoparçacıklar sentezlenerek hassas impedimetrik DNA biyosensör olarak meme kanseri teşhisi amacıyla kullanılmıştır (Wang ve ark. 2017).

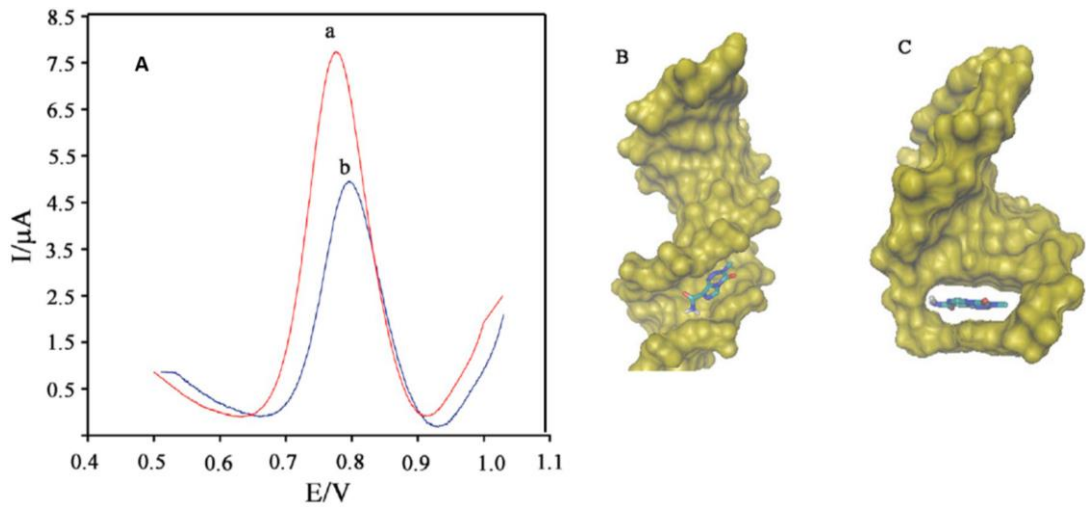
## **2.8. Guanin Bazına Dayalı Elektrokimyasal DNA Biyosensörler**

DNA molekül zincirinin yapısında bulunan bazlar, oksitlenebilmektedirler ve DNA kaynaklı mutasyon, yaşlanma, DNA sarmalında açılma gibi sorunları tetikleyebilmektedir (Halliwell 2000, Kanvah ve ark. 2010). DNA molekülündeki guanin bazı, diğer bazlara kıyasla oksitlenmeye daha meyillidir (Halliwell 2000). Guanin bazı oksidasyonunun tespiti ve analizi üzerine literatürde birçok çalışma mevcuttur. Bu kapsamda guanin bazının oksidasyonunun elektrokimyasal ölçümü ve bu ölçümlerde nanomalzemelerin kullanımını son yıllarda yaygınlaştırmıştır.



**Şekil 2.5.** Tek sarmal ve çift sarmal DNA'ların elektrokimyasal ölçümlerinden elde edilen guanin oksidasyon sinyalinin şematik gösterimi (Aladağ Tanik 2016)

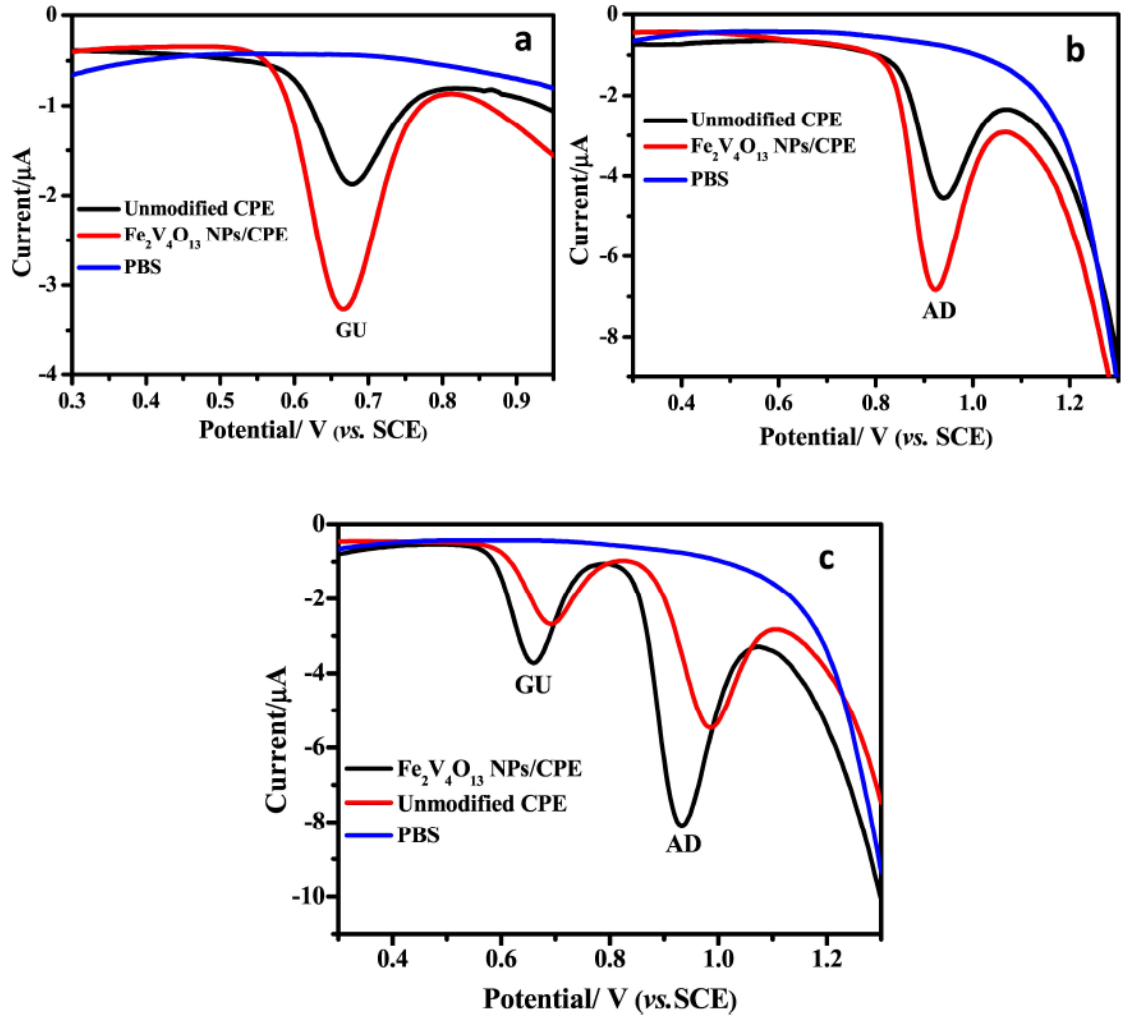
Şekil 2.5'te görüldüğü gibi elektrotlara immobilize ettirilen tek sarmal DNA moleküllerindeki guaninler açık olduğundan yükseltgenme sinyali yüksek, hibridizasyon sonucu ise guaninler karşı sarmaldaki zincirde bulunan sitozinler ile hidrojen bağı kurdukları için bu sinyalin şiddeti düşmektedir (Subak ve Ozkan-Ariksoysal 2018, Aladağ Tanik 2016).



**Şekil 2.6.** (A) Elektrokimyasal DPV yöntemi ile ölçüm yapılmış çift sarmal DNA/Altın nanoparçacık/PGE sistemi: (a) temodal olmadan, (b) temodal ile birlikte. B) Tedomal'un DNA'nın çentik kısmında etkileşimi (minör groove interaction), ve C) tedomal DNA'nın içerisinde (intercalation) (Jahandari ve ark. 2019)

Tedamol molekülünün çift sarmal DNA moleküllerinde araya girerek elektrokimyasal ölçümlere olan etkisi, altın nanoparçacıklarla modifiye edilen kalem grafitler kullanılarak incelenmiştir (Jahandari ve ark. 2019). Tedamol'un DNA moleküllerindeki

guanin bazlarıyla etkileştiği ve bunun sonucu olarak, Tedamol varlığında elektrokimyasal DPV ölçümlerinde sinyal şiddetinde düşüş gözlemlenmiştir (Şekil 2.6).



**Şekil 2.7.** Elektrokimyasal DPV yöntemi ile yapılmış ölçümler: a) guanine (20mM), b) adenine (20mM), ve c) guanine ve adenine herbirinden (20 mM) (Adarakatti ve ark. 2018)

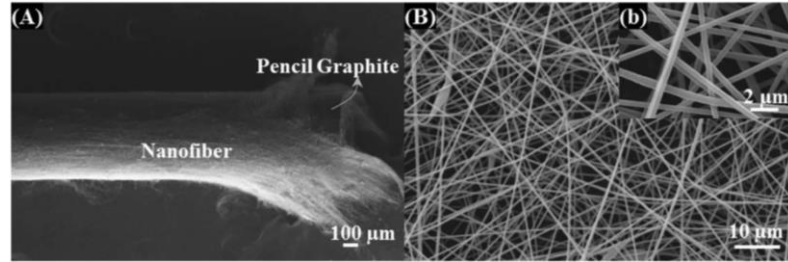
$\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$  (Demir Tetrapolivanadat) nanoparçacıklarla modifiye edilmiş karbon pasta elektrotlar (CPE) fosfat tampon çözeltisi (PBS) çözeltisi içerisinde elektrokimyasal biyosensör adenin ve guanin moleküllerinin nanomolar konsantrasyonlarda tespiti için kullanılmıştır (Adarakatti ve ark. 2018). Şekil 2.7’de görüldüğü gibi  $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$  ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotlar ile tespit edilen sinyal şiddetinde hem guanin hemde adenin için artışlar gözlemlenmiştir.

## 2.9. Elektrokimyasal DNA Biyosensörlerde Nanoliflerin Kullanımı

30-90 nm çaplarında polipirol nanolifler elektropolimerizasyon yöntemi ile sentezlenerek üzerine DNA molekülleri immobilize edilmiş, diferansiyel puls voltametre (DPV) yöntemi ile DNA biyosensörü olarak kullanılmıştır (Ghanbari ve ark. 2008). Elektro çekim yöntemi ile üretilen mangan oksit ( $Mn_2O_3$ ) nanolifler DNA hibridizasyonun ölçümünü ultra hassaslıkta yapmak üzere DNA biyosensörü olarak üretilmiş ve kullanılmıştır (Tripathy ve ark. 2017).

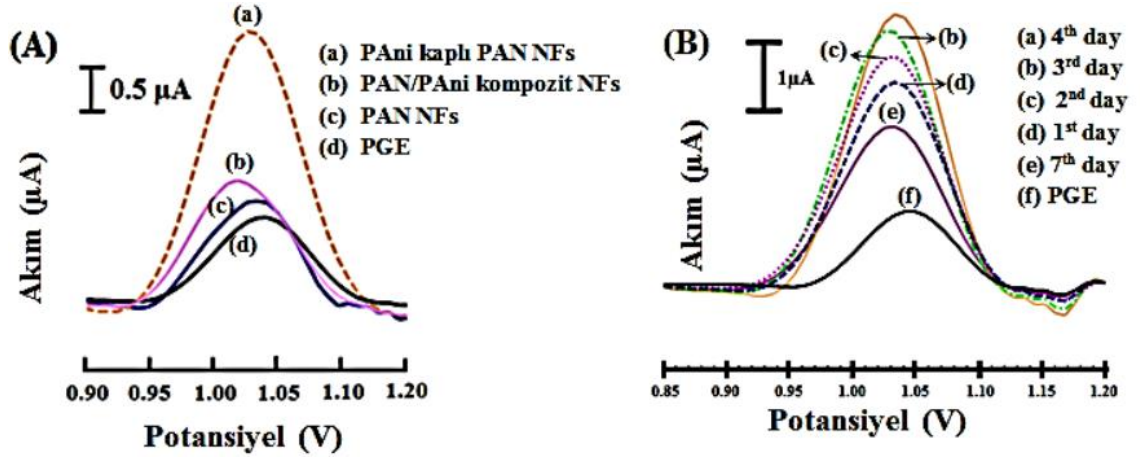
## 2.10. Elektrokimyasal DNA Biyosensörlerde PAN ve Türevi Nanoliflerin Kullanımı

PAN nanoliflerin DNA biyosensörlerde kullanımı literatürde yapılan çalışmalarla rapor edilmiştir. Döngüsel voltametri ile işlem görmüş PAN nanolif kaplı grafit elektrotların DNA moleküllerindeki guanin oksidasyonu sinyalinin elektrokimyasal olarak tespitini daha hassas yaptığı Aladag Tanik ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır (Aladag Tanik ve ark. 2018). Hassas ve seçici olarak DNA hasar onarımının elektrokimyasal gözlemlenmesinde elektro çekim ile üretilmiş olan altın katkılı PAN nanolifler kullanılmıştır (McWilliams ve ark. 2014).



**Şekil 2.8.** (A) PAN nanolif kaplı kalem grafitin ve (B) bu nanoliflerin yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleri (Cam ve ark. 2018)

Silindirik kalem grafitler kullanılarak üzerlerine nanolif kaplanmasıyla ve bu nanoliflere DNA immobilize edilmesi ile elektrokimyasal ölçümler yapılabilmektedir. Bu kapsamda PAN nanolif kaplı kalem grafit elektrotların SEM resimleri Şekil 2.8'de görüldüğü gibi Cam ve arkadaşları ve Aladağ Tanik tarafından yapılmıştır (Cam ve ark. 2018, Aladağ Tanik 2016).



**Şekil 2.9.** Numunler üzerine immobilize edilmiş ssDNA'lardaki guanin oksidasyonunun elektrokimyasal tespiti: (A) PGE, PAN ve PAN/PAni kompozit ve PANi kaplı PAN nanolifler, (B) PANi kaplı PAN nanoliflerin  $-18^{\circ}\text{C}$  de günlere göre bekletildikten sonra alınan sonuçlar (Cam ve ark. 2018)

Cam ve arkadaşları kalem grafit (PGE) üzerine sarılı PAN ve PAN/PAni kompozit yapıların üzerine ssDNA molekülleri immobilize etmiş ve elektrokimyasal olarak ssDNA moleküllerindeki guanin oksidasyon sinyali incelemişlerdir (Cam ve ark. 2018). Aynı şekilde PAN kaplı kalem grafitler üzerinde PANi sentezlendikten sonra  $-18^{\circ}\text{C}$ 'de belirli sürelerde beklenilmiş ve ssDNA molekülleri immobilize edilip guanin oksidasyonu incelenmiştir. PANi'nin PAN nanoliflere her iki yöntemle dahil edilmesiyle de, guanin oksidasyon sinyalinde artış gözlemlenmiştir (Şekil 2.9). Diğer taraftan  $-18^{\circ}\text{C}$  de bekletilen numunelerde bekleme süresi arttıkça sinyal şiddetinde önce artma sonra azalma gözlemlenmiştir (Şekil 2.9B). Sinyal şiddetindeki artış PANi'nin iletken doğasıyla ilişkilendirilirken zamanla azalması nanoliflerin arasının dolarak ağısı yapının neredeyse film formuna dönüşerek yüzey alanının azaltılmasıyla ilişkilendirilmiştir.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

##### **3.1.1. Elektro çekim işleminde kullanılan kimyasallar**

Poliakrilonitril (PAN, Mw of 150.000) ve N,N-dimetilformamid (DMF) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Sülfürik asit (Sigma Aldrich, %95-97) distile su ile uygun konsantrasyonlarda seyreltilerek kullanılmıştır.

##### **3.1.2. Elektro çekim cihazının ekipmanları**

Elektro çekim PAN/DMF çözeltisini beslemek amacıyla New Era (NE-300) marka mikropompa kullanılmıştır. Yüksek voltaj güç kaynağı olarak Gamma High Voltage Research D-ES 30PN/M692 kullanılmıştır. Paslanmaz çelik ve 0.508 mm iğne iç çapına sahip medikal plastik şırınga kullanılmıştır.

