T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FONKSİYONEL İNCE FİLMLERİN KİMYASAL KARARLILIĞININ QCM-D TEKNİĞİ ile İNCELENMESİ

Eymen KONYALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2021

Bu çalışma, 12.07.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZI(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Atıf KOCA
Marmara Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimin boyunca bilgi ve tecrübeleri ile çalışmalarıma değer katan, her daim desteğini hissettiğim, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca sağladığı imkânlar, destekler ve tüm yardımları için saygıdeğer hocam Prof. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER'e ve Dr. Öğr. Üyesi Hasan ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Yardımlarını, tecrübe ve bilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen, birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum çok sevgili arkadaşlarım Arş. Gör. Ayça ERGÜN ve Kimya Yük. Müh. Hacer Yeşim CENGİZ'e bu süreç boyunca tüm destekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans dönemimde tanıştığım ve her birini tanımaktan mutluluk duyduğum,her konuda bana destek olan sevgili arkadaşlarım Kimya Yük. Müh. Emine Elif OCAKÇI'ya ve Ecem ÇİFTÇİOĞLU'na, fikir ve önerileri ile bu süreçte yanımda olan Kimya Yük. Müh. Merve ARSLAN, Arş. Gör. Oğuz YÜCEL ve Kimya Yük. Müh. Büşra KAYA'ya teşekkür ederim.

Tez dönemimde, tecrübesiyle destek olan ve hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen Yük. Müh. Can Burak DANIŞMAN'a teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca aldığım her kararda ve konuda beni koşulsuz destekleyen, her daim bana güvenen ve inanan, dünyadaki en büyük şansım olan sevgili anneme ve babama bana sundukları tüm imkânlar ve hissettirdikleri sonsuz sevgi için teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Temmuz 2021 Eymen KONYALI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **xiv**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvi**
SUMMARY ..... **xviii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **4**
2.1.İNCE FİLM TEKNOLOJİSİ 4
2.2. İNCE FİLM ÜRETİM YÖNTEMLERİ 4
2.2.1. Kimyasal Yöntemler ile İnce Film Üretim Metotları 5
2.2.1.1. Kimyasal Buhar Birikimi *5*
2.2.1.2. Sol-Jel Metodu *6*
2.2.2. Fiziksel Yöntemler ile İnce Film Üretim Metotları 7
2.2.2.1. Isıl Buharlaştırma Yöntemleri *7*
2.2.2.2. Püskürtme Yöntemi *7*
2.2.3. İleri/Gelişmiş Yöntemler ile İnce Film Üretim Yöntemleri 9
2.2.3.1. ALD-Atomik Tabaka Birikim Yöntemi *9*
2.2.3.2. Elektron Işın Yöntemi *10*
2.3.POLİELEKTROLİT ÇOK TABAKALI İNCE FİLMLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ 11
2.3.1. Langmuir Blodget (LB) 11
2.3.2. Layer-by-Layer (LbL) 13
2.3.2.1. Sprey Kaplama *14*
2.3.2.2. Döndürerek Kaplama *14*
2.3.2.3. Daldırarak Kaplama *15*
2.4. QCM-D (KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS DİSSİPASYON) 17
2.5. LBL İNCE FİLMLERİN KİMYASAL KARARLILIĞI 18
3. MALZEME VE YÖNTEM **22**

3.1. KİMYASAL MALZEMELER 22
3.2. KULLANILAN POLİELEKTROLİTLERİN KİMYASAL YAPISI VE ÖZELLİKLERİ 23
3.2.1. Katyonik Polielektrolitler 23
3.2.2. Anyonik Polielektrolitler 23
3.3. KULLANILAN POLİELEKTROLİT ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI 24
3.4. QCM-D CİHAZI İLE KÜTLE ANALİZİ 24
3.4.1. LbL Film Gelişiminin QCM-D Tekniği ile Belirlenmesi 25
3.4.2. LbL İnce Filmlerin Kimyasal Kararlılıkların QCM-D Tekniği ile Belirlenmesi 27
3.5. DALDIRARAK KAPLAMA İLE LBL ÇOK TABAKALI FONKSİYONEL İNCE FİLMLERİN OLUŞTURULMASI 27
3.6.TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) ANALİZLERİ 29
3.7. YÜZEY TEMAS AÇISI (Ɵ) ANALİZİ 29
4. BULGULAR 31
4.1. GENEL KISIM 31
4.2. QCM-D ANALİZ SONUÇLARI 31
4.2.1. 4,5 ve 5 Çift Tabakalı Fonksiyonel İnce Filmlerin Gelişiminin Takibi 32
4.2.1.1. $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ Gelişimin Takibi için ΔF, ΔD ve ΔM/A Grafikleri 32
4.2.1.2.$(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ Gelişimin Takibi için ΔF, ΔD ve ΔM/A Grafikleri 34
4.2.1.3. $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$ Gelişimin Takibi için ΔF, ΔD ve ΔM/A Grafikleri 35
4.2.1.4. $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$ Gelişimin Takibi için ΔF, ΔD ve ΔM/A Grafikleri 36
4.2.1.5. $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ Gelişimin Takibi için ΔF, ΔD ve ΔM/A Grafikleri 38
4.2.1.6. $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PAA)_5$ Gelişimin Takibi için ΔF, ΔD ve ΔM/A Grafikleri 39
4.2.2. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin Kimyasal Kararlılığının Takibi 41
4.2.2.1. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin Monovalent Tuzlara (NaCl) Karşı Kimyasal Kararlılıklarının QCM-D ile Takibi 42
4.2.2.2. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin Divalent Tuzlara ($MgCl_2$) Karşı Kimyasal Kararlılıklarının QCM-D ile Takibi 56
4.2.2.3. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin Sodyumhipoklorit (NaOCl) Karşı Kimyasal Kararlılıklarının QCM-D ile Takibi 71

4.2.2.4. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin PBS'e Karşı Kimyasal Kararlılıklarının QCM-D ile Takibi *83*

4.2.2.5. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin İyonik sıvı (1Etil-3-Metilimidazolyum Bromür) Çözeltisine Karşı Kimyasal Kararlılıklarının QCM-D ile Takibi *90*

4.2.2.6. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin Metanol'e Karşı Kimyasal Kararlılıklarının QCM-D ile Takibi *97*

4.2.2.7. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin Heptan'a Karşı Kimyasal Kararlılığını QCM-D ile Takibi *100*

4.3. TEMAS AÇISI SONUÇLARI 102

4.4. SEM ANALİZ SONUÇLARI 108

5. TARTIŞMA VE SONUÇ 112

5.1. QCM-D ANALİZİ SONUÇLARI 112

5.2. TEMAS AÇISI SONUÇLARI 120

5.3. SEM ANALİZİ SONUÇLARI 121

6. KAYNAKLAR 123

7. ÖZGEÇMİŞ 130

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Amfifilik molekül gösterimi. 11

Şekil 2.2:LB metodu ile su içerisinde substrat üzerinde ince film oluşumunun gösterimi. 12

Şekil 2.3: Daldırarak kaplama yöntemi gösterimi.....16

Şekil 3.1: Katyonik polielektrolitler: (a) poli (alilamin hidroklorür) (PAH), (b) dallanmış yapılı polietilenimin, (c) kitosan. 23

Şekil 3.2: Anyonik polielektrolitler: (a) poli (stiren sülfonat) sodyum tuzu (PSS) (b) poli (akrilik asit) (PAA). 23

Şekil 3.3: MilliQ Water ultra saf su cihazı. 24

Şekil 3.4: QCM-D cihaz gösterimi (1) UV ozon ünitesi (2) Elektronik ünite (3) Hücre platformu (4) Peristaltik pompa (5) QSoft 401 Yazılımı. 25

Şekil 3.5: KSV Dip-Coater cihazı 28

Şekil 3.6: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Cihazı gösterimi. 29

Şekil 3.7: KSV Attension THETA yüzey temas açısı cihazı 30

Şekil 3.8: Yüzey temas açısı ölçümü. 30

Şekil 4.1:(a) $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ filmlerin zamana karşı ΔF-D grafiği. **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ filmlerin kütle değişim grafiği. 32

Şekil 4.2: (a) $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerin zamana karşı ΔF -D grafiği. **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerin kütle değişim grafiği. 33

Şekil 4.3:(a) $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ filmlerin kütle değişim grafiği. 34

Şekil 4.4:(a) $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerin kütle değişim grafiği. 35

Şekil 4.5:(a) $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ filmlerin kütle değişim grafiği. 35

Şekil 4.6:(a) $(PEI\text{-}PSS)_5$ filmlerin zamana karşı ΔF- ΔD grafiği. **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_5$ filmlerin kütle değişim grafiği. 36

Şekil 4.7: (a)$(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)(**$(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ filmlerin kütle değişim grafiği. 37

Şekil 4.8:(a) $(PEI\text{-}PAA)_5$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(PEI\text{-}PAA)_5$ filmlerin kütle değişim grafiği. 37

Şekil 4.9:(a) $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$ filmlerin kütle değişim grafiği. 39

Şekil 4.10:(a) (CHI-PSS)5 filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)** (CHI-PSS)5 filmlerin kütle değişim grafiği. 39

Şekil 4.11:(a)$(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)**$(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ filmlerin kütle değişim grafiği. 40

Şekil 4.12:(a)$(CHI\text{-}PAA)_5$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(CHI\text{-}PAA)_5$ filmlerin kütle değişim grafiği. 41

Şekil 4.13:(a) $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 43

Şekil 4.14:(a) $(PAH\text{-}PSS)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 43

Şekil 4.15:(a) $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 45

Şekil 4.16:(a) $(PAH\text{-}PAA)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PAA)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 46

Şekil 4.17:(a) $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 48

Şekil 4.18:(a) $(PEI\text{-}PSS)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 48

Şekil 4.19.(a) $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 50

Şekil 4.20:(a) $(PEI\text{-}PAA)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PAA)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 51

Şekil 4.21:(a) $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 52

Şekil 4.22:(a) $(CHI\text{-}PSS)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 52

Şekil 4.23:(a) $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 54

Şekil 4.24:(a) (CHI-PAA)$_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (CHI-PAA)$_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 55

Şekil 4.25:(a) (PAH-PSS)$_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (PAH-PSS)$_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 57

Şekil 4.26:(a) (PAH-PSS)$_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (PAH-PSS)$_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 57

Şekil 4.27:(a) (PAH-PAA)$_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (PAH-PAA)$_{4,5}$'un $MgCl_2$ karşı çözeltisine ΔM/A grafiği. 59

Şekil 4.28:(a) (PAH-PAA)$_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (PAH-PAA)$_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 60

Şekil 4.29:(a) (PEI-PSS)$_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (PEI-PSS)$_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 62

Şekil 4.30:(a) (PEI-PSS)$_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (PEI-PSS)$_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 62

Şekil 4.31:(a) (PEI-PAA)$_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (PEI-PAA)$_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 64

Şekil 4.32:(a) (PEI-PAA)$_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (PEI-PAA)$_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 65

Şekil 4.33:(a) (CHI-PSS)$_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (CHI-PSS)$_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 67

Şekil 4.34:(a) (CHI-PSS)$_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (CHI-PSS)$_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 67

Şekil 4.35:(a) (CHI-PAA)$_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (CHI-PAA)$_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 69

Şekil 4.36:(a) (CHI-PAA)$_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (CHI-PAA)$_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 69

Şekil 4.37:(a) (PAH-PSS)$_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (PAH-PSS)$_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 72

Şekil 4.38:(a) (PAH-PSS)$_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (PAH-PSS)$_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 72

Şekil 4.39:(a) (PAH-PAA)$_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (PAH-PAA)$_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 74

Şekil 4.40:(a) (PAH-PAA)$_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (PAH-PAA)$_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 74

Şekil 4.41:(a) $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.....76

Şekil 4.42:(a) $(PEI\text{-}PSS)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 76

Şekil 4.43:(a) $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.....78

Şekil 4.44:(a) $(PEI\text{-}PAA)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PAA)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 78

Şekil 4.45:(a) $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.....80

Şekil 4.46:(a) $(CHI\text{-}PSS)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 81

Şekil 4.47:(a) $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.....82

Şekil 4.48:(a) $(CHI\text{-}PAA)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PAA)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 82

Şekil 4.49:(a) $(PAH\text{-}PSS)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 84

Şekil 4.50:(a) $(PAH\text{-}PAA)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PAA)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 85

Şekil 4.51:(a) $(PEI\text{-}PSS)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 86

Şekil 4.52:(a) $(PEI\text{-}PAA)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PAA)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 87

Şekil 4.53:(a) $(CHI\text{-}PSS)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 88

Şekil 4.54:(a) $(CHI\text{-}PAA)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PAA)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔM/A grafiği. 89

Şekil 4.55:(a) $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı kütle değişim grafiği.....90

Şekil 4.56:(a) $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı kütle değişim grafiği.....92

Şekil 4.57:(a) $(PEI\text{-}PSS)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı kütle değişim grafiği.....93

Şekil 4.58:(a) (PEI-PAA)$_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı ΔF- D grafiği. **(b)** (PEI-PAA)$_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı kütle değişim grafiği. 94

Şekil 4.59:(a) (CHI-PSS)$_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı ΔF- D grafiği. **(b)** (CHI-PSS)$_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı kütle değişim grafiği.....95

Şekil 4.60:(a) (CHI-PAA)$_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı ΔF- D grafiği. **(b)** (CHI-PAA)$_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı kütle değişim grafiği.....96

Şekil 4.61: (a) (PAH-PSS)$_5$ filmlerin metanole karşı ΔF- D grafiği, **(b)** (PAH-PSS)$_5$ filmlerin metanole karşı kütle değişim grafiği. 98

Şekil 4.62:(a) (CHI-PSS)$_5$ filmlerin metanole karşı ΔF- D grafiği, **(b)** (CHI-PSS)$_5$ filmlerin metanole karşı kütle değişim grafiği. 99

Şekil 4.63:(a) (PAH-PSS)$_5$ filmlerin heptana karşı ΔF- D grafiği, **(b)** (PAH-PSS)$_5$ filmlerin heptana karşı kütle değişim grafiği.....100

Şekil 4.64:(a) (CHI-PSS)$_5$ filmlerin heptana karşı ΔF- D grafiği, **(b)** (CHI-PSS)$_5$ filmlerin heptana karşı kütle değişim grafiği.....101

Şekil 4.65: (PAH-PSS)$_5$'in temas açısı fotoğrafı. 103

Şekil 4.66: (CHI-PSS) $_5$'in temas açısı fotoğrafı.....103

Şekil 4.67: (PAH-PSS)$_5$'in NaCl geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı. 104

Şekil 4.68: (PAH-PSS)$_5$'in NaCl geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı. 104

Şekil 4.69: (PAH-PSS)$_5$'den %2,5'lik NaOCl çözeltisi geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı. 105

Şekil 4.70: (CHI-PSS)$_5$'den %2,5'lik NaOCl çözeltisi geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı. 105

Şekil 4.71: (PAH-PSS)$_5$'den iyonik sıvı çözeltisi geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı. 106

Şekil 4.72: (CHI-PSS)$_5$'den iyonik sıvı çözeltisi geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı. 106

Şekil 4.73: (PAH-PSS)$_5$'den PBS çözeltisi geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı. 107

Şekil 4.74: (CHI -PSS)$_5$'den PBS geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı. 107

Şekil 4.75:(a) (PAH-PSS)$_5$'in 10.000x yüzey görüntüsü. (b) (CHI-PSS)$_5$'in10.000x yüzey görüntüsü.....108

Şekil 4.76: (a) (PAH-PSS)$_5$'in NaCl'e karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü. **(b)** (CHI-PSS)$_5$'in NaCl'e karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü. 109

Şekil 4.77:(a) (PAH-PSS)$_5$'in NaOCl'e karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü. **(b)** (CHI-PSS)$_5$'in NaOCl'e karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü. 110

Şekil 4.78:(a) (PAH-PSS)$_5$'in iyonik sıvı çözeltisine karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü. **(b)** (CHI-PSS)$_5$'in iyonik sıvı çözeltisine karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü. 110

Şekil 4.79: (a) (PAH-PSS)5'in PBS çözeltisine karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü. **(b)** (CHI-PSS)5'in PBS çözeltisine karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü.....111

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1: Kimyasal Malzeme Listesi 22

Tablo 3.2: QCM-D tekniği ile polikatyonik ve polianyonik çözeltilerden hazırlanan ince film tabakalarının kısaltmaları.....26

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
ΔF	: Frekans Değişimi
ΔD	: Dissipasyon Değişimi
ΔM	: Kütle Değişimi
n	: QCM-D Cihazında kullanılan harmonik sayısı
θ	: Temas Açısı
Δt	: Süre
A	: İnce Film Yüzey Alanı

Kısaltmalar	Açıklama
QCM-D	: Kuartz Kristal Mikrobalans-Dissipasyon
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
LbL	: Tabakalı Kaplama (Layer-by-Layer)
PAH	: Poli(alilamin hidroklorür)
CHI	: Kitosan
PEI	: Polietilenimin
PAA	: Poli(akrilik asit)
PSS	: Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FONKSİYONEL İNCE FİLMLERİN KİMYASAL KARARLILIĞININ QCM-D TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

Eymen KONYALI

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Son yıllarda fonksiyonel ince film teknolojisinin, kontrol edilebilir özelliklere sahip nano ölçekli yüzey kaplamaların hazırlanmasında kullanımı yaygın hale gelmiştir. İnce film üretim yöntemleri arasında yaygın olarak kullanılan LbL yöntemi, zıt yüklü polielektrolitlerin yüklü bir yüzey üzerinde birbirini izleyen sıralı adsorpsiyonunu temel almaktadır. LbL yöntemi ile hazırlanan ince filmlerin mekanik ve kimyasal kararlılığının farklı parametrelere bağlı olarak değişmesi araştırılması gereken konular arasında yer almaktadır. Tez kapsamında, Kuartz Kristal Mikrobalans Dissipasyon (QCM-D) tekniği ile LbL ince filmlerin kimyasal kararlılıklarının incelenmesi hedeflenmektedir. Bu amaçla, pozitif yüklü polielektrolitler olarak poli(allilamin)hidroklorür (PAH), kitosan (CHI) ve poli(etilenimin) (PEI); negatif yüklü polielektrolitler olarak ise poli(stiren sülfonat sodyum tuzu) (PSS) ve poli(akrilik asit) (PAA) kullanılarak LbL yöntemi ile üretilen çok tabakalı ince filmlerin, farklı kimyasallara (NaCl, NaOCl, $MgCl_2$, PBS ve iyonik sıvı (1-etil-3-metilimidazolyum bromür), metanol ve heptan) karşı kararlılıkları QCM-D tekniği ile incelenmiştir.

Tez çalışmasında, PAH-PSS ve PAH-PAA'dan hazırlanan LbL filmlerin monovalent NaCl, divalent $MgCl_2$, bir tuz karışımı olan PBS ve kuvvetli polar karakterde iyonik sıvıya karşı yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmasına karşın CHI-PSS'den hazırlanan filmlerin ise bu kimyasalların konsantrasyonlarına bağlı olarak çok tabaka bozunmasına uğradığı belirlenmiştir. Ayrıca, PAH-PSS ve PAH-PAA'dan hazırlanan yapılar dışındaki LbL filmlerin bir yükseltgen olan NaOCl'e karşı kararsız olduğu ve çok tabaka bozunmasının meydana geldiği tespit

edilmiştir. Diğer taraftan, PAH-PSS ve CHI-PSS'in metanol ve heptan gibi farklı polariteye sahip çözücülere maruz bırakılması durumunda, çok tabakalarda herhangi bir dekompozisyon olmasa bile özellikle metanolle muamele edilen LbL ince filmlerde şişme meydana geldiği saptanmıştır. Çalışmalarda tuz yüklemesi aşamasında iyonların çok tabakalar arasına hızlı difüzyonuna bağlı olarak dissipasyon değişimleri (ΔD) belirgin oranda artmış, ardından ultra saf su ile yıkama durumunda genelde başlangıç değerlerine geri dönmüştür. ΔD değerlerindeki bu değişimlerin kullanılan polielektrolit türü ve yüzey yüküne bağlı olması kadar maruz bırakılan çözeltinin iyonik kuvvetine ve LbL ince film ile çözücü arasındaki etkileşimlere bağlı olduğu değerlendirilmiştir. Hazırlanan ince filmlerin yüzeylerinin beklenildiği şekilde hidrofilik olduğu, özellikle NaOCl'e maruz bırakılan LbL film yüzeylerinin temas açısı değerlerinin belirgin oranda düştüğü tespit edilmiştir. SEM analizlerinde ise filmin yüzeyinde polielektrolit kompleks oluşumuna atfedilebilen elyafımsı yapılar gözlenmiş olup, tuz yüklenme ve yıkama işlemi sonrasında ya yüzeyde biriken tuz kaynaklı parçacıkların varlığı ya da CHI-PSS gibi kimyasal kararlılığı düşük filmlerde bulutumsu çok tabaka bozunması gözlenmiştir.

Sonuç olarak tez kapsamında, kullanılan polielekrolit türüne ve yüzey yüküne bağlı olarak kimyasal kararlılığı ve viskoelastik özellikleri kontrol edilebilen filmler başarıyla hazırlanmış, farklı polarite ve iyonik kuvvete sahip kimyasallara karşı çok tabaka dayanımları yenilikçi bir yaklaşım olan QCM-D analizleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçların hem bilimsel çalışmalara hem de endüstriyel uygulamalara katkı sağlaması beklenmektedir.

Temmuz 2021, 149 sayfa.

Anahtar kelimeler: Fonksiyonel İnce Film, Kimyasal Kararlılık, LbL, QCM-D

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION of THE CHEMICAL STABILITY of FUNCTIONAL THIN FILMS by QCM-D TECHNIQUE

Eymen KONYALI

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

In recent years, functional thin film technology has become widespread in the preparation of nanoscale surface coatings with controllable properties. LbL method, which is one of the most widely used thin film preparation methods, is based on the sequential adsorption of oppositely charged polyelectrolytes on a charged surface. Changing the mechanical and chemical stability of thin films prepared by LbL method depending on different parameters is among the subjects that need to be investigated. Within the scope of the thesis, it is aimed to examine the chemical stabilities of thin films using Quartz Crystal Microbalance Dissipation (QCM-D) technique. For this purpose, the stability of multilayer thin films, which is produced by LbL method using poly(allylamine)hydrochloride (PAH), chitosan (CHI) and poly(ethyleneimine) (PEI) as positively charged polyelectrolytes; poly(styrene sulfonate sodium salt) (PSS) and poly(acrylic acid) as negatively charged polyelectrolytes, against to different chemicals (NaCl, NaOCl, $MgCl_2$, PBS and ionic liquid (1Ethyl-3-Methylimidazolium Bromide), methanol and heptane was investigated using QCM-D technique.

Within the scope of the thesis, LbL films prepared from PAH-PSS and PAH-PAA have high chemical stability against monovalent NaCl, divalent $MgCl_2$, PBS which is a salt mixture, and strongly polar ionic liquid, whereas the films prepared from CHI-PSS do not. It was determined that the chemicals were subjected to multilayer degradation depending on their concentrations. In addition, it was determined that the films other than the structures prepared from PAH-PSS and PAH-PAA were unstable to NaOCl, an oxidizer, and underwent multilayer degradation. On the other hand, when PAH-PSS and CHI-PSS were exposed to solvents in different polarity

such as methanol and heptane, swelling occurred especially in methanol-treated LbL thin films, even if there was no decomposition in the multilayers. In the studies, the dissipation changes (ΔD) significantly increased due to the rapid diffusion of ions between the multilayers during the salt loading stage, and then generally returned to the initial values in the case of washing with ultrapure water. It was determined that these changes in ΔD values depend on the type of polyelectrolyte used and the surface charge, as well as the ionic strength of the exposed solution and the interactions between the LbL thin film and the solvent. Besides, it was determined that the surfaces of the prepared thin films were hydrophilic as expected, and the contact angle values of the LbL film surfaces exposed to NaOCl dramatically decreased. On the other hand, in SEM analyzes, fibrous structures attributed to polyelectrolyte complex formation were observed on the surface of the film, and either the presence of salt-based particles deposited on the surface after salt loading and washing, or cloudy multilayer degradation in the films with low chemical stability such as CHI-PSS was monitored.

As a result, within the scope of the thesis, films with controllable chemical stability and viscoelastic properties were successfully prepared, and their multilayer strengths against chemicals using different polarities and ionic strengths were investigated with an innovative approach, QCM-D analysis. It is expected that the results obtained will contribute to both scientific studies and industrial applications.

July 2021, 149 pages.

Keywords: Functional Thin Films, Chemical Stability, LbL, QCM-D

1. GİRİŞ

Son yıllarda, teknolojik gelişmeler doğrultusunda artan ihtiyaçlarla birlikte ince film teknolojisi, farklı endüstriyel uygulamalarda daha yenilikçi malzeme tasarımlarında ve daha verimli cihazların hazırlanmasında büyük ilgi çekmektedir. İnce film teknolojisi, substrat olarak adlandırılan destek tabakaya uygulanan ve kalınlığı yaklaşık 1μm'den daha az, kaplandığı yüzeyin bulunduğu ortam veya dış etkileşimlerle fizikokimyasal özelliklerinin değiştiren malzemelerin geliştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu konudaki Ar-Ge faaliyetleri tüm hızıyla devam etmektedir [1]. Bunun yanı sıra, çeşitli yüzeylerin korunması ve daha fonksiyonel hale getirilmesi için de ince film teknolojileri tercih edilmektedir.

İnce film üretim teknolojileri farklı şekillerde uygulanmaktadır. Bunlar; ısıl buharlaştırma, moleküler ışın epitaksi, ısıl püskürtme ve reaktif püskürtme gibi fiziksel yöntemlerin [2] yanı sıra polimer esaslı ince filmlerin hazırlanması için ise daldırarak kaplama, sprey kaplama, döndürerek kaplama veya elektro-polimerizasyon gibi çeşitli yöntemler kullanılabilmektedir. Polimer esaslı ince film üretim yöntemlerinde tabakalı kaplama (Layer-by-Layer (LbL)) tekniği ise uygulama kolaylığı, çok yönlü olması ve nano boyutlarda kontrol edilebilir kalınlıklarda filmlerin hazırlanmasına olanak sağlaması nedeniyle büyük ilgi görmektedir [3, 4]. LbL yöntemi kullanılarak oluşturulan fonksiyonel ince filmler; ayırma uygulamaları, [5, 6], kendi kendini yenileyebilen malzemeler [7], biyomedikal malzemeler [8] ve farklı elektrokimyasal sistemlerde elektrot/elektrolit tasarımları gibi çeşitli endüstriyel alanlarda kullanımı bulunmaktadır.

LbL tekniği ile ince film üretim yöntemi, temel olarak zıt yüklü polielektrolitlerin, elektrostatik kuvvetler ve/veya hidrojen bağlarının etkisi ile destek tabaka üzerine sıralı adsorpsiyonunu temel almaktadır [9]. LbL yöntemi nano ölçeklerde ayarlanabilir özelliklere sahip özel film hazırlama tekniğidir [10].

Polielektrolit çiftlerinden LbL tekniği ile oluşturulan fonksiyonel ince filmlerin tabakalaşma davranışlarının incelenmesi için piezoelektrik etkiye dayanan Kuartz Kristal Mikrobalans-Dissipasyon (QCM-D) tekniği son yıllarda kullanılmaktadır. Bu teknik, LbL yöntemi oluşturulan ince filmlerin tabakalaşma davranışlarının incelenmesinin yanı sıra viskoelastik özelliklerinin incelenmesine de olanak sağlamaktadır [11-12].

LbL yöntemi ile hazırlanan ince filmlerde önemli birçok avantajın yanı sıra hazırlanan ince filmlerin mekanik ve kimyasal kararlılığının farklı parametrelere bağlı olarak değişmesi araştırılması gereken konular arasında yer almaktadır. Bu kapsamda, LbL ince filmlerin pH, tabaka sayısı ve dolayısıyla polielektrolit çiftlerinin etkileşimlerine bağlı olarak kimyasal kararlılıklarının araştırılması gerekmektedir. QCM-D tekniği gibi yeni ve teknolojik bir yaklaşımın, ekonomik ve pratik bir yöntem olan LbL tekniği ile ince film oluşumu ve farklı kimyasallara kararlılığının incelenmesi için yapılan çalışma sayısı literatürde oldukça sınırlıdır.

Bu çalışmalar ışığında, literatürdeki boşluğu doldurmak için farklı polar ve apolar yapılı çözücülerin ve çeşitli metal tuzlarını içeren sulu çözeltilerin LbL çok tabakalı yapının kimyasal kararlılığı üzerine etkilerini araştırmak için tez kapsamındaki çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda, LbL ince filmlerin hazırlanmasında pozitif yüklü polielektrolitler olarak poli(allilamin)hidroklorür (PAH), kitosan (CHI) ve poli(etilenimin) (PEI); negatif yüklü polielektrolitler olarak ise poli(stiren sülfonat sodyum tuzu) (PSS) ve poli(akrilik asit) (PAA) kullanılarak 4,5 ve 5 çift tabakalı PAH-PSS, PAH-PAA, PEI-PSS, PEI-PAA, CHI-PSS, CHI-PAA ’dan ince filmler hazırlanmış olup, polar ve apolar çözücüler olarak sırasıyla metanol ve heptana karşı kimyasal kararlılığı QCM-D tekniği ile araştırılmıştır. Ayrıca hazırlanan LbL filmlerin monovalent ve divalent tuzlar olarak NaCl ve $MgCl_2$’ye ve kuvvetli iyonik tuzlar olarak PBS ve iyonik sıvıya karşı kimyasal kararlılıkları da incelenmiştir. Bunlara ek olarak, hazırlanan LbL ince filmlerin hem iyonik karaktere hem de oksidatif özelliğe sahip NaOCl’e karşı kimyasal kararlılıkları da belirlenmiştir. Bunlara ek olarak, söz konusu bu kimyasalların LbL çok tabaka yapısının viskoelastiklik, su ile ıslanabilirlik ve morfolojisi üzerine etkileri araştırılmıştır.

Özetle, monovalent NaCl, divalent $MgCl_2$, bir tuz karışımı olan PBS ve kuvvetli polar karakterde iyonik sıvıya karşı PAH-PSS ve PAH-PAA’dan hazırlanan LbL filmlerin yüksek kimyasal kararlılığa sahipken, CHI-PSS’den hazırlanan filmde ise çok tabaka bozunmasının meydana geldiği belirlenmiştir. Sudaki tuz çözeltilerinin iyonlarının polielektrolit kompleks içerisindeki iyonik gruplarla etkileşimine bağlı olarak söz konusu bu çok tabaka degradasyonlarının oluştuğu değerlendirilmiştir. Ayrıca, PAH-PSS ve PAH-PAA’dan hazırlanan yapılar dışındaki filmlerin hem iyonik karaktere hem de yükseltgen özelliğe sahip NaOCl’e karşı kararsız olduğu ve çok tabaka bozunmasına uğradığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan, kimyasal kararlılığı en yüksek ve en düşük olarak saptanan PAH-PSS ve CHI-PSS’in

metanol ve heptana maruz bırakılması durumunda, çok tabakalarda herhangi bir dekompozisyon olmasa bile özellikle metanole maruz bırakılan LbL ince filmlerde şişme meydana geldiği tespit edilmiştir. Çalışmalarda dikkat çeken diğer bir sonuç, tuz yüklemesi durumunda iyonların çok tabakalar arasına hızlı difüzyonuna bağlı olarak dissipasyon değişimlerinin (ΔD) belirgin oranda artmasına takiben ultra saf su ile yıkama durumunda genelde başlangıç değerlerine geri dönmektedir. ΔD değerlerindeki bu değişimlerin kullanılan polielektrolit türü ve yüzey yüküne bağlı olması kadar maruz bırakılan çözeltinin iyonik kuvvetine ve LbL ince film ile çözücü arasındaki etkileşimlerinden etkilendiği tespit edilmiştir. Özellikle PAH-PSS ve CHI-PSS'den hazırlanan filmlerin metanol karşısındaki yüksek ΔD değerleri, bu filmlerin metanol içerisinde şişmeye uğradığı şeklinde değerlendirilmiştir.

Hazırlanan ince filmlerin su ile ıslanabilirliklerinin tespiti için gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinde beklendiği şekilde yüzeyin hidrofilik karakterde olduğu, bazı filmlerde yüklenen tuzun su ile yıkansa dahi belli oranda çok tabaka yapısında hapsolmasına bağlı olarak temas açısı değerlerinin daha da düşerek su ile ıslanabilirlik özelliğinin geliştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, PAH-PSS ve CHI-PSS filmlerin kuvvetli bir yükseltgen olan NaOCl'ye maruz bırakılmasının yüzeyin temas açısı değerlerini belirgin oranda düşürdüğü saptanmıştır.

Hazırlanan LbL çok tabakalı filmlerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi için gerçekleştirilen SEM analizlerinde filmin yüzeyinde polielektrolit kompleks oluşumuna atfedilebilen elyafımsı yapıların varlığı gözlenmiş olup, tuz yüklenip yıkama işlemi sonrasında ya yüzeyde biriken tuz kaynaklı parçacıkların varlığı ya da CHI-PSS gibi kimyasal kararlılığı düşük filmlerde bulutumsu çok tabaka bozunmaları tespit edilmiştir.

Sonuç olarak tez kapsamında, kullanılan polielekrolit türüne ve yüzey yüküne bağlı olarak kimyasal kararlılığı ve viskoelastik özellikleri kontrol edilebilen filmlerin başarıyla hazırlanabildiği gösterilmiştir. Kimyasallara karşı dayanımlarının yenilikçi bir yaklaşım olan QCM-D analizi ile araştırılmasının hem akademik çalışmalarda hem de sektörel uygulamalara katkı sağlaması beklenmektedir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.İNCE FİLM TEKNOLOJİSİ

İnce filmler kalınlıkları genellikle 1μm'nin altında olan, atomik ve moleküler etkileşimler sayesinde yüzey üzerine kaplanan malzemeler olup, kaplandıkları yüzeyin kimyasal, ısıl, optik, iletkenlik vb. fiziksel özelliklerini iyileştirmektedir [7, 13]. Fonksiyonel ince film teknolojisi; nano ölçeklerde, bileşenlerin yapısının ve etkileşiminin hassas bir şekilde kontrol edilmesine izin vererek, istenilen spesifik özelliklere sahip nano ölçeklerde yüzey kaplamalarının elde edilmesinde kullanılan bir teknolojidir. Günümüzde yüzey etkileşimlerinin ve özelliklerinin kontrol edilmesine olanak sağlayan fonksiyonel ince film teknolojisinin kullanılması ile biyo uyumlu filmlerin üretimi, kontrollü ilaç salınım teknolojisinin geliştirilmesi, koloidal çözeltilerin ve partikül dispersiyonlarının stabilizasyonu, flokülasyon işlemleri, korozyon önleyici yüzeylerin imalatı gibi farklı teknolojik ve endüstriyel uygulamaların gelişmesine katkı sağlamaktadır [14]. Ultra ince çok tabakalı filmler; sensörler, entegre optikler, sürtünmeyi azaltan kaplamalar, biyolojik yüzeyler, ışık yayan cihazlar (LED'ler) veya yüzey yönlendirme katmanı gibi geniş uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir [15]. Gelişen teknoloji ile birlikte artan endüstriyel ihtiyaçlar sonrasında, ince film teknolojisi ile üretilen malzemelerin yüzey özelliklerinin kontrol edilebilir olmasının yanı sıra ekonomik ve hızlı bir yöntem olması mühendislik uygulamalarında kullanımının artışını desteklemektedir[16].

2.2. İNCE FİLM ÜRETİM YÖNTEMLERİ

İnce film üretim yöntemleri, pek çok bilimsel kaynakta farklı sınıflar altında kategorize edilmektedir. Bunlar arasında belirtilen sınıflandırma şekli en yaygın kullanıma sahip olandır. Yüzeyde biriktirme işleminin doğasına bağlı olarak kimyasal veya fiziksel olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Temel olarak kimyasal yöntemler; kimyasal buhar birikimi ve sol-jel gibi gaz fazı veya sıvı faz kimyasal reaksiyonları içerirken, fiziksel yöntemler genel olarak ısıl buharlaşma, moleküler ışın epitaksi, püskürtme, ısıl sprey kaplamalar ve reaktif püskürtme yöntemlerini içermektedir [2, 16]. Bu yöntemlerin yanı sıra; atomik tabaka birikimi (ALD), elektrokimyasal yöntemler ve elektron ışın yöntemleri de ileri/gelişmiş yüzey kaplama yöntemleri arsında yer almaktadır [17]. Ayrıca, polimer bazlı ince filmlerin hazırlanmasında ise LbL (Layer-by-Layer) veya LB (Langmiur Blodget) metodu ile daldırmalı kaplama (deep coating), sprey kaplama (sprey coating), döndürerek kaplama (spin coating) gibi yöntemler de

kullanılmaktadır [9]. Polielektrolit çözeltilerin yüzey üzerine adsorblanarak tabakalar halinde birikimi yoluyla ince film eldesi için kullanılan sprey kaplama yani püskürtme yolu ile kaplama metodu ilk olarak Schlenoff [18] tarafından, döndürerek kaplama metodu ise Hong [15]ve Wang [19] tarafından rapor edilmiştir. Hem döndürerek kaplama hem de spreylemeyle kaplamanın en önemli avantajı, az miktarda polielektrolit çözeltisi kullanılarak geniş yüzey alanlarının kaplanabilmesidir.

2.2.1. Kimyasal Yöntemler ile İnce Film Üretim Metotları

2.2.1.1. Kimyasal Buhar Birikimi

Kimyasal buhar birikimi (Chemical Vapor Deposition), özellikle yarı iletken malzemeler ve metalurji endüstrisindeki çeşitli uygulamalar için kullanılan ince film üretim yöntemidir. Gaz veya buhar fazında saf kimyasal işlemlerle ince film oluşumu kimyasal buhar birikimi ve termal oksidasyonu içermektedir [7]. Kimyasal buhar birikimi, buhar fazındaki kimyasal bileşenlerin ısıtılmış substrat üzerinde, katı bir tortu oluşturmak üzere reaksiyona girdiği bir sentez işlemi olarak tanımlanmaktadır [20]. Kimyasal buhar birikimi prosesinde enerji kaynağı olarak kullanılan ısı, ince film üretimi için hem başlatıcı hem de kontrol edilmesi gereken parametre olarak önemli bir rol oynamaktadır.

Kimyasal buhar birikimi ile ince film üretim yönteminde, kaplama yapılması amacıyla kullanılan malzemeler taşıyıcı gaz akımı yardımı ile gaz fazında reaktöre beslenerek vakum altında piroliz, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları, oksidasyon ve nitrürleme gibi çeşitli kimyasal reaksiyonlar yardımı ile substrat yüzeyine kaplanmaktadır. Kimyasal buhar birikimi yönteminde kullanılan cihaz; (i) reaktan kaynağı, (ii) reaktör, (iii) istim/egzoz gazı çıkışı olarak temelde 3 parçadan oluşmaktadır [20]. Kimyasal buhar birikim prosesinin uygulama amacına göre de yatay ve dikey reaktör tasarımları bulunmakta olup, dikey konfigürasyonda; reaktanlar üstten beslenirken, yatay konfigürasyonda; basit tasarımı ve çok sayıda silikon devre levhası barındırma yeteneği ile polikristalin silikon, dielektrikler ve pasivasyon filmlerinin üretimi için sıklıkla kullanılmaktadır [7, 16].

2.2.1.2. Sol-Jel Metodu

Temel olarak oksit malzemelerin sentezi için kullanılan Sol-Jel metodu ince film üretimi için kullanılan kimyasal yöntemler arasında yer almaktadır. Kelime anlamı olarak ‘sol’ 1-100nm boyutlarındaki çok küçük katı parçacıkların kolloidal halde dağılmış süspansiyonunu ifade ederken, ‘jel’ kelimesi ise sol yapısının viskoz jel yapısı veya katı malzeme yapısına dönüşümünü ifade etmektedir[7]. Sol-Jel işlemi sıvı fazda dağılmış bir kolloidal ağ yapısı oluşturmak için kolloid yapı oluşumu ve sol yapısının jelleşmesi ile karakterize edilmektedir. Sol-Jel yöntemi ile kaplama; inorganik kaplamalar ve inorganik-organik hibrit kaplamalar olmak üzere iki çeşitten oluşmaktadır. İnorganik kaplamalar; metal/silikon alkoksitlerin hidroliz ve polikondenzasyon metodu ile üretilirken, inorganik-organik hibrit kaplamalar ise organik olarak modifiye edilmiş silanların metal alkoksitler ile birlikte hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile veya polimerlerin seramik ağa bağımsız olarak eklenmesi yoluyla oluşturulmaktadır. İnorganik ve inorganik-organik hibrit nano kompozit Sol-Jel kaplama yötemi ile çizilme, aşınma direnci geliştirilmiş olan yüzeyler elde edilmiş olup, ticari olarak antibakteriyel yüzeyler, fotovoltik, kendi kendini temizleyebilen yüzeyler, süper hidrofilik ve süper hidrofobik yüzeyler, yansıma önleyici yüzeyler, korozyon direnci yüksek yüzeyler olarak uygulama alanları bulunmaktadır[21]. Sol-Jel metodu ile kaplama kalınlıkları moleküler düzeyde kontrol edilebilen; polimer, boya molekülleri, biyo moleküller, nano partiküller içeren çeşitli nano-kompozit filmlerin üretimini sağlamaktadır [10].

Sol-jel yöntemi; hidroliz, zincirler ve parçacıklar oluşumu için monomerlerin kondenzasyon ve polimerizasyonu, parçacıkların büyümesi ve polimer yapılarının aglomerasyonunı içeren dört temel adım üzerinden gerçekleşmekte olup, bu adımların tekrar edilmesi ile sıvı ortam (sol) içerisinde ağ yapısının meydana gelmesine bağlı olarak sol yapının jel fazına yada katı faza dönüşümü şeklinde gerçekleşmektedir [7]. Sol-Jel yönteminde hidroksil veya karboksil gruplarına sahip substrat yüzeyi alkoksit çözeltisine daldırıldıktan sonra yeterli miktarda organik çözelti ile durulanarak alkoksitlerin hidrolizasyonu gerçekleştirilmektedir. Böylece substrat yüzeyinde ultra ince metal oksit jel filmler hazırlanıp, aynı zamanda film yüzeyinde hidroksi grupları yeniden oluşturularak jel oluşumu için metal alkoksitlerin daha fazla kimyasal adsorpsiyonu için kullanılabilmektedir. Sol-Jel metodu ile ince film üretim metodu; titanyum, zirkonyum, alüminyum, silika, indiyum, kalay ve vanadyum metallerinin çeşitli alkoksitlerine uygulanabilmektedir [10].

2.2.2. Fiziksel Yöntemler ile İnce Film Üretim Metotları

2.2.2.1. Isıl Buharlaştırma Yöntemleri

Isıl buharlaştırma yöntemi, vakum altında ısıl etki sonucu buharlaşmış parçacıkların alt tabakaya hareket etmesi ile substrat yüzeyinde ince film oluşturması olarak özetlenebilmektedir [16, 22]. Isıl buharlaştırma yöntemi, uygulama kolaylığı ve basit olması bakımından fiziksel yöntemler ile ince film üretim metotları arasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem; kapalı bir sistem içinde ve vakum altında, kaynak olarak adlandırılan diğer bir ifade ile yüzey kaplamasında kullanılacak olan katı maddenin ısıtılması sonucu buharlaşması ve buharlaşan gaz fazındaki moleküllerin substrat yüzeyine üzerine birikmesi ile gerçekleşmektedir. Buharlaştırma işleminde buharlar; doğrudan direnç, radyasyon, elektron ışını, lazer ışını veya bir ark deşarjı ile ısıtılan bir kaynakta bulunan bir malzemeden üretilmektedir. Bu yöntem genellikle 10^{-5}-10^{-6} Torr vakumda gerçekleştiğinden buharlaşan atomlar çarpışma olmadan substrat üzerinde yoğunlaşmaktadırlar [23]. Filmi kirletebilecek atık gazları en aza indirerek istenen saflıkta filmler üretmek için yüksek (10^{-7} Torr) veya ultra yüksek ($<10^{-9}$ Torr) bir vakum kullanılabilmektedir [16]. Proses parametrelerinin kontrol edilmesi sonucunda istenilen film kalınlığına sahip kaplama oluşturulması ısıl buharlaştırma prosesinin avantajları arasında yer almaktadır [22].

Isıl buharlaştırma yöntemi metalik ince filmlerin biriktirilmesi için yaygın olarak kullanılan bir yöntem olup, kaynak olarak kullanılan yalnızca düşük erime noktası sıcaklığına sahip malzemeler için uygun bir yöntemdir. Organik bileşikler ve alaşımlar için ise, proses sıcaklığının yüksek olmasından dolayı ilgili malzemelerin sıcaklık etkisi altında kimyasal özelliklerini olumsuz etkilediğinden uygun bir yöntem olarak değerlendirilmemektedir [22, 24].

2.2.2.2. Püskürtme Yöntemi

Püskürtme yöntemi, kaynak malzeme olarak adlandırılan hedef malzemenin iyon bombardımanına dayanan substrat yüzeyinde ince filmlerin birikimi için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir [25].

Püskürtme yöntemi ile ince film üretim yönteminde, hedef malzeme olarak bilinen sıvı veya katı haldeki kaplama malzemesinin, bir kızdırma deşarjında üretilen ve genellikle argon gazı olan hızlı hareket eden pozitif gaz iyonları ile bombardıman edilmesi sonucunda gazın yüksek

kinetik enerjisi hedef atoma aktarılmaktadır. Elektron bombardımanı sonrasından hedef malzemeden ayrılan atom grupları buhar fazına geçerek alt tablada bulunan substrat yüzeyinde birikerek ince bir film meydana getirir[22, 23]. Püskürtme yöntemi ile yüzey pürüzlülüğü kontrol edilebilen metal ve oksit filmlerin eldesinde kullanılmakta olup, yalnızca yüksek erime noktasına sahip malzemeler için kullanıma uygun bir yöntem olması dezavantaj olarak değerlendirilmektedir [25].

Direkt Akım (DC) ve Radyo Frekansı (RF) olmak üzere genellikle yaygın olarak kullanılan iki çeşit püskürtme yöntemi vardır. Ayrıca magnetron püskürtme yöntemi de kullanılan teknikler arasında yer almaktadır. RF püskürtme yöntemi, DC ile karşılaştırıldığında maliyet açısından daha yüksek olmasına karşın yüzey kalitesi ve kaplama kalınlığı daha yüksek film üretimi için uygundur [26]. İki yöntem arasındaki en büyük fark, RF püskürtme metodunda güç kaynağının daha yüksek frekansa sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca deşarj odasındaki RF, ikincil elektronlar ve gaz molekülleri arasındaki çarpışma olasılığını artırarak DC işleminden daha yüksek plazma yoğunluğu, daha büyük iyon akımları üreterek ve daha hızlı püskürtme sağlamaktadır [16].

- **Magnetron Püskürtme**

Magnetron püskürtme yöntemi ile ince film üretim tekniği; inert gaz olarak kullanılan argon gazı olan ortamda püskürtme yöntemi ile yüzeyi kaplanacak malzememin bombardıman edilmesi ile fiziksel buhar biriktirme sınıfında yer alan plazma kaplama işlemi olarak tanımlanmaktadır. Magnetron püskürtme yönteminde temel olarak; substrat yüzeyi ile yüzeye kaplanacak malzeme, inert argon gazı ortamında yer almaktadır. Yüzeye kaplanacak malzemeye negatif bir voltaj uygulanması sonucundan, ortamda bulunan argon gazları elektrostatik çekim kuvveti yardımı ile yüzeye kaplanacak malzeme tarafından çekilmektedir. Bunun sonucunda, zıt yüklü iyonlar ise yüzeye kaplanacak malzeme tarafından salınarak, substrat yüzeyinde püskürtme yöntemi ile kaplanmaktadır [27].

- **Direkt Akım (DC) Püskürtme**

Yüzeye kaplanacak malzeme olarak yalnızca iletken malzemeler için uygun olan direkt akım püskürtme yönteminde, DC voltaj uygulanarak argon iyonları elektriksel iletken olan kaplanacak malzemeyi bombardıman etmek için kullanılmaktadır. Ortamda bulunan pozitif

yüklü argon iyonlarının yüzeye kaplanacak malzeme üzerinde bombardımanı sonucunda malzeme üzerinden atom parçalayarak, substrat yüzeyinde birikme yöntemi ile ince film oluşumu gerçekleşmektedir [27, 28].

- **Radyo Frekansı (RC) Püskürtme**

Güç kaynağı olarak radyo frekansının (RF) kullanıldığı bu ince film üretim yönteminde, ortamdaki iyonize gaz atomları aracılığı ile radyo dalgaları üretilmektedir. Diğer püskürtme yöntemleri ile ince film üretim tekniğine benzeyen bu metotta, iyonize gaz atomları hedef malzeme yüzeyine doğru hızlandırılması ile sıçrayan atomların küçük parçacıklara ayrılması sonucunda sıçrayan atomlar substrat yüzeyine giderek yüzey üzerinde birikmesiyle ince film oluşumu gerçekleşmektedir. RD Frekansı ile püskürtme yöntemini, DC püskürtmenin aksine yalıtkan haldeki hedef malzemeler içinde kullanılabilen bir yöntemdir [27].

2.2.3. İleri/Gelişmiş Yöntemler ile İnce Film Üretim Yöntemleri

2.2.3.1. ALD-Atomik Tabaka Birikim Yöntemi

Atomik tabaka biriktirme (ALD) yöntemi yaygın olarak mikroelektronik, fotovoltaik, optoelektronik, yakıt hücresi, nano jeneratörler, fotoelektrokimyasal (PEC) güneş pilleri, lityum iyon pillerin geliştirilmesinde kullanılan, kimyasal gaz fazında gerçekleşen ardışık yüzey reaksiyonlarına dayanan döngüsel, çok adımlı kimyasal buhar biriktirme işlemi ile ince film üretim yöntemi olarak tanımlanmaktadır [17, 29]. ALD yöntemi ile ince film üretim yönteminde yüzeyde birikim yöntemi boyunca kendi kendine sonlanan yüzey yarı reaksiyonları kullanılarak kalınlığı ve bileşimi kontrol altında tutulabilen homojen bir yapıya sahip yüzeyler elde edilmektedir [30].

ALD tekniği, kimyasal buhar birikim yönteminden türetilmiş bir metot olmasına rağmen başlatıcı kimyasalın reaksiyonun gerçekleştiği ortama giriş şekli ve kimyasal buhar birikim yönteminde başlatıcıda ısıl bozulma mümkün iken ALD metodunda bozulmanın olmaması her iki yöntem arasındaki en belirgin farklar arasında yer almaktadır. Bu nedenle, ALD yöntemindeki yüzey kimyası kendi kendini sınırlayıcı/sonlandırıcı olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal buhar birikim yönteminden farklı olarak ALD yönteminde kendi kendine sınırlı büyümeyi sağlamak ve aynı zamanda adsorbe edilen kısımların reaktivitesini sınırlandırmak

için reaktanların reaksiyon ortamına eklenmesi ara temizleme adımları kullanılarak kademeli olarak gerçekleşmektedir [31].

ALD film üretim yöntemi dört adımda gerçekleşen gaz fazı reaksiyonları ile ortam koşullarının sağlanması ve reaksiyonların optimize edilmesi durumunda oldukça yoğun ve gözeneksiz bir yüzey kaplama gerçekleştirilmektedir. Dört adım içeren ALD yöntemi ile ince film üretim metodu adımları aşağıdaki gibi özetlenmekte olup, elde edilmesi istenen film kalınlığı çevrimin tekrar edilmesi ile gerçekleşmektedir.

1. Substrat yüzeyindeki kimyasal adsorpsiyonun kolaylaştırılması amacıyla reaktör odası içerisindeki buharlaştırılmış bir metal başlatıcının reaksiyonun gerçekleşeceği ortama vakum ortamında girişi,
2. Reaksiyona girmeyen veya ortamda miktar olarak fazla kalmış olan metal başlatıcının reaksiyon ortamından uzaklaştırılması,
3. ALD tekniğinde oksijen kaynağı olarak kullanılan su, ozon ya da direkt olarak oksijen gazından olan reaktan gazın metal oksit ince film oluşturması için substrat yüzeyinde adsorbe edilen öncü/başlatıcı ile reaksiyona girmesi ve
4. Son adım ise reaksiyon sonucunda oluşan yan ürünlerin ve ortamdaki fazla reaktanların inert gaz yardımı ile ortamdan uzaklaştırılması yani temizlenme işlemini kapsamaktadır [32].

2.2.3.2. Elektron Işın Yöntemi

Elektron ışın yöntemi ile ince film üretimi diğer yöntemlere nazaran enerji verimliliğinin yüksek olması ve görece daha küçük hacimli malzemelerin hassas bir şekilde kontrol edilebilmesine olanak sağlaması sayesinde nanoteknoloji, mikrobiyoloji, taramalı elektron mikroskopları, kaynak prosesi, yüzey işlemleri, metal tozu üretimi, yarı iletken malzeme üretimi, güneş pili üretimi, polimerlerin üretimi ve modifikasyonu gibi çok çeşitli endüstriyel alanlarda özel uygulamalara olanak sağlamaktadır [33]. Elektron ışın yönteminde yüzeyine kaplama yapılacak substrat malzemenin işlenmesi için yüksek enerjili bir elektron ışını üretmek adına direkt olarak yüksek voltajın kullanılması; giriş elektrik gücünün %95'ten daha yüksek verimlilikte ışın gücüne dönüştürülmesine izin vererek elektron ışın yönteminin enerji verimini yüksek olmasını sağlamaktadır [17].

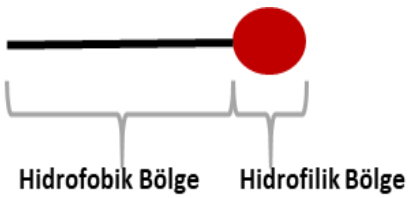
Elektron ışın yönteminde, ince film kaplaması yapılacak hedef malzeme yüzeyi yüksek sıcaklığa sahip ve inert gaz ortamında yüksek enerjili elektron bombardımanına tabi tutulmaktadır [34]. Elektron ışın yönteminde, yüksek enerji sayesinde serbest radikaller oluşturulabilmesi için anot ve katot bileşenlerinden oluşan bir tabanca cihazın ana bileşenini oluşturmaktadır. Katot bileşeni ısıl olarak yayılan elektron kaynağı iken anot ise elektron ışınının çıkışını sağlamaktadır [17].

2.3.POLİELEKTROLİT ÇOK TABAKALI İNCE FİLMLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.3.1. Langmuir Blodget (LB)

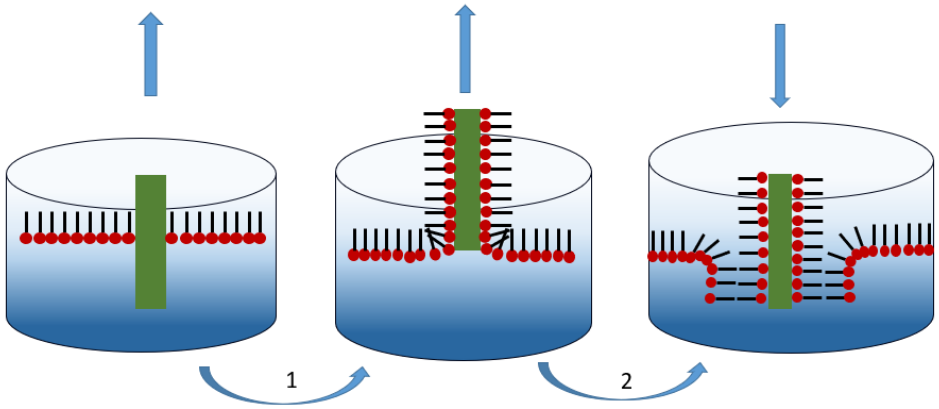
LB yötemi ile oluşturulan çok tabakalı ince filmler, uygulamanın basitlikleri, tekrarlanabilir olması ve birikim yolu ile oluşturulan filmlerin yapılarının öngörülebilirliği nedeniyle yüzey kaplama teknolojisinde yaygın olarak kullanımı bulunmaktadır[22]. LB yöntemi çok tabakalı ince film oluşumu sırasında; film oluşumuna etki eden parametrelerde değişiklikler yapılarak moleküler dizilimi kontrol edilebilme olanağı sağladığından, ısıl ve kimyasal kararlılığı yüksek olan istenilen film özelliğine sahip çok tabakalı ince filmlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [35].

Langmuir-Blodgett (LB) yöntemi ile hava-su ara yüzeyinden yararlanılarak tek tabakaların substrat yüzeyinde birikimi ile kristal ve amfifilik yapılı fonksiyonel çok tabakalı ince filmler üretilmektedir [22]. Şekil 2.1'den de görüleceği üzere amfifilik yapılı moleküller; yapısında hem hidrofilik (suyu seven) yani polar hem de hidrofobik (suyu sevmeye) apolar yapı içeren moleküller olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 2.1: Amfifilik molekül gösterimi.