##### **3.1.3. Termal işlemlerde kullanılan fırınlar**

Termal işlemlerde iki farklı fırın kullanılmıştır. PAN nanolifler üretilip sulu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile işlem görmesinden sonra ev tipi fırın kullanılmıştır. PAN/DMF çözeltisine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katılıp elde edilen nanoliflerin fırınlanmasında ise gaz giriş çıkışı bulunan protherm marka boru tipi fırın kullanılmıştır.

##### **3.1.4. DNA biyosensör ölçümünde kullanılan cihazlar**

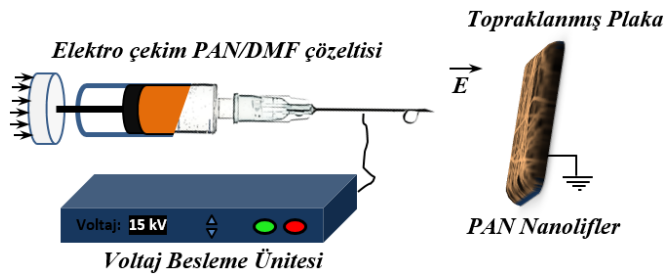
Elektrokimyasal ölçümler diferansiyel darbe voltametri yöntemi ile PGSTAT204 dijital potentiostat/galvanostat ve NOVA (Eco Chemie) yazılımı ile yapılmıştır.

#### **3.2. Yöntem**

##### **3.2.1. PAN Nanoliflerin elektro çekim yoluyla üretilmesi**

Elektro çekim işleminin şematik gösterimi Şekil 3.1 de sunulmuştur. Ağırlıkça %8 oranındaki PAN/DMF çözeltisi manyetik karıştırma yöntemi ile oda sıcaklığında cam şişe içerisinde karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 1 ml paslanmaz çelik

iğneye sahip olan plastik şırınga içerisine konur. Plastik şırıngadan elektro çekim esnasında belirli miktarda çözelti çıkışını sağlamak amacıyla mikropompa mekanizması üzerine yerleştirilir (çözelti akış oranı 1,5 ml/saat). Çözelti beslenirken metal iğneye yüksek voltaj uygulanır (10 kV). Metal iğneden topraklanmış toplayıcı plakaya doğru bir elektrik alanı oluşturulur (metal iğne ucu ve plaka arası mesafe 10 cm). Bu şekilde iğnenin ucundan çıkan çözelti damlacığı küçük damlacıklar halinde toplayıcı plakaya fırlar. Damlacıklar toplayıcı plakaya doğru uzayarak giderler. Çözeltideki çözücü bu arada buharlaşarak uzaklaşır ve toplayıcı plaka yüzeyinde kuru nanolifler toplanır. Benzer prosedürde elektro çekim metoduyla nanolif üretimi üzerine literatürde birçok çalışma mevcuttur (Ji ve ark. 2008, Qin ve ark. 2007). Diğer taraftan elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmak üzere nanolifler, kalem grafi elektrotlar üzerine de sarılmıştır. Bunun için döner bir aparat üzerine yerleştirilen silindirik kalem grafitler, metal iğne ve toplayıcı plaka arasına konumlandırılıp döndürülerek, elektro çekim esnasında oluşan nanoliflerin PGEs (Kalem grafit elektrotlar) üzerine sarılarak toplanması sağlanmıştır.



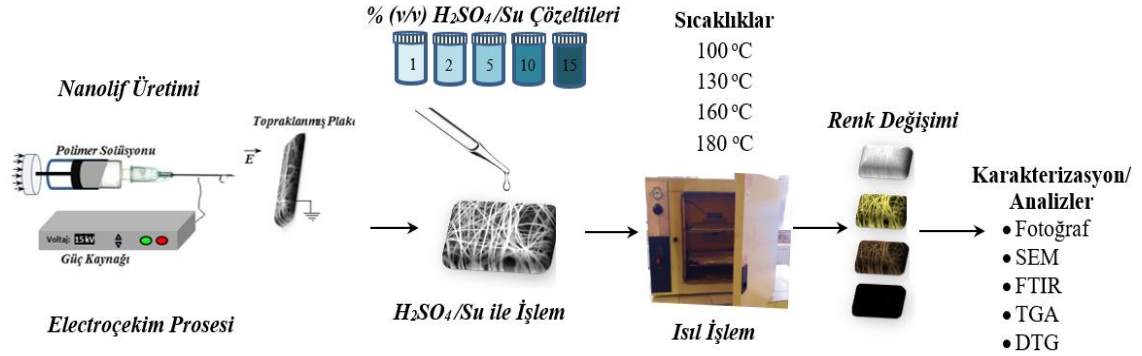
**Şekil 3.1.** Elektro çekim metoduyla çözeltiden nanolif üretiminin şematik gösterimi

### 3.2.2. PAN nanoliflerin sülfürik asitle/su ile işlem görmesi ve fırınlanması

Yapılan tez çalışmasında uygulanan proseslerin tüm basamakları şematik olarak şekil 3,2. de verilmiştir. Kısaca, üretilen PAN nanolif web yüzeyden kesilip cam petri kabı içerisine konulmuştur. Aynı şekilde PAN nanolif kaplı PGE'lerde petri kabı içerisine konularak devam eden işlemler gerçekleştirilmiştir. Hacimsel olarak farklı oranlarda sülfürik asit/su çözeltileri % 1, 2, 5, 10, 15, 20 ve 25 oranlarında hazırlanıp petri kapları içerisindeki numuneler üzerine dökülmüştür. Sülfürik asit çözeltileri ile işlem görmüş bu numuneler fırın (Nüve marka, seri no:03-3221, fırının resmi Şekil 3.3'te verilmiştir) içerisine konulup 100, 130, 160 ve 180 °C lik sıcaklıklarda fırına herhangi bir gaz



beslemeden 1 saat bekletilmiştir (sıcaklık artış oranı 5°C/dakika). Tüm numuneler petri kaplarında, petri kapları üstü cam aparatlarla kapalı olacak şekilde hazırlanmıştır. Aynı sıcaklıkta fırınlanacak numuneler yan yana dizilerek aynı anda fırınlanmıştır. Isıl işlemden sonra fırın kapağı açılarak sıcaklık laboratuvar koşullarına gelinceye kadar beklenmiştir. Numunelerdeki sülfürik asit kalıntılarının uzaklaştırılması için fırınlanan numuneler deiyonize su ile yıkanıp 50°C de fırının kapağı açık olarak bekletilmiştir.



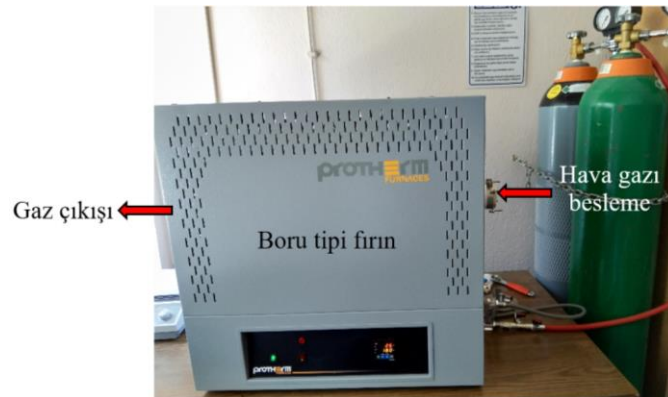
**Şekil 3.2.** Elektro çekim metodunun ve devamında PAN nanoliflerin sulu sülfürik asitle muamelesi ve ardından farklı sıcaklıklarda fırınlanmasının şematik gösterimi.



**Şekil 3.3.** Sulu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinin PAN nanoliflere döküldükten sonra fırınlanmasında kullanılan fırının fotoğrafı.

### 3.2.3. PAN/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nanoliflerin üretimi ve fırınlanması

%8'lik PAN/DMF çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltiden 8'er gramlık numuneler şişelere konulmuştur. Bu şişelere sırası ile 0,2, 0,5 ve 1 gr H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katılmış, çözeltiler 70°C de 1 saat karıştırılarak homojen çözeltiler hazırlanmıştır. %8'lik PAN/DMF çözeltisi SA-0 olarak isimlendirilirken gramaj olarak bu çözeltilere H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı numuneler sırası ile 0,2 gr olan SA-1, 0,5 gr olan SA-2 ve 1 gr olan SA-3 olarak adlandırılmıştır. Daha sonra çözeltiler plastik şırıngalara konularak hem alüminyum folyo üzerine nanolif karakterizasyonu yapmak üzere, hem de silindirik dönen grafit yüzeyinde elektrokimyasal analizlerde kullanılmak üzere toplanarak elektro çekim işlemi uygulanarak nanolifler üretilmiştir. Yapılan çalışmada liflerin toplayıcı plakada toplanabilme durumuna göre uygulanan voltaj 10-20 kV aralığında değişkenlik göstermiştir. İğne ucu ile toplayıcı plaka arası mesafe yaklaşık 10 cm olup katılan sülfürik asitle birlikte nanoliflerin sabit plakada toplanması zorlaştığı için nanolif oluşum durumuna göre toplayıcı yüzey iğne ucuna yaklaştırılmıştır. Çözelti akış oranı 1 ml/saat olarak ayarlanmıştır. Üretilen nanolifler protherm marka boru tipi fırın kullanılarak ve fırına kuru hava beslenerek 10°C/dak sıcaklık artış oranı ile 180 °C'ye çıkıp bu sıcaklıkta 1 saat bekletilerek nanolifler termal işleme tabi tutulmuştur. Şekil 3.4'te PAN/DMF çözeltisine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katılması suretiyle elde edilen nanoliflerin fırınlanmasında kullanılan protherm marka boru tipi fırının resmi verilmiştir.

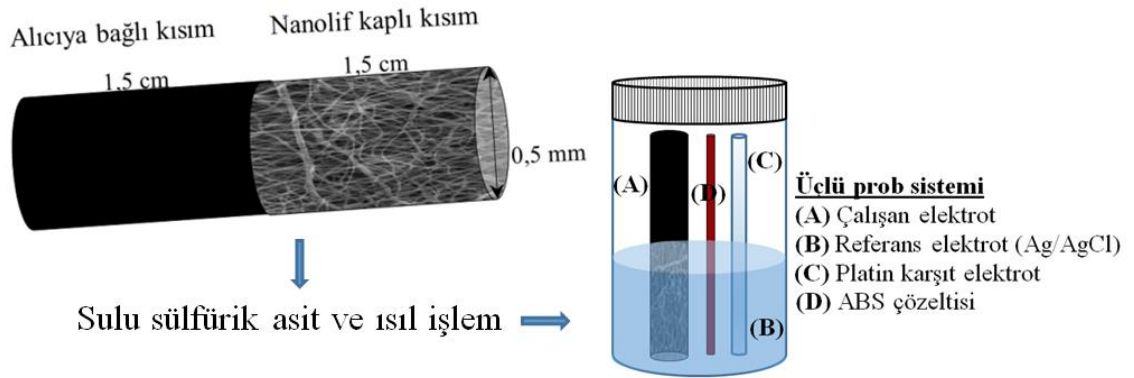


**Şekil 3.4.** PAN/DMF çözeltisine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katılması suretiyle elde edilen nanoliflerin fırınlanmasında kullanılan boru tipi fırının.

### 3.2.4. Nanoliflerin karakterizasyon işlemleri

Sülfürik asitle muamele edilmiş ve fırınlanmış nanoliflerin morfolojik analizleri ZEISS EVO 40 marka taramalı elektron mikroskobu ile (SEM) yapılmıştır. Fırınlama sonrası fotoğraf resimleri Sony Xperia marka cep telefonu ile yapılmıştır. Kimyasal analizler Bruker TENSOR37 marka infrared (kızılötesi) spektroskopi (ATR-FTIR) ile 4000 ile 500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yapılmıştır. Termal analizler Seiko Exstar TG/DTA cihazıyla hem azot atmosferinde hemde cihaza gaz beslemeden yapılmıştır.

### 3.2.5. Elektrokimyasal DNA biyosensörün ölçümü



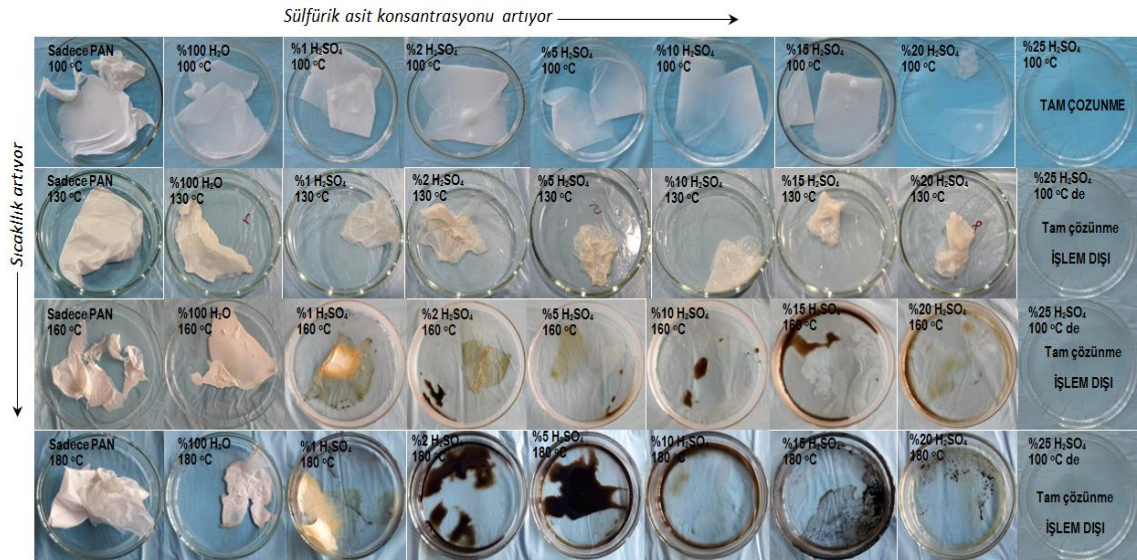
Şekil 3.5. Nanolif kaplı silindirik kalem grafit ve elektrokimyasal ölçüm sistemi

Şekil 3.5’de şematik olarak görüldüğü üzere hazırlanan PAN/DMF çözeltisi kalem grafit üzerine elektro çekim edilmesi sonucu silindirik grafitin döndürülmesi suretiyle nanolifler yüzeye sarılmıştır. Sülfürik asit ile işlem ve fırınlamadan sonra hazırlanan elektrotlar üzerine DNA molekülleri fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile immobilize edilmiştir. ssDNA: 5’-GTT CAC GTG TAT GTT GAG-3’ (ALPHA DNA (Kanada)) tek sarmal DNA dizisi kullanılmıştır. DNA çözeltileri Cam ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki prosedüre göre hazırlanmıştır (Cam ve ark. 2018). Yüzeye tutunamayan DNA moleküllerini uzaklaştırmak için numuneler Tris-buffered saline (TBS) ile yıkanmıştır. Elektrokimyasal ölçümler elektrotların 1,5 cm’lik kısmının asetat tampon çözeltisine batırılarak (ABS) bu çözelti (D) içerisinde yapılmıştır. Elektrokimyasal testler diferansiyel darbe voltametre metoduyla pH 4,8 de yapılmıştır. Şekil 3.5. de görüldüğü üzere hazırlanan (A) nanolif sarılı PGE’ler çalışan elektrot, (B) Ag/AgCl referans elektrot ve (C) platin elektrot ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. PAN nanolifler üzerine sulu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dökülerek devamında yapılan işlemler

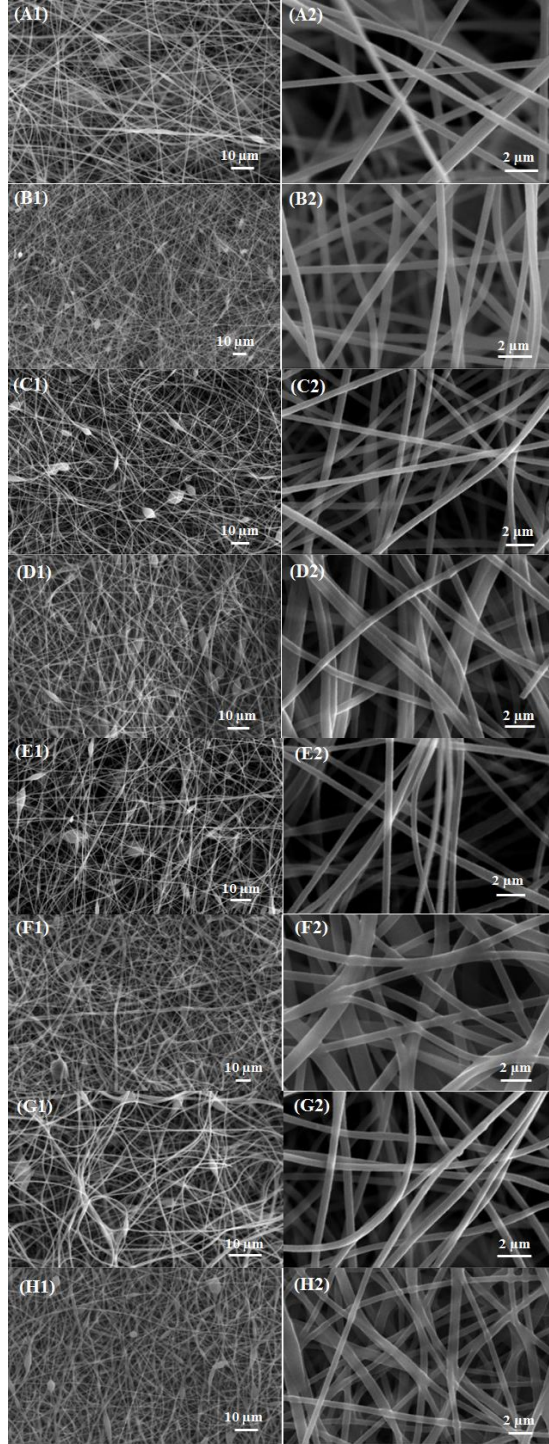
Farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/su konsantrasyonlarında hazırlanmış çözeltiler PAN nanolifler üzerine dökülerek hangi konsantrasyona kadar PAN nanoliflerin çözünmeyerek lif morfolojilerini koruduğu tespit edilmiştir. Hacimce %20 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/su konsantrasyonuna kadar PAN nanoliflerin morfolojilerini koruduğu, %25 lik konsantrasyondan sonra sülfürik asit oranının artmasıyla PAN nanoliflerin tamamen çözündüğü gözlemlenmiştir. Bu yüzden yapılan çalışmada uygulanacak konsantrasyonlar %20 ye kadar olan % 1, 2, 5, 10, 15 ve 20 lik oranlarla çalışılmıştır.



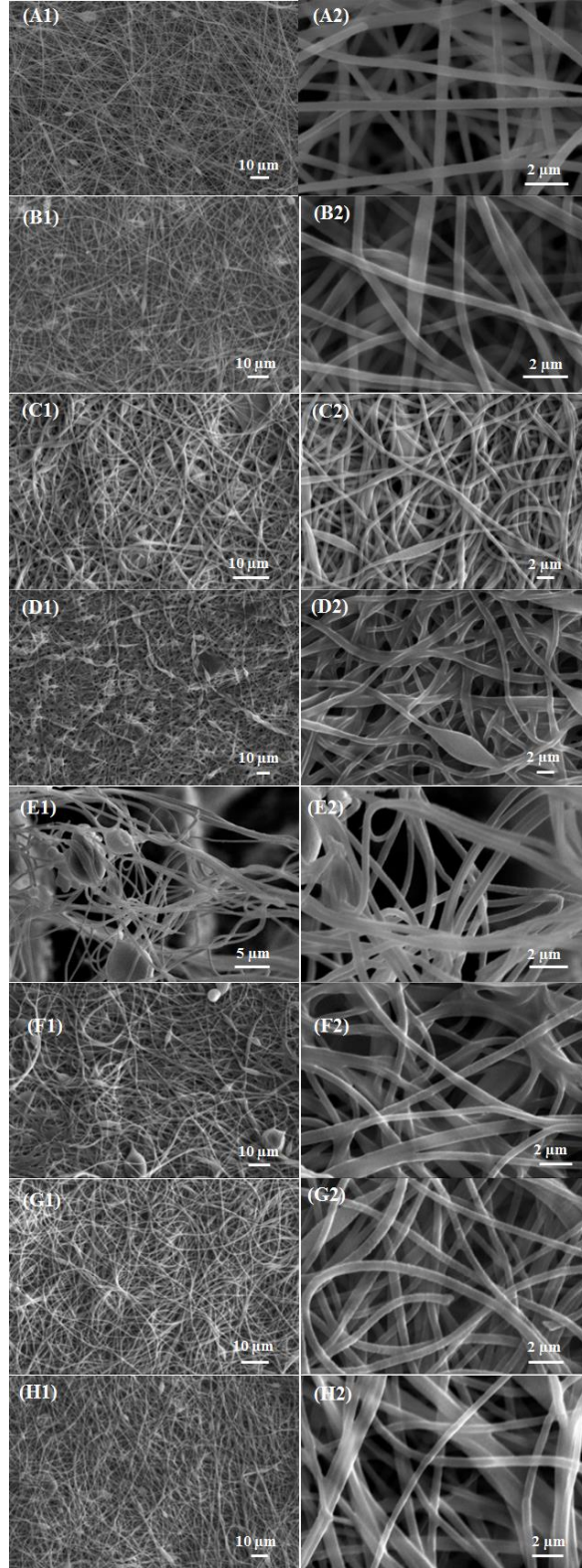
**Şekil 4.1.** Farklı sülfürik asit/su konsantrasyonlarında işlem gördükten sonra farklı sıcaklıklarda fırınlanmış PAN nanoliflerin fırınlanma sonrası fotoğrafları.

PAN nanoliflere farklı oranlarda sulu sülfürik asit damlatıldıktan ve fırılandıktan sonra elde edilen yapıların fotoğrafları Şekil 4.1. de sunulmuştur. Fotoğraflarda da görüldüğü gibi beyaz olan nanoliflerin rengi 100 ve 130 °C lerdeki fırınlama sonrası hiçbir sülfürik asit konsantrasyonunda değişmemiştir. Diğer taraftan, 160 ve 180 °C lik sıcaklıklarda fırınlama sonrası, uygulanan asit konsantrasyonu arttıkça renk sırasıyla beyazdan önce sarıya, ardından kahverengi ve siyaha döndüğü görülmüştür. Asit konsantrasyonu arttıkça renk değişiminin daha düşük sıcaklıkta gerçekleşebildiği gözlemlenmiştir. Bu da stabilizasyonun sülfürik asitle katalizlenebileceğinin bir göstergesidir. PAN nanolifler %25 ve üzere H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/su konsantrasyonlarında tamamen çözündüğü için

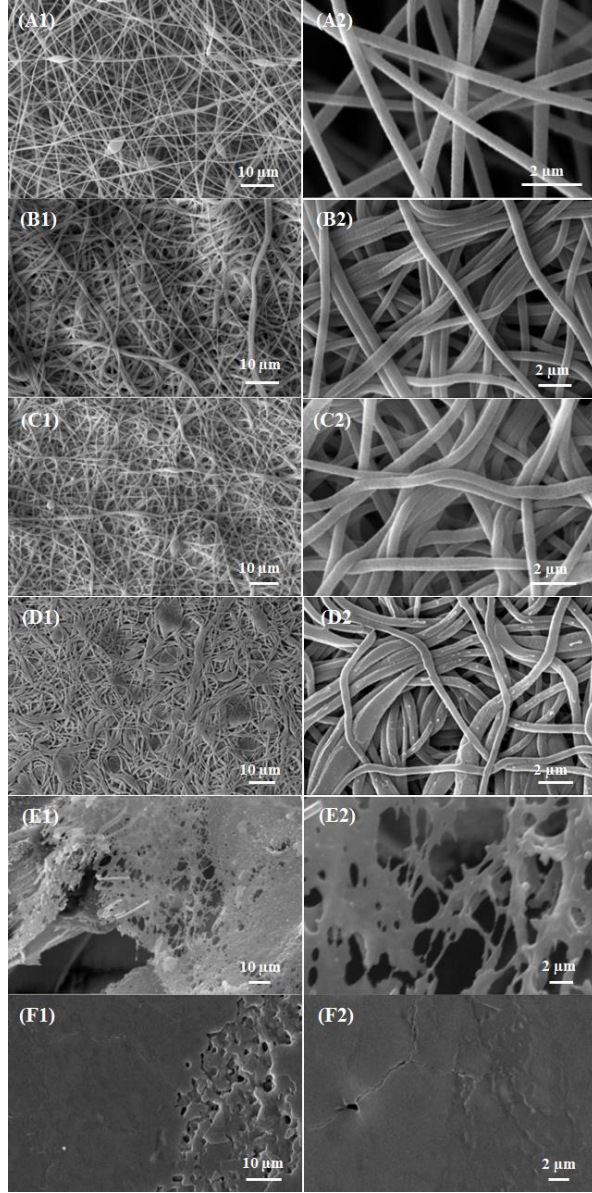
termal işleme tabi tutulmamıştır. Sülfürik asit konsantrasyonu ve termal işlem sıcaklığına bağlı olarak PAN nanoliflerdeki morfolojik değişimlerin incelendiği SEM görüntüleri Şekil 4.2 (100 °C), 4.3 (130 °C), 4.4 (160 °C) ve 4.5 (180 °C) te verilmiştir.



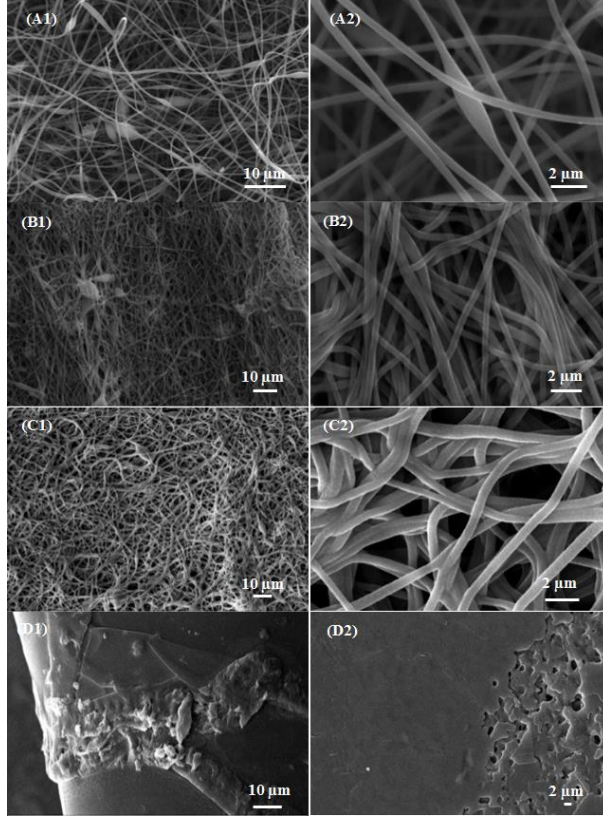
**Şekil 4.2.** Farklı sülfürik asit/su konsantrasyonlardaki çözeltiler üzerine damlatılarak 100 °C sıcaklıklarda fırınlanmış PAN nanoliflerin fırınlanma sonrası SEM resimleri: (A1, A2) saf PAN NFs, (B1, B2) su ile işlem görmüş, (C1, C2) %1, (D1, D2) %2, (E1, E2) %5, (F1, F2) %10, (G1, G2) %15 ve (H1, H2) %20 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/su ile işlem görmüş.



**Şekil 4.3.** Farklı sülfürik asit/su konsantrasyonlardaki çözeltiler üzerine damlatılarak 130 °C sıcaklıklarda fırınlanmış PAN nanoliflerin fırınlanma sonrası SEM resimleri: (A1, A2) saf PAN NFs, (B1, B2) su ile işlem görmüş, (C1, C2) %1, (D1, D2) %2, (E1, E2) %5, (F1, F2) %10, (G1, G2) %15 ve (H1, H2) %20 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/su ile işlem görmüş.



**Şekil 4.4.** Farklı sülfürik asit/su konsantrasyonlardaki çözeltiler üzerine damlatılarak 160 °C sıcaklıklarda fırınlanmış PAN nanoliflerin fırınlanma sonrası SEM resimleri: (A1, A2) saf PAN NFs, (B1, B2) su ile işlem görmüş, (C1, C2) %1, (D1, D2) %2, (E1, E2) %5 ve (F1, F2) %10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/su ile işlem görmüş.



**Şekil 4.5.** Farklı sülfürik asit/su konsantrasyonlardaki çözeltiler üzerine damlatılarak 180 °C sıcaklıklarda fırınlanmış PAN nanoliflerin fırınlanma sonrası SEM resimleri: (A1, A2) saf PAN NFs, (B1, B2) su ile işlem görmüş, (C1, C2) %1 ve (D1, D2) %2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/su ile işlem görmüş.

SEM resimlerinde de görüldüğü gibi çalışmada üretilen ve kullanılan tüm PAN nanolif yapılar 3 boyutlu ağ yapıdadırlar. Uygulanan tüm konsantrasyonlarda 100 °C (Şekil 4.2) ve 130 °C (Şekil 4.3) lik fırınlama sıcaklıklarında 3 boyutlu lif yapıları bozulmamıştır. Nanoliflerin ağsı yapısı 160 °C (Şekil 4.4)'lik fırınlama sıcaklığında %2'lik konsantrasyona kadar bozulmadan kalabilmişken 180°C (Şekil 4.5)'lik fırınlama sıcaklığında bu yapı %1'lik konsantrasyona kadar korunabilmiştir. 160°C'lik fırınlama sıcaklığında %5'lik sülfürik asitle işlem görmüş numunede halen lifimsi yapılar gözlemlenmektedir, fakat %10'luk konsantrasyonla işlem görmüş numunenin fırınlanması sonrası nanolif yapı tamamen çözüldüğü veya bozunduğu için nanolifler gözlemlenememiştir. Şekil 4.4. deki fotoğraf resimlerinden de görüldüğü üzere 160°C'lik fırınlama sıcaklığında %10'luk konsanstrasyondan sonra fırınlama sonrası geriye nanolifler yerine kahverengi sıvımsı kalıntı kalmıştır. Aynı durum 180°C'lik fırınlama sıcaklığı sonrası %10'luk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/su konsantrasyon ve sonrası konsantrasyonlarda işlem gören numunelerde de gözlemlenmiştir (Şekil 4.5). Nanolif

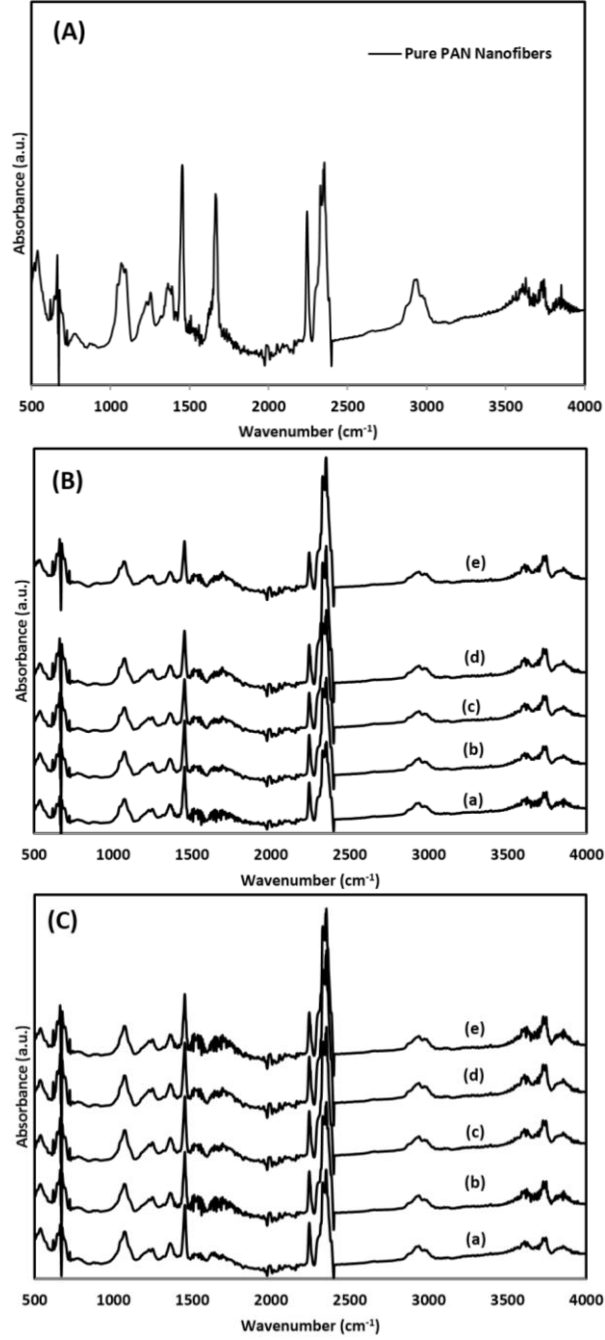


aplarının sülfürik asitle muamele ve devamındaki ısıl işleme bir miktar arttığı gözlemlenmiştir. Sülfürik asit konsantrasyonu ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı PAN nanolif morfolojilerindeki değişim eğilimi izelge 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** PAN nanoliflerin sülfürik asit ve fırınlanma sıcaklığına bağlı morfolojik değişim (lif yapısının bozulması) meyilleri