LB tekniğinde kullanılacak malzemeler; polar yapılı suyu seven (hidrofilik) ve apolar yapılı suyu sevmeyen (hidrofobik) iki ayrı bölgeye sahip amfifilik yapılıdır [36]. LB yöntemi temel olarak iki ana adımdan oluşmaktadır. İlk adımı; uzun zincirli yağ asitleri, lipit moleküller gibi suda çözünmeyen amfifilik yapıdaki moleküllerin; kloroform, benzen gibi uçucu ve suda çözünmeyen çözelti içerisinde çözünerek oluşturulan seyreltik çözelti yüzeyinde yüzmesi sonucunda çözelti-hava ara yüzeyinde tek tabakalı bir yapı oluşturmasıdır (Langmuir Film) [35]. Amfifilik yapıdaki moleküllerin polar olmayan çözelti içerisinde çözünmesi ile oluşturulan seyreltik çözeltide; amfifilik moleküllerin polar kısımlarının su, apolar kısımlarının ise hava ile temas etmesi sonucu su-hava ara yüzeyinde ince bir tek tabaka oluşturması olarak tanımlanmaktadır [36]. İkinci adımı ise oluşturulan tek tabakalı yapının (Langmuir Film) katı haldeki destek tabakası üzerine birikim yolu ile çok tabakalı ince film yapısının hazırlanması şeklindedir [35]. Su-hava ara yüzeyinde meydana gelen katı haldeki tek tabakalı yapının yüzey aktif malzemeler tarafından etkinleştirilmesi sonucunda katı veya polimer yapılı substratın çözelti içerisine daldırılıp çıkarılması ile destek tabaka yüzeyine transferi gerçekleşmektedir [22, 37]. Destek tabakanın çözelti içerisinden yukarı doğru çekilmesi işlemi sırasında su-hava ara yüzeyindeki tek tabakalı amfifilik yapının hidrofilik kısmı destek tabaka üzerine transfer olurken, daldırma işleminde ise amfifilik yapılı molekülün hidrofobik kuyruk kısmı destek tabaka üzerine transfer olmaktadır. Elde edilmek istenen tabaka miktarına göre bu işlemlerin tekrarlanması sonucunda hava-su ara yüzeyindeki tek tabakalı yapının destek tabaka üzerine birikimi ile çok tabakalı ince film yapısı oluşturulmaktadır [37]. Şekil 2.2'de LB metodu ile destek tabaka üzende film oluşumu özetlenmiştir.



Şekil 2.2:LB metodu ile su içerisinde substrat üzerinde ince film oluşumunun gösterimi.

Substratın çözelti içerisine daldırma hızı LB metodu ile çok tabakalı ince film yapısının oluşturulmasında önemli parametreler arasında yer almaktadır. Destek tabakasının çözelti içerisine daldırılıp-çıkartma hareket hızı; suyun veya çözelti içerisindeki diğer bir çözücünün transfer olan tek tabaka yapısını bozmadan destek tabaka arasından süzülebilmesi için yeterli miktarda düşük hıza sahip olması gerekmektedir [22].

2.3.2. Layer-by-Layer (LbL)

Polielektrolitler, iyonlaşabilen gruplara sahip polimerler olarak tanımlanmaktadır[38]. Poliiyonikler, zincirleri üzerinde taşıdıkları pozitif veya negatif yüklü fonksiyonel grupların çeşidine göre güçlü ya da zayıf polikatyonlar veya polianyonlar olarak adlandırılmaktadır [39]. Zayıf polielektrolitler, pH'a bağlı olarak yük yoğunluğu kontrol edilebilen iyonlaşan gruplara sahip polimerler olarak bilinmektedir [40].

LbL yöntemi, ultra ince filmlerin üretimi için yüklü bir yüzey üzerinde polikatyonların ve polianyonların birbirini izleyen sıralı adsorpsiyonunu ve ardından yüzeye adsorbe olmayan polimer zincirlerinin uzaklaştırılması için her adsorpsiyon adımından sonra su ile bir durulama işlemini içeren, ayarlanabilir özelliklere sahip özel film hazırlama tekniği olarak adlandırılmaktadır[38].

LbL yöntemi ilk olarak, anyonik ve katyonik polimer katmanlardan oluşan çok tabakalı ince filmlerin üretimi için Decher ve arkadaşları[10] tarafından açıklanmıştır. Bu polielektrolit ince filmlerin oluşturulması amacıyla kullanılan LbL yöntemi, yüklü polielektrolit zincirler üzerindeki elektrostatik çekim sayesinde zıt yüklü bir yüzeye adsorbe edildiği veya polielektrolit zinciri üzerindeki bazı grupların hidrojen bağları kurması şeklinde yüzeye adsorbe edilmesini içermektedir. LbL yöntemi ile polimerik çok tabakalı ince film üretiminde; bir substrat üzerine adsorbe olan bir polimer tabakanın, yüzey kaplamasını arttırmak için adsorpsiyon süresi, pH kontrolü, polielektrolit konsantrasyonu ve eklenen iyonik tuz miktarı önemli parametreler arasında yer almaktadır[15].Diğer taraftan, polielektrolit çok tabakalı ince film üretimi için sprey kaplama, döndürerek kaplama ve daldırarak kaplama olmak üzere farklı yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır [10].

2.3.2.1. Sprey Kaplama

Sprey diğer bir ifade ile püskürtme ile polimerik ince film üretim yöntemi; polielektrolit çözeltisinin kaplanacak olan yüklü yüzeye püskürtülmesi ve ardından yüzeye adsorblanmayan fazla polimerlerin yüzeyden uzaklaştırılması için ultra saf su püskürtülmesi şeklinde iki temel adım içeren yüzey kaplama yöntemidir [18]. Püskürtme yöntemi, geniş yüzeylerin kaplanması için hızlı ve genel olarak daha uygulanabilir bir yöntem olup bu yöntemin başlıca avantaj ve dezavantajları aşağıdaki gibi özetlenmektedir; [41]

Sprey kaplama yönteminin başlıca avantajları;

- Şekil açısından düz olmayan görece daha kompleks yapılı malzemelerin yüzey kaplamalarında da kullanılabilir olması ve
- Yüzeye kaplanacak olan çözelti bakımından viskozitesinin geniş aralıklara sahip olması. Farklı çözelti çeşitlerinin kullanılabilir olması[42].

Sprey kaplama yönteminin başlıca dezavantajları;

- Metodu etkileyen parametrelerin fazla olması ve
- Önemli miktarda atık malzeme meydana getirmesi [42].

2.3.2.2. Döndürerek Kaplama

Organik malzemelerin döndürerek kaplama ile kaplanılması istenen yüzeyde biriktirilmesi uzun zamandan beri kullanılan bir yöntemdir[19]. Döndürerek kaplama yönteminde; döner bir tabla üzerinde, kaplama yapılacak olan substrat bulunmaktadır. Kaplanacak çözelti, döner tabla üzerindeki substrata damlatılarak, döndürmeden dolayı meydana gelen merkezkaç kuvvetlerinin etkisiyle çözeltinin yüzeye dağılıp adsorplanması ile gerçekleşmektedir [7]. Çözelti konsantrasyonu ve dönme hızı; substrat yüzeyine adsorbe edilen polielektrolit çözeltisi miktarının kontrol edilmesindeki en önemli iki parametre olarak değerlendirilmektedir [19]. Döndürerek kaplama yönteminin en önemli avantajı ise döndürme hızı ve zamanında değişiklikler yapılarak elde edilecek film kalınlığının kolaylıkla belirlenmesidir. Dezavantaj olarak ise kaplama yapılacak yüzeyin boyutu cihazın boyutu ile sınırlı olduğundan büyük yüzeylere kaplama yapılmasına imkân sağlayamamaktadır[43].

Döndürerek kaplama yönteminin başlıca avantajları;

- Kompleks bir ekipmana ihtiyaç duyulmaması,
- Düşük hacimde çözelti kullanarak tüm yüzeye kolaylıkla kaplama yapılması,
- Tekrarlanabilir sonuçlar üreten bir yöntem olması,
- Elde edilecek film kalınlığının kontrol edilebilir olmasıdır [42].

Döndürerek kaplama yönteminin başlıca dezavantajları ise;

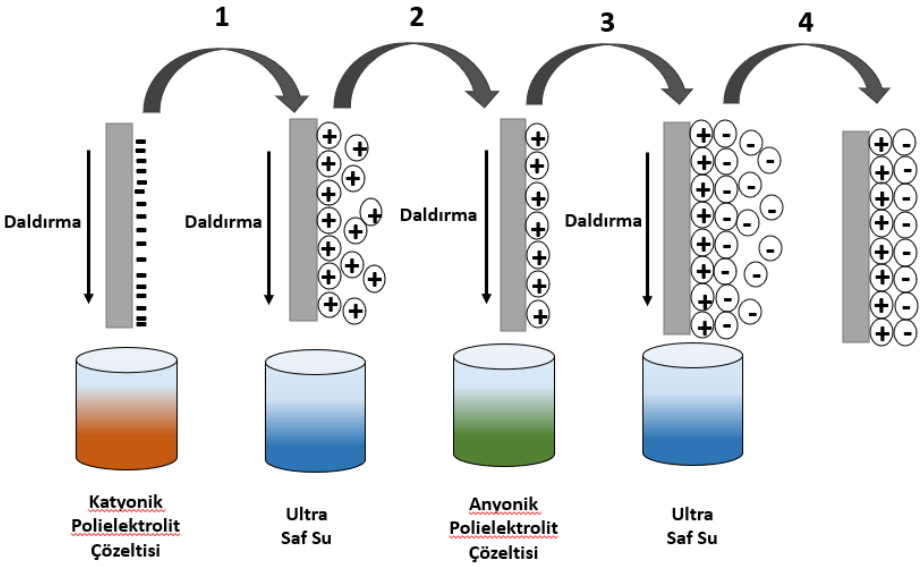
- Önemli miktarda atık malzeme meydana getirmesi,
- Genellikle düz yüzeylerde uygulanabilir olması,
- Genellikle düşük viskoziteli çözeltilerin kullanılmasıdır [42].

2.3.2.3. Daldırarak Kaplama

İlk kez 1992'de LbL tekniği ile polielektrolit çok tabakalı ince filmlerin üretimi daldırarak kaplama (dip coating) metodu ile yapılmıştır. Günümüzde halen en yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında yer almaktadır.

Daldırarak kaplama yöntemi ile çok tabakalı ince filmlerin oluşturulması; destek tabakanın dönüşümlü olarak polikatyonik ve polianyonik çözeltilerin içerisine daldırılması ile gerçekleşmektedir. Destek tabakası polikatyonik ya da polianyonik çözeltilere daldırılmadan önce, destek tabakası ile polielektrolit zincirleri üzerindeki negatif yüklerin etkileşimi sayesinde yüzeyde tutunabilmesi ve yüzeyde birikim yapabilmesi için ön işlemlere tabi tutulmaktadır. Yapılan bu ön işlemlere örnek olarak; plazma ile yıkama (plasma cleaning) veya farklı bir malzeme ile destek tabakasının üzerinin kaplanarak yüzeyde malzeme birikimin etkinliğinin arttırılması sağlanmaktadır. Destek tabaka ön işlemlere tabi tutulduktan sonra ilk olarak negatif yüklü polielektrolit çözeltisine daldırılarak, polielektrolit zincirleri üzerindeki negatif yükler sayesinde destek tabaka üzerine adsorplanmakta, sonrasında ise zayıf bağlanan ya da yüzey ile hiç etkileşime girmeyen iyonların yüzeyden temizlenmesi için ultra saf su içerisine daldırılarak belli bir süre bekletilmektedir. Yüzeyi zayıf bağlanmış iyonlardan/polielektrolitlerden uzaklaştırıldıktan sonra zıt yüklü polielektrolit çözeltisine daldırılarak iyonik etkileşimler sayesinde yüzeye adsorplanması ve son adım olarak ise tekrardan yüzeye adsorplanmamış ya da zayıf olarak bağlanmış iyonların/polielektrolitlerin uzaklaştırılması için ultra saf su

içerisinde bekletilir. Böylelikle bir çift tabaka meydana gelmiş olur. İstenilen ince film kalınlığına ve tabaka sayısına bağlı olarak bu adımlar tekrar edilerek çok tabakalı polielektrolit ince filmler daldırarak kaplama metodu ile elde edilmektedir [10]. Şekil 2.3'de daldırarak kaplama yöntemi ile çok tabakalı ince film oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 2.3: Daldırarak kaplama yöntemi gösterimi.

Daldırarak kaplama yönteminin başlıca avantajları;

- Kompleks bir ekipmana ihtiyaç olmaması,
- Atık malzeme miktarının az olması ve
- Tekrarlanabilir/yeniden kullanılabilen bir metot olmasıdır [42].

Daldırarak kaplama yönteminin başlıca dezavantajları;

- Film özelliğini etkileyen parametrelerin çok olması ve
- Genellikle düşük viskoziteli çözeltilerin kullanılması [42].

2.4. QCM-D (KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS DİSSİPASYON)

Kuartz kristali mikrobalans dissipasyon (QCM-D) tekniği; temel olarak piezoelektrik etkiye dayanan yüksek çözünürlüklü, büyük ölçüde analitik kimya ve elektrokimya uygulamalarında kullanılan bir kütle algılama tekniği olarak tanımlanmaktadır [44]. QCM-D tekniğinin en önemli avantajlarından biri; sensörle etkileşime giren bileşiklerin diğer bir ifade ile sensör üzerinde adsorbe edilmiş tüm tabakaların kalınlık, kütle ve viskoelastisite gibi çeşitli özelliklerinin hızlı bir şekilde tespit edebilmesidir [45]. Tekniğin bir diğer önemli ve benzersiz özelliği ise filmlerin kütle ve enerji dağılım özelliklerini hem çözelti türleri üzerinde hem de salınımlı kuartz kristali sensör üzerindeki üst elektroda adsorbe olmuş film miktarının nano gram seviyesinde ölçebilme yeteneğidir [44].

QCM-D tekniği ile analiz yapılırken, kuartz kristali sensörünün rezonans frekans değişimi (ΔF); adsorbe edilen tabakanın kütlesine bağlı olup sensörün enerji dağılımındaki değişiklik (ΔD) ise adsorbe edilen tabakanın viskoelastik özellikleri hakkında bilgi vermektedir [46].

Kuartz kristal sensörünün karşılıklı yüzeylerinde iki elektrot olup, bu üst ve alt metal (Altın yada Platin) elektrotlar aracılığıyla kuartz kristali boyunca alternatif bir elektrik alanı uygulayarak, kristalde karakteristik frekansın, ΔF, mekanik bir salınımı üretilmektedir [46, 47]. QCM-D cihazı 1'den 13'e kadar yedi farklı harmoniği ve bunlara karşılık gelen dağıtım faktörlerini ölçmekte olup piezoelektrik kuartz kristalinin rezonans frekans dağılımı ve değişimi, gerçek zamanlı olarak sensör yüzeyinde adsorbe ve desorbe olan kütle miktarını göstermektedir [48]. İnce film üretimi sırasında yüzeye adsorbe ve desorbe olan kütle değişimi aşağıda verilen Sauerbrey Denklemi yardımı ile hesaplanmaktadır [49, 50].

$$\Delta m = \quad (-C.\Delta F)/n \tag{2.1}$$

Bu denklemde; Δm, film yüzeyindeki kütle değişimini temsil ederken, ΔF, ise zamana bağlı olarak frekanstaki değişimi temsil etmektedir. c, ise sabit bir sayıp olup kütle hassasiyetini göstermekte, 5 MHz'lik bir kristal için c= 17,7 ng/(cm^{2}Hz)'dir. Son olarak denklemde bulun n değeri ise QCM-D ölçümlerinde kullanılan harmoniği temsil etmektedir.

Sensör üzerinde oluşturulan ince film kalınlığı, adsorplanan veya desorplanan kütle miktarına bağlı olup, aşağıdaki denklem yardımı ile hesaplanmaktadır.

$$\Delta x = m/(A.\rho) \quad (2.2)$$

Bu denklemde; Δx, ince film kalınlığını temsil ederken; m, gram cinsinden sensör kütlesini; A, sensör yüzey alanını (cm^2); ρ ise sabit bir sayı olup kristal yoğunluğunu temsil etmektedir. (Kuartz için: 2,65 g/cm^3) [51].

QCM-D tekniğinin diğer bir avantajı ise; enerji dağılımındaki değişimin (ΔD) analiz edilmesine olanak sağlayarak adsorbe edilmiş tabakanın viskoelastik özellikleri hakkında yorum yapılabilmesidir[52]. Enerji dağılımdaki değişim olan ΔD'nin sayısal değeri (1-10)x10^{-6} aralığında olduğunda elde edilen ince film katmanın rijit olduğu düşünülmekte olup, belirtilen değerden daha yüksek olduğunda ise yumuşak ve viskoelastik özellik gösterdiği yorumu yapılmaktadır[9].

2.5. LBL İNCE FİLMLERİN KİMYASAL KARARLILIĞI

LbL yöntemi ile ince film üretimi diğer ince film üretim yöntemlerine göre uygulama kolaylığı, çok yönlü olması ve nano ölçekte kontrol edilebilir olması nedenleriyle biyomedikal uygulamalar, çeşitli ayırma yöntemleri, kendi kendini onaran malzemeler gibi çeşitli endüstriyel uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [3, 10].

LbL yöntemi ile hazırlanan ince filmlerde önemli birçok avantajın yanı sıra hazırlanan ince filmlerin mekanik ve kimyasal kararlılığının farklı parametrelere bağlı olarak değişmesi araştırılması gereken konular arasında yer almaktadır. Bu kapsamda, LbL ince filmlerin pH, tabaka sayısı ve dolayısıyla polielektrolit çiftlerinin etkileşimlerine bağlı olarak oluşan ince filmlerin kimyasal dayanımlarının araştırılması gerekmektedir. QCM-D tekniği gibi yeni ve teknolojik bir yaklaşımın ekonomik ve pratik bir yöntem olan LbL tekniği ile ince film oluşumunun takibi ve farklı kimyasallara karşı kararlılığının incelenmesi için yapılan çalışma sayısı literatürde sınırlıdır. Bu çalışmalarda;

Liu ve arkadaşları (2017), polietilenimin (PEI) ve poli(sodyum 4-stirensülfonat) (PSS)'dan suda dağılabilir indirgenmiş grafen oksit (RGO) elde etmek için LbL çalışması gerçekleştirmiş

ve gaz bariyeri olarak yalnızca polietilen teraftalat (PET)'ın kullanıldığı malzemelerle karşılaştırılması için deneysel çalışmalar yapmışlardır. Yapılan çalışma sonrasında 24 çift tabakalı PEI-RGO ve PSS-RGO LbL filmlerin orijinal PET filme kıyasla daha iyi gaz bariyeri özelliğine sahip olduğunu kanıtlamışlardır [53].

Zhu ve arkadaşları (2015), kitosan (CH) ve poliakrilik asit (PAA) çiftleri ile LbL tekniğini kullanarak üretilen kendi kendini onaran ince filmlerin farklı pH koşullarında etkinliği üzerinde çalışmalar yapmış olup, yapılan deneysel çalışmalar sonucunda CS ve PAA için sırasıyla pH 3 ve 2,8 için kendi kendini onarma yeteneği açısından optimum değerler olduğunu bildirmişlerdir [54].

Deligöz ve Tieke (2014) tarafından yapılan farklı bir çalışmada ise ilaç yükleme ve salım uygulamaları için PVA(polivinilamin hidroklorür)/PSS, PVA/PAA ve PVA/PAA-PSS tekli veya harman polielektrolit çiftlerinin LbL film gelişimleri QCM-D tekniği ile incelenerek, yapılan çalışmada hazırlanan filmlerin nötr ve asidik pH'ta kararlı olmalarına karşın pH 11'de ise çok tabaka dekompozisyonuna uğradıkları bildirilmiştir [48].

Ergün ve arkadaşları (2020) tarafından tek bir katyonik polielektrolit ve harman anyonik polielektrolit çiftleri kullanılarak LbL yöntemi ile oluşturulmuş çok tabakalı ince film membranların sentetik deniz suyuna karşı, harman oranına ve polielektrolit çeşidine göre kararlılığının QCM-D analizi ile incelenmesi için çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda hazırlanan CHI bazlı LbL harman filmlerin çok tabakalarının kimyasal olarak bozunmaya uğrarken, diğer polielektrolitlerle hazırlanan LbL ince filmlerin sentetik deniz suyuna karşı karışım oranından bağımsız olarak kimyasal kararlı oldukları raporlanmıştır [55].

Wang ve arkadaşları (2018), grafen oksit (GO) kaplı polielektrolit çok tabakalı filmlerin pH ve oksidana karşı kimyasal kararlılığı üzerinde QCM-D tekniği kullanılarak çalışmalar yaparak, grafen oksit (GO) kaplı filmlerin kimyasallara karşı kararlılığının yalın haldeki polielektrolit çok tabakalı ince filmlere nazaran daha yüksek olduğunu kanıtlanmıştır [3].

Grooth ve arkadaşları (2015) tarafından sodyum hipoklorit (NaOCl) çözeltisine karşı çok tabakalı polielektrolit membranların uzun vadeli fiziksel ve kimyasal kararlılığının araştırılması için çalışmalar yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde kullanılan polikatyon türünün kimyasal kararlılık üzerinde etkisi olduğu belirlenmiş olup, poli (dialil dimetil

amonyum klorür) (PDADMAC) kullanıldığında PSS ile oluşturduğu membranın sodyum hipoklorite (NaOCl) karşı yüksek kararlılık sergilediği bildirilmiştir[6].

Nijem ve arkadaşları tarafından LbL tekniği ile oluşturulan çok tabakalı ince filmlerin tabaka sayısındaki farklılığa bağlı olarak QCM-D tekniği kullanılarak kimyasal kararlılığının incelenmesi konusunda çalışmalar yapılmıştır. Yapılan araştırmada, çift tabaka sayısındaki artış sonucunda frekans değerinin azaldığı ve dissipasyon değerinin arttığı gözlemlenmiş olup, yaşlanmanın bir fonksiyonu olarak CO_2 adsorpsiyon izotermleri ölçülerek kimyasal kararlılık davranışları gözlenmiştir [56].

Lu ve arkadaşları (2019) ilaç salınım uygulamaları için pH'a duyarlı kitosan ve hiyalüronik asit polielektrolitlerini kullanarak LbL yöntemi ile fonksiyonel ince film geliştirmiş olup, QCM-D tekniği ile tabaka kararlılıklarının incelenmesi konusunda çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda, viskozitenin ve kitosanın çözünürlüğünün arttırılması için katekol grupları kullanılarak modifiye edilmiş olan kitosan (M-CHI) ve modifiye edilmiş hiyalüronik asit (M-HA) ile oluşturulan ince filmlerin, modifiye edilmemiş filmlere kıyasla kimyasal stabilitesinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır [57].

2013 tarihinde yapılan bir çalışmada, Schönhoff ve Parveen, iyonik sıvı içerisinde PEI, PDADMAC, PAH ve PSS polielektrolit çiftlerini kullanarak hazırlanan çok tabakalı filmlerin şişme davranışlarını QCM-D tekniğini kullanarak incelemişlerdir. Yapılan çalışmada $PEI(PSS/PAH)_4PSS$ ve $PEI(PSS/PDADMAC)_4PSS$ filmlerini hazırlamış olup iyonik sıvı olarak ise 1-heksil-3-metilimidazolyum klorür ($HMIM^+Cl^-$) ve 1-etil-3-metilimidazolyum klorür ($EMIM^+Cl^-$) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda, çok tabakalı yapının şişme davranışlarının iyonik sıvı konsantrasyonuna bağlı olarak belirli bir sınıra kadar arttığını, bu sınırın üzerinde ise tabakalarda degradasyon gözlemlendiğini bildirmişlerdir. İyonik sıvı konsantrasyonun artması ile iyonik sıvının film yüzeyine daha fazla adsorplanması ve saf suya kıyasla daha rijit bir film elde edilmesi sonucunda ise tabaka sayısında artış olmasına rağmen dissipasyon değişiminin çok fazla etkilenmediği sonucuna varılmıştır [58].

Geçenlerde ise Yılmaz ve arkadaşları tarafından (2020) tek ve harman polielektrolitler ile LbL yöntemi ile oluşturulmuş filmlerin, pH'a bağlı olarak ilaç salınım özellikleri ve tabaka kararlılıklarının QCM-D tekniği ile gözlenmesi için çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada, pozitif yüklü polielektrolit olarak PDADMAC ve negatif yüklü polielektrolitler olarak ise PAA ve

PSS'den oluşan üç farklı harman yapısında bir çözelti kullanılmıştır. Hazırlanan çok tabakalı filmlerin pH 2-11 gibi geniş bir aralıkta kimyasal kararlılığının yüksek olduğu ancak PDADMAC-PAA ve PAA içeriği yüksek olan harman yapılı polielektrolitlerden hazırlanan filmlerin kısmi degradasyona uğradığı saptanmıştır [59] .

Bu çalışmalar esas alındığında literatürdeki boşluğu doldurmak için tez kapsamında farklı polar ve apolar yapılı çözücülerin ve çeşitli metal tuzlarını içeren sulu çözeltilerin LbL çok tabakasının kimyasal kararlılığı ve viskoelastik davranışı üzerine etkilerini araştırmak için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda, 4,5 ve 5 çift tabakalı PAH-PSS, PAH-PAA, PEI-PSS, PEI-PAA, CHI-PSS, CHI-PAA 'dan ince filmler hazırlanmış olup, metanol, iyonik sıvı vb. polar çözücüler ile apolar çözücü olarak heptana karşı kimyasal kararlılığı QCM-D tekniği ile araştırılmıştır. Ayrıca hazırlanan LbL filmlerin NaCl ve $MgCl_2$ vb. monovalent ve divalent tuzlara karşı kimyasal kararlılıkları da filmin yüzey yükü ve kullanılan tuz çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Ek olarak hazırlanan çok tabakalı filmlerin çözücülere ve tuz çözeltilerine maruz bırakılması sırasındaki dissipasyon değişikliklerine bağlı olarak viskoelastik özellikleri de tartışılmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MALZEMELER

Tez çalışmasında kullanılan malzeme listesi Tablo 3.1. de sunulmuştur.

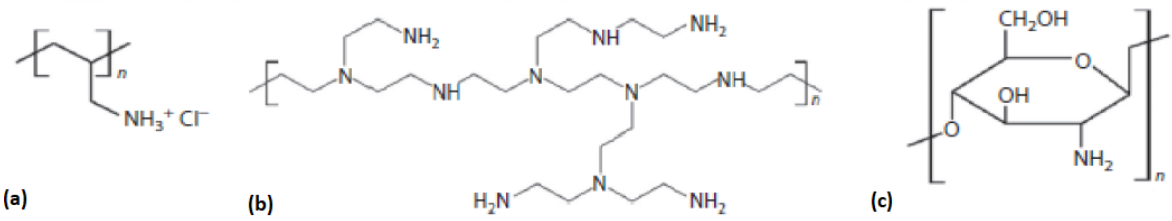
Tablo 3.1: Kimyasal Malzeme Listesi

Poli (alilamin hidroklorür) (PAH) (Mw:15.000 g/mol)	Sigma-Aldrich
Kitosan (CHI) (Mw: 190.000 g/mol- 375.000 g/mol)	Sigma-Aldrich
Polietilenimin (PEI) (Mw:25.000 g/mol)	Sigma-Aldrich
Poli (4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS) (Mw: 70.000 g/mol)	Sigma-Aldrich
Poli (akrilik asit) (PAA) (Mw: 450.000 g/mol)	Polysciences
Sodyum Klorür (NaCl)	Sigma-Aldrich
Magnezyum Klorür Hekzahidrat ($MgCl_2$:$6H_2O$) (Mw: 203,3 g/mol)	Sigma-Aldrich
Sodyumhipoklorit (5%) (NaOCl) (Mw: 74,5 g/mol)	Sigma-Aldrich
1Etil-3-Metilimidazolyum Bromür (iyonik sıvı) (≥%97) (Mw:191,07g/mol)	Sigma-Aldrich
Potasyum Klorür (KCl) (Mw = 74,5 g / mol)	Sigma-Aldrich
Potasyum Dihidrojen Fosfat (%99,99) (KH_2PO_4) (Mw: 136,1 g/mol)	Sigma-Aldrich
Disodyum Hidrojen Fosfat (Na_2HPO_4) (Mw:142 g/mol)	Sigma-Aldrich
Metanol (Mw: 32,04 g/mol)	Sigma-Aldrich
Heptan (Mw: 100,2 g/mol)	Sigma-Aldrich
Asetik Asit (CH3COOH) (Mw:60,052 g/mol)	Sigma-Aldrich
Azot gazı (99,9%)	Linde
Ultra saf su	Millipore

3.2. KULLANILAN POLİELEKTROLİTLERİN KİMYASAL YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

3.2.1. Katyonik Polielektrolitler

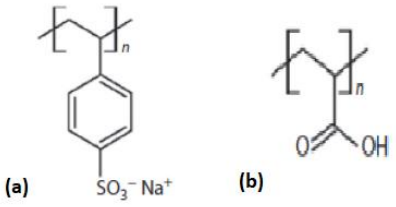
Tez kapsamında üç farklı pozitif yüklü polielektrolit kullanılmış olup, bunlardan poli (alilamin hidroklorür) (PAH), zayıf polielektrolit, polietilen imin (PEI) kuvvetli polielektrolit, kitosan (CHI) doğal ve görece düşük yük yoğunluğuna sahip polielektrolit olarak kullanılmıştır. Tablo3.1'de kullanılan pozitif yüklü polielektrolitlere ait fiziksel özellikler ve kaynağı belirtilmiş olup bu üç polielektrolitlere ait kimyasal gösterim ise Şekil 3.1'de sunulmuştur.



Şekil 3.1: Katyonik polielektrolitler: (a) poli (alilamin hidroklorür) (PAH), (b) dallanmış yapılı polietilenimin, (c) kitosan.

3.2.2. Anyonik Polielektrolitler

Tez kapsamında iki farklı negatif yüklü polielektrolit kullanılmış olup, bunlar zayıf bir polielektrolit olan poliakrilik asit (PAA) ve kuvvetli bir polielektrolit olan Poli (4-Stiren Sülfonik Asit) Sodyum Tuzu (PSS)'dir. Tablo3.1'de kullanılan negatif yüklü polielektrolitlere ait fiziksel özellikler ve kaynağı belirtilmiş olup bu iki polielektrolite ait kimyasal gösterim ise Şekil 3.2'de sunulmuştur.



Şekil 3.2: Anyonik polielektrolitler: (a) poli (stiren sülfonat) sodyum tuzu (PSS) (b) poli (akrilik asit) (PAA).

3.3. KULLANILAN POLİELEKTROLİT ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Tez çalışmasında kullanılan polielektrolit çeşitlerinden PAH, PEI, PSS ve PAA'nın sudaki çözeltileri aynı deneysel koşullar altında hazırlanmıştır. Yapılan literatür çalışmaları doğrultusunda, polielektrolit çözeltileri 0,01 M konsantrasyonunda MilliQ Water ultra saf su cihazından elde edilen 18,2 MΩ'luk ultra saf su içerisinde hazırlanmış ve pH değeri seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile 1,8 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Diğer taraftan %1'lik kitosan çözeltisi ise ilk önce 18,2 MΩ'luk ultra saf su ile %4 lük asetik asit çözeltisi hazırlanmış ardından kitosan, hazırlanan asetik asit çözeltisi içerisinde çözülmüştür. Kitosanın doğal pH değeri yaklaşık olarak 3,4 olduğundan, pH ayarlanması için ekstra bir işlem uygulanmamıştır. Şekil 3.3'de MilliQ Water ultra saf su cihazı gösterilmektedir.



Şekil 3.3: MilliQ Water ultra saf su cihazı.

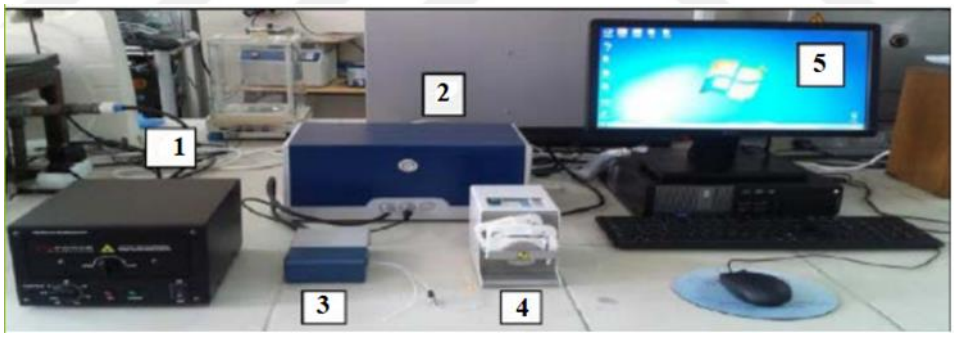
3.4. QCM-D CİHAZI İLE KÜTLE ANALİZİ

QCM-D; piezoelektrik etkiye dayanan basit, düşük maliyetli ve nano ölçekli çözünürlüğe sahip yüzeydeki kütle değişikliklerini saptayan ve ayrıca yüzeye adsorbe olan tabakanın viskoelastik özelliklerini belirlemeye yarayan bir cihazdır. Bu cihaz yardımı ile zamana bağlı olarak salınımlı kuartz kristalin frekans ve dissipasyondaki değişim gözlemlenerek; adsorpsiyon, desorpsiyon ve bağlanma gibi molekül-yüzey etkileşimlerinin incelenmesi ve ayrıca katman yapısını analiz etmek için kullanılmaktadır.

QCM-D cihazından, her iki yüzünde metalik elektrotlar olan ve destek olarak 100 nm kalınlığında Au elektrot bulunan disk şekline sahip piezoelektrik kuartz kristal sensör kullanılmaktadır. QCM-D akustik bir teknoloji olup, kuartz kristali 1-13 arasında 7 farklı harmonikte rezonansa girmesiyle uyarılmaktadır. Ölçülen her harmonik, incelenen sitem

üzerinde farklı yorumlar yapılmasını sağlamaktadır. Fakat 1. ve 3. harmonik değerlerinde gürültü düzeyinin yüksek olmasından dolayı bu tez çalışmasındaki uygulamalar 5.harmonikte 25 MHz'de yapılmıştır.

QCM-D grafikleri frekans (ΔF) ve dissipasyon (ΔD) değerlerinin zamana bağlı olarak değişimini göstermektedir. Sauerbrey denkleminden yararlanılarak zamana bağlı frekans değişim (ΔF) değerinin yüzeyde biriken madde miktarı ile ters orantılı değişmektedir. Çünkü yüzeyde biriken madde miktarı arttığında, titreşim değeri azaldığından frekans değerinde düşüş meydana gelmektedir. Bu ölçüm sayesinde moleküllerin yüzeye adsorpsiyonu veya bağlanması gibi nano ölçekli kütle artışının tespit edilmesini yanı sıra, moleküler desorpsiyon veya yüzeyin aşındırılması yoluyla yüzeydeki kütle azalmasını da göstermektedir. Dissipasyon değerinin (ΔD) zamana bağlı değişimi ise sistem üzerindeki enerji dağılımı hakkında bilgi vererek, hazırlanan ince film yüzeyinin viskoelastik özellikleri hakkında yorum yapılmasını sağlamaktadır. Dissipasyon değeri 0-10x10^{-6} arasında ise hazırlanan ince filmin rijit bir yapıya sahip olduğu, 10x10^{-6} üzerindeki değerlerde ise hazırlanan ince filmin yumuşak yapıya sahip olduğu değerlendirilmektedir.



Şekil 3.4: QCM-D cihaz gösterimi (1) UV ozon ünitesi (2) Elektronik ünite (3) Hücre platformu (4) Peristaltik pompa (5) QSoft 401 Yazılımı.

3.4.1. LbL Film Gelişiminin QCM-D Tekniği ile Belirlenmesi

Bu tez çalışmasında, çok tabakalı ince filmler QCM-D analizleri ile hazırlanması için ilk önce yüzeydeki yük birikimi nötr olan Au kaplı sensör, yüzeyi negatif yük ile kaplanması amacıyla 10 dk boyunca UV Ozon ünitesine konulmuştur. Ardından LbL yöntemi ile inci film elde edilmesi için UV ozon ünitesinden çıkarıldığında yüzeyi negatif yüklerle kaplanmış olan sensörden ilk önce pozitif yüklü polikatyon çözeltisi 10 dk boyunca geçirilmiştir. 10 dk boyunca

yüzeyden katyonik polielektrolit çözeltisi geçirildikten sonra sensör üzerinden 5 dk boyunca ultra saf su geçirilerek yüzeye bağlanmamış veya yüzey ile arasında zayıf etkileşimler olan iyonların/polielektrolitlerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra yüzeyi pozitif kaplanmış sensör üzerinden 10 dk boyunca negatif yüklü polianyonik çözelti geçirilmesinin ardından yine 5 dk boyunca ultra saf su ile yıkanarak yüzeye bağlanmamış veya zayıf bağlanmış iyonların/polielektrolitlerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Yapılan bu işlemler sonucunda yüzeyde bir çift tabaka oluşumu sağlanmıştır. Tez çalışmasındaki denemelerde 4,5 veya 5 çift tabakalık yüzeylerin oluşturulması için yapılan bu işlemler tekrar edilmiş olup, oluşturulan ince film yüzeylerinin kimyasal dayanımları QCM-D tekniği ile incelenmiştir.

Tablo 3.2'de bu tez çalışmasında polikatyonik ve polianyonik çözeltilerden hazırlanan ince film tabakaları gösterilmiştir. Oluşturulan ince filmlerin kodlamaları için açıklama yapılacak olursa; $(PAH\text{-}PSS)_5$ kısaltması, katyonik polielektrolit olarak PAH, anyonik polilelektrolit olarak ise PSS kullanılarak 5 çift tabakalı filmin oluşturduğunu göstermektedir.

Tablo 3.2: QCM-D tekniği ile polikatyonik ve polianyonik çözeltilerden hazırlanan ince film tabakalarının kısaltmaları

Polikatyonik ve Polianyonik Çözeltilerden Hazırlanan Aktif Tabakalar					
Gösterim	**Tabaka Sayısı**	**pH**	**Konsantrasyon M**	**Katyonik Polielektrolit**	**Anyonik Polielektrolit**
$(PAH\text{-}PSS)_5$	5	1,8/1,8	0,01	PAH	PSS
$(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$	4,5	1,8/1,8	0,01	PAH	PSS
$(PAH\text{-}PAA)_5$	5	1,8/1,8	0,01	PAH	PAA
$(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$	4,5	1,8/1,8	0,01	PAH	PAA
$(PEI\text{-}PSS)_5$	5	1,8/1,8	0,01	PEI	PSS
$(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$	4,5	1,8/1,8	0,01	PEI	PSS
$(PEI\text{-}PAA)_5$	5	1,8/1,8	0,01	PEI	PAA
$(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$	4,5	1,8/1,8	0,01	PEI	PAA
$(CHI\text{-}PSS)_5$	5	3,41/1,8	0,01	CHI	PSS
$(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$	4,5	3,41/1,8	0,01	CHI	PSS
$(CHI\text{-}PAA)_5$	5	3,41/1,8	0,01	CHI	PAA
$(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$	4,5	3,41/1,8	0,01	CHI	PAA

3.4.2. LbL İnce Filmlerin Kimyasal Kararlılıkların QCM-D Tekniği ile Belirlenmesi

Tez çalışmasında hazırlanan fonksiyonel ince filmlerin kimyasal kararlılığının incelenmesi için; polar yapılı çözücüler, apolar yapılı çözücüler ve su içerisinde mono, divalent metal tuzları kullanılmıştır. Bu kapsamda, hazırlanan ince filmlerin NaCl, $MgCl_2$, NaOCl'a karşı kimyasal kararlılığının incelenmesi için 4,5 ve 5 çift tabakalar oluşturulmuştur. Fakat denemeler sırasında yapılan incelemeler doğrultusunda film kalınlıklarında 4,5 veya 5 çift tabakalı olan film yüzeylerinde farkı davranışların gözlenmediği saptanmış olup, PBS, iyonik sıvı (1Etil-3-Metilimidazolyum Bromür)'ya karşı ince filmlerin kimyasal kararlılığın gözlemlenmesi için yapılan denemelerde her polielektrolit çiftinden yalnızca 5 çift tabaka hazırlanarak deneylere devam edilmiştir. Polar ve apolar çözücüler olan metanol ve heptan'a karşı fonksiyonel ince filmlerin kimyasal kararlılığının gözlemlenmesi için ise dayanımı en yüksek olan polielektrolit çifti $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve en zayıf olan $(CHI\text{-}PSS)_5$'den 5 çift tabakalı ince filmler oluşturulmuştur.

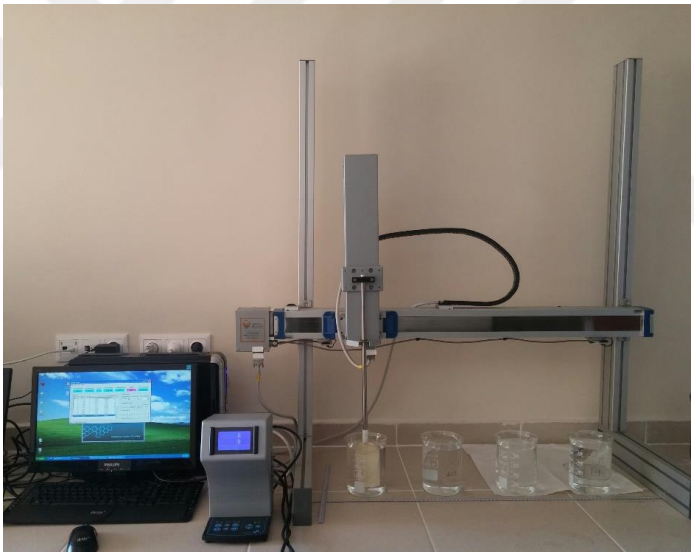
Deneysel olarak çok tabakalı ince filmlerin kararlılıklarının QCM-D analizi ile belirlenmesi için ilk olarak belli konsantrasyonda hazırlanan kimyasal çözeltiler ΔF değerleri sabitleninceye kadar (yaklaşık 15dk boyunca) QCM-D sensörü üzerinden geçirilmiştir. Takiben ΔF değerlerinin sabitlendiği süre boyunca (yaklaşık 10dk boyunca) QCM-D sensörü üzerinden peristaltik pompa yardımı ile sürekli olarak ultra saf su geçirilmiştir. Çok tabakalı yapıda uygulanan iyonik tuzun adsorbe veya desorbe durumları incelenerek, çok tabaka bozunumlarının meydana gelip gelmediği irdelenmiştir.

Bu genel tanımlamanın ardından özellikle farklı konsantrasyonlarda tuz çözeltilerinin LbL ince filmlerin kimyasal kararlılığına etkilerinin belirlenmesinde aynı sensör üzerinden düşük konsantrasyondan başlayarak yüksek konsantrasyona doğru çözeltiler geçirilmiştir.

3.5. DALDIRARAK KAPLAMA İLE LBL ÇOK TABAKALI FONKSİYONEL İNCE FİLMLERİN OLUŞTURULMASI

Kullanılan farklı kimyasallara karşı kararlılıklarının QCM-D tekniği ile incelenmesi için polielektrolit çiftlerinden oluşturulan fonksiyonel ince filmlerin, hidrofilik ya da hidrofobik yapıda olması ve morfolojileri gibi yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla KSV Dip-Coater cihazı kullanılarak UV cam yüzeyleri üzerine kaplama yapılmıştır. QCM-D cihazında yapılan

denemelerden farklı olarak; destek olarak kullanılan UV camlar ilk önce 5 dk boyunca pozitif yüklü katyonik polielektrolit çözeltiye daldırılmış daha sonra yüzeye zayıf olarak bağlanmış ya da bağlanmamış iyonların/polielektrolitlerin yüzeyden uzaklaştırılması için 2 dk boyunca ultra saf su çözeltisi içerine daldırılmıştır. Yüzeyi pozitif yük ile kaplanan destek tabaka daha sonrasında 5 dk negatif yüklü anyonik polielektrolit çözeltisi içerisine daldırılması ardından saf su içerine daldırılıp 2 dk bekletilmiştir. Daldırarak kaplama yönteminde desteklerin çözelti içerisine daldırma hızları en önemli parametrelerden biri olup dakikada 200 mm hız ile yapılmıştır. Yapılan bu işlemler sonrasında bir çift tabaka elde edilmiş olup, 5 tabakalı bir yapı elde edilebilmesi için her işlem 5 kere tekrarlanmıştır. Şekil 3.4'de daldırma yöntemi ile LbL film oluşturma metodunda kullanılan KSV Dip-Coater cihazı gösterilmektedir.

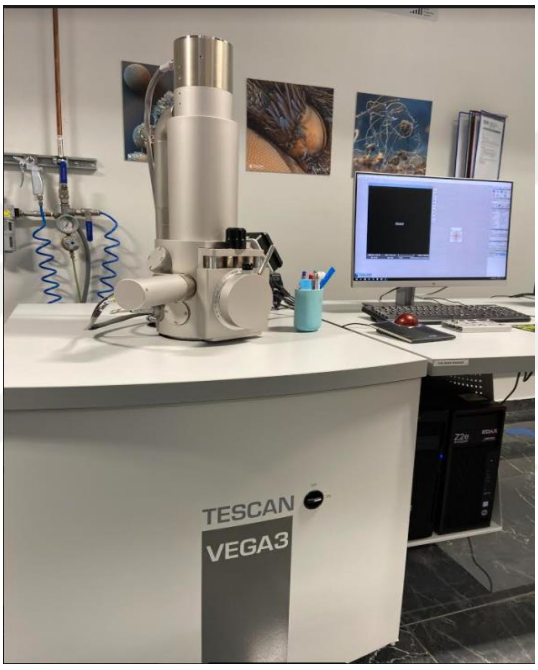


Şekil 3.5: KSV Dip-Coater cihazı

KSV-Dip Coater cihazı kullanılarak UV cam üzerine kaplanmış olan 5 tabakalı ince filmlerin uzun süreli kimyasallara maruz kaldıklarında kararlılıklarının incelenmesi amacıyla, oluşturulan polielektrolit ince filmler kimyasal çözeltiler içerisinde 1 gün süreyle bekletildikten sonra yüzeye zayıf bağlanmış ya da yüzeye bağlanamamış iyonların/polielektrolitlerin yüzeyden ayrılması amacıyla 1 gün süre ile de ultra saf su içerisinde bekletilmiştir. Ultra saf su içerisinden çıkartılan UV cam destek üzerinde oluşturulmuş polielektrolit ince filmler azot gazı ile kurutulmuştur.

3.6.TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) ANALİZLERİ

Tez çalışmasında Şekil3.5'de gösterilen TESCAN VEGA3 cihazı kullanılarak yapılan SEM analizi, UV cam destek tabakası üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile hazırlanan çok tabakalı ince filmlerin morfolojik özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılmıştır. 12 sn boyunca Au-Pd (Altın-Paladyum) karışımına tabi tutulan UV cam destek tabakası üzerindeki çok tabakalı ince filmlerin yüzeyi 10 nm kalınlığında kaplanmıştır. Üzerleri Au-Pd kaplanmış olan numuneler SEM cihazına yerleştirilerek yüzey fotoğrafları çekilmiştir.



Şekil 3.6: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Cihazı gösterimi.

3.7. YÜZEY TEMAS AÇISI (Ɵ) ANALİZİ

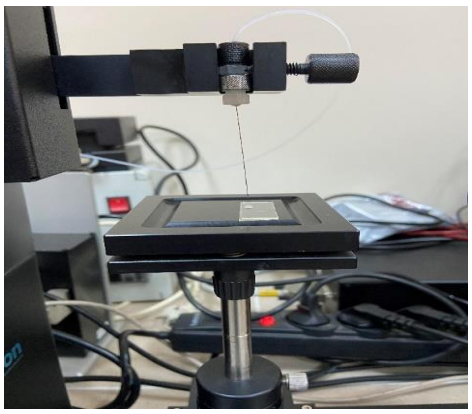
Bu tez çalışmasında Şekil 3.3'de gösterilen KSV Attension THETA marka yüzey temas açısı cihazı kullanılarak UV cam destek tabakası üzerine oluşturulmuş çok tabakalı ince filmlerin hidrofilitesinin (su severliğinin) incelenmesi amacı ile temas açısı (Ɵ) ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3.7: KSV Attension THETA yüzey temas açısı cihazı

Temas açısı, θ, bir damlanın sıvı-buhar sınırı ve katı yüzey arasında buluşan açısı olup, bir katının bir sıvıyla ıslatılmasının nicel bir ölçüsüdür. Katı yüzeyler sahip oldukları yüzey enerjisinin yüksek ya da düşük olmasına göre hidrofilik ya da hidrofobik yüzeyler olarak tanımlanmaktadır. Sıvılar, üzerinde bulundukları yüzeyin enerjisine göre katı yüzey üzerinde yayılma davranışı göstermektedirler. Eğer katı yüzeyin enerjisi, üzerindeki sıvının yüzey enerjisinden daha yüksek ise sıvı madde katı yüzey üzerinde düzgün olarak dağılarak katı yüzeyi ıslatır. Bu durumda katı yüzeyler hidrofilik (su seven) olarak adlandırılmaktadır. Eğer katı yüzeyin enerjisi üzerindeki sıvının yüzey enerjisinden daha düşük ise sıvı madde katı yüzey üzerinde dağılma eğilimi göstermeyi, küre şeklini korumaktadırlar. Temas açısı 90º'den yüksek olan bu yüzeyler hidrofobik (su sevmeyen) olarak adlandırılmaktadır.

Şekil 3.7'de de görüleceği gibi yapılan yüzey temas açısı ölçümlerinde 3 farklı noktadan yüzeye 5 µL hacminde su damlatılmış olup, 3 farklı görüntü alınarak ortalama temas açısı değeri hesaplanmıştır.



Şekil 3.8: Yüzey temas açısı ölçümü.

4. BULGULAR

4.1. GENEL KISIM

Farklı polielektrolit çözeltileri kullanılarak LbL yöntemi ile hazırlanmış fonksiyonel ince filmlerin QCM-D analizleri ile hem polielektrolit çiftlerinden oluşan çok tabakalı ince filmlerin karakterizasyonları hem de oluşturulan fonksiyonel ince filmlerin kimyasallara karşı karakterizasyonları incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Yapılan bu çalışmalarda fonksiyonel ince film yapısı oluştururken kullanılan polielektrolit çiftlerinin yüzeye adsorplanma miktarının yanı sıra meydana gelen ince filmin dissipasyon değerine bağlı olarak viskoelastik özellikleri belirlenmiştir. Aynı zamanda söz konusu fonksiyonel ince filmlerin çeşitli kimyasallara maruz bırakılması durumunda, ince filmlerin kimyasal kararlılıkları ve film yüzeyinde meydana getirdiği değişiklikler incelenmiştir. Son olarak ise yapılan QCM-D deneme çalışmalarında elde edilen veriler yorumlanarak, seçilmiş polielektrolit çiftlerinin yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacı ile UV cam yüzeyi üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile kaplama yapılmıştır. UV cam destek üzerinde elde edilen fonksiyonel ince filmlerin ilgili kimyasallara karşı kararlılıklarının saptanması için belirli kimyasallara maruz bırakılmış fonksiyonel ince filmlerin yüzey özellikleri ve hidrofilitelerinin belirlenmesi için SEM analizi ile yüzey temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

4.2. QCM-D ANALİZ SONUÇLARI

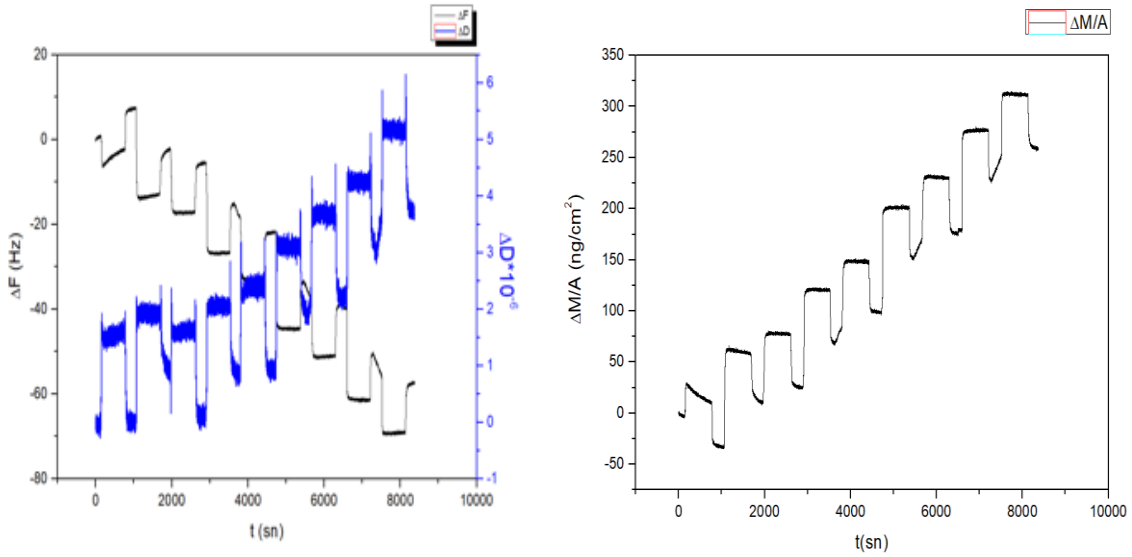
Tez çalışmasında fonksiyonel ince filmlerin LbL tekniği ile oluşturulmasında farklı türlerde anyonik ve katyonik polielektrolitler kullanılmıştır. Bu bağlamda, polikatyonlar olarak poli(allilamin)hidroklorür (PAH), kitosan (CHI) ve poli(etilenimin) (PEI); polianyonlar olarak ise poli(stiren sülfonat sodyum tuzu) (PSS) ve poli(akrilik asit) (PAA) kullanılarak 4,5 ve 5 çift tabakalı PAH-PSS, PAH-PAA, PEI-PSS, PEI-PAA, CHI-PSS, CHI-PAA ’dan ince filmler hazırlanmış olup, polar ve apolar çözücüler olarak sırasıyla metanol ve heptana karşı kimyasal kararlılığı QCM-D tekniği ile araştırılmıştır. Ayrıca hazırlanan LbL filmlerin monovalent ve divalent tuzlar olarak NaCl ve $MgCl_2$’ye ve kuvvetli iyonik tuzlar olarak PBS ve iyonik sıvıya karşı kimyasal kararlılıkları da incelenmiştir. Bunlara ek olarak, kuvvetli oksidatif özelliğe sahip NaOCl’e karşı da hazırlanan LbL ince filmlerin kimyasal kararlılıkları belirlenmiştir. Bunlara ek olarak, söz konusu bu kimyasalların LbL çok tabaka yapısının viskoelastiklik, su ile ıslanabilirlik ve morfolojisi üzerine etkileri araştırılmıştı.

4.2.1. 4,5 ve 5 Çift Tabakalı Fonksiyonel İnce Filmlerin Gelişiminin Takibi

Bu tez çalışmasında LbL tekniği ile oluşturulan fonksiyonel ince filmlerin kimyasal kararlılıklarının QCM-D ile incelenmesi için ilk olarak pozitif yüklü polielektrolit çözeltisi olarak PAH, PEI ve CHI, negatif yüklü polielektrolit çözeltisi olarak ise PAA ve PSS kullanılarak 4,5 ve 5 çift tabakalı fonksiyonel ince filmler oluşturulmuştur. Bu filmlerin gelişiminin takibi için zamana bağlı olarak frekans (ΔF), dissipasyon (D) ve kütle değişimleri incelenerek aşağıda sunulduğu şekilde grafikleri oluşturulmuştur. Birim QCM-D sensör alan başına adsorplanan madde miktarının gösteren grafikler de aşağıda sırası ile sunulmuştur.