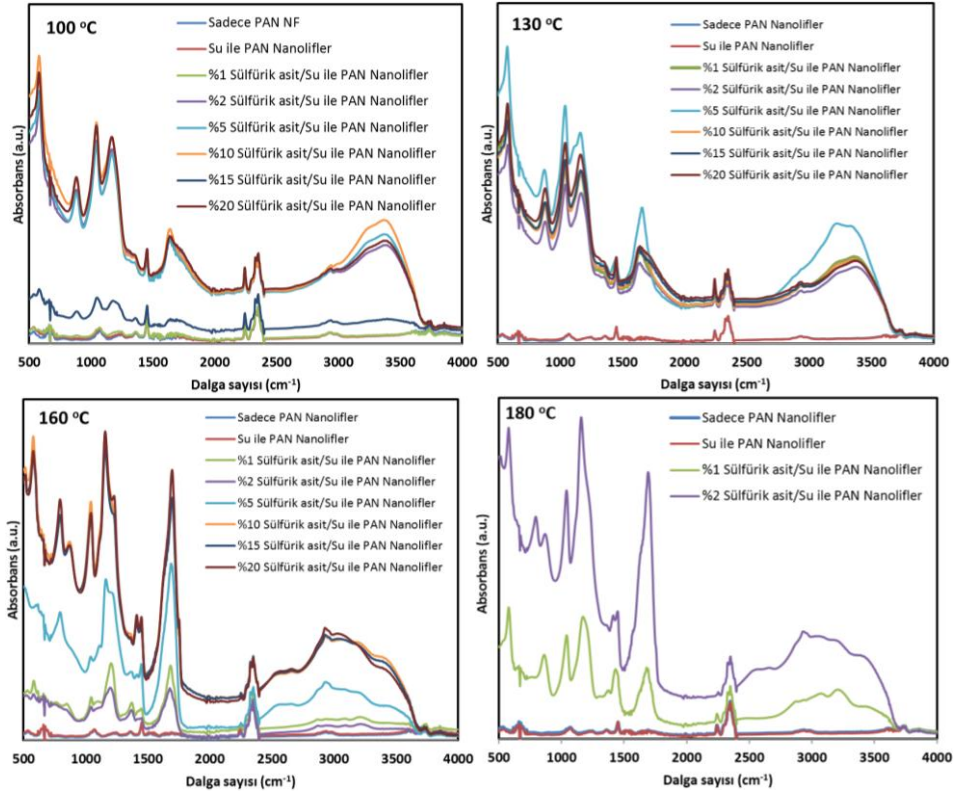
Fırın Sıcaklığı	PAN Nanolifler	Sadece Su	Konsantrasyon % v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /su						
			%1	%2	%5	%10	%15	%20	%25
100 °C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X
130 °C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X
160 °C	✓	✓	✓	✓	✓/ X	X	X	X	X
180 °C	✓	✓	✓	X	X	X	X	X	X

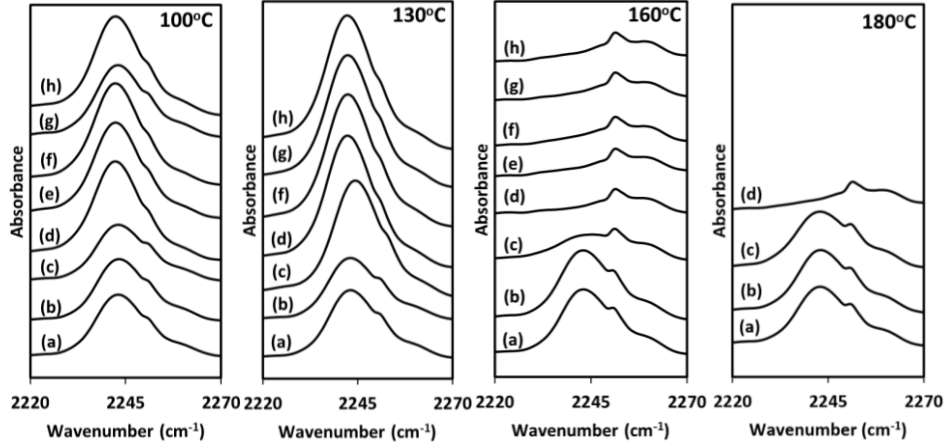
Fırınlanma sonrası: ✓: Nanolif morfolojisi değişmemiştir, X: Nanolif morfolojisi değişmiştir.



**Şekil 4.6.** ATR-FTIR spektraller of (A) Saf PAN nanolifler; (B) PAN Nanoliflerin farklı sıcaklıklarda fırınlanmış halleri ve (C) üzerine su damlatıldıktan sonra PAN Nanoliflerin farklı sıcaklıklarda fırınlanmış halleri : (a) 100 °C, (b) 130 °C, (c) 145 °C, (d) 160 °C, and (e) 180 °C.

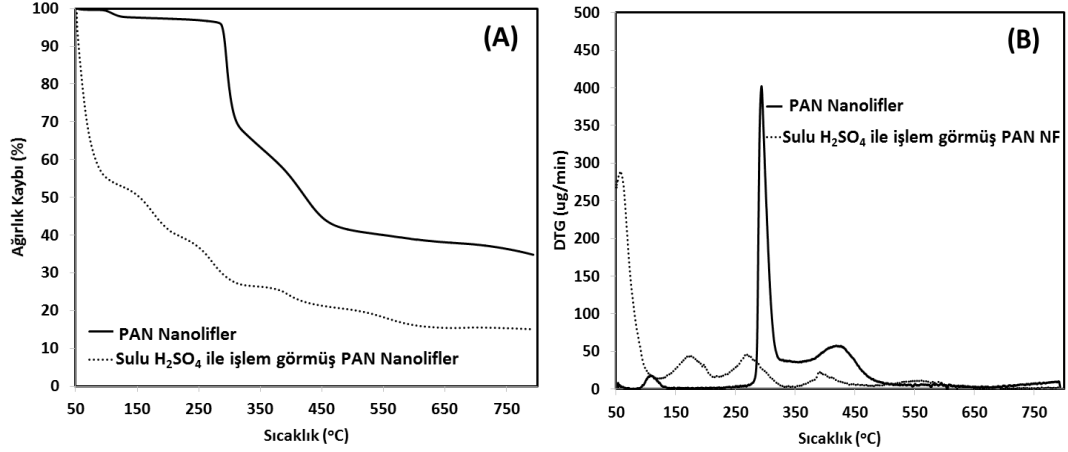
Saf PAN nanoliflerin ve üzerine su damlatılmış nanoliflerin (a) 100°C, (b) 130°C, (c) 145°C, (d) 160°C, ve (e) 180°C de fırlandıktan sonraki ATR-FTIR spektraları Şekil 4.6.'da verilmiştir. Saf ve su damlatılmış PAN nanolif numunelerinin piklerin pozisyonunda ve şiddetlerinde çalışmada uygulanan sıcaklıklara bağlı olarak belirgin bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Şekil 4.6A'da 1450 cm<sup>-1</sup> deki pik CH<sub>2</sub> nin eğilme titreşimine karşılık gelmektedir (Kang ve ark. 2011), 2245 cm<sup>-1</sup> deki pik nitril (C≡N) gerilme titreşimine (Ko ve Chen 1999), 2866 cm<sup>-1</sup> deki pik -CH<sub>3</sub> gurubundaki simetrik gerilme titreşimine (Deng ve ark. 2003), ve 2933 cm<sup>-1</sup> deki pik ise metilen (CH<sub>2</sub>) grubunun gerilme titreşimine (Ko ve Chen 1999) karşılık gelmektedir. Şekil 4.6A'da yaklaşık 1664 cm<sup>-1</sup> deki pik C=O gerilme titreşimine (Ji ve ark. 2009a) karşılık gelmekte olup bu pik elektro çekim sonrası nanoliflerin bünyesinde kalan DMF den gelmektedir (Cao ve ark. 2016). Fırınlama sonrası bu pikin şiddeti sıcaklıkla birlikte saf PAN (Şekil 4.6B) ve su ile işlem görmüş PAN (Şekil 4.6C) nanoliflerde azalmaktadır.





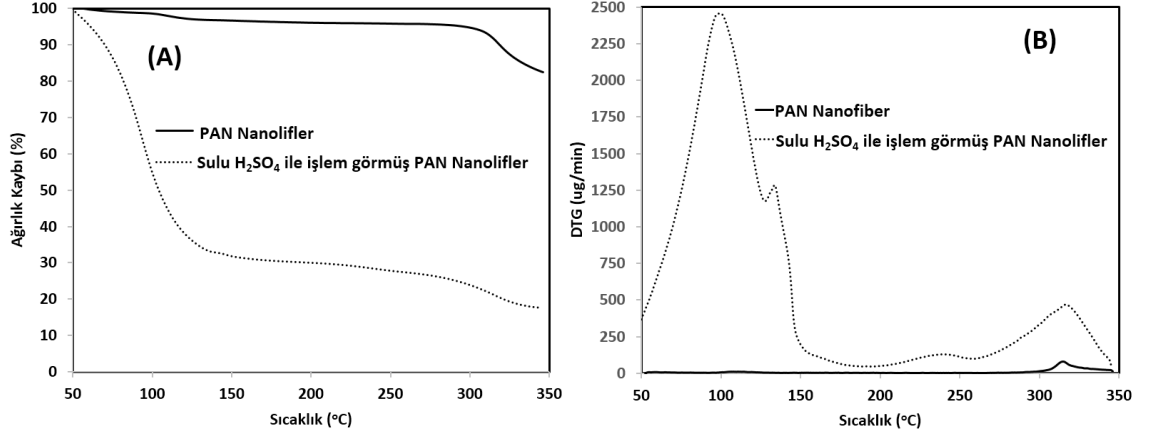
**Şekil 4.7.** Farklı konsantrasyonlardaki sulu sülfürik asitle işlem görmüş PAN nanoliflerin 100, 130, 160 ve 180°C llerde fırınlanma sonrası ATR-FTIR spektra analizleri.

PAN nanoliflerin sulu sülfürik asitle muamelesinden sonra termal işleme tabi tutulması nanoliflerde dramatik kimyasal değişime sebep olduğu yapılan ATR-FTIR testleri ile görülmüştür (Şekil 4.7). Genel olarak, oksidasyon sıcaklığı düşük olduğundan dolayı fırınlama sonrası  $C\equiv N$  (yaklaşık  $2243\text{ cm}^{-1}$ ) piki elimine olmamıştır, fakat bu pikin şiddeti %2 sulu sülfürik asitle muamele edilmiş PAN nanoliflerin 180°C fırınlanması sonrası  $C\equiv N$ 'nin  $C=N$ 'e dönüşümü sebebiyle (Farsani ve ark. 2009) çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda sülfürik asit, PAN nanoliflerin stabilizasyon basamağında gerçekleşen siklizasyon reaksiyonlarına (Gergin ve ark. 2017) katalitik bir etki yapmıştır diye yorumlanabilir. Diğer taraftan bu pikin şiddeti 100 ve 130 °C fırınlanmış numunelere kıyasla 160 ve 180 °C fırınlanmış numunelerde dramatik bir şekilde azalmış ve pik daha yüksek dalga numarasına kaydığı görülmektedir. Sülfürik asit %2 lik  $H_2SO_4$ /su ile muamele edilmiş ve 180 °C de fırınlanmış PAN nanoliflerdeki etkisi çok güçlüdür. Şekil 4.7'de  $H_2SO_4$  ile işlem görmüş PAN nanoliflerde  $H_2SO_4$  miktarı ve sıcaklık artışına bağlı olarak nanoliflerin yapısına dahil olan oksijen miktarı artmış  $C=O$  bağının oluşumuna bağlı pik pozisyonu genişleyerek  $1662\text{-}1699\text{ cm}^{-1}$  aralığında değişim göstermiş ve şiddeti artmıştır (Park ve ark. 2016, Wang ve ark. 2016).



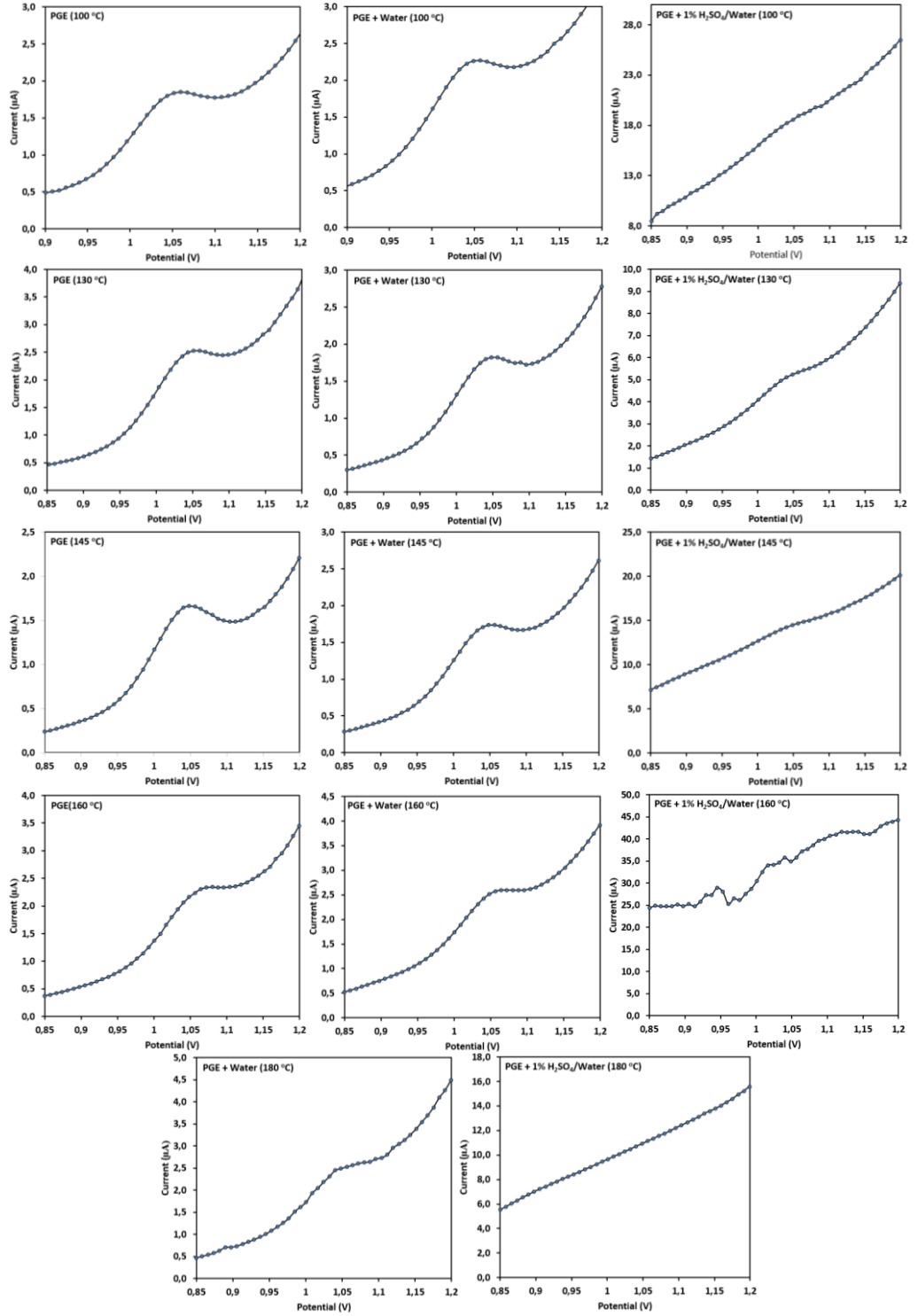
**Şekil 4.8.** Azot gazı ortamında ölçümleri yapılmış Saf PAN ve %10 sülfürik asit/su çözeltisiyle işlem görmüş PAN nanoliflerin (A)TGA ve (B)DTG grafikleri.

Saf PAN ve sulu sülfürik asitle işlem görmüş PAN nanoliflerin termal analizleri TGA ve DTG karakterizasyonları 50 ile 350°C aralığında cihaza azot gazı beslenerek yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.8 de verilmiştir. TGA garfğinde (Şekil 4.8A) saf PAN nanoliflerde genel yaklaşık 283-317 °C ve 317-466 °C olmak üzere iki baskın ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Bu ağırlık kayıpları PAN moleküllerinin sıcaklıkla bozunması ve açığa çıkan uçucu gazların uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır (Ji ve ark. 2009b). Sulu sülfürik asitle muamele görmüş PAN nanoliflerde ağırlık kaybı baskın bir şekilde test başlar başlamaz gerçekleşmiştir çünkü nanoliflerin bünyesinde bol miktarda sülfürik asit/su bulunmaktadır ve ağırlık kaybı çoğunlukla sistemden buharlaşarak uzaklaşan suya tekabül etmektedir. DTG grafiğinde görüldüğü (Şekil 4.8B) gibi yaklaşık 100°C civarındaki küçük pik, sistemden uzaklaşan suya tekabül etmektedir. Diğer pikler ise polimerin degradasyonu sonucu oluşan gazların uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. DTG piklerini karşılaştırdığımızda PAN nanoliflerin bozunması sülfürik asitle muamele görmüş liflerde daha düşük sıcaklıklarda başladığı görülmektedir, bu da PAN nanoliflerin stabilizasyonunda sülfürik asitin katalitik etkiye sahip olduğunun bir göstergesidir.



**Şekil 4.9.** Test ortamına gaz beslemeden ölçümü yapılan saf PAN ve %10 sülfürik asit/su çözeltisiyle işlem görmüş PAN nanoliflerin (A) TGA ve (B) DTG grafikleri.

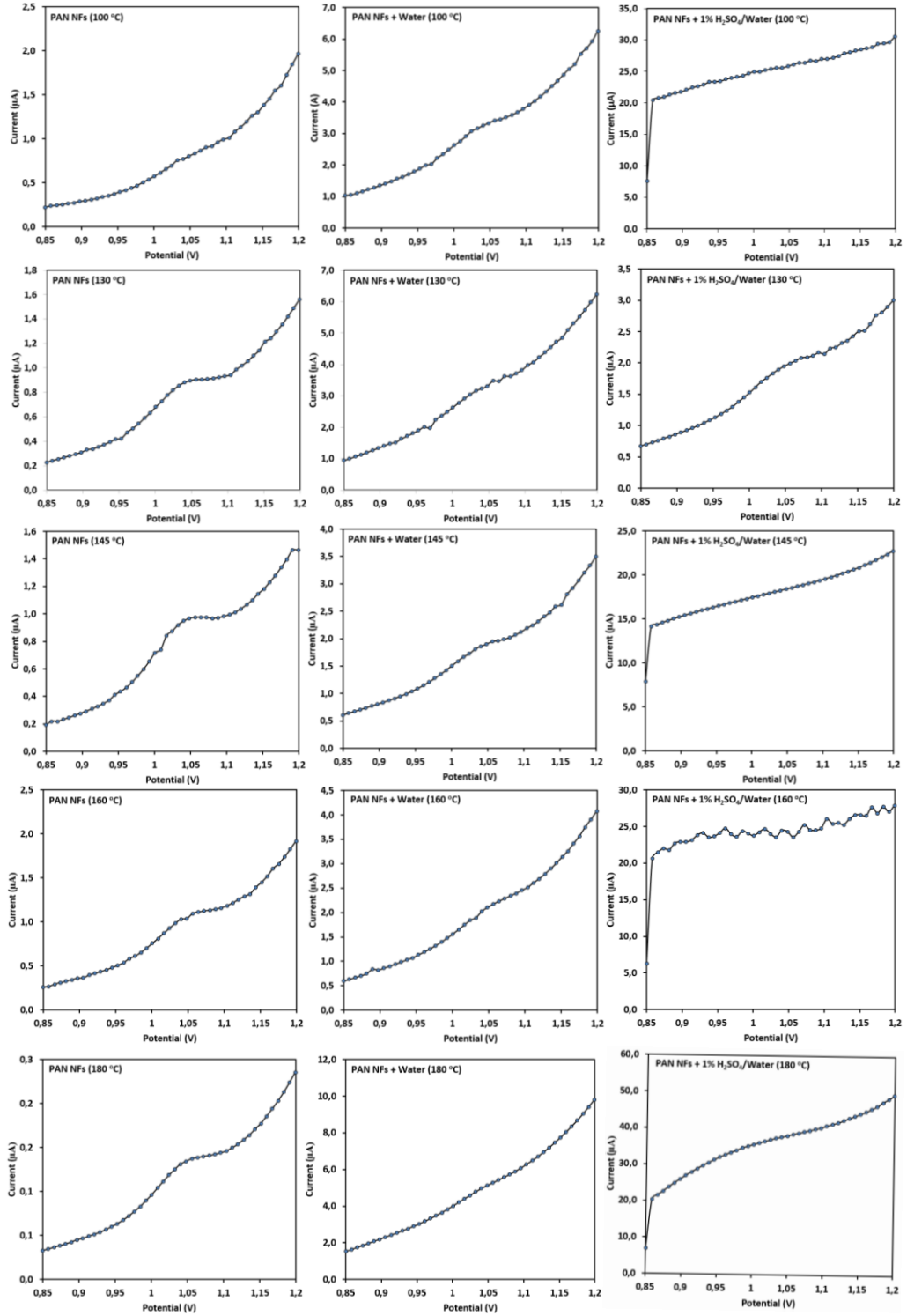
Ortama gaz beslemeden saf PAN ve sulu sülfürik asitle işlem görmüş PAN nanolifler için 50 ile 350°C aralığında yapılan teste TGA (Şekil 4.9A) ve DTG (Şekil 4.9B) analiz sonuçları Şekil 4.9 da verilmiştir. Sulu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile muamele edilmiş PAN nanolif numunesindeki 100°C ye kadarki yüksek miktarda gerçekleşen ağırlık kaybı suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 310°C ve devamındaki ağırlık kaybı polimerin bozunmasından kaynaklanmaktadır. DTG grafiği incelendiğinde geniş pik 150°C ye kadar devam etmektedir, bu da sadece suyun değil aynı zamanda sülfürik asit ve diğer bileşenlerinde kısmi olarak sistemden uzaklaştığını göstermektedir. TGA ve DTG grafikleri birlikte değerlendirildiğinde bozunma sıcaklığı sülfürik asitle işlem görmüş PAN nanoliflerde daha düşük sıcaklıklara düştüğünü gözlemlenmiştir, bu da PAN nanoliflerinin stabilizasyonunda sülfürik asitin katalitik etki yapmasının bir sonucudur.



**Şekil 4.10.** 100, 130, 145, 160 ve 180 °C de fırlandıktan sonra DNA immobilize edilip elektrokimyasal ölçümler yapılan farklı özellikteki PGEs lerin elektrokimyasal ölçüm sonuçları. Soldakiler: sadece PGEs, Ortadakiler: su damlatılmış PGEs, Sağdakiler: %1'lik sulu sülfürik asit damlatılmış PGEs.

PGEs ve PAN nanolif kaplı PGE'ler ve bu elektrotların sülfürk asit ve termal işlem görmüş olanları yüzeyine tek sarmal DNA molekülleri fiziksel adsorbsiyon yöntemine göre immobilize edilerek elektrokimyasal ölçümle DNA'lardaki oksidasyon sinyali incelenmiştir. Nanolif kaplı PGE'lerden önce sade, su ve sulu sülfürk asitle muamele edilmiş PGE'ler 100, 130, 145, 160 ve 180°C de termal işleme tabi tutulmuştur. DNA immobilize edilen PGE larda guanin oksidasyon sinyali yaklaşık 1,05 V ta görülmüştür (Şekil 4.10). Bu pik sade ve su ile işlem görmüş tüm sıcaklıklardaki fırınlanmış numunelerde açık bir şekilde görülmektedir. Diğer taraftan, sülfürk asitle muamele edilmiş ve 100, 130 ve 145°C fırınlanmış numunelerde çok düşük şiddette görülmesine rağmen 160 ve 180°C'de fırınlanmış numunelerde net bir şekilde gözlemlenememiştir. Fırınlama sonrasında dahi elektrot yüzeyinde kalan sülfürk asit kalıntıları DNA moleküllerinin PGE yüzeye immobilizasyonunu zorlaştırdığından sülfürk asit ile işlem görmüş PGEs ile bu pik net olarak gözlemlenememiştir.



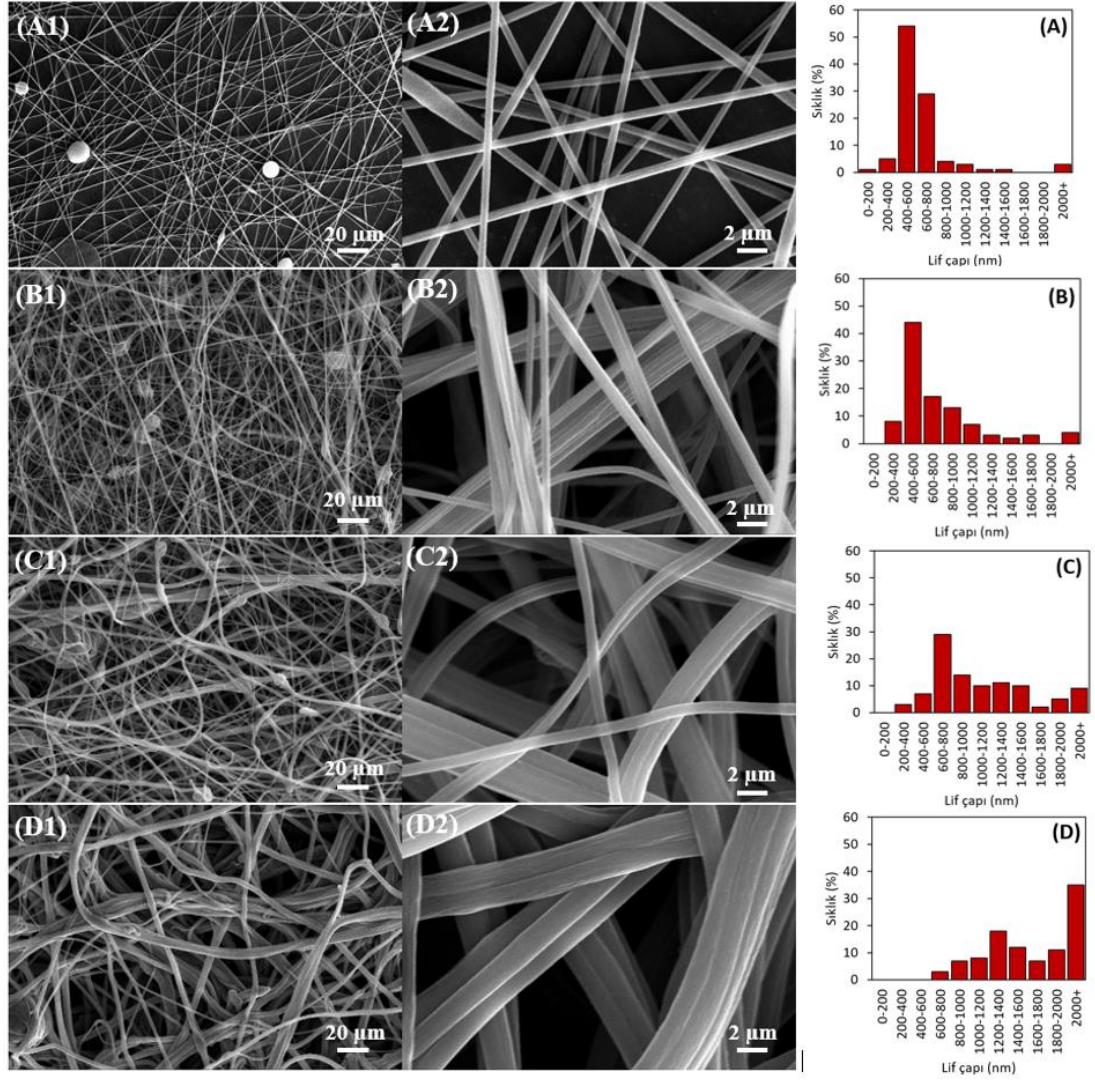


**Şekil 4.11.** 100, 130, 145, 160 ve 180°C de fırlandıktan sonra DNA immobilize edilip elektrokimyasal ölçümler yapılan farklı özellikteki PGEs lerin elektrokimyasal ölçüm sonuçları. Soldakiler: PAN nanolif kaplı, Ortadakiler: PAN nanolif kaplanmış ve su damlatılmış, Sağdakiler: PAN nanolif kaplanmış ve %1'lik sulu sülfürik asit damlatılmış.

Elektrokimyasal ölçümler PAN nanolif kaplı ve sülfürik asit ile işlem görmüş, ardından fırınlanmış PGEs'e DNA immobilize edilerekte yapılmıştır. Ölçüm sonuçları Şekil 4.11'de verilmiştir. Guanin oksidasyon sinyali ısı işlem görmüş saf PAN nanolif kaplı PGEs'e immobilize edilen DNA lar için gözlemlenirken bu pikin şiddeti su ile işlem görmüş ve fırınlanmış PAN nanolif kaplı PGEs de dramatik bir şekilde düşmüştür. Guanin oksidasyon piki sulu sülfürik asit ile muamele edilmiş ve fırınlanmış PAN nanolif kaplı PGEs'e immobilize edilen DNA'lar için neredeyse hiç gözlemlenememiştir. Çalışılan sıcaklıklarda numunelerdeki sülfürik asidin uzaklaştırılmamış olması elektrot yüzeyine DNA tutunmasını zorlaştırmış bu da guanin oksidasyon sinyali tespitine engel olmuştur.

#### **4.2. PAN/DMF çözeltisine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katılarak üretilen nanoliflerle yapılan işlemler**

Farklı konsantrasyonlardaki sülfürik asit/su çözeltilerinin üretilen PAN nanoliflerin yüzeyine dökülerek termal işleme tabi tutulmasının yanı sıra, sülfürik asit direk PAN/DMF çözeltisi içerisine dökülerek de farklı oranlarda çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerden elektro çekim işlemi ile nanolifler elde edilmiştir. Bu kapsamda önceden hazırlanmış olan %8'lik PAN/DMF (SA-0) çözeltisinden 8'er gramlık numuneler şişelere konularak bu şişelere sırası ile 0,2 (SA-1), 0,5 (SA-2) ve 1 (SA-3) gr H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katılmış, çözeltiler 70°C de 1 saat karıştırılarak homojen çözeltiler hazırlanmıştır. Nanolifler çözelti içerisindeki sülfürik asit miktarı artışına bağlı olarak daha az sabit toplayıcı plaka üzerinde toplanma eğilimine geçmişlerdir ve etrafa saçılmak suretiyle nanolifler elde edilebilmiştir. Nanolifleri toplayabilmek için toplayıcı plaka ve iğne ucu arasında 1,5 cm çapında içi boş metal silindirik bir çubuk konumlandırılıp döndürülerek nanoliflerin bu çubuk yüzeyine sarılarak toplanması sağlanmıştır. Çubuğun diğer ucu ise dönme esnasında sürekli topraklanmış bir yüzeye temas ettirilmiştir. Çözelti içerisinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı arttıkça elektro çekim esnasında toplayıcı plaka üzerinde kıvılcımların oluştuğu gözlemlenmiştir.