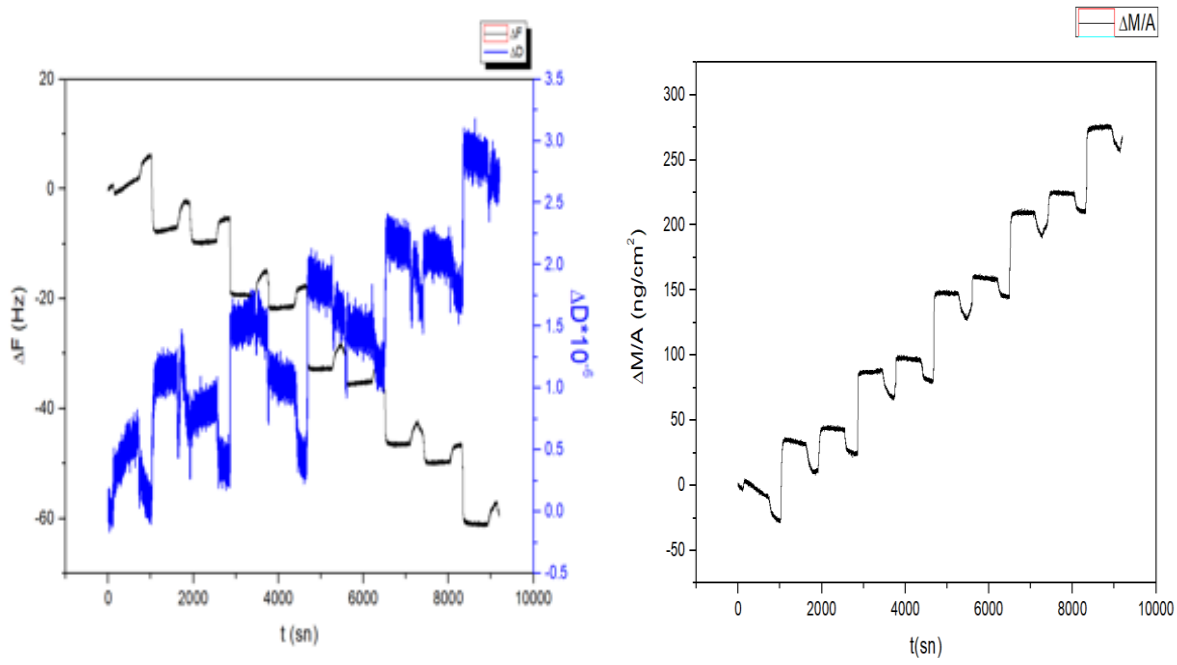
4.2.1.1. $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ Gelişimin Takibi için ΔF, ΔD ve ΔM/A Grafikleri

Şekil 4.1(a) ve Şekil 4.2(a)'da PAH-PSS polielektrolit çiftinden hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı filmlerin zamana bağlı ΔF ve ΔD değerlerinde değişimler gösterilmiştir. Yapılan QCM-D analizleri sonucunda hazırlanan 4,5 tabakalı PAH-PSS fonksiyonel ince filmin ΔF değerinin -57,1 Hz olduğu ve buna karşılık gelen birim alan başına adsorplanan madde miktarı ise Şekil4.1(b) 'de görüleceği üzere 258,3ng/cm^2 olduğu tespit edilmiştir. Yine bu film için ΔD değerinin ise 3,7x10^{-6} olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.1:(a) $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ filmlerin zamana karşı ΔF-D grafiği. **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ filmlerin kütle değişim grafiği.

Şekil 4.2(a)'da hazırlanan 5 tabakalı PAH-PSS fonksiyonel ince filmin ΔF değerinin -57,7 Hz olduğu ve buna karşılık gelen birim alan başına adsorplanan madde miktarı ise Şekil4.2(b)'de görüleceği üzere 259,1ng/cm^2 olduğu tespit edilmiştir. Yine bu film için ΔD değerinin ise 2,1x10^{-6} olduğu tespit edilmiştir.

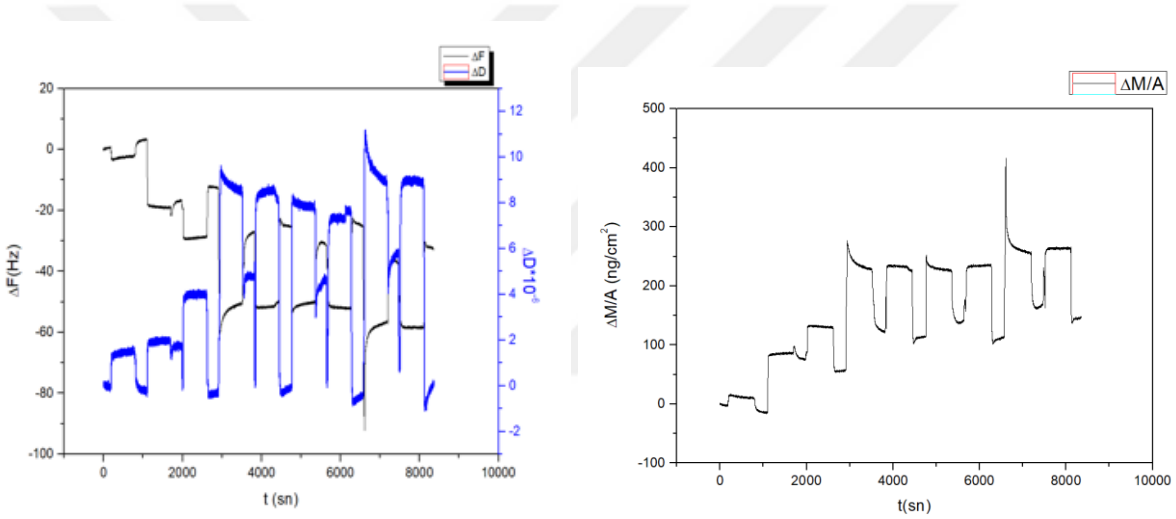


Şekil 4.2: (a) (PAH-PSS)$_5$ filmlerin zamana karşı ΔF -D grafiği. **(b)** (PAH-PSS)$_5$ filmlerin kütle değişim grafiği.

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilen sonuçlar karşılaştırıldığında tabaka sayısının 4,5'den 5'e yükselmesi sonucunda ΔF değerinin düştüğü, diğer bir ifade ile sensör üzerine adsorplanan film miktarının arttığı saptanmıştır. Tabaka sayısının gelişimine bağlı olarak adsorplanan kütle miktarının artması beklenen bir sonuç olup ΔD değerinin tabaka sayısının artmasına bağlı olarak düşmesi ise tabakalar arasındaki etkileşimlerin yoğunlaşması ve yüksek yük yoğunluğuna sahip PSS gibi polielektrolitlerin kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

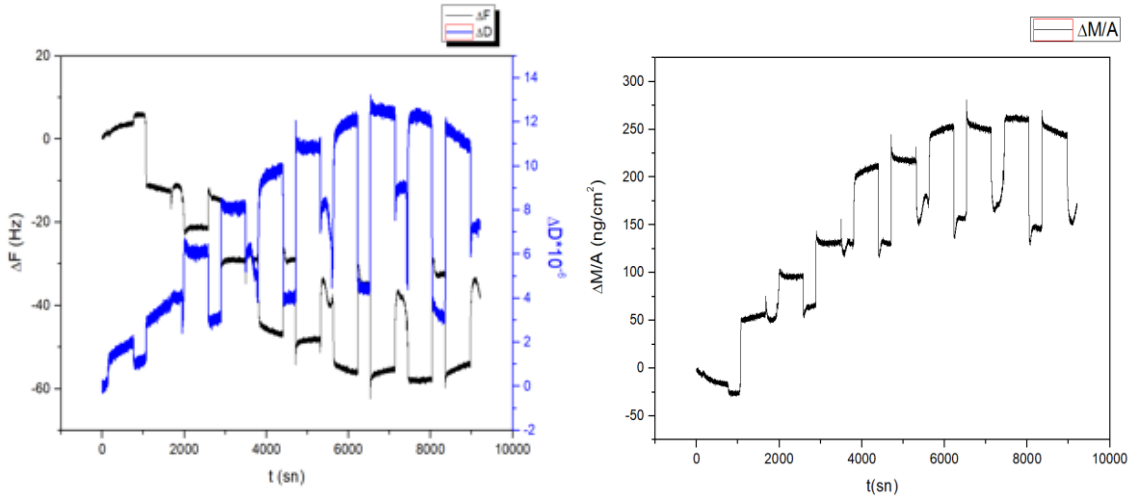
4.2.1.2.(PAH-PAA)$_{4,5}$ ve (PAH-PAA)$_5$ Gelişimin Takibi için ΔF, ΔD ve ΔM/A Grafikleri

Şekil 4.3(a) ve Şekil 4.4(a)'da PAH-PAA polielektrolit çiftinden hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı filmlerin zamana bağlı frekans (ΔF) ve dissipasyon (D) değerlerinde değişimler gösterilmiştir. Yapılan QCM-D analizleri sonucunda hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı PAH-PSS fonksiyonel ince filmlerin ΔF değerlerinin sırasıyla -32,4 Hz ve -38,1 Hz olduğu saptanmıştır. Sauerbrey denklemine göre ilgili ΔF değerlerine karşılık gelen birim alan başına adsorplanan madde miktarları ise Şekil4.3(b) ve Şekil4.4(b) 'de görüleceği üzere sırasıyla 146,1 ng/cm^2 ve 171,1ng/cm^2 olduğu tespit edilmiştir. Yine bu filmler için ΔD değerinin ise sırasıyla 0,1x10^{-6} ve 7,4x10^{-6} olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.3:(a) (PAH-PAA)$_{4,5}$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)** (PAH-PAA)$_{4,5}$ filmlerin kütle değişim grafiği.

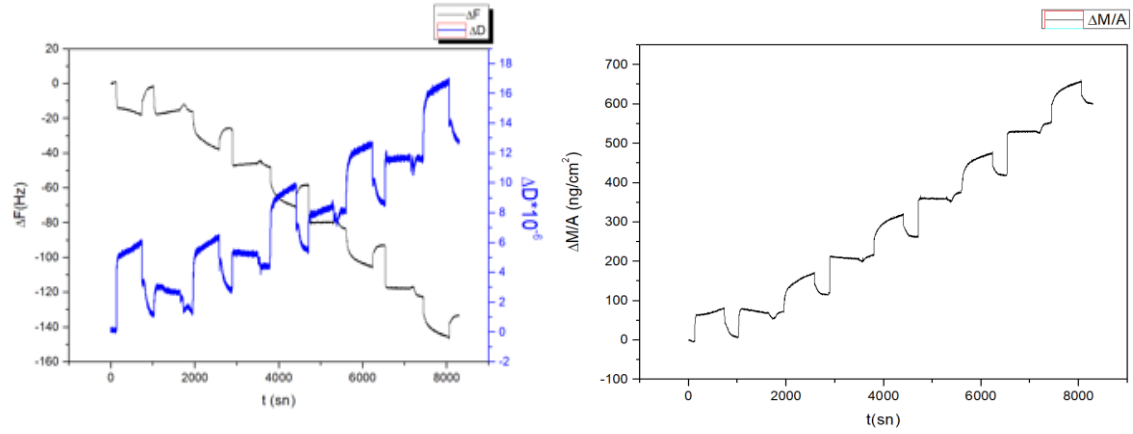
Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilen sonuçlar karşılaştırıldığında tabaka sayısının 4,5'den 5'e yükselmesi sonucunda ΔF değerinin düştüğü, diğer bir ifade ile sensör üzerine adsorplanan film miktarının arttığı saptanmıştır. Tabaka sayısının artması ile sensör yüzeyinde kütle artışı gözlenmiş buna karşın ΔD değerlerinin de artan kütleye bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. PAH-PSS'den hazırlanan LbL filmin dissipasyon değerinin 4,5 tabakada 0 değerine oldukça yakın olması hazırlanan filmin sert olduğunu göstermekle birlikte özellikle tabakalı kaplama sisteminde ilk iki-üç çift tabakanın bir destek olarak davranmasına bağlı olarak öngörülen kalınlıkların dolayısı ile kaplama sayılarının daha düşük olmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir.



Şekil 4.4:(a) $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerin kütle değişim grafiği.

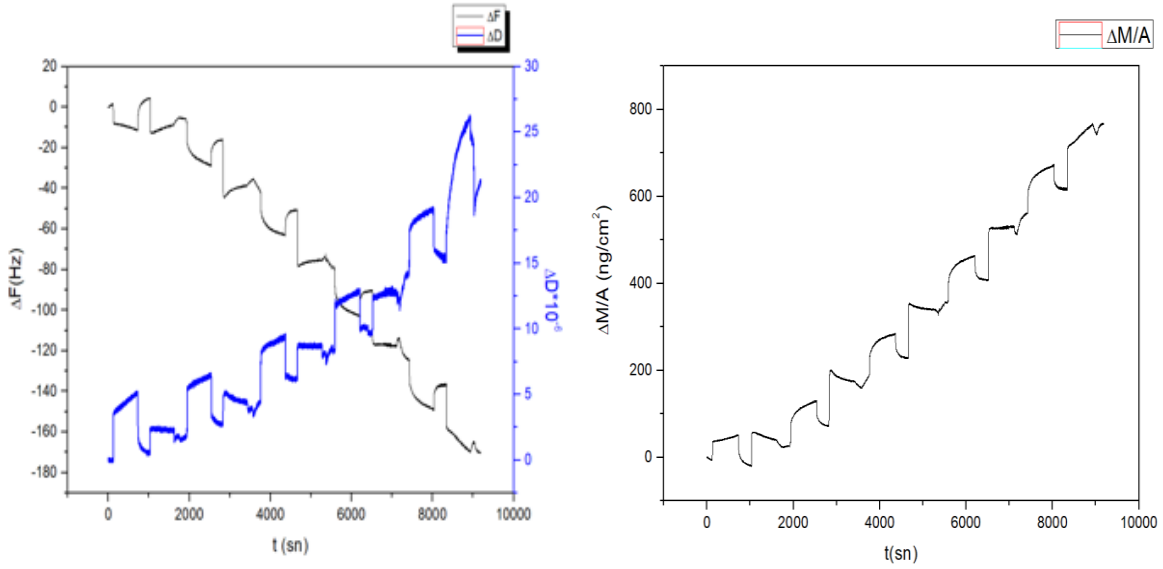
4.2.1.3. $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$ Gelişimin Takibi için ΔF, ΔD ve ΔM/A Grafikleri

Şekil 4.5(a) ve Şekil 4.6(a)'da PEI-PSS çiftinden hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı filmlerin zamana bağlı ΔF ve ΔD değişimleri gösterilmiştir. Yapılan QCM-D analizlerinde 4,5 ve 5 tabakalı PEI-PSS fonksiyonel ince filmin ΔF değerlerinin sırasıyla -133,2 Hz ve -170,5 Hz olduğu ve buna karşılık gelen birim alan başına adsorplanan madde miktarlarının ise sırasıyla Şekil4.5(b) ve Şekil 4.6(b)'de görüleceği üzere 602,4 ng/cm^2 ve 765,2 ng/cm^2 olduğu tespit edilmiştir. Bu filmlerin ΔD değerlerinin ise yaklaşık 12,7 x10^{-6} ve 21,3 x10^{-6} olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.5:(a) $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ filmlerin kütle değişim grafiği.

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilen sonuçlar karşılaştırıldığında daha önceki filmlere benzer şekilde ve literatürdeki sonuçlar ile uyumlu olarak tabaka sayısındaki artışa paralel ΔF değerinin düştüğü, diğer bir ifade ile sensör üzerine adsorplanan film miktarının arttığı saptanmıştır. Tabaka sayısının artışına bağlı olarak ΔD değerinin gelişmesi ise oluşan tabakalı yapının daha esnek bir hale gelmesi ve adsorplanan madde miktarının dolayısıyla kalınlaşan film tabakasında hareketliliğinin artması ile açıklanabilir.

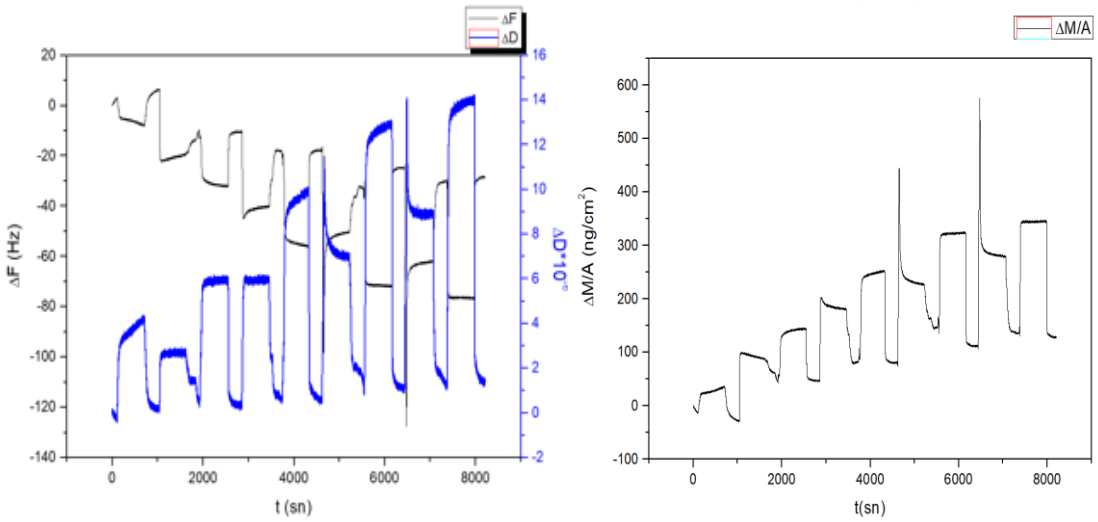


Şekil 4.6:(a) $(PEI\text{-}PSS)_5$ filmlerin zamana karşı ΔF- ΔD grafiği. **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_5$ filmlerin kütle değişim grafiği.

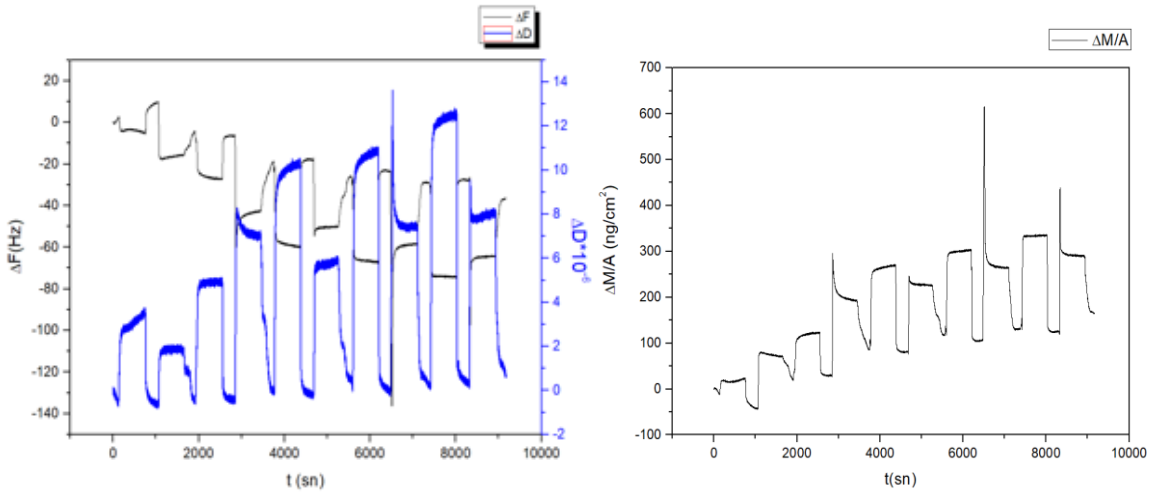
4.2.1.4. $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$ Gelişimin Takibi için ΔF, ΔD ve ΔM/A Grafikleri

Şekil 4.7(a) ve Şekil 4.8(a)'da PEI-PAA çiftinden hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı filmlerin zamana bağlı ΔF ve ΔD değerlerindeki değişimler gösterilmektedir. Hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı PEI-PAA filmlerin QCM-D analizleri sonucunda ise ΔF değerlerinin sırasıyla -28,5 Hz ve -36,8 Hz olduğu ve bunlara karşılık gelen birim alan başına adsorplanan madde miktarlarının ise Şekil 4.7(b) ve Şekil 4.8(b)'de görüleceği üzere 125,8 ng/cm^2 ve 137,3 ng/cm^2 olduğu saptanmıştır. Tabaka sayısının gelişimine bağlı olarak QCM-D sensör yüzeyinde adsorplanan kütle miktarının artması beklenen ve bu film çifti için de gözlenen bir durumdur. Bu sonuçlar; yukarıda açıklanan PEI-PSS analog filmine göre hem ΔF hem de birim alan başına adsorplanan madde miktarı bağlamında daha düşüktür. Aslında PSS'in PAA'ya göre pH 1.8 koşulunda tamamen iyonize olmasına bağlı olarak yüzeyde daha az adsorplanması beklenirdi. Ancak zayıf

bir polielektrolit olan PAA'dan hazırlanan PEI-PAA filminin yüzeyde PEI-PSS filmine göre daha az birikmesinin ana nedeninin PAA'nın pH 1.8'de düşük iyonizasyon derecesine bağlı olarak PEI ile etkileşimin daha düşük olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Diğer taraftan hazırlanan bu filmlerin ΔD değerleri sırasıyla yaklaşık olarak $1{,}3x10^{-6}$ ve $0{,}7x10^{-6}$ olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar hazırlanan filmlerin oldukça rijit olduğunu gösterirken, PAA gibi sarmal yapılı bir polielektrolitten hazırlanacak filmlerin daha yüksek ΔD değerlerine sahip olması beklense bile yukarıda ifade edildiği gibi PAA'nın ilgili pH değerinde düşük iyonizasyona bağlı olarak yüzeye tam olarak kaplanmamasından kaynaklanabileceği öngörülmektedir.



Şekil 4.7: (a)$(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)**$(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ filmlerin kütle değişim grafiği.

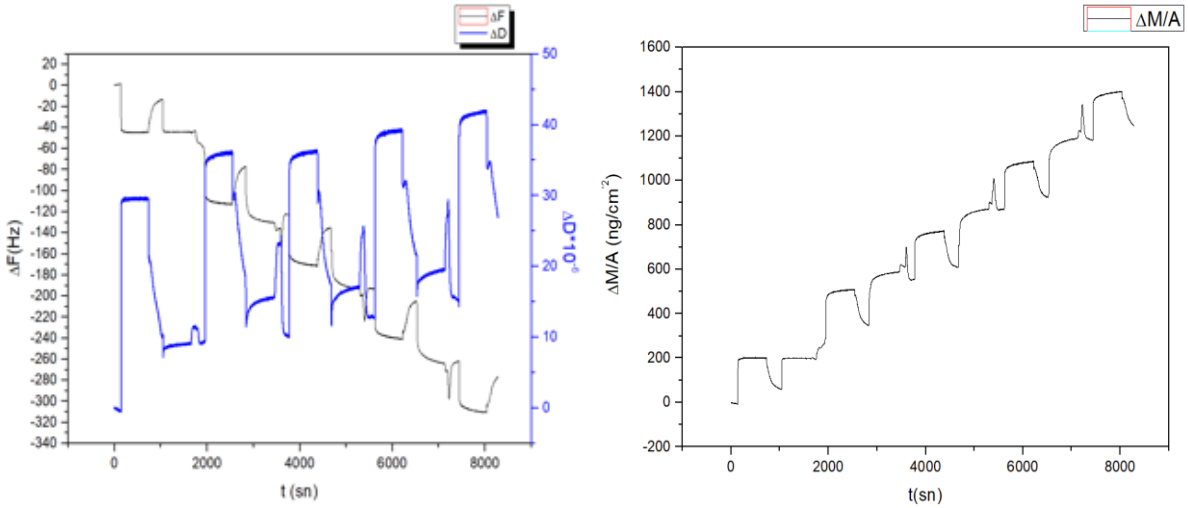


Şekil 4.8:(a) $(PEI\text{-}PAA)_5$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(PEI\text{-}PAA)_5$ filmlerin kütle değişim grafiği.

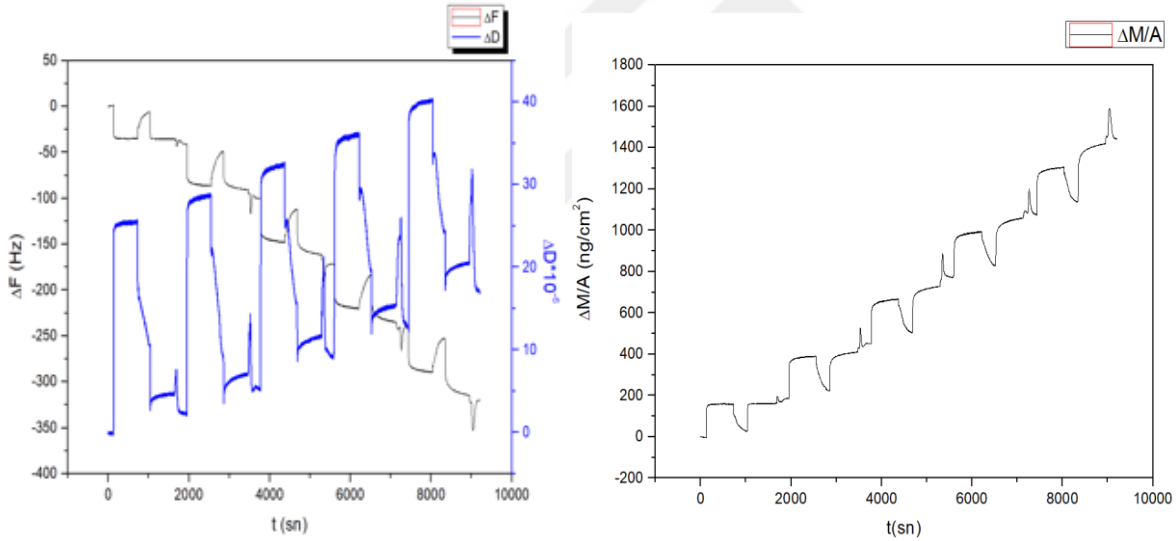
4.2.1.5. $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ Gelişimin Takibi için ΔF, ΔD ve ΔM/A Grafikleri

Şekil 4.9(a) ve Şekil 4.10(a)'da CHI-PSS çiftinden hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı filmlerin zamana bağlı ΔF ve ΔD değerlerindeki değişimler gösterilmiştir. 4,5 ve 5 tabakalı CHI-PSS filmlerin QCM-D analizleri sonucunda ΔF değerlerinin sırasıyla -276,8 Hz ve -320,4 Hz olduğu ve Sauerbrey denklemine göre bu ΔF değerlerine karşılık gelen birim alan başına adsorplanan madde miktarları ise Şekil 4.9(b) ve Şekil 4.10(b)'de görüleceği üzere sırası ile 1246,1 ng/cm^2 ve yaklaşık 1,5μg/cm^2 olduğu tespit edilmiştir. Beklenildiği üzere artan tabaka sayısına bağlı olarak sensör yüzeyinde biriken polielektrolit kompleks miktarı artmış ve tez kapsamında çalışılan en yüksek adsorpsiyon değerine (yaklaşık 1,5μg/cm^2) ulaşılmıştır. Bu durum, literatürde ve grubumuzda daha önce yapılan [9] kitosanın polielektrolit olarak kullanıldığı çalışmalarda da gözlenmiştir. Bu durumun gerekçesi olarak, kitosanın tez kapsamında kullanılan polielektrolitler arasında en düşük yük yoğunluğuna sahip olması ve özellikle PSS gibi pH1.8'de tamamen iyonize durumdaki bir polielektrolitin negatif yüklerinin dengeleyebilmek için daha fazla kitosanın PSS yüzeyine adsorbe olması sunulmaktadır.

Diğer taraftan bu filmlerin ΔD değerleri incelendiğinde ise sırasıyla 27,3x10^{-6} ve 16,8x10^{-6} olduğu tespit edilmiştir. Bu filmler için elde edilen ΔD değerleri literatürdeki genel kabullere göre esnek film yapısı olarak değerlendirilmekte ve yukarıda açıklanan yüksek oranda kitosan adsorbsiyonuna bağlı açıklamayı desteklemektedir. Ancak artan tabaka sayısına bağlı olarak ΔD değerlerinin az da olsa gelişmesi beklenirken, CHI-PSS için 10^{-6} mertebesinde dahi olsa bunun tersi gözlenmiştir. Olası nedenin, her bir QCM-D denemesinde farklı olarak kullanılan sensörün özelliklerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.9:(a) (CHI-PSS)$_{4,5}$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)** (CHI-PSS)$_{4,5}$ filmlerin kütle değişim grafiği.

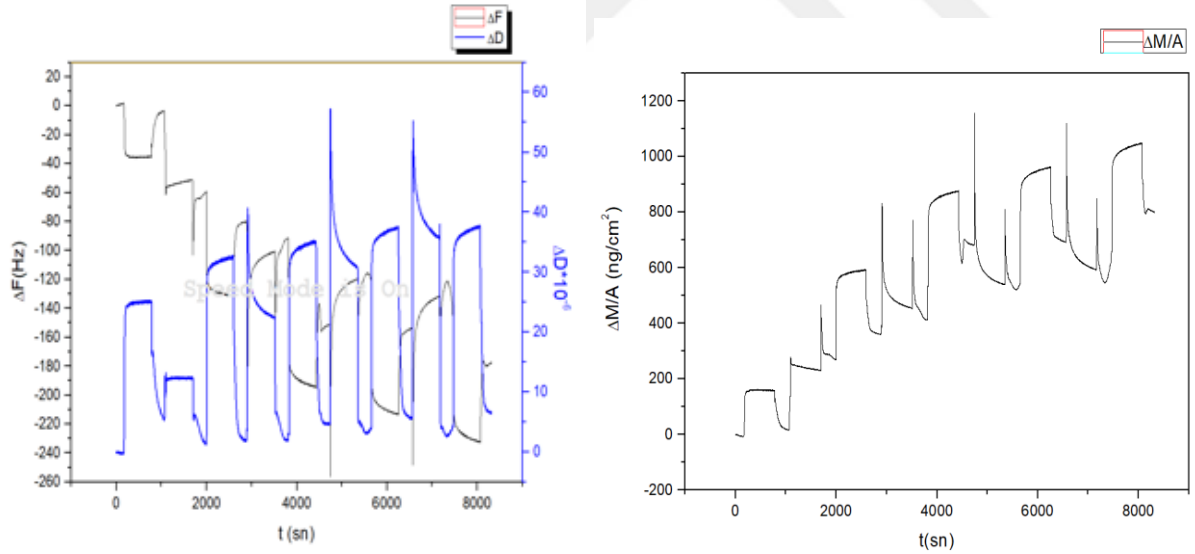


Şekil 4.10:(a) (CHI-PSS)5 filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)** (CHI-PSS)5 filmlerin kütle değişim grafiği.

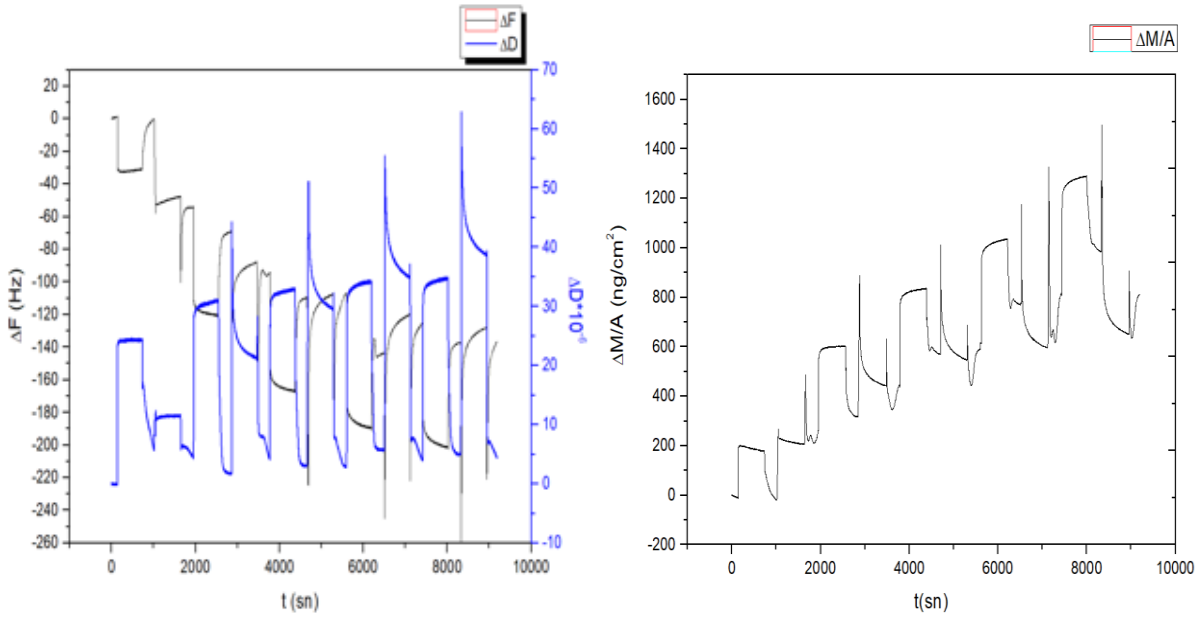
4.2.1.6. (CHI-PAA)$_{4,5}$ ve (CHI-PAA)$_5$ Gelişimin Takibi için ΔF, ΔD ve ΔM/A Grafikleri

Şekil 4.11(a) ve Şekil 4.12(a)'da CHI-PAA çiftinden hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı filmlerin zamana bağlı ΔF ve ΔD değerlerinde değişimler gösterilmiştir. Hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı CHI-PAA filmlerinin QCM-D analizleri sonucunda ΔF değerlerinin sırasıyla -167,6 Hz ve

-178,1 Hz olduğu ve ΔF değişimlerine karşılık gelen birim alan başına biriken madde miktarı ise Şekil 4.11(b) ve Şekil 4.12(b)'de görüleceği üzere sırası ile 800,1 ng/cm^2 ve 827,3 ng/cm^2 olduğu gözlenmiştir. Tabaka sayısının gelişimine bağlı olarak QCM-D sensör yüzeyinde adsorplanan kütle miktarı artmıştır. Bu sonuçlar; yukarıda açıklanan CHI-PSS analog filmine göre hem ΔF hem de birim alan başına adsorplanan madde miktarına göre daha düşüktür. Yukardaki bölümlerde de belirtildiği şekilde PSS'in PAA'ya göre pH 1,8 koşulunda tamamen iyonize olmasına bağlı olarak yüzeyde daha az adsorplanması beklenirdi. Ancak zayıf bir polielektrolit olan PAA'dan hazırlanan CHI-PAA filminin yüzeyde CHI-PSS filmine göre daha az birikmesinin ana nedeninin PAA'nın pH 1,8'de düşük iyonizasyon derecesine bağlı olarak CHI ile etkileşimin daha düşük olmasından kaynaklanabilir. Diğer taraftan hazırlanan bu filmlerin ΔD değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 6,7x10^{-6} ve 4,1x10^{-6} olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar hazırlanan filmlerin oldukça rijit olduğunu gösterirken, PAA gibi sarmal yapılı bir polielektrolitten hazırlanacak filmlerin daha yüksek ΔD değerlerine sahip olması beklense bile yukarıda ifade edildiği gibi PAA'nın ilgili pH değerinde düşük iyonizasyona bağlı olarak kitosan yüzeyine tam olarak kaplanmamasından kaynaklanabileceği öngörülmektedir.



Şekil 4.11:(a)(CHI-PAA)$_{4,5}$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)**(CHI-PAA)$_{4,5}$ filmlerin kütle değişim grafiği.



Şekil 4.12:(a)$(CHI\text{-}PAA)_5$ filmlerin zamana karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(CHI\text{-}PAA)_5$ filmlerin kütle değişim grafiği.

4.2.2. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin Kimyasal Kararlılığının Takibi

Tezde, LbL tekniği ile oluşturulan 4,5 ve 5 çift tabakalı fonksiyonel ince filmlerin kimyasal kararlılıklarının belirlenmesi ve çok tabaka dekomposizyonun oluşup/oluşmadığının tespiti için sistematik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, öncelikli olarak monovalent ve divalent tuzlarla muamele edilen LbL ince filmlerin tabaka bütünlüğünün korunmasının tespiti için sodyum klorür (NaCl), magnezyum klorür ($MgCl_2$), sodyumhipoklorit (NaOCl) ve PBS çözeltileri kullanılmıştır. Bununla birlikte kuvvetli iyonik etkiyi gösteren 1-etil,3-metil imidazolyumbromür de kullanılmıştır. Buradaki amaç, negatif ve pozitif yüklü polielektrolitlerden hazırlanan polielektrolit kompleks yapının kullanılan tuzun türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak bozunmaya uğrayıp/uğramayacağının tespit edilmesidir. Bunlarla birlikte farklı uygulamalarda kullanılabilecek LbL ince filmlerin çözücü kararlılıklarının tespiti için de polar ve apolar yapılı iki farklı çözücü tercih edilmiştir. Bu kapsamda, polar çözücü olarak metanol (CH_3OH), apolar çözücü olarak da heptan (C_7H_{16}) oluşturulan LbL film yüzeyinden geçirilerek tabakalı yapının kütle ve viskoelastisite değişimleri takip edilmiştir.

Hazırlanan çok tabakalı ince filmlerin farklı konsantrasyonlarda diğer bir ifade ile farklı iyonik kuvvetteki kimyasal çözeltiler ile muamelesi sonucunda çok tabaka kararlılıkları QCM-D

cihazı ile incelenmiş olup, elde edilen zamana bağlı ΔF, ΔD ve kütle değişim (ΔM/A) grafikleri aşağıda gösterilmiştir. QCM-D analizi sonucunda; kimyasallarla muamele edilen çok tabakalı ince filmlerin yüzeyinde birikime neden olup/olmadığı ya da yukarda belirtildiği şekilde çok tabaka degradasyonunun meydana gelip/gelmediği tartışılmıştır. Burada önemli bir nokta ise literatürde net olarak bulunmasa da daha önceki yayınlarımızda da gösterildiği şekilde orijinal filmin kütle kaybının %15 ve üzerinde olduğu durumlarda çok tabaka bozunmasının meydana geldiği şekilde yorumlanmasıdır. Ayrıca yapılan deneysel çalışmalarda, kullanılan kimyasalların ince film yüzeydeki yük türüne göre etkisi olup olmadığının incelenmesi için 4,5 (pozitif yüklü) ve 5 (negatif yüklü) çift tabakalı ince filmler hazırlanmıştır.

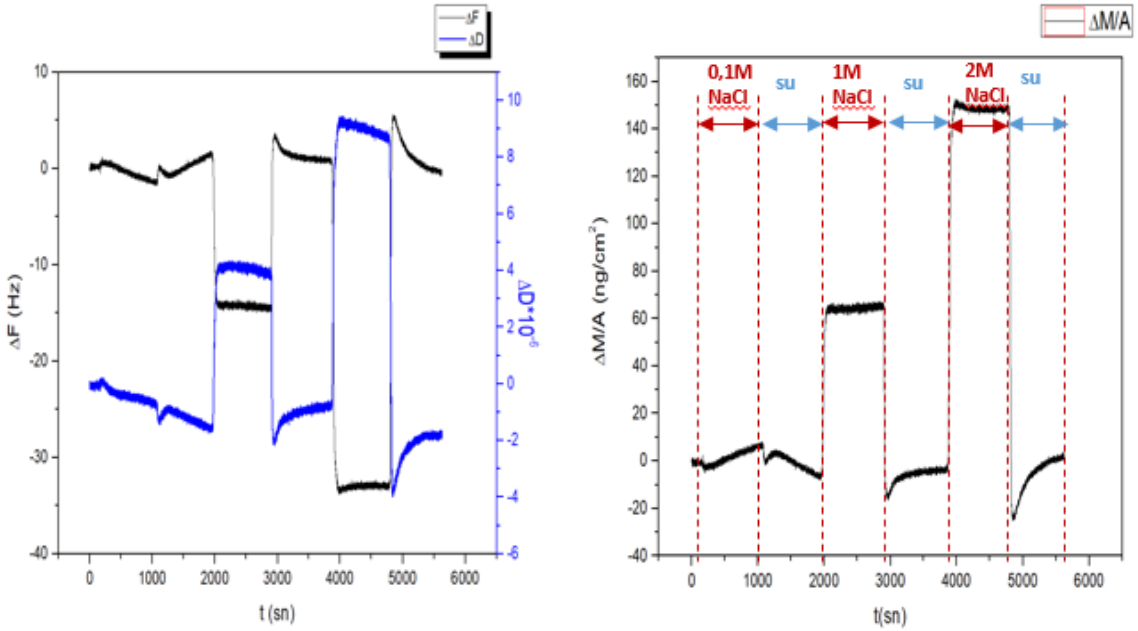
LbL ince filmlerin NaCl, $MgCl_2$, NaOCl dışındaki tüm çözeltilerin kimyasal kararlılık testleri yüzey yük türünün kimyasalların çok tabaka degradasyonuna etkisinin bulunmadığının tespitine bağlı olarak 5 tabakalı ince filmler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, tuzların kullanıldığı QCM-D denemeleri sonuçlarına göre kimyasal kararlılık noktasında ilgili olduğu seride en üstün ve en zayıf olarak değerlendirilebilecek PAH-PSS ve CHI-PSS seçilerek metanol ve heptana karşı kimyasal kararlılıkları $(CHI\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmleri için değerlendirilmiştir.

Aşağıdaki bölümlerde, yapılan her bir deneysel çalışma için ΔF, ΔD ve ΔM/A grafiklerinin detayları gösterilmiştir.

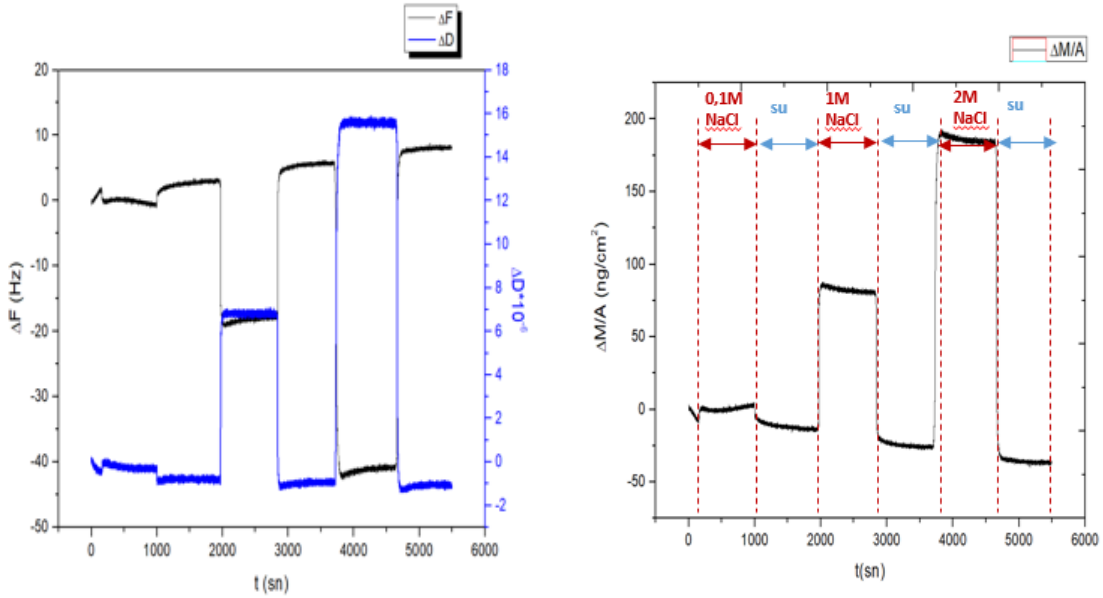
4.2.2.1. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin Monovalent Tuzlara (NaCl) Karşı Kimyasal Kararlılıklarının QCM-D ile Takibi

LbL tekniği ile oluşturulan çok tabakalı fonksiyonel ince filmler için yüzeydeki yük türünün pozitif veya negatif olmasına göre monovalent tuzlara karşı kararlılığının incelenmesi için polielektrolit çiftlerinden 4,5 ve 5 çok tabakalı filmler oluşturulmuş olup, NaCl tuzu ile denemeler yapılmıştır. Tuz konsantrasyonundaki değişime (iyonik kuvvet değişimine) bağlı çok tabakalı ince filmlerin kararlılıklarının araştırılması için 0,1M, 1M ve 2M'lık NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Bölüm 3.4.2' de belirtildiği şekilde ilk olarak QCM-D sensör üzerinde hazırlanan LbL 4,5 ve 5 tabakalı filmlerin NaCl çözeltisine karşı kimyasal kararlılığı QCM-D analizleri ile belirlenerek ΔF, ΔD ve ΔM/A grafikleri aşağıda detaylı bir şekilde gösterilmiştir.

- **$(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$'in NaCl'e Karşı Kimyasal Kararlılığı**



Şekil 4.13:(a) $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.



Şekil 4.14:(a) $(PAH\text{-}PSS)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

Şekil 4.13 (a) ve Şekil 4.14 (a)'da görüleceği gibi daha önce QCM-D sensörü üzerinde hazırlanan $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ yüzeyinden 15dk boyunca 0,1M'lık NaCl tuz çözeltisi geçirilmiş olup, zamana karşı ΔF değişimleri sırasıyla -1,5 Hz ve -0,6 Hz olarak tespit edilmiştir. Sauerbrey denklemine göre birim yüzey alanı başına sorplanma değerleri sırasıyla 6,3 ng ve 1,7 ng olarak bulunmuş ve Şekil 4.13 (b) ve Şekil 4.14 (b)'de gösterilmiştir. ΔD değişimleri incelendiğinde ise bu filmler için 0 civarında olduğu görülmektedir. Takiben yüzeyden 10dk boyunca su geçirildiğinde başlangıç kütle değerine ulaşıldığı diğer bir ifade ile herhangi bir çok tabaka bozunması meydana gelmediği saptanmıştır.

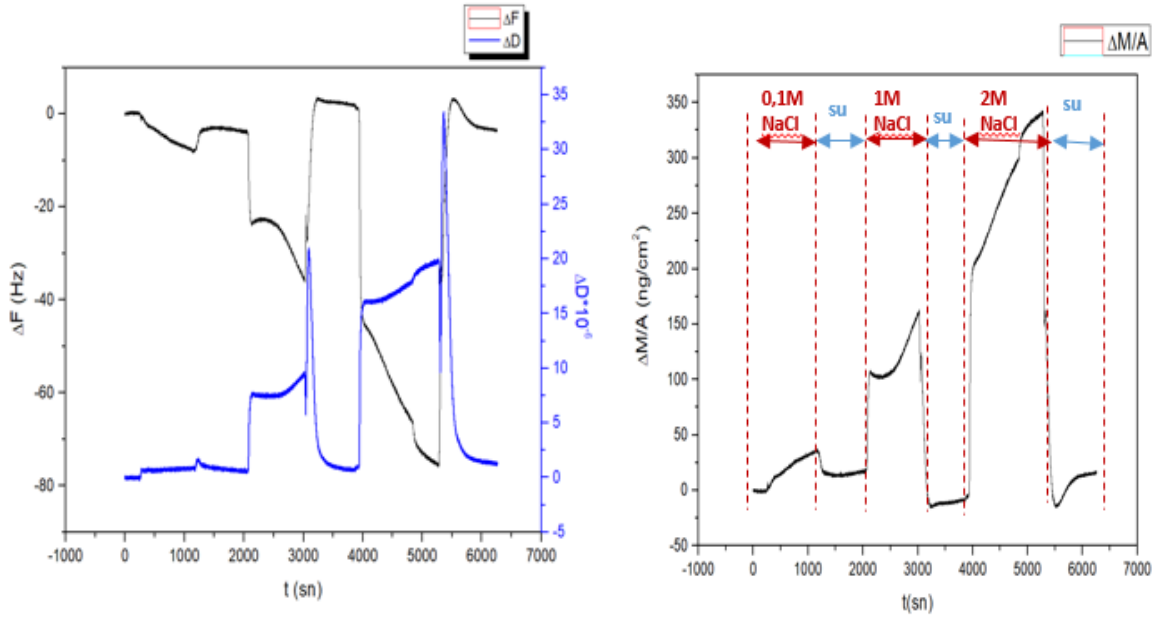
NaCl çözeltisinin konsantrasyon değişiminin adsorpsiyon/desorpsiyon üzerinde etkisinin araştırılması için çözelti konsantrasyonu 1M'e yükselterek Bölüm 3.4.2'de belirtildiği şekilde denemeler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13 (a) ve Şekil 4.14 (a)'da $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerinin 1M'lık NaCl çözeltisi ile muamele edilmesi sonucunda ΔF değişimlerinin sırasıyla -14,6 Hz ve -18,7 Hz olduğu, ΔD değerlerinin ise $4,2 \times 10^{-6}$ ve $6,8 \times 10^{-6}$ olduğu görülmüştür. ΔF değerleri Sauerbrey denklemine konulduğunda ise Şekil 4.13 (b) ve Şekil 4.14 (b)'den de görüleceği üzere cm^2 alan başına sırasıyla 65,5 ng ve 79,1 ng tuz biriktiği bulunmuştur. Daha sonrasında ise ultra saf suyla yıkanan yüzeyin ΔF değerinin sırasıyla 0,7 Hz ve 5,7 Hz değerine değiştiği ve yüzeye biriken tuzun saf su ile yıkama sonrasında LbL film yapısından tamamen ayrıldığı gözlenmektedir. $(PAH\text{-}PSS)_5$ filminin yüzey yük türünden bağımsız olarak 1M NaCl çözeltisi ile muamelesi durumunda çok tabaka degradasyonuna uğramadığı tespit edilmiştir. 1M NaCl geçirildikten sonra yıkama sonrası ΔD değerlerinin tekrar başlangıç seviyesine düştüğü diğer bir ifadeyle tuz birikmesi ile görece dissipasyon değeri artan filmin NaCl'nin uzaklaşması sonrası eski haline geldiği belirlenmiştir.

Son olarak, tuz çözelti konsantrasyonunun 2 kat daha arttırılması ile 2 M'lık NaCl çözeltisi ile hazırlanan filmler muamele edilmiş olup, Şekil 4.13 (a) ve Şekil 4.14 (a)'da görüleceği gibi $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ için ΔF değişimlerinin sırasıyla -32,9 Hz ve -40,7 Hz olduğu, ΔD değerlerindeki değişimin ise sırasıyla yaklaşık olarak 8×10^{-6} ve 15×10^{-6} olduğu belirlenmiştir. ΔF değişimine tekabül eden cm^2 alan başına $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmleri için sırasıyla 147,3 ng ve 183,7 ng tuz sorbe olmuştur. Daha sonrasında ise yüzeyler ultra saf suyla yıkandığında Şekil 4.13 (a) ve Şekil 4.14 (a)'dan $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ için ΔF değişimlerinin sırasıyla -0,2 Hz ve 8,3 Hz olduğu görülmektedir. ΔF değerlerindeki değişim yüzeye biriken tuzun saf su ile yıkandıktan sonra yüzeyden tamamen ayrıldığı tespit edilmiş

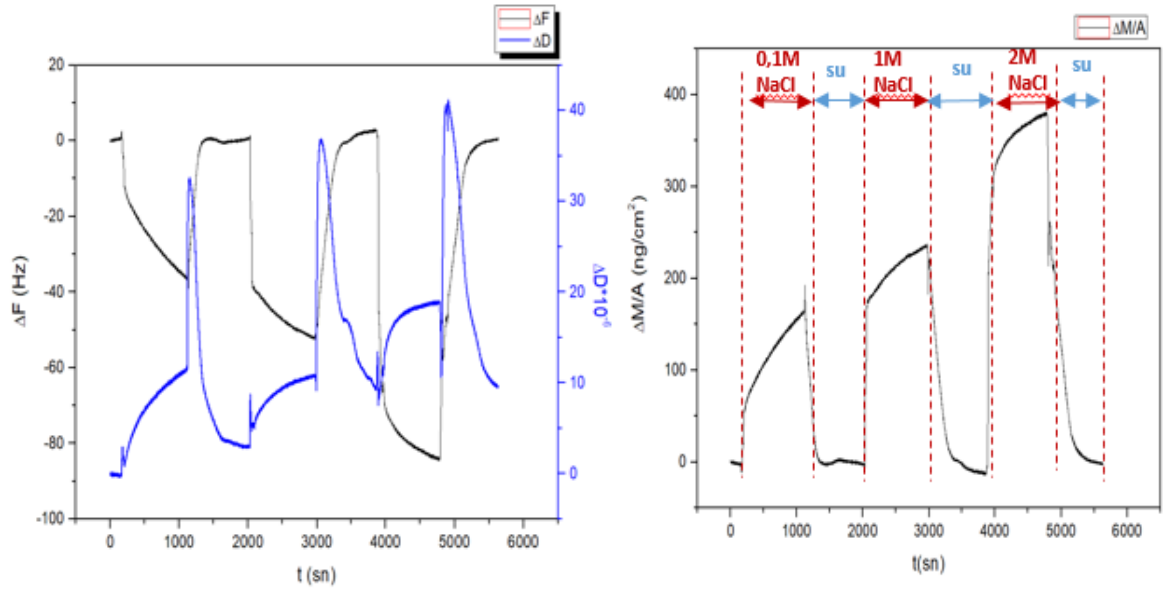
olup, $(PAH\text{-}PSS)_5$ için 2M NaCl geçirilmesi durumunda sorplanan film kütlesinden yaklaşık %10'un üzerinde kütle kaybının meydana geldiği saptanmıştır. Bu değer tez kapsamında daha önce belirtilen yaklaşık %15'lik kütle kaybının meydana gelmesi durumunda çok tabaka bozulmasına atfedildiğinden kısmi degradasyon olduğu düşünülmektedir. Burada bir başka husus, yüzey yükünün pozitif olduğu 4,5 tabakalı filmde 2M NaCl'e maruz bırakıldığında herhangi bir çok tabaka dekompozisyonu gözlenmezken üst tabakası negatif yüklü $(PAH\text{-}PSS)_5$'in bu koşullarda kısmi degradasyona uğraması dikkat çekicidir.

Tuz yükleme basamaklarından sonra ultra saf su ile yıkama aşamasında ΔF değişiminin yanı sıra ΔD değerlerinde de değişimler meydana geldiği ve tuz yükleme işlemi öncesi dissipasyon değerlerine geri dönüldüğü gözlenmiştir. Bu durum, PAH-PSS filmlerinde tabaka sayısından ve sensör üzerinden geçirilen tuzun konsantrasyonundan bağımsız olarak tüm filmlerde gözlenmiştir.

- **$(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ 'in NaCl'e Karşı Kimyasal Kararlılığı**



Şekil 4.15:(a) $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.



Şekil 4.16:(a) $(PAH\text{-}PAA)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PAA)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

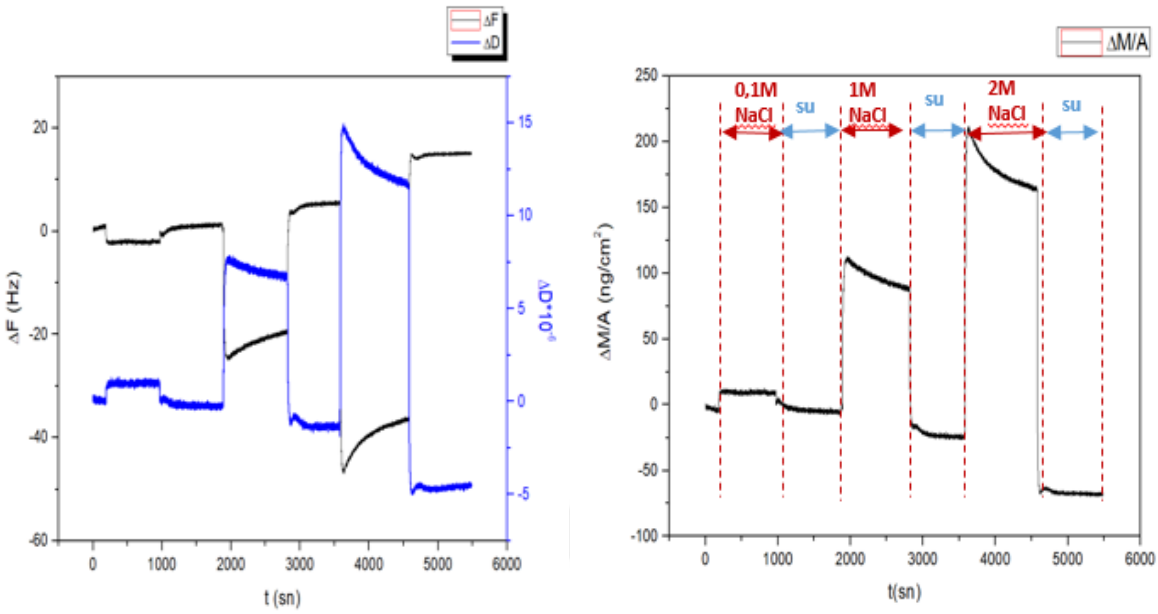
Bir başka seri çalışmada, $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$'in yukarıda da belirtildiği şekilde farklı konsantrasyonlardaki monovalent tuz olan NaCl'e maruz bırakılarak ΔF ,ΔD ve ΔM/A grafikleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

0,1M NaCl ile gerçekleştirilen denemede $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ için ΔF değerleri sırasıyla -7,8 Hz ve -36,8 Hz olarak, ΔD değerlerindeki değişimin ise sırasıyla yaklaşık olarak $1x10^{-6}$ ve 12 $x10^{-6}$ olduğu bulunmuştur. Artan tabaka sayısına bağlı olarak sorplanan tuz miktarının 36,7 ng'dan 163,2 ng'a önemli oranda artış gösterdiği görülmüştür. Bu durum, $(PAH\text{-}PSS)_5$ ile de karşılaştırılırsa 0,1M NaCl'ye maruz bırakılma durumunda dahi kütle artışının bariz oranda yüksek olduğu bulunmuştur. Bu durumun da ana gerekçesinin PAH-PAA yapısındaki LbL filmin görece düşük kütlesine karşı PAA varlığı nedeni ile daha boşluklu ve sarmal yapı olmasıyla açıklanabilir. Sonrasında ultra saf su ile yıkanan $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ için ΔF değerleri sırasıyla -3,8 Hz ve 0,1Hz olup, bu durum $(PAH\text{-}PAA)_5$ için yıkama sonrasında yüklenen tuzun tamamen filmden ayrıldığı, $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ için ise biriken tuzun çok küçük bir kısmının yapıda kaldığını göstermektedir. ΔF değerindeki değişim Sauerbrey denklemine konulduğunda ise Şekil 4.15 (b)'den de görüleceği üzere kütle değişimi 17,8 ng olduğu $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ için yapılan yorumu desteklemektedir. Benzer şekilde bu filmlerin saf su ile yıkanması durumunda ΔD değerlerinin başlangıç seviyesine geldiği görülmektedir.