**Şekil 4.12.** Farklı oranlarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı PAN nanoliflerin SEM resimleri ve lif çap dağılım grafikleri: (A1, A2, A) SA-0, (B1, B2, B) SA-1, (C1, C2, C) SA-2, ve (D1, D2, D) SA-3.

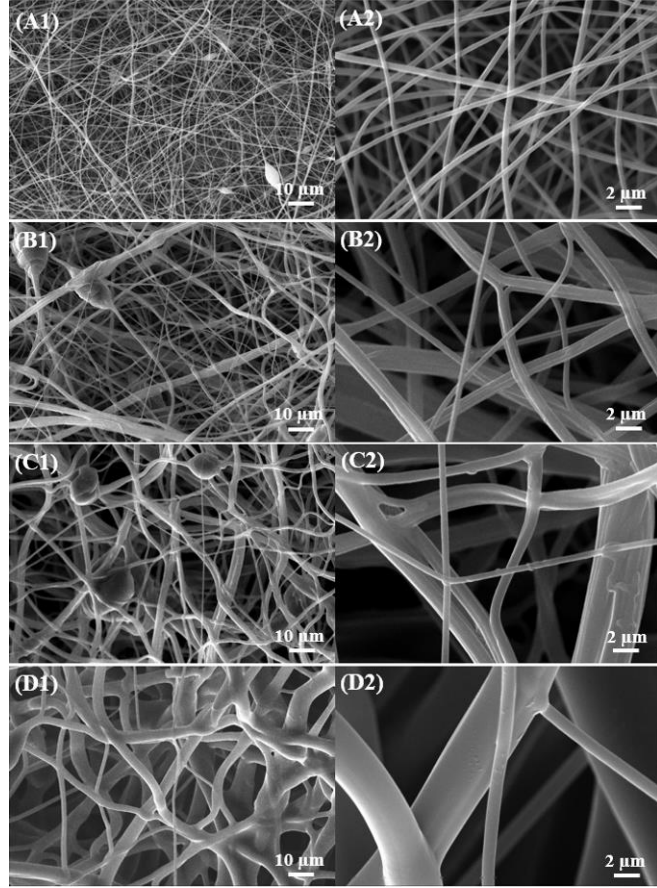
Çözelti içerisinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı artışına bağlı olarak elde edilen nanoliflerin morfolojik analizleri SEM mikroskop görüntüleri ile yapılmıştır, elde edilen görüntüler Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi saf PAN nanoliflere kıyasla elektro çekim çözeltisi içerisinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı arttıkça web içerisindeki nanoliflerin çap ortalaması artmıştır. Her numune grubu için ölçülen yüz numunenin çap ortalamaları sırası ile SA-0, SA-1, SA-2 ve SA-3 numuneleri için 672, 780, 1133 ve 1924 nm dir. Nanoliflerin çaplarındaki bu artış çözelti içerisindeki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarının artmasının yanısıra plaka üzerinde toplanamayan liflerin iğne ucuna daha yakın mesafede silindirik bir çubuğa sarılmak suretiyle toplanmasından da kaynaklanmaktadır. Saf PAN web’de nanolifler daha ayırıkken H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı nanoliflerde bazı nanoliflerin birbirine tutunduğu

görülmektedir. Hatta birbirine yapışan lifler tek lif gibi davranarak ortalama lif çapını daha da artırma eğilimine geçmişlerdir. Saf PAN nanolif üretiminde kısmi olarak çözelti damlacıkları web yüzeyinde gözlemlenirken (Şekil 4.12 A1), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı numunelerde boncuk tipi yapılar liflerin yapısı içerisinde lif eksenine boyunca gözlemlenmektedir (Şekil 4.12 B1, C1, D1).



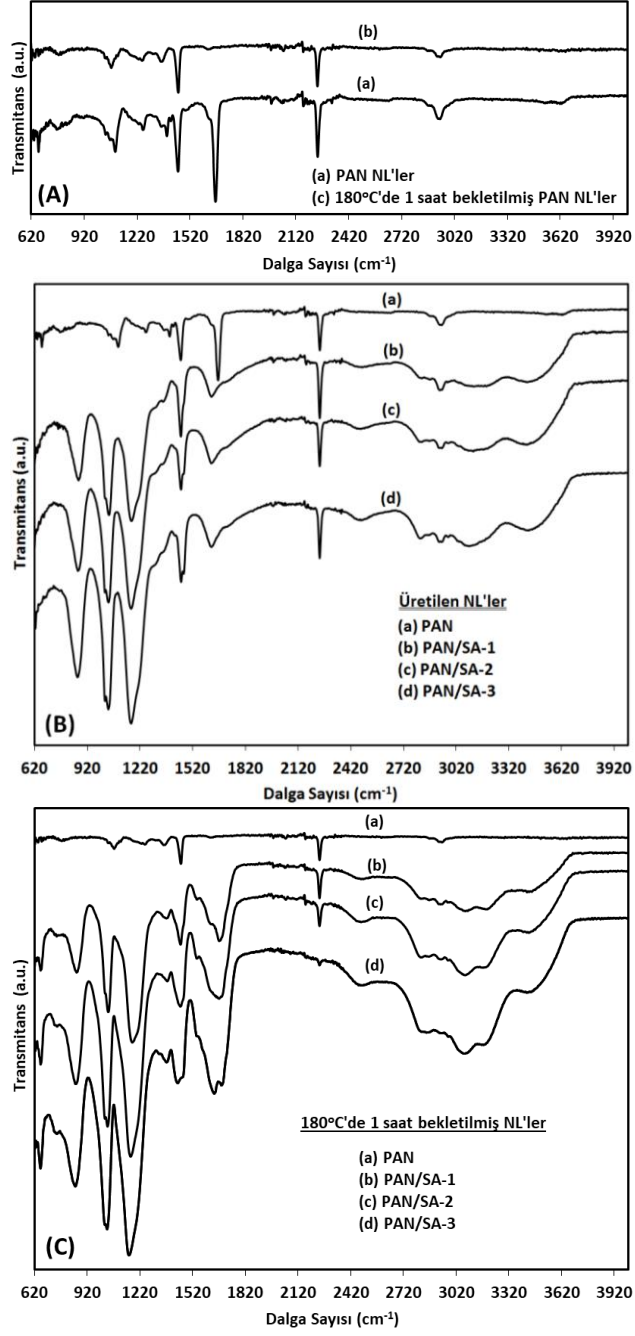
**Şekil 4.13.** 180°C'de 1 saat fırınlanmış PAN ve farklı miktarlarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı PAN nanoliflerin fotoğraf görüntüleri.

PAN-DMF elektro çekim çözeltisinden üretilen saf PAN ve çözeltiliye H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katılarak elde edilen nanolifler 180°C de fırın içersine kuru hava beslenerek termal işleme tabi tutulmuştur. Termal işlem sonrası numunelerin fotoğraf görüntüleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Şekilde 4.13'te görüldüğü üzere termal işlem sonrası saf PAN nanolif beyaz olan rengini korurken H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı nanoliflerde renk değişimleri gözlemlenmiştir. Elektro çekim çözeltisine katılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı arttıkça elde edilen nanoliflerin fırınlama sonrası renkleri 0,2 gr H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı numunede sarı, 0,5 gr H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı numunede açık kahverengi ve 1 gr H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı numunede ise koyu kahverengiye doğru değişmiştir. Zhang ve arkadaşları PAN nanoliflerin stabilizasyonunda sıcaklığın ve/veya sürenin artmasıyla beyaz olan PAN nanoliflerin renginin sarıdan önce açık kahverengiye ve devamında koyu kahverengiye doğru değiştiğini gözlemlemişlerdir (Zhang ve ark. 2007). Renk değişimi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkısından kaynaklandığı gibi nanoliflerin koyu kahverengiye doğru renk değişimi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkısının nanoliflerin termal işleminde katalitik bir etkisi olduğundan kaynaklanabilmektedir.



**Şekil 4.14.** 180°C de kuru hava beslenerek termal işlem görmüş nanoliflerin SEM görüntüleri ve lif çap dağılım grafikleri: (A1, A2, A) SA-0, (B1, B2, B) SA-1 , (C1, C2, C) SA-2, ve (D1, D2, D) SA-3.

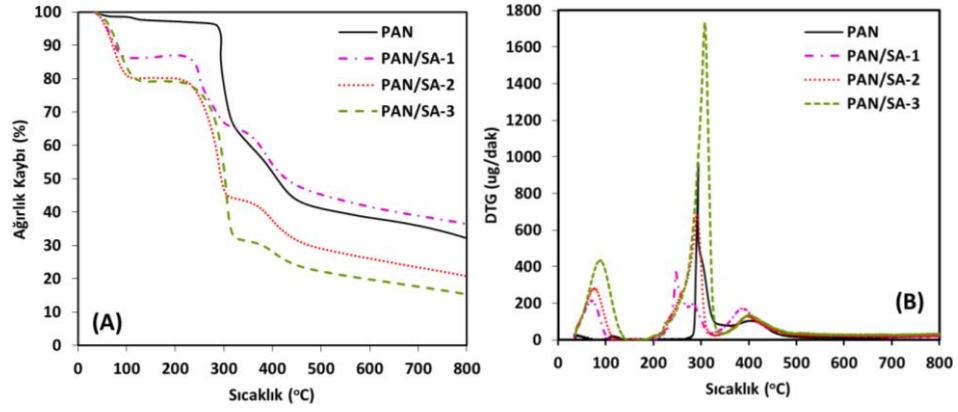
Çözelti içerisinde  $H_2SO_4$  miktarı artışına bağlı olarak elde edilen nanoliflerin 180 °C’de termal işlem sonrası morfolojik analizleri SEM mikroskobu ile yapılmıştır, elde edilen görüntüler Şekil 4.14’de sunulmuştur. Şekil 4.14’de görüldüğü gibi termal işlem sonrası nanolif yapıları gerek saf PAN numunesinde ve gerekse  $H_2SO_4$  katkılı numunelerde bozulmamıştır.  $H_2SO_4$  katkılı numunelerde 180 °C de fırınlanmış her numune grubu için ölçülen yüz numunenin çap ortalamaları sırası ile SA-1, SA-2 ve SA-3 numuneleri için 982, 1954 ve 3901 nm dir.  $H_2SO_4$  katkılı numunelerde liflerin ortalama çapları ısıl işlem sonrası arttığı gözlemlenmiştir.



**Şekil 4.15.** Farklı miktarda  $H_2SO_4$  içeren PAN nanofiberlerin (A) Elektro çekim sonrası ve (B) 180 °C'de sıl işlem sonrası ATR-FTIR spektra analizleri: (a) PAN, (b) SA-1, (c) SA-2, ve (d) SA-3.

Şekil 4.15A'da saf PAN nanolifler ile bu liflerin 180°C'de fırınlanmış halleri kıyaslandığında fırınlama sonrası PAN'ın yapısında bulunan C≡N gruplarına tekabül eden (Ko ve Chen 1999) yaklaşık 2245 cm<sup>-1</sup> deki pikin şiddetinde çok az miktarda azalma görülmektedir. Diğer taraftan PAN nanoliflerin yapısına H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katıldığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarına bağlı olarak bu pikte düzgün bir değişim gözlemlenmezken (Şekil 4.15B), 180°C fırınlanmış numunelerde PAN nanoliflerdeki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarına bağlı olarak Şekil 4.15C'de görüldüğü gibi bu pikin şiddeti azalmıştır. Bu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katılımının PAN nanoliflerin stabilizasyonundaki katalitik etkisinin bir sonucudur.

Churipard ve arkadaşları mezogözenekli polimer yüzeye bağlanmış sülfonik asit grubundandaki sülfür ile polimerdeki karbon arasındaki bağ olan C-S bağı gerilimini yaklaşık 1045 cm<sup>-1</sup>'de tespit etmişlerdir (Churipard ve ark. 2017). Zhang ve arkadaşları C-S bağına 1035 te (Zhang ve ark. 2015), Liu ve arkadaşları polimere bağlanmış sülfonik gruplardan oluşan C-S bağlarını 1033-1040 cm<sup>-1</sup> aralığında tespit etmişlerdir (Liu ve ark. 2013). Yapılan çalışmalarda kıyaslandığında PAN/DMF elektro çekim çözeltisine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katılımıyla elde edilen nanoliflerde ve bu nanoliflerin 180 °C'deki fırınlama ve sonrasında yaklaşık 1040 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pikler PAN nanoliflerinde C-S bağlarının oluştuğunu ve nanoliflere sülfonik grupların bağlandığını göstermektedir. C-S bağı fırınlama işlemine tabi tutulmamış H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı PAN nanoliflerinde de görülmektedir. Bunun sebebi elektro çekim çözeltisi hazırlarken PAN/DMF çözeltisine eklenen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün 70 °C de karıştırılmasıdır. Böylece daha nanolif oluşmadan PAN molekülleri çözelti içerisindeyken karbon ile sülfür arasında bağ oluştuğu değerlendirilmektedir. Yaklaşık 1020 ve 1171 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler sülfonik asitte bulunan sülfür ve oksijenler arasındaki bağ gerilmelerinden kaynaklanmaktadır (Churipard ve ark. 2017, Júnior ve ark. 2013, Xie ve ark. 2009).

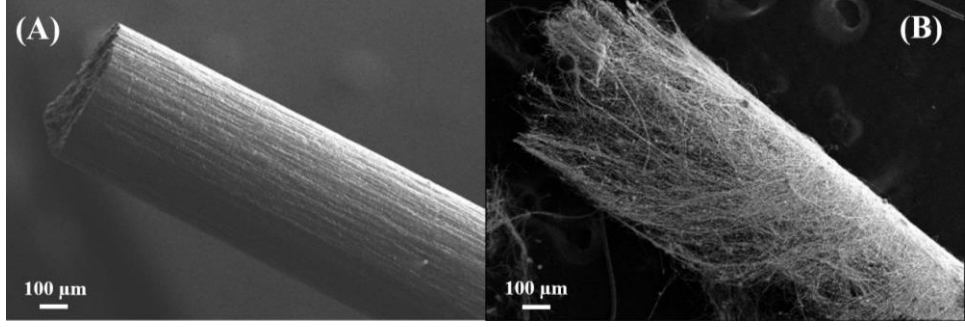


**Şekil 4.16.** Termogravimetrik analizör ile nanoliflerin termal analizleri: (A) TGA ve (B) DTG.

Saf ve farklı oranlarda  $H_2SO_4$  katkılı PAN nanoliflerin azot gazı atmosferinde 0-800 °C aralığında yapılan TGA analiz sonuçları sıcaklığa bağlı % ağırlık kaybı ve DTG analizleri Şekil 4.16A ve 16B’de verilmiştir. Şekil 4.16A’da saf PAN nanoliflerin bozunmaya başladığı sıcaklığa tekabül eden dramatik ağırlık kaybı yaklaşık 280°C’de başlamışken aynı bölgeye tekabül eden ağırlık kaybı  $H_2SO_4$  katkılı numunelerde 237°C’ye kadar düşmüştür. Bozunma sıcaklığının  $H_2SO_4$  katkısıyla düşmesi  $H_2SO_4$ ’ün PAN nanoliflerin termal işlemlerinde katalitik etkiye sahip olduğunun göstergesidir. Diğer taraftan Şekil 4.16A’da test başladıktan 110°C ye kadar olan ağırlık kaybı nanoliflerin üzerinde ve aralarında olan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır, bu kayıp  $H_2SO_4$  katkılı numunelerde daha fazladır.

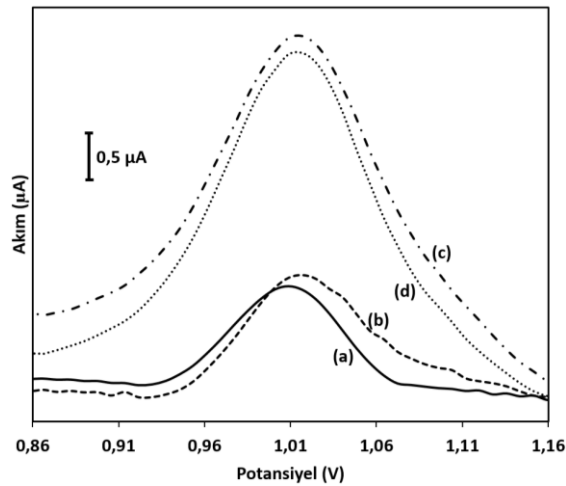
DTG grafiğinde görüldüğü (Şekil 4.16B) gibi yaklaşık 84-117°C aralığında küçük pik sistemden uzaklaşan suya tekabül etmektedir. Diğer pikler ise polimerin degradasyonu sonucu oluşan gazların uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. DTG piklerini karşılaştırdığımızda piklerin şiddeti bariz bir şekilde saf PAN nanoliflere kıyasla daha fazladır ve liflerdeki  $H_2SO_4$  miktarına bağlı olarak artış göstermektedir.





**Şekil 4.17.** (A) Üzerine nanolif kaplanmamış PGE ve (B) yüzeye nanolifler kaplandıktan sonra PGE'nin çıkarılmış nanoliflerin SEM görüntüleri.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katılımlı ve termal işlem görmüş PAN nanoliflerinin ssDNA moleküllerinde guanin oksidasyonunun elektrokimyasal tespitinde ssDNA'lara immobilizasyon yüzeyi olarak kullanılabilmesi için nanolifler silindirik kalem grafit yüzeyde toplanmak suretiyle üretilmiştir. Şekil 4.17A'da üzerine nanolif kaplanmamış PGE ve Şekil 4.17B'de PGE yüzeye nanolifler kaplandıktan sonra PGE'nin çıkarıldığı silindirik nanolif yüzey görülmektedir. Bu kapsamda döner bir aparat üzerine tutturulan PGE'ler elektro çekim esnasında topraklanmış toplayıcı plaka ile polimer çözeltisinin beslendiği iğne ucu arasına konumlandırılıp döndürülerek nanoliflerin PGE yüzeyde toplanması sağlanmıştır. Aynı işlem hem saf PAN için hem de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı PAN için tekrar edilmiştir. Üretilen nanolif kaplı PGE'ler 180°C'de 1 saat fırınlanarak immobilizasyon yüzeyleri hazır hale getirilmiştir.



**Şekil 4.18.** 180 °C'de ısı işlem görmüş PAN/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nanoliflerle ssDNA'larda elektrokimyasal guanin oksidasyon sinyal analizleri: (a) PGE, (b) SA-1, (c) SA-2, ve (d)SA-3.

Üretilen nanolif kaplı PGE yüzeyler 180°C de ısıtılmasından sonra metaryel metot kısmında belirtildiği gibi ssDNA molekülleri immobilize edildikten sonra guanin oksidasyon sinyali tespiti için elektrokimyasal ölçümlere geçilmiştir. Şekil 4.18’de görüldüğü gibi PGE’ye immobilize edilen ssDNA lardaki guanin oksidasyon sinyalinin şiddeti 0,971  $\mu$ A iken sırasıyla SA-1, SA-2 ve SA-3 numunelerinde guanin oksidasyon sinyali 1.09, 3.69 ve 3.51  $\mu$ A olarak tespit edilmiştir. Elektro çekim çözeltisine katılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarına bağlı olarak çözelti içerisindeki sülfürik asit miktarı artışı ile elde edilen sinyalin şiddeti önce artmış sonra azalmıştır. Belirli bir noktaya kadar sülfürik asit ısıtılmasında olumlu etki gösterirken fazlası nanoliflerin yüzeyini kaplayarak DNA moleküllerinin liflerle olan temasını engellediğinden sinyal şiddetinin azalmasına sebep olmaktadır. Sülfürik asidin PAN/DMF elektro çekim çözeltisine katılmasıyla elde edilen nanoliflerin termal işleminden sonra nanolifte oluşan sülfonik gruplar, DNA moleküllerin daha iyi immobilize olmasına katkı sağlamış ve guanin oksidasyon sinyalinde artışa sebep olmuştur. Diğer taraftan, guanin oksidasyon pik potansiyeli PGE’de 1,00876 V’de gözlemlenirken SA-1, SA-2 ve SA-3 numunelerinin hepsinde 1,01669 V’a yükselerek 7,93 mV’luk bir artış meydana gelmiştir ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarından bağımsız olarak bu voltajda kalmıştır.

## 5. SONUÇ

Elektro çekim metoduyla üretilmiş olan PAN nanoliflere hacimce oranlarında % 1, 2, 5, 10, 15, 20 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O çözeltileri üzerine dökülmüş ve ardından 100, 130, 160 ve 180 °C lik sıcaklıklarda fırınlanmıştır. Fırınlama sonrası numunelerin fotoğrafları incelendiğinde beyaz olan PAN nanoliflerin renkleri sülfürik asit ile muamele ve devamında fırınlama sonrası sırasıyla sarı, ardından kahverengi ve siyaha dönüşmüştür. Renk değişimi sülfürik asit konsantrasyonunun arttırılmasıyla daha düşük sıcaklıklarda başlamıştır. SEM resimleri incelendiğinde nanolif morfolojisi artan sülfürik asit konsantrasyonu ile birlikte fırınlama sonrası bozulduğu gözlemlenmiştir. Kimyasal ve termal analizler, sülfürik asidin PAN nanolifler için termal stabilizasyonda katalitik etki yaptığını göstermiştir. PAN kaplanmış silindirik PGE ler sülfürik asitle muamele sonrası fırınlanmış ve üzerlerine DNA molekülleri tutturularak DNA lardaki guanin bazının oksidasyon sinyali elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Saf PAN ve su ile işlem görmüş PAN nanolifler fırınladıktan sonra kullanılan numuneler ile guanin oksidasyon sinyali gözlemlenebilirken, sülfürik asit ile işlem görmüş numunelerde bu sinyal gözlemlenememiştir. Uygulanan fırınlama sıcaklıkları ve süresi PAN nanoliflerin bünyesindeki sülfürik asidin tamamen uzaklaşmasına yetmediği için yüzeyde kalan sülfürik asit, DNA moleküllerinin elektrotlara tutunmasını engellemiştir ve bu da guanin oksidasyon sinyali tespitini zorlaştırmıştır.

Sülfürik asidin PAN nanoliflerin termal stabilizasyonun da katalitik etki yaptığı yapılan bu tez çalışması ile rapor edilmiştir. PAN nanoliflerin fırınlama sonrası dahi bünyesinde kalan sülfürik asidin DNA daki bazların elektrokimyasal olarak gözlemlenmesini zorlaştırması, DNA immobilizasyonu öncesi sülfürik asidin numunelerden tamamen uzaklaştırılması gerektiğini ortaya koymaktadır. Sülfürik asit suda çözülebilen bir yapıda olması ve suyun PAN nanoliflere zarar vermemesinden dolayı fırınlama sonrası tüm numunelerin deiyonize su ile birkaç defa ve her seferinde su değiştirilerek yıkayıp kurutulması ile sülfürik asidin uzaklaştırılması sağlanmaya çalışılmıştır. Fakat yapılan testler sonucunda halen sülfürik asidin numunelerde kaldığı saptanmıştır. Bunun için su ile yıkama sayısı ve zamanı arttırılmalıdır. Diğer taraftan su ile yıkama gerçekleştirilirken, sonikasyon cihazından da yararlanılarak yıkama yapılması sülfürik asidin uzaklaştırılmasını kolaylaştırabilir. Böylece DNA'lar nanolif kaplı elektrot

yüzeyle kolaylıkla immobilize edilecek ve elektrokimyasal ölçümlerde guanin oksidasyon sinyalinin artırılarak gözlemlenmesi sağlanacaktır. Böylece farklı sülfürik asit konsantrasyonunun ve fırın sıcaklığının etkisi hem nanolif analizlerinde hem de elektrokimyasal analizlerde daha net olacaktır. Ek olarak, aynı sıcaklıktaki fırınlamalarda numunelerin hepsi cam petri kaplarında, petri kaplarının üstü cam aparatları kapalı şekilde tüm numuneler yanyana dizilerek aynı anda fırınlanmıştır. Kontrollü gaz giriş çıkışının yapılmadığı ev tipi fırın kullanılması ve farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda işlem görmüş tüm PAN nanolif numunelerinin bulunduğu petri kaplarının ağızları kapalı olsa dahi fırınlama esnasında buhar sızması olacak ve fırının atmosferini değiştireceğinden aynı fırın ortamında yapılmasının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Diğer taraftan, farklı miktarlarda sülfürik asidin PAN/DMF elektro çekim çözeltisine katılması ile elde edilen nanoliflere uygulanan ısıl işlemlerde, sülfürik asidin etkisi daha net gözlemlenmiştir. Daha lifler oluşmadan çözelti içerisinde PAN ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> moleküllerinin homojen karışımı, nanolifler oluştuğundan ve ısıl işleminden sonra bu net etkiyi ortaya koymaktadır. Elektrokimyasal ölçümlere bakıldığında, çözeltiye katılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarına bağlı olarak, nanoliflerin stabilizasyonuna katalitik etki yaptığı gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde çözeltiye katılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarına bağlı olarak DNA molekülündeki guanin oksidasyon sinyali daha hassas ölçülmüştür. Sonuç olarak PAN/DMF çözeltisinden üretilen PAN nanoliflerin üretildikten sonra sulu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile işlem görmesinden ziyade, PAN nanoliflerinin üretileceği PAN/DMF çözeltisi içerisine kontrollü olarak katılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün ısıl işlemlerde nanoliflere olan etkisi daha kontrollü olmuştur. Elektrokimyasal ölçümlerde daha net veriler elde edilmiş ve bu yöntemin daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Abutaleb, A., Lolla, D., Aljuhani, A., Shin, H., Rajala, J., Chase, G. 2017.** Effects of Surfactants on the Morphology and Properties of Electrospun Polyetherimide Fibers. *Fibers*, 5(3): 33.
- Adarakatti, P.S., Mahanthappa, M., Eranjaneya, H., Siddaramanna, A. 2018.** Fe<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>13</sub> Nanoparticles Based Electrochemical Sensor for the Simultaneous Determination of Guanine and Adenine at Nanomolar Concentration. *Electroanalysis*, 30(9): 1971-1982.
- Aladağ Tanik, N. 2016.** Electrochemically determination of the different specific nucleic acid sequences hybridization on the nanofiber coated pencil graphite biosensor surface, Uludag University, Turkey.
- Aladağ Tanik, N., Demirkan, E., Aykut, Y. 2018.** Guanine oxidation signal enhancement in DNA via a polyacrylonitrile nanofiber-coated and cyclic voltammetry-treated pencil graphite electrode. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 118:73-79.
- Angamma, C. J., Jayaram, S. H. 2011.** Analysis of the effects of solution conductivity on electrospinning process and fiber morphology. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 47(3): 1109-1117.
- Aykut, Y. 2012.** Enhanced field electron emission from electrospun Co-loaded activated porous carbon nanofibers. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(7): 3405-3415.
- Aykut, Y., Pourdeyhimi, B., Khan, S. A. 2012b.** Mesoporous activated carbon nanofiber synthesis from catalytic graphitization of polyacrylonitrile/cobalt sulfide composite. Fiber Society 2012 Fall Meeting and Technical Conference in Partnership with Polymer Fibers 2012: Rediscovering Fibers in the 21st Century.
- Aykut, Y., Pourdeyhimi, B., Khan, S. A. 2013a.** Catalytic graphitization and formation of macroporous-activated carbon nanofibers from salt-induced and H<sub>2</sub>S-treated polyacrylonitrile. *Journal of Materials Science*, 48(22): 7783-7790.
- Aykut, Y., Pourdeyhimi, B., Khan, S. A. 2013b.** Effects of surfactants on the microstructures of electrospun polyacrylonitrile nanofibers and their carbonized analogs. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(5): 3726-3735.
- Aykut, Y., Saquing, C. D., Pourdeyhimi, B., Parsons, G. N., Khan, S. A. 2012.** Templating quantum dot to phase-transformed electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers for enhanced photo-excited electron injection. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(8): 3837-3845.
- Aykut, Yakup, Pourdeyhimi, B., Khan, S. A. 2013.** Effects of surfactants on the microstructures of electrospun polyacrylonitrile nanofibers and their carbonized analogs. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(5): 3726-3735.
- Benvidi, A., Dehghani Firouzabadi, A., Dehghan Tezerjani, M., Moshtaghiun, S. M., Mazloun-Ardakani, M., Ansarin, A. 2015.** A highly sensitive and selective electrochemical DNA biosensor to diagnose breast cancer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 750: 57-64.
- Burlant, W. J., Parsons, J. L. 1956.** Pyrolysis of polyacrylonitrile. *Journal of Polymer Science*, 22(101): 249-256.
- Cai, H., Cao, X., Jiang, Y., He, P., Fang, Y. 2003.** Carbon nanotube-enhanced electrochemical DNA biosensor for DNA hybridization detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375(2): 287-293.
- Cam, E., Aladağ Tanik, N., Cerkez, I., Demirkan, E., Aykut, Y. 2018.** Guanine

oxidation signal enhancement in single strand DNA with polyacrylonitrile/polyaniline (PAN/PAni) hybrid nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(3): 45567.

**Cao, X. B., Li, Y. H., Fang, F., Cui, X., Yao, Y. W., Wei, J. Q. 2016.** High quality perovskite films fabricated from Lewis acid-base adduct through molecular exchange. *RSC Advances*, 6: 70925-70931.

**Churipard, S. R., Manjunathan, P., Chandra, P., Shanbhag, G. V., Ravishankar, R., Rao, P. V. C., Sri Ganesh, G., Halgeri, A. B., Maradur, S. P. 2017.** Remarkable catalytic activity of a sulfonated mesoporous polymer (MP-SO 3 H) for the synthesis of solketal at room temperature. *New Journal of Chemistry*, 41: 5745-5751.

**Dalton, S., Heatley, F., Budd, P. M. 1999.** Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres. *Polymer*, 40(20): 5531-5543.

**Davenas, J., Ltaief, A., Barlier, V., Boiteux, G., Bouazizi, A. 2008.** Nanomaterials for photovoltaic conversion. *Materials Science and Engineering C*, 28: 744-750.

**Deng, S., Bai, R., Chen, J. P. 2003.** Behaviors and mechanisms of copper adsorption on hydrolyzed polyacrylonitrile fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260(2): 265-272.

**El-Newehy, M. H., Al-Deyab, S. S., Kenawy, E.-R., Abdel-Megeed, A. 2011.** Nanospider Technology for the Production of Nylon-6 Nanofibers for Biomedical Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2011: 1-8.

**Ellison, C. J., Phatak, A., Giles, D. W., Macosko, C. W., Bates, F. S. 2007.** Melt blown nanofibers: Fiber diameter distributions and onset of fiber breakup. *Polymer*, 48(11): 3306-3316.

**Farsani, R. E., Raissi, S., Shokuhfar, A., Sedghi, A. 2009.** FT-IR study of stabilized pan fibers for fabrication of carbon fibers. *World Academy of Science, Engineering and Technology*.

**Ferapontova, E. E. 2018.** DNA Electrochemistry and Electrochemical Sensors for Nucleic Acids. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 11(1): 197-218.

**Fitzer, E., Müller, D. J. 1975.** The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of pan as carbon fiber precursor. *Carbon*, 13(1): 63-69.

**Fukushima, S., Karube, Y., Kawakami, H. 2010.** Preparation of ultrafine uniform electrospun polyimide nanofiber. *Polymer Journal*, 42: 514-518.

**Gergin, I., Ismar, E., Sarac, A. S. 2017.** Oxidative stabilization of polyacrylonitrile nanofibers and carbon nanofibers containing graphene oxide (GO): A spectroscopic and electrochemical study. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 8(1): 1616-1628.

**Ghanbari, K., Bathaie, S. Z., Mousavi, M. F. 2008.** Electrochemically fabricated polypyrrole nanofiber-modified electrode as a new electrochemical DNA biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 23(12): 1825-1831.