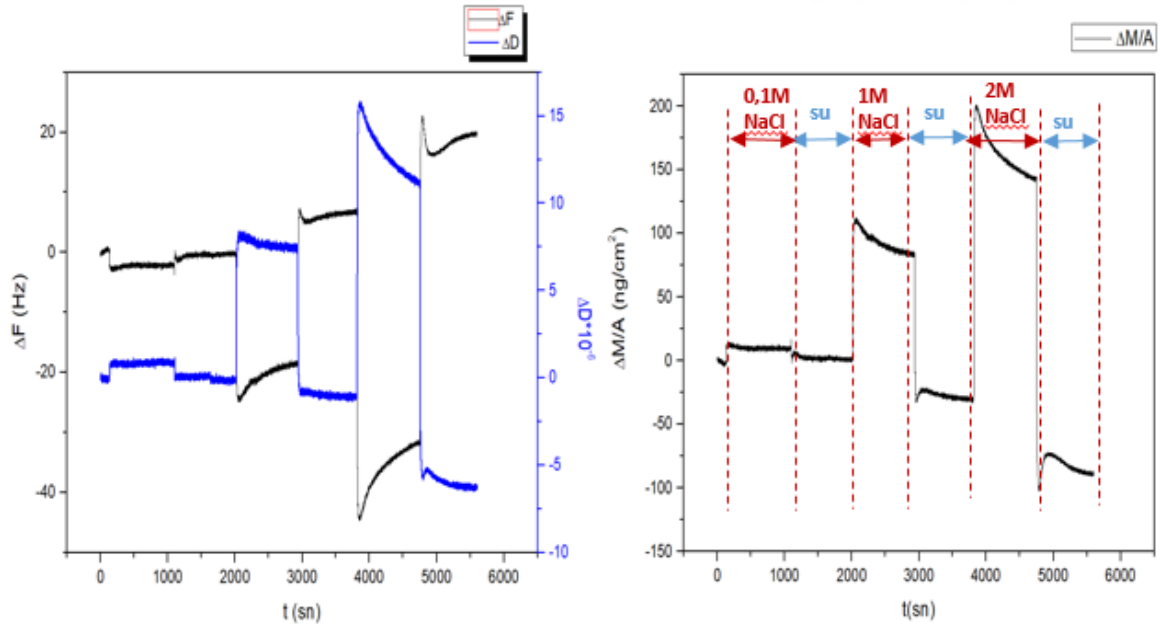
Takiben, PAH ve PAA'dan hazırlanan 4,5 ve 5 çift tabakalı film üzerinden 1 M'lık NaCl çözeltisi sürekli olarak ΔF değişimi kararlı oluncaya kadar geçirilmiş ve ΔF değişimlerinin sırasıyla -35,2 Hz ve -52,1 Hz olduğu bulunmuştur. ΔD değerlerinin ise yaklaşık 9 $x10^{-6}$ ve 11 $x10^{-6}$ olduğu görülmektedir. Beklenildiği şekilde artan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak LbL film yüzeyinde biriken kütle miktarının artarak cm^2 alan başına sırasıyla 160,1 ng ve 234 ng NaCl sorbe olduğu belirlenmiştir. LbL ince filmler üzerinden tuz geçirilmesinin kütle artışı dışında ΔD değerinde yükselmeye neden olması da yapının daha esnek hale geldiği ve bunun da yüklerin tabakalar arası difüzyonundan kaynaklandığı değerlendirilmiştir. 1M NaCl geçirilmesi sonrasında ultra saf su ile yıkama adımında frekans değerlerinin neredeyse başlangıç seviyesine döndüğü ve çok tabakalar üzerinde kimyasal kararlılığı bozucu bir etki göstermediği tespit edilmiştir. Benzer şekilde dissipasyon değerlerindeki değişim de yıkamayla birlikte tuzun neredeyse tamamının yapıdan ayrıldığı ve rijit bir film haline geldiği saptanmıştır.

2 M'lık NaCl çözeltisinin $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ üzerinden geçirilmesi durumunda yine benzer etkiler ve davranışlar gözlenmiştir. Tuz konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak ΔF ve ΔD değerlerinin belirgin oranda arttığı belirlenmiştir. Örneğin; $(PAH\text{-}PAA)_5$'in 2M'lık NaCl ile muamele edilmesi durumunda tuz yüklemesinin yaklaşık 380 ng/cm^2 olduğu tespit edilmiştir. Buna karşı, ΔD değişim değerlerinde ise tuz yüklemesiyle birlikte yukarıda ifade edilen tuz iyonlarının tabakalar arası difüzyona bağlı olarak şiştiği ve esnek hale geldiği değerlendirilmiştir. Bu filmlerin ultra saf su ile yıkma durumunda ΔF değerinin başlangıç noktasına döndüğü ve çok tabaka dekompozisyonuna neden olmadığı değerlendirilmiştir. Bunun aksine, ΔD değerlerinin yıkama sonrasında $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmi için hemen hemen aynı kaldığı ($9,6x10^{-6}$), $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ filmi için ise azalarak başlangıç seviyesine yaklaştığı gözlenmiştir. $(PAH\text{-}PAA)_5$ için tuz yüklenmiş haline göre ΔD değerlerinin çok fazla değişmemesinin tuzun filmden ayrılsa bile daha esnek hale gelmesine neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

- **$(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$ 'in NaCl'e Karşı Kimyasal Kararlılığı**



Şekil 4.17:(a) $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.



Şekil 4.18:(a) $(PEI\text{-}PSS)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

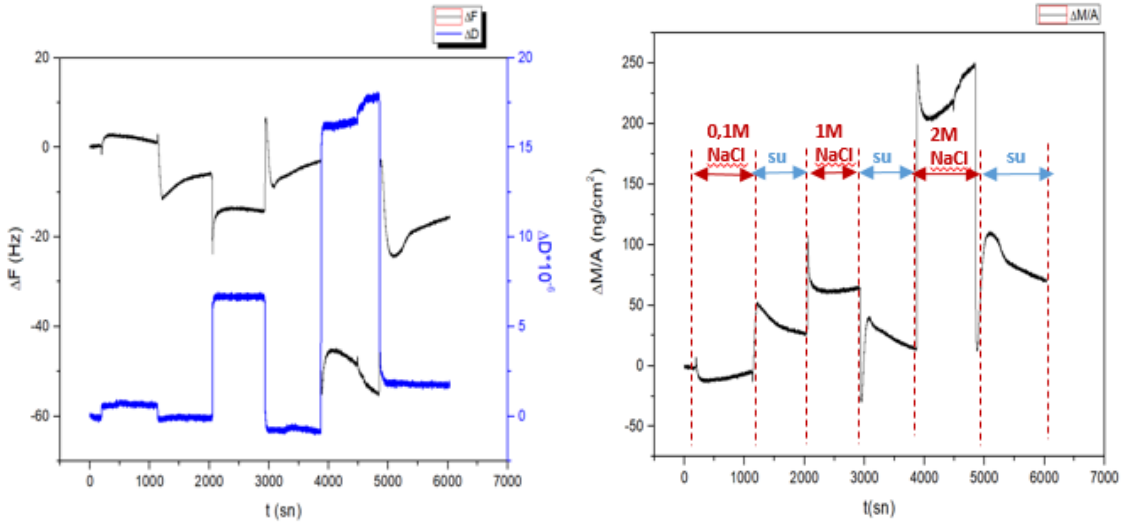
Tez kapsamında hazırlanan diğer bir seride, $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$ üzerinden kimyasal kararlılıkların tayin edilmesi için farklı konsantrasyonlarda NaCl çözeltileri geçirilmiştir. Daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi ilk olarak 0,1 M'lık NaCl çözeltisi daha önceden QCM-D sensör üzerinde hazırlanan 4,5 veya 5 tabakalı PEI-PSS üzerinden geçirilerek polielektrolit kompleksi kimyasal kararlılığı ve viskoelastik özellikleri incelenmiş ve Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 'de zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. 0,1 M NaCl çözeltisinin PEI-PSS üzerinden geçirilmesi durumunda tabaka sayısı ve üst tabaka yüzey yükünden bağımsız olarak gerek ΔF gerekse de ΔD değerlerinin son derece düşük olduğu gözlenmiştir. Örneğin, Şekil 4.17 (a) ve Şekil 4.18 (a)'da $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$ filmlerinin zamana karşı ΔF değişimlerinin sırasıyla -1,9 Hz ve -2,1 Hz olduğu, buna karşılık Şekil 4.17 (b) ve Şekil 4.18 (b)'de görüleceği üzere cm^2 alan başına yaklaşık 10ng kütle birikimi olduğu hesaplanmıştır. Bununla birlikte, ΔD değerlerindeki değişimin ise sırasıyla 1,2 $x10^{-6}$ ve 0,8 $x10^{-6}$ olduğu gözlenmiştir. Söz konusu bu tuz yüklemesinin ardından saf su ile yıkama yapılmış olup, ΔF değerleri ile ΔD değerlerinin başlangıç seviyelerine geldikleri diğer bir ifade ile 0,1M NaCl çözeltilerinin geçirilmesi ile çok tabaka bozunmasının meydana gelmediği tespit edilmiştir.

Bir sonraki aşamada, aynı filmler üzerinden 1M'lık NaCl çözeltisi geçirilmiş olup, ΔF değerleri 4,5 ve 5 çift tabakalı PEI-PSS'den hazırlanan filmler için sırasıyla -19,4 Hz ve -18,3 Hz olduğu, bunun da kütleye karşılık olarak cm^2 alan başına yaklaşık 85 ng tuz yüklemesine tekabül ettiği anlaşılmıştır. Daha önceki polielektrolit çiftlerinde olduğu gibi artan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak yüzeye yüklenen NaCl miktarı artmış, ancak tabaka sayısına bağlı olarak kütle birikiminde lineer bir değişim gözlenmemiştir. Bu filmlerden 1M NaCl çözeltisinin geçirilmesi ile ΔD değerlerinin her iki film için de yaklaşık 7 $x10^{-6}$ seviyesine ulaştığı görülmüştür. Tuz yükleme çalışmasının ardından ultra saf su ile yıkama sonrasında ΔF değerinin sırasıyla 5,3 Hz ve 6,7 Hz değerine ulaştığı ve orijinal PEI-PSS den hazırlanan filmlerin frekans değerlerinin %15'inden fazlasına tekabül etmediği için çok tabaka dekompozisyonunun meydana gelmediği değerlendirilmiştir. Yıkama sonrası ΔD değerlerinin ise 7 $x10^{-6}$ seviyesinden başlangıç seviyesine düşmesi yüklenen tuzun PEI-PSS esaslı LbL ince filmlerden uzaklaştığını göstermektedir.

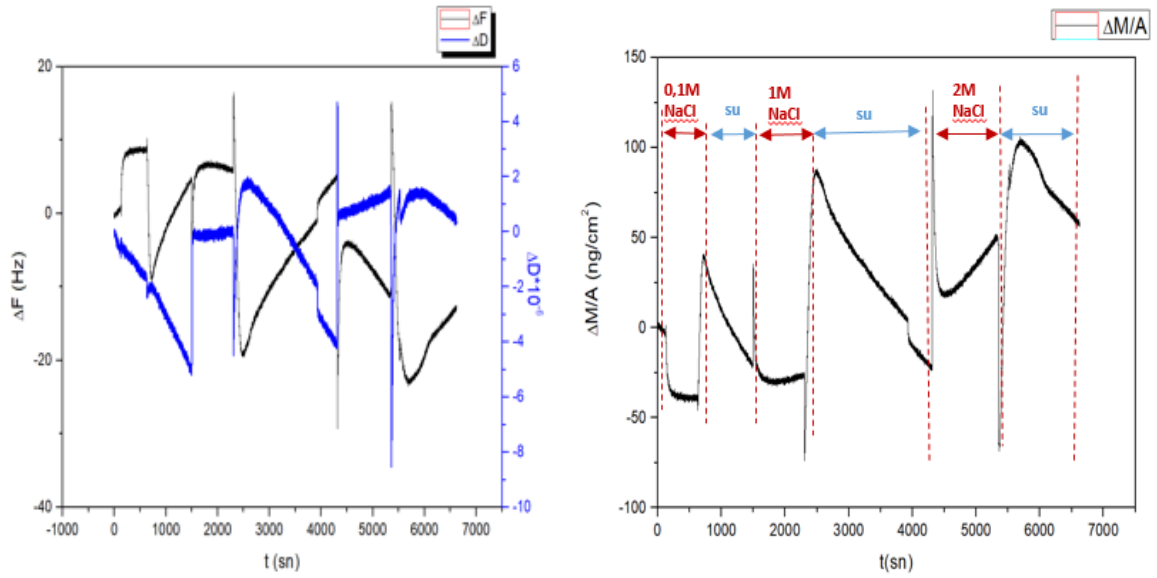
İlaveten son olarak 2M'lık NaCl tuz çözeltisi $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$ filmleri üzerinden geçirilmiş ve ΔF değerleri 1M NaCl geçirildiğinde oluşan kütle birikiminden biraz daha yüksek olduğu (sırasıyla -36,6 Hz ve -31,6 Hz), ΔD değerlerindeki değişimin ise yaklaşık

$11x10^{-6}$ olduğu belirlenmiştir. Daha önceki sonuçlara benzer şekilde, lineer olmasa da artan tuz konsantrasyonunun ΔF değerlerine dolayısıyla LbL film yapısına yüklenen tuz miktarlarının arttırdığı saptanmış, bununla birlikte iyonların tabakalar arası difüzyonlarına bağlı olarak da dissipasyon değerlerinin arttığı, yapının esnek hale geldiği saptanmıştır. 2M'lık NaCl çözeltisinin yüklenmesinin ardından belirtildiği şekilde ultra saf su ile yıkanmış ve ΔF değerlerinin 15,4 Hz ve 18,5 Hz olduğu tespit edilmiştir. Diğer bir ifade ile üzerine tuz yüklenen orijinal PEI-PSS esaslı ince filmlerden yaklaşık 67 ng ve 88 ng uzaklaştırarak ve bunun da kısmi degradasyona atfedilebileceği değerlendirilmiştir.

- **$(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$ 'in NaCl'e Karşı Kimyasal Kararlılıkları**



Şekil 4.19.(a) $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

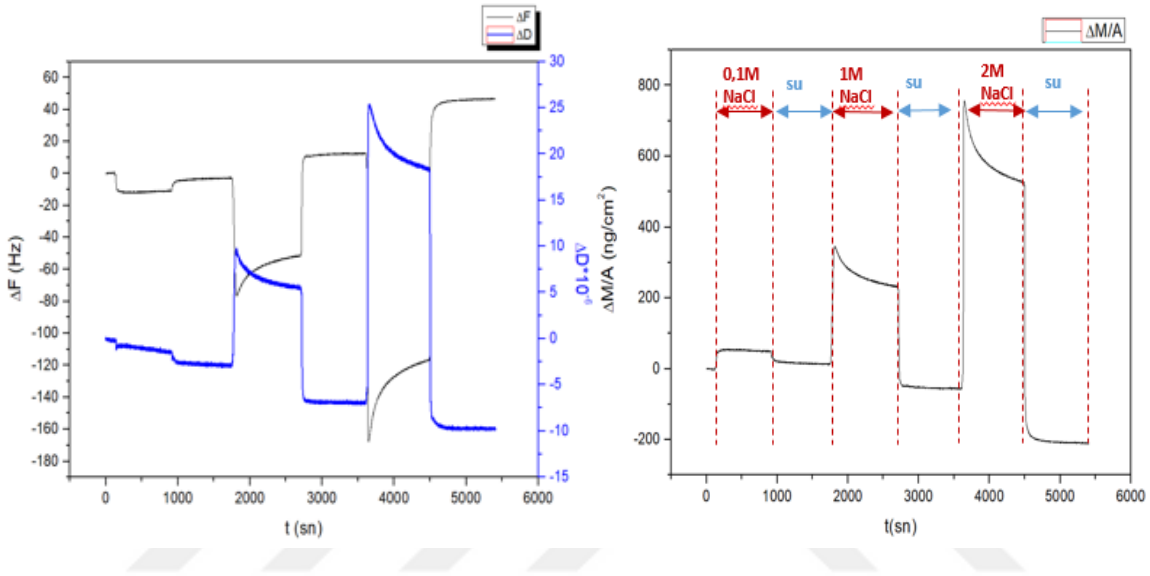


Şekil 4.20:(a) $(PEI\text{-}PAA)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PAA)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

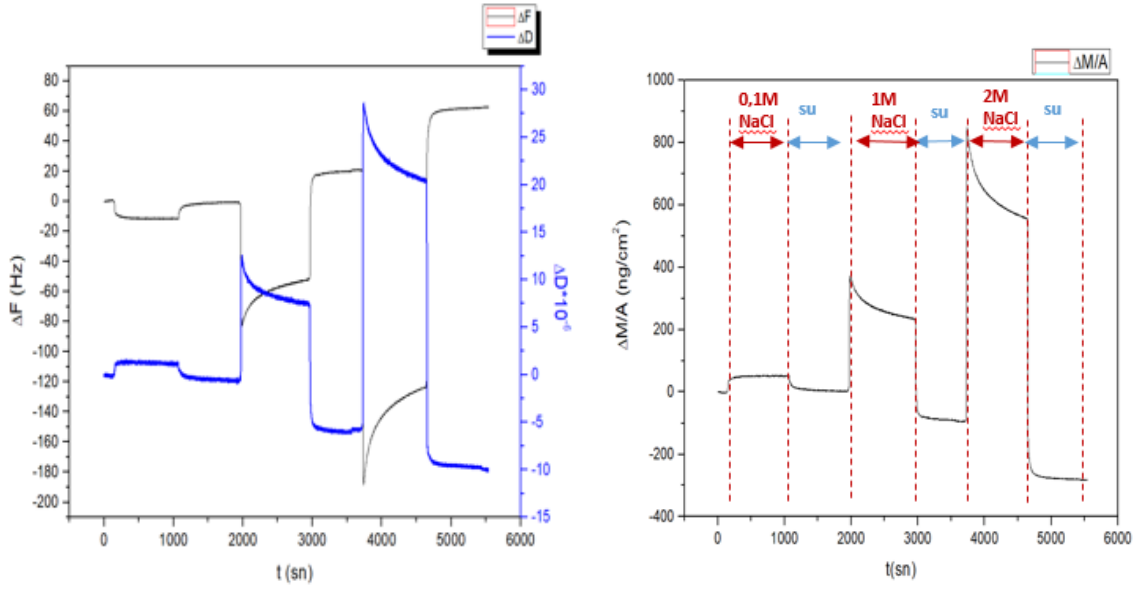
Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$ için farklı konsantrasyonlarda NaCl çözeltisine maruz bırakılması sonucu meydana gelen frekans ve dissipasyon değişiklikleri ile birim alan başına adsorplanan kütle miktarları gösterilmiştir. Buna göre; 0,1M'lık NaCl yüklenmesi durumunda ΔF değişimleri sırasıyla 1,1 Hz ve 8,6 Hz olarak belirlenmiştir. Diğer polielektrolit ince filmlerden farklı olarak PEI-PAA'dan hazırlanan çok tabakalı yapının tuza maruz bırakılması durumunda kütlesinde herhangi bir artış meydana gelmezken aksine kütle azalması tespit edilmiştir. Bu kütle azalmaları 4,5 ve 5 tabakalı PEI-PAA için sırasıyla 4,8 ng ve 36,1 ng olarak tespit edilmiştir. Özellikle $(PEI\text{-}PAA)_5$ için orijinal film depozisyonunun 137,3 ng/cm^2 olduğu dikkate alınırsa bu filmden 36,1 ng/cm^2'lik madde kaybının son derece önemli olduğu ve çok tabaka dekompozisyonunun meydana geldiği görülmektedir. Bu filmler için ΔD değerlerinin ve $1x10^{-6}$ seviyesinde olduğu görülmektedir. 0,1M'lık NaCl çözeltisinin geçirilmesinin ardından saf su ile yıkanması durumunda ΔF değerleri $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ filmi için -4,5 Hz'e $(PEI\text{-}PAA)_5$ filmi için ise 4,2 Hz olduğu görülmektedir. Bu sebeple, $(PEI\text{-}PAA)_5$ filmleri çok tabaka degradasyon sebebiyle ΔF ve ΔD değerlerinin yorumlanmasının uygun olmayacağı düşünülmektedir. Buna karşın, $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ filmlerin 1M ve 2M'lık NaCl ile muamelesi sonucunda sırasıyla 65,1 ng/cm^2, 247,7 ng/cm^2 tuz adsorplandığı tespit edilmiştir. 4,5 tabakalı PEI-PAA özelinde kullanılan tuz çözeltisinin konsantrasyondan bağımsız olarak çok tabakalı dekompozisyonunun meydana gelmediği ve yıkamalar sonrasında başlangıç

dissipasyon değişimlerine ulaşabildiği saptanmıştır. Ayrıca Şekil 4.19(a) ve Şekil 4.20 (a)'da hem 1M hem de 2M NaCl çözeltisine maruz bırakılan $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$'un ΔF değişimlerinin tamamen başlangıç noktasına dönmediği ve bunun da çok tabakalı film yapısında tuzun kısmen hapsolduğu değerlendirilmektedir.

- **$(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ 'in NaCl'e Karşı Kimyasal Kararlılıkları**



Şekil 4.21:(a) $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.



Şekil 4.22:(a) $(CHI\text{-}PSS)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

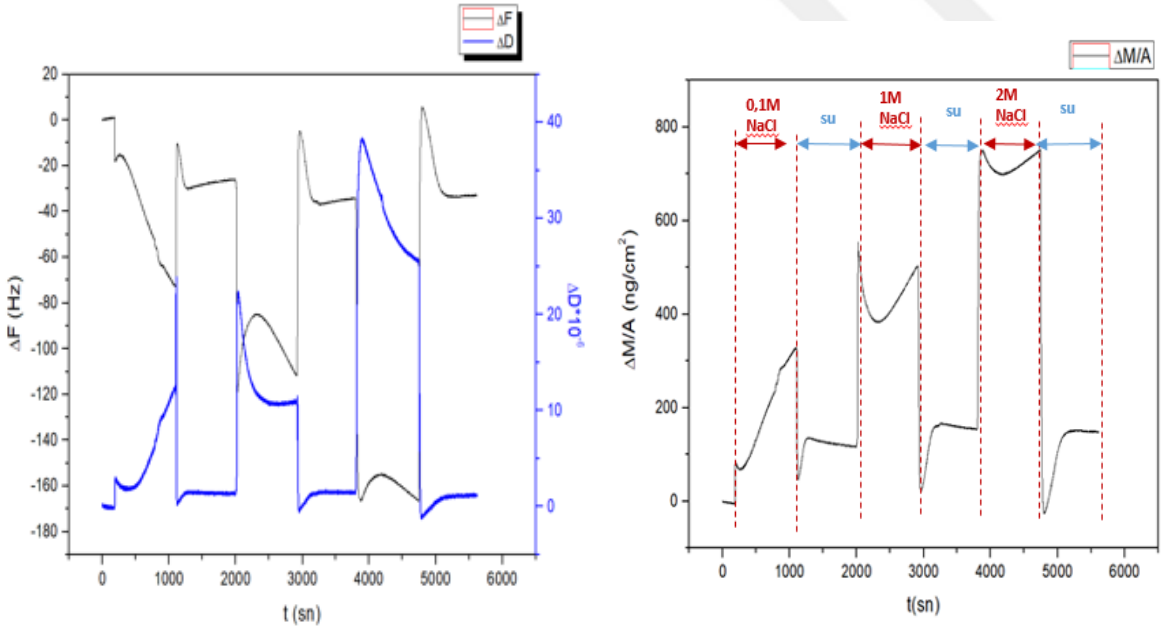
Diğer bir çalışmada, CHI ve PSS çiftleri kullanılarak LbL tekniği ile oluşturulan $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ ürünlerden farklı konsantrasyonlarda NaCl çözeltisi üzerinden geçirilmiş ve ΔF değerleri sırasıyla -11,3 Hz ve -11,6 Hz olarak bulunurken, ΔD değerleri ise yaklaşık $1x10^{-6}$ mertebesindedir. Söz konusu bu frekans değişimlerinin her bir filmin cm^2 alan başına birikme miktarı 49,8 ng ile 53,8 ng olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar düşük konsantrasyonda tuz kullanılsa dahi belirgin oranda tuzun LbL ince filmlere yüklenebildiğini göstermektedir. Tabaka sayısının artışına bağlı olarak da yüklenen tuz miktarında sınırlı bir artış meydana gelmiştir. Sonrasında ultra saf su ile yıkanan filmlerin ΔF değerleri sırasıyla, -3,7 Hz ve -0,5 Hz'e ulaşmıştır. Benzer şekilde, zaten düşük olan ΔD değerleri ise hemen hemen başlangıç seviyesinde kalmıştır. Bu durum, 0,1M NaCl kullanılıp daha sonra su ile yıkandığında yüklenen tuzun ince film yapısından tamamen uzaklaştığı ve bu sırada herhangi bir degradasyon meydana getirmediği yönündedir.

Bunun üzerine QCM-D sensör üzerindeki filmler 1M'lık NaCl çözeltisi ile muamele edilmiş ve $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ için ΔF değerleri sırasıyla, -51,5 Hz ve -52,6 Hz; ΔD değerleri ise sırasıyla $5,5x10^{-6}$ ve $7x10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. Beklendiği üzere tuz konsantrasyonunun artışına bağlı olarak çok tabakalı film yapısında sorplanan miktarın arttığı ancak bu artışın tabaka sayısındaki gelişime bağlı olarak lineer gelişmediği, dissipasyon değerlerinin de kısmen arttığı değerlendirilmiştir. 1M NaCl ile muamele edilen filmler yıkandıktan sonra 4,5 tabakalı filmin ΔF değerinin 13,2 Hz olduğu, 5 tabakalı filmin ise yaklaşık 22 Hz değerinde olduğu saptanmıştır. Orijinal film yapısında 51,9ng ve 92,5 ng/cm^2 kütle kaybı meydana gelmesi tabaka bozulmasının başladığını gösterse de tez kapsamında belirlenen orijinal film ağırlığına göre %15'lik kütle kaybı meydana gelmediğinden çok tabaka dekompozisyonu olarak değerlendirilmemiş ve 2M'lık NaCl çözeltisi ile muamele edilmesine karar verilmiştir.

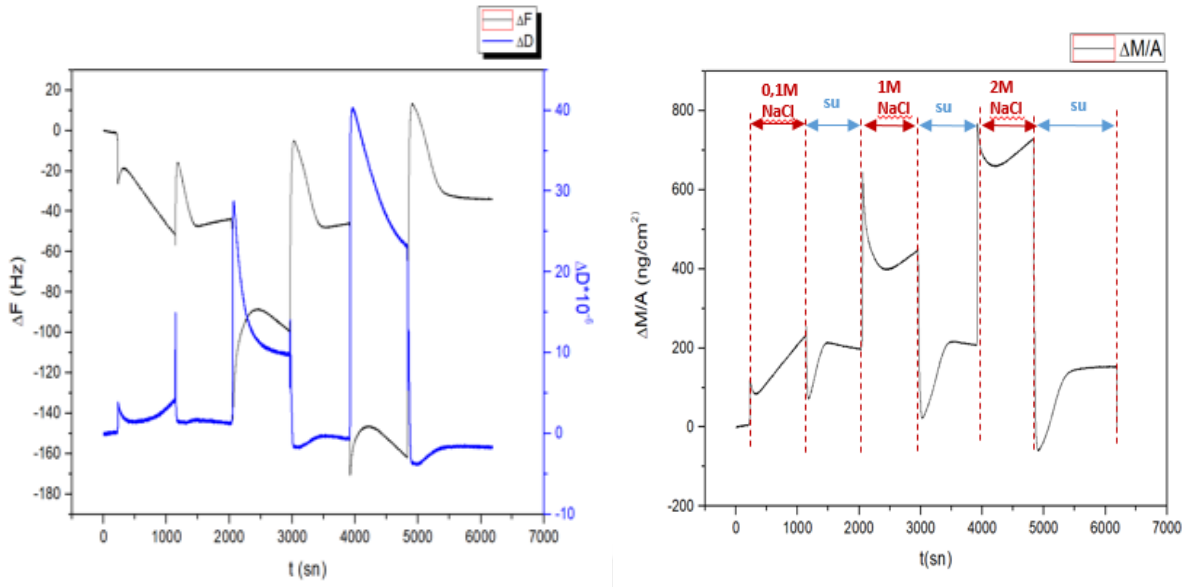
Şekil 4.21 (a)'da 2 M'lık monovalent tuz çözeltisinin LbL ince film üzerinden geçirilmesiyle 4,5 tabakalı ürün ΔF değeri -117,7 Hz, ΔD değerinin ise $18,6x10^{-6}$ olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, Şekil 4.22 (a)'da 5 tabakalı ürün için ΔF değeri -125,7 Hz, ΔD değerinin ise $20,5x10^{-6}$ olduğu belirlenmiştir. Yukarıda da ifade edildiği üzere monovalent tuz konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak yüzeyde biriken tuz miktarı belirgin oranda artış göstermekte ancak tabaka sayısının artışına bağlı olarak sınırlı bir gelişmeden bahsedilebilmektedir. Benzer şekilde diğer tuz konsantrasyonlarının aksine 2M'lık NaCl çözeltisinin film yüzeyinden geçirilmesi durumunda ΔD değerlerinin belirgin oranda arttığı ve

görece sert film yapısından daha esnek film yapısına geçiş sağlandığı gözlenmiştir. Yukarıda da ifade edildiği üzere bu durumun yüklenen tuzun iyonlarının tabakalar arası difüzyonuna bağlı olarak meydana geldiği düşünülmektedir. 2M NaCl çözeltisi geçirilen $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$ filminin ultra saf su ile yıkanmasının ardından 4,5 tabakalı ürünün ΔF değerinin 47,4 Hz değerine ulaştığı, diğer bir ifade ile film kütlesinden yaklaşık 210 ng'ın uzaklaştığı tespit edilmiştir. Bu durum tez kapsamında kabul edilen %15 kütle kaybının çok tabaka degradasyonuna atfedilmesi yaklaşımına göre tabaka bozunması olarak değerlendirilmiştir. Benzer şekilde $(CHI\text{-}PSS)_5$'in 2M'lık NaCl çözeltisi ile yıkanması sonucunda frekans değeri yaklaşık 62,5 Hz, diğer bir ifade ile yapıdan 280 ng'ın uzaklaşması anlamına gelmektedir. 5 tabakalı CHI-PSS için orijinal filmin ağırlığının 1,5µg /cm^2 olduğu dikkate alındığında yaklaşık %20'lik bir kütle kaybı meydana geldiği söylenebilir ki, bu durum daha önce belirtildiği üzere çok tabaka dekompozisyonu olarak değerlendirilmiştir.

- **$(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PAA)_5$ 'in NaCl'e Karşı Kimyasal Kararlılığı**



Şekil 4.23:(a) $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.



Şekil 4.24:(a) $(CHI\text{-}PAA)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PAA)_5$'in NaCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

Bir başka çalışmada, CHI ve PAA kullanılarak 4,5 ve 5 tabakalı filmler oluşturulmuş ve yukarıda anlatıldığı şekilde monovalent tuzlarla muamele edilerek elde edilen ΔF, ΔD ve ΔM/A grafikleri Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de sunulmuştur. Buna göre; 0,1M NaCl çözeltisinin geçirilmesiyle $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PAA)_5$ filmlerinin ΔF değerleri -70,6 Hz ve -50,3 Hz olarak bulunmuş, ΔD değerleri sırasıyla $12{,}4x10^{-6}$ ve $4{,}1x10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. Diğer bir ifade ile $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ için 324,7 ng tuz yüklenirken, $(CHI\text{-}PAA)_5$ için 227,6 ng tuz yüklenmiştir. Diğer filmlerden farklı olarak tabaka sayısının artışına bağlı olarak tuz adsorpsiyonun düşmesi özellikle PAA'yı içeren polielektrolit kompleks filmlerde meydana gelen ilginç bir sonuçtur. Bununla birlikte tuz adsorpsiyonlarının düşük konsantrasyonlarda dahi düşük olması ve dissipasyon değerlerinin de görece çalışılan diğer analog filmlere göre yüksek olması filmdeki PAA yapısına atfedilebilmektedir. Bu ürünlerin 0,1M'lık monovalent tuz çözeltisiyle muamelesinin ardından su ile yıkanması sonucunda frekans değerlerinin sırasıyla -25 Hz ve –44 Hz'e değiştiği belirlenmiştir. Bu durum, LbL filme yüklenen tuzun yapıdan çok az miktarda uzaklaşabildiği ve büyük kısmını yapı içerisinde hapsedildiği şeklinde yorumlanmıştır. Bu ürünlerin dissipasyon değerleri incelendiğinde yaklaşık $1x10^{-6}$ civarında olması yapının rijit olduğunu göstermekle birlikte yüzeyden ayrılmayan tuzun çeşitli iyonik etkileşimlerle yapıya tutunduğu şeklinde açıklanabilmektedir. Bunun en büyük gerekçesi ise gerek CHI gerekse de PAA'nın oldukça düşük yük yoğunluklarına sahip olmasıdır.

LbL film üzerinden geçirilecek tuz çözeltisinin konsantrasyonu 1M'a arttırıldığında, Şekil 4.23 (a) ve Şekil 4.24 (a)'da görüleceği üzere $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PAA)_5$ filmleri için ΔF değerleri sırasıyla -111,6 Hz ve -97,7 Hz olarak bulunmuş, ΔD değerleri ise sırasıyla $10{,}7x10^{-6}$ ve $9x10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. Daha önceki sonuçlara benzer şekilde, Sauerbrey denkleminde ilgili ΔF değerleri için birim alan başına kütle birikmesi yaklaşık 495 ng/cm^2 ve 446 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Artan tabaka sayısına bağlı olarak yüklenen tuz miktarı düşse dahi tuz konsantrasyonunun artışını sorplanan tuz miktarını belirgin oranda geliştirdiği gözlenmektedir.1M'lık NaCl çözeltisinin ardından filmin üzerinden su geçirildiğinde ise birim cm^2 alan başına 155,6 ng ile 204,7 ng kütlenin yapıda kaldığı anlaşılmaktadır. Buna karşın, dissipasyon değerlerinin ise başlangıç değerlerine dönmesi LbL film içerisinde kütle artışına neden olan iyonların yüzeyde çeşitli kimyasal reaksiyonlarla (iyon değişimi) ile tutunmuş olabileceğini düşündürmektedir.

Benzer sonuçlar, 2M'lık NaCl çözeltisinin film üzerinden geçirilmesinin ardından su ile yıkanmasında gözlemlenmiş olup, artan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak tabaka sayısından bağımsız biriken tuz miktarının arttığı ve yıkama sonucunda önemli miktarda tuzun yapıdan ayrılamayarak film içerisinde/üzerinde kaldığı tespit edilmiştir. Bu durum yukarıda da anlatıldığı şekilde CHI ve PAA'dan hazırlanan filmlerin tabaka sayısından bağımsız olarak polielektrolitlerin düşük yük yoğunlukları nedeni ile yüzeyde kalabilecek çeşitli iyonize yapılar ile NaCl'nin elektrostatik etkileşimden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Yine bu yapılar içerisinde çok tabaka dekompozisyonunun yer almaması ve yüzey yükünün pozitif olduğu durumlarda daha yüksek tuz adsorpsiyonunun gözlenmesi ilgi çekici sonuçlar olarak değerlendirilmiştir.

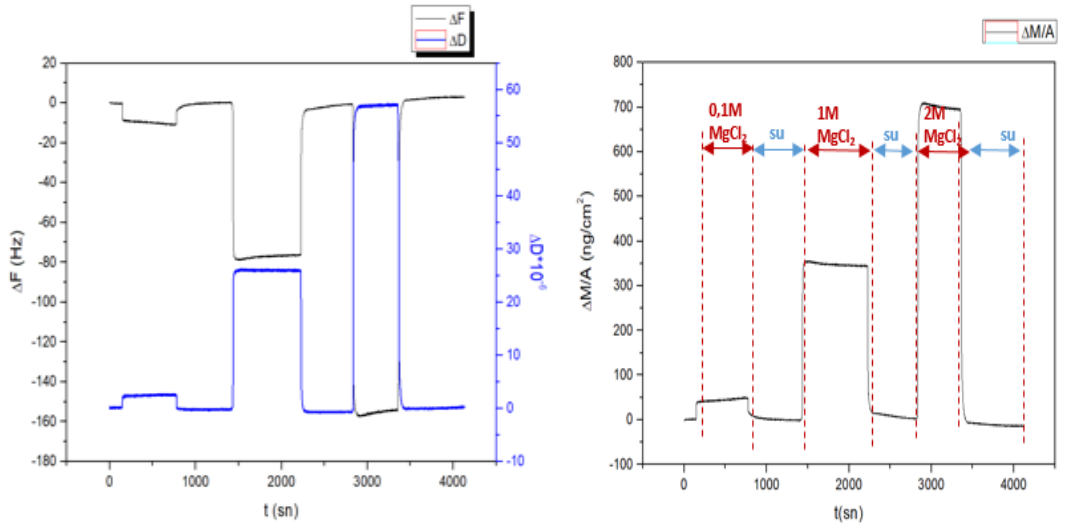
4.2.2.2. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin Divalent Tuzlara ($MgCl_2$) Karşı Kimyasal Kararlılıklarının QCM-D ile Takibi

LbL tekniği ile oluşturulan çok tabakalı fonksiyonel ince filmler için yüzeydeki yük türünün pozitif veya negatif olmasına göre ve bir önceki bölümde anlatılan monovalent tuzlarla karşılaştırılması için divalent tuz olarak $MgCl_2$ kullanılarak kimyasal kararlılıkları incelenmiştir. Bu kapsamda benzer polielektrolit çiftlerinden 4,5 ve 5 çok tabakalı filmler

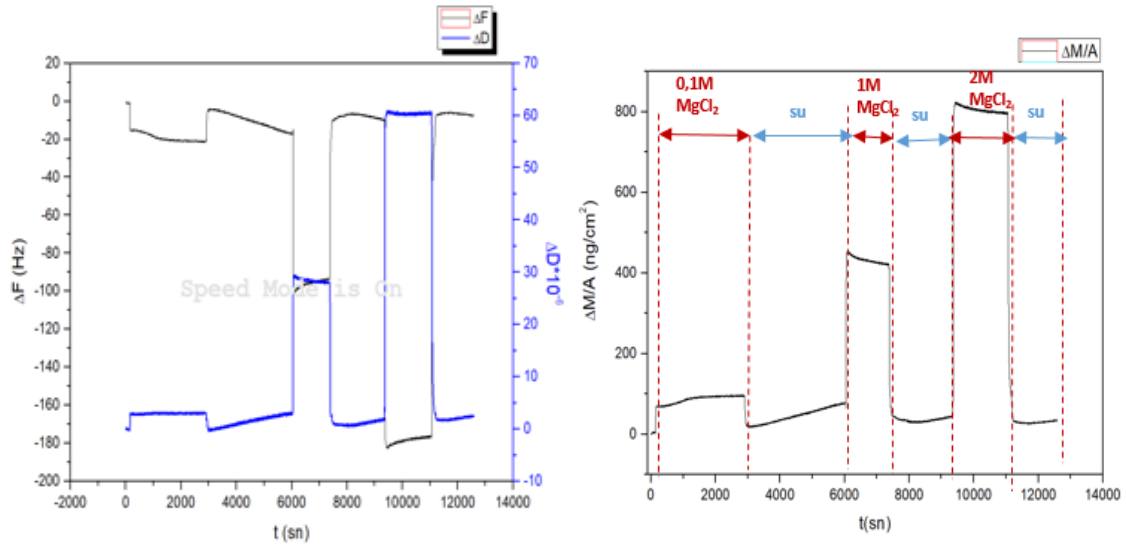
oluşturularak yine aynı yöntem ile sırasıyla 0,1M, 1M ve 2M'lık $MgCl_2$ çözeltisi ile muamele edilmişlerdir. Elde edilen F, ΔD ve ΔM/A grafikleri aşağıdaki grafiklerde sunulmuştur.

Bölüm 3.4.2' de belirtildiği şekilde ilk olarak QCM-D sensör üzerinde hazırlanan LbL 4,5 ve 5 tabakalı filmlerin $MgCl_2$ çözeltisine karşı kimyasal kararlılığı QCM-D analizleri ile belirlenmiştir.

- **$(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$'in $MgCl_2$'e Karşı Kimyasal Kararlılıkları**



Şekil 4.25:(a) $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.



Şekil 4.26:(a) $(PAH\text{-}PSS)_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

Şekil 4.25 (a) ve Şekil 4.26 (a)'da görüleceği gibi daha önce QCM-D sensörü üzerinde hazırlanan $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ yüzeyinden 0,1M'lık $MgCl_2$ çözeltisi geçirilmiş olup, zamana karşı ΔF değişimleri sırasıyla -10,6 Hz ve -20,9 Hz olarak tespit edilmiştir. Buna karşılık gelen birim yüzey alanı başına kütle değişimleri ise sırasıyla 49,6 ng/cm^2 ve 97,2 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Yine Şekil 4.25 (a) ve Şekil 4.26 (a)'da bulunan ΔD incelendiğinde ise bu filmler için yaklaşık $3x10^{-6}$ civarında olduğu görülmüştür. Daha sonrasında yüzeyden su geçirildiğinde ise $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ başlangıç kütle değerine yaklaşırken, $(PAH\text{-}PSS)_5$ için ise -16,7 Hz değerinde kalmıştır. Bu durum, $(PAH\text{-}PSS)_5$ yüzeyinden geçirilen 0,1M MgCl'ün ince film yapısında hapsolduğunu göstermekte olup, bu film için dissipasyon değeri ise yine $3x10^{-6}$ olarak sabit kalmıştır.

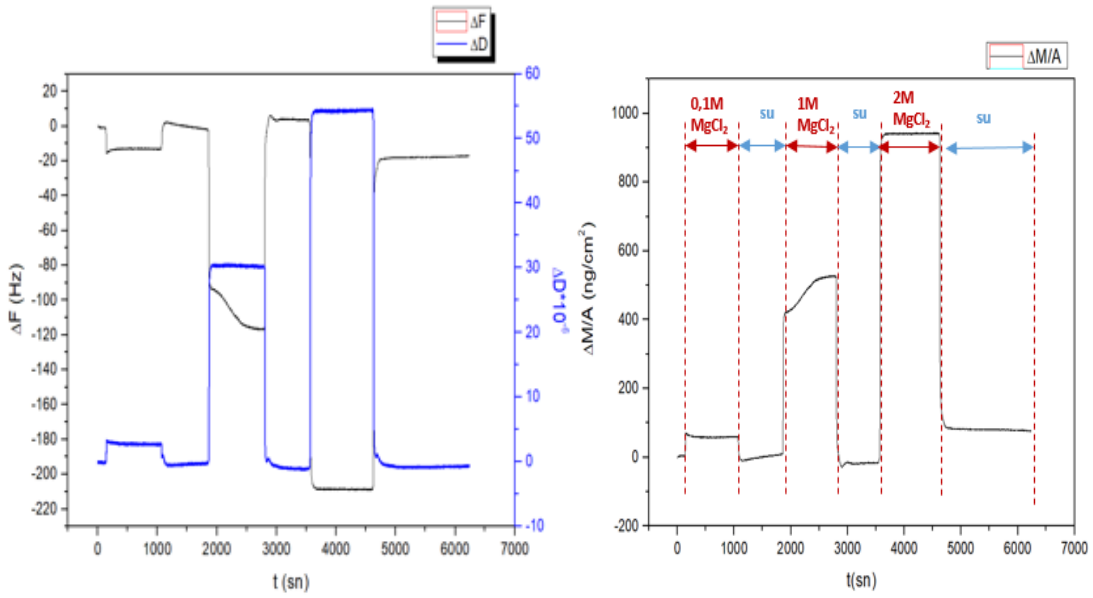
Benzer metodoloji ile $MgCl_2$ çözeltisinin konsantrasyon değişiminin adsorpsiyon/desorpsiyon üzerinde etkisinin araştırılması için 1M'lık MgCl çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 4.25 (a) ve Şekil 4.26 (a)'da $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$'nin 1M'lık $MgCl_2$ çözeltisi ile muamele edilmesi sonucunda ΔF değişimlerinin sırasıyla -76,3 Hz ve -92,8 Hz olduğu, ΔD değerlerinin ise $25x10^{-6}$-$28x10^{-6}$ aralığında olduğu görülmektedir. ΔF değerleri Sauerbrey denklemine konulduğunda ise Şekil 4.25 (b) ve Şekil 4.26 (b)'de görüleceği üzere cm^2 alan başına sırasıyla 346,5 ng ve 419,1 ng tuz biriktiği bulunmuştur. Bu durum, monovalent tuz kullanımında da benzer trend göstermiş olup divalent iyon kullanılması durumunda adsorplanan tuz miktarının analog filme göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ΔD değerlerinin 1M $MgCl_2$ geçirilmesinde dahi oldukça yüksek olması divalent iyonların yük itme ve perdelemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha sonrasında ise ultra saf suyla yıkanan yüzeyin ΔF değerlerinin sırasıyla -0,6 Hz ve -9,5 Hz değerinde yüzeye adsorplanan tuzun saf su ile yıkama sonrasında yüzey yapısından tamamen ayrılmadığını göstermiştir. PAH-PSS'den hazırlanan filmin yüzey yük türünden bağımsız olarak 1M $MgCl_2$ çözeltisi ile muamelesi durumunda çok tabaka degradasyonuna uğramadığı tespit edilmiştir. Hemen hemen her iki film içinde 1M'lık $MgCl_2$ geçirildikten sonra yıkama sonrası ΔD değerlerinin tekrar başlangıç seviyesine düştüğü görülmüştür.

Son aşamada ise, tuz çözelti konsantrasyonunun 2 kat daha arttırılması ile 2 M'lık $MgCl_2$ çözeltisi ile hazırlanan filmler muamele edilmiş olup, Şekil 4.25 (a) ve Şekil 4.26 (a)'da görüleceği gibi $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ için ΔF değişimlerinin sırasıyla -154,6 Hz ve -177,2 Hz olduğu, ΔD değerlerinin ise sırasıyla yaklaşık olarak 57,5 $x10^{-6}$ ve 60,7 $x10^{-6}$ olduğu

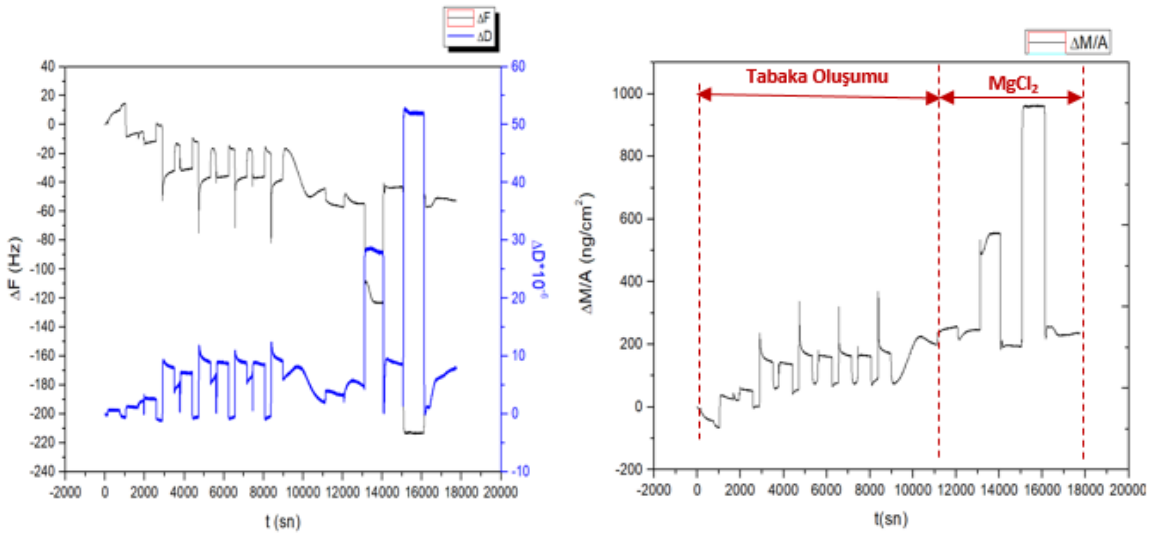
belirlenmiştir. Şekil 4.25 (b) ve Şekil 4.26 (b)'de görüleceği üzere cm^2 alan başına $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmleri için sırasıyla 694,8 ng ve 800 ng tuz yüklenmiştir. Daha sonrasında ise yüzeyler ultra saf suyla yıkandığında Şekil 4.25 (a) ve Şekil 4.26 (a)'da da görüleceği üzere $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ için ΔF değişimleri sırasıyla 2,9 Hz ve -7,7 Hz'dir. ΔF değerlerindeki değişim sorplanan tuzun saf su ile yıkandıktan sonra, çok büyük oranda yüzeyden ayrıldığı ve herhangi bir çift tabaka degradasyonuna neden olmadığı tespit edilmiştir.

Tuz yükleme basamaklarından sonra ultra saf su ile yıkama aşamasında ΔF değişiminin yanı sıra ΔD değerlerinde de değişimler meydana geldiği ve tuz yükleme işlemi öncesi dissipasyon değerlerine geri dönüldüğü gözlenmiştir. Bu durum, PAH-PSS filmlerinde tabaka sayısından ve sensör üzerinden geçirilen tuzun konsantrasyonundan bağımsız olarak tüm filmlerde gözlenmiştir. Tuz yükleme esnasında tuz iyonlarını çok tabakalı yapıya difüzyonu yapının şişmesine dolayısıyla dissipasyon değerinin yaklaşık 80 $x10^{-6}$ değerine yükselmesine neden olurken, su ile yıkanması durumunda yüklenen tuzun yapıdan ayrılması ile birlikte filmin tekrar eski haline gelmesi ve dissipasyon değerinin düşmesi ile açıklanabilir. Buna benzer yaklaşımlar literatürde bulunmakta olup, şişme/büzülme yaklaşımı ile açıklanmaktadır.

- **$(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$'in $MgCl_2$'e Karşı Kimyasal Kararlılıkları**



Şekil 4.27:(a) $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$'un $MgCl_2$ karşı çözeltisine ΔM/A grafiği.



Şekil 4.28:(a) $(PAH\text{-}PAA)_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PAA)_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

Tez kapsamında yapılan bir başka deneysel çalışmada, $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ farklı konsantrasyonlardaki (farklı iyonik kuvvetteki) $MgCl_2$'e maruz bırakılarak ΔF, ΔD ve ΔM/A grafikleri Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de gösterilmiştir. $(PAH\text{-}PAA)_5$ için diğer denemelerden farklı bir analiz yöntemi uygulanmıştır. Bu çalışmada, PAH ve PAA polielektrolitleri kullanılarak sensör üzerinde çok tabakalı ince film yapısı oluşturulmuş, QCM-D sistemi durdurulmadan sensör üzerindeki ince film yüzeyinden $MgCl_2$ çözeltisi geçirilmiştir.

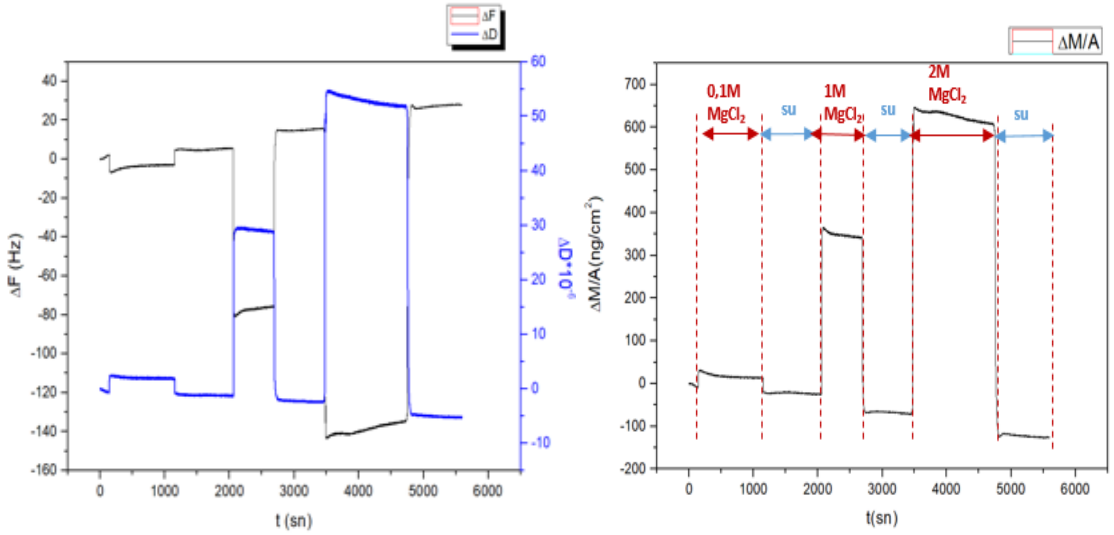
Öncelikle 0,1M $MgCl_2$ ile gerçekleştirilen denemede Şekil 4.27 (a)' da $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ için ΔF değerinin -12,9 Hz olduğu, bu değerin Sauerbrey denkleminde yerine konulduğunda ise cm^2 alan başına sorplanan madde miktarının 57,4 ng olduğu hesaplanmıştır. Yine aynı grafikten $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ için ΔD değerinin ise $2,4 \times 10^{-6}$ olduğu görülmüştür. Şekil 4.28 (b)' de ise $(PAH\text{-}PAA)_5$ için kütle değişim grafiğinde 0,1M'lık $MgCl_2$'e maruz bırakılması sonucunda 193,6 ng/cm^2'den 257,2 ng/cm^2'ye artış olduğu, bir başka ifade ile cm^2 alan başına 63,6 ng madde biriktiği saptanmıştır. Artan tabaka sayısına bağlı olarak yüklenen tuz miktarında artış olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Bir sonraki aşamada ultra saf su ile yıkanan $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ için ΔF değerinin -1,8 Hz olduğu, bunun da yaklaşık 9,6 ng'a tekabül ettiği ve sonuç olarak LbL ince filme yüklenen tuzun çok küçük bir kısmının yapıda kaldığı saptanmıştır. Benzer şekilde, $(PAH\text{-}PAA)_5$ için de Şekil 4.28 (b)'den görüleceği üzere su ile yıkama sonrası sorplanan tuzun çok önemli kısmının yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir. 4,5 ve 5 tabakalı PAH-PAA'dan

hazırlanan filmlerin ΔD değerinin ise başlangıç noktasına düşmesi de yapıda biriken minimal tuz miktarının viskoelastik özelliklerini değiştirmediği şeklinde yorumlanmıştır. Sonuç olarak, $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerinin 0,1M'lık $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakılması sonucunda çok tabaka dekompozisyonu sergilemedikleri tespit edilmiştir.