**Giannakopoulos, A. E., Aravas, N., Papageorgopoulou, A., Vardoulakis, I. 2013.** A structural gradient theory of torsion, the effects of pretwist, and the tension of pre-twisted DNA. *International Journal of Solids and Structures*, 50(24): 3922-3933.

**Hallaj, R., Salimi, A., Akhtari, K., Soltanian, S., Mamkhezri, H. 2009.** Electrodeposition of guanine oxidation product onto zinc oxide nanoparticles: Application to nanomolar detection of l-cysteine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135(2): 632-641.

**Halliwell, B. 2000.** Why and how should we measure oxidative DNA damage in nutritional studies? How far have we come?. *The American journal of clinical nutrition*, 72(5): 1082-1087.

**He, C., Nie, W., Feng, W. 2014.** Engineering of biomimetic nanofibrous matrices for

drug delivery and tissue engineering. *Journal of Materials Chemistry B*, 2: 7828-7848.

**Hekmati, A. H., Rashidi, A., Ghazisaeidi, R., Drean, J. Y. 2013.** Effect of needle length, electrospinning distance, and solution concentration on morphological properties of polyamide-6 electrospun nanowebs. *Textile Research Journal*, 83(14): 1452-1466.

**Huang, F., Lu, Y., Chen, L., Liu, L., Jiang, J. 2018.** A new polyacrylonitrile fiber for direct carbonization without oxidation. *Journal of Materials Science*, 53(11):8232-8240.

**Ifuku, S., Nogi, M., Yoshioka, M., Morimoto, M., Yano, H., Saimoto, H. 2010.** Fibrillation of dried chitin into 10-20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic conditions. *Carbohydrate Polymers*, 81(1): 134-139.

**Jahandari, S., Taher, M. A., Karimi-Maleh, H., Khodadadi, A., Faghieh-Mirzaei, E. 2019.** A powerful DNA-based voltammetric biosensor modified with Au nanoparticles, for the determination of Temodal; an electrochemical and docking investigation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 840: 313-318.

**Ji, L., Medford, A. J., Zhang, X. 2009a.** Electrospun polyacrylonitrile/zinc chloride composite nanofibers and their response to hydrogen sulfide. *Polymer*, 50(2): 605-612.

**Ji, L., Medford, A. J., Zhang, X. 2009b.** Porous carbon nanofibers loaded with manganese oxide particles: Formation mechanism and electrochemical performance as energy-storage materials. *Journal of Materials Chemistry*, 19: 5593-5601.

**Ji, L., Saquing, C., Khan, S. a, Zhang, X. 2008.** Preparation and characterization of silica nanoparticulate-polyacrylonitrile composite and porous nanofibers. *Nanotechnology*, 19.

**Jie, L., Wangxi, Z. 2005.** Structural changes during the thermal stabilization of modified and original polyacrylonitrile precursors. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(5): 2047-2053.

**Júnior, J. H. S. A., Bertuol, D. A., Meneguzzi, A., Ferreira, C. A., Amado, F. D. R. 2013.** Castor oil and commercial thermoplastic polyurethane membranes modified with polyaniline: A comparative study. *Materials Research*, 16: 1516-1439.

**Kang, Y. H., Ahn, K., Jeong, S. Y., Bae, J. S., Jin, J. S., Kim, H. G., Hong, S. W., Cho, C. R. 2011.** Effect of plasma treatment on surface chemical-bonding states and electrical properties of polyacrylonitrile nanofibers. *Thin Solid Films*, 519(20): 7090-7094.

**Kanvah, S., Joseph, J., Schuster, G. B., Barnett, R. N., Cleveland, C. L., Landman, U. 2010.** Oxidation of DNA: Damage to Nucleobases. *Accounts of Chemical Research*, 43(2): 280-287.

**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(1): 2215-2218.

**Kell, A. J., Pagé, L., Tan, S., Charlebois, I., Boissinot, M., LeClerc, M., Simard, B. 2011.** The development of a silica nanoparticle-based label-free DNA biosensor. *Nanoscale*, 3(9): 3747.

**Kim, C. H., Kim, B.-H. 2015.** Zinc oxide/activated carbon nanofiber composites for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of Power Sources*, 274: 512-520.

**Kizildag, N., Beceren, Y., Kazanci, M., Cukul, D. 2012.** Effect of needle diameter on diameter of electrospun silk fibroin nanofibers. *RMUTP International Conference: Textiles & Fashion 2012* : RMUTP International Conference: Textiles & Fashion 2012.

**Ko, T.-H., Chen, C.-Y. 1999.** Improvement in the properties of PAN-based carbon films by modification with cobaltous chloride. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(7): 1745-1751.

- Labuda, J., Oliveira Brett, A. M., Evtugyn, G., Fojta, M., Mascini, M., Ozsoz, M., Palchetti, I., Paleček, E., Wang, J. 2010.** Electrochemical nucleic acid-based biosensors: Concepts, terms, and methodology (IUPAC Technical Report)\*. *Pure Appl. Chem*, 82(5): 1161-1187.
- Lee, S., Kim, J., Ku, B.-C., Kim, J., Joh, H.-I. 2012.** Structural Evolution of Polyacrylonitrile Fibers in Stabilization and Carbonization. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2: 275-282.
- Li, J., Liu, E. hui, Li, W., Meng, X. yun, Tan, S. ting 2009.** Nickel/carbon nanofibers composite electrodes as supercapacitors prepared by electrospinning. *Journal of Alloys and Compounds*, 478: 371-374.
- Liu, F., Zheng, A., Noshadi, I., Xiao, F. S. 2013.** Design and synthesis of hydrophobic and stable mesoporous polymeric solid acid with ultra strong acid strength and excellent catalytic activities for biomass transformation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 136–137: 193-201.
- Liu, H., Cao, C.-Y., Wei, F.-F., Jiang, Y., Sun, Y.-B., Huang, P.-P., Song, W.-G. 2013.** Fabrication of Macroporous/Mesoporous Carbon Nanofiber Using CaCO<sub>3</sub> Nanoparticles as Dual Purpose Template and Its Application as Catalyst Support. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(41): 21426-21432.
- Liu, X., Shuai, H.-L., Liu, Y.-J., Huang, K.-J. 2016.** An electrochemical biosensor for DNA detection based on tungsten disulfide/multi-walled carbon nanotube composites and hybridization chain reaction amplification. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 235: 603-613.
- Liu, Y., Dong, L., Fan, J., Wang, R., Yu, J. Y. 2011.** Effect of applied voltage on diameter and morphology of ultrafine fibers in bubble electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(1): 592-598.
- Lyons, J., Li, C., Ko, F. 2004.** Melt-electrospinning part I: processing parameters and geometric properties. *Polymer*, 45(22): 7597-7603.
- Ma, G., Yang, D., Nie, J. 2009.** Preparation of porous ultrafine polyacrylonitrile (PAN) fibers by electrospinning. *Polymers for Advanced Technologies*, 20(2): 147-150.
- Ma, Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S. 2005.** Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane. *Journal of Membrane Science*, 265: 115-123.
- Manzanares-Palenzuela, C. L., de-los-Santos-Álvarez, N., Lobo-Castañón, M. J., López-Ruiz, B. 2015.** Multiplex electrochemical DNA platform for femtomolar-level quantification of genetically modified soybean. *Biosensors and Bioelectronics*, 68: 259-265.
- Martins, A., Alves da Silva, M. L., Faria, S., Marques, A. P., Reis, R. L., Neves, N. M. 2011.** The influence of patterned nanofiber meshes on human mesenchymal stem cell osteogenesis. *Macromolecular Bioscience*, 11(7): 978-987.
- McWilliams, M. A., Anka, F. H., Balkus, K. J., Slinker, J. D. 2014.** Sensitive and selective real-time electrochemical monitoring of DNA repair. *Biosensors and Bioelectronics*, 54: 541-546.
- Niu, H., Wang, X., Li, T. 2011.** Needleless Electrospinning: Developments and Performances: Nanofibers - Production, Properties and Functional Applications, Ed.: Tong L, InTech.
- Ojha, S. S., Afshari, M., Kotek, R., Gorga, R. E. 2008.** Morphology of electrospun nylon-6 nanofibers as a function of molecular weight and processing parameters. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(1): 308-319.
- Ouyang, Q., Cheng, L., Wang, H., Li, K. 2008.** Mechanism and kinetics of the



stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile. *Polymer Degradation and Stability*, 93(8): 1415-1421.

**Park, S., Yoo, S. H., Kang, H. R., Jo, S. M., Joh, H. I., Lee, S. 2016.** Comprehensive stabilization mechanism of electron-beam irradiated polyacrylonitrile fibers to shorten the conventional thermal treatment. *Scientific Reports*, 6: 27330.

**Petras, D., Slobodian, P., Pavlínek, V., Sába, P., Kimmer, D. 2011.** The effect of PVAc solution viscosity on diameter of PVAc nanofibres prepared by technology of electrospinning. *AIP Conference Proceedings*, 1375: 312.

**Qin, X. H., Yang, E. L., Li, N., Wang, S. Y. 2007.** Effect of different salts on electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) polymer solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(6): 3865-3870.

**Shi, L., Liu, H. W., Xu, P., Zhao, D. F. 2011.** Flame Retardation of Plain Weave Fabrics Made of Polyacrylonitrile Pre-Oxidized Yarns. *Advanced Materials Research*, 175-176: 465-468.

**Singh, R., Lillard, J. W. 2009.** Nanoparticle-based targeted drug delivery. *Experimental and Molecular Pathology*, 86(3): 215-223.

**Subak, H., Ozkan-Ariksoysal, D. 2018.** Label-free electrochemical biosensor for the detection of Influenza genes and the solution of guanine-based displaying problem of DNA hybridization. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 263: 196-207.

**Teo, W. E., Ramakrishna, S. 2006.** A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*, 17: 14.

**Tripathy, S., Krishna Vanjari, S. R., Singh, V., Swaminathan, S., Singh, S. G. 2017.** Electrospun manganese (III) oxide nanofiber based electrochemical DNA-nanobiosensor for zeptomolar detection of dengue consensus primer. *Biosensors and Bioelectronics*, 90: 378-387.

**Tseng, C. ., Yang, X. 2013.** DNA Structure: What Is DNA. Learning Basic Genetics with Interactive Computer Programs : Learning Basic Genetics with Interactive Computer Programs, Ed.: Charles, C. T., Xiaoli, Y., New York, NY, pp: 19–35.

**Üstün, A. 2011.** Hava Filtrasyonu İçin Nanolif Üretimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli.

**Wang, D. H., Kim, J. K., Lim, G. H., Park, K. H., Park, O. O., Lim, B., Park, J. H. 2012.** Enhanced light harvesting in bulk heterojunction photovoltaic devices with shape-controlled Ag nanomaterials: Ag nanoparticles versus Ag nanoplates. *RSC Advances*, 2(18): 7268-7272.

**Wang, J., Hu, L., Yang, C., Zhao, W., Lu, Y. 2016.** Effects of oxygen content in the atmosphere on thermal oxidative stabilization of polyacrylonitrile fibers. *RSC Advances*, 6: 73404-73411.

**Wang, J., Kawde, A.-N. 2001.** Pencil-based renewable biosensor for label-free electrochemical detection of DNA hybridization. *Analytica Chimica Acta*, 431(2): 219-224.

**Wang, Y., Huang, X., Li, H., Guo, L. 2017.** Sensitive impedimetric DNA biosensor based on (Nb,V) codoped TiO<sub>2</sub> for breast cancer susceptible gene detection. *Materials Science and Engineering C*, 77: 867-873.

**Watson, J. D., Crick, F. H. 1953.** The Structure of DNA. *Cold Spring Harbor symposia on quantitative biology*, 18, 123–131.

**White, S. 2005.** Fundamental Studies of Stabilization of Polyacrylonitrile Precursor. *Master Thesis*, Materials Science and Engineering, University of Tennessee, Knoxville.

**Wongsasulak, S., Kit, K. M., McClements, D. J., Yoovidhya, T., Weiss, J. 2007.** The

effect of solution properties on the morphology of ultrafine electrospun egg albumen-PEO composite fibers. *Polymer*, 48(2): 448-457.

**Wu, H., Hu, L., Rowell, M. W., Kong, D., Cha, J. J., McDonough, J. R., Zhu, J., Yang, Y., McGehee, M. D., Cui, Y. 2010.** Electrospun metal nanofiber webs as high-performance transparent electrode. *Nano Letters*, 10(10): 4242-4248.

**Wu, M., Wang, Q., Li, K., Wu, Y., Liu, H. 2012.** Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers. *Polymer Degradation and Stability*, 97(8): 1511-1519.

**Xie, J., Yang, J., Chen, G. 2009.** Synthesis and Properties of a Sulfonic Acid-Containing Gemini Surfactant. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 30(9): 1350-1354.

**Yang, G. Z., Li, H. P., Yang, J. H., Wan, J., Yu, D. G. 2017.** Influence of Working Temperature on The Formation of Electrospun Polymer Nanofibers. *Nanoscale Research Letters*, 12: 55.

**Yanilmaz, M., Lu, Y., Zhu, J., Zhang, X. 2016.** Silica/polyacrylonitrile hybrid nanofiber membrane separators via sol-gel and electrospinning techniques for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 313: 205-212.

**Yu, X., Xiang, H., Long, Y., Zhao, N., Zhang, X., Xu, J. 2010.** Preparation of porous polyacrylonitrile fibers by electrospinning a ternary system of PAN/DMF/H<sub>2</sub>O. *Materials Letters*, 64(22): 2407-2409.

**Yusof, N., Ismail, A. F. 2012.** Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93: 1-13.

**Zhai, J., Cui, H., Yang, R. 1997.** DNA based biosensors. *Biotechnology Advances*, 15(1): 43-58.

**Zhang, J., Wang, L., Liu, F., Meng, X., Mao, J., Xiao, F. S. 2015.** Enhanced catalytic performance in dehydration of sorbitol to isosorbide over a superhydrophobic mesoporous acid catalyst. *Catalysis Today*, 242: 249-254.

**Zhang, L., Aboagye, A., Kelkar, A., Lai, C., Fong, H. 2014.** A review: Carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications. *Journal of Materials Science*, 49(2): 463-480.

**Zhang, W. X., Wang, Y. Z., Sun, C. F. 2007.** Characterization on oxidative stabilization of polyacrylonitrile nanofibers prepared by electrospinning. *Journal of Polymer Research*, 14(6): 467-474.

**Zhou, H., Shi, Z., Wan, X., Fang, H., Yu, D.-G., Chen, X., Liu, P. 2019.** The Relationships between Process Parameters and Polymeric Nanofibers Fabricated Using a Modified Coaxial Electrospinning. *Nanomaterials*, 9(6): 843.

**Zhu, G., Zhao, L. Y., Zhu, L. T., Deng, X. Y., Chen, W. L. 2017.** Effect of Experimental Parameters on Nanofiber Diameter from Electrospinning with Wire Electrodes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 230.

**Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B. S., Chu, B. 2002.** Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, 43(16): 4403-4412.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Seval AYDIN  
Doğum yeri ve Tarihi : Kırcaali/BULGARİSTAN - 08.09.1988  
Yabancı Dili : İngilizce  
Eğitim Durumu :  
Lise : Çelebi Mehmet Lisesi (2003-2007)  
Lisans : Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Fakültesi,  
Kimya Bölümü (2009-2013)  
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı (2015-halen)  
Çalıştığı Kurum : MEB – Ücretli Öğretmenlik, Barutçu Tekstil-İşletme  
Mühendisliği  
İletişim (e-posta) : sevalaydin@gmail.com

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Seval AYDIN
Tez Adı	SÜLFÜRİK ASİTLE KATALİZLENMİŞ POLİAKRİLONİTRİL NANOLİFLERİN OKSİDATİF STABİLİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL SENSÖR OLARAK KULLANIMI
Enstitü	Fen Bilimleri
Anabilim Dalı	Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı
Tez Türü	Özgün
Tez Danışman(lar)ı	Doç. Dr. Yakup AYKUT
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) izni	<input checked="" type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin veriyorum  <input type="checkbox"/> Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin % 10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum  <input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin vermiyorum
Yayımlama izni	<input checked="" type="checkbox"/> Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin veriyorum

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Bursa Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih :26/09/2019

İmza :