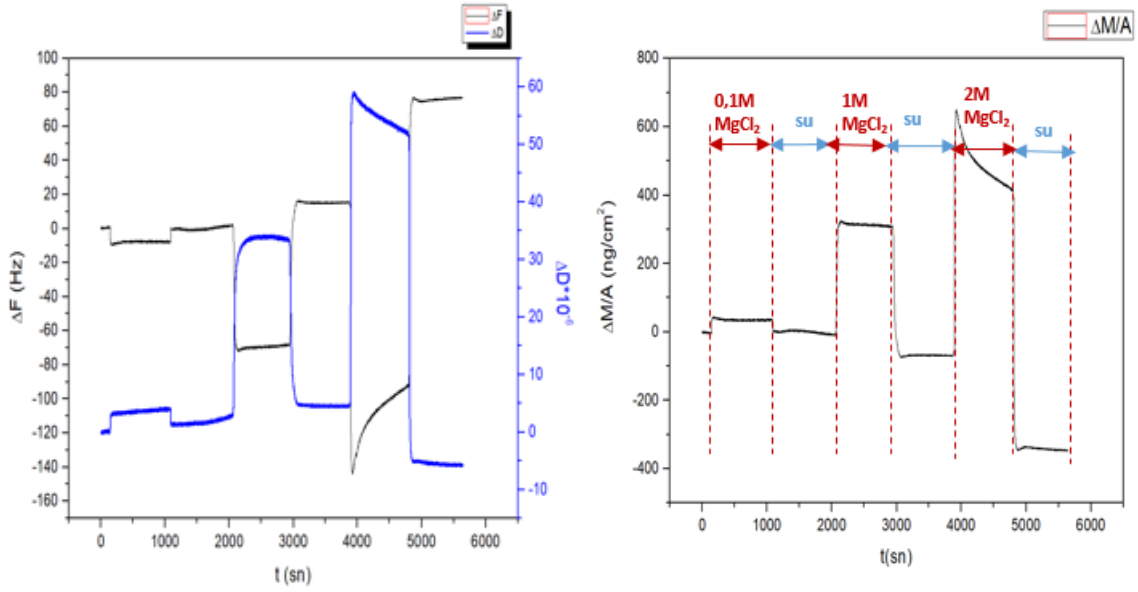
Daha sonrasında, PAH ve PAA'dan hazırlanan 4,5 ve 5 çift tabakalı film üzerinden 1 M'lık $MgCl_2$ çözeltisi ΔF değişimi kararlı oluncaya kadar geçirilmiş olup, $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ için ΔF değişiminin -116,4 Hz olduğu, ΔD değerlerinin ise yaklaşık 30 $x10^{-6}$ olduğu görülmüştür. Şekil 4.27 (b)'den görüleceği üzere $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$'un birim yüzeyinde 557,4 ng/cm^2 tuz birikmiştir. Aynı çalışmalar $(PAH\text{-}PAA)_5$ için de gerçekleştirilmiş olup, cm^2 alan başına yaklaşık olarak 361,6 ng $MgCl_2$ biriktiği gözlenmiştir. $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmi için ΔD değerlerinin ise 4,5 tabakalı film ile benzer seviyede olduğu ve her iki film için de ΔD değerindeki artış ile film yapılarının daha esnek hale geldiği yorumu yapılmıştır. 1M'lık $MgCl_2$ geçirilmesi sonrasında ultra saf su ile yıkama adımında frekans değerlerinin neredeyse başlangıç seviyesine döndüğü ve çok tabakaların üzerinde herhangi bir bozunma etkisi oluşturmadığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde dissipasyon değerlerindeki değişim de yıkama ile birlikte tuzun neredeyse tamamının yapıdan ayrıldığı ve rijit bir film haline geldiği saptanmıştır.

Takiben 2M'lık $MgCl_2$ çözeltisiyle yapılan çalışmada, $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ üzerinden $MgCl_2$ geçirilmesi durumunda yine benzer etkiler gözlenmiş olup, tuz konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak ΔF ve ΔD değerlerinin belirgin oranda arttığı belirlenmiştir. Bunlara örnek olarak, $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ yüzeyinden 2M'lık $MgCl_2$ geçirilmesin sonrasında cm^2 alan başına biriken tuz miktarının 77,5 ng olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca daha konsantre $MgCl_2$ çözeltisi ile muamele edilmesinin söz konusu filmlerin ΔD değerlerinde ise tuz iyonlarının tabakalar arası difüzyonuna bağlı olarak şiştiği ve esnek hale geldiği genel olarak değerlendirilmiştir. Bu filmlerin ultra saf su ile yıkma durumunda ΔF değerinin başlangıç noktasına döndüğü ve çok tabaka dekompozisyonuna neden olmadığı değerlendirilmiştir.

- **$(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$'in $MgCl_2$'e Karşı Kimyasal Kararlılıkları**



Şekil 4.29:(a) $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.



Şekil 4.30:(a) $(PEI\text{-}PSS)_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

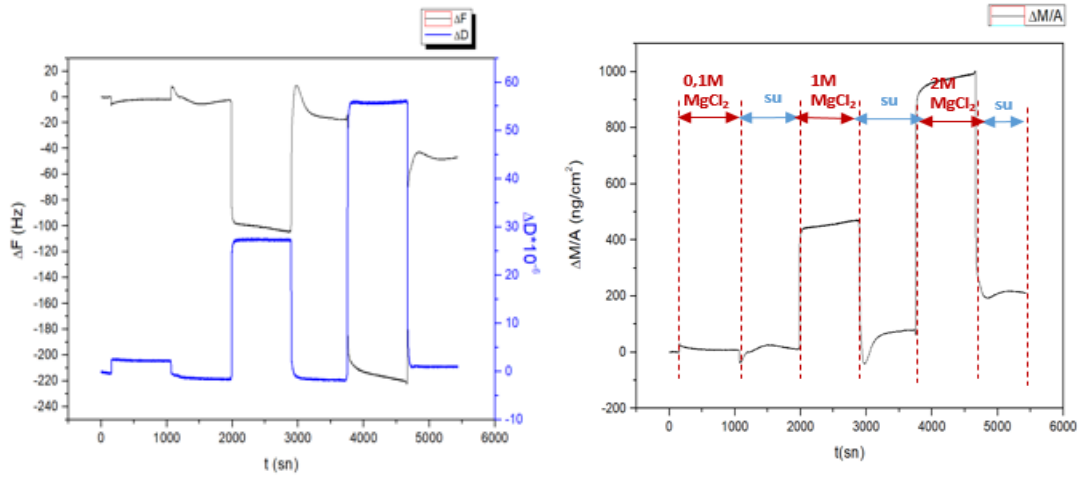
Diğer bir seride ise $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$ üzerinden kimyasal kararlılıkların tayin edilmesi için farklı konsantrasyonlarda $MgCl_2$ çözeltileri geçirilmiştir. İlk aşamada, 0,1 M'lık $MgCl_2$ çözeltisi hazırlanan 4,5 veya 5 tabakalı PEI-PSS üzerinden geçirilerek polielektrolit kompleksi kimyasal kararlılığı ve viskoelastik özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.29 (a) ve Şekil 4.30 (a)'da $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$ zamana karşı ΔF değişimlerinin sırasıyla -2,7 Hz ve -6,8 Hz olduğu, buna karşılık Şekil 4.29 (b) ve Şekil 4.30 (b)'de cm^2 alan başına yaklaşık sırasıyla 13,5 ng ve 35,3 ng kütle birikimi olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, ΔD değişimin ise sırasıyla $1{,}9x10^{-6}$ ve $4{,}2x10^{-6}$ olduğu gözlenmiştir. 0,1 M $MgCl_2$ çözeltisinin PEI-PSS üzerinden geçirilmesi durumunda filmde biriken madde miktarının tabaka sayısındaki artışa bağlı olduğu gözlenmiştir. 4,5 ve 5 tabakalı film yüzeyinden $MgCl_2$ çözeltisinin geçirilmesinin ardından saf su ile yıkama yapılmış, ΔF değerlerinin sırasıyla 5,8 Hz ve 1,5Hz olduğu, ΔF değerleri Sauerbrey denklemine konulduğunda ise kütle değişimleri sırasıyla -23,3 ng/cm^2 ve -11,4 ng/cm^2 olarak tespit edilmiştir. Kütle değişim miktarlarından yola çıkılarak film yüzeyine sorplanan tuzun ultra saf su ile yıkama işlemi sonrasında yüzeyden tamamen ayrıldığı fakat aynı zamanda orijinal PEI-PSS'den hazırlanan filmlerin kütlelerinden de kayıp olduğu bulunmuştur. Ancak tez genelinde kabul edilen orijinal filmin kütlesinin %15'inden fazlasına tekabül etmediği için çok tabaka dekompozisyonunun meydana gelmediği değerlendirilmiştir. PEI-PSS'den hazırlanan çok tabakalı yapının 0,1M'lık $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakılması durumunda yapısal kararlılığını koruduğu ve daha önceki bölümlerde ifade edildiği üzere monovalent tuza karşı da benzer davranış gösterdiği belirlenmiştir.

Takiben, aynı filmler üzerinden 1M'lık $MgCl_2$ çözeltisi geçirilmiş olup, ΔF değerleri 4,5 ve 5 çift tabakalı PEI-PSS filmleri için sırasıyla -75,4 Hz ve -67,3 Hz olduğu, bunun da kütleye karşılık olarak cm^2 alan başına sırasıyla 343,8ng ve 307,7 ng tuz birikmesine denk geldiği Şekil 4.29 (b) ve Şekil 4.30 (b)'de görülmüştür. Diğer polielektrolit çiftleri ile hazırlanan filmlerin $MgCl_2$'e karşı kararlılığının incelenmesi için yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında ise artan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak yüzeye yüklenen $MgCl_2$ miktarının yükseldiği fakat filmdeki kütle birikiminde tabaka sayısına bağlı olarak artış olmadığı saptanmıştır. Şekil 4.29 (a) ve Şekil 4.30 (a)'da $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$ üzerinden 1M $MgCl_2$ geçirilmesi ile ΔD değerlerinin her iki film için de yaklaşık $30x10^{-6}$ seviyesine ulaştığı ve daha seyreltik $MgCl_2$ çözeltisinin geçirildiği duruma benzer şekilde yüklenen tuzun yapıda esneklik meydana getirdiği belirlenmiştir. Tuz yükleme çalışmasının ardından ultra saf su ile yıkama sonrasında ΔF değerinin sırasıyla 15,3 Hz ve 15,1 Hz değerine ulaştığı, ΔF değerlerinin Sauerbrey

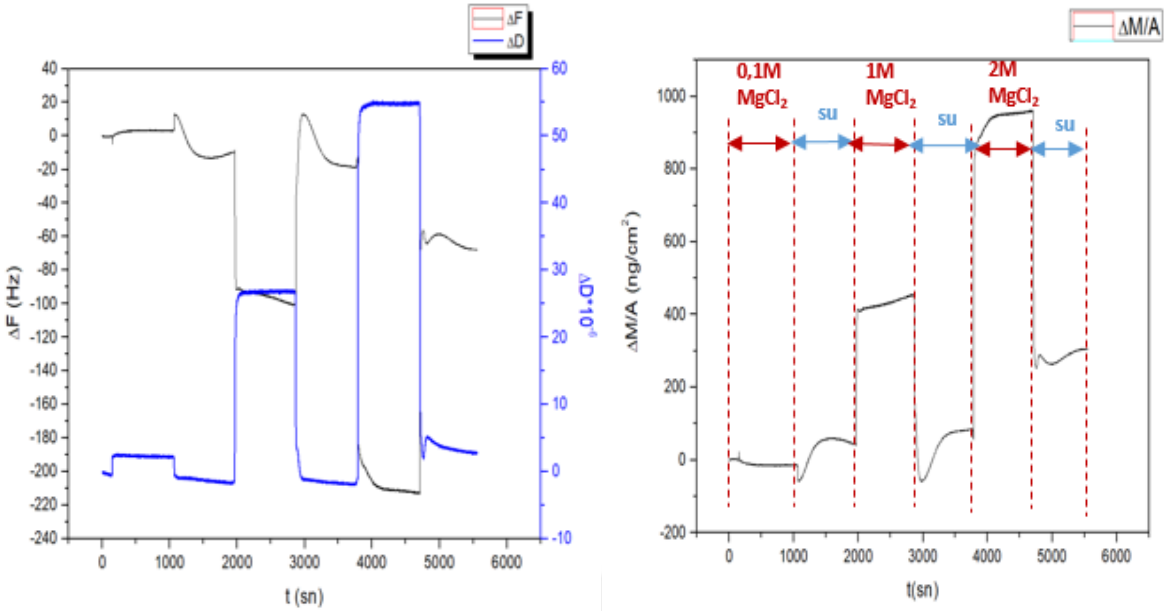
denkleminde yerine koyulduğunda ise cm^2 alan başına kütle değişim miktarlarının, orijinal PEI-PSS den hazırlanan filmlerin frekans değerlerinin %15'ine tekabül etmesi, çok tabakalarda kısmi degradasyon meydana geldiğini göstermektedir. Yıkama sonrası ΔD değerlerinin ise başlangıç seviyesine düşmesi yüklenen tuzun PEI-PSS esaslı LbL ince filmlerden tamamen uzaklaştığını göstermektedir.

Son olarak, $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$ 2M'lık $MgCl_2$ çözeltisi ile muamele edilmiş olup, ΔF değerleri sırasıyla -134,7 Hz ve -92,8 Hz'dir. ΔF değerleri, 1M'lık $MgCl_2$ çözeltisi ile karşılaştırıldığında; tuz çözeltisinin iyonik kuvvetindeki artışa bağlı olarak film yüzeyine sorplanan tuz miktarında yükselme olduğu yorumu yapılmaktadır. Benzer şekilde, daha konsantre tuz ile muamele sonrasında söz konusu filmlerin ΔD değerlerindeki değişimin ise yaklaşık $52x10^{-6}$ olduğu belirlenmiştir. Dissipasyon değerindeki bu artış, tuz iyonlarının tabakalar arası difüzyonlarına bağlı olarak esnek bir film yapısı meydana getirdiğinin göstergesidir. $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$'den 2M'lık $MgCl_2$ çözeltisinin geçirilmesinin ardından belirtildiği şekilde ultra saf su ile yıkanmış olup, ΔF değerlerinin 28 Hz ve 76,5 Hz olduğu tespit edilmiştir. ΔF değerleri incelendiğinde, tabaka sayısından bağımsız olarak orijinal PEI-PSS den hazırlanan filmlerin frekans değerlerinin %15'inin üzerine tekabül etmesi nedeniyle çok tabakalarda degradasyon meydana geldiği değerlendirilmiştir.

- **$(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$ 'in $MgCl_2$'e Karşı Kimyasal Kararlılıkları**



Şekil 4.31:(a) $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.



Şekil 4.32:(a) $(PEI\text{-}PAA)_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PAA)_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

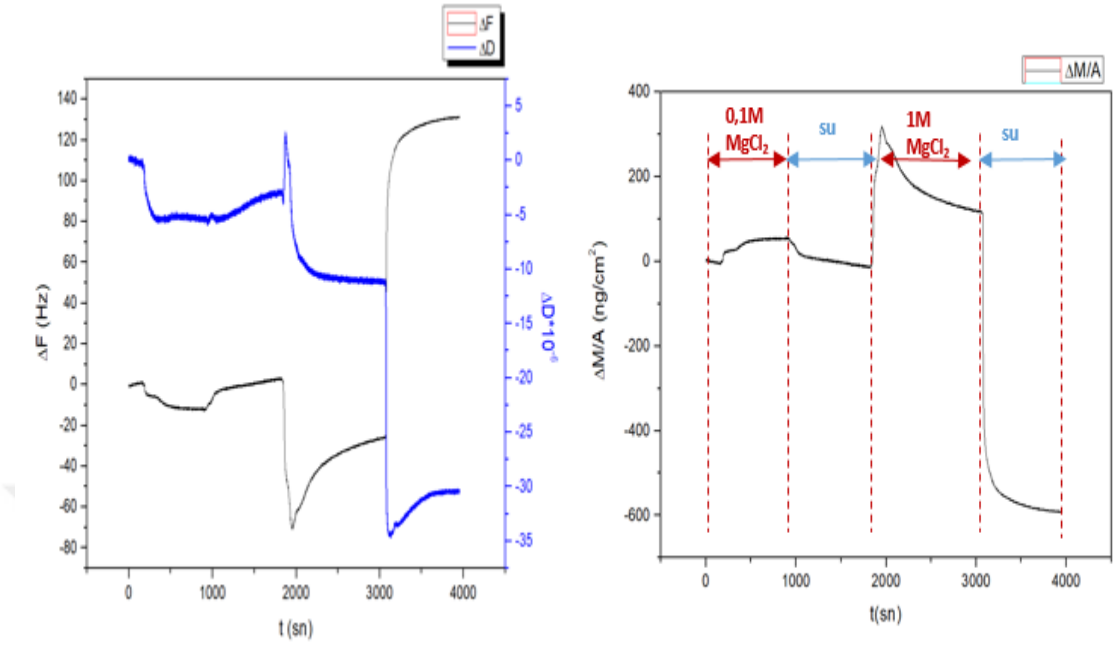
Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$ için farklı konsantrasyonlarda $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakılması sonucu meydana gelen frekans ve dissipasyon değişiklikleri ile birim alan başına yüklenen kütle miktarları gösterilmiştir. Buna göre; söz konusu filmlerin üzerinden 0,1M'lık $MgCl_2$ geçirilmesi durumunda, ΔF değişimleri sırasıyla -1,6 Hz ve 2,9 Hz olarak belirlenmiştir. $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ diğer LbL ince filmlerle aynı davranışı sergilemiş olup, cm^2 yüzey alan başına 9,6ng tuz sorplanmıştır. Buna karşın, $(PEI\text{-}PAA)_5$ için farklı olarak tuza maruz bırakılması durumunda kütlesinde herhangi bir artış meydana gelmezken aksine orijinal film kütlesinde 15,2 ng azalma olduğu tespit edilmiştir. $(PEI\text{-}PAA)_5$ için orijinal film depozisyonunun 137,3 ng/cm^2 olduğundan bu filmden 15,2 ng/cm^2'lik madde kaybı için film yüzeyinde tam olarak degradasyon meydana gelmediği düşünülerek daha konsantre tuz çözeltilerinin de film üzerinden geçirilmesine devam edilmiştir. Bu filmler için ΔD değerlerinin $2{,}4x10^{-6}$ seviyesinde olduğu görülmüştür.

Takiben, $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$ 1M'lık $MgCl_2$ çözeltisi ile muamele edilmiş olup, Şekil 4.31(a) ve Şekil 4.32(a)'dan görüleceği üzere her iki film için de ΔF değerlerinin yaklaşık -101 Hz olup, ΔD değerlerinin ise yaklaşık $27x10^{-6}$'dır. ΔF ve ΔD değerlerinin benzer olması ile PEI ve PAA çiftinden oluşturulan çok tabakalı ince filmlerin divalent iyonlara karşı kararlılıklarının yüzey yük türünden bağımsız olduğu ve Sauerbrey denklemine göre filmlerin üzerinde ortalama

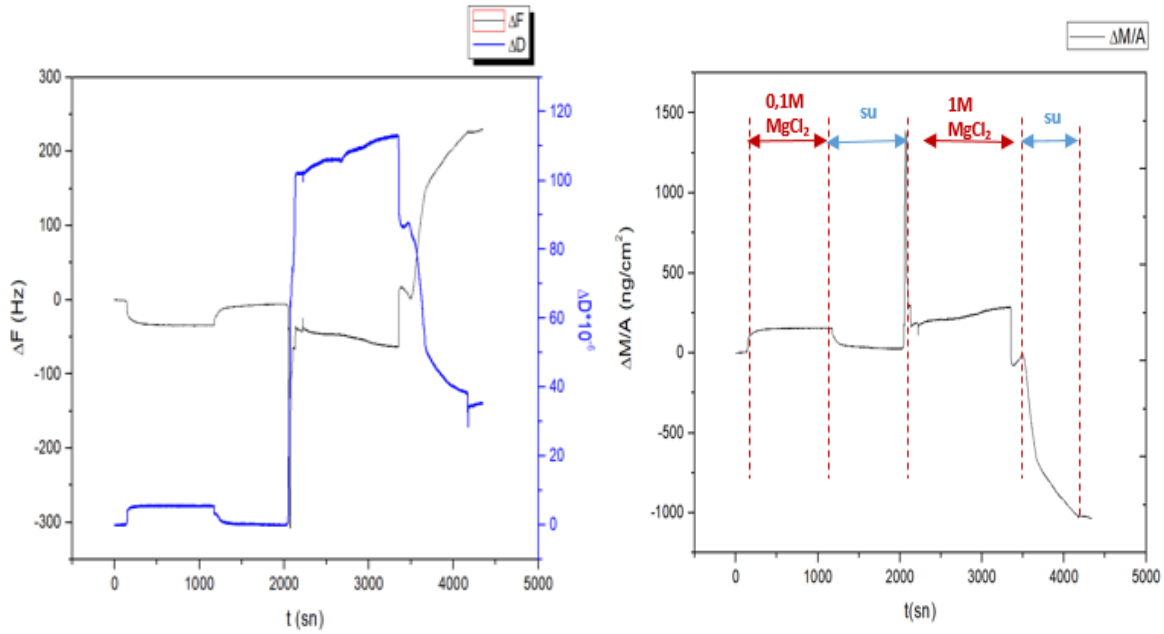
460 ng tuz biriktiği saptanmıştır. Tuz yükleme işleminden sonra film yüzeyi ultra saf su ile yıkanmış olup, 4,5 ve 5 tabakalı PEI-PAA ince filmleri için ΔF değerlerinin sırasıyla -17 Hz ve -20 Hz olduğu, buna bağlı olarak cm^2 yüzey alanı başına sırasıyla 82 ng ve 84,1 ng tuzun çok tabakalı film yapısında kaldığı sonucuna ulaşılmıştır.

Son olarak, 4,5 ve 5 tabakalı PEI-PAA filmleri 2M'lık $MgCl_2$ çözeltisi ile muamele edilmiş olup, ΔF değerleri sırasıyla -220,5 Hz ve -213,1Hz' dir. 1M'lık $MgCl_2$ çözeltisi ile karşılaştırıldığında ise tuz konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak film yapısında biriken tuz miktarında yükselme olduğu tespit edilmiştir. $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$ için ΔD değerleri ise yaklaşık $55x10^{-6}$ olup, dissipasyon değerlerinde yukarıda da ifade edildiği şekilde bir artış gözlenmiştir. $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$'den 2M'lık $MgCl_2$ çözeltisinin geçirilmesinin ardından belirtildiği şekilde ultra saf su ile yıkanmış, ΔF değerlerinin sırasıyla -46,7 Hz ve -66,8 Hz olduğu tespit edilmiştir. ΔF değerleri su ile temizleme işlemi olsa dahi $MgCl_2$'nin film yüzeyinden tamamen ayrılmadığı ve tuz konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak, film yüzeyinde adsorplanan tuz miktarında bir artış olduğu belirlenmiştir. Özetle, konsantre $MgCl_2$ çözeltisinin ilgili filmlerin üzerinden geçirilmesi durumunda çok tabaka dekompozisyonuna atfedilebilen herhangi bir kütle kaybı meydana gelmezken tespit edilen ekstra kütle artışları, yüzeyden geçirilen tuz çözeltisinin artan konsantrasyonuna (iyonik kuvvetine) bağlı olarak tabakalı yapıda daha yüksek kütle birikimlerine neden olduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca, kullanılan tuz çözeltisinin konsantrasyonundan bağımsız olarak $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$ ürünlerinin ΔD değerlerinin yıkama sonrasında başlangıç değerlerine dönmesinin viskoelastik yapının tersinir olduğunu gösterdiği düşünülmektedir.

- **$(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ 'in $MgCl_2$'e Karşı Kimyasal Kararlılıkları**



Şekil 4.33:(a) $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

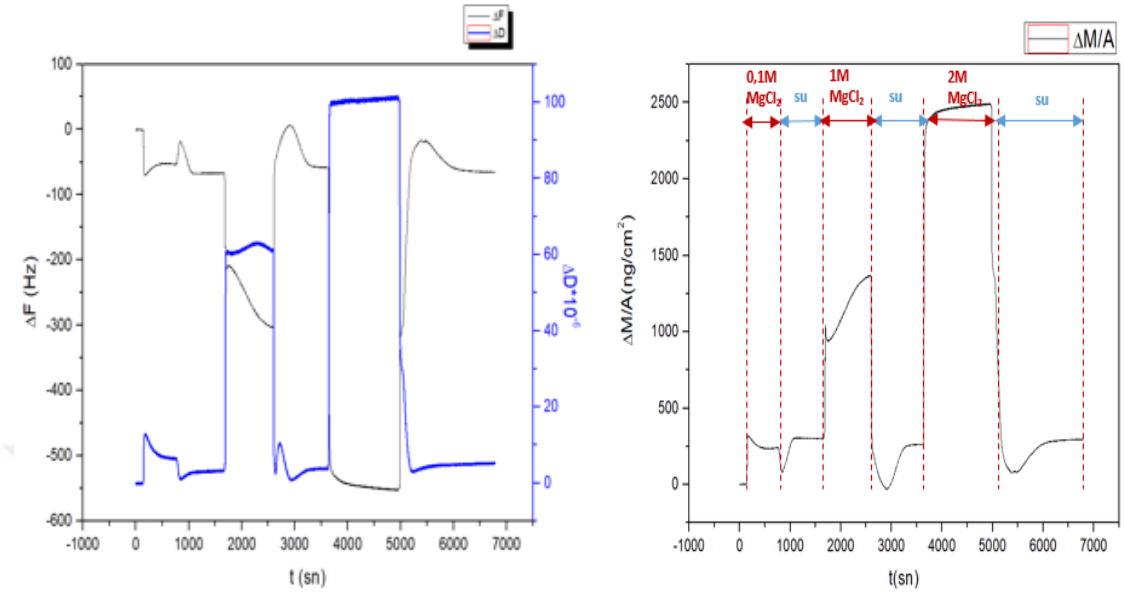


Şekil 4.34:(a) $(CHI\text{-}PSS)_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

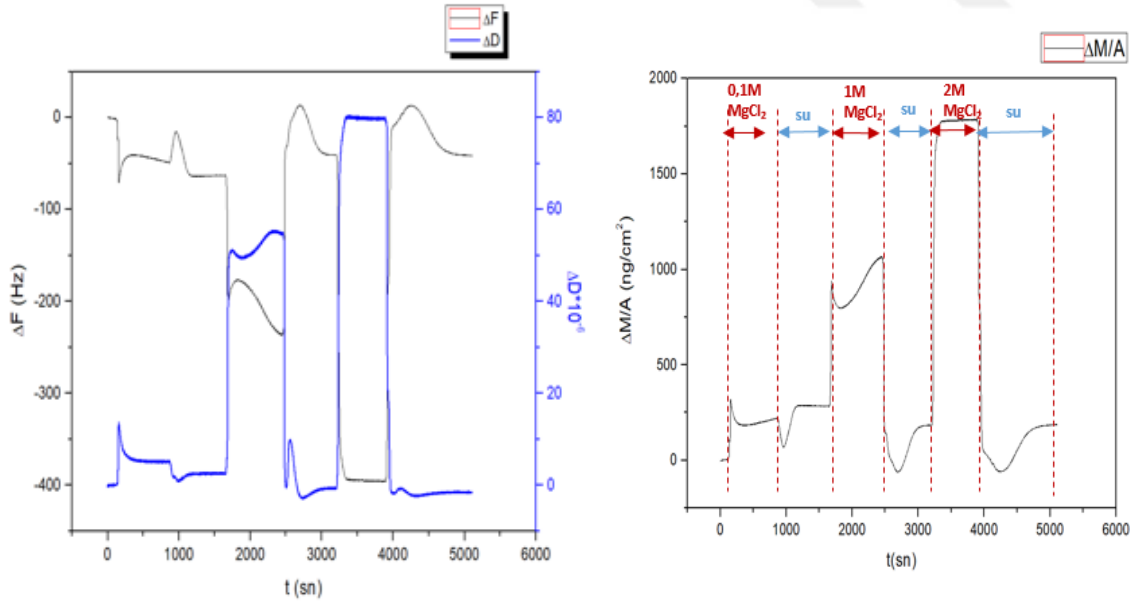
Tez kapsamında yapılan diğer bir çalışmada, CHI ve PSS çiftleri kullanılarak LbL tekniği ile oluşturulan $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ ürünleri üzerinden farklı konsantrasyonlarda $MgCl_2$ çözeltisi geçirilmiş ve ΔF değerleri sırasıyla -11,6 Hz ve -33,2 Hz olarak bulunurken, ΔD değerleri ise yaklaşık $5x10^{-6}$ mertebesindedir. Söz konusu bu frekans değişimlerinin her bir filmin cm^2 alan başına birikme miktarı 53,3 ng ile 150,6 ng olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, kullanılan tuz konsantrasyonun düşük olmasına rağmen, tabaka sayısındaki artışla bağlı olarak belirgin oranda tuzun LbL ince filmlere yüklenebildiğini göstermiştir. 0,1M'lık $MgCl_2$ yükleme işlemi sonrasında ultra saf su ile yıkanan filmlerin ΔF değerleri sırasıyla, 3,3 Hz ve -4,7 Hz'e ulaşmıştır. Bununla birlikte, ΔD değerleri ise $(CHI\text{-}PSS)_5$ için hemen hemen başlangıç seviyesine ulaşmıştır. Bu durum, 0,1M $MgCl_2$ kullanılıp daha sonra su ile yıkandığında yüklenen tuzun $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$ için ince film yapısından tamamen uzaklaştığını, $(CHI\text{-}PSS)_5$ içinse yıkama işleminden sonra yüzeye sorplanan tuzun tabaka yapısından tamamen ayrılmadığını, Şekil 4.34 (b)'den de görüleceği üzere 19,1 ng/cm^2'lik kütle birikimi meydana geldiği belirlenmiştir.

Bir sonraki aşamada ise $MgCl_2$ konsantrasyonu arttırılarak, QCM-D sensör üzerindeki film 1M'lık $MgCl_2$ ile muamele edilmiş olup, Şekil 4.33(a) ve Şekil 4.34(a)'da görüleceği üzere $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ ürünleri için ΔF değerleri sırasıyla, -25,7 Hz ve -61,7 Hz olarak belirlenmiştir. 1M $MgCl_2$ ile muamele edilen $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ yıkandıktan sonra, 4,5 tabakalı filmin ΔF değerinin 130,7 Hz olduğu, 5 tabakalı filmin ise yaklaşık 230 Hz değerinde olduğu saptanmıştır. 4,5 ve 5 tabakalı CHI-PSS orijinal filmlerinin tez kapsamında hazırlanan LbL çok tabakalı yapılar içerisinde en fazla kütle birikimine sahip olmuş olsa da (sırasıyla 1246 ng/cm^2 ve 15μg/cm^2) 1M'lık tuz muamelesi ardından yıkama işlemi sonucunda tabakalı yapıdan sırasıyla 588,7 ng/cm^2 ve 1029,1 ng/cm^2'lik kütle kaybının meydana gelmesi ve bu kütle kaybının orijinal film ağırlığının %15'inden çok daha fazlasına tekabül etmesi nedeniyle çok tabakaları tamamına yakınının dekompoze olduğu değerlendirilmiştir. Bu sebeple, 2M'lık tuz çözeltisine karşı kararlılığının tespit edilmesine yönelik denemelere devam edilmemiştir.

- **$(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PAA)_5$'in $MgCl_2$'e Karşı Kimyasal Kararlılıkları**



Şekil 4.35:(a) $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$'un $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.



Şekil 4.36:(a) $(CHI\text{-}PAA)_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PAA)_5$'in $MgCl_2$ çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

Diğer bir seri çalışmada ise, CHI ve PAA kullanılarak 4,5 ve 5 tabakalı filmler oluşturulmuş ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanan divalent tuzlarla muamele edilmesi sonucu elde edilen ΔF, ΔD ve ΔM/A grafikleri Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da sunulmuştur. Buna göre; $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PAA)_5$ filmlerinin 0,1M'lık $MgCl_2$ çözeltisi ile muamelesi sonrasında ΔF değerleri -51,7 Hz ve -42,8 Hz olarak bulunmuş, ΔD değerleri ise sırasıyla $6{,}7x10^{-6}$ ve $5{,}1x10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. Başka bir ifade ile $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ için cm^2 yüzey alanı başına 238,7 ng tuz yüklenirken, $(CHI\text{-}PAA)_5$ için 222,75 ng tuz film yapısında tutunmuştur. Tabaka sayısının artışına bağlı olarak tuz adsorpsiyonun düşmesi özellikle PAA'yı içeren polielektrolit kompleks filmlerde meydana geldiği daha önce anlatılan kısımlarda da yer alan bir sonuç olup, CHI içeren tabakalı yapılarda olası iyonize olmamış/PAA ile kompleks oluşturamamış grupların iyon değişimiyle tuzlarla etkileşime girmiş olabileceği değerlendirilmiştir. Bunun gerekçesi ise gerek CHI gerekse de PAA'nın oldukça düşük yük yoğunlukları göstermesi olabilir. Fakat CHI-PAA filminin NaCl monovalent tuzuna karşı kimyasal kararlılığı ile karşılaştırma yapıldığında ise benzer davranış sergilediği görülmektedir. Ayrıca ΔD değerlerinin de görece çalışılan diğer analog filmlere göre yüksek olması filmdeki PAA yapısına atfedilebilmektedir. Bahsi geçen filmlerin 0,1M'lık $MgCl_2$ çözeltisi ile muamelesinin ardından su ile yıkanması sonucunda Şekil 4.35(a) ve Şekil 4.36(a)'da frekans değerlerindeki değişimin sırasıyla -66,7 Hz ve –64,8 Hz olduğu, bunun da sırasıyla cm^2 yüzey alan başına kütle değişiminin sırasıyla 302,8 ng ve 280,1 ng olduğu hesaplanmıştır. Bu ürünlerin dissipasyon değerleri incelendiğinde her iki film için de $2{,}7x10^{-6}$ civarında olması yapının rijit olduğunu göstermiştir.

4,5 ve 5 tabakalı CHI-PAA film üzerinden geçirilecek tuz konsantrasyonu 1M'a arttırıldığında, Şekil 4.35 (a) ve Şekil 4.36 (a)'da görüleceği üzere $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PAA)_5$ için ΔF değerleri sırasıyla -301 Hz ve -235,5 Hz olarak bulunmuş, ΔD değerleri ise sırasıyla $61{,}2x10^{-6}$ ve $54{,}5x10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. Daha önceki sonuçlara benzer şekilde Sauerbrey denkleminde ilgili ΔF değerleri için birim alan başına kütle birikimleri yaklaşık 1366,3 ng/cm^2 ve 1057 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. CHI-PAA filmleri için monovalent tuz çözeltisi ile yapılan deneysel çalışmaya benzer şekilde, artan tabaka sayısına bağlı olarak yüklenen tuz miktarı düşse dahi film yapısına tutunan tuz miktarının, tuz konsantrasyonunun artışına bağlı olduğu gözlenmiştir. 1M'lık $MgCl_2$ çözeltisinin ardından filmin üzerinden su geçirildiğinde ise birim cm^2 alan başına 264,1 ng ile 174,8 ng kütlenin yapıda kaldığı anlaşılmaktadır. Buna karşın, $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PAA)_5$ filmleri için ΔD değerleri karşılaştırıldığında ise her iki film için de başlangıç değerlerine dönmesi LbL film içerisinde kütle artışına neden olan

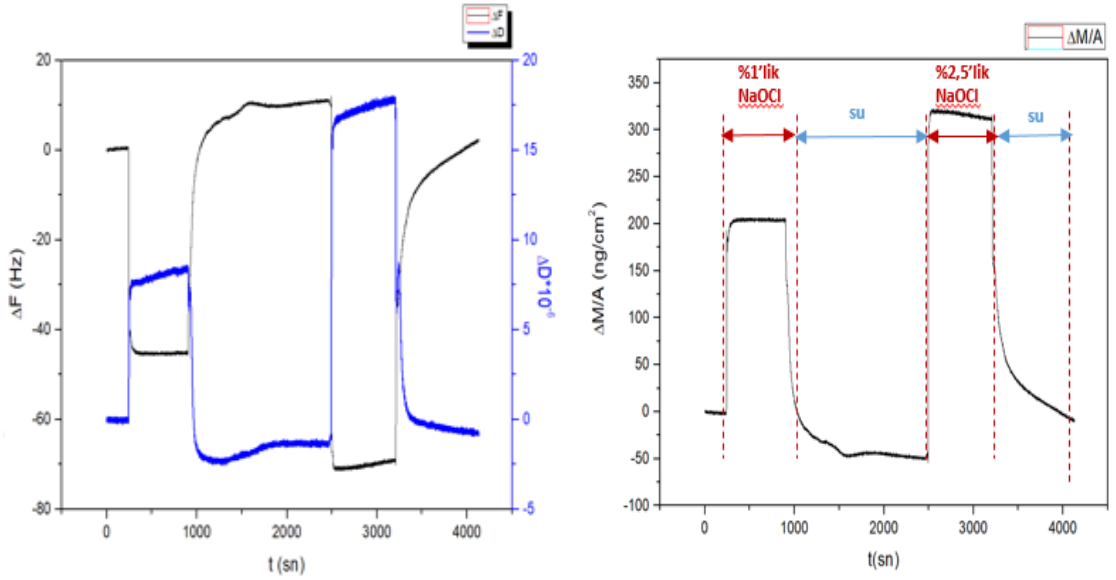
iyonların yüzeyde çeşitli kimyasal reaksiyonlarla (iyon değişimi) ile tutunmuş olabileceğini düşündürmektedir.

Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da yapılan analizler değerlendirildiğinde, 2M'lık $MgCl_2$ çözeltisinin film üzerinden geçirilmesinden sonra su ile yıkanmasında benzer sonuçların gözlendiği, tabaka sayısından bağımsız olarak artan tuz konsantrasyonuna bağlı film yüzeyinde biriken tuz miktarının arttığı ve yıkama sonucunda önemli miktarda tuzun yapıdan ayrılamayarak çok tabakalı film yapısında kaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni ise tabaka sayısından bağımsız olarak, düşük yoğunluklara sahip CHI ve PAA'dan hazırlanan film yüzeyindeki iyonize yapılar ile $MgCl_2$ tuzunun elektrostatik etkileşimden kaynaklanabilir. NaCl ile yapılan çalışmalara benzer şekilde, bu yapılar içerisinde çok tabaka degradasyonunun yer alamaması ve diğer film yapılarına istinaden yüzey yükünün pozitif olduğu durumlarda daha yüksek tuz adsorpsiyonunun gözlenmesi ilgi çekici sonuçlar olarak değerlendirilmiştir.

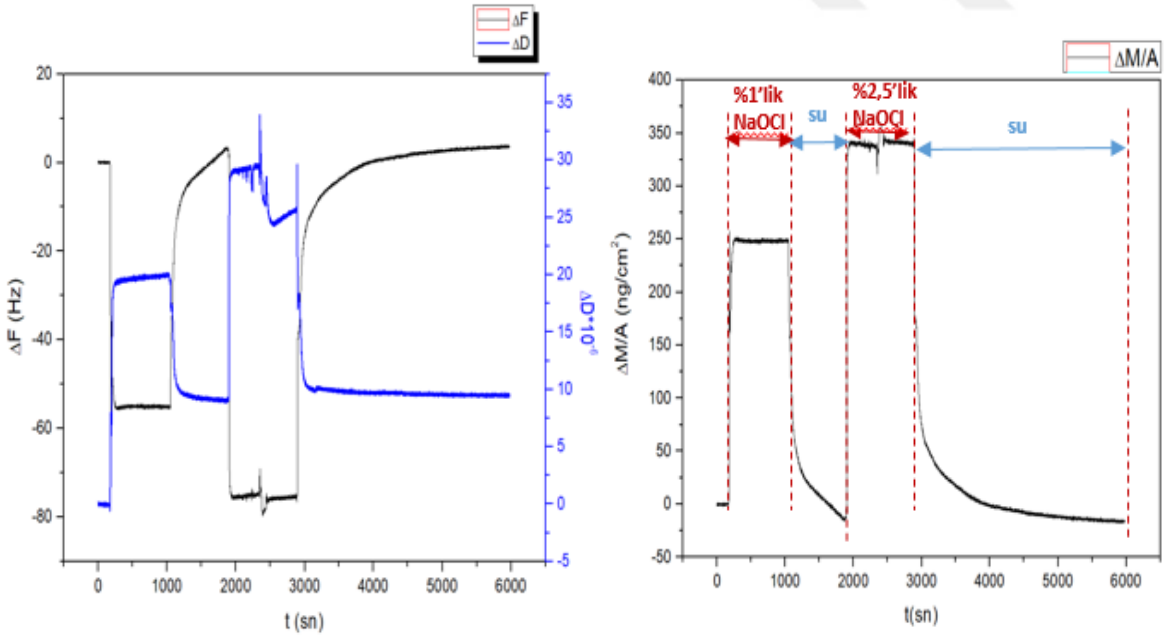
4.2.2.3. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin Sodyumhipoklorit (NaOCl) Karşı Kimyasal Kararlılıklarının QCM-D ile Takibi

Bu bölümde, LbL tekniği ile oluşturulan çok tabakalı ince filmlerin için yüzeydeki yük türünün farklılığına göre ve daha önceki bölümlerde bahsedilen monovalent ve divalent tuzlarla karşılaştırılması için Sodyumhipoklorit (NaOCl) çözeltisi kullanılarak kimyasal kararlılıkları incelenmiştir. Bu kapsamda, benzer polielektrolit çiftleri kullanılarak 4,5 ve 5 çok tabakalı filmler oluşturulmuş, yine aynı metodolojiyle sırasıyla %1'lik ve %2,5'lik derişime sahip ve pH değeri 11-12 aralığında olan NaOCl çözeltisi ile muamele edilmişlerdir. Elde edilen ΔF, ΔD ve $\Delta M/A$ grafikleri aşağıdaki grafiklerde sunulmuştur.

- **$(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$'in NaOCl'e Karşı Kimyasal Kararlılıkları**



Şekil 4.37:(a) $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.



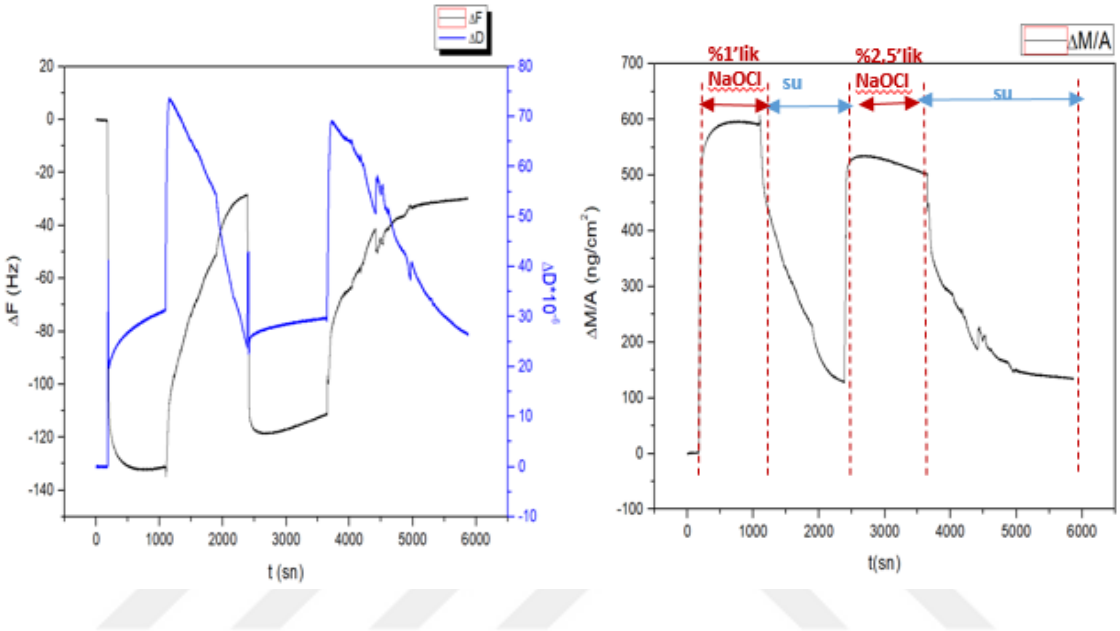
Şekil 4.38:(a) $(PAH\text{-}PSS)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

QCM-D sensörü üzerinde hazırlanan $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ yüzeyinden Şekil 4.37(a) ve Şekil 4.38(a)'da görüleceği gibi %1'lik NaOCl çözeltisi geçirilmiş, zamana karşı ΔF değişimleri sırasıyla -45,4 Hz ve -55,4 Hz olarak tespit edilmiştir. Yine Şekil 4.37 (a) ve Şekil 4.38 (a)'da bulunan ΔD değerleri incelendiğinde ise bu filmler için sırasıyla $8x10^{-6}$ ve $20x10^{-6}$ civarında olduğu görülmüştür. ΔF değerlerine karşılık gelen birim yüzey alanı başına kütle değişimleri ise Şekil 4.37(b) ve Şekil 4.38(b)'de görüleceği gibi sırasıyla 205,3 ng ve 248,1 ng olarak hesaplanmıştır. Film yüzeyinden %1'lik NaOCl çözeltisi geçirilmesinin ardından ultra saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirildiğinde ise 4,5 ve 5 tabakalı PAH-PSS filmleri için ΔF değerlerinin sırasıyla 11,2 Hz ile 2,9 Hz olduğu buna bağlı olarak $(PAH\text{-}PSS)_5$ için az miktarda kütle azalması meydana geldiği gözlenmiştir. $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ için orijinal film ağırlıklılarının sırasıyla 258,3 ng/cm^2 ve 259,1 ng/cm^2 olması göz önünde bulundurularak, %1'lik NaOCl muamelesi ardından yıkama işlemi sonrasında sırasıyla 46,5 ng/cm^2 ve 15,4 ng/cm^2'lik kütle kaybının meydana geldiği saptanmış, bu kütle kayıplarının orijinal film ağırlıkları dikkate alındığında ise $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ için %15'in üzerinde buna karşı $(PAH\text{-}PSS)_5$ için %15'in altında olduğu belirlenmiştir.

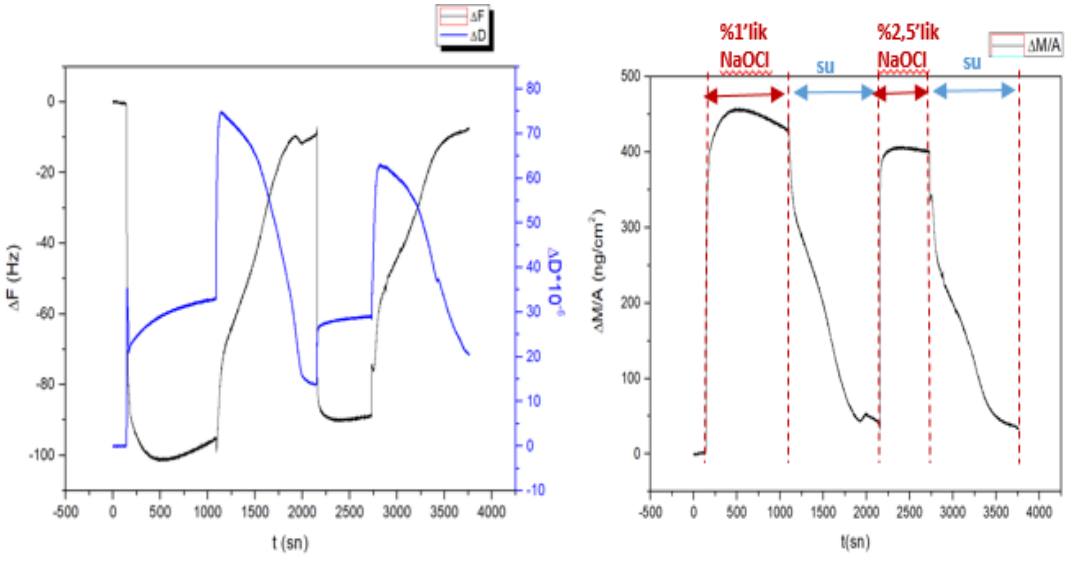
NaOCl çözeltisinin konsantrasyon değişiminin film yüzeyinde sorpsiyon özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılması için %2,5'lik NaOCl çözeltisi kullanılmış olup, Şekil 4.37 (a) ve Şekil 4.38 (a)'da $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ için ΔF değişimlerinin sırasıyla -68,5 Hz ve -75,5 Hz olduğu, ΔD değerlerinin ise sırasıyla 17,8 $x10^{-6}$ ve 25,6 $x10^{-6}$ aralığında olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.37 (b) ve Şekil 4.38 (b)'de cm^2 alan başına sorplanan NaOCl miktarının ise sırasıyla 310,1 ng ve 342,4 ng olduğu görülmüştür. Bu durum, benzer polielektrolit çiftlerinden hazırlanan çok tabakalı filmlerin diğer bölümlerde belirtilen monovalent ve divalent tuzlarla muamele edilmesine benzer davranışlar sergilediğini göstermektedir. Artan NaOCl konsantrasyonu ile PAH-PSS filmlerindeki tabaka sayısındaki artışa bağlı olarak film yapısında tutunan madde miktarının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca filmlerin ΔD değerlerinin hem %1'lik hem de %2,5'lik NaOCl ile muamelesi durumunda gözlenen yaklaşık $10x10^{-6}$ -25 $x10^{-6}$ olması, hazırlanan çok tabakalı filmlerin NaOCl ile etkileşerek şişmesi sonucunda daha esnek hale geldiği ve bunun da tabakalardaki iyon türleri ile NaOCl çözeltisindeki iyonların yük itme ve perdelemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$'in %2,5'lik NaOCl ile muamelesinin ardından ultra saf suyla yıkandıktan sonra, ΔF değerlerinin sırasıyla 1,86 Hz ve 3,6 Hz olduğu görülmektedir. Bu ΔF değerleri, yüklenen tuzun saf su ile yıkama sonrasında filmin yapısından tamamen ayrıldığını göstermekte olup, meydana gelen kütle

kaybının orijinal film ağırlığının %15'inden daha az olmasına bağlı olarak $(PAH\text{-}PSS)_5$ için kullanılan NaOCl çözeltisinin konsantrasyonu artsa dahi çok tabaka dekompozisyonunun meydana gelmediği şeklinde değerlendirilmiştir.

- **$(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ 'in NaOCl'e Karşı Kimyasal Kararlılıkları**



Şekil 4.39:(a) $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.



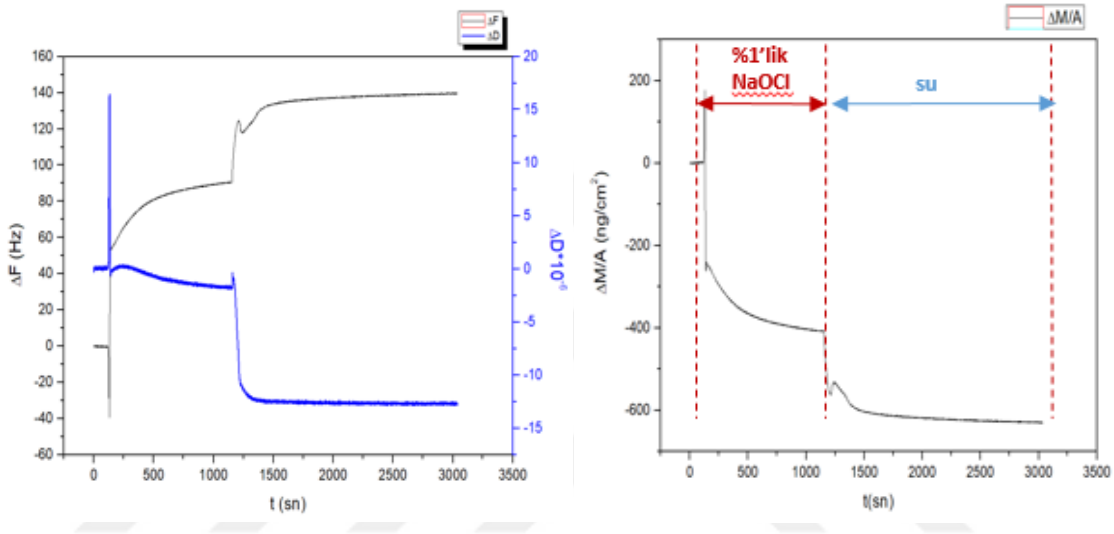
Şekil 4.40:(a) $(PAH\text{-}PAA)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PAA)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

Tez kapsamında yapılan bir başka deneysel çalışmada, $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ farklı konsantrasyonlardaki (%1 ve %2,5) NaOCl'e maruz bırakılarak ΔF, ΔD ve ΔM/A grafikleri Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da gösterilmiştir. İlk olarak, %1'lik NaOCl ile gerçekleştirilen denemede, Şekil 4.39 (a)'da $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ için ΔF değerinin -131,5 Hz olduğu, ΔD değerinin 31,3 $x10^{-6}$ olduğu görülmüştür. Şekil 4.40 (a)'da ise $(PAH\text{-}PAA)_5$ için ΔF değerinin -95,4 Hz, ΔD değeri ise 33,1 $x10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen frekans değişimlerinden Sauerbrey denklemi yardımıyla 4,5 ve 5 tabakalı filmler için cm^2 alan başına sorplanan madde miktarları sırasıyla 594,8 ng ve 431,4 ng olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, artan tabaka sayısından bağımsız olarak düşük konsantrasyondaki NaOCl çözeltisi ile muamele edilse dahi PAH-PAA ile hazırlanan filmlerin yüzeyinde PAH-PSS filmlerine nazaran daha yüksek oranda NaOCl'nin yüklendiği yorumlanmıştır. Diğer taraftan, ΔD değerlerinin her iki film için de yüksek değerlere sahip olması ise yüzeye adsorplanan NaOCl ile esnek yapılı bir film elde edildiğini göstermektedir. %1'lik NaOCl ile muamelenin ardından film yüzeyleri ultra saf su ile yıkanmış, $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ için ΔF değerinin sırasıyla, -28,7 Hz ve -9,8 Hz olduğu görülmüştür. Bu ΔF değerine karşılık gelen ve Şekil 4.39 (b) ve Şekil 4.40 (b)'de gösterilen 129,3 ng/cm^2 ve 41,5 ng/cm^2 kütlenin orijinal film yapısına biriktiği ve yıkama sonrası tamamen uzaklaştırılamadığı saptanmıştır. 4,5 ve 5 tabakalı her iki film için de ΔD değerleri incelendiğinde ise ΔD değerlerinde belli bir miktar azalmanın meydana geldiği fakat başlangıç seviyesine ulaşmadığı görülmektedir. Ultra saf su ile yıkama işlemi sonrası yüzeyden ayrılan NaOCl'nin film yüzeyindeki esnekliği bir miktar düşürdüğü fakat çok tabakalar arasına hapsolan NaOCl'nin film yüzeyini orijinal film yüzeyine nazaran daha esnek hale getirdiği şeklinde açıklanmıştır.

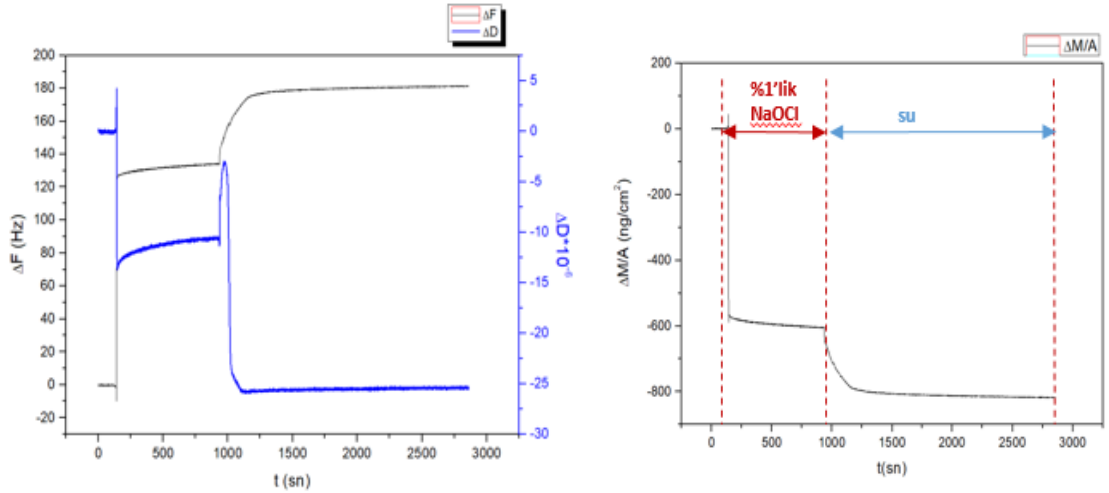
Bir sonraki aşamada ise $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ %2,5'lik NaOCl çözeltisi ile muamele edilmiş ve ΔF değerleri sırasıyla -110,1 Hz ve -88,4 Hz olduğu görülmüştür. Şekil 4.39 (b) ve Şekil 4.40 (b)'den de görüleceği üzere 4,5 ve 5 tabakalı filmler için sırasıyla 497,2 ng/cm^2 ve 402,6 ng/cm^2 film yapısında kütle artışı meydana gelmiştir. NaOCl yüklemesine bağlı olarak meydana gelen ilgili kütle artışlarının kullanılan çözeltinin konsantrasyonundan bağımsız olarak 4,5 çift tabakalı filmlerde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yine aynı şekillerden ΔD değerlerinin ise 4,5 ve 5 tabakalı filmler için sırasıyla 26,4 $x10^{-6}$ ve 20,5$x10^{-6}$ olduğu görülmektedir. Daha sonrasında ultra saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiş olup frekans değerleri ve kütle birikim grafikleri incelendiğinde %1'lik NaOCl denemesi ile benzer davranışlar gerçekleştiği, film yapısında biriken NaOCl'nin tamamının uzaklaşmadığı

değerlendirilmiştir. $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ için cm^2 yüzey alanı başına sırasıyla 131,9 ng ve 35,4 ng kütlenin film yapısında kalması yapılan yorumu desteklemektedir. Yine aynı şekilde, ΔD değerlerinde belli bir miktar azalmanın meydana geldiği fakat başlangıç seviyesine ulaşmadığı görülmekte olup, bu değişimin nedeninin yıkama işleminden sonra NaOCl çözeltisinin film yüzeyinden tamamen ayrılmaması olduğu düşünülmektedir.

- **$(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$ 'in NaOCl'e Karşı Kimyasal Kararlılıkları**



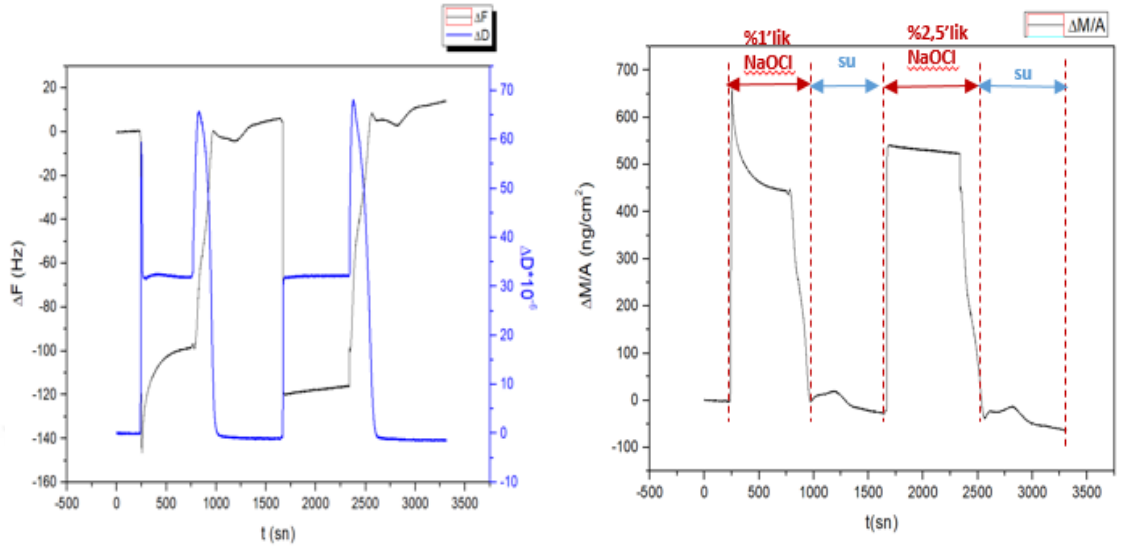
Şekil 4.41:(a) $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.



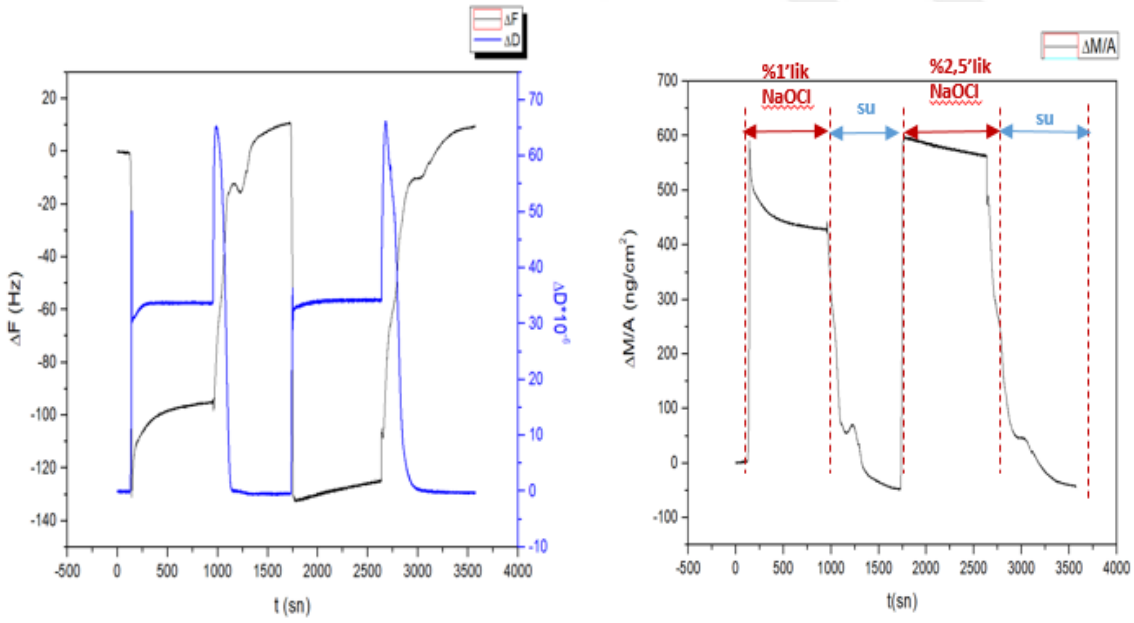
Şekil 4.42:(a) $(PEI\text{-}PSS)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

Başka bir seri çalışmada ise $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$ üzerinden farklı konsantrasyonlarda kimyasal kararlılıkların tayin edilmesi için %1 ve % 2,5'lik NaOCl çözeltileri geçirilmiştir. İlk aşamada, polielektrolit kompleksin kimyasal kararlılığı ve viskoelastik özellikleri incelenmesi amacıyla, 4,5 ve 5 çok tabakalı PEI-PSS filmler %1'lik NaOCl çözeltisine maruz bırakılmıştır. Şekil 4.41 (a) ve Şekil 4.42 (a)'da $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$'in zamana karşı ΔF değerlerinin sırasıyla 90,1 Hz ve 133,6 Hz olduğu görülmüş olup, yapılan diğer çalışmalardan farklı bir sonuç elde edilmiştir. PEI-PSS kullanılarak hazırlanan film yüzeyleri %1'lik NaOCl çözeltisi ile muamele edilmesi sonucunda, 4,5 ve 5 çok tabakalı filmler için yüzey yapısından sırasıyla 405,8 ng/cm^2 ve 602,7 ng/cm^2 kütle ayrıldığı görülmüştür. Daha sonraki aşamada ise film yüzeyi ultra saf su ile yıkanmış, $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$ için ΔF değerlerinde artış gözlenmiş, diğer bir ifade ile NaOCl'e maruz bırakılan filmlerin kütle kayıplarına ek olarak ekstra ağırlık azalmalarının devam ettiği tespit edilmiştir. Şekil 4.41 (b) ve Şekil 4.42 (b)'de gözlenen bu işlemler sonucu cm^2 alan başına 4,5 ve 5 çok tabakalı filmler için kütle kayıplarının sırasıyla 633,5 ng ve 817,2 ng'a ulaştığı belirlenmiştir. Orijinal PEI-PSS filmlerinin toplam kütleleri dikkate alındığında söz konusu bu ağırlık kayıplarının çok tabakalı filmin tamamen dekompoze olmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Bu durumunun nedeninin, PEI'nin asidik koşullarda yüksek iyonize olması ve NaOCl'nin %1'lik çözeltisi dahi kullanılsa görece bazik şartlar altında iyonize olamaması nedeniyle PSS ile mevcut elektrostatik etkileşimlerinin ortadan kalkması ve çok tabaka bütünlüğünün bozunması şeklinde değerlendirilmiştir. Bu sebeple, PEI-PSS filmlerinin NaOCl denemelerinde %2,5'lik NaOCl çözelti çalışmalarına devam edilmemiştir.

- **$(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$ 'in NaOCl'e Karşı Kimyasal Kararlılıkları**



Şekil 4.43:(a) $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.



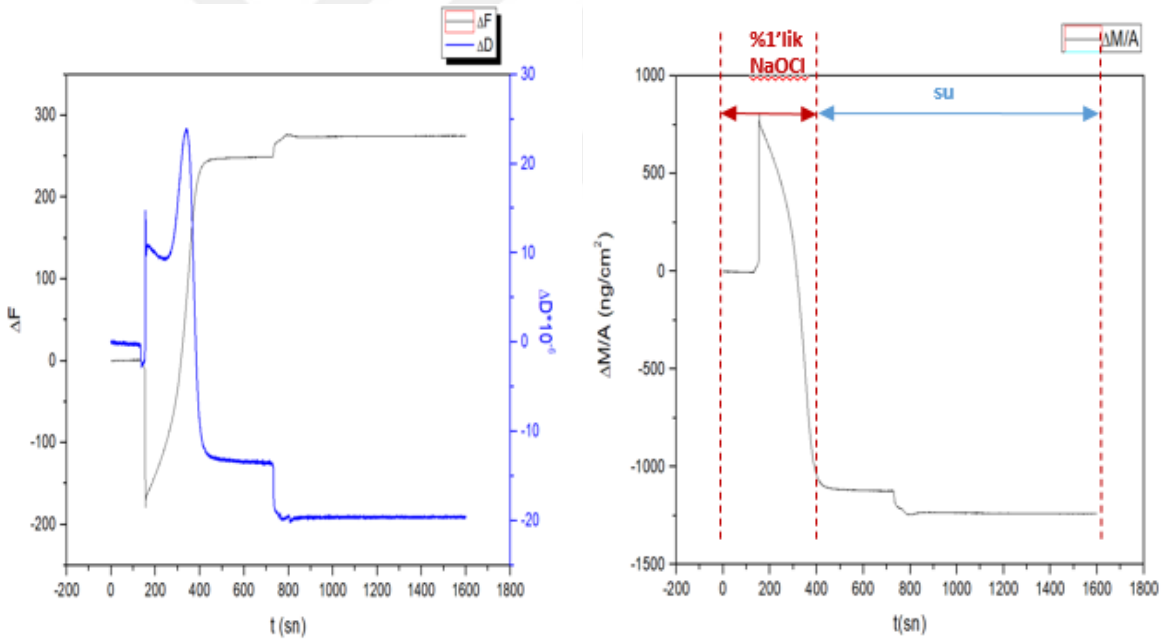
Şekil 4.44:(a) $(PEI\text{-}PAA)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PAA)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'de $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$ için farklı konsantrasyonlarda NaOCl çözeltisine maruz bırakılması sonucu meydana gelen frekans ve dissipasyon değişiklikleri ile birim alan başına sorplanan kütle miktarları gösterilmiştir. Buna göre; söz konusu LbL ince filmlerin üzerinden %1'lik NaOCl geçirilmesi durumunda, ΔF değişimleri sırasıyla -98,9 Hz ve -94,4 Hz olarak belirlenmiştir. ΔF değerlerine bağlı olarak cm^2 yüzey alan başına yüklenen kütle miktarının her iki film için de sırasıyla 444,6 ng ve 427,8 ng olduğu hesaplanmıştır. PEI-PAA dan hazırlanan ince filmlerde film yapısına tutunan NaOCl miktarının tabaka sayısındaki artışa bağlı olmadığı görülmüştür. Elde edilen bu sonuç, yukarıda sunulan PEI-PSS filmlerin NaOCl'e maruz bırakılması sonucu meydana gelen çok tabaka dekompozisyonunun aksine PEI-PAA'dan hazırlanan film yapısında kütle birikiminin meydana geldiğini göstermiştir. %1'lik NaOCl kullanılsa dahi hem bazik pH hem de oksidatif etki nedeniyle PEI içeren filmlerin çok tabaka kararlılığını kaybettiği daha önce de grubumuzdaki çalışmalarda gözlenmiştir[60]. Diğer tarafta, PAA'dan hazırlanan film yapısına NaOCl'nin deposizyonu ise PAA'nın konformasyonel yapısı ve söz konusu pH değerinde kısmen deiyonize olsa bile çok tabaka etkileşimlerini koruyabildiği şeklinde açıklanabilir. Şekil 4.43(a) ve Şekil 4.44(a)'dan görüleceği üzere $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$ için ΔD değerlerinin ise ortalama $32x10^{-6}$ civarında olması yüzeye biriken NaOCl'nin, film yapısını esnek bir hale getirerek viskoelastik özelliklerini değiştirdiği yorumu yapılmıştır. Film yüzeyinin %1'lik NaOCl çözeltisi ile muamelesi ardından ultra saf su ile yıkanmış olup, $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$ için ΔF değerlerinin sırasıyla 5,5 Hz ve 11,4 Hz olduğu, ΔD değerlerinin ise başlangıç seviyesine ulaştığı görülmüştür. 4,5 ve 5 çok tabakalı film yüzeyinden su geçirilmesinin ardından yüzeye sorblanan NaOCl çözeltisinin yapıdan tamamen ayrıldığını, aynı zamanda orijinal film kütlesinden de kayıp meydana geldiği gözlenmiştir. Bu kütle kayıplarının orijinal film ağırlığını %15'inden daha yüksek olması deneniyle çok tabaka degradasyonunun başladığı ancak orijinal filmin ağırlığının tamamen uzaklaşmaması nedeniyle söz konusu bozunmanın devam ettiği şeklinde değerlendirilme yapılmış ve %2,5'lik NaOCl çözeltisi çalışmalarına devam edilmesine karar verilmiştir.

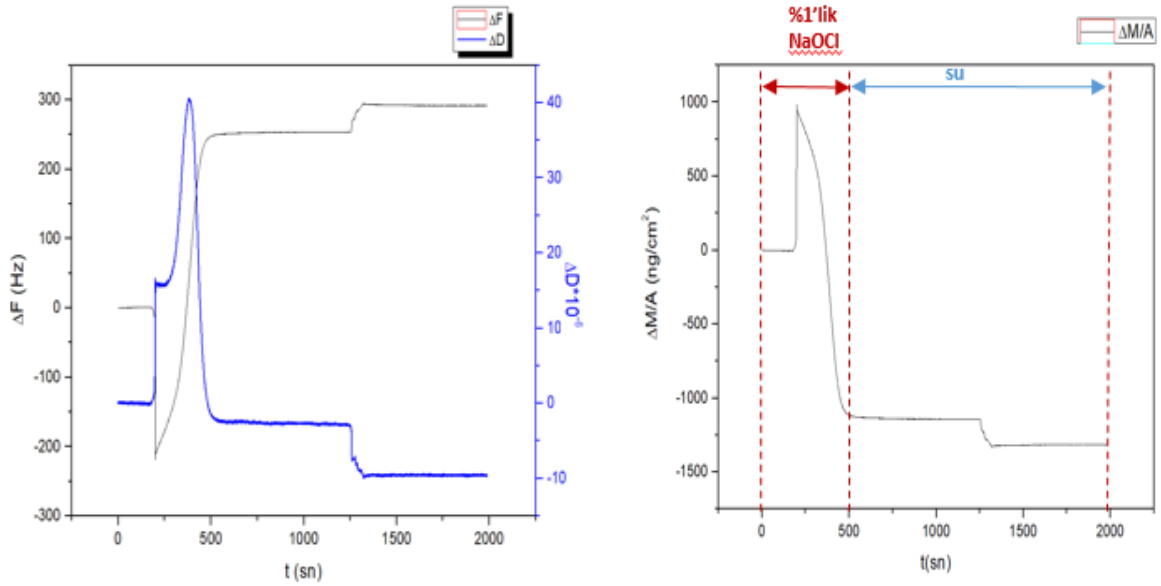
Sonraki aşamada ise 4,5 ve 5 tabakalı PEI-PAA filmleri %2,5'lik NaOCl çözeltisi ile muamele edilmiş olup, ΔF değerleri sırasıyla -115,8 Hz ve -124,5 Hz' dir. %1'lik NaOCl ile karşılaştırıldığında ise NaOCl konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak filme yüklenen NaOCl miktarında tabaka sayısından bağımsız artış olduğu tespit edilmiştir. $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$ için ΔD değerleri ise yaklaşık $34x10^{-6}$ olup, yapıda biriken madde miktarına bağlı olarak

dissipasyon değerlerinde artış gözlenmiştir. $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$'den %2,5'lik NaOCl çözeltisinin geçirilmesinin ardından ultra saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiş, ΔF değerlerinin sırasıyla 13,8 Hz ve 9,4 Hz olduğu tespit edilmiştir. ΔF değerleri Sauerbrey denkleminde konulduğunda ise Şekil 4.43 (b) ve Şekil 4.44 (b)'den görüleceği üzere cm^2'lik yüzey alanı başına 4,5 ve 5 tabakalı filmler için sırasıyla 63,1 ng ve 44,5 ng'lık kayıp olduğu belirlenmiştir. Tez kapsamında hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı PEI-PAA filmlerinin %2,5'lik NaOCl muamelesi ardından yıkama işlemi sonucunda meydana gelen kütle kaybının orijinal film ağırlığının (sırasıyla 125,8 ng/cm^2 ve 137,3 ng/cm^2) %15'inden çok daha fazlasına tekabül etmesi çok tabakalı filmde degradasyona gelişerek devam ettiğini göstermiştir.

- **$(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ 'in NaOCl'e Karşı Kimyasal Kararlılıkları**



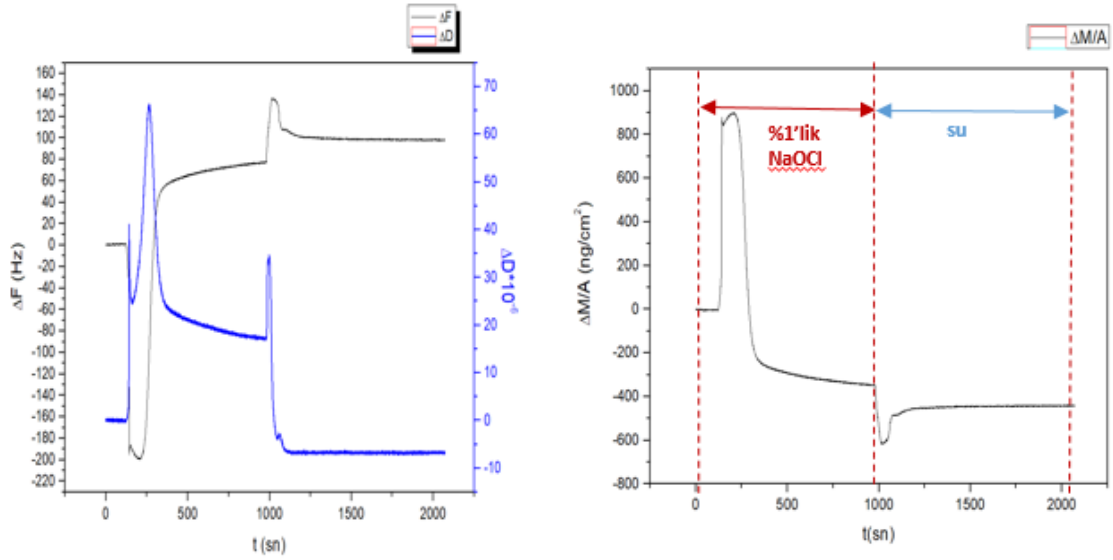
Şekil 4.45:(a) $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.



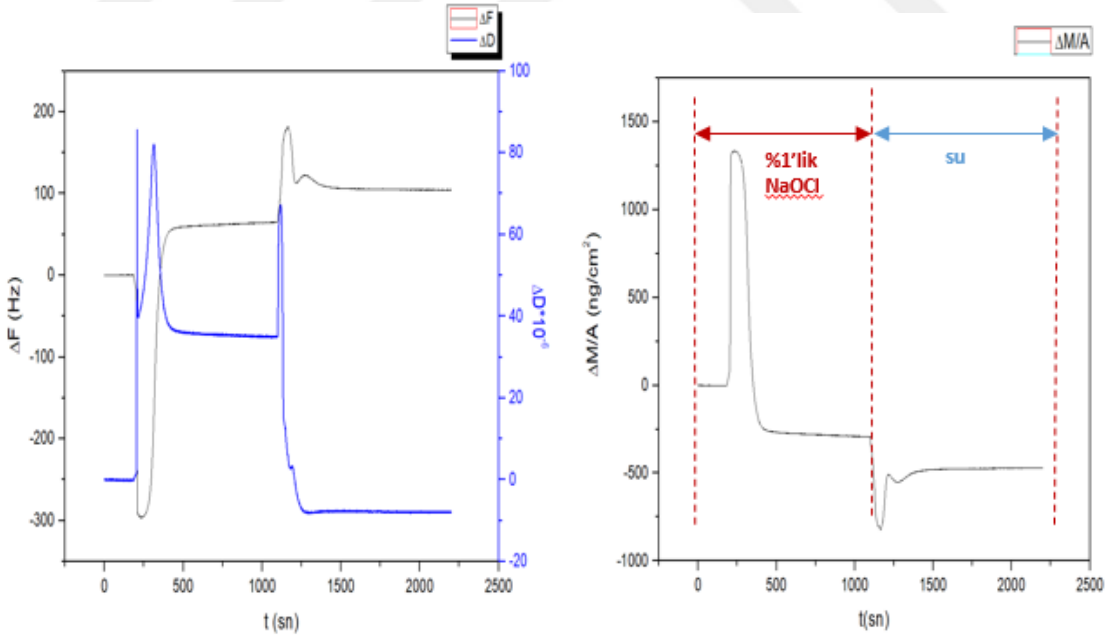
Şekil 4.46:(a) (CHI-PSS)$_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** (CHI-PSS)$_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

Tez kapsamında yapılan başka bir seri çalışmada ise (CHI-PSS)$_{4,5}$ ve (CHI-PSS)$_5$ hazırlanmış olup, kimyasal kararlılıklarının tayin edilmesi için öncelikle %1'lik NaOCl çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 4.45 (a) ve Şekil 4.46 (a)'da (CHI-PSS)$_{4,5}$ ve (CHI-PSS)$_5$'in zamana karşı ΔF değerlerinin sırasıyla 251,9 Hz ve 253,3 Hz olduğu görülmüştür. CHI-PSS kullanılarak hazırlanan film yüzeyleri %1'lik NaOCl çözeltisi ile muamele edilmesi sonucunda, 4,5 ve 5 tabakalı film yüzeyinde sırasıyla 405,8 ng/cm^2 ve 602,7 ng/cm^2 kütle kaybı olduğu görülmektedir. Daha sonraki aşamada ise film yüzeyi ultra saf su ile yıkanmış olup, (CHI-PSS)$_{4,5}$ ve (CHI-PSS)$_5$ için ΔF değerlerinde artış gözlenmiş, diğer bir ifade ile ağırlık kayıpları artarak devam etmiştir. Bu kapsamda, Şekil 4.41 (b) ve Şekil 4.42 (b)'den görüleceği üzere cm^2 yüzey alan başına 4,5 ve 5 tabakalı filmler için sırasıyla 1125 ng ve 1148,3 ng'lık kütle kaybının olduğu belirlenmiştir. Orijinal CHI-PSS'den hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı filmlerin orijinal ağırlıklarının neredeyse tamamının QCM-D sensör yüzeyinden ayrılması sebebiyle %1'lik NaOCl kullanımı durumunda dahi kimyasal kararlılıklarının olmadığı tespit edilmiştir. Bu sebeple, %2,5'lik NaOCl kararlılığı için çalışmalara devam edilmemiştir.

- **$(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PAA)_5$ 'in NaOCl'e Karşı Kimyasal Kararlılıkları**



Şekil 4.47:(a) $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$'un NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.



Şekil 4.48:(a) $(CHI\text{-}PAA)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PAA)_5$'in NaOCl çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

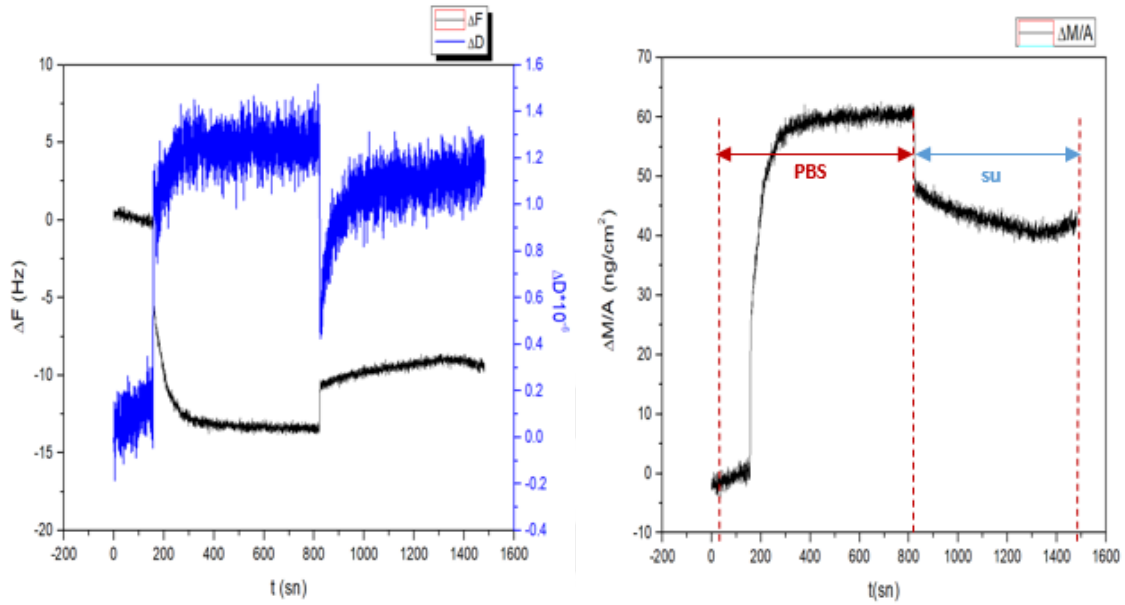
NaOCl çözeltisinin LbL filmler üzerindeki etkisinin araştırılması için yapılan bir diğer seri çalışmada ise $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PAA)_5$ hazırlanarak üzerinden sırasıyla %1 ve %2,5'lik NaOCl çözeltileri geçirilmiştir. İlk aşamada, 4,5 veya 5 tabakalı CHI-PAA filmler %1'lik NaOCl çözeltisine maruz bırakılmıştır. Şekil 4.45 (a) ve Şekil 4.46 (a)'da $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PAA)_5$'in zamana karşı ΔF değerlerinin sırasıyla 77,5 Hz ve 65,4 Hz olduğu görülmüştür. CHI-PAA kullanılarak hazırlanan filmlerin %1'lik NaOCl çözeltisi ile muamele edilmesi sonucunda, 4,5 ve 5 tabakalı film yüzeyinde sırasıyla 345,8 ng/cm^2 ve 292,4 ng/cm^2'lik kütle kaybı olduğu görülmektedir. Daha sonraki aşamada ise film yüzeyi ultra saf su ile yıkanmış olup, $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PAA)_5$ için yukarıda sonuçları sunulan CHI-PSS'den hazırlanan LbL ince filmlere benzer şekilde ΔF değerlerinde artış gözlenmiştir. Şekil 4.41 (b) ve Şekil 4.42 (b)'de görüleceği üzere cm^2'lik yüzey alanı başına 4,5 ve 5 tabakalı filmler için sırasıyla 438 ng ve 462,3 ng'lık kütle kayıplarının olduğu saptanmıştır. Orijinal CHI-PAA 4,5 ve 5 tabakalı film yüzeylerinde toplam kütle miktarlarının sırasıyla 800,1 ng/ cm^2 ve 827,3 ng/ cm^2 olduğu göz önünde bulundurulduğunda, yapılan işlemler sonucunda meydana gelen kütle kayıplarının orijinal film ağırlığının %50-%60'ı aralığında olması nedeniyle film yapısında %1'lik NaOCl çözeltisine karşı çok tabaka kimyasal kararlılığının kaybolduğu belirlenmiştir. Bu sebeple, %2,5 lik NaOCl kararlılığı için çalışmalara devam edilmemiştir.

4.2.2.4. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin PBS'e Karşı Kimyasal Kararlılıklarının QCM-D ile Takibi

Fosfat tamponlu sülfat çözeltisi (PBS), biyolojik araştırmada yaygın olarak kullanılan bir tampon çözeltisi olup, disodyum hidrojen fosfat, sodyum klorür ve bazı formülasyonlarda potasyum klorür ve potasyum dihidrojen fosfat içeren su bazlı bir tuz çözeltisidir.

Tez çalışmasının bu bölümünde ise LbL tekniği ile hazırlanan 5 tabakalı ince filmlerin daha önceki bölümlerde bahsedilen tuz çözeltileri ile karşılaştırılması için pH değeri 7,2 olan PBS çözeltisi kullanılarak kimyasal kararlılıkları incelenmiştir. QCM-D analizleri sonucunda elde edilen ΔF, ΔD ve $\Delta M/A$ grafikleri bölümlerde detaylı olarak incelenmiştir.

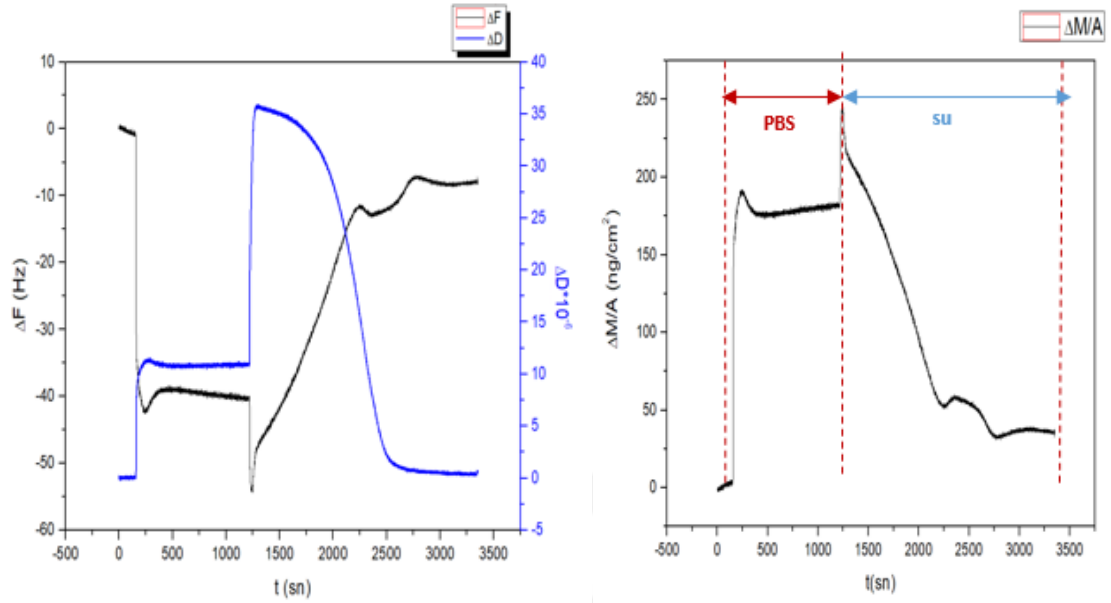
- **$(PAH\text{-}PSS)_5$ 'in PBS'e Karşı Kimyasal Kararlılığı**



Şekil 4.49:(a) $(PAH\text{-}PSS)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

Tez çalışmasında, QCM-D sensörü üzerinde hazırlanan $(PAH\text{-}PSS)_5$ yüzeyinden Şekil 4.49 (a)'da görüleceği gibi PBS çözeltisi geçirilmiş olup, zamana karşı ΔF değerinin -13,6 Hz, ΔD değerinin ise $1{,}3x10^{-6}$ olduğu tespit edilmiştir. ΔF değerine karşılık gelen birim yüzey alanı başına kütle değişimi ise Şekil 4.49(b)'de görüleceği gibi Sauerbrey denklemine konularak 61,3 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Yapılan analiz sonucunda ΔF ve ΔD değerleri incelendiğinde, $(PAH\text{-}PSS)_5$'in PBS çözeltisi ile muamele edilmesi sonucunda biriken PBS'in film yapısını esnek hale getirdiği yorumu yapılmıştır. Film yüzeyinden PBS çözeltisi geçirilmesinin ardından ultra saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirildiğinde ise 5 tabakalı PAH-PSS filmi için ΔF değerinin -9,2 Hz olduğu buna bağlı olarak film yapısında biriken PBS'in ultra saf su ile yıkama işlemi ardından yüzeyden tamamen ayrılmadığını belirlenmiştir. ΔD değerinin 1 $x10^{-6}$ olması PBS'e maruz bırakılan 5 çift tabakalı yapının viskoelastik özelliklerinin değişmediği ve literatüre göre sert ürün olarak değerlendirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

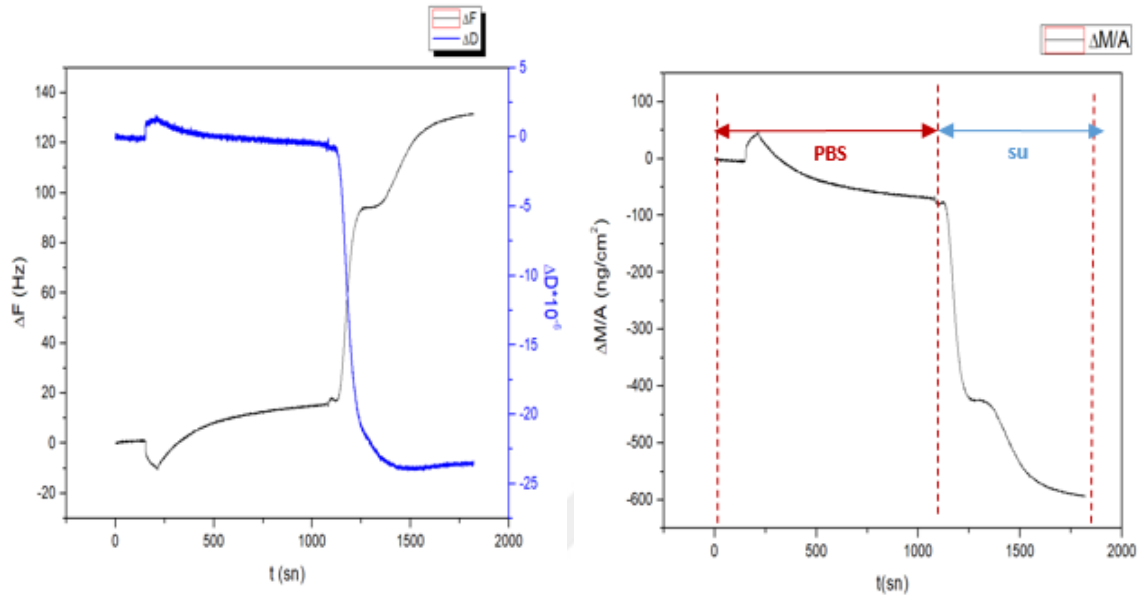
- **$(PAH\text{-}PAA)_5$'in PBS'e Karşı Kimyasal Kararlılığı**



Şekil 4.50:(a) $(PAH\text{-}PAA)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PAA)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

Bir başka deneysel çalışmada ise PAH-PAA çiftlerinden hazırlanmış 5 çift tabakalı film, PBS çözeltisine maruz bırakılarak ΔF, ΔD ve ΔM/A grafikleri Şekil 4.50(a) ve Şekil 4.50 (b)'de gösterilmiştir. Belirtilen grafiklerden de görüleceği üzere $(PAH\text{-}PAA)_5$ için ΔF değerinin -40,3 Hz olduğu, buna karşılık cm^2 alan başına biriken kütle miktarının ise yaklaşık 183 ng olduğu belirlenmiştir. Film yapısındaki kütle birikimine bağlı olarak, PBS'e maruz bırakılmış filmin ΔD değerinin orijinal $(PAH\text{-}PAA)_5$'e göre daha yüksek olması nedeniyle daha esnek bir yapıya sahip olduğu yorumlanmıştır. ΔD değerinin $10{,}8x10^{-6}$ olması da bu yorumu destekler niteliktedir. PBS ile muamele işleminin ardından film yüzeyi ultra saf su ile yıkanmış olup, $(PAH\text{-}PAA)_5$ için ΔF değerinin -8,7 Hz, ΔD değerinin ise başlangıç seviyesinden bir miktar daha fazla olduğu saptanmıştır. ΔF değeri Sauerbrey denklemine konulduğunda cm^2 yüzey alanı başına kütle birikiminin 30,5 ng olduğu belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PAA)_5$ için kütle değişim sonuçları incelendiğinde, filmin PBS ile muamele edilmesinden sonra su ile yıkansa dahi LbL film yapısında biriken PBS'in tamamen yüzeyden ayrılmadığı ve PAH-PSS filmi ile benzer kimyasal kararlılık davranışı sergilediği görülmektedir. PAH esaslı çok tabakalı filmlerde PBS çözeltisine karşı herhangi bir kimyasal dekompozisyon meydana gelmediği tespit edilmiştir.

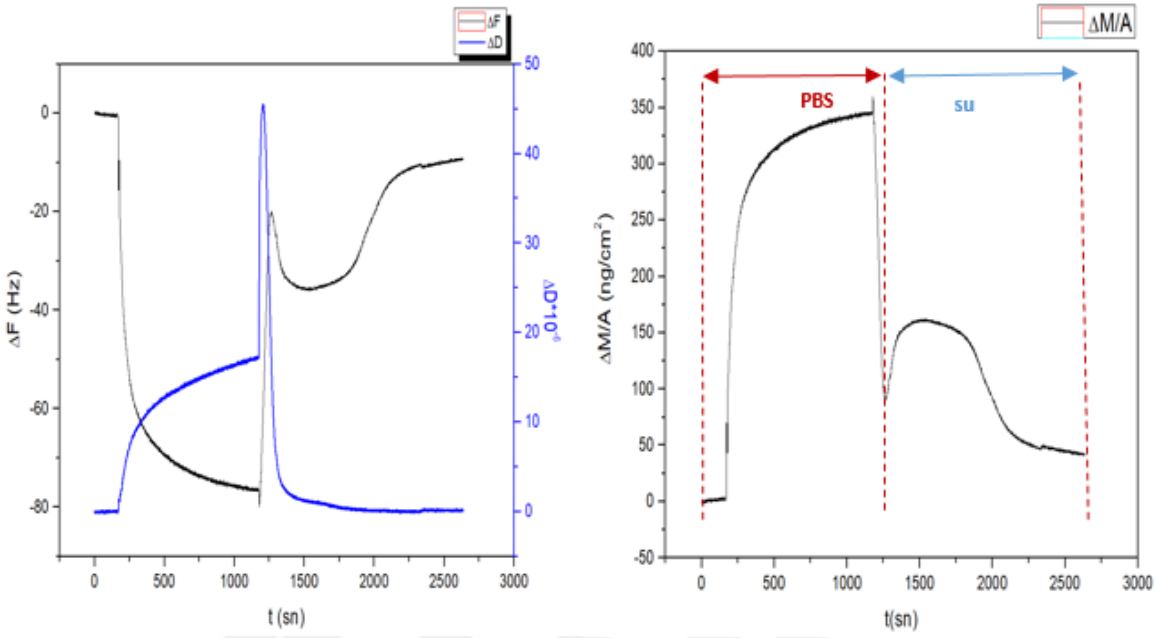
- **$(PEI\text{-}PSS)_5$ 'in PBS'e Karşı Kimyasal Kararlılığı**



Şekil 4.51:(a) $(PEI\text{-}PSS)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

Şekil 4.51'de görüleceği üzere tez çalışmasının bu bölümünde, PEI-PSS kullanılarak hazırlanan 5 tabakalı polielektrolit kompleksin kimyasal kararlılığı ve viskoelastik özellikleri incelenmesi amacıyla ince film yüzeyi PBS ile muamele edilmiştir. Bu işlem sonucunda, $(PEI\text{-}PSS)_5$'in ΔF değerinin 15,3 Hz olduğu görülmüş, PBS kapsamında yapılan diğer çalışmalardan farklı bir sonuç elde edilmiştir. Bu bağlamda, $(PEI\text{-}PSS)_5$ yapısından 73,8 ng/cm^2 kütle ayrıldığı görülmektedir. Bir sonraki aşamada ise $(PEI\text{-}PSS)_5$ yüzeyi ultra saf su ile yıkanmış, ΔF değerinin 131,7 Hz olduğu ve yapılan hesaplamalar sonucunda 5 çift tabakalı filmden 595,2 ng/cm^2 kütlenin ayrıldığı görülmüştür. Yapılan işlemler sonucunda, orijinal film ağırlığını 765,2 ng olduğu göz önünde bulundurularak meydana gelen kütle kaybının yaklaşık %80'e tekabül etmesi nedeniyle $(PEI\text{-}PSS)_5$'in PBS ile muamelesi sonucunda filmin çok tabaka bozunmasına uğradığı belirlenmiştir.

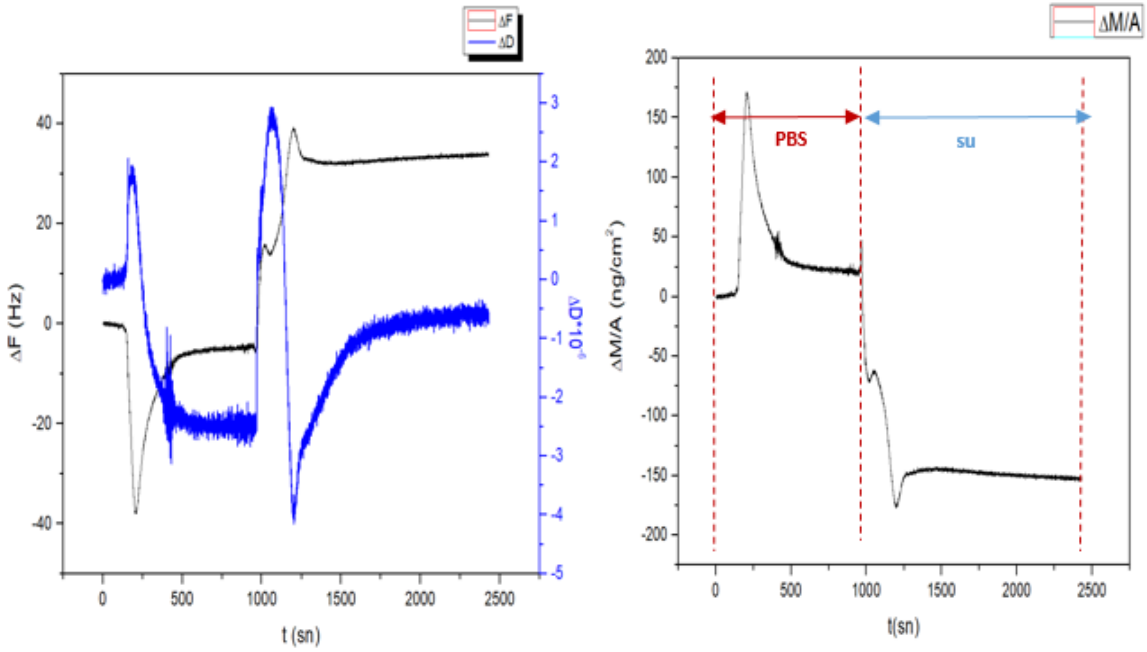
- **$(PEI\text{-}PAA)_5$ 'in PBS'e Karşı Kimyasal Kararlılığı**



Şekil 4.52:(a) $(PEI\text{-}PAA)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(PEI\text{-}PAA)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

Şekil 4.52'de $(PEI\text{-}PAA)_5$ için PBS çözeltisine maruz bırakılmasıyla meydana gelen frekans ve dissipasyon değişiklikleri ile birim alan başına sorplanan kütle miktarları gösterilmiştir. Buna göre; söz konusu LbL ince film üzerinden PBS çözeltisi geçirilmesi durumunda ΔF değişimi -76,4 Hz olarak belirlenmiştir. ΔF değerlerine bağlı olarak cm^2 yüzey alan başına biriken kütle miktarının yaklaşık 346 ng civarında olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.52 (a)'da $(PEI\text{-}PAA)_5$ için ΔD değerlerinin ise ortalama 17 $x10^{-6}$ civarında olması tabaka yapısına tutunan PBS'in, film yapısını esnek bir hale getirerek viskoelastik özelliklerinde değişikliğe yol açtığı yorumu yapılmıştır. Bir sonraki aşamada ultra saf su ile yıkanmış olup, $(PEI\text{-}PAA)_5$ için ΔF değerinin -8,9 Hz olduğu, ΔD değerlerinin ise başlangıç seviyesine ulaştığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre $(PEI\text{-}PAA)_5$'in PBS çözeltisi ile muamele edilmesi sonucunda PEI-PSS'den hazırlanan 5 çift tabakalı filmin aksine yapısal bozunmaya uğramadığı ve sorbe olan PBS'in bir kısmının ilgili LbL film yapısı içerisinde kaldığı yorumu yapılmıştır.

- **$(CHI\text{-}PSS)_5$ 'in PBS'e Karşı Kimyasal Kararlılığı**

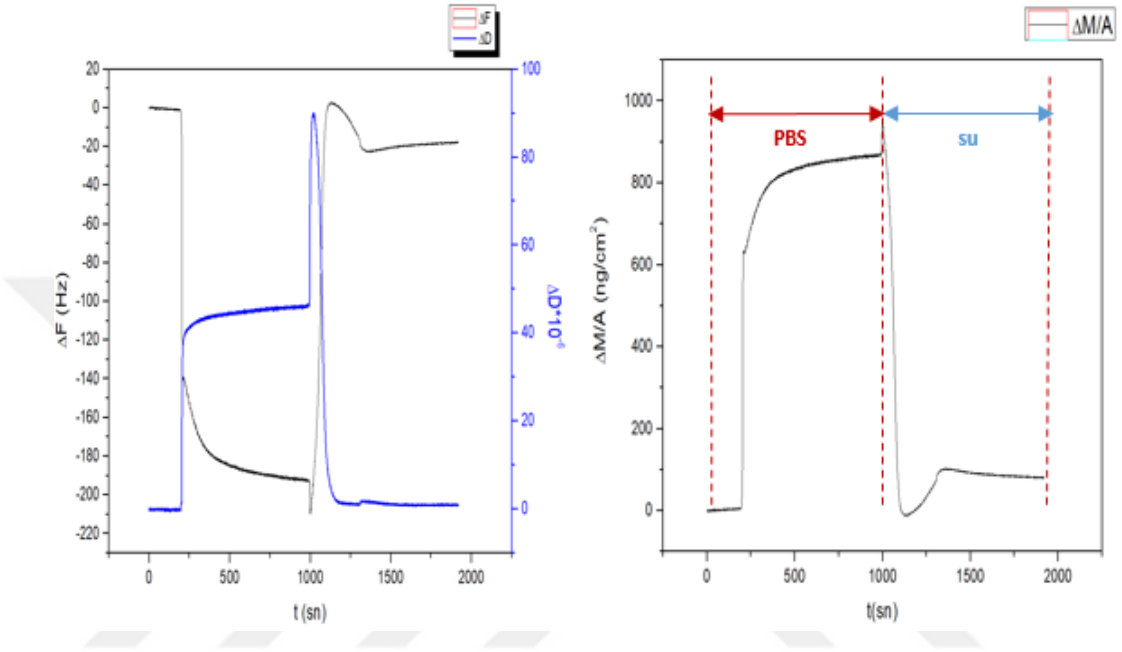


Şekil 4.53:(a) $(CHI\text{-}PSS)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

Başka bir çalışmada ise $(CHI\text{-}PSS)_5$ hazırlanarak üzerinden kimyasal kararlılığının tayin edilmesi için PBS çözeltisi geçirilmiştir. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında, PBS çözeltisi 5 tabakalı CHI-PSS üzerinden geçirilmiş olup, Şekil 4.53 (a)'da $(CHI\text{-}PSS)_5$'in zamana karşı ΔF değerlerinin yaklaşık -5 Hz olduğu görülmüştür. ΔF değeri Sauerbrey denklemine konulup cm^2 alan başına kütle değişim miktarı hesaplandığında Şekil 4.53 (b) 'de görüleceği üzere 22,6 ng olarak tayin edilmiştir. Bir sonraki aşamada ise film ultra saf su ile yıkanmış, $(CHI\text{-}PSS)_5$ için ΔF değerinde artış gözlenmiştir. ΔF değerleri Sauerbrey denkleminde konulduğunda cm^2'lik yüzey alanı başına 5 tabakalı film için orijinal film yapısından 153,6 ng'lık kütle kaybına tekabül ettiği hesaplanmıştır. Orijinal CHI-PSS'den hazırlanan 5 tabakalı filmin QCM-D sensör üzerindeki toplam kütlesinin 15 $\mu g/cm^2$ olduğu göz önünde bulundurulduğunda, yapılan işlemler sonucunda meydana gelen kütle kaybının orijinal film ağırlığını %10'una denk gelmesi nedeniyle çok tabakalı film yapısında dekompozisyonun başladığı tespit edilmiştir. Her ne kadar deneysel prosedürle frekans değişimleri dolayısıyla kütle değişimleri sabitlenene kadar beklense dahi CHI-PSS'den hazırlanacak LbL filmlerin PBS çözeltisine karşı kimyasal

kararlılıklarının farklı ortamlarda da (pH ve daha uzun süre) denenmesinin yararlı olacağı değerlendirilmiştir.

- **$(CHI\text{-}PAA)_5$ 'in PBS'e Karşı Kimyasal Kararlılığı**



Şekil 4.54:(a) $(CHI\text{-}PAA)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔF- ΔD grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PAA)_5$'in PBS çözeltisine karşı ΔM/A grafiği.

$(CHI\text{-}PAA)_5$ üzerinden PBS çözeltisiyle muamele edilmiştir. Şekil 4.54 (a)'da $(CHI\text{-}PAA)_5$'nın zamana bağlı ΔF değişiminin -192,7 Hz ve ΔD değerinin ise $46{,}2 \times 10^{-6}$ olduğu görülmüştür. Bu frekans değişimi 5 tabakalı film yapısında 868,1 ng/cm^2 kütle birikimine karşılık gelmektedir. Daha sonraki aşamada ise film ultra saf su ile yıkandığında $(CHI\text{-}PAA)_5$ için ΔF değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Ancak yine de Şekil 4. 54 (b)'den görüleceği üzere, bu filmde cm^2 yüzey alan başına orijinal filmin ağırlığına ek olarak PBS içerisindeki farklı tuzların depozisyonundan kaynaklanan 76 ng'ın yapıda kaldığı anlaşılmıştır.

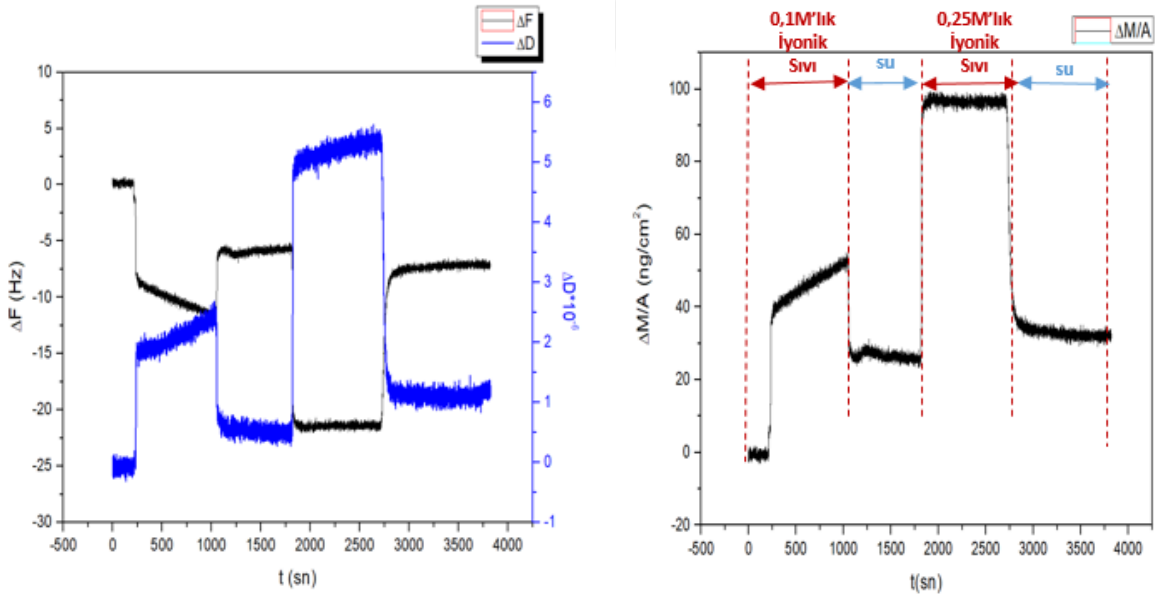
Sonuç olarak CHI esaslı LbL ince filmlerin PBS çözeltisine maruz bırakılması durumunda anyonik elektrolitin türüne bağlı olarak ya kısmen çok tabaka degradasyonunun başladığı ya da herhangi bir dekompozisyon olmaksızın kullanılan çözelti içerisindeki iyonların film yapısına difüze olduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca gözlenen ΔD değerlerine göre tuzun yüklenmesi süresince çok tabakalar arasında iyonların birbirini itmesine bağlı olarak bir şişme meydana

geldiği yıkama ile birlikte söz konusu iyonların yapıdan uzaklaşması sonucunda başlangıç özelliklerine geri döndüğü değerlendirilmiştir.

4.2.2.5. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin İyonik sıvı (1Etil-3-Metilimidazolyum Bromür) Çözeltisine Karşı Kimyasal Kararlılıklarının QCM-D ile Takibi

LbL tekniği ile oluşturulan 5 çift tabakalı ince filmlerin iyonik sıvı olarak pH değeri 6,3 olan 0,1M ve 0,25M'lık 1-etil-3-metilimidazolyum bromür çözeltisine maruz bırakılarak kimyasal kararlılıkları incelenmiştir. Elde edilen ΔF, ΔD ve ΔM/A grafikleri aşağıdaki grafiklerde sunulmuştur.

- **$(PAH\text{-}PSS)_5$ 'in İyonik Sıvıya Karşı Kimyasal Kararlılığı**



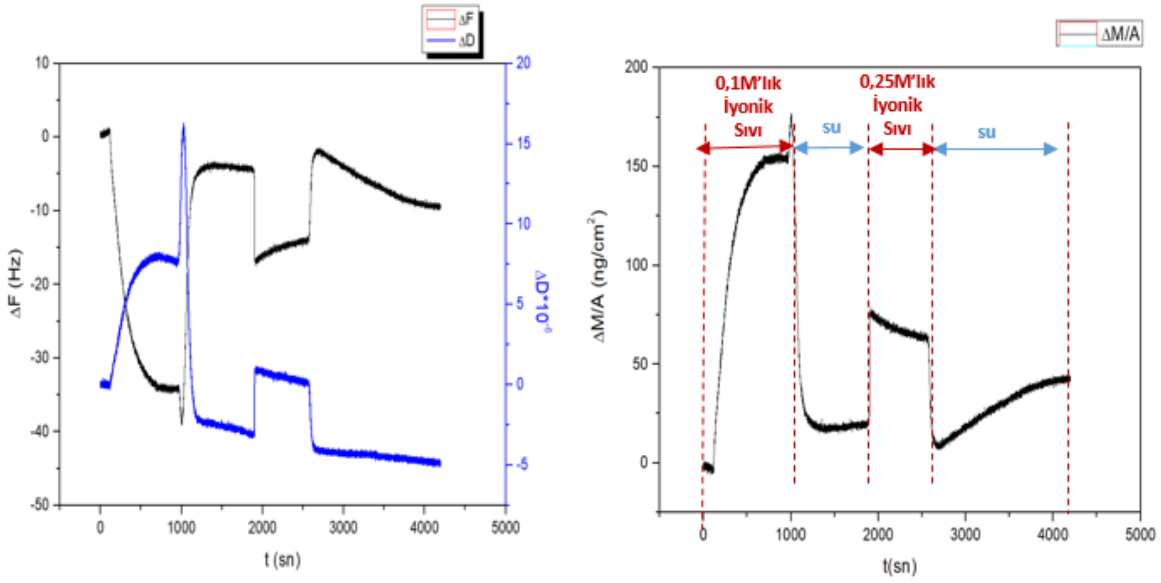
Şekil 4.55:(a) $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı kütle değişim grafiği.

QCM-D sensörü üzerinde hazırlanan $(PAH\text{-}PSS)_5$ yüzeyinden Şekil 4.55 (a)'da görüleceği gibi ilk aşamada 0,1M'lık iyonik sıvı çözeltisi geçirilmiş olup, zamana karşı ΔF değerinin -11,1 Hz, ΔD değerinin 2,4 $x10^{-6}$ olduğu görülmüştür. ΔF değerlerine karşılık gelen birim yüzey alanı

başına kütle değişimi ise Şekil 4.55 (b)'de görüleceği gibi 53,2 ng olarak hesaplanmıştır. Filmin ultra saf su ile yıkanmasının ardından ΔF değerinin -5,5 Hz olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak, LbL film yapısında biriken iyonik sıvının, film yüzeyinin su ile muamelesinin ardından yüklenen iyonik sıvının kısmen yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir. Şekil 4.55 (b)'de $(PAH\text{-}PSS)_5$ yapısında biriken kütle miktarının cm^2 alan başına 25,3 ng olduğu görülmüştür.

Bir sonraki aşamada, 0,25 M'lık iyonik sıvı kullanılmış olup Şekil 4.55 (a)'dan $(PAH\text{-}PSS)_5$'in ΔF değerinin -21,4 Hz olduğu, ΔF değerinin Sauerbrey denklemine konulduğunda ise film yapısındaki kütle birikiminin 97,6 ng/cm^2 olduğu Şekil 4.55 (b)'de saptanmıştır. ΔF değerleri incelendiğinde beklendiği üzere artan iyonik sıvı konsantrasyonuna bağlı olarak yapıda biriken kütlenin arttığı sonucuna varılmıştır. Ardından ultra saf su ile yıkanan filmin, ΔF değerinin -7,1 Hz'e düştüğü buna bağlı olarak film yapısında 32,4 ng/cm^2 'lik kütlenin kaldığı belirlenmiştir. Daha düşük konsantrasyonda iyonik sıvı çözeltisi geçirmeye benzer şekilde $(PAH\text{-}PSS)_5$'in önce tuz yüklemesi nedeniyle kütlesinde artış olduğu, takiben yıkamayla birlikte kısmen yapıdan bu tuzun ayrıldığı tespit edilmiştir. Şekil 4.55 (b)'de $(PAH\text{-}PSS)_5$'in ΔD değerinin tuz yüklemesi durumunda yaklaşık 5×10^{-6} iken yıkama sonrası $1,2 \times 10^{-6}$ olduğu görülmüştür. Her iki durumda da filmin yapısının sert olduğu değerlendirilmiş olup, kullanılan iyonik sıvının tabakalar arası difüzyonundan ziyade elektrostatik etkileşimlerle yapıya tutunmuş olabileceği ve bu sebeple de ΔD değerlerinin düşük kaldığı değerlendirilmiştir.

- **$(PAH\text{-}PAA)_5$ 'in İyonik Sıvıya Karşı Kimyasal Kararlılığı**

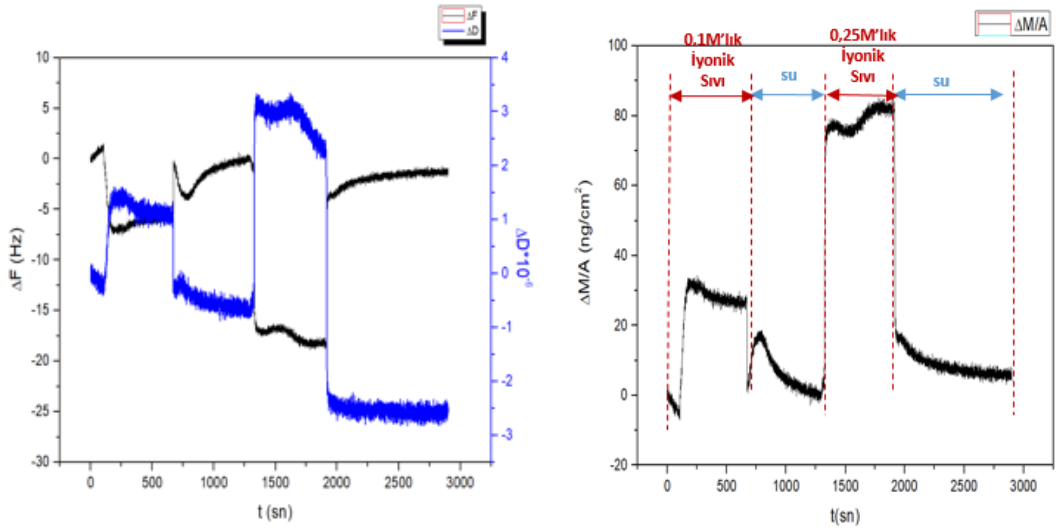


Şekil 4.56:(a) $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı kütle değişim grafiği.

$(PAH\text{-}PAA)_5$'in 0,1M ve 0,25M olmak üzere farklı konsantrasyonlardaki iyonik sıvıya maruz bırakılarak QCM-D sonuçlarından elde edilen ΔF, ΔD ve ΔM/A grafikleri Şekil 4.56'da gösterilmiştir. 0,1M'lık iyonik sıvı ile gerçekleştirilen çalışmada Şekil 4. 56(a)'da gösterildiği üzere $(PAH\text{-}PAA)_5$ için ΔF değerinin -34,3 Hz ve ΔD değerinin 7,7 $x10^{-6}$ olduğu görülmüştür. Bu ΔF değerine tekabül eden cm^2 alan başına yüklenen madde miktarının 153,2 ng olduğu hesaplanmıştır. $(PAH\text{-}PSS)_5$'in iyonik sıvı ile muamele edilmesinde elde edilen kütle artışına benzer şekilde tuz yüklemesi sonucunda yapıda kütle birikimi meydana gelmiş ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ için bu kütle birikiminin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuca paralel olarak, ΔD değerinin de $(PAH\text{-}PAA)_5$ için 5 çift tabakalı PAH-PSS'den hazırlanan filmden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 0,1M'lık iyonik sıvı ile muamele işleminin ardından filmin ultra saf su ile yıkanması sonrasında $(PAH\text{-}PAA)_5$ için ΔF değerinin -4,5 Hz olduğu ve bunun da yapıda yaklaşık 20,8 ng'lık kütlenin kaldığı şeklinde yorumlanmıştır. Bu durum, $(PAH\text{-}PAA)_5$ yüzeyinin 0,1M'lık iyonik sıvı ile muamelesinin ardından ultra saf su ile yıkandığında iyonik tuzun LbL film yapısından tamamen ayrılmadığı ve bir kısmının tabakalar arasına hapsolduğu yorumu yapılmıştır.

Bir sonraki aşamada, $(PAH\text{-}PAA)_5$ 0,25M'lık iyonik sıvı çözeltisi ile muamele edilerek ΔF değerinin -14,2 Hz olduğu görülmüştür. ΔF değerlerinden kütle birikim miktarlarına bakıldığında ise Şekil 4.56 (b)'den de görüleceği üzere 5 tabakalı film için 63,2 ng/cm^2 olduğu tespit edilmiştir. Daha sonrasında ultra saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiş olup ΔF değeri -9,7 Hz olarak saptanmıştır. 0,1M'lık iyonik sıvı denemesi ile benzer davranışlar sergilediğini bir başka ifadeyle, yapıda biriken iyonik sıvının tamamının yüzeyden ayrılmadığını ve bir miktar iyonik sıvının çok tabakalar arasında hapsolduğunu göstermektedir. Aynı zamanda, PAH-PAA filmi iyonik sıvı çözeltisine karşı bir önceki bölümde bahsedilen PAH-PSS filmi ile karşılaştırıldığında, artan iyonik sıvı konsantrasyonuna bağlı olarak film yapısının benzer kimyasal kararlılık davranışı sergilediği ve çok tabaka dekompozisyonunun gözlenmediği belirlenmiştir.

- **$(PEI\text{-}PSS)_5$ 'in İyonik Sıvıya Karşı Kimyasal Kararlılığı**



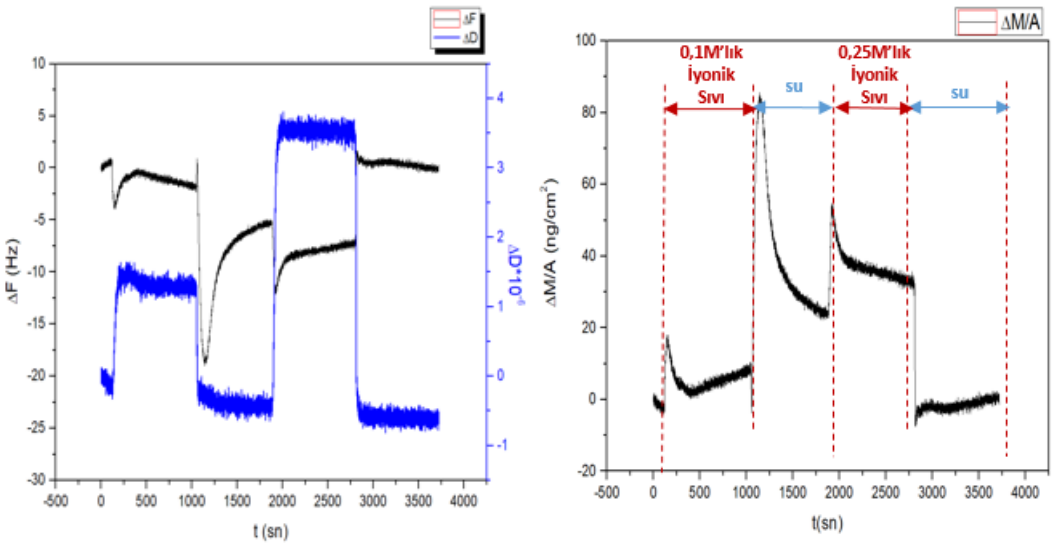
Şekil 4.57:(a) $(PEI\text{-}PSS)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(PEI\text{-}PSS)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı kütle değişim grafiği

Tez kapsamındaki başka bir seri çalışmada, hazırlanan $(PEI\text{-}PSS)_5$ 0,1M'lık ve 0,25M'lık iyonik sıvı çözeltilerine maruz bırakılarak elde edilen QCM-D sonuçları Şekil 4.57'de gösterilmiştir. Buna göre, Şekil 4.57 (a)'da $(PEI\text{-}PSS)_5$'in zamana karşı ΔF değerinin -6,3 Hz olduğu görülmüş ve iyonik sıvı muamelesi sonucunda LbL film yapısında kütle birikiminin meydana geldiği gözlenmiştir. Söz konusu bu ΔF değerine karşılık gelen kütle 26,5 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, Şekil 4.57 (a)'da tuz yüklenmiş bu filmin ΔD değerinin

1,2 x10^{-6} olduğunu bulunmuştur. Yıkama sonrası, $(PEI\text{-}PSS)_5$ için ΔF değerinin neredeyse başlangıç seviyesine ulaştığı gözlenmiştir. ΔF değerleri Sauerbrey denkleminde konulduğunda ise Şekil 4.57 (b)'den de detayları görüleceği üzere cm^2'lik yüzey alanı başına 1,1 ng kütle birikimi olması, 0,1M'lık iyonik sıvı çözeltisi ile muamele edilmesi sonucunda yapıda biriken iyonik sıvının ultra saf su ile yıkama işlemi sonucunda yapıdan neredeyse tamamen ayrıldığı yalnızca 1,1 ng'lık küçük bir kısmının yapıda kaldığı sonucuna varılmıştır.

Bir sonraki aşamada ise 0,25M'lık iyonik sıvı çözeltisi çok tabakalı fonksiyonel ince film üzerinden geçirilmiştir. Şekil 4.57(a)'da $(PEI\text{-}PSS)_5$'in zamana bağlı ΔF değerinin -18,2 Hz, ΔD değerinin ise 2,3 x10^{-6} olduğunu görülmüştür. Frekans değerlerindeki değişim ise Sauerbrey denklemine konulduğunda Şekil 4.57(b)'de görüleceği gibi cm^2 birim yüzey alanı başına ortalama 82,1 ng iyonik sıvı tutunmuş olup, yüzeyde kütle birikimi olduğu sonucuna varılmıştır. Daha sonrasında ise 0,25M'lık iyonik sıvı çözeltisi ile muamele edilen $(PEI\text{-}PSS)_5$ üzerinden ultra saf su geçirilmiş olup ΔF değerinin -1,4 Hz değerine ulaştığını ve bu durumda film yapısına tutunan iyonik sıvı çözeltisinin saf su ile yıkandıktan sonra yapıdan tamamen ayrıldığı şeklinde yorumlanmıştır. Ek olarak, iyonik sıvı ile muamele edilen diğer LbL ince filmlere benzer şekilde çok tabaka dekompozisyonunun bulunmadığı değerlendirilmiştir.

- **$(PEI\text{-}PAA)_5$ 'in İyonik Sıvıya Karşı Kimyasal Kararlılığı**

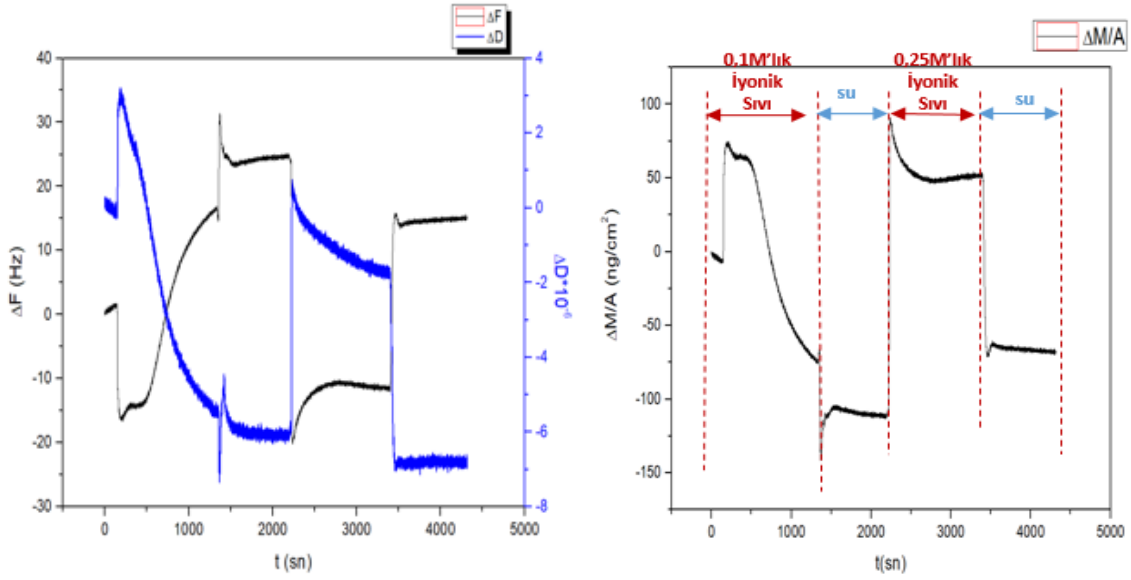


Şekil 4.58:(a) $(PEI\text{-}PAA)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(PEI\text{-}PAA)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı kütle değişim grafiği.

Bir diğer seri çalışmada ise $(PEI\text{-}PAA)_5$ kullanılarak, bu LbL filmin 0,1M'lık ve 0,25M'lık iyonik sıvı çözeltilerine maruz bırakılması sonucunda QCM-D analizlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.58'de gösterilmiştir. $(PEI\text{-}PAA)_5$'in üzerinden 0,1M'lık iyonik sıvı çözeltisi geçirildiğinde ΔF değerinin -1,8 Hz olduğu, bunun da yaklaşık 7,8 ng/cm^2 kütle birikimine neden olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.58 (a)'da ΔD değerinin 1,2 x10^{-6} olduğunu da gözlenebilmektedir. Ultra saf su ile yıkama işleminin ardından, $(PEI\text{-}PAA)_5$ için ΔF değerinin -5,3 Hz'e ulaştığı saptanmıştır.

0,25M'lık iyonik sıvı çözeltisine maruz bırakılan $(PEI\text{-}PAA)_5$'in ΔF değerinin -7,3 Hz, ΔD değerinin ise 3,5 x10^{-6} olduğu görülmüştür. Söz konusu bu frekans değişimine karşılık gelen kütle artışı ise 32 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Daha sonrasında ise $(PEI\text{-}PAA)_5$ üzerinden ultra saf su geçirilmiş ve ΔF değerinin orijinal film ΔF değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Bunun sonucunda, film yapısında biriken iyonik sıvı kaynaklı kütle birikiminin çözeltisinin saf su ile yıkanma sonrası film yapısından tamamen ayrıldığı ve film yapısında çok tabaka dekompozisyonu meydana getirmediği belirlenmiştir.

- **$(CHI\text{-}PSS)_5$ 'in İyonik Sıvıya Karşı Kimyasal Kararlılığı**

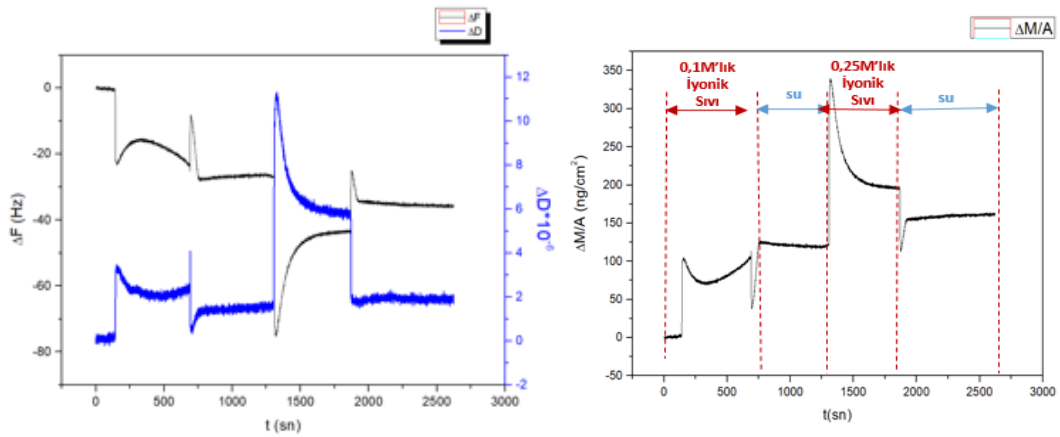


Şekil 4.59:(a) $(CHI\text{-}PSS)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı kütle değişim grafiği.

Tez kapsamındaki diğer bir çalışmada ise QCM-D sensör üzerine CHI ve PSS kullanılarak oluşturulan 5 çok tabakalı filmlerin kimyasal kararlığının tespiti için sırasıyla 0,1M ve 0,25M'lık iyonik sıvı çözeltisi ile çalışmalar yapılmıştır. Hazırlanan $(CHI\text{-}PSS)_5$'in yüzeyi 0,1M'lık iyonik sıvı çözeltisi ile muamele edildiğinde, Şekil 4.59(a)'da görüleceği üzere ΔF değerinin 16,3 Hz olduğu tespit edilmiştir. ΔF değerine göre hazırlanan film yapısından 75,8 ng/cm^2'lik kütle kaybının olduğu hesaplanmıştır. Daha sonrasında ise film üzerinden ultra saf su geçirildiğinde $(CHI\text{-}PSS)_5$ için ΔF değerinde artış olduğu buna bağlı olarak orjinal film yapısında cm^2 alan başına 111,5 ng'lık kütle azalması meydana geldiği hesaplanmıştır. Meydana gelen bu kütle kaybı, orijinal CHI-PSS film ağırlığının %10'undan daha azına denk geldiğinden film yapısında çok tabaka dekompozisyonun başladığı fakat tam olmadığı için 0,25M'lık iyonik sıvı çözeltisi ile çalışmaya devam edilmiştir.

Şekil 4.59(a)'da 0,25M'lık iyonik sıvı çözeltisine maruz bırakılan $(CHI\text{-}PSS)_5$'in ΔF değerinin -11,4 Hz olduğu bunun da 52,4 ng/cm^2'lik iyonik tuz kaynaklı kütle birikimden kaynaklandığı bulunmuştur. $(CHI\text{-}PSS)_5$, 0,25M'lık iyonik sıvı çözeltisi ile muamelesinin ardından ultra saf su ile yıkanmış, bu işlemler sonucunda ΔF değeri 15,2 Hz olarak saptanmıştır. Bu frekans değişiminin Sauerbrey denklemine göre cm^2 alan başına 67,6 ng'lık kütle ayrılmasına denk geldiği hesaplanmıştır. Orijinal CHI-PSS film ağırlığı göz önünde bulundurulduğunda ise meydana gelen kütle kaybının %15'inden çok daha az olduğundan film yapısında dekompozisyon meydana gelmediği yorumu yapılmıştır.

- **$(CHI\text{-}PAA)_5$ 'in İyonik Sıvıya Karşı Kimyasal Kararlılığı**



Şekil 4.60:(a) $(CHI\text{-}PAA)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı ΔF- D grafiği. **(b)** $(CHI\text{-}PAA)_5$ filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı kütle değişim grafiği.

Şekil 4.60 (a)'da görüleceği gibi CHI-PAA LbL tekniği ile oluşturulan 5 çok tabakalı ince film üzerinden ilk olarak 0,1M'lık iyonik sıvı çözeltisi geçirilmiş olup, ΔF değerinin -22,1 Hz ve ΔD değerinin ise 2,4 $x10^{-6}$ olduğu tespit edilmiştir. Sauerbrey denklemi yardımıyla Şekil 4.59 (b)'de görüleceği gibi cm^2 birim yüzey alanı başına ortalama 104 ng iyonik sıvı yüklendiği hesaplanmıştır. Daha sonrasında $(CHI\text{-}PAA)_5$ yüzeyi ultra saf su ile muamele edildiğinde, ΔF değeri -26,6 Hz ve ΔD değeri ise 1,6 $x10^{-6}$ olarak tespit edilmiştir. ΔF değerlerindeki değişimler incelendiğinde, $(CHI\text{-}PAA)_5$'nın 0,1M'lık iyonik sıvı ile muamelesinin ardından üzerinden ultra saf su geçirilse dahi yapıya tutunan iyonik tuzun yapıdan ayrılmadığı aksine düşük de olsa kütle artışının meydana geldiği gözlenmiştir. Diğer taraftan, CHI-PAA'dan hazırlanan film yapısının görece esnek olması beklenirken iyonik sıvı ile kullanılan polielektrolitler arasındaki iyonik etkileşimlere bağlı olarak yapının sertleşmesine neden olabileceği değerlendirilmiştir.

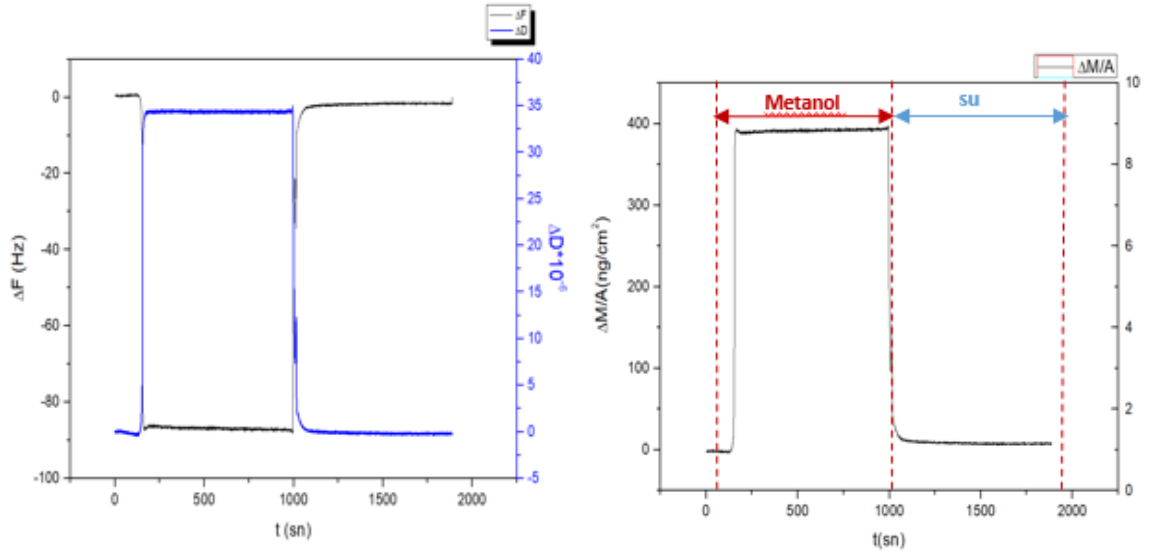
İkinci aşama olarak ise 0,25M'lık iyonik sıvı çözeltisi çok tabakalı fonksiyonel ince film üzerinden geçirildiğinde, Şekil 4.60 (a)'da $(CHI\text{-}PAA)_5$'in ΔF değerinin -43,5 Hz, ΔD değerinin ise 5,7 $x10^{-6}$ olduğu tespit edilmiştir. ΔF değerindeki değişimin 195,5 ng/cm^2'lik iyonik sıvı çözeltisinin birikimine tekabül ettiği hesaplanmıştır. $(CHI\text{-}PAA)_5$'in 0,25M iyonik sıvı çözeltisi ile muamele edildikten sonra ultra saf su geçirildiğinde ise ΔF değerinin -35,6 Hz olduğu tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak, film yapısının ultra saf su ile muamele edilmesinden sonra yapıda biriken iyonik sıvının tamamen ayrılmayıp, çok büyük bir kısmının çok tabakalı yapı arasına hapsolarak Şekil 4.60 (b)'de görüleceği üzere cm^2 alan başına 158,2 ng'lık kütle artışı meydana getirdiği saptanmıştır. Bu sonuçla birlikte, iyonik sıvıya maruz bırakılan CHI-PAA ve CHI-PSS ince filmlerinin kullanılan çözeltinin konsantrasyonundan bağımsız olarak çok tabaka dekompozisyonuna uğramadığı tespit edilmiştir.

4.2.2.6. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin Metanol'e Karşı Kimyasal Kararlılıklarının QCM-D ile Takibi

Tez çalışmasının bu bölümünde ise, diğer çalışmalara benzer metadoloji ile QCM-D sensör üzerinde 5 tabakalı ince filmler oluşturulmuştur. Söz konusu filmler oluşturulurken daha önceki bölümlerde sunulan iyon etkileşimleri ile çok tabaka bozunması meydana gelmeyen ve genelde çok tabaka bozunması meydana gelen iki farklı LbL filmin çözücülere karşı kimyasal kararlılıklarının test edilmesi öngörülmüş ve bu bağlamda $(PAH\text{-}PSS)_5$ ile $(CHI\text{-}PSS)_5$ örnek

LbL filmler olarak tercih edilmiştir. İlgili bu filmlerin metanole (CH_3OH) karşı kimyasal davranışlarının belirlenmesi için gerçekleştirilen QCM-D analizlerinde elde edilen ΔF, ΔD ve ΔM/A grafikleri aşağıdaki grafiklerde sunulmuştur.

- **$(PAH\text{-}PSS)_5$ 'in Metanol'e Karşı Kimyasal Kararlılığı**

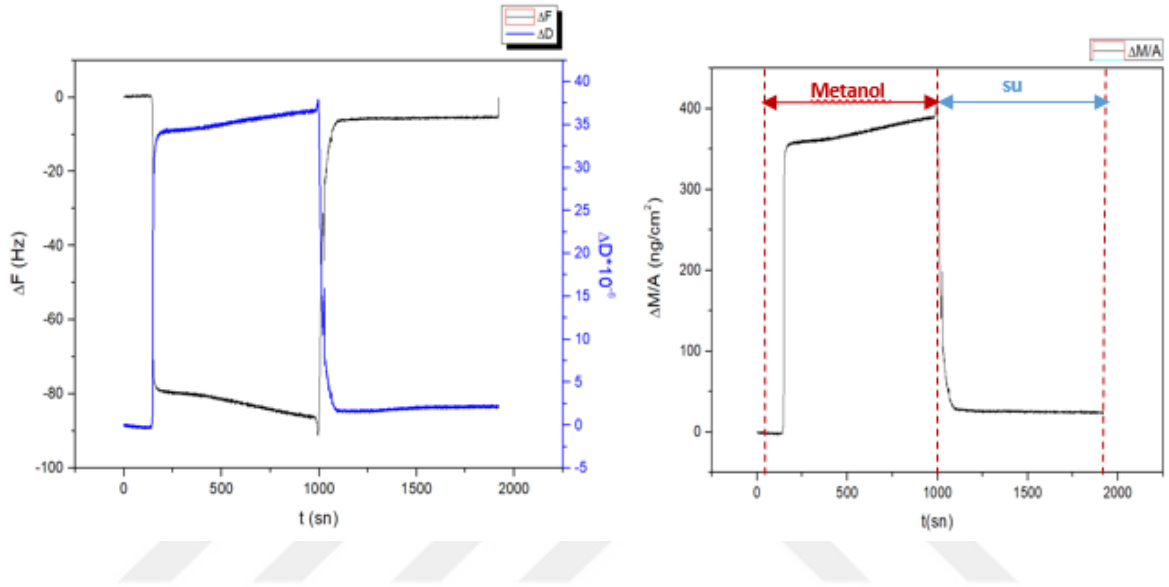


Şekil 4.61: (a) $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerin metanole karşı ΔF- D grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerin metanole karşı kütle değişim grafiği.

Şekil 4.61 (a)'da görüleceği üzere QCM-D sensörü üzerinde hazırlanan $(PAH\text{-}PSS)_5$ üzerinden metanol geçirilmiş olup, zamana bağlı ΔF değerinin -87,4 Hz, ΔD değerinin ise 34,5 $x10^{-6}$ olduğu tespit edilmiştir. ΔF değerine karşılık gelen birim yüzey alanı başına kütle değişimi ise Şekil 4.61(b)'de görüleceği gibi Sauerbrey denklemine konularak 395,8 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Yapılan analiz sonucunda ΔF ve ΔD değerleri incelendiğinde, $(PAH\text{-}PSS)_5$'in polar çözücü olan metanol ile muamelesi sonucunda biriken metanolün film yapısını şişirerek esnek hale getirdiği yorumu yapılmıştır. Daha sonrasında PAH-PSS 5 çok tabakalı filmin ultra saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirildiğinde, $(PAH\text{-}PSS)_5$ için ΔF değerinin -1,7 Hz' düştüğü, buna bağlı olarak yapıda biriken metanolün ultra saf su ile yıkama işlemi ardından neredeyse tamamının yapıdan ayrıldığı sonucuna varılmıştır. ΔD değerinin ise başlangıç değerine düşmesi metanole maruz bırakılan film üzerinden ultra saf su ile temizleme gerçekleştiğinde 5 çift

tabakalı yapısının viskoelastik özelliklerinin değişmediği ve literatüre göre sert ürün olarak değerlendirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

- **$(CHI\text{-}PSS)_5$ 'in Metanol'e Karşı Kimyasal Kararlılığı**



Şekil 4.62:(a) $(CHI\text{-}PSS)_5$ filmlerin metanole karşı ΔF- D grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_5$ filmlerin metanole karşı kütle değişim grafiği.

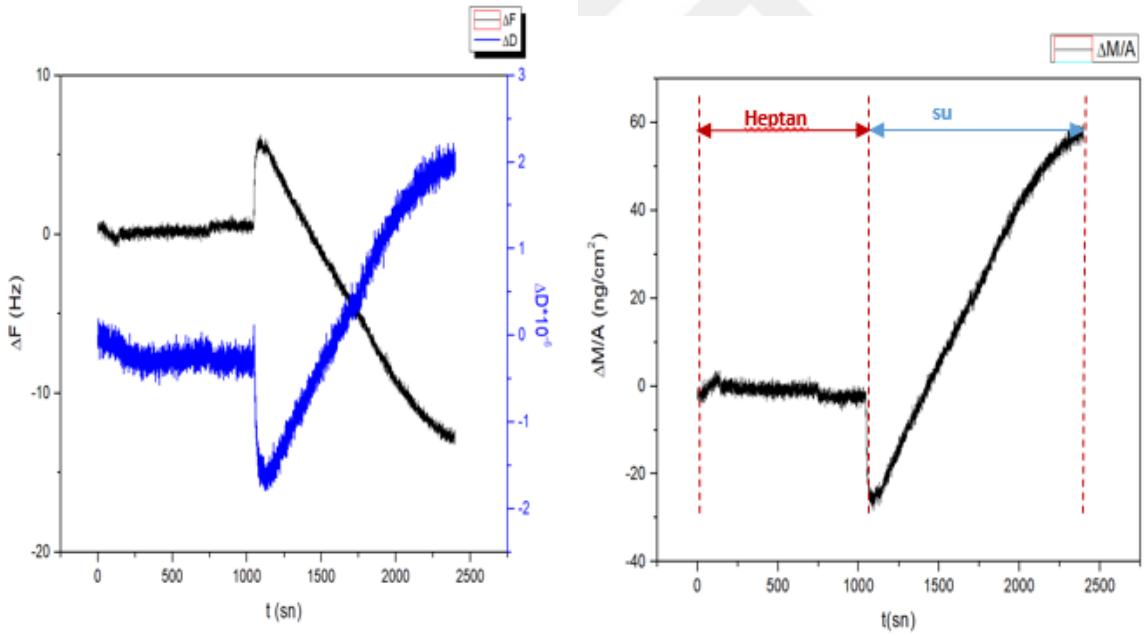
Diğer bir seri çalışmada ise $(CHI\text{-}PSS)_5$ hazırlanmış olup, üzerinden polar çözücü kararlılığının tayin edilmesi için metanol geçirilmiştir. Şekil 4.62 (a)'da $(CHI\text{-}PSS)_5$'in zamana bağlı ΔF değerlerinin yaklaşık -85,8 Hz, ΔD değerinin ise 36,6 $x10^{-6}$ olduğu görülmüştür. ΔF değeri Sauerbrey denklemine konulup cm^2 alan başına kütle değişim miktarı hesaplandığında Şekil 4.62 (b)'de görüleceği üzere 388,5 ng olarak tayin edilmiştir. Bir sonraki aşamada ise film ultra saf su ile yıkanmış, $(CHI\text{-}PSS)_5$ için ΔF değerinin -5,6 Hz'e olduğu, diğer bir ifadeyle orijinal film yapısında cm^2 alan başına 25,8 ng'lık kütle birikimi olduğu saptanmıştır. ΔF değeri incelendiğinde CHI-PSS'den oluşturulan 5 çok tabakalı filmin bir önceki çalışmada yapılan PAH-PSS filmi ile metanole karşı kimyasal kararlılık konusunda benzer davranış sergilediği gözlenmiştir. Sonuç olarak, $(CHI\text{-}PSS)_5$'in metanole maruz bırakılması durumunda yapıda şişmeye bağlı, metanolün çok tabakalar arasına difüzyonu nedeniyle kütle birikimi ve esneklik yönünde artışa neden olduğu; takiben ultra saf su ile yıkanması durumunda ise kütlenin orijinal

film ağırlığına geri döndüğü ve dissipasyon değerinin de başlangıç değerine dönerek tersinir bir davranış sergilediği sonucuna varılmıştır.

4.2.2.7. LbL Fonksiyonel İnce Filmlerin Heptan'a Karşı Kimyasal Kararlılığını QCM-D ile Takibi

Tez kapsamında yapılan diğer bir seri çalışmada ise yukarıda gerekçesi ifade edilen $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'in apolar çözücü olarak heptan (C_7H_{16})'a karşı kimyasal kararlılıklarının incelenmesi amacıyla denemeler yapılmıştır. Yapılan QCM-D çalışmaları sonucunda, elde edilen ΔF, ΔD ve ΔM/A grafikleri aşağıdaki grafiklerde sunulmuştur.

- **$(PAH\text{-}PSS)_5$'in Heptan'a Karşı Kimyasal Kararlılığı**

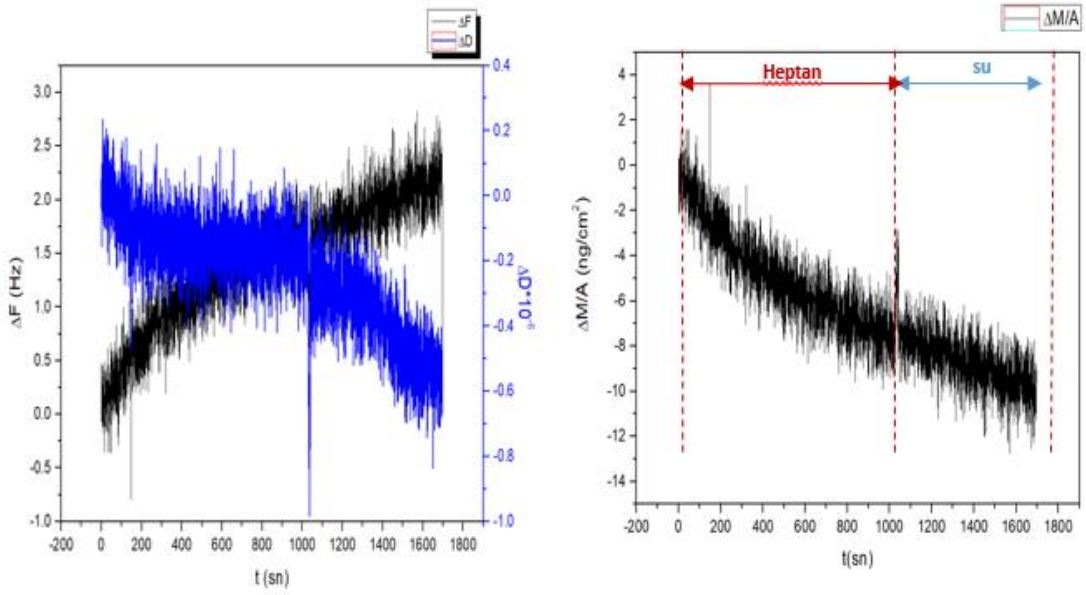


Şekil 4.63:(a) $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerin heptana karşı ΔF- D grafiği, **(b)** $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerin heptana karşı kütle değişim grafiği.

QCM-D sensörü üzerinde hazırlanan $(PAH\text{-}PSS)_5$ yüzeyinden apolar çözücü olan heptan çözeltisi geçirilmiş olup, Şekil 4.63 (a)'da LbL yöntemi ile oluşturulan 5 çok tabakalı PAH-PSS filminin zamana karşı ΔF değerinin -0,5 Hz olduğu görülmüştür. ΔF değerine karşılık gelen birim yüzey alanı başına kütle değişimi ise 1,7 ng olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar

kapsamında, $(PAH\text{-}PSS)_5$'in heptan ile muamelesi sonucunda yüzeye çok az miktarda heptanın biriktiği belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada ise PAH-PSS 5 çok tabakalı filmin ultra saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirildiğinde, ΔF değerinin -12,7 Hz olduğu, buna bağlı olarak LbL filmin ultra saf su ile muamelesinin ardından su moleküllerinin tabakalar arasına girerek şişirdiği ve film yapısında az da olsa kütle artışına neden olduğu yorumu yapılmıştır. Özetle, $(PAH\text{-}PSS)_5$'in heptana maruz bırakıldığında elde edilen sonuçların, kütle birikimi ve dissipasyon değişimi sonuçları açısından $(PAH\text{-}PSS)_5$'in metanolle muamele edildiğindeki sonuçlara göre daha düşük kaldığı belirlenmiştir. Bu durumun en temel nedeninin, ilerleyen bölümde sunulacağı üzere temas açısı değerlerinden hidrofilik olduğu değerlendirilen LbL filmlerin metanol gibi polar çözücüler ile etkileşimlerinin yüksek olmasına karşın heptan gibi apolar çözücülere karşı ilgisinin zayıf olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde, LbL ince filmlerin polar çözücüye maruz bırakıldığında gözlenen ΔD değerinin, apolar çözücü ile muamele edildiğinde sergilediği ΔD değerine göre çok daha yüksek olması da bu açıklamayı destekler niteliktedir.

- **$(CHI\text{-}PSS)_5$ 'in Heptan'a Karşı Kimyasal Kararlılığı**



Şekil 4.64:(a) $(CHI\text{-}PSS)_5$ filmlerin heptana karşı ΔF- D grafiği, **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_5$ filmlerin heptana karşı kütle değişim grafiği.

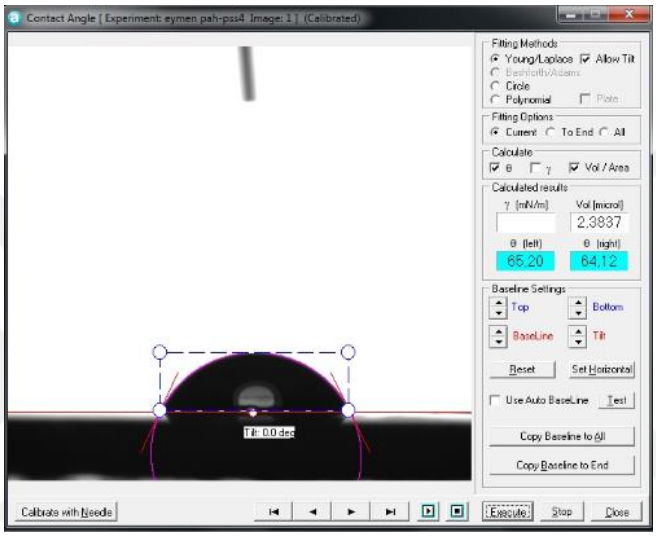
Tez kapsamında yapılan başka bir çalışmada ise $(CHI\text{-}PSS)_5$ filmi hazırlanmış olup, üzerinden kimyasal kararlılığının tayin edilmesi için heptan geçirilmiştir. Şekil 4.64 (a)'da $(CHI\text{-}PSS)_5$'in zamana bağlı ΔF değerlerinin yaklaşık 1,5 Hz olduğu görülmüştür. ΔF değeri Sauerbrey denklemine konulup cm^2 alan başına kütle değişim miktarı hesaplandığında Şekil 4.64 (b)'de görüleceği üzere film yüzeyinden 7,6 ng'lık kütle kaybı meydana geldiği tespit edilmiştir. Bir sonraki aşamada ise heptan ile muamele edilen $(CHI\text{-}PSS)_5$ yüzeyi ultra saf su ile yıkanmış olup, $(CHI\text{-}PSS)_5$ için ΔF değerinin 2,3 Hz'e ulaştığı tespit edilmiştir. ΔF değeri Sauerbrey denkleminde konulduğunda ise cm^2'lik yüzey alanı başına 5 çift tabakalı film için 8,6 ng'lık kütle kaybının yaşandığı tayin edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, ΔF değeri incelendiğinde CHI-PSS'den oluşturulan 5 çok tabakalı filmin heptan ile muamelesinin ardından ultra saf su ile yıkandığında kütle kaybının daha da arttığı fakat meydana gelen kütle kaybının tez kapsamında kabul edilen orijinal $(CHI\text{-}PSS)_5$'in %15'inden çok küçük bir miktarına tekabül ettiğinden yüzeyde degradasyon gözlenmediği yorumu yapılmıştır. Diğer tarafta, $(CHI\text{-}PSS)_5$'in heptan ile muamele edilmesi durumunda ΔD değerlerinin orijinal filme göre başlangıç seviyesinde olması nedeniyle yapının viskoelastik özelliklerine etkisinin olmadığı yönünde yorumlanmıştır.

4.3. TEMAS AÇISI SONUÇLARI

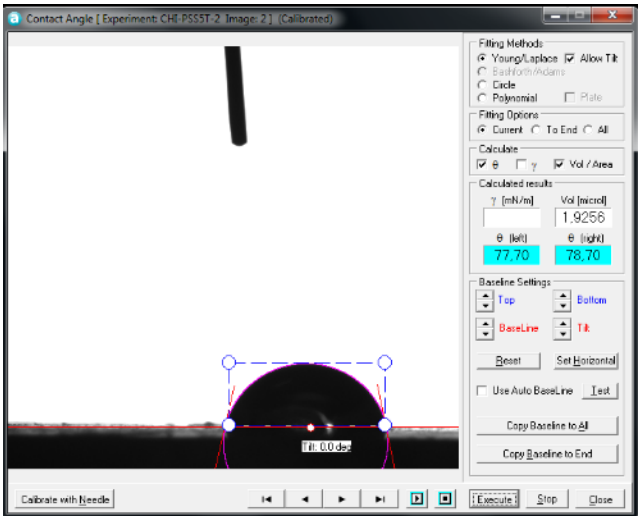
Tez çalışmasında LbL tekniği ile oluşturulan fonksiyonel ince filmlerin kimyasal kararlılıklarının incelenmesi için QCM-D analizleri yapılmış olup, hazırlanan filmlerin yüzey hidrofilite/hidrofobitesinin belirlenmesi amacı ile Bölüm 3.7'de belirtildiği üzere temas açısı ölçüsü gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda QCM-D sonuçlarına göre kimyasal kararlılığı yüksek ve düşük olan sırasıyla belirlenmiş PAH-PSS ve CHI-PSS kullanılarak 5 tabakalı ince filmler UV cam yüzeyi üzerinde hazırlanmıştır. Takiben hazırlanan bu çok tabakalı fonksiyonel ince filmler; önce 1 gün boyunca NaCl, NaOCl, PBS ve iyonik sıvı çözeltilerinde daha sonrasında da 1 gün boyunca ultra saf su içerisinde bekletilmiştir. UV cam yüzeyinde hazırlanan 5 çok tabakalı fonksiyonel ince filmlerin temas açısı fotoğrafları aşağıda sunularak ortalama temas açısı değerleri üzerinden değerlendirme gerçekleştirilmiştir.

$(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'in ortalama temas açısı değerleri Şekil 4.65 ve Şekil 4.66'da gösterilmiş olup sırası ile 65±2°ve 77±1° olarak belirlenmiştir. Ölçüm sonuçlarında her iki yüzeyinde hidrofilik (suyu seven) yapıda olduğu yorumu yapılabilir.

Her iki filmin ortalama temas açısı değerleri arasındaki farkın benzer kimyasal yapıdaki filmlerin morfolojisi ve hazırlanan filmin kalınlık farklarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

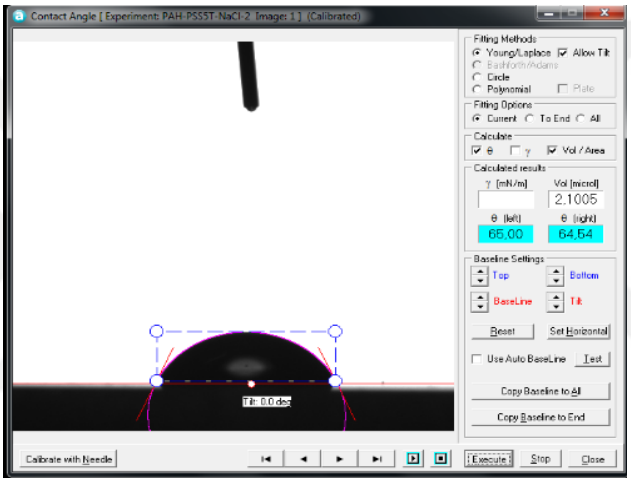


Şekil 4.65: $(PAH\text{-}PSS)_5$'in temas açısı fotoğrafı.

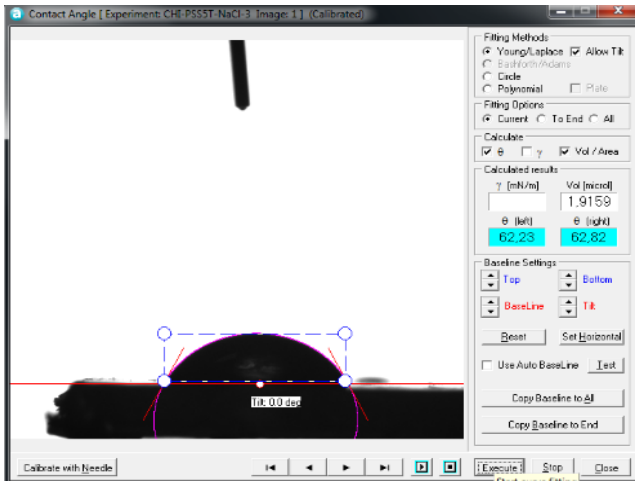


Şekil 4.66: $(CHI\text{-}PSS)_5$'in temas açısı fotoğrafı.

$(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'in monovalent tuz olarak 2M'lık NaCl çözeltisine maruz bırakılmasının sonrasında gerekli yıkama ve kurutma işlemleri yapıldıktan sonra temas açısı analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen fotoğraflar Şekil 4.67 ve Şekil 4.68' de gösterilmiştir. Buna göre 2M NaCl'e maruz bırakılan $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'in ortalama temas açısı değerleri 64±2° ve 62±2° olarak belirlenmiştir. Ölçüm sonuçlarında her iki yüzeyinde hidrofilik (suyu seven) yapıda olduğu ve tuza maruz bırakılmadan önceki haline göre ortalama temas açısı değerlerinin düştüğü saptanmıştır. Bu durumun başlıca nedenleri, ince filmin NaCl'e maruz bırakıldıktan sonra ultra saf su ile yıkansa dahi filmin içerisinde hapsolarak kalmış olabilecek NaCl'den ve dolayısı ile hidrofilikliğinin yükselmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

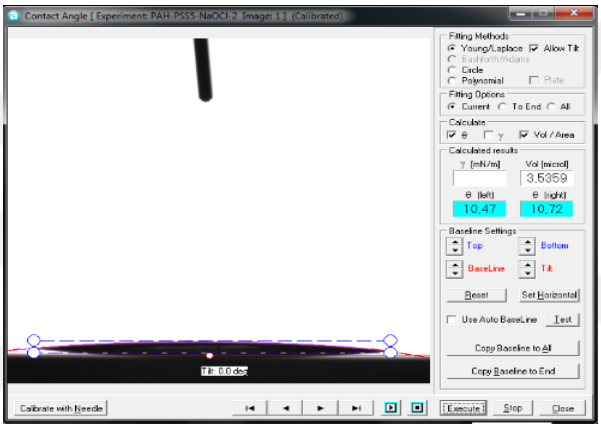


Şekil 4.67: $(PAH\text{-}PSS)_5$'in NaCl geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı.

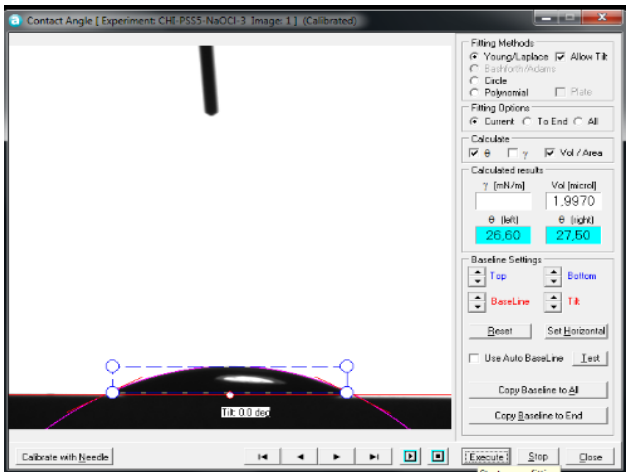


Şekil 4.68: $(PAH\text{-}PSS)_5$'in NaCl geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı.

Tez kapsamında gerçekleştirilen $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'in %2,5'lik NaOCl çözeltisi ile muamele edilmesinden sonra temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş ve ilgili fotoğraflar Şekil 4.69 ve Şekil 4.70' de sunulmuştur. $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'in ortalama temas açısı değerleri 10±3° ve 26±1° olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar her iki yüzeyinde oldukça hidrofilik olduğunu göstermektedir. Hatta $(PAH\text{-}PSS)_5$'in NaOCl ile muamele edilmesi sonucunda meydana gelen filmin ortalama temas açısı değerinin süper hidrofilik malzemeler sınıfına giren +10° civarında olduğu dikkat ve ilgi çekmektedir. Tekrarlanan sonuçlarda NaOCl ile filmin muamele edilmesinde yüzey hidrofilitesini çok büyük oranda geliştirdiği tespit edilmiştir. Bu konudaki çalışmalara devam edilmesi öngörülmektedir.

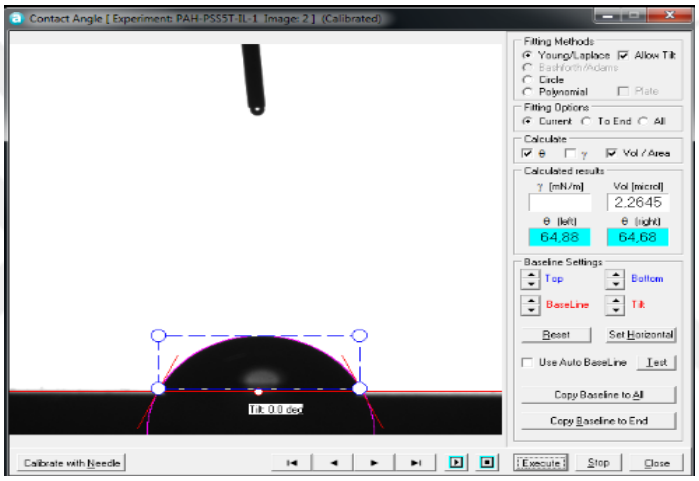


Şekil 4.69: $(PAH\text{-}PSS)_5$'den %2,5'lik NaOCl çözeltisi geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı.

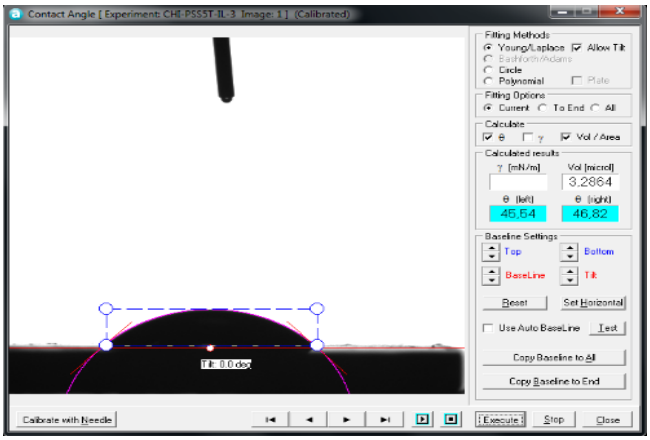


Şekil 4.70: $(CHI\text{-}PSS)_5$'den %2,5'lik NaOCl çözeltisi geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı.

Tez kapsamında gerçekleştirilen bir başka çalışmada iyonik sıvı (1-etil-3-metilimidazolyum Bromür)'ya maruz bırakılan $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'in temas açısı ölçümleri yapılmış ve Şekil 4.71 ve Şekil 4.72' de fotoğrafları sunulmuştur. Buna göre $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'in iyonik sıvıya maruz bırakılmasının ardından ortalama temas açısı değerlerinin sırası ile 64±1° ve 45±2° olarak değiştiği saptanmıştır. Bu sonuçlar; her iki yüzeyin de hidrofilik yapıda olduğu ve iyonik sıvıya maruz bırakılması sonucunda yüzey hidrofilite değerlerinin başlangıç durumlarına göre düştüğü belirlenmiştir. $(CHI\text{-}PSS)_5$'in ortalama temas açısı değerinin belirgin olarak düşmesinin ana nedeninin yüzey topografyasından ve iyonik sıvıdaki klor grupları ile kitosanın yoğun amin grupları arasındaki etkileşimden kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir.

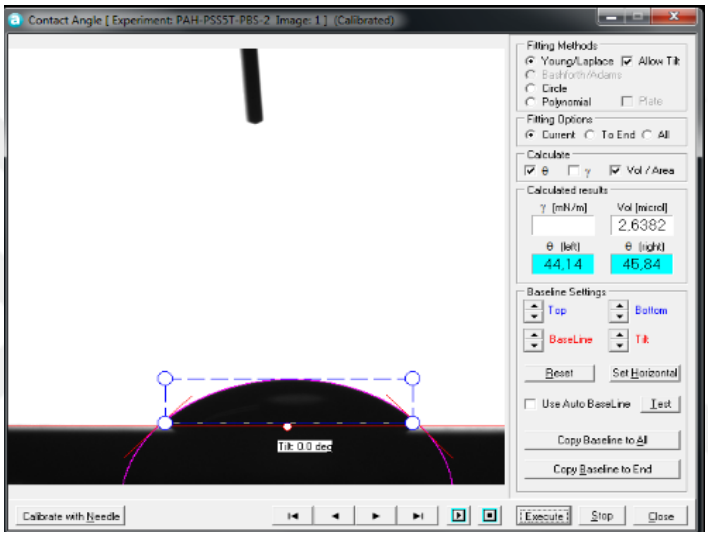


Şekil 4.71: $(PAH\text{-}PSS)_5$'den iyonik sıvı çözeltisi geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı.

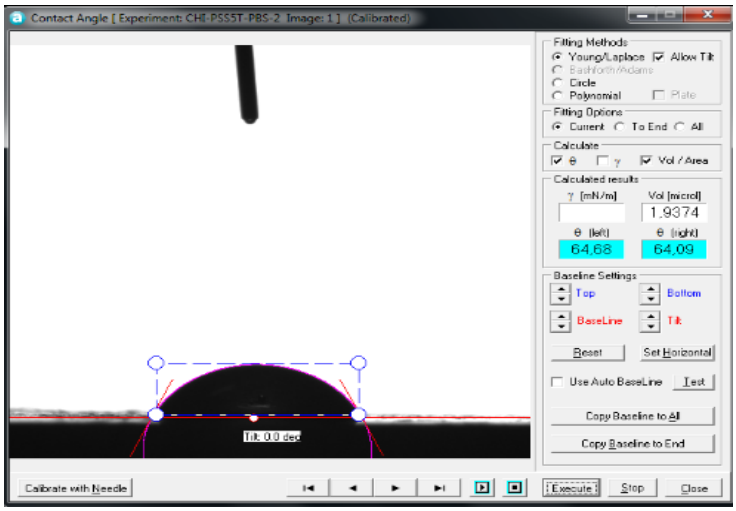


Şekil 4.72: $(CHI\text{-}PSS)_5$'den iyonik sıvı çözeltisi geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı.

Söz konusu $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'in PBS ile muamele edilmesinden sonra temas açısı ölçümleri yapılarak elde edilen fotoğraflar Şekil 4.73 ve Şekil 4.74' de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ 'in ortalama temas açısı değerleri sırasıyla 44±1° ve 64±3° olarak belirlenmiştir. Buna göre, ilgili filmlerin PBS çözeltisine maruz bırakılması sonrası, yüzeyin ortalama temas açısı değerinin orijinal filmin temas açısı değerine göre düştüğü ve daha hidrofilik hale geldiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.73: $(PAH\text{-}PSS)_5$'den PBS çözeltisi geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı.



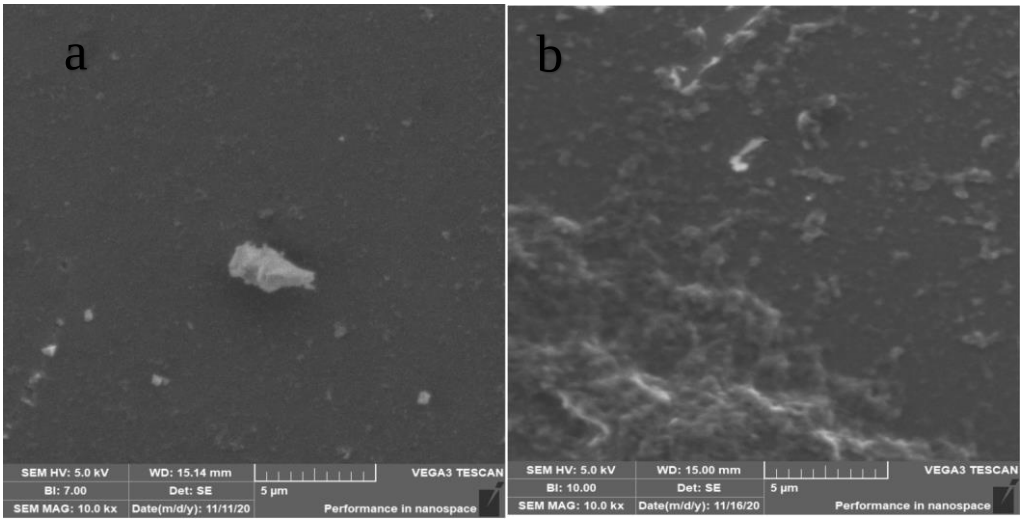
Şekil 4.74: $(CHI\text{ -}PSS)_5$'den PBS geçirildikten sonra temas açısı fotoğrafı.

4.4. SEM ANALİZ SONUÇLARI

Tez çalışması kapsamında temas açısı ölçümlerine benzer şekilde QCM-D sonuçlarına göre kimyasal kararlılığı en yüksek ve en düşük olarak belirlenen $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ ince filmlerinin yüzey özelliklerinin incelenmesi için orijinal hallerinin ve çeşitli kimyasallarla muamele edildikten sonraki hallerinin yüzey taramalı elektron mikroskopisi analizi (SEM) gerçekleştirilmiştir.

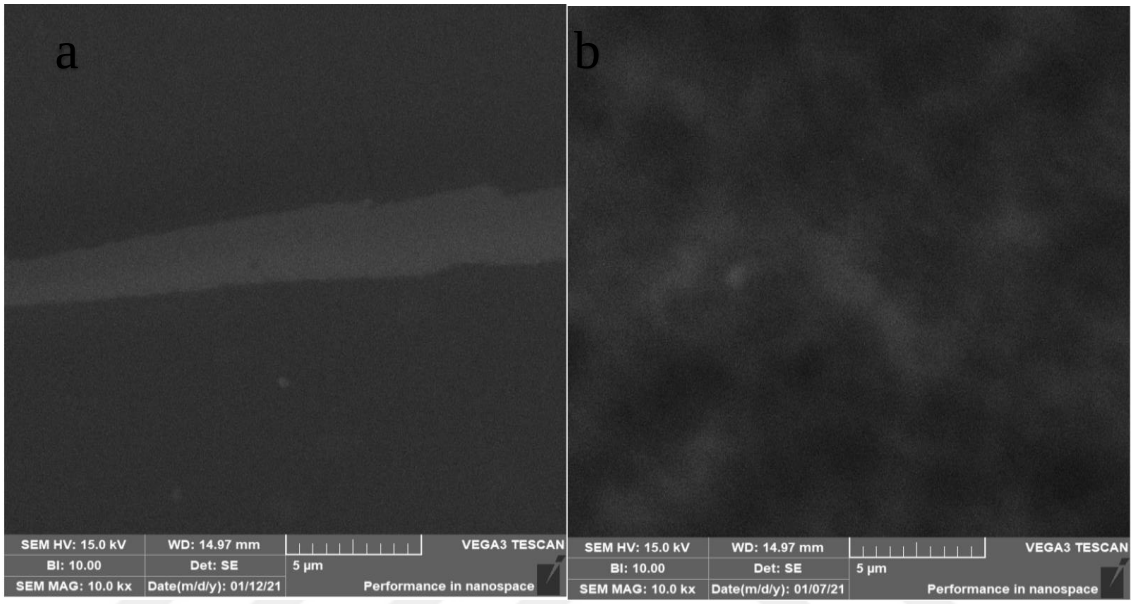
UV cam yüzeyi üzerine oluşturulan $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'in orijinal hallerinin ve çeşitli kimyasallarla (NaCl, NaOCl, PBS ve iyonik sıvı) muamele edildikten sonraki hallerinin SEM analizinin yapılabilmesi için 12 sn boyunca 10 nm'lik Altın-Paladyum (Au-Pd) kaplaması yapılarak 10.000x yüzey görüntüleri elde edilmiş ve ilgili fotoğraflar aşağıda sunulmuştur.

Şekil 4.75'de $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'nin orijinal hallerinin büyütmeli SEM fotoğrafları sunulmuştur. Buna göre $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmi büyük oranda homojen, gözeneksiz ve yoğun yapıda olduğu ve kısmen yüzeyinde katı parçacıkların bulunduğu gözlenmiştir. $(CHI\text{-}PSS)_5$'in aynı ölçekli büyütmeli SEM fotoğrafında ise topaklanmış katı oluşumların varlığı dikkat çekmektedir. Bu oluşumların CHI ve PSS arasındaki etkileşim sonucunda meydana gelen çözünmeyen polielektrolit komplekslere ait olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde bu oluşumlar $(PAH\text{-}PSS)_5$ için de gözlense de $(CHI\text{-}PSS)_5$'e göre daha düşük yoğunlukta olduğu tespit edilmiştir.



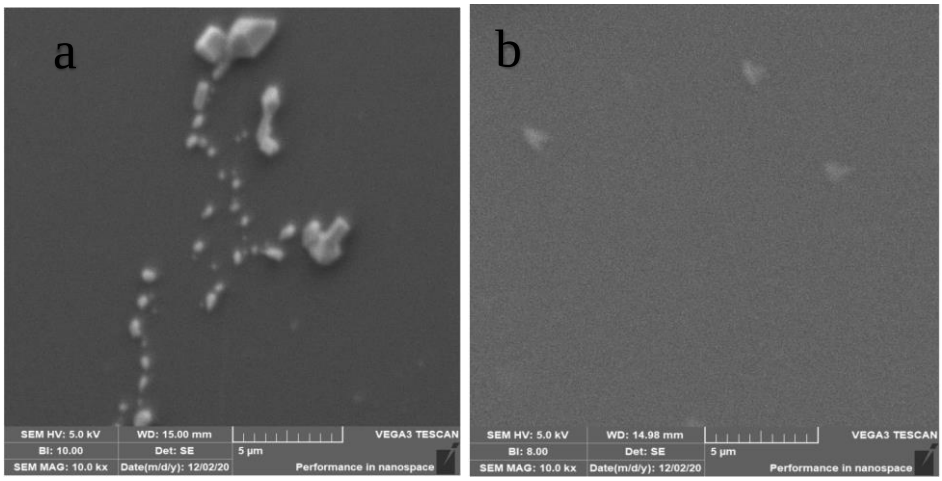
Şekil 4.75:(a) $(PAH\text{-}PSS)_5$'in 10.000x yüzey görüntüsü. (b) $(CHI\text{-}PSS)_5$'in10.000x yüzey görüntüsü.

Orijinal $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'in NaCl çözeltisine maruz bırakılması sonucunda meydana gelen yapının Şekil 4.76'da 10.000x yüzey görüntüsünde, yüzeyin görece düzgün ve gözeneksiz bir yapıda olduğu görülmüştür.



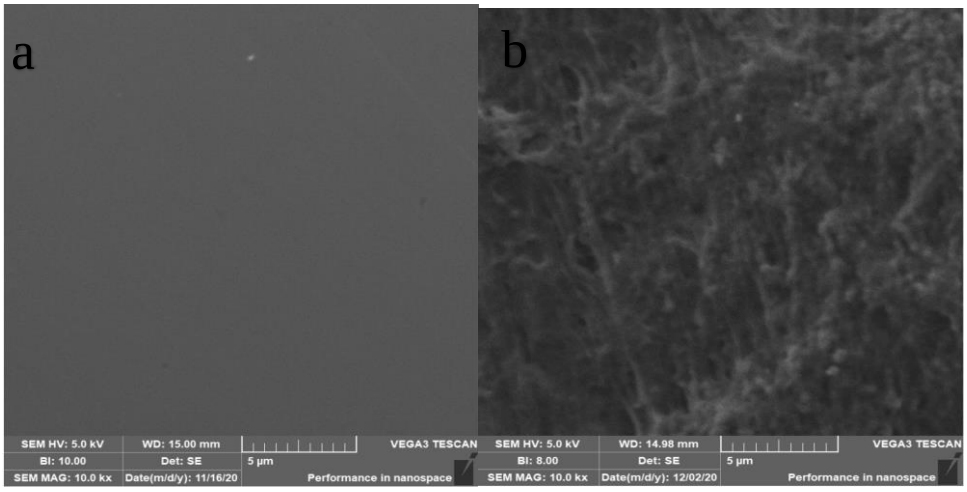
Şekil 4.76: (a) $(PAH\text{-}PSS)_5$'in NaCl'e karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü. **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_5$'in NaCl'e karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü.

Şekil 4.77 ve Şekil 4.78'de sırasıyla $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve (CHI-PSS)5'in NaOCl ve iyonik sıvı ile muamele edilmesi sonucu oluşan yapıların SEM fotoğrafları gösterilmiştir. Buna göre Şekil 4.77'de $(PAH\text{-}PSS)_5$'nin üzerinde NaOCl'e atfedilebilen bazı tanecikler gözlemlenirken, $(CHI\text{-}PSS)_5$'in NaOCl çözeltisine maruz bırakılması durumunda yüzeyin görece homojen olduğu değerlendirilmiştir.



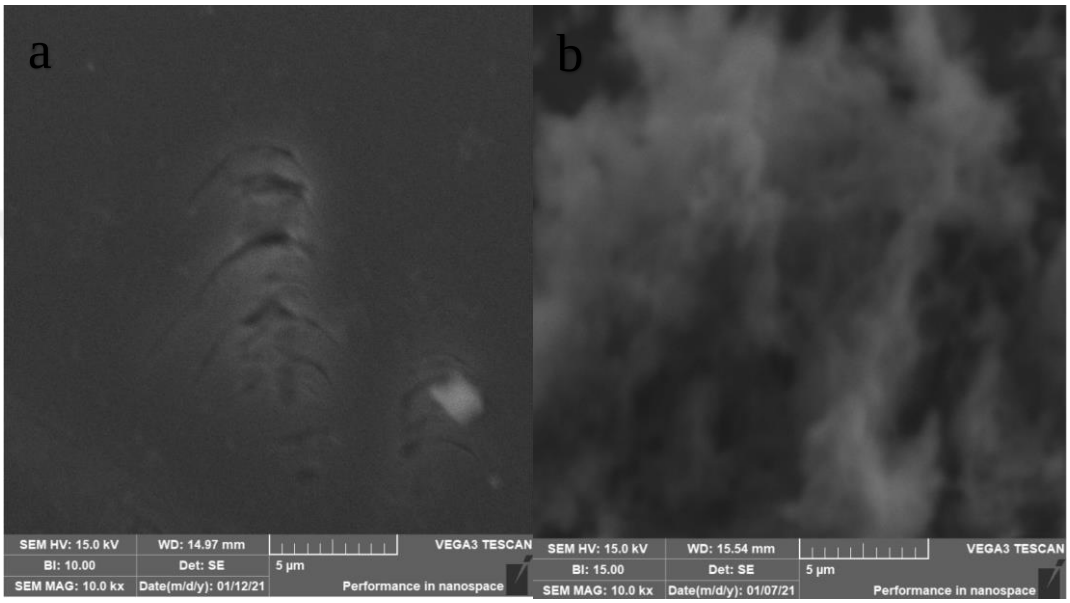
Şekil 4.77:(a) $(PAH\text{-}PSS)_5$'in NaOCl'e karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü. **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_5$'in NaOCl'e karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü.

Şekil 4.78'de gösterilen diğer bir seri çalışmada iyonik sıvı çözeltisine maruz bırakılan $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'e ait SEM fotoğrafları gözükmektedir. Buna göre her iki filmin de yüzeylerinin homojen ve iyonik sıvıya atfedilebilecek katı oluşumlara sahip olmadığı değerlendirilmiştir. Diğer taraftan $(CHI\text{-}PSS)_5$'in iyonik sıvıya maruz bırakılması sonrasında yukarda da ifade edildiği şekilde CHI ve PSS'in etkileşimi sonucu oluştuğu düşünülen polielektrolit kompleks yapının daha da belirgin hale geldiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.78:(a) $(PAH\text{-}PSS)_5$'in iyonik sıvı çözeltisine karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü. **(b)** $(CHI\text{-}PSS)_5$'in iyonik sıvı çözeltisine karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü.

Son olarak $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'in PBS çözeltisine maruz bırakılması ile oluşan yapının SEM fotoğrafları Şekil 4.79'da gösterilmiş olup, $(PAH\text{-}PSS)_5$ üzerinde bazı partiküller ve kısmi deformasyonlar gözlenirken $(CHI\text{-}PSS)_5$'in yüzeyinin de bulutumsu heterojen bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.79: (a) (PAH-PSS)5'in PBS çözeltisine karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü. **(b)** (CHI-PSS)5'in PBS çözeltisine karşı kararlılığını gösteren 10.000x yüzey görüntüsü.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışmasında, pozitif yüklü polielektrolitler olarak; PAH, PEI ve CHI, negatif yüklü polielektrolit olarak ise PAA ve PSS kullanılarak LbL yöntemi ile hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı ince filmlerin kimyasal kararlılıkları QCM-D analizleri ile incelenmiştir. Bu kapsamda, hazırlanan çok tabakalı fonksiyonel ince filmlerin kimyasal kararlılıklarının incelenmesi için NaCl, $MgCl_2$, NaOCl, iyonik sıvı, PBS gibi iyonik tuzların yanı sıra metanol ve heptan gibi polar ve apolar çözücüler kullanılmıştır. Ayrıca, QCM-D analizi yardımı ile farklı polielektrolit çiftleri kullanılarak hazırlanan filmlerin tabaka gelişimleri ve bu filmlerin kimyasallara maruz bırakılması sonucunda dissipasyon değerlerindeki (ΔD) değişimler incelenmiştir. Yapılan QCM-D çalışmalarına ek olarak ise hazırlanan ince filmlerin yüzey özelliklerinin incelenmesi için yüzey hidrofilite özelliklerinin analiz edilmesi için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. İlaveten, yüzey morfolojisinin incelenmesi için de SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen tüm sonuçlar, bulgular kısmında tartışılarak sunulmuş olup, bu kısımda ise elde edilen önemli sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

5.1. QCM-D ANALİZİ SONUÇLARI

Tez çalışmasında LbL yöntemiyle hazırlanan çok tabakalı ince filmler farklı kimyasallara maruz bırakılarak kararlılıkları QCM-D analizleri ile incelenmiş, elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

NaCl tuzuna karşı kimyasal kararlığı için yapılan çalışmalarda;

Hem $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ hem de $(PAH\text{-}PSS)_5$'in NaCl'e maruz bırakılması durumunda kullanılan tuz çözeltisinin konsantrasyonundan bağımsız olarak kütle birikiminin meydana geldiği ve 1M NaCl ile muamele edilen LbL ince filmin çok tabaka bütünlüğünü koruduğu belirlenmiştir. Buna karşın, $(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$'un 2M NaCl'e maruz bırakıldığında çok tabaka dekompozisyonu gözlenmezken, $(PAH\text{-}PSS)_5$ için 2M NaCl geçirilmesi durumunda adsorplanan film kütlesinden yaklaşık %10'un üzerinde kütle kaybının meydana geldiği, buna istinaden kısmi degradasyon olduğu saptanmıştır. ΔD değerlerinin ise orijinal film dissipasyon değerlerine geri dönmesi ise PAH-PSS filmlerinde tabaka sayısından ve sensör üzerinden geçirilen tuzun konsantrasyonundan bağımsız olarak tüm filmlerde gerçekleşmiştir.

PAH-PAA'dan hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı filmlerin 0,1M, 1M ve 2M'lık NaCl çözeltilerine maruz bırakılmaları durumunda tabakalar arasına tuz difüzyonunun meydana gelmesine bağlı olarak orijinal filmin kütlesinde artış gözlenmiş, takiben ultra saf su ile yıkma işlemiyle yüklenen kütlenin çok tabakalı film yapısında dekompozisyonuna neden olmaksızın yapıdan neredeyse tamamının ayrıldığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan, yıkama sonrasında ΔD değerlerinde gözlenen kısmi artışın, tuzun filmden ayrılsa bile tuzdaki iyonların polielektrolit kompleks yüklerine karşı itme etkisi nedeniyle kısmen şişme meydana gelmiş olabileceği ve bu durumun yüzey yükünden ve tabaka sayısından bağımsız olduğu düşünülmektedir.

Yapılan diğer bir çalışmada, $(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$'in yüzey yük türünden bağımsız olarak NaCl çözeltisine karşı kimyasal kararlılık davranışlarının benzer olduğu, 0,1M ve 1M NaCl'ye maruz bırakılması durumunda önemli bir tabaka dekompozisyonu gözlenmezken 2M NaCl kullanılması durumunda orijinal filmin kütlesinin yaklaşık %15 oranında azaldığı ve bu sebeple tabakaların kısmi degradasyonunun meydana geldiği değerlendirilmiştir. Diğer taraftan PEI-PSS'den hazırlanan her iki filmde de tuz yüklemesi sırasında artan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak ΔD değeri artmış, buna karşı yıkama sonrasında başlangıç ΔD değerlerine geri dönmüştür.

0,1M'lık NaCl'nin gerek $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ gerekse $(PEI\text{-}PAA)_5$ üzerinden geçirilmesiyle önce orijinal filmden bir kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu durum, 4,5 ve 5 tabakalı PEI-PAA filmler için sırasıyla 4,8 ng ve 36,1 ng olarak tespit edilmiştir. Özellikle $(PEI\text{-}PAA)_5$ için orijinal film depozisyonunun yaklaşık %30'una denk gelen bu kütle kaybının önemli olduğu ve çok tabaka dekompozisyonunun meydana geldiği şeklinde değerlendirilmiştir. Buna karşı, $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ filminin yüzeyine gönderilen NaCl çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olarak tuz yüklemesinin belirgin oranda arttığı tespit edilmiş, bununla birlikte çok tabakalı dekompozisyonunun meydana gelmediği ve yıkamalar sonrasında başlangıç ΔD değerlerine dönüldüğü saptanmıştır.

CHI ve PSS'den hazırlanan LbL ince filmlerin tabaka sayısından bağımsız olarak NaCl çözeltilerine maruz bırakılması sonucundan yapılarında kütle kaybı meydana gelerek film yapısının dekompozisyona uğradığı sonucuna varılmıştır.

$(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PAA)_5$ kimyasal kararlılıkları da CHI-PSS'den hazırlanan filmlerden farklı olarak NaCl çözeltisine maruz bırakılması durumunda orijinal film yapısında kütle

artışının meydana geldiği ve yıkama sonrası biriken bu kütlenin yapıdan tamamen uzaklaşmadığı saptanmıştır. Yine her iki film için herhangi bir çok tabaka dekompozisyonunun yer alamaması ve yüzey yükünün pozitif olduğu durumlarda daha yüksek tuz adsorpsiyonunun gözlenmesi ilgi çekici sonuçlar olarak değerlendirilmiştir. Diğer taraftan, LbL film yapısında tuz kalmasına karşın yapının ΔD değerlerinin orijinal filmle hemen hemen aynı olması NaCl'nin CHI ve PAA'nın düşük yük yoğunlukları nedeniyle ve olası iyon değişim reaksiyonlarıyla yapıya bağlanarak kütle artışı meydana getirmiş olabileceği değerlendirilmiştir.

$MgCl_2$ tuzuna karşı kimyasal kararlığı için yapılan çalışmalar sonucunda;

$(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ için $MgCl_2$ tuzuna karşı benzer kimyasal kararlılık davranışı göstermiş olup, ΔF ve ΔD sonuçlarına göre artan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak yapıya yüklenen tuz miktarının arttığı ve her yıkama işleminden sonra yüzeyden ayrılarak orijinal film yapısına geri döndüğü görülmüştür. Bu davranış, LbL çok tabakalı filmlerin tuz yükleme esnasında şiştiği ve tuzun tabakalar arasından ayrılması sürecinde büzüldüğü şeklinde gerçekleştiği düşünülmektedir.

Anyonik polielektrolit olarak PAA kullanılarak hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı PAH-PAA'dan elde edilen filmlerinin PAH-PSS'den hazırlanan analoglarına benzer şekilde $MgCl_2$'e karşı benzer davranış gösterdiği ve çok tabaka dekompozisyonunun meydana gelmediği saptanmıştır. $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$'in yapısında tuz difüzyonu nedeni ile meydana gelen kütle birikiminin kullanılan tuz çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olarak yapıda kalan kısmı artmıştır. Ayrıca tuz olarak divalent $MgCl_2$ kullanılmasına atfedilebilecek şekilde tuz yüklemesiyle ΔD değerlerinin belirgin oranda arttığı ($50\text{-}60x10^{-6}$), buna karşın yıkama sonrasında bu değerlerin başlangıç noktasına döndüğü saptanmıştır.

$(PEI\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PSS)_5$'in 0,1M, 1M ve 2M'lık $MgCl_2$ ile muamelesini takiben su ile yıkama sonrasına benzer davranışlar sergileyerek film yapısında kütle kayıplarının meydana geldiği ve bu ağırlık azalmalarının 1M ve ötesinde çok daha belirgin olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple, PEI ve PSS'den hazırlanan çok tabakalı filmin yüzey yükünden bağımsız olarak $MgCl_2$ çözeltisine karşı kimyasal kararlılığının özellikle 1M konsantrasyonun üzerinde bulunmadığı değerlendirilmiştir. Diğer LbL filmlere benzer şekilde, $MgCl_2$'nin film yapısına difüzyonu nedeniyle ΔD değerlerinde ilk etapta artış gözlenmiş ancak çok tabaka dekompozisyonu

meydana geldiği için su ile yıkama sonrasında ΔD değerinin yorumlanmasının uygun olmayacağı sonucuna ulaşılmıştır.

PEI-PAA'dan oluşturulan 4,5 ve 5 çok tabakalı ince filmlerin davranışları incelediğinde; konsantre $MgCl_2$ çözeltisine karşı çok tabaka dekompozisyonuna atfedilebilen herhangi bir kütle kaybı meydana gelmezken tespit edilen ekstra kütle artışları, yüzeyden geçirilen tuz çözeltisinin artan konsantrasyonuna bağlı olarak tabakalı yapıda daha yüksek kütle birikimlerine neden olduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca, kullanılan tuz çözeltisinin konsantrasyonundan bağımsız olarak $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$ ürünlerinin ΔD değerlerinin yıkama sonrasında başlangıç değerlerine dönmesinin viskoelastik yapının tersinir olduğunu gösterdiği düşünülmektedir.

CHI-PSS'den hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı LbL filmler için $MgCl_2$'nin artan konsantrasyonuna bağlı olarak kimyasal kararlılığının incelenmesi için yapılan çalışmada, hazırlanan filmlerin 1M'lık $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakıldığında dahi film yapısında degradasyon olduğu tespit edilmiştir. Buna karşın, $(CHI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(CHI\text{-}PAA)_5$ için $MgCl_2$'e maruz bırakma ve sonrasında yıkama işlemleri neticesinde çok tabaka dekompozisyonunun meydana gelmediği tespit edilmiştir. Ayrıca, tabaka sayısından bağımsız olarak artan tuz konsantrasyonu ile film yüzeyinde biriken tuz miktarının arttığı ve yıkama sonucunda önemli miktarda tuzun yapıdan ayrılamadığı belirlenmiştir. Bu durumun, tabaka sayısından bağımsız olarak, düşük yoğunluklara sahip CHI ve PAA'dan hazırlanan filmin $MgCl_2$ iyonları ile elektrostatik etkileşimden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Diğer bir seri çalışmada hazırlanan filmlerin hacimce %1 ve %2,5'lik NaOCl'e karşı kimyasal kararlığı için QCM-D analizleri yapılmış olup, sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

$(PAH\text{-}PSS)_{4,5}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ için kullanılan NaOCl çözeltisinin konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak film yapısına tutunan kütlenin belirgin şekilde arttığı ve ultra saf su ile yıkama sonrasında orijinal film yapısından çok düşük oranda kayıplar meydana geldiği tespit edilmiştir. Ancak söz konusu orijinal filmlerin bu ağırlık kayıpları, tez kapsamında belirlenen %15 sınırının oldukça altında olduğu için çok tabaka bozunmasının meydana gelmediği değerlendirilmiştir. Diğer taraftan, PAH-PSS'den hazırlanan filmlerin NaOCl ile muamele edilmesi durumunda çözeltinin konsantrasyonundan bağımsız olarak özellikle $(PAH\text{-}PSS)_5$ için

daha yüksek ΔD değerleri gözlenmiş olup, ultra saf su ile yıkanması durumunda başlangıca göre yapının kısmen daha esnek hale geldiği belirlenmiştir.

PAH-PAA'dan oluşturulan 4,5 ve 5 tabakalı filmlerin NaOCl ile muamale edilmesi durumunda oldukça yüksek oranda kütle artışı gözlenmiş, yıkansa dahi biriken NaOCl'nin tamamının film yapısından uzaklaşmadığı tespit edilmiştir. $(PAH\text{-}PAA)_{4,5}$'un yıkama sonrası $(PAH\text{-}PAA)_5$'e göre yapıda hapsolan kütle ile ΔD değerleri açısından daha yüksek olduğu tespit edilmiş olup, NaOCl'nin pozitif yüklü yüzeye daha kolay difüze olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, konsantrasyonundan bağımsız olarak NaOCl yüklemesi durumunda belirgin artış gösteren ΔD değerlerinin ultra saf su ile yıkama sonrasında tersinir olarak başlangıç noktasına dönmemesi de yapı içerisine NaOCl kaynaklı kütle birikiminin meydana geldiğini desteklemektedir.

Yapılan diğer çalışmalardan farklı olarak PEI- PSS'den hazırlanan 4,5 ve 5 tabakalı ince filmlerin %1'lik NaOCl çözeltisinde dahi görece bazik koşullarda PEI'nın deprotonize olması ve PSS ile meydana getirdiği polielektrolit kompleksin yapısal bütünlüğünün bozunması şeklinde yorumlanmıştır. Yine aynı şekilde, PEI kullanılarak hazırlanan $(PEI\text{-}PAA)_{4,5}$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$'nin NaOCl'e karşı kimyasal kararlılık davranışının benzer olduğu ve çok tabaka dekompozisyonunun meydana geldiği görülmüştür.

Pozitif yüklü polielektrolit olarak kullanılan CHI ile hazırlanan tüm ince filmlerde; kullanılan negatif yüklü polielektrolit ve tabaka sayısından bağımsız olarak hazırlanan LbL filmlerin %1'lik NaOCl çözeltisi ile muamelesi sonucunda kimyasal kararlılığının bulunmadığının ve çok tabaka bozunmasının meydana geldiği görülmüştür.

Aynı polielektrolitler kullanılarak hazırlanan LbL ince filmlerin PBS'e karşı kimyasal kararlığı için yapılan QCM-D analizlerinin sonuçları ise özetle aşağıdaki gibidir.

$(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ için negatif yüklü polielektrolit yapısından bağımsız olarak PBS'e karşı benzer davranışlar göstererek film yapısında PBS'in tamamen ayrılmadığı ve buna bağlı olarak kütle artışı meydana geldiği gözlenmiştir. Bu filmlerin PBS'e maruz bırakılması durumunda çok tabaka dekompozisyonunun meydana gelmediği, ΔD değerlerinin önemli ölçüde arttığı ancak yıkama sonrasında tekrar başlangıç ΔD değerlerine dönüldüğü tespit edilmiştir. Yukarıda da açıklandığı üzere bu durum, kullanılan tuzun çözeltideki iyonlarının

çok tabakalı yapı içerisine difüzyonu ve yıkama esnasında bu tabakalardan çıkışı ile açıklanabilmektedir.

PEI-PSS'den hazırlanan 5 çok tabakalı ince film ise PBS çözeltisine maruz bırakıldığında filmin çok tabaka bozunmasına uğradığı ve yapılan çalışmalardan farklı bir kimyasal kararlılık sergilediği görülmüştür. PEI-PSS'in aksine $(PEI\text{-}PAA)_5$'nın PBS ile muamele edilmesi sonucunda yapısal bozunmaya uğramadığı aksine kütle birikimi olduğu görülmüştür. Ayrıca, diğer PAA içeren LbL filmlere benzer şekilde ΔD değerlerinin tuz yükleme esnasında önemli oranda arttığı, su ile yıkama işleme sonrasında başlangıç değerine düşerek tersinir bir davranış gösterdiği belirlenmiştir.

Diğer bir çalışmada ise $(CHI\text{-}PSS)_5$'in PBS ile muamele edilmesinin ardından orijinal film yapısında yaklaşık %10 kütle kaybının meydana gelmesi sebebiyle çok tabaka dekompozisyonun başladığı tespit edilmiştir. $(CHI\text{-}PAA)_5$ için ise PBS içerisindeki farklı tuzların film yapısına depozisyonundan kaynaklanan bir kütle artışı meydana geldiği saptanmıştır. Sonuç olarak, CHI esaslı LbL ince filmlerin anyonik elektrolitin türüne bağlı olarak PBS çözeltisine maruz bırakılması durumunda kısmi degradasyon meydana geldiği ya da herhangi bir dekompozisyon oluşmasa dahi PBS içerisindeki iyonların film yapısına difüze olduğu değerlendirilmiştir. Diğer taraftan, ΔD değerlerinde tuzun yüklenmesi süresince çok tabakalarda şişme meydana geldiği ve yıkama ile yapı içerisinde difüze olan iyonların yapıdan uzaklaşması sonucunda başlangıç özelliklerine geri döndüğü değerlendirilmiştir.

Tez kapsamında yapılan başka bir seri çalışmada ise aynı polielektrolit çiftlerinden hazırlanan filmlerin iyonik sıvı çözeltisine karşı kimyasal kararlığı için yapılan QCM-D analizlerinin sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

$(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$'in iyonik sıvı çözeltisine karşı benzer davranışlar sergileyerek, hazırlanan filmlerin iyonik sıvı ile muamele işleminin ardında ultra saf su ile yıkansa dahi küçük bir miktarının tabakalar arasına hapsolarak film yapısında kütle birikimi meydana getirdiği görülmüştür. $(PAH\text{-}PSS)_5$'in ΔD değeri incelendiğinde, birçok tuz yüklemesi sırasında meydana gelen ΔD artışının aksine filmin yapısını koruduğu ve sert olarak tanımlanan $10x10^{-6}$ değerinden düşük olduğu değerlendirilmiş olup bunun nedeninin, iyonik sıvının tabakalar arası difüzyonundan ziyade elektrostatik etkileşimlerle yapıya tutunmuş olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

PEI kullanılarak hazırlanan $(PEI\text{-}PSS)_5$ ve $(PEI\text{-}PAA)_5$'in kullanılan anyonik polielektrolitten bağımsız olarak benzer davranış sergilediğini fakat PAH kullanılarak hazırlanan ince filmlere kıyasla, iyonik sıvı ile muamele edildikten sonra ultra saf su ile yıkanan filmlerin yüzeyinden iyonik sıvı çözeltisinin tamamen ayrıldığını ve orijinal film kalınlığına geri döndüğü görülmüştür. Diğer taraftan, PAH'dan hazırlanan analog filmlerin ΔD değerine benzer şekilde önemli bir farklılık meydana gelmediği ve orijinal filmin viskoelastik yapısının korunduğu saptanmıştır.

Yapılan çalışmada CHI ile hazırlanan filmlerde iyonik sıvıya karşı farklı bir davranış görülmüş olup, $(CHI\text{-}PSS)_5$'in iyonik sıvı ile muamele edilmesi sonucunda film yapısından bir miktar kütle kaybı olmasına karşın orijinal film kütlesi dikkate alındığında film yapısında degradasyon olarak değerlendirilebilecek net bir ağırlık düşüşü olmadığı sonucuna varılmıştır. Bunun aksine, $(CHI\text{-}PAA)_5$'nın iyonik sıvı ile muamelesi durumunda önce kısmi bir kütle artışı daha sonra film yüzeyinin ultra saf su ile yıkanması sonucunda iyonik sıvının tabakalar arasına hapsolması nedeniyle tam olarak yapıdan uzaklaşmayan bir kütle birikiminin meydana geldiği saptanmıştır. Bu bağlamda, iyonik sıvıya maruz bırakılan CHI-PAA ve CHI-PSS ince filmlerinin kullanılan çözeltinin konsantrasyonundan bağımsız olarak çok tabaka dekompozisyonu olarak değerlendirilebilecek boyutta bir ağırlık düşüşünün oluşmadığı değerlendirilmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda çok tabaka bozunması meydana gelmeyen ve genelde çok tabaka bozunması meydana gelen iki ayrı LbL filmin sırasıyla $(PAH\text{-}PSS)_5$ ile $(CHI\text{-}PSS)_5$'in metanole karşı kimyasal kararlığı için yapılan QCM-D analizlerinin sonuçları aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

$(PAH\text{-}PSS)_5$ ile $(CHI\text{-}PSS)_5$ için metanole karşı yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiş olup, her iki film için de ultra saf su ile yıkama işlemi sonrasında hemen hemen metanolün tamamının yapıdan ayrıldığı gözlenmiştir. ΔD değerinin ise metanole maruz bırakılması durumunda çok tabakaların şişmesi ve sonrasında yıkama işlemi ile tekrar başlangıç değerine dönerek tersinir bir davranış sergilediği saptanmıştır. Metanolün çok tabaka yapısını şişirme özelliğinin oluşturulan tüm ince filmlerin hidrofilik karakterde olması ve polar-polar etkileşimlerinin yüksek seviyede olmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

$(PAH\text{-}PSS)_5$ ile $(CHI\text{-}PSS)_5$ için aynı zamanda apolar çözücü olan heptana karşı kimyasal kararlılığının belirlenmesi için QCM-D çalışmaları yapılmıştır. Bu bağlamda, $(PAH\text{-}PSS)_5$ ile

$(CHI\text{-}PSS)_5$'in birbirinden farklı davranış sergilediği görülmüştür. $(PAH\text{-}PSS)_5$'in heptan ile muamele edilmesinin ardından ultra saf su ile yıkandığında, su moleküllerinin tabakalar arasına girerek tabakaları şişirdiği ve film yapısında az da olsa kütle artışına neden olduğu yorumu yapılmıştır. $(CHI\text{-}PSS)_5$ için yapılan çalışmalarda film yapısında ağırlık düşüşü meydana gelse de orijinal $(CHI\text{-}PSS)_5$'in %15'inden çok küçük bir miktarına tekabül ettiğinden LbL film yapısında degradasyon meydana gelmediği şeklinde değerlendirilmiştir. Diğer tarafta, $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'in heptan ile muameleleri sonrasında ΔD değerlerinin hemen hemen hiç değişmediği, diğer bir ifade ile heptanın metanolün aksine LbL filmler üzerinde şişirme etkisinin bulunmadığı gözlenmiştir. Bu durumun, LbL filmlerin heptan gibi apolar çözücülere karşı ilgisinin zayıf olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak, LbL film yapısının kullanılan çözeltilerin türüne, iyonik kuvvetlerine ve polaritelerine bağlı olarak kütle değişimleri esas alınmış ve çok tabaka dekompozisyonlarının varlığı sorgulanmıştır. Buna göre, iyonik karakterde olan monovalent NaCl, divalent $MgCl_2$, bir tuz karışımı olan PBS ve kuvvetli polar karakterde iyonik sıvının polielektrolit kompleksi meydana getiren yükler arasındaki etkileşimlerine bağlı olarak PAH-PSS ve PAH-PAA'dan hazırlanan LbL filmlerin yüksek kimyasal kararlılığa sahip olduğu, CHI-PSS'den hazırlanan filmlerin ise bu iyonik karakterdeki çözeltilere karşı çok tabaka bozunmasına uğradığı tespit edilmiştir. Ayrıca hem iyonik karakterde hem de önemli bir oksidan olan NaOCl'nin ortamın pH değerini değiştirmesinin yine LbL filmler üzerindeki etkileri incelenerek, PAH-PSS ve PAH-PAA'dan hazırlanan yapılar dışında tamamen çok tabaka bozunmasına neden olduğu belirlenmiştir. Bunlarla birlikte, kimyasal kararlılığı en yüksek ve en düşük olarak saptanan PAH-PSS ve CHI-PSS'in metanol ve heptana maruz bırakılması durumunda, çok tabakalarda herhangi bir dekompozisyon olmasa bile şişme meydana gelebileceği saptanmıştır. Tez kapsamında önerilen bu fonksiyonel filmlerin herhangi bir yüzeyde kullanılması öncesinde kimyasal kararlılıklarının QCM-D yaklaşımıyla araştırılması ve ortaya konulması önemli olup, tercih edilen polielektrolit tipine bağlı olarak kimyasal kararlılığı ve viskoelastik özellikleri kontrol edilebilen filmlerin hazırlanmasının bilimsel ve sektörel açıdan katkı sağlayacağı değerlendirilmektedir. Bununla birlikte, her ne kadar QCM-D analiz sonuçlarında sistem kararlı değerlere ulaşıncaya kadar beklense dahi özellikle farklı çözücülerin LbL ince filmler üzerindeki etkilerinin araştırılmasında çok daha uzun süreli testlerin tekrarlı olarak yapılmasının gerekli olabileceği düşünülmektedir.

5.2. TEMAS AÇISI SONUÇLARI

Tez kapsamında, LbL tekniği hazırlanan filmlerin yüzey hidrofilite/hidrofobite özeliklerinin analiz edilmesi için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Temas açısı ölçümleri için, QCM-D analizleri sonucunda belirlenen kimyasal kararlılığı en yüksek olan PAH-PSS ve en düşük olan CHI-PSS polielektrolit çiftleri ile UV cam yüzeyi üzerinde 5 tabakalı ince filmler oluşturulmuştur. Yapılan ölçümler sonucunda $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ filmlerinin ortalama temas açısı değerlerinin sırasıyla 65±2° ve 77±1° olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ yüzeylerinin hidrofilik yapıda olduğu, temas açısı ölçüm sonuçları arasındaki farkın ise yüzeylerin morfolojik özellikleri arasındaki farklılıklardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Hazırlanan filmlerin monovalent tuz olarak 2M'lık NaCl çözeltisine maruz bırakılmasından sonraki ölçüm sonuçları ise $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ filmleri için sırasıyla 64±2° ve 62±2° olarak bulunmuştur. Yapılan analiz sonucu değerlendirildiğinde ise her iki yüzeyin de hidrofilik (suyu seven) yapıda olduğu fakat tuza maruz bırakılmadan önceki haline kıyasla daha düşük temas açısı değerine sahip olmasının sebebinin, film tabakaları arasında belli bir miktarda NaCl tuzunun yapıda kalması sonucunda filmin hidrofilitesini arttırdığı düşünülmektedir.

Diğer bir çalışmada ise $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'in %2,5'lik NaOCl çözeltisi ile muamele edilmesinden sonra temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş olup temas açısı değerleri sırasıyla 10±3° ve 26±1° olarak tespit edilmiştir. Yapılan analiz sonucunda her iki yüzeyinde oldukça hidrofilik olduğunu gözlenmiştir. Özellikle $(PAH\text{-}PSS)_5$'in ortalama temas açısı değerinin süper hidrofilik malzemeler sınıfına giren +10° civarında olduğu tespit edilmiştir. $(CHI\text{-}PSS)_5$'in %2,5'lik NaOCl'e maruz bırakılması durumunda çok tabaka dekompozisyonunun başladığı QCM-D sonuçları kısmında sunulurken, $(PAH\text{-}PSS)_5$'in %2,5'lik NaOCl'e karşı kimyasal dayanıklılık gösterdiği belirtilmiştir. Bu sebeple, söz konusu oldukça düşük temas açısı değerlerinin film ile NaOCl arasındaki etkileşim ve buna bağlı olarak ΔD değerindeki değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

İyonik sıvı (1-etil-3-metilimidazolyum bromür) kullanılarak yapılan diğer bir çalışmada ise hazırlanan $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'in temas açısı ölçümlerinin sırasıyla 64±1° ve 45±2° olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar; her iki yüzeyin de hidrofilik yapıda olduğunu fakat $(CHI\text{-}PSS)_5$'in ortalama temas açısı değerindeki belirgin düşüşün temel nedeninin, iyonik sıvıdaki

klor grupları ile kitosanın yoğun amin grupları arasındaki etkileşimden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Tez kapsamında yapılan diğer bir çalışma olan PBS için temas açısı ölçümleri $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ çok tabakalı ince filmler için sırasıyla 44±1° ve 64±3° olarak belirlenmiştir. Yapılan analiz sonucunda; filmlerin PBS çözeltisine maruz bırakılması sonrası, yüzeyin ortalama temas açısı değerinin orijinal filmin temas açısı değerine göre daha düşük olduğu ve bunun sonucunda daha hidrofilik hale geldiği görülmüştür. Bu iki film karşılaştırılacak olursa, QCM-D sonuçlarında sunulduğu üzere $(PAH\text{-}PSS)_5$'in PBS ile muamelesi sonrasında saf su ile yıkansa bile yapıda tuz kalmasına bağlı olarak ortalama temas açısı değerinin $(CHI\text{-}PSS)_5$'in PBS'e maruz bırakılmasına göre daha düşük olduğu, diğer bir ifade ile daha hidrofilik bir karakter gösterdiği tespit edilmiştir.

5.3. SEM ANALİZİ SONUÇLARI

Tez çalışmasında, kimyasal kararlılığı en yüksek ve en düşük olarak sırasıyla $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ filmleri belirlenmiş olup, UV cam yüzeyi üzerine 5 tabakalı ince filmler hazırlanmıştır. İnce filmlerin orijinal hallerinin ve NaCl, NaOCl, PBS ve iyonik sıvı gibi çeşitli kimyasallara maruz bırakıldıktan sonraki hallerinin yüzey morfolojik özellikleri, SEM ile analiz edilmiştir.

Hazırlanan filmlerin orijinal hallerine yapılan SEM analizleri sonucunda; $(PAH\text{-}PSS)_5$'in büyük oranda homojen, gözeneksiz bir yapıda olduğu ve yüzeyinde kısmen katı parçacıkların bulunduğu gözlenmiştir. Buna karşın $(CHI\text{-}PSS)_5$'de ise CHI ve PSS arasındaki etkileşim sonucunda meydana gelen ve çözünmeyen polielektrolit komplekslerden dolayı topaklanmış katı oluşumlar dikkat çekmektedir.

Hazırlanan $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$, NaCl çözeltisine maruz bırakılması sonucunda meydana gelen yapı yüzeyinin görece düzgün ve gözeneksiz olduğu tespit edilmiştir.

NaOCl'e maruz bırakılan $(PAH\text{-}PSS)_5$ yüzeyinde NaOCl'den kaynaklı bazı tanecikli yapılar göze çarparken, $(CHI\text{-}PSS)_5$'in NaOCl çözeltisine maruz bırakılması durumunda ise yüzeyin daha homojen olduğu dikkat çekmektedir.

Bununla birlikte, iyonik sıvı çözeltisine maruz bırakılan $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$'e ait SEM fotoğrafları incelendiğinde ise her iki filmin de yüzeylerinin homojen ve iyonik sıvıya atfedilebilecek katı oluşumlara sahip olmadığı değerlendirilmiştir. Ayrıca $(CHI\text{-}PSS)_5$'in iyonik sıvıya maruz bırakılması sonrasında ise CHI ve PSS'in etkileşimi sonucu oluştuğu düşünülen polielektrolit kompleks yapının daha da belirgin hale geldiği tespit edilmiştir.

Tez çalışmasında ayrıca $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(CHI\text{-}PSS)_5$ PBS çözeltisine maruz bırakılmış olup, SEM fotoğrafları analiz edildiğinde $(PAH\text{-}PSS)_5$ üzerinde bazı parçacıklar ve film yüzeyinde kısmi deformasyonlar dikkat çekerken, $(CHI\text{-}PSS)_5$ üzerinde bulutumsu heterojen bir oluşum belirlenmiştir. Özellikle $(CHI\text{-}PSS)_5$'in PBS çözeltisi ile muamelesi ve ultra saf su ile yıkanması durumunda orijinal filmin kütlesinin %10 civarında azalmasına bağlı olarak yüzey morfolojisinin değişmesinin bu bulutumsu görüntüye neden olduğu düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Garlisi C., Trepci E., Li X., Sakkaf R.,Al-Ali K., 2020, Multilayer thin film structures for multifunctional glass : Self-cleaning , antire flective and energy-saving properties, *Applied Energy*,264(2020) 114697.

2. Glocker D.A., Ismat Shah S.,2018, *Handbook of thin film process technology: 98/1 reactive sputtering*, CRC Press, USA, ISBN 0 7503 0529 0.

3. Wang L., Wang N., Yang H., 2018, Separation and Purification Technology Enhanced pH and oxidant resistance of polyelectrolyte multilayers via the confinement effect of lamellar graphene oxide nanosheets, *Seperation Purification Technology*, 193:274–282.

4. Gutman J., Herzberg M., Walker S.L., 2014, Biofouling of Reverse Osmosis Membranes: Positively Contributing Factors of Sphingomonas, *Enviromental Sience and Technology*, 48(23).

5. Li G., Yang P., Huang N., 2011, Layer-by-layer construction of the heparin / fibronectin coatings on titanium surface:stability and functionality, *Physics Procedia*, 18:112–121.

6. Grooth J. D., Haakmeester B., Wever C., 2015, Long term physical and chemical stability of polyelectrolyte multilayer membranes, *Journal Membrane Science*, 489:153–159.

7. Abu-Thabit N.Y., Makhlouf A.S.H., 2019, Fundamental of smart coatings and thin films: synthesis, deposition methods, and industrial applications, Chapter 1, Elsevier Inc.

8. Graisuwan W., Wiarachai O., Ananthanawat C., Puthong S.,2012, Journal of colloid and ınterface science multilayer film assembled from charged derivatives of chitosan : physical characteristics and biological responses, *Journal of Colloid and Interface Science*, 376:177–188.

9. Deniz M., Deligöz H., 2019, Flexible self-assembled polyelectrolyte thin films based on conjugated polymer: Quartz crystal microbalance dissipation (QCM-D) and cyclic voltammetry analysis, *Colloids Surfaces,* A 563 (2020) 206–216.

10. Dähne L., 2003, Multilayer Thin Films, Decher G.,Schlenoff J. B., Second, Completely Revised and Enlarged Edition 2012 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA,Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany.

11. Theisen L.A., Martin S.J., Hillman A.R., Le L.,2004, A model for the quartz crystal microbalance corrugated surfaces,76:796–804

12. Nadermann N.K., Chan E.P., Sta C.M., 2015, Bilayer mass transport model for determining swelling and diffusion in coated, ultrathin membranes., *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3502.

13. Sönmezoğlu S., Koç M., Akın S.,2012, İnce Film Üretim Teknikleri, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilim Enstitüsü Fen Bilim Dergisi*, 28:389–404.

14. Guzman E., Rubio R.G., Ortega F. 2020, A closer physico-chemical look to the Layer-by-Layer electrostatic self-assembly of polyelectrolyte multilayers, *Advances in Colloid and Interface Science*,282: 102197.

15. Cho J., Hong J.D., Lee B., 2001, Fabrication of highly ordered multilayer films using a spin self assembly method, *Advanced Materials*,1076–1078.

16. Li P.H., Chu P.K.,2016, *Thin film deposition technologies and processing of biomaterials*, Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Application, In: Hans Griesser H. J. (ed), Woodhead Publishing ,USA, 9781782424536, 3–28.

17. Mavukkandy M.O., Mc Bride S.A., Warsinger D.M.,2020, Thin film deposition techniques for polymeric membranes, *Journal Membrane Science*, 610:118258.

18. Schlenoff J.B., Dubas S.T., Farhat T.,2000, Sprayed polyelectrolyte multilayers, 9968–9969.

19. Chiarelli B.P.A., Johal M.S., Casson J.L., 2001, Controlled fabrication of polyelectrolyte multilayer thin films using spin-assembly, *Advanced Material*, 1167–1171.

20. Pierson H.O.,1999, *Handbook of chemical vapor deposition (CVD)-principles, technology, and applications*, 2nd ed., Noyes Publications, 0815517432, 9780815517436.

21. Subasri R., Raju K.R.C.S., Sivudu K.S., 2021, *Applications of sol–gel coatings: past, present, and future*, Handbook of Modern Coating Technologies: Applications and Developments, Mahmood A., Nasar A., Jeff Th.M. Chapter 12., Elselvier, 9780444632401.

22. Mavukkandy M.O., Mcbride S.A., Warsinger D.M.,2020, Thin film deposition techniques for polymeric membranes, Journal of Membrane Science, 610:118258.

23. Shah S.I., Jaffari G.H., Yassitepe E., Ali B.,2010, Evaporation : Processes , Bulk Microstructures and Mechanical Properties, 3th Edit. Elsevier Ltd. 9780815520313.

24. Isloor A.M., Ganesh B.M., Isloor S.M.,2013, Studies on copper coated polysulfone / modified poly isobutylene alt-maleic anhydride blend membrane and its antibiofouling property, *Desalination*, 308:82–88.

25. Depla D., Mahieu S., Greene J.E.,2010, *Sputter Deposition Processes*,Handbook of deposition Technologies for Films and Coating Science, Application and Technology, Martin M.P.,Chapter 5, 3th Edit. Elsevier Ltd.,Burlington,USA,253-295.

26. Lokhande A.C., Chalapathy R.B.V., He M., 2016, Solar Energy Materials & Solar Cells Development of Cu_2SnS_3 (CTS) thin film solar cells by physical techniques : A status review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 153:84–107.

27. Shkir M., Alfaify S., Selvakumar M., 2021, Basic deposition methods of thin films, *Journal of Molecular Structure*, 1241:130606.

28. Heng G. K.,2017, *Samarıum Oxıde And Samarıum Oxynıtrıde Thın Fılm Gate Oxıdes On Sılıcon Substrate*, Thesıs (PhD), Unıversıty Of Malaya. Faculty Of Engineering .

29. Li Z., Su J., Wang X., 2021, Atomic layer deposition in the development of supercapacitor and lithium-ion battery devices, *Carbon*, 179:299–326.

30. Juan P.C., Lin K.C., Cho W.H., 2021, Atomic layer deposition of vanadium oxides using vanadyl acetylacetonate as the precursor, *Thin Solid Films*,725:138639.

31. Sivagurunathan A.T., Adhikari S., Kim D.H., 2021, Strategies and implications of atomic layer deposition in photoelectrochemical water splitting: Recent advances and

prospects. *Nano Energy* 83:105802.

32. Selvaraj S., Moon H., Yun J.Y., Kim D.H., 2016,Iron oxide grown by low-temperature atomic layer deposition. *Korean Journal of Chemical Engineering.* 33:3516–3522.

33. Van Dorp W.F., Hansen T.W., Wagner J.B., De Hosson J.T.M., 2013, The role of electron-stimulated desorption in focused electron beam induced deposition. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 4:474–480.

34. Jefferson S., Roberts R., Ley F., Rogers F.,1968, Industrial Applications of Ionizing Radiations. *Academıc Press.*

35. Hussain S.A., Dey B., Bhattacharjee D., Mehta N.,2018, Unique supramolecular assembly through Langmuir – Blodgett (LB) technique. *Heliyon* ,4:e01038.

36. Oliveira R.F. D., Barros A. D., Ferreira M., 2017, *Nanostructured Films: Langmuir–Blodgett (LB) and Layer-by-Layer (LbL) Techniques,* Nanostructures Properties, Processing and Applications, Alessandra L. D.(ed.), Chapter 4, Elsevier Inc. 978-0-323-49782-4.

37. Ariga K., Yamauchi Y., Mori T., Hill J.P.,2013, 25th Anniversary article: What can be done with the langmuir-blodgett method? Recent developments and its critical role in materials science, *Advanced Materials*, 25:6477–6512.

38. Yusoff I.I., Rohani R., Mohammad A.W., 2016, Pressure driven conducting polymer membranes derived from layer by layer formation and characterization, *Journal of Engineering Science and Technology*,11:1183–1206.

39. Picart C., Caruso F., Voegel J.C., 2015, *Layer-by-Layer Films for Biomedical Application,* Wiley-VCH (Wiley-VCH Verlag), Weinheim, Germany, 978-3-527-33589-3.

40. Yuan W., Weng G.M., Lipton J.,Lipton J., Li C.M., Tassel P.R.V., Taylor D., 2020, Weak polyelectrolyte-based multilayers via layer-by-layer assembly: Approaches, properties, and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*,282:102200.

41. Joseph N., Ahmadiannamini P., Hoogenboom R., Vankelecom I.F.J., 2014, Layer-by-layer preparation of polyelectrolyte multilayer membranes for separation. *Polymer Chemistry*, 5:1817–1831.

42. Barroso G., Li Q., Bordia R.K., Motz G., 2019, Polymeric and ceramic silicon-based coatings-a review,*Journal of Materials Chemistry A* 7:1936–1963.

43. Wu X., Wyman I., Zhang G., 2016, Preparation of superamphiphobic polymer-based coatings via spray and dip-coating strategies, Progress in Organic Coatings, 90:463–471.

44. Marx K.A.,2003, Quartz Crystal Microbalance- a useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular system at the solution-surface interface, *American Chemical Society*, 4:1099-120.

45. Feng Y.Y., Li D.J., Ye Z.Z., Wang J.P., 2011, Development and application of nanoparticles in quartz crystal microbalance biosensor. Chinese Journal of Biomedical Engineering, 30:299–307.

46. Kanazawa K., Cho N.J., 2009, Quartz crystal microbalance as a sensor to characterize macromolecular assembly dynamics. Journal of Sensors 2009: ID 824947.

47. Köblinger C., Uttenthaler E., Drost S.,1995, Comparison of the QCM and the SPR method for surface studies and immunological applications, *Sensors and Actuators B: Chemical Journal*, 24:107–112.

48. Deligöz H., Tieke B. 2014, QCM-D study of layer-by-layer assembly of polyelectrolyte blend films and their drug loading-release behavior, *Colloids and Surfaces A:Physicochemical Engineering*, 441:725–736.

49. Rodahl M., Kasemo B., 1996, A simple setup to simultaneously measure the resonant frequency and the absolute dissipation factor of a quartz crystal microbalance, *Review of Scientific Instruments*,67:3238–3241.

50. Rodahl M., Kasemo B., 1996, Frequency and dissipation-factor responses to localized liquid deposits on a QCM electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical Journal*, 37:111–116.

51. Ergün, A., 2017, *LbL İnce Film Membranların Ters Osmoz Performanslarının İncelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi,İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

52. Tammelin T, Saarinen T, Österberg M, Laine J (2006) Preparation of Langmuir/Blodgett-cellulose surfaces by using horizontal dipping procedure. Application for polyelectrolyte adsorption studies performed with QCM-D. Cellulose 13:519–535.

53. Liu H., Bandyopadhyay P., Kshetri T., 2017, Layer-by-layer assembled polyelectrolyte-decorated graphene multilayer fi lm for hydrogen gas barrier application, Composites Part B: Engineering, 114:339–347.

54. Zhu Y., Xuan H., Ren J., Ge L., 2015, Self-Healing multilayer polyelectrolyte composite film with chitosan and poly (acrylic acid), *Soft Matter* ,8452–8459.

55. Ergün A., Tümer E.H., Cengiz Y. H., Deligöz H., 2020, Monitoring the Salt Stability of Layer-by-Layer Self-Assembled Films From Polyelectrolyte Blends by Quartz Crystal Microbalance-Dissipation and Their Ion Separation Performances, *Polymer Engineering and Science*, 60:1006–1018.

56. Nijem N., Fu K., Kelly S.T.,Swain C.,Leone S.R., 2015, HKUST - 1 Thin Film Layer-by-Layer Liquid Phase Epitaxial Growth: Film Properties and Stability Dependence on Layer Number, *American Chemical Society,* 15, 6, 2948–2957.

57. Lu B., Luo D., Zhao A., 2019, Progress in organic coatings pH responsive chitosan and hyaluronic acid layer by layer film for drug delivery applications, *Progress in Organic Coatings*, 135:240–247.

58. Parveen N., Schönhoff, 2018, Swelling and Stability of Polyelectrolyte Multilayers in Ionic Liquid Solutions, *Macromolecules*, 2013, 46, 7880−7888.

59. Yılmaz D., Yolaçan Ö., Deligöz H., 2020, pH stimuli drug loading/release platforms from LbL single/blend films : QCM-D and in-vitro studies, *Colloids and Surfaces A:* 602 (2020) 125113.

60. Arslan M., Dönmez G., Ergün A., Okutan M., Albayrak Arı G., Deligöz H., 2020,

Preparation, characterization, and separation performances of novel surface modified LbL composite membranes from polyelectrolyte blends and MWCNT, *Polymer Engineering and Science*, 2019 10.1002